

CHEMIE KŘEMÍKU VE VODÁCH

PAVEL PITTER

Ústav technologie vody a prostředí, Vysoká škola chemicko-
-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6
e-mail: Pavel.Pitter@vscht.cz

Došlo dne 23.X.2001

Klíčová slova: křemík ve vodách, formy výskytu, výskyt,
vlastnosti, analytické stanovení

Obsah

1. Úvod
2. Geneze
3. Formy výskytu
4. Analytické stanovení
 - 4.1. Způsob vyjadřování výsledků
 - 4.2. Analytické stanovení
5. Výskyt ve vodách
6. Hydrochemická a balneologická klasifikace
7. Vlastnosti a význam

1. Úvod

S výjimkou energetické chemie byla v hydrochemii a technologii vody věnována chemii a biologii křemíku dosud jen okrajová pozornost. Většinou není uváděn v požadavcích na jakost různých druhů vod, s výjimkou požadavků na jakost vody pro napájení parních kotlů a provoz turbín. Tato situace se v posledních letech poněkud mění, protože např. v povrchových vodách mohou být větší koncentrace křemíku příčinou nadměrného rozvoje některých organismů. Proto se zájem o sloučeniny křemíku ve vodách postupně zvyšuje. Chemie křemíku je poměrně složitá. Základní údaje lze najít v učebnicích chemie, např. v knize Greenwooda a Ernshawa¹. Byly jí věnovány rozsáhlé, dnes již klasické monografie². Křemičitany se však v přírodních a užitkových vodách vyskytují v relativně velmi nízkých koncentracích, kde chemie křemíku je poněkud jednodušší. V referátu je věnována pozornost právě této koncentrační oblasti.

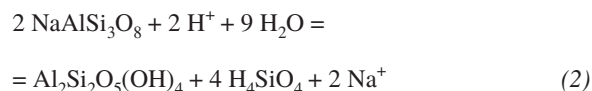
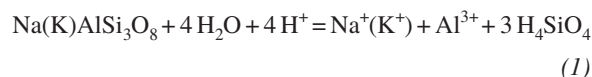
2. Geneze

Křemík je po kyslíku nejrozšířenějším prvkem v přírodě. Avšak na rozdíl od jiných prvků je rozšířen poměrně rovnoměrně. Vyskytuje se zejména ve formě křemičitanů silně elektropozitivních prvků; proto je křemík běžnou součástí různých druhů vod.

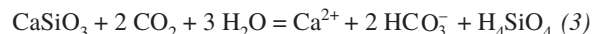
Hlavním přírodním zdrojem křemíku ve vodách je che-

mické zvětrávání křemičitanů, které jsou součástí hornin a půd (živce, slídy, amfiboly, pyroxeny, jílové minerály aj.). Jde o jejich rozpouštění a hydrolytický rozklad, který je podporován přítomností oxidu uhličitého. Při tomto procesu se tvoří sekundární minerály a část nadbytečného křemíku přechází do kapalné fáze. V prostých podzemních vodách je zvětrávání křemičitanů a hlinitokřemičitanů hlavním zdrojem křemíku a alkalických kovů. Značné množství křemíku je přítomno ve vodách, jejichž geneze je spojena s vulkanickou aktivitou.

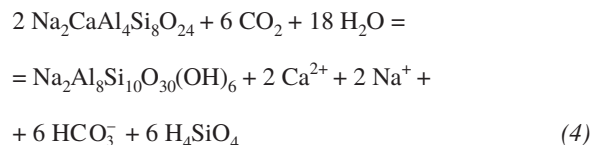
Mechanismus hydrolytického rozkladu lze demonstrovat na rozpouštění hlinitokřemičitanu (jílového minerálu) albitu, případně na jeho transformaci na kaolinit:



Na hydrolyze se může významně podílet rozpuštěný oxid uhličitý:



příčemž současně dochází k obohacení vody hydrogenuhlíčitany. Dalším příkladem může být reakce andezinu s oxidem uhličitým za vzniku montmorillonitu:



Z uvedených rovnic (1) až (4) vyplývá, že pokud se při tvorbě chemického složení podzemních vod uplatňuje především zvětrávání křemičitanových minerálů (tzv. silikátogenní vody), pak se obvykle nachází ve vodách látkový poměr $\text{Si}:\text{HCO}_3^- = 1:1$ až $1:2$ a poměr $\text{Si}:\text{Na}^+ = 2:1$ až $3:1$ (cit.³).

Zdrojem křemíku může být i značná rozpustnost samotného amorfního a krystalického SiO_2 , která bývá příčinou vysokých koncentrací křemíku v podzemních vodách hlubinného původu.

Antropogenním zdrojem křemíku mohou být některé průmyslové odpadní vody z výroby skla a keramiky, kde se však sloučeniny křemíku vyskytují převážně v nerozpuštěné formě. Dalším zdrojem křemíku jsou pak prací prostředky (viz kap. 7.). V některých případech se sloučeniny křemíku (vodní sklo) přidávají do vody při její úpravě, protože zabraňují vylučování železa a manganu a inhibují korozi ocelového a litinového potrubí (viz kap. 7.). Aktivovaná kyselina křemičitá se dříve používala jako pomocný koagulační prostředek při úpravě vody čířením. Nyní se však již tento postup nepoužívá.

