

ЗАГАЛЬНІ МЕТОДИЧНІ АСПЕКТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

УДК 546.28:556.53 (556.114)

Жежеря Т.П., Линник П.М.

Інститут гідробіології НАН України, м. Київ

СИЛІЦІЙ У ПОВЕРХНЕВИХ ВОДАХ: ДЖЕРЕЛА НАДХОДЖЕННЯ, ФОРМИ ЗНАХОДЖЕННЯ ТА ЗАКОНОМІРНОСТІ МІГРАЦІЇ

Ключові слова: силіцій, форми знаходження, розчинна форма, зависла форма

Постановка та актуальність проблеми. Силіцій відноситься до найбільш вивчених хімічних елементів поверхневих вод. Так, систематичні дослідження силіцію та інших біогенних елементів у поверхневих водах України розпочато ще у 50–60 рр. минулого століття. Вони були присвячені вивченню загального його вмісту та сезонної динаміки. Однак дослідженню форм знаходження силіцію у поверхневих водних об'єктах, зокрема його розчинної і завислої форм, приділялось недостатньої уваги. А це, в свою чергу, дуже важливо для з'ясування основних шляхів міграції силіцію, його біодоступності для водяних організмів та розподілу між абіотичними і біотичними компонентами гідроекосистем.

Виклад основного матеріалу. Силіцій – один з найпоширеніших хімічних елементів у природі. Він займає друге місце після кисню у складі земної кори, кларки яких становлять відповідно 47,0 і 29,5% [29]. Завдяки вираженій спорідненості до кисню і утворенню з останнім міцних хімічних зв'язків, силіцій у вільному стані в природі не зустрічається, а знаходиться у складі багатьох мінералів, серед яких найважливішими є кремнезем, силікати і алюмосилікати [30, 41]. За середніми величинами, відносний вміст кремнезему у літосфері становить близько 58,3%, а частка його у вигляді самостійних мінералів – кварцу, халцедону й опалу досягає 12,0% [1]. Слюди, польові шпати, амфіболи та інші алюмосилікати і силікати складають 75–80% земної кори та становлять основу всіх важливих гірських осадових і вивержених порід [17, 24, 29]. Згідно даних О. І. Перельмана, за сумарною кількістю мінералів, що становить 432, силіцій займає третє місце після кисню і водню [29]. Однак М. О. Смол'янінов зазначає, що загальна кількість силікатів, які відомі на сьогоднішній день, досягає 800 [34]. Крім цього, В. В. Іванов [21] вказує на те, що силіцій – це мінералоутворюючий елемент приблизно для 900 мінералів, з яких 847 становлять силікати й алюмосилікати, 14 – оксиди силіцію, решта – фториди, фосфати, гідрогенфосфати, арсенати, борати тощо.

У складі земної кори силіцій знаходиться у зв'язаному стані в силікатах і алюмосилікатах, а також у вигляді стійкої сполуки з киснем – силіцій діоксиду або кремнезему [19]. Для нього характерне утворення низки кристалічних і аморфних модифікацій. Кварц – найбільш розповсюджений мінерал кремнезему, рідше зустрічаються інші його різновиди, зокрема халцедон, опал, тридиміт, кристобаліт, коесіт, стишовіт тощо. Основна маса кремнезему представлена кварцом вивержених порід, а останній – головний мінерал пісковиків і кварцитів та важливий породоутворюючий мінерал земної кори. За своїм хімічним складом кварц – це майже 100% SiO₂, лише незначну його частину становлять інші оксиди (TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, FeO, MnO, MgO) [16, 19]. Халцедон – мінерал, який на 90–99%

складається з кремнезему, а також у його складі виявлено незначні кількості H_2O , Fe_2O_3 , Al_2O_3 тощо. Вода, що входить до складу халцедону, утримується за рахунок адсорбційних і капілярних сил. Опал – твердий природний аморфний гідрогель $SiO_2 \times nH_2O$, вміст води в якому становить 3–9%, інколи досягаючи 34%. В результаті дегідратації в природних умовах опал здатний переходити в халцедон, а потім в кварц. Саме опал складає основу панцирів організмів-накопичувачів силіцію – діатомових водоростей, радіолярій, кремнієвих губок тощо. Однією із модифікацій кремнезему є також кремій. Цей природний мінерал має кристалічну або аморфну структуру, у його складі виявлено також низку інших хімічних сполук. За своєю будовою кремій – це на 97–99% діоксид силіцію з різним ступенем гідратації. Накопичення кремнезему в морях і озерах відбувається головним чином в результаті біохімічних процесів та неорганічного осадження. Зазвичай, він накопичується у вигляді речовини, що має різну назву – опал, опаловий кремнезем, “аморфний кремнезем” [19].

Важливий клас природних сполук (мінералів), до складу яких також входить силіцій – це силікати. Переважна їхня більшість – це важливі породоутворюючі мінерали всіх магматичних гірських порід. Відомо, що силікати складаються в основному з йонів силіцію і кисню у сполученні з йонами металів (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} тощо) [4].

