

ВЛИЯНИЕ КРЕМНЯ НА МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ВОДЫ

**В.В. Гончарук, Р.Д. Чеботарева, С.Ю. Баштан,
А.А. Косоруков, В.Я. Демченко, В.Я. Каганов**

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев

Поступила 22.09.2011 г.

Определены состав и концентрации микроэлементов в водных экстрактах кремней Каменец-Подольского (черный кремь) и Днепроовско-Донецкого месторождений (серый кремь), а также исследован фазовый состав минералов при помощи рентгенофазового метода. Установлено, что указанные кремни относятся к кварц-халцедоновому или кварцевому типу, имеют близкий фазовый состав и незначительно отличаются по количественному содержанию кристаллической и аморфной фаз.

Ключевые слова: кремь, минеральный состав водных экстрактов кремня, рентгенофазовый метод.

Введение. Кремний занимает второе место после кислорода по содержанию в земной коре, образуя кристаллические и аморфные разновидности кремнекислородных соединений – кремнеземов, силикатов и алюмосиликатов в сочетании с другими химическими соединениями [1]. Одной из разновидностей кремнеземистых минералов является кремь. Он имеет осадочное происхождение и представляет собой совокупность кристаллической и аморфной фаз кремнезема с включениями разнообразных химических соединений, в том числе органической природы; часто окрашен примесями оксидов металлов в разные цвета с плавными переходами между ними [2]. В природе встречаются более 500 разновидностей кремня, которые по химическому составу представляют собой диоксид кремня (SiO_2) с разной степенью гидратации – $(\text{SiO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})$ [2].

Предполагают [3], что из всех известных разновидностей кремня для очистки и активации питьевой воды пригодны не более 8 – 10 видов. В основном это минералы органогенного происхождения опалово-халцедонового типа черного и серого оттенков, которые имеют в себе остатки

© В.В. ГОНЧАРУК, Р.Д. ЧЕБОТАРЕВА, С.Ю. БАШТАН, А.А. КОСУРУКОВ,
В.Я. ДЕМЧЕНКО, В.Я. КАГАНОВ, 2012

окаменелой органики – диатомовые водоросли, ископаемые губки и др. Кремни органического происхождения, добытые из пород меловых, мел-мергелевых и доломитовых карьеров, получили название "черный кремнь" [4].

На территории Украины залежи кремня имеют большое распространение. Наиболее крупные месторождения кремня расположены в Донецком регионе и в окрестностях Каменец-Подольска [5 – 6].

Несмотря на широкое рекламирование кремня и практическое использование этого минерала для улучшения качества воды, до сих пор нет данных об исследовании состава примесей, которые экстрагируются из минерала при контакте его с водой. В то же время продолжительное использование воды, содержащей даже в незначительном количестве некоторые токсические элементы, может привести к негативным последствиям.

Так, например, в составе черного и серого кремней Беларуси, кроме SiO_2 (94 – 97 %), содержатся оксиды элементов: Al_2O_3 (~ 1 %), Fe_2O_3 (0,2 – 0,6 %), CaO (0,2 – 1,0 %), а также в микроколичествах (мкг/г): Ba (50 – 60), Ti (36 – 120), Mn (10 – 50), B (25 – 100), Ni, Cu, Y (3 – 10) [7]. Концентрации примесных ионов в кремнях разного возраста и типа различаются незначительно. Вместе с тем в зависимости от возраста и места залегания минералы различаются по содержанию кальция, калия, алюминия и железа. К тому же в них обнаружено присутствие органического вещества в количестве 0,02 – 0,3 % [8].

В Украине до настоящего времени ни одно из существующих месторождений кремня не изучено с точки зрения пригодности минерала для улучшения качества питьевой воды. Отсутствуют сведения о составе присутствующих в минерале примесей, а также компонентов, экстрагируемых в воду.

Цель данной работы – исследование фазового состава минералов кремня Каменец-Подольского (черный кремнь) и Днепровско-Донецкого (серый кремнь) месторождений, а также определение концентрации минеральных ионов в водных экстрактах при продолжительном контакте с минералами.