3. Formy výskytu, rozpustnost

Při rozpouštění SiO_2 ve vodě se tvoří při 25 °C kyselina tetrahydrogenkřemičitá H_4SiO_4 , resp. $\text{Si}(\text{OH})_4$ (formálně H_2SiO_3) podle rovnice:



$$\log K = -2,6 \text{ (pro amorfni } \text{SiO}_2\text{)}$$

$$\log K = -4,0 \text{ (pro křemen)}$$

Rozpustnost amorfního SiO_2 ve vodě v závislosti na teplotě byla podrobně sledována^{4,5}. Přehled je uveden v tabulce I. Až do hodnoty pH 9 je závislost rozpustnosti na teplotě malá. Teprve při hodnotách pH nad 9 se rozpustnost značně zvyšuje, což je způsobeno disociací molekuly H_4SiO_4 na anion $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$. Podrobná teplotní závislost byla publikována⁶. Amorfni SiO_2 se rozpouští na pravý roztok s molekulární H_4SiO_4 . Netvoří se koloidní disperze. Krystalické formy SiO_2 jsou podstatně méně rozpustné, nejméně rozpustný je křemen. Jeho rozpustnost při 25 °C a hodnotách pH pod 9 je asi 0,1 mmol.l⁻¹ (asi 6 mg.l⁻¹ jako SiO_2).

Za určitých podmínek může docházet ke vzniku přesycených roztoků. Avšak rozpouštěcí a srážecí rovnováha se ustálí jen velmi zvolna. Přesycené roztoky mohou přetrvávat i několik týdnů až měsíců. Z přesycených roztoků (připravených např. ochlazením nasycených roztoků nebo okyselením alkalických roztoků) se hydratovaný SiO_2 vylučuje v koloidní formě. Forma tuhé fáze závisí kromě uvedených faktorů také na rychlosti vylučování. Z horkých pramenů s teplotou nad 100 °C se za určitých podmínek vylučuje minerál opál, který je nestabilní a přeměňuje se postupně na chalcedon a křemen.

Pokud je křemík přítomen v pravém roztoku, nesráží se přidávkem elektrolytů, které rozpustnost ovlivňují jen velmi málo. Proto rozpustnost křemíku v mořské vodě je přibližně stejná jako rozpustnost ve vodách s malou celkovou mineralizací. Avšak SiO_2 v koloidní disperzi přidávkem elektrolytů koaguluje a vylučuje se jako sraženina. Koloidní SiO_2 se snadno sorbuje na jiné koloidy přítomné ve vodě a podle okolností dochází ke spolusrážení.

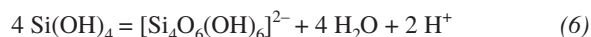
V závislosti na koncentraci (v přesycených roztocích), hodnotě pH a teplotě může docházet ke vzniku polykřemičitanů. Jde o polynukleární hydroxokomplexy. K tvorbě polykřemičitanů dochází především při vysoké počáteční koncentraci křemíku, v alkalickém prostředí a při vyšší teplotě. Polymerace na koloidní formy probíhá jen velmi zvolna, tak-

Tabulka I

Rozpustnost amorfního SiO_2 ve vodě v hmotnostních a látkových koncentracích v závislosti na teplotě (pH < 9)

Rozpustnost	Teplota [°C]		
	0	25	90
Si [mg.l ⁻¹]	28–37	46–65	140–178
SiO_2 [mg.l ⁻¹]	60–80	100–140	300–380
H_2SiO_3 [mg.l ⁻¹]	78–103	128–180	389–495
Si, SiO_2 ,	0,996–1,32	1,63–2,31	4,98–6,33
H_2SiO_3 [mmol.l ⁻¹]			

že mnohé vody jsou dlouhodobě přesyceny vzhledem k amorfni SiO_2 . Z polykřemičitanů přicházejí v úvahu např. $[\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_6]^{2-}$ a $[\text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_{12}]^{4-}$. Vznik jednoho z uvedených komplexů lze znázornit reakcí⁷:



$$\log K = -12,6 \text{ (25 °C)}$$

V přírodních a užitkových vodách bývá však zastoupení polymerních forem poměrně malé a obvykle nepřesahuje 10 % celkové koncentrace křemíku.

Kyselina tetrahydrogenkřemičitá je velmi slabou kyselinou disociující v prvním stupni na anion $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ (formálně HSiO_3^-). Disociační konstanta má hodnotu asi $10^{-9,5}$ (25 °C). To znamená, že teprve při hodnotě pH 9,5 je v roztoku zastoupena disociovaná a nedisociovaná forma v látkovém poměru 1:1. Při disociaci do druhého stupně se uplatňuje anion $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$. Disociační konstanta do druhého stupně má při teplotě 25 °C hodnotu asi $10^{-12,5}$ (cit.⁷). Nutno dodat, že údaje o disociačních konstantách se v literatuře dosti liší.

V kyselém, neutrálním až slabě alkalickém prostředí (asi do hodnoty pH 8) zcela převažuje nedisociovaná molekula H_4SiO_4 ; proto se křemík ve vodách chová převážně jako neelektrolyt. Iontové formy křemíku se mohou uplatňovat ve vodách ve větší míře jen v silněji alkalickém prostředí, asi nad hodnotou pH 9.