Вилуговування сполук силіцію з гірських порід і мінералів відбувається в результаті фізичного, хімічного і біологічного вивітрювання. Вивітрювання гірських порід і мінералів починається з їхнього механічного руйнування, тобто за дії фізичного вивітрювання, в результаті якого у воду надходить значна кількість силіційвмісних частинок, які у водному середовищі знаходяться у завислому стані, або седиментують і утворюють мінеральну складову донних відкладів. Взаємодіючи з водою і розчиненими в ній речовинами, ці частинки частково вилуговуються в результаті чого утворюються розчинені сполуки силіцію. Фізичне вивітрювання, яке призводить до подрібнення та збільшення площі реагуючої поверхні мінералів, прискорює процес хімічного і біологічного вивітрювання [4, 31].

Хімічне вивітрювання гірських порід і мінералів – один із основних шляхів надходження сполук силіцію до поверхневих природних вод. В результаті силіційвмісні мінерали (насамперед силікати і алюмосилікати), які входять до складу ґрунтів і донних відкладів, можуть частково розчинятися. Хімічне вивітрювання силіційвмісних мінералів може відбуватися шляхом їхнього розчинення у водному середовищі з низькими показниками рН. Встановлено, що вода, яка містить вуглекислоту, вилуговує мінерали сильніше, ніж вода, яка насичена азотом [22]. Розчинені у водному середовищі газу, зокрема кисень як окисник, також здатні руйнувати мінерали [28].

Швидкість хімічного вивітрювання залежить від низки чинників, зокрема хімічного складу вивітрюваної гірської породи, наявності ізоморфних домішок у складі мінералів, які виступають як каталізатори в процесі їхнього вилуговування, окиснення і розчинення, а також будови кристалічної ґратки мінералів. Крім того, до важливих чинників, які впливають не лише на швидкість, але й на характер процесів вивітрювання, слід віднести температурний чинник та вологість. Залежно від середньорічних показників температури і вологості повітря виділяють аридний і гумідний типи вивітрювання. Перший з них характерний для сухого і жаркого клімату, а другий – для помірного клімату з великою вологістю. Аридний тип відзначається лужним характером процесу вивітрювання, завдяки якому відбувається луже розчинення силіцію, алюмінію, хрому тощо та їхня подальша міграція. При гумідному типі вивітрювання набуває кислотного характеру завдяки

утворенню значної кількості ґрунтових кислот та інших органічних речовин, які спричинюють кисле середовище [44]. Досить висока міграційна рухливість силіцію спостерігається у водах, збагачених органічними кислотами [цит. за 21].

Силіційвмісні мінерали мають різну здатність до вивітрювання, яка залежить, насамперед, від структури мінералу. Слід зазначити, що серед силіційвмісних мінералів піроксени вивітрюються легше за польові шпати, а серед останніх кальцієві і калієві польові шпати – легше за натрієві плагіоклази. Олівін значно більшою мірою зазнає вивітрювання, ніж ромбічний піроксен, оскільки олівін складається із вільних силіційоксигенових тетраєдрів, а піроксен – із силіційоксигенових ланцюжків [44]. Відомо, що під час розчинення кварцу і халцедону силіцій надходить до водного середовища в незначних концентраціях, тоді як аморфний кремнезем легкорозчинний. Розчинність у воді аморфного кремнезему залежить від її температури і становить 50–80 мг $\text{SiO}_2/\text{дм}^3$ при температурі 0°C, 100–120 мг $\text{SiO}_2/\text{дм}^3$ при 25°C та 360–420 мг $\text{SiO}_2/\text{дм}^3$ при 90°C [23]. Однак дуже низька швидкість його розчинення – одна з головних причин недонасичення природних вод силіцієм [3]. Крім того, за наявності розчинених солей – Na_2SO_4 , MgSO_4 і, зокрема, MgCl_2 та CaCl_2 розчинність кремнезему знижується [44].

Розчинність аморфного кремнезему приблизно однакова як у розведених кислотах, так і в розведених лугах. За значень $\text{pH} \geq 9$ вона різко зростає внаслідок дисоціації силікатної кислоти [23]. Краща розчинність SiO_2 спостерігається у лужному розчині, який містить у своєму складі йони натрію. Порівняно із контролем (чиста вода) та за однакової температури і тиску розчинність SiO_2 у водному розчині Na_2CO_3 може зростати в 30 разів, а в розчинах NaHCO_3 або NaOH і NaCl відповідно – у 50 і 90–100 разів. Меншою мірою сприяють розчиненню кремнезему солі калію, магнію та кальцію. Відомо, що води з низькими значеннями pH також є добрими розчинниками кремнезему та його сполук. Зокрема, деякі дослідники відмічають порівняно високі концентрації силіцію (36,7–42,7 мг $\text{SiO}_2/\text{дм}^3$), властиві сильнокислим рудним водам сульфідних родовищ Казахстану [цит. за 3].

Кварц – мінерал, який належить до головних хімічних сполук гранітоїдних гірських порід, що майже не зазнає вивітрювання і здатний накопичуватися у вигляді уламкових зерен осадових порід – кварцитів і пісковиків. Однак при високому ступені дисперсності, особливо, в аридних зонах, він може частково вилугувуватись за дії лужних розчинів або ж за наявності в них HF . Остання вивільняється із CaF_2 за дії сульфатної кислоти, що утворюється при окисненні піриту [44]. Розчинність кварцу за звичайних умов знаходиться в межах 6–14 мг $\text{SiO}_2/\text{дм}^3$, тобто приблизно у 10 разів менша, ніж розчинність аморфного кремнезему [23].

