

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕЗИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ, ИСПОЛЪЗУЕМЫХ В ПРОЦЕССАХ ВОДОПОДГОТОВКИ

Д. В. Майоров¹, Е. А. Красавцева^{2,3}, Т. Т. Горбачева³

¹ Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева
Кольского научного центра РАН (Апатиты, Российская Федерация)

² Центр наноматериаловедения Кольского научного центра РАН (Апатиты, Российская Федерация)

³ Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра РАН (Апатиты, Российская Федерация)

Статья поступила в редакцию 3 марта 2025 г.

Для цитирования

Майоров Д. В., Красавцева Е. А., Горбачева Т. Т. Сравнительная характеристика физико-химических свойств природных и синтезированных кремнеземсодержащих минералов, используемых в процессах водоподготовки // Арктика: экология и экономика. — 2025. — Т. 15, № 2. — С. 191—202. — DOI: 10.25283/2223-4594-2025-2-191-202.

Приведена сравнительная характеристика физико-химических свойств природных и синтезированных кремнеземсодержащих минералов, используемых или потенциально пригодных для водоподготовки и водоочистки. Изучены сорбенты на основе опоки и диатомита, а также диоксиды кремния, полученные из нефелина Мурманской области. Определен химический состав синтезированных образцов. Проведен рентгенофазовый анализ и изучены поверхностно-структурные и кислотно-основные свойства поверхности образцов. Показано, что фильтрующие материалы на основе опоки, отработанные в процессе водоподготовки, сохраняют сорбционные свойства и могут быть использованы для очистки сточных вод и фиторемедиации нарушенных территорий в Арктической зоне России.

Ключевые слова: минеральное сырье, диоксид кремния, нефелин, опока, аморфный кремнезем, диатомит.

Введение

Потепление климата в высоких широтах привело к изменению гидрологических условий формирования поверхностных вод и нарушению биогеохимических циклов углерода и связанных с ним элементов (Fe, Al, Mn) на водосборных территориях [1]. Поверхностные водоисточники арктических регионов России широко используются для водоснабжения населенных пунктов. В составе вод доминирует водорастворимое органического вещества (ВОВ) аллохтонного происхождения, поступающее с заболоченных территорий. Различие свойств ВОВ

играет определяющую роль в процессах его взаимодействия с материалами, применяемыми в системе водоподготовки питьевых вод. Нарастающая антропогенная нагрузка при расширении масштабов промышленного освоения арктических регионов уже представляет угрозу нормальному функционированию систем водоснабжения, уменьшая доступность для населения воды надлежащего качества. Проблема усугубляется тем обстоятельством, что во многих населенных пунктах Арктической зоны России фактически отсутствует водоподготовка или используются устаревшие технологии.

Перечисленные факторы вынуждают водоснабжающие организации изменять технологии пер-

вичной водоподготовки с переходом на более дорогостоящие фильтрующие загрузки. Они позволяют проводить не только механическую очистку, как, например, ранее повсеместно применявшиеся кварцевый песок и щебень, но и сорбционное удаление загрязнителей природного и техногенного происхождения. Особенно актуальной является очистка вод от гуминовых соединений, железа, алюминия, марганца, взвешенных частиц, а также микробиологического загрязнения.

Одними из наиболее перспективных фильтрующих материалов с сорбционными свойствами являются кремнеземсодержащие минералы природного происхождения с высоким содержанием аморфной формы SiO_2 . На территории России к таким природным материалам относятся опоки и диатомиты. Месторождения опоки находятся на территории Среднего и Нижнего Поволжья (Самарская, Саратовская, Волгоградская, Пензенская области), в центральных районах (Московская, Калужская, Брянская области), а также в Ленинградской области (Кингисеппское месторождение), на восточном склоне Уральского хребта, на Камчатке, Сахалине [2].

Опока относится к группе кремнезема-кальцита морского месторождения, состоящего из остатков мельчайших морских организмов с мезопористой структурой (около 50% от объема). Основными минералами в ее составе являются кальцит, кварц, глинистые минералы и аморфный кремнезем, поэтому молотая опока рекомендована как комплексное Ca-P-Si удобрение пролонгированного действия [3].

Кальцинированная опока является хорошим сорбентом в отношении N и P, что делает ее перспективным материалом для очистки нетоксичных сточных вод с высоким содержанием биогенных элементов — с последующим почвенным размещением полученного продукта [4]. В зависимости от соотношения $\text{SiO}_2/\text{CaCO}_3$ выделяют легкие (больше SiO_2) и тяжелые (больше CaCO_3) опоки. При высокотемпературной обработке CaCO_3 переходит в CaO, но фаза доломита $(\text{Ca,Mg})\text{CO}_3$ при рентгенофазовом анализе (РФА) идентифицируется [3]. Эта порода практически не содержит токсичных примесей, что делает ее применимой для целей водоподготовки [5; 6] и водо- и воздухоочистки [4; 7—9], а отработанного сорбента — для детоксикации нефтешламов [10].

В научной литературе широко представлены результаты применения фильтрующей загрузки на основе опоки — сорбента ОДМ-2Ф — для очистки воды от различных загрязнителей: сульфатов [11], хрома [12], марганца [13], железа [13], никеля [14], меди [15], цезия [16] и масел [17]. Сорбент АС на основе опоки широко применяется в качестве фильтрующей загрузки для обесцвечивания высокоцветных маломутных вод методом контактной коагуляции и удаления алюминия из подземных вод. Отработанные природные сорбенты перспективны для дальнейшего использования в очистке

сточных вод — также в качестве сорбента, но уже с измененными свойствами в связи с прошедшей естественной модификацией за счет гумусовых соединений и/или гидроксидных форм Al.

Другим природным минералом, близким по свойствам к опоке (сорбенту ОДМ-2Ф), является диатомит. Материал применяется при ликвидации разливов кислот, щелочей, нефти и нефтепродуктов. Почти на 85% состоит из кремнезема. Характеризуется очень высокой сорбционной емкостью в отношении нефтепродуктов — 250 мг/г [18]. Работ по изучению сорбционных свойств диатомита значительно меньше, чем опоки [19; 20], что, вероятно, связано с его более ограниченным применением в водообработке из-за пониженной механической прочности.

Целями данной работы являются: (1) сопоставление физико-химических свойств кремнеземсодержащих фильтрующих материалов на основе опоки и диатомита и высококремнистых синтезированных продуктов переработки нефелина; (2) оценка перспективности применения отработанных материалов для сорбционной очистки сточных вод.

Материалы и методы

Объекты исследования

Объектами исследования являлись природные кремнеземсодержащие минералы и синтезированные кремнеземы. Из природных материалов были изучены сорбенты на основе опоки и диатомита. Синтезированные материалы — кремнезем «Сиштоф» и аморфный кремнезем с маркировкой «АН» — были получены путем кислотной обработки местного минерала нефелина, слабо вовлеченного в процессы переработки горнорудного сырья Мурманской области.

