



Кремний в природных водных объектах: формы соединений и методы контроля (обзор)

Д.Б. Каменецкая

ФГБУ «Центр стратегического планирования и медико-биологических рисков здоровью»
ФМБА России, ул. Погодинская, д. 10, стр. 1, г. Москва, 191121, Российская Федерация

Резюме

Введение. Особенности присутствующих форм соединений кремния в природных водах, а также вновь установленные нормативы его содержания в питьевой воде, согласно СанПиН 2.1.4.3685–21, поднимают вопрос об оптимальных и доступных методах определения кремния для реализации на практике контроля качества питьевой воды, поступающей населению.

Цель исследования: обобщить и систематизировать сведения о формах соединений кремния и методах их количественного определения в питьевой воде и источниках питьевого водоснабжения.

Материалы и методы. Использованы информационно-аналитические методы на основе обобщения и анализа материалов научных статей, публикаций и обзоров, представленных в реферативных базах данных Scopus и РИНЦ за период 1923–2020 гг. Отбор статей осуществлялся по принципу наличия в них сведений о наличии кремния в питьевой воде и источниках питьевого водоснабжения, форм соединений кремния и методах их количественного определения. Первоначальная выборка составила 57 статей, из них 14 были исключены из выборки после первичного анализа. В результате было отобрано 43 публикации, удовлетворяющие вышеуказанным критериям.

Результаты. Проведенное обобщение и систематизация результатов научного поиска показали, что преобладающими формами кремнийсодержащих соединений, присутствие которых характерно для большинства природных водных объектов, являются мономерно-димерные виды кремниевых кислот и растворимые силикат-ионы.

Заключение. Для воды источников питьевого водоснабжения оптимальным является фотометрический метод измерения концентраций кремния в виде желтой формы кремномолибденовой гетерополиокислоты.

Ключевые слова: формы соединений кремния; природные воды; методы контроля.

Для цитирования: Каменецкая Д.Б. Кремний в природных водных объектах: формы соединений и методы контроля (обзор) // Здоровье населения и среда обитания. 2022. Т. 30. № 6. С. 15–22. doi: <https://doi.org/10.35627/2219-5238/2022-30-6-15-22>

Сведения об авторе:

✉ Каменецкая Дарья Борисовна – к.б.н., старший научный сотрудник отдела физико-химических исследований и экотоксикологии; e-mail: d.kamenetskaya@yandex.ru; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9050-3757>.

Информация о вкладе автора: автор подтверждает единоличную ответственность за концепцию и дизайн исследования, сбор и анализ данных, интерпретацию результатов, а также подготовку рукописи.

Соблюдение этических стандартов: данное исследование не требует представления заключения комитета по биомедицинской этике или иных документов.

Финансирование: исследование проведено без спонсорской поддержки.

Конфликт интересов: авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов в связи с публикацией данной статьи.

Благодарность: автор выражает благодарность Наталье Александровне Егоровой, ведущему научному сотруднику Центра стратегического планирования и управления медико-биологическими рисками здоровью, за важные замечания и ценные комментарии к рукописи.

Статья получена: 07.12.21 / Принята к публикации: 06.06.22 / Опубликовано: 30.06.22

Silicon, Its Forms and Methods of Determination in Water Bodies: A Review

Daria B. Kamenetskaya

Center for Strategic Planning and Management of Medical and Biological Health Risks,
Bldg 1, 10 Pogodinskaya Street, Moscow, 191121, Russian Federation

Summary

Background: Characteristics of silicon and its compounds found in water bodies and recently updated standards for their content in drinking water regulated by Russian Sanitary Rules and Norms SanPiN 2.1.4.3685–21, Hygienic standards and requirements for ensuring safety and/or harmlessness of environmental factors for humans, necessitate optimal and affordable methods of determination of silicon for drinking water quality control purposes.

Objective: To summarize published data on the forms of silicon and methods of their quantitative determination in source and drinking water.

Materials and methods: Information and analytical methods based on summarization and analysis of data of scientific papers published in 1923–2020 and cited by Scopus and RSCI international scientometric databases were applied. The search terms included silicon, drinking water, silicon compounds, and methods of quantitative determination. The initial sample consisted of 57 articles, of which 14 were excluded after primary screening and 43 publications compliant with selection criteria were reviewed.

Results: Published data summarization has demonstrated the prevalence monomeric and dimeric species of silicic acid and soluble silicate ions in most water bodies.

Conclusion: The silicomolybdic acid spectrophotometry is the method of choice for determination of silicon concentrations in source water.

Keywords: silicon compounds, water bodies, determination methods.

For citation: Kamenetskaya DB. Silicon, its forms and methods of determination in water bodies: A review. *Zdorov'e Naseleniya i Sreda Obitaniya*. 2022; 30(6):15–22. (In Russ.) doi: <https://doi.org/10.35627/2219-5238/2022-30-6-15-22>

Author information:

✉ Daria B. Kamenetskaya, Cand. Sci. (Biol.), Senior Researcher, Department of Physicochemical Research and Ecotoxicology, Center for Strategic Planning and Management of Medical and Biological Health Risks, Russian Federal Medicobiological Agency; e-mail: d.kamenetskaya@yandex.ru; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9050-3757>.

Author contribution: The author confirms sole responsibility for the study conception and design, data collection, analysis and interpretation of results, and manuscript preparation.

Compliance with ethical standards: Ethics approval was not required for this study.

Funding: The author received no financial support for the research, authorship, and/or publication of this article.

Conflict of interest: The authors declare that there is no conflict of interest.

Acknowledgement: The author expresses gratitude to Natalia A. Egorova, Leading Researcher of the Center for Strategic Planning and Management of Medical and Biological Health Risks, for her important remarks and valuable comments on the manuscript.

Received: December 07, 2021 / Accepted: June 6, 2022 / Published: June 30, 2022

Введение. Широкое распространение кремния в литосфере нашей планеты составляет около 30 % от массы земной коры, что сопоставимо с суммарным содержанием алюминия, железа, кальция, натрия, калия и магния. Кремний не встречается как отдельный элемент, а входит в состав различных пород в виде соединений с кислородом (SiO_2) [1].