Křemík tvoří s některými kovy komplexy. Jde např. o komplexy s Fe^{III} , např. $[\text{FeSiO}(\text{OH})_3]^{2+}$ nebo $[\text{FeSiO}(\text{OH})_6]^-$. Při vyšších koncentracích železa přichází pravděpodobně v úvahu i tvorba polynukleárních komplexů⁸. Vznik výše uvedeného komplexu lze znázornit reakcí:



Při hodnotě pH 3,3 a koncentraci celkového Fe^{III} 0,05 mmol.l⁻¹ má rovnovážná konstanta reakce (7) hodnotu 0,57. Za tohoto předpokladu lze vypočítat, že v kyselých důlních vodách s hodnotou pH 3, s koncentrací celkového křemíku 1 mmol.l⁻¹ a celkovou koncentrací železa 0,1 mmol.l⁻¹, může být asi jedna třetina železa komplexována s křemíkem, což se může projevit na chemických a biochemických vlastnostech vody.

Další formou existence křemíku ve vodách jsou nerozpuštěné formy, obvykle v koloidní disperzi. Jde především o hlinítokřemičitanu (jílové minerály). Původní předpoklad, že ve vodách dominuje koloidně dispergovaný SiO_2 se ukázal jako neopodstatněný. Ukázalo se, že dominující formou výskytu křemíku ve vodách jsou rozpuštěné formy. Teprve v kyselém prostředí a zejména za vyšší teploty dochází postupně ke vzniku polymerních koloidně dispergovaných forem až forem suspendovaných. Vzniklá tuhá fáze, v podstatě hydratovaný SiO_2 , má převážně záporný povrchový náboj a vynikající sorpční vlastnosti (viz kap. 7.).

4. Analytické stanovení

4.1. Způsob vyjadřování výsledků

V praxi se dosud obvykle preferuje vyjadřování koncentrace křemíku ve vodách v hmotnostních koncentracích jako

mg SiO₂ v 1 litru vody. V balneologických rozbořech se dosud někdy vyjadřují výsledky v mg H₂SiO₃ v 1 litru vody. Je to archaismus v porovnání s vyjadřováním většiny ostatních složek (Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn atd.). Vyjadřování složení vody prostřednictvím obsahu oxidů (CaO, MgO, Na₂O, SO₃ atp.) bylo užíváno v 19. století. Obvyklým argumentem zastánců tohoto způsobu je, že při odpařování vody a sušení odparku se zpočátku vylučuje křemík jako hydratovaný SiO₂ a po vysušení a vyžhání odparku je přítomen jako SiO₂. Na druhé straně je si však nutné uvědomit, že při odpařování vzorku vody a sušení odparku se v hydrogenuhlíčanových vodách vylučuje vápník jako CaCO₃ (po vyžhání jako CaO) a v síranových vodách převážně jako CaSO₄. Obdobná situace je i u hořčíku. To však není žádný důvod k tomu, aby se koncentrace vápníku ve vodách vyjadřovaly jako uhličitán nebo síran.

Pokud se koncentrace křemíku vyjadřuje v hmotnostních koncentracích, mělo by být preferováno vyjadřování v mg Si v 1 litru vody; ovšem zásadní přednost by měla být dána vyjadřování složení v látkových koncentracích (mmol.l⁻¹ resp. μmol.l⁻¹), které jsou jednoznačné, nezávisí na formě výskytu dané složky (1 mmol Si = 1 mmol SiO₂ = 1 mmol H₂SiO₃) a jsou na rozdíl od koncentrací hmotnostních porovnatelné. Např. 1 mg.l⁻¹ SiO₂ a 1 mg.l⁻¹ Ca neznamenají stejnou koncentraci, protože obě složky mají rozdílnou molární hmotnost a počet molekul či iontů je ve stejném objemu vody různý. O stejné koncentraci lze hovořit jen tehdy, když se rovnají látkové koncentrace jednotlivých složek, např. když 1 mmol.l⁻¹ SiO₂ = 1 mmol.l⁻¹ Ca (cit.⁹). Pro přepočty platí následující vztahy:

$$1 \text{ mg Si} = 2,14 \text{ mg SiO}_2 = 2,78 \text{ mg H}_2\text{SiO}_3 = 35,605 \text{ } \mu\text{mol}$$

$$1 \text{ } \mu\text{mol} = 28,08 \text{ } \mu\text{g Si} = 60,10 \text{ } \mu\text{g SiO}_2 = 70,08 \text{ } \mu\text{g H}_2\text{SiO}_3$$

4.2. Analytické stanovení

Přítomnost různých forem křemíku ve vodách má za následek problém s jeho analytickým stanovením. Jak z hygienického, hydrogeologického, limnologického a i technologického hlediska by měly být specifikovány formy výskytu, které se z chemického a biologického hlediska chovají odlišně (jde o analogický problém, jako je stanovení různých forem fosforu ve vodách). Proto je tendence stanovovat jednak celkovou koncentraci křemíku (celkový, resp. veškerý křemík), nebo jen některé jeho formy, které se však často překrývají. Přehled různých metod lze najít např. v cit.^{10,11}, kde lze najít i další odkazy.

Pro oddělení rozpuštěných a nerozpuštěných forem se používá filtrace vzorku membránovými filtry s velikostí pórů 0,45 μm, což je poréznost běžně ve světě akceptovaná pro tyto účely⁹.

