

Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского
Серия «Биология, химия». Том 25 (64). 2012. № 1. С. 265-269.

УДК 544.541.148

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ И РЕДОКС-СВОЙСТВ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД НА ИХ УСТОЙЧИВОСТЬ В ГРАВИТАЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ

Астахова Е.И.¹, Мельник Ю.В.², Першина Е.Д.¹, Милюкова Е.Т.¹

¹*Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина*

²*1-й Украинский морской институт, Севастополь, Украина*

E-mail: katherinepersh@gmail.com

Комплексом физико-химических методов рассмотрен генезис образования концентрационных элементов в отвалах известковых пород. Экспериментально установлено, что способность поглощать влагу свидетельствует о наличии поливалентных ионообменных катионов. Подвижные ионы железа в известняке изменяют его редокс и кислотно-основную активность, что является фактором вызывающим локальные концентрационные элементы. Наличие локальных концентрационных элементов в отвалах пород повышают риск возникновения оползня.

Ключевые слова: карбонатные породы, известняк, вода, изоэлектрический сдвиг, концентрационный элемент, оползень.

ВВЕДЕНИЕ

Сегодня суммарный ежегодный ущерб от оползней и селей составляет не менее одного миллиарда долларов. Поэтому проблема предсказания гравитационного действия в природных средах является не только центральной теоретической задачей, но и важным прикладным аспектом современных экотехнологий. Наиболее целесообразный и реальный путь ее решения состоит в поиске и теоретическом обосновании закономерностей взаимосвязи между физико-химическими свойствами поверхности минерала, составляющего оползневую породу, его кристаллическим строением, фазовым составом, каталитической активностью и селективностью в редокс-реакциях [1].

Независимой задачей является изучение поверхностных процессов с использованием взаимодополняющих физических, физико-химических и химических методов исследований. Применение физико-химического подхода к решению проблемы предсказания гравитационного действия природных минералов на основе карбоната кальция в окислительно-восстановительных реакциях требует решения ряда задач [2]. В частности, определение строения и природы их активных центров и

определения их каталитической активности в окислительно-восстановительных реакциях с участием воды, регулирующей селективный ионный обмен и плотность минерала. Основными факторами селективности является жесткость структуры неорганических материалов при фиксированном размере пор, и возможность взаимодействия свободных ионов с поверхностными группами минерала, близкими им по энергии [3]. Отличие энергии сорбционного взаимодействия приводит к различиям в подвижности ионов, адсорбированных в фазе неорганического ионообменника, что далее влияет на водопоглощение и приводит к возникновению градиента концентрации [4].

Целью этого исследования было определение физико-химического состава и кислотно-основных свойств поверхности отходов карьера балки Васильевской (Балаклава, г. Севастополь), основой которых являются карбонатные осадочные породы.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Физико-химические исследования образцов отработанных пород карьера балки Васильевской (г. Севастополь) проводили по следующей схеме: для фиксации максимальной воздушной влагопоглощаемости- пробы помещались в сушильный шкаф при температуре 95–100°C. Каждые 3–4 часа проводилось взвешивание образцов. Прокаливание проводили до постоянной массы. Кривые нагревания (ДТА) и потери массы (ТГ) получали на дериватографе Q-1500D (Венгрия). Интервал температур 20–1000 °С, вес пробы-380 мг, скорость нагрева - 20°C/мин., чувствительность весов (ТГ) -2мг/дел. Атмосфера в печи: воздух; тигель открытый керамический. Эталон (термоинертное вещество) прокаленный Al₂O₃. Расчет содержания компонента в пробе проводили исходя из потери массы летучего составляющего по реакции термического разложения: CaCO₃→CaO+CO₂↑ (600–1000°C), CaO – 56% CO₂ – 44%. Электронно-микроскопические исследования поверхности образцов проводили на электронном микроскопе РЭМ-100. Площадь истинной поверхности породы определялась на сорбтометре KELVIN 1042 с математической обработкой результатов в Kelvin1042 V3.06. Расчет соотношения кислотных и основных центров проводился с использованием потенциометрического титрования. Для проведения потенциометрического титрования брали 30 мл 1% суспензии, приготовленные на дистиллированной воде. Титрантами были водные растворы NaOH (0.1н) и HCl (0.1н). Измерения pH производили через каждые 0.5 мл добавленного титранта. После скачка делали еще 2–3 отсчета pH. По полученным результатам определили соотношение кислотных и основных центров. Определение изоэлектрической точки проводили визкозиметрически с порционным добавлением кислоты и щелочи. Аналитический контроль содержания железа осуществлялся спектрофотометрически СФ-26 сульфосалициловым методом [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате прокаливания образцов известняка установлены различия в поглощении влаги разных компонентов отвала (красный образец потерял 1,04 г влаги, серый – 0,1 г). Полученные различия совпадают с данными ДТГА. При проведении

