

УДК 550.42:541.27

ЗАЛЕЖНІСТЬ ФОРМ ЗНАХОДЖЕННЯ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ У МОРСЬКІЙ ВОДІ ВІД ЇХНЬОГО ПОЛОЖЕННЯ В ПЕРІОДИЧНІЙ СИСТЕМІ

П. Білоніжка

*Львівський національний університет імені Івана Франка
79005 м. Львів, вул. Грушевського, 4
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

Проаналізовано форми знаходження хімічних елементів у морській воді залежно від будови їхніх електронних оболонок – положення в Періодичній системі. З'ясовано, що лужні й лужноземельні елементи, крім берилію, валентність яких +1, +2, перебувають у морській воді (та в інших природних водах) у формі простих іонів. Їхні потенціали йонізації не перевищують 28 еВ, а йонний потенціал – менше 2,7. Інші хімічні елементи, валентність яких +3 і вища, а сумарні значення потенціалів йонізації та йонний потенціал високі, утворюють комплексні аніони. Інертні гази, маючи завершену будову зовнішньої електронної оболонки, є в природних умовах у формі нейтральних атомів.

Ключові слова: хімічні елементи, форми перебування, морська вода, потенціали йонізації, йонний потенціал, Періодична система.

Моря й океани містять колосальні запаси хімічних і мінеральних ресурсів, які частково вже використовує людство. Вони дуже багаті на різноманітні продукти харчування. З огляду на це дослідження форм наявності хімічних елементів у морській воді має важливе геохімічне і біохімічне значення.

У морській воді, як і в будь-якій гірській породі, за даними В. Вернадського [3], містяться всі хімічні елементи Періодичної системи. Проте їхній вміст дуже нерівномірний. Найбільший вміст мають іони десяти хімічних елементів: Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Sr^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , Br^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , $\text{B}(\text{OH})_2\text{O}^-$. У сумі вони становлять понад 99,9 % соляної маси морської води. Інші елементи містяться в морській воді в десятитисячних–мільярдних і в менших частках відсотка [2, 7, 10, 11]. Це так звані мікроелементи. Вони беруть активну участь у геохімічних і біохімічних процесах.

Поки що не визначено в морській воді таких надзвичайно рідкісних радіоактивних елементів, як Po, At, Rn, Fr, Ra, Ac, які містяться в уранових рудах і утворюються внаслідок розпаду ізоотопів ^{238}U , ^{235}U і ^{232}Th , а також елементів групи платини – Ru, Rh та деяких інших. Нема сумніву в тому, що з часом, коли буде розроблено дуже чутливі методи аналізу, їх у морській воді визначать.

С. Бруєвич [2], аналізуючи стан вивчення хімії моря, зазначив, що серед мікроелементів особливий інтерес дослідники виявляли до C, N, P, Si, Fe, Mn і деяких інших елементів, які найбільше пов'язані з біологічною продуктивністю морів та океанів і вивчення яких становить найбільшу практичну цінність.

Останніми десятиріччями фіксують розширення праць з вивчення мікроелементів, що пов'язане з питаннями екології морських організмів, їхнього харчування, а загалом – з біохімією моря. На думку С. Бруєвича [2], найбільше потрібно форсувати дослідження мікроелементів у концентраціях $<10^{-6}$ % (As, Zn, Al, Cu, Pb, Se, Cs, U, Mo, Ga, Ni, V, Co, Re, Ag, Au, рідкісноземельні елементи та ін.), геохімія яких у морській воді вивчена слабо.

Дуже важливий напрям дослідження геохімії мікроелементів – вивчення форм їхньої наявності у природних водах [2]. Ці дані мають важливе значення для пізнання не тільки біохімічних, а й геохімічних процесів, які відбуваються в морській воді та донних осадах.

Дослідження хімії і геохімії мікроелементів у морській воді пов'язане з багатьма труднощами, що зумовлені їхнім ультрамалим вмістом, різноманітністю форм і складною кінетикою перетворення.

