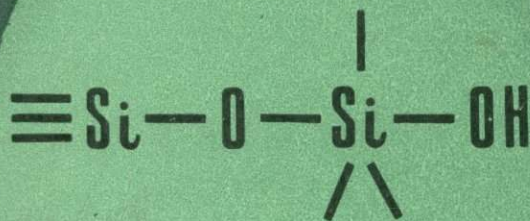


Б. М. МИЦЮК
Л. И. ГОРОГОЦКАЯ

ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КРЕМНЕЗЕМА В УСЛОВИЯХ МЕТАМОРФИЗМА



АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И ФИЗИКИ МИНЕРАЛОВ

Б. М. МИЦЮК, Л. И. ГОРОГОЦКАЯ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
ПРЕВРАЩЕНИЯ
КРЕМНЕЗЕМА
В УСЛОВИЯХ
МЕТАМОРФИЗМА

3319

КИЕВ «НАУКОВА ДУМКА» 1980



Физико-химические превращения кремнезема в условиях метаморфизма
Мицюк Б. М., Горогоцкая Л. И.— Киев: Наук. думка, 1980.— 236 с.

В монографии с учетом современных представлений о донорно-акцепторных свойствах кремнекислородных соединений рассмотрены процессы переноса и фазовые превращения кремнезема в условиях метаморфизма. С этой целью использован большой экспериментальный материал, полученный авторами при исследовании системы $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$, а также обширные геологические данные о минеральном составе и условиях формирования кремнистых пород и руд, кварцитов, кварцевых жил и фаз кремнезема, образовавшихся в условиях ударного метаморфизма. Выяснены природа, свойства и роль промежуточных фаз при гидротермальном образовании кварца. Проанализировано участие кремнезема в формировании рудных месторождений металло-кварцевой формации.

Рассчитана на широкий круг исследователей, изучающих процессы гидротермальных превращений кремнезема в широком *PT*-интервале, а также геологов, занимающихся вопросами петрологии, минералогии и геохимии кремнезема земной коры.

Ил. 53. Табл. 11. Библиогр.: с. 208—232 (591 назв.)

Ответственный редактор *Ю. П. Мельник*

Рецензенты *Е. К. Лазаренко*, *В. М. Чертов*

Редакция литературы о Земле

БОРИС МАТВЕЕВИЧ МИЦЮК
ЛЮДМИЛА ИВАНОВНА ГОРОГОЦКАЯ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КРЕМНЕЗЕМА В УСЛОВИЯХ МЕТАМОРФИЗМА

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

Редактор *С. А. Свердлова*. Редактор-библиограф *Л. П. Шевченко*. Оформление художника *Л. А. Дикарева*. Художественный редактор *И. Н. Косарева*. Технический редактор *А. М. Капустина*. Корректоры *Л. И. Нагайчук, Ю. И. Бойко, Л. Н. Творковская*.

Информ. бланк № 3267.

Сдано в набор 14.12.79. Подп. к печ. 06.05.80. БФ 00082. Формат 60x90/16. Бумага типогр. М 3. Лит. г-ра. Усл. печ. л. 14,75. Уч.-изд. л. 16,65. Тираж 750 экз. Заказ 9—2958. Цена 2 руб. 10 коп.

Издательство «Наукова думка». 252601, Киев-4, ГСП, Репина, 3.

Изготовлено Нестеровской городской типографией Львовского облполиграфиздата (г. Нестеров, ул. Горького, 8) с матриц головного предприятия республиканского производственного объединения «Полиграфкнига» Госкомиздата УССР (252057, г. Киев-57, Довженко, 3). Зак. 3034.

Монография Б. М. Мицюка и Л. И. Горогоцкой охватывает широкий диапазон вопросов, вытекающих из особого положения и значения системы $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ в природных процессах, — от седиментогенеза до метаморфизма и магматизма. Особое значение кремния в химии земной коры связано с перераспределением кремнекислородных тетраэдров SiO_4 между кремнеземными и силикатными фазами как в зонах относительно невысоких P - T -параметров, характеризующихся умеренной подвижностью кремния (диагенез и низкотемпературный метаморфизм), так и в глубинных метаморфических зонах, характеризующихся влиянием высокотемпературных агрессивных флюидов, способствующих интенсивному выносу кремнезема из пород, формированию новых более стабильных минералов и их ассоциаций и переотложению рудных компонентов.

Особое значение в этих процессах занимает кварц — стабильная фаза кремнезема в условиях метаморфизма. Исключением являются зоны ударного метаморфизма, в которых образуются более плотные модификации кремнезема — коэзит и стишовит. Однако, несмотря на обилие фактического материала и экспериментальных данных, механизм указанных процессов образования кварца и формирования кварцевых тел окончательно не выяснен. Неясны также механизмы активирующего воздействия воды и водных флюидов на кремнеземсодержащие минералы и породы. Нет убедительных доказательств относительно состояния кремневой кислоты и силикатных ионов в водных растворах и флюидах. Окончательно не выяснена также роль кремнезема в рудообразовании, в формировании, например, металло-кварцевых и других типов месторождений. Иными словами, химические особенности кремнезема, проявляющиеся при взаимодействии его с водой и водными флюидами, в настоящее время не нашли достаточного освещения в литературе при интерпретации экспериментального и осмысливании фактического материала.

Авторы монографии, базируясь на собственных экспериментальных результатах и учитывая обширные литературные данные, попытались рассмотреть

и систематизировать имеющиеся сведения о системе $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ в ее геологическом приложении с учетом химии кремния и, в первую очередь, донорно-акцепторных свойств кремнекислородных соединений. Монография содержит оригинальные суждения по указанным выше вопросам и является законченным физико-химическим исследованием. В определенной степени она может служить справочным пособием по структуре и свойствам наиболее распространенных минералов кремнезема, по растворимости различных форм и фазовым превращениям SiO_2 в зависимости от температуры, давления и природы среды.

Чл.-кор. АН УССР Ю. П. Мельник

Известно, что более половины всей массы земной коры составляют соединения кремния, среди которых наиболее распространены силикаты — полевые шпаты, пироксены, амфиболы и др. Около 12% связанного кремния существует в виде различных форм кремнезема — кварца, кристобалита, тридимита, опалов и др. Различные формы кремнезема содержатся 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. В. И. Вернадский в книге «Очерки геохимии» подчеркивает, что самыми распространенными из известных геохимических процессов, находящихся в прямой связи с движением преобладающих земных масс, являются процессы, связанные с кремнием. Гидротермальные процессы приводят к разложению пород и минералов, сопровождающемуся выносом, наряду с другими элементами, огромных количеств кремнезема в раствор и перетолжением его в виде различных новых минералов и пород. Особое значение эти процессы имеют в глубинных областях, в которых образуются гидротермальные флюидные растворы с высокой концентрацией кремневой кислоты. Поэтому при охлаждении флюидов (особенно с одновременным понижением давления) из них выделяются огромные массы минерального вещества, приводя к формированию гидротермальных рудных месторождений.