Фильтрующие загрузки на основе опоки выпускаются под двумя торговыми марками с идентичными характеристиками: сорбент ОДМ-2Ф производства ООО «ОКПУР-Аква» (город Артемовский Свердловской области) и сорбент «АС» производства ЗАО «АЛСИС» на базе опок Сухоложского месторождения (Екатеринбург). Оба сорбента производятся на основе природного минерального сырья без нанесения дополнительных автокаталитических напылений. Природный сорбент добывается, дробится, активируется путем термической обработки при температуре около 1000°C, а затем сортируется по фракциям и упаковывается. В данной работе исследованы состав и свойства именно этих материалов.

В настоящей работе методами порометрии и РФА охарактеризованы свойства как исходного материала $\text{AC}_{\text{исх}}$, так и отработанного в процессе водоподготовки. Материал под маркировкой $\text{AC}_{\text{отр}}$ предоставлен нам специалистами ООО «АкваТехПроект» (Санкт-Петербург) после отработки ресурса при выполнении пилотного проекта по удалению алюминия из подземного водоисточника водозабора «Центральный» (Кировск Мурманской области) с pH вод, близким к 9 [6].

Сорбент на основе диатомита присутствует на российском рынке под торговой маркой ОДМ-1Ф. Продукт представляет собой порошкообразный или гранулированный материал желтовато-серого цвета, изготовленный на основе природного минерального сырья Среднего Урала.

«Сиштоф» является кислотонерастворимым минеральным кремнеземсодержащим остатком, полученным методом постепенной дозированной загрузки нефелинового концентрата в нагретую до 100—105°C 40%-ную серную кислоту в присутствии затравки аморфного кремнезема с последующей отмывкой на фильтре водой [21].

Аморфный кремнезем получен запатентованным методом постепенной дозированной загрузки не зажелатинизированного алюмокремниевого раствора в нагретую до 110—120°C 40%-ную серную кислоту в присутствии затравки аморфного кремнезема с последующей отмывкой осажденного SiO_2 на фильтре водой [22]. Следует упомянуть, что опока также применяется для производства мезопористого кремнезема марки МСМ-41 [23]. Современные направления применения SiO_2 в водоочистке подробно рассмотрены в обзорной статье [24].

Кремнезем «АК» успешно опробован авторами данной работы в опытах по дефосфатации муниципальных стоков. Достигнутая сорбционная емкость 29 мг P/г «АК» превышает этот показатель, отмеченный для коммерческих марок аморфных кремнезёмов [25]. Сорбционная емкость «АК» и необработанной природной опоки в отношении извлечения фосфора близки, тогда как этот показатель у кальцинированных опок значительно выше — 119,6 мг P/г [3].

Химический анализ

Информация о химическом составе фильтрующих материалов на основе опоки и диатомита представлена производителями продуктов.

Для измерения валового содержания Si, Al, Fe, Na, Ca, Mg, K образец «Сиштоф» или «АК» массой 200 мг подвергали открытому кислотному разложению смесью HNO_3 , HF, HCl в стеклоглеродных тиглях. Для удаления плавиковой кислоты добавляли серную кислоту и полученную смесь отгоняли до густого белого пара. Кислоты HNO_3 , HF, HCl сначала подвергали изотермической перегонке на установке Berghof (Германия). После разложения растворы переносили в полипропиленовые пробирки объемом 50 или 100 мл, которые доводили до метки 2%-ным раствором HNO_3 . Для разбавления растворов также использовали 2%-ный раствор HNO_3 .

Анализ массовой концентрации измеряемых элементов проводили с помощью масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой ELAN 9000 DRC-e (Perkin Elmer, США). Для настройки прибора использовался образец Multi-element ICP-MS Calibration Standard STD 1 фирмы Perkin Elmer; для калибровки прибора использовались стандартные растворы ICP-

MS Calibration Standard IV-STOCK-21 и IV-STOCK-29 фирмы Inorganic Ventures, США с массовой концентрацией измеряемых элементов 10 мг/дм³. Погрешность измерения не превышала 0,5% при $P = 0,95$.

Значение pH водной вытяжки материалов определяли по ГОСТ 27753.3-88 при соотношении T : Ж, равном 1 : 5.

Физико-химические свойства

РФА проводили на приборе SHIMADZU XRD-6000 с диапазоном углов 2θ от 6° до 70° с шагом 0,02°. Фазовый состав идентифицировали с использованием Международной базы данных дифракции JCPDC-ICDD 2002. Структурные и поверхностные свойства исследовали на анализаторе удельной поверхности и пористости TriStar 3020 методами Брунауэра — Эммета — Теллера (БЭТ) и Барретта — Джойнера — Халенды (BJH).

Кислотно-основные свойства поверхности материалов

Кислотно-основные свойства поверхности материалов исследовали методом прерывного титрования суспензии для определения значения pH изотонной точки (ИИТ) $\text{pH}_{\text{ИИТ}}$ [26].

Для определения значения $\text{pH}_{\text{ИИТ}}$ определяли значения pH растворов различной кислотности в диапазоне pH от 1 до 10 до и после контакта с исследуемыми образцами. Кислотность растворов варьировали, добавляя к дистиллированной воде определенное количество 0,1 М раствора HCl или KOH. Образцы массой 0,4 г помещали в пробирки и добавляли 30 мл растворов. После этого суспензию перемешивали на лабораторном шейкере в течение 2 ч для достижения адсорбционно-десорбционного равновесия. Затем суспензию фильтровали и измеряли pH фильтрата $\text{pH}_{\text{кон}}$. На основании разницы значений кислотности раствора до адсорбции pH_0 и после адсорбции $\text{pH}_{\text{кон}}$ было найдено изменение ΔpH в результате гидролитической адсорбции следующим образом:

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_0 - \text{pH}_{\text{кон}}.$$

Пересечение кривой $\Delta\text{pH} \sim f(\text{pH}_0)$ для исследуемого образца с осью абсцисс представляет собой значение $\text{pH}_{\text{ИИТ}}$.

Каждый эксперимент повторяли три раза. Погрешность измерения не превышала 2% при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Результаты и их обсуждение

Химический анализ

Химический состав исследуемых материалов представлен в табл. 1.

Содержание SiO_2 в анализируемых материалах варьирует от 74,0% в «Сиштофе» до 81,4% в «АК». Фильтрующие материалы на основе опоки и диатомита также характеризуются высоким содержанием SiO_2 (80—86%), сопоставимым с синтезированными

Таблица 1. Химический состав образцов сорбентов и pH водной вытяжки

Table 1. Chemical composition of sorbent samples and pH of aqueous extract

Образец	SiO ₂ , мас. %*	Содержание примесей, мас. %						pH _{в.в.} **
		Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	
ОДМ-2Ф	86,0	Суммарно 8			Н. д.	Н. д.	3,20	5,80
АС***	80,0	7	Суммарно 4		Суммарно 3		5,00	5,80
ОДМ-1Ф	84,0	Суммарно 8			Н. д.	Н. д.	3,20	6,15
«Сиштоф»	74,2	6,95	0,81	Н. д.	0,78	4,59	1,90	4,48
«АК»	81,4	0,02	Н. д.	Н. д.	0,02	0,01	0,01	4,08

* Справочная информация.