Rozpuštěné formy křemíku mohou být přítomny buď v monomerní nebo polymerní formě. Polymerní formy lze převést na monomerní. Nejčastěji se provádí alkalická hydrolyza při vyšší teplotě (na vodní lázni). K alkalizaci lze použít NaHCO₃, Na₂CO₃ nebo NaOH (cit.^{10,12-14}). Pro dělení monomerních a polymerních forem lze využít i různé reaktivity těchto forem s molybdenanem. Monomerní formy reagují na rozdíl od forem polymerních velmi rychle.

Důležité je, že se musí pracovat s laboratorním nádobím z odolného skla, protože v závislosti na iontové síle, teplotě,

času a hodnotě pH se může ze skleněného laboratorního nádobí vyluhovat křemík v množství až v jednotkách μmol.l⁻¹. Zejména v alkalických vodách může být podíl vylouženého křemíku ze skla poměrně značný, což má velký význam při analýze vod s nízkou koncentrací křemíku¹⁵. Z tohoto důvodu lze doporučit práci v laboratorním nádobí z plastů; to se týká i nádob pro odběr vzorků. Vzorky se uchovávají ve tmě a nekonzervují se. Zmrazením vzorků se může snížit obsah rozpuštěných křemičitanů až o 40 %. K tomu může dojít i při okyselení vzorků.

Klasická gravimetrická metoda se pro stanovení křemíku používá již jen výjimečně. Po opakovaném okyselení vzorku vody kyselinou chlorovodíkovou a odpaření do sucha se vyloučený hydratovaný SiO₂ odfiltruje a vyžhává. Váží se SiO₂. Odpařování vzorku vody a žhání zbytku se musí provádět v Pt misce a kelímku. Aby se pro kontrolu oddělil Si od event. stržených nečistot, odstraní se SiO₂ z vyžhání zbytku jako SiF₄ působením směsi HF a H₂SO₄. Gravimetrická metoda je použitelná pro stanovení celkového křemíku ve vodách v koncentracích asi nad 10 mg Si v 1 litru.

Nejvíce se rozšířily metody založené na reakci (kondenzaci) křemičitanů s molybdenanem amonným v kyselém prostředí za vzniku různých heteropolykyselin, zpravidla koloidního charakteru. Molybdenan reaguje s monomerními formami křemičitanů za vzniku žluté molybdátokřemičité kyseliny. Absorpční charakteristika tohoto zbarvení má poměrně strmý průběh bez maxima, což není pro fotometrii příliš vhodné (měří se obvykle asi při 430 nm). Stanovit lze koncentrace křemíku vyšší než 0,2 mg.l⁻¹.

Často se provádí redukce žluté molybdátokřemičité kyseliny na směs sloučenin označovaných obvykle jako silikomolybdenová modř. Jako redukční činidla se používají kyselina askorbová, kyselina 1-amino-2-naftol-4-sulfonová, chlorid cínatý, hydrogensířičitan sodný, sířičitan sodný aj. Absorpční charakteristika tohoto zbarvení má významné maximum asi při 820 nm. Těmito postupy lze za vhodných podmínek stanovit křemík v koncentracích v desítkách μg.l⁻¹. Citlivost metody založené na tvorbě heteropolymodří lze podstatně zvýšit její extrakcí do butan-1-olu. V takovém případě lze stanovit i koncentrace v jednotkách μg Si v 1 litru vody^{14,16}.

Podobně jako křemík reagují s molybdenanem amonným také fosforečnany. Rušivý vliv vyšších koncentrací fosforečnanů lze potlačit vhodnou volbou kyselosti prostředí nebo přidávkou látek, které na rozdíl od molybdátokřemičité kyseliny rozkládají molybdátofosforečné kyseliny. Pro tento účel se přidává kyselina šťavelová, vinná nebo citronová. Z dalších látek ruší stanovení fluoridy, jejichž vliv se odstraní přidávkou kyseliny borité nebo hliníkových solí¹⁰⁻¹⁴.

Metodami, při nichž se používá molybdenan amonný, lze do určité míry dělit monomerní křemičitanu od polymerních. Dělení je založeno na rozdílné kinetice procesu. Velmi rychle reagují s molybdenanem monomerní formy (během dvou až tří minut), kdežto polymerní formy podstatně pomaleji. Za uvedených podmínek jsou dimerní formy stanoveny jen zčásti¹⁷.

Protože molybdenanem nejsou stanovitelné všechny formy rozpuštěného křemíku, objevuje se v analytice a technologii vody místo stanovení orthokřemičitanů termín „reaktivní křemík s molybdenanem“. Část křemíku nereagující s molybdenanem se nazývá nereaktivní křemík s molybdenanem. Nerozpuštěné křemičitanu, včetně koloidních disperzí, nereagují s molybdenanem prakticky vůbec.

„Reaktivní“ formy mají v hydrochemii a hydrobiologii zvláštní význam. To se týká také hydrogeochemie a hydrogeologie.

V rámci mezinárodních norem byly navrženy postupy pro stanovení křemíku průtokovou analýzou¹⁸ (FIA a CFA).

Pro stanovení křemíku ve vodách se stále více uplatňují instrumentální metody¹⁰. Používá se např. atomová absorpční spektrometrie (AAS), kdy lze stanovit koncentrace křemíku asi od 0,5 mg.l⁻¹. Dále jde o různé techniky ICP, kterými lze přímo stanovit celkový křemík ve vodách, protože koloidně dispergované formy jsou v plasmě destruovány, např. ICP-AES, IEC+ICP-MS. Posledně jmenovanou metodou lze stanovit i jednotky ng křemíku v 1 litru vody¹⁹.

