

УДК 546.72:628.1.036:628.316.12

ОСОБЛИВОСТІ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ СПОЛУК ФЕРУМУ В ПІДЗЕМНИХ ВОДАХ

Т. Є. Мігченко, Є. О. Орестов, З. В. Малецький

Національний технічний університет України «КПІ», м. Київ

e-mail: e.orestov@gmail.com

У статті наведено огляд особливостей фізико-хімічних перетворень різних форм феруму, типових для підземних вод. У якості чинників, що впливають на стан та вміст феруму, розглядаються: присутність окисників, рН, окисно-відновний потенціал, йонний склад води та присутність органічних сполук, передусім – гумінових речовин.

Ключові слова: ферум, окиснення, рН, окисно-відновний потенціал, гумінові речовини

Вступ

Негативний вплив домішок сполук феруму на водогінні системи, технологічну апаратуру та на стан здоров'я людини [1, 2] зумовлює необхідність обмеження їх вмісту у воді. Для питної води в Україні максимально допустимий вміст загального заліза встановлено на рівні 0,2 мг/дм³ [3]. Для забезпечення дотримання цих вимог необхідно мати ефективні та надійні методи знезалізнення води.

Домішки феруму присутні у всіх водах, що використовуються як джерела водозабезпечення, але саме у підземних водах спостерігаються найбільші їх концентрації. Це пов'язано із тим, що ферум є четвертим за поширеністю елементом земної кори та другим серед металів (4,65% від маси кори) [4]. Його сполуки потрапляють у підземні води при розчиненні залізовмісних порід та мінералів [5, 6].

Вміст феруму в підземних водах є неоднорідним по території України, що в загальному випадку можна пояснити різним складом гірських порід та ґрунтів [6]. Результати проведеного нами моніторингу підземних джерел водопостачання (рис. 1) свідчать, що перевищення діючих нормативів за вмістом загального заліза характерне для всієї території України. Так, у 56% джерел вміст загального заліза становив >0,2 мг/л, в тому числі у 33% зафіксовано перевищення нормативу більше, ніж у 10 разів.

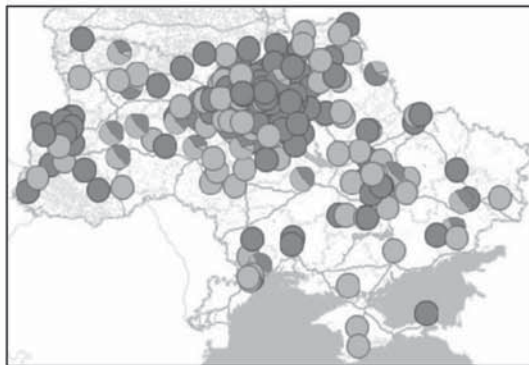


Рис. 1. Мапа результатів моніторингу вмісту домішок заліза у підземних джерелах водопостачання (світлий – відповідність діючим вимогам [3], темний – перевищення нормативу).

Окрім територіальної неоднорідності вмісту домішок Fe, мають місце також коливання концентрацій цих домішок у підземних водах з часом з причин природного характеру, основною з яких є весняний паводок.

В той же час саме підземні води найзручніше використовувати в якості джерел водопостачання, оскільки в більшості випадків вони вимагають мінімального очищення для забезпечення дотримання діючих вимог.

На даний момент існує значна кількість методів видалення домішок заліза із води, серед яких основними є різні форми аераційної обробки, фільтрування води через каталітичні завантаження різної природи, мембранні методи та методи сорбції заліза фільтрувальними матеріалами. Ефективність кожного методу суттєво залежить від форм присутності домішок феруму у воді [7, 5, 8].

Таким чином, для вибору того чи іншого методу знезалізнення води та організації ефективного очищення вод різного походження дуже важливим є розуміння особливостей поведінки різних сполук феруму в очищуваній воді.

1. Форми присутності домішок феруму у підземних водах

Сполуки феруму потрапляють у підземні води внаслідок розчинення залізистих порід та мінералів, здебільшого оксидів (гематит Fe_2O_3 , магнетит Fe_3O_4 , лімонит $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$), сульфідів (пірит FeS_2), карбонатів (сидерит FeCO_3) та складних силікатів (піроксени, олівіни, біотити тощо). Розчинення протікає за відсутності кисню та присутності відновників – органічних речовин та сірководню [5, 6].