Распространенность кремния в гидросфере Земли, где в общем элементном составе поверхностных, подземных и почвенных вод он занимает 5-е место и 13-е — в водах мирового океана, связана, прежде всего, со слабой растворимостью присутствующих в земной коре кремний содержащих пород. Основным источником кремния в природных водах являются процессы химического выветривания кремнистых минералов и растворение менее устойчивых пород, образованных останками диатомей (диатомит), кремниевых губок (спонгин), а также других тонкопористых пород (трепел, опока) [2, 3]. Содержание кремния в поверхностных пресных водах составляет в среднем 1–20 мг/дм³, в то время как в подземных высоко минерализованных источниках (особенно термальных) может достигать 1000 мг/дм³.

Кремний не обладает высокими миграционными способностями в гидросфере Земли. По интенсивности водной миграции он относится к слабо подвижным элементам, и его можно отнести к элементам, относительно накапливающимся в природной системе [4, 5].

Отмеченные выше особенности физико-химических свойств и механизмы миграции кремния в лито- и гидросфере определяют многообразие форм кремнийсодержащих соединений в природных водах. К числу растворимых относятся ортокремниевая кислота и моносиликаты-ионы (силикаты металлов), также могут присутствовать ортокремниевые и метакремниевые кислоты в форме димерных соединений и олигокремниевые кислоты. Ортокремниевые и олигокремниевые кислоты благодаря своей неустойчивости легко подвергаются конденсации с выделением воды и образованием поликремниевых кислот, такой процесс полимеризации может приводить к образованию коллоидных растворов (гидрозолей) [6, 7]. Кроме того, в природных поверхностных водах могут находиться формы кремниевых кислот, связанные с органическими веществами, что характерно для водных объектов с повышенным содержанием гумусовых веществ.

Необходимость выбора оптимального метода контроля содержания кремния в источниках питьевого водоснабжения определяется тем, что именно с водой в организм человека ежедневно поступает 20–30 % от суточной потребности кремния, а его биологическая доступность определяется присутствующими в воде формами кремниевых кислот. Так, например, наиболее легко диффундирует через мембраны и проникает в кровеносную систему ортокремниевая кислота, в отличие от поликислот, подвижность и большие размеры которых ограничивают их всасываемость [1, 8, 9].

Цель исследования: анализ литературных данных по формам соединений кремния и методам их количественного определения в питьевой воде и источниках питьевого водоснабжения.

Материалы и методы. Использованы информационно-аналитические методы на основе обобщения

и анализа материалов научных статей, публикаций и обзоров, представленных в реферативных базах данных Scopus и РИНЦ за период 1923–2020 гг. Отбор статей осуществлялся по принципу наличия в них сведений о наличии кремния в питьевой воде и источниках питьевого водоснабжения, формах соединений кремния и методах их количественного определения. Первоначальная выборка составила 57 статей, из них 14 были исключены из выборки после первичного анализа. В результате было отобрано 43 публикации, удовлетворяющие вышеуказанным критериям.

Результаты

Исследования форм соединений кремния, присутствующих в природных водных объектах. Присутствие кремнийсодержащих соединений в виде мономерных и димерных форм, включая силикат-ионы, посвящено большое количество работ [10–17]. В частности, следует отметить масштабное исследование, проведенное на территории Украины. При изучении содержания и форм нахождения соединений кремния в поверхностных водных объектах с различными физико-географическими условиями, гидрофизическими характеристиками и составом растворенных химических веществ обнаружено, что 93–99 % растворимого кремния в исследованных водоемах и водотоках находится в нейтральной фракции, которая представлена мономерно-димерными формами кремниевой кислоты на 90–99 %. Тогда как доля анионной фракции растворимого кремния, преимущественно в виде анионов $(\text{H}_3\text{SiO}_4)^-$, составляет всего 1–6 % [10].

Образование мономерно-димерных форм кремния в природных поверхностных водах подтверждают независимые исследования Хорошилова А.В. [11] и Федотова Р.В. и др. [12], в которых отмечается, что доля димера $\text{Si}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в смеси молекулярной ортокремниевой кислоты и ее полимеров может достигать 50 %. Авторы обращают внимание на то, что в водных растворах кремниевая кислота может находиться в молекулярно-растворенной форме в виде следующих соединений и ионов: H_4SiO_4 , H_3SiO_4^- , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, HSiO_4^{3-} , SiO_4^{4-} , соотношение которых определяется константами диссоциации для каждой ступени [11, 12].

Изучение соединений кремния, присутствующих в подземных природных водных объектах, форм, в виде которых происходит его миграция, объединяют исследования, проведенные в разные годы в восточных регионах России [13–15]. Так, по результатам термодинамической при исследовании подземных вод в зоне инфильтрационного влияния золоотвала Читинской ТЭЦ-1 установлено, что миграция кремния происходит в основном в виде димерной ортокремниевой кислоты и ее низкозарядных ионов [13]. Стеблевским В.И. и соавт. [15] при изучении состава природных подземных вод Тунгусского месторождения г. Хабаровска обнаружено одновременное присутствие полностью гидратированной ортокремниевой кислоты и молекулярной формы метакремниевой кислоты, что подтверждено исследованиями состава вод пяти минеральных источников в республике Бурятия [15].

Dietzel M. [16] при изучении кремний содержащих растворов, смоделированных путем растворения твердых частиц кремнистых минералов, приводятся данные о присутствии в них молекул

кремнезема, связанных силоксановыми связями, которые со временем инициируют образование поликремниевой кислоты. Отдельно в работе проведена оценка влияния водородного показателя (рН), температуры и вида растворенных компонентов, характерных для большинства природных вод, на процесс деполимеризации поликремниевой кислоты. Отмечается, что поликремниевая кислота может разлагаться до мономера в речной и морской воде в течение нескольких часов или дней, поэтому в большинстве природных вод кремниевая кислота состоит из мономерных видов. В то же время в водах с низкими значениями рН и большим количеством двухвалентных катионов поликремниевая кислота может существовать в качестве метастабильного компонента в течение нескольких месяцев [16].