Методика эксперимента. В качестве объектов исследования были использованы дробленые образцы черного и серого кремней трех фракций с разной дисперсностью: $0,5 < d < 3,0$; $0,25 < d < 0,5$; $d < 0,25$ мм.

Идентификацию минерала осуществляли при помощи рентгенофазового метода на рентгенодифрактометре ДРОН - 2,0 с фильтрованным кобальтовым излучением. Для количественной оценки доли кварца в образцах был снят спектр эталонного прозрачного кварца. Химический состав примесей в водных экстрактах образцов определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре 115-М-1. Анализ кальция и магния в растворах проводили комплексонометрическим методом.

Растворимый кремний в виде желтого раствора кремнемолибденовой кислоты, образующейся при взаимодействии молибденовой кислоты с мономерной формой ортокремниевой кислоты $\text{Si}(\text{OH})_4$, исследовали колориметрически [9].

Подготовку проб воды осуществляли следующим образом: 25 г минерала отмывали дистиллированной водой до полного отсутствия пылевидных частиц, помещали в стеклянные емкости на 500 см^3 , заливали 250 см^3 дистиллированной или водопроводной воды. Пробы воды настаивали на минерале при естественном освещении в течение 10 и 20 сут (избегая прямого попадания солнечных лучей); перемешивали ручным встряхиванием два раза в одни сутки. Измерение показателей качества воды проводили через каждые 24 или 48 ч. Для оценки воспроизводимости полученных результатов испытанию подвергали одновременно две параллельные пробы.

Результаты и их обсуждение. Рентгенофазовые исследования образцов кремней. Рентгенограммы эталонного кристаллического кварца (рис. 1, а) и образцов черного и серого кремней (рис. 1, б, в) указывают на их идентичность. Оба образца кремня состоят из кристаллов кварца и рентгеноаморфной фазы. О присутствии рентгеноаморфной фазы свидетельствует интенсивное гало в интервале $10 - 25 2\theta$ (углов двойного отражения). В изученных образцах в следовых количествах ($< 1 \%$) присутствует кальцит, наличие которого проявляется на рентгенограммах по отражению $30,4 \text{ нм}$, соответствующему наиболее интенсивной дифракционной полосе в спектре чистого кальцита (рис. 1, в).

Из соотношения интенсивностей дифракционных полос исследованных образцов и полосы эталонного кварца можно приблизительно оценить содержание кварца в образцах. В условиях нашей экспериментальной установки интенсивность наиболее сильной линии прозрачного кварца (принятого за эталон) составляет $\sim 6000 \text{ имп/с}$ (рис. 1, а). Наблюдаемые интенсивности этого рефлекса для изученных образцов серого и черного кремней – 3000 и 3600 имп/с , что соответствует содержанию в них кристаллического кварца – 50 и 60% . Учитывая незначительное содержание примесей некремниевой природы, на долю рентгеноаморфной фазы приходится соответственно ~ 50 и 40% для серого и черного кремней.

Таким образом, на основании анализа рентгенограмм можно заключить, что исследованные кремни относятся к кварц-халцедоновому или кварцевому типу.

Исследование химического состава водных экстрактов черного и серого кремней разного фазово-дисперсного состава. опыты проводили путем настаивания минералов в течение 20 сут на дистиллированной воде с удельным электросопротивлением $6,1 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ при массовом соотношении минерал : вода равно $1:10$. Минеральный состав экстрактов приведен в табл. 1 – 3.