Ферум може існувати у ступенях окиснення від -2 до +6 та мати координаційні числа від 3 до 8. У воді переважає Fe у вигляді $\text{Fe}(\text{II})$ та $\text{Fe}(\text{III})$, в той час як інші форми феруму у водних розчинах є дуже нестійкими і тому можуть не братися до уваги [7, 5].

На даний момент усе різноманіття форм феруму у водах прийнято зводити до наступних чотирьох станів:

- 1) двовалентний – у розчиненому стані, у вигляді іонів Fe^{2+} ;
- 2) тривалентний – хоча хлориди і сульфати $\text{Fe}(\text{III})$ є гарно розчинними у воді, вони легко зазнають повного гідролізу до нерозчинних форм, які знаходяться у воді у вигляді суспензії або осаду;
- 3) органічний – ферум, що перебуває у воді у формі різноманітних комплексів із рядом органічних сполук, які можуть бути істинно розчинними або мати колоїдну структуру [7, 6];
- 4) бактеріальний – ферум у формі оксидів, накопичений у вигляді відкладень на різноманітних поверхнях або відкладень на поверхнях оболонок, так званих, залізобактерій – представників різних родів мікроорганізмів [11].

Наявність такої кількості форм існування феруму у воді пояснюється його хімічними властивостями перехідного елемента-комплексотворювача зі змінною валентністю.

Так, хімічні властивості іонів Fe^{2+} та Fe^{3+} , а відповідно, й утворених ними сполук суттєво відрізняються.

Наприклад, гідроксиду $\text{Fe}(\text{III})$ властива дуже низька розчинність (добуток розчинності (ДР) свіжеосажденного $\text{Fe}(\text{OH})_3$ складає $6,3 \cdot 10^{-38}$, після старіння осаду – $6,3 \cdot 10^{-39}$), в той час як $\text{Fe}(\text{OH})_2$ є відносно розчинною у воді сполукою (ДР $_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = 8 \cdot 10^{-16}$) [12].

У підземних водах можливі рівноважні та необоротні фізико-хімічні перетворення різних форм феруму, що зумовлюються рядом чинників: окиснювальною здатністю середовища, рН, йонним складом води, вмістом та складом органічних домішок та присутністю специфічних мікроорганізмів.

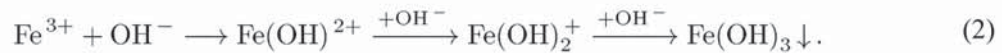
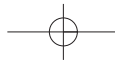
2. Чинники, що впливають на фізико-хімічні перетворення сполук феруму у підземних водах

2.1 Вплив окисників

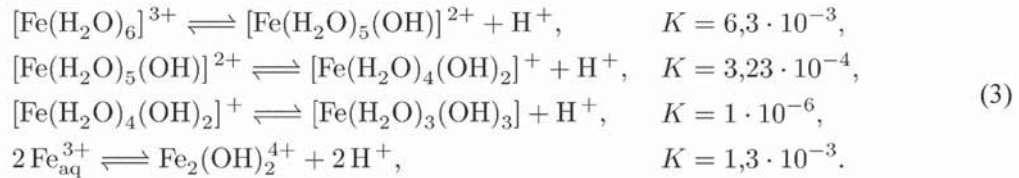
$\text{Fe}(\text{II})$ легко окиснюється до $\text{Fe}(\text{III})$ різноманітними окисниками, в тому числі киснем повітря:



з наступним поступовим гідролізом утвореного йона Fe^{3+} до нерозчинної сполуки:



Рівняння (2) є дуже спрощеним описом процесу гідролізу, оскільки не враховує здатність Fe(III) утворювати комплексні сполуки у водних розчинах [13, 14, 3]:



Існування Fe(III) у вигляді наведених у рівнянні (3) форм залежить від його концентрації та рН середовища, як це показано на рис. 2.