термического анализа было обнаружено два эндотермических пика воды (при 100 и 400°C), но в красном образце эндотермические пики воды более ярко выражены (рис.1). Для серого образца мраморовидного известняка получили содержание CaCO_3 70%; для красного образца - 84%. В образце известняка присутствует один эндотермический пик, свидетельствующий о разложении фракции кальцита. Электронно-микроскопические исследования подтвердили влияние воды на морфологию поверхности породы (рис. 2, 3, а, б). Для красного образца размер элементарных звеньев колеблется в пределах 50–250 нм, форма дендроидного и сферического типа. Порода имеет природу поперечной спайки, что характерно для кальцитовых минералов (рис. 2 а, б). В отличие от красного образца в сером присутствуют продольные спайки, отсутствует в структуре дендроидное строение элементарных звеньев, размер колеблется от 100–600 нм (рис. 3 а, б). Различия в строении минералов дают основание предполагать изменение кислотно-основной и редокс активностей этих минералов.

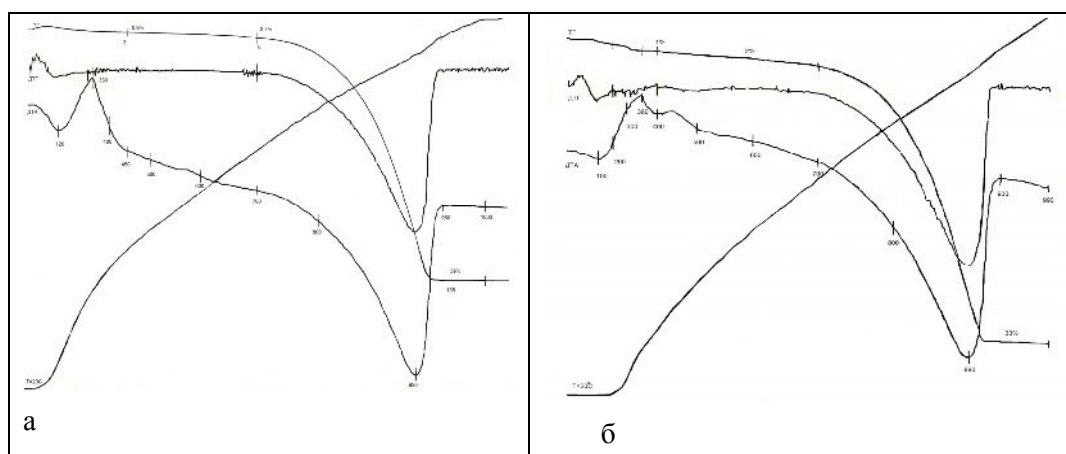


Рис.1. Дериватограммы: а – красный известняк; б – серый известняк.

