

УДК 543.3:[546.28:+543.422]

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ КРЕМНИЯ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ РАСТВОРЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Камбалина Мария Геннадьевна,

аспирант каф. физической и аналитической химии, инженер-исследователь ПНИЛ гидрогеохимии
НОЦ «Вода» каф. гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии
Института природных ресурсов ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет», Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30.
E-mail: mari_kambalina@mail.ru

Скворцова Лидия Николаевна,

канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии химического факультета
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет»,
Россия, 634050 г. Томск, пр. Ленина, д. 36. E-mail: lnskvorcova@inbox.ru

Мазурова Ирина Сергеевна,

студент химического факультета ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный
университет», инженер ПНИЛ гидрогеохимии НОЦ «Вода» каф. гидрогеологии, инженерной геологии
и гидрогеоэкологии Института природных ресурсов ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский
политехнический университет», Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: 891a@sibmail.com

Гусева Наталья Владимировна,

канд. геол.-минерал. наук, ст. науч. сотр. ПНИЛ гидрогеохимии НОЦ «Вода» кафедры гидрогеологии,
инженерной геологии и гидрогеоэкологии Института природных ресурсов ФГАОУ ВО
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: guseva24@yandex.ru

Бакибаев Абдигали Абдиманович,

д-р хим. наук, профессор каф. физической и аналитической химии Института природных ресурсов
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: bakibaev@mail.ru

Актуальность работы обусловлена недостаточной изученностью форм нахождения соединений кремния (кремний) в природных водах, содержащих высокую концентрацию органических веществ. Такие воды широко распространены в Томской области и характеризуются большим содержанием гумусовых веществ, представленных фульво- и гуминовыми кислотами, что придает им цветность (желтое окрашивание) и тем самым затрудняет идентификацию общей концентрации и форм нахождения кремния. Поэтому достоверное определение содержания кремния в этих водах невозможно без предварительной оценки его форм нахождения.

Цель работы: На примере вод Томской области изучить растворенные формы нахождения кремния в водах, обогащенных органическими веществами, используя разные методы разделения: деполимеризация и ультрафильтрация, а также выбрать оптимальную методику определения массовой концентрации кремния и форм его нахождения.

Методы исследования: молекулярная спектрофотометрия, атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией, ультрафильтрация – мембранные фильтры МФСА-ОС с диаметром пор 0,45 и 0,05 мкм.

Результаты: На модельных растворах и реальных объектах (природных водах Томской области) изучено взаимодействие кремния с гумусовыми веществами. Методом спектрофотометрии показано, что при pH 3, 7 кремниевые кислоты не образуют устойчивых комплексных соединений с гумусовыми веществами. Установлено, что в природных водах Томской области, содержащих высокую концентрацию органических веществ, присутствуют только монокремниевые (мономерно-димерные и олигомерные формы) и поликремниевые кислоты, представленные высокомолекулярными полимерами. Достоверность полученных результатов проверена референтной методикой анализа – спектрофотометрическим определением кремния в виде желтого кремнемолибденового комплекса.

Ключевые слова:

Кремний, кремниевые кислоты, растворенные формы нахождения кремния, болотные воды, Томская область, метод молекулярной спектрофотометрии, метод атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией.

Введение

Обогащение природных вод соединениями кремния происходит в результате процессов выветривания кремнийсодержащих пород, их посту-

пления из почвенно-растительного слоя, а также в результате разложения растительных и животных остатков. Результаты исследования форм нахождения кремния в природных водах представлены в

ряде работ [1–10]. Согласно [1], кремний в водах встречается в ионном и молекулярном виде в форме различных кремниевых кислот, соотношение которых определяется величиной pH.

В нейтральной или слабокислой средах ($\text{pH} < 7$) кремниевая кислота находится в молекулярной форме, а в щелочной среде ($\text{pH} > 8$) – в ионной.

Молекулярная форма кремниевой кислоты в зависимости от степени полимеризации (процесс образования сложных кремниевых кислот) может быть представлена следующими разновидностями: монокремниевыми (мономерно-димерные формы) [2], поликремниевыми [3] и коллоидными кремниевыми кислотами (гидрозолями) [4, 5].

При изучении форм нахождения кремния в почвенных водах авторами [6] выделены монокремниевая кислота, её олигомеры, низкомолекулярные и высокомолекулярные поликремниевые кислоты. Показано, что в любой системе вода – твёрдая фаза существует равновесие между мономерными и полимерными формами кремниевой кислоты, которое устанавливается путём образования промежуточных и нестабильных низкомолекулярных олигомеров, выделенных в класс совсем недавно [7].