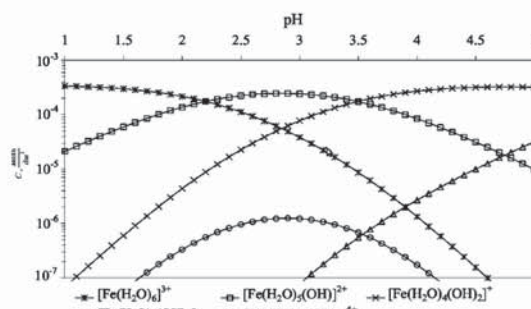


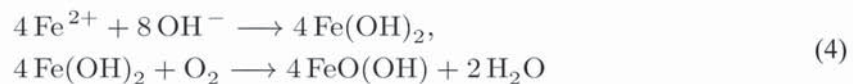
Рис. 2. Залежність концентрації різних форм Fe(III) у воді від рН середовища при концентрації Fe³⁺ 20 мг/дм³ [10].

Внаслідок низької розчинності Fe(OH)₃ утворення осаду починається вже при рН 2,5 – 3,5. Залежно від концентрації заліза у воді та температури цей процес протікає наступним чином [10, 13]: спочатку утворюються димерні та олігомерні структури, які в подальшому поступово полімеризуються і втрачають зв’язану воду, врешті-решт утворюючи нерозчинні сполуки Fe(III) (такі, як гематит та гетит). Процес старіння осадів є досить повільним і його швидкість залежить від температури [10,13].

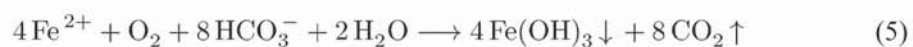
Осад, що утворюється в результаті протікання описаних вище процесів, являє собою червоно-коричневу речовину нестехіометричного складу, яка містить багато води та органічних сполук і іонів інших металів, які співосідають разом із осадом Fe(OH)₃ [10].

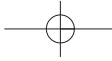
Переважним продуктом осадження Fe(III) у гідрокарбонатно-хлоридних та гідрокарбонатно-сульфатних середовищах є гетит α-FeO(OH) [15].

При високих значеннях рН окиснення двовалентного заліза протікає в іншій послідовності [5], де окисненню передують утворення гідроксиду двовалентного заліза:



Слід відзначити, що рівняння (3.1) є загальним описом процесу окиснення двовалентного заліза, в той час як окисненню іонів Fe²⁺ у підземній воді більше відповідає наступне рівняння:





Швидкість окиснення Fe (II) киснем значно зростає при наявності у воді йонів міді, марганцю та фосфат-йонів, а також при контакті води із оксидами марганцю або осадом гідроксиду Fe(III), причому прискоренню окиснення значно сприяє підвищення рН середовища [16].

Відповідно до стехіометрії на окиснення 1 мг Fe(II) за реакцією (5) витрачається 0,143 мг O₂, а лужність води зменшується на 0,036 мг-екв/дм³ внаслідок руйнування гідрокарбонат-йонів [16].

Залежно від умов протікання окиснення продуктами також можуть бути FeO(OH) та деякі інші сполуки.

У разі, якщо окиснення Fe(II) протікає за умови присутності Fe(III), особливо у вигляді Fe(OH)₃, мають місце два паралельні шляхи протікання цього процесу – гомогенне окиснення розчинених у воді форм Fe(II) та гетерогенний процес, що протікає на поверхні осаду Fe(III).

Оскільки спостерігається явище прискорення окиснення Fe(II) безпосередньо самим продуктами цього окиснення – гідроксидними сполуками Fe(III), реакція окиснення двовалентного феруму є автокаталітичною.

Таким чином, процеси окиснення сполук Fe(II), передусім киснем повітря, значним чином впливають на стан феруму в підземних водах: окисники, присутні у підземній воді (найважливішим з яких є кисень) окислюють Fe(II) до Fe(III) з подальшим утворенням нерозчинних продуктів гідролізу Fe(III), які, у свою чергу, здатні прискорювати окиснення Fe(II).

2.2 Вплив окисно-відновного потенціалу на вміст і стан заліза у воді

Окисно-відновний потенціал Eh є важливою характеристикою стану стабільності води з погляду можливості протікання у ній тих чи інших окисно-відновних процесів.