О важности рН водной среды как одного из наиболее значимых показателей, влияющих на преобладание той или иной формы растворенного кремния, указывает еще в 1982 г. в своей работе Айлер Р. [17], что в дальнейшем подтверждается современными исследователями. Сегодня изучению условий, влияющих на присутствие различных форм соединений кремния, в том числе на процесс полимеризации, посвящено большое количество работ. Среди них исследование свойств кремнезелей, в котором отмечается, что в кислом диапазоне рН и при низких концентрациях кремнийсодержащих соединений наиболее стабильной формой кремния является молекулярная ортокремниевая кислота, однако смещение рН в нейтральную или слабощелочную область инициирует процесс полимеризации с образованием моно- и дикремниевых кислот [18]. Дальнейшее увеличение рН с совместным повышением концентрации соединений кремния ведет к ускорению процесса поликонденсации поликремневых кислот и, соответственно, увеличению размера коллоидных частиц [19–21].

Важно отметить, что метакремниевая кислота, в виде которой часто обозначается присутствие кремния в минерально-солевом составе воды, правильнее представлять не молекулярной формой, а неким полимером, который может быть описан формулой $(\text{SiO}_2)_n \times m\text{H}_2\text{O}$. Она легко образует пересыщенные растворы, в которых происходит ее полимеризация и переход в коллоидное состояние, при этом скорость образования геля растет с увеличением рН [7].

Еще одним из условий, инициирующих изменение форм соединений кремния, в частности гелеобразование (полимеризацию), является присутствие в воде органических веществ. Так, в исследованиях коллектива авторов изучены химические процессы, протекающие при контакте кремнекислородных соединений (кварцевый песок, глина, диатомит) с наиболее реакционно-способными компонентами гумусовых веществ — гуминовыми кислотами, и образующиеся при этом продукты. В работе в том числе установлено, что образующиеся в присутствии гуминовых веществ органические производные кремния разлагаются с образование растворимых форм кремнезема, таких как моно- и олигокремниевые кислоты, которые при длительном стоянии растворов приводят к образованию коллоидных поликремниевых кислот, т. е. к инициации процесса гелеобразования [21].

Нельзя не учитывать такие источники поступления соединений кремния в поверхностные водные объекты, как почвенные воды, в формировании состава которых значимую долю занимают болотные воды и торфяные залежи.

Формы соединений, в которых кремний присутствует в почве, проанализированы в работах [22, 23]. В материалах отражено, что основными соединениями, постоянно присутствующими в почвенных растворах, являются монокремниевая и поликремниевая кислоты, а также кремнийорганические соединения. Количество растворимых кремниевых соединений в почвах определяется наличием аморфного кремнезема как наиболее растворимой минеральной формы кремния. В то же время водная миграция кремния из торфяных залежей происходит за счет подвижных форм этого элемента (ионные формы кремниевой кислоты), которые присутствуют как в сильно-кислых, так и щелочных водах характерных для разных типов торфов (торфяных болот). Однако его миграция внутри залежей происходит в большей степени в виде коллоидных систем [24]. Значимую роль в определении формы миграции кремния определяют как виды почв, так и минерализация природных вод и удельный вес солей кремния в составе. В частности, при низкой минерализации и увеличении относительного удельного веса силикатов в общем минеральном балансе природных вод таежно-лесной зоны Примагдана миграция кремния в поверхностные воды происходит в виде растворенных кремниевых кислот [25].

О том, что степень полимеризации кремниевых кислот существенно зависит от кислотности среды, свидетельствуют исследования Камбалиной М.Г. и др. при изучении видов кремния в богатых органическими веществами водах. Проведенное сканирование спектрофотометрических измерений исследуемых водных растворов показало отсутствие стабильных комплексов кремния с фульвокислотами и гуминовыми кислотами в слабокислых средах ($\text{pH} \leq 7$), что подтверждают исследования болотных вод Томской области, где обнаружены только мономерно-димерные и полимерные формы кремниевых кислот [26].

Обобщая представленные материалы, можно говорить о том, что в поверхностных и подземных природных водных объектах формы кремнийсодержащих соединений определяются гидрологическим режимом, в том числе гидрохимическими и гидрофизическими характеристиками водоемов, а также минеральным составом подстилающих горных пород. Соотношение присутствующих в природных водах соединений кремния, включая растворенные, взвешенные или коллоидные, определяется такими факторами как рН, температура и минеральный состав воды.

В случае если в область водосборного бассейна водного объекта входят заболоченные территории или торфяники, обладающие слабкой средой, водоток с них не сможет сдвинуть рН основного водного объекта в сильно кислую сторону, а значит, значимо увеличить долю присутствия молекулярной ортокремниевой кислоты.

Методы определения соединений кремния в воде.

Для определения концентраций соединений кремния в природных и питьевых водах в зависимости от поставленных перед исследователями

или аналитиками задач используются различные физико-химические методы.

С начала XX века нашел практическое применение метод определения кремнекислоты в виде желтого кремнемолибденового комплекса (КМК) [27–29], который в дальнейшем был множество раз модифицирован и лег в основу применяемых сегодня методик фотометрического анализа¹.

Среди них широко применяемые методики определения кремния в питьевых, природных (поверхностных) и очищенных сточных водах, основанные на взаимодействии силикатов и мономерно-димерной формы кремниевой кислоты с молибденовокислым аммонием в кислой среде^{2,3}. Определяемый концентрационный диапазон кремния – от 0,5 до 15,0 (16,0) мг/дм³, при этом точность (неопределенность) измерений не превышает 30 %.

Авторами изобретения⁴ также использован способ определения кремния в воде на основе образования КМК, однако путем включения в процесс анализа дополнительного этапа подготовки пробы возможно проводить количественное определение не только форм кремниевой кислоты, но и соединений кремния с гуминовыми веществами. Метод является актуальным при адаптации технологий водоподготовки подземных и поверхностных вод, но для его практического применения в лабораторной практике требуется разработка и валидация методики с установлением показателей качества и диапазона измерений.

Колориметрический молибдосиликатный метод с образованием гетерополикислоты включает в базу данных «NEMI» экологических методов, протоколов и процедур, которая позволяет ученым и менеджерам находить и сравнивать методы и протоколы сбора данных для всех этапов процесса мониторинга воды. Этот метод рекомендуется для относительно чистых вод, содержащих от 0,4 до 25 мг SiO₂/дм³, что в пересчете на Si составит 0,2–11 мг/дм³. Как и в большинстве колориметрических методов, диапазон может быть расширен за счет разбавления, концентрации или изменения длины светового пути [30].