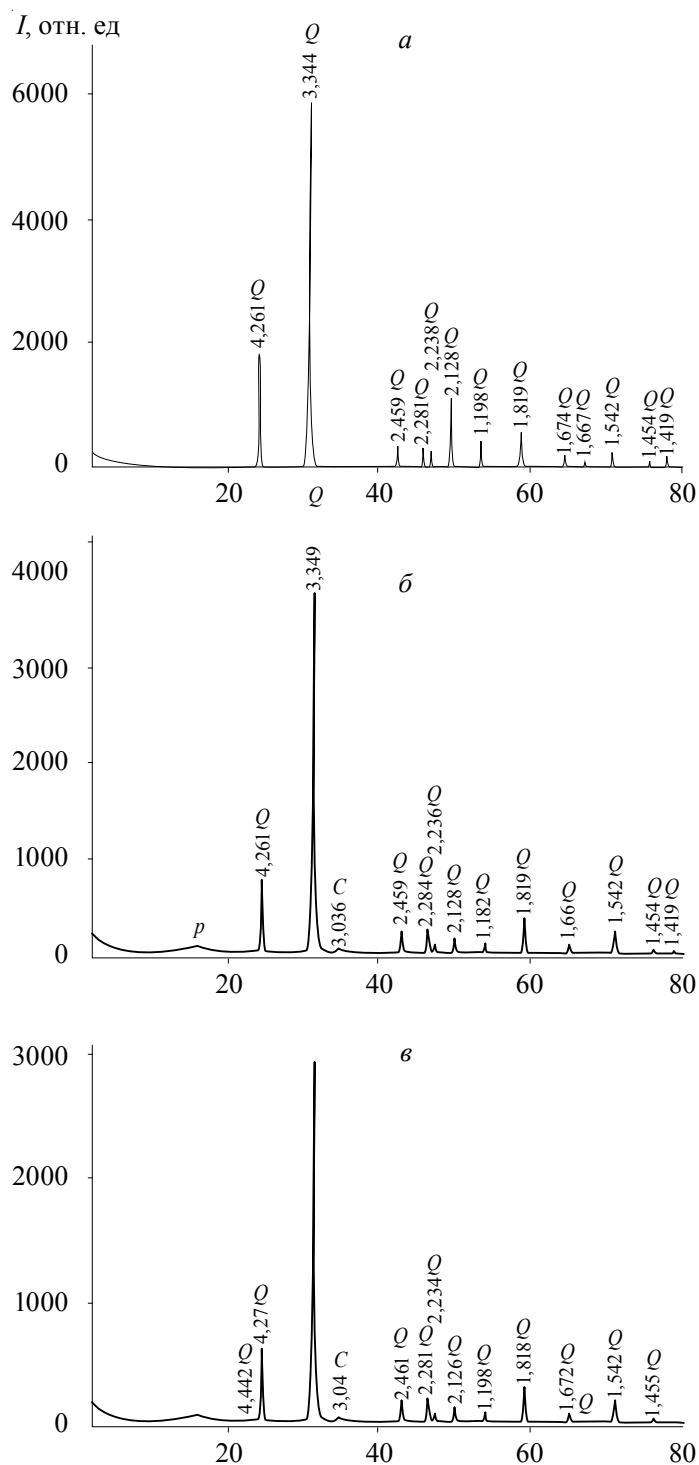


Рис. 1. Рентгенограммы фазового состава естественного прозрачного кварца (а), черного (б) и серого кремней (в). Обозначения пиков интенсивностей: Q – кварц; C – кальцит (следы); P – рентгеноаморфная фаза.

Таблица 1. Содержание ионов металлов (C_{Me}) в водных экстрактах черного и серого кремней с размером частиц d

| Минералы | d , мм | $[C_{Me}]$, мг/дм ³ | | | | | |
|-------------------|------------------|---------------------------------|------|-------|-------|--------|--------|
| | | Fe | Zn | Cu | Mn | Ni | Ag |
| Черный кремень | $0,5 < d < 3,0$ | 0,10 | 0,02 | 0,003 | 0,001 | <0,001 | <0,001 |
| | $0,25 < d < 0,5$ | 0,12 | 0,04 | 0,02 | 0,02 | <0,001 | <0,001 |
| Серый кремень | $0,5 < d < 3,0$ | 0,08 | 0,01 | 0,004 | 0,01 | <0,01 | <0,001 |
| | $0,25 < d < 0,5$ | 0,13 | 0,03 | 0,02 | 0,02 | <0,01 | <0,001 |

Как видно из данных табл. 1, в растворах присутствуют соединения Fe, Zn, Cu, Mn. Величины концентраций микроэлементов, экстрагированных из двух видов изученных кремней, отличаются незначительно, несмотря на различные регионы их залегания. По степени снижения концентрации они располагаются в ряд: $Fe > Zn > Cu > Mn$, что согласуется с содержанием этих элементов в земной коре [1]. Соединения токсических элементов, как, например, Ag и Ni, в исследованных минералах на уровне чувствительности измерительного прибора не обнаружены.