Наименее изученными формами растворенного кремния являются кремнийорганические соединения. Показано [8], что в поверхностных водах наряду с мономерно-димерными и полимерными формами кремниевых кислот могут находиться их формы, связанные с органическими веществами. Особое значение имеют соединения кремниевых кислот с гумусовыми веществами (ГВ): гуминовыми и фульвокислотами. По мнению авторов [9, 10] устойчивые соединения кремниевых кислот с гуминовыми кислотами (ГК) образуются по донорно-акцепторному механизму, а с фульвокислотами (ФК) – посредством водородных связей. В работе [11] обнаружена высокая растворимость кремния в щелочной среде в присутствии гуминовых кислот, обусловленная образованием химически устойчивых кремнийорганических производных с наличием эфирной связи Si-O-C. Данные соединения могут разлагаться ферментативно до свободной монокремниевой кислоты и органических остатков гуминовых кислот. Образование кремнийорганических соединений при взаимодействии кремния с гуминовыми кислотами также обсуждается авторами работы [12].

Исследование форм кремния в водах, богатых органическими веществами, является важной проблемой. Такие воды широко распространены, они характеризуются большим содержанием гумусовых веществ, что придаёт им цветность. Поэтому достоверное определение содержания кремния в этих водах невозможно без предварительной оценки его форм нахождения.

В этой связи целью данной работы является исследование растворенных форм нахождения кремния в природных водах и модельных растворах, обогащенных органическими веществами, с использованием разных методов разделения.

Экспериментальная часть

Изучение взаимодействия соединений кремния (далее кремний) с ГВ проводили на модельных растворах с различным значением pH и природных водах Томской области. Модельный раствор кремниевой кислоты готовили растворением метасиликата натрия ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) в дистиллированной воде. Концентрацию кремния в исходном растворе определяли методами спектрофотометрии (СФ) (Spekol 21, Германия; Unico 2100, США) в виде желтого кремнемолибденового комплекса (КМК) [13] и атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией (ААС-ЭТА) (МГА-915, Россия) по разработанной нами методике [14, 15]. Для построения градуировочной характеристики использовали международный стандартный образец состава раствора ионов кремния с массовой концентрацией $(1,00 \pm 0,05)$ мг/дм³ (СКТБ с ОП ФХИ НАНУ, Украина).

ГВ получали посредством щелочной вытяжки из торфов Томской области по методике И.В. Тюрина в модификации В.В. Пономаревой и Т.А. Плотниковой [16]. Концентрацию ФК и ГК в модельных растворах и природных водах устанавливали титриметрическим методом [17], концентрацию растворенных органических веществ (РОВ) в исследуемых природных водах определяли методом флуориметрии [18].

Для исследования взаимодействия кремниевой кислоты с ГВ готовили серию модельных растворов с различными значениями pH, которые варьировали в интервале 3–7 с помощью растворов 0,1 М HCl и 0,1 М NaOH. Для измерения величины pH использовали pH-метр (pH-метр/милливольтметр РР-15, Германия). Концентрацию кремния в модельных растворах варьировали в интервале 10–40 мг/дм³, а концентрации ФК и ГК поддерживали постоянными и равными 20 и 5 мг/дм³ соответственно. Кислотно-основной показатель (pH), концентрации кремния и ГВ в модельных растворах соответствовали усреднённому содержанию этих компонентов в природных водах Западной Сибири.

Оценку различных форм нахождения кремния в модельных растворах и природных водах проводили, применяя физические (ультрафильтрацию) и химические (перевод поликремниевых форм в монокремниевые) методы разделения, используя методику ААС-ЭТА [14] и метод СФ в качестве референтного. Преимуществом разработанной методики ААС-ЭТА по сравнению с СФ является возможность определения общей концентрации кремния в водах без предварительной пробоподготовки [19].

Прямым методом СФ с молибдатом аммония определяют монокремниевые кислоты, которые включают в себя мономерно-димерные и олигомерные формы нахождения кремния; при кипячении же водного раствора с 0,5 М NaOH (химическое разделение) по разности полученных концентра-

ций определяют концентрацию растворенных поликремниевых кислот [13].

Разработанной нами методикой ААС-ЭТА определяли общую концентрацию кремния, а с использованием способа ультрафильтрации проводили оценку форм нахождения кремния в водах, которые сопоставляли с результатами референтной методики анализа. Исследуемый образец воды последовательно фильтровали через мембранные фильтры МФСА-ОС, изготовленные на основе смеси ацетатов целлюлозы с размером пор 0,45; 0,02 и диализный мешок с размером пор 0,001 мкм с использованием установки для вакуумного фильтрования (Millipore, Франция).

