Формы миграции кремния в водах в зоне инфильтрационного влияния золоотвала Читинской ТЭЦ-1 (термодинамическая оценка)

Замана Л.В., Усманова Л.И.

Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, г. Чита, Россия, e-mail: l.v.zamana@mail.ru, larisaum@mail.ru

АННОТАЦИЯ: В результате термодинамических расчётов по программе HydroGeo 32 определены возможные формы нахождения растворенного кремния в водах отстойника гидрозолоотвала Читинской ТЭЦ-1 и подземных водах в зоне его влияния вследствие инфильтрационных потерь. При концентрациях Si 2.1–17.8 мг/л из имеющихся в программе форм подавляющей является $(\text{HSi}_2\text{O}_6)^{3-}$, содержания следующих за ней H_4SiO_4 и SiO_2 на 6–8 порядков ниже. Минимальные расчетные концентрации (10^{-21} мг/л) получены для ионов $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ и $(\text{SiO}_4)^{4-}$ при pH 7.20.

Forms of silicon migration in waters in the zone of infiltration effect of the Chita TPP-1 ash dump (thermodynamic assessment)

Zamana L.V., Usmanova L.I.

Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology of the Siberian Branch RAS, Chita, Russia, e-mail: l.v.zamana@mail.ru, larisaum@mail.ru

ABSTRACT: As a result of thermodynamic calculations using the HydroGeo 32 program, the possible forms of the presence of dissolved silicon in the waters of the settling tank of the Chita TPP-1 hydraulic ash dump and groundwater in the zone of its influence due to infiltration losses are determined. At Si concentrations of 2.1–17.8 mg/L, of the available forms in the program, $(\text{HSi}_2\text{O}_6)^{3-}$ is predominant, the contents of H_4SiO_4 and SiO_2 following it are 6–8 orders of magnitude lower. The minimum calculated concentrations (10^{-21} mg/L) were obtained for $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ and $(\text{SiO}_4)^{4-}$ ions at pH 7.20.

ВВЕДЕНИЕ

Кремний относится к числу нормируемых компонентов хозяйственно-питьевых вод, предельно-допустимая концентрация его равна 10 мг/л [11]. В то же время он является важным биофильным элементом как для растений, так и для животных. К примеру, общеизвестно, что оболочки диатомовых водорослей состоят из кремния. Будучи вторым по распространению элементом литосферы с кларком 29.5%, особое место занимает он в геохимических процессах. По распространению в природных водах кремний ввиду плохой растворимости содержащих его минералов принадлежит к слабым водным мигрантам [8]. В водных растворах кремнийсодержащие соединения могут находиться в растворенной, коллоидной и взвешенной формах. По [9] растворенная форма Si может быть представлена в виде нейтральных молекул кремниевой кислоты H_4SiO_4 и/или её ионов H_3SiO_4^- и $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, соотношение между которыми определяется pH водной среды.

В одной из более ранних работ авторы [10] указывают, что в водных растворах в равновесии с агрегированными молекулами SiO_2 находится гидроокись кремния $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, имеющая амфотерные свойства. В щелочных растворах существуют продукты её кислотной диссоциации по первой и второй ступеням: мономеры

H_3SiO_4^- и $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ и полимеры $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n$ и $(\text{SiO}_3^{2-})_n$. Полимеризацию кремнезёма усиливают рост его концентрации и уменьшение щелочности раствора. Анализируя результаты своих экспериментальных исследований, авторы пришли к выводу, что увеличение общей концентрации раствора и отношения Na/Si способствует сдвигу равновесия в сторону последовательно сменяющихся ионов $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n \rightarrow (\text{SiO}_3^{2-})_n \rightarrow \text{Si}_2\text{O}_7^{6-} \rightarrow \text{SiO}_4^{4-}$. Для преобладания иона SiO_4^{4-} необходима общая концентрация раствора порядка 2–4 моль/л и отношение Na/Si 5–7. При разбавлении раствора равновесие в силикатной системе должно сдвигаться в сторону H_3SiO_4^- и $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n$.

В числе возможных форм метакремниевую кислоту H_2SiO_3 и её ионы авторы [10] не рассматривают, хотя в минеральных водах концентрацию кремния, как одного из классификационных и биологически важных компонентов, принято выражать в форме этой кислоты. В недавних статьях по моделированию взаимодействий воды с горными породами и термодинамических расчетах как для термальных, так и для холодных вод приводятся только две формы кремния – SiO_2 и HSiO_3^- [6, 7]. Такой результат можно объяснить отсутствием в базе данных использованного программного комплекса «Селектор» (по крайней мере, в его ран-

них версиях) термодинамических данных по другим формам Si, хотя они содержатся в [4, 5] и других публикациях и компьютерных программах.

