Вестник Томского государственного университета. Химия. 2022. № 26. С. 17–31
Tomsk State University Journal of Chemistry, 2022, 26, 17–31

Научная статья
УДК 541.128+541.14+546.261:620.193
doi: 10.17223/24135542/26/2

Исследование природных минералов в качестве сорбентов для подготовки питьевой воды

Елена Васильевна Петрова[1], Анастасия Валерьевна Обухова[2], Ростислав Константинович Гукович[3], Владимир Ильич Отмахов[4], Денис Евгеньевич Бабенков[5]

[1, 2, 3, 4, 5] *Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия*
[1] *elena1207@sibmail.com*
[2] *obukhovaa20101995@gmail.com*
[3] *gukovichrostislav@gmail.com*
[4] *otmahov2004@mail.ru*
[5] *denis_babenkov@list.ru*

Аннотация. Водопроводная вода, как правило, соответствует требованиям, предъявляемым к ее качеству. Однако вода, проходящая по трубопроводам, подвергается обработке хлорсодержащими веществами, она может быть жесткой, в обеззараженной воде выявляется повышенное содержание тяжелых металлов (Zn, Ni, Pb и т.д.). Поэтому многие покупают для питья воду, прошедшую многоступенчатую очистку. Однако дистиллированная, фильтрованная вода не менее опасна для организма, поскольку из нее удалены полезные микроэлементы.

Одним из наиболее эффективных методов доочистки питьевой воды является сорбционный метод. В качестве сорбентов целесообразно использовать доступные, недорогие, способные к регенерации, легко утилизируемые природные минералы. Они способны не только очищать контактирующий с ними раствор от нежелательных примесей, но и насыщать его полезными макро- и микроэлементами. В данной работе проведена оценка возможности улучшения качества питьевой воды в результате контакта с природными минералами. Объект исследования – комплект для подготовки воды в бытовых условиях, произведенный Торговым домом «Природный целитель» (Москва), предоставленный «Первой частной клиникой» г. Томска, планирующей рекомендовать его к использованию пациентам с заболеваниями ЖКТ. В состав комплекта вошли минералы горный кварц, розовый песок, кремнезем, жадеит и шунгит.

В работе методами растровой электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, ИК-спектроскопии проведена идентификация минералов, установлен их химический состав. Не удалось идентифицировать в составе комплекта минерал шунгит, в ряде минералов отмечено повышенное содержание As, Ni, Cu, Cr. Методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии исследованы возможность минералов насыщать воду эссенциальными элементами (Si, Ca, Mg, Fe, Mn и др.), и их сорбционная способность по отношению к ионам тяжелых и токсичных металлов (Be, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb и Zn).

Ключевые слова: питьевая вода, сорбенты, сорбционная способность, химический состав минералов, десорбция

© Е.В. Петрова, А.В. Обухова, Р.К. Гукович и др., 2022

Для цитирования: Петрова Е.В., Обухова А.В., Гукович Р.К., Отмахов В.И., Бабенков Д.Е. Исследование природных минералов в качестве сорбентов для подготовки питьевой воды // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2022. № 26. С. 17–31. doi: 10.17223/24135542/26/2

Original article
doi: 10.17223/24135542/26/2

Study of natural minerals as sorbents for drinking water treatment

Elena V. Petrova[1], Anastasia V. Obukhova[2], Rostislav K. Gukovich[3], Vladimir I. Otmakhov[4], Denis E. Babenkov[5]

[1, 2, 3, 4, 5] National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia
[1] elena1207@sibmail.com
[2] obukhovaa20101995@gmail.com
[3] gukovichrostislav@gmail.com
[4] otmahov2004@mail.ru
[5] denis_babenkov@list.ru

Abstract. Tap water usually meets the requirements for its quality. However, the water passing through pipelines is treated with chlorine-containing substances. It can be hard and contents of increased level of heavy metals (Zn, Ni, Pb, etc.). Therefore, many people buy drinking water that has undergone multi-stage purification. However, distilled, filtered water is no less dangerous for the body, since beneficial trace elements have been removed from it. One of the most effective methods for post-treatment of drinking water is the sorption method. It is expedient to use natural sorbents due to its availability, inexpensiveness, regeneration capability and utilizationeasiness. They are not only able to purify the solution they contact with from undesirable elements, but alsothey saturate it with useful macro- and microelements. In this study, an assessment was made of the possibility of improving the quality of drinking water as a result of contact with natural minerals. The object of the study is a kit for water treatment at home, produced by the "Natural Healer" Trading Company (Moscow), provided by "The first private clinic" in Tomsk, which plans to recommend it for use by patients with gastrointestinal diseases. The set includes minerals: mountain quartz, pink sand, silica, jadeite and shungite.

In the study, using the methods of scanning electron microscopy, X-ray diffraction analysis, atomic emission spectroscopy with inductively coupled plasma, and IR spectroscopy, minerals were identified and their chemical composition was established. It was not possible to identify the mineral shungite as akit component. In a number of minerals an increased content of As, Ni, Cu, Cr was noted. The ability of minerals to saturate water with essential elements (Si, Ca, Mg, Fe, Mn, etc.) and their sorption capacity with respect to ions of heavy and toxic metals (Be, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn) was studied by the method of arc atomic emission spectroscopy.