Однако независимо от конкретной геологической обстановки 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. Механизм превращений кремнезема, определяющийся особенностями электронного строения участвующих в химических реакциях атомов или групп атомов, в каждом частном случае зависит от электроноакцепторных возможностей атомов кремния в кремнекислородных связях и от концентрации ионов OH^- (а также наличия других активных добавок) в растворе и состоянии воды.

Интенсивность растворения, осаждения и перекристаллизации кремнезема зависит от физико-химических условий, в которых они происходят. Например, если при обычных и относительно невысоких температурах растворимость кремнезема в воде (при $\text{pH} = 8$) составляет лишь сотые доли процента и основным продуктом осаждения растворенной кремневой кислоты являются опаловидные формы кремнезема, то при повышенных концентрациях ионов OH^- в растворе ($\text{pH} > 8$) растворимость резко увеличивается вследствие изменения формы существования (ионизации) растворенной кремневой кислоты при одновременном качественном изменении форм кремнезема — образуются преимущественно халцедон- и кварц-

содержащие породы. Растворимость кремнезема еще больше возрастает при высоких температурах и давлениях. Так, в надкритических условиях, когда вода резко изменяет растворяющие свойства из-за дополнительной диссоциации на OH^- и H^+ , растворимость кремнезема в водяном паре может достигать десятков процентов.

В этих случаях гидролитическое расщепление силоксановых связей с участием гидроксильных ионов и молекул воды приобретает решающее значение, приводя к интенсивному растворению кремнезема и разрушению силикатов и алюмосиликатов. Одновременно наряду с образованием новых силикатных и алюмосиликатных минералов и пород интенсифицируется кристаллизация кварца вплоть до формирования самостоятельных кварцевых тел.

Особое значение эти процессы приобретают в условиях метаморфизма. Основным направлением минералообразования в системе $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, как и при относительно низкотемпературных гидротермальных превращениях осадочных кремнеземных пород, на всех стадиях метаморфизма является образование кварца. В зависимости от глубины метаморфизма и конкретной геологической обстановки может происходить перекристаллизация кварцевых тел в монокристалльный кварц и изменяться степень его кристалличности, а в условиях ударного метаморфизма образуются также коэзит и стишовит.

При изучении процессов минералообразования и переноса кремнезема мы использовали как результаты теоретических и экспериментальных исследований системы $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, так и обширные геологические материалы. При этом фактический материал анализировался с учетом распределения электронов в кремнекислородных связях, являющихся основным структурным звеном любой формы кремнезема, и с учетом электроноакцепторных свойств кремния, проявляющихся во всех процессах, характерных для геохимии кремнезема. Кроме того, рассмотрены условия образования, свойства и структурные особенности известных природных модификаций кремнезема с целью более полного понимания их поведения в геологической обстановке.

В сопоставлении с экспериментальными данными проанализирован большой геологический материал по постседиментационным превращениям кремнезема и состоянию кварца в зависимости от степени его метаморфизма, рассмотрены *PT*-границы устойчивости высокоплотных модификаций кремнезема в условиях ударного метаморфизма. Изложены современные представления об условиях формирования гидротермального жильного и пегматитового кварца, а также рассмотрены некоторые особенности гидротермального рудообразования.

Главы II, III и V, а также § 1 главы I написаны Б. М. Мищенко, глава IV и § 2 главы I — Л. И. Горогоцкой. Рентгенографические исследования структурных особенностей, индицирование рентгенограмм кремнезема типов $\text{SiO}_2 - X$ и $\text{SiO}_2 - Y$ и количественный анализ фазового состава продуктов реакций выполнены Л. И. Горогоцкой.

Авторы благодарны академикам АН УССР Н. П. Семененко, Е. К. Лазаренко, А. С. Бережному и чл.-кор. АН УССР Ю. П. Мельнику за постоянное внимание и содействие в работе.

§ 1. ПРИРОДА И СВОЙСТВА СВЯЗИ Si—O КАК ОСНОВА
ПОЛИМОРФИЗМА КРЕМНЕЗЕМА

Особенности электронного строения атома кремния

Для понимания причин полиморфизма кремнезема, структурного многообразия силикатных форм и механизма химических реакций кремнезема с водой и водными флюидами, сопровождающих процессы переноса и фазовых превращений SiO_2 , необходимо учитывать особенности электронного строения взаимодействующих атомов или групп атомов и, в первую очередь, атома кремния.

Согласно теории строения электронных оболочек атомов [125, 235], атом кремния в основном (невозбужденном) состоянии имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. На рис. 1 приведена диаграмма распределения электронов атома кремния по квантовым ячейкам (каждая ячейка представляет собой дозволенную орбиталь). Пустые ячейки указывают на то, что в заданном электронном состоянии эти орбитали не заполнены. Буквами *K*, *L*, *M* обозначены соответствующие электронные слои.

В невозбужденном состоянии атома кремния внутренние *K*- и *L*-слои полностью заполнены, в то время как внешний *M*-слой имеет свободные (вакантные) орбитали — одну *3p*-орбиталь и пять ортогональных *3d*-орбиталей (рис. 1). *3s*-Орбиталь заполнена двумя электронами, а две *3p*-орбитали содержат по одному электрону с параллельными спинами. При образовании химического соединения обычно происходит перестройка внешнего электронного слоя. В возбужденном состоянии атом кремния имеет по одному неспаренному электрону на *3s*-, *3p_x*-, *3p_y*-, *3p_z*-орбитали. В результате гибридизации одного *3s*- и трех *3p*-электронов возникают четыре электронных состояния, которым соответствуют четыре эквивалентные гибридные орбитали, направленные к вершинам тетраэдра под углом $109^\circ 28'$. В обычном четырехвалентном состоянии кремния используются именно эти тетраэдрические *sp³*-орбитали. Таким образом, в химических соединениях атом кремния имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3$.

Однако в атоме кремния при таком состоянии электронов внешний электронный слой не насыщен полностью, так как остаются не заполненными *3d*-орбитали, на которых (по крайней мере, теоретически) можно поместить еще пять пар электронов.

Как известно, атом кремния имеет пять ортогональных $3d$ -орбиталей: d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} (рис. 2), причем всем им соответствуют одинаковые энергии (при отсутствии внешнего поля [125]). При таком количестве вакантных $3d$ -орбиталей атом кремния может использовать хотя бы часть из них для образования различных химических соединений с другими элементами. По экспериментальным данным, $3d$ -орбитали атома кремния участвуют в образовании π -связей ($(p_{\pi} - d_{\pi})$ -сопряжение), а также σ -связей ($3sp^3d$ - или $3sp^3d^2$ -гибридизация) как в основном, так и в переходном состояниях.