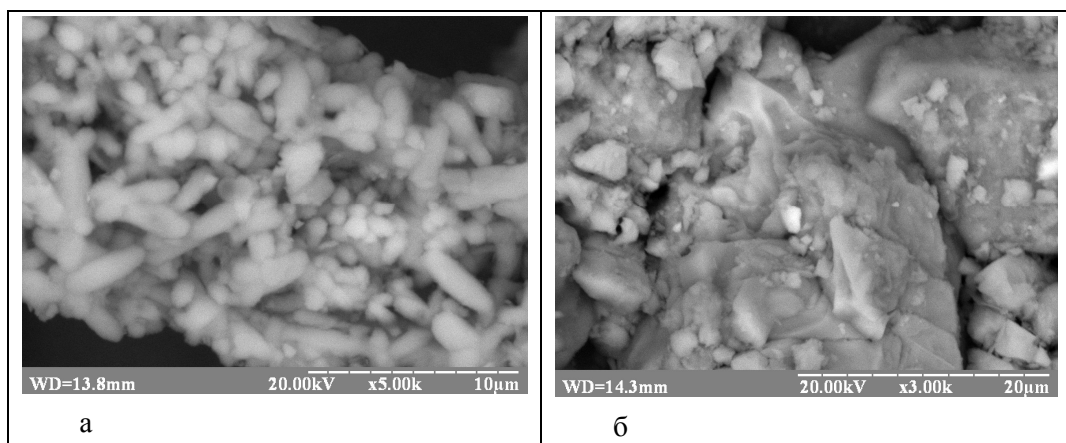


Рис. 2. Морфология поверхности известняка красного.

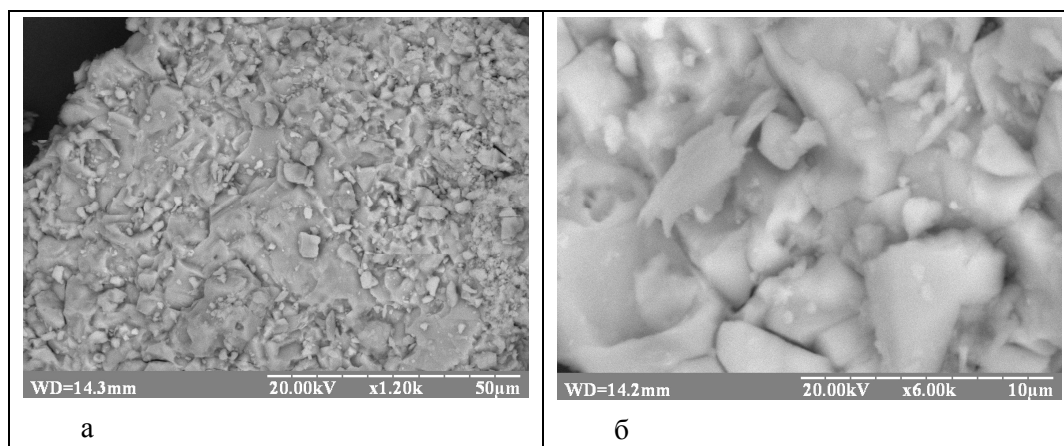


Рис. 3. Морфология поверхности известняка серого.

Анализ результатов потенциметрического титрования (табл. 1) и изменения площади истинной поверхности исследуемых образцов (табл. 2) дает основание полагать, что в красном образце присутствуют подвижные поливалентные ионы, способные участвовать в ионообменной адсорбции. Наличие таких ионов уменьшает площадь поверхности образца за счет гидролитических и адсорбционных процессов, с одновременным увеличением изоэлектрического сдвига вследствие редокс реакций. Аналитический контроль образцов установил присутствие ионов железа в красном образце до 0,4%. Такая концентрация подвижных ионов должна изменять не только редокс свойства поверхности, но и приводить к локальному изменению рН-фактора, что является основой возникновения напряжений и способствует накоплению воды.

