

Влияние условий экстрагирования на содержание растворимых кремниевых соединений в лизардите и вермикулите

Слуковская М.В.^{1,2}, Кременецкая И.П.², Дрогобужская С.В.², Мосендз И.А.^{1,2}

¹ *Лаборатория природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, slukovskaya.mv@gmail.com*

² *Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, i.kremenetskaia@ksc.ru*

Аннотация. Серпентиновые минералы и вермикулит характеризуются низкой устойчивостью к процессам выветривания, что наряду с высоким содержанием кремния является предпосылкой для использования их в качестве кремниевых удобрений. Для материалов, потенциально пригодных для применения в качестве кремниевого удобрения, содержание активного кремния является комплексным показателем, который учитывает две формы – актуально подвижную и потенциально доступную. В работе представлены экспериментальные данные по определению растворимых кремниевых соединений в зависимости от температуры (20 и 90 °С) и состава растворов (вода и соляная кислота с концентрацией 0.01–0.2 г-экв/л), отношения твердой и жидкой фаз (от 1:5 до 1:1000), продолжительности взаимодействия (от 15 минут до четырех суток). Полученные результаты показали отсутствие необходимости увеличивать продолжительность взаимодействия более 24-х часов и поднимать температуру выше 20 °С. Установлено, что в системах с серпентиновым минералом лизардитом (исходным и термоактивированным) с увеличением продолжительности взаимодействия наблюдается процесс вторичного осаждения малорастворимых соединений. Наибольшее влияние на растворение кремниевых соединений оказывает отношение Т:Ж и содержание кислоты в растворах. Предложена методика определения форм кремния при Т:Ж 1:50 для обеих форм с использованием 0.01н HCl для актуальной и 0.2н HCl – для потенциально доступной формы. Исходный и термоактивированный лизардит содержит высокие концентрации обеих форм кремнезема и может быть использован в качестве источника кремния для оптимизации состава почвосмесей. Вермикулит характеризуется низким содержанием активного кремния, его применение в качестве кремниевого удобрения нецелесообразно.

Ключевые слова: кремниевые удобрения, активный кремний, методы определения, вермикулит, лизардит.

Effect of extraction conditions on the content of soluble silicon compounds in lizardite and vermiculite

Slukovskaya M.V.^{1,2}, Kremenetskaya I.P.², Drogobuzhskaya S.V.², Mosendz I.A.^{1,2}

¹ *Laboratory of Nature-Inspired Technologies and Environmental Safety of the Arctic, Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences, Apatity, slukovskaya.mv@gmail.com*

² *I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials, Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences, Apatity, i.kremenetskaia@ksc.ru*

Abstract. Serpentine minerals and vermiculite are characterized by low resistance to weathering processes. Along with a high silicon content, it is a prerequisite for their use as silicon fertilizers. For materials potentially promising as a silicon fertilizer, the content of active silicon is a complex indicator that takes into account two forms, i.e. actually mobile and potentially available. The paper presents experimental data on the determination of soluble silicon compounds depending on the temperature (20 and 90 °C) and the composition of solutions (water and hydrochloric acid with a concentration of 0.01-0.2 g-eq/L), the ratio of solid and liquid (S:L) phases (from 1:5 to 1:1000), duration of interaction (from 15 minutes to four days). The results obtained showed that there was no need to increase the duration of interaction for more than 24 hours and raise the temperature above 20 °C. The process of secondary precipitation of poorly soluble compounds was observed in systems with the serpentine mineral lizardite (initial and thermally activated) with an increase in the duration of interaction. The greatest influence on the dissolution of silicon compounds is exerted by the S:L ratio and the acid content in solutions. A procedure for determining silicon compounds was proposed at a S:L of 1:50 for both fractions using 0.01 N HCl for the actual fraction and 0.2 N HCl for the potentially available fraction. The initial and thermally activated lizardite contains high concentrations of both silica fractions and can be used as a silicon source to optimize the composition of soil mixtures. Vermiculite is characterized by a low content of active silicon, using it as a silicon fertilizer is counter-productive.

Keywords: silicon fertilizers, active silicon, determination methods, vermiculite, lizardite.

Введение

Кремний играет важную роль в процессах почвообразования и формирования плодородия почв (Матыченков и др., 2016). В классификации элементов по подвижности кремний отнесен к разряду инертных. В то же время известна высокая активность кремниевых соединений в системе почва-растение. Растения поглощают кремниевые соединения через корневую систему и листовые пластины, накапливая его преимущественно в виде водорастворимых моно- и поликремниевых кислот. Основной функцией кремния в растениях является обеспечение защиты организма от биогенных и абиогенных стрессов (Матыченков, 2008).

Серпентиновые минералы и вермикулит характеризуются низкой устойчивостью к процессам выветривания, что наряду с высоким содержанием кремния является предпосылкой для использования их в качестве кремниевых удобрений. Результаты полевого эксперимента с применением фракции менее 10 мм вермикулит-лизардитовых отходов добычи флогопита (г. Ковдор) показали положительное влияние внесения данного материала на биометрические показатели растений и накопление кремния в растениях (Михайлова и др., 2017).

Вермикулит в агротехнологиях используется в виде термообработанного (вспученного) материала. Серпентиновые минералы могут быть использованы в качестве кремнийсодержащих удобрений в исходной и термоактивированной форме. В результате термоактивации серпентиновые минералы образуют активную метастабильную фазу, компоненты которой – оксиды магния и кремния – становятся более растворимыми по сравнению с исходным минералом. Серпентины и вермикулит ранее не были исследованы с точки зрения применения в качестве источника кремния для растений.

Основными подвижными соединениями кремния в системе почва-растение являются монокремниевая кислота и высокомолекулярные поликремниевые кислоты. Их содержание в почве зависит от многих факторов, среди которых определяющим для монокремниевой кислоты в верхнем почвенном горизонте служит баланс кремния в растительной ассоциации, а для поликремниевых кислот – состав и состояние твердых фаз почвы (Матыченков, 2008). Классификация почв по дефициту доступного для растений кремния основана на данных о его содержании в актуальной и потенциальной форме (Матыченков и др., 2016). Следовательно, для расчета количества материала, которое следует внести в почву в качестве кремниевого удобрения, следует определить содержание в нем двух форм кремния – 1) актуальной и 2) потенциально доступной для растений.

Для материалов, потенциально пригодных для использования в качестве кремниевого удобрения, в работе (Бочарникова и др., 2011) предложен комплексный показатель – содержание активного кремния. Величина активного кремния рассчитывается по формуле (1):

$$\text{ActSi} = 10 \times (\text{AclSi}_{1\text{сут}} + \text{AclSi}_{4\text{сут}}) + \text{PtnSi} \quad (1),$$

где ActSi – активный, AclSi – актуальный, PtnSi – потенциальный кремний.

Методы определения актуально подвижной формы кремния

В работе (Бочарникова и др., 2011) содержание актуально подвижной формы кремния определяли экстрагированием водой в течение одних и четырех суток при температуре 20°C, при этом предложенный комплексный показатель учитывает оба результата. В настоящей работе условия определения актуально подвижной формы кремния, предложенные Е.А. Бочарниковой с соавторами (Бочарникова и др., 2011), названы «стандартными» условиями. Представляется целесообразным выявить единый показатель содержания актуально подвижного кремния. Г.А. Олейниковой и соавторами предложена методика выделения из геологических образцов т.н. нанодисперсии обработкой горячей водой, при этом основная часть процесса выщелачивания идет при комнатной температуре (Олейникова, 2009). Нанодисперсию с размером частиц менее 1000 нм выделяют фильтрованием. Помимо применения горячей воды для интенсификации выщелачивания кремния могут быть использованы растворы кислот. Например, для контроля степени активации серпентинов применяется методика с использованием 0.01н HCl. Таким образом, можно предложить варианты эксперимента для определения актуально подвижной формы кремния в серпентин-вермикулитовых материалах. Концентрацию кремния в растворе определяли на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой ELAN-9000 DRC-e (Perkin Elmer, США).

Результаты и обсуждение

Содержанию актуально подвижного кремния более 40 мг/кг соответствует бездефицитному уровню обеспеченности почв данным компонентом (Матыченков и др., 2016). Согласно данным, полученным по методике (Матыченков и др., 2016), лизардит (SL) отвечает данному критерию (рис 1). Поскольку опыт был выполнен при температуре 20 °С взамен предусмотренной методикой температуры 40 °, полученный результат (44 мг/кг) является несколько заниженным. Изменение условий выщелачивания, а именно уменьшение отношения Т:Ж, приводит к увеличению количества растворенного кремнезема. Особенно эффективным является использование горячей воды, однако при продолжительности взаимодействия более четырех часов количество кремния, перешедшего в раствор, незначительно, но снижается. Указанный процесс наблюдается и при 20 °С, что свидетельствует о вторичном процессе осаждения первоначально растворенных компонентов.

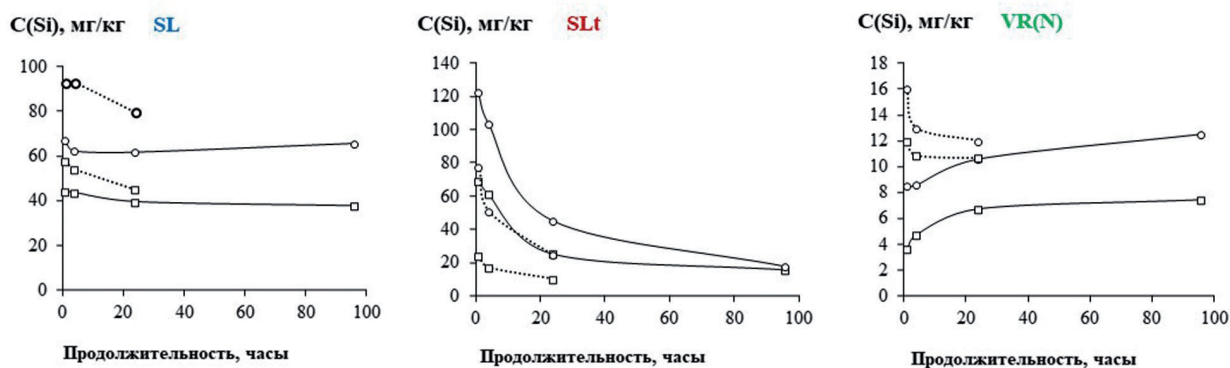


Рис.1. Влияние продолжительности взаимодействия на растворение кремниевых соединений водой при Т:Ж 1:5 (□) и 1:10 (○), температура 20 °С (—) и 90 °С (---), маркировка материалов приведена на рисунке.
 Fig.1. The influence of the duration of interaction on the dissolution of silicon compounds with water at S:L 1:5 (□) and 1:10 (○), temperature 20 °С (—) and 90 °С (---), material marking is shown in the figure.

Значительное уменьшение содержания актуального кремния при продолжительности взаимодействия более четырех часов происходит при обработке термоактивированного лизардита (SLt) (рис. 1). В стандартных условиях его содержание составляет 70 мг/кг, при уменьшении Т:Ж до 1:10 – 120 мг/кг, а при продолжительности опыта 96 часов (четверо суток) данный показатель составляет 15–17 мг/кг. В опыте с термоактивированным лизардитом еще более очевидным является осаждение вторичных фаз, которое связано с образованием малорастворимых силикатов магния (Кременецкая и др., 2014).

Данное явление не наблюдается при обработке термовермикулита (VF(N)) при 20 °С, количество актуального кремния постепенно растет с увеличением продолжительности взаимодействия (рис. 1). Показатель содержания актуального кремния, полученный в стандартных условиях, невелик и составляет 4 мг/кг. В опытах, выполненных при 90 °С, первоначально повышенное количество актуального кремния обусловлено влиянием высокой температуры, которая затем, через 4 и 24 часа взаимодействия, снижается, при этом уменьшается и растворимость кремния. Растворимость кремнийсодержащих компонентов увеличивается в 2-100 раз при взаимодействии с разбавленным раствором HCl (рис. 2).

При высоком Т:Ж (1:5) количество растворимого кремния сопоставимо с данными, полученными в стандартных условиях. Сравнение с опытами с водой показывает, что характер кинетических зависимостей сохраняется для вермикулита и для лизардита при высоких Т:Ж, что подтверждает процесс образования малорастворимых силикатов в системах с серпентиновыми минералами. В системе на основе SLt с очень низким Т:Ж (1:1000) образования вторичных малорастворимых соединений не происходит, при этом достигнуто максимальное значение растворенного кремния, которое составило величину порядка 10% от массы материала в пересчете на SiO₂.

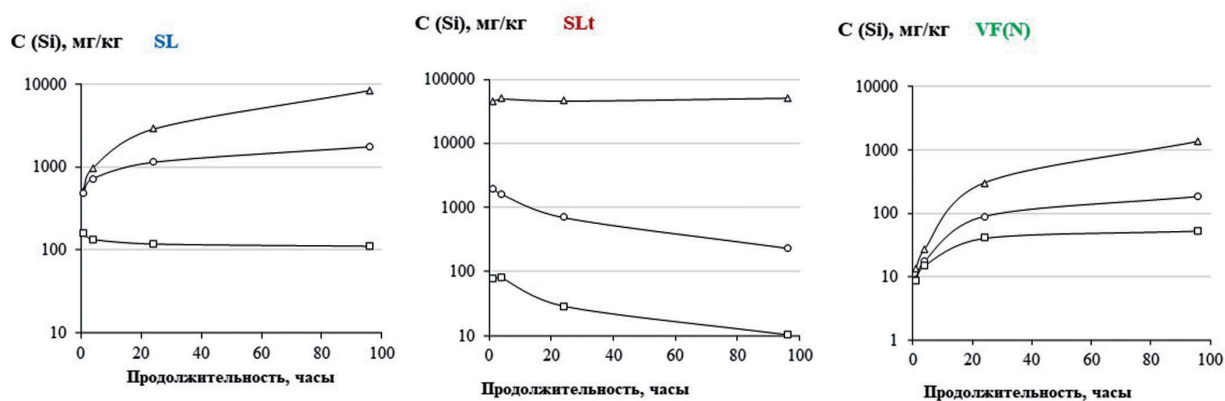


Рис. 2. Влияние продолжительности взаимодействия на растворение кремниевых соединений 0.01н HCl при температуре 20 °С, Т:Ж 1:5 (□), 1:50 (○) и 1:1000 (Δ), маркировка материалов приведена на рисунке.

Fig. 2. The influence of the duration of interaction on the dissolution of silicon compounds with 0.01N HCl at temperature 20 °C, S:L 1:5 (□), 1:50 (○) and 1:1000 (Δ), the marking of materials is shown in the figure.

Методы определения потенциально доступной формы кремния

Кремний, потенциально доступный для растений, предложено определять путем выщелачивания 0.1н раствором HCl (Матыченков и др., 2016). В свою очередь содержание подвижных фосфора, калия и магния по методу Кирсанова определяют с применением 0.2н HCl (Практикум..., 2001). Представляется целесообразным сопоставить результаты, полученные с разной концентрацией HCl. В случае, если степень корреляции между поглощением кремния растениями и содержанием потенциально подвижного кремния не будет существенно отличаться для двух серий эксперимента (с 0.1н и 0.2н HCl), потенциально подвижный кремний можно определять в вытяжке Кирсанова. Это уменьшит трудоемкость анализа почвенных образцов и позволит оптимизировать проведение аналитических работ с применением современных методов мультиэлементного анализа.

Самые низкие значения растворимых кремниевых соединений получены по стандартной методике (Бочарникова и др., 2011). Уменьшение Т:Ж и увеличение концентрации кислоты приводит к увеличению данного показателя (рис. 3). Увеличение продолжительности взаимодействия заметно влияет на растворение вермикулита; можно принять, что для образцов лизардита SL и SLt равновесие достигается в течение суток.

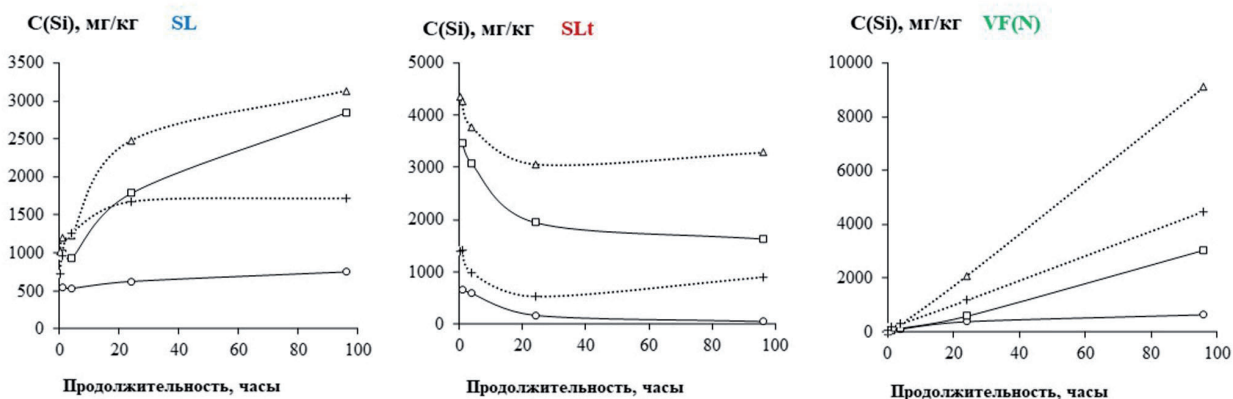


Рис. 3. Влияние продолжительности взаимодействия на растворение кремниевых соединений раствором HCl 0.1н (—) и 0.2н (···) при температуре 20 °С, Т:Ж 1:10 (○), 1:20 (+) и 1:50 (□, Δ), маркировка материалов приведена на рисунке.

Fig. 3. The influence of the duration of interaction on the dissolution of silicon compounds with a solution of HCl 0.1N (—) and 0.2N (···) at temperature 20 °C, S:L 1:10 (○), 1:20 (+) and 1:50 (□, Δ), the marking of materials is shown in the figure.

Содержание активного кремния в термовермикулите, лизардите и термолизардите

Результаты опытов по выщелачиванию кремниевых соединений показали отсутствие необходимости увеличивать продолжительность взаимодействия более суток и поднимать температуру выше 20 °С. Наибольшее влияние на растворение кремниевых соединений оказывает отношение Т:Ж и содержание кислоты в растворах. Результаты расчета активного кремния представлены в таблице 1; использованы данные, полученные в опытах продолжительностью 24 часа при комнатной температуре. Звездочкой (Si*) выделены значения, рассчитанные по формуле (1), остальные данные получены суммированием актуальной и потенциальной форм. Красным цветом отмечены результаты, в которых в качестве потенциально доступного кремния использованы данные, полученные в условиях, соответствующих методу Кирсанова.

Таблица 1. Содержание активного кремния в кремнийсодержащих материалах, мг/кг.
 Table 1. The content of active silicon in silicon-containing materials, mg/kg.

Материал	Условия выщелачивания		0.1н HCl		0.2н HCl	
	Состав раствора	Т:Ж	1:10	1:50	1:50	1:20
SL	H ₂ O	1:5	1415*			
		1:10	609	1052	1262	1023
	0.01н HCl	1:1000	1062	1505	1715	1476
		1:50	1056	1499	1709	1470
		1:5	700	1143	1353	1114
SLt	H ₂ O	1:5	1950*			
		1:10	644	3471	4262	1413
	0.01н HCl	1:1000	46500	49325	50115	47266
		1:50	2616	5443	6234	3385
		1:5	723	3550	4341	1492
VF(N)	H ₂ O	1:5	121*			
		1:10	47	47	139	154
	0.01н HCl	1:1000	38	38	130	145
		1:50	46	46	138	153
		1:5	47	47	139	154

Заключение

Значения, близкие к содержанию активного кремния, рассчитанному согласно методике (Бочарникова и др., 2011), получены практически во всех опытах с лизардитом, а также для вермикулита при использовании 0.2н HCl для определения потенциально доступной формы. Термоактивированный лизардит отличается от исходного лизардита высоким содержанием аморфной фазы. При определении актуально подвижного кремния с применением 0.01н HCl и Т:Ж 1:1000 получены экстремально высокие значения, превышающие на порядок остальные результаты. Представляется целесообразным не рассматривать данные условия определения, в том числе потому, что они существенно отличаются от условий в почвенном слое. Анализ совокупности оставшихся данных позволяет предложить методику определения форм кремния при Т:Ж 1:50 для обеих форм с использованием 0.01н HCl для актуальной и 0.2н HCl – для потенциально доступной формы. Оценка правомерности использования предложенной методики будет выполнена по результатам выращивания растений на почвосмесях с исследованными кремнийсодержащими материалами.

Работа выполнена в рамках темы НИР №0186-2022-0004 и частично поддержана из средств гранта РФФ 21-77-10111.

Литература

1. Бочарникова Е.А., Матыченков В.В., Погорелов А.Г. Сравнительная характеристика некоторых кремниевых удобрений // *Агрохимия*. 2011. №11. С. 25–30.
2. Кременецкая И.П., Гуревич Б.И., Иванова Т.К., Лашук В.В., Бубнова Т.П. Вяжущие свойства метасерпентина // *Техника и технология силикатов*. 2014. № 2. С. 9–16.
3. Матыченков В.В. Роль подвижных соединений кремния в растениях и системе почва-растение. Автореф. ...докт. биол. наук. Пушкино. 2008. 32 с.
4. Матыченков И.В., Хомяков Д.М., Пахненко Е.П., Бочарникова Е.А., Матыченков В.В. Подвижные кремниевые соединения в системе почва-растение и методы их определения // *Вестник Московского университета. Серия 17. Почвоведение*. 2016. №3. С. 37–46.
5. Михайлова И.В., Мосендз И.А., Кременецкая И.П., Дрогобужская С.В., Караваева Е.С. Эффективность использования отходов промышленности в растениеводстве Мурманской области // *Окружающая среда и устойчивое развитие регионов: экологические вызовы XXI века. Труды III международной конференции*. Под ред. С.Ю. Селиванской и М.В. Кожевниковой – Казань: Изд-во АН РТ, 2017. С. 709-711.
6. Олейникова Г. А., Панова Е.Г., Шишлов В.А., Русанова Л. И. Нанотехнологический способ определения наличия и количественного содержания редких и рассеянных химических элементов в горных породах, рудах и продуктах их переработки. Патент RU 2370764, заявка № 2007148380/28, регистр. 27.12.2007, опублик. 20.10.2009.
7. Практикум по агрохимии: Учеб. пособие. 2-е изд., перераб. и доп. (под ред. академика РАСХН В.Г. Мишеева). М. Изд-во: МГУ. 2001. 689 с. ISBN 5-211-04265-4.