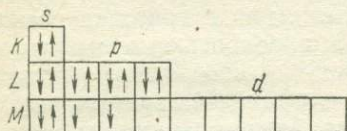


Рис. 1. Распределение электронов по квантовым ячейкам в атоме кремния

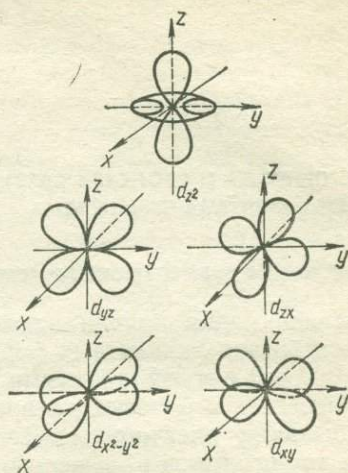


Рис. 2. Схематические диаграммы d -орбиталей

Следует отметить, что в образовании σ -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, имеющие гантелеобразную форму, в то время как для π -связей наиболее пригодны d_{xy} -, d_{xz} - и d_{yz} -орбитали, направленные под углом 45° к указанным осям [228]. Однако образование σ - и π -связей возможно только при наличии у кремния электроотрицательных заместителей, которые увеличивают его эффективный положительный заряд и способствуют сжатию диффузных $3d$ -орбиталей, в результате чего они становятся энергетически соизмеримыми с $3s$ - и $3p$ -орбиталями [58, 240, 328, 415].

Донорно-акцепторные свойства связей Si—O

Вакантные d -орбитали имеют определяющее значение для химических свойств кремния. Так, элементы предыдущего II периода, не имеющие d -орбиталей, могут образовывать только четыре ковалентные связи. Углерод, например, в обычном четырехвалентном состоянии использует лишь четыре эквивалентных гибридных sp^3 -состояния валентных электронов. Будучи электрононасыщенным, он не может координироваться ни с акцептором, ни с донором электронов. Кремний же имеет во внешнем M-слое девять орбиталей, доступных для электронов атомов, участвующих в химической связи. Тем не менее основную роль в химии кремния играют s - и p -орбитали. Это обусловлено тем, что sp^3 -состояния у кремния энергетически

более устойчивы, чем гибридные, в которых участвуют $3d$ -орбитали. Вместе с тем в некоторых случаях при наличии электроотрицательных заместителей у атома кремния $3d$ -орбитали последнего по энергии приближаются к $3s$ - и $3p$ -орбиталям [58, 240, 328, 415], что расширяет его валентные возможности. Экспериментально доказано (см. ниже, а также гл. II), что кремний и другие элементы III периода используют часть $3d$ -орбиталей для образования вполне стабильных химических соединений, а также неустойчивых промежуточных комплексов, активирующих процессы химических превращений. Обычно 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 кремния в образовании π - и σ -связей впервые высказал Л. Полинг [196]. Позже она была развита [239, 328, 330, 415] и обобщена на основе большого экспериментального материала [58, 198, 228, 342].

Из этих работ следует, что наличие незанятых $3d$ -орбиталей у атома кремния придает особые свойства его соединениям. Прежде всего это выражается в увеличении кратности связи кремния с электронодонорными атомами O, N, F, Cl*. Частичная «двоесвязанность» в межатомных химических связях Si—O, Si—N, Si—F, Si—Cl появляется вследствие делокализации (смещения) неподеленной электронной пары электронодонорных атомов на одну из свободных $3d$ -орбиталей кремния. Наиболее убедительным экспериментальным подтверждением образования подобной π -связи ($(p_{\pi} - d_{\pi})$ -сопряжение) между заместителями и атомом кремния являются данные рентгеноструктурного исследования межатомных расстояний в структуре вещества. Рассмотрим детально лишь свойства интересующей нас связи Si—O — основной химической связи всех форм кремнезема и силикатов.

Действительно, длина одинарной связи Si—O, вычисленная по сумме ковалентных радиусов кремния и кислорода, составляет, по данным Л. Полинга, 0,183 нм [196], а по уравнению Шомейкера — Стивенсона с учетом ионности связи — 0,176 нм [330]. В то же время, по рентгенографическим данным, для различных форм кремнезема с тетраэдрической координацией (см. табл. 1) это значение колеблется в пределах 0,159—0,163 нм. Такое укорочение связи

* Для данных атомов характерно наличие во внешней валентной оболочке неподеленных пар электронов, не участвующих непосредственно в химических связях. Поэтому они иногда могут вступать 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). Следует отметить также, что у атома кислорода, обладающего в основном состоянии электронной конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^4$, во внешнем L -слое имеются два электрона, занимающие $2s$ -орбиталь, и четыре электрона, занимающие $2p_x$ -, $2p_y$ - и $2p_z$ -орбитали, причем одна из них (например, $2p_z$) содержит два, а две другие — по одному электрону с параллельными спинами, что определяет основную валентность кислорода в химических соединениях, равную двум.

Si—O по сравнению с расчетной теоретической величиной свидетельствует о наличии значительного π -связывания в этой группировке, которое происходит в результате перекрывания $2p$ -орбитали атома кислорода, занятой неподделенной парой электронов, с одной из свободных $3d$ -орбиталей атома кремния. Прочность π -связи определяется значением интеграла перекрывания указанных орбиталей [414, 415], зависящим от присутствия электроотрицательных заместителей у кремния, способствующих понижению энергии $3d$ -орбиталей.

Наличие ($p \rightarrow d$) $_{\pi}$ -взаимодействия в связях Si—O подтверждается также пониженными значениями их дипольного момента, колеблющимися в пределах $0,24—1,65D$ в зависимости от состава и строения силоксанов [58], что указывает на слабую полярность связей Si—O, несмотря на большую разницу электроотрицательностей кремния (1,89) и кислорода (3,50) [196]. Об этом свидетельствует снижение эффективного положительного заряда на кремнии примерно до $+2$ и отрицательного на кислороде до -1 , определенное по данным рентгеноспектральных исследований различных форм кремнезема и силикатов [15, 336] и по методу аннигиляции позитронов в кристаллическом и стеклообразном кремнеземе [16, 198]. Тот факт, что даже в силикатах эффективный заряд атома кислорода не превышает единицы, свидетельствует о существенно ковалентном характере связей Si—O в кремнеземах и силикатах.

В кварцевом стекле эффективный заряд кислорода ниже, чем в кристаллическом кварце, и составляет $(-0,6) — (-0,8)$ [16], что указывает на большую ковалентность связи Si—O в стекле. Степень ионности кремнекислородной связи в различных кремнийорганических соединениях и кремнеземе составляет $35—50\%$ [56, 196, 198, 342], а порядок связи изменяется от 1,2 до 1,5 [56].