Хімічні елементи за формою наявності в морській воді поділяють на розчинні і суспензійні, а серед них виділяють ще декілька форм [1].

У розчинній формі елементи перебувають у вигляді простих і комплексних іонів. Вони існують в окиснених та відновлених формах. З огляду на високу окиснювану здатність аерованої морської води дослідники вважають, що співвідношення між окисненими й відновленими формами зсунуте в бік переважно форм окиснених. Тому індивідуальні йони стійкі в таких ступенях окиснення, як Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} . У складі кисневмісних іонів елементи виявляють максимальний ступінь окиснення: CrO_4^{2-} , WO_4^{2-} .

Для вивчення комплексних аніонів, представлених елементами з головними аніонами морської води (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^-), виконано термодинамічні розрахунки з використанням коефіцієнтів активності йонів і констант стійкості сполук [1]. Форми йонів і сполук хімічних елементів у морській воді, за даними багатьох дослідників [1, 4, 7, 8, 10, 11], наведено в таблиці.

Згідно з основним законом геохімії, знаходження хімічних елементів у земній корі (і в морській воді) залежить від будови їхніх атомів. А будова атомів чітко простежена на підставі Періодичної системи елементів. З огляду на це ми спробували з'ясувати форми наявності елементів у морській воді залежно від їхнього положення в Періодичній системі.

На хімічні властивості елементів, у тім числі на їхні форми, впливає будова електронних оболонок, особливо зовнішньої оболонки, яка найбільше визначає металеві й неметалеві властивості елементів та їхні зв'язки в сполуках і мінералах. Саме від будови зовнішньої електронної оболонки залежать форми знаходження елементів у морській воді та в інших природних водах, які між собою тісно пов'язані.

У морській воді одні хімічні елементи перебувають у формі простих іонів, інші – у вигляді комплексних аніонів та різних сполук і нейтральних атомів.

Загальновідомо, що характерною особливістю металів є здатність їхніх атомів порівняно легко віддавати зовнішні електрони і перетворюватися в позитивно заряджені йони (катіони), а неметали навпаки, здатні приєднувати електрони з утворенням негативних іонів (аніонів). Для відриву електрона від нейтрального атома з перетворенням його в позитивно заряджений іон треба затратити енергію (енергію йонізації), що кількісно дорівнює потенціалу йонізації. У випадку затрачання певної енергії можна відірвати від атома один, два, три і більше електронів.

Взаємозв'язок між потенціалами йонізації та йонним потенціалом
хімічних елементів і їхніми формами в морській воді*