Для выявления и идентификации кремнийорганических соединений было исследовано взаимодействие кремниевой кислоты с ГВ. Были получены спектры поглощения модельных растворов в УФ и видимой областях (200–700 нм) с использованием метода сканирующей СФ (СФ-56, ОКБ Спектр, Россия).

В качестве реальных объектов были исследованы болотные воды Томской области и р. Чая, характеризующиеся большим содержанием РОВ и величиной рН до 7.

Обсуждение результатов

Как показано ранее [20], в области рН от 3 до 7 скорость полимеризации кремниевых кислот сильно возрастает, так как процесс катализируется ионами водорода. Поэтому при определении концентрации кремния в кислых природных водах с большим содержанием РОВ необходимо учитывать как существование полимерных форм кремниевых кислот, так и возможность образования кремнийорганических соединений.

В табл. 1 приведены результаты анализа модельных растворов, содержащих кремний и ГВ, в зависимости от рН раствора методами СФ и ААС-ЭТА.

Результаты табл. 1 свидетельствуют, что кремний находится не только в форме монокремниевой кислоты, поскольку разница между результатами определения доходит до 46 %. К возможным формам нахождения могут быть отнесены как полимерные формы кремниевой кислоты (КК), так и её соединений с ГВ (кремнийорганические соединения), не детектируемые методом СФ.

Для выявления продуктов взаимодействия гумусовых веществ с КК были записаны спектры поглощения модельных растворов в области 200–700 нм. Результаты, представленные на рисунке, свидетельствуют о наличии в спектрах поглощения модельных растворов только полосы поглощения ГВ (220 нм). Поскольку практически не наблюдается ни уменьшения интенсивности данной линии в спектре, ни появления новых линий, можно предположить отсутствие устойчивых кремнийорганических соединений при данных условиях.

Таблица 1. Результаты определения общей концентрации кремния и монокремниевой кислоты в модельных растворах кремниевой кислоты в присутствии ГВ в зависимости от рН ($c(\text{Si})=10 \text{ мг/дм}^3$; $n=3$; $P=0,95$)

Table 1. Results of determining overall concentration of silicon and mono-silicic acid in standardized test solutions of silicic acid with humus substance (HS) depending on pH ($c(\text{Si})=10 \text{ mg/dm}^3$; $n=3$; $P=0,95$)

рН	$c(\text{ГВ}), \text{ мг/дм}^3$ $c(\text{НС}), \text{ мг/дм}^3$		$c(\text{Si}), \text{ мг/дм}^3$ $c(\text{Si}), \text{ мг/дм}^3$	
	$c(\text{ФК})$ $c(\text{ФА})$	$c(\text{ГК})$ $c(\text{НА})$	$\text{Si}_{\text{моно}}^*$ $\text{Si}_{\text{mono}}^*$	$\text{Si}_{\text{общ}}^{**}$ $\text{Si}_{\text{total}}^{**}$
3	20	5,0	5,4±0,5	10±1,0
4			6,2±0,6	10±1,0
5			6,4±0,6	10±1,0
6			5,8±0,5	9,9±1,0
7			6,3±0,6	9,7±0,9

Примечание: *концентрация кремния в виде монокремниевой кислоты получена методом СФ; **общая концентрация кремния – методом ААС-ЭТА.

Note: *silicon concentration in the form of mono-silicic acid (SA) was obtained by the spectrophotometry method; **overall silicon concentration by the atomic absorption spectrometry method.

Таким образом, в растворе кремниевой кислоты в присутствии ГВ в интервале рН 3–7 преобладают процессы полимеризации КК, приводящие к образованию её полимерных форм. Методом сканирующей спектрофотометрии показано, что в данной области рН кремниевая кислота практически не образует устойчивых соединений с ГК и ФК. Это, по-видимому, обусловлено тем, что в данных условиях подавлена диссоциация слабых кислотных функциональных групп ГВ, что препятствует образованию устойчивых комплексов. Вместе с тем возможно электростатическое взаимодействие КК с ГВ, не проявляющееся в спектрах УВИ-СФ и не препятствующее детектированию продуктов этого взаимодействия методом СФ с молибдатом аммония.

Для исследования форм нахождения кремния в природных водах, также обогащенных органическими веществами, было отобрано 6 проб болотных и 2 пробы речных вод. Пробы болотных вод отбирались из Васюганского болота на участке в 12,1 км на восток–юго-восток от с. Полынянка, Томская область. Опробование проводилось по мере смены внутриболотных экосистем. Пробы речных вод отбирались из реки Чая в районе с. Чажемто и с. Подгорное, Томская область.