Наличием дополнительного ($p_{\pi} — d_{\pi}$)-связывания объясняются более кислотный характер силанолов по сравнению с соответствующими карбинолами [342], более высокая энергия связи Si—O ($419—494$ кДж/моль) [7, 58, 137, 342] по сравнению с энергией менее полярной связи C—O (358 кДж/моль) [7, 342], а также отсутствие или существенное ослабление донорно-акцепторных свойств силоксановой связи * в силоксанах и полисилоксанах [57, 58, 129, 199]. Участие обеих неподделенных пар электронов атома кислорода в мостиковых силоксановых связях Si—O—Si в ($p \rightarrow d$) $_{\pi}$ -взаимодействии влияет на валентный угол Si—O—Si. При этом электронные орбитали атома кислорода в зависимости от состояния гибридизации могут перекрываться орбиталями атомов кремния в группировках Si—O—Si с образованием углов связей 109° (sp^3 -), 120° (sp^2 -) и 180° (sp -гибридизация) [58, 129]. Валентный

* Под термином «силоксановые связи» подразумевают связи типа Si—O—Si, для которых характерно «оксановое» состояние кислорода, где обе неподделенные пары электронов его атома вовлечены в образование связей вследствие ($p_{\pi} — d_{\pi}$)-сопряжения [267].

угол кислорода, равный тетраэдрическому углу около 110° , наблюдается в молекулах воды [76], органических соединениях типа ROR (где $R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ и др.) [58] и предполагается в силиксанах в случае одинарной связи между кремнием и кислородом [342]. Однако в кремнийорганических соединениях и силикатах угол меняется в широких пределах — от 120 до 180° . Это согласуется с увеличением угла Si—O—Si , связанным с переходом гибридизации атома кислорода от sp^3 до sp^2 и sp . При sp -гибридизации вследствие появления двух эквивалентных p -орбиталей, занятых неподеленными парами электронов, возникают наиболее благоприятные условия для π -связывания неподеленных пар атома кислорода с $3d$ -орбиталями двух соседних атомов кремния. В этом случае наблюдается наибольшая степень межатомного перекрывания указанных орбиталей и поэтому угол Si—O—Si увеличивается, приближаясь к 180° , особенно при наличии у атомов кремния сильных электроотрицательных заместителей, понижающих энергию d -орбиталей и увеличивающих эффективный положительный заряд на атомах кремния. Одновременно будут ослабевать электронодонорные свойства силоксанового (мостикового) кислорода и электроноакцепторные свойства атомов кремния, уменьшается также длина связи Si—O и увеличивается ее порядок. Например, соединение $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$, в котором угол Si—O—Si составляет 142° , легко взаимодействует с BF_3 , в то время как $(\text{SiCl}_3)_2\text{O}$, в котором указанный угол увеличивается до 175° , с BF_3 не взаимодействует вообще [497], что свидетельствует о предельном ослаблении основных (электронодонорных) свойств мостикового кислорода в последнем случае.

Необходимо отметить, что валентные углы Si—O—Si не являются жесткими и обладают значительной гибкостью вследствие диффузности и различной ориентации пяти ортогональных $3d$ -орбиталей атома кремния, что позволяет образовывать π -связи практически при любом пространственном расположении атомов кислорода. Этим, по-видимому, объясняется образование большого числа полиморфных модификаций кремнезема с различными типами упаковок тетраэдров SiO_4 , чему способствует повышенная гибкость межтетраэдрических связей $\text{O}_3\text{Si—O—SiO}_3$ как при существенном, так и при малом различии электронной плотности в связях Si—O . Действительно, как следует из табл. 1, длина Si—O , определяющаяся кратностью связи, в полиморфных модификациях SiO_2 с тетраэдрическим строением кремнекислородного каркаса варьирует обычно в пределах $0,159\text{—}0,163$ нм, а угол Si—O—Si изменяется от 136 до 180° , однако для различных модификаций эти величины не всегда сопоставимы (см. также [551]). В то же время в одной кристаллической структуре наблюдается четкая корреляция между длиной связи Si—O и углом Si—O—Si . Например, увеличение длины связи от $0,1578$ до $0,1622$ нм (для синтетического низкотемпературного тридимита) и от $0,1598$ до $0,1631$ нм (для коэсита) сопровождается уменьшением валентного угла от $179,1$ до $142,7^\circ$ и от $180,0$ до $136,1^\circ$ соответственно [292].

Отмеченная особенность связей Si—O—Si не характерна для углеродкислородных связей C—O—C, валентный угол которых жесткий и мало отличается от тетраэдрического ($\sim 110^\circ$), что обусловлено отсутствием *d*-орбиталей и электронной насыщенностью атомов углерода.

Особенно отчетливо сказывается чувствительность угла Si—O—Si к состоянию связи Si—O в силикатах. Данные прецизионных рентгеноструктурных исследований и теоретических расчетов [56, 58, 306, 307, 320, 375, 498] показали, что длина связей Si—O, определяющаяся степенью ($p_\pi - d_\pi$)-сопряжения в них, в силикатах изменяется от 0,15 до 0,18 нм. Это связано с неравноценным положением атомов кислорода, которые в силикатах либо могут находиться в виде одновалентного иона (немостикового), либо образуют вторую связь с другим атомом кремния, являясь мостиковым между этими двумя атомами [239]. Замена атома кремния в группировках Si—O—Si на катион с образованием связей Si—O⁻Me⁺ приводит к увеличению электронной плотности на кислороде. Появление лишней пары электронов у аниона кислорода способствует усилению ($p \rightarrow d$) π -взаимодействия, увеличению кратности и уменьшению длины немостиковой связи Si—O. Порядок связи Si—O⁻(Me⁺) будет тем выше, чем более электроположителен катион Me⁺, т. е. возрастает с увеличением ионности связи (Si—) O⁻Me⁺. При этом в силикатах могут реализовываться три типа связей Si—O [56, 498]. Длинные связи ($0,173 \pm 0,01$ нм) характерны для мостиков Si—O—Si, в которых один или оба атома кремния связаны с анионом кислорода [56], в результате чего степень ($p \rightarrow d$) π -сопряжения в них минимальна, а сами связи мало отличаются от одинарной σ -связи. Короткие связи Si—O⁻ ($0,153 \pm 0,005$ нм) образуются между атомом кремния и немостиковым атомом кислорода и характеризуются максимальным ($p \rightarrow d$) π -взаимодействием, благодаря чему по своему порядку ($\sim 1,9$) они приближаются к двойным связям Si=O. Промежуточные связи ($0,163 \pm 0,005$ нм), соответствующие порядку 1,2—1,3 и ионности около 40%, кроме силикатов, свойственны кремнезему. Одновременное существование неравноценных тетраэдрических связей Si—O в различных по структуре и составу силикатах подтверждено многочисленными рентгеноструктурными исследованиями [56, 320, 498]. Например, расстояния Si—O в тетраэдрах SiO₄ в силикате K₂Si₄O₉ колеблются от 0,152 до 0,176 нм [528].