При необходимости измерений массовой концентрации растворенного или суммарного (валового) кремния в природных и сточных водах предлагается фотометрический метод определения в виде восстановленной (синей) формы кремнемолибденовой кислоты⁵, однако при заявленной в методике возможности обнаружения всех форм кремниевых кислот значительно сужен диапазон измерений, который составляет от 0,1 до 2,0 мг/дм³ в пересчете на кремний.

Повышение чувствительности метода, а также устранение мешающих влияний всегда сопряже-

но с введением дополнительных этапов анализа, включая пробоподготовку, что значительно может увеличить время анализа. В этом случае может быть применена методика с эффективным и экспрессным способом подготовки проб, отличающаяся высокой чувствительностью и точностью [31]. Данный метод предназначен для определения содержания растворимого кремния спектрофотометрическим методом в виде синего КМК. Для разрушения комплексов кремния с гуминовыми веществами и поликремниевых кислот используется система Фентона (Fe/УФ/Н₂O₂).

В случае необходимости анализа очищенных и природных вод с небольшим содержанием кремния представлены методики сорбционно-спектрофотометрического и визуально-тестового определения микроколичеств кремния [32]. Надежный контроль, по мнению авторов, содержания кремния на уровне 1 мкг/дм³ обеспечивается включением в анализ стадии 5–10-кратного концентрирования образцов.

С целью определения общей концентрации кремния в воде применяют методы атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Методика определения содержания кремния в питьевых, поверхностных и подземных природных водах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой представлена в международном стандарте⁶. Метод основан на измерении интенсивности излучения атомов, в частности кремния, возникающего при распылении анализируемой пробы в аргоновую плазму, индуктивно возбуждаемую радиочастотным электромагнитным полем, для кремния установлен диапазон от 0,05 до 5,0 мг/дм³ в точность в области низких концентраций ± 24 %.

При прямом масс-спектрометрическом с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) определении содержания кремния в водных растворах с использованием динамической реакционной ячейки показана возможность эффективного устранения спектральных наложений полиатомных ионов. Полученный в экспериментальных исследованиях предел обнаружения кремния в водных растворах составил 1,5 мкг/дм³ [33].

К другим методам, обладающим высокой избирательностью, применяемым при определении общей концентрации кремния в воде, относится атомно-абсорбционная спектроскопия с электротермической атомизацией пробы (ААС-ЭТА) [34]. Вместе с тем область использования данной методики ограничена, ее применение возможно, в частности, для анализа высокоочищенных технических вод, используемых в электротехнической промышленности.

¹ Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. М.: Недра, 1970. 488 с.

² ПНД Ф 14.1:2.4.215-06 (Издание 2011 г.). Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации кремнекислоты (в пересчете на кремний) в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом в виде желтой кремнемолибденовой гетерополикислоты. М.: ФБУ «Федеральный Центр анализа и оценки техногенного воздействия», 2011. 22 с.

³ РД 52.24.433–2018. Массовая концентрация кремния в водах. Методика измерений фотометрическим методом в виде желтой формы молибдокремниевой кислоты (с Поправкой № 1) Министерство природных ресурсов и экологии РФ. Росгидромет. Ростов-на-Дону: Росгидромет, 2018. 23 с.

⁴ Шиян Л.Н., Мачехина К.И., Костинова Л.А. Способ определения концентрации кремния в воде. Патент РФ на изобретение № 2656121. 31.05.2018. Бюл. № 16.

⁵ РД 52.24.433–2018. Массовая концентрация кремния в водах. Методика измерений фотометрическим методом в виде синей (восстановленной) формы молибдокремниевой (с Поправкой № 1) / Министерство природных ресурсов и экологии РФ. Росгидромет. Ростов-на-Дону: Росгидромет, 2018. 22 с.

⁶ ГОСТ 31870–2012. Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектроскопии. М.: Стандартинформ, 2019. 20 с.

Определение содержания кремния в природных водах с различным уровнем минерализации методом атомной абсорбции предложено в работе [35]. Исследования проводились с использованием атомно-абсорбционного спектрометра МГА-915. Прибор обладает высокой универсальной селективностью, связанной с использованием зеемановской модуляционной поляризационной спектрометрии (эффект Зеемана), которая позволяет проводить коррекцию неселективного поглощения фона и определять содержание различных элементов в пробах с различной минерализацией с минимальной или без предварительной пробоподготовки. Данным методом возможно определение кремния в диапазоне от 0,1 до 100 мг/дм³.

Определение растворенных форм кремния в воде методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрией высокого разрешения с источником непрерывного спектра разработано коллективом авторов [36]. Для устранения химических помех проведена модификация графических кювет поперечного нагрева. Данный способ анализа апробирован при исследовании подземных и поверхностных вод.

Поверхностные водные объекты часто характеризуются совместным присутствием в воде кремния и фосфора. Фосфор также может образовывать очень похожие по оптическим свойствам гетерополиоксиды при взаимодействии с молибдатом. Чтобы избежать взаимного мешающего влияния, применяют различные методы разделения и дальнейшего совместного их определения в воде. Один из таких методов включает применение вытеснительной ионообменной хроматографии с проведением реакции образования желтых гетерополиоксидов после разделения анионов, на конечном этапе проводится их УФ-детектирование [37]. Для анализа высоких концентраций фосфатов и силикатов в сточных водах при одновременном определении с использованием последовательного проточно-инжекционного анализа предложена методика Mas-Torres F. [38]. Устранение взаимного мешающего влияния достигалось путем подбора кислотности, а также за счет сегментации образцов щавелевой кислотой.

Совместное спектрофотометрическое определение фосфата и силиката, основанное на различии скоростей образования их гетерополиоксидов с молибденом в присутствии аскорбиновой кислоты, было изучено в работе [39]. Тот же кинетический метод применен при совместном определении фосфора и кремния в воде Даниловой Е.И. и др., анализ проводится без предварительного разделения и восстановления в церулоокомплексы, регулировалась только кислотность среды, в которой проходит реакция. Интервал определяемых концентраций кремния составил 1,4–14 мг/дм³ [40].