Eh природної води коливається здебільшого в інтервалі $-0,5 \div 0,7$ В. Підземні води за значенням Eh можна класифікувати наступним чином [9]:

$> 0,1$ В – окисне середовище, у воді присутні розчинений кисень та Fe³⁺;

$0,0 \div 0,1$ В – перехідне окисно-відновне середовище, характеризується нестійким геохімічним режимом і змінним вмістом кисню і сірководню, а також слабким окисненням та слабким відновленням Fe;

$< 0,0$ В – відновне середовище; у воді присутній сірководень та Fe²⁺.

Для наближеної оцінки значення Eh при окисненні Fe²⁺ у вільному об'ємі води можна застосувати спрощену формулу [7]:

$$Eh = 1,34 - 0,177 \cdot \text{pH}, \quad (6)$$

де pH – водневий показник вихідної води.

Примітно, що значення Eh визначає вміст Fe у водах незалежно від вмісту сполук заліза у гірських породах, у яких формується або протікає вода. Так, наприклад, кисневмісні підземні води із високими значеннями Eh, що формуються в породах із підвищеним вмістом Fe, часто містять мінімальні його концентрації. В той же час підземні води із низькими додатними значеннями Eh та низькими концентраціями розчиненого кисню, які утворюються у породах із низьким вмістом Fe, завжди містять високі концентрації Fe [6]. Причина полягає у вищій розчинності сполук Fe(II) порівняно із сполуками Fe(III).

Таким чином, можна зробити висновок, що на межі «порода – підземні води» завжди спостерігається значна зміна концентрацій сполук Fe, яка залежить від властивостей підземної води (особливо Eh) та ймовірних форм Fe у цій воді.

2.3 Вплив рН на вміст і стан феруму у воді

Залежність присутності тих чи інших форм заліза у воді від значень Eh та рН зручно проілюструвати за допомогою діаграми Пурбе (рис. 3). З діаграми видно, що при низьких



значеннях рН (до 4,5) у водах з окисним та перехідним середовищем переважає Fe^{2+} , в той час як Fe(III) (у вигляді Fe^{3+} та Fe(OH)^{2+}) існує у глибоко окисній зоні ($E_h > 0,7 \text{ В}$), яка не є типовою для підземних вод.

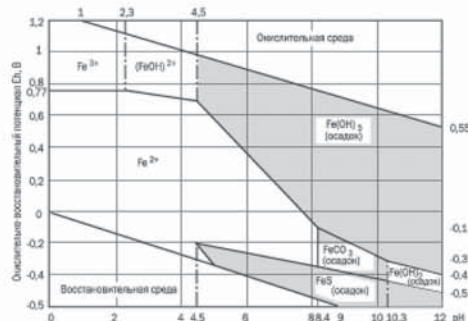


Рис. 3. Діаграма Пурбе стійкості заліза в підземних водах [9].

При зростанні рН понад 4,5 область існування Fe^{2+} стрімко звужується, переходячи (при $\text{pH} > 8,4$) в область існування осаду FeCO_3 , а при $\text{pH} > 10,3$ – в область осаду Fe(OH)_2 і при цьому зміщуючись у зону відновних значень E_h . Окрім цього, в області відновного середовища при перевищенні рН понад 4,5 починає утворюватися осад FeS .

Область існування Fe(III) при зростанні рН понад 4,5 різко розширюється, займаючи окисну, перехідну та частину відновної області діаграми; при цьому основною формою Fe(III) стає осад Fe(OH)_3 .

Отже, для більшості підземних вод, рН яких знаходиться в інтервалі $5,5 \div 8,5$, характерні як Fe(II) , так і Fe(III) , причому, чим вищим є рН води, тим більшою є імовірність утворення у ній осаду Fe(OH)_3 при інших рівних умовах (вміст розчиненого кисню, органічних речовин тощо).

Таким чином, рН та окисно-відновний потенціал води суттєво впливають на стан сполук феруму в підземних водах, а діаграма рН — E_h (діаграма Пурбе) є зручним інструментом для аналізу стану феруму в конкретній воді.

2.4 Вплив йонного складу води на вміст і стан феруму

Йону Fe^{2+} властива здатність утворювати сполуки із сульфід-йонном та карбонат-йонном – FeS , FeS_2 та FeCO_3 , які мають відносно низьку розчинність у воді, а Fe^{3+} утворює малорозчинну сполуку із фосфат-йонном [12].

Також йонам Fe властива здатність утворювати комплексні сполуки із рядом аніонів (OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HS^- , F^-) та органічними речовинами.

