

УДК 551.464.1

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ КРЕМНЕЗЕМА И КОЭФФИЦИЕНТА АКТИВНОСТИ H_4SiO_4^0 В НОРМАЛЬНОЙ И РАСПРЕСНЕННОЙ МОРСКОЙ ВОДЕ

© 2014 г. А. В. Савенко

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет
e-mail: Alla_Savenko@rambler.ru

Поступила в редакцию 18.05.2012 г., после доработки 01.11.2013 г.

Изучена растворимость аморфного кремнезема в смесях речной и морской воды, имитирующих состав вод на геохимическом барьере река–море. Определено значение термодинамической константы равновесия реакции растворения кремнезема $K_r^0 = (1.71 \pm 0.01) \times 10^{-3}$ при 22°C и установлена близкая к линейной зависимость коэффициента активности H_4SiO_4^0 от солености, который увеличивается от 1.00 в речной воде до 1.15 в нормальной морской воде.

DOI: 10.7868/S0030157414020221

В морской воде и подавляющем большинстве других типов природных вод основная масса растворенного кремния находится в форме недиссоциированных молекул ортокремниевой кислоты H_4SiO_4^0 [1, 6, 9, 10]. При $\text{pH} > 9.0$ – 9.5 существенно возрастает доля ионов H_3SiO_4^- , тогда как другие продукты диссоциации ортокремниевой кислоты ($\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ и HSiO_4^{3-}) в сколько-нибудь значимых количествах встречаются только в сильно щелочной среде с $\text{pH} > 12$ – 13 , в результате чего ими можно пренебречь [4].

Несмотря на большое число исследований, посвященных изучению физико-химического состояния растворенного кремния в природных водах, сведения о величине коэффициента активности недиссоциированных молекул H_4SiO_4^0 отсутствуют.

Цель настоящей работы заключалась в частичном восполнении этого пробела и определении коэффициента активности H_4SiO_4^0 в нормальной и распресненной морской воде по данным о растворимости кремнезема.

Общая концентрация растворенного кремния $[\Sigma\text{Si}]$ представляет собой сумму концентраций двух основных форм его нахождения (H_4SiO_4^0 и H_3SiO_4^-):

$$[\Sigma\text{Si}] = [\text{H}_4\text{SiO}_4^0] + [\text{H}_3\text{SiO}_4^-], \quad (1)$$

которые связаны между собой соотношением

$$[\text{H}_3\text{SiO}_4^-] = \frac{K_1^0 \gamma_{\text{H}_4\text{SiO}_4^0} [\text{H}_4\text{SiO}_4^0]}{a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-}}, \quad (2)$$

где K_1^0 – термодинамическая константа первой степени диссоциации ортокремниевой кислоты; a_{H^+} – активность ионов водорода; $\gamma_{\text{H}_4\text{SiO}_4^0}$ и $\gamma_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-}$ – соответственно коэффициенты активности H_4SiO_4^0 и H_3SiO_4^- . Отсюда получим, что

$$[\Sigma\text{Si}] = [\text{H}_4\text{SiO}_4^0] \left(1 + \frac{K_1^0 \gamma_{\text{H}_4\text{SiO}_4^0}}{a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-}} \right). \quad (3)$$

Поскольку для реакции растворения аморфного кремнезема



термодинамическая константа равновесия K_r^0 имеет вид

$$K_r^0 = [\text{H}_4\text{SiO}_4^0] \gamma_{\text{H}_4\text{SiO}_4^0}, \quad (5)$$

из (3) следует выражение, по которому на основе экспериментальных данных о растворимости можно определить коэффициент активности недиссоциированных молекул H_4SiO_4^0 :

$$\gamma_{\text{H}_4\text{SiO}_4^0} = \frac{K_r^0}{[\Sigma\text{Si}] \left(1 + \frac{K_1^0 \gamma_{\text{H}_4\text{SiO}_4^0}}{a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-}} \right)}. \quad (6)$$

Таблица 1. Концентрации компонентов основного солевого состава в воде из р. Протвы, использовавшейся в экспериментах

| Компонент | мМ | мг/л |
|-------------------------------|------|-------|
| Na ⁺ | 0.29 | 6.7 |
| K ⁺ | 0.05 | 2.0 |
| Mg ²⁺ | 0.71 | 17.3 |
| Ca ²⁺ | 1.60 | 64.1 |
| Cl ⁻ | 0.20 | 7.1 |
| SO ₄ ²⁻ | 0.13 | 12.5 |
| HCO ₃ ⁻ | 4.55 | 277.6 |
| Минерализация | | 387.3 |

При наличии аналитических определений $[\Sigma\text{Si}]$ и a_{H^+} для практического применения (6) необходимо знать K_r^0 , K_1^0 и $\gamma_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-}$. Величина K_r^0 должна быть измерена для твердой фазы, используемой в экспериментах, поскольку растворимость разных образцов SiO₂ в зависимости от способа приготовления, степени кристалличности и других факторов может сильно различаться. Константа первой ступени диссоциации H₄SiO₄⁰ (K_1^0) определена достаточно надежно [4, 5, 11] и при 22°C составляет 1.35×10^{-10} [5]. Значения $\gamma_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-}$ можно рассчитать по одному из вариантов электростатической теории Дебая–Хюккеля, например, по уравнению Девиса [7]:

$$\lg \gamma_i = -\frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 0.1 z_i^2 I, \quad (7)$$

