

В. А. Білецька

Дніпропетровський національний університет

ОСОБЛИВОСТІ ВИЗНАЧЕННЯ ОБМІННИХ КАТІОНІВ В ОСАДОВИХ ПОРОДАХ

Досліджена методика визначення обмінних катіонів у карбонатних осадових породах різними екстрагентами, вивчено вплив співвідношення між твердою та рідкою фазами на витискування обмінних катіонів.

Актуальність проблеми. Серед форм перебування важких металів в осадових породах важливе місце займають обмінні форми. Відповідно до існуючих поглядів [1; 2] саме легкорозчинні й обмінні форми відносяться до рухомих (мобільних) і відіграють головну роль у формуванні міграційного потоку компонентів-забруднювачів. З іншого боку, саме обмінні катіони можуть при зміні фізико-хімічних умов або хімічного складу стоків чи фільтратів з відходів привести до того, що «закріплені елементи» (важкі метали) можуть знову переходити у води, які фільтруються, що приведе до вторинного забруднення довкілля.

Кількість рухомих форм металів залежить від ємності катіонного обміну (ЄКО) глинистих мінералів, які присутні у породі. Оскільки при проникненні важких металів до обмінного комплексу порід відбувається швидке еквівалентне заміщення ними обмінних катіонів породи, то ЄКО являється побічною величиною, за якою теоретично можна розрахувати вірогідну максимальну кількість рухомих форм металів, що утворюються під час їхньої взаємодії з породами.

ЄКО визначається як сума обмінних катіонів лужних та лужноземельних металів (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+), що утримуються у породі за рахунок електростатичних сил, мають здатність до обміну з іншими катіонами та можуть бути витиснуті з породи розчинами нейтральних солей. Через те, що кальцій являється переважним катіоном в обмінному комплексі порід, ним представлено від 60% до 90% загальної обмінної ємності порід [2], то в багатьох випадках при дослідженні обмінної поплинаючої здатності порід обмежуються визначенням обмінного кальцію або суми кальцію та магнію. Як правило, маса наважки породи при визначенні обмінних катіонів може варіюватися у широких межах [3].

Метою роботи було визначення кількості обмінних катіонів в осадових породах різними екстрагентами та вивчення впливу співвідношення між твердою та рідкою фазами на витискування обмінних катіонів з осадових порід, тому що співвідношення фаз є одним з визначних факторів у фазовому аналізі порід.

Виклад основного матеріалу. Для дослідження були обрані породи з різним умістом карбонатів кальцію та магнію (табл. 1). У першій серії експериментів проводилося витискування обмінного кальцію 1 М розчином MgCl_2 в умовах різного співвідношення твердої й рідкої фаз. Час контакту породи з розчином складав 30 хв. Визначення кількості обмінного кальцію у сольових витяжках проводилося з використанням методу атомно-абсорбційної спектроскопії. Результати експериментальних досліджень представлені в табл. 1. У другій серії експериментів витискування обмінних катіонів проводилось на тих самих породах з використанням в якості екстрагенту 3% розчину хлориду калію. Цей реагент застосовують для витискування обмінних катіонів за методикою Козіна [4]. Застосування цього реакти-

ву розширює можливості аналізу і дозволяє об'ємним титруванням визначити не тільки кількість обмінного кальцію, але й обмінного магнію, а також простежити наявність та зміну вмісту у сольовій витяжці іонів HCO_3^- та SO_4^{2-} , котрі можуть бути індикаторами процесів розчинення гіпсу та гідролізу карбонатів породи. Результати другої серії експериментів наведені в табл. 2.

Таблиця 1

Визначення обмінного кальцію 1 М розчином хлориду магнію

Проба	Вміст у породі, %		Співвідношення фаз	Витиснуто з породи кальцію	
	CaCO_3	MgCO_3		мг-екв/г	мг/г
Глина	25,95	2,31	1:100	0,38	7,60
			1:40	0,26	5,20
			1:20	0,21	4,20
Супісок	1,10	1,23	1:100	0,19	3,80
			1:40	0,14	2,80
			1:20	0,14	2,80

Таблиця 2

Вплив співвідношення фаз на витискування обмінних катіонів розчином хлориду калію

Проба	Співвідношення фаз	Витиснуто з породи							
		Ca^{2+}		Mg^{2+}		HCO_3^-		SO_4^{2-}	
		мг-екв/г	мг/г	мг-екв/г	мг/г	мг-екв/г	мг/г	мг-екв/г	мг/г
Глина	1:100	0,350	7,000	0,200	2,400	0,100	6,100	0,050	2,400
	1:40	0,260	5,200	0,220	2,640	0,040	2,440	0,048	2,320
	1:20	0,185	3,700	0,245	2,940	0,030	1,830	0,034	1,630
Супісок	1:100	0,125	2,500	0,040	0,480	0,050	3,050	-	-
	1:40	0,090	1,800	0,040	0,480	0,024	1,464	-	-
	1:20	0,090	1,800	0,025	0,300	0,010	0,610	-	-

