

## 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 ( $\text{SiO}_2$ ) 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  $\text{SiO}_2$  (94 – 97 %), содержатся оксиды элементов:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (~ 1 %),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0,2 – 0,6 %),  $\text{CaO}$  (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  $500 \text{ см}^3$ , заливали  $250 \text{ см}^3$  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  $3600 \text{ имп/с}$ , что соответствует содержанию в них кристаллического кварца –  $50$  и  $60 \%$ . Учитывая незначительное содержание примесей некремниевой природы, на долю рентгеноаморфной фазы приходится соответственно  $\sim 50$  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.

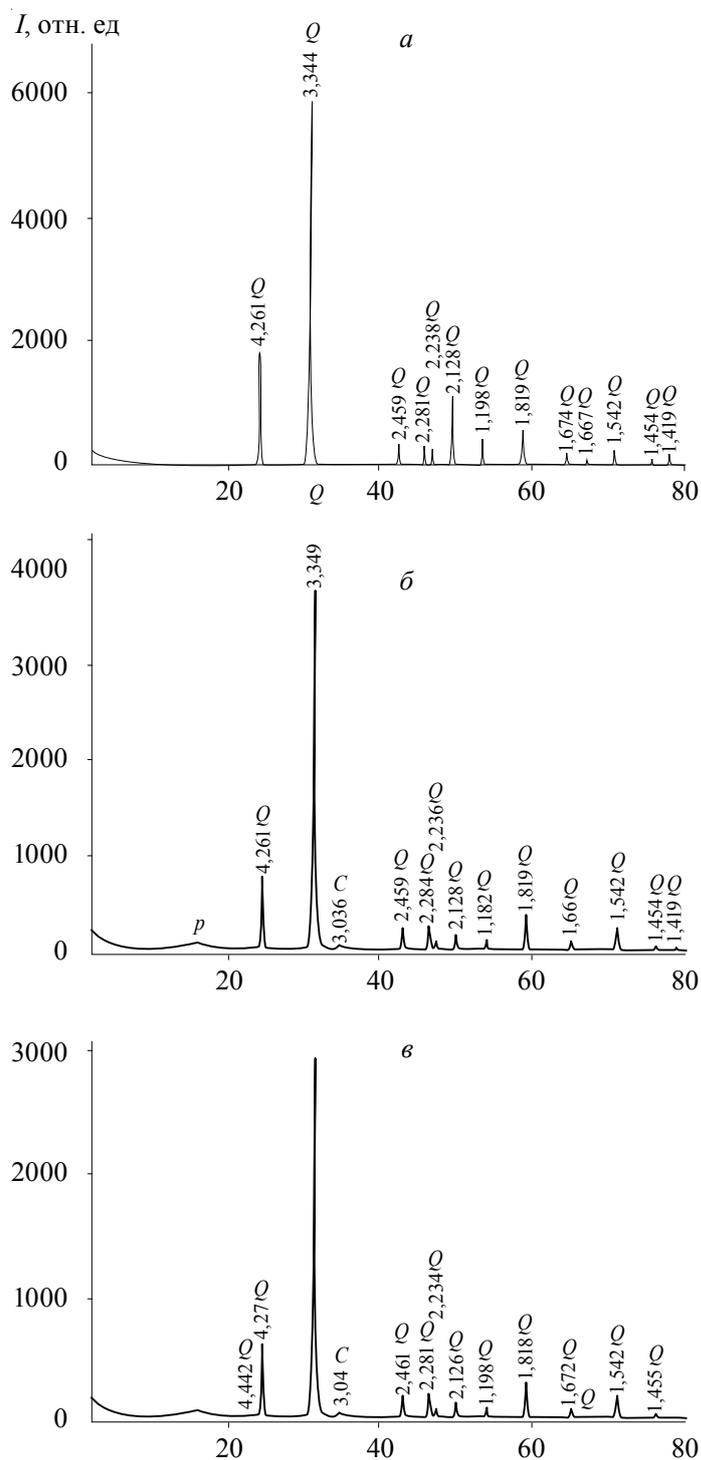


Рис. 1. Рентгенограммы фазового состава естественного прозрачного кварца (а), черного (б) и серого кремней (в). Обозначения пиков интенсивностей: Q – кварц; С – кальцит (следы); P – рентгеноаморфная фаза.

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 <sup>3</sup>					
		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/дм<sup>3</sup> (см. табл. 2).

После контакта с черным кремнем концентрация растворимого кремния в форме ортосиликата (в пересчете на  $SiO_2$ ) в дистиллированной воде повышается до  $\sim 2$ , концентрация ионов кальция – до 12 мг/дм<sup>3</sup>. 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  $\text{SiO}_2$ , 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 <sup>3</sup>					
	10 сут			20 сут		
	$\text{SiO}_2$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{SiO}_2$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$
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  $\sim 2$  мг/дм<sup>3</sup>, то в водопроводной она повышается всего на  $0,2 - 0,3$  мг/дм<sup>3</sup>. 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.