** По ГОСТ 27753.2-88; 27753.3-88.

*** Химический состав образцов АС_{отр} идентичен образцу АС_{иск}.

кремнеземами, но содержание примесей Al, Fe, Ca, Mg в них выше. Для опоки российских месторождений характерно более высокое содержание SiO₂ по сравнению, например, с польскими (36%) при значительном обогащении последних Ca [9]. Однако доминирование в составе польских месторождений фракции тяжелых опок делает их более перспективным сорбентом для иммобилизации патогенной микрофлоры, а высокий показатель pH обуславливает антибактериальные свойства.

Относительно большое содержание примесей в образце «Сиштоф» может быть связано с присутствием в нем кислотонерастворимых минеральных примесей (эгирина, титаномагнетита, сфена и др.). Эти примеси содержатся в нефелиновом концентрате и полностью переходят в кремнеземсодержащий остаток от кислотного разложения концентрата. Кроме того, «Сиштоф» более обогащен Na и K по сравнению с природными минералами и «АК». Незначительное остаточное содержание примесей в образце «АК» также может быть обусловлено присутствием мельчайших частиц этих минералов, которые не удается отделить от кремнеземсодержащего раствора даже при повторной фильтрации (перефильтрации) через слой первоначально намытого минерального осадка («проскок» через слой осадка и фильтр-ткань).

Следует отметить благоприятный pH водной вытяжки природных сорбентов, близкий к нейтральному, тогда как у синтезированных кремнезёмов отмечается сдвиг в кислую область (4,48 у «Сиштофа» и 4,08 у «АК»), который может быть объяснен тем, что данные продукты получены из кислых растворов. Для тяжелых опок характерен сдвиг в щелочную область (до pH 11,83) из-за высокого содержания карбонатов [9].

Физико-химические свойства

По данным РФА (рис. 1), в изученных образцах сорбентов ОДМ-1Ф, ОДМ-2Ф, АС_{иск} и АС_{отр} обнару-

жены две модификации SiO₂ — кварц (номер карточки Международной базы дифракционных данных JCPDC-ICDD 2002 — 89-1961) и кристобалит (номер карточки — 27-605). Причем в образце ОДМ-2Ф преимущественной фазой является кристобалит, а в образцах ОДМ-1Ф, АС и АС_{отр} — кварц, на что указывает соотношение интенсивности их рефлексов. Присутствие других фаз (Al₂O₃, CaO, MgO и т. д. или их соединений общего состава SiO₂·nAl₂O₃·mCaO·kMgO) не обнаружено, что, вероятно, можно объяснить их рентгеноаморфным состоянием или относительно малым содержанием. В составе тяжелых опок достоверно идентифицируются еще и кальцит, гетит и гематит [3]. Различия в минеральном составе обуславливают преимущественное применение АС в качестве инертной фильтрующей загрузки при водоподготовке, тогда как ОДМ-2Ф — в качестве сорбента для удаления примесей в водоочистке. Что касается тяжелых опок, то высокое содержание Sr ограничивает их применение в водоподготовке [3].

Образцы «Сиштоф» и «АК» представляют собой рентгеноаморфные продукты, поэтому рентгенограммы не приводятся.

Расчет среднего размера первичных кристаллитов $d_{\text{окр}}$ (размер областей когерентного рассеивания (ОКР) в исследуемых образцах проведен по формуле Дебая — Шеррера [27]:

$$d_{\text{окр}} = \frac{0,9\lambda}{b \cos \Theta},$$

где 0,9 — безразмерный форм-фактор; λ — длина монохроматической волны (1,54178 Å); b — ширина пика на половине высоты линии, рад, Θ — угол дифракции, град.

Результаты расчетов, представленные в табл. 2, показывают, что образец ОДМ-1Ф имеет наибольший размер ОКР для обеих фаз среди изученных образцов (44,48 и 51,34 нм для кварца и кристобалита соответственно). Из данных таблицы также видно, что

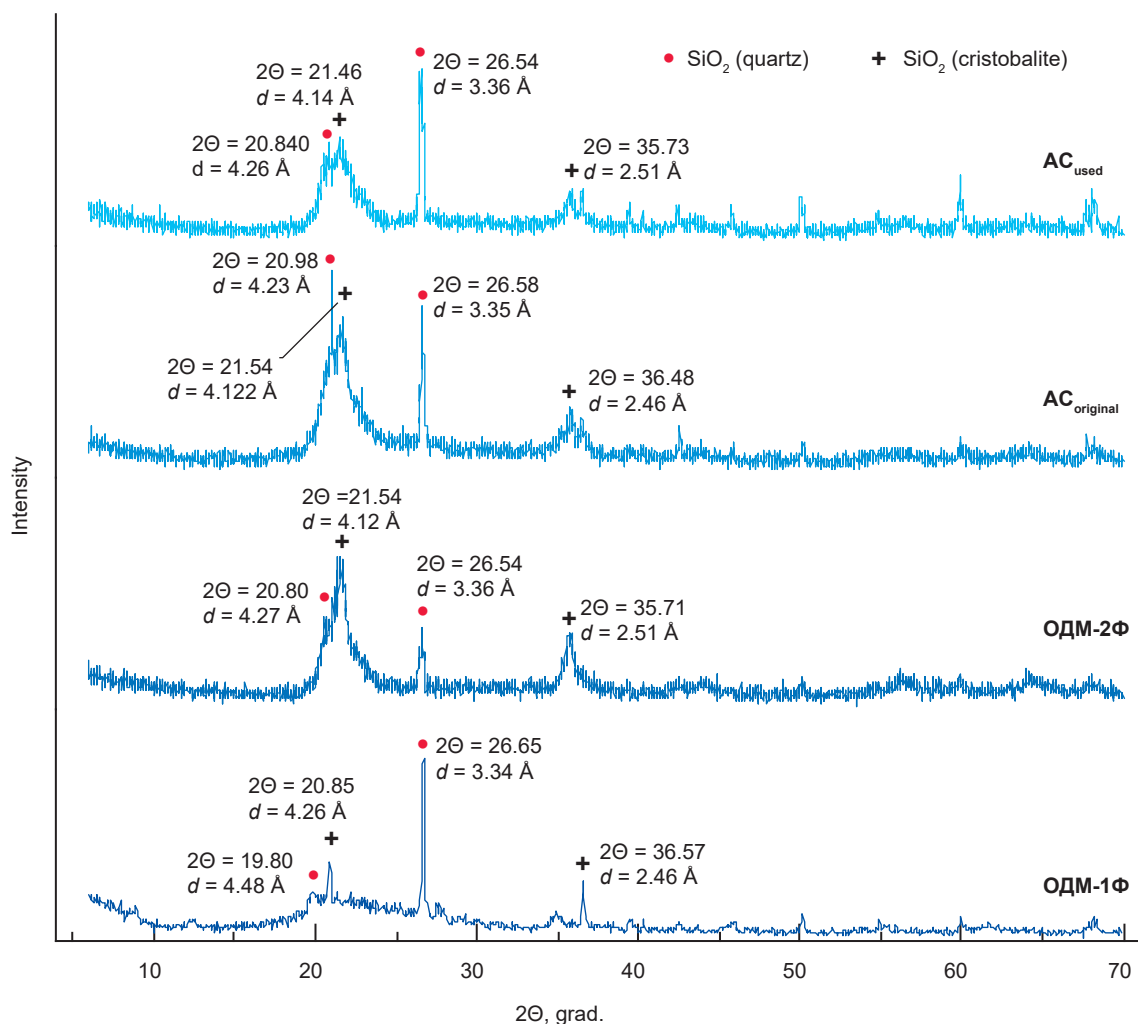


Рис. 1. Дифрактограммы образцов ОДМ-1Ф, ОДМ-2Ф, АС_{исх} и АС_{отр}. Составлено авторами на основе результатов проведенного анализа