На підставі результатів розрахункових та експериментальних досліджень [17] вироблено наступні принципові положення, що визначають трансформації хімічних станів Fe у підземних водах.

У разі відсутності органічних речовин у кисневмісних підземних водах при $\text{pH} > 5$ різко переважає сполука Fe(OH)_3 [18]. На підставі даних про константи нестійкості ймовірних комплексних сполук Fe (гідроксидних, сульфатних, карбонатних тощо) та константи рівноваги реакцій розкладу Fe(OH)_3 розраховано сумарну можливу концентрацію неорганічних форм Fe(III) у кисневмісних водах за умови їхньої рівноваги з осадом Fe(OH)_3 . При $\text{pH} > 5$ її значення складає 17 мкг/дм^3 [17]. Таким чином, для кисневмісних підземних вод за умови відсутності органічних речовин та при $\text{pH} > 5$ окиснення Fe^{2+} та гідроліз Fe^{3+} за рівнянням (2) мають призвести до практично повного видалення розчиненого заліза із води.

У безкисневих та безсульфідних водах, як видно із діаграми Пурбе, переважною формою є Fe^{2+} [6].

За присутності у воді H_2S та йонів HS^- [17] розчинені форми заліза за своїм значенням утворюють ряд $\text{Fe(HS)}_n^{2-n} > \text{Fe(OH)}^+ > \text{Fe}^{2+}$. Чим більше концентрація гідросульфід-йонів та

сірководню у воді і чим нижче значення Eh води, тим більша частка саме гідросульфідних сполук Fe(II) у сумарному вмісті феруму у даній воді. Окрім того, частка гідросульфідних комплексів Fe також залежить від відношення активностей йонів HS⁻ та OH⁻ в сульфідних водах: при мінімальних значеннях цього відношення переважають Fe²⁺ та Fe(OH)⁺, а в міру його зростання збільшується і значення гідросульфідних сполук Fe(II) [6].

2.5 Вплив гумінових речовин на фізико-хімічний стан феруму

Серед органічних речовин, наявних у різних типах вод, в тому числі й у підземних водах, найбільший вплив на фізико-хімічний стан Fe мають гумінові речовини [6, 19].

Гумінові речовини (ГР) – це складні суміші стійких до біодеструкції високомолекулярних темнозбарвлених органічних сполук природного походження, що утворюються при розкладанні рослинних і тваринних решток під дією мікроорганізмів і абіотичних факторів навколишнього середовища. Їх вміст у ґрунтах і водах складає 60-80% від загальної органічної речовини [20, 21].

Найбільш рухомою і реакційно здатною компонентою ГР є гумусові кислоти. Вони здатні утворювати комплексні сполуки як із катіонами Fe²⁺, так і з Fe³⁺, причому сполуки із Fe³⁺ є значно стійкішими: так, значення констант стійкості комплексів Fe³⁺ з гуміновими кислотами складають 10⁷ – 10⁹, а для комплексів Fe²⁺ ці значення знаходяться в інтервалі 10⁴ – 10⁵ [6].

Оскільки такі значення констант стійкості є відносно високими, можна зробити висновок про те, що за умов наявності у воді органічних речовин групи гумусових кислот саме їхні комплексні сполуки із Fe³⁺ будуть переважною формою присутності феруму у такій воді.

Доцільно зазначити, що поведінка форм та сполук заліза, описана за допомогою наведеної вище діаграми Пурбе, є можливою лише для води з дуже низьким вмістом гумінових речовин або повною їх відсутністю, оскільки властивості комплексів із Fe суттєво відрізняються від властивостей сполук, передбачених за допомогою діаграми Пурбе. Наприклад, наявність гумусових кислот утримуватиме Fe(III) у розчиненому або колоїдному стані за умов, коли переважною формою Fe згідно діаграми є осад Fe(OH)₃, який насправді почне утворюватися при руйнуванні гумусових комплексів за набагато вищих значень рН.

Така особливість зумовлена тим, що у складі комплексів із гумусовими кислотами йон Fe³⁺ надійно захищений від протікання гідролізу та інших хімічних взаємодій, причому стійкість таких комплексів прямо пропорційна величині відношення концентрації гумінових кислот до концентрації заліза та обернено пропорційна рН води – при високих значеннях рН гумінові кислоти зазнають значної конкуренції з боку йонів OH⁻.