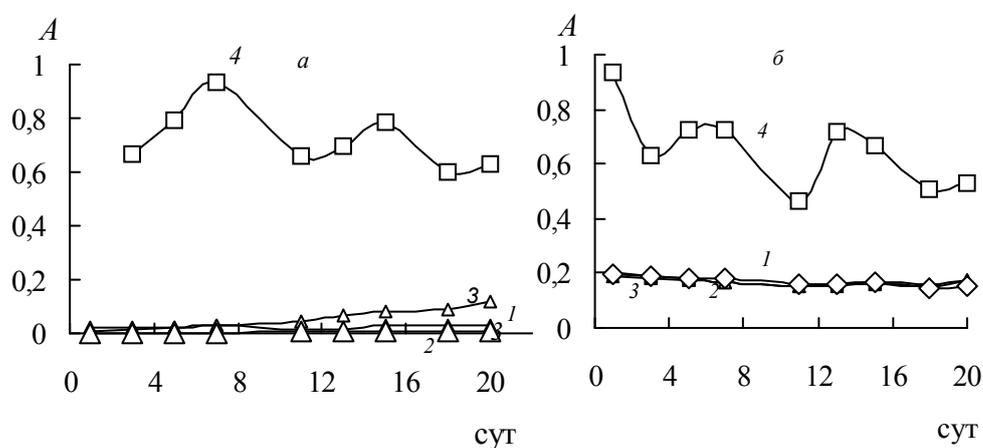


Рис. 2. Изменение оптической плотности ( $A$ ) дистиллированной ( $a$ ) и водопроводной ( $b$ ) вод (1) и тех же вод после контакта с серым кремнем с размером частиц:  $0,5 < d < 3,0$  (2);  $0,25 < d < 0,5$  (3);  $d < 0,25$  мм (4).

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 ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{SiO}_2$ ) 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 <sup>3</sup>		
	SiO <sub>2</sub>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
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 SiO<sub>2</sub>) 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/дм<sup>3</sup>) характерно снижение концентрации растворимого SiO<sub>2</sub>. Это связано, по-видимому, с полимеризацией экстрагированной ортокремниевой кислоты и последующей коагуляцией с переходом в малорастворимые формы в виде поликремниевых кислот.

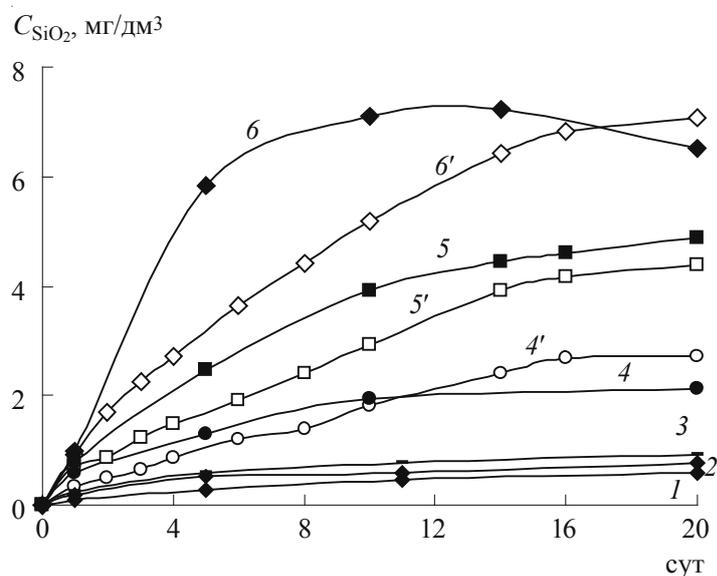


Рис. 3. Зависимость концентрации кремния в дистиллированной воде от продолжительности контакта с прозрачным кварцем с размерами частиц  $0,5 < d < 1,2$  (1) и  $d < 0,25$  мм (2), кварцевым песком –  $0,5 < d < 1,2$  (3), а также с серым (4–6) и черным (4'–6') кремнями –  $0,5 < d < 3$  (4, 4'),  $0,25 < d < 0,5$  (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/дм<sup>3</sup> (рис. 3). Растворимость кристаллического прозрачного кварца не превышает 1 мг/дм<sup>3</sup> 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  $\leq 10$  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 SiO<sub>2</sub> от продолжительности настаивания (рис. 3), зависит от природы кремня 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  $\text{SiO}_2$  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 кремень	$0,5 < d < 3,0$	6,8
4	Черный кремень	$0,5 < d < 3,0$	6,0
5	Серый кремень	$0,25 < d < 0,5$	18,8
5'	Черный кремень	$0,25 < d < 0,5$	9,6
6	Серый кремень	$d < 0,25$	50
6'	Черный кремень	$d < 0,25$	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  $\text{pH} \geq 8$ ).

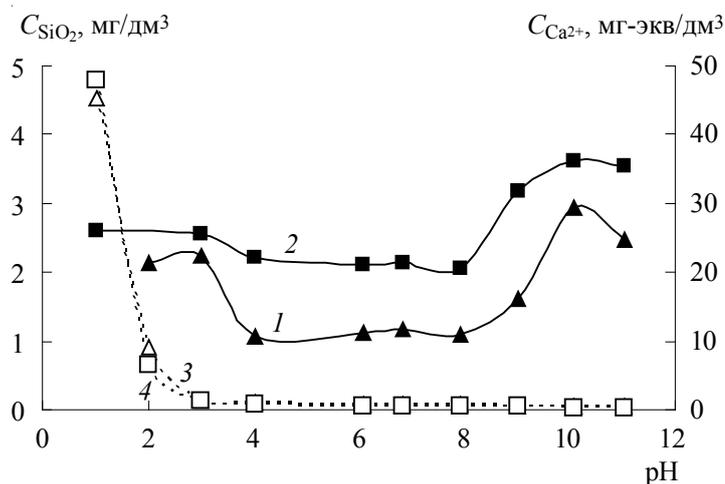


Рис. 4. Зависимость концентрации растворимого кремния в форме ортосиликата (в пересчете на  $\text{SiO}_2$ ) от рН дистиллированной воды, контактирующей в течение 20 сут с черным (1,3) и серым (2,4) кремнями.

При  $pH > 3$  наблюдается незначительное растворение кальцита, присутствующего в черном и сером кремнях. При этом концентрация иона кальция составляет  $< 1$  мг-экв/дм<sup>3</sup>, 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.