Група	Елемент	Валент-ність	Потенціал іонізації, еВ	Іонний потенціал, W/R	Форми в морській воді [1, 4, 7, 8, 10, 11]
Ia	Li	Li ⁺	5,39	1,47	Li ⁺
	Na	Na ⁺	5,14	1,02	Na ⁺
	K	K ⁺	4,34	0,75	K ⁺
	Rb	Rb ⁺	4,18	0,67	Rb ⁺
	Cs	Cs ⁺	3,89	0,61	Cs ⁺
IIa	Be	Be ²⁺	27,52	5,88	Be(OH) ⁺ , Be(OH) ₂
	Mg	Mg ²⁺	22,67	2,70	Mg ²⁺ , MgSO ₄
	Ca	Ca ²⁺	17,98	1,92	Ca ²⁺ , CaSO ₄
	Sr	Sr ²⁺	16,72	1,67	Sr ²⁺ , SrSO ₄
	Ba	Ba ²⁺	15,81	1,45	Ba ²⁺ , BaSO ₄
	Ra	Ra ²⁺	15,42	1,39	Ra ²⁺ , RaSO ₄
IIIa	B	B ³⁺	71,37	14,28	B(OH) ₃ , B(OH) ₂ O ⁻
	Al	Al ³⁺	53,24	5,26	Al(OH) ₃ , Al(OH) ₄ ⁻
	Ga	Ga ³⁺	57,21	4,84	Ga(OH) ₄ ⁻
	In	In ³⁺	52,64	3,26	In(OH) ₆ ³⁻
	Tl	Tl ³⁺	6,11	0,74	Tl ⁺
Iva	C	C ⁴⁺	147,98	26,67	HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , H ₂ CO ₃ , CO ₂
	Si	Si ⁴⁺	103,08	10,26	Si(OH) ₄ , Si(OH) ₃ O ⁻
	Ge	Ge ⁴⁺	103,72	9,09	Ge(OH) ₄ , Ge(OH) ₃ O ⁻
	Sn	Sn ²⁺	21,93	1,96	SnCl ₂ , SnCl ₃ ⁻
	Pb	Pb ²⁺	22,45	1,59	Pb ²⁺ , PbCl ⁺ , Pb(CO ₃) ₂ ²⁻ , PbSO ₄ , PbCO ₃
Va	N	N ⁵⁺	265,88	33,33	NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁺ , NH ₄ ⁺ , N ₂
	P	P ⁵⁺	176,72	14,28	HPO ₄ ²⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , H ₃ PO ₄
	As	As ⁵⁺	168,11	10,64	HasO ₄ ²⁻ , H ₂ AsO ₄ ⁻ , H ₃ AsO ₄
		As ³⁺	56,81	4,35	H ₃ AsO ₃
	Sb	Sb ⁵⁺	158,04	8,06	Sb(OH) ₆ ⁻
	Sb ³⁺	50,14	3,33	SbO ⁺	
	Bi	Bi ³⁺	52,22	2,50	BiO ⁺ , Bi(OH) ₂ ⁺
Via	S	S ⁶⁺	276,35	20,0	SO ₄ ²⁻ , H ₂ S
	Se	Se ⁶⁺	256,55	17,14	SeO ₄ ²⁻
		Se ⁴⁺	106,15	5,80	SeO ₃ ²⁻ , HseO ₃ ⁻
VIIa	F ⁺	F ⁻	3,94	0,75	F ⁻
	Cl	Cl ⁻	3,70	0,55	Cl ⁻
	Br	Br ⁻	3,64	0,51	Br ⁻
	I	I ⁻	I ⁵⁺	3,30	0,45
			175,44	~5,10	IO ₃ ⁻

Закінчення таблиці

*Для галогенів наведено енергію спорідненості атома до електрона.

Iб	Cu	Cu ²⁺	28,01	2,50	Cu(OH) ₂ , Cu ²⁺ , CuCO ₃ , CuSO ₄
	Ag	Ag ⁺	7,57	0,88	AgCl ₂ ⁻ , AgCl ₃ ²⁻
	Au	Au ⁺	9,22	0,73	AuCl ₂ ⁻
IIб	Zn	Zn ²⁺	27,35	2,41	Zn(OH) ₂ , Zn ²⁺ , ZnCl ⁺ , ZnSO ₄
	Cd	Cd ²⁺	25,89	2,02	Cd ²⁺ , CdCl ₂ , CdCl ⁺ , CdSO ₄
	Hg	Hg ²⁺	29,18	1,78	HgCl ₄ ²⁻ , HgCl ₃ ⁻
IIIб	Sc	Sc ³⁺	44,75	3,61	Sc(OH) ₃ , Sc ³⁺ (?)
	Y	Y ³⁺	39,11	3,09	Y(OH) ₃
	La	La ³⁺	36,21	2,91	La(OH) ₃
	Ce	Ce ³⁺	38,71	2,97	Ce(OH) ₃
	Th	Th ⁴⁺	67,09	4,21	Th(OH) ₄
	U	U ⁶⁺	–	7,23	UO ₂ (CO ₃) ₃ ⁴⁻
IVб	Ti	Ti ⁴⁺	91,78	6,25	H ₄ TiO ₄
Vб	V	V ⁵⁺	163,84	8,47	VO ₂ (OH) ₃ ²⁻ , H ₂ VO ₄ ⁻ , H ₃ V ₂ O ₇ ⁻
	Nb	Nb ⁵⁺	137,18	7,58	NbO ₂ ⁺
VIб	Cr	Cr ⁶⁺ Cr ³⁺	178,25 54,25	11,54 4,69	CrO ₄ ²⁻ Cr(OH) ₃
	Mo	Mo ⁶⁺	227,05	9,23	MoO ₄ ²⁻
	W	W ⁶⁺	193,68	9,23	WO ₄ ²⁻
VIIб	Mn	Mn ²⁺	23,07	2,20	Mn ²⁺ , MnCl ⁺ , MnSO ₄
VIIIб	Fe	Fe ³⁺	54,72	4,48	Fe(OH) ₃ , Fe(OH) ₂ ⁺ , Fe(OH) ₄ ⁻
	Co	Co ²⁺	24,91	2,56	Co ²⁺ , CoSO ₄
	Ni	Ni ²⁺	25,78	2,70	Ni ²⁺ , NiSO ₄