Надходження сполук силіцію у водне середовище внаслідок вивітрювання твердого кремнезему або силікатних мінералів – досить повільний процес. Саме тому низькі концентрації силіцію у поверхневих природних водах зумовлені низькою розчинністю силіційвмісних мінералів. Слід відмітити й інші додаткові процеси, які обмежують концентрацію силіцію у поверхневих водах: повільне осадження силікат-йонів типовими катіонами, зокрема Ca^{2+} і Mg^{2+} , які наявні в природних водах; наближення концентрації кремнезему до рівноважних концентрацій з кварцом або халцедоном, а не з аморфним кремнеземом; процеси адсорбції, а також засвоєння силіцію діатомовими водоростями та іншими силіційвмісними організмами. Лише в тих районах, де силікатні мінерали складають основу підстилаючої породи чи ґрунту, сполуки силіцію можуть займати

важливе місце серед розчинених компонентів природних вод [4, 23].

До важливих хімічних чинників, що впливають на вивітрювання мінералів і гірських порід та міграційну рухливість елементів, які входять до їхнього складу, належать органічні кислоти – гумінові і фульвокислоти. Оцінюючи роль кожної з цих груп кислот у процесах руйнування мінералів, слід відмітити неоднаковий характер їхнього впливу на останніх. Згідно результатів досліджень щодо впливу гумусових речовин на мінерали біотит і нефелін, фульвокислоти здатні певною мірою розкладати ці мінерали, руйнувати їхні кристалічні ґратки, забезпечуючи тим самим перехід у розчин різних йонів, зокрема силіцію і алюмінію. Водночас, гумінові кислоти можуть руйнувати у структурі силікатів лише слабкі зв'язки, внаслідок чого в розчин надходять лише основні елементи (Na, K) [35].

Біологічне вивітрювання гірських порід і мінералів відбувається за участю живих організмів – бактерій, грибів, водоростей, лишайників, вищих рослин, тварин тощо. Важливе значення в міграції силіцію належить силікатним бактеріям, завдяки яким відбувається інтенсивне руйнування мінералів з вивільненням кремнезему, калію, фосфору та інших мінеральних речовин. Вплив бактерій на вилугування порід і мінералів за рахунок виносу того чи іншого хімічного елемента підтверджується також і експериментальними дослідженнями. Концентрації хімічних елементів, які виявлені в розчині експериментальних систем з бактеріями, були значно вищими, ніж у контролі, де підтримували стерильні умови. Виявилось, що вміст лужноземельних металів зріс у 3–5, лужних металів – у 6–8, феруму, алюмінію і силіцію – у 2–4 рази [13].

Дослідження впливу окремих видів грибів, зокрема *Penicillium sp.*, *Mucor sp.*, *Fusarium sp.*, *Botrytis sp.*, *Spicaria sp.*, *Aspergillus niger* на гірські породи і мінерали показали, що гриби, які продукують щавлеву і лимонну кислоти, здатні значною мірою руйнувати силікатні мінерали. В ході експериментальних досліджень виявлено, що протягом 7 діб із мінералів (біотиту, мусковіту, олівіну, натроліту, нефеліну тощо) за участю грибів вилугувалося 18–52% алюмінію і 14–23% кремнезему від їхнього загального вмісту у складі досліджуваних мінералів [13, 46, 52]. Важлива роль у руйнуванні гірських порід і мінералів належить організмам-симбіонтам – лишайникам та губкам [45]. Крім того, на міграцію хімічних елементів в результаті вилугування материнських порід значний вплив мають і вищі наземні рослини, зокрема деревні форми, які завдяки своїм кореневим виділенням здатні підкислювати порові води [38].

Надходження сполук силіцію до поверхневих водних об'єктів може відбуватись також за рахунок підземних вод, що особливо характерно для поверхневих вод з підземним типом живлення. Крім того, сполуки силіцію надходять до поверхневих вод за рахунок відмирання водяних і наземних рослинних організмів, які містять у своєму складі, порівняно з іншими організмами, підвищені концентрації силіцію (діатомові водорості, хвощі, злакові, осокові, хвойні рослини тощо) [8, 31]. Під час відмирання діатомових водоростей відбувається повільне надходження розчинених сполук силіцію до водної товщі. Проте певна його частина залишається у складі донних відкладів водойм чи водотоків. Результати досліджень, проведені на оз. Онтаріо (Північна Америка), показали, що лише 30% кремнезему, що входить до складу донних відкладів у вигляді панцирів діатомових водоростей, залишається на дні в незмінному вигляді, в той час як решта включається в колообіг і знову повертається у водне середовище [40]. А в

оз. Байкал лише 5–10% силіцію, що знаходиться у вигляді біогенного кремнезему¹ може осаджуватися [цит. за 42].

Стічні води промислових підприємств з виготовлення керамічних, цементних і скляних виробів, силікатних фарб, в'язучих матеріалів розглядаються як важливе джерело антропогенного надходження сполук силіцію. Серед галузей промисловості, стічні води яких також збагачені сполуками силіцію, слід зазначити рудозбагачувальну, металургійну, металооброблювальну тощо [21, 31]. Додатковим джерелом надходження сполук силіцію до поверхневих вод можуть бути також і силікати, що входять до складу синтетичних миючих засобів, зокрема пральних порошків, і використовуються як замітники фосфатів [50]. Їхнє надходження можливе за рахунок побутових стічних вод.