Слід зауважити, що особливості протікання реакцій утворення комплексів заліза з органічними речовинами гумінового ряду залежить від великої кількості факторів, у першу чергу – від рН води, концентрацій речовин, температури тощо. Таким чином, серед усього спектру таких сполук можуть бути як невеликі молекули, які є істинно розчинними, так і величезні (понад 1 μм) макромолекули, що відповідають колоїдній формі існування Fe [6].

2.6 Бактеріальні форми феруму

Особливою формою Fe у різних типах вод є бактеріальне залізо – накопичене у формі оксидів у вигляді відкладень, в тому числі на поверхнях оболонок так званих залізобактерій, які є представниками різних родів мікроорганізмів. У загальному випадку процес перетворення Fe(II) мікроорганізмами у Fe(III) описується реакцією [22]:



де E – енергія, що вивільнюється та використовується для життєдіяльності мікроорганізмів.

Оскільки стан визначального для цих мікроорганізмів компонента підземних вод – Fe²⁺ – залежить від значень рН та Eh, то відповідно до області стійкості Fe²⁺ на діаграмі Пурбе залізобактерії поділяють на три великі групи [11]:

- 1) мікроорганізми підземних вод із високими значеннями Eh та низьким рН –



- наприклад, Thiobacillus;
- 2) мікроорганізми, характерні для вод із близькими до нейтрального значеннями рН та помірними значеннями Eh – наприклад, Gallionella, Leptothrix, Crenothrix;
 - 3) мікроорганізми, які руйнують органічні комплекси заліза (характерні для вод з високими значеннями Eh та близькими до нейтрального значеннями рН) – Arthrobacter та інші.

Найбільш типовими для переважної більшості підземних вод є представники останніх двох груп – Gallionella, Leptothrix, Crenothrix, Arthrobacter.

Висновки

Таким чином, у підземних водах, де спостерігаються найвищі концентрації домішок феруму, він може бути присутнім в різних формах, серед яких основними є сполуки феруму в двох ступенях окиснення – Fe(II) та Fe(III). Форми домішок феруму можуть бути як неорганічні (гідроксидні, сульфідні, карбонатні тощо), так і органічні, серед яких основними є комплекси із гуміновими речовинами, що можуть бути як розчиненими у воді, так і представляти собою колоїдні домішки. Особливою формою існування феруму в підземних водах є бактеріальна.

Присутність у підземній воді тих чи інших форм феруму та співвідношення між цими формами зумовлені рядом чинників. Основними серед них є рН, окисно-відновний потенціал, йонний склад води, вміст та склад органічних домішок, зокрема гумінових речовин.

Різноманіття форм існування домішок феруму в підземних водах та складні взаємоперетворення цих форм є важливим фактором, що визначає ефективність знезалізнення підземних вод тим чи іншим методом.

Тому вкрай важливо враховувати особливості фізико-хімічних перетворень сполук феруму в підземних водах при виборі методу очищення води в кожному конкретному випадку.

ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Т. Е. Митченко, Е. А. Орестов, З. В. Малецкий

Национальный технический университет Украины «КПИ», г. Киев

e-mail: e.orestov@gmail.com

В статье приведен обзор особенностей физико-химических превращений различных форм железа, типичных для подземных вод. В качестве факторов, влияющих на состояние и содержание железа, рассматриваются: присутствие окислителей, рН, окислительно-восстановительный потенциал, ионный состав воды и присутствие органических соединений, прежде всего — гуминовых веществ.

Ключевые слова: железо, окисление, рН, окислительно-восстановительный потенциал, гуминовые вещества.

PECULIARITIES OF PHYSICAL AND CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF IRON IN UNDERGROUND WATERS

T. E. Mitchenko, E. O. Orestov, Z. V. Maletskyi

National technical university of Ukraine "KPI", Kyiv

e-mail: e.orestov@gmail.com

The article presents an overview of physical and chemical transformations of various forms of iron which are typical for groundwater. As factors that influence the form and contents of iron, the presence of oxidants, pH, redox potential, ionic composition of water and the presence of organic compounds (mainly humic substances) are considered.

Keywords: iron, oxidation, pH, redox potential, humic substances.