Перша серія експериментів показала, що зі зміною співвідношення фаз від 1:20 до 1:100 відбувається збільшення кількості витиснутого з породи кальцію від 37% до 80%. Особливо ця тенденція характерна для породи з високим вмістом карбонатів. Це пов'язано, мабуть, з тим фактом, що зі збільшенням співвідношення фаз відбувається посилення агресивної дії сольового розчину на породу, що призводить до гідролізу карбонату кальцію, який міститься у породі. Тобто, за цих умов уміст іонів кальцію у сольовій витяжці відображає не дійсну кількість обмінного кальцію у поглинальному комплексі породи, а результат двох паралельних процесів: іонного обміну та гідролізу карбонатів породи.

Зіставлення результатів першої та другої серії експериментів підтвердило висунуту гіпотезу. Дійсно, кількість витягнутого з породи кальцію для карбонатної глини збільшується зі зміною співвідношення фаз від 1:20 до 1:40 у 1,4 рази і в 3 рази при збільшенні співвідношення фаз до 1:100. У стільки ж разів у сольовій витяжці з породи збільшується і концентрація гідрокарбонат-іонів. Тобто, зріст концентрації іонів кальцію в розчині при збільшенні співвідношення між фазами безпосередньо пов'язаний з гідролізом карбонатів породи.

Крім того, під час витягу обмінних катіонів може відбуватися часткове розчинення гіпсу. Контролювати цей процес можливо через визначення наявності у сольовій витяжці з породи сульфат-іонів. Установлено, що при співвідношенні фаз

їх кількість в 1,5 рази менша ніж, у разі більш високого співвідношенні фаз. Для супіску спостерігаються ті ж самі тенденції.

Для визначення дійсної кількості обмінних катіонів породи необхідно із загальної суми визначених у сольовому розчині катіонів кальцію і магнію відняти кількість еквівалентну сумі аніонів HCO_3^- та SO_4^{2-} , що відповідає процесам розчинення гіпсу й карбонатів породи. Розрахована таким чином кількість обмінних катіонів для глини складає 6,6 мг-екв/100г при співвідношенні фаз 1:20; а при співвідношенні фаз 1:40—39,1 мг-екв/100г та 40,0 мг-екв/100г — при співвідношенні фаз 1:100. Для малокарбонатного супіску кількість обмінних кальцію і магнію, визначених в умовах співвідношення твердої й рідкої фаз 1:20 і 1:40, складає 10,5 мг-екв/100г. Визначена при співвідношенні фаз 1:100 кількість обмінних катіонів декілька більша і складає 11,5 мг-екв/100г.

Висновки. Таким чином, проведені дослідження дозволили зробити висновок, що визначення обмінних катіонів в осадових породах необхідно проводити при співвідношенні фаз не більш ніж 1:20. Це дозволить максимально уникнути помилок у результатах аналізу за рахунок накладення на обмінні процеси процесів гідролізу карбонатів кальцію і магнію та розчинення гіпсу.

Установлено, що сума обмінних катіонів, витиснутих хлоридом калію, більш точно співпадала з ЄКО порід, ніж у разі використання для цих цілей хлориду магнію. Тому для визначення обмінносорбованих форм металів у осадових породах рекомендовано в якості екстрагенту використовувати 3% розчин хлориду калію.

Бібліографічні посилання

1. Алексеенко В. А. Экологическая геохимия. — М., 2000. — 626 с.
2. Самчук А. И. Подвижные формы тяжелых металлов в почвах Киевского Полесья / А. И. Самчук, Б. Ф. Мицкевич, Ю. Я. Сушик // Геол. журн. — 1993. — № 1. — С. 81–88.
3. Аринушкина Е. В. Руководство по химическому анализу почв. — М., 1970. — 487 с.
4. Сает Ю. Е. Изучение форм нахождения элементов во вторичных потоках рассеяния / Ю. Е. Сает, Н. И. Несвижская. — М., 1974. — 44 с.

Надійшла до редколегії 21.12.07

УДК 622.7:001.12/8

М. З. Серебряная, А. Д. Хасхачих, Н. В. Тонкова

Днепропетровский национальный университет

ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КАМЕННОГО УГЛЯ, СОДЕРЖАЩЕГО ПРИМЕСИ МИНЕРАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ

Доведена можливість використання прибору ВС-6АУ для контролю за вмістом мінеральних сполук сірки в кам'яному вугіллі.

Введение. Наличие примесей серы в каменных углях является фактором снижающим их качество. При использовании углей, в качестве энергетического сырья или для получения кокса, наличие высоких концентраций серы приводит к загрязнению воздушной среды газообразными соединениями серы (SO_2 , SO_3 , H_2S).

© М. З., Серебряная, А. Д. Хасхачих, Н. В. Тонкова, 2007