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of samples ОДМ-1F, ОДМ-2F, АС_{in} and АС_{fin}. Compiled by the authors based on the analysis results

размер ОКР как кварца, так и кристобалита в образцах АС_{исх} и АС_{отр} существенно превышает (для кварца — в 2,2 и 1,7 раза, для кристобалита — в 1,2 и 1,5 раза соответственно) аналогичный показатель для образца ОДМ-2Ф, но ниже величины ОКР образца ОДМ-1Ф (для кварца — в 1,4 и 1,8 раза, для кристобалита — в 3,5 и 2,8 раза соответственно). При этом размер ОКР модификации кварца во всех образцах кроме ОДМ-1Ф в 1,2—2,1 раза больше размера ОКР кристобалита. Для образца ОДМ-1Ф соответствующее соотношение составляет ~ 0,9.

Результаты РФА указывают на то, что фильтрующие материалы,

Таблица 2. Дифракционные данные характеристических пиков и средний размер кристаллитов образцов сорбентов

Table 2. Diffraction data of characteristic peaks and average crystallite size of sorbent samples

Номер образца	Фаза	2Θ, град.	d, Å	b, град.	d, нм
ОДМ-1Ф	Кварц	26,6485	3,3424	0,1822	44,84
	Кристобалит	36,5707	2,4551	0,1631	51,34
ОДМ-2Ф	Кварц	26,5350	3,35646	0,5700	14,33
	Кристобалит	35,7100	2,51232	0,7000	11,93
АС _{исх}	Кварц	26,5832	3,35048	0,2589	31,55
	Кристобалит	35,7516	2,50949	0,5633	14,83
АС _{отр}	Кварц	26,5414	3,35567	0,3405	23,99
	Кристобалит	35,7300	2,51096	0,4600	18,16

Таблица 3. Структурно-поверхностные свойства кремнеземсодержащих образцов

Table 3. Structural and surface properties of silica-containing samples

Показатель	Образец					
	«Сиштоф»	«АК»	ОДМ-2Ф	ОДМ-1Ф	АС _{иск}	АС _{отр}
1. Удельная поверхность по методу БЭТ, м ² /г	147,03	183,04	58,40	34,07	104,71	116,23
2. Удельная поверхность микропор (d < 1,7 нм), м ² /г	30,95	18,02	2,87	11,75	2,30	10,07
3. Удельная внешняя поверхность, м ² /г	116,08	165,02	55,53	22,32	102,41	106,16
4. Удельный объем микропор (d < 1,7 нм), см ³ /г	0,0163	0,0086	0,0010	0,0050	0,0004	0,0046
5. Удельный объем пор (1,7 нм ≤ d ≤ 300 нм) по методу ВЈН (десорбция), см ³ /г	0,222	0,574	0,226	0,049	0,275	0,323
6. Средний диаметр пор по методу ВЈН (десорбция), нм	8,08	12,53	11,72	8,00	8,18	10,78

полученные из разных месторождений Свердловской области, отличаются по минеральному составу, а это может сопровождаться различием их сорбционной способности. Сопоставимость дифрактограмм исходного и отработанного материала АС подтверждают предположение о сохранении его структуры и сорбирующей способности после применения в водоподготовке. Отработанный сорбент АС был успешно применен нами в фитопытах по созданию искусственного фитоценоза на отходах обогащения редкоземельного сырья. При незначительной норме его внесения (5—10 г/м²) отмечено выраженное снижение Na, Al, La, Ce в растительном материале по сравнению с контрольным вариантом при повышении биоаккумуляции K, Ca, Mg, Si [28].

Структурно-поверхностные свойства веществ (удельная поверхность, объем пор и пр.) во многом определяют сорбционные свойства материалов. Как правило, чем больше удельная (сорбционная) поверхность сорбента, тем выше его сорбционная активность [29].

В табл. 3 приведены некоторые структурно-поверхностные свойства исследованных образцов, имеющие большое значение при оценке их применимости в качестве сорбентов.

Удельная поверхность природных материалов ниже, чем синтезированных кремнезёмов. Самая низкая удельная поверхность (34,07 м²/г) отмечена у диатомита (ОДМ-1Ф), что, вероятно, и объясняет его более частое применение как агглюранта и исходного сырья для получения аморфного кремнезёма, чем как сорбента.

Весьма низкая удельная поверхность характерна и для ОДМ-2Ф (58,4 м²/г), что, однако, не мешает ему занимать лидирующее положение в исследованиях сорбционной способности. Удельная поверхность ОДМ-2Ф сопоставима с этим показателем, отмеченным для тяжелых опок (64 м²/г) [3].

Удельная поверхность АС сопоставима с показателем, характерным для «Сиштофа». Отмечается повышение удельной поверхности в отработанном сорбенте, что может быть связано с модификацией их поверхности за счет адсорбции удаляемых загрязнителей, а именно гидроксидных форм Al при pH > 9. Удельная поверхность микропор при этом возрастает почти в пять раз, а удельный объем — на порядок по сравнению с исходным материалом. Средний диаметр пор у природных материалов сопоставим или выше, чем у синтезированных кремнезёмов, и слабо меняется в процессе отработки.

Распределение объема пор образцов синтезированных кремнезёмов (образцы «Сиштоф» и «АК») по их диаметру представлены на рис. 2. Из представленных данных видно, что оба образца являются макро-мезопористыми (доля объема микропор ($d_{\text{пор}} < 2$ нм) составляет 2—7% общего объема пор). При этом доля объема макропор ($d_{\text{пор}} > 50$ нм) составляет 20—30%. В [25] проведено сравнение характеристик «АК» с некоторыми характеристиками аморфных кремнезёмов торговых марок MCM-48, MCM-41 и SVA-15 производства ACS Material (USA). Аморфный кремнезём, полученный из нефелина, уступает этим продуктам по такому показателю, как удельная поверхность, но соответствует марке SVA-15 по размеру пор.