Повышение порядка связи кремния с немостиковым атомом кислорода по сравнению со связью его с мостиковым кислородом подтверждается определениями эффективного положительного заряда атома кремния в силикатах, который уменьшается от кварца и каркасных силикатов к островным силикатам при одновременном увеличении эффективного отрицательного заряда на атоме кислорода [247], а также расчетом молекулярных орбиталей в указанных типах связей [375]. В работе [375] показано, что заселенность перекрывающихся атомных орбиталей (включая в расчет пять 3*d*-орбиталей

кремния) при коротких немостиковых связях Si—O больше, чем при длинных мостиковых, примерно на 20%.

Изменение межатомных расстояний в мостиковых и немостиковых связях Si—O в зависимости от природы катиона в силикатах сопровождается значительными изменениями тетраэдрического и межтетраэдрического углов Si—O—Si. При этом в случае больших электроотрицательностей катионов средняя длина немостиковых связей Si—O больше средней длины мостиковых [56, 129, 307, 375, 550].

Для электроположительных катионов, наоборот, немостиковые связи короче или равны мостиковым. Например, в структуре розенханита $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})_2$ средние мостиковые связи Si—O(Si) составляют 0,1656 нм, в то время как немостиковые равны 0,1603 (в связях с электроположительным катионом кальция) и 0,1662 нм (в связях Si—OH с электроотрицательным атомом водорода) [562].

Относительные значения межатомных расстояний Si—O определяют величину валентного угла в мостике Si—O—Si. При этом для каждой данной длины связи Si—O нижний предел возможных углов Si—O—Si зависит от наикратчайших межатомных расстояний Si—Si соседних связанных общими вершинами тетраэдров SiO_4 [292], которые в большинстве силикатов колеблются в очень узких пределах — от 0,30 до 0,31 нм [503]. В результате детального анализа длины связей в структурах природных и синтетических силикатов различного состава и строения в работе [503] сделан вывод, что разброс длин мостиковых связей Si—O меньше, чем немостиковых, и что наиболее чувствительными характеристиками силикатных структур являются углы Si—O—Si, изменяющиеся от 122 до 145°, и расстояния O—O, которые существенно зависят от способа сочленения тетраэдров. Например, в пиросиликатах разброс длин ребер O—O в тетраэдрах SiO_4 , определяющийся характером связи Si—O и степенью участия атомов кислорода в координации тетраэдрических и октаэдрических катионов, составляет 0,2465—0,2753 нм, что соответствует тетраэдрическим углам O—Si—O, равным 95—120° [550]. Иное распределение тетраэдрических углов O—Si—O в зависимости от длины связей Si—O наблюдается в островных, цепочечных, каркасных и других силикатах, что свидетельствует о тесной связи характера искажения тетраэдров SiO_4 в различных структурах со способом их сочетания и природой нететраэдрического катиона.

Вместе с тем в некоторых силикатах наблюдаются значительно большие, чем приведенные в работе [503], межтетраэдрические углы Si—O—Si и межатомные расстояния Si—Si, а также существенная неравноценность мостиковых связей Si—O. Так, в некоторых пиросиликатах длина связи Si—Si и угол Si—O—Si составляют: 0,3252 нм и 180° ($\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$); 0,3265 нм и 180° ($\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$); 0,3208 нм и 180° ($\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), а в берилле — 0,3174 нм и 168,8° [292]. Эти факты свидетельствуют о том, что в диортогруппах Si_2O_7 соблю-

даются наиболее благоприятные условия для полного распрямления мостиков Si—O—Si с образованием межтетраэдрического угла, равного 180° . Последнее может иметь место при достаточной электроотрицательности катионов, способствующей заметному увеличению порядка мостиковой связи Si—O(Si) и одновременному понижению порядка немостиковой связи Si—O⁻. Действительно, по данным рентгеноструктурных исследований тортвейтита $Sc_2Si_2O_7$ [331], длина мостиковой связи Si—O, определяющаяся ее порядком, составляет $0,1607 \pm 0,0007$, а немостиковой — $0,1626 \pm 0,0012$ нм. В подтверждение изложенному следует отметить, что валентный угол, равный 180° , наблюдается в межтетраэдрических мостиках Si—O—Be в асбекасите $Ca_3(Ti, Sn)[As_3BeSiO_{10}]_2$ [320], в которых второй атом кремния замещен на мало отличающийся по электроотрицательности атом бериллия. При этом мостиковые связи Si—O (Be) и Be—O (Si) равны 0,158 и 0,153 нм, в то время как немостиковые межатомные расстояния Si—O и Be—O в указанной структуре более длинные и составляют 0,165 и 0,167 нм соответственно. В то же время в тетраэдрических группировках $B_2Si_8O_{30}$ аксинита [550], несмотря на высокую электроотрицательность бора, мостиковые углы Si—O—B (со средним межатомным расстоянием 0,1647 нм) и Si—O—Si (0,1639 нм) при длине немостиковой связи Si—O, равной 0,1615 нм, меньше 180° и составляют 128 и $141,3^\circ$ соответственно, что согласуется с обратным соотношением длин и, следовательно, порядков в мостиковых и немостиковых связях.

Для других силикатов, обладающих более сложным полимерным кремнекислородным мотивом, угол Si—O—Si, как правило, меньше 180° (даже при наличии таких электроотрицательных заместителей, как Be, B, Al и др.), хотя в некоторых случаях приближается к нему, например в берилле. В значительной степени это, по-видимому, обусловлено неравноценностью мостиковых связей Si—O в подобных структурах, а также характером сочленения тетраэдров SiO_4 . Так, в берилле длина мостиковых связей 0,168 и 0,154 нм, волластоните — 0,176 и 0,148, натролите — 0,180 и 0,150, бенитоните — 0,165 и 0,146 нм [56].

Наличие более однородных связей Si—O в различных типах кремнезема не является достаточным условием для распрямления угла Si—O—Si из-за повышенной гибкости связей Si—O и структурных препятствий. Поэтому валентный угол Si—O—Si, близкий к 180° , не характерен для кремнезема и наблюдается только в отдельных структурных позициях атомов кремния в высокотемпературном кристобалите и коэсите (см. табл. 1). В кварцевом стекле в силу его структурной неупорядоченности предполагается наличие различных углов от 120 до 180° с наиболее вероятным значением 144° [487].

Однако при введении в состав стекла примесей катионов и нарушении вследствие этого однородной сетки тетраэдров SiO_4 порядок и прочность связи Si—O понижается по мере увеличения концент-

рации электроположительных катионов или практически не изменяется в присутствии электроотрицательных стеклообразователей (B_2O_3 и GeO_2) [553, 521].