Важливу роль у формуванні хімічного складу вод суходолу відіграють атмосферні опади, оскільки вони можуть бути одним із джерел надходження металів, органічних речовин і біогенних елементів, у тому числі й силіцію. Переважна більшість розчинених у атмосферних опадах солей має континентальне, а не морське походження, що пов'язане із розчиненням як еолового пилу, так і продуктів техногенної діяльності. Надходження в атмосферу речовин теригенного походження відбувається в результаті розчинення пилових частинок гірських порід і ґрунтів, а в аридних умовах – за рахунок легкорозчинних солей. Встановлено, що теригенні аерозолі – основне джерело надходження силіцію до атмосферних опадів [11]. Так, в результаті вітрового перенесення із суходолу виноситься близько $0,47 \cdot 10^9$ т Si/рік [17].

За результатами досліджень хімічного складу атмосферних опадів встановлено, що концентрація силіцію у них коливається від 0,01 до 0,65 мг/дм³. Концентрацію силіцію в межах 0,58–0,65 мг/дм³ знайдено в атмосферних опадах Приамур'я (Хабаровський край Російської Федерації), які слід розглядати як максимальні в наведеному вище інтервалі концентрацій [39]. Лісові пожежі – це один із чинників, що впливає на формування хімічного складу атмосферних опадів. Під час них в атмосферу додатково надходять сполуки кальцію, фосфору, амонійного азоту, а також силіцію. Значна частина силіцію в атмосферних опадах перебуває в завислій формі, що пов'язано із знаходженням та перенесенням його у складі пилових частинок [2, 20].

В поверхневих водах силіцій знаходиться у розчинній (йонній і молекулярній), колоїдній, адсорбційній і завислій формах. Розчинна форма може існувати у вигляді молекул силікатної кислоти, які мають нейтральний заряд (H_4SiO_4), або в йонній формі ($H_3SiO_4^-$), співвідношення між якими залежить від рН водного середовища. Так, при рН 7,0 силікатна кислота на 99,9% знаходиться у вигляді недисоційованих молекул, а в інтервалі рН 8,0–10,0 одночасно можуть існувати як недисоційовані, так і йонні форми [31]. У поверхневих природних водах виділяють мономерно-димерну, полімерну і зв'язану з РОР форми силікатної кислоти [18]. Частка колоїдної форми кремнію, зазвичай, не перевищує 20% його загального вмісту, хоча в деяких випадках може досягати 30–40% [12]. Її зростанню сприяють збільшення концентрації силіцію у воді, а також зменшення її температури та рН [31, 61]. Адсорбційна форма кремнію утворюється в результаті злипання із твердими зависями, які містять на собі катіони магнію, феруму, алюмінію, кальцію тощо [12]. Результатами експериментальних досліджень, встановлено, що 1 г глини здатен сорбувати на собі 0,7–0,9 мг силіцію [54].

¹ Біогенний (опаловий, аморфний) кремнезем – форма кремнезему ($SiO_2 \cdot nH_2O$), що входить до складу панцирів діатомових водоростей та інших силіційвмісних організмів.

Частинки мінералів силіцію (кремнезем і його різні модифікації, силікати і алюмосилікати, живі силіційвмісні організми, а також планктонний детрит) відносять до завислої форми силіцію. Таким чином, у поверхневих водах завислий силіцій знаходиться у двох формах – кристалічній, яка представлена алохтонними включеннями, і аморфній або біогенній, що становить автохтонну частину силіційвмісної зависі [5].

Силіцій – постійний компонент прісних та морських вод. Вміст його розчинної форми у прісних поверхневих водах світу коливається в достатньо широких межах – від слідових значень до 16 мг/дм³ (табл.). Зазвичай, високі концентрації силіцію характерні для водних об'єктів тропічних та субтропічних зон, тоді як у помірних і полярних вони, навпаки, низькі. Це зумовлено, насамперед, температурним чинником як однією з умов інтенсивного вивітрювання гірських порід і мінералів та подальшого надходження силіцію у водойми і водотоки [12]. Незважаючи на значне розповсюдження у природі силіційвмісних порід і мінералів, концентрація силіцію в поверхневих водах, зазвичай, вважається невисокою, що пояснюється низькою їхньою розчинністю.