Таблица 1

Характеристика кислотно-основной активности образцов известняка

Образец	Количество кислотных центров, моль/г	Количество основных центров, моль/г	Соотношение	Изоэлектрический сдвиг, мВ
Красный образец	0,02±0,05	0,14±0,05	0,128	1,53 ±0,05
Серый образец	0,03±0,05	0,13±0,05	0,248	1,4±0,05
Кальцит	0,02±0,05	0,02±0,05	1	0,7±0,05

Таблица 2

Истинная площадь поверхности образцов известняка

Образец	Средняя площадь поверхности по БЕТ, м ² /г	Средняя площадь поверхности по Ленгмюру, м ² /г
Красный образец	2,21±0,005	3,62±0,005
Серый образец	6,85±0,005	9,43±0,005

ВЫВОДЫ

1. Увеличение способность поглощать влагу свидетельствует о наличии поливалентных ионообменных катионов.
2. Присутствие ионов железа в известняке изменяет его редокс- и кислотно-основную активность, что является фактором, вызывающим локальные концентрационные элементы.
3. Наличие локальных концентрационных элементов в отвалах пород повышают риск возникновения оползня.

Список литературы

1. Venkataramani B. Surface chemical and ion exchange properties of oxides and hydrous oxides / B. Venkataramani // In: Proc. of Int. Conf. on Ion Exch. ICIE'95. – Takamatsu, Dec. 4–6. – P. 337–342.
2. Бартнев В.К. Литология, фации и полезные ископаемые палеогена ЦЧЭР / В.К. Бартнев, А.Д. Савко – Воронеж, 2001. – 146 с.
3. El – Naggat J.M. Ion - exchange equilibrium of the $\text{Cu}^{2+}/\text{H}^+$, $\text{Zn}^{2+}/\text{H}^+$ and $\text{Pb}^{2+}/\text{H}^+$ ions on hydrated ferric oxide / J. M. El – Naggat, N. Burham, M. Abdel - Hakim // Solv. Extr. and Ion Exch. – 1993. – Vol. 11, No 4. – P. 683–692.
4. Дамаскин Б.Б. Закономерности адсорбции однозарядных ионов на границе водных растворов / Б.Б. Дамаскин // Электрохимия. – 1989. – Т. 25, № 12. – С. 1641–1648.
5. Пешкова В.М. Практическое руководство по спектрофотометрии и колориметрии / В.М. Пешкова, М.И. Громова – М.: Высшая школа. – 1965. – 230 с.

Астахова К.І. Вплив кислотно-лужних та редокс властивостей карбонатних порід на їх стійкість в гравітаційних процесах / К.І. Астахова, Ю.В. Мельник, К.Д. Першина, Е.Т. Мілюкова // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2012. – Т. 25 (64), № 1. – С. 265-269.

Комплексом фізико-хімічних методів розглянутий генезис утворення концентраційних елементів у відвалах вапняних порід. Експериментально встановлено, що здатність поглинати вологу свідчить про наявність полівалентних іонообмінних катіонів. Рухливі іони заліза у вапняку змінюють його редокс- і кислотно-основну активність, що є чинником що викликає локальні концентраційні елементи. Наявність локальних концентраційних елементів у відвалах порід підвищує ризик виникнення зсуву.

Ключові слова: карбонатні породи, вапняк, вода, ізоелектричний зсув, концентраційний елемент, зсув.

Astakhova K.I. Influence of the acid-basic and redox properties of carbonate breeds on their stability in gravitational processes / K.I. Astakhova, J.V. Melnik, K.D. Pershyna, E.T. Miliukova // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2012. – Vol. 25 (64), No. 1. – P. 265-269.

The genesis of concentration elements formation in the dumps of lime breeds was considered using the complex of physical and chemical methods. It is experimentally set that ability to take the water testifies the presence of ion exchange polyvalents cations. The movable ions of iron in a limestone change it redox- and acid-basic activity, that is a factor defiant local concentration elements. The presence of local concentration elements in the dumps of breeds is promoted risk of origin of landslide.

Keywords: carbonate breeds, limestone, water, isoelectric change, concentration element, landslide.

Поступила в редакцію 27.01.2012 г.