Keywords: drinking water, water treatment, sorption capacity, chemical composition of minerals, desorption

For citation: Petrova, E.V., Obukhova, A.V., Gukovich, R.K., Otmakhov, V.I., Babenkov, D.E. Study of natural minerals as sorbents for drinking water treatment //

Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry, 2021, 26, 17–31. doi: 10.17223/24135542/26/2

Введение

Проблема очистки воды от загрязняющих ее веществ является одной из главных проблем современности. Несмотря на то, что многие предприятия используют качественные системы фильтрации и переходят на замкнутый цикл производства, проблема доочистки вод по-прежнему остается актуальной. Особенно сложная задача – очистка воды от солей тяжелых и токсичных металлов. Одним из перспективных методов доочистки вод от ионов металлов является сорбционный метод, тем более когда речь идет о больших объемах воды с низкой концентрацией поллютантов. Эффективность очистки сорбционными методами может достигать 80–90% и зависит от химической природы сорбентов, величины адсорбционной поверхности, ее доступности, а также от химического строения адсорбата и формы его нахождения в растворе. Одним из важных условий применения сорбента в процессе очистки воды является его доступность, низкая стоимость и возможность регенерации [1]. Этим требованиям удовлетворяют различные природные минералы, способные в той или иной степени адсорбировать на своей поверхности заряженные частицы.

Производители предлагают различные комплекты минералов, один из которых был предоставлен «Первой частной клиникой» г. Томска, планирующей рекомендовать его к использованию пациентам с заболеваниями ЖКТ для доочистки воды в бытовых условиях. В составе комплекта заявлены горный кварц, розовый песок, кремнезем, жадеит и шунгит. В табл. 1 приведены литературные данные о химическом составе и структуре минералов. Основой всех образцов является преимущественно диоксид кремния, за исключением шунгита. Последний представляет собой углеродную матрицу из фуллеренов состава C_{60} и графита, но может содержать некоторые количества силикатной составляющей и неорганических веществ различного состава.

Таблица 1

Химический состав и структура исследуемых минералов [2–6]

№	Минерал	Химический состав	Структура
1	Горный кварц	SiO_2 (Al, K, Fe, Na, Mg, Mn)	Тетраэдрическая
2	Розовый песок (аргиллит)	SiO_2, $Al_2O_3 \cdot H_2O$ (Ca, Fe, K, Na, Mg, Ti)	Аморфная
3	Кремень	SiO_2 (Fe и Mn)	Аморфная
4	Жадеит	SiO_2, $Al_2O_3 \cdot Na_2O$ – $NaAl_2SiO_6$ (Ca, Fe, Mg, Ni)	Ионные цепочки, метельчатая или тонкозернистая структуры
5	Шунгит	C_{60} с включениями графита (Fe, Mg, Al, Si)	Аллотропная форма углерода

Таким образом, целью настоящей работы явилась оценка возможности улучшения качества питьевой воды в результате контакта с различными

природными минералами. Для этого необходимо было установить химический, минеральный и функциональный составы минералов, исследовать их сорбционную способность по отношению к ионам тяжелых и токсичных металлов и возможность десорбции основных элементов в контактирующий с ними раствор.

Материалы и методы исследования

Для идентификации природных минералов были использованы рентгеноструктурный анализ (РСА), растровая электронная микроскопия (РЭМ), ИК-спектроскопия и атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Работа выполнена с использованием оборудования Томского регионального центра коллективного пользования Томского государственного университета.

Рентгеноструктурный анализ исследуемых минералов проводили на дифрактометре рентгеновском монокристальном PANAlyticalX'Pert PRO MRD (Нидерланды). Расшифровку полученных дифрактограмм проводили с использованием рентгенографических таблиц для определения минералов [7, 8].

Исследование морфологии поверхности минералов, их локального элементного состава проводили на сканирующем электронном микроскопе с термоэмиссионным вольфрамовым катодом СЭМ TESCAN VEGAIILMU (Чехия) с приставками для энергодисперсионного Oxford INCA Energy 350 (Великобритания) и рентгеновского волнодисперсинного Oxford INCA Wave 500 (Великобритания) микроанализа, что позволило более детально изучить химический состав минералов.

Для уточнения химического состава минералов был применен метод атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. На установке Thermo Fischer Scientific iCAP 7400 DUO (США) проводили количественный анализ растворов, полученных разложением образцов минералов смесью кислот ($HF + HNO_3$) в микроволновой печи с последующим разбавлением.

Функциональный состав поверхности минералов исследовали методом ИК-спектроскопии на установке Jasco FT/IR 6600 (США).

Количественное определение металлов в растворах, контактирующих с минералами, проводили методом ДАЭС с использованием спектроаналитического комплекса «Гранд», включающего многоканальный анализатор эмиссионных спектров (МАЭС), полихроматор «Роуланд» и генератор «Везувий-3» (НПО «Оптоэлектроника», Россия) [9, 10]. Рабочий спектральный диапазон 160–1 100 нм, пределы спектрального разрешения 0,005–0,3 нм, диапазон определения массовой концентрации элементов состава веществ и материалов 10^{-7}–100%, предел допустимого значения среднеквадратического отклонения результатов определения массовой концентрации элементов состава веществ и материалов – не более 10 мас. %

Изучение сорбционных свойств исследуемых минералов проводили методом «введено–найдено». Данный метод предполагает использование

модельного раствора (МР), содержащего $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ мас. % каждого контролируемого элемента, который готовили разбавлением бидистиллированной водой стандартных многоэлементных растворов ГСО 7272–96 [11] и ГСО 7325–96 [12]. Для изучения сорбционной способности минералов 10,0 см^3 МР упаривали досуха, сухой остаток растворяли в 25 см^3 контактирующего раствора с определенной кислотностью при нагревании, который содержал $4{,}0 \cdot 10^{-4}$ мас. % каждого элемента. Аликвоту раствора объемом 2 см^3 до или после контакта с минералами упаривали под ИК-лампой на графитовом коллекторе массой 0,05 г. Навески проб, холостого опыта и стандартных образцов (СО) состава графитового коллектора микропримесей СОГ-37 (ГСО 8487–2003) [13] массой 0,015 г испаряли из канала анодного электрода (глубина, диаметр кратера – 0,004, 0,0045 м). Катодом служил электрод, заточенный на конус (в работе использовали графитовые электроды для спектрального анализа ОСЧ-7-4). Перед регистрацией спектров в электроды вносили микродозатором по 20 мкл полуспиртового раствора NaCl такой концентрации, чтобы в пробах и стандартных образцах содержание натрия составляло 3 мас. % Условия регистрации спектров: постоянный ток 13 А; расстояние между электродами – 0,003 м; ширина щели – $3{,}0 \cdot 10^{-5}$ м; диафрагма – 0,005 м; накоплений − 160; длительность накоплений − 125 мс; полная экспозиция – 20 с.