При увеличении дисперсности частиц в диапазонах от $0,5 < d < 3,0$ до $0,25 < d < 0,5$ мм концентрация микропримесей в растворах возрастает довольно существенно (см. табл. 1), однако концентрация всех обнаруженных микроэлементов не превышает норм ПДК для питьевой воды.

Вода, контактирующая с кремнями, обогащается соединениями кальция, магния и кремния в более высоких концентрациях, чем Fe, Zn, Cu, Mn (см. табл. 2, 3). В отличие от кальция и магния, растворимые соединения кремния в незначительном количестве экстрагируются не только из минерала, но и из стеклянной посуды. В течение 10 и 20 сут контакта дистиллированной воды со стеклянной посудой концентрация растворимого в воде кремния достигает соответственно 0,2 и 0,3 мг/дм³ (см. табл. 2).

После контакта с черным кремнем концентрация растворимого кремния в форме ортосиликата (в пересчете на SiO_2) в дистиллированной воде повышается до ~ 2 , концентрация ионов кальция – до 12 мг/дм³. Концентрация всех исследованных компонентов не претерпевает существенных изменений при увеличении продолжительности настаивания более 10 сут.

Отстоянная водопроводная вода содержит соединения кремния, кальция и магния, и после контакта с кремнем их концентрация незначительно возрастает (см. табл. 2).

Таблица 2. Концентрации SiO_2 , кальция и магния в воде, обработанной черным кремнем с размером частиц $0,5 < d < 3,0$ мм в течение 10 и 20 сут

| Вода | Концентрация, мг/дм ³ | | | | | |
|------------------------------|----------------------------------|------------------|------------------|----------------|------------------|------------------|
| | 10 сут | | | 20 сут | | |
| | SiO_2 | Ca^{2+} | Mg^{2+} | SiO_2 | Ca^{2+} | Mg^{2+} |
| Дистиллированная | 0,20 | 0 | 0 | 0,30 | 0 | 0 |
| То же (настоянная на кремне) | 1,95 | 12 | 0,9 | 2,15 | 12 | 1,2 |
| Водопроводная | 1,59 | 44 | 6,7 | 1,71 | 46 | 7,2 |
| То же (настоянная на кремне) | 1,77 | 56 | 7,2 | 2,05 | 58 | 7,6 |

Если в дистиллированной воде концентрация кремния достигает ~ 2 мг/дм³, то в водопроводной она повышается всего на $0,2 - 0,3$ мг/дм³. Поскольку при контакте с кремнем оптическая плотность водопроводной воды уменьшается (рис. 2), можно предположить, что экстрагируемые из минералов соединения кремния коагулируют окрашенные примеси, присутствующие в водопроводной воде.

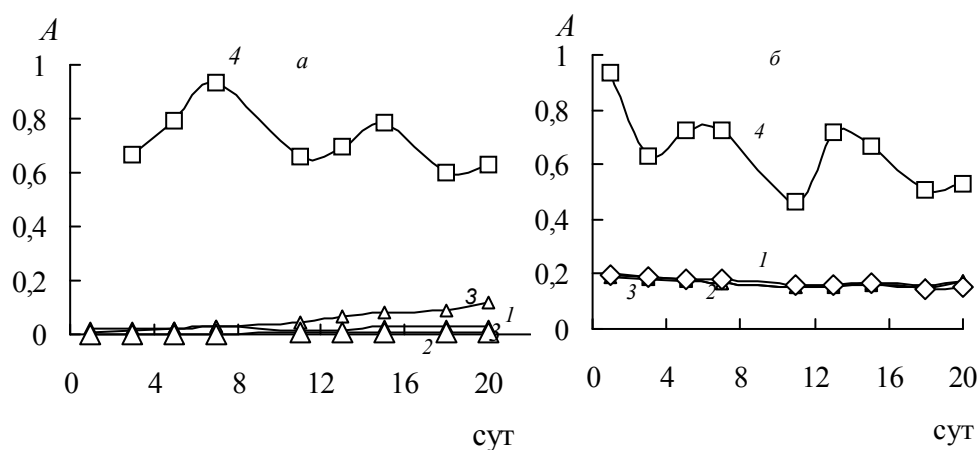


Рис. 2. Изменение оптической плотности (A) дистиллированной (a) и водопроводной (b) вод (1) и тех же вод после контакта с серым кремнем с размером частиц: $0,5 < d < 3,0$ (2); $0,25 < d < 0,5$ (3); $d < 0,25$ мм (4).