Для оценки содержания РОВ были определены титриметрическим методом следующие показатели: ХПК (позволяет оценить содержание всех органических веществ), концентрация ФК и ГК (табл. 2). Для пересчета ХПК в органический углерод использовали формулу [16]:

$$C_{\text{орг}} = \frac{\text{ХПК} \cdot 12}{32},$$

где 12 и 32 – коэффициенты пересчета, соответствующие $\text{M}(\text{C})$ и $\text{M}(\text{O}_2)$.

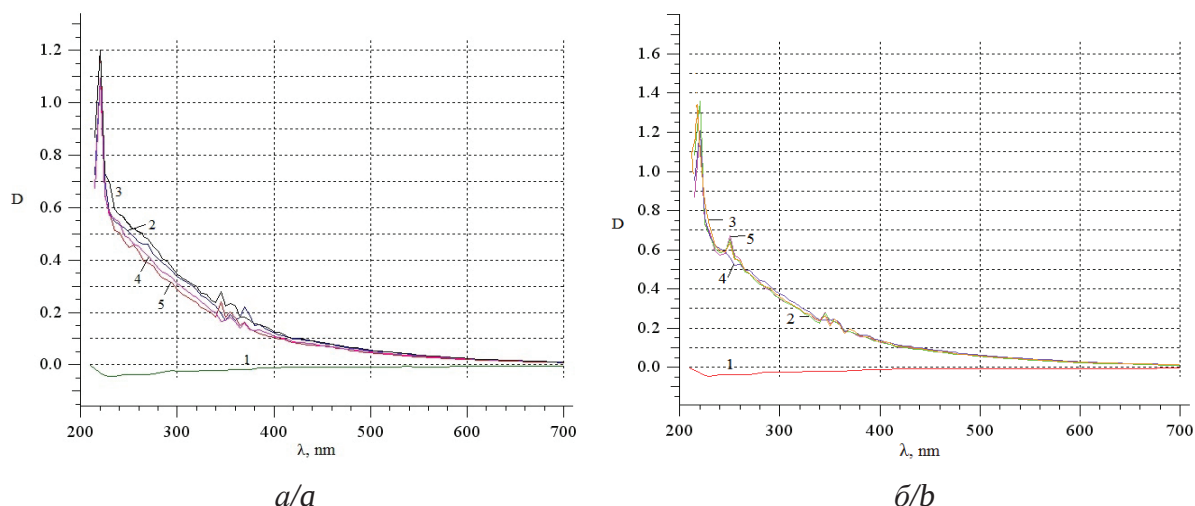


Рисунок. Спектры поглощения модельных растворов КК-ГВ: 1 – модельный раствор, $c(\text{Si})=10 \text{ мг/дм}^3$; 2 – модельный раствор ГВ ($c_{\text{ГВ}}=20 \text{ мг/дм}^3$, $c_{\text{К}}=5 \text{ мг/дм}^3$); 3 – модельный раствор КК+ГВ ($c(\text{Si})=10 \text{ мг/дм}^3$); 4 – модельный раствор КК+ГВ ($c(\text{Si})=20 \text{ мг/дм}^3$); 5 – модельный раствор КК+ГВ ($c(\text{Si})=40 \text{ мг/дм}^3$); pH: а) 3; б) 7

Figure. Absorption spectra of standardized test solutions of silicon acid-humic substance: 1 – standardized test solution, $c(\text{Si})=10 \text{ mg/dm}^3$; 2 – standardized test solution of humic substance ($c_{\text{ГВ}}=20 \text{ mg/dm}^3$, $c_{\text{К}}=5 \text{ mg/dm}^3$); 3 – standardized test solution SA+HS ($c(\text{Si})=10 \text{ mg/dm}^3$); 4 – standardized test solution SA+HS ($c(\text{Si})=20 \text{ mg/dm}^3$); 5 – standardized test solution SA+HS ($c(\text{Si})=40 \text{ mg/dm}^3$); pH: a) 3; b) 7

В табл. 2 показано, что в исследуемых водах все органические вещества представлены ФК и ГК.