Таким образом, рассмотренный фактический материал свидетельствует о том, что донорно-акцепторные свойства связей Si—O, определяющиеся степенью ($p \rightarrow d$) $_{\pi}$ -взаимодействия между $2p$ -орбиталями кислорода и $3d$ -орбиталями кремния и количественно выражающиеся их длиной, кратностью или прочностью, изменяются в широких пределах в зависимости от конкретной кристаллической структуры кремнезема и природы структурных катионов в силикатах. Многообразие кристаллических структур кремнезема и силикатов предопределяется, кроме степени ($p_{\pi} - d_{\pi}$)-сопряжения в связях Si—O, повышенной гибкостью и возможной вариацией межтетраэдрических углов Si—O—Si. В результате этого реализуются различные пространственные сочетания тетраэдров SiO_4 и разные типы кристаллических структур SiO_2 в пределах небольших колебаний длин связей Si—O и валентных углов Si—O—Si. В связи с этим предполагается, что даже структура аморфного кремнезема состоит из случайно ориентированных субмикроструктур дальним порядком [410]. В силикатах при формировании той или иной кристаллической структуры доминирующую роль играют неравноценность мостиковых и немостиковых связей Si—O, деформация тетраэдров SiO_4 , искажение тетраэдрических (O—Si—O) и гибкость межтетраэдрических (Si—O—Si) углов, которые, в свою очередь, определяются природой структурных катионов и степенью участия атомов кислорода в координации последних, занимающих тетраэдрические или октаэдрические позиции.

Имея пять ортогональных свободных $3d$ -орбиталей, атом кремния, кроме упрочнения связей Si—O в результате π -связывания, может использовать их для образования дополнительных σ -связей с сильноотрицательными элементами (например, F, O, N) путем sp^3d - и sp^3d^2 -гибридизации атомных орбиталей. Для стабильных кремнекислородных соединений характерно шестикоординационное состояние атома кремния по кислороду. Прежде всего это относится к высокоплотной разновидности кремнезема — стишовиту [230, 231], условия образования, структура и свойства которого описаны в следующем разделе. Необходимо отметить, что стишовит образуется только при сверхвысоких давлениях (16—18 ГПа) и температурах 1200—1400°С, благоприятствующих вовлечению шести довольно крупных атомов кислорода в координационную сферу относительно небольшого атома кремния. При сверхвысоких давлениях (12 ГПа) и высоких температурах (1000°С) наблюдался также переход силикатов $Sc_2Si_2O_7$ и $In_2Si_2O_7$ со структурой типа тортвейтита в фазу типа пирохлора с координационным числом кремния по кислороду в обоих структурах, равным шести [511]. При более низком давлении (2 → 9 ГПа) и высокой температуре (900 → 1200°С) получена фаза $K_2SiSi_3O_9$ со структурой типа вейдита, в которой четвертая

часть кремния находится в октаэдрических, а три четвертых — в тетраэдрических позициях [437].

Образование кристаллических структур с шестикоординационными атомами кремния по кислороду при сверхвысоких давлениях связано, по-видимому, с необходимостью преодоления сильного электростатического отталкивания больших ионов кислорода. Предполагается [21], что внутри SiO_6 -октаэдра в стишовите связи Si—O имеют преимущественно ковалентный характер. При этом четыре более короткие связи (0,1716 нм) имеют определенную степень ($p \rightarrow d$)_π-связывания, а две более длинные (0,1872 нм) — одиночные [96].

В настоящее время известно несколько стабильных соединений кремния, которые получены при обычных давлениях и содержат в своей структуре октаэдры SiO_6 или Si(OH)_6 . К первому типу относятся две полиморфные разновидности пирофосфата кремния SiP_2O_7 [299, 459] и фосфат $(\text{NH}_4)_2\text{SiP}_4\text{O}_{13}$ [341], ко второму — природный минерал таумасит [344, 345, 480], обнаруженный также в промышленных бетонах [353]. Реализация октаэдрической координации кремния по кислороду в этих соединениях стала возможной благодаря уменьшению эффективного радиуса атомов кислорода в связях Si—O и удлинению последних путем соответствующего перераспределения электронной плотности в связях Si—O—P и Si—O—H . Этому способствуют высокая электроотрицательность и, следовательно, сильные электроноакцепторные свойства атомов фосфора и водорода.

Таким образом, наличие у атома кремния пяти ортогональных незанятых $3d$ -орбиталей имеет решающее значение при образовании различных структур кремнезема и силикатов не только с тетраэдрическим, но и с октаэдрическим мотивом кристаллической решетки.

§ 2. ФАЗЫ КРЕМНЕЗЕМА

Среди природных и искусственных соединений кремнезем уникален по разнообразию полиморфных модификаций. Различное сочетание SiO_4 -тетраэдров приводит к многообразию кристаллических структур. Из большого количества модификаций подробно изучены и структурно охарактеризованы две модификации кварца (α и β), несколько форм тридимита, две кристобалита (α и β), коэсит, стишовит, китит, а также волокнистая форма (так называемый W -кремнезем), меланофлогит, стеклообразный и гелеобразный кремнезем (табл. 1).

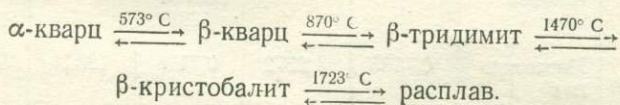
Кроме того, так как многие разновидности кремнезема кристаллизуются и стабилизируются благодаря посторонним ионам, известно большое число промежуточных наполненных, «производных», форм. Некоторые модификации осложняются одномерной разупорядоченностью и политипией, что характерно для кристобалита, тридимита [356] и искусственно полученного кремнезема типа

SiO₂-X [72]. Так, превращения структур тридимитового ряда сопровождаются несколькими переходными состояниями и Р. Сосман [542], выделяя девять форм тридимита, принимает их за самостоятельные полиморфные разновидности. В работе [198] наряду с основными модификациями кремнезема выделяется также несколько аморфных: низкотемпературное кварцевое стекло, уплотненное кварцевое стекло и др. Вероятно, по мере совершенствования и расширения физических методов исследования будет продолжаться пополнение списка полиморфных форм кремнезема и выделение новых разновидностей среди известных ныне кристаллических и аморфных модификаций SiO₂.

Усовершенствование методов оптической микроскопии в конце XIX в. привело к определенным успехам, но в то же время и к некоторой путанице в идентификации особенно тонкозернистых и волокнистых разновидностей кремнезема. По данным оптических исследований были выделены новые полиморфные модификации SiO₂, достоверность которых впоследствии не подтвердилась. Так, многие природные разновидности кремнезема — опал, халцедон, кварцин, люссатит, агат — раньше принимались за самостоятельные модификации, хотя работами [28, 67, 89, 145, 356] это не подтверждается.