В поверхностных водах Украины по оценке [3] доминирующая форма растворенного кремния на 90–99% представлена моно- и димерной ортокремниевой кислотой (H_4SiO_4 и $\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_6$), при этом 93–99% её приходится на нейтральную фракцию. Соотношение между моно- и димерной кислотами в данной работе не указано. Поскольку доля Si в анионной фракции, преимущественно в виде аниона (H_3SiO_4^-), оценена в 1–6%, преобладающей формой в таком случае должна быть, очевидно, недиссоциированная мономерная.

К этому добавим, что в реакциях гидролиза силикатов и алюмосиликатов во многих публикациях один из конечных продуктов указан, как правило, в виде H_4SiO_4 , а в обзоре по растворимости и полимеризации SiO_2 при его гидратации – как $\text{Si}(\text{OH})_4$ [13].

Как видно из приведенного краткого перечня работ, взгляды на формы нахождения растворенного Si в водных растворах не только ограничены рассмотрением небольшого числа его соединений, но и заметно различаются. Цель представленного сообщения – на примере конкретных объектов методом термодинамических расчётов с охватом более широкого круга возможных форм кремния в водах выяснить их концентрации и соотношения.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для определения форм водной миграции кремния использованы гидрогеохимические данные по золоотвалу Читинской ТЭЦ-1 и скважинам ниже по потоку подземных вод в зоне распространения фильтрационных утечек из него, а также по оз. Кенон (рис.).

Рис. 1. Места расположения пунктов отбора водных проб, включенных в табл. 1: 1 – на сбросе пульпы, 2 – из пруда-отстойника золоотвал, 3 – из оз. Кенон, остальные – по номерам скважин

Золоотвал ТЭЦ-1 представляет собой огражденный дамбами накопитель золошлаковых отходов (ЗШО) в понижении рельефа на северном фланге Читино-Ингодинской межгорной впадины в границах распространения водоносного комплекса верхнемеловых осадочных прод, перекрытых слоем голоценовых осадков мощностью в первые метры. Заполнение его началось в 1973 г. и уже через год из-за отсутствия противифльтрационного экрана на удалении свыше 3-х км к юго-востоку в результате появившейся разгрузки подземных вод произошло подтопление взлетной полосы аэропорта, для ликвидации которого были пробурены дренажные скважины. Естественная разгрузка подземных вод происходит в оз. Кенон и впадающую в него р. Кадалинка, в левом борту долины которой находится фонтанирующая скв. 37кд (рис.).

Скважины при опробовании прокачивались до извлечения 4-5 объемов столба воды в них. Пробы воды отбирались в полиэтиленовые бутылки и в тот же день доставлялись в лабораторию, где под давлением фильтровались через мембранные фильтры $0.45 \mu\text{m}$ и, если требовалось методиками, консервировались.

Химико-аналитические исследования водных проб выполнены по нормативным методикам в аттестованной на производство анализов природных вод лаборатории геоэкологии и гидрогеохимии ИПРЭК СО РАН. Кремний определялся фотометрическим методом согласно ПНД Ф 14.1:2.4:4.215-06 в виде синего комплекса кремнемолибденовой гетерополиокислоты. Аналитик Смирнова Т.Г. Формы миграции Si рассчитаны по программе HydroGeo [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

При гидравлическом удалении горячих ЗШО в золоотвалы водная фаза пульпы из-за повышения растворимости кремнезема с ростом температуры раствора обогащается кремнием. Этим объясняются высокие концентрации Si в водах пульпы и отстойника (табл. 1). Тем не менее, высокий уровень его концентраций в воде отстойника не выдерживается. В отдельные сроки отмечалось снижение их до 4.0 и 6.5 мг/л [2, 12], что может быть связано с технологией золоудаления, сжигания угля и др.

В приведенных здесь и других результатах содержание кремния в воде ближайшей к золоотвалу скв. 241 в сравнении с ним уменьшается более чем в 2 раза, что указывает на выведение Si из раствора в результате минералообразования в процессе инфильтрации. Наиболее пересыщены воды по кварцу, на несколько порядков ниже – по монтмориллонитам. По аморф-

ному SiO₂ насыщение не достигается, растворимость его выше. По приведенному в [14] уравнению зависимости растворимости SiO₂ от температуры $\lg M = -0.1185 - 1.1260 \cdot 10^3/T + 2.3305 \cdot 10^5/T^2 - 3.6784 \cdot 10^7/T^3$, где T в кельвинах, при обычных температурах подземных и поверхностных вод 5–25°C она равна $1.015 \cdot 10^{-3}$ – $1.419 \cdot 10^{-3}$ моля или от 28.4 до 39.7 мг/л по Si.