Так как дистиллированная вода практически свободна от примесей, придающих мутность и окраску, то ее оптическая плотность почти не изменяется в течение всего эксперимента (см. рис. 1, a , кривая 1). При кон-

такте с дисперсным минералом оптическая плотность дистиллированной воды отличается от нуля тем больше, чем мельче размер дисперсных частиц (кривые 2, 3). Высокодисперсная фракция ($d < 0,25$ мм) представляет собой микрогетерогенную суспензию, которая достаточно устойчива на протяжении всего срока испытаний (кривая 4). Флуктуации оптической плотности свидетельствуют о процессах самопроизвольной коагуляции и распада микроагрегатов в дисперсной системе. Аналогичная картина флуктуаций величины A наблюдается также в водопроводной воде (см. рис. 2, б, кривая 4).

Как показано в табл. 3, из высокодисперсной фракции серого минерала экстрагируются соединения кремния в значительно большем количестве, чем из фракций с меньшей дисперсностью (размер частиц $0,25 < d < 0,5$ и $0,5 < d < 3,0$ мм). Уменьшение среднего размера частиц ($d < 0,25$ мм) позволяет получить в настоянной дистиллированной воде концентрацию макропримесей (Ca^{2+} , Mg^{2+} и SiO_2) на уровне водопроводной воды. Этот прием может быть использован для корректировки минерального состава деионизированной воды.

Таблица 3. Показатели качества воды, обработанной серым кремнем в течение 20 сут

| Вода | Концентрация, мг/дм ³ | | |
|--|----------------------------------|------------------|------------------|
| | SiO ₂ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ |
| Дистиллированная, настоянная на кремне ($0,5 < d < 3,0$ мм) | 2,74 | 11 | 1,0 |
| То же ($0,25 < d < 0,5$ мм) | 4,82 | 20 | 6,2 |
| То же ($d < 0,25$ мм) | 8,15 | 41 | 9,1 |
| Водопроводная, настоянная на кремне ($d > 0,5$ мм) | 1,96 | 38 | 8,4 |
| То же ($0,25 < d < 0,5$ мм) | 4,56 | 45 | 9,6 |
| То же ($d < 0,25$ мм) | 7,35 | 62 | 16,8 |

Кинетические зависимости содержания растворимого кремния в форме ортосиликата (в пересчете на SiO₂) в дистиллированной воде от продолжительности контакта воды с черным и серым кремнями разных дисперсных фракций, прозрачным кварцем и речным кварцевым песком показаны на рис. 3.

Для высокодисперсной фракции серого кремня после достижения максимума (7,2 мг/дм³) характерно снижение концентрации растворимого SiO₂. Это связано, по-видимому, с полимеризацией экстрагированной ортокремниевой кислоты и последующей коагуляцией с переходом в малорастворимые формы в виде поликремниевых кислот.