Таблиця. Вміст силіцію у поверхневих водних об'єктах різних регіонів світу

№ п/п	Об'єкт дослідження	Si _{розч} , мг/дм ³	Літературні джерела
1	оз. Світле, Архангельська обл., РФ	1,6–16,0	[27]
2	р. Водла, Карелія, РФ	0,9–2,3	[36]
3	Ладозьке озеро	0,2–1,7	[36]
4	Онезьке озеро	0,2–0,4	[32]
5	р. Береш, Сибір, РФ	0,4–4,2	[6]
6	оз. Байкал	1,2–2,6	[9]
7	Озера зони мішаних і широколистяних лісів, Східно-Європейська рівнина, РФ	0–5,8	[26]
8	оз. Імандра, Кольський півострів	0,2–0,9	[25]
9	р. Кура, Грузія	4,8–8,1	[37]
10	Тбіліське вдсх., Грузія	2,8–3,4	[37]
11	р. Амазонка, Бразилія	3,8–4,0	[47]
12	р. Колумбія, США	2,9–3,5	[47]
13	Озера Великої Британії	0,09–2,2	[58]
14	р. Янцзи	2,2–3,4	[56, 59]
15	Річки Швеції	0,1–8,3	[60]
16	Річки Німеччини	0,06–7,6	[60]
17	р. Конго	3,1–6,7	[49, 57]
18	Річки басейну Дніпра	0,9–7,5	[15]
19	Річки басейну Дністра	2,3–5,5	[15]
20	Річки басейну Сіверського Донця	3,4–7,8	[15]
21	Річки басейну Південного Бугу	3,2–5,9	[15]
22	Річки Криму	1,4–3,1	[15]
23	Річки Приазов'я	2,3–4,5	[15]
24	Річки басейну Дунаю	2,0–5,7	[15]

Примітка. Si_{розч} – концентрація розчиненого силіцію; РФ – Російська Федерація

В природних водах силіцій зустрічається переважно в розчинній формі [48]. В той же час, зростання концентрації завислого силіцію можливе за рахунок збільшення каламутності води, тобто вмісту в ній завислих речовин. Оскільки силіцій – це основний мінералоутворюючий елемент, тому збільшення у воді зависі мінерального походження одночасно буде супроводжуватися і зростанням частки його завислої форми. Підтвердженнями цьому слугують розрахунки, наведені в [7], згідно яких зі збільшенням каламутності річкових вод від 1 мг/дм^3 до $10,0 \text{ г/дм}^3$ частка силіцію у складі зависі зростає з 4,0 до 99,8% його загального вмісту. Таким чином, алохтонна або теригенна завись – важливе джерело надходження сполук силіцію у водні об'єкти, про що свідчать результати розрахунків його виносу з річковим стоком. Згідно [14], маса елемента, що виноситься з твердим стоком, за середньої каламутності річкових вод 460 мг/дм^3 становить $4,7 \cdot 10^9$ т/рік, тоді як у розчиненому стані – лише $0,2 \cdot 10^9$ т/рік.

Підвищені концентрації розчинного силіцію виявлено в річках в період незначного поверхневого стоку, що пояснюється, вірогідно, його міграцією із донних відкладів або із ґрунтовими водами [53]. Уповільнення швидкості течії річок внаслідок їхнього зарегулювання викликає збільшення первинної продукції водойми, оскільки відбувається активне споживання діатомовими водоростями біогенних елементів, у тому числі силіцію. В результаті цього розчинні сполуки силіцію трансформуються та переходять у завислу форму (кремнеземні панцирі діатомових водоростей). Після відмирання останніх відбувається седиментація і акумуляція силіцію у складі донних відкладів, де ці панцирі зазнають часткового розчинення з утворенням силікатної кислоти [50, 55].

Збільшення концентрації силіцію відмічено в паводковий період. Це, очевидно, зумовлено виходом води із річкових русел і затопленням навколишніх ґрунтів, яке супроводжується міграцією у водну товщу сполук силіцію [33]. Однак, існують і протилежні твердження. В період водопілля і паводків в результаті розбавлення вод, навпаки, спостерігається зниження концентрації силіцію, тоді як зростання його вмісту відмічається в період межені [10].

Зростання концентрації силіцію відбувається в придонних горизонтах над затопленими торфово-болотними ґрунтами. В результаті деструкції органічних речовин торфовищ вивільнені органічні кислоти розчиняють алюмосилікати, що, в свою чергу, зумовлює міграцію сполук силіцію в водне середовище [цит. за 6].

В поверхневих водах вміст силіцію зазнає сезонних змін, які визначаються переважно розвитком біоти, зокрема діатомових водоростей, які активно споживають його сполуки, відмиранням водяних силіційвмісних організмів, а також гідрологічними умовами (зміною в співвідношенні між поверхневим і підземним стоками), процесами коагуляції і седиментації [31, 51]. Відомо, що головну роль у колообігу сполук силіцію у водному середовищі виконують саме діатомові водорості, які вилучають розчинний силіцій та трансформують його у завислий. Під час утворення первинної органічної речовини в першу чергу відбувається асиміляція силіцію у поверхневому (трофогенному) горизонті та його наступне накопичення у складі панцирів діатомових водоростей. Подальше їхнє переміщення в придонні горизонти води сприяє накопиченню силіцію у складі донних відкладів, які можуть бути вторинним джерелом розчинних сполук силіцію в процесі його регенерації [43]. Таким чином, перетворення розчинної форми силіцію у завислу можливе за участю біотичної компоненти гідросфери – діатомових водоростей, що є підтвердженням важливого значення силіцію для цих організмів як необхідного біогенного елемента.

Висновки. Серед компонентів хімічного складу поверхневих вод важливе місце належить біогенним елементам, зокрема силіцію. За розповсюдженням у земній корі він посідає друге місце після кисню, і, завдяки цьому, є постійним компонентом природних вод. Надходження сполук силіцію до поверхневих водних об'єктів відбувається в результаті дії низки фізико-хімічних та біологічних чинників. Домінуючою формою міграції силіцію в природних поверхневих водах є розчинна. В той же час, зростання концентрації вільного силіцію може відбуватися в результаті збільшення у воді вмісту вільних речовин мінерального походження, а також в період вегетації діатомових водоростей – основних організмів-силіційнакопичувачів.

Список літератури

1. Айлер Р. Химия кремнезема : Пер. с англ. / Р. Айлер. – М. : Мир, 1982. – Ч. 1. – 416 с.
2. Алексеенко В. А. Водная миграция биогенных элементов и органических веществ на лесном полигоне северо-запада ЕТС / В. А. Алексеенко, Н. А. Кудрявцева, С. В. Марунич // Гидрохим. материалы. – 1988. – Т. 103. – С. 17–33.
3. Богомолов Г. В. Растворимость кремнезема, формы его миграции в воде и основные факторы, влияющие на переход кремнезема в природные воды / Г. В. Богомолов, Г. Н. Плотникова, Е. А. Титова // Кремнезем в термальных и холодных водах. – М. : Наука, 1967. – С. 5–9.
4. Введение в химию окружающей среды / [Андруз Дж., Бримблекумб П., Джикелз Т., Лисс П.]; пер. с англ. А. Г. Заварзиной. – М. : Мир, 1999. – 271 с.
5. Витюк Д. М. Взвешенное вещество и его биогенные компоненты / Д. М. Витюк. – К. : Наук. думка, 1983. – 208 с.
6. Влияние ГРЭС на концентрации металлов и кремния в воде малой сибирской реки / Головина В. В., Еремина А. О., Щипко М. Л. и др. // Водные ресурсы. – 2002. – Т. 29, № 4. – С. 442–449.
7. Волков И. И. Химические элементы в речном стоке и формы их поступления в море (на примере рек Черноморского бассейна) / И. И. Волков // Проблемы литологии и геохимии осадочных пород и руд. – М. : Наука, 1975. – С. 85–113.
8. Воронков М. Г. Кремний в живой природе / М. Г. Воронков, И. Г. Кузнецов. – Новосибирск : Наука, 1984. – 158 с.
9. Вотинцев К. К. О природных условиях Байкала в связи с разработкой стандарта качества его воды / К. К. Вотинцев // Водные ресурсы. – 1993. – Т. 20, № 5. – С. 595–604.
10. Гарасевич И. Г. Основные черты гидрохимического режима рек Припятского Полесья в условиях мелиорации региона / И. Г. Гарасевич // Гидрохим. материалы. – 1990. – Т. 108. – С. 13–30.
11. Гидрогеохимия / [Под ред. С. Л. Шварцева]. – Новосибирск : Наука, 1982. – Т. 3. – 286 с.
12. Гинзбург И. И. Содержание кремнезема в природных водах / И. И. Гинзбург, Е. С. Кабанова // Кора выветривания. – 1960. – Вып. 3. – С. 313–342.
13. Глазовская М. А. Геохимические функции микроорганизмов / М. А. Глазовская, Н. Г. Добровольская. – М. : Изд-во МГУ, 1984. – 152 с.
14. Гордеев В. В. Речной сток в океан и черты его геохимии / В. В. Гордеев. – М. : Наука, 1983. – 160 с.
15. Горев Л. М. Гідрохімія України / Л. М. Горев, В. І. Пелешенко, В. К. Хільчевський. – К. : Вища школа, 1995. – 307 с.
16. Дир У. А. Пороодообразующие минералы. / У. А. Дир, Р. А. Хауи, Дж. Зусман. – М. : Мир, 1966. – Т. 4. – 482 с.
17. Добровольский В. В. Основы биогеохимии / В. В. Добровольский. – М. : ИЦ Академия, 2003. – 400 с.
18. Драчева Л. В. Изучение состояния кремнекислоты в модельных и технологических процессах и поверхностных водах : Автореф. дис. на соиск. уч. степени канд. хим. наук : спец. 05.17.01 “Технология неорганических веществ” / Л. В. Драчева. – М., 1974. – 26 с.
19. Дэна Дж. Д. Система минералогии / Дж. Д. Дэна, Э. С. Дэна, К. Фрондель. – М.: Мир, 1966. – Т. 3. – 432 с.
20. Иванов А. В. Лесные пожары и многолетняя изменчивость химического состава атмосферных осадков / А. В. Иванов, Н. П. Кашин // Гидрохим. материалы. – 1989. – Т. 95. – С. 3–14.
21. Иванов В. В. Экологическая геохимия элементов: Справочник. В 6 кн. / В. В. Иванов ; [под ред. Э. К. Буренкова]. – М. : Недра, 1994. – Кн. 2: Главные р-элементы. – 303 с.
22. Кабанова Е. С. Материалы по растворению минералов кремнезема в водных растворах / Е. С. Кабанова // Кора выветривания. – 1960. – Вып. 3. – С. 351–359.
23. Краускопф К. Б. Геохимия кремнезема в среде осадкообразования / К. Б. Краускопф // Геохимия литогенеза. – М., 1963. – С. 210–213.
24. Мала гірнича енциклопедія / [За ред.

