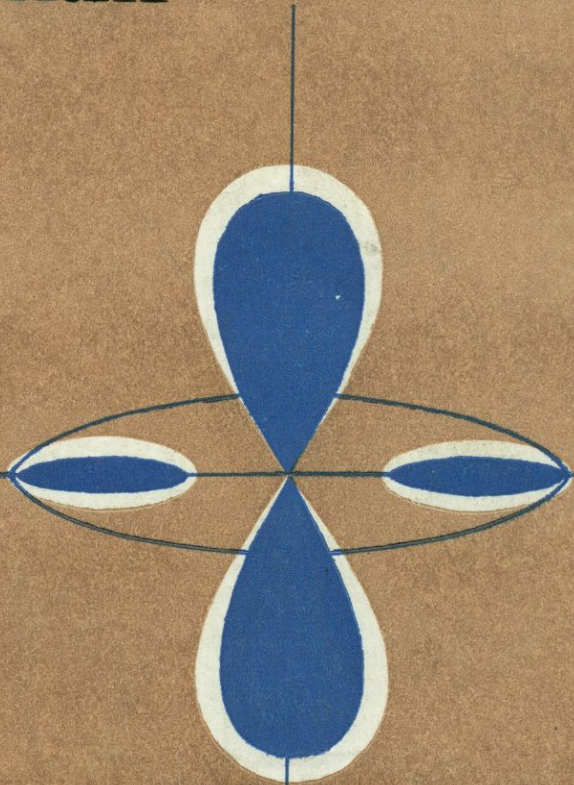


Б. М. МИЦЮК

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ  
КРЕМНЕЗЕМА С ВОДОЙ  
В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ  
УСЛОВИЯХ**



АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР  
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И ФИЗИКИ МИНЕРАЛОВ

558.24.065

Б. М. МИЦЮК

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ  
КРЕМНЕЗЕМА С ВОДОЙ  
В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ  
УСЛОВИЯХ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКОВА ДУМКА» КИЕВ — 1974



1075

В книге рассмотрены механизмы взаимодействия кремнезема с водой в процессе его растворения, осаждения и кристаллизации на основании современных представлений о донорно-акцепторных свойствах компонентов системы  $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ . С этой точки зрения трактуется большой фактический материал, полученный как в обычных, так и в гидротермальных условиях. Изложены вопросы растворения и переноса кремнезема в надкритических флюидных растворах и в расплавах.

Рассчитана на исследователей, изучающих процессы превращения кремнезема в воде и водных растворах в широком интервале температур и давлений, а также геологов, занимающихся проблемами геохимии кремнезема.

Ответственный редактор  
д-р геол.-мин. наук *Е. Г. Куковский*

Рецензенты  
канд. геол.-мин. наук *Г. Т. Остапенко*,  
канд. хим. наук *В. М. Чертов*

Редакция геохимии, минералогии и геофизики

20805—270  
M<sub>M221(04)</sub>—74 99—74

© Издательство «Наукова думка», 1974 г.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Известно, что более половины всей массы земной коры составляют соединения кремния, среди которых самыми распространенными являются кремнезем и силикаты. Различные формы кремнезема имеются также в подземных и поверхностных водах, тканях растений и животных организмов. Из кремнеземного материала построены скелеты кремнеусваивающего фитопланктона, играющего большую роль в геохимии кремнезема поверхностных вод.

Кремнезем — очень подвижный компонент земной коры. Этому способствуют постоянно протекающие в природе гидротермальные процессы, которые приводят к разложению пород и минералов, выносу наряду с другими элементами огромного количества кремнезема в раствор и переполнению его в виде различных новых минералов и пород. Особое значение эти процессы имеют в верхних слоях земной коры (в зонах выветривания). Они играют большую роль и в глубинных областях, для которых характерны гидротермальные флюидные растворы с очень высокой концентрацией кремневой кислоты. При охлаждении флюидов (особенно с одновременным понижением давления) из них осаждаются огромные массы минерального вещества и формируются гидротермальные рудные месторождения.

В зависимости от геологической обстановки процессы переноса кремнезема отличаются по характеру и интенсивности.

Основным определяющим фактором в геохимии кремнезема является его взаимодействие с водой (или водяным паром), интенсивность и кинетика которого зависят как от температуры и давления, так и от состояния самой воды, наличия в ней примесей, активирующих процессы растворения, отложения и кристаллизации кремнезема. Налаженный в последнее время промышленный синтез кварца также протекает в гидротермальных условиях, моделируя в определенной степени природные процессы.

Все это свидетельствует о большом значении исследований, связанных с изучением свойств кремнезема в контакте с водой и водными растворами при обычных и высоких температурах и давлениях.

Мы попытались обобщить имеющийся фактический материал и рассмотреть его с учетом особенностей электронного (химического) строения взаимодействующих компонентов кремнезема и воды в зависимости от их состояния. Это обусловило характер построения книги.

В первой главе рассматриваются теоретические представления об электронных свойствах кремнекислородных связей и на основе этого излагаются механизмы образования (поликонденсации) кремнезема, его формирования и растворения. Во второй главе с учетом этих представлений обсуждается обширный фактический материал, полученный при обычной и повышенной температурах. И, наконец,

в третьей главе рассмотрены превращения кремнезема в надкритических флюидных растворах и в расплавах с учетом особых свойств и структуры надкритической воды, существенно зависящих от давления при каждой данной температуре.

В данной книге отражены только основные литературные источники, касающиеся проблемы поведения кремнезема в контакте с водой и водными растворами в обычных и гидротермальных условиях. Это сделано с целью сохранения общего замысла книги и с тем, чтобы не отвлекать внимания читателя на некоторые важные, но все же специальные вопросы (рост монокристаллов кварца, формирование и свойства адсорбентов, монообменников, носителей катализаторов и др.). Автор будет благодарен читателям книги за все критические замечания.

## ПРИРОДА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ КРЕМНЕЗЕМА С ВОДОЙ

### § 1. Особенности электронного строения атома кремния

Для понимания механизма химических реакций кремнезема с водой необходимо учитывать особенности электронного строения взаимодействующих атомов или групп атомов как в основном (невозбужденном) состоянии, так и в момент самой реакции. Прежде всего это касается электронных свойств атома кремния.

Согласно теории строения электронной оболочки атомов [1, 2], атом кремния в невозбужденном состоянии имеет электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ . Если разместить электроны атома кремния по квантовым ячейкам (каждая ячейка представляет собой дозволенную орбиталь), получим диаграмму, показанную на рис. 1. Пустые ячейки на диаграмме свидетельствуют о том, что в заданном электронном состоянии эти орбитали не заполнены.  $K, L, M$  — соответствующие электронные оболочки.

Из рис. 1 видно, что в невозбужденном состоянии атома кремния внутренние  $K$ - и  $L$ -оболочки полностью заполнены, внешняя же валентная  $M$ -оболочка имеет свободные (вакантные) атомные орбитали — одну  $3p$ -орбиталь и пять ортогональных  $3d$ -орбиталей.  $3s$ -орбиталь заполнена дважды, а две полузаполненные  $3p$ -орбитали содержат по одному электрону с параллельными спинами. Однако при образовании химического соединения обычно происходит перестройка внешней электронной оболочки. В возбужденном состоянии атом кремния имеет по одному неспаренному электрону на каждой из  $3s$ -,  $3p_x$ -,  $3p_y$ -,  $3p_z$ -орбиталей. В результате гибридизации одного  $3s$ - и трех  $3p$ -электронов возникают четыре эквивалентные электронные состояния, которым соответствуют четыре эквивалентные гибридные орбитали, направленные к вершинам тетраэдра под углами  $109^\circ 28'$ . В своем обычном четырехвалентном состоянии кремний использует эти четыре тетраэдрические гибридные  $sp^3$ -орбитали.

Таким образом, в химических соединениях электроны атома кремния находятся в состоянии  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3$ .

Однако для атома кремния такое состояние электронов не насыщает полностью внешнюю электронную оболочку, так как остаются незаполненными  $3d$ -орбитали, на которые (по крайней мере, теоретически) можно поместить еще пять пар электронов.

Как известно, атом кремния имеет пять ортогональных  $3d$ -орбиталей:  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{z^2}$ , причем все они (рис. 2) соответствуют одной и той же энергии (в отсутствии внешнего поля

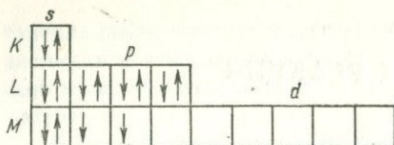


Рис. 1. Распределение электронов по квантовым ячейкам в атоме кремния.

[1]). При таком количестве вакантных  $3d$ -орбиталей атом кремния может использовать хотя бы часть из них в образовании различных химических соединений с другими элементами. Существующий в настоящее время экспериментальный материал [3—22] свидетельствует о том, что  $3d$ -орбитали атома кремния участвуют в образовании  $\pi$ -связей ( $p_\pi - d_\pi$ -сопряжение), а также  $\sigma$ -связей ( $3sp^3d$ -или  $3sp^3d^2$ -гибридизация) в основном и переходном состояниях. Следует отметить, что в образовании  $\sigma$ -связей наиболее вероятно участие  $d_{z^2}$ - и  $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей, направленных вдоль тех же осей  $x, y, z$ , что и  $p$ -орбитали [8].

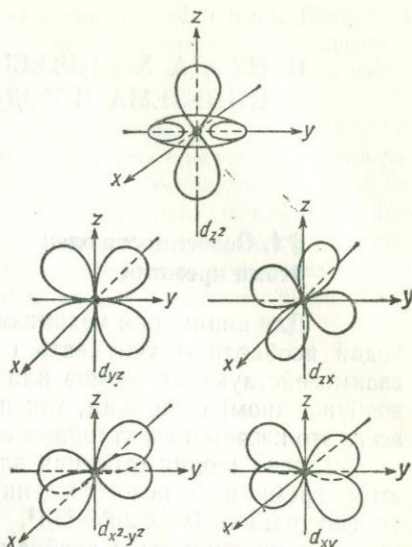


Рис. 2. Схематические диаграммы для пяти  $d$ -орбиталей.

## § 2. Донорно-акцепторные свойства кремнекислородных связей

Наличие вакантных  $d$ -орбиталей имеет фундаментальное значение в определении химических свойств кремния [3—22]. Так, элементы предыдущего, II периода, не имеющие  $d$ -орбиталей, могут образовывать только четыре ковалентные связи. Углерод, например, в своем обычном четырехвалентном состоянии использует лишь четыре эквивалентные гибридные  $sp^3$ -состояния валентных электронов. Будучи электрононасыщенным, он не может координироваться ни с акцептором, ни с донором электронов. Кремний же имеет во внешней  $M$ -оболочке девять орбиталей, доступных для участия в химической связи. Известно, что четырехвалентное состояние играет основную роль в химии кремния. Это обусловлено, очевидно, тем, что  $sp^3$ -состояния у кремния энергетически более устойчивы, чем гибридные состояния с участием  $3d$ -орбиталей. Однако, так как у кремния  $3s$ - и  $3p$ -орбитали по энергии лежат близко к  $3d$ -орбиталам [6], это расширяет его валентные возможности. В настоящее

время доказано [3—22], что кремний и другие элементы III периода используют часть своих  $3d$ -орбиталей в образовании некоторых химических соединений, а также в промежуточных соединениях в реакциях. Обычно при этом используется не больше двух  $d$ -орбиталей, так что координационное число, как правило, не превышает шести. Это обусловлено, по-видимому, стерическими причинами. Идею о возможности участия  $3d$ -орбиталей элементов III периода в образовании  $\pi$ - и  $\sigma$ -связей впервые высказал Полинг [23] в 1931 г. Позже она была развита в работах Джаффе [24], Крейга [25], Дьюэра [26], Сыркина [27], Полинга [28] и др.

Наличие близких по энергии свободных  $d$ -орбиталей у атома кремния вызывает внутримолекулярную делокализацию неподеленной электронной пары электронодонорных атомов O, F, Cl, N\*, связанных с кремнием ковалентной связью. Это приводит к появлению «двоесвязанности» между атомами в связях Si—O, Si—F, Si—Cl и Si—N. Наиболее убедительным доказательством образования подобной  $\pi$ -связи ( $p_\pi - d_\pi$ -сопряжение) между заместителями и атомом кремния являются данные рентгеноструктурного исследования межатомных расстояний и углов Si—O—Si в структуре вещества. Рассмотрим лишь свойства кремнекислородных связей Si—O.

Крукшенк [29] для длины одинарной связи Si—O в тетраэдрическом ионе  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  приводит величину 1,76 Å, вычисленную по уравнению Шомейкера—Стивенсона. По рентгенографическим данным это значение равно 1,63 Å. Такое укорочение связи Si—O по сравнению с расчетной теоретической величиной свидетельствует о наличии  $\pi$ -связывания в этой группировке. Оно осуществляется вследствие участия в сопряжении  $p_\pi$ -электронов атома кислорода с  $3d$ -орбиталями кремния. Подобное укорочение с одновременным увеличением угла Si—O—Si до 155° наблюдалось в полисилоксанах с прямой цепью [30], что также свидетельствует о повышении кратности связи Si—O за счет вакантных  $3d$ -орбиталей кремния и электронодонорных свойств кислорода.

Аналогичное уменьшение длины связи Si—O вследствие  $p_\pi - d_\pi$ -сопряжения наблюдается в силикатах [31—35]. Обычно считают, что межатомное расстояние во всех силикатах почти одинаковое и равно 1,60 Å. Но многочисленные рентгеноструктурные данные показывают, что длина связи Si—O в них изменяется от 1,5 до 1,8 Å. Это можно объяснить тем, что наряду с обычными для кислородных соединений кремния «средними» расстояниями атомов Si и O в силикатах есть еще «короткие» и «длинные», наличие которых обусловлено различной природой связи Si—O. Как отмечают Сыркин и

\* Для этих атомов характерно присутствие во внешней валентной оболочке неподеленных пар электронов, не участвующих непосредственно в химических связях. Поэтому они могут вступать иногда в донорно-акцепторное взаимодействие с электроноакцепторными атомами кремния, образуя комплексные соединения ( $sp^3d$ - и  $sp^3d^2$ -гибридизация) или увеличивая электронную плотность на самой химической связи ( $p_\pi - d_\pi$ -сопряжение).

Дяткина [27], кислород, связанный с кремнием, может находиться в силикатах либо в виде одновалентного иона  $O^-$  (немостикового), либо образует вторую ковалентную связь с другим атомом кремния, являясь мостиковым между этими двумя атомами. Немостиковый кислород (в связях типа  $Si-O^-$ ) имеет лишнюю пару электронов и, следовательно, большую электронную плотность, чем мостиковый [в связях типа  $Si-O(-Si)$ ]. Поэтому связи кремния с немостиковым атомом кислорода обычно короче, чем с мостиковым, в соответствии со степенью  $p_\pi - d_\pi$ -взаимодействия в них. Длина связи зависит также от электроноакцепторных свойств катионов, координированных кислородом. Укорочение связи соответствует увеличению угла  $Si-O-Si$ .

Изучая донорно-акцепторные свойства силоксановой \* связи  $Si-O-Si$ , к таким же выводам пришли Воронков и Дейч [37], а также Лазарев [38, 39]. Они считают, что отсутствие или сильное ослабление электронодонорных свойств атома кислорода в системе  $Si-O-Si$  связано с дополнительным образованием  $p_\pi - d_\pi$ -связей донорно-акцепторного типа за счет обеих неподеленных электронных пар атома кислорода и вакантных  $3d$ -орбиталей связанных с ними атомов кремния. Значение угла  $Si-O-Si$ , по мнению Лазарева, определяется, в первую очередь, не стерическими и электростатическими факторами, а участием  $p_\pi - d_\pi$ -сопряжения в силоксановых связях. Действительно,  $p_\pi - d_\pi$ -взаимодействие в связях кремния с кислородом не ограничивает вращение вокруг этих связей, так как у каждого атома кремния имеется пять ортогональных относительно доступных  $d$ -орбиталей, поэтому  $\pi$ -связь одинаково хорошо может быть образована во всех положениях [3, 30].

Таким образом, можно считать, что  $p_\pi - d_\pi$ -сопряжение вносит в простую одинарную связь  $Si-O$  определенную долю двоевязанности, т. е. повышает порядок связи. Однако образование частично двойной связи, в которой  $\pi$ -орбитали перекрываются с  $d$ -орбиталями кремния, не может быть подтверждением способности кремния к образованию двойной связи этиленового типа, т. е. связи, в которой кремний образовывал бы три  $\sigma$  ( $sp^2$ )-связи и одну  $\pi$ -связь вследствие перекрывания  $3p_\pi$ -орбитали с соседней  $\pi$ -орбиталью. Такие  $sp^2$ -электронные состояния неустойчивы для кремния [3, 41].

Имея пять незанятых  $3d$ -орбиталей, атом кремния может использовать их для образования дополнительных  $\sigma$ -связей с сильно электроотрицательными элементами (например, F, O, N). На основании данных, приведенных в обзорах [3, 5], можно сделать вывод, о том, что атом кремния, будучи довольно сильным акцептором электронов, при определенных условиях — в присутствии электронодонорных атомов F, O, N — изменяет тетраэдрическую  $sp^3$ -гибридизацию

\* Под термином «силоксановые» связи подразумевают связи типа  $Si-O-Si$ , для которых характерно «оксановое» состояние кислорода, где обе неподеленные электронные пары атома кислорода вовлечены в образование связей за счет  $p_\pi - d_\pi$ -сопряжения [36].

внешней электронной оболочки с образованием гибридных  $sp^3d$ - или  $sp^3d^2$ -орбиталей. При этом его координационное число, подобно другим элементам III периода, из-за стерических затруднений обычно не превышает шести.

Примером перехода валентной оболочки кремния из состояния  $sp^3$ -гибридизации в состояние  $sp^3d^2$ -гибридизации может быть гексафторсиликатный ион  $[\text{SiF}_6]^{2-}$ . Как показал рентгенографический анализ, этот ион имеет точно октаэдрическое расположение атомов фтора вокруг центрального атома кремния [9].

В литературе [42] описаны также пентафтороаквакомплексы состава  $\text{H}[\text{SiF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ , образующиеся при растворении поликремневой кислоты в избытке  $\text{HF}$  с последующим разбавлением раствора. Обширный класс комплексов получен с алифатическими и ароматическими, а также гетероциклическими N-содержащими соединениями [3—5].

Ранее считали, что образование кислородных комплексов кремния вполне возможно (например, при полимеризации кремневой кислоты [43—45]), но не было никаких экспериментальных доказательств. Более того, синтез в условиях высоких температур и давлений сверхплотной модификации кремнезема — стишовита [15, 16], в которой координация кремния по кислороду является октаэдрической, подтверждал, казалось бы, то, что последняя возможна только в фазах, полученных при высоких давлениях. Однако сейчас имеются четкие химические доказательства существования октаэдров  $\text{SiO}_6$  в комплексах кремния с такими лигандами, как *o*-фенолы [46], ацетилацетон [10] и другие  $\beta$ -дикетоны [11]. Октаэдрическая координация кремния по кислороду обнаружена также в двух полиморфных разновидностях пирофосфата кремния состава  $\text{SiP}_2\text{O}_7$  [12—14]. Последние, как и органические комплексы кремния, были получены при обычных давлениях. Наконец, наличие октаэдров  $\text{SiO}_6$  установлено недавно в природном минерале таумасите [17—19] —  $[\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{SO}_4)(\text{CO}_3)$ . Низкая плотность последнего свидетельствует о том, что этот минерал не является фазой, образованной в условиях высокого давления.

Таким образом, октаэдрическая координация кремния по кислороду может возникать и при обычных давлениях. Для этого необходимо, чтобы атомы кислорода в связях Si—O были координированы с атомами относительно высокой электроотрицательности, такими как Н, С или Р. Последние, обладая довольно сильными электроакцепторными свойствами, оттягивают электроны из связей Si—O, удлинняя их и уменьшая их взаимное отталкивание и, следовательно, увеличивают координационное число атома кремния. В таких соединениях атомы водорода ведут себя подобно атомам фтора, а группировки  $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$  тождественны анионам  $[\text{SiF}_6]^{2-}$ , которые легко образуются при обычных давлениях.

Аналогичные результаты получены нами при рентгенографическом исследовании гидрогелей поликремневой кислоты [20—22]. Оказалось, что среднее координационное число кремния по кислороду

в них составляет 4,5—5,8 (в зависимости от содержания воды и степени старения скелета геля). Так, в гидрогеле, содержащем 42%  $H_2O$ , но состаренном в растворе  $NH_4OH$  (рН 8), оно равно всего 4,7. При высушивании гидрогелей, сопровождающемся удалением воды и превращением их в ксерогели, координационное число уменьшается, достигая значения 4,1. Однако в зависимости от времени старения гидрогелей под водой как в обычных, так и в гидротермальных условиях координационное число в ксерогелях изменяется от 4,1 до 5,0. Среднее межатомное расстояние Si—O в гидрогелях с повышенным координационным числом атома кремния составляет 1,63—1,71, а в ксерогелях — 1,59—1,62 Å. Координационное число повышается также и в метанолзамещенном геле. Данные, приведенные в табл. 1, получены из кривых радиального распределения электронной плотности (рис. 3).

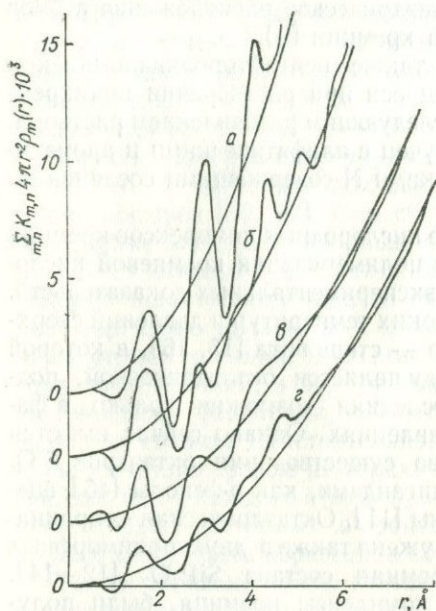


Рис. 3. Кривые радиального распределения электронной плотности для гидрогелей поликремневой кислоты с 75 (а), 36 (б) и 26%  $H_2O$  (в) и ксерогеля (г).

полимеризации кремневой кислоты, предшествовавшей образованию гидрогелей.

Подобное изменение координационного числа наблюдается также для атомов тория в гелях двуокиси тория в процессе их обезвоживания. Авторы исследования [305] связывают факт увеличения координационного числа в гидрогелях с возможностью координирования атомов тория с OH-группами или молекулами воды.

Вариация координационного числа кремния в зависимости от состояния гелей поликремневой кислоты сказывается на ряде характеристик молекулярной структуры последних [22]. Это касается изменения величин основных межатомных расстояний и прежде всего расстояния Si—O, а также величин угла связей Si—O—Si.

Значения углов Si—O—Si позволяют судить о степени участия вакантных 3d-орбиталей в  $p_\pi - d_\pi$ -сопряжении, а следовательно, о природе химических связей Si—O в этих системах.

Результаты этих исследований, являющихся экспериментальным подтверждением гипотез, высказанных в [43—45], можно объяснить образованием донорно-акцепторных комплексов между молекулами воды (метилового спирта) и атомами кремния. Вероятно, подобные аквакомплексы возникли при по-

Из последней графы табл. 1 видно, что в исходном ксерогеле угол Si—O—Si равен около 143°. В литературе для стеклообразного кремнезема приводятся значения 143—146°, полученные рентгенографическим и нейтронографическим способами [306]. Однако в гидрогелях, метанолзамещенном и гидротермальном гелях поликремневой кислоты, характеризующихся повышенным координа-

Таблица 1

Координационные числа атомов кремния, межатомные расстояния Si—O и углы связей Si—O—Si в гелях поликремневой кислоты

Образец	Координационное число атома кремния	Межатомное расстояние Si—O, Å	Угол Si—O—Si, град
Гидрогель с 75% H <sub>2</sub> O . . . . .	5,8	1,67—1,71	118
» с 36% H <sub>2</sub> O . . . . .	5,7	1,63	125
» с 26% H <sub>2</sub> O . . . . .	4,5	1,62	—
Гидрогель, промытый раствором NH <sub>4</sub> OH(pH8), с 42% H <sub>2</sub> O . . . . .	4,7	1,62	—
Метанолзамещенный алкогель с 80% CH <sub>3</sub> OH	5,4	1,71	116
Свежеполученный ксерогель . . . . .	4,1	1,59	143
Ксерогель, полученный из состаренного под водой гидрогеля . . . . .	4,5	1,62	143
Ксерогель, полученный из гидротермально обработанного гидрогеля . . . . .	5,0	1,65	115

ционным числом атома кремния по кислороду, среднее значение угла связей Si—O—Si намного ниже и равно около 120°. Это, вероятно, является следствием образования донорно-акцепторных комплексов, сопровождающегося повышением координационного числа центрального атома кремния.

Приведенный выше материал указывает на определяющую роль донорно-акцепторных взаимодействий в химии кислородных соединений кремния. Это необходимо учитывать при исследовании всех физико-химических процессов, протекающих в системе SiO<sub>2</sub> — H<sub>2</sub>O в природных условиях (растворение кремнезема, перенос растворенной кремневой кислоты и аккумулярование ее вследствие полимеризации или, в конечном счете, в результате кристаллизации).

### § 3. Механизм полимеризации кремневой кислоты в водных растворах

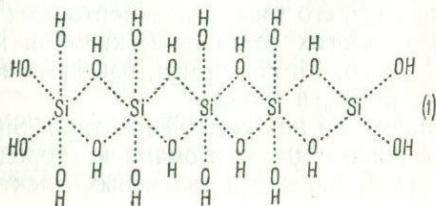
Наличие у атома кремния свободных 3d-орбиталей и повышение вследствие этого его электроноакцепторных свойств обуславливает склонность многих соединений кремния к димеризации и полимеризации [3, 4, 6, 7]. Например, известны полимеры (SiH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, (SiCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, (R<sub>2</sub>SiO)<sub>n</sub>, (SiS<sub>2</sub>)<sub>n</sub> и (SiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>.

Наиболее типичны из них соединения типа (SiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>. В мономере SiO<sub>2</sub> кремний соединен с двумя атомами кислорода связями, которые оставляют два неспаренных валентных электрона у кремния

и по одному у каждого из атомов кислорода. Эти электроны спариваются с неспаренными электронами соседних молекул двуокиси кремния, что приводит к образованию полимера. Еще в середине XIX ст. Менделеев [47] впервые объяснил резкое различие свойств  $\text{CO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  полимеризацией последнего. Таким полимером является кварц — очень плотный, твердый и инертный материал.

Неустойчивым кислородным соединением кремния является также и мономерная ортокремневая кислота  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , образующаяся обычно при растворении в воде кремнезема и силикатов или при гидролизе галогенидов кремния и кремнийорганических соединений. До настоящего времени нет никаких определенных экспериментальных данных о состоянии молекул мономерной кремневой кислоты в водных растворах. Исходя из полученных нами результатов рентгенографического исследования гидрогелей поликремневой кислоты [20—22], а также из наличия октаэдрических групп  $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$  в таумасите [17—19], можно допустить, что они представляют собой аквакомплексы типа  $\text{Si}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{H}_2[\text{Si}(\text{OH})_6]$ . Действительно, замена при растворении кремнезема одного из атомов кремния, связанного с атомом кислорода в группах  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ , более электроотрицательным атомом водорода с образованием связи  $\text{Si}-\text{OH}$  должна привести к ослаблению  $p_\pi - d_\pi$ -сопряжения в связях  $\text{Si}-\text{O}$ , а следовательно, к возрастанию электроноакцепторной способности атома кремния. Это в свою очередь должно вызвать увеличение склонности атома кремния к комплексообразованию с электронодонорными молекулами (типа воды) и облегчить нуклеофильную атаку активных агентов (типа ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{F}^-$ ) на тетраэдрический атом кремния, т. е. повысить его реакционную способность. Видимо, этим и объясняется малая устойчивость мономерной ортокремневой кислоты и быстрая ее полимеризация в растворах [44, 48] с образованием димерных, а затем и высокополимерных кремневых кислот [49].

Впервые объяснить механизм полимеризации кремневой кислоты с учетом координационной ненасыщенности четырехвалентного кремния пытались Тредвелл и Вилэнд [43]. Позже Вейль [45], исходя из склонности кремния повышать координационное число с четырех до шести по отношению к ионам фтора и большого сходства последних с ионами  $\text{OH}^-$ , предположил, что процесс полимеризации кремневой кислоты ведет к образованию гомокомплексов, в которых атом кремния октаэдрически окружен шестью ионами  $\text{OH}^-$ . Он предложил следующую схему полимеризации ортокремневой кислоты:



Таким способом образуются цепочечные молекулы, у которых один из крайних атомов кремния координационно ненасыщен и сохраняет способность к дальнейшей координации.

Вслед за аддитивной полимеризацией идет вторичный процесс конденсационной полимеризации, сопровождающейся образованием силоксановой связи Si—O—Si и отщеплением молекул воды. К таким же выводам о механизме полимеризации соединений типа Si (OR)<sub>4</sub> пришел Сыркин [6].

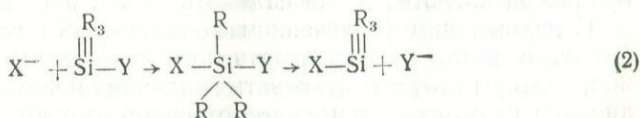
Однако предложенные этими авторами механизмы полимеризации кремневой кислоты не объясняют многие экспериментальные данные [50] (например, ход кривой скорости реакции полимеризации в зависимости от pH и концентрации кремневой кислоты, а также каталитическое действие иона F<sup>-</sup> только при pH < 2—3).

По мнению некоторых исследователей [44, 51—53], процесс полимеризации кремневой кислоты является каталитическим, причем в сильноокислой среде (pH < 2—3) катализаторами являются молекулы HF и ионы H<sup>+</sup>, а в слабощелочных и щелочных средах (pH > 2—3) — ионы OH<sup>-</sup>. При pH ~ 2—3 скорость полимеризации кремневой кислоты минимальна. Исходя из этих данных, Айлер [52] пришел к выводу, что полимеризация Si (OH)<sub>4</sub> происходит только в присутствии ионов OH<sup>-</sup> или молекул HF, способствующих временному увеличению координационного числа кремния с образованием весьма активных промежуточных комплексов.

Механизм подобных реакций, рассмотренный Иборном [3] для случая кремнийорганических соединений, включает быстрое первоначальное образование промежуточного комплекса пятикоординационного кремния с последующим его разрушением. Этот вид реакций относится к реакциям нуклеофильного замещения типа S<sub>N</sub>2, обычного для химии углерода [54], но протекающего в случае кремния более активно вследствие участия свободных 3d-орбиталей.

Согласно S<sub>N</sub>2-механизму замещения, нуклеофильный реагент (X) атакует реакционный центр со стороны, противоположной отходящему заместителю (Y), в области минимальной электронной плотности. Образующееся при этом переходное состояние, которое характеризуется sp<sup>3</sup>d-гибридизацией орбиталей кремния, имеет форму тригональной бипирамиды с атомом кремния в центре. В вершинах такой бипирамиды расположены отходящий атом (или группа атомов) и атакующий нуклеофильный агент (ион OH<sup>-</sup> или F<sup>-</sup>).

Реакцию такого типа можно представить в виде схемы



Промежуточный  
комплекс

Возможный энергетический профиль реакций замещения у атома кремния показан на рис. 4. Очевидно, что все факторы, уменьшающие высоту энергетических барьеров  $T_1$  и  $T_2$ , будут способствовать увеличению скорости процесса (2).

Этот тип реакций, по мнению Стрелко [50], наиболее подходящий для понимания механизма полимеризации кремневой кислоты. Стрелко считает, что мономерная ортокремневая кислота  $\text{Si}(\text{OH})_4$  в подобных реакциях комплексообразования может быть как акцептором электронов (благодаря наличию у кремния пяти незаполненных  $3d$ -орбиталей), так и донором их (вследствие существования  $p_\pi - d_\pi$ -сопряжения только для одной пары электронов кислорода в связи  $\text{Si}-\text{OH}$ ; вторая пара остается свободной и определяет донорную способность кремневых кислот). На этом основании предлагаются различные механизмы полимеризации кремневой кислоты в зависимости от рН. Это тем более необходимо, что энергия активации имеет различное значение при низких и высоких значениях рН [52].

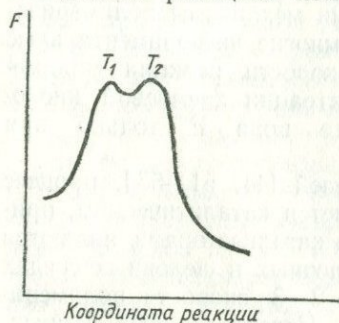
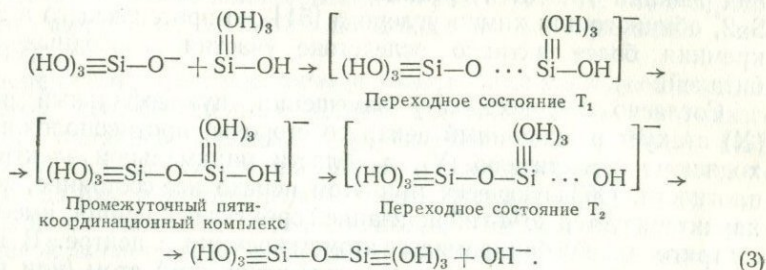


Рис. 4. Изменение свободной энергии  $F$  в реакциях нуклеофильного замещения типа  $S_N2$ .

В области  $\text{pH} > 2-3$  полимеризацию ортокремневой кислоты можно представить как образование силоксановых связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  в результате нуклеофильного замещения имеющимся в растворе ионом  $(\text{HO})_3\text{Si}-\text{O}^-$  гидроксильной группы в молекуле  $\text{Si}(\text{OH})_4$  по схеме

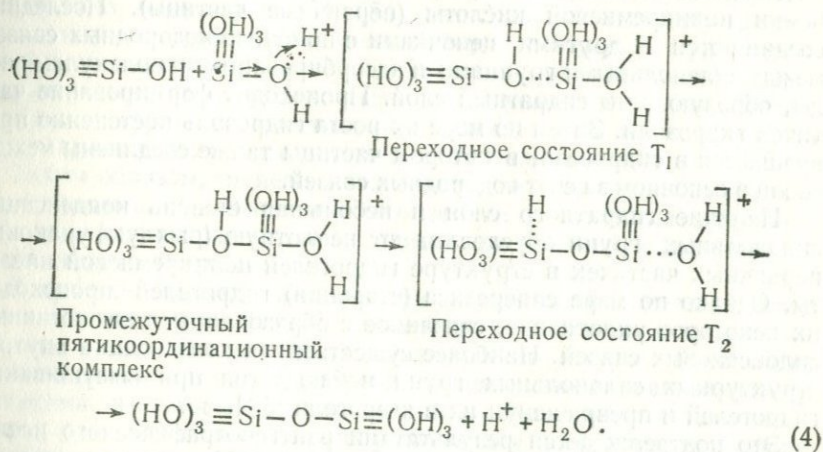


Отщепляющийся ион  $\text{OH}^-$ , являющийся катализатором реакции в этой области рН, должен опять нейтрализовать один протон ортокремневой кислоты, давая силикатный ион и т. д.

С дальнейшим увеличением молекулярного веса роль нуклеофильного агента должен играть преимущественно полисиликатный ион, который будет атаковать кремний мономерной кремневой кислоты (в соответствии с рассмотренной схемой). Это обусловлено малой акцепторной способностью кремния в силоксановых цепочках, вызванной  $p_\pi - d_\pi$ -взаимодействием [37—39].

При значениях  $pH \sim 2-3$  силикатные ионы, вероятно, образуются в количестве, несущественном для поддержания заметной скорости реакции; при  $pH 9-10$  полимеризация замедляется вследствие резкого повышения степени диссоциации ортокремневой кислоты [51].

При  $pH < 2-3$  полимеризация (образование силоксановых связей) протекает по другому. Предполагается, что в сильноокислых растворах будет происходить присоединение протона к свободной неподеленной паре электронов кислорода группы  $OH$  определенной доли молекул ортокремневой кислоты. Присоединение протона к группе  $OH$  в молекуле кремнекислоты приведет к повышению на кремнии положительного заряда вследствие смещения электронной плотности с  $Si-O$ -связи на протон. Атомы кислорода в молекулах  $Si(OH)_4$ , не атакованных протонами, обладают, как уже указывалось, донорными свойствами. Поэтому гидроксильные группы такой молекулы будут атаковать атом кремния в протонированной кремневой кислоте по схеме



Количество протонированных молекул ортокремневой кислоты, а следовательно, и скорость реакции будут возрастать с увеличением кислотности водного раствора, что наблюдается в действительности и обусловлено каталитическим действием кислоты. При дальнейшем увеличении молекулярного веса в соответствии с механизмом, рассмотренным для щелочной среды, нуклеофильным агентом могут быть только молекулы, содержащие ди- или полисилоксановую связь, а атакуемой — протонированная ортокремневая кислота.

Следует отметить, что в рассматриваемых выше схемах формула  $Si(OH)_4$  принимается как основное состояние мономерной ортокремневой кислоты в водных растворах. Однако предлагаемые механизмы ее полимеризации, по-видимому, пригодны и в случае возможного комплексного состояния исходной мономерной кислоты

$\text{Si}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Действительно, такие агенты, как  $\text{OH}^-$ ,  $\equiv \text{Si}-\text{O}^-$ ,  $\text{H}^+$  и  $\text{F}^-$ , являясь более активными, чем молекулы воды, будут иметь решающее влияние на процесс полимеризации, независимо от состояния исходной мономерной кремневой кислоты.

#### § 4. Формирование структуры и физико-химические свойства гелей поликремневой кислоты

Согласно рассмотренным выше механизмам полимеризации кремневой кислоты, в каждом акте взаимодействия мономерных ортокремневых кислот как между собой, так и с поликремневыми кислотами происходит образование силоксановой связи  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ . Однако известно [56—58], что в гидрогелях поликремневой кислоты, являющихся конечным продуктом полимеризации, остается еще значительное число силанольных групп типа  $\text{Si}(\text{OH})_n$  (где  $n = 1-3$ ), а доля связей силоксанового типа невелика. Исходя из этого, можно предположить, что в процессе полимеризации мономерной ортокремневой кислоты образуются небольшие силоксановые цепочки поликремневой кислоты (первичные частицы). Последние соединяются с другими цепочками с помощью водородных связей между силанольными группами и адсорбированными молекулами воды, образующими гидратный слой. Происходит формирование частичек гидрозоля. Затем по мере их роста гидрозоль постепенно превращается в гидрогель, в котором частицы также соединены между собой в основном за счет водородных связей.

Наличие гидратного слоя и небольшая степень конденсации силанольных групп обуславливают неплотную (рыхлую) упаковку первичных частичек в структуре гидрогелей поликремневой кислоты. Однако по мере синерезиса (старения) гидрогелей происходит их некоторое уплотнение, связанное с образованием межчастичных силоксановых связей. Наиболее существенная конденсация внутриструктурных силанольных групп наблюдается при высушивании гидрогелей и превращении их в ксерогели [58].

Это подтверждается результатами рентгенографического исследования гелей поликремневой кислоты [20—22], согласно которым свежеполученные гидрогели характеризуются повышенным средним координационным числом атома кремния по кислороду, равным 5,7—5,8 (вследствие образования комплексов между сильно гидроксильрованными атомами кремния и молекулами воды), в то время как в гидрогеле, состаренном при промывке слабощелочным раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$ , оно понижается до 4,7 (вследствие увеличения доли связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  в более щелочной среде, что следует из § 3). Для высушенных дегидратированных гелей (ксерогелей) координационное число приближается к четырем. Оно остается таким же и при повторной пропитке ксерогелей водой, что свидетельствует о необратимости процесса конденсации внутриструктурных силанольных групп в силоксановые связи. Атом кремния в последних, как указывалось, обладает малой электрооакцепторной способностью и

пониженной вследствие этого склонностью к комплексообразованию с молекулами воды.

Результаты электронномикроскопического исследования золь и гидрогелей поликремневой кислоты [59—61] показывают, что последние построены из частиц приблизительно шаровидной формы с молекулярным весом от  $2 \cdot 10^3$  до  $3 \cdot 10^6$  [51, 58]. Размеры их зависят от условий образования и изменяются от 20 до 150 Å. Установлено также, что на всех стадиях перехода золь — гидрогель эти частички не теряют своей индивидуальности, причем шаровидная форма их сохраняется при всех последующих изменениях золь — гидрогель — ксерогель. В соответствии с этим Киселев [48] рассматривает ксерогели как ансамбли шаровидных частиц с различной координацией и плотностью упаковки.

Силы связи между частицами в гидрогеле сильно влияют на его поведение при высушивании, при котором происходит сжатие скелета геля, сопровождающееся многократным уменьшением первоначального объема. Поэтому, влияя, с одной стороны, на процесс созревания геля [62, 63] и изменяя, с другой стороны, путем физико-химических воздействий [64, 65] интенсивность капиллярных сил, развивающихся при сушке, можно регулировать структуру ксерогелей в желаемом направлении. Нами показано, что окончательная структура ксерогелей определяется интенсивностью взаимодействия интермицеллярной (межчастичной) жидкости с поверхностью частиц геля в процессе ее удаления при высушивании [66, 67].

Таким образом, степень уплотнения структуры гелей поликремневой кислоты определяется соотношением двух противоположных эффектов: интенсивности капиллярных сил сжатия и деформируемости скелета гидрогеля.

Ксерогели, полученные при высушивании гидрогелей, имеют прочный скелет и обратно не диспергируются в воде даже при обработке ультразвуком. Такая жесткость структуры обусловлена образованием прочных и инертных силоксановых связей между частицами, из которых состоят ксерогели. Но сами частицы некомпактны и могут дополнительно уплотняться в процессе адсорбции и десорбции паров воды или метилового спирта [68, 69].

Однако свойства ксерогелей поликремневой кислоты определяются не только геометрическим строением их скелета, но во многом зависят и от химического состояния его поверхности.

А. В. Киселев, определяя потерю веса при прокаливании, обнаружил [48], что образцы силикагелей, высушенные в вакууме при температуре  $180^\circ \text{C}$ , содержат обычно до 6% так называемой структурной воды. На основании химического анализа, адсорбционных и ИК-спектроскопических исследований [70, 71], а также с помощью метода ЯМР [72] было показано, что эта вода находится в виде ОН-групп, связанных со скелетом.

Следует отличать структурную гидроксильную воду от физически адсорбированной молекулярной воды. Адсорбированная вода обычно удаляется уже при небольшом нагреве, но четкой границы

между удалением адсорбированной и структурной воды нет. Так, Нолль, Дамм и Фаус [73] показали, что конденсация поверхностных гидроксильных групп в силикагелях начинается уже при температуре  $80^{\circ}\text{C}$  и протекает одновременно с удалением физически адсорбированной воды вплоть до  $200^{\circ}$ . При дальнейшем повышении температуры до  $500^{\circ}$  содержание структурной воды изменяется незначительно, а основное ее количество удаляется при нагревании силикагеля до  $500\text{--}700^{\circ}\text{C}$  [74]. Однако полная конденсация силанольных групп происходит только при прокаливании его в течение 20 ч при температуре  $1100^{\circ}\text{C}$ .

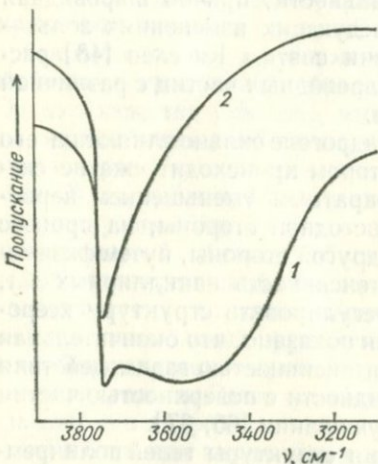


Рис. 5. Инфракрасные спектры валентных колебаний гидроксильных групп силикагеля, обработанного в вакууме при температурах  $200$  (1) и  $400^{\circ}\text{C}$  (2).

Относительно геометрии расположения гидроксильных групп на поверхности силикагеля предполагается, что площадь, занимаемая одной ОН-группой, равняется около  $20 \text{ \AA}^2$  [75, 76]. Кроме того, установлено, что гидроксильные группы могут находиться не только на поверхности, но и внутри частиц силикагеля [77, 78].

Наиболее полная информация о топографии ОН-групп на поверхности получена Квливидзе [79] при радиоспектроскопических исследованиях силикагелей, предварительно вакуумированных при температуре  $200^{\circ}\text{C}$ . Анализируя сигналы ЯМР для протонов гидроксильных групп, она пришла к выводу о существовании на по-

верхности ксерогелей трех типов силанольных участков: 1) около 25% гидроксильной поверхности занимают изолированные ОН-группы, отстоящие друг от друга на  $5,2\text{--}5,4 \text{ \AA}$ ; 2) около 30% — изолированные парные группы ОН, принадлежащие одному тому же или соседним атомам кремния, с расстоянием между протонами  $2,52\text{--}2,60 \text{ \AA}$ ; 3) около 45% протонов принадлежат группам ОН, имеющим два, три и четыре соседа на расстоянии  $2,52\text{--}2,60 \text{ \AA}$ .

На неоднородность поверхности указывают также данные инфракрасной спектроскопии, полученные для пористых стекол, силикагелей и других типов аморфного кремнезема [80—85]. Как видно из рис. 5, поверхность гидратированного кремнезема, с которой предварительно удалена физически адсорбированная вода, содержит изолированные гидроксильные группы с узкой полосой поглощения в спектре при  $3749 \text{ см}^{-1}$  и возмущенные взаимной водородной связью гидроксильные группы. Возмущенным ОН-группам соответствует широкая неразрешенная и асимметричная полоса поглощения, перекрывающаяся с полосой свободных ОН-групп

со стороны низких частот от 3000 до 3600  $\text{см}^{-1}$ . Такое увеличение ширины полосы свидетельствует о большом наборе взаимодействий между ОН-группами за счет водородной связи.

В подтверждение этих данных недавно [86] химическим путем было показано, что на полностью гидроксильированной поверхности силикагеля имеется два типа гидроксильных групп: одиночные в количестве  $1,4 \pm 0,1$  на  $100 \text{ \AA}^2$  и спаренные с концентрацией  $3,2 \pm 0,1$ . При нагревании в вакууме гидроксильные группы второго типа постепенно удаляются, полностью исчезая при температуре  $500 \pm 50^\circ \text{C}$ . Содержание одиночных гидроксильных групп сохраняется постоянным вплоть до  $600 \pm 50^\circ \text{C}$ . Исходя из этих данных, авторы предполагают, что поверхность силикагеля состоит из участков с различными кристаллографическими индексами. Поэтому расстояния между ОН-группами могут быть различными, и при достаточной близости между ними возникают водородные связи.

### § 5. Природа адсорбции воды на поверхности кремнезема

Состояние поверхности определяет природу взаимодействия кремнезема с водой как при адсорбции из паровой фазы, так и в растворах. Наиболее полные и четкие данные о механизме адсорбции молекул воды можно получить при исследовании силикагелей, аэросила, пористого стекла и других разновидностей аморфного кремнезема, а также диспергированного порошка кварца, обладающих большой удельной поверхностью, а следовательно, большими возможностями для изучения их адсорбционных свойств различными физическими методами.

Как показывают многие методы исследования, предельно гидроксильированную поверхность аморфного кремнезема можно получить после вакуумирования при температуре около  $200^\circ \text{C}$ . Это подтверждается адсорбционными данными [87, 88], измерениями теплот смачивания [89], а также данными инфракрасной спектроскопии [85, 90] и ЯМР [91]. С дальнейшим повышением температуры прокаливания в вакууме уменьшается плотность гидроксильного покрова и увеличивается степень дегидроксилирования поверхности кремнезема вследствие конденсации силанольных групп.

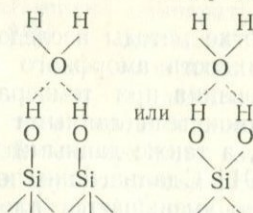
Адсорбционное взаимодействие на дегидроксилированной поверхности происходит в основном за счет дисперсионных сил. Поэтому, как показывают экспериментальные данные, степень дегидратации поверхности мало влияет на адсорбционные свойства насыщенных углеводородов, но зато сильно сказывается на адсорбции полярных молекул воды [85, 87]. На основании этих результатов сделан вывод о том, что центрами адсорбции полярных электронодонорных молекул на гидроксильированной поверхности кремнезема являются силанольные группы.

Наиболее полные сведения о механизме адсорбции на гидроксильированной поверхности кремнезема были получены с помощью

инфракрасной спектроскопии. Этот метод позволяет использовать высокую чувствительность поверхностных ОН-групп к адсорбционному взаимодействию и является одним из прямых методов исследования структуры адсорбционных комплексов.

Первые исследования адсорбции различных молекул с помощью ИК-спектроскопии провели Теренин и Ярославский [71] на поверхности пористого стекла. Они установили, что адсорбция вызывает смещение полосы поглощения гидроксильных групп в область более низких частот. Величина смещения, характеризующая интенсивность взаимодействия, была наибольшей для молекул, обладающих протонаакцепторными свойствами, т. е. для молекул, образующих с поверхностными ОН-группами водородную связь. Наименьшее смещение наблюдалось для неполярных молекул, взаимодействие которых с поверхностными ОН-группами обусловлено в основном дисперсионными силами. Киселев и Лыгин [80] установили прямую зависимость между величиной смещения полосы гидроксильных групп в результате адсорбции молекул на гидратированных образцах кремнезема и теплотами адсорбции, измеренными для этих систем.

Некоторые авторы [92] предполагают, что в адсорбции молекул воды на гидроксильрованной поверхности кремнезема участвуют свободные ОН-группы поверхности. Однако большинство исследователей [80, 85, 93] считает, что центрами адсорбции молекул воды являются сдвоенные гидроксильные группы. При образовании такой адсорбционной связи свободные электронные пары атомов кислорода молекул воды взаимодействуют с атомами водорода в поверхностных ОН-группах, образуя с ними водородные связи по схемам



К аналогичным выводам пришел также Сидоров [84, 94] при исследовании взаимодействия паров воды с поверхностью пористого стекла. Однако он обнаружил, что в ИК-спектрах пористого стекла в процессе адсорбции воды, метилового спирта и аммиака появляется несколько полос поглощения, одни из которых легко удаляются вакуумированием при температуре 20° С, а другие исчезают только при значительно более высоких температурах. Такое различие в прочности связи адсорбированных молекул Сидоров объясняет неоднородностью поверхности и приписывает его существованию на поверхности пористого стекла двух типов центров адсорбции. Он допустил, что в адсорбции молекул H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH и NH<sub>3</sub> принимают участие как гидроксильные группы, так и «центры второго рода» (валентно ненасыщенные атомы кремния). В первом случае образу-

ется более слабая водородная связь, во втором — более прочная координационная. При этом доля центров второго рода невелика.

Такое предположение вполне правдоподобно, учитывая наличие вакантных  $3d$ -орбиталей у атома кремния и его способность образовывать в некоторых случаях комплексные соединения с электронодонорными молекулами. Как было показано в предыдущем разделе, последняя особенно характерна для сильно гидроксिलированных атомов кремния.

Основанием для выводов о двух типах центров адсорбции молекул воды на кремнеземной поверхности послужило наблюдение за характером изменения полосы поглощения  $3665 \text{ см}^{-1}$ , относящейся к молекулам воды, адсорбированным на атомах кремния (рис. 6).

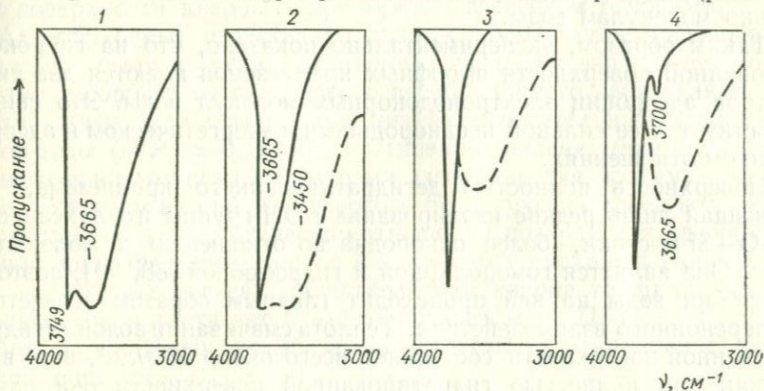


Рис. 6. Инфракрасные спектры пористого стекла после вакуумирования при температурах 100 (1), 300 (2), 540 (3) и 650° С (4). Сплошные кривые — спектры после вакуумирования, пунктирные — после выдерживания в парах воды.

Она возникает в спектре пористого стекла, прокаленного при температуре 430—470° С, в процессе адсорбции паров воды при малых относительных давлениях и исчезает только после вакуумирования при температуре 300°. Повышение относительного давления паров воды приводит к появлению в спектре широкой полосы с максимумом при  $3450 \text{ см}^{-1}$ , которая отвечает физически адсорбированным молекулам воды на ОН-группах.

Полоса, близкая к  $3665 \text{ см}^{-1}$ , наблюдалась также в гидротермально обработанных образцах аэросила и ксерогеля, однако авторы [95, 96] относят ее к внутриглобульным ОН-группам.

Данные, полученные с помощью ИК-спектроскопии, хорошо согласуются с высокими значениями дифференциальных теплот адсорбции воды в начальных стадиях заполнения поверхности кремнезема, достигающими для силикагеля 17—22 ккал/моль, в то время как теплота физической адсорбции воды на ОН-группах составляет обычно около 11—12 ккал/моль [57, 91, 97]. Некоторые авторы [98, 99] объясняют появление полосы в области  $3500\text{—}3600 \text{ см}^{-1}$  адсорбцией воды по механизму водородных связей. Однако сдвиг

частот всего на  $100\text{--}200\text{ см}^{-1}$  соответствует весьма малой энергии водородных связей, что противоречит высоким значениям теплот адсорбции и малой подвижности молекул воды в этой области заполнения поверхности.

Существование на поверхности аморфных кремнезёмов двух типов центров адсорбции подтверждается также ИК- и радиоспектроскопическими данными других исследователей [82, 91, 97, 100] и данными по изучению диэлектрических свойств адсорбата при низких покрытиях [101]. Как следует из указанных работ, температурная граница удаления координационно связанной воды лежит в интервале  $300\text{--}400^\circ\text{С}$ , в котором наблюдается исчезновение в ИК-спектре полосы деформационных колебаний, свойственных только молекулам воды.

Таким образом, экспериментально показано, что на гидроксильной поверхности аморфных кремнезёмов имеются два типа центров адсорбции электронодонорных молекул воды. Это свидетельствует о ее сильной неоднородности в энергетическом и адсорбционном отношениях.

Поверхность полностью дегидратированного кремнезёма, содержащая лишь редкие изолированные ОН-группы и силосановые Si—O—Si-мостики, более однородна по отношению к молекулам воды. Она является гомополярной и гидрофобной [88, 90], поэтому адсорбция воды на ней происходит главным образом вследствие дисперсионного взаимодействия. Теплота смачивания водой дегидратированной поверхности составляет всего около  $50\text{ э/см}^2$ , в то время как для полностью гидратированной поверхности она равна  $240\text{ э/см}^2$  [97].

Исследование адсорбции воды на кварце (и других кристаллических разновидностях кремнезёма) связано с трудностями, возникающими вследствие ничтожной удельной поверхности кристаллов. Однако дробление кристаллов с целью повышения их поверхности приводит к перестройке кремнекислородных тетраэдров и к аморфизации поверхностного слоя, что сильно изменяет их природу и адсорбционные свойства. Оказалось также, что адсорбция воды порошками кварца, подвергавшимися предварительному термическому вакуумированию, достигает гораздо больших величин, чем для более высокодисперсных силикагелей. В связи с этим В. Ф. Киселев [97] предполагает, что на поверхности диспергированного кварца наряду с ОН-группами присутствует значительное количество координационно связанной воды, которая существенно удаляется только в процессе откачивания при температуре  $220^\circ\text{С}$ . При вакуумировании при  $20^\circ$  подавляющее большинство координационно ненасыщенных центров заблокировано водой и адсорбционная способность такой поверхности приближается к силикагелю, у которого концентрация этих центров мала. Из приведенных данных вытекает, что адсорбционная активность единицы поверхности кремнезёма возрастает с уменьшением дисперсности образцов.

Эти выводы были подтверждены при снятии изотерм адсорбции

паров воды для двух монокристаллов кварца [102]. Опыты проводились с помощью ультразвуковых весов чувствительностью  $10^{-10}$  г. Оказалось, что величина удельной адсорбции воды и количество необратимо адсорбированной воды на кристаллах кварца выше, чем на диспергированном кварце и силикагеле. Однако в отличие от адсорбции воды, удельные изотермы низкотемпературной адсорбции аргона на монокристалле и силикагеле совпадают.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что реальная поверхность монокристаллов кварца близка по адсорбционным свойствам к поверхности аморфных кремнеземов и обладает по сравнению с ними даже большей адсорбционной активностью по отношению к воде. По-видимому, это связано с более высокой степенью организации поверхности кварца в кристаллографическом отношении.

Адсорбционные свойства различных кремнеземов, рассмотренные выше, были изучены в основном в условиях заполнения молекулами адсорбата только первого адсорбционного слоя. Такой монослой образуется обычно при низких относительных давлениях паров воды ( $P/P_s \approx 0,1$ ). При повышении давления молекулы воды первого монослоя служат центрами адсорбции для молекул второго слоя. При этом адсорбция второго и последующих слоев воды идет на однородной в энергетическом отношении поверхности адсорбированной воды предыдущего слоя и протекает по механизму образования водородных связей. На поверхности кварца толщина адсорбционного слоя достигает 6—12 монослоев воды [103], а в случае пористых аморфных кремнеземов происходит заполнение всего объема пор.

Таким образом реализуются условия для формирования поверхности раздела кремнезем — вода. Взаимодействие на этой границе раздела приводит к изменению термодинамических свойств поверхности кремнезема и определяет величину сил сжатия и расклинивания в капиллярно-пористых телах [97, 104—106]. Действительно, расчет межфазной энергии на границе раздела кремнезем — вода показывает, что она изменяется в зависимости от степени гидратации кремнезема. Для силоксановой поверхности величина межфазной энергии составляет  $209 \text{ э/см}^2$ , но для гидратированной поверхности кварца и аморфных разновидностей кремнезема она становится отрицательной [97], что объясняется сильным адсорбционным взаимодействием воды с гидроксильными группами.

Для дисперсных кремнеземов, состоящих, например, из частиц размером около  $150 \text{ \AA}$ , расчет показывает то, что в вакууме они находятся под давлением порядка  $2000 \text{ атм}$ , развиваемым их собственным поверхностным натяжением [104]. Однако уже при адсорбции газов и паров происходит уменьшение поверхностной энергии, и твердое тело расширяется. Убедительным доказательством этого является изменение размеров пористого стекла, происходящее при адсорбции как инертных газов, так и полярных веществ (в том числе воды) [82, 104, 107]. Сам факт появления тепловых эффектов при физической адсорбции различных веществ на поверхности

кремнезема может быть объяснен энтропийными изменениями, происходящими как в твердой поверхности, так и в адсорбированном веществе.

Таким образом, уменьшение свободной поверхностной энергии кремнезема при адсорбции паров воды вызывает изменение его термодинамических свойств и, прежде всего, понижение прочности, приводящее иногда в случае образования полислоев воды к разрушению капиллярно-пористых тел вследствие расклинивающего действия этих слоев [105, 106].

Однако взаимодействие на границе раздела кремнезем — вода не только изменяет термодинамические свойства поверхности кремнезема, но в значительной степени влияет на молекулярную структуру и свойства воды, граничащей с твердой поверхностью. Несмотря на то что теплота адсорбции воды в полислоях близка к теплоте конденсации, свойства ее в адсорбционных пленках сильно отличаются от свойств обычной жидкой воды. Они определяются прежде всего природой твердой поверхности кремнезема и ее адсорбционными возможностями.