Список літератури:

1. *Weinberg E. D.* Iron loading and disease surveillance / Eugene D. Weinberg // *Emerging Infectious Diseases*. — 1999. — Vol. 5. — N. 3.
2. *Rosborg I.* Hög koncentration järn i dricksvatten — en potentiell hälsorisk / Ingegerd Rosborg // *Vatten*. — 2009. — Vol. 65. — N. 2. — P. 125—132.
3. Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною : ДСанПіН 2.2.4-171-10. — [Чинний від 2010—05—12]. — К. : Ліга:Закон, 2010.
4. *Аллер Л.* Распространенность химических элементов / Л. Аллер. — М. : Недра, 1963. — 254 с.
5. *Sharma S. K.* Adsorptive Iron Removal from Groundwater / S. K. Sharma. — The Netherlands, Lisse : Swets & Zeitlinger B.V., 2001. — 205 p.
6. *Крайнов С. Р.* Геохимия подземных вод хозяйственно-питьевого назначения / С. Р. Крайнов, В. М. Швец. — М. : Недра, 1987. — 237 с.
7. *Кульский Л. А.* Технология очистки природных вод / Л. А. Кульский, П. П. Строкач. — К. : Высшая школа, 1986. — 352 с.
8. *Рябчиков Б. Е.* Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования / Б. Е. Рябчиков. — М. : ДеЛи принт, 2004. — 328 с.
9. *Водоподготовка : справочник* / под ред. С. Е. Беликова. — М. : Аква-Терм, 2007. — 240 с.
10. *Gernjak W.* Solar Photo-Fenton Treatment of EU Priority Substances — Process Parameters and Control Strategies : doctoral thesis / Gernjak Wolfgang ; University of Natural Resources and Applied Life Sciences. — Vienna, 2006. — 192 p.
11. *Менча М. Н.* Железобактерии в системах питьевого водоснабжения из подземных источников / М. Н. Менча // *Водоснабжение и санитарная техника*. — 2006. — № 7. — С. 25—32.
12. *Лурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. — М. : Химия, 1989. — 448 с.
13. *Flynn C. M. Jr.* Hydrolysis of inorganic iron (III) salts / C. M. Jr. Flynn // *Chemical Reviews*. — 1984. — Vol. 84. — P. 31—41.
14. *Перевощикова Н. Б.* К вопросу о гидролизе ионов железа (III) в водных растворах / Н. Б. Перевощикова, В. И. Корнев // *Вестник Удмуртского университета*. — 2006. — № 8. — С. 189—198.
15. *Запольский А. К.* Фізико-хімічна теорія коагуляційного очищення води / А. К. Запольский. — К. : НУХТ, 2009. — 38 с.
16. *Фрог Б. Н.* Водоподготовка : учебное пособие для вузов / Б. Н. Фрог, А. П. Левченко. — М. : Изд. МГУ, 1996. — 680 с.
17. *Крайнов С. Р.* Геохимические типы железосодержащих подземных вод с околонейтральной реакцией / С. Р. Крайнов, Г. А. Соломин, И. В. Василькова // *Геохимия*. — 1982. — № 3. — С. 400—419.
18. *Fox L. E.* The solubility of colloidal ferric hydroxide and its relevance to iron concentrations in river water / Lewis E. Fox // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 1988. — Vol. 52. — N. 3. — P. 771—777.
19. *Knocke W. R.* Impact of dissolved organic carbon on the removal of iron during water treatment / William R. Knocke, LuAnne Conley, John E. Van Benschoten // *Water Research*. — 1992. — Vol. 26. — N. 11. — P. 1515—1522.
20. *Stevenson F. J.* Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions / F. J. Stevenson. — New York : John Wiley & Sons, 1982. — 443 p.
21. *Карпюк Л. А.* Алкоксисилильные производные гуминовых веществ: синтез, строение и сорбционные свойства : дис. ... канд. хим. наук / Карпюк Л. А. ; Моск. гос. ун-т им. М. В. Ломоносова. — М., 2008. — 187 с.
22. *Ankrah D. A.* A review of biological iron removal / Daniel A. Ankrah, Erik G. Søgaard // *Thirteenth International Egyptian Water Technology Conference, IWTC 13 2009*. — Hurghada, Egypt, 2009. — P. 999—1005.