Результаты и обсуждение

Идентификация исследуемых природных минералов

Для идентификации минералов определен их минералогический состав методом РСА. На рис. 1 приведена дифрактограмма жадеита, а в табл. 2 – ее расшифровка. Аналогичные дифрактограммы получены и обработаны для горного кварца, розового песка, кремнезема и шунгита.

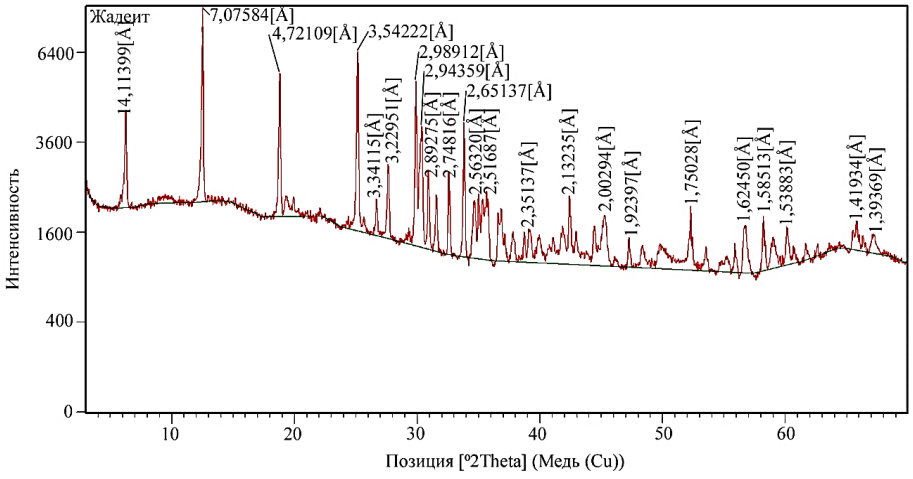


Рис. 1. Дифрактограмма минерала жадеит

Таблица 2

Расшифровка дифрактограммы жадеита

Положение рефлексов, Å		Вероятная фаза
Экспериментальное	Справочные данные	
3,341	3,35	β-кварц
1,818	1,82	
1,540	1,54	
4,721	4,73	$3MgO{\cdot}4SiO_2{\cdot}H_2O$ (тальк)
2,651	2,63	
2,989	2,98	
2,351	2,34	
2,132	2,12	
1,750	1,73	

В табл. 3 приведены обобщенные данные РСА минералов, из которых следует, что все они являются силикатными минералами в форме β-кварца. Первые три минерала идентичны заявленным производителем. Жадеит идентифицирован как Жадеит сорта «Утилити», относящийся к классу хромеланитов. А последний минерал не является шунгитом, так как не были обнаружены пики, присущие фуллеренам (позиции 10,2; 17,5; 21,3).

Таблица 3

Фазы исследуемых минералов, идентифицированные методом РСА

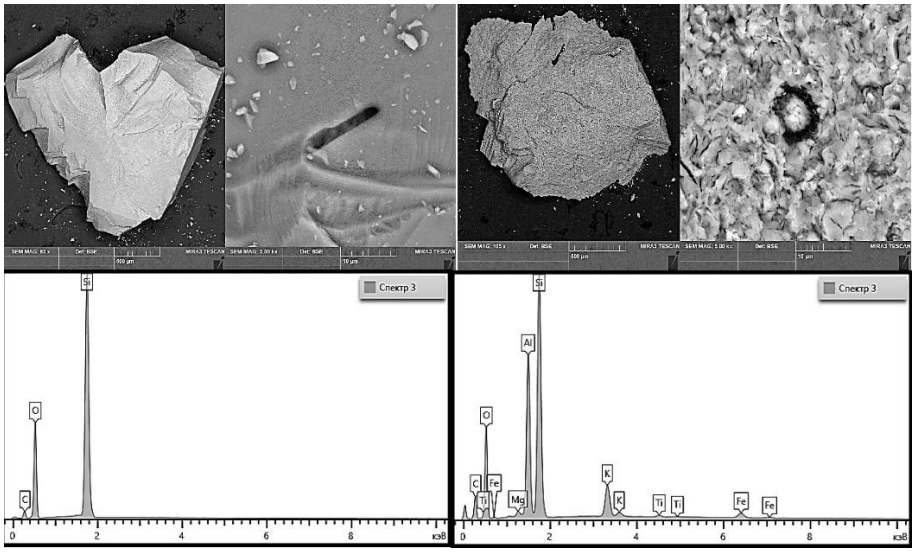
Минерал	Идентифицированные кристаллические фазы
Горный кварц	β-кварц (SiO_2)
Розовый песок	β-кварц (SiO_2) и гидраргиллит ($Al_2O_3{\cdot}3H_2O$)
Кремнезем	β-кварц (SiO_2)
Жадеит	β-кварц (SiO_2) и тальк ($3MgO{\cdot}4SiO_2{\cdot}H_2O$)
Шунгит	β-кварц (SiO_2)

Метод РЭМ позволил исследовать микроструктуру минералов и более детально установить соотношения компонентов на их поверхности. На рис. 2 приведены карты рельефа и РЭМ-спектры поверхности минералов горный кварц и розовый песок.