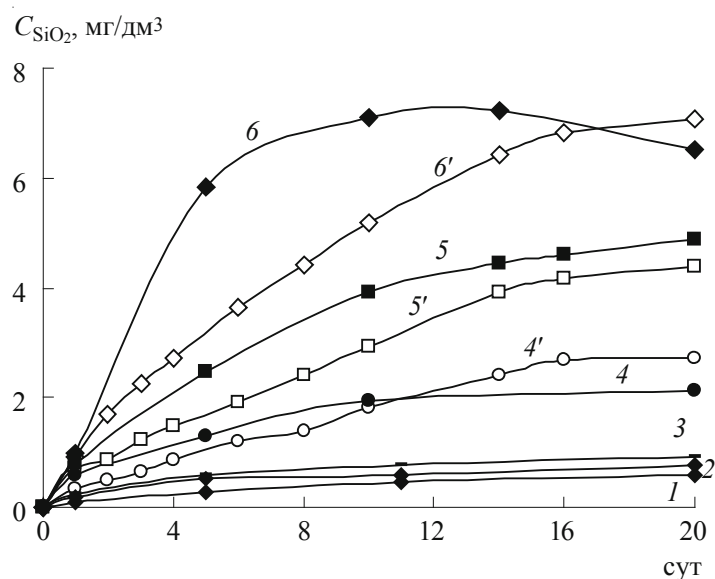


Рис. 3. Зависимость концентрации кремния в дистиллированной воде от продолжительности контакта с прозрачным кварцем с размерами частиц $0,5 < d < 1,2$ (1) и $d < 0,25$ мм (2), кварцевым песком – $0,5 < d < 1,2$ (3), а также с серым (4–6) и черным (4'–6') кремнями – $0,5 < d < 3$ (4, 4'), $0,25 < d < 0,5$ (5, 5') и $d < 0,25$ мм (6, 6').

Для фракций кремней обоих типов с размером частиц $0,5 < d < 3,0$ мм концентрация растворимого кремнезема при экстрагировании его в течение 20 сут не превышает 1–3 мг/дм³ (рис. 3). Растворимость кристаллического прозрачного кварца не превышает 1 мг/дм³ и мало зависит от размера дисперсных частиц. Это хорошо согласуется с литературными данными [10] о растворимости в воде кристаллического кварца, которая составляет не более 0,001 %, что соответствует ≤ 10 мг/кг, в то время как аморфные модификации кремнезема хорошо растворимы в воде.

Несмотря на то, что растворимость кристаллического кварца не зависит от дисперсности минерала, скорость растворения черного и серого кремней, рассчитанная по линейному участку зависимости концентрации SiO₂ от продолжительности настаивания (рис. 3), зависит от природы кремния и степени его дисперсности (табл. 4).

Следует отметить, что различие скоростей растворения черного и серого кремней с повышением степени дисперсности возрастает (табл. 4). Это связано, по-видимому, с меньшей долей (~ на 10 %) аморфной фазы в сером кремне в сравнении с черным. Аморфная фаза в кремнеземах распределена между практически нерастворимым каркасом из мелких частичек кристаллического кварца.

Таблица 4. Кинетика извлечения (v) растворимого SiO_2 из минералов в течение первых пяти суток контакта с водой при массовом соотношении минерал : вода (1:10)

| Номер кривой на рис. 2 | Минерал | d , мм | v , мг/(кг·сут) |
|------------------------|------------------|------------------|-------------------|
| 1 | Прозрачный кварц | $0,6 < d < 1,2$ | 1,2 |
| 2 | То же | $d < 0,25$ | 1,2 |
| 3 | Кварцевый песок | $0,6 < d < 1,2$ | 2,0 |
| 4 | Серый кремний | $0,5 < d < 3,0$ | 6,8 |
| 4 | Черный кремний | $0,5 < d < 3,0$ | 6,0 |
| 5 | Серый кремний | $0,25 < d < 0,5$ | 18,8 |
| 5' | Черный кремний | $0,25 < d < 0,5$ | 9,6 |
| 6 | Серый кремний | $d < 0,25$ | 50 |
| 6' | Черный кремний | $d < 0,25$ | 21,6 |

Как видно из рис. 4, растворимость черного и серого кремней существенно зависит от величины рН воды – в области низких и высоких значений рН она повышается по сравнению с нейтральной средой за счет образования ортосиликновой кислоты (при $\text{pH} \leq 4$) и силикатов (при $\text{pH} \geq 8$).