5. Výskyt ve vodách

Sloučeniny křemíku jsou přítomny v každé vodě. Rozdíl mezi analyticky zjištěnou koncentrací celkového (veškerého) křemíku a reaktivního rozpuštěného křemíku bývá jen malý. To potvrzuje výše uvedené poznatky, že ve vodách je křemík přítomen převážně v rozpuštěné monomolekulární formě. Výsledky se převážně týkají „reaktivního křemíku s molybdenanem“, a proto se metodám s molybdenanem dává v analýze vody přednost. Diferenciace mezi celkovým a reaktivním křemíkem se provádí jen výjimečně²⁰. Dále uvedené údaje se týkají především stanovení reaktivního křemíku s molybdenanem.

Mimořádně nízké jsou koncentrace křemíku v atmosférických vodách, většinou pod 1 mg.l⁻¹. Např. v okolí Čertova jezera na Šumavě byla ve srážkách na otevřené ploše v letech 1992 až 1995 zjištěna průměrná koncentrace křemíku 77 µg.l⁻¹ (SiO₂ 165 µg.l⁻¹) a v podkorunových srážkách byla nalezena koncentrace křemíku 159 µg.l⁻¹ (SiO₂ 340 µg.l⁻¹) (cit.²¹).

Koncentrace křemíku v prostých podzemních a povrchových vodách jsou poměrně malé. Pohybují se obvykle v rozmezí od 2,3 mg.l⁻¹ do 14 mg.l⁻¹ (Si), resp. od 5 mg.l⁻¹ do 30 mg.l⁻¹ (SiO₂). Tyto poměrně nízké koncentrace, v porovnání s rozpustností sloučenin křemíku, jsou způsobeny tím, že tyto vody bývají ve styku s křemičitanovými minerály jen krátkou dobu. Například v labské vodě se vyskytuje křemík (Si) v koncentracích v jednotkách mg.l⁻¹ a nepřesahuje 10 mg.l⁻¹. Pokud dochází v labské vodě k místnímu rozvoji fytoplanktonu s vysokým podílem rozsivek, jejichž buněčná

stěna má vysoký obsah křemíku, pak koncentrace křemíku klesá i pod 1 mg.l⁻¹ (viz kap. 7.). V roce 1999 byla průměrná koncentrace křemíku v české části Labe asi 5 mg.l⁻¹ (SiO₂ 10,7 mg.l⁻¹, 0,178 mmol.l⁻¹) (cit.^{22,23}).

V jezerních vodách bývají koncentrace křemíku nižší než v tocích. Např. v šumavských jezerech byla zjištěna průměrná koncentrace křemíku v povrchových vrstvách 1,76 mg.l⁻¹, u dna 2 mg.l⁻¹ a v přítocích asi 3 mg.l⁻¹ (cit.²⁴).

Stanovení křemíku je běžnou součástí chemického rozboru minerálních vod, a proto je k dispozici poměrně velký počet údajů. V minerálních vodách, zejména fosilních, které jsou po delší dobu ve styku s křemičitanovými minerály, se nacházejí vyšší koncentrace křemíku. Ze souboru 101 rozborů minerálních vod²⁵ vyplývá, že minimální koncentrace křemíku byla 0,107 mmol.l⁻¹ (Si 3,00 mg.l⁻¹, SiO₂ 6,43 mg.l⁻¹, H₂SiO₃ 7,5 mg.l⁻¹) a maximální koncentrace 1,57 mmol.l⁻¹ (Si 44,1 mg.l⁻¹, SiO₂ 94,4 mg.l⁻¹, H₂SiO₃ 110 mg.l⁻¹). Nutno dodat, že stanovení křemíku bylo v těchto případech prováděno gravimetricky. Nebyl nalezen vztah mezi koncentrací křemíku a celkovou mineralizací. Naopak často vody s mimořádně velkou celkovou mineralizací (nad 10 g.l⁻¹) mají poměrně nízké koncentrace křemíku v porovnání s vodami s relativně nízkou mineralizací (do 2 g.l⁻¹). Typické příklady jsou uvedeny v tabulce II (cit.²⁵). V karlovarských pramenech je průměrná koncentrace křemíku (Si) asi 30 mg.l⁻¹ (asi 1,07 mmol.l⁻¹). Také v minerálních vodách Západních Karpat nepřesahují koncentrace křemíku (Si) hodnotu 50 mg.l⁻¹ (SiO₂ asi 100 mg.l⁻¹, 1,78 mmol.l⁻¹) (cit.²⁶).

Mimořádně velké koncentrace křemíku, až 200 mg.l⁻¹ (7,12 mmol.l⁻¹), lze zjistit v horkých vulkanických vodách (např. ve vodách gejzírů). V literatuře lze najít údaje o koncentraci křemíku v termálních a hypertermálních vodách⁵. Z horkých pramenů se může hydratovaný SiO₂ vylučovat jako minerál geysirit (opálový sintr).

V mořské vodě se v povrchových vrstvách nacházejí poměrně velmi nízké koncentrace křemíku 0,5 mg.l⁻¹ až 2 mg.l⁻¹ (SiO₂), resp. jako Si 0,23 mg.l⁻¹ až 0,93 mg.l⁻¹. Ve hlubších vrstvách bývají koncentrace asi desetkrát vyšší. Je to způsobeno rozvojem planktonu (rozsivek) a některých mořských hub ve svrchních vrstvách vody oceánů a moří, které využívají křemík při své reprodukci.