В пробах из более удаленных от золоотвала скважин концентрации Si в результате взаимодействия в системе «вода–порода» растут. При этом превышение ПДК для питьевых вод происходит из-за высокого начального содержания его в поступающих в подземные воды утечках из золоотвала.

Формы миграции Si представлены в табл. 2.

Таблица 1. Физико-химические характеристики водных проб

Компонент	Ед. изм.	Пункты опробования						
		Сброс пульпы	Пруд-отстойник	Скв. 241	Скв. 26кн	Скв. 24кн	Скв. 37кд	Озеро Кенон
pH	-	8.33	8.90	7.20	7.20	7.53	7.10	7.80
CO ₂	мг/л	-	-	48.0	67.3	24.6	25.7	8.80
HCO ₃ ⁻		68.3	44.2	237.9	230.3	437.7	215.0	167.8
CO ₃ ²⁻		4.8	12.0	-	-	-	-	-
SO ₄ ²⁻		513.9	717.5	719.5	654.2	84.0	657.7	188.0
Cl ⁻		65.2	114.1	93.4	58.8	46.8	70.5	56.8
F ⁻		1.77	9.97	3.46	1.65	1.31	0.39	1.34
Ca ²⁺		148.2	199.3	148.6	121.0	85.4	140.6	47.5
Mg ²⁺		49.4	45.7	122.0	129.3	40.0	109.3	41.8
Na ⁺		56.6	84.3	67.5	55.6	63.2	61.4	45.5
K ⁺		5.53	7.47	7.68	7.56	7.09	6.58	3.72
Минерализация		918.9	1242	1406	1263	769	1265	555
Si		17.8	16.0	7.18	11.4	9.34	11.8	2.07
Al*		0.41	0.38	0.005	0.047	0.002	0.007	0.038

Примечание. Прочерк – ниже предела обнаружения. *Данные по методу ИСП МС, анализы выполнены в Лимнологическом институте СО РАН (г. Иркутск). Даты опробования: пульпа и оз. Кенон – 26.09.2018 г., остальные – 07.06.2018 г.

Таблица 2. Формы нахождения кремния (мг/л) в водных пробах

Форма миграции	Пункты опробования						
	Пульпа	Пруд-отстойник	Скв. 241	Скв. 26кн	Скв. 24кн	Скв. 37д	Озеро Кенон
(HSi ₂ O ₆) ³⁻	43.5	39.0	17.6	25.7	22.8	28.1	5.07
H ₄ SiO ₄	1.87E-6	9.10E-7	4.30E-6	5.21E-6	3.43E-6	6.13E-6	1.19E-6
SiO ₂	1.13E-6	5.47E-7	2.59E-6	3.14E-6	2.07E-6	3.69E-6	7.17E-7
(H ₃ SiO ₄) ⁻	8.93E-8	1.65E-7	1.57E-8	1.89E-8	2.55E-8	1.76E-8	1.63E-8
(HSiO ₃) ⁻	8.47E-8	1.56E-7	1.49E-8	1.80E-8	2.43E-8	1.67E-8	1.55E-8
H ₂ SiO ₃	8.14E-8	3.96E-8	1.87E-7	2.27E-7	1.49E-7	2.67E-7	5.18E-8
(H ₂ SiO ₄) ²⁻	4.85E-11	3.55E-10	7.00E-13	8.28E-13	2.10E-12	5.99E-13	2.43E-12
(SiO ₃) ²⁻	1.23E-12	9.01E-12	1.78E-14	2.10E-14	5.32E-14	1.52E-14	6.15E-14
(HSiO ₄) ³⁻	2.15E-14	6.53E-13	2.73E-17	3.12E-17	1.37E-16	1.74E-17	2.80E-16
(SiO ₄) ⁴⁻	1.49E-17	1.95E-15	1.77E-21	1.93E-21	1.34E-20	8.18E-22	4.76E-20
(H ₃ SiO ₃) ⁺	5.35E-13	7.15E-14	1.71E-11	2.06E-11	6.09E-12	3.04E-11	1.12E-12
(HSi ₂ O ₅) ⁻	2.80E-18	2.51E-18	1.13E-18	1.65E-18	1.47E-18	1.81E-18	3.26E-19
(Si ₂ O ₅) ²⁻	1.27E-19	4.51E-19	4.20E-21	6.02E-21	1.01E-20	5.13E-21	4.04E-21
NaH ₃ SiO ₄	2.97E-9	7.85E-9	5.86E-10	5.85E-10	1.09E-9	6.80E-10	4.60E-10
NaHSiO ₃	3.99E-9	1.05E-8	7.86E-10	7.85E-10	1.46E-9	9.12E-10	6.17E-10
(MgHSiO ₃) ⁺	1.49E-9	3.73E-9	6.95E-10	9.17E-10	4.92E-10	6.56E-10	3.95E-10
MgSiO ₂ (OH) ₂	5.94E-10	5.42E-9	2.00E-11	2.64E-11	3.16E-11	1.51E-11	4.78E-11
(MgSiO(OH) ₃) ⁺	5.39E-9	1.35E-8	2.52E-9	3.32E-9	1.78E-9	2.38E-9	1.43E-9
CaSiO ₂ (OH) ₂	6.71E-11	5.28E-10	7.03E-13	7.03E-13	2.35E-12	6.30E-13	1.49E-12
(CaSiO(OH) ₃) ⁺	3.91E-9	8.47E-9	5.70E-10	5.68E-10	8.49E-10	6.37E-10	2.86E-10
Al(OH) ₆ SiO ⁻	3.43E-7	1.55E-7	8.26E-10	9.11E-8	3.57E-9	1.50E-8	1.98E-8