В табл. 3 представлены результаты определения общей концентрации и форм нахождения кремния в болотных водах методами СФ и ААС-ЭТА. Методом СФ определяли концентрацию монокремниевой и растворенных поликремниевых

кислот в исходных природных водах до и после щелочной обработки. Разработанной нами методикой ААС-ЭТА также определяли общую концентрацию и формы нахождения кремния в воде, используя метод мембранного разделения. Из табл. 3 видно, что общая концентрация кремния, установленная методами ААС-ЭТА и СФ с предваритель-

Таблица 2. Результаты определения содержания РОВ в болотных водах Томской области ($n=3$; $P=0,95$)

Table 2. Results of determining dissolved organic matters (DOM) in bog waters in Tomsk region ($n=3$; $P=0,95$)

Место отбора Sampling point	pH	Концентрация, мг/дм ³ , *мгО/дм ³ Concentration, mg/dm ³ , *mgO/dm ³			
		ХПК* COD	$C_{\text{опр}}$ (ХПК) $C_{\text{орг}}$ (COD)	$C_{\text{опр}}$ (фульвокислот) $C_{\text{орг}}$ (fulvic acid)	$C_{\text{опр}}$ (гуминовых кислот) $C_{\text{орг}}$ (humic acid)
Болото грядово-мочажинного комплекса (мочажина) Bog of ridge pattern (swampy hollow)	3,66	135±27	50±10	48	2,9
Болото грядово-мочажинного комплекса (гряда) Bog of ridge pattern (hummock ridge)	3,72	130±26	49±10	51	2,9
Топь верховая Raised swamp	3,75	126±25	47±9	49	2,3
Сосновое болото Pine bog	3,72	124±25	46±9	42	1,8
Сосновое болото на границе Pine bog on the boundary	3,75	132±27	50±10	46	2,4
Переходное болото Transition bog	3,80	124±25	46±9	45	1,8
р. Чая, с. Чажемто The river Chaya, selo Chazhemto	6,90	90±18	34±7	33	2,9
р. Чая, с. Подгорное The river Chaya, selo Podgornoe	7,00	91±18	34±7	35	3,5

Примечание: *ХПК – химическое потребление кислорода; методика определения ФК и ГК не аттестована, поэтому полученный результат указывается без погрешности.

Note: *COD is the chemical oxygen demand; the technique for determining FA and HA is not certified therefore the result is given without error.

Таблица 3. Результаты определения общей концентрации и форм нахождения кремния в болотных водах Томской области ($n=3$; $P=0,95$)**Table 3.** Results of determining overall concentration and forms of silicon in bog waters in Tomsk region ($n=3$; $P=0,95$)

Место отбора воды Water sampling point	Концентрация кремния в воде, мг/дм ³ Silicon concentration in water, mg/dm ³					
	СФ/SF			ААС-ЭТА/AAS-EAT		
	Общая (деполимеризация) Total (depolymerization)	Монокремниевая кислота (мономерно-димерные и олигомерные формы) Mono-silicic acid (monomeric-dimeric and oligomeric forms)	Растворенная поликремниевая кислота (полимерные формы) Dissolved polysilicic acid (polymeric forms)	Общая (концентрация) Overall (concentration)	Физический метод – ультра-фильтрация Physical method – ultrafiltration	
					>0,45 мкм (высокомолекулярные полимеры) >0,45 μ m (high molecular weight polymers)	<0,001 мкм (монокремниевая кислота) <0,001 μ m (mono-silicic acid)
Болото грядово-мочажинного комплекса (мочажина) Bog of ridge pattern (swampy hollow)	5,1 $\pm$ 0,5	2,7 $\pm$ 0,3	2,4	5,0 $\pm$ 0,5	2,4 $\pm$ 0,2	3,1 $\pm$ 0,3
Болото грядово-мочажинного комплекса (гряда) Bog of ridge pattern (hummock ridge)	5,5 $\pm$ 0,6	3,3 $\pm$ 0,4	2,2	5,5 $\pm$ 0,5	2,2 $\pm$ 0,2	3,4 $\pm$ 0,3
Топь верховая Raised swamp	3,9 $\pm$ 0,4	2,3 $\pm$ 0,3	1,6	4,1 $\pm$ 0,4	1,5 $\pm$ 0,1	2,6 $\pm$ 0,3
Сосновое болото Pine bog	4,6 $\pm$ 0,5	2,7 $\pm$ 0,3	1,9	5,2 $\pm$ 0,5	2,1 $\pm$ 0,2	3,1 $\pm$ 0,3
Сосновое болото на границе Pine bog on the boundary	4,8 $\pm$ 0,5	3,3 $\pm$ 0,4	1,5	4,6 $\pm$ 0,5	1,6 $\pm$ 0,3	3,0 $\pm$ 0,3
Переходное болото Transition bog	5,0 $\pm$ 0,5	3,1 $\pm$ 0,3	1,9	5,3 $\pm$ 0,5	2,0 $\pm$ 0,3	3,3 $\pm$ 0,3
р. Чая, с. Чажемто The river Chaya, selo Chazhemto	8,0 $\pm$ 0,8	5,4 $\pm$ 0,5	2,6	8,1 $\pm$ 0,8	2,9 $\pm$ 0,3	5,2 $\pm$ 0,5
р. Чая, с. Подгорное The river Chaya, selo Podgornoe	10,1 $\pm$ 0,9	8,2 $\pm$ 0,8	1,9	10,9 $\pm$ 1,1	2,1 $\pm$ 0,2	8,2 $\pm$ 0,8

Примечание: СФ – спектрофотометрия, ААС-ЭТА – атомно-абсорбционная спектрометрия с электрической атомизацией.