На картах рельефа образцов видно, что горный кварц имеет менее развитую поверхность, чем розовый песок, вследствие чего последний должен иметь бóльшую сорбционную способность. Аналогичные карты рельефа и РЭМ-спектры были получены для кремнезема, жадеита и шунгита. В табл. 4 приведены результаты определения состава поверхности минералов, полученные усреднением РЭМ-спектров по трем точкам.

Исходя из соотношения компонентов, сравнивая РЭМ-спектры исследуемых минералов с аналогичными спектрами, входящими в базу данных, установлено, что первые четыре минерала, входящие в состав комплекта для очистки вод, идентичны заявленным в инструкции. Исключение составляет шунгит, состоящий в основном из SiO_2, хотя согласно литературным данным он должен содержать порядка 36% SiO_2, 25% углерода (преимущественно фуллеренов состава C_{60}), остальная часть минерала представлена

4% Al_2O_3 и 2% H_2O [14]. Таким образом, минерал шунгит из дальнейших исследований был исключен как не идентифицированный в составе комплекта.



Горный кварц Розовый песок

Рис. 2. Карты рельефа при 100, 5 000-кратном увеличении и РЭМ-спектры поверхности минералов

Таблица 4

Элементный состав поверхности минералов, полученный методом РЭМ (*n* = 3)

Минерал	SiO_2	Al_2O_3	As_2O_3 / Cr_2O_3	BaO	CaO	K_2O / Na_2O	MgO	FeO	V_2O_5
Горный кварц	100	–	– / –	–	–	– / –	–	–	–
Розовый песок	77	17	– / –	–	–	3 / 0,2	1	1	–
Кремнезем	54	15	0,5 / –	0,5	–	3 / –	2	25	0,1
Жадеит	39	21	– / 0,5	–	38	– / –	–	1,5	–
Шунгит	100	–	– / –	–	–	– / –	–	–	–

Знание микроэлементного состава минералов чрезвычайно важно, поскольку при их контакте с водой могут происходить не только процессы сорбции растворенных ионов металлов, но и процессы десорбции элементов, входящих в состав минералов. Поскольку чувствительность РЭМ-анализа недостаточна, количественное определение микроэлементов в оставшихся четырех минералах проводили методом ИСП-АЭС анализа растворов, полученных микроволновым разложением образцов в смеси кислот (HNO_3 + HF) и последующего их разбавления (табл. 5).

Таблица 5

Содержание микроэлементов в минералах, ppm

Элемент	Горный кварц	Розовый песок	Кремнезем	Жадеит
As	0,57 ± 0,17	5,5 ± 1,5	52 ± 12	2,2 ± 0,6
Cr	0,25 ± 0,07	67 ± 16	42 ± 10	2 600 ± 500
Cu	0,74 ± 0,20	26 ± 7	65 ± 13	52 ± 12
Mn	1,4 ± 0,4	270 ± 50	40 ± 8	500 ± 94
Ni	0,53 ± 0,16	24 ± 6	180 ± 35	340 ± 80
Ti	10 ± 3	5 700 ± 350	1 300 ± 250	660 ± 110

Из микроэлементов тревогу вызывает наличие Ni и Cr в минерале жадеит, а также Ni и особенно As в минерале кремнезем. Эти минералы могут стать источниками загрязнения воды.

Исследование процесса десорбции примесей минералами

Образцы исследуемых минералов массой (5,00 ± 0,05) г помещали во фторопластовые стаканы, заливали их 25 см^3 бидистиллированной воды. В соответствии с инструкцией по применению исследуемого комплекта рекомендовано соотношение минералов к воде 1:10. Выбранное в работе соотношение 1:5 обусловлено ожиданием незначительной способности природных (предварительно не модифицированных) сорбентов к сорбции или десорбции. Контакт минералов с раствором осуществляли в статическом режиме в течение трех дней (в соответствии с инструкцией), после чего отбирали аликвоты равновесных растворов над каждым из сорбентов объемом 2 см^3 и упаривали под ИК-лампой на 0,05 г графитового порошка. Полученные концентраты исследуемых растворов подвергали гомогенизации в течение 15 мин. Параллельно проводили холостой опыт, включающий все указанные выше процедуры за исключением внесения в раствор сорбента. Навески подготовленных таким образом исследуемых и холостых проб массой 0,015 г (не менее трех параллельных) помещали в кратеры графитовых электродов и анализировали методом дуговой АЭС. Содержания элементов в H_2O после контакта с минералами (табл. 6) рассчитывали по формуле

$$c(M) = \frac{\left(c_{\text{в пробе}} - c_{\text{хол}}\right) \cdot 0,05}{2}, \%.$$

Таблица 6

Концентрация элементов в равновесном растворе, обусловленная их десорбцией из минералов при контакте с водой (pH 6,5–7,0), %