Возросший интерес к исследованию полиморфизма кремнезема и его кристаллохимической аналогии с другими соединениями в известной мере объясняется синтезом при высоких температурах и давлениях новых модификаций кремнезема — китита, коэсита и стишовита. Впоследствии коэсит и стишовит были обнаружены в природе.

При обычных условиях термодинамически стабильной модификацией SiO₂ является низкотемпературный α-кварц. Особенности превращений кремнезема при атмосферном давлении в зависимости от температуры установлены К. Феннером [351] еще в 1913 г. и представлены следующей диаграммой:



При понижении температуры гексагональный β-тридимит переходит в низкотемпературный (ромбический, моноклинный или триклинный) α-тридимит, метастабильный при нормальных условиях. Превращение того же типа характерно и для кристобалита. В настоящее время система кремнезема изучена в широком диапазоне температур и давлений как в гидротермальных, так и в «сухих» условиях [26, 89, 181, 198, 232, 405, 493].

Диаграмма состояния SiO₂ в безводных условиях приведена на рис. 3; система SiO₂ — H₂O будет рассмотрена в следующей главе.

При увеличении давления кристобалит (особенно в присутствии воды) становится неустойчивым, а температура инверсии (α ⇌ β)-кварц повышается. Особое место в системе кремнезема занимает

Важнейшие модификации кремнезема и некоторые их свойства

Модификация SiO ₂	Сингония	Параметры элементарной ячейки, нм				Длина связи Si—O, нм
		a	b	c	β°	
α-Кварц	Тригональ- ная	0,4913	—	0,5405	—	0,1607; 0,1611
β-Кварц	Гексаго- нальная	0,4998	—	0,5458 (600° C) [145]	—	0,1594
α-Кристоба- лит	Тетраго- нальная	0,4978	—	0,6948	—	0,1601; 0,1608
β-Кристоба- лит	Кубическая	0,713 (300° C) [89]	—	—	—	0,1612 (300° C)
α-Тридимит	Моноклин- ная	1,8494	0,4991	2,3758	105,79	0,1576—0,1622
α-Тридимит	Триклин- ная	0,9932	1,7216	8,1864	α = β = = γ = = 90	0,1602—0,1611
β-Тридимит	Гексаго- нальная	0,504	—	0,824 (200° C) [89]	—	—
Козесит	Моноклин- ная	0,7135	1,2372	0,7174	120,36	0,1598—0,1631
Стишовит	Тетраго- нальная	0,4176	—	0,2665	—	0,1716; 0,1872 [231]
Меланофло- гит [536]	Кубическая	1,341	—	—	—	—
Китит [432, 532]	Тетраго- нальная	0,7456	—	0,8604	—	0,157—0,161

Таблица 1

Угол Si—O—Si, град	Показатели преломления [145]			Опти- че- ский знак	Плот- ность [145], г/см ³	Характерные структур- ные элементы каркаса из SiO ₄ -тетраэдров или SiO ₆ -октаэдров *
	<i>n_g</i>	<i>n_m</i>	<i>n_p</i>			
143,68 [506]	1,553	—	1,544	(+)	2,65	Спиральные цепочки вокруг тройной оси
152,8 [422]	1,540	—	1,533	(+)	2,53 (600° C)	Спиральные цепочки вокруг шестерной оси
146,8 [337]	1,487	—	1,484 [356]	(—)	2,34	Слой из шестичленных колец в плоскости (101)
146,72 [454]	—	1,486	—		2,22	Слой из шестичлен- ных колец в плос- кости (111)
142,7—179,1 [292]	1,475— 1,483	1,473— 1,480	1,469— 1,479	(+)	2,18— 2,33	Слой из шестичлен- ных колец в плос- кости (001) (¹ / ₃ колец овалной формы, ² / ₃ — ди- тригональной)
139,7—173,2 [442]	—	—	—		—	Слой из шестичлен- ных колец в плос- кости (001) (все кольца овалной формы)
—	—	1,473	—		2,22 (200° C) [89]	Слой из шестичлен- ных колец в плос- кости (0001)
136,1—180,0 [376]	1,599	1,596	1,594	(+)	2,92— 3,01	Цепочки типа полево- шпатовых (из четы- рехчленных колец)
—	1,826	—	1,799 [230]	(—)	4,35 [230]	Рутилоподобная структура из SiO ₆ - октаэдров, сочлен- ных по ребру
—	—	1,425	—		1,99	Крупные полости (~0,5 и 0,65 нм)
155	1,522	—	1,513	(—)	2,502	Спиралевидные (четы- рехходовые) цепоч- ки вокруг четвер- ной оси

Модификация SiO ₂	Сингония	Параметры элементарной ячейки, нм				Длина связи Si—O, нм
		a	b	c	β°	
W-кремнезем	Ромбическая	0,472	0,516	0,836 [28]	—	0,187
Кварцевое стекло (лешательерит)	Аморфное состояние	—	—	—	—	0,161
Силикагель [154]	То же	—	—	—	—	0,161—0,162

* SiO₆-октаэдры характерны только для каркаса структуры стишовита.

тридимит. Из-за наличия примесей в структуре тридимита и сложности его получения из кварца и кристобалита в «сухих» условиях принадлежность этого минерала к системе чистого кремнезема была поставлена под сомнение [28].

При высоких давлениях (выше 3,5 ГПа) и температурах (500—800° С) из кварца была получена новая модификация кремнезема — коэсит [321]. Граница, разделяющая поля существования кварца и коэсита (см. рис. 3), описывается приблизительно уравнением

$$P = 2,26 + 0,00112 T,$$

где P — давление, ГПа; T — температура, °С. При более высоких давлениях (16—18 ГПа) и температурах (1200—1400° С) получена новая более плотная (4,35 г/см³) модификация кремнезема, которая в противоположность известным его формам по-

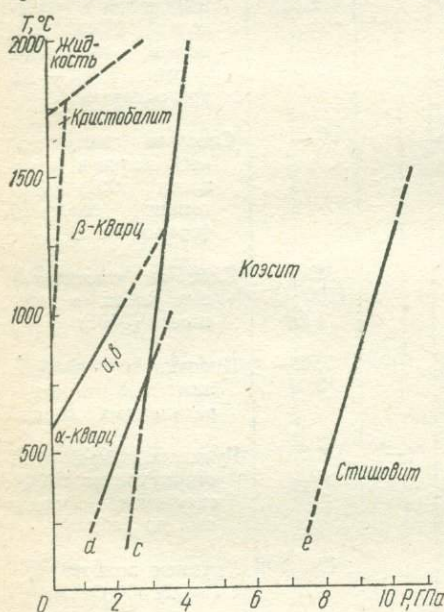


Рис. 3. Диаграмма фазовых равновесий полиморфных разновидностей SiO₂.