Как видно из табл. 2, по всем пробам преобладает трехзарядный ион димерной ортокремневой кислоты $(\text{HSi}_2\text{O}_6)^{3-}$, концентрации которого на 6-8 порядков выше, чем следующих за ним H_4SiO_4 и SiO_2 . Если исходить из соотношения полученных расчётных форм мономерной кислоты, то доминирующей должна быть молекулярная $\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_6$ и её низкозарядные ионы. К сожалению, термодинамических данных по одно-, двух- и трёхзарядным ионам, как и молекулярной форме этого димера, в доступных базах данных мы не обнаружили.

Представления о преобладании в водах кремния в виде SiO_2 и HSiO_3^- расчетами не подтверждаются. Ионы димерной метакремниевой кислоты (HSi_2O_5^- и $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$), как, очевидно, и она сама ($\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), судя по полученным расчётным концентрациям её ионов, не играют сколько-нибудь значимой роли в балансе растворенных форм кремния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, термодинамическая оценка показывает, что в исследованном диапазоне минерализации вод и концентрации в них растворенного кремния наиболее вероятными формами его миграции могут быть димерная ортокремниевая кислота и её низкозарядные ионы. Для подтверждения этого необходимо определить термодинамические константы по $\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_6$ и её ионам. Содержания других форм Si на 6-8 и более математических порядков ниже, вплоть до ничтожно малых значений ($n10^{-21}$ мг/л).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Букаты М.Б. Разработка программного обеспечения для решения гидрогеологических задач // Известия ТПУ. – 2002. – Т. 305. – Вып. 6. – С. 348–365.
2. Замана Л.В., Усманова Л.И., Усманов М.Т. Гидрохимия отстойника золоотвала Читинской ТЭЦ-1 и подземных вод в зоне его инфильтрационного влияния // Вестник Бурятского гос. университета. – 2010. – Вып. 3: Химия, физика. – С. 28–33.

3. 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. 606–620.
4. Мельник Ю.П. Термодинамические константы для анализа условий образования железных руд. Справочник. – Киев: Наукова думка, 1972. – 193 с.
5. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). – М.: Атомиздат, 1971. – 240 с.
6. Павлов С.Х., Чудненко К.В. Формирование азотных терм: моделирование физико-химических взаимодействий в системе «вода–гранит» // Геохимия. – 2013. – № 12. – С. 1090–1104.
7. Павлов С.Х., Чудненко К.В., Оргильянов А.И., Крюкова И.Г., Бадминов П.С. Очищение сточных вод ТЭЦ при взаимодействии с минералами и органическими образованиями // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. – 2014. – № 4. – С. 344–355.
8. Перельман А.И. Геохимия. – М.: Высшая школа, 1989. – 528 с.
9. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А.Д. Семенова. – Л.: Гидрометеиздат, 1977. – 541 с.
10. Рыженко Б.Н., Хитаров Н.И. К вопросу о форме кремнезема в водных растворах // Геохимия. – 1968. – № 8. – С. 957–961.
11. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. СанПиН. 2.1.1074-01. Вода питьевая. – М.: Минздрав РФ, 2001. – 89 с.
12. Усманова Л.И., Замана Л.В., Усманов М.Т. Геохимия подземных и поверхностных вод в зоне влияния золоотвала Читинской ТЭЦ-1 // В сборнике: Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами. Материалы третьей Всероссийской научной конференции с международным участием. Ответственные редакторы Л.В. Замана, С.Л. Шварцев. 2018. – С. 379–382.
13. Chan S.H. A review on solubility and polymerization of silica // Geothermics. – 1989. – V. 18. – No. 1-2. – P. 49–56.
14. Marshall W.M. Amorphous silica solubilities – I. Behavior in aqueous sodium nitrate solutions; 20-300° C, 0-6 molal // Geochim. et Cosmochim. Acta. – 1980. – V. 44. – P. 907–913.