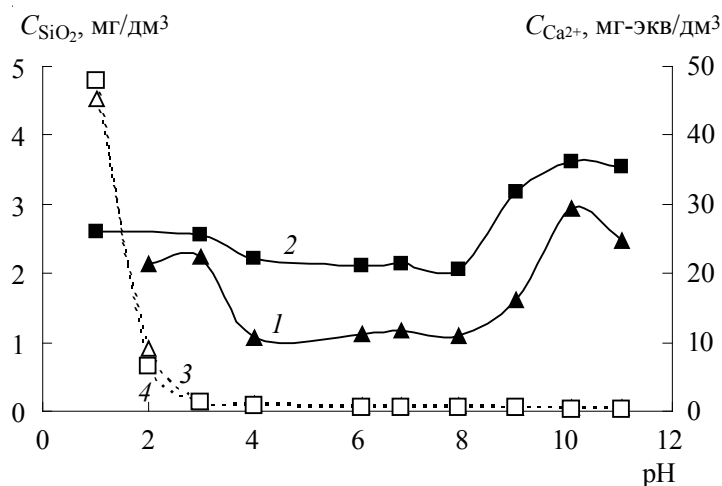


Рис. 4. Зависимость концентрации растворимого кремния в форме ортосиликата (в пересчете на SiO_2) от рН дистиллированной воды, контактирующей в течение 20 сут с черным (1,3) и серым (2,4) кремнями.

При $pH > 3$ наблюдается незначительное растворение кальцита, присутствующего в черном и сером кремнях. При этом концентрация иона кальция составляет < 1 мг-экв/дм³, и лишь при $pH \leq 2$ происходит практически полное растворение карбонатов кальция, присутствующих в минерале.

Выводы. Итак, рентгеноструктурное исследование образцов кремней – черного (Каменец-Подольское месторождение) и серого (Донецкий бассейн) показало, что они относятся к кварц-халцедоновому или кварцевому типу. Их фазовый состав отличается незначительно: в составе черного кремня находится ~50 % кварца, серого кремня – ~ 60 % кварца, остальное – рентгеноаморфная фаза и ~ 1 % кальцита.

При настаивании на кремнях вода обогащается ионами кальция, магния и соединениями кремния, а также ионами Fe, Zn, Cu, Mn в концентрациях намного ниже ПДК.

Резюме. Визначено склад і концентрації мікроелементів у водних екстрактах кременю Кам'янець-Подільського (чорний кремень) і Дніпровсько-Донецького регіонів (сірий кремень), а також досліджено фазовий склад мінералу. Показано, що досліджені типи кременів відносяться до кварц-халцедонового або кварцевого типу, мають близький фазовий склад і відрізняються по кількісному вмісту кристалічної й аморфної фаз.

*V.V. Goncharuk, R.D. Chebotareva, S.Yu. Bashtan,
V.Ya. Demchenko, V.Ya. Kaganov*

EFFECT OF FLINT ON MINERAL COMPOSITION OF WATER

Summary

The phase composition of the mineral flint Kamyanets-Podolsky (black flint) and the Dnieper-Donetsk region (gray flint), and the concentrations of trace elements in water extracts during prolonged contact with minerals. It is shown that the investigated types of chert are quartz-chalcedony or quartz type, have similar phase composition, and differ in the quantitative content of the crystalline and amorphous phases.

Список использованной литературы

- [1] Рухин Л.Б. Основы литологии. Учение об осадочных породах. – Л.: Недра, 1969. – 256 с.
- [2] Дэна Дж. Д., Дэна Э.С., Фрондель К. Система минералогии: В 3 т. – М.: Мир, 1966. – Т. 3. – 430 с.
- [3] Добровольский В.В. Основы биогеохимии. – М.: Высш. шк., 1998. – 413 с.

- [4] *Кремнистые породы СССР* / Под ред. У.Г. Дистанова.– Казань: Тат. книж. изд-во, 1976. – 412 с.
- [5] *Палеогеографічна карта* / Сб. НАН України. – Киев: Ін-т. геол. наук. – С. 50.
- [6] *Позняк С.Б., Чепрасов М.Н., Першукевич А.Б.* Кремневый сорбент. – Гродно, 2002. – 120 с.
- [7] *Либау Ф.* Структурная химия силикатов: Пер. с англ. – М.: Мир, 1988. – 410 с.
- [8] *Олодовский П.П., Белко Н.Т., Поздняков В.К., Истомин Ю.П., Карпель О.В.* // Природ. ресурсы. – 2001. – №2. – С.118 – 121.
- [9] *Унифицированные методы анализа вод* / Под ред. Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1973. – 376 с.
- [10] *Айлер Р.К.* Химия кремнезема: В 2 т. – М.: Мир, 1982. – Т.1. – 562 с.