Note: SF is the spectrophotometry; AAS-EAT is the atomic absorption spectrometry with electric atomization.

ной обработкой NaOH, совпадает в пределах погрешности измерения. Это указывает, что весь растворенный кремний в исследуемых водах присутствует в виде монокремниевых и поликремниевых кислот. Используя физический метод разделения форм – ультрафильтрацию, получили сопоставимые данные с референтной методикой анализа – СФ определение кремния в виде желтого КМК. Показано, что растворенные поликремниевые кислоты имеют размер более 0,45 мкм и представляют собой высокомолекулярные полимеры.

Согласно данным табл. 3, рассматриваемые природные воды содержат монокремниевые (53–75 %) и поликремниевые кислоты (25–47 %).

Выводы

1. Методом спектрофотометрии в области 200–700 нм показано, что при $pH \leq 7$ кремний практически не образует устойчивых комплексов с фульво- и гуминовыми кислотами. Это обусловлено подавлением диссоциации слабокислотных функциональных групп гумусовых веществ, что препятствует комплексообразованию, а также ускоряет процесс полимеризации кремниевых кислот.

2. Проведено исследование природных вод Томской области по изучению форм нахождения кремния. Показано, что воды (pH 3,66–7,1), обогащенные органическим веществом, содержат кремний только в виде монокремниевых (мономерно-димерные и олигомерные формы) и поликремниевых кислот, представленных высокомолекулярными полимерами. Сопоставлением результатов определения кремния методами спектрофотометрии и атомно-абсорбционной спектроскопии проведена оценка (%) доли полимерных форм, которая достигает 47 %.
3. Показано, что для определения общей концентрации и форм нахождения кремния в природных водах, богатых органическим веществом, можно использовать разработанную методику атомно-абсорбционной спектрометрии с электрической атомизацией с применением физического метода разделения форм – ультрафильтрацией. Достоверность полученных данных подтверждена референтной методикой спектрофотометрического определения кремния в виде желтого кремнемолибденового комплекса.

Работа выполнена в рамках госзадания «Наука».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Isshiki K., Sohrin Y., Nakayama E. Form of dissolved silicon in seawater // *Marine Chemistry*. – 1991. – V. 32. – P. 1–8.
2. Determination of carbon, phosphorus, nitrogen and silicon species in waters / K. Robards, I.D. McKelvie, R.L. Benson, P.J. Worsfold, N.J. Blundell, H. Casey // *Analytica Chimica Acta*. – 1994. – V. 287. – P. 147–190.
3. Weres O., Yee A., Tsao L. Kinetics of silica polymerization // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1981. – V. 84. – № 2. – P. 379–402.
4. Ma I.F., Takahashi E. Effect of silicon on growth and phosphorus uptake of rice // *Plant Soil*. – 1990. – V. 126. – № 1. – P. 115–119.
5. Banerjee A.K., Laya Mimo M.S., Vera Vegas W.J. Silica gel in organic synthesis // *Russian Chemical Reviews*. – 2001. – V. 70. – № 11. – P. 971–990.
6. О подвижных формах кремния в растениях / В.В. Матыченков, Е.А. Бочарникова, А.А. Кособрухов, К.Я. Биль // Доклады Российской Академии Наук. – 2008. – Т. 418. – № 2. – С. 279–281.
7. Dietzel M. Dissolution of silicates and the stability of polysilicic acid // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 2000. – V. 64. – № 19. – P. 275–281.
8. Количественное определение различных форм кремнекислоты в поверхностных водах / Г.М. Варшал, Л.А. Драчева, В.И. Ксензенко, М.С. Замкина // Материалы XXV гидрохимического совета. – Новочеркасск, 1972. – С. 33–35.
9. Dupius T., Tamby P., Dupuis J. Etude experimental de l'action des acides fulviques sur les gels silices-magnésies et les silicates magnésiens // *Bull. Assoc. Fr. Etude sol.* – 1982. – V. 4. – P. 241–252.
10. Pokrovski G.S., Schott J. Experimental study of the complexation of silicon and germanium with aqueous organic species: implications for germanium and silicon transport and Ge/Si ratio in natural waters // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1998. – V. 62. – № 22. – P. 3413–3428.
11. Кремний и гуминовые кислоты: моделирование взаимодействий в почве / Е.Н. Офицеров, Г.К. Рябов, Ю.А. Убаскина, А.Б. Климовский, Е.Г. Фетюхина // Известия Самарского НЦ РАН. – 2011. – Т. 13. – № 4. – С. 550–557.
12. Фотиев В.А. К природе водного гумуса // Доклады Академии Наук СССР. – 1971. – Т. 199. – № 1–2. – С. 198–201.
13. Strickland J.D.H. The preparation and properties of silicomolybdic acid // *Journal of the American Chemical Society*. – 1952. – V. 74. – № 4. – С. 39–41.
14. Камбалина М.Г., Пикула Н.П. Атомно-абсорбционное определение кремния в природных водах // Известия Томского Политехнического университета. – 2012. – V. 320. – № 3. – P. 120–124.
15. Fihse F. The determination of silicon in deionized process water by graphite furnace AAS // *Spectrochimica Acta*. P. B. – 1984. – V. 39. – № 4. – P. 597–598.
16. Кауричев И.С. Практикум по почвоведению. – М.: Агропромиздат, 1986. – 273 с.
17. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Анализ природных вод. – М.: Недра, 1970. – 487 с.
18. ПНД Ф 14.1:2:4.190–03 Методика определения бихроматной окисляемости (химического потребления кислорода) в пробах природных, питьевых и сточных вод фотометрическим методом с применением анализатора жидкости анализатора жидкости «Флюорат-02». – М.: Люмекс, 2003. – 24 с.
19. К вопросу о методах определения растворимых соединений кремния в воде и методах ее обескремнивания / М.Г. Камбалина, Л.Н. Скворцова, И.С. Мазурова, Н.В. Гусева // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 323. – № 3. – С. 18–22.
20. Chan S.H. A review on solubility and polymerization of silica // *Geothermics*. – 1989. – V. 18. – № 1–2. – P. 49–56.