Сорбционно-хроматографический метод определения фосфат- и силикат-ионов в водах в виде молибденовых гетерополиоксидов (ГПК), представлен в публикации [41]. Этапы анализа включают сорбцию ГПК, десорбцию ацетонитрилом и последующее определение методом ион-парной обращеннофазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Аналогичный метод использован в исследовательской для

совместного определения кремния и фосфора в дистиллированной воде, оптимизированы условия разделения, пределы обнаружения составили $(1,4 \pm 0,3) \times 10^{-3}$ мкг/мл и $(6,7 \pm 1,2) \times 10^{-3}$ мкг/мл соответственно [42].

Предлагаются методики определения кремния в комплексе с другими химическими элементами, например ядерно-физические методы анализа (гамма-активационный, нейтронно-активационный) с использованием рентгенофлуоресцентных установок (РФА) и микротрона МТ-25 для определения содержания кремния, магния и алюминия в воде [43].

Хочется отметить, что методы атомно-эмиссионной спектрометрии, масс-спектрометрии, атомно-абсорбционного и ядерно-физического анализа повышая чувствительность, селективность или точность (неопределенность) измерений требуют высокотехнологичного оборудования и дополнительной подготовки исследователей.

Таким образом, выбор метода зависит от типа исследуемого объекта, для которого методика должна обладать необходимой чувствительностью и работать в заданном диапазоне величин, обеспечивая простоту и доступность выполнения измерений или, в зависимости от поставленных целей, оправдывать сложность и высокую стоимость анализа.

Выводы

1. Преобладающими формами, в которых кремний присутствует в природных водных объектах, являются мономерно-димерные виды кремниевых кислот и растворимые силикат-ионы. Подобный состав определяется характерным для пресных вод диапазоном pH (6,5–8,5), а также минеральным составом. Последний как раз и учтен в СанПиН 2.1.4.3685–21⁷ при дифференцированном, в зависимости от жесткости воды, нормировании содержания кремния в воде. Природное соотношение присутствующих форм кремниевых соединений возможно в незначительной степени изменить в процессе водоподготовки, перед подачей воды в распределительные сети хозяйственно-питьевого водоснабжения.

2. С учетом форм кремнийсодержащих соединений, присутствие которых характерно для большинства природных водных объектов, используемых для питьевого водоснабжения, оптимальным (обеспечивающим необходимый диапазон измерений, а также высокую воспроизводимость результатов и не требующим высоких материальных затрат) является фотометрический метод измерений кремния (мономерно-димерных кремниевых кислот и силикатов) в виде желтой формы кремнемолибденовой гетерополиоксиды. Анализ кремния в воде при более низких концентрациях (менее 0,5 мг/дм³) или определение его общего содержания необходимы в основном в отраслях, использующих особо чистые воды и эксплуатирующих соответствующее оборудование.

Здесь хочется отметить, что в процессе водоподготовки в системах питьевого водоснабжения в качестве флокулянта может использоваться активированная кремниевая кислота. Выделить ее в ходе анализа на фоне природного кремния невозможно, поэтому для исключения или учета

⁷ Постановление Главного государственного санитарного врача от 28.01.2021 № 2 «Об утверждении санитарных правил и норм СанПиН 1.2.3685–21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания» (зарегистрировано в Минюсте России 29.01.2021 № 62296).

ее вероятных выбросов в питьевую воду можно достичь, на взгляд автора статьи, только путем введения обязательного контроля содержания кремния до и после соответствующих этапов водоподготовки на водопроводных станциях.

Список литературы

1. Вапиров В.В., Феоктистов В.М., Венскович А.А., Вапирова Н.В. К вопросу о поведении кремния в природе и его биологической роли // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. 2017. № 2 (163). С. 95–102.
2. Ходоровская Н.И., Стурова М.В. Исследование влияния концентраций кремния и фосфора на развитие диатомовой микрофлоры водоема // Известия Челябинского научного центра. 2002. № 2 (15). С. 50–53.
3. Куликова А.Х. Кремний и высококремнистые породы в системе удобрений сельскохозяйственных культур. Ульяновск: Издательство Ульяновской ГСХА им. П.А. Столыпина, 2013. 176 с.
4. Conley DJ. Riverine contribution of biogenic silica to the oceanic silica budget. *Limnol Oceanogr.* 1997;42(4):774–777. doi: 10.4319/lo.1997.42.4.0774
5. Chan SH. A review on solubility and polymerization of silica. *Geothermics.* 1989;18(1-2):49–56. doi: 10.1016/0375-6505(89)90009-6
6. Воронков М.Г., Кузнецов И.Г. Кремний в живой природе. Новосибирск: Наука, 1984. 284 с.
7. Камбалина М.Г., Скворцова Л.Н., Мазурова И.С., Гусева Н.В. К вопросу о методах определения растворимых соединений кремния в воде и способах ее обескремнивания // Известия Томского политехнического университета. 2013. Т. 323. № 3. С. 18–22.
8. Jugdaohsingh R, Anderson SHC, Tucker KL, et al. Dietary silicon intake and absorption. *Am J Clin Nutr.* 2002;75(5):887–893. doi: 10.1093/ajcn/75.5.887
9. Robberecht H, Van Cauwenbergh R, Van Vlaslaer V, Hermans N. Dietary silicon intake in Belgium: Sources, availability from foods, and human serum levels. *Sci Total Environ.* 2009;407(16):4777–4782. doi: 10.1016/j.scitotenv.2009.05.019
10. Линник П.Н., Дикая Т.П. Содержание, формы нахождения и особенности распределения и миграции кремния в поверхностных водах Украины // Водные ресурсы. 2014. Т. 41. № 6. С. 696–708. doi: 10.1134/s009780781406013x
11. Хорошилов А.В. Формы существования соединений кремния в воде // Энергосбережение и водоподготовка. 2004. Т. 31. № 4. С. 25–27.
12. Федотов Р.В., Фесенко Л.Н., Игнатенко С.И. Обескремнивание воды фильтрованием через алюмомодифицированную загрузку // Яковлевские чтения. Сборник докладов научно-практической конференции, посвященной памяти академика РАН С.В. Яковлева. Москва, 15–16 марта 2012 года. М-во образования и науки РФ, ФГБОУ ВПО «Моск. гос. строит. ун-т». Москва: МГСУ, 2012. С. 33–39.
13. Замана Л.В., Усманова Л.И. Формы миграции кремния в водах в зоне инфильтрационного влияния золотавала читинской ТЭЦ-1 (термодинамическая оценка) // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами. Сборник материалов четвертой Всероссийской научной конференции с международным участием. Улан-Удэ: Геологический институт СО РАН, 2020. С. 227–230. doi:10.31554/978-5-7925-0584-1-2020-227-230
14. Стеблевский В., Домнин К., Архипова Е., Тесля В.Г., Кулаков В. Кремний: стандарты концентрации в питьевой воде и практика. Проблема нормирования кремния в питьевой воде на примере Тунгусского месторождения подземных вод в г. Хабаровске // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2015. № 9. С. 44–54.
15. Парнякова Л.Л., Кекина Е.Г., Дубовской А.В., Асеева Ю.С., Шедловская И.Л. Показатели качества воды в минеральных источниках республики Бурятия // Микроэлементы в медицине. 2020. Т. 21. № 2. С. 64–70. doi: 10.19112/2413-6174-2020-21-2-64-70
16. Dietzel M. Dissolution of silicates and the stability of polysilicic acid. *Geochim Cosmochim Acta.* 2000;64(19):3275–3281. doi: 10.1016/s0016-7037(00)00426-9
17. Айлер Р. Химия кремнезема. Пер. с англ. М.: Мир, 1982. Ч. 1. 416 с.
18. Кудрявцев П.Г. Методы синтеза, свойства и применение кремнезелей для получения композиционных материалов. Часть I // Инженерный вестник Дона. 2018. № 3 (50). С. 3.
19. Колесников М.П. Формы кремния в растениях // Успехи биологической химии. 2001. Т. 41. С. 301–332.
20. Карелин Ф.Н., Хакимов Р.О. Обратноосмотическая очистка кремний содержащих вод // Химия и технология воды. 1992. Т. 4. № 4. С. 284–290.
21. Офицеров Е.Н., Рябов Г.К., Убаскина Ю.А., Климовский А.Б., Фетюхина Е.Г. Кремний и гуминовые кислоты: моделирование взаимодействий в почве // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2011. Т. 13. № 4 (2). С. 550–557.
22. Matichenkov VV, Bocharnikova EA. The relationship between silicon and soil physical and chemical properties. In: *Silicon in Agriculture. Studies in Plant Science.* Amsterdam: Elsevier; 2001;8:209–219. doi: 10.1016/S0928-3420(01)80017-3
23. Матыченков И.В., Хомяков Д.М., Пахненко Е.П., Бачарникова 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. doi: 10.3103/S0147687416030054
24. Мокроусова И.В., Лаптева С.Б. Некоторые результаты исследования геохимической подвижности макроэлементов в торфяных залежах // Труды Института. 2018. № 17 (70). С. 3–7.
25. Горбачев А.Л. Влияние химического состава питьевой воды на здоровье населения г. Магадана // Микроэлементы в медицине. 2021. Т. 22. № 2. С. 17–24. doi: 10.19112/2413-6174-2021-22-2-17-24
26. Камбалина М.Г., Скворцова Л.Н., Мазурова И.С., Гусева Н.В., Бакибаев А.А. Исследование форм нахождения кремния в природных водах с высоким содержанием растворенных органических веществ // Химия и химические технологии. 2014. Т. 325. № 3. С. 64–70. doi: 10.1016/j.proche.2014.10.008
27. Diénert F, Wandenbulke F. [On determination of silica in water.] *Comptes Rendus Séances Académie Sci.* 1923;176:1478–1480. (In French.).
28. Варшал Г.М., Драчева Л.А., Ксензенко В.И., Замкина М.С. Количественное определение различных форм кремнекислоты в поверхностных водах. В сб. материалов XXV гидрохимического совещания «Состояние и перспективы развития исследований загрязнения и самоочищения поверхностных вод суши»; 16–18 мая 1972. Новочеркасск, 1972.
29. Мышляева Л.В., Краснощёков В.В. Аналитическая химия кремния. М: Наука, 1972. 212 с.
30. Standard Methods: 4500-SiO₂-C: Silica by Molybdosilicate Method. Accessed June 24, 2022. https://www.nemi.gov/methods/method_summary/7411/
31. Бекбулатова И.А., Скворцова Л.Н., Щёголева И.С. Определение кремния в природных водах спектрофотометрическим методом с применением современных способов пробоподготовки // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2017. Т. 328. № 7. С. 32–39.
32. Селиванова Т.В., Вишникин А.Б., Цыганок Л.П. Сорбционно-спектрофотометрическое и визуальное определение микроколичеств кремния в виде ионного ассоциата 12-молибдосиликата с кристаллическим фиолетовым // Журнал аналитической химии. 2010. Т. 65. № 2. С. 147–152. doi: 10.1134/s1061934810020073
33. Сапрыгин А.В., Голик В.М., Трепачев С.А., Голик С.В., Кузьмина Н.В. Исследование возможности прямого определения кремния методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой с использованием