На рис. 2 представлены также распределения объема пор образцов природных сорбентов, из которых видно, что они, как и образцы «Сиштоф» и «АК», являются макро-мезопористыми веществами. Гистограммы природных сорбентов свидетельствуют о том, что доля объема макропор для них практически не отличается от аналогичного показателя для образцов синтезированных кремнезёмов, однако распределение мезопор ($2 < d_{\text{пор}} < 50$ нм) существенно отличается. Для образцов «Сиштоф» и «АК» доля мезопор верхнего

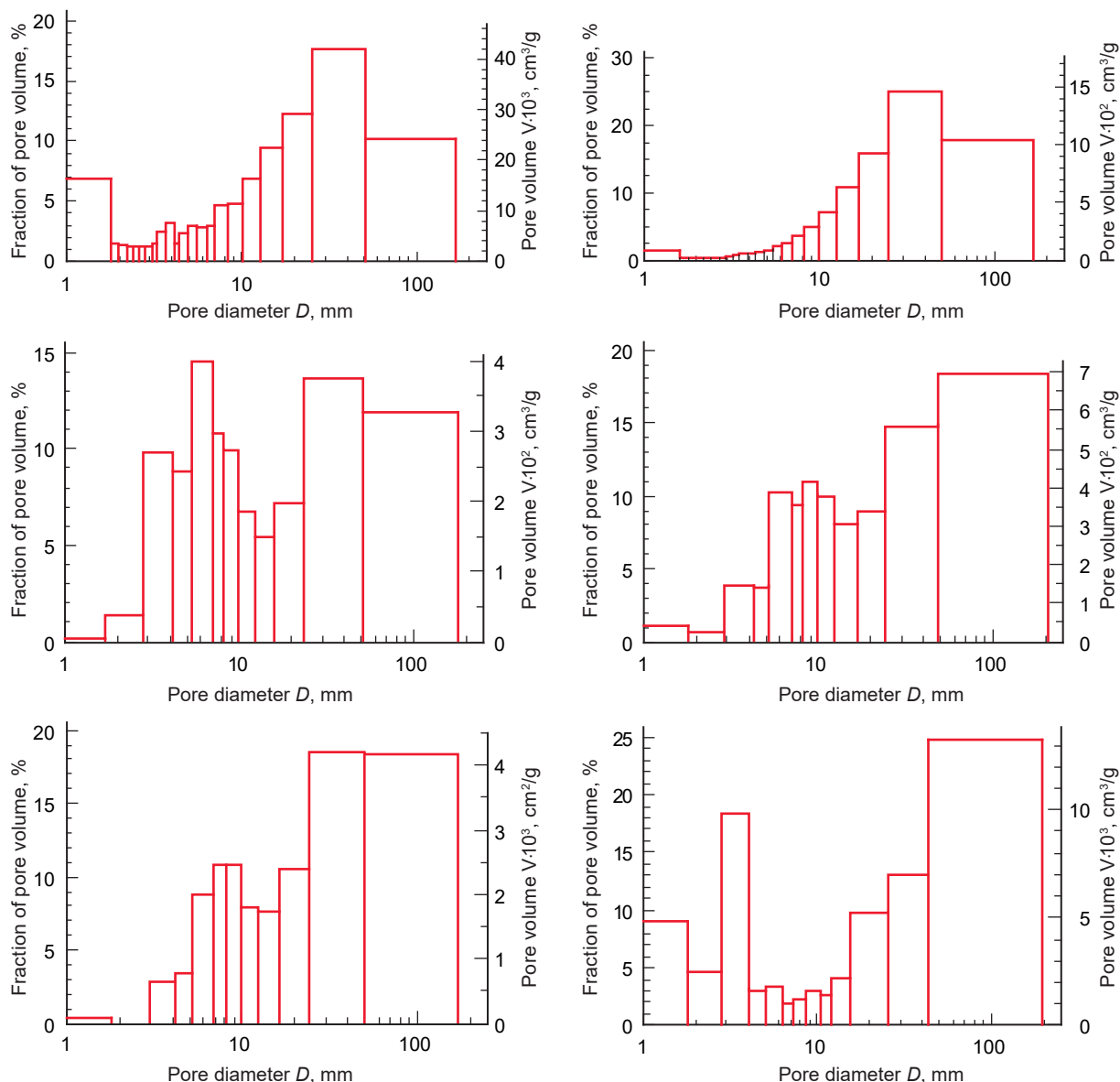


Рис. 2. Распределение объема пор исследуемых образцов. Составлено авторами на основе результатов анализа
Fig. 2. Distribution of pore volume of the studied samples. Compiled by the authors based on the analysis results

диапазона ($10 < d_{\text{пор}} < 50$ нм) в общем объеме пор составляет примерно 60%, в то время как для образцов природных сорбентов — около 40%.

Кислотно-основные свойства

На рис. 3 показан вид зависимости ΔpH от pH_0 для суспензии образца. Такая форма характерна для полифункциональной поверхности, свободной от адсорбированных примесей, степень диссоциации которой будет превышать диссоциацию активных центров самого твердого тела, тем самым изменяя химическое равновесие на поверхности [26].

На основании $\text{pH}_{\text{ИИТ}}$ можно предсказать преимущественное направление извлечения ионов из раствора при использовании любого материала в ка-

честве сорбента. Если pH водной вытяжки выше $\text{pH}_{\text{ИИТ}}$, то происходит преимущественное извлечение катионов из раствора, а если ниже, то поверхность заряжена положительно и материал сорбирует преимущественно анионы [30].

Как можно заметить на рис. 3, pH изоионной точки $\text{AC}_{\text{ИСК}}$ составляет 5,45, тогда как pH водной вытяжки — 5,8. Поэтому можно ожидать, что сорбент АС будет извлекать из раствора преимущественно катионы. Это же характерно для «АК» (pH водной вытяжки равен 4,08, а pH изоионной точки — 3,7).

В свою очередь, ОДМ-1Ф, ОДМ-2Ф, «Сиштоф» и отработанный сорбент АС, вероятно, должны извлекать преимущественно анионы, поскольку у них pH водной вытяжки ниже pH изоионной точки.

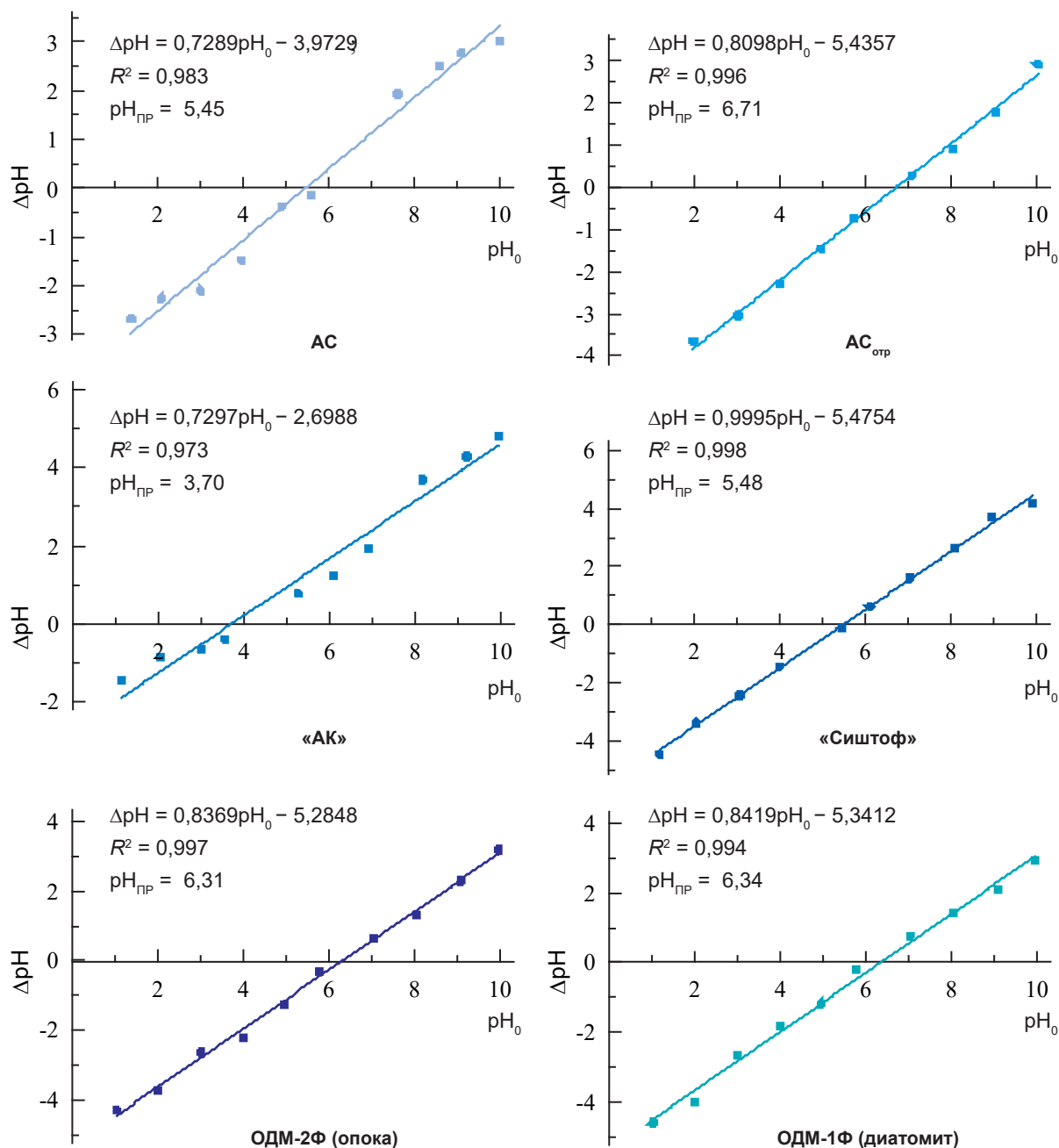


Рис. 3. Зависимость ΔpH от pH_0 суспензий образцов. Составлено авторами на основе результатов проведенного анализа
Fig. 3. Dependence of ΔpH on pH_0 of sample suspensions. Compiled by the authors based on the analysis results

Выводы

Возрастающая антропогенная нагрузка при расширении масштабов промышленного освоения арктических регионов представляет угрозу нормальному функционированию систем водоснабжения, снижая доступность для населения воды надлежащего качества. В этой связи актуален поиск перспективных фильтрующих материалов с сорбционными свойствами. Таковыми являются кремнеземсодержащие минералы как природного происхождения, так и синтезированные с высоким содержанием аморфной формы SiO_2 .

В настоящей работе изучены природные сорбенты на основе опоки: АС исходный и отработанный, ОДМ-2Ф; диатомит ОДМ-1Ф; синтезированный из местного минерального сырья кремнезем «Сиштоф» и аморфный кремнезем «АК». Определен химический состав синтезированных образцов. Проведен рентгенофазовый анализ. Исследованы структурно-поверхностные свойства и кислотно-основные свойства поверхности материалов.

Содержание SiO_2 в природных материалах варьирует от 80% до 86%, а в синтезированных — от

74% в «Сиштофе» до 81,4% в «АК». pH водной вытяжки природных сорбентов близок к нейтральному, а у синтезированных кремнезёмов отмечается сдвиг в кислую область — 4,48 у «Сиштофа» и 4,08 у «АК».

По данным РФА, в изученных образцах сорбентов ОДМ-1Ф, ОДМ-2Ф, $AC_{исх.}$ и $AC_{отр.}$ обнаружены две модификации SiO_2 — кварц и кристобалит. Образцы «Сиштоф» и «АК» представляют собой рентгеноаморфные продукты. Сопоставимость дифрактограмм исходного и отработанного материала AC указывает на сохранение его структуры и сорбирующей способности после применения в водоподготовке.

Удельная поверхность природных материалов ниже, чем синтезированных кремнезёмов. Самая низкая удельная поверхность ($34,07 \text{ м}^2/\text{г}$) отмечена у диатомита (ОДМ-1Ф). Наибольшей удельной поверхностью характеризуются синтезированные образцы «Сиштоф» ($147,03 \text{ м}^2/\text{г}$) и «АК» ($183,04 \text{ м}^2/\text{г}$).

Анализ распределения объема пор образцов свидетельствует, что доля объема макропор природных сорбентов практически не отличается от аналогичного показателя для синтезированных кремнезёмов, однако распределение мезопор ($2 < d_{\text{пор}} < 50 \text{ нм}$) существенно отличается.

Таким образом:

1. По физико-химическим и структурно-поверхностным свойствам фильтрующие материалы на основе природного сырья опоки и диатомита не уступают синтезированным кремнезёмам.

2. В соответствии со значениями $pH_{\text{ИИТ}}$ предполагается преимущественное извлечение катионов материалами $AC_{исх.}$ и «АК», а материалами ОДМ-1Ф, ОДМ-2Ф, «Сиштоф» и $AC_{отр.}$ — анионов

3. Некоторые из рассмотренных сорбентов пригодны для процессов водоподготовки для поверхностных водоисточников арктических регионов России. Фильтрующие материалы на основе опоки, отработанные в процессе водоподготовки, сохраняют сорбционные свойства и могут быть использованы для очистки сточных вод и фиторемедиации нарушенных территорий в Арктической зоне.

Финансирование

Исследование выполнено в рамках тем НИР FMEZ-2025-0056, FMEZ-2025-0044.

Литература/References

1. Moiseenko T. I., Dinu M. I. Biogeochemistry of natural organic compounds in terrestrial waters: distribution and variability during climate warming. *Geochemistry International*, 2023, vol. 61 (2), pp. 174—183. DOI: 10.1134/S0016702923020064.
2. Здорик Т. Б., Матиас В. В., Тимофеев И. Н., Фельдман Л. Г. Минералы и горные породы СССР: справочник-определитель географа и путешественника. — М.: Мысль, 1970. — 439 с.

Zdorik T. B., Matias V. V., Timofeev I. N., Feldman L. G. Minerals and rocks of the USSR: a geographer's and traveler's handbook. Moscow, Mysl, 1970, 439 p. (In Russian).

3. Brogowski Z., Renman G. Characterization of opoka as a basis for its use in wastewater treatment. *Pol. J. Environ. Stud.*, 2004, vol. 13, pp. 15—20.

4. Kacprzak M. J., Sobik-Szołtysek J. The opoka-rock in N and P of poultry manure management according to circular economy. *J. Environ. Manage*, 2022, vol. 316, p. 115262. DOI: 10.1016/j.jenvman.2022.115262.

5. Мякотина Е. И., Ольшанская Л. Н., Арефьева О. А. Доочистка сточных вод АО «Вольский механический завод» с использованием сорбентов // Водочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. — 2018. — № 10 (130). — С. 42—47.

Mjakotina E. I., Olshanskaya L. N., Arefieva O. A. Additional treatment of wastewater of Volsky mechanical plant JSC using sorbents. *Water purification. Water treatment. Water supply*, 2018, vol. 10, pp. 42—47. (In Russian).

6. Падалкин Н. В., Евшин П. Н. Модифицированные сорбенты на основе опоки для очистки вод // Тр. Кольского науч. центра РАН. — 2019. — Т. 10, № 1—3. — С. 262—269. — DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.262-269.

Padalkin N. V., Evshin P. N. Modified sorbents based on opoka for water purification. *Proc. Kola Sci. Cent. Russ. Acad. Sci.*, 2019, vol. 10, pp. 262—269. DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.262-269. (In Russian).

7. Kavaliauskaite I., Denafas G., Uibu M., Kuusik R. Natural minerals opoka and glauconite as sorbents for acidic gases. *Environ. Res. Eng. Manag.*, 2006, vol. 37, pp. 36—42.

8. Cucarella V., Zaleski T., Mazurek R. Phosphorus sorption capacity of different types of opoka. *Annals of Warsaw University of Life Sciences — SGGW Land Reclamation*, 2007, vol. 38, pp. 11—18.

9. Marzec M., Piénko A., Gizińska-Górna M. et al. The use of carbonate-silica rock (opoka) to remove iron, manganese and indicator bacteria from groundwater. *J. Water Land Dev.*, 2017, vol. 34, pp. 197—204. DOI: 10.1515/jwld-2017-0054.

10. Косулина Т. П., Цокур О. С., Литвинова Т. А. Использование обезвреживающей композиции для утилизации нефтешламов и отработанного сорбента ОДМ-2Ф // Экол. вестн. науч. центров Черномор. экон. сотрудничества. — 2013. — Т. 10, № 3. — С. 77—84. Kosulina T. P., Tsokur O. S., Litvinova T. A. Using decontamination composition for utilization of oil-slimes and exhausted sorbent ODM-2F. *Ecological bull. of BSEC scientific centers*, 2013, vol. 10, no. 3, pp. 77—84. (In Russian).

11. Калюкова Е. Н., Бузаева М. В., Кахановская Ю. С. и др. Сорбционные свойства природных сорбентов — опоки и магнезита по отношению к сульфат-ионам // Башкир. хим. журн., 2010, vol. 17, iss. 2, pp. 126—128. Kalyukova E. N., Buzaeva M. V., Kakhnovskaya Yu. S. et al. Sorption properties of natural sorbents — opoka

- and magnesite in relation to sulfate ions. Bashkir Chemical J., 2010, vol. 17, pp. 126—128. (In Russian).
12. Калюкова Е. Н., Иванская Н. Н. Адсорбционные свойства некоторых природных сорбентов по отношению к катионам хрома (III) // Сорбцион. и хроматограф. процессы. — 2011. — Т. 11, вып. 4. — С. 496—501.
- Kalyukova E. N., Ivanskaya N. N. Adsorption properties of some natural sorbents in relation to chromium (III) cations. Sorption and chromatographic processes, 2011, vol. 11, iss. 4, pp. 496—501. (In Russian).
13. Калюкова Е. Н., Письменко В. Т., Иванская Н. Н. Адсорбция катионов марганца и железа природными сорбентами // Сорбцион. и хроматограф. процессы. — 2010. — Т. 10, вып. 2. — С. 194—200.
- Kalyukova E. N., Pis'menko V. T., Ivanskaya N. N. Adsorption of manganese and iron cations by natural sorbents. Sorption and chromatographic processes, 2010, vol. 10, iss. 2, pp. 194—200. (In Russian).
14. Климов Е. С., Калюкова Е. Н., Бузаева М. В. Сорбционные свойства природного сорбента опоки по отношению к катионам никеля // Журн. прикладной химии. — 2010. — Т. 83. — С. 1026—1028. — DOI: 10.1134/S1070427210060303.
- Klimov E. S., Kalyukova E. N., Buzaeva M. V. Sorption properties of natural sorbent silica clay in relation to nickel cations. Russ. J. Appl. Chem., 2010, vol. 83, pp. 1080—1082. DOI: 10.1134/S1070427210060303. (In Russian).
15. Бородин С. А., Пахомова О. В., Ефимова С. А. Изучение возможности применения глинистой опоки в качестве сорбента ионов меди (II) // Вода: химия и экология. — 2016. — Т. 92. — С. 59—63. — URL: <https://elibrary.ru/contents.asp?id=34238719&selid=26039361>.
- Borodkin S. A., Pakhomova O. V., Efimova S. A. Study of the possibility of using clay opoka as a sorbent of copper (II) ions. Water: Chemistry and Ecology, 2016, vol. 92, pp. 59—63. (In Russian).
16. Алыков Н. М., Джигола Л. А. Возможность использования опок для адсорбции и удерживания цезия при высоких температурах // Эколог. системы и приборы. — 2005. — Т. 9. — С. 25—26.
- Alykov N. M., Dzhigola L. A. Possibility of using opoka for the adsorption and retention of cesium at high temperatures. Ecological systems and devices, 2005, vol. 9, pp. 25—26. (In Russian).
17. Суянгулова Ю. А., Шайхиев И. Г. Исследование различной модификации минерального сорбента на основе диатомита для его применения в очистке маслосодержащих вод // Журн. экологии и пром. безопасности. — 2014. — № 1—2. — С. 93—95.
- Suyangulova Yu. A., Shaikhiev I. G. Study of various modifications of mineral sorbent based on diatomite for its use in purification of oil-containing waters. J. of Ecology and Industrial Safety, 2014, vol. 1—2, pp. 93—95. (In Russian).
18. Бузаева М. В., Булыжев Е. М., Гусева И. Т., Климов Е. С. Очистка сточных вод от нефте-
- продуктов на модифицированном диатомите и регенерация сорбента // Изв. высших учеб. заведений. Сер. Северо-Кавказ. регион. Техн. науки. — 2011. — Т. 162. — С. 125—127.
- Buzaeva M. V., Bulyzhev E. M., Guseva I. T., Klimov E. S. Purification of wastewater from oil products on modified diatomite and sorbent regeneration. News of higher educational institutions. Ser. North Caucasian region. Technical sciences, 2011, vol. 162, pp. 125—127. (In Russian).
19. Убаскина Ю. А., Фетюхина Е. Г., Коростелева Ю. А. Исследование адсорбционной способности диатомита // Вестн. Белгород. гос. технол. ун-та им. В. Г. Шухова. — 2016. — № 5. — С. 140—143.
- Ubas'kina Yu. A., Fetyukhina E. G., Korosteleva Yu. A. Study of the adsorption capacity of diatomite. Bull. of the Belgorod State Technological University named after V. G. Shukhov, 2016, vol. 5, pp. 140—143. (In Russian).
20. Апакашев Р. А., Валиев Н. Г. О., Усманов А. И., Лебзин М. С. Эффективность природных сорбентов при адсорбции ионов тяжелых металлов // Изв. Тульского гос. ун-та. Сер. Науки о Земле. — 2021. — № 4. — С. 14—23.
- Apakashev R. A., Valiev N. G. O., Usmanov A. I., Lebzina M. S. Efficiency of natural sorbents in the adsorption of heavy metal ions. Bull. of the Tula State University. Ser. Earth Sciences, 2021, vol. 4, pp. 14—23. DOI: 10.46689/2218-5194-2021-4-1-14-23. (In Russian).
21. Захаров В. И., Калинин В. Т., Матвеев В. А., Майоров Д. В. Химико-технологические основы и разработка новых направлений комплексной переработки и использования щелочных алюмосиликатов: Монография. — Ч. I. — Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 1995. — 181 с.
- Zakharov V. I., Kalinnikov V. T., Matveev V. A., Mayorov D. V. Chemical and technological foundations and development of new directions for the complex processing and use of alkali aluminosilicates. Monograph. Pt. I. Apatity, KSC RAS, 1995, 181 p. (In Russian).
22. Захаров Д. В., Захаров К. В., Матвеев В. А., Майоров Д. В. Способ переработки силикатного сырья. Патент РФ № 2179527. — Б. И. № 5. — 2002.
- Zakharov D. V., Zakharov K. V., Matveev V. A., Mayorov D. V. Method for processing silicate raw materials. Patent of the Russian Federation no. 2179527, B.I. No. 5, 2002. (In Russian).
23. Liu Y., Li C., Peyravi A. et al. Mesoporous MCM-41 derived from natural Opoka and its application for organic vapors removal. J. Hazard. Mater., 2021, vol. 408, p. 124911. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124911.
24. Diagboya P. N. E., Dikio E. D. Silica-based mesoporous materials; emerging designer adsorbents for aqueous pollutants removal and water treatment. Microporous Mesoporous Mater., 2018, vol. 266, pp. 252—267. DOI: 10.1016/j.micromeso.2018.03.008.
25. Fokina N. V., Mayorov D. V., Gorbacheva T. T. Amorphous silica obtained from nepheline raw materials in the dephosphorization of municipal wastewater. Water and

- Ecology: problems and solutions, 2021, vol. 86, pp. 22—29. DOI: 10.23968/2305-3488.2021.26.2.22-29.
26. Иконникова К. В., Иконникова Л. Ф., Минакова Т. С., Саркисов Ю. С. Теория и практика определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел методом pH-метрии: Учебное пособие. — Томск: Том. ПУ, 2014. — 99 с.
- Ikonnikova K. V., Ikonnikova L. F., Minakova T. S., Sarkisov Yu. S.* The theory and practice of pH metric definition of acid-base properties of the solid body surface. Tomsk, Publishing House TPU, 2011, 99 p. (In Russian).
27. Лазарев Д. А., Каныгина О. Н. Об определении размеров областей когерентного рассеивания кристаллов кварца в глинистых системах // Вестн. ОГУ. — 2012. — № 4. — С. 221—225.
- Lazarev D. A., Kanygina O. N.* On determining the sizes of coherent scattering regions of quartz crystals in clay systems. Bull. of Orenburg State University, 2012, vol. 4, pp. 221—225. (In Russian).
28. Krasavtseva E., Maksimova V., Makarov D. Influence of reagents on Qualitative indicators of artificial anti-deflationary phytocenosis on waste from a rare earth tailing facility. Toxics, 2023, vol. 11, p. 629. DOI: 10.3390/toxics11070629.
29. Кузнецов Т. Ф., Еременко С. И. Синтез мезопористого кремнезема аэрогельного типа // Коллоид, журн. — 2014. — Т. 76, № 3. — С. 356—362.
- Kuznetsov T. F., Eremenko S. I.* Synthesis of aerogel-type mesoporous silica. Colloid. J., 2014, vol. 76, pp. 327—333. DOI: 10.1134/S1061933X14030089.
30. Taleb K., Markovski J., Veličković Z. et al. Arsenic removal by magnetite-loaded amino modified nano/microcellulose adsorbents: effect of functionalization and media size. Arab. J. Chem., 2016, vol. 12, pp. 4675—4693. DOI: 10.1016/j.arabjc.2016.08.006.

Информация об авторах

Майоров Дмитрий Владимирович, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра РАН (184209, Россия, Апатиты, мкр. Академгородок, д. 26а).

Красавцева Евгения Андреевна, кандидат технических наук, научный сотрудник, Центр наноматериаловедения Кольского научного центра РАН, Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра РАН (184209, Россия, Апатиты, мкр. Академгородок, д. 4а), e-mail: e.krasavtseva@ksc.ru.

Горбачева Тамара Тимофеевна, кандидат биологических наук, ведущий научный сотрудник, Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра РАН (184209, Россия, Апатиты, мкр. Академгородок, д. 14а).

COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF NATURAL AND SYNTHESIZED SILICA-CONTAINING MINERALS USED IN WATER TREATMENT PROCESSES

Mayorov, D. V.¹, Krasavtseva, E. A.^{2,3}, Gorbacheva, T. T.³

¹ Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Resources named after I. V. Tananaev, Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences (Apatity, Russian Federation)

² Center for Nanomaterials Science, Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences (Apatity, Russian Federation)

³ Institute of Industrial Ecology Problems of the North, Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences (Apatity, Russian Federation)

The article was received on March 3, 2025

For citing

Mayorov D. V., Krasavtseva E. A., Gorbacheva T. T. Comparative characteristics of physicochemical properties of natural and synthesized silica-containing minerals used in water treatment processes. Arctic: Ecology and Economy, 2025, vol. 15, no. 2, pp. 191—202. DOI: 10.25283/2223-4594-2025-2-191-202. (In Russian).

Abstract

The study presents a comparative analysis of the physicochemical properties of natural and synthesized silica-containing minerals used or potentially suitable for water treatment and purification. The researchers have investigated sorbents based on opoka and diatomite, as well as silicon dioxides obtained from nepheline from the Murmansk region. They have determined chemical composition of the synthesized samples, performed X-ray phase analysis, and studied the surface-structural and acid-base properties of the sample surface. The results have proved that opoka-based filter materials used in water treatment retain sorption properties and are applicable for wastewater treatment and phytoremediation of disturbed areas in the Arctic zone of the Russian Federation.

Keywords: mineral raw materials, silicon dioxide, nepheline, opoka, amorphous silica, diatomite.

Funding

The study was carried out within the framework of research topics FMEZ-2025-0056, FMEZ-2025-0044.

Information about the authors

Mayorov, Dmitry Vladimirovich, PhD of Engineering Science, Leading Researcher, Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Resources named after I.V. Tananaev, Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences (26a, Akademgorodok, Apatity, Russia, 184209).

Krasavtseva, Evgeniya Andreevna, PhD of Engineering Science, Researcher, Center for Nanomaterials Science, Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Institute of Industrial Ecology Problems of the North, Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences (4a, Akademgorodok, Apatity, Russia, 184209), e-mail: e.krasavtseva@ksc.ru.

Gorbacheva, Tamara Timofeevna, PhD of Biological Sciences, Leading Researcher, Institute of Industrial Ecology Problems of the North, Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences (14a, Akademgorodok, Apatity, Russia, 184209).

© Mayorov D. V., Krasavtseva E. A., Gorbacheva T. T., 2025