строена из SiO₆-октаэдров, сочлененных по ребру (структура типа рутила) [230, 232]. Фазовая граница между коэситом и стишовитом описывается уравнением [583]

$$P = (8 \pm 0,2) + (0,0011 \pm 0,0003) T.$$

Угол i—O—Si, град	Показатели преломления [145]			Опти- че- ский знак	Плот- ность [145], г/см ³	Характерные структур- ные элементы каркаса из SiO ₄ -тетраэдров или SiO ₄ -октаэдров *
	<i>n_g</i>	<i>n_m</i>	<i>n_p</i>			
—	—	1,410	—		1,97	Цепочки из SiO ₄ -тетраэдров, соединенных по ребру
—	—	1,458— 1,463	—		2,04— 2,20	Неупорядоченный каркас из 3—7-членных колец
143—149	—	—	—		—	Отдельные глобулы с неупорядоченным каркасом из 3—7-членных колец

Коэсит и стишовит — природные минералы; они образовались в результате воздействия ударной волны при взрывном падении метеоритов на кремнеземсодержащие породы [53, 318, 319, 451, 545]. Коэсит, кроме того, обнаружен в виде включений в алмазах [227], а в последнее время и в ксенолитах глубинных пород в кимберлитах [197, 540].

В области давлений порядка нескольких сотен гигапаскалей, существующих в нижней мантии, предполагается образование более плотной модификации SiO₂ со структурой типа флюорита, в которой кремний будет иметь координационное число 8, а кислород — 4 [248].

Как известно, структуры природных и синтетических форм кремнезема, за исключением стишовита, представляют собой каркас, в котором основными строительными единицами являются SiO₄-тетраэдры. Взаимная ориентировка кремнекислородных тетраэдров в каркасе и симметрия их расположения в структурах модификаций различны. В структуре волокнистого W-кремнезема, являющегося структурным аналогом дисульфида кремния — SiS₂, SiO₄-тетраэдры соединяются ребрами, образуя цепи, чем обусловлена его малая устойчивость (низкая температура плавления, повышенная химическая активность и др.).

В структуре кварца SiO₄-тетраэдры находятся на разной высоте, образуя спирали с левыми или правыми поворотами. В структурах же тридимита и кристобалита тетраэдры располагаются более свободно, на одной высоте. Два смежных тетраэдра в структуре β-кристобалита связаны центром симметрии, β-тридимита — зеркальной плоскостью симметрии, а в β-кварце наклонены друг к другу.

Каркасные структуры модификаций кремнезема, в которых тетраэдры сочленяются вершинами (через общие атомы кислорода), являются гибкими, эластичными, поэтому переходы из α- в β-форму

связаны с незначительным смещением, вращением кремнекислородных тетраэдров без разрыва (Si—O—Si)-связей. В противоположность тридимиту, кристобалиту и особенно меланофлотиту кварц характеризуется более плотной упаковкой SiO_4 -тетраэдров, хотя в нем так же, как и в тридимите и кристобалите, существуют структурные каналы.

При сравнении известных структур кремнезема можно выделить отдельные сходные геометрические структурные элементы: цепочки, кольца, слои из кремнекислородных тетраэдров. Так, Н. В. Белов [19, 20] в структурах кварца, китита и коэсита выделяет волластонитовые цепочки с периодом в три тетраэдра ($\approx 0,72$ — $0,74$ нм). Структурным сходством объясняются энантиотропный характер переходов минералов кремнезема (в природе наблюдаются параморфозы кварца по кристобалиту и тридимиту), их эпитаксиальные сращения (тригонального кварца и кубического кристобалита) [250].

В структурном каркасе модификаций кремнезема прослеживаются слои толщиной около $0,41$ нм из SiO_4 -тетраэдров: в тридимите они параллельны плоскости (0001), в кристобалите — (111), а в кварце — грани основного ромбоэдра ($10\bar{1}1$). Однако, если в рассмотренных модификациях SiO_2 выделяются только сочлененные слои

из SiO_4 -тетраэдров, то в некоторых синтетических гидратированных формах кремнезема [72, 161, 163] наблюдается четко выраженная слоистая структура, в которой кремнекислородные слои удерживаются водородными связями.

Наличие замкнутых четверных колец из SiO_4 -тетраэдров в структуре коэсита уплотняет эту форму кремнезема по сравнению с кварцем и кититом, в которых SiO_4 -тетраэдры располагаются по спирали. Стишовит, образующийся в условиях высоких давлений и температур, имеет структуру типа рутила, поэтому у него наибольшие плотность и показатели преломления (рис. 4). Зависимость между показателями преломления и плотностями полиморфных модификаций кремнезема является линейной, причем указанные свойства многих синтетических форм SiO_2 хорошо коррелируют с этой зависимостью.

Аморфный кремнезем

К наиболее распространенным в природе формам аморфного кремнезема следует относить рентгеноаморфные опалы и гели поликремневой кислоты. Они образуются при осаждении кремнезема из

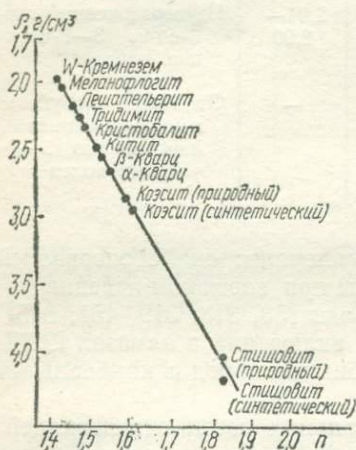


Рис. 4. Связь показателей преломления и плотностей модификаций кремнезема

пересыщенных растворов кремневой кислоты, происходящем вследствие ее полимеризации и укрупнения полимерных молекул. В природных условиях эти процессы обычно происходят в областях интенсивной вулканической деятельности, вблизи выходов гейзеров и горячих источников, в гидротермальных растворах, а также в зонах выветривания. Образованию рентгеноаморфных опалов способствуют относительно низкая температура и большая скорость осаждения кремневой кислоты.

Физико-химические условия формирования гелей поликремневой кислоты. Известно [158, 404], что на первой стадии полимеризации кремневой кислоты образуются димеры и циклические полимеры, из которых затем формируются дву- и трехмерные формы (первичные частицы). Последние соединяются с другими частицами с помощью водородных связей между поверхностными силанольными группами и адсорбированными молекулами воды, образующими гидратный слой. Формируются частички гидрозоля. Затем по мере их роста гидрозоль постепенно превращается в гидрогель, в котором частицы также соединены в основном по типу 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 уплотнение, связанное с образованием межчастичных силоксановых связей. Наиболее существенная конденсация силанольных групп наблюдается при высушивании гидрогелей и превращении их в ксерогели.

Это подтверждается результатами рