

## ÉTUDE DE LA SOLUBILITÉ DE LA SILICE AMORPHE DANS LES SOLUTIONS SALINES

B. HAMROUNI, F. EI MANNAI, M. DACHRAOUI

*Laboratoire de Chimie Analytique, Département de Chimie, Faculté des sciences de Tunis,  
Campus Universitaire, 1060 Tunis, Tunisie.*

(Soumis en mai 1999, accepté en mai 2000)

**RÉSUMÉ :** La silice contenue dans les eaux saumâtres et les eaux géothermales peut conduire à des phénomènes de précipitation et/ou de colmatage. La prédiction ainsi que la prévention de ces phénomènes passe par l'étude de sa solubilité en fonction des différents paramètres du milieu. Les méthodes d'analyse de la silice, mises en œuvre dans cette étude, sont la gravimétrie, l'absorptiométrie du complexe silicomolybdique réduit ou non et l'absorption atomique du silicium. L'influence de la température et du pH sur la solubilité est d'abord étudiée. L'étude est ensuite étendue aux solutions salines de NaCl, KCl, MgSO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, LiCl, NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub> et LiNO<sub>3</sub>, à différentes concentrations. Les mesures expérimentales permettent d'établir les équations empiriques utiles, reliant la solubilité aux différents paramètres et de déduire les coefficients d'activité de la silice. Ces résultats sont discutés et comparés à ceux disponibles dans la bibliographie.

**mots clés :** silice amorphe, analyse de la silice, solubilité, effet du pH, de la température et des sels.

**ABSTRACT :** Silica contained in brackish and geothermal waters may cause precipitation and/or fouling problems. Prediction and prevention of these phenomenas need the study of the effect of differents parameters on silica solubility. The analytical methods used for determining silica are gravimetry, two absorptiometric determinations using either the yellow molybdic acid or the molybdenum blue complex and atomic absorption spectrophotometry. The effect of temperature and pH on amorphous silica solubility are studied. Solubilities are measured in the following aqueous salts solutions at various concentrations: NaCl, KCl, MgSO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, LiCl, NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub> and LiNO<sub>3</sub>. The experimental values lead to empirical equations for the effect of the studied parameters on amorphous silica solubility. These experimental solubilities allow to deduce the activity coefficients of silica in salt solutions. The results are discussed and compared whith those available in litterature.

**key words :** amorphous silica, determination, solubility, pH, temperature and salt effect.

### INTRODUCTION

Le recours à l'exploitation des eaux saumâtres et des eaux géothermales se développe dans plusieurs régions du monde, pour subvenir à la demande sans cesse croissante en eau potable. En Tunisie, ces eaux contiennent des quantités de silice non négligeables. Le dessalement des eaux saumâtres chargées en silice, par différents procédés, présente des risques sérieux de dépôts gênants, pour le bon fonctionnement des installations, quand la silice dépasse sa limite de

solubilité. Les différents aspects analytiques de ce problème sont passés en revue dans une mise au point récente [1].

La revue bibliographique des méthodes de dosage de la silice nous conduit à en distinguer deux catégories. La première permet de doser la silice totale (dissoute et colloïdale). C'est le cas de la gravimétrie et de l'absorption atomique. La deuxième ne permet que la détermination d'une partie de la silice dissoute. C'est le cas des différentes méthodes basées sur la réaction que donne la silice avec le réactif molybdique qui ne réagit qu'avec les formes dissociées, monomères ou dimères de l'acide silicique (désignées par silice "réactive") [1]. L'ion molybdate peut être apporté par le molybdate d'ammonium ou le molybdate de sodium [2]. La détermination de la silice dans les eaux peut être basée sur l'analyse de la coloration jaune du complexe silicomolybdique  $H_4SiMo_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ . Le complexe silicomolybdique peut être réduit, en produit bleu appelé bleu de molybdène, par le chlorure d'étain, l'acide amino-1 naphthol-2 sulfonique-4, l'hydroquinone, le sulfate de méthylaminophénol (métol), l'amidol, etc.

On sait que la silice est très peu soluble dans les eaux et sa solubilité dépend en premier lieu de la nature et de la taille des grains de la phase solide de silice [3]. A 25°C, la solubilité est de 100 à 140 mg/L pour la silice amorphe et 5 à 7 mg/L pour le quartz [4,5]. L'importance de la solubilité dans les eaux a suscité un certain nombre de travaux sur la variation de sa solubilité, en fonction de différents paramètres. La solubilité de la silice augmente avec l'élévation de la température [3-6] et diminue très légèrement aux très hautes pressions [8,9]. Elle varie légèrement en fonction du pH jusqu'aux pH 8 - 9, puis croît rapidement au-delà [4,7,10,11]. L'influence de la force ionique du milieu a été étudiée par Krauskopf [12], Greenberg et Price [13], Kitahara [14], Siever [15], Jorgenson [16], Iler [10] et Oehman [17] dont les travaux ont porté sur des concentrations faibles en ions étrangers dans la solution. Plus tard, Marshall [18,19] et Marshall et Warakowski [20] ont publié une série d'articles sur la solubilité de la silice amorphe. Le comportement de la silice amorphe dans des solutions d'un certain nombre de sels est étudié, pour différentes molalités et les variations du coefficient d'activité de l'espèce aqueuse  $SiO_2$  sont analysées [20,21].

Le présent travail est une contribution permettant de disposer de données expérimentales de laboratoire pouvant aider à prévoir et par conséquent à prévenir les risques de précipitation et/ou de colmatage causés par la silice dans les eaux salines. Après la présentation des conditions opératoires, les principales méthodes d'analyse de la silice amorphe à savoir la gravimétrie, l'absorptiométrie du complexe silicomolybdique jaune ou du complexe réduit de coloration bleue et l'absorption atomique du silicium sont mises en œuvre pour la détermination de la concentration de la silice sous ses différentes formes. Des tests de conversion de la silice "non réactive" en silice "réactive" sont réalisés. La solubilité de la silice dans l'eau distillée est étudiée en fonction du pH et de la température. Cette étude est ensuite étendue à des solutions salines obtenues par dissolution de différents sels dans l'eau pure. Les sels utilisés sont les plus solubles et les plus fréquents dans les eaux naturelles, il s'agit de  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $MgSO_4$ ,  $CaCl_2$ ,  $MgCl_2$ ,  $LiCl$ ,  $NaNO_3$ ,  $KNO_3$  et  $LiNO_3$ . Le choix de cette série de sels permet d'étudier l'effet des cations alcalins ( $Na^+$ ,  $K^+$  et  $Li^+$ ), des cations alcalino-terreux ( $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$ ) et des anions ( $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  et  $NO_3^-$ ) sur la solubilité

de la silice amorphe. Les coefficients d'activité de la silice dans ces différentes solutions sont déterminés à partir des mesures expérimentales de solubilité.

## PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES

### Précautions opératoires

L'analyse et l'étude de la solubilité de la silice nécessite plusieurs précautions de manipulation. Les réactifs, y compris l'eau de dilution et le matériel utilisé, peuvent introduire des traces de silice. Ainsi, les réactifs de qualité analytique sont exempt de silice et les récipients ( fioles, béchers, entonnoirs, flacons, etc.) sont tous en polyéthylène. Les échantillons sont conservés dans des flacons en polyéthylène, cependant il peut y avoir des problèmes d'adsorption sur les parois [22,23]. Pour toutes les méthodes d'analyse mises en œuvre, l'essai à blanc a une grande importance sur la qualité des résultats d'analyse. La température des échantillons est fixée et maintenue constante grâce à un bain thermostaté agitant. Les essais de solubilité sont réalisés à partir de la silice sous forme de gel, de granulométrie comprise entre 63 et 200  $\mu\text{m}$ . Les échantillons sont filtrés sur entonnoir Buchner équipé d'une membrane Nylon 66 Membranes (de porosité 0,45  $\mu\text{m}$ ). L'équilibre de saturation est approché par agitation d'un excès de silice et un volume de solution, dans les proportions 0,5 g pour 100 mL de solution. Pour étudier la solubilité de la silice amorphe en fonction du pH, les solutions tampons de pH 3 - 6 - 7 - 9 - 10 - 11 - 12 et 13 sont préparées à partir des solutions normadoses (Titrisol Merck). La force ionique est maintenue constante et proche de celle de l'eau de mer en ajoutant une solution de NaCl 0,7 M. Afin de vérifier la reproductibilité de nos résultats, toutes les mesures de concentrations effectuées dans ce travail sont refaites au moins trois fois.

### Analyse par gravimétrie

La silice est insolubilisée à l'état partiellement déshydraté en présence d'acide chlorhydrique (on utilise aussi l'acide perchlorique). La déshydratation est rendue complète par calcination. En présence d'acide fluorhydrique, la silice passe sous forme d'acide fluosilicique. Après une nouvelle calcination, la perte de poids correspond à la quantité de silice totale (dissoute et colloïdale) dans l'eau [13,24-26]. La sensibilité de la méthode peut atteindre 1 mg/L. En général, cette méthode est libre d'interférence, même dans le cas de l'eau de mer [24], sauf dans le cas d'un échantillon riche en ions fluorures.

### Analyse par absorptiométrie du complexe silicomolybdique jaune

Le mode opératoire suivi est celui décrit dans la bibliographie [13,23-26]. La sensibilité de la méthode peut atteindre le mg/L. La précision est de l'ordre de  $\pm 0,5\%$ . En général, cette méthode est libre d'interférences même dans le cas de l'eau de mer [24]. Par contre elle ne permet pas de doser la silice en présence de quantités de fluorure. Les solutions de silice servant au tracé de la courbe d'étalonnage ont des concentrations variant entre 5 et 20 mg/L. L'absorbance du complexe silico-molybdique jaune est mesurée à la longueur d'onde 380 nm. La variation de l'absorbance  $A$  du complexe molybdique jaune en fonction de la concentration de la silice, en mg/L, correspond à la droite de régression suivante, de coefficient de corrélation  $r$  :

$$A = 0,1232.[\text{SiO}_2] + 0,0018 \quad \text{avec} \quad r = 0,9996.$$

### Analyse par absorptiométrie du bleu de molybdène

Le bleu de molybdène absorbe dans le domaine du visible. La longueur d'onde choisie varie d'un auteur à l'autre de 610 nm à 815 nm [23, 24, 26,30]. La limite de détection est de l'ordre de 0,02 mg/L [27] et peut atteindre 0,005 mg/L [24,29] en utilisant des cuves de 10 cm de trajet optique. Dans le but de choisir une longueur d'onde convenable nous avons mesuré l'absorbance de deux solutions de silice de concentration 2,5 mg/L l'une dans l'eau bidistillée et l'autre dans une solution de NaCl 0,2 M, en fonction de la longueur d'onde. Les courbes d'absorbance en fonction de la longueur d'onde présentent un maximum pour une longueur d'onde  $\lambda = 810$  nm. Pour la suite des analyses, cette longueur d'onde est choisie pour effectuer les mesures de l'absorbance du complexe silico-molybdique réduit. La variation de l'absorbance A du complexe molybdique réduit en fonction de la concentration de la silice, dans le domaine des concentrations allant de 0 à 6 mg/L, correspond à la droite de régression suivante :

$$A = 0,218.[\text{SiO}_2] - 0,001 \quad \text{avec } r = 0,9994.$$

### Analyse par spectrophotométrie d'absorption atomique

L'absorbance est mesurée à la longueur d'onde  $\lambda = 251,6$  nm. Le mélange acétylène-protoxyde d'azote ( $\text{C}_2\text{H}_2 / \text{N}_2\text{O}$ ) est utilisé pour obtenir une flamme très oxydante [31]. La courbe d'étalonnage obtenue est donnée, dans le domaine de concentration 0 à 250 mg/L, par l'équation :

$$A = 0,0015.[\text{SiO}_2] - 0,0015 \quad \text{avec } r = 0,9999.$$

### Conversion de la silice non réactive

Les protocoles des tests de conversion des formes polymérisées de l'acide silicique consistent à traiter l'échantillon par la soude ou le carbonate de sodium [26, 27, 32]. Rodier [27] suggère de chauffer, pendant une heure, 25 mL d'eau à analyser additionnée de 0,5 g de bicarbonate de sodium; ajouter ensuite un mL d'acide sulfurique normal ; enfin, laisser refroidir et compléter à 25 mL avec de l'eau distillée. Dans Standard Methods [26], on opère différemment tout en utilisant les mêmes réactifs : ajouter 0,2 g de bicarbonate de sodium pour 50 mL d'échantillon; chauffer pendant une heure dans un bain d'eau bouillante; laisser refroidir puis ajouter doucement en agitant 2,4 mL d'acide sulfurique normal ; enfin, compléter à 50 mL avec de l'eau distillée. Morrison et Wilson [32] proposent un traitement à la soude : ajouter 1 mL de soude à 100 mL d'échantillon dans un flacon en polyéthylène, chauffer pendant 10 mn dans un bain bouillant, laisser refroidir et ajouter 1 mL d'acide sulfurique; enfin, compléter à 100 mL avec de l'eau distillée. Il est très important, pour toutes ces méthodes, que le blanc soit additionné des mêmes quantités de réactifs utilisés pour le traitement afin de se mettre dans les mêmes conditions analytiques. Ces trois méthodes ont été essayées, seule celle décrite dans Standard methods donne des résultats significatifs et reproductibles.

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

### 1) Comparaison des techniques d'analyse de la silice

Les essais d'analyses chimiques, par les différentes techniques analytiques déjà mentionnées, sont réalisés sur des solutions saturées en silice, à pH et températures données. Ces

solutions sont préparées, selon les conditions décrites dans le paragraphe suivant. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau I.

**Tableau I : Comparaison des résultats d'analyse de la silice par différentes techniques analytiques.**

Concentration en silice mg/L	25°C, pH=3	25°C, pH=7	30°C, pH=7	40°C, pH=7	25°C, pH=13
Spectrophotométrie d'absorption atomique	116	116	127	153	8857
Gravimétrie	116	116	127	153	8859
Absorption du complexe jaune	115	115	128	153	8895
Absorption du complexe bleu	116	116	127	153	8600

D'après ces résultats on remarque que pour les solutions saturées en silice à des  $\text{pH} < 7$  et à une température donnée la valeur de la solubilité est la même pour les différentes techniques. Ceci permet d'affirmer que, dans ces conditions, la silice est présente sous forme de monomères et de dimères. Dans ces conditions la silice peut être dosée indifféremment par les quatre techniques. Pour la solution obtenue à  $\text{pH} = 13$  et à la température de  $25^\circ\text{C}$ , on constate que la spectrophotométrie d'absorption atomique et la gravimétrie donnent des valeurs plus importantes que celles obtenues par l'absorptiométrie. Ceci montre que la solution analysée contient de la silice "non réactive" c'est à dire sous forme polymérisée ou colloïdale. Ainsi pour doser la silice dans les échantillons basiques, il est nécessaire d'utiliser l'absorption atomique pour doser la silice totale ou l'absorptiométrie du complexe silico-molybdique moyennant la conversion préalable de la silice non réactive en silice réactive.

#### e- Tests de conversion de la silice "non réactive"

Les résultats relatifs aux tests de conversion de la silice "non réactive" en "silice réactive", par ajout de bicarbonate de sodium en milieu acide suivi d'un chauffage, sont rassemblés dans le tableau II.

**Tableau II : Concentration de la silice avant et après le test de conversion.**

Concentration en silice mg/l à température et pH donnés	$\theta=25^\circ\text{C}$ , pH=10		$\theta=25^\circ\text{C}$ , pH=13	
	avant	après	avant	après
Spectrophotométrie d'absorption atomique	889	889	8857	8857
Gravimétrie	889	889	8859	8859
Absorption du complexe jaune	860	888	8595	8856
Absorption du complexe bleu	861	888	8600	8852

Ce tableau montre qu'après traitement les valeurs des concentrations, déterminées par les différentes techniques, sont pratiquement identiques, ceci confirme que la conversion de la silice "non réactive" en silice "réactive" est pratiquement totale.

## 2) Établissement de l'équilibre de saturation

Les expériences de dissolution de la silice, au cours du temps, sont réalisées sur une série d'échantillons obtenus par agitation continue, dans des flacons en polyéthylène, d'un excès de silice avec un volume d'eau (0,5 g de silice pour 100 mL d'eau). Chaque échantillon, retiré au bout d'un intervalle de temps donné, est filtré puis analysé. Les variations de la concentration de la silice solubilisée en fonction de la durée d'agitation, exprimée en jours, pour les deux températures 25°C et 30 °C, sont portées sur la figure 1.

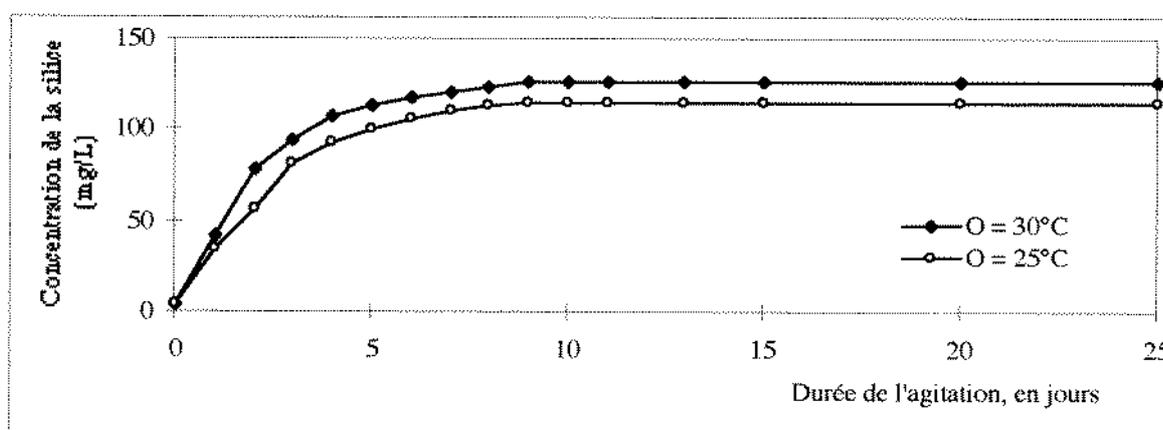


Figure 1 : Variation de la concentration de la silice au cours du temps pour les températures 25°C et 30°C

Après une augmentation de la concentration en silice, les premiers jours d'agitation, les courbes présentent des paliers qui montrent que les équilibres de saturation sont atteints au bout de dix jours. Dans la suite des analyses sur la solubilité, les échantillons sont soumis à une agitation permanente pendant 20 jours dans le but d'être sûr de l'établissement de l'équilibre de saturation.

## 3) Étude de la solubilité de la silice

### Effet de la température

La variation de la solubilité de la silice  $S$  (exprimée en  $\text{mg.L}^{-1}$ ) en fonction de la température  $\theta$  est représentée sur la figure 2.

La variation du logarithme népérien de  $S$  est donnée par l'équation suivante :

$$\text{Log}(S/\text{mg.L}^{-1}) = 0,0179 \cdot \theta + 4,307$$

avec un coefficient de régression  $r = 0,9982$ . Ce résultat est en bon accord avec les études obtenues par Fournier [34] qui a proposé la relation suivante :  $\text{Log } S = 0,0175 \cdot \theta + 4,329$ .

### Effet du pH

La figure 3, donnant la courbe de solubilité de la silice amorphe en fonction du pH, montre que la solubilité garde une valeur, de l'ordre de 120 mg/L, presque constante pour des valeurs de pH inférieures à 9. Au-delà, la solubilité augmente rapidement avec le pH.

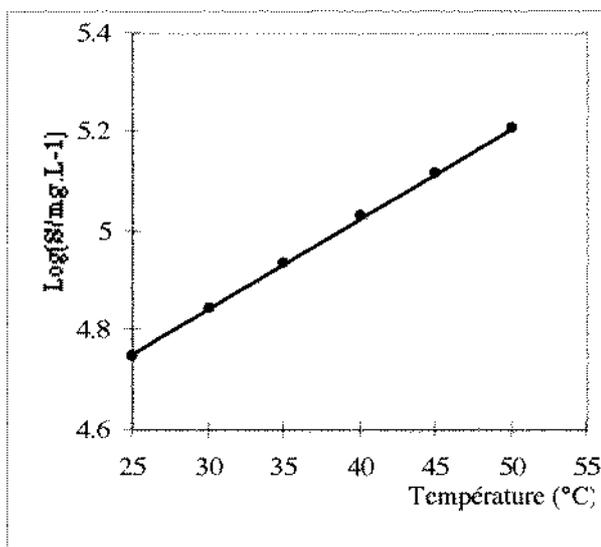


Figure 2 : Variation de la solubilité de la silice en fonction de la température.

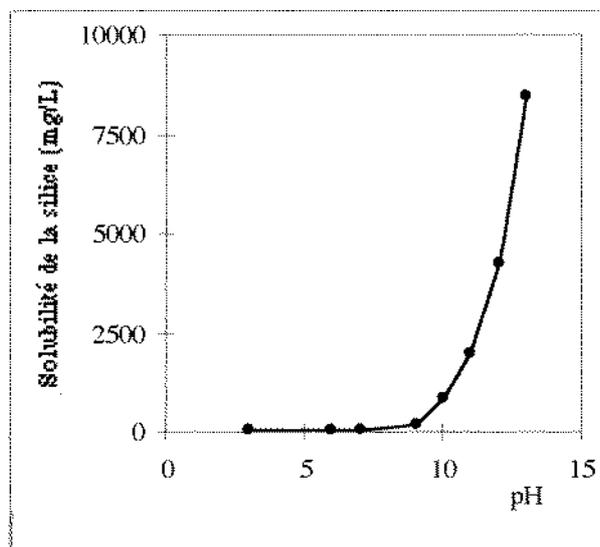
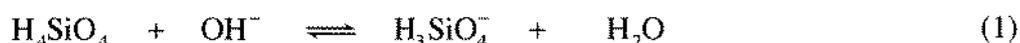


Figure 3 : Variation de la solubilité de la silice amorphe en fonction du pH.

La variation de la solubilité de la silice amorphe, en fonction du pH, peut être assimilée, à une fonction polynomiale d'ordre 4 :

$$S/\text{mg.L}^{-1} = 5,2041(\text{pH})^4 - 134,08(\text{pH})^3 + 1259,9(\text{pH})^2 - 5016,6(\text{pH}) + 7021 \quad \text{avec } r = 0,9982$$

Ces résultats sont en bon accord avec ceux d'Alexander et col. [4], Okamoto et col. [33]. L'augmentation rapide de la solubilité pour les valeurs de pH supérieures à 9 peut être expliquée par la formation des ions silicates [4,7], suite à l'ionisation de l'acide silicique, selon l'équilibre :



L'équilibre de solubilité :



sera déplacé dans le sens direct, c'est à dire dans le sens de l'augmentation de la solubilité. La concentration de la silice sous forme moléculaire reste constante et on a :

$$[\text{H}_3\text{SiO}_4^-] = K_b \cdot [\text{H}_4\text{SiO}_4][\text{OH}^-] = \frac{K_e}{K_a} [\text{H}_4\text{SiO}_4][\text{OH}^-] \quad (3)$$

$K_a$  et  $K_b$  sont respectivement les constantes apparentes d'acidité et de basicité du couple  $\text{H}_4\text{SiO}_4/\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ ,  $K_e$  est le produit ionique de l'eau.

### c- Effet des sels

Sur les figures 4 et 5 sont rassemblées les courbes représentant la variation de la solubilité en fonction de la nature et de la concentration des différents sels considérés.

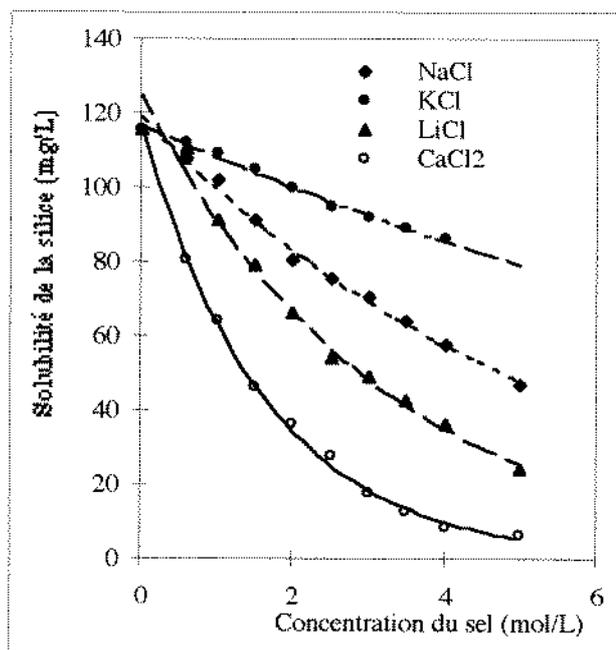


Figure 4 : Variation de la solubilité de la silice en fonction de la concentration des sels NaCl, KCl, LiCl et CaCl<sub>2</sub>.

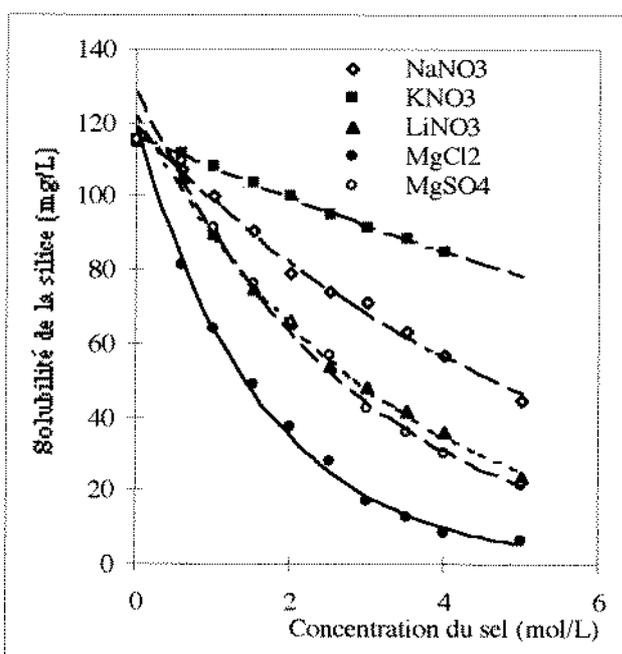


Figure 5 : Variation de la solubilité de la silice en fonction de la concentration des sels NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, LiNO<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub> et MgSO<sub>4</sub>.

Ces courbes indiquent que, pour tous les sels, la solubilité  $S$  diminue lorsque la concentration  $C$  du sel augmente. Des corrélations apparaissent, comme le montrent les résultats du tableau III.

Tableau III : Valeurs des paramètres des équations empiriques de la solubilité de la silice, à 25°C, en fonction de la nature du sel.

Nature du sel	a	b	$r_1$	D	$r_2$
NaCl	119.4	0.182	0.995	0.075	0.9907
NaNO <sub>3</sub>	119.1	0.186	0.991	0.077	0.9875
KCl	116.9	0.077	0.993	0.032	0.9904
KNO <sub>3</sub>	116.7	0.078	0.997	0.033	0.9946
LiCl	124.9	0.316	0.991	0.127	0.9836
LiNO <sub>3</sub>	122.0	0.314	0.995	0.129	0.9910
CaCl <sub>2</sub>	116.7	0.610	0.990	0.264	0.9898
MgCl <sub>2</sub>	118.6	0.613	0.990	0.263	0.9899
MgSO <sub>4</sub>	128.7	0.356	0.991	0.141	0.9796

Les courbes de solubilité se confondent pour NaCl et NaNO<sub>3</sub>; KCl et KNO<sub>3</sub>; LiCl et LiNO<sub>3</sub>; CaCl<sub>2</sub> et MgCl<sub>2</sub>. Les anions Cl<sup>-</sup> et NO<sub>3</sub><sup>-</sup> n'ont pas d'effet significatif, ou ont le même effet, sur la solubilité de la silice amorphe contrairement à l'ion SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Pour une même concentration en sel, la diminution de la solubilité est plus importante dans le cas des sels des cations bivalents (Ca<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup>). Elle est, pour les cations monovalents, dans l'ordre Li<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > K<sup>+</sup>, ordre inverse de celui

des rayons ioniques de ces cations où le cation le plus petit manifeste l'effet dépressif le plus grand. On retrouve ainsi les résultats de Marshall et al [20], pour dire que plus le nombre d'hydratation est grand plus la diminution de la solubilité est grande.

Pour les cations considérés, l'ordre de diminution de la solubilité est le suivant :



Les courbes des figures 4 et 5 présentent des allures exponentielles selon des équations de la forme  $S = a.e^{-bc}$  où a et b sont des constantes dépendant de la nature du sel et r, le coefficient de régression.

Les paramètres a et b sont donnés, pour chacun des sels étudiés, dans le tableau III.

Les résultats obtenues sont en bon accord avec ceux de Marshall et col [20], comme l'illustrent les deux exemples représentés sur les figures 6 et 7.

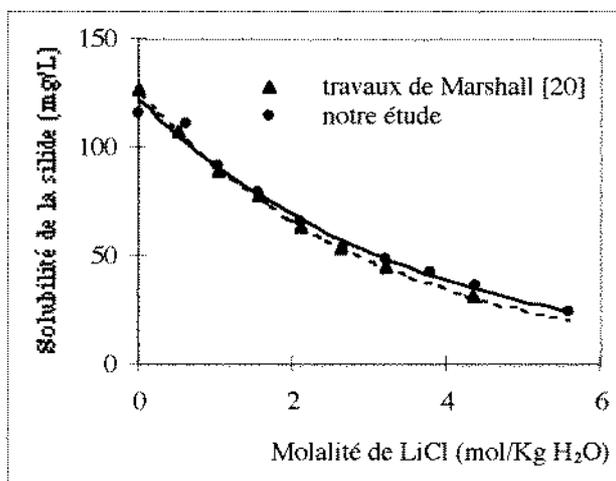


Figure 6 : Variation de la solubilité de la silice en fonction de la concentration de LiCl, nos résultats et ceux de Marshall et al [20].

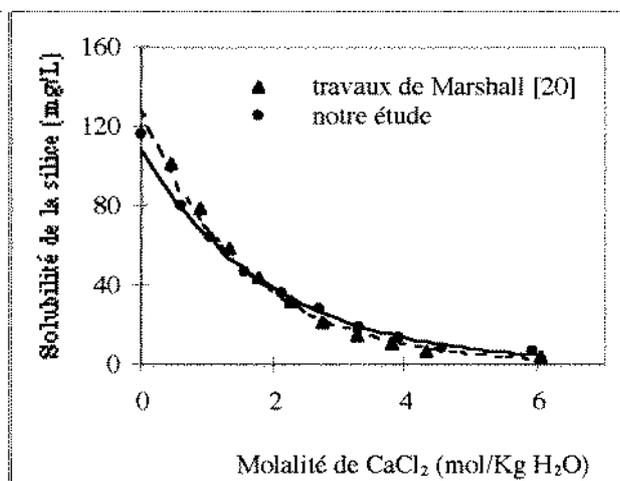


Figure 7 : Variation de la solubilité de la silice en fonction de la concentration de CaCl<sub>2</sub>, nos résultats et ceux de Marshall et al [20].

### c- Calcul des coefficients d'activité de la silice en solution

L'équation empirique de Setchénow [35] relative aux effets des sels sur les molécules neutres est donnée par :

$$\text{Log} \frac{S_0}{S} = D.M \tag{4}$$

$S_0$  est la solubilité de la silice dans l'eau pure à 25 °C (pH neutre) et S la solubilité de la silice dans une solution d'un sel de concentration molaire M. Le coefficient D varie avec la température et la nature du sel. M est la molarité du sel en solution. L'équilibre de saturation de la silice, en solution aqueuse, se traduit par l'équation :



Le coefficient d'activité de la silice en solution,  $\gamma_{\text{SiO}_2(\text{aq})}$ , est lié à son activité,  $a_{\text{SiO}_2(\text{aq})}$ , et à sa concentration,  $S_{\text{SiO}_2(\text{aq})}$ , à la saturation par :

$$a_{\text{SiO}_2(\text{aq})} = \gamma_{\text{SiO}_2(\text{aq})} \cdot S_{\text{SiO}_2(\text{aq})} \tag{6}$$

Dans l'eau pure,  $\gamma_{\text{SiO}_2(\text{aq})} = 1$  et  $a_{\text{SiO}_2(\text{aq})} = S_{0\text{SiO}_2(\text{aq})}$  et on a ainsi :  $\gamma_{\text{SiO}_2(\text{aq})} = \frac{S_0}{S}$ .

Les courbes des figures 8 et 9 représentent la variation du logarithme népérien du coefficient d'activité dans l'échelle des molarités ( $\text{Log } \gamma$ ) en fonction de la nature et de la molarité  $C$  des sels étudiés.

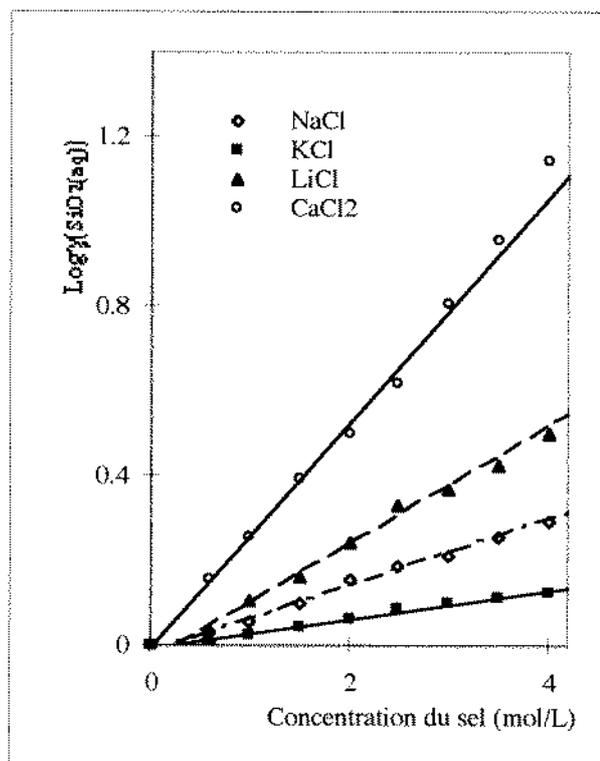


Figure 8 : Variation du coefficient d'activité de la silice en fonction de la concentration des sels NaCl, KCl, LiCl et CaCl<sub>2</sub>.

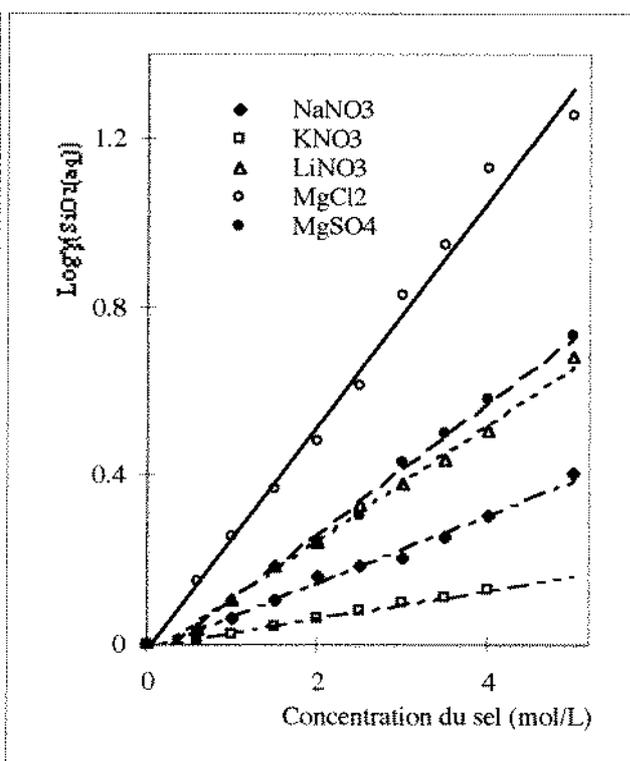


Figure 9 : Variation du coefficient d'activité de la silice en fonction de la concentration des sels NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, Li NO<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub> et MgSO<sub>4</sub>.

L'obtention de variations linéaires, d'équations  $\text{Log } \gamma = D.C$ , montre que nos résultats vérifient l'équation de Setchénow [35]. Les équations des régressions linéaires permettant le calcul des coefficients d'activité de la silice sont déterminées et les valeurs des coefficients  $D$ , dans l'échelle des concentrations molaires, ainsi que les coefficients des régressions linéaires  $r_2$ , pour chacune des courbes, sont rassemblées dans le tableau III. Il est à noter que, pour une même force ionique, les coefficients d'activité, ainsi déterminés, dépendent de la nature des sels en solution.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] B. Hamrouni, M. Dhahbi, *J. Soc. chim. Tunisie*, **1999**, 4(6), 461-474.
- [2] L. Myshkyaeva, Krassoshokov, *Analytical Chemistry of the Elements - Silicium*, Halsted, New York, **1974**.
- [3] R.K. Iler, *The Colloidal Chemistry of Silica and Silicates*, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., **1955**.
- [4] G.B. Alexander, W.M. Heston, R.K. Iler, *J. Phys. Chem.*, **1954**, 58, 453.

- [5] R. Siever, *J.Geology*, **1962**, 70,(2), 127.
- [6] S.A. Greenberg, E.W. Price, *J. Phys. Chem.*, **1957**, 61,1539.
- [7] W. Vogelsberger, T. Mittelbach, A. Seidel, *Berichte der Bunsen-Gesellschaft*, **1996**, 100(7), 1118-1127.
- [8] M.M. Jones, R.M. Pytkowics, *Bull. Soc. Royale Sc. Liège*, **1973**, 42, (3-4), 118
- [9] J.D. Wiley - *Marine Chemistry*, **1974**, 2, 239.
- [10] R.K. Iler, *The Chemistry of silica*, John Wiley, New York, **1979**.
- [11] W.Vogelsberger, A.Seidel, G.Rudakoff, *J.Chem.Soc.Faraday Trans.*, **1992**, 88(3), 473-476.
- [12] K. B. Krauskopf, *Geochim. Cosmochim. Acta*. **1956**, 10, 1-26.
- [13] S.A. Greenberg, E.W. Price, *J. Phys. Chem.*, **1957**, 61, 1539-41.
- [14] S. Kitahara, *Rev. Phys. Chem. Japan*, **1960**, 30, 131-137.
- [15] R. Siever, *J. Geol.*, **1962**, 70, 127-150.
- [16] S. S. Jorgenson, *Acta. Chem. Scand.*, **1968**, 22, 335-341.
- [17] L-O Oehman, A.Nordin, I.Fattahpour, S.Sjoeberg, *Acta Chem.Scand.*,**1991**, 45(4),335-341.
- [18] W.L. Marshall, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1980**, 44, 907-913.
- [19] W.L. Marshall, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1980**, 44, 925-931.
- [20] W.L. Marshall, J.M. Warakowski, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1980**, 44, 915-924.
- [21] J-L. Dandurand, J. Schott, *J.Solution Chem.* **1987**, 16 (3), 237-256.
- [22] P. Pascal, *Chimie Minérale, Silicium*, Tome VIII, 2° fascicule, Masson et Cie, **1965**.
- [23] G. Charlot, *Dosages Absorptiométriques des éléments minéraux*, 3° édition, Masson, Paris, **1978**.
- [24] Office of Saline Water, *Report on the sea desalination, analytical procedures*, Research and Development Progress, Report n° 456, **1969**.
- [25] Norme Afnor, *Dosage de la silice*, NF T 90-007, Juin **1950**.
- [26] Standard Methods, *Publication Office American Public Health Association*, 12° édition, New York, **1965**.
- [27] J. Rodier, *L'analyse de l'eau*, Tome I, 5° édition, Dunod, Paris, **1975**.
- [28] P.M. Baker, B.R. Farrant. *The Analyst*, **1968**, 93, 732-736.
- [29] J.D.H. Strikland, T.R. Parsons, A practical Handbook of sea water analysis. *Bull. Fish. Res. Bd. Can.*, **1968**, 167, 331.
- [30] J.B. Mulin, J.P. Riley, *Anal. Chem. Acta*, **1955**, 12, 162-176.
- [31] K. Pinta, *Spectrophotométrie d'absorption atomique, applications à l'analyse chimique*, 2ème édition, Masson et O.R.S.T.O.M, Paris, **1972**.
- [32] I. R Morrison, A.L.Wilson, *The Analyst*, **1969**, 94, 54-61.
- [33] G. Okamoto, T.Okura, K.Goto, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1957**, 12, 123.
- [34] R.O. Fournier, J.J. Rowe, *American Mineral.*, **1977**, 62, 1052.
- [35] M. Setchénow, *Ann. Chim. Phys.*, **1892**, 6(25), 225-270.