где z_i – заряд иона i ; I – ионная сила раствора; A – постоянный параметр, равный 0.5093 при 22°C. В правой части уравнения (6) присутствует искомая величина – $\gamma_{\text{H}_4\text{SiO}_4^0}$, которая, как и в случае других недиссоциированных веществ, не должна сильно отличаться от единицы [2]. Поскольку $K_1^0 \gamma_{\text{H}_4\text{SiO}_4^0} / a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-}$ при pH < 8.5 не превышает 0.05, замена $\gamma_{\text{H}_4\text{SiO}_4^0} \rightarrow 1$ в правой части (6) практически не отразится на значениях $\gamma_{\text{H}_4\text{SiO}_4^0}$ в левой части этого равенства и, как показывают расчеты по приведенным ниже экспериментальным данным, все шаги последовательных итераций дают одно и то же значение $\gamma_{\text{H}_4\text{SiO}_4^0}$.

Для определения $\gamma_{\text{H}_4\text{SiO}_4^0}$ в нормальной и распресненной морской воде были проведены эксперименты, в которых использовали аморфный кремнезем (реактив марки ч.д.а.) с содержанием воды 13% и удельной площадью поверхности 584 м²/г. В первой серии экспериментов изучали растворимость не прокаленного образца SiO₂; во второй – образца, прокаленного до постоянной массы при 900°C. Модельные растворы переменной солености были приготовлены путем смешения в разных пропорциях воды из р. Протвы, химический состав которой приведен в табл. 1, и нормальной морской воды с соленостью 35‰. Массовое отношение твердая фаза : раствор в опытах было равным 1 : 200. Температура во время проведения экспериментов составляла $22 \pm 1^\circ\text{C}$. В течение 3 месяцев пробы ежедневно по нескольку часов перемешивали на шейкере до установления равновесного состояния, о чем свидетельствовало прекращение изменения концентрации растворенного кремния и величины pH в кинетических опытах, после чего фильтровали через мембранный фильтр 0.45 мкм. В фильтрате измеряли величину pH потенциометрическим методом и определяли концентрацию кремния колориметрическим методом с молибдатом аммония [3] при разбавлении 1 : 25, чтобы попасть в оптимальный для измерений диапазон концентраций и свести к минимуму мешающее влияние солености. Погрешность измерений не превышала ± 0.005 pH и $\pm 3\%$.

Результаты экспериментов, представленные в табл. 2, показали, что при увеличении солености происходит плавное снижение растворимости кремнезема с 1.77 мМ в речной воде до 1.54 и 1.50 мМ в нормальной морской воде соответственно для прокаленного и не прокаленного образцов, т.е. на 13.0–15.2%. Следует отметить, что в опытах с прокаленным кремнеземом pH растворов (8.43–8.05) во всем диапазоне солености был выше, чем в серии с не прокаленным образцом (8.36–7.75), причем различия увеличивались с ростом доли морской воды в смеси. Это могло послужить причиной более высокой растворимости прокаленного кремнезема, поскольку с увеличением pH возрастает вклад ионов H₃SiO₄⁻.

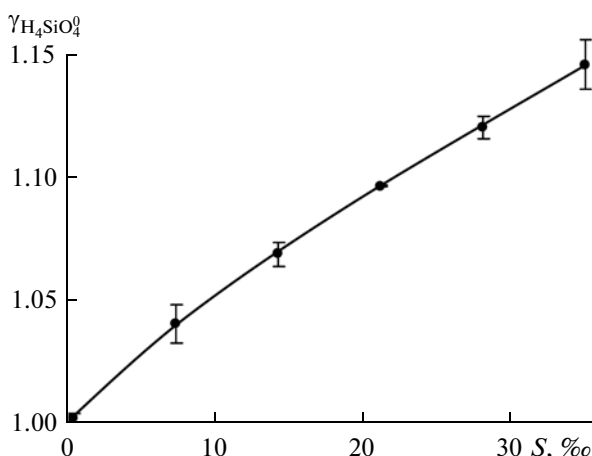
Как отмечалось выше, для расчета $\gamma_{\text{H}_4\text{SiO}_4^0}$ необходимы сведения о величинах константы равновесия реакции растворения соответствующих твердых фаз (K_r^0). С этой целью была измерена растворимость изученных образцов аморфного кремнезема в дистиллированной воде с pH = 5.3 ± 0.1 , где практически точно соблюдается условие $\gamma_{\text{H}_4\text{SiO}_4^0} = 1$. Из табл. 2 видно, что для не прокаленного и прокаленного SiO₂ осредненная по трем измерениям равновесная концентрация кремния в ди-