Элемент	Минерал			
	Горный кварц	Розовый песок	Кремнезем	Жадеит
Al	$(2,4 \pm 0,5)\cdot10^{-5}$	$(3,6 \pm 0,9)\cdot10^{-5}$	$(9 \pm 2)\cdot10^{-4}$	$(2,1 \pm 0,5)\cdot10^{-5}$
As	$< 2,5\cdot10^{-6}$	$< 2,5\cdot10^{-6}$	$3,3\cdot10^{-6}$	$< 2,5\cdot10^{-6}$
Ca	$(8 \pm 2)\cdot10^{-4}$	$(9 \pm 3)\cdot10^{-5}$	$(2,0 \pm 0,4)\cdot10^{-4}$	$(1,0 \pm 0,2\cdot10^{-3}$
Fe	$(4,3 \pm 1,0)\cdot10^{-5}$	$(5,3 \pm 1,2)\cdot10^{-5}$	$(5,1 \pm 1,3)\cdot10^{-3}$	$(9 \pm 3)\cdot10^{-4}$
Mg	$(3,0 \pm 0,7)\cdot10^{-6}$	$(1,2 \pm 0,3)\cdot10^{-4}$	$(5,1 \pm 1,5)\cdot10^{-3}$	$(9 \pm 2)\cdot10^{-5}$
Mn	$(2,0 \pm 0,4)\cdot10^{-7}$	$(2,6 \pm 0,6)\cdot10^{-6}$	$(5,6 \pm 1,5)\cdot10^{-6}$	$(1,3 \pm 0,3)\cdot10^{-5}$
Si	$(3,0 \pm 0,6)\cdot10^{-4}$	$(2,5 \pm 0,5)\cdot10^{-3}$	$(7,0 \pm 1,9)\cdot10^{-4}$	$(3,0 \pm 0,3)\cdot10^{-3}$
Ti	$(9 \pm 3)\cdot10^{-7}$	$(1,4 \pm 0,4)\cdot10^{-6}$	$(8 \pm 3)\cdot10^{-6}$	$(4,3 \pm 1,2)\cdot10^{-7}$

Как следует из данных табл. 6, минералы в разной степени десорбируют Si, Ca, Mg, Fe, Mn, Al, Ti, насыщая воду при совместном присутствии целым комплексом эссенциальных элементов. При этом в контактном растворе с кремнеземом обнаружены следы As, но при pH 7 его содержание не превышает ПДК (0,05 мг/дм^3, или $5 \cdot 10^{-6}$ %)для воды централизованных систем питьевого водоснабжения [15]. Однако с повышением кислотности содержание As в контактирующем растворе увеличиваетсяи начинает превышать уровень ПДК уже при pH 4,6.

Исследование сорбционной способности минералов

Исследование проводили методом «введено–найдено». Для этого аликвоты модельного раствора объемом 10 см^3 помещали в 5 фторопластовых стаканов и упаривали досуха под ИК-лампой. Сухие остатки растворяли при нагревании в 25 см^3 бидистиллированной воды. Первый раствор, который соответствовал опыту «введено», не подвергали контакту с минералами. В другие четыре раствора (опыты «найдено») вносили по 5 г исследуемых минералов. Контакт минералов с раствором осуществляли в статическом режиме в течение трех суток. После этого аликвоты всех равновесных растворов объемом 2 см^3 упаривали под ИК-лампой на 0,05 г графитового порошка. Полученные концентраты анализировали методом дуговой АЭС. Содержание элементов в растворе до и после контакта с минералами рассчитывали по формуле

$$c(M) = \frac{c_{\text{пр}} \cdot 0{,}05}{2}, \%,$$

а степень поглощения элементов минералами (X, %) – по формуле

$$X = \frac{\left(c_{\text{введено}} - c_{\text{найдено}}\right)}{c_{\text{введено}}} \cdot 100, \%.$$

Результаты определения степени поглощения Be, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn исследуемыми минералами в нейтральной среде (pH 6,5–7,0) приведены на рис. 3 в виде диаграммы их сорбционной способности по отношению к контролируемым элементам.

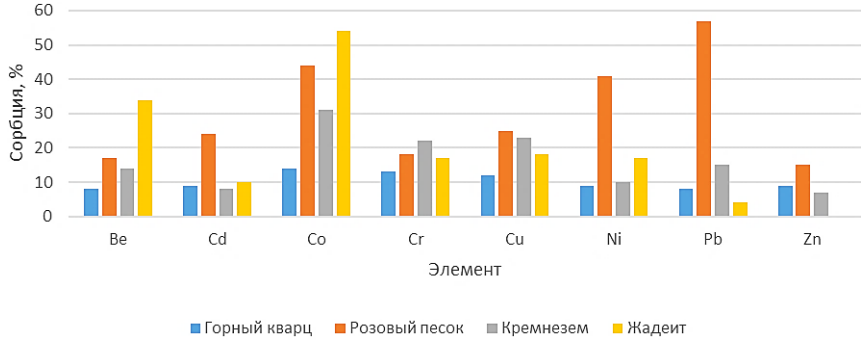


Рис. 3. Сорбция Be, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb и Zn минералами в нейтральной среде, %

Как следует из диаграммы (см. рис. 3), наибольшую сорбционную способность в нейтральной среде проявляет розовый песок, что может быть обусловлено большой величиной удельной поверхности. За ним следуют жадеит и кремнезем. Самая низкая сорбционная способность у горного кварца, который меньше всего десорбирует элементов в раствор и мало сорбирует. В целом следует отметить существенную сорбцию Pb (20–50%), Co (30–50%), Ni (20–40%). Несколько меньше сорбируются Be (20–30%), Cd и Cu (20–25%). Сорбция Cr и Zn меньше 20%. Как видно, ни один из исследуемых элементов не сорбируется количественно (на 100%), что вполне ожидаемо, так как сорбенты не модифицированы.

Исходя из литературных данных [16–18], можно выделить несколько механизмов адсорбции элементов минералами:

1) адсорбция положительно заряженных ионов за счет наличия на поверхности нескомпенсированного отрицательного заряда, обусловленного образованием силоксановых связей (перенапряженные мостики) и замещением внутрикристаллографических сеток Si^{4+} на Al^{3+}, а Al^{3+} – на двухзарядные катионы металлов, чаще – Mg^{2+};

2) катионный обмен между положительно заряженными ионами в растворе и ионами водорода ОН-групп, связанных с атомами, расположенными на боковых гранях: чем ближе pH к 7, тем способность ОН-групп силикатных минералов к катионному обмену возрастает;

3) анионный обмен с ОН-группами, связанными с Al^{3+} и Mg^{2+},в кислой, нейтральной и слабощелочной средах.