Поступила 09.06.2014 г.

UDC 543.3:[546.28+543.422]

RESEARCH OF THE SILICON AQUEOUS FORMS IN ORGANIC-RICH NATURAL WATER

Maria G. Kambalina,

Tomsk Polytechnic University,

30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia. E-mail: mari_kambalina@mail.ru

Lidia N. Skvortsova,

Cand. Sc., Tomsk State University,

36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia. E-mail: lnskvortsova@inbox.ru

Irina S. Mazurova,

Tomsk State University, 36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia;

Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia.

E-mail: 891a@sibmail.com

Natalia V. Guseva,

Cand. Sc., Tomsk Polytechnic University,

30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia. E-mail: guseva24@yandex.ru

Abdighali A. Bakibaev,

Dr. Sc., Tomsk Polytechnic University,

30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia. E-mail: bakibaev@mail.ru

The chemical aqueous forms of silicon in organic-rich waters have not been well studied. Such waters are widespread in Tomsk region and they contain a lot of decomposed organic matters represented by fulvic- and humic acids which give them coloration (yellow coloring) and makes it difficult to identify the total concentration and forms of silicon content. Therefore, the reliable determination of silicon content in these waters is impossible without a preliminary assessment of its forms of occurrence.

The main aim of the study is the research of chemical aqueous forms of silicon in organic-rich waters in Tomsk region using different type of fractionation: depolymerization and ultrafiltration, as well as to choose the optimal method for determining the mass concentration of silicon and forms of its location.

The methods used in the study: molecular spectrophotometry, atomic absorption spectrometry – membrane filters IFAS-operating with a pore diameter of 0,45 and 0,05 microns.

The results: Using the model solutions and natural waters (Tomsk region) the authors have studied the influence of pH on silicon–humic matter interaction. Spectrophotometric measurements shown that silicon does not form stable complexes with fulvic and humic acids in weak-acid media (pH 3–7). Studying the natural waters of Tomsk Region it was shown that the acid waters (pH=3,66–3,80) contain only monomeric-dimeric and polymeric forms of silicic acids. The reliability of the results verified by the reference analysis technique which is called spectrophotometric determination of silicon in the form of a yellow silicon-molybdenic complex.

Key words:

Silicon, silicic acids, aqueous silicon forms, organic-rich waters, Tomsk region, molecular spectrophotometry method, atomic absorption spectrometry method with electrothermal atomization.

The research was carried out within the State task «Nauka».