Таблица 2. Растворимость аморфного кремнезема в смесях речной и морской воды, имитирующих состав вод на геохимическом барьере река—море

| Доля в растворе, % | | Соленость <i>S</i> , ‰ | Равновесные величины | | $\gamma_{\text{H}_4\text{SiO}_4^-}$ (расчет) | $\gamma_{\text{H}_4\text{SiO}_4^0}$ (измерено) |
|---------------------------------|--------------|---------------------------|----------------------|---------------------------|---|---|
| речная вода | морская вода | | pH | [ΣSi], мМ | | |
| Не прокаленный SiO ₂ | | | | | | |
| Дистиллированная вода | | 0 | 5.3 ± 0.1 | 1.71 ± 0.01 | 1.0 | 1.00 |
| 100 | 0 | 0.4 | 8.36 | 1.77 | 0.913 | 1.00 |
| 80 | 20 | 7.3 | 8.07 | 1.69 | 0.747 | 1.03 |
| 60 | 40 | 14.2 | 7.97 | 1.64 | 0.709 | 1.06 |
| 40 | 60 | 21.2 | 7.90 | 1.58 | 0.694 | 1.10 |
| 20 | 80 | 28.1 | 7.79 | 1.54 | 0.688 | 1.12 |
| 0 | 100 | 35.0 | 7.75 | 1.50 | 0.689 | 1.16 |
| Прокаленный SiO ₂ | | | | | | |
| Дистиллированная вода | | 0 | 5.3 ± 0.1 | 1.71 ± 0.01 | 1.0 | 1.00 |
| 100 | 0 | 0.4 | 8.43 | 1.77 | 0.913 | 1.00 |
| 80 | 20 | 7.3 | 8.35 | 1.70 | 0.747 | 1.05 |
| 60 | 40 | 14.2 | 8.26 | 1.65 | 0.709 | 1.07 |
| 40 | 60 | 21.2 | 8.16 | 1.60 | 0.694 | 1.10 |
| 20 | 80 | 28.1 | 8.05 | 1.57 | 0.688 | 1.12 |
| 0 | 100 | 35.0 | 8.10 | 1.54 | 0.689 | 1.14 |

стиллированной воде одинакова, составляя 1.71 ± 0.01 мМ, и, следовательно, $K_r^0 = (1.71 \pm 0.01) \times 10^{-3}$.

Вычисленные по уравнению (6) значения коэффициента активности H_4SiO_4^0 для изученных образцов кремнезема близки между собой (табл. 2) и различаются не более чем на 1.7%. Средняя величина $\gamma_{\text{H}_4\text{SiO}_4^0}$ почти линейно возрастает при увеличении солености (рисунок) и с высоким коэффи-



Зависимость коэффициента активности H_4SiO_4^0 от солености смесей речной и морской воды. 1 – не прокаленный аморфный кремнезем, 2 – прокаленный аморфный кремнезем.

циентом корреляции $r = 0.993$ описывается уравнением

$$\gamma_{\text{H}_4\text{SiO}_4^0} = 1.0 + 0.00434S (\text{‰})^1, \quad (8)$$

изменяясь от 1.00 в речной воде до 1.15 в морской воде с соленостью 35‰. Последняя оценка близко соответствует значению $\gamma_{(0)} = 1.13$, принятому Гаррелсом и Томпсон [8] для незаряженных частиц в морской воде по аналогии с H_2CO_3^0 .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 12-05-93105).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Драйвер Дж. Геохимия природных вод. М.: Мир, 1985. 440 с.
2. Конник Э.И. Высаливание—всаливание газообразных неэлектролитов в водных растворах электролитов // Успехи химии. 1977. Т. 46. Вып. 6. С. 1097–1121.
3. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. М.: Химия, 1971. 375 с.
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 447 с.
5. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 240 с.

¹ Еще более тесную корреляцию ($r = 0.999$) дает уравнение $\gamma_{\text{H}_4\text{SiO}_4^0} = 1.0 + 0.0053S - 0.000034S^2$.

6. Попов Н.И., Федоров К.Н., Орлов В.М. Морская вода. М.: Наука, 1979. 327 с.
7. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: ИЛ, 1963. 646 с.
8. Garrels R.M., Thompson M.E. Chemical model for seawater at 25°C and one atmosphere total pressure // Amer. J. Sci. 1962. V. 260. № 1. P. 57–66.
9. Langmuir D. Aqueous environmental geochemistry. New Jersey: Prentice Hall, 1997. 600 p.
10. Millero F. Physical chemistry of natural waters. N.Y.: Willey Interscience, 2001. 654 p.
11. Smith R.M., Martell A.E. Critical stability constants. V. 4: Inorganic complexes. N.Y.–L.: Plenum Press, 1976. 257 p.

Experimental Determination of Silica Solubility and H_4SiO_4^0 Activity Coefficient in Normal and Freshened Seawater

A. V. Savenko

Solubility of amorphous silica was studied in mixtures of river water with seawater which simulated natural water composition at the river–sea geochemical barrier. The value of thermodynamic equilibrium constant for silica dissolution reaction $K_r^0 = (1.71 \pm 0.01) \times 10^{-3}$ was estimated at 22°C. The dependence between H_4SiO_4^0 activity coefficient and water salinity was established close to linear. The H_4SiO_4^0 activity coefficient increases from 1.00 in river water to 1.15 in normal seawater.