Для выявления функциональных групп получены ИК-спектры поверхности минералов в диапазоне 3 100–700 $см^{-1}$. На рис. 4 приведен ИК-спектр минерала розовый песок, спектры других минералов идентичны.

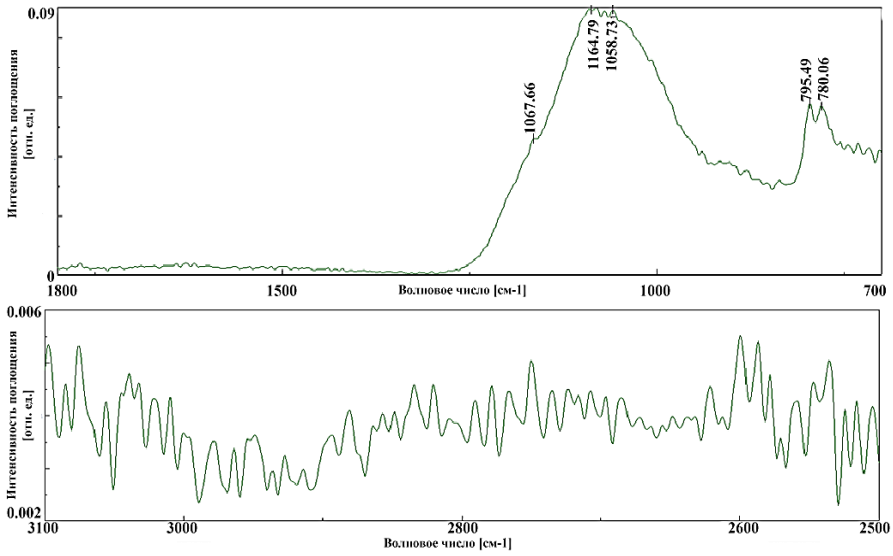


Рис. 4. ИК-спектр минерала розовый песок

Из литературных данных известно, что минералы могут содержать на своей поверхности ОН-группы. Однако в области 3 100–2 500 $см^{-1}$ полосы поглощения валентных и деформационных колебаний адсорбированной H_2O и ОН-групп отсутствуют. Это можно объяснить высокой степенью дегидратации образцов. В областях 1 200–900 и 790–750 $см^{-1}$ имеются полосы, принадлежащие валентным колебаниям связи Si–O и деформационным колебаниям связей O–Si–O соответственно, последние образуются при удалении воды с поверхности минералов с образованием перенапряженных мостиков.

Таким образом, исследуемые минералы, вероятнее всего, обладают сорбционными свойствами по отношению к катионам в результате адсорбции на участках минералов, имеющих нескомпенсированный отрицательный заряд, и в результате ионного обмена между положительно заряженными ионами в растворе и ионами водорода ОН-групп.

Если говорить о состоянии элементов в растворе при pH 7, то они могут присутствовать как в форме гидратированных катионов, так и в виде гидроксокомплексов различного состава (табл. 7).

Таблица 7

Мольные доли свободных катионов (α_0) и всех возможных гидроксокомплексов исследуемых элементов (α_1, α_2, α_3 и α_4) при pH 7

Элемент	Мольные доли различных форм элементов, %				
	α_0	α_1	α_2	α_3	α_4
Be	20	60	20	$1 \cdot 10^{-3}$	–
Cd	11	89	$5{,}4 \cdot 10^{-5}$	$2{,}6 \cdot 10^{-10}$	$2{,}7 \cdot 10^{-21}$
Co	99,8	$2{,}5 \cdot 10^{-2}$	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$	–	–
Cr	$1{,}3 \cdot 10^{-2}$	16,4	82,0	0,21	1,03
Cu	57,8	5,8	36,4	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$	$2{,}1 \cdot 10^{-12}$
Ni	99,1	0,9	$3{,}5 \cdot 10^{-4}$	$2{,}1 \cdot 10^{-8}$	–
Pb	23,2	76,6	$8{,}1 \cdot 10^{-3}$	$2{,}1 \cdot 10^{-6}$	–
Zn	83,3	16,7	0,12	$1{,}7 \cdot 10^{-5}$	$4{,}2 \cdot 10^{-9}$

Как следует из табл. 7, все элементы в нейтральном растворе преимущественно находятся в виде положительно заряженных частиц. Исключение составляют Cu и Be, которые частично образуют нейтральные молекулы $Cu(OH)_2$ и $Be(OH)_2$. В случае минерала розовый песок хорошо прослеживается уменьшение степени извлечения элементов с уменьшением заряда адсорбированных частиц: Co^{2+}– 44%, $CdOH^+$ – 24%, Be^{2+}, $BeOH^+$, $Be(OH)_2$ – 17%, Cu^{2+}, $Cu(OH)_2$ – 15%. Самая низкая степень извлечения у меди. Это может быть связано с тем, что 36% меди (см. табл. 7) находится в форме нейтральной молекулы. Полученные результаты свидетельствуют о преимущественном адсорбционном выделении заряженных частиц за счет наличия на поверхности минералов нескомпенсированного отрицательного заряда.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что комплексное применение природных минералов улучшает качество питьевой воды путем доочистки ее в бытовых условиях от тяжелых и токсичных металлов и насыщения эссенциально важными для жизнедеятельности живых организмов элементами.

Заключение

Методом РСА минералы в составе комплекта для подготовки воды в бытовых условиях идентифицированы как силикатные породы, состоящие из β-кварца. Минерал шунгит в составе комплекта не идентифицирован.

Методами РЭМ, ИСП-АЭС исследован химический состав минералов. Установлено повышенное содержание мышьяка в кремнеземе, а также Ni, Cu, Cr в некоторых минералах, что может явиться источником загрязнения воды.