Potvrzuje se, že v přírodních vodách je koncentrace celkového křemíku a reaktivního křemíku přibližně stejná, takže obvykle dominuje monomolekulární forma Si(OH)₄ (cit.²⁰).

V pitné vodě se křemík běžně nesleduje. Podle starších údajů se v 80. letech minulého století nacházely v pitné vodě z 8 regionů ČR koncentrace křemíku, jejichž průměrné hodno-

Tabulka II
Celková mineralizace (Σρ) a koncentrace křemíku v některých minerálních vodách

Lokalita (pramen)	Σρ [mg.l ⁻¹]	Si [mmol.l ⁻¹]	Si [mg.l ⁻¹]	SiO ₂ [mg.l ⁻¹]	H ₂ SiO ₃ [mg.l ⁻¹]
Velké Losiny	284	1,174	32,9	70,45	82,3
Mariánské Lázně (Farská kyselka)	578	1,231	34,5	74,0	86,2
(Ferdinand IV)	1 814	1,570	44,1	94,45	110,0
Šarátice	28 066	1,346	37,8	80,9	94,3
Darkov	29 000	0,51	14,3	30,6	35,7
Zaječice	44 874	0,20	5,6	12,0	14,0

Tabulka III

Průměrné koncentrace křemíku v pitné vodě z osmi regionů ČR

Koncentrace	Pitné vody původu	
	podzemního	povrchového
Si [mg.l ⁻¹]	6,5–8,7	3,46–7,7
SiO ₂ [mg.l ⁻¹]	13,9–18,7	7,4–16,5
H ₂ SiO ₃ [mg.l ⁻¹]	18,0–24,2	9,6–21,4
Si, SiO ₂ , H ₂ SiO ₃ [mmol.l ⁻¹]	0,23–0,31	0,12–0,27

ty jsou uvedeny v tabulce III (cit.²⁷). Koncentrace křemíku (Si) v jednotlivých zdrojích se pohybovaly převážně v jednotkách mg.l^{-1} . Vyšší koncentrace než 10 mg.l^{-1} se již vyskytovaly zřídka. Nejvyšší nalezená jednotlivá koncentrace Si byla²⁷ asi 19 mg.l^{-1} (SiO_2 40 mg.l^{-1} , $0,67 \text{ mmol.l}^{-1}$). Podle očekávání jsou ve vodách povrchového původu průměrné koncentrace křemíku poněkud nižší než u vod podzemního původu.

6. Hydrochemická a balneologická klasifikace

Dosavadní běžná hydrochemická klasifikace vod bere v úvahu pouze převažující anionty a kationty (tj. hydrogenuhličitan, sírany, chloridy, dusičnany, vápník, hořčík, sodík a draslík), nikoli neiontové součásti vod, kam patří i křemík. Proto se křemík v této klasifikaci nevyskytuje, což je určitým nedostatkem, protože zahrnutí křemíku do klasifikace umožňuje odhalit některé další hydrogeochemické zákonitosti. To umožňuje hydrochemická klasifikace podle molárního schématu, které řadí složky podle klesající látkové koncentrace bez ohledu na to, zda se jedná o kation, anion nebo neiontovou složku²⁸.

Balneologická klasifikace je založena v podstatě na stejném principu jako hydrochemická, s tím rozdílem, že se podle okolností berou v úvahu ještě další složky vody. Hovoří se o vodách se zvýšeným obsahem příslušné látky (např. F, Li, Sr, B, Si aj.). Dosavadní ČSN 86 8000 „Přírodní léčivé vody a přírodní minerální vody stolní“ sice u křemíku limitní koncentraci neuvádí, avšak někteří autoři²⁵ navrhují koncentraci Si asi 25 mg.l^{-1} ($53,5 \text{ mg.l}^{-1}$ jako SiO_2 , $896 \text{ } \mu\text{mol.l}^{-1}$).

7. Vlastnosti a význam

Křemík může ovlivňovat chemické i biologické vlastnosti vody. Biologické vlastnosti se uplatňují především v povrchových vodách, včetně vody mořské.

Křemík je hygienicky málo významný. Proto se v požadavcích na jakost pitné vody dosud neuvádí. Jen zcela výjimečně se udává, že vody s vyšší koncentrací křemíku mohou být příčinou podráždění pokožky u citlivých osob²⁹.

Protože křemík má význam při hydrochemické a balneologické klasifikaci podzemních vod, bývá běžnou součástí rozborů těchto vod, včetně vod minerálních (viz kap. 6.).

V povrchových vodách není křemík dosud limitován, avšak ovlivňuje jejich biologické vlastnosti. Křemík je esenciální prvek, který je pro některé vodní organismy limitujícím mikronutrientem. Křemík je součástí buněčné stěny skupiny řas, tzv. *rozsivek* (*Bacillariophyta*), a je proto pro jejich rozmnožování a růst nezbytný. Proto také při vyšších koncentracích křemíku v povrchových vodách může dojít k nadměrnému rozvoji těchto forem fytoplanktonu. Tvoří se tzv. „rozsivkové květy“, ty byly pozorovány např. ve středním a dolním toku Labe. Původní koncentrace křemíku přesahující i 10 mg.l^{-1} se během toku v důsledku tohoto rozvoje zmenšují až na hodnoty pod 1 mg.l^{-1} (viz kap. 5.). Při biologickém rozkladu rozsivek se tvoří řada škodlivých a organolepticky závadných produktů, voda páchne a získává různé příchutě, což se nepříznivě projevuje při úpravě takové vody na vodu pitnou. Křemičité schránky dávno odumřelých rozsivek tvoří vrstvy tzv. křemeliny (rozsivkové zeminy), která má v technologii vody význam jako filtrační a sorpční materiál. Z výše

uvedených důvodů se v posledních letech při sledování eutrofizace povrchových vod bere v úvahu mezi živinami také křemík, nejen sloučeniny fosforu a dusíku.