З огляду на це говорять про перший потенціал іонізації (енергія відриву від нейтрального атома першого електрона), другий потенціал іонізації (енергія відриву від однозарядного йона другого електрона) і т.д. У міру послідовного відривання електронів від атома позитивний заряд іонів зростає. Для відривання кожного наступного електрона потрібно затратити щораз більше енергії.

Деякі атоми хімічних елементів можуть не тільки віддавати, а й приєднувати електрони. Енергія, що виділяється в разі приєднання електрона до вільного атома, відома як спорідненість атома до електрона. Найбільшу спорідненість до електрона мають галогени.

На йонні форми знаходження хімічних елементів у морській воді впливає також йонний потенціал, який є співвідношенням валентності йона до його радіуса (W/R).

Для з'ясування залежності форм хімічних елементів у морській воді від їхніх потенціалів іонізації та йонного потенціалу ми згрупували хімічні елементи по підгрупах Періодичної системи (див. таблицю). Для лужних металів наведено значення першого потенціалу йонізації, для лужноземельних елементів – сумарне значення першого і другого, для елементів третьої–шостої груп – відповідно, сумарні значення потенціалів іонізації, що дорівнюють порядковому номеру їхніх груп [10].

Нескладно зауважити, що лужні метали, які мають малі значення потенціалу йонізації та йонного потенціалу, в морській воді перебувають винятково в формі однозарядних катіонів.

Сума потенціалів іонізації та йонні потенціали лужноземельних елементів значно вищі. Ці елементи, крім берилію, також перебувають у формі простих іонів (двозарядних катіонів). Проте зі збільшенням суми потенціалів іонізації понад 28 еВ та йонного потенціалу понад 2,7 елементи утворюють комплексні аніони. Це зумовлено тим, що для утворення комплексів, зв'язок у яких головно ковалентний, потрібно затратити значно менше енергії, ніж для відривання від атомів трьох і більше електронів.

Зазначимо, що хоча срібло і золото, подібно до лужних металів, мають на зовнішньому шарі по одному електрону, а ртуть, подібно до лужноземельних металів, – два, проте на передостанньому шарі містять не вісім, а вісімнадцять електронів. Вони належать до перехідних елементів, у яких металева активність значно менша. Характерною їхньою особливістю є схильність до утворення комплексів. Тому, незважаючи на невисокі значення потенціалів іонізації та йонного потенціалу, у морській воді, де високий вміст хлорид-іонів, вони утворюють комплекси: AgCl_2^- , AgCl_3^{2-} , AuCl_2^- , HgCl_3^- , HgCl_4^{2-} [1, 11].

Якщо зіставити значення потенціалів іонізації та йонного потенціалу хімічних елементів з формами їхнього перебування в морській воді, то можна дійти висновку, що елементи, які мають валентність +3, +4, +5, +6, містяться в морській воді й, очевидно, в інших природних водах у вигляді комплексів (див. таблицю).

Щодо галогенів, то необхідно зазначити, що спорідненість атомів фтору, хлору, бромю і йоду до електрона незначна (3,94–3,30 еВ), а їхні йонні потенціали теж дуже низькі (0,75–0,45). Тому вони містяться в морській воді у формі однозарядних аніонів. Для йоду також характерна валентність +5. У такому разі він утворює комплексний аніон IO_3^- .

Інертні гази – He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, маючи завершену восьмиелектронну будову зовнішньої оболонки, перебувають у природних умовах, у тім числі в морській воді, винятково в формі нейтральних атомів.

Отже, на підставі Періодичної системи елементів та їхніх потенціалів іонізації і йонного потенціалу теоретично обґрунтовано форми знаходження хімічних елементів у морській воді.

Одержані дані можна використати для дослідження ще не вивчених у морській воді форм цирконію, телуру, гафнію, танталу, ренію, багатьох рідкісноземельних та інших елементів, а також для уточнення форм існування деяких елементів, що є сумнівними. Наприклад, як впливає з поведінки телуру в екзогенних умовах і високих значень його потенціалів іонізації (162,8 еВ), у морській воді він, найімовірніше, перебуває у формі TeO_3^{2-} .

З огляду на високі значення потенціалу іонізації (44,75 еВ) та йонного потенціалу (3,61) скандію, його перебування у морській воді в формі Sc^{3+} навряд чи можливе.

Зазначимо, що М. Сливко [9] виявив взаємозв'язок між положенням хімічних елементів у Періодичній системі та ізоморфізмом, а Є. Вульчин [5] з'ясував вплив фізико-хімічних властивостей елементів залежно від їхнього положення в Періодичній системі на фізико-хімічні процеси мінералоутворення.

Виконані дослідження ще раз доводять, що Періодична система елементів – фундаментальний закон, на якому ґрунтуються всі природничі науки.

2. Бруевич С.В. Проблемы химии моря. М., 1978.
3. Вернадский В.И. Изб. соч. М., 1954. Т. 1.
4. Виноградов А.П. Геохимия океана. М., 1989.
5. Вульчин Е.И. Периодический закон элементов и физико-химические основы минералогии // Минерал. сб. 1969. № 23. Вып. 1. С. 21–26.
6. Глінка М.Л. Загальна хімія. К., 1976.
7. Гольдберг Э.Д. Геохимия моря // Геохимия литогенеза. М., 1963. С. 431–459.
8. Конрад Б., Краускопф К.В. Факторы, контролирующие концентрации тринадцати редких металлов в морской воде // Геохимия литогенеза. М., 1963. С. 294–338.
9. Сливко М.М. О взаимосвязи между периодической системой Д.И. Менделеева и изоморфизмом // Минерал. сб. 1969. № 23. Вып. 1. С. 27–32.
10. Справочник по геохимии / Г.В. Войткевич, А.В. Кокин и др. М., 1990.
11. Хорн Р. Элементарный состав морской воды // Морская химия. М., 1972. С. 123–125.

DEPENDENCE OF THE CHEMICAL ELEMENTS FORMS IN SEA WATER ON THEIR POSITION IN THE PERIODIC SYSTEM

P. Bilonizhka

*Ivan Franko National University of Lviv
Hrushevskogo St. 4, UA – 79005 Lviv, Ukraine
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

The forms of chemical elements in sea water depending on the structure of their electronic shells (position in the Periodic system) have been analysed. It is found out, that alkaline and alkali-earth elements, except for to the beryllium, valency of which is +1, +2, are in sea water (and in other natural waters) in the form of simple ions. Their potentials of ionization do not exceed 28 eV, and ionic potential – less than 2,7. Other chemical elements, valency of which is +3 and more high, and the total values of potentials of ionization and ionic potential are high, form complex anions. Inert gases, having the completed structure of external electronic shell, are in natural terms in the form of neutral atoms.

Key words: chemical elements, sea water, potential of ionization, ionic potential, Periodic system.

Стаття надійшла до редколегії 19.06.2008

Прийнята до друку 30.10.2008