Методом ИКС показано, что при высокой степени дегидратации (сушка выше 100°С) отсутствуют полосы поглощения, соответствующие валентным и деформационным колебаниям адсорбированной H_2O и ОН-группам, но обнаруживаются деформационные колебания связей О–Si–О, которые появляются в результате выделения воды с поверхности кремнезема.

Исследована возможность десорбции элементов минералами, которая возрастает при уменьшении pH. При этом возможно как насыщение воды эссенциальными элементами (Si, Ca, Mg, Fe, Mn, Al, Ti), так и загрязнение токсичными (As).

Методом «введено–найдено» исследована сорбционная способность минералов по отношению к ионам Be, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb и Zn при pH 7. Показано, что ни один из исследуемых элементов не сорбируется количественно. Степень извлечения определяется не только природой минерала, но и состоянием элементов в растворе.

Связав степень извлечения элементов с преобладающей формой их существования в растворе при pH 7 установлено, что в механизме извлечения примесей вероятны как адсорбция на участках нескомпенсированного отрицательного заряда, так и катионный обмен.

Список источников

1. Кроик А.А., Шрамко Н.Е., Белоус Н.В. Очистка сточных вод с применением природных сорбентов // Химия и технология воды. 1999. Т. 21, № 3. С. 310.
2. Пиментел Г., Спратли Р. Как квантовая механика объясняет химическую связь / пер. А.А. Дяткинной; под ред. М.Е. Дяткиной. М. : Мир, 1973. 265 с.
3. Куликов Б.Ф., Буканов В.В. Словарь камней-самоцветов. 2-е изд., перераб. и доп. Л. : Недра, 1988. 168 с.
4. Зайцев О.С. Задачи и вопросы по химии : учеб. пособие для вузов. М. : Химия, 1996. 171 с.
5. Жадеит // Геовикипедия. URL: hhtp:wiki.web.ru/wiki/Жадеит (дата обращения: 24.10.2021).
6. Волкова И.Б., Богданова М.В. Шунгиты Карелии // Советская геология. 1985. № 10. С. 90–100.
7. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. 2-е изд. М. : Изд-во Моск. ун-та, 1976. 232 с.
8. Хабас Т.А., Вакалова Т.В., Громов А.А., Кулинич Е.А. Методические указания к выполнению лабораторных и самостоятельных работ по курсу «Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов», «Физика и химия твердого тела», «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» для студентов специальности 240304 «Химическая технология тугоплавких

неметаллических и силикатных материалов» и магистрантов направления 240100 «Химическая технология и биотехнология». Томск : Изд-во Том политехн. ун-та, 2007. 40 с.
9. Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Зарубин И.А. Новые спектральные комплексы на основе аналитических анализаторов МАЭС // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83, № 1-II. С. 15–20. doi: 10.26896/1028-6861-2018-83-1-II-15-20
10. Отмахов В.И., Петрова Е.В. Оптимизация условий проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа порошковых проб сложного состава на графитовой основе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-2. С. 82–85.
11. ГСО 7272–02. Стандартный образец состава водного раствора ионов металлов РМ-2 (барий, бериллий, железо, никель свинец, марганец, цинк). Екатеринбург : УГТУ–УПИ, 2016.
12. ГСО 7272–02. Стандартный образец состава водного раствора ионов металлов РМ-3 (алюминий, мышьяк, кадмий, кобальт, хром, медь). Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2016.
13. ГСО 8487–2003. Стандартные образцы состава графитового коллектора микропримесей. Комплект СОГ-37. Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2003.
14. Шунгиты – новое углеродистое сырье / под ред. В.А. Соколова, Ю.К. Калинина, Е.Ф. Дюккиева. Петрозаводск : Карелия, 1984. 182 с.
15. СанПиН 2.1.4.1074–01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. URL: https://eng-eco.ru/upload/iblock/f62/f62518fef27847ef31fcc40c3543b2a5.pdf (дата обращения: 24.10.2021).
16. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. М. : Наука, 1972. 460 с.
17. Егоров М.М., Егорова Т.С., Киселёв В.Ф., Красильников К.Г. Влияние природы поверхности силикагеля и кварца на их адсорбционные свойства. 2. Адсорбция паров воды, метилового спирта и азота на силикагелях различной степени гидратации // ЖФК. 1958. Т. 32, № 11. С. 2624–2635.
18. Беленова С.В., Вигдорович В.И., Щель Н.В., Цыганкова Л.Е. Сорбционная способность природных сорбентов // Вестник Вестник Тамбовского университета. Сер. Естественные и технические науки. 2015. Т. 20, № 2. С. 388–396.

References

1. Kroik A.A.; Shramko N.E.; Belous N.V. Ochistka stochnyh vod s primeneniem prirodnyh sorbentov [Wastewater treatment using natural sorbents]. Chemistry and technology of water. 1999, Vol. 21, No. 3, 310 p. (In Russian)
2. Pimentel G.; Spratli R. Kak kvantovaya mekhanika ob'yasnyaet himicheskuyu svyaz' [Chemical-bonding clarified through quantum mechanics]. Translation by A.A. Dyatkinnaya, edited by Dr. Sciences M.E. Dyatkina; Mir: Moscow, 1973; 265 p. (In Russian)
3. Kulikov B.F.; Bukanov V.V. Slovar' kamnej-samocvetov [Glossary of gems] 2-e izd., recycling and addition Nedra: Leningrad, 1989; 168 p. (In Russian)
4. Zajcev O.S, Zadachi i voprosy po himii: Study guide for universities. Himiya: Moscow, 1996; 171 p. (In Russian)
5. Geovikipediya [Elektronnyj resurs] : ZHadeit – URL: http:wiki.web.ru/wiki/ZHadeit (date of application: 24.10.2021). (In Russian)
6. Volkova I.B.; Bogdanova M.V. SHungity Karelii [Shungites of Karelia] Sov. geologiya. 1985, №10, p. 90–100. (In Russian)
7. Kovba L.M.; Trunov V.K. Rentgenofazovyj analiz [X-rayphase analysis]. Izdatel'stvo Moskovskogo universiteta: Moscow, 1976; izd. 2. 232 p. (In Russian)
8. Habas T.A.; Vakalova T.V.; Gromov A.A.; Kulinich E.A. Metodicheskie ukazaniya k vy-polneniyu laboratornyh i samostoyatel'nyh rabot po kursu «Fizicheskaya himiya tugoplavkih nemetallicheskih i silikatnyh materialov», «Fizika i himiya tverdogo tela»,

«Himicheskaya tekhnologiya tugoplavkih nemetallicheskih i silikatnyh materialov» dlya studentov special'nosti 240304 «Himicheskaya tekhnologiya tugoplavkih nemetallicheskih i silikatnyh materialov» i magistrantov napravleniya 240100 «Himicheskaya tekhnologiya i biotekhnologiya». Izdatel'stvo TPU: Tomsk, 2007; 40 p. (In Russian)
9. Labusov V.A.; Garanin V.G.; Zarubin I.A. Novye spektral'nye kompleksy na osnove analiticheskih analizatorov MAES [New spectral systems based on MAES analyzers]. Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov. 2017, Vol. 83, № 1-II., p. 15–20. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-83-1-II-15-20. (In Russian)
10. Otmahov V.I.; Petrova E.V. Optimizaciya uslovij provedeniya atomno-emissionnogo spektral'nogo analiza poroshkovyh prob slozhnogo sostava na grafitovoj osnove [Optimization of conditions for atomicemission spectral analysis of graphite-based powder samples of complex composition]. Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov. 2012, Vol. 78, № 1-2, 82–85. (In Russian)
11. GSO 7272–02. Standartnyj obrazec sostava vodnogo rastvora ionov metallov RM-2 (barij, berillij, zhelezo, nikel' svinec, marganec, cink) // Ekaterinburg: UGTU-UPI. 2016. (In Russian)
12. GSO 7272–02. Standartnyj obrazec sostava vodnogo rastvora ionov metallov RM-3 (alyuminij, mysh'yak, kadmij, kobal't, hrom, med') // Ekaterinburg: UGTU-UPI. 2016. (In Russian)
13. GSO 8487–2003. Standartnye obrazcy sostava grafitovogo kollektora mikroprimesej. Komplekt SOG-37. UGTU-UPI. Ekaterinburg. 2003. (In Russian)
14. SHungity – novoeuglerodistoe syr'e. [Shungites – anew carbonaceous raw material]. Edited by V.A.Sokolova, YU.K.Kalinina, E.F. Dyukkieva, Kareliya: Petrozavodsk, 1984. 182 p. (In Russian)
15. SanPiN 2.1.4.1074-01 «Pit'evaya voda. Gigienicheskie trebovaniya k kachestvu vodycentralizovannyh sistem pit'evogo vodosnabzheniya». URL: https://eng-eco.ru/upload/iblock/f62/f62518fef27847ef31fcc40c3543b2a5.pdf (date of application: 24.10.2021). (In Russian)
16. Kiselev A.V., Lygin V.I. Infrakrasnye spektry poverhnostnyh soedinenij i adsorbirovannyh veshchestv [Infrared spectra of surface compounds and adsorbed substances]; Nauka: Moscow, 1972; 460 p. (In Russian)
17. Egorov M.M.; Egorova T.S.; Kiselyov V.F.; Krasil'nikov K.G. Vliyanie prirody poverhnosti silikagelya i kvarca na ih adsorbcionnye svojstva. 2. Adsorbciya parov vody, metilovogo spirta i azota na silikagelyah razlichnoj stepeni gidratacii [Influence of the nature of the surface of silicagel and quartzon their adsorption properties. 2. Adsorption of water vapor, methyl alcohol and nitrogen on silica gels of various degrees of hydration]. ZHFK. 1958, Vol. 32, №11, 2624–2635. (In Russian)
18. Belenova S.V.; VigdorovichV.I.; SHCHel'N.V.; CygankovaL.E. Sorbcionnaya sposobnost' prirodnyh sorbentov [Sorption capacity of natural sorbents]. Vestnik TGU. 2015, Vol. 20, 18–19. (In Russian)

***Сведения об авторах*:**

Петрова Елена Васильевна – канд. хим. наук, доцент, кафедра аналитической химии, химический факультет, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия. E-mail: elena1207@sibmail.com

Обухова Анастасия Валерьевна – аспирант, химический факультет, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия. E-mail: obukhovaa20101995@gmail.com

Гукович Ростислав Константинович – студент, кафедра аналитической химии, химический факультет, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия. E-mail: gukovichrostislav@gmail.com

Отмахов Владимир Ильич – д-р техн. наук, профессор, кафедра аналитической химии, химический факультет, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия. E-mail: otmahov2004@mail.ru
Бабенков Денис Евгеньевич – инженер-исследователь испытательного центра «Томский региональный центр геохимии и природных систем», Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия. E-mail: denis_babenkov@list.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:
Petrova Elena Vasilievna – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: elena1207@sibmail.com
Obukhova Anastasia Valerievna – Postgraduate Student, Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: obukhovaa20101995@gmail.com
Gukovich Rostislav Konstantinovich – Student, Analytical Chemistry Department, Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: gukovichrostislav@gmail.com
Otmakhov Vladimir Ilyich – PhD, Professor, Analytical Chemistry Department, Chemical Faculty, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: otmahov2004@mail.ru
Babenkov Denis Evgenyevich – Research Engineer of the Testing Center «Tomsk Regional Center for Geochemistry and Natural Systems», National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: denis_babenkov@list.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 24.04.2022; принята к публикации 17.05.2022
The article was submitted 24.04.2022; accepted for publication 17.05.2022