В. С. Білецького]. – Донецьк : Донбас, 2004. – Т. 1. – 640 с. **25.** *Моисеенко Т. И.* Механизмы круговорота природных и антропогенно привнесенных металлов в поверхностных водах Арктического бассейна / Т. И. Моисеенко, В. А. Даувальтер, И. В. Родюшкин // Водные ресурсы. – 1998. – Т. 25, № 2. – С. 231–243. **26.** *Моисеенко Т. И.* Распределение микроэлементов в поверхностных водах суши и особенности их водной миграции / Т. И. Моисеенко, Н. А. Гашкина // Водные ресурсы. – 2007. – Т. 34, № 4. – С. 454–468. **27.** *Морева О. Ю.* Содержание соединений фосфора и кремния в малых озерах северо-запада России (Архангельская область) / О. Ю. Морева, А. А. Ершова, А. В. Чупаков // Органическое вещество и биогенные элементы во внутренних водоемах и морских водах : материалы V Всерос. симпозиума с международным участием (10–14 сент. 2012 г., г. Петрозаводск, Республика Карелия, Россия). – Петрозаводск, 2012. – С. 184–187. **28.** *Морозов С. С.* Изменение химического состава, физических и физико-химических свойств магматических горных пород и минералов при взаимодействии с водными растворами / С. С. Морозов // Растворение и выщелачивание горных пород. – М. : Госстройиздат, 1957. – С. 222–252. **29.** *Перельман А. И.* Геохимия / А. И. Перельман. – М. : Высш. шк., 1989. – 528 с. **30.** *Рохов Е. Д.* Мир кремния : пер. с англ. / Е. Д. Рохов ; под ред. М. В. Соболевского. – М. : Химия, 1990. – 149 с. **31.** Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А. Д. Семенова. – Л. : Гидрометеиздат, 1977. – 541 с. **32.** *Сабылина А. В.* Химический состав воды Онежского озера и его притоков / А. В. Сабылина, П. А. Лозовик, М. Б. Зобков // Водные ресурсы. – 2010. – Т. 37, № 6. – С. 717–729. **33.** *Синюкович В. Н.* Особенности прихода растворенного кремния в озеро Байкал / В. Н. Синюкович, Л. М. Сорокикова, Л. П. Голобокова // География и природные ресурсы. – 1998. – №2. – С. 66–70. **34.** *Смолянинов Н. А.* Практическое руководство по минералогии / Н. А. Смолянинов. – М.: Недра, 1972. – 360 с. **35.** *Соколова Е. И.* Экспериментальные исследования по разложению минерального вещества гумусовыми кислотами / Е. И. Соколова // Экспериментальные исследования по разложению минералов органическими кислотами. – М. : Наука, 1968. – С. 121–139. **36.** Состояние водных объектов республики Карелия. По результатам мониторинга 1998–2006 гг. / Отв. ред. П. А. Лозовик, Т. П. Куликова, Н. Н. Мартынова. – Петрозаводск : КНЦ РАН, 2007. – 210 с. **37.** *Супаташвили Г. Д.* Гидрохимия Грузии (пресные воды) / Г. Д. Супаташвили. – Тбилиси : Изд-во Тбилисского ун-та, 2003. – 400 с. **38.** *Сутурин А. Н.* Биогеохимические процессы в литоральной зоне озера Байкал / А. Н. Сутурин, Н. Н. Куликова, О. А. Тимошкин // Материалы V Всерос. симпозиума с международным участием (10–14 сент. 2012 г., г. Петрозаводск, Республика Карелия, Россия). – Петрозаводск, 2012. – С. 30–32. **39.** *Харкевич Н. С.* О роли атмосферных осадков в формировании химического состава воды малых озер Южной Карелии / Н. С. Харкевич // Гидрохим. материалы. – 1986. – Т. 96. – С. 3–22. **40.** *Хендерсон-Селлерс Б.* Умирающие озера. Причины и контроль антропогенного эвтрофирования / Б. Хендерсон-Селлерс, Х. Р. Маркленд. – Л. : Гидрометеиздат, 1990. – 280 с. **41.** Химическая энциклопедия: в 5 т. / [под ред. И. Л. Кнунянца]. – М. : СЭ, 1990. – Т. 2. – 1334 с. **42.** Химический состав и термодинамические свойства створок диатомовых применительно к процессам осаждения–растворения биогенного кремнезема в озере Байкал / [Левина О. В., Бычинский В. А., Пройдакова О. А. и др.] // Геология и геофизика. – 2001– Т. 42, № 1–2. – С. 319–328. **43.** *Хоружий Д. С.* Кремний в водах Севастопольской бухты весной 2008 года / Д. С. Хоружий, С. К. Коновалов // Морской гидрофиз. журнал. – 2010. – №3. – С. 40–51. **44.** *Щербина В. В.* Основы геохимии / В. В. Щербина. – М. : Недра, 1972. – 296 с. **45.** *Adamo P.* Weathering of rocks and neogenesis of minerals associated with lichen activity / P. Adamo, P. Violante // Applied Clay Science. – 2000. – Vol. 16. – P. 229–256. **46.** *Ademola O. Adeyemi.* Fungal degradation of calcium-, lead- and silicon-bearing minerals / Ademola O. Adeyemi, G.M. Gadd // BioMetals. – 2005. – Vol. 18. – P. 269–281. **47.** *Conley D. J.* Riverine contribution of biogenic silica to the oceanic silica budget / D. J. Conley // Limnology and Oceanography. – 1997. – Vol. 42(4). – P. 774–777. **48.** Determination of carbon, phosphorus, nitrogen and silicon species in waters / Robard K.S, McKelvie I. D., Benson R. L. at al. // Analytica Chimica Acta. – 1994 – Vol. 287. – P. 147–190. **49.** Effect of seasonal biogenic silica variations on dissolved silicon fluxes and isotopic signatures in the Congo River / Hughes H. J., Sondag F.,

Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – 2013. – Т.4(31)

Cocquyt C. et al. // *Limnol. Oceanogr.* – 2011. – Vol. 56(2). – 551–561. **50.** *Gilpin L. C.* The influence of changes in nitrogen: silicon ratios on diatom growth dynamics / L. C. Gilpin., K. Davidson, E. Roberts // *J. of Sea Research.* – 2004. – Vol. 51. – P. 21– 35. **51.** *Hecky R. E.* Seasonality of phytoplankton in relation to silicon cycling and interstitial water circulation in large, shallow lakes of central Canada / R. E. Hecky, H. J. Kling, G. J. Brunskill // *Hydrobiologia.* – 1986. – Vol. 138. – P. 117–126. **52.** *Henderson M. E. K.* The release of metallic and silicate ions from minerals, rocks, and soils by fungal activity / E. K. M. Henderson, R. B. Duff // *J. of Soil Science.* – 1963. – Vol. 14, № 2. – P. 236–246. **53.** Dissolution of silica and the development of concentration profiles in freshwater sediments / W. A. House, F. H. Denison, M. S. Warwick, B. V. Zhmud // *Applied Geochemistry.* – 2000. – Vol. 15. – P. 425–438. **54.** *Jonson T.* Silica in Lake Superior: mass balance consideration and a model for dynamic response to eutrophication / T. Jonson, S. Eisenreich // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 1979. – Vol. 43. – P. 77–91. **55.** *Lewin J. C.* The dissolution of silica from diatom walls / J. C. Lewin // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 1961. – Vol. 21. – P. 182–198. **56.** Long-term variations in dissolved silicate, nitrogen, and phosphorus flux from the Yangtze River into the East China Sea and impacts on estuarine ecosystem Estuarine / Li M., Xu K., Watanabe M., Chen Z. // *Coastal and Shelf Science.* – 2007. – Vol. 71. – P. 3–12. **57.** Nutrient distribution in the Zaire estuary and rivers plume / Bennecom A. I., Van Berger G. W., Helder W., Vries R. T. P. // *Netherl. J. Sea Res.* – 1978. – Vol. 12, №3/4. – P. 296–323. **58.** Silicon concentrations in UK surface waters / [Neal C., Neal M., Reynolds B. et al.] // *J. of Hydrology.* – 2005. – Vol. 304. – P. 75–93. **59.** Silicon isotope compositions of dissolved silicon and suspended matter in the Yangtze River, China / Ding T., Wan D., Wang C., Zhang F. // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 2004. – Vol. 68, № 2. – P. 205–216. **60.** Silicon load and the development of diatoms in three river-lake systems in countries surrounding the Baltic Sea / Noges P., Noges T., Adrian R., Weyhenmeyer G. A. // *Hydrobiologia.* – 2008. – Vol. 599. – P. 67–76. **61** *Tallberg P.* Why is soluble silicon in interstitial and lake water samples immobilized by freezing? / P. Tallberg, H. Hartikainen, T. Kairesalo // *Water Res.* – 1997. – Vol. 31, № 1. P. 130–134.

Силіцій у поверхневих водах: джерела надходження, форми знаходження та закономірності міграції

Жежеря Т.П., Линник П.М.

В статті узагальнено літературні дані щодо співіснуючих форм силіцію у поверхневих водоймах і водотоках. Розглянуто поширення силіцію як хімічного елемента у природі, а також джерела надходження його до водних об'єктів. Показано основні абіотичні і біотичні чинники, які впливають на розподіл силіцію між його розчинною і завислою формами.

Ключові слова: силіцій; розчинна форма; зависла форма.

Кремний в поверхностных водах: источники поступления, формы нахождения и закономерности миграции

Жежеря Т.П., Линник П.Н.

В статье обобщены литературные данные относительно сосуществующих форм кремния в поверхностных водоёмах и водотоках. Рассмотрены распространённость кремния как химического элемента в природе, а также источники его поступления в водные объекты. Показаны основные абіотические и біотические факторы, влияющие на распределение кремния между его растворенной и взвешенной формами.

Ключевые слова: кремний; растворенная форма; взвешенная форма.

Silicon in surface waters: its sources, speciation and regularities of migration

Zhezherya T.P., Linnik P.N.

In this article the literature data with regard to coexisting forms of silicon in the surface water bodies and streams were summarized. The prevalence of silicon as a chemical element in nature, and its sources receipt to surface waters were considered. The main abiotic and biotic factors, which affecting the distribution of silicon between its dissolved and suspended forms were showed.

Keyword: Silicon; dissolved form; suspended form.

Надійшла до редколегії 26.10.2013