Křemík je kumulován také v některých druzích hub. V jejich sušině lze najít až 30 % křemíku².

Klasicky se uvádí, že ve větších koncentracích může křemík vadit v provozních vodách při výrobě kvalitního papíru a kvalitního umělého hedvábí. Někdy se uvádějí orientační přípustné koncentrace asi do 20 mg.l^{-1} (asi $0,7 \text{ mmol.l}^{-1}$) (cit.³⁰). V těchto případech jde hlavně o zadržování nerozpuštěných forem křemíku ovlivňujících povrch vyrobeného materiálu. Proto se kvalita provozní vody pro tyto účely posuzuje (kromě dalších ukazatelů) spíše podle zákalu a obsahu nerozpuštěných látek než podle obsahu Si.

Zvláště nebezpečný je křemík v kotelní vodě a v napájecí vodě pro parní kotle. Za vyšších teplot může křemík za přítomnosti Ca a Mg vytvářet velmi nebezpečné křemičitanové (silikátové) nánosy (kameny) s velmi malou tepelnou vodivostí. Tepelná vodivost je přibližně desetkrát menší než u CaSO_4 , resp. CaCO_3 , které tvoří tzv. síranový nebo uhličitanový kámen. Jde např. o sloučeniny CaSiO_3 , $3 \text{ MgO} \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ aj. Může dojít až k destrukci stěny kotle. Kromě toho se tyto sloučeniny mohou usazovat i na lopatkách parních turbin. Přípustná koncentrace křemíku v těchto vodách závisí na jmenovitém pracovním tlaku. Například v napájecí vodě pro průtočné kotle se jmenovitým tlakem pod 8 MPa má být koncentrace křemíku (Si) nejvýše $9,35 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$, resp. (SiO_2 , $20 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$, $0,333 \text{ } \mu\text{mol.l}^{-1}$) (cit.³¹), proto se napájecí voda pro vysokotlaké parní kotle podrobuje tzv. desilikaci.

Pokud se týká úpravy vody, používají se někdy křemičitanové buď jako inhibitory koroze, nebo jako prostředky pro zabránění vzniku úsad sloučenin železa a manganu v distribuční síti.

Při inhibice koroze působí křemičitanové jako anodický inhibitor, který tvoří na anodě korozního článku reakcí s korodovaným kovem či korozními produkty málo rozpustnou sloučeninu, která působí jako ochranná vrstva bránící další korozi. Dávkování křemičitanů vede ke zvýšení hodnoty pH, což je z hlediska protikorozní ochrany výhodné (poměrně těžko se odlišuje vliv vlastního křemičitanu od vlivu zvýšené hodnoty pH). Protikorozní dávky křemičitanů (Si) se pohybují obvykle v rozmezí od asi 2 mg.l^{-1} až do 14 mg.l^{-1} (jako SiO_2 asi od 4 mg.l^{-1} do 30 mg.l^{-1}). Vyšší dávky jsou nutné u vod s větší celkovou mineralizací a u kyselých vod. V případě kyselých vod se někdy z ekonomického hlediska doporučuje nejprve alkalizace, např. přidávkou NaHCO_3 nebo Na_2CO_3 . Křemičitanové se často používají ve směsi s jinými inhibitory koroze (např. s fosforečnany nebo sloučeninami zinku).

Druhou možnou aplikační oblastí křemičitanů při úpravě vody je inhibice vylučování hydratovaných oxidů železa a manganu v distribuční síti. Potřebné dávky křemičitanu (Si) pro stabilizaci železa a manganu ve vodě se pohybují obvykle v jednotkách mg.l^{-1} , asi do 10 mg.l^{-1} . Účinnost závisí také na hodnotě pH, která by se měla pohybovat ve slabě alkalické oblasti, asi nad 7,5. Železo a mangan musí být přítomny v oxidované formě. Pro redukované formy je účinnost poměrně malá, a proto se doporučuje dávkovat křemičitanové např. současně s chlorací. Vysvětlení tohoto efektu je založeno na tvorbě komplexů mezi Fe, Mn a Si (viz kap. 3.). Inhibice vylučování manganu křemičitanové je účinnější, než je tomu v případě železa^{32,33}.

Z úpravárenského hlediska je dále významné, že sloučeniny křemíku působí katalyticky a urychlují oxidaci Fe^{II} na Fe^{III} . Tím podporují proces odželezování vody. Např. při hodnotě pH 6,7 a při koncentraci křemíku 1 mmol.l^{-1} je rychlost oxidace Fe^{II} asi dvakrát vyšší, než když křemík není přítomen vůbec. Na druhé straně sloučeniny křemíku zpomalují proces hydrolyzy železitých iontů³.