REFERENCES

1. Isshiki K., Sohrin Y., Nakayama E. Form of dissolved silicon in seawater. *Marine Chemistry*, 1991, vol. 32, pp. 1–8.
2. Robards K., McKelvie I.D., Benson R.L., Worsfold P.J., Blundell N.J., Casey H. Determination of carbon, phosphorus, nitrogen and silicon species in waters. *Analytica Chimica Acta*, 1994, vol. 287, pp. 147–190.
3. Weres O., Yee A., Tsao L. Kinetics of silica polymerization. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1981, vol. 84, no. 2, pp. 379–402.
4. Ma I.F., Takahashi E. Effect of silicon on growth and phosphorus uptake of rice. *Plant Soil*, 1990; vol. 126, no. 1, pp. 115–119.
5. Banerjee A.K., Laya Mimo M.S., Vera Vegas W.J. Silica gel in organic synthesis. *Russian Chemical Reviews*, 2001, vol. 70, no. 11, pp. 971–990.
6. Matichenkov V.V., Bocharnikova E.A., Kosobryukhov A.A., Biel K.Ya. O podvizhnykh formakh kremniya v rasteniyakh [Mobile forms of silicon in plants]. *DAN RAN*, 2008, vol. 418, no. 2, pp. 279–281.
7. Dietzel M. Dissolution of silicates and the stability of polysilicic acid. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2000, vol. 64, no. 19, pp. 275–281.
8. Varshal G.M., Dracheva L.A., Ksenzenko V.I., Zamkina M.S. Kolichestvennoe opredelenie razlichnykh form kremniya v prirodnnykh vodakh [Quantitative estimation of silica various forms in surface water]. *Materialy XXV gidrokhimicheskogo sojeta* [Proc. XXV Hydrochemical Council]. Novocherkassk, 1972. pp. 33–35.
9. Dupuis T., Tamby P., Dupuis J. Etude experimental de l'action des acides fulviques sur les gels silies-magnisies et les silicates magnisiens. *Bull. Assoc. Fr. Etude sol*, 1982, vol. 4, pp. 241–252.
10. Pokrovski G.S., Schott J. Experimental study of the complexation of silicon and germanium with aqueous organic species: implications for germanium and silicon transport and Ge/Si ratio in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, vol. 62, no. 22, pp. 3413–3428.
11. Ofitserov E.N., Ryabov G.K., Ubaskina Yu.A., Klimovskiy A.B., Fetyukhina E.G. Kremniy i guminovye kisloty: modelirovanie vzaimodeystviy v pochve [Silicon and humic acids: modeling interactions in soil]. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN*, 2011, vol. 13, no. 4, pp. 550–557.
12. Fotiev V.A. K prirode vodnogo gumusa [To nature of aquatic humus]. *DAN USSR*, 1971, vol. 199, no. 1–2, pp. 198–201.
13. Strickland J.D.H. The preparation and properties of silicomolybdenic acid. *Journal of the American Chemical Society*, 1952, vol. 74, no. 4, pp. 39–41.
14. Kamalina M.G., Pikula N.P. Atomno-absorbtsionoe opredelenie soderzhaniya kremniya v prirodnnykh vodakh [Atomic absorption determination of silicon content in natural waters]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2012, vol. 320, no. 3, pp. 120–124.
15. Fihse F. The determination of silicon in deionized process water by graphite furnace AAS. *Spectrochimica Acta. P. B*, 1984, vol. 39, no. 4, pp. 597–598.
16. Kaurichev I.S. *Praktikum po pochvovedeniyu* [Workshop on Soil Science]. Moscow, Agropromisdat Publ., 1986. 273 p.
17. Reznikov A.A., Mulikovskaya E.P., Sokolov I.Yu. *Metody analiza prirodnnykh vod* [Natural water analysis]. Moscow, Nedra Publ., 1970. 487 p.
18. PND F 14.1:2:4.190–03 *Metodika opredeleniya bikhromatnoy oksilyaemosti (khimicheskogo potrebleniya kisloroda) v probakh prirodnnykh, pitnykh i stochnykh vod fotometricheskim metodom s primeneniem analizatora zhidkosti «Fiyuorat-02»* [Method of determining the bichromate oxidizability in natural, drinking and wastewater by photometric method using liquid analyzer «Fiyuorat-2»]. Moscow, Lumeys Publ., 2003. 24 p.
19. Kamalina M.G., Skvortsova L.N., Mazurova I.S., Guseva N.V. K voprosu o metodakh opredeleniya rastvorimyykh soedineniy kremniya v vode i metodakh ee obeskreminivaniya [On the issue of methods for determining silicon soluble compounds in water and the techniques of its desilicisation]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2013, vol. 323, no. 3, pp. 18–22.
20. Chan S.H. A review on solubility and polymerization of silica. *Geothermics*, 1989, vol. 18, no. 1–2, pp. 49–56.

Received: 09 June 2014.