### § 6. Структура и свойства воды вблизи кремнеземной поверхности

Для понимания ряда вопросов, связанных со свойствами кремнезема в контакте с водой, необходимо рассмотреть особенности строения и свойства пограничных слоев воды и прежде всего некоторые структурные модели жидкой воды, обсуждающиеся в настоящее время в литературе.

Первые представления о структуре воды, основанные на рентгенографических данных, сформулировали Бернал и Фаулер [108]. Они допустили существование в воде ажурных, с большим числом пустот, структур, в которых молекулы воды взаимодействуют между собой за счет направленных водородных связей. Наличие водородных связей между молекулами приводит к сохранению в воде аномально высокого, по сравнению с другими жидкостями, ближнего порядка.

Позже Самойлов [109] разработал льдоподобную модель жидкой воды, объясняющую аномалии свойств воды прогрессирующим при росте температуры заполнением пустот тетраэдрической структуры льда молекулами разрушающегося каркаса. Согласно другой модели, предложенной Полингом [110], вода имеет клатратную структуру, в которой центральная молекула окружена каркасом из молекул воды, образующих пятиугольные додекаэдры. Такая система имеет наибольшее количество неразорванных водородных связей.

Наряду с однородными моделями Самойлова и Полинга, согласно которым молекулы воды укладываются в единый каркас с частично заполненными пустотами, разрабатываются также двухструктурные модели воды. Этот класс моделей основан на гипотезе

о существовании в жидкой воде по крайней мере двух различающихся структур ближайшего окружения. Эти сосуществующие структуры отличаются типами упаковок, природой теплового движения и взаимодействием молекул в них. Например, Девис и Литовиц [111] считают, что вода является смесью двух находящихся в равновесии структур: рыхлой структуры типа льда с плотностью  $0,87 \text{ г/см}^3$  и более плотно упакованной структуры с плотностью  $1,32 \text{ г/см}^3$ .

В настоящее время общепринятой считается микрогетерогенность жидкой воды, обусловленная наличием в ней флуктуаций плотности. Это могут быть либо островки льдоподобных структур («айсберги»), либо участки оплавленного каркаса с внедренными в его пустоты молекулами.

Существование структурных флуктуаций подтверждено рентгенографически. Средние размеры этих областей составляют около  $30 \text{ \AA}$  [112]. На основе двухструктурной модели удалось объяснить аномалии вязкости, температурные зависимости теплопроводности, теплоемкости и поверхностного натяжения воды, была оценена энергия активации самодиффузии.

Развивая теорию так называемых коллективных водородных связей, Аджено [113, 114] пришел к выводу, что жидкая вода представляет собой смесь различных типов кольцевых и цепочечных агрегатов, находящихся в статистическом равновесии. Внутри таких агрегатов реализуются все возможные типы водородных связей.

Наличие в воде агрегатов молекул, связанных между собой за счет водородных связей, должно неизбежно сказываться вблизи твердых поверхностей, обладающих способностью образовывать водородные связи с молекулами воды (например, в контакте с кремнеземной поверхностью). По мнению Бернала [115], даже простые жидкости вблизи поверхностей раздела имеют более упорядоченную структуру.

Способность твердых тел изменять молекулярное строение прилегающих слоев жидкой фазы обнаружена и детально изучена Дерягиным с сотрудниками [116, 117]. Уже в первых работах было показано, что граничные слои жидкости, взаимодействующие с твердой поверхностью, изменяют свою обычную молекулярную структуру и приобретают вязкость, отличную от объемной. Образование структурно-упорядоченных слоев жидкости значительной толщины обнаружено также при изучении диэлектрических свойств тонких слоев воды между слюдяными пластинками [118].

Изменение структуры воды на больших расстояниях от поверхности прямо подтверждается исследованиями, выполненными методами ЯМР [119—122]. Мы установили [121, 122], что времена релаксации  $T_1$  и  $T_2$  воды в гидрогелях поликремневой кислоты на два-три порядка ниже, чем для обычной воды. Это свидетельствует об уменьшении подвижности молекул воды вблизи поверхности гидрогеля. Однако по мере удаления от поверхности, т. е. с увеличением толщины пристеночных слоев, значения  $T_1$  и  $T_2$  возрастают, что

указывает на ослабление структурирующего воздействия кремнеземной поверхности на воду в толстых слоях. Так как при замене атомов водорода в гидроксильных группах поверхности гидрогелей на ионы металлов ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и др.) наблюдаемые эффекты сильно уменьшаются (рис. 7), то следует предположить, что природа твердой поверхности оказывает решающее влияние на свойства пограничных слоев воды.

Действительно, при обработке ионами поверхность гидрогелей становится неоднородной как в химическом, так и в геометрическом

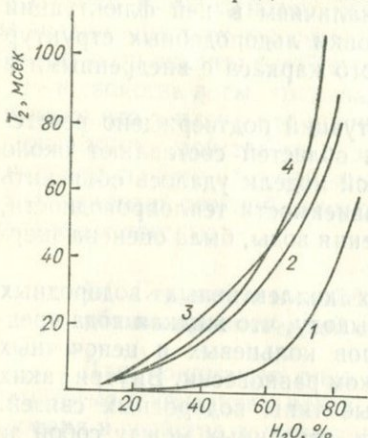


Рис. 7. Зависимость времени спин-спиновой релаксации  $T_2$  от содержания воды в ионзамещенных гидрогелях поликремневой кислоты: 1 — ион  $\text{H}^+$ ; 2 —  $\text{Li}^+$ ; 3 —  $\text{Na}^+$ ; 4 —  $\text{K}^+$ .

отношениях. В таких образцах молекулы воды, контактирующие непосредственно с поверхностью, частично вступают с ней в ион-дипольное взаимодействие, а частично образуют водородные связи. Это приводит к тому, что первичный слой воды в ионзамещенных образцах не является плотным и однородным, нарушается подобие молекулярных структур, характерное для некоторых разновидностей кремнезема и воды [123, 124]. Поэтому следующие слои воды в какой-то мере «эпитаксиально» копирующие структуру подложки [116] в случае обычных гидрогелей для ионзамещенных образцов также будут «рыхлыми», и структурирование воды в них под влиянием твердой поверхности будет менее выражено. Эти данные свидетельствуют о важной роли образования определенной системы водородных связей на границе раздела кремнезем — вода для формирования особой «квазикристаллической» структуры воды в порах гидрогеля.

В работе Эйгелеса и др. [125] приведены результаты исследования радиоспектроскопическим методом состояния воды вблизи твердой поверхности ряда минералов. Оказалось, что подвижность молекул воды в измененных слоях, составляющих в случае кварца  $10^3$ — $10^4$  монослоев воды, сильно зависит от природы минерала. Она минимальна для кварца и увеличивается в ряду берилл — кальцит — флюорит (рис. 8). Эти авторы считают, что водная среда в таких слоях ведет себя как однофазная система, не разделяющаяся на сорбционные слои и свободную воду.

Непосредственное измерение вязкости воды в тонких слоях, прилегающих к гидроксильной поверхности плавленого кварца [126], показывает, что она гораздо больше объемной вплоть до толщины зазора между твердыми поверхностями, равного  $1,6 \times 10^{-5}$  см.

Аномальные свойства жидкостей в слоях, пограничных с поверхностью твердых тел, приобретают особое значение в капиллярно-пористых системах. Это подтверждается многими исследованиями, выполненными различными методами на реальных пористых телах и их капиллярных моделях. Например, рентгенографические и калориметрические исследования свидетельствуют о постепенном понижении температуры замерзания капиллярной воды в силикагелях, стеклах и других пористых телах в зависимости от размеров капилляров и толщины слоев воды, адсорбированных на их стенках [127, 128].

Федякин [116] обнаружил, что при конденсации паров воды и других полярных жидкостей в стеклянных капиллярах с диаметром несколько микрон в последнем образуются столбики так называемой модифицированной жидкости, характеризующейся повышенной вязкостью и другими свойствами. То же наблюдалось и при конденсации воды в кварцевых капиллярах в условиях пониженных относительных давлений паров (при  $P/P_s = 0,95 - 0,97$ ). В контрольных опытах, проведенных при  $P/P_s \sim 1$ , в тех же капиллярах возникали только столбики конденсата с обычными свойствами.

Вода в модифицированном состоянии, возникающем в капиллярах, приобретает ряд особых свойств [116]. Она термически устойчива до температур порядка  $700^\circ\text{C}$ , характеризуется плотностью около  $1,35 - 1,40 \text{ г/см}^3$ , вязкостью, на порядок более высокой, чем обычная вода. Показатель преломления ее составляет  $1,48$ , а температура замерзания — около  $-40^\circ\text{C}$ . При замерзании она переходит в стеклообразное состояние, которое превращается в обычный лед при нагревании.

Механизм модифицирования воды в кварцевых капиллярах связывают обычно с особенностями структуры подложки (кварца), на которой происходят адсорбция молекул воды и эпитаксиальное наращивание полимолекулярных слоев. При этом сказывается, по-видимому, некоторое подобие молекулярных структур кварца и воды, отмеченное в [123, 124]. Аджено [114] предполагает, что при конденсации воды на поверхности капилляров происходит стабилизация полимерных цепочек типа

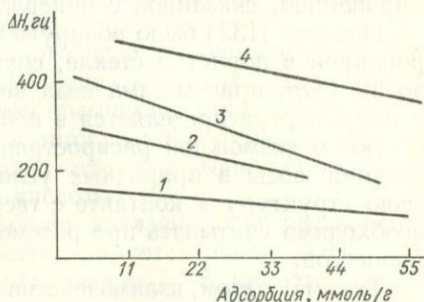
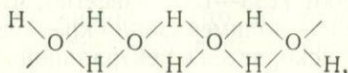


Рис. 8. Зависимость ширины линии поглощения от количества воды, смачивающей минерал:

1 — флюорит; 2 — кальцит; 3 — берилл; 4 — кварц.



включающих 16—20 мономерных молекул. Поверхность кварца катализирует замыкание этих цепочек, существующих и в обычной жидкой воде, приводя к модифицированию ее в полислоях.

Следует отметить, однако, что в последнее время в печати появились работы (например, [129]), в которых особые свойства модифицированной воды связывают с присутствием в ней примесей коллоидного кремнезема.

Явление временного модифицирования (структурирования) воды в поле поверхностных сил влияет на характер и кинетику процессов растворения и диффузии растворенных ионов и молекул в капиллярной жидкости и в поверхностных пленках. Так, в ряде работ [130, 131] отмечается малая растворяющая способность структурированной, связанной с минералами и породами, воды.

Недавно [132] было обнаружено, что свойства воды, структурированной в пористом стекле, сохраняются и в условиях давлений до 30 *кбар*, причем сама вода не удаляется из пористой системы, а лишь перераспределяется в ней. Приведенные данные свидетельствуют о возможной распространенности структурированного состояния воды в природных условиях. Способность воды изменять свою структуру в контакте с твердой поверхностью, по-видимому, необходимо учитывать при рассмотрении различных геохимических процессов.

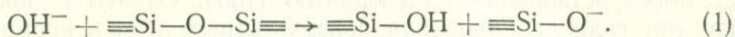
Таким образом, взаимодействие на границе раздела кремнезем — вода, интенсивность которого определяется специфическими свойствами обеих фаз, изменяет термодинамические свойства твердой поверхности и структуру жидкости, влияя на макросвойства этой системы. Кроме того, взаимодействие на молекулярном уровне приводит к растворению кремнезема в воде и, следовательно, к непрерывному обновлению поверхности и выносу кремнезема в раствор.

### § 7. Механизм растворения кремнезема в воде и водных растворах

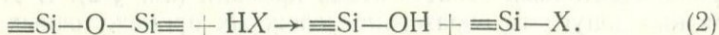
Химическое взаимодействие на границе раздела кремнезем — вода приводит к тому, что вначале происходит гидратация поверхности кремнезема, а затем медленное ее растворение. Механизмы, которые управляют этими процессами, приводящими к деполимеризации кремнезема, в конечном счете определяются свойствами кремнекислородных связей в контакте с водой. В §2 отмечена особая инертность связей типа  $\text{Si—O—Si}$ , являющихся основным структурным элементом всех кремнезёмов и многих силикатов. Исходя из этого, следует предположить, что лимитирующей стадией растворения кремнезема является скорость расщепления  $\text{Si—O—Si}$  связи. Ниже мы рассмотрим механизм гидролиза ее в воде в зависимости от наличия в ней различных активных агентов.

Из некоторых работ [133—135] известно, что процесс растворения кремнезема, как и полимеризация кремневой кислоты, является каталитическим и ускоряется в нейтральной и щелочной областях

ионами  $\text{OH}^-$ , а в кислой — ионами  $\text{F}^-$ . Склонность силоксановой связи  $\text{Si—O—Si}$  к гетеролитическому расщеплению в присутствии этих агентов неоднократно рассматривали при изучении гидролиза кремнийорганических соединений многие авторы [3, 136, 137]. Они предполагают, что гидролиз силоксановой связи в щелочной среде идет по схеме



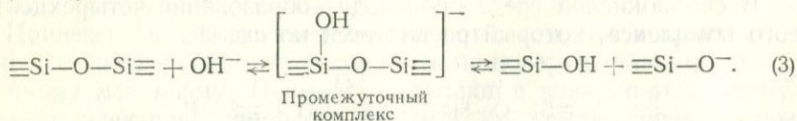
Для реакций кислотного катализа принимается такая схема расщепления силоксановой связи:



Во всех этих случаях предполагается образование промежуточных соединений пятикоординационного кремния.

Изучая скорость гидротермального переноса кремнезема в щелочной среде, В. М. Чертов [135] пришел к выводу, что механизм расщепления силоксановых связей кремнезема также протекает по схеме (1). Он относит эту реакцию к типу реакций бимолекулярного нуклеофильного замещения  $\text{S}_{\text{N}}2$ , рассмотренных выше детально для случая полимеризации кремневой кислоты.

Таким образом, экспериментально доказано, что растворение кремнезема в щелочной области катализируется ионами  $\text{OH}^-$ . Однако в области средних значений pH, равных 5—8, наиболее характерных для природных вод, концентрация гидроксильных ионов небольшая. Тем не менее она достаточна для катализования полимеризации кремневой кислоты [44, 53] и растворения кремнезема [133]. Поэтому можно допустить, что в первичных актах растворения кремнезема в воде принимают участие имеющиеся в ней ионы  $\text{OH}^-$ . В этом случае реакция расщепления силоксановых связей будет протекать по механизму нуклеофильного замещения  $\text{S}_{\text{N}}2$  с образованием промежуточного активного комплекса и может быть представлена следующим образом [138]:

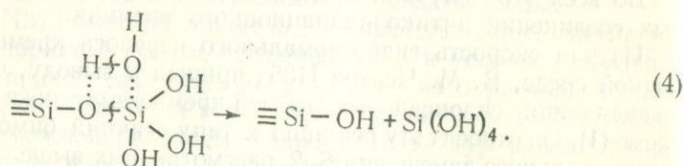


Образующиеся при реакции комплексы являются непрочными и быстро распадаются с образованием конечных продуктов. Возникающие при этом анионы  $\equiv\text{Si—O}^-$  могут участвовать в обратной реакции. Но в зависимости от pH, природы и состояния среды они будут в различной степени выводиться из реакции, и тем самым будет регулироваться скорость процесса растворения.

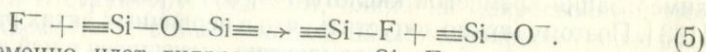
Итак, растворение кремнезема в воде при обычных условиях, близких к условиям природных вод, сопровождается образованием нестойких промежуточных комплексов, в которых атом кремния является пятикоординационным. Это облегчает расщепление связей  $\text{Si—O—Si}$  (вследствие перераспределения электронной плот-

ности на них), которое в свою очередь приводит к гидратации атомов кремния и высвобождению их в раствор в виде мономерной ортокремневой кислоты.

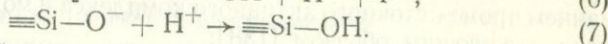
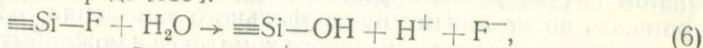
Поскольку процесс растворения кремнезема в воде в средней области pH катализируется ионами  $\text{OH}^-$  [133], допущение о непосредственном участии молекул воды в расщеплении связей на первых стадиях растворения маловероятно [135]. Однако с повышением степени гидроксирования поверхностных атомов кремния, т. е. при появлении у них двух-трех гидроксильных групп, участие воды становится более вероятным вследствие увеличения при этом электроакцепторных свойств атома кремния (см. § 2). В этом случае можно допустить образование сложных промежуточных активных комплексов, распадающихся по схеме



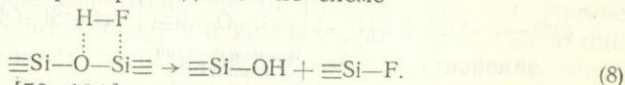
Исследование процессов гидротермального старения гидрогелей поликремневой кислоты в растворах  $\text{NH}_4\text{F}$  и  $\text{HF}$ , проведенное Чертовым [135], показывает, что ионы  $\text{F}^-$  в нейтральной и особенно в кислой среде сильно увеличивают скорость и, следовательно, являются катализаторами расщепления связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ . Поэтому он предположил, что участие иона  $\text{F}^-$  можно представить следующим образом:



Одновременно идет гидролиз связи  $\text{Si}-\text{F}$ , которая устойчива только в кислой среде [139]:



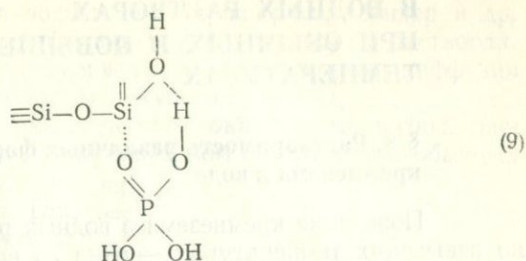
В сильноокислой среде происходит образование четырехцентрового комплекса, который распадается по схеме



В ряде работ [53, 134] отмечалось некоторое каталитическое влияние ионов  $\text{H}^+$  в сильноокислых средах ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) на скорость растворения кремнезема. Механизм такого воздействия аналогичен, вероятно, схемам (2) и (8).

Следует отметить, что некоторые кислоты не только не ускоряют, а наоборот, тормозят растворение кремнезема (например, ортофосфорная кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Мы показали [140], что достаточно пропитать гидрогель поликремневой кислоты разбавленным раствором  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , чтобы растворимость его в воде резко уменьшилась. Это явление объясняется образованием донорно-акцепторных комплексов между поверхностными атомами кремния и фосфорильным кис-

лородом P=O фосфорной кислоты, который обладает электронодонорными свойствами [141, 142]. Возникновение таких комплексов происходит по схеме



Согласно схеме (9), атом кислорода группы P=O атакует гидратированный атом кремния поверхности кремнезема, а протонированный водород фосфорной кислоты взаимодействует с атомом кислорода силанольной группы Si—OH. Последний имеет свободную электронную пару и является более электронодонорным по сравнению с силоксановым кислородом группы Si—O—Si. Возникающие комплексы насыщают таким образом электронную плотность поверхностных атомов кремния и уменьшают их электроноакцепторные возможности.

Это должно затруднять нуклеофильную атаку ионов OH<sup>-</sup> или других электронодонорных агентов на атомы кремния и препятствовать разрыву силоксановых связей, а следовательно, растворению кремнезема. Сами же комплексы с фосфорной кислотой, вероятно, не способствуют перераспределению электронной плотности в силоксановых связях, достаточному для их расщепления. Однако добавление в раствор серной кислоты (ионов H<sup>+</sup>), характеризующейся большой степенью диссоциации, приводит к резкому увеличению скорости растворения гидрогеля, причем она гораздо выше, чем для образца, пропитанного только 0,1-н. раствором серной кислоты.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что в присутствии ионов H<sup>+</sup> фосфорная кислота сорбируется поверхностью по несколько иному механизму. Ионы H<sup>+</sup> вступают в донорно-акцепторную связь с электронодонорными атомами кислорода поверхностных OH-групп гидрогеля. Это сдвигает электронную плотность с соседнего атома кремния и облегчает атаку на него фосфорильного кислорода молекул фосфорной кислоты, причем протонированный водород последних взаимодействует с силоксановым кислородом, что способствует расщеплению связей Si—O—Si с образованием силанольных групп и связей типа Si—O—P, которые легко гидролизуют в воде [142].

Таким образом, механизм растворения кремнезема в воде и водных растворах обусловлен в каждом частном случае природой активных добавок в водной среде и состоянием самой воды. Особое значение это имеет при повышенных температурах и давлениях.

## ПЕРЕНОС КРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ОБЫЧНЫХ И ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

### § 8. Растворимость различных форм кремнезема в воде

Поведение кремнезема в водных растворах при относительно невысоких температурах — одна из важных проблем геохимии. Однако исследование растворимости кремнезема в этих условиях затруднено из-за низкой скорости реакции и высокой стабильности некоторых его разновидностей. Особенно это касается кристаллических модификаций, таких как кварц, халцедон, кристобалит и др., для которых получены противоречивые значения растворимости. До сих пор окончательно не выяснен вопрос о состоянии кремнезема в водных растворах. Поэтому сейчас проводятся интенсивные попытки разрешить эти вопросы путем физико-химических расчетов, привлекая для этого некоторые, уже полученные, экспериментальные данные.

Первые опыты по растворимости гелей кремневой кислоты были поставлены еще в 50-х годах XIX ст. [143—145], в дальнейшем они были продолжены [146—149], но исследователи не указывали на достижение равновесия, а сами величины растворимости, полученные разными авторами, не согласуются между собой. В 1940 г. Корренс [150] исследовал зависимость растворимости силикагеля от рН, используя для этого весовой метод определения концентрации кремнезема в растворе. Однако его результаты не соответствуют данным, полученным позже [133], которые затем были подтверждены многими исследователями.

Относительно состояния кремнезема в растворах, находящихся в равновесии с твердой фазой, в литературе не было единого мнения. Вероятно, это в значительной мере обуславливалось самой методикой количественных определений кремния в растворах, основанной на весовых измерениях. Например, Ловеринг [151], изучая влияние различных солей на растворимость кремнезема в воде, предполагал, что кремнезем в воде переносится в коллоидном состоянии. Другие исследователи указывают на молекулярно-дисперсное [152] или ионное [153] состояние кремневой кислоты в водных растворах.

С применением молибдатного колориметрического метода определения кремния убедительно было доказано [154—158], что кремнезем в равновесии с твердой фазой в водных растворах находится в виде мономерной ортокремневой кислоты  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . Установлено [154, 156], что мономерная кремневая кислота реагирует полностью с молибдатом аммония за 75 сек, димерная — за 10 мин; для полимерных кремневых кислот требуется еще более длительное время

(молекулярный вес в этих случаях определялся криоскопическим методом). Следует отметить, что гораздо ранее к такому же выводу о состоянии кремнезема в водных растворах пришли Яндер и др. [147, 148], изучая скорость диффузии ионов и молекул в растворах. Они обнаружили, что кремнезем в воде имеет коэффициент диффузии 0,53, соответствующий размеру молекул типа  $H_4SiO_4$ .

В работах многих исследователей было показано, что водные растворы в равновесии с аморфным кремнеземом содержат при обычных условиях 110—120 мг/л мономерной кремневой кислоты. Так, величина растворимости аморфного кремнезема при температуре 25° С составляет 115 [159] и 120 мг/л [157, 160]. Полученные в некоторых работах завышенные значения — 120—140 мг/л [161—163] — связаны, вероятно, с неполнотой достижения равновесия или температурными колебаниями. Интересно отметить, что в водах, взятых из горячих источников, при длительном выдерживании их при температуре 25° С устанавливается равновесная концентрация 110 [164] или 115 мг/л [159]. Близкая к этим значениям величина получена весовым методом Ленером и Мериллом [146] еще в 1917 г., причем она воспроизводилась с высокой точностью в повторных опытах.

Преимущество последних работ по сравнению с ранними исследованиями заключается в том, что растворимость в них определяется не только путем растворения аморфного кремнезема, но и в пересыщенных растворах кремневой кислоты. В первом случае (рис. 9) концентрация кремневой кислоты в растворе над кремнеземом постепенно возрастает, достигая предельного значения. Во втором случае (в пересыщенных растворах, получающихся обычно нейтрализацией жидкого стекла) наблюдается постепенное уменьшение растворенного количества кремневой кислоты с образованием коллоидного кремнезема. Скорость изменений становится предельно медленной при концентрации порядка 100—140 мг/л [161]. Время, требуемое для достижения этого значения в нейтральной и слабокислой среде, колеблется от нескольких дней до нескольких недель. В кислой области скорость полимеризации пересыщенных растворов особенно низкая.

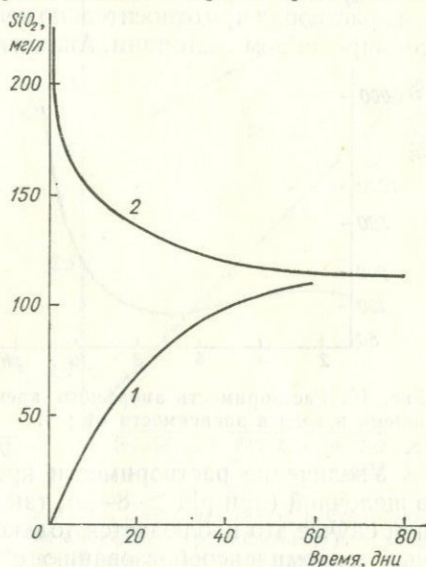


Рис. 9. Достижение равновесной растворимости аморфного кремнезема в воде:

1 — при растворении кремнезема; 2 — при старении пересыщенных растворов кремневой кислоты.

При определении растворимости кремнезема при разных рН Александер, Хестон и Айлер [157] показали, что концентрация мономерной кремневой кислоты  $\text{Si}(\text{OH})_4$  в равновесии с твердой фазой практически не зависит от рН вплоть до значений около 8, выше которых растворимость возрастает вследствие прогрессирующей диссоциации кремневой кислоты (рис. 10). Экспериментальные данные хорошо согласуются с вычисленными из константы диссоциации кремневой кислоты, исходя из предположения, что в равновесных растворах при относительно невысоких рН она находится в недиссоциированном состоянии. Аналогичные результаты получили также

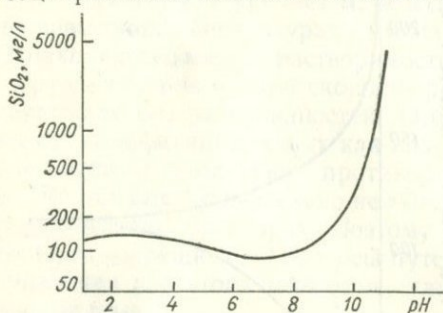


Рис. 10. Растворимость аморфного кремнезема в воде в зависимости от рН.

Увеличение растворимости кремнезема может происходить как в щелочной (при  $\text{pH} > 8-9$ ), так и в кислой области рН. В последнем случае это наблюдается только в присутствии ионов  $\text{F}^-$ , способных к комплексообразованию с атомами кремния. В растворах других кислот (таких, как  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$ ) растворимость аморфного кремнезема составляет  $9 \text{ мг/л}$  [157]. Она увеличивается также в нефтяных растворах [163] и в некоторых органических растворителях (в метиловом спирте, в частности, может растворяться до  $70 \text{ г/л}$  мономерной кремневой кислоты [165]).

Одним из основных способов увеличения растворимости аморфного кремнезема в воде, наиболее часто применяемом в экспериментальной практике (например, при гидротермальном синтезе минералов), является повышение температуры. Первые опыты по определению растворимости аморфного кремнезема в воде при температурах до  $90^\circ \text{C}$  были проведены Ленером и Мериллом [146]. Позже авторы работ [133, 157] показали, что растворимость его в воде почти линейно увеличивается с ростом температуры вплоть до  $200^\circ \text{C}$  (рис. 11, где на оси абсцисс ошибочно указано  $1000$  и  $2000^\circ$  вместо  $100$  и  $200^\circ$ ). При более высоких температурах линейность нарушается [166, 167].

Исходя из линейной зависимости логарифма концентрации ( $\log c$ ) растворенной кремневой кислоты, равной равновесной растворимости при данной температуре  $T$ , от  $1/T$  (рис. 12), была рассчитана теплота растворения аморфного кремнезема. В области

Окамото, Окура и Гото [133] как при обычных, так и при повышенных температурах.

Таким образом, в настоящее время установлено, что предельная равновесная растворимость аморфного кремнезема при температуре  $25^\circ \text{C}$  составляет  $110-120 \text{ мг/л}$  и что кремневая кислота, растворяясь в воде, образует истинный раствор во всей области концентраций, не превышающих этого значения.

температур от 0 до 300° С она равнялась 3,35 ккал/моль [159]. При вычислении стандартной свободной энергии получено значение 3,70 ккал/моль.

Следует отметить, что все значения предельной растворимости аморфного кремнезема получены в условиях метастабильного равновесия, так как стабильной фазой кремнезема при обычных темпе-

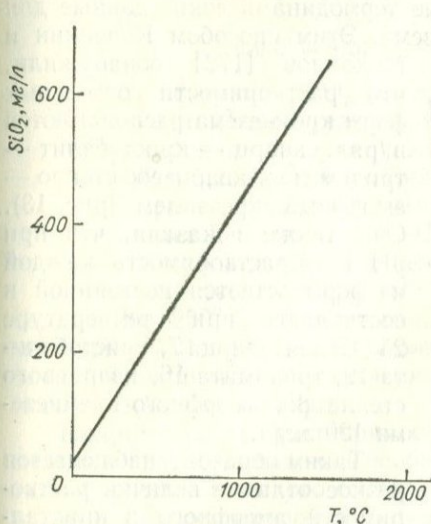


Рис. 11. Влияние температуры на растворимость аморфного кремнезема в воде.

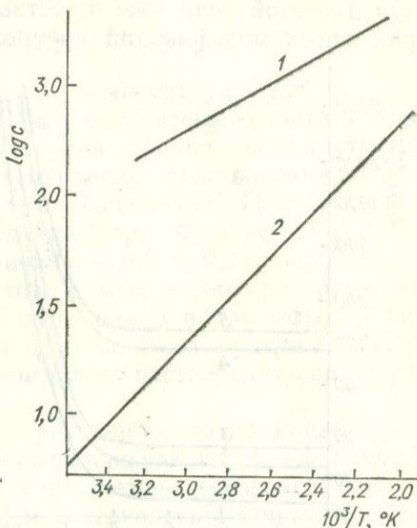


Рис. 12. Зависимость  $\log$  растворимости аморфного кремнезема (1) и кварца (2) в воде от температуры.

ратурах и давлениях является кварц. Поэтому можно говорить только о метастабильной растворимости аморфного кремнезема.

Растворимость же кварца, как и других кристаллических модификаций кремнезема (кristобалита, тридимита, халцедона и др.), изучена плохо. Это связано с тем, что равновесие для указанных форм устанавливается очень медленно и при значительно более низких концентрациях растворенной кремневой кислоты.

Поэтому долго не было никаких экспериментальных данных о величинах равновесной растворимости кристаллических форм кремнезема. Исходя из значения поверхностной энергии на границе раздела кварц — вода, Айлер [44] расчетным путем показал, что растворимость кварца в воде при температуре 25—30° С должна составлять 6 мг/л.

При экспериментальных определениях растворимости кварца в воде при температуре 25° С, выполненных в последнее время, получены величины 6—11 мг/л [168—171], которые согласуются со значением, полученным Айлером расчетным способом. Для кристобалита и опала Вей и Сифферт, согласно [171], нашли одинаковые значения растворимости, равные 20 мг/л, достигнутые в ходе

двухмесячных экспериментов. При двухлетней продолжительности растворения опала Уайт [162] получил величину 22 мг/л.

Однако многие определения не дают уверенности в том, что было достигнуто равновесие растворимости и что полученные результаты не являются ошибочными. Поэтому недавно была проведена попытка уточнить экспериментальные результаты расчетным путем, используя для этой цели уже известные термодинамические данные для различных модификаций кремнезема. Этим способом Копейкин и

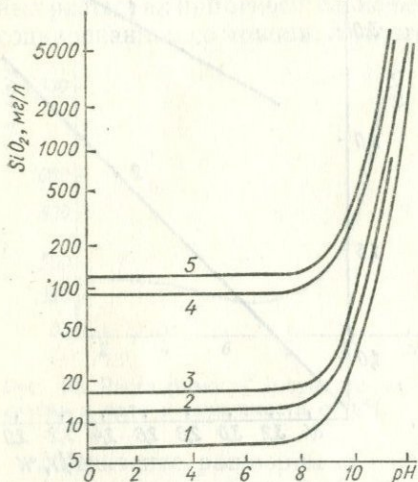


Рис. 13. Изменение растворимости различных форм кремнезема в воде в зависимости от pH при нормальных условиях:

1 — кварц; 2 — кристобалит; 3 — тридимит; 4 — кварцевое стекло; 5 — аморфный кремнезем.

Михайлов [172] обнаружили, что растворимости отдельных форм кремнезема располагаются в ряд: кварц — кристобалит — тридимит — кварцевое стекло — аморфный кремнезем (рис. 13). Они также показали, что при pH 1—7 растворимость каждой из форм остается постоянной и составляет при температуре 25° С: для кварца 7, кристобалита 12, тридимита 16, кварцевого стекла 88, аморфного кремнезема 120 мг/л.

Таким образом, наблюдается резкое отличие величин растворимости аморфного и кристаллических кремнезёмов. Это связано, вероятно, не только с высокой степенью упорядоченности структуры, но и с качественно другим типом химической связи в кристаллических формах, для которых характерно наличие однородных связей Si—O—Si. Последние, как отмечалось в § 2, сами по себе являются инертными вследствие  $p_{\pi} - d_{\pi}$ -сопряжения в связях Si—O и предельного использования неподеленных электронных пар атома кислорода. Присутствие же в аморфном гидратированном кремнеземе большого количества силанольных групп Si—OH вносит своего рода «дефекты» в структуру Si—O—Si-связей. Это, наряду с меньшей плотностью аморфного кремнезема и большей доступностью атомов кремния, облегчает нуклеофильную атаку на атом кремния и, следовательно, ускоряет процесс растворения и увеличивает предельную растворимость кремнезема.

Действительно, дробление кристаллов кварца и увеличение вследствие этого степени аморфизации его поверхности приводит к постепенному увеличению его растворимости вплоть до 120 мг/л [173], т. е. до значения, равного предельной равновесной растворимости аморфного кремнезема. Отмытые от аморфной пленки зерна вновь обладают растворимостью обычного кварца [171, 174].

Как и в случае аморфного кремнезема, повышение температуры приводит к увеличению растворимости кварца [163, 168, 170]. Растворимость его в воде и в растворах некоторых электролитов особенно сильно возрастает при высоких температурах и хорошо описывается уравнением прямой в координатах  $[\log c, 1/T]$  (см. рис. 12). Согласно ван Лайру и др. [168], при температурах от 25 до 473° С растворимость кварца в воде подчиняется эмпирическому уравнению

$$\log c = 4,929 - 1,162 \cdot 1/T \cdot 10^3,$$

где  $c$  — концентрация  $\text{SiO}_2$ , мг/л;  $T$  — температура, °К.

На основании этого уравнения были рассчитаны теплота и стандартная свободная энергия растворения кварца, соответственно равные 5,32 и 5,11 ккал/моль. Значение теплоты растворения кварца, близкое к приведенному, получил также Сивер [163]. По его данным, оно составляет 5,18 ккал/моль. Однако Мори, Фурнье и Роу [170] приводят несколько другую величину —  $6,0 \pm 0,15$  ккал/моль.

Теплота растворения кристобалита в воде в температурном интервале 20—250° С в присутствии насыщенных паров воды, согласно Фурнье и Роу [175], составляет 4,58 ккал/моль, будучи промежуточной величиной между значениями теплот растворения для аморфного кремнезема и кварца.

Таким образом, растворимость различных модификаций кремнезема в воде неодинакова и особенно сильно различается для аморфного и кристаллического состояния кремнезема, оставаясь, однако, практически постоянной в широком интервале рН (не выше ~ 8). Но при повышении температуры и увеличении рН среды больше ~ 8 равновесная растворимость всех форм кремнезема возрастает.

## § 9. Кинетика растворения кремнезема в воде

На процессы растворения кремнезема в воде сильно влияют различные факторы, в частности наличие в воде активных добавок, а также физико-химические условия проведения экспериментов.

**Влияние рН.** Как следует из работ Окамото, Окура и Гото [133], Оккерса и де Бур [134], несмотря на то, что равновесная растворимость аморфного кремнезема в воде практически не зависит от рН вплоть до значений около 8, скорость достижения равновесия в первую очередь определяется величиной рН (рис. 14). Эти факты свидетельствуют о каталитическом действии ионов  $\text{OH}^-$  на процесс растворения кремнезема. Однако Айлер [44], Бауман [53], Оккерс и де Бур [134] установили, что при  $\text{pH} < 2-3$  катализаторами растворения являются ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{F}^-$ . Влияние последних заметно уменьшается в присутствии в водных растворах ионов комплексобразователей (Be, Al, Fe и др.), склонных к образованию сложных фторидных комплексов [176].

**Влияние температуры.** Повышение температуры не только увеличивает предельную растворимость кремнезема, но и способствует

возрастанию скорости, с которой достигается равновесная концентрация. Например, гидрогель кремневой кислоты при прочих равных условиях достигает значения равновесной растворимости при температуре  $90^\circ$  в течение восьми дней, в то время как при  $25^\circ$  С для этого требуется больше 40 дней [162]. Влияние температуры на скорость растворения различных форм кремнезема отмечается также в других работах [161, 164, 168].

**Влияние электролитов и других примесей.** В настоящее время убедительно показано [160, 161, 177], что наличие в воде примесей электролитов (таких, как  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и др.) приводит к резкому увеличению скорости реакции без видимого влияния на величину равновесной растворимости как аморфного, так и кристаллического

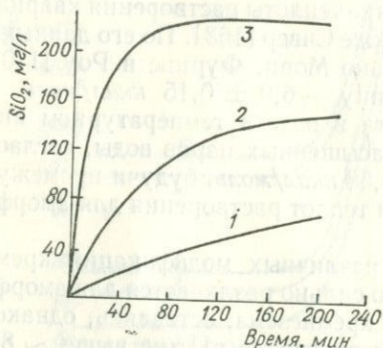


Рис. 14. Скорость растворения аморфного кремнезема в воде при температуре  $60^\circ\text{C}$  и pH 2 (1), pH 4 (2) и pH 6 (3).

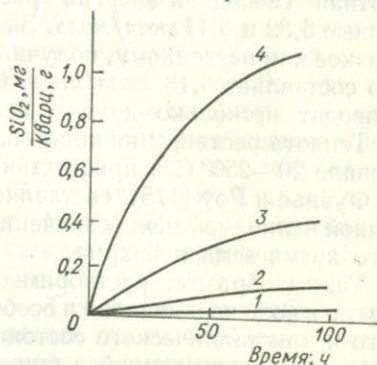


Рис. 15. Скорость растворения кварца в воде (1) и в 0,001-н. (2), 0,02-н. (3) и 0,1-н. (4) растворах  $\text{NaCl}$ .

го кремнезема. Это наблюдается также при обработке кремнезема морской водой [133, 161]. Активное влияние электролитов на скорость растворения кремнезема сохраняется и при повышенных температурах. Действительно, согласно ван Лайру и др. [168], растворимость кварца в водных растворах хлористого натрия при температуре  $90^\circ\text{C}$  возрастает в десятки раз при увеличении их концентрации до 0,1-н. раствора (рис. 15). Однако выше этой концентрации наряду с увеличением скорости растворения наблюдалось некоторое увеличение растворимости кварца. Это не согласуется с работами [160, 177], в которых отмечается, что при высоких концентрациях электролитов (выше 1,0-н.) растворимость кремнезема даже несколько уменьшается.

Влияние электролитов на скорость растворения кремнезема объясняется, вероятно, участием катионов металлов ( $\text{Me}^+$ ) в нейтрализации анионов  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ , образующихся при растворении в соответствии со схемой (3) § 7. Возникновение связей типа  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-\text{Me}^+$  будет препятствовать обратной реакции образования исходной силоксановой связи  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  в структуре кремнезема, поэтому процесс растворения будет ускоряться. Аналогичные

связи могут возникать также при обработке электролитами гидросилированной поверхности кремнезема за счет реакций ионного обмена [178—180]. Это в свою очередь должно влиять на кинетику растворения кремнезема, так как будет способствовать перераспределению электронной плотности в силоксановых связях Si—O—Si.

Таким образом, наличие электролитов в воде ускоряет процесс растворения кремнезема, не влияя на величину его предельной растворимости, однако в присутствии ионов  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$  и др. она резко понижается. Так, Окамото, Окура и Гото [133] нашли, что при концентрации 20 мг/л ионы алюминия уменьшают растворимость аморфного кремнезема до 15 мг/л (при pH около 8—9), а при концентрации алюминия 100 мг/л она уменьшается до 1 мг/л. Эти факты объясняются образованием на поверхности кремнезема труднорастворимых силикатов, препятствующих растворению кремнезема.

**Влияние величины и состояния поверхности кремнезема.** Отличия в скорости растворения для некоторых форм кремнезема могут быть объяснены как величиной их удельной поверхности, так и состоянием самой поверхности. Согласно работе [44], скорость растворения пропорциональна степени дисперсности частиц кремнезема, т. е. площади поверхности твердой фазы. Если для достижения равновесной растворимости в воде для коллоидного и тонкоизмельченного силикагеля достаточно несколько дней, то для плотных форм кремнезема, имеющих небольшую поверхность, требуются месяцы и годы.

Изучая кинетику растворения аморфного кремнезема в воде и в щелочных растворах, О'Коннор и Гринберг [181] также пришли к выводу, что скорость растворения пропорциональна удельной поверхности кремнезема. В воде, кроме того, из-за обратимой реакции полимеризации она пропорциональна концентрации кремневой кислоты в растворе. О'Коннор и Гринберг получили следующую количественную зависимость скорости растворения от площади контакта кремнезема с водой:

$$\frac{dc}{dt} = kS(c_e - c),$$

где  $c$  — концентрация мономерной кремневой кислоты в растворе;  $c_e$  — равновесная концентрация кремневой кислоты в растворе;  $S$  — удельная поверхность кремнезема;  $k$  — константа скорости;  $t$  — время.

Кроме того, эти авторы определили энергию активации растворения аморфного кремнезема в воде, равную 17,8 ккал/моль.

Влияние размера частиц, а следовательно, и величины удельной поверхности, на скорость растворения кремнезема было детально рассмотрено также в работах [168, 173], в которых приведены результаты исследования кинетики растворения тонкодисперсных образцов кварца в воде и в растворах электролитов при обычной и повышенных температурах. Частички кварца в этих случаях были покрыты аморфизованной пленкой, приближающейся по свойствам

к силикагелю, которая возникла в процессе помола кристаллов кварца. Поэтому полученные результаты могут быть сравнены с высокодисперсным аморфным кремнеземом. Удаление же аморфизованного слоя приводит к резкому уменьшению скорости растворения, хотя удельная поверхность при этом изменяется мало, но зато изменяется сама природа поверхности.

Краускопф [161] также замечал, что растворение коллоидного кремнезема протекает значительно быстрее, чем силикагеля. Это объясняется, по-видимому, как некоторым возможным различием удельной поверхности обоих образцов, так и изменением состояния поверхности, степени ее гидроксилирования и конденсации силанольных групп, при переходе золя в гидрогель, а затем в ксерогель. С этими выводами согласуется описанное в работе [160] уменьшение скорости растворения силикагеля в воде в зависимости от температуры его предварительного прокаливания. Действительно, при умеренном повышении температуры удельная поверхность силикагеля практически не изменяется, хотя степень ее дегидратации увеличивается. Так же изменяются свойства силикагелей при переходе от узкопористых образцов к широкопористым [182].

**Влияние особенностей структуры пограничных слоев воды.** Структурирование воды в контакте с твердой кремнеземной поверхностью (§ 6), по-видимому, также влияет и на скорость процессов растворения, поскольку свойства воды в таких слоях отличаются от свойств обычной объемной воды. В частности, она характеризуется повышенной вязкостью и меньшей подвижностью молекул. Это должно тормозить диффузию растворенной кремневой кислоты в объем, а следовательно, влиять на кинетику процессов растворения кремнезема. Эффект будет различен в зависимости от состояния кремнеземной поверхности и степени структурирования воды вблизи нее. Вероятно, что столь активное влияние электролитов на скорость растворения кремнезема в значительной степени объясняется разрушающим влиянием их на молекулярную структуру пограничных слоев [180], как это наблюдается для обычной воды [109] и было показано нами для случая ионзамещенных гидрогелей поликремневой кислоты [121, 122]. Однако до сих пор не получено убедительных экспериментальных данных, доказывающих влияние структурирования воды вблизи поверхности кремнезема на скорость его растворения.

#### **§ 10. Состояние кремневой кислоты в водных растворах**

В настоящее время установлено, что кремневая кислота в водных растворах может находиться как в виде отдельных мономерных молекул, так и в виде полимолекулярных форм, диссоциирующих в сильнощелочной среде на ионы различной сложности. Такое многообразие форм обусловлено сособыми химическими свойствами кремневой кислоты и, прежде всего, склонностью ее к поли-

меризации. Основными факторами, влияющими на состояние кремневой кислоты в водных растворах, являются рН и концентрация кремневой кислоты, а также наличие примесей, температура и др.

В процессе растворения различных модификаций кремнезема, как было показано, в раствор переходят только молекулы мономерной кремневой кислоты, причем это соблюдается в широком интервале рН (вплоть до значений около 8) как при обычной, так и при повышенных температурах. Равновесные растворы в таких случаях являются истинными независимо от времени нахождения в контакте с кремнеземом. Это вытекает из колориметрических исследований по молибдатному методу [154—158], а также из определений размера молекул по коэффициенту диффузии кремневой кислоты через полупроницаемую мембрану [147, 148] и молекулярного веса криоскопическим методом [49, 154].

Считают, что кремневая кислота в таких растворах находится в виде молекул ортокремневой кислоты  $\text{Si}(\text{OH})_4$  или  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , однако можно допустить [183] существование последних в гидратированной комплексной форме типа  $\text{Si}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{H}_2[\text{Si}(\text{OH})_6]$ , хотя еще нет прямых доказательств для такого предположения. Косвенным доказательством может быть установленный нами факт повышения среднего координационного числа атомов кремния по кислороду до значений 5,7—5,8 в свежеполученных гидрогелях поликремневой кислоты, содержащих около 10—11% кремнезема [20—22]. Возможность образования подобных комплексов (гл. I) вытекает из электронных свойств атома кремния в гидроксильном состоянии. Это следует также из некоторой аналогии их с анионами типа  $[\text{SiF}_6]^{2-}$ , образующимися при растворении кремнезема в избытке  $\text{HF}$ , и с перехода последних при разбавлении раствора водой в пентафтороаквакомплексы [42] состава  $\text{H}[\text{SiF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ .

Мономерная ортокремневая кислота  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , образующаяся при растворении кремнезема в воде, частично находится в диссоциированном состоянии. Однако степень диссоциации кремневой кислоты незначительна, учитывая низкое значение константы диссоциации ее при обычных температурах. По степени диссоциации — это более слабая кислота, чем угольная. Действительно, константы диссоциации кремневой кислоты, определенные Флинтом и Уэльсом [184], составляют:

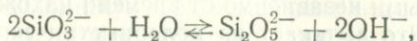
$$K_1 = 2,2 \cdot 10^{-10} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_3\text{SiO}_4^-]}{[\text{H}_4\text{SiO}_4]},$$

$$K_2 = 2,0 \cdot 10^{-12} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}]}{[\text{H}_4\text{SiO}_4]},$$

$$K_3 = 1,0 \cdot 10^{-12} \text{ и } K_4 = 1,0 \cdot 10^{-12}.$$

При повышении температуры константы диссоциации кремневой кислоты заметно увеличиваются [185], и при 200° С она начинает разлагать карбонаты [186].

Условия существования этих и других форм ионизированной кремневой кислоты в щелочных растворах изучены уже довольно подробно. Еще в 1931 г. Яндер и Хейкесховен [147], а позже Яндер и Яр [148] на основании измерений скорости диффузии ионов и оптического поглощения растворов установили, что в сильнощелочных растворах с рН выше 13,6 устойчивой формой является ион  $\text{SiO}_3^{2-}$ , а при рН от 10,9 до 13,6 — ион дикремневой кислоты  $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ . Оба аниона находятся друг с другом в равновесном состоянии



из которого следует, что с увеличением концентрации ионов  $\text{OH}^-$  равновесие сдвигается в левую сторону — в сторону образования метасиликатных анионов  $\text{SiO}_3^{2-}$ .

Позже [187] с помощью хронокондуктометрического метода в щелочных растворах также были обнаружены соли дикремневой кислоты, а в работе [49] криоскопическим и колориметрическим молибдатным методами было показано, что в щелочной среде существует равновесие между моно- и дикремневыми кислотами.

Таким образом, можно утверждать, что при реакциях нейтрализации кремневой кислоты последняя проявляет склонность к димеризации. На основании физико-химических расчетов, проведенных в работе [172], показано, что образование димерных ионов в заметном количестве (более 1% суммы кремнезема) в разбавленных растворах начинается с рН около 8. При этом они находятся преимущественно в виде  $\text{HSi}_2\text{O}_5^-$ , однако при рН, равном 10—11, относительное количество иона  $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$  возрастает до нескольких десятков процентов. Концентрация же иона  $\text{HSi}_2\text{O}_5^-$  во всем диапазоне рН не превышает долей процента. Исходя из полученных данных, авторы считают, что концентрация более высокополимерных форм кремнезема в разбавленных растворах не может составлять больше нескольких процентов суммы всего кремнезема в растворе.

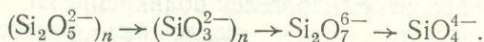
Ионы метакремневой ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ) и дикремневой ( $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) кислот, обнаруженные в щелочных растворах, являются, вероятно, производными от мономерных ионов ортокремневой кислоты:  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  и  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ . Например, в работе [188] на основании исследования электропроводности растворов силиката натрия было высказано предположение, что в щелочно-кремневых водных растворах существует равновесное состояние



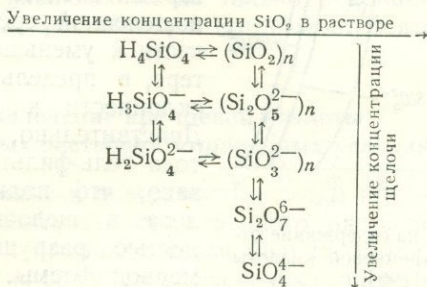
Рыженко и Хитаров [189] разработали способ определения заряда силикат-ионов на основании данных по электропроводности щелочных растворов. Они установили, что при увеличении концентрации щелочи в разбавленных растворах кремневой кислоты происходит диссоциация последней преимущественно до одно- и двухзарядного состояния, считая наиболее вероятной формой ионы

$\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  и  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ . В то же время Копейкин и Михайлов [172] для разбавленных растворов кремневой кислоты предполагают наличие в щелочной среде ионов  $\text{HSi}_2\text{O}_5^-$  и  $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ .

Однако в концентрированных растворах кремневой кислоты при постепенном повышении содержания щелочи происходит переход незаряженных полимерных молекул в ионные формы с таким изменением среднего заряда, приходящегося на один атом кремния, который позволяет предположить, что наиболее вероятными формами являются



На основании полученных данных была предложена следующая схема равновесий между различными формами силикат-ионов:



Используя величины констант диссоциации ортокремневой кислоты, Щербань [190] рассчитал поля устойчивости отдельных ионных форм, приведенных в схеме, в зависимости от pH и общего содержания кремневой кислоты в растворе (рис. 16).

Однако вопрос о действительной структуре и степени полимеризации силикат-ионов в водных растворах еще не ясен. Прежде всего не известно, в каком состоянии находится кремний в щелочных растворах, использует ли он свои *d*-орбитали для образования комплексных соединений с  $\text{OH}^-$ -ионами. В зависимости от решения этого вопроса можно было бы более однозначно интерпретировать изложенные здесь экспериментальные результаты. По этому поводу существуют противоречивые мнения. Так, в работах [44, 191, 192] предполагается, что в процессе растворения кремнезема и полимеризации кремневой кислоты в щелочной среде могут образовываться аквагидроксионы типа  $[(\text{H}_2\text{O})\text{Si}(\text{OH})_5]^-$ ,  $[\text{Si}(\text{OH})_5]^-$ ,  $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$  и др. Мархасев и Седлецкий [193], наоборот, считают, что в щелочных водных растворах кремний всегда находится только в четверной координации, независимо от сложности полимерных анионных групп. Это предположение согласуется с данными рамановской спектроскопии растворов 0,0—4,0M NaOH при концентрациях 0,5—3,2 M  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  [307].

Мы считаем, что образование сложных комплексных соединений кремния в сильнощелочной области маловероятно. Действительно,

в щелочной среде молекулы кремневой кислоты находятся в сильно диссоциированном состоянии, в котором каждая из них имеет одну или несколько связей типа  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ . Наличие отрицательного заряда у атомов кислорода в этом случае способствует повышению электронной плотности на атоме кремния за счет более интенсивного  $p_\pi - d_\pi$ -взаимодействия в таких связях. Это приведет к уменьшению его электроноакцепторных свойств и, следовательно, подавлению способности к комплексообразованию, которая характерна для гидроксильированных атомов кремния, что и наблюдается нами при обработке гидрогелей поликремневой кислоты слабощелочным раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$  (см. § 4).

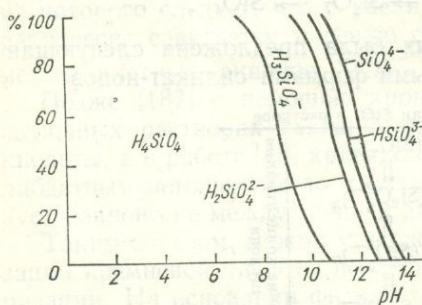


Рис. 16. Влияние pH на содержание отдельных форм ортокремневой кислоты в водных растворах [190].

Ослабление электроноакцепторных свойств кремния в сильнощелочной среде должно привести к уменьшению (или к потере, в предельном случае) им склонности к полимеризации. Действительно, с помощью метода гель-фильтрации [51] показано, что поликремневая кислота в щелочной среде полностью разрушается до мономерной формы. В работе [194] также было обнаружено, что вся

кремневая кислота в щелочных растворах находится в колориметрически определяемой форме, т. е. в форме мономерных или димерных ионов. Это же вытекает из данных, полученных расчетным путем [172] и с помощью рамановской спектроскопии [307]. Однако в концентрированных растворах кремневой кислоты существование полимерных ионных форм в щелочной среде вполне возможно вследствие неполноты гидролиза силоксановых связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ .

Склонность кремневой кислоты к полимеризации возрастает при переходе в ту область pH, в которой она находится в слабодиссоциированном или в молекулярном состоянии (см. § 3). Это наблюдается обычно в слабощелочной, нейтральной или кислой среде. Первой ступенью полимеризации мономерной кремневой кислоты в пересыщенных растворах является образование димерных кислот, особенно устойчивых в кислой области pH. Однако при образовании дикремневой кислоты, как и при более глубокой полимеризации, в растворе всегда остается определенное количество монокремневой кислоты [49], равное растворимости аморфного кремнезема.

Следует отметить, что наиболее высокая скорость полимеризации наблюдается в интервале pH от 5 до 8, при pH ~ 2,0 она резко замедляется, что приводит к образованию только димеров [195] при относительно низкой концентрации кремневой кислоты. При pH < 2 скорость полимеризации снова возрастает. Наибольшая устойчивость к полимеризации отвечает точке нулевого заряда поликрем-

невых кислот (так называемая изоэлектрическая точка), которая по последним данным соответствует значению  $pH \approx 1,7$  [196]. При  $pH$  ниже этой величины полимерные частички заряжены положительно, выше — отрицательно.

Как было показано Егоровой [197], в зависимости от  $pH$  изменяется не только скорость, но и степень полимеризации кремневых кислот. Глубина и скорость полимеризации зависят также от температуры, увеличиваясь при ее возрастании. Увеличение степени полимеризации, особенно в концентрированных растворах, приводит к образованию в растворе агрегатов полимерных частичек (золя), которые с большей или с меньшей скоростью (в зависимости, например, от наличия электролитов [198]) коагулируют и осаждаются в виде гидрогелей поликремневой кислоты. Однако извлечение кремневой кислоты наблюдается не только в концентрированных, но и в разбавленных растворах, к которым относятся почти все природные воды.

### § 11. Извлечение кремневой кислоты из водных растворов в природных условиях

В подземные и поверхностные воды кремневая кислота попадает в результате непосредственного растворения кремнезема, встречающегося в природе в форме кварца, халцедона, кристобалита, опала и др., но основная масса ее поступает в процессе выветривания кремнесодержащих пород, а также из вулканических эксгальций и в результате жизнедеятельности микроорганизмов. Это объясняется тем, что растворимость кристаллических разновидностей кремнезема в воде небольшая по сравнению с аморфными формами, образующимися при выветривании силикатов, в процессе жизнедеятельности кремнеусваивающих организмов, а также в результате резкого пересыщения подземных растворов, попадающих в более низкотемпературную область.

Концентрация кремневой кислоты в современных речных водах колеблется обычно в пределах 10—20, в морских и океанских водах — 0,5—3,0, в подземных — от 20—40 до 2000—3000  $mg/l$  в зависимости от условий залегания воды [199—202]. Самые высокие содержания обнаружены в перегретых водах, взятых с глубины 2—3 км, и в водах термальных источников областей молодой и современной вулканической деятельности. Так, в термальных водах вулканических областей концентрация кремнекислоты достигает 200—400  $mg/l$ , а в некоторых случаях 500—700  $mg/l$ . Вместе с тем многие из них заметно недосыщены по сравнению с растворимостью аморфного кремнезема при температуре источников [203].

Содержание кремневой кислоты в термальных водах определяется их температурой [164, 201], а в сильно минерализованных источниках — и минеральным составом [204]. Оно колеблется также в зависимости от широтного размещения поверхностных вод. Например, в водах рек Чили и южных районах США концентрация

кремневой кислоты составляет 19—27 мг/л, в водах рек Норвегии и Канады — не более 1,6—5,0 мг/л [201].

Особенно сильно зависит содержание кремневой кислоты в природных водах от рН и наличия в них углекислоты [199, 205]. Так, в некоторых натриевых карбонат-бикарбонатных рассолах оно достигает 2700 мг/л (при рН > 10), причем концентрация кремневой кислоты в растворе возрастает прямо пропорционально величине рН.

Таким образом, природные воды обычно имеют концентрацию кремневой кислоты гораздо более низкую, чем величина предельной растворимости аморфного кремнезема при тех же условиях. Естественно поэтому предположить, что основной формой миграции кремнезема в природных водах является мономерная ортокремневая кислота  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . Это подтверждается многочисленным фактическим материалом. Но в зависимости от рН монокремневая кислота может находиться либо в молекулярном, либо в ионизированном состоянии.

В случае же пересыщенных растворов, образующихся при охлаждении термальных вод, могут возникать полимерные формы. Однако мономерная кремневая кислота горячих источников при охлаждении полимеризуется настолько медленно, что большинство таких вод пересыщены по отношению к аморфному кремнезему [164]. Поэтому образование полимерных форм и осаждение их в виде гелей поликремневой кислоты, превращающихся постепенно в опалы и другие разновидности кремнезема, наиболее характерно для областей интенсивной вулканической деятельности. Для высококонцентрированных щелочных растворов осаждение растворенной кремневой кислоты в виде гелей легко протекает при разбавлении их пресной водой, приводящем к понижению рН [205].

Однако в большинстве случаев современные природные воды практически недосыщены по отношению к аморфному кремнезему, а вода морей и океанов недосыщена и по отношению к кварцу. Вместе с тем в бассейнах морей и океанов ежегодно извлекаются из воды огромные массы кремнезема (около  $7\text{--}15 \cdot 10^{10} \text{ т SiO}_2$ ) [206]. Извлечение неорганическим путем такого количества кремнезема из сильно недосыщенных морских вод маловероятно. Как будет показано далее, для этого требуются значительно более высокие концентрации кремневой кислоты или присутствие определенных количеств свежесформированных гидроокисей алюминия, железа и др. Остается допустить, что это происходит исключительно в результате жизнедеятельности кремнеусваивающих организмов — диатомей, радиолярий, силикофлягеллят и губок. Эти организмы в процессе фотосинтеза усваивают растворенную в воде кремнекислоту. Интересно отметить, что при удалении кремнезема из питательной среды жизнедеятельность их резко замедляется [207]. Кремневая кислота используется организмами в конечном счете для построения их скелетов, причем последние совершенно не растворимы в морской воде при жизни организмов. Однако при отмирании их ске-

леты, частично растворяясь, медленно осаждаются на дно, образуя различные кремнистые породы, видоизменяющиеся в процессе диатогенеза.

В связи с проблемами современного осадконакопления понимание механизма биогенного извлечения кремнезема фитопланктоном имеет важное значение. Учитывая способность атома кремния образовывать в некоторых случаях прочные комплексы с веществами, обладающими электронодонорными атомами, мы предлагаем следующий возможный механизм.

Согласно Левину [208], скелеты диатомовых водорослей не растворяются из-за возможного присутствия на их поверхности защитного слоя силиката алюминия, препятствующего растворению. Однако, с одной стороны, содержание алюминия в морской воде недостаточно для образования такого слоя [133, 209] и, с другой стороны, при отмирании организмов их створки и панцири начинают растворяться, что дает основание усомниться в высказанной гипотезе. Действительно, как следует из наблюдений Левина, любая обработка, которая убивает клетки микроорганизмов (нагрев, протеин-денатурирующие агенты, органические растворители) приводит к увеличению скорости растворения кремнеземных скелетов.

Изложенные факты и сам механизм биогенного извлечения кремнезема можно объяснить следующим образом. В процессе жизнедеятельности фитопланктона наряду с кремнием усваиваются фосфор и другие компоненты. Благодаря своим электроноакцепторным свойствам кремний способствует протеканию в кремнеусваивающих организмах различных реакций синтеза и расщепления фосфорорганических соединений, в частности он стимулирует синтез и утилизацию аденозинтрифосфата [207]. Это происходит по механизму образования донорно-акцепторных связей между фосфорильным кислородом группы  $P=O$  фосфорорганического соединения и атомом кремния кремнекислоты.

Образующиеся фосфорорганические соединения и их осколки частично осаждаются на кремнеземном материале скелета организмов. При этом возникает пленка комплексов, которая экранирует атомы кремния от нуклеофильной атаки гидроксильных ионов и препятствует растворению кремнезема. При отмирании фитопланктона эти соединения уже не обновляются, постепенно смываются морской водой, и кремнезем скелетов начинает медленно растворяться.

Возможность образования подобных комплексов на поверхности кремнезема вытекает из особенностей электронного строения взаимодействующих групп атомов и подтверждается высокими экстракционными свойствами ряда фосфорорганических соединений [141], а также шестикоординационным состоянием атома кремния в пирофосфате  $SiP_2O_7$  [12—14]. Кроме того, мы изучили растворимость гидрогелей поликремневой кислоты в воде после предварительной пропитки их разбавленными растворами фосфорной кислоты. Оказалось, что скорость растворения обработанных таким образом

гелей была в несколько раз ниже, чем у контрольного образца [140]. Это можно объяснить образованием комплексов между молекулами фосфорной кислоты и поверхностными атомами кремния гидрогеля, которые тормозят его растворение. Однако при добавлении в раствор сильной кислоты (например, серной) происходит резкое увеличение скорости растворения гидрогелей за счет изменения при этом механизма сорбции фосфорной кислоты (см. § 7). Увеличение скорости растворения после обработки азотной кислотой наблюдал также Левин [208] при исследовании растворимости кремнеземных скелетов диатомей. Это еще раз подтверждает правильность наших предположений.

Вероятно, по аналогичному механизму формируются кремнисто-фосфатные и фосфатно-кремнистые морские осадки [210], для которых характерна тесная взаимосвязь.

Способность атома кремния образовывать комплексы с рядом органических веществ можно использовать также для понимания некоторых особенностей геохимии кремнезема в водах, контактирующих с газо-нефтяными залежами и почвами.

Так, Щепак и Мигович [202] при изучении содержания кремнезема в подземных водах Внутреннего Предкарпатского прогиба обнаружили, что в водах, непосредственно связанных с нефтяными залежами, концентрация кремнекислоты уменьшается до 2—4 мг/л. В водах же, не связанных с газо-нефтяными скоплениями, содержание кремнезема колеблется от 70 до 1700 мг/л. Аналогичные аномально низкие концентрации кремневой кислоты обнаружены также в подземных водах Днепровско-Донецкой впадины и других районов [201]. При этом было показано [202, 211], что в приконтурных водах газоконденсатных и нефтяных месторождений содержатся большие концентрации фенолов.

Эти факты свидетельствуют, вероятно, о том, что уменьшение содержания кремневой кислоты в водах в газонефтеносных горизонтах обусловлено образованием комплексов между кремнеземом и фенолами. Такие комплексы получены в лабораторных условиях [46], причем было установлено, что возникновение их в щелочной среде приводит, наоборот, к увеличению растворимости кремнезема.

Образование комплексных соединений между фенолами (и, возможно, другими органическими веществами [212]) и поверхностными атомами кремния в кремнеземах и силикатах в нейтральных и слабощелочных растворах подавляет растворение кремнезема, как это наблюдалось для фосфорной кислоты [140], фульвокислот [213] и в торфяных и болотных водах [163, 199]. Однако в щелочных растворах [46] и, в частности, в приконтурных водах газо-нефтяных месторождений, в которых содержится большое количество гидрокарбонатов [202], обуславливающих щелочную реакцию среды, растворимость кремнезема увеличивается, в результате чего наблюдается повышенная концентрация кремневой кислоты.

Возможность образования комплексных соединений между кремнием и фенолами играет также большую роль в геохимии кремнезе-

ма в поверхностных водах, тесно связанных с почвами, богатыми фенолами и полифенолами [214, 215].

Концентрация кремневой кислоты в поверхностных речных водах гораздо выше, чем в водах морей и океанов. Поэтому, хотя эти воды обычно недосыщены по отношению к аморфному кремнезему, некоторые исследователи предполагают, что значительная часть растворенной в них кремневой кислоты может осаждаться в определенных условиях неорганическим путем. В то же время Страхов [200] считает, что в поверхностных водах возможно только биогенное извлечение растворенной кремневой кислоты. При этом он исходит из невозможности непосредственного химического осаждения кремнезема из недосыщенных растворов, содержащих только кремневую кислоту, не учитывая наличия в природных водах различных примесей. Однако вопрос о преобладании одного из двух процессов — неорганического осаждения или биологического усвоения — в поверхностных водах окончательно не решен.

В последнее время были проведены исследования, результаты которых указывают на возможность неорганического осаждения кремневой кислоты из недосыщенных растворов в присутствии электролитов и минеральных частичек. Так, анализы, выполненные Бинном с соавторами [216], показали, что воды р. Миссисипи при поступлении в Мексиканский залив теряют значительно большую часть растворенной кремнекислоты, чем это следовало бы ожидать, если допустить, что извлечение обусловлено только деятельностью микроорганизмов. На этом основании авторы пришли к выводу, что кремнекислота адсорбируется в присутствии электролитов на поверхности взвешенных неорганических частичек. Шинк [217], исходя из этих данных, предположил, что за счет подобной адсорбции удаляется 10—20% растворенного кремнезема. Позже, на примере другой реки, воды которой имели более низкую концентрацию кремневой кислоты, чем воды р. Миссисипи, также было показано [218], что неорганическим путем удаляется около 10—20% растворенной кремнекислоты. При этом на основании сопоставления данных анализов речной воды с результатами лабораторных исследований установлено, что для эффективного осаждения необходимо одновременное наличие как взвешенного минерального вещества, так и электролитов морской воды. Подобное осаждение кремнекислоты наблюдалось в контакте глинистых фракций осадков Мертвого моря с его водой, характеризующейся повышенными концентрациями растворенной кремневой кислоты [219]. Вместе с тем другие исследователи [220], сравнивая собственные и литературные данные, пришли к заключению, что удаление кремнекислоты из речной воды в контакте ее с морской водой происходит не вследствие реакции со взвешенными глинистыми частичками, а в основном в результате жизнедеятельности диатомей, живущих преимущественно в сдленных водах.

Таким образом, извлечение монокремневой кислоты из речных вод глинистыми частицами на границе с морской водой выражено

ма в поверхностных водах, тесно связанных с почвами, богатыми фенолами и полифенолами [214, 215].

Концентрация кремневой кислоты в поверхностных речных водах гораздо выше, чем в водах морей и океанов. Поэтому, хотя эти воды обычно недосыщены по отношению к аморфному кремнезему, некоторые исследователи предполагают, что значительная часть растворенной в них кремневой кислоты может осаждаться в определенных условиях неорганическим путем. В то же время Страхов [200] считает, что в поверхностных водах возможно только биогенное извлечение растворенной кремневой кислоты. При этом он исходит из невозможности непосредственного химического осаждения кремнезема из недосыщенных растворов, содержащих только кремневую кислоту, не учитывая наличия в природных водах различных примесей. Однако вопрос о преобладании одного из двух процессов — неорганического осаждения или биологического усвоения — в поверхностных водах окончательно не решен.

В последнее время были проведены исследования, результаты которых указывают на возможность неорганического осаждения кремневой кислоты из недосыщенных растворов в присутствии электролитов и минеральных частичек. Так, анализы, выполненные Бинном с соавторами [216], показали, что воды р. Миссисипи при поступлении в Мексиканский залив теряют значительно большую часть растворенной кремнекислоты, чем это следовало бы ожидать, если допустить, что извлечение обусловлено только деятельностью микроорганизмов. На этом основании авторы пришли к выводу, что кремнекислота адсорбируется в присутствии электролитов на поверхности взвешенных неорганических частичек. Шинк [217], исходя из этих данных, предположил, что за счет подобной адсорбции удаляется 10—20% растворенного кремнезема. Позже, на примере другой реки, воды которой имели более низкую концентрацию кремневой кислоты, чем воды р. Миссисипи, также было показано [218], что неорганическим путем удаляется около 10—20% растворенной кремнекислоты. При этом на основании сопоставления данных анализов речной воды с результатами лабораторных исследований установлено, что для эффективного осаждения необходимо одновременное наличие как взвешенного минерального вещества, так и электролитов морской воды. Подобное осаждение кремнекислоты наблюдалось в контакте глинистых фракций осадков Мертвого моря с его водой, характеризующейся повышенными концентрациями растворенной кремневой кислоты [219]. Вместе с тем другие исследователи [220], сравнивая собственные и литературные данные, пришли к заключению, что удаление кремнекислоты из речной воды в контакте ее с морской водой происходит не вследствие реакции со взвешенными глинистыми частичками, а в основном в результате жизнедеятельности диатомей, живущих преимущественно в прибрежных водах.

Таким образом, извлечение монокремневой кислоты из речных вод глинистыми частицами на границе с морской водой выражено

нечетко из-за наличия в ней кремнеусваивающих организмов. Однако в контакте с гидроокисями Al, Fe, Mg, Mn и др. удаление монокремневой кислоты наблюдается даже из очень разбавленных растворов. Следует отметить, что поверхностные воды содержат обычно лишь сотые или десятые доли миллиграмма  $Al_2O_3$  в 1 л воды [209]. Поэтому кремневая кислота в таких растворах не осаждается [133], а этот процесс будет происходить только в зонах выветривания алюмосиликатов, где концентрация алюминия достигает значительной величины [221].

В работе [222] было показано, что кремнекислота удаляется из очень разбавленных растворов (исходная концентрация 9,3 мг/л), соосаждаясь с гидроокисями Fe и Mn. При этом с увеличением pH от 5 до 8 содержание растворенной кремневой кислоты уменьшается до 2,5 (для гидроокиси железа) и 6,0 мг/л (для гидроокиси марганца). Однако в природных озерных водах количество осажденной таким способом кремнекислоты значительно ниже и составляет всего 0,1—0,4 мг/л. Резкое уменьшение эффективности осаждения кремневой кислоты в озерной воде по сравнению с искусственными растворами объясняется наличием органического вещества в природных водах.

К аналогичным выводам приводят также экспериментальные исследования, выполненные Хардером и Флемингом [223, 224]. Эти авторы показали, что даже из очень недосыщенных растворов, концентрация которых сравнима с концентрацией кремневой кислоты в речных и морских водах, кремнезем может сорбироваться гидроокисями Fe, Al, Mn, Mg и др. Извлечение кремнезема таким способом происходит даже из растворов, содержащих 0,5 мг/л кремневой кислоты. Однако подобный процесс наблюдается только на свежесосажденных рентгеноаморфных гидроокисях, и интенсивность его уменьшается по мере кристаллизации последних. Кристаллические формы, например  $Al_2O_3$ , почти не влияют на осаждение кремневой кислоты. Одна часть аморфной гидроокиси алюминия способна осадить на своей поверхности до 14 частей кремнезема. Так же эффективны в извлечении растворенной кремнекислоты и гидроокиси Fe, Mn и Mg.

Повышенная склонность гидроокисей этих элементов к извлечению кремневой кислоты из разбавленных растворов объясняется, вероятно, их способностью образовывать комплексы в водных растворах с различными активными агентами, в частности с молекулами кремневой кислоты (ср. [225]).

Возможность протекания подобных процессов в природных условиях следует из экспериментально установленного факта, что алюминий, например, при осаждении из природных вод образует первоначально аморфный продукт, отвечающий по составу гидроокиси алюминия, который затем медленно кристаллизуется [226].

В случае, если нет активных гидроокисей Al, Fe, Mg и др., непосредственное осаждение кремневой кислоты из морской воды электролитами невозможно [224]. Однако в растворах с концентра-

цией не ниже 92—94 мг/л кремневая кислота довольно легко осаждается солями  $MgCl_2$  и  $CaCl_2$  [227]. Образующийся при этом осадок представляет собой рентгеноаморфный кремнезем, лишенный каких-либо примесей. Эти данные указывают на возможность неорганического осаждения кремневой кислоты из насыщенных растворов вулканического происхождения при слиянии их с морской водой.

Таким образом, в настоящее время доказано, что извлечение растворенной кремневой кислоты в современных поверхностных водах может протекать двумя путями: биологического усвоения и неорганического осаждения. В первом случае это происходит за счет жизнедеятельности кремнеусваивающих организмов и наблюдается обычно в морской воде, в которую кремневая кислота привносится в огромных количествах реками. Например, впадающие реки и Черное море доставляют в Средиземное море ежегодно  $3,9 \times 10^3$  молей кремнезема [228]. Во втором случае осаждение кремнезема может происходить вследствие адсорбции на рентгеноаморфных гидроокисях Al, Fe, Mg и др. или в небольших количествах на глинистых минералах. В обоих случаях кремнезем откладывается в осадках первоначально в аморфной форме.

## § 12. Формирование структуры аморфного опаловидного кремнезема

При осаждении кремнезема из пересыщенных растворов кремневой кислоты, происходящем вследствие ее полимеризации и укрупнения полимерных молекул, всегда образуются гели поликремневой кислоты, которые превращаются затем в опалы. В природных условиях эти процессы происходят обычно в областях интенсивной вулканической деятельности, вблизи выходов гейзеров и горячих источников, в гидротермальных растворах и пр. [164, 171, 231]. Образованию опалов в этих условиях способствуют относительно низкая температура (не выше  $150^\circ C$ ) и большая скорость осаждения кремневой кислоты. Следует отметить, что в природных условиях исходная структура гидрогелей поликремневой кислоты, а следовательно, и степень их уплотнения наряду с другими факторами определяется природой электролитов, присутствующих в растворах [198].

Как известно (см. § 4), гидрогели и ксерогели поликремневой кислоты представляют собой высокодисперсные системы, построенные из частиц приблизительно шаровидной формы размером около 20—150 Å и характеризующиеся поэтому огромной удельной поверхностью. Межчастичное пространство в гидрогелях заполнено водой, при удалении которой формируются структуры ксерогелей (силикагелей). Размеры частиц при этом практически не изменяются. В ксерогелях пространство между частицами представляет собой систему сообщающихся капилляров (пор).

Однако в процессе старения гидрогелей в воде и водных растворах уже при комнатной температуре происходит уплотнение их

структуры, приводящее к понижению дисперсности, т. е. к увеличению размеров частиц и к сокращению удельной поверхности. Особенно заметно сказывается на структуре гелей старение их в водных растворах электролитов [232], а также в присутствии ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{F}^-$  [233, 234].

Более интенсивно эти процессы протекают в условиях повышенных температур. Так, Оккерс и де Бур [134], изучая влияние гидротермальной обработки при температуре  $80^\circ\text{C}$  на структуру силикагелей, показали, что в чистой воде и в растворах электролитов в этих условиях значительно уменьшается удельная поверхность и

Таблица 2  
Изменение структуры гидрогелей поликремневой кислоты в гидротермальных условиях

Условия гидротермальной обработки гидрогелей		Структурные характеристики ксерогелей		
T, °C	Продолжительность, ч	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Предельный сорбционный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Средний диаметр частиц, Å
—	—	790 *	0,33 *	35 *
90	16	592	0,83	45
130	16	353	0,98	80
210	12	162	1,15	170
250	26	89	0,84	310
300	9	72	0,21	380
300	26	36	0,12	760
350	10	21	0,06	1300

\* Исходный образец.

увеличиваются размеры частиц силикагелей, в то время как объем пор остается приблизительно постоянным. Аналогичные результаты получил Чертов с соавторами [235] при обработке гидрогелей поликремневой кислоты в чистой воде при относительно невысоких температурах. Однако при повышении температуры до  $300\text{--}350^\circ\text{C}$  наряду с резким сокращением поверхности и увеличением размеров частиц наблюдается также уменьшение предельного сорбционного объема пор (табл. 2), что свидетельствует об уплотнении вещества геля.

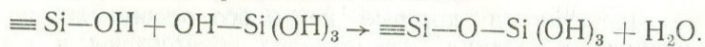
Таким образом, в процессе гидротермальной обработки гелей поликремневой кислоты при значительном увеличении размеров агрегатов частиц происходит более плотная их упаковка, что подтверждается также появлением ультрапористости в этих образцах (пор размером меньше  $10\text{ Å}$ ), обнаруженной электронномикроскопическим и адсорбционным методами [236, 237]. С повышением температуры и давления ультрапористость сначала увеличивается, а затем уменьшается и практически исчезает. Образование ультрапор при гидротермальной обработке гелей, согласно [237], связано с неком-

пактным отложением кремнезема в наиболее узких зазорах между первичными частицами.

Изложенные выше данные свидетельствуют о том, что при гидротермальной обработке силикагелей в замкнутой системе растворяется кремнезем одних частичек и отлагается растворенная кремневая кислота на других. Направление этого процесса определяется характером изменения поверхностной энергии в зависимости от размера частиц. Поэтому наименьшие частицы геля, обладающие максимальной поверхностной энергией, будут растворяться и переноситься на большие частицы с более низкой поверхностной энергией. Это непосредственно подтверждается электронномикроскопическими исследованиями [238], согласно которым при нагреве кремнезема в парах воды при температуре 500° С наблюдается перенос вещества от меньших к большим частицам.

Перемещение вещества при гидротермальной обработке гелей имеет, вероятно, молекулярный характер и поэтому не влияет на объем пор на начальных этапах старения геля. Однако в дальнейшем, особенно при более высоких температурах, происходит «слипание» отдельных частиц, некомпактное «заращение» зазоров между ними с появлением ультрапористости, что приводит к уменьшению сорбционного объема пор.

Реакцию конденсации растворенной кремневой кислоты на крупных частицах можно представить по схеме



При этом поверхность частиц будет предельно гидратирована, что должно способствовать (см. гл. I) образованию донорно-акцепторных комплексов атомов кремния с молекулами воды. Действительно, мы обнаружили [22], что при гидротермальной обработке гидрогелей в чистой воде получают образцы, в которых даже после высушивания при температуре 240° С среднее координационное число атомов кремния по кислороду равно около 5. Вероятно, эти комплексы находятся во внутренней структуре гидротермальных образцов и поэтому не разрушаются при высушивании.

Исследование кинетики процессов гидротермального старения гелей поликремневой кислоты [134, 135] показывает, что они ускоряются при наличии электролитов и ионов  $\text{F}^-$ , а также в зависимости от pH и концентрации щелочи.

Интересно проследить влияние давления на скорость этих процессов. Мы провели 15-часовую гидротермальную обработку силикагелей при температуре 150° С в интервале давлений 0,8—4,0 кбар. Оказалось, что удельная поверхность образцов практически не изменяется в указанной области давлений (рис. 17).

Таким образом, при обычных и повышенных температурах и давлениях структура гелеобразного кремнезема нестабильна и легко уплотняется за счет компактирования вещества геля путем растворения мелких частиц кремнезема и конденсации растворенной кремневой кислоты на более крупных частицах.

При сопоставлении структурных характеристик и адсорбционных свойств искусственных гидротермальных кремнезёмов и природных опалов прослеживается их близкое сходство. Как показывают исследования, выполненные с помощью сканирующего электронного микроскопа [239, 240], все аморфные природные опалы, как и искусственные, состоят из плотно упакованных сферических частиц (глобул) диаметром около 1500—3500 Å. Сами глобулы имеют сложную внутреннюю микроструктуру и построены из частиц кремнезёма порядка нескольких сотен ангстрем и меньше. В связи с этим создается большое разнообразие микроструктур.

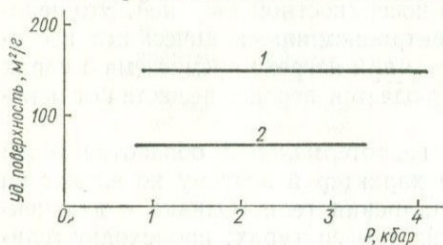


Рис. 17. Влияние давления на удельную поверхность гелей поликремневой кислоты в процессе гидротермальной обработки при температуре 150° С в дистиллированной воде (1) и в 2%-ном растворе KOH (2).

Все это свидетельствует о том, что природные опалы, как и гидротермальные силикагели, образовались в результате осаждения и перетложения коллоидного кремнезёма. Исследование адсорбционных свойств природных опалов [241, 242] указывает на наличие в них микропор с радиусом меньше 15 Å, а также «бутылкообразных» пор,

входные отверстия в которые ненамного превышают размеры адсорбированных молекул. Такие поры обнаружены и в гидротермально обработанных силикагелях. Для гейзерита и трепелов характерно преобладание макропор, что обусловлено рыхлой упаковкой глобул опала.

Приведенные данные о структуре природных аморфных опалов показывают, что они практически не отличаются от гидротермально обработанных гелей поликремневой кислоты, представляющих собой по существу искусственные опалы. Поэтому закономерности формирования структуры гидротермальных кремнезёмов, детально изученные в лабораторных условиях, можно отнести и к природным опалам.

### § 13. Кристаллизация аморфного кремнезёма в гидротермальных условиях

Извлечение растворенной кремневой кислоты из природных вод как биогенным, так и неорганическим путем приводит обычно к образованию аморфных кремнеземных осадков. При старении последних в гидросфере образуется множество разнообразных продуктов в зависимости от физических условий, природы циркулирующих растворов и пр. Одним из наиболее важных результатов преобразования кремнеземного материала при этом является частичная или полная кристаллизация, которая приводит к уменьшению раствори-

мости и устранению его при подходящих условиях из обратного цикла растворения.

Действительно, при окремнении осадочных пород в одних случаях формируются многочисленные зародыши, двойники и поликристаллические агрегаты кварца, в других — образуются кремни с микрокристаллическим кварцем или с различными типами волокнистого халцедона [164, 171, 199]. Последние сложены мельчайшими частицами кварца, размеры которых колеблются от микронов до 500 Å. Иногда кристаллизация приводит к образованию опалов, которые имеют скрытокристаллическую структуру и состоят из частиц кристобалита размером около 100 Å.

Таким образом, изучение природных объектов свидетельствует о том, что в процессе старения (диагенеза) аморфных кремнеземных осадков, образующихся при извлечении растворенной кремневой кислоты из природных вод, в той или иной степени происходит их кристаллизация.

Определенную ясность в понимание механизма этих явлений вносят экспериментальные исследования, выполненные в лабораторных условиях Хардером и Флемингом [223, 224]. Эти авторы проводили опыты по осаждению кремневой кислоты из растворов в присутствии рентгеноаморфных гидроокисей Fe, Al, Mn, Mg и др. в температурном интервале 4—80° С. Концентрации гидроокисей изменялись обычно от 2 до 20 мг/л, а кремнекислоты — от 0,4 до 20 мг/л и выше. Оказалось, что даже из очень разбавленных растворов адсорбируется относительно большое количество кремневой кислоты. Все полученные осадки имели гелевидный характер и были рентгеноаморфными в исходном состоянии. Однако при старении состояние осажденного кремнезема меняется по-разному в зависимости от концентрации исходного раствора кремневой кислоты. В тех осадках, которые сосуществуют с растворами, недосыщенными по отношению к аморфному кремнезему, за очень короткое время возникают микрокристаллы кварца размером 10—100 мкм. Если концентрация кремневой кислоты в растворе выше растворимости аморфного кремнезема, заметного образования кварца не происходит. В этом случае в осадке образуется только кварцин. Других кристаллических разновидностей кремнезема не обнаружено.

Кварцин — это тонковолокнистый кварц, ось волокна которого совпадает с осью *c*. Для халцедона же ось волокна направлена перпендикулярно последней. Интересно отметить, что при старении осадка в воздушно-сухом состоянии кварц не образуется и осадок остается аморфным. Полученные данные свидетельствуют о том, что кристаллизация кварца может протекать только в контакте с водным раствором. Действительно [229], образование кварца в отсутствие воды экспериментально не наблюдалось. Это обстоятельство, вероятно, играет большую роль в природных процессах.

Итак, кварц образуется обычно из растворов, пересыщенных по отношению к растворимости кварца и недосыщенных по отношению к аморфному кремнезему. Однако он может кристаллизоваться

также из предельно разбавленных растворов, содержание кремневой кислоты в которых ниже растворимости кварца, что связано с высокой адсорбционной способностью гидроокисей по отношению к кремнекислоте.

Следовательно, экспериментальные данные, полученные Хардером и Флемингом в лабораторных условиях, указывают на возможность образования кварца из очень разбавленных растворов кремневой кислоты при обычных и невысоких температурах. Подобные процессы могут протекать и в природной обстановке [163, 199, 230] (например, в зонах окисления рудных месторождений, при выветривании алломосиликатов, цементации зерен в песчаниках и пр.).

Мы провели экспериментальное исследование механизма кристаллизации гелей поликремневой кислоты в гидротермальных условиях при температурах 150—250°С и давлениях 0,5—4,0 кбар [243]. В результате установлено, что процесс кристаллизации аморфного кремнезема протекает через ряд последовательных промежуточных стадий, завершаясь во всех случаях образованием кварца.

Сначала происходит компактирование вещества гелей, сопровождающееся процессом кристаллизации аморфного кремнезема, протекающий с образованием нестабильных промежуточных фаз, обозначенных нами  $\text{SiO}_2 - X_1$ ,  $\text{SiO}_2 - X_2$  и  $\text{SiO}_2 - Y$ . Они представляют собой гидроксिलированные кристаллические разновидности кремнезема, имеющие хорошо развитую поверхность и состоящие из агрегатов пластинчатых или волокнистых кристаллов размером от десятых долей до 1—2 мкм.

Следует отметить, что фазы  $\text{SiO}_2 - X_1$  и  $\text{SiO}_2 - X_2$  — это разновидности формы  $\text{SiO}_2 - X$ , синтезированной Хейдеман [280]. Фаза  $\text{SiO}_2 - Y$  не сходна ни с одной из известных силикатных структур.

При дальнейшей гидротермальной обработке промежуточные кристаллические фазы кремнезема превращаются сначала в низко-

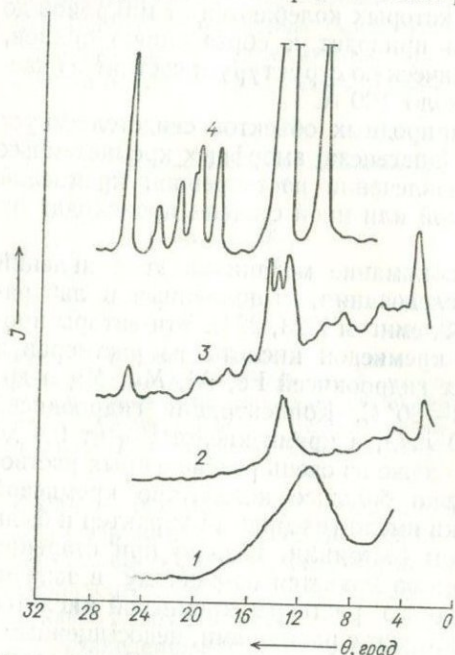
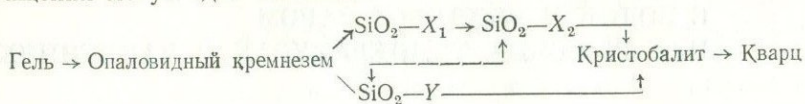


Рис. 18. Дифрактограммы аморфного кремнезема (1),  $\text{SiO}_2 - X_2$  (2),  $\text{SiO}_2 - Y$  (3) и кварца (4).

56

температурный кристобалит, а затем в кварц или при больших скоростях реакции непосредственно в кварц (рис. 18). Указанные превращения могут идти по схеме:



Кинетика кристаллизации кремнезема и в конечном счете скорость реакции кварцеобразования в исследованных РТ-условиях определяется концентрацией гидроксильных ионов в реакционной среде, температурой и давлением. В некоторых случаях влияние давления выше, чем влияние температуры, особенно при относительно низких концентрациях ионов  $\text{OH}^-$ .

Таким образом, полученные экспериментальные данные, а также природные наблюдения показывают, что аморфный кремнезем, являющийся первичным продуктом извлечения кремневой кислоты из природных вод биогенным и неорганическим путем, неустойчив и легко кристаллизуется при старении в контакте с водной средой. Интенсивность и скорость кристаллизации его определяется как природой среды (наличием примесей), так и температурой и давлением.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КРЕМНЕЗЕМА С ВОДОЙ И ВОДЯНЫМ ПАРОМ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

### § 14. Влияние температуры и давления на растворимость кремнезема в воде

Исследование растворимости кремнезема в воде при повышенных температурах и давлениях имеет важное значение для понимания многих гидротермальных процессов, протекающих в природе. Потребность в этих экспериментах возникла также в связи с необходимостью искусственного получения кварца в промышленных масштабах.

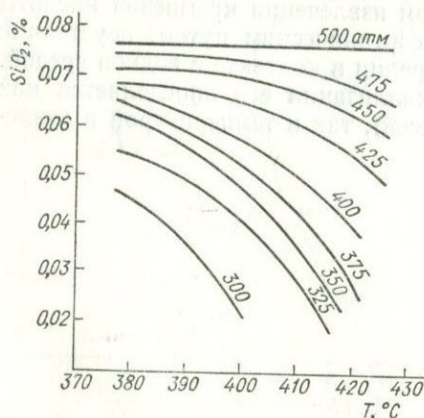


Рис. 19. Растворимость кварца в водяном паре в зависимости от температуры (по ван Ньюенбургу и ван Зону [244]).

Первые количественные результаты о растворимости различных форм кремнезема в воде при повышенных температурах и давлениях получены в 1935 г. ван Ньюенбургом и ван Зоном [244] и Сыромятниковым [245, 246]. Ход кривых, показанных на рис. 19, свидетельствует о том, что с повышением давления до 500 атм растворимость кварца в водяном паре все в меньшей степени зависит от температуры. Она уменьшается для каждой из изобар (при давлениях 300 — 475 атм) с повышением температуры и увеличивается с ростом давления при постоянной температуре. Исследуя растворимость диатомита, Сыромятников показал, что при температуре 400°С и давлении около 300 атм водяной пар растворяет 0,074% кремнекислоты. По данным же ван Ньюенбурга и ван Зона соответствующая величина для кварца равна 0,025%. Позже Кеннеди [247] изучил растворимость кварцевого стекла и кварца при температурах до 400°С и давлениях около 300 бар. Полученные результаты были сопоставлены с данными для аморфного кремнезема.

Как видно из рис. 20, кривая растворимости аморфного кремнезема в воде в присутствии насыщенного пара, вычерченная на основании данных Ленхера и Мерилла [146] и Хитчена [166], отличается от соответствующих кривых для кварцевого стекла и кварца, полученных при давлении около 300 бар. Из последних двух кривых

следует, что при температурах выше  $335^{\circ}\text{C}$  резко уменьшается растворимость кварцевого стекла и кварца. Кроме того, ход кривых свидетельствует о том, что аморфные формы кремнезема характеризуются более высокой растворимостью почти во всем температурном интервале. Однако при высоких температурах и давлениях аморфный кремнезем превращается обычно в кварц. Поэтому он не используется в этих условиях в качестве материала для количественных определений растворимости кремнезема.

Наиболее полно растворимость кварца в воде в широком интервале температур и давлений исследовал Кеннеди [248] в 1950 г. Он изучил область температур до  $610^{\circ}\text{C}$  и давлений до 1700 бар, т. е. ту гидротермальную область, в которой происходит образование кварцевых тел в природе. Проведение подобных исследований имело особенно большое значение в связи с возникшими к тому времени проблемами промышленного синтеза кварца.

Необходимо отметить, что значения, определенные Кеннеди, являются весьма точными, так как он проверял растворимость пластин пьезокварца не только весовым методом, но и следя одновременно за изменением частоты их электрических колебаний.

Как следует из характера изобар (рис. 21), растворимость кварца в воде увеличивается примерно с постоянной скоростью до температуры около  $332^{\circ}\text{C}$ , достигая в этой точке максимального значения —  $0,075\%$ . Однако при дальнейшем повышении температуры до критической, равной для чистой воды  $374,11^{\circ}\text{C}$ , растворимость кварца в жидкой воде падает до  $0,023\%$ .

Оказалось также, что растворимость кварца в насыщенном паре, находящемся в равновесии с жидкой водой и кварцем, т. е. вдоль трехфазной границы, была неизмеримо мала вплоть до температуры  $370^{\circ}\text{C}$  и давления около 210 бар. Согласно данным Стыриковича [249], коэффициент распределения кремнекислоты между паровой и жидкой фазами при умеренных температурах и давлениях прямо пропорционален отношению плотностей этих фаз, поэтому он невелик. Однако при температурах  $370\text{--}374^{\circ}$  растворимость кварца в паровой фазе быстро увеличивается, достигая в критической точке  $0,023\%$ . Это связано с постепенным изменением агрегатного состояния воды, начало которого наблюдается, согласно инфракрасным спектрам поглощения [250], при температурах около  $350^{\circ}\text{C}$  и давлениях  $100\text{--}500\text{ атм.}$

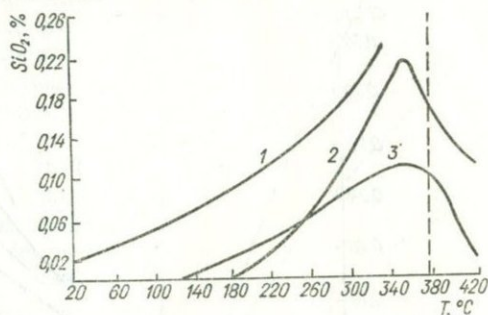


Рис. 20. Растворимость аморфного кремнезема (1), кварцевого стекла (2) и кварца (3) в воде в зависимости от температуры (по Кеннеди [247]).

При критических температуре и давлении, когда «жидкость» и «пар» становятся неразличимыми вследствие их неограниченной взаимной растворимости, образуется так называемая флюидная фаза [251]. Так как растворимость кварца невелика, то температура и давление в этой точке практически такие же, как и в критической точке для чистой воды. Она называется нижней критической точкой системы  $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ , которой заканчивается трехфазная область кварц — жидкость — пар, в отличие от верхней критической точки, относящейся к области существования расплавов [252, 253].

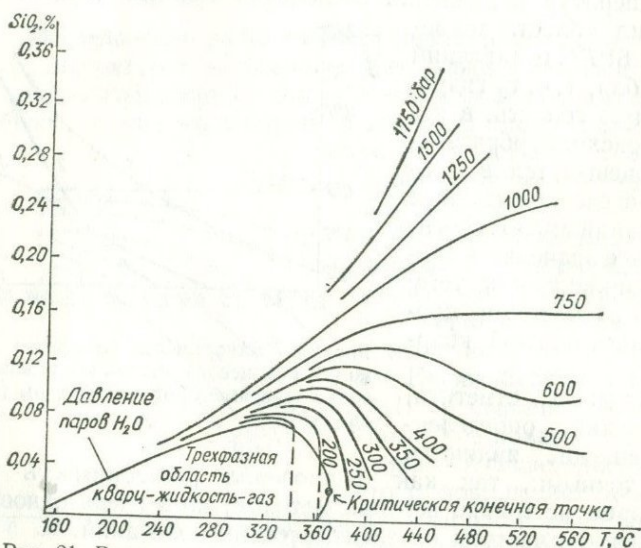


Рис. 21. Растворимость кварца в воде в гидротермальных условиях (по Кеннеди [248]).

При увеличении температуры и давления выше критических в системе  $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  появляется двухфазная область, где в равновесии находятся кварц и флюидная фаза. Растворимость кварца в этой области была изучена Кеннеди до температуры  $610^\circ\text{C}$  и давления 1,7 кбар.

Таким образом, экспериментальная диаграмма, полученная Кеннеди в широком интервале температур и давлений, показывает, что при всех температурах растворимость кварца растет с повышением давления, но при давлениях ниже 700 бар с увеличением температуры растворимость уменьшается. Поэтому можно ожидать, что при уменьшении давления ниже этого значения при постоянной температуре из флюидных растворов будет происходить обратное осаждение кремнезема. Из диаграммы особенно отчетливо видно, что растворимость кварца в надкритической воде значительно больше зависит от давления и, следовательно, от плотности водного флюида, чем от температуры.

Экспериментальные данные Кеннеди дополнили и расширили позже другие исследователи: Мори и Хессельгессер [254], Уокер [255], Фредериксон и Кокс [256], Виар и Сабатье [257], Хитаров [258], Китагара [259], благодаря которым всесторонне была изучена растворимость кварца при температурах до  $600^{\circ}\text{C}$  и давлениях до 2,0 кбар. Так, Мори и Хессельгессер, используя динамический метод (в отличие от Кеннеди [248], который применил статический метод), исследовали изотермическую растворимость кварца при температурах 400, 500 и  $600^{\circ}\text{C}$  и давлениях до 2,0 кбар. Полученные ими результаты хорошо согласуются с данными Кеннеди и свидетельствуют об увеличении растворимости кварца с ростом давления, особенно для температур 500 и  $600^{\circ}\text{C}$ . Для температуры  $400^{\circ}\text{C}$  эта зависимость выражена слабо, что связано, вероятно, с близостью этой температуры к критической для воды. Поэтому плотность водной флюидной фазы при данной температуре будет выше, чем при 500 и  $600^{\circ}\text{C}$  [251], и будет меньше зависеть от давления.

Дальнейшее исследование растворимости кварца в двухфазной области кварц — флюид было проведено частично Уэйлом и Файфом [260] и полностью завершено Андерсоном и Бернхемом [261]. В первой работе составы флюидных фаз изучались при температурах  $400\text{--}550^{\circ}\text{C}$  и давлениях 1—4 кбар, во второй — при температурах  $500\text{--}900^{\circ}\text{C}$  и давлениях 1—10 кбар. Эксперименты при температурах  $600\text{--}900^{\circ}\text{C}$  и давлениях до 3 кбар были повторены позже Семеновою и Циклисом [262].

В результате исследований, проведенных Андерсоном и Бернхемом, были заполнены все пробелы между двумя трехфазными областями (нижней и верхней) на диаграмме состояния системы  $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ . Из кривых рис. 22 следует, что в условиях сверхвысоких температур и давлений растворимость кварца в первую очередь определяется давлением, т. е. плотностью водного флюида. В области, совпадающей с данными Кеннеди и Уэйла и Файфа, наблюдается хорошее согласие величин растворимости.

Таким образом, растворимость кремнезема в воде в настоящее время изучена в широком интервале температур и давлений, охватывающем практически все случаи природного минералообразо-

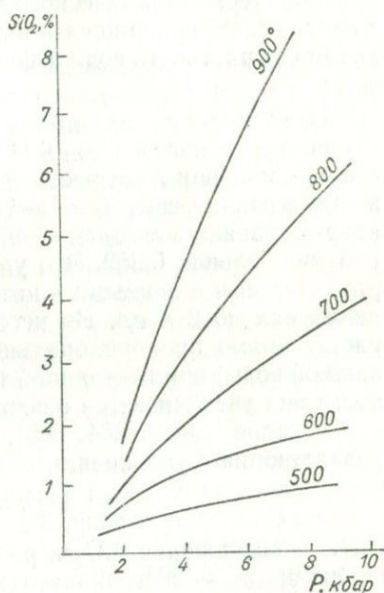


Рис. 22. Растворимость кварца в надкритической воде при высоких температурах и давлениях (по Андерсону и Бернхему [261]).

вания. Как следует из экспериментальных данных, основным фактором, определяющим величину растворимости кварца в околокритической и надкритической воде, является состояние флюида и, прежде всего, его плотность, которая в свою очередь зависит от давления. В том случае, если плотность флюида остается постоянной, растворимость кварца повышается при увеличении температуры.

Количественную связь между растворимостью кварца и плотностью надкритической воды впервые получил Мозебах [263]. На основании термодинамического анализа экспериментальных данных Кеннеди [248] он пришел к выводу, что зависимость растворимости кварца от плотности водной фазы и абсолютной температуры следующая:

$$c = D^2 e^{\left(\frac{Q}{RT} + h\right)}, \quad (1)$$

где  $c$  — мольная доля растворенной кремневой кислоты;  $D$  — плотность водной фазы;  $Q$  — дифференциальная теплота растворения кварца, равная в среднем — 9,47 ккал/моль;  $h$  — константа интегрирования, равная 0,362. Это уравнение хорошо согласуется с экспериментальными данными в интервале температур 200—600°С и при давлениях до 2 кбар. Из него следует, что растворимость кварца растет прямо пропорционально плотности водной фазы (пара или жидкой воды) при постоянной температуре, но при постоянной плотности она увеличивается с ростом температуры.

Согласно Смигу [264, 265], экспериментальные данные Кеннеди удовлетворяют уравнению

$$\log c = -\frac{a_v}{T} + 2, \quad (2)$$

где  $c$  — содержание  $\text{SiO}_2$  в растворе в вес. % при удельном объеме  $v$ ,  $\text{см}^3/\text{г}$ ;  $a_v$  — постоянная, характеризующая удельный объем;  $T$  — температура, °С. Так как  $PT$  — область, исследованная в работах Кеннеди, Мори и Хессельгессера и других, лежит в стороне от нормальных геотермобар, Смит экстраполировал экспериментальные данные, используя для этого выведенное им уравнение растворимости кварца. Уравнения (1) и (2) использовали Мозебах и Смит для расчетного определения растворимости кварца в надкритической водной фазе в неисследованной области температур и давлений. Однако при сопоставлении рассчитанных величин с экспериментальными данными, полученными позже Андерсоном и Бернхемом [261], обнаружено значительное расхождение между ними, особенно в области высоких температур и давлений. Так, если при 500°С рассчитанные величины отличаются от экспериментальных всего на 5%, то при температуре 700° и давлении 5 кбар Смит приводит значение растворимости 1,5%, Мозебах — 1,8%, в то время как экспериментальное значение равно 2,3%. При температуре 800°С и давлении 5 кбар рассчитанное Мозебахом значение составляет 2,3%, а экспериментальное — 3,7%.

Одной из возможных причин этих отклонений является переход  $\beta$ -кварца в высокотемпературный  $\alpha$ -кварц, который затем при более

высокой температуре превращается в  $\alpha$ -тридимит. Указанные формы кремнезема характеризуются различной растворимостью (например, для тридимита она выше, чем для кварца [172]). Возможно также, что это связано с особенностями структуры и свойств надкритической воды при высоких температурах и давлениях, в частности, со степенью ее диссоциации.

### § 15. Особенности переноса кремневой кислоты в надкритической воде

В настоящее время убедительно показано, что при растворении кремнезема в воде при невысоких температурах (см. гл. II) в раствор переходит мономерная ортокремневая кислота  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . Однако в надкритических водных флюидах состояние кремневой кислоты в значительной мере будет определяться структурой самих флюидов, сильно изменяющейся в зависимости от температуры и давления. Этим, по-видимому, обусловлено наличие в литературе различных, иногда противоречивых высказываний о форме кремневой кислоты, растворенной в надкритической воде.

Так, Мозебах [263] на основании экспериментальных величин растворимости кварца, полученных Кеннеди [248], пришел к заключению, что кремнезем как в жидкой, так и паровой водной фазе находится в виде мономерной ортокремневой кислоты. Это согласуется также с выводами Китагары [259] и Вея с соавторами [266].

В то же время Бреди [267], предполагая, что при давлениях выше 300—400 *атм* кремневая кислота в паровой фазе находится в виде мономерных молекул  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , допускает существование при более низких давлениях димеров  $\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6$ . Крайкорьян [308], наоборот, считает, что при температурах 300—600° С и давлениях пара 1—100 *атм* наиболее характерной формой является  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , в то время как при давлениях 100—1000 *атм* и тех же температурах преобладает  $\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6$ , а при температурах около 1000° С и давлениях 2000—9000 *атм* — смесь  $\text{Si}(\text{OH})_4$  и  $\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6$ . По мнению Вуда [268], молекулы ортокремневой кислоты, растворенной в перегретом паре, с увеличением плотности пара (давления) образуют ассоциаты  $(\text{H}_4\text{SiO}_4)_n$ .

Некоторые авторы [269] указывают на возможность существования в водяном паре комплексов типа  $\text{Si}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , объясняя этим повышенную способность водяного пара к переносу кремнекислоты. Наличие сильно гидратированной кремневой кислоты в надкритической воде допускает также Зоммерфельд [270]. При этом он исходит из собственных экспериментальных данных по растворимости кварца в воде, насыщенной аргоном, при температурах 400 и 500° С и давлении 1000 *бар*. Андерсон и Бернхем [261] также считают, что при растворении кварца в надкритической воде образуются аквакомплексы вида  $\text{SiO}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ . Они предполагают, что константа диссоциации этих комплексов в водном флюиде настолько мала, что существенно не изменяет величину растворимости. При этом они

исходят из тех фактов, что растворимость кварца в 0,58-н. растворе HCl практически не отличается от растворимости в чистой надкритической воде и что электропроводность насыщенного раствора кремнекислоты при температуре 600° С и давлении 1500 бар, согласно Франку [271], не больше, чем чистой воды.

Вместе с тем известно [185], что константа диссоциации кремневой кислоты заметно увеличивается с повышением температуры до 200° С, однако при более высоких температурах она снова уменьшается в соответствии с изменением ионного произведения воды [271]. В надкритических водных флюидах, обладающих специфическими свойствами, связанными с их плотностью, эта зависимость будет сложнее.

Таким образом, многие исследователи предполагают, что в области надкритических флюидов кремневая кислота переносится в виде сложных комплексных соединений. Это вполне допустимо, если учесть донорно-акцепторные свойства кремнекислородных связей и способность кремния образовывать в некоторых случаях [20—22] комплексы с молекулами воды, а также стремление последних к ассоциации в паровой фазе при высоких давлениях. При относительно низких давлениях паров, когда ассоциация молекул воды осуществляется слабо, возможной формой нахождения кремневой кислоты в паровой фазе является либо  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , либо гидратированные комплексы типа  $\text{Si}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Степень диссоциации этих форм растворенной кремневой кислоты будет определяться ионным произведением воды, а вернее, концентрацией ионов  $\text{OH}^-$  при данной температуре и давлении.

Взаимодействие кремнезема с водой в надкритических условиях, по сравнению с растворением его в жидкой воде, имеет свои особенности, связанные прежде всего с состоянием водяного пара. Из данных Франка [271] следует, что водяной пар при сверхкритических температурах и давлениях в значительной степени обладает электролитическими свойствами жидкой воды при плотностях пара выше 0,2—0,3 г/см<sup>3</sup>. Так, при высоких давлениях диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  сжатых паров равна 5—20 (для жидкой воды при 25° С  $\epsilon = 79$ ), что свидетельствует о возможной диссоциации растворенного вещества, хотя и значительно меньшей, чем в обычной воде. Одновременно с повышением температуры и особенно плотности пара (давления) сильно возрастает ионное произведение воды, а следовательно, и концентрация ионов  $\text{OH}^-$ . Это способствует реакциям гидролиза, приводя к значительному увеличению растворимости труднорастворимых веществ, в том числе и кварца.

Увеличение степени диссоциации воды в надкритической области при одновременном уменьшении ее полярных свойств приводит к более интенсивному гидролитическому расщеплению связей Si—O—Si с участием ионов  $\text{OH}^-$ . Растворение кварца в этих условиях будет протекать, вероятно, по тому же механизму, что и в жидкой воде (см. § 7), сопровождаясь гидратацией поверхностных атомов

кремния вследствие образования промежуточных комплексов, активирующих процесс.

Китагара [259] на основании исследования растворимости кварца в воде при температурах до  $500^{\circ}\text{C}$  и давлениях до  $900\text{ атм}$  пришел к выводу, что скорость растворения его при сверхкритических условиях подчиняется уравнению

$$-\frac{dc}{dt} = kS(c_e - c)/c_e,$$

где  $c$  — концентрация кремневой кислоты в растворе;  $c_e$  — равновесная концентрация кремневой кислоты;  $k$  — константа скорости;  $S$  — поверхность кварца.

Почти аналогичную зависимость нашли О'Коннор и Гринберг [181] для скорости растворения аморфного кремнезема в воде при комнатной температуре (см. § 9). Затем ее подтвердили Керр и Файф [272] в опытах, проведенных при температурах  $335\text{—}435^{\circ}$  и высоких давлениях. Это свидетельствует о том, что механизм растворения кремнезема в жидкой и надкритической воде во многом похож.

В работе Китагары [259] также было показано, что скорость растворения кварца увеличивается при добавлении хлористого натрия независимо от состояния воды. Однако в надкритических условиях влияние  $\text{NaCl}$  оказывается тем больше, чем меньше плотность пара. По-видимому, это обусловлено уменьшением степени диссоциации хлористого натрия, что было установлено в [271], и может быть объяснено образованием в процессе растворения кварца в этих условиях более устойчивых связей типа  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-\text{Na}^+$ , препятствующих обратной реакции дегидроксилирования по схеме (3) § 7. Увеличение скорости растворения кварца в надкритических растворах щелочных солей в нейтральной и кислой области наблюдал также Нейман с соавторами [273]. Они сообщают, кроме того, о влиянии ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{F}^-$ :

Исходя из схемы реакции  $\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}(\text{газ}) \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_4(\text{газ})$ , Китагара рассчитал константы равновесия и определил теплоту растворения кварца. При сверхкритических температурах до  $500^{\circ}\text{C}$  она составляла  $7,80\text{ ккал/моль}$ . Лодайз и Болмэн [274] для температур  $300\text{—}400^{\circ}$  нашли значение  $8,80 \pm 1,0\text{ ккал/моль}$ . Однако для карбонатных и щелочных растворов теплота растворения кварца в этих же условиях оказалась намного меньшей и зависящей от давления. Последнее связано, вероятно, со степенью диссоциации  $\text{NaOH}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в надкритическом паре, определяющей его плотностью [271]. Было также показано [274], что во флюидной фазе кремневая кислота может находиться в виде ионов  $\text{Si}_3\text{O}_7^{2-}$  (в присутствии гидроксидов натрия) или ионов  $\text{SiO}_3^{2-}$  (в присутствии карбоната натрия). Виар и Сабатье [257] считают, что в карбонатных растворах при температуре  $500^{\circ}\text{C}$  и давлении  $600\text{ атм}$  кремневая кислота находится в виде ионов  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  и  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ .

Диссоциация кремневой кислоты в щелочной среде приводит естественно к увеличению растворимости кварца, что и наблюдали

Лодайз и Болмэн [274], Хейман с соавторами [273], Остапенко с соавторами [275] и другие исследователи. Необходимо отметить, что в кислой среде, например в 1—6-н растворах HCl [276], растворимость кварца в несколько раз ниже, чем в воде. Однако при разложении дистена и, возможно, других алюмосиликатов в таких растворах концентрация растворенной кремнекислоты намного выше, чем в случае кварца, что свидетельствует о возникновении в процессе разрушения кристаллов дистена высокоактивной аморфной формы кремнезема.

Растворимость кремнезема в надкритической воде, как и в жидкой, зависит от его структурных особенностей. Аморфные формы, как указывалось, растворяются более интенсивно, чем кристаллические. Поэтому флюидная фаза, находящаяся в равновесии с аморфным кремнеземом, будет пересыщена относительно последних. В условиях высоких температур и давлений такое пересыщение приводит к кристаллизации кварца. Пересыщение может создаваться вследствие понижения температуры (или давления) флюидных растворов, что широко используется в настоящее время при промышленном синтезе монокристаллов кварца [277].

Многие исследователи [272, 278—280] отмечают, что в процессе кристаллизации аморфного кремнезема в гидротермальных условиях образуется сначала кристобалит, который затем превращается в кварц. Как показали Керр и Файф [272], скорость образования кварца в чистой воде при температурах 335—435° С больше зависит от давления, чем от температуры. Влияние давления указывает на то, что кристаллизация кварца определяется степенью диссоциации воды, являющейся функцией плотности пара [271], т. е. давления. Из этого можно сделать вывод, что процесс образования кварца в гидротермальных условиях катализируется ионами  $\text{OH}^-$ , концентрация которых в водном флюиде увеличивается с повышением температуры и особенно давления.

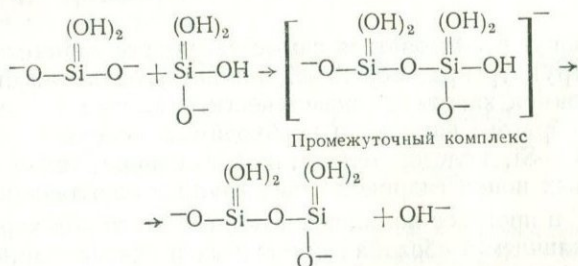
Вопрос о влиянии ионов  $\text{OH}^-$  на скорость кристаллизации кварца в щелочных растворах детально рассмотрен в [279—281]. Так, Кемпбелл и Файф [279] показали, что она пропорциональна концентрации ионов  $\text{OH}^-$  (или ионов  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ ) в растворах. Влияние ионов  $\text{F}^-$  в нейтральных растворах на скорость образования кварца [282] связано, вероятно, с гидролизом фторидов в воде, протекающим с образованием гидроксильных ионов.

Таким образом, процесс кристаллизации кварца в гидротермальных условиях катализируется ионами  $\text{OH}^-$ . Механизм его аналогичен, по-видимому, механизму полимеризации кремневой кислоты (см. § 3), так как в обоих случаях конечным результатом является образование силоксановых связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ . Однако в отличие от обычной полимеризации, кристаллизация кварца протекает с большей интенсивностью в щелочной среде (хотя и в чистой воде она происходит довольно быстро при высоких температурах и давлениях). Значительная диссоциация кремневой кислоты в этом случае облег-

чает образование силоксановых связей. При более низких рН и невысоких температурах, наоборот, продукт полимеризации сильно гидратирован. Поэтому можно считать, что кристаллизация кварца представляет собой предельный случай поликонденсации кремневой кислоты.

Однако в результате чрезмерного повышения рН увеличивается устойчивость силикатных растворов в гидротермальных условиях. Так, Ганеев [192], проводя исследования при температуре 350° С и давлении 700 атм, не наблюдал образования кварца в силикатных растворах NaOH с рН 13,5, в то время как в растворах Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> с рН около 10,0—11,0 синтез кварца протекал интенсивно. Это согласуется со значениями рН водных вытяжек из газовой-жидких включений в природных кристаллах кварца, которые не превышают 11 и находятся обычно в пределах 6,0—9,0 [231]. Согласно выполненным расчетам [190], следует, что осаждение кремнезема из водных растворов при стандартных условиях невозможно при рН > 10,6.

Исходя из этого, факты, наблюдавшиеся Ганеевым и другими исследователями, можно объяснить полной диссоциацией кремневой кислоты в сильно щелочных растворах, не благоприятствующей кристаллизации кварца, которая успешно протекает в менее щелочной среде в присутствии только частично ионизированной кремневой кислоты. Это связано с изменением донорно-акцепторных свойств кремнекислородных связей в зависимости от степени ионизации последней. Рассмотрим, например, реакцию конденсации двух ионов ортокремневой кислоты H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-</sup> и H<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub><sup>2-</sup>:



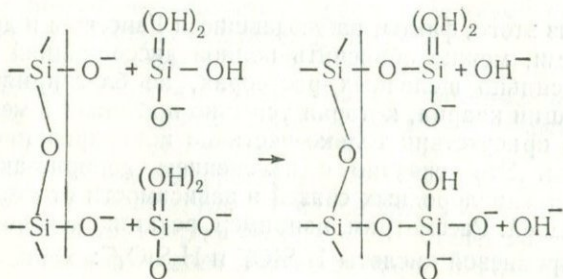
Согласно приведенной схеме, двухзарядный ион атакует однозарядный, так как в последнем электроноакцепторные свойства атома кремния менее насыщены, чем для двухзарядного. Атаке большого однозарядного иона кислорода на атом кремния соседнего силикатного иона способствует, по-видимому, также повышение давления, что экспериментально подтверждено нами при исследовании реакций кварцеобразования в гидротермальных условиях при температуре 150—250° С и давлении 0,5—4,0 кбар.

Формирование силоксановой связи Si—O—Si при этом сопровождается образованием нестабильного промежуточного соединения с пятикоординационным центральным атомом кремния, которое рас-

падает с отщеплением гидроксильной группы одного из взаимодействующих ионов. Освобождающийся ион  $\text{OH}^-$ , выступая в роли катализатора процесса, используется в дальнейшей ионизации кремневой кислоты.

Аналогично протекает реакция и в случае полисиликатных ионов, а также на поверхности затравочного кристалла кварца. При этом полисиликатные ионы и ионизированная поверхность затравки или зародыша кварца (ионизация за счет повышенной щелочности реакционной среды) являются теми активными центрами (центры типа  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ ), которые атакуют атомы кремния растворенных мономерных или слабополимеризованных силикатных ионов и извлекают их из растворов. Такое направление процесса обусловлено различием донорно-акцепторных свойств связи  $\text{Si}-\text{O}$  в мономерном и поликонденсированном состоянии (см. § 2).

Механизм роста поверхности кварца можно представить в виде схемы



Здесь могут реализоваться самые различные варианты в зависимости от структуры растворенных силикатных ионов и степени гидроксирования кварцевой поверхности.

Таким образом, важным и необходимым условием образования связи  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ , а следовательно, и роста кварца, является наличие в силикатных ионах гидроксильных групп, отщепляющихся в виде ионов  $\text{OH}^-$  в процессе поликонденсации. Этот вывод хорошо согласуется с наличием в образцах природных и искусственных кварцев изолированных гидроксильных групп, обнаруженных с помощью инфракрасной спектроскопии [283, 284]. Гидроксильные группы, представляющие собой дефекты в структуре кварца, могли остаться вследствие неполной конденсации ионов кремневой кислоты в процессе кварцеобразования.

В соответствии с изложенными выше представлениями можно допустить, что синтез кварца возможен также и в сильно щелочных растворах, если учесть, что при высоких температурах и давлениях константа диссоциации щелочи сильно уменьшается [271], а следовательно, будет уменьшаться и рН раствора.

По-видимому, наряду с наличием неполностью ионизированных молекул кремневой кислоты необходимым условием успешного син-

теза кварца является также присутствие их в растворе в мономерном или слабополимеризованном виде, т. е. в наиболее подвижном состоянии. Это должно облегчать образование промежуточных активных форм на поверхности растущего кристалла [285, 286].

Таким образом, специфические особенности окологривической и надкритической воды (плотность, вязкость, диэлектрическая проницаемость и растворяющая способность) играют решающую роль во всех аспектах переноса вещества кремнезема в гидротермальных условиях, определяя характер процессов минералообразования как в природной обстановке, так и в условиях промышленного синтеза минералов.

### § 16. Характер фазовых равновесий в системе $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ в области расплавов

Впервые схематическая диаграмма состояния системы  $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  была построена Смитсом [252] в 1930 г. Она оказалась во многих отношениях правильной и имела, как и экспериментальная диаграмма, полученная позже Кеннеди [248, 287], две критические точки. Наличие двух критических точек, согласно Ниггли [288], характерно для бинарных систем, в которых один из компонентов характеризуется очень высокой летучестью ( $\text{H}_2\text{O}$ ), а второй — малой растворимостью ( $\text{SiO}_2$ ). Первая критическая точка системы  $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ , в которой заканчивается нижняя трехфазная область кремнезем—жидкость (вода) — пар (см. § 14), находится при температуре около  $374^\circ\text{C}$  и соответствует растворимости кремнезема, равной 0,023%. Вторая конечная критическая точка, завершающая верхнюю трехфазную область системы, найдена при очень высоких температурах и давлениях и относится к области существования расплавов.

Первое количественное исследование верхней трехфазной области системы  $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  выполнили Таттл и Ингленд [289] в 1955 г. Они сообщили результаты семи опытов, на основании которых получена инвариантная кривая плавления вплоть до  $2000 \text{ атм}$  для кварца, тридимита и кристобалита в присутствии воды. Эксперименты проводились при температурах  $1000-1300^\circ\text{C}$  и давлениях  $1200-2000 \text{ атм}$ . Оказалось, что вода уже при умеренном давлении ее паров значительно понижает температуру плавления кремнезема. Согласно диаграмме рис. 23, температура плавления кристобалита

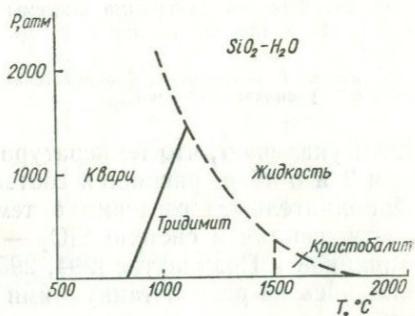


Рис. 23. Экспериментальная  $P$ - $T$ -диаграмма системы  $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  (по Таттлу и Ингленду [289]).

понижается в присутствии паров воды до давления около 400 атм, выше которого кристобалит может находиться только в метастабильном состоянии. Стабильный при этом тридимит плавится непосредственно в водный расплав до давления 1400 атм. Однако при более высоком давлении и температуре около 1100° С начинает плавиться кварц, давая, как и другие формы кремнезема, расплав, содержащий значительное количество растворенной воды.

Следует отметить, что понижение температуры плавления для кремнезема более значительно по абсолютной величине, чем для силикатов. Например, понижение температуры плавления для кремнезема при давлениях до 1000 атм в 2,5 раза больше, чем для альбита [289].

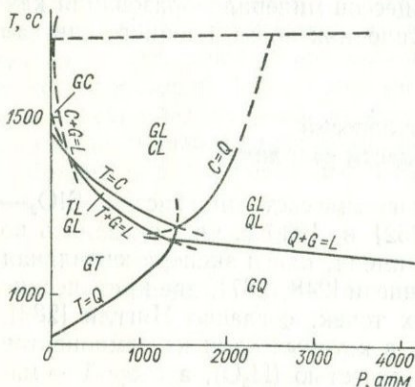


Рис. 24. Фазовая диаграмма системы  $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  (по Островскому и др. [295]):

Q — кварц; T — тридимит; C — кристобалит; L — расплав; G — флюид.

Сильное влияние воды на температуру плавления силикатов впервые было замечено Мори и Феннером [290], а затем подтверждено Таттлом и Фридманом [291]. Условия плавления силикатов в зависимости от давления воды подробно рассмотрены в монографии Кадика, Лебедева и Хитарова [299].

Фазовые соотношения в верхней трехфазной области системы  $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  рассматривали также Таттл и Боуэн [292]. Стьюарт

[293] указывает, что температура плавления кремнезема при давлении 2 и 5 кбар, равняется соответственно  $1130 \pm 5$  и  $1065 \pm 5^\circ \text{C}$ . Дополнительные сведения о температурах плавления и фазовых соотношениях в системе  $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  были получены Островским, Мишиной и Повилайтис [294, 295] и Островским [296]. Эти авторы, опираясь на разработанную ими теоретическую схему и используя собственные экспериментальные данные, построили  $PT$ -диаграмму части системы  $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  (рис. 24), которая очень хорошо согласуется с данными Таттла и Ингланда. Однако, исходя из некоторых особенностей этой диаграммы, можно получить дополнительные данные. Так, оказалось, что кривая превращения тридимит — кристобалит имеет ясно выраженный отрицательный наклон и ограничивает сверху узкое поле, в котором возможно существование тридимита и расплава. Было найдено, что тройная инвариантная точка, в которой находятся в равновесии кристобалит, тридимит и кварц, лежит при температуре  $1190^\circ \text{C}$  и давлении 1430 атм. Из диаграммы видно, что ни кристобалит, ни тридимит не стабильны при высоких давлениях паров воды. Кроме того, согласно экспериментальным данным Островского и др., кварц может оставаться устойчивым при очень высоких температурах (до  $1360^\circ \text{C}$  и выше) в тех случаях,

когда давление достаточно велико, а концентрация воды небольшая, т. е. в областях диаграммы, характеризующихся дефицитом воды. При этом он может сосуществовать с расплавом при температурах выше  $1300^{\circ}$ . Таким образом, в глубинных магматических очагах кварц может возникать при температурах, гораздо более высоких, чем  $870^{\circ}$  С.

Сопоставление приведенных выше данных с материалами других исследователей показывает, что иногда существуют значительные различия в положении общих точек и линий. Так, согласно термодинамическим вычислениям Мозесмана и Питцера [297], тройная инвариантная точка кристобалит—тридимит—кварц лежит при температуре  $1420^{\circ}$  С и давлении 660 атм, в то время как по данным Островского с соавторами она находится при  $1190^{\circ}$  С и 1430 атм. Наряду с этим наблюдается хорошее совпадение положения линии равновесия кварца с расплавом и паром (рис. 24) с данными Стьюарта [293] для двух точек плавления кремнезема.

Экспериментальное исследование диаграммы состояния системы  $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  в верхней трехфазной области завершено Кеннеди, Вассербургом, Хэрдом и Ньютоном [287]. Эти авторы изучили соотношение расплавов в широкой области температур и давлений. В результате

установлено положение инвариантной равновесной кривой плавления кремнезема вплоть до давлений 9,7 кбар и определены составы двух сосуществующих флюидных фаз (жидкой и газовой) до давления 9,7 кбар и температуры  $1080^{\circ}$  С. Согласно диаграмме (рис. 25), четверная точка для равновесия между кварцем, тридимитом и двумя флюидами (расплав и пар) лежит при температуре  $1160^{\circ}$  С и давлении 1500 бар. Вторая четверная точка, в которой в равновесии находятся тридимит, кристобалит, расплав и пар, наблюдается при температуре около  $1470^{\circ}$  С и давлении 400 бар. Положения этих четверных точек, а также температуры плавления вплоть до 5 кбар хорошо согласуются с полученными ранее [289, 292—296].

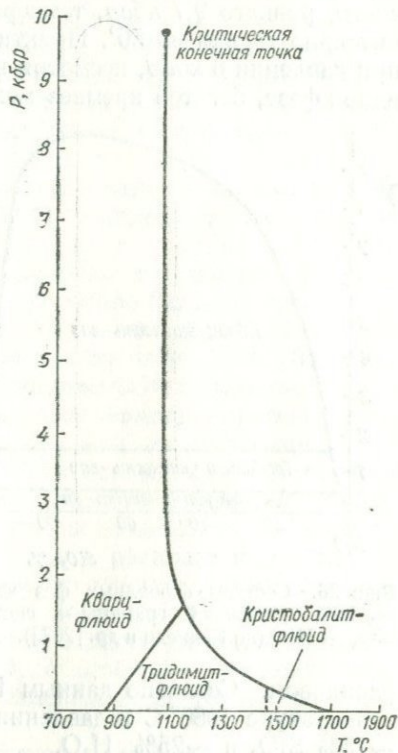


Рис. 25. Кривая плавления кремнезема в зависимости от давления при равновесии с водой (по Кеннеди и др. [287]).

Если проследить ход кривой плавления кремнезема в зависимости от давления (рис. 25), то можно увидеть, что точка плавления кремнезема (в присутствии воды) в равновесии с двумя флюидными фазами изменяется от  $1720^{\circ}\text{C}$  при давлении 1 *бар* до  $1130^{\circ}$  при 2 *кбар*. Однако при дальнейшем увеличении давления до критического, равного 9,7 *кбар*, температура плавления снижается дополнительно только на  $50^{\circ}$ . Практически же она перестает изменяться при давлении 6 *кбар*, несмотря на то, что содержание воды во флюидной фазе, богатой кремнеземом (расплаве), возрастает от 6 вес. %

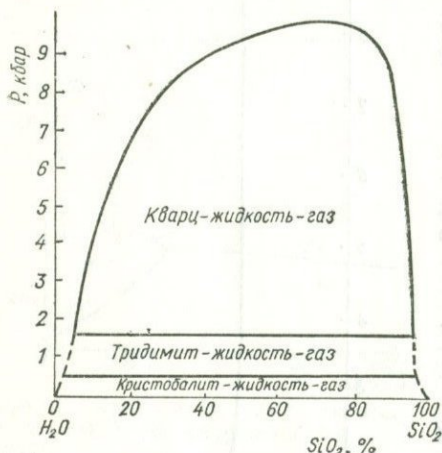


Рис. 26. Составы флюидных фаз вдоль верхней трехфазной границы в системе  $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  (по Кеннеди и др. [287]).

и расплавом. Согласно данным Кеннеди и др., она находится при температуре  $1080^{\circ}\text{C}$  и давлении 9,7 *кбар* и соответствует составу  $\sim 75\% \text{SiO}_2$  и  $\sim 25\% \text{H}_2\text{O}$ .

Кроме кривой плавления, были определены также [287] составы двух флюидных фаз, сосуществующих вдоль верхней трехфазной границы, т. е. вдоль кривой твердая фаза — расплав — пар. Одна из них относится к пару, находящемуся в равновесии с расплавом и твердой фазой, вторая — к расплаву в равновесии с твердой фазой и паром. Из-за трудностей в определении составов в случае, когда одновременно существуют все три фазы, составы пара были определены в равновесии с твердой фазой при температурах, несколько ниже точек кривой плавления, а составы расплавов в равновесии с паром — при температурах, несколько выше точек кривой плавления. При этом авторы допускали, что составы флюидных фаз при постоянном давлении незначительно изменяются в небольшом температурном интервале ( $20-40^{\circ}$ ).

Как следует из рис. 26, растворимость кварца во флюиде, богатом водой (в паре), постепенно увеличивается с повышением давления при температуре, остающейся при этом относительно постоян-

(при давлении 6 *кбар*) примерно до 25% (при 9,7 *кбар*). Это оказалось настолько неожиданным, что авторы решили проверить полученную кривую плавления, обращая особое внимание на точность измерений температуры. Однако полученные результаты полностью совпали с предыдущими.

Таким образом, инвариантная равновесная кривая плавления кремнезема в присутствии воды заканчивается критической точкой, которая является второй конечной точкой системы  $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  и отвечает области с полной смесимостью между водой и

ной. Концентрация кремнекислоты изменяется от 5,7% при давлении около 2 кбар примерно до 75% вблизи критической конечной точки, т. е. состав критической точки в мольном соотношении  $\text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O}$  равен приблизительно 1 : 1.

Содержание воды в расплаве, т. е. во флюиде, богатом кремнеземом, растет медленно от 4,4% при давлении 2 кбар примерно до 6% при 6 кбар. Однако при дальнейшем повышении давления концентрация воды в расплаве резко возрастает приблизительно до 25% при давлении 9,7 кбар (в критической точке). Увеличение растворимости воды с ростом давления наблюдалось также в силикатных расплавах различного состава [265, 298, 299].

Таким образом, если сравнить составы верхней и нижней трехфазных областей в системе  $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ , учитывая данные более ранней работы Кеннеди [248], то видно, что в верхней трехфазной области составы обоих флюидов варьируют в широких пределах, в то время как состав жидкой воды и особенно паровой фазы в нижней трехфазной области изменяется очень мало, достигая максимальной величины для воды, равной приблизительно 0,075%  $\text{SiO}_2$ .

Согласно Кеннеди и др. [287], влияние воды на плавление кремнезема является закономерным и вытекает из термодинамической трактовки проблемы. Однако теоретическая кривая плавления, полученная ими с учетом термодинамических данных, сильно отличается от экспериментальных результатов в области давлений 2—9 кбар, т. е. когда температура плавления кварца изменяется незначительно (всего на  $50^\circ$ ), а растворимость воды в расплаве и содержание кремнезема в водяном паре закономерно увеличиваются. Кривая, полученная расчетным путем, имеет S-образную форму, в отличие от экспериментальной, которая в этой области давлений близка к прямой. Это связано, по-видимому, с особенностями механизма растворения воды в расплаве и с изменением состояния водяного пара в зависимости от давления.

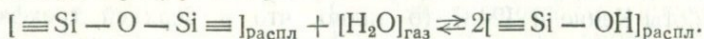
Можно представить, что структура расплава чистого кремнезема подобна структуре стеклообразного кремнезема, построенного из тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , соединенных вершинами и образующих таким образом сложные неупорядоченные кремнекислородные полимеры [309]. Они представляют собой большие и неправильные образования в виде трехмерной сетки прочных силоксановых связей типа  $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ . Наличие воды в расплаве должно уменьшать степень полимеризации кремнеземного вещества вследствие гидролиза силоксановых связей.

По мнению Бюргера [299], этим объясняется экспериментально наблюдаемое уменьшение вязкости силикатных стекол и расплавов при добавлении воды. Этот автор не исключает возможности наличия в расплаве и молекулярной воды при относительно низких температурах, когда ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  ассоциируют в  $\text{H}_2\text{O}$ .

Предположение об уменьшении вязкости водно-силикатных расплавов за счет разукрупнения кремнекислородных полимеров

не является единственным. Согласно мнению Кадика, Лебедева и Хитарова [299], логично ожидать, что вязкость расплавов может понижаться и при молекулярном механизме растворения воды, так как она обладает вязкостью на несколько порядков меньшей, чем вязкость силикатов. Следовательно, ее добавление должно уменьшать вязкость водно-силикатной смеси.

Однако, исходя из того, что растворимость воды в щелочных и щелочноземельных силикатных расплавах находится в прямой зависимости от  $P_{H_2O}$ , т. е. растворимость воды не подчиняется закону Генри, авторы цитируемой монографии предполагают молекулярный механизм растворения воды. Они предполагают, что диссоциация воды в расплаве на ионы  $H^+$  и  $OH^-$  происходит в результате реакции типа



В силикатных расплавах с высоким содержанием воды, наблюдающемся при давлениях несколько килобар, можно ожидать появление других механизмов растворения  $H_2O$ , чем в случае расплавов с низкой концентрацией (в частности, появление молекулярных форм растворения воды).

Согласно выполненным в работе [299] расчетам, доля диссоциированной и молекулярной воды, растворенной в водно-силикатных расплавах, изменяется в зависимости от температуры, давления и химического состава расплавов.

Таким образом, при переходе от низких концентраций воды в силикатных расплавах к высоким может происходить качественное изменение состояния воды, заключающееся в появлении при высоких давлениях молекулярных форм  $H_2O$ . Так, при температуре солидуса гранитных магм доля молекулярно растворенной воды может составлять около 50% всего количества воды.

Изложенные выше заключения о структуре и свойствах водно-силикатных расплавов могут быть объяснены для случая чисто кремнеземных расплавов с точки зрения донорно-акцепторных свойств кремнекислородных связей в контакте с водой следующим образом.

Можно предположить, что при достаточно высоких температурах (выше  $1000^\circ C$ ), при которых происходит плавление кремнеземного вещества, и при относительно невысоких давлениях (до 2 кбар) вода находится в сильно диссоциированном состоянии. Механизм взаимодействия ионов  $OH^-$  и  $H^+$  с силоксановыми связями  $\equiv Si-O-Si \equiv$  кремнекислородных полимеров в расплавах в каждом частном случае будет обусловлен донорно-акцепторными возможностями взаимодействующих компонентов. Электронодонорные ионы  $OH^-$  могут взаимодействовать с электроноакцепторными атомами кремния, образуя неустойчивые промежуточные пятикоординационные комплексы по схеме (3) § 7, которые распадаются с образованием силанольных групп  $\equiv Si-OH$  и анионов  $\equiv Si-O^-$ . Последние будут нейтрализова-

тся ионами  $H^+ (\equiv Si-O^- + H^+ \rightarrow \equiv Si-OH)$  и выводиться тем самым из обратной реакции поликонденсации. Указанные процессы приведут к уменьшению степени полимеризации кремнеземного вещества и, как следствие, уменьшению вязкости расплавов. Одновременно произойдут качественные изменения природы кремнекислородных полимеров вследствие повышения степени их гидроксिलирования, что в свою очередь усилит электроноакцепторные возможности атомов кремния (см. гл. I).

Этим можно объяснить экспериментально наблюдающееся увеличение растворимости воды в расплавах кремнезема при повышении давления выше 2 *кбар* (при практически постоянной температуре). Действительно, рост давления будет способствовать уплотнению паровой водной фазы и увеличит ее склонность к ассоциации, с одной стороны, и к комплексообразованию с атомами кремния гидроксильированных кремнекислородных полимеров, с другой стороны. С этой точки зрения легко понять увеличение доли молекулярной воды в расплавах при значительном росте давления, что следует из монографии Кадика, Лебедева и Хитарова [299].

Возможно, что аналогичным способом можно объяснить повышение концентрации молекул кремневой кислоты в паровой фазе при изменении давления воды над расплавом от 2 до 9,8 *кбар*. Последняя в этих условиях может образовывать аквакомплексы с молекулами кремневой кислоты типа водно-кремнекислотных ассоциатов определенной структуры, в которых будут использоваться электроноакцепторные возможности атомов кремния.

При понижении давления над расплавом склонность к ассоциации молекул  $H_2O$  будет ослабляться, а следовательно, будет ослабляться донорно-акцепторное взаимодействие их с гидроксильированными атомами кремния в кремнекислородных полимерах и в водно-кремнекислотных комплексах. В результате произойдет вскипание расплавленного кремнезема, сопровождающееся выделением больших количеств воды, и осаждение (поликонденсация) огромных количеств кремнезема из паровой водной фазы.

Возможно также, что влияние давления на структуру и свойства флюидных фаз (жидкой и паровой), рассмотренное выше, в определенной степени связано с увеличением ионного произведения воды, а значит, концентрации ионов  $OH^-$  и диэлектрической проницаемости сжатых паров воды, что наблюдается в области более низких температур [271]. Это должно способствовать диссоциации растворенного вещества, а также гидролитическому расщеплению связей  $\equiv Si-O-Si \equiv$  в расплавах и выносу в паровую фазу молекул или ионов кремневой кислоты. Вследствие этого будут увеличиваться растворимость воды в расплаве и растворимость кремнезема в водяном паре.

Анализ экспериментальных результатов, полученных при изучении состава флюидных фаз в системе  $SiO_2-H_2O$ , осложняется отсутствием необходимых данных о состоянии и свойствах воды

при температурах и давлениях, при которых проводилось исследование закономерностей плавления кремнезема в контакте с водой. Тем не менее можно заключить, что в зависимости от давления изменяется состояние воды в расплавах кремнезема (изменяется доля диссоциированной и молекулярной форм) и состояние растворенных молекул кремневой кислоты в паровой фазе. По-видимому, этим же (различием механизмов растворения воды в расплаве и изменением состояния водяного пара в зависимости от давления) объясняется отклонение экспериментальной кривой плавления кремнезема под давлением воды от теоретически рассчитанной, полученной без учета указанных особенностей взаимодействия кремнезема с водой при высоких значениях температуры и давлений.

### § 17. Значение флюидных растворов в геохимии кремнезема

Из рассмотренных выше экспериментальных данных следует, что присутствие воды сильно понижает температуру плавления кремнезема и водяной пар в контакте с силикатным расплавом способен переносить огромные массы кремнезема. Эти факты имеют важное значение для понимания геохимии кремнезема в условиях высоких температур и давлений.

В частности, указанные закономерности играют решающую роль в формировании кварцевых жил. Так, водные флюиды, находящиеся в равновесии с расплавом, при содержании кремнезема около 50% характеризуются достаточно высокой подвижностью и при небольшом изменении давления из них могут осаждаться огромные количества кремнезема [287]. Поэтому можно допустить, что в местах, где возможно понижение давления (и температуры), из водных флюидов, транспортирующих растворенную кремнекислоту, будет происходить интенсивное отложение кремнезема и его кристаллизация, способствующие образованию кварцевых жил.

В соответствии с этим Петров [300], рассматривая вопрос о генезисе кварцевых жил Алдана, считает, что образование массивных кварцевых тел (кварцолитов) является следствием кристаллизации кремнезема из высококонцентрированных флюидных растворов, происшедшей при уменьшении давления и температуры. Наряду с кварцолитами в тех же районах были обнаружены гидротермальные кварцевые жилы, сформировавшиеся после кварцолитовых тел из менее концентрированных флюидных растворов кремневой кислоты. Аналогичное отложение избыточного кварца наблюдается в магматогенных рудных месторождениях, образующихся при охлаждении гидротермальных флюидов [298].

Особенно большое значение в геохимии кремнезема имеют флюидные растворы, находящиеся при более умеренных температурах и давлениях, из которых происходит формирование гидротермальных (гидротермально-метаморфических) кварцевых жил и пегматитовых кварцевых тел. *PT*-условия образования кварца в настоящее

время определены для многих месторождений. С этой целью довольно успешно применяется метод, основанный на определении состава и температуры гомогенизации газо-жидких включений в минералах [301]. Некоторые авторы [302—304] с помощью указанного метода показали, что температура образования жильных кварцев находится обычно в интервале  $200\text{—}300^\circ\text{C}$  (в некоторых случаях она повышается до  $400^\circ$  и больше), а давление —  $400\text{—}500\text{ атм}$ . Для кварца пегматитов температура кристаллизации равняется  $200\text{—}500^\circ\text{C}$ , а давление  $500\text{—}700\text{ атм}$  [231]. Параметры температуры и давления могут колебаться в каждом частном случае, влияя на структуру и качество кристаллов кварца.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что в природных условиях кварц кристаллизуется в большинстве случаев в околокритической и надкритической гидротермальных областях. Состояние флюидных растворов при соответствующих им температурах и давлениях хорошо изучено в работах Кеннеди и других исследователей. Поэтому закономерности, полученные в экспериментальных исследованиях, применимы и для объяснения условий кристаллизации кварца в природной обстановке. В частности, необходимо отметить, что ведущим фактором, определяющим состояние и состав флюидных растворов, а следовательно, и скорость кристаллизации кварца как в природных, так и в лабораторных условиях, является давление, особенно при небольших изменениях температуры.

Таким образом, постоянно протекающие в земной коре процессы растворения, осаждения и перекристаллизации кремнеземных и силикатных минералов, совершающиеся при высоких температурах и давлениях, указывают на большое значение флюидных растворов в геохимии кремнезема.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Взаимодействие кремнезема с водой в различных физико-химических условиях, как было показано, имеет ряд своих специфических особенностей, которые нельзя не учитывать при изучении системы  $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ .

Прежде всего это касается взаимодействий, происходящих на молекулярном уровне и сопровождающихся изменением состояния кремнеземной поверхности, выносом кремнезема в раствор с последующим его отложением и кристаллизацией. Механизмы этих превращений кремнезема, которые определяются особенностями электронного строения участвующих в химических реакциях атомов или групп атомов, в каждом частном случае зависят от электроноакцепторных возможностей атомов кремния в кремнекислородных связях, концентрации ионов  $\text{OH}^-$  (наличия других активных добавок) в растворе и состояния воды.

Интенсивность процессов растворения, осаждения и перекристаллизации кремнезема зависит от тех физико-химических условий, в которых они происходят. Например, если при обычных и относительно невысоких температурах растворимость кремнезема в воде составляет лишь сотые доли процента, то при повышенных концентрациях ионов  $\text{OH}^-$  в растворе (при  $\text{pH} > 8-9$ ) она резко увеличивается вследствие изменения формы существования (ионизации) растворенной кремневой кислоты. Однако она еще больше возрастает при высоких температурах и давлениях. Так, в надкритических условиях, когда вода резко изменяет свои растворяющие свойства вследствие дополнительной диссоциации на ионы  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}^+$ , растворимость кремнезема в водяном паре может достигать десятков процентов.

В этих условиях гидролитическое расщепление силоксановых связей с участием гидроксильных ионов приобретает решающее значение, приводя к интенсивному растворению кремнезема. Одновременно интенсифицируются процессы кристаллизации кварца, особенно в щелочной области  $\text{pH}$ , в которой значительная часть кремневой кислоты ионизирована и, следовательно, облегчаются реакции ее поликонденсации, способствующие образованию кварца.

Таким образом, прослежено влияние состояния воды и наличия активных примесей, а также температуры и давления на характер процессов растворения, осаждения и кристаллизации кремнезема, которые, независимо от этих факторов, во всех случаях определяются природой взаимодействующих компонентов и прежде всего донорно-акцепторными свойствами кремнезема в контакте с водой.

1. Коулсон Ч. Валентность. «Мир», М., 1965.
2. Стрейтвизер Э. Теория молекулярных орбит. «Мир», М., 1965.
3. Eaborn C. Organosilicon Compounds. Butterworths Sci. Publ., 1960.
4. Stone F. G. A., Seyferth D.—J. Inorg. Nucl. Chem., 1955, 1, 112.
5. Алпатов Н. М., Кесслер Ю. М.—Ж. структ. хим., 1964, 5, 332.
6. Сыркин Я. К.—Усп. хим., 1962, 31, 397.
7. Müller R.—Z. Chem., 1965, 220.
8. Сомерс Л. Стереохимия и механизм реакций кремнийорганических соединений «Мир», М., 1966.
9. Ketelaar J. A. A.—Z. Krist., 1935, 92, 155.
10. Dhar S. K., Doron V., Kirschner S.—J. Am. Chem. Soc., 1959, 81, 6372.
11. West R.—J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, 3246.
12. Peyrone G.—Z. Krist., 1935, 92, 190.
13. Bissert G., Liebau F.—Naturwiss., 1969, 56, 212.
14. Bissert G., Liebau F.—Acta Cryst., 1970, B26, 233.
15. Стишов С. М., Попова С. В.—Геохимия, 1961, 837.
16. Стишов С. М., Белов Н. В.—ДАН СССР, 1962, 143, 951.
17. Моенке Н.—Naturwiss., 1964, 51, 239.
18. Edge R. A., Taylor H. F. W.—Nature, 1969, 224, 363.
19. Edge R. A., Taylor H. F. W.—Acta Cryst., 1971, B27, 594.
20. Мицюк Б. М., Дорощ А. К., Скрышевский А. Ф., Высоцкий З. З.—Ж. структ. хим., 1966, 7, 230.
21. Мицюк Б. М. и др.—Укр. хим. журн., 1966, 32, 833.
22. Мицюк Б. М. и др.—Колл. журн., 1972, 34, 565.
23. Pauling L.—J. Am. Chem. Soc., 1931, 53, 1367.
24. Jaffe H. H.—J. Phys. Chem., 1954, 58, 185.
25. Craig D. F.—J. Chem. Soc., 1959, 997.
26. Dewar M. I. S., Lucken E. A. C., Whitenhead—J. Chem. Soc., 1960, 2423.
27. Сыркин Я. К., Дяткина М. Е. Химическая связь и строение молекул. Госхимиздат, М.—Л., 1946.
28. Паулинг Л. Природа химической связи. Госхимиздат, М.—Л., 1947.
29. Cruickshank D. W. J.—J. Chem. Soc., 1961, 5486.
30. Мортимер К. Теплота реакций и прочность связей. «Мир», М., 1964.
31. Воронков М. Г.—ДАН СССР, 1961, 138, 106.
32. Воронков М. Г.—Ж. общ. хим., 1962, 32, 2391.
33. Brown G. E., Gibbs G. V., Ribbe P. H.—Am. Mineral., 1969, 54, 1044.
34. Brown G. E., Gibbs G. V.—Am. Mineral., 1970, 55, 1587.
35. Coda A.—Atti Soc. ital. sci. natur, 1969, 109, 491.
36. Шусторович Е. М. Электронное строение полимерных молекул с кратными связями в основной цепи. «Наука», М., 1967.
37. Воронков М. Г., Дейч А. Я.—Ж. структ. хим., 1964, 5, 482.
38. Лазарев А. Н.—Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 235.
39. Лазарев А. Н. Колебательные спектры и строение силикатов. «Наука», Л., 1968.
40. Atoji M., Lipscomb W. N.—Acta Cryst., 1954, 7, 597.
41. Левин А. А., Сыркин Я. К., Дяткина М. Е.—Ж. структ. хим., 1967, 8, 317.

42. Буслаев Ю. А., Николаев Н. С., Густякова М. П.— Изв. СО АН СССР, 1960, 10, 57.
43. Treadwell W. D., Wieland W.— Helv. Chim. Acta, 1930, 13, 842.
44. Айлер Р. К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. Госстройиздат, М., 1959.
45. Weyl W. A., Hauser E. A.— Koll. Z., 1951, 124, 72.
46. Bartels H., Erpenmeyer H.— Helv. Chim. Acta, 1964, 47, 7, 13.
47. Менделеев Д. И. Основы химии. Госхимиздат, М.—Л., 1947, 450.
48. Киселев А. В.— В кн.: Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции. Изд-во МГУ, 1957, 90.
49. Weitz E., Franck H.— G., Giller M.— Z. anorg. allg. chem., 1964, 331, 249.
50. Стрелко В. В.— Колл. журн., 1970, 32, 430.
51. Togutani T.— J. Chromatogr, 1970, 50, 523.
52. Илер Р. К.— J. Phys. Chem., 1952, 56, 680.
53. Вауманн Н.— Koll. Z., 1959, 162, 28.
54. Ингольд К. К. Механизм реакций и строение органических соединений. ИЛ, М., 1959.
55. Greanberg S. A., Sinclair D.— J. Phys. Chem., 1955, 59, 435.
56. Plank C. J., Drake L. C.— J. Coll. Sci., 1947, 2, 399.
57. Castagne M.— These Doct. Sci. phys. Fac. sci. Univ. Nancy, 1969, 159.
58. Acker E. G.— J. Coll. and Interface Sci., 1970, 32, 41.
59. Radziewski O. E., Richter H.— Koll. Z., 1941, 96, 1.
60. Берестенева З. Я., Каргин В. А.— Усп. хим., 1955, 24, 249.
61. Киселев А. В., Лыгин В. И., Неймарк И. Е., Слинякова И. Б.— Колл. журн., 1958, 20, 52.
62. Боресков Г. К., Борисова М. С., Джигит О. М. и др.— Ж. физ. хим., 1948, 22, 603.
63. Каганова Э. М., Шахова Т. Е., Паниткова А. Е.— Колл. журн., 1961, 23, 568.
64. Веселовский В. С., Селяев И. А.— Ж. физ. хим., 1935, 6, 1171.
65. Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю.— Колл. журн., 1953, 15, 145.
66. Мицюк Б. М., Высоцкий З. З., Поляков М. В.— ДАН СССР, 1964, 155, 1404.
67. Высоцкий З. З., Шаля В. В.— Колл. журн., 1958, 29, 29.
68. Мицюк Б. М., Высоцкий З. З.— ДАН СССР, 1963, 152, 1166.
69. Мицюк Б. М., Высоцкий З. З.— Укр. хим. журн., 1966, 32, 697.
70. Киселев А. В.— Колл. журн., 1936, 2, 17.
71. Теренин А. Н., Ярославский Н. Г.— ДАН СССР, 1949, 66, 885.
72. O'Reilly D. E., Leftin H. P., Nath W. H.— J. Chem. Soc., 1958, 29, 970.
73. Noll W., Damm K., Fauss R.— Koll. Z., 1960, 169, 18.
74. Рослякова И. Г., Алесковский В. Б.— Ж. прикл. хим., 1966, 39, 795.
75. Schneider M., Boehm H. P.— Koll. Z., 1963, 187, 128.
76. Журавлев Л. Т., Киселев А. В.— Ж. физ. хим., 1965, 39, 453.
77. Журавлев Л. Т., Киселев А. В. и др.— Ж. физ. хим., 1963, 37, 2258.
78. Чертов В. М., Джамбаева Д. Б., Плачинда А. С., Неймарк И. Е.— Ж. физ. хим., 1966, 40, 520.
79. Квливидзе В. И.— ДАН СССР, 1964, 157, 158.
80. Киселев А. В., Лыгин В. И.— Усп. хим., 1962, 31, 351.
81. McDonald R. S.— J. Phys. Chem., 1958, 62, 1168.
82. Folman M., Yates D. J. C.— J. Phys. Chem., 1959, 63, 183.
83. Venesi H. A., Jones A. C.— J. Phys. Chem., 1959, 63, 179.
84. Сидоров А. Н.— Оптика и спектроскопия, 1960, 8, 806.
85. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. «Мир», М., 1969.

86. Armistead C. G. et al.—*J. Phys. Chem.*, 1969, **73**, 3947.
87. Киселев А. В.—*Усп. хим.*, 1956, **25**, 705.
88. Young G. J.—*J. Coll. Sci.*, 1958, **13**, 67.
89. Егоров М. М., Киселев В. Ф., Красильников К. Г., Мурнина В. В.—*Ж. физ. хим.*, 1959, **33**, 65.
90. Носкеу J. A., Pethica V. A.—*Trans. Farad. Soc.*, 1961, **57**, 2247.
91. Квливидзе В. И. и др.—*Кинетика и катализ*, 1962, **3**, 91.
92. Галкин Г. А., Киселев А. В., Лыгин В. И.—*Ж. физ. хим.*, 1969, **43**, 1992.
93. Fripiat J. J., Uytterhoeven J.—*J. Phys. Chem.*, 1962, **66**, 800.
94. Сидоров А. Н.—*Ж. физ. хим.*, 1956, **30**, 995.
95. Давыдов В. Я., Киселев А. В.—*Ж. физ. хим.*, 1963, **37**, 2593.
96. Акшинская Н. В., Давыдов В. Я., Журавлев Л. Т. и др.—*Колл. журн.*, 1964, **26**, 529.
97. Киселев В. Ф. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. «Наука», М., 1970.
98. Киселев А. В., Лыгин В. И.—*Колл. журн.*, 1961, **23**, 157, 504.
99. Anderson J. H., Wickersheim R. A.—*Surf. Sci.*, 1964, **2**, 252.
100. Чукин Г. Д., Игнатьева Л. А.—*Ж. прикл. спектроскоп.*, 1968, **8**, 872.
101. Fiat D., Folman M., Garbatski U.—*Proc. Roy. Soc.*, 1961, **A260**, 409.
102. Vashanova A. E., Kiselev V. F., Saveljeva S. I.—*Z. Chem.*, 1969, **9**, 52.
103. Сарахов А. И.—*Изв. АН СССР, отд. хим. наук*, 1956, 150.
104. Йетс Д.—В кн.: *Катализ. Новые физические методы исследования*. «Мир», М., 1964, 253.
105. Adlfinger K. H., Peschel G.—*Z. Phys. Chem.*, 1970, **70**, 151.
106. Лихтман В. И., Щукин Е. Д., Ребиндер П. А. Физико-химическая механика металлов. Изд-во АН СССР, М., 1962.
107. Lehmann H., Abraham D., Fargoog M. K.—*Ber. Deutsch. Keramisch. Gesellschaft*, 1969, **46**, 19.
108. Bernal J. D., Fowler R. H.—*J. Chem. Phys.*, 1933, **1**, 515.
109. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. Изд-во АН СССР, М., 1957.
110. Pauling L. *The Nature of the Chemical Bond*. Cornell. Univ. Press., N. Y., 1960.
111. Davis C. M., Litovitz T. A.—*J. Chem. Phys.*, 1965, **42**, 2563.
112. Фишер И. З., Адамович В. И.—*Ж. структ. хим.*, 1963, **4**, 819.
113. Ageno M.—*Pros. Nat. Sci. USA*, 1967, **57**, 507.
114. Ageno M.—*Theor. chim. Acta*, 1970, **17**, 334.
115. Бернал Д. Д.—В кн.: *Рост кристаллов*. т. 5, «Наука», М., 1965, 149.
116. Дерягин Б. В., Чураев Н. В. Новые свойства жидкостей. «Наука», М., 1971.
117. Дерягин Б. В., Карасев В. В., Зорин З. М.—В кн.: *Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии*. Изд-во КГУ, Киев, 1954, 141.
118. Palmer L. S., Cunliffe A., Hough J. M.—*Nature*, 1952, **170**, 796.
119. Odeblad E.—*Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1959, **83**, 189.
120. Fawcett A. S., Parfitt G. D., Smith A. L.—*Nature*, 1964, **204**, 775.
121. Стрелко В. В., Мицюк Б. М., Высоцкий З. З.—*Ж. теор. и exper. хим.*, 1967, **3**, 263.
122. Матяш И. В., Мицюк Б. М., Федотов Ю. В.—*Ж. теор. и exper. хим.*, 1971, **7**, 415.
123. Bernal J. D., Fowler R. H.—*Trans. Farad. Soc.*, 1933, **29**, 1049.
124. Маленков Г. Г.—*Канд. дисс.*, М., 1966.
125. Эйгелес М. А., Моисеев Б. М. и др.—*ДАН СССР*, 1969, **185**, 1101.

126. Peschel G., Adlfinger K. H.— J. Coll. and Interface Sci., 1970, 34, 505.
127. Бржан В. С.— Колл. журн., 1959, 21, 645.
128. Antoniou A. A.— J. Phys. Chem., 1964, 68, 2754.
129. Vascom W. D., Brooks E. J., Worthington B. N.— Nature, 1970, 228, 1290.
130. Крюков П. А.— В кн.: Химия Земной коры. т. 2, «Наука», 1964.
131. Котова М. С.— Зап. Ленингр. горн. ин-та, 1965, 48, 214.
132. Ключев Ю. А.— Тр. VIII Сессии по экспер. и технич. минералогии и петрографии. «Наука», 1971, 253.
133. Okamoto G., Okuga T., Goto K.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1957, 12, 123.
134. Okkerse C., de Voer J. H. Reactivity of Solids. 1961, 240.
135. Чертов В. М.— В кн.: Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. «Наукова думка», К., 1968, 165.
136. Vazant V., Chvalovský V., Rathouský J. Organosilicon Compounds. Czechoslov. Acad. of Sci., Prague, 1965.
137. Noll W. Chemie und Technologie der Silicone. Verlag Chemie, Weinheim, 1960.
138. Мицюк Б. М.— Геохимия, 1972, 1133.
139. Май Л. А.— Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1966, 700.
140. Мицюк Б. М.— Ж. неор. хим., 1972, 17, 903.
141. Кабачник М. И., Медведь Т. Я., Дятлова Н. М. и др.— Усп. хим., 1968, 37, 1161.
142. Борисов С. Н., Воронков М. Г., Лукевиц Э. Я. Кремнеорганические производные фосфора и серы. «Химия», Л., 1968.
143. Fuchs J. H.— Lieb. Ann., 1852, 82, 119.
144. Graham T.— J. Chem. Soc., 1864, 17, 318.
145. Высоцкий З. З. Очерки истории химии дисперсных кремнезёмов. «Наукова думка», К., 1971.
146. Lenher V., Merrill H. B.— J. Am. Chem. Soc., 1917, 39, 2630.
147. Jander G., Heukeshoven W.— Z. anorg. allg. Chem., 1931, 201, 361.
148. Jander G., Jahr K. A.— Koll. Beihefte, 1934, 41, 48.
149. Srychalski R.— Z. anorg. allg. Chem., 1938, 239, 317.
150. Correns L. W.— Chemie der Erde, 1940, 13, 92.
151. Lovering T. S.— Econ. Geol., 1923, 18, 523.
152. Brintzinger H., Brintzinger W.— Z. anorg. allg. Chem., 1936, 196, 44.
153. Roy C. J.— Am. J. Sci., 1945, 243, 393.
154. Weitz E., Franck H., Schuchard M.— Chem. Ztg., 1950, 74, 256.
155. Aoki F.— J. Chem. Soc. Japan, Pure chem. Sect., 1951, 72, 17.
156. Alexander G. B.— J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, 5655.
157. Alexander G. B., Heston W. M., Iler R. K.— J. Phys. Chem., 1954, 58, 453.
158. Морачевский Ю. В., Пирютко М. М.— Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1956, 894.
159. Morey G. W., Fournier R. O., Rowe J. J.— J. Geophys. Res., 1964, 69, 1995.
160. Пирютко М. М.— Канд. дис. Л., 1959.
161. Krauskopf K. B.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1956, 10, 1.
162. Krauskopf K. B. Silica in Sediments. Tulsa, 1959.
163. Siever R.— J. Geol., 1962, 70, 127.
164. White D. E., Brahmack W. W., Murata K. J.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1956, 10, 27.
165. Funk H.— Koll.— Z. u. Z. polymere, 1962, 184, 154.
166. Hitchen C. S.— Trans. Inst. Min. Metall., 1935, 44, 255.
167. Kitahara Sh.— Rev. Phys. Chem. Japan, 1960, 30, 131.

168. Van Lier J. A., de Bruyn P. L., Overbeek J. Th.— *J. Phys. Chem.*, 1960, **64**, 1675.
169. Fournier R. O.— *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1960, **71**, 1867.
170. Morey G. W., Fournier R. O., Rowe J. J.— *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1962, **26**, 1029.
171. Милло Ж. Геология глин. «Недра», М., 1968.
172. Копейкин В. А., Михайлов А. С.— *ДАН СССР*, 1970, **191**, 917.
173. Ходаков Г. С., Плущис Э. Р.— *ДАН СССР*, 1958, **123**, 725.
174. Henderson J. H., Suers J. K., Jackson M. L.— *Israel. J. Chem.*, 1970, **8**, 357.
175. Fournier R. O., Rowe J. J.— *Am. Mineral.*, 1962, **47**, 897.
176. Рыс И. Г. Химия фтора и его неорганических молекул. Госхимиздат, М., 1956.
177. Greenberg S. A., Price E. W.— *J. Phys. Chem.*, 1957, **61**, 1539.
178. Алесковский В. Б., Душина А. П. Силикагель — неорганический катонит. Госхимиздат, Л., 1963.
179. Кириченко Л. Ф., Чертов В. М., Высоцкий З. З., Стражеско Д. Н.— *ДАН СССР*, 1965, **164**, 618.
180. Abendroth R. P.— *J. Coll. and Interface Sci.*, 1970, **34**, 591.
181. O'Connor T. L., Greenberg S. A.— *J. Phys. Chem.*, 1958, **62**, 1195.
182. Mikhail R. Sh., Shebl F. A.— *J. Coll. and Interface Sci.*, 1970, **34**, 65.
183. Ганеев И. Г., Пахомов В. И.— *ДАН СССР*, 1970, **191**, 351.
184. Flint E., Wells L.— *J. Res.*, 1934, **12**, N 6.
185. Рыженко Б. Н.— *Геохимия*, 1967, 161.
186. Бутт Ю. М., Рашкович Л. Н.— *Тр. V Соещания по эксперим. и технич. минералогии и петрологии. Изд-во АН СССР, М.*, 1958, 322.
187. Крешков А. П., Худякова Т. А., Борисова Р. С.— *Ж. общ. хим.*, 1967, **37**, 907.
188. Манвелян М. Г., Крмоян Т. В., Егоян Л. Г.— *Изв. АН Арм.ССР, сер. хим. наук*, 1957, **10**, 512.
189. Рыженко Б. Н., Хитаров Н. И.— *Геохимия*, 1968, 957.
190. Щербань И. П.— *ДАН СССР*, 1967, **177**, 1200.
191. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. «Химия», 1966.
192. Ганеев И. Г.— *Геохимия*, 1968, 727.
193. Мархасев Б. И., Седлецкий И. Д.— *ДАН СССР*, 1964, **154**, 604.
194. Власов Н. А., Морген Э. А.— *Извест. физ.-хим. НИИ при Иркутском ун-те*, 1964, **6**, 192.
195. Willstätter R., Kraut H., Lobinger K.— *Ber. D. Chem. Ges.*, 1928, **61**, 2280.
196. Климентова Ю. П., Кириченко Л. Ф., Высоцкий З. З.— *Укр. хим. журн.*, 1971, **37**, 433.
197. Егорова Е. Н. Методы выделения кремневой кислоты и аналитического определения кремнезема. Изд-во АН СССР, М.—Л., 1959.
198. Приходченко Н. А., Азелицкая Р. Д., Пономарев И. Д.— *Колл. журн.*, 1965, **27**, 745.
199. Гинзбург И. И., Кабанова Е. С.— *Кора выветривания*, 1960, 313.
200. Страхов Н. М.— В кн.: *Геохимия кремнезема. «Наука», М.*, 1966, 5.
201. Богомолов Г. В., Плотникова В. Н., Титова Е. А. Кремнезем в термальных и холодных водах. «Наука», М., 1967.
202. Щепак В. М., Мигович В. И.— *Геохимия*, 1969, 1397.
203. Fournier R. O., Rowe J. J.— *Bull. Volcan.*, 1966, **29**, 585.
204. Балицкий В. С.— *Тр. ВНИИСИМС*. 1970, **12**, 76.
205. Jones V. F., Rettig S. L., Eugster H. P.— *Sci.*, 1967, **158**, 1310.
206. Богоявленский А. Н.— В кн.: *Геохимия кремнезема. «Наука», М.*, 1966, 15.

207. Coombs J., Spanis C., Volcani B. E.— *Plant Physiol.*, 1967, **42**, 1607.
208. Lewin J. C.— *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1961, **21**, 182.
209. Сапожников Д. Г.— В кн.: Платформенные бокситы СССР. «Наука», М., 1971, 311.
210. Бгатов В. И., Герасимов Е. К., Казаринов В. П.— В кн.: Выветривание и литогенез. «Недра», М., 1969, 400.
211. Котов В. С., Кудрявцева Е. С.— В кн.: Органическое вещество подземных вод и его значение для нефтяной геологии. М., 1967, 127.
212. Iler R. K.— *J. Phys. Chem.*, 1952, **56**, 673.
213. Рагим-Заде А. И.— В кн.: Гидрохимические материалы. Гидрометеоздат, Л., 1969, 145.
214. Coulson C., Davies E., Lewis D.— *J. Soil. Sci.*, 1960, **11**, 20, 30.
215. Hess R., Bach R., Deuel H.— *Experientia*, 1960, **16**, 38.
216. Bien G. S., Contois D. E., Thomas W. H.— *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1958, **14**, 35.
217. Schink D. R.— *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1967, **31**, 987.
218. Liss P. S., Spencer C. P.— *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1970, **34**, 1073.
219. Amit O.— *Chem. Geol.*, 1969, **5**, 121.
220. Wollast R., De Broeu F.— *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1971, **35**, 613.
221. Черняховский А. Г.— ДАН СССР, 1968, **182**, 693.
222. Kato K.— *Geochem. J., Japan*, 1969, **3**, 87.
223. Harder H.— *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1965, **29**, 429.
224. Harder H., Flehmig W.— *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1970, **34**, 295.
225. Weber W., Stumm W.— *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1965, **27**, 237.
226. Броневой В. А., Михайлов Б. М.— Литология и полезные ископаемые, 1970, № 6, 8.
227. Казанский Ю. П. и др.— В кн.: Физические и химические процессы и фации. «Наука», М., 1968, 77.
228. Schink D. R.— *Trans. Amer. Geophys. Union*, 1967, **48**, 136.
229. Бережной А. С.— *Геол. журн.*, 1970, **30**, 45.
230. Harder H., Menschel G.— *Naturwiss.*, 1967, **54**, 561.
231. Мінералоутворюючі флюїди та парагенезиси мінералів заноришевого типу України. «Наукова думка», К., 1971.
232. Шейнфайн Р. Ю., Липкинд Б. А., Стась О. П., Неймарк И. Е.— *Колл. журн.*, 1964, **26**, 595, 734.
233. Okkerse C., de Voer J. H.— *J. chim. phys. et phys.— chim. biol.*, 1960, **57**, 534.
234. Стась О. П., Шейнфайн Р. Ю., Неймарк И. Е.— *Колл. журн.*, 1970, **32**, 104.
235. Чертов В. М., Джамбаева Д. Б., Плачинда А. С., Неймарк И. Е.— *Ж. физ. хим.*, 1966, **40**, 520.
236. Robinson E., Ross R. A.— *Can. J. Chem.*, 1970, **48**, 2210.
237. Горелик Р. Л., Журавлев Л. Т., Киселев А. В. и др.— *Колл. журн.*, 1971, **33**, 51.
238. Adams C. R., Voge H. H.— *J. Phys. Chem.*, 1957, **61**, 722.
239. Jones J. V., Segnit E. R.— *Mineral. Mag.*, 1969, **37**, 357.
240. Segnit E. R., Anderson C. A., Jones J. V.— *Search*, 1970, **1**, 349.
241. Забелин В. А.— *Ж. прикл. хим.*, 1962, **35**, 962.
242. Забелин В. А.— *Зап. Всес. минералог. об-ва*, 1967, **96**, 671.
243. Мицюк Б. М., Горогоцкая Л. И., Растрененко А. И.— ДАН СССР, 1973, **209**, 926.
244. Van Nieuwenburg C. J., van Zon P. M.— *Pec. trav. chim.*, 1935, **54**, 129.
245. Сыромятников Ф. В.— *Тр. I Совещания по эксперим. минералог. и петрографии. Изд-во АН СССР, М., 1935*, 79.

246. Syromyatnikov F. V.—Econ. Geol., 1935, 30, 89.
247. Kennedy G. C.—Econ. Geol., 1944, 39, 25.
248. Kennedy G. C.—Econ. Geol., 1950, 45, 629.
249. Стырикович М. А. Внутрикотловые процессы. Госэнергоиздат, М., 1954.
250. Горбатый Ю. Е., Эпельбаум М. Б., Бондаренко Г. В.—Тр. VIII Совещания по эксперим. и технич. минералогии и петрографии. «Наука», М., 1971, 207.
251. Smith F. G.—Econ. Geol., 1953, 48, 14.
252. Smits A.—Rec. trav. chim., 1930, 49, 962.
253. Morey G. W.—Econ. Geol., 1957, 52, 225.
254. Morey G. W., Hesselgesser J. M.—Econ. Geol., 1951, 46, 821.
255. Walker A. C.—J. Am. Ceram. Soc., 1953, 36, 250.
256. Frederickson A. F., Cox J. E.—Am. Mineral., 1954, 39, 886.
257. Wuyart I., Sabatier G.—Compt. rend., 1955, 240, 1905.
258. Хитаров Н. И.—Геохимия, 1956, 55.
259. Kitahara Sh.—Rev. Phys. Chem. Japan, 1960, 30, 109, 115, 122.
260. Weill D. F., Fyfe W. S.—Geochim. et Cosmochim. Acta, 1964, 28, 1243.
261. Anderson G. M., Burnham C. W.—Am. J. Sci., 1965, 263, 494.
262. Семенова А. И., Циклис Д. С.—Ж. физ. хим., 1970, 44, 2505.
263. Mosebach R.—Neues Jahrb. Min. Abh. 1955, 87, 351.
264. Smith F. G.—Can. Mineral., 1958, 6, 210.
265. Смит Ф. Г. Физическая геохимия. «Недра», М., 1968.
266. Wey R., Llauro D., Siffert B.—Compt. rend., 1969, 269, 1727.
267. Brady E. L.—J. Phys. Chem., 1953, 57, 706.
268. Wood J. A.—Am. J. Sci., 1958, 256, 40.
269. Miller T.—Neugebauer—Naturwiss., 1949, 163, 601.
270. Sommerfeld R. A.—J. Geophys. Res., 1967, 72, 4253.
271. Franck E. U.—Angew. Chem., 1961, 73, 309.
272. Carr R. M., Fyfe W. S.—Am. Mineral., 1958, 43, 908.
273. Heilmann R., Franke W., Willgallis A.—Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 1970, 74.
274. Laudise R. A., Ballman A. A.—J. Phys. Chem., 1961, 65, 1396.
275. Остапенко Г. Т., Хетчиков Л. Н., Балицкий В. С.—Геохимия, 1969, 50.
276. Остапенко Г. Т., Арапова М. А.—Геохимия, 1971, 781.
277. Вильке К.—Т. Методы выращивания монокристаллов. «Недра», Л., 1968.
278. Corwin J. F., Herzog A. H., Owen G. E. et al.—J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, 3933.
279. Campbell A. S., Fyfe W. S.—Am. Mineral., 1960, 45, 464.
280. Heydemann A.—Beitr. Mineral. Petrogr., 1964, 10, 242.
281. Fyfe W. S., McKay D. S.—Am. Mineral., 1962, 47, 83.
282. Балицкий В. С., Цинобер Л. И.—ДАН СССР, 1969, 187, 1142.
283. Kats A., Haven J.—Phys. and Chem. Glasses, 1960, 1, 99.
284. Saksena B. D., Agarwal K. C., Pahlwa D. R., Pradhan M. M.—Indian J. Pure and Appl. Phys., 1970, 8, 40.
285. Laudise R. A.—J. Am. Chem. Soc., 1959, 81, 562.
286. Кузнецов В. А. Гидротермальный синтез кристаллов. «Наука», М., 1968, 77.
287. Kennedy G. C., Wasserburg G. J., Heard H. C., Newton R. C.—Am. J. Sci., 1962, 260, 501.
288. Niggli P.—Z. anorg. Chem., 1912, 75, 161.
289. Tuttle O. F., England J. L.—Bull. Geol. Soc. Am., 1955, 66, 149.
290. Morey G. W., Fenner C. N.—J. Am. Chem. Soc., 1917, 39, 1173.
291. Tuttle O. F., Friedman I. I.—J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, 719.
292. Tuttle O. F., Bowen N. L.—Geol. Soc. Am. Mem., 1958, 74, 153.
293. Stewart P. B.—Year Book of Carnegie Inst. of Wash., 1957, 56, 214.
294. Островский И. А., Мишина Г. П., Повилайтис В. М.—

- В кн.: Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд  
Изд-во АН СССР, М., 1961, 641.
295. Островский И. А., Мишина Г. П., Повилайтис В. М. — ДАН СССР, 1959, 126, 645.
  296. Ostrovsky I. A. — Geol. J., 1966, 5, 127.
  297. Mosesman M. A., Pitzer K. S. — J. Am. Chem. Soc., 1941, 63, 2348.
  298. Бэрнем К. В. — В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. «Мир», М., 1970, 40.
  299. Кадик А. А., Лебедев Е. Б., Хитаров Н. И. Вода в магматических расплавах. «Наука», М., 1971.
  300. Петров В. П. — Тр. ВНИИСИМС, 1970, 12, 22.
  301. Пуртов В. К. — Геохимия, 1971, 387.
  302. Мирочников И. И. — Тр. ВНИИСИМС, 1969, 10, 83.
  303. Пуртов В. К. — ДАН СССР, 1970, 194, 1415.
  304. Бочкарев А. И. — Зап. Всес. мин. об-ва, 1971, 100, 309.
  305. Carbinì A., Celloti G., Zanetti R. — Inorg. chim. acta. Rews, 1971, 5, 137.
  306. Mackenzie I. D., White I. L. — J. Am. Ceram. Soc., 1960, 43, 170.
  307. Earley J. E., Fortnum D., Wojcicki A., Edwards J. O. — J. Am. Chem. Soc., 1959, 81, 1295.
  308. Krikorian O. H. «Symp. Eng. Nucl. Explos. Proc., Las Vegas, Nev., 1970, v. 1». Oak Ridge, Tenn., 1970, p. 481.
  309. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. «Мир», М. 1970.

Предисловие . . . . .	3
<b>Глава I. Природа химических реакций кремнезема с водой . . . . .</b>	<b>5</b>
§ 1. Особенности электронного строения атома кремния . . . . .	5
§ 2. Донорно-акцепторные свойства кремнекислородных связей . . . . .	6
§ 3. Механизм полимеризации кремневой кислоты в водных растворах . . . . .	11
§ 4. Формирование структуры и физико-химические свойства гелей поликремневой кислоты . . . . .	16
§ 5. Природа адсорбции воды на поверхности кремнезема . . . . .	19
§ 6. Структура и свойства воды вблизи кремнеземной поверхности . . . . .	24
§ 7. Механизм растворения кремнезема в воде и водных растворах . . . . .	28
<b>Глава II. Перенос кремневой кислоты в водных растворах при обычных и повышенных температурах . . . . .</b>	<b>32</b>
§ 8. Растворимость различных форм кремнезема в воде . . . . .	32
§ 9. Кинетика растворения кремнезема в воде . . . . .	37
§ 10. Состояние кремневой кислоты в водных растворах . . . . .	40
§ 11. Извлечение кремневой кислоты из водных растворов в природных условиях . . . . .	45
§ 12. Формирование структуры аморфного опаловидного кремнезема . . . . .	51
§ 13. Кристаллизация аморфного кремнезема в гидротермальных условиях . . . . .	54
<b>Глава III. Взаимодействие кремнезема с водой и водяным паром при высоких температурах и давлениях. . . . .</b>	<b>58</b>
§ 14. Влияние температуры и давления на растворимость кремнезема в воде . . . . .	58
§ 15. Особенности переноса кремневой кислоты в надкритической воде . . . . .	63
§ 16. Характер фазовых равновесий в системе $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ в области расплавов . . . . .	69
§ 17. Значение флюидных растворов в геохимии кремнезема . . . . .	76
Заключение . . . . .	78
Литература . . . . .	79

МИЦЮК БОРИС МАТВЕЕВИЧ

**Взаимодействие кремнезема с водой  
в гидротермальных условиях**

*Печатается по постановлению ученого совета Института  
геохимии и физики минералов АН УССР*

Редактор *О. П. Украинец*  
Художественный редактор *И. П. Антонюк*  
Технический редактор *Т. А. Василевская*  
Корректор *С. Ю. Бродская*

Сдано в набор 18.I 1974 г. Подписано к печати 19.XI 1974 г.  
БФ 30301. Зак. № 4—136. Изд. № 115. Тираж 1000. Бумага № 1,  
60 × 90<sup>1/16</sup>. Печ. физ. листов 5,5. Усл. печ. листов 5,5. Учет-  
но-изд. листов 5,91. Цена 60 коп.

Издательство «Наукова думка», Киев, Репина, 3.

Отпечатано с матриц республиканского производственного  
объединения «Полиграфкнига» в Нестеровской городской ти-  
пографии Львовского облполиграфиздата, г. Нестеров, ул.  
Горького, 8, зак. 5511.

Цена 60 коп.

«НАУКОВА ДУМКА»