Další oblastí aplikace křemičitanů jsou prací a odmašťovací prostředky. Patří mezi tzv. aktivační přísady, které mohou v kombinaci s jinými nahradit z environmentálního hlediska škodlivé polyfosforečnany. Nejčastěji se v pracích prostředcích používá dikřemičitan $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, který je technickou směsí monomeru a různých oligomerů. Křemičitany v pracích prostředcích působí komplexně. Mají účinky alkalizační, dispergační, detergenční, komplexační a inhibiční (zabraňují vylučování CaCO_3 a málo rozpustných sloučenin hořčiku).

Koloidní hydratovaný SiO_2 má vynikající sorpční vlastnosti. Hodnota pH nulového bodu náboje se pohybuje v kyselé oblasti, asi 1,5 až 3,0. U různých hlinitokřemičitanů se pohybuje v rozmezí asi od 2,0 do 4,5. Proto je jejich povrch ve vodách nabit převážně záporně a mají schopnost adsorbovat především kationty. Výměna kationtů na hlinitokřemičitanech je významným procesem ovlivňujícím chemické složení přírodních vod. Lze tak např. vysvětlit náhlý výskyt vyšších koncentrací sodíku ve vodách, který se uvolnil z hlinitokřemičitanů výměnou za vápník⁹.

LITERATURA

- Greenwood N. N., Earnshaw A.: *Chemie prvků*, sv. 1. Informatorium, Praha 1993.
- Iler R. K.: *The Chemistry of Silica. Solubility, Polymerisation, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry of Silica*. Wiley, New York 1979.
- Schenk J. E., Weber W. J.: *J. Am. Water Works Assoc.* 60, 199 (1968).
- Krauskopf K. B.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 10, 1 (1956).
- White D. E., Brannock W. W., Murata K. J.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 10, 27 (1956).
- Alexander G. B., Heston W. M., Iler R. K.: *J. Phys. Chem.* 58, 453 (1954).
- Lagerström G.: *Acta Chem. Scand.* 13, 722 (1959).
- Weber W. J., Stumm W.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27, 237 (1965).
- Pitter P.: *Hydrochemie*, 3. vyd. Vydavatelství VŠCHT, Praha 1999.
- Nollet L. M. L.: *Handbook of Water Analysis*, Chapter 24: *Determination of Silicon and Silicates*. M. Dekker, New York 2000.
- Eaton A. D., Clesceri L. S., Greenberg A. E.: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20. vyd. Am. Publ. Health Assoc., Washington 1998.
- Kobrová M.: *Metody chemické analýzy přírodních vod*. ÚÚG, Praha 1983.
- Horáková M.: *Analytika vody*, skriptum VŠCHT. Vydavatelství VŠCHT, Praha 2000.
- Fähnrich V.: *Chemický rozbor průmyslových vod*. SNTL, Praha 1955.
- Zhang J., Fischer C. J., Ortner P. B.: *Water Res.* 33, 2879 (1999).
- ČSN 83 0530, část 23 *Chemický a fyzikální rozbor povrchové vody: stanovení křemičitanů*.
- Chow D. T., Robinson R. J.: *Anal. Chem.* 25, 646 (1953).
- ISO/DIS 15682:2000 *Water quality – Determination of soluble silicates by flow analysis (FIA and CFA) and photometric detection*.
- Hioki S., Lam J. W. H., McLaren J. W.: *Anal. Chem.* 69, 21 (1997).
- George S., Steinberg S. M., Hodge V.: *Chemosphere* 40, 57 (2000).
- Hruška J., Kopáček J., Hlavatý T., Hošek J.: *Silva Gabreta* 4, 71 (2000).
- Kolektiv: *Projekt Labe II a III*. VÚV, Praha 1998 a 1999.
- Küchler L., Roch K., Kormann B., Raschewski U.: *Sborník z 8. magdeburgského semináře o ochraně vod*, str. 187. Povodí Ohře, Chomutov a VÚV TGM Praha 1998.
- Vrba J., Kopáček J., Fott J.: *Silva Gabreta* 4, 7 (2000).
- Nevalal V., Berdychová M., Lstibůrková M., Tesář J.: *Balneol. Listy XVII*, supl. 28 (1989).
- Franko O., Gazda S., Michalíček M.: *Tvorba a klasifikácia minerálnych vôd Západných Karpát*. Geologický ústav D. Štúra, Bratislava 1975.
- Zýka V.: *Geochemie pitných vod České socialistické republiky*. Sborník geologických věd, sv. 18. Academia, Praha 1982.
- Jetel J., Pačes T.: *Hydrogeologická ročenka 1978*, 111.
- Rummel W.: *Wasserwirt. Wassertechnik* 13, 128 (1963).
- Heller A.: *Handbuch der Lebensmittelchemie*. Band VIII: *Wasser und Luft*. Springer, Berlin 1940.
- ČSN 07 7401 *Voda a pára pro tepelná energetická zařízení s pracovním tlakem páry do 8 MPa*.
- Dart F. J., Foley P. D.: *J. Am. Water Works Assoc.* 62, 663 (1970).
- Dart F. J., Foley P. D.: *J. Am. Water Works Assoc.* 64, 244 (1972).

P. Pitter (Department of Water Technology and Environmental Engineering, Institute of Chemical Technology, Praha): **Hydrochemistry of Silica in Water**

The review deals with the hydrochemistry of silicon in natural and service waters. The topics are its occurrence, analytical determination, concentrations in various waters, hydrochemical and balneological classification as well as its properties and importance.