- динамической реакционной ячейки // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. № 1. С. 64–77.
34. Fehse F. The determination of silicon in deionized process water by graphite furnace AAS. *Spectrochim Acta B: At Spectrosc.* 1984;39(4):597–598. doi: 10.1016/0584-8547(84)80067-1
 35. Камбаллина М. Г., Пикула Н. П. Атомно-абсорбционное определение содержания кремния в природных водах // Известия Томского политехнического университета. 2012. Т. 320. № 3. С. 120–124.
 36. Штин Т.Н., Неудачина Л.К., Штин С.А. Определение растворенных форм кремния в природной питьевой воде методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения с источником непрерывного спектра // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87. № 3. С. 11–19. doi: 10.26896/1028-6861-2021-87-3-11-19
 37. Ikeda M, Mori M, Kurachi K, Hu W, Tanaka K. Selective and simultaneous determination of phosphate and silicate ions in leaching process waters for ceramics glaze raw materials of narutal origin by ion-exclusion chromatography coupled with UV-detection after post-column derivatization. *Anal Sci.* 2006;22(1):117–121. doi: 10.2116/analsci.22.117
 38. Mas-Torres F, Munxz A, Estela JM, Cerda V. Simultaneous determination of phosphate and silicate in waste water by sequential injection analysis. *Analyst.* 1997;122(10):1033–1038. doi: 10.1039/a701646h
 39. Nekoei M, Mohammadhosseini M, Zarei K. Simultaneous kinetic determination of phosphate and silicate by spectrophotometric H-point standard addition method. *J Chin Chem Soc.* 2008;55(2):362–368. doi: 10.1002/jccs.200800053
 40. Данилина Е.И., Орлова Н.Г. Совместное кинетическое определение фосфатов и силикатов в виде ванадо-молибденовых гетерополикислот // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. 2011. № 33 (250). С. 61–67.
 41. Медведский А.В., Тихомирова Т.И., Смоленков А.Д., Шаповалова Е.Н., Шпигун О.А. Сорбционно-хроматографическое определение фосфат- и силикат-ионов в водах в виде молебденовых гетерополикислот // Журнал аналитической химии. 2007. Т. 62. № 3. С. 213–218. doi: 10.1134/s1061934807030033
 42. Крохин О.В., Дубовик Д.Б., Иванов А.В., Шпигун О.А. Определение кремния и фосфора в виде молибденовых гетерополикислот методом ион-парной обращеннофазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. 2002. Т. 43. № 1. С. 20–24.
 43. Маслов О.Д. Определение содержания алюминия, кремния и магния в образцах воды ядерно-физическими методами с использованием РФА и микротрона МТ-25. Дубна: ОИЯИ, 2011. 4 с.
 7. Kambalina MG, Skvortsova LN, Mazurova IS, Guseva NV. On the issue of methods for determining silicon soluble compounds in water and the techniques of its desiliconization. *Izvestiya Tomskogo Politehnicheskogo Universiteta.* 2013;323(3):18–22. (In Russ.)
 8. Jugdaohsingh R, Anderson SHC, Tucker KL, et al. Dietary silicon intake and absorption. *Am J Clin Nutr.* 2002;75(5):887–893. doi: 10.1093/ajcn/75.5.887
 9. Robberecht H, Van Cauwenbergh R, Van Vlaslaer V, Hermans N. Dietary silicon intake in Belgium: Sources, availability from foods, and human serum levels. *Sci Total Environ.* 2009;407(16):4777–4782. doi: 10.1016/j.scitotenv.2009.05.019
 10. Linnik PN, Dikaya TP. Concentrations, coexisting forms, and features of silicon distribution and migration in surface waters of Ukraine. *Water Resources.* 2014;41(6):696–708. doi: 10.1134/s009780781406013x
 11. Khoroshilov AV. [Forms of existence of silicon compounds in water.] *Energobezbezhenie i Vodopodgotovka.* 2004;(4(31)):25–27. (In Russ.)
 12. Fedotov RV, Fesenko LN, Ignatenko SI. Desiliconization of drinking water by modified media filtration. In: *Yakovlev Readings: Proceedings of the Scientific and Practical Conference Dedicated to Academician of the Russian Academy of Sciences S.V. Yakovlev, Moscow, March 15–16, 2012.* Moscow: Moscow State Construction University Publ.; 2012:33–39. (In Russ.)
 13. Zamana LV, Usmanova LI. Forms of silicon migration in waters in the zone of infiltration effect of the Chita TPP-1 ash dump (thermodynamic assessment). In: *Water-Rock Interaction: Geological Evolution: Proceedings of the Fourth All-Russian Scientific Conference with international participation, Ulan-Ude, August 17–20, 2020.* Ulan-Ude: Geological Institute SB RAS Publ.; 2020:227–230. (In Russ.) doi: 10.31554/978-5-7925-0584-1-2020-227-230
 14. Steblevsky V, Domnin K, Arkhipova E, Teslya VG, Kulakov V. Silicon: Standards of concentration in drinking water and practice. The problem of rationing of silicon in drinking water for Tungus ground water in Khabarovsk. *Vodoochistka. Vodopodgotovka. Vodosnabzhenie.* 2015;(9(93)):44–54. (In Russ.)
 15. Parnyakova LL, Kekina HG, Dubovskoy AV, Aseeva JS, Shedlovskaya IL. Water quality indicators in mineral springs of the Republic of Buryatia. *Mikroelementy v Meditsine.* 2020;21(2):64–70. (In Russ.) doi: 10.19112/2413-6174-2020-21-2-64-70
 16. Dietzel M. Dissolution of silicates and the stability of polysilicic acid. *Geochim Cosmochim Acta.* 2000;64(19):3275–3281. doi: 10.1016/s0016-7037(00)00426-9
 17. Iler RK. *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica.* Trans. from English. Moscow: Mir Publ.; 1982. (In Russ.)
 18. Kudryavtsev PG. Methods of synthesis, properties and application of silica-zols for obtaining composite materials. Part 1. *Inzhenernyy Vestnik Dona.* 2018;(3(50)):3. (In Russ.)
 19. Kolesnikov MP. [Forms of silicon in plants.] *Uspekhi Biologicheskoy Khimii.* 2001;4:301–332. (In Russ.)
 20. Karelin FN, Khakimov PO. [Reverse osmotic purification of silicon-containing waters.] *Khimiya i Tekhnologiya Vody.* 1992;4(4):284–290. (In Russ.)
 21. Ofitserov EN, Rjabov GK, Ubaskina JA, Klimovsky AB, Fetjuhina EG. Silicon and humic acids: Modelling of interactions in soil. *Izvestiya Samarskogo Nauchnogo Tsentra Rossiyskoy Akademii Nauk.* 2011;13(4-2):550–557. (In Russ.)
 22. Matichenkov VV, Bocharnikova EA. The relationship between silicon and soil physical and chemical properties. In: *Silicon in Agriculture. Studies in Plant Science.* Amsterdam: Elsevier; 2001;8:209–219. doi: 10.1016/S0928-3420(01)80017-3
 23. Matychenkov IV, Khomyakov DM, Pakhnenko EP, Bocharnikova EA, Matychenkov VV. Mobile Si-rich compounds in the soil-plant system and methods for their determination. *Moscow Univ Soil Sci Bull.* 2016;71:120–128. doi: 10.3103/S0147687416030054
 24. Mokrousova IV, Lapteva SB. Some results of the investigation of the geochemical mobility of macroelements

References

- in peat deposits. *Trudy Instorfa*. 2018;(17(70)):3-7. (In Russ.)
25. Gorbachev AL. Some indicators of the chemical composition of drinking water and their impact on the health of the population of Magadan. *Mikroelementy v Meditsine*. 2021;22(2):17-24. (In Russ.) doi: 10.19112/2413-6174-2021-22-2-17-24
 26. Kambalina MG, Skvortsova LN, Mazurova IS, Guseva NV, Bakibaev AA. Investigation of the forms of silicon in natural waters with a high content of dissolved organic substances. *Izvestiya Tomskogo Politehnicheskogo Universiteta*. 2014;325(3):64-70. (In Russ.) doi: 10.1016/j.proche.2014.10.008
 27. Diénert F, Wandenbulke F. [On determination of silica in water.] *Comptes Rendus Séances Académie Sci*. 1923;176:1478-1480. (In French.)
 28. Varshal GM, Dracheva LA, Ksenzenko VI, Zamkina MS. [Quantitative determination of various forms of silicic acid in surface waters.] In: *Proceedings of the 25th Hydrochemical Meeting "Current Status and Prospects for the Development of Research on Pollution and Self-Purification of Surface Waters on Land"*, Novocherkassk, May 16-18, 1972. Novocherkassk; 1972. (In Russ.)
 29. Myshlyaeva LV, Krasnoshchekov VV. [*Analytical Chemistry of Silicon*.] Moscow: Nauka Publ.; 1972. (In Russ.)
 30. Standard Methods: 4500-SiO₂ C: Silica by Molybdosilicate Method. Accessed June 24, 2022. https://www.nemi.gov/methods/method_summary/7411/
 31. Bekbulatova IA, Skvortsova LN, Shchegoleva IS. Determination of silicon in natural waters by spectrophotometry using modern methods of sample preparation. *Izvestiya Tomskogo Politehnicheskogo Universiteta. Geological Resource Engineering*. 2017;328(7):32-39. (In Russ.)
 32. Selivanova TV, Vishnikin AB, Tsyganok LP. Sorption—spectrophotometric and visual test determination of trace silicon as an ion associate of 12-molybdosilicate with crystal violet. *J Anal Chem*. 2010;65(2):142-147. doi: 10.1134/s1061934810020073
 33. Saprygin AV, Golik VM, Trepachev SA, Golik SV, Kuzmina NV. Silicon direct determination method development with dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analitika i Kontrol'*. 2011;15(1):64-77. (In Russ.)
 34. Fehse F. The determination of silicon in deionized process water by graphite furnace AAS. *Spectrochim Acta B: At Spectrosc*. 1984;39(4):597-598. doi: 10.1016/0584-8547(84)80067-1
 35. Kambalina MG, Pikula NP. [Atomic absorption determination of silicon content in natural waters.] *Izvestiya Tomskogo Politehnicheskogo Universiteta*. 2012;320(3):120-124. (In Russ.)
 36. Shtin TN, Neudachina LK, Shtin SA. Determination of the dissolved forms of silicon in natural drinking water using high-resolution continuum-source electrothermal atomic absorption spectrometry. *Zavodskaya Laboratoriya. Diagnostika Materialov*. 2021;87(3):11-19. (In Russ.) doi: 10.26896/1028-6861-2021-87-3-11-19
 37. Ikedo M, Mori M, Kurachi K, Hu W, Tanaka K. Selective and simultaneous determination of phosphate and silicate ions in leaching process waters for ceramics glaze raw materials of natural origin by ion-exclusion chromatography coupled with UV-detection after post-column derivatization. *Anal Sci*. 2006;22(1):117-121. doi: 10.2116/analsci.22.117
 38. Mas-Torres F, Munxz A, Estela JM, Cerda V. Simultaneous determination of phosphate and silicate in waste water by sequential injection analysis. *Analyst*. 1997;122(10):1033-1038. doi: 10.1039/a701646h
 39. Nekoei M, Mohammadhosseini M, Zarei K. Simultaneous kinetic determination of phosphate and silicate by spectrophotometric H-point standard addition method. *J Chin Chem Soc*. 2008;55(2):362-368. doi: 10.1002/jccs.200800053
 40. Danilina EI, Orlova NG. Simultaneous kinetic determination of phosphates and silicates in the form of vanadomolibdoheteropoly acids. *Vestnik Yuzhno-Ural'skogo Gosudarstvennogo Universiteta. Seriya: Khimiya*. 2011;(33(250)):61-67. (In Russ.)
 41. Medvetskii AV, Tikhomirova TI, Smolenkov AD, Shapovalova EN, Shpigun OA. Sorption-chromatographic determination of phosphate and silicate ions in waters as molybdic heteropoly acids. *Zhurnal Analiticheskoy Khimii*. 2007;62(3):213-218. doi: 10.1134/s1061934807030033
 42. Krokhin OV, Dubovik DB, Ivanov AV, Shpigun OA. [Determination of silicon and phosphorus in the form of molybdenum heteropoly acids by ion-pair reversed phase high-performance liquid chromatography.] *Vestnik Moskovskogo Universiteta. Series 2: Chemistry*. 2002;43(1):20-24. (In Russ.)
 43. Maslov OD, et al. *Determination of Aluminum and Silicon Content in Water Samples by Nuclear Physical Methods Using XRFA and the MT-25 Microtron. Communication of the Joint Institute for Nuclear Research*. Dubna: JINR; 2011. (In Russ.) Accessed June 24, 2022. [http://www1.jinr.ru/Preprints/2011/064\(P6-2011-64\).pdf](http://www1.jinr.ru/Preprints/2011/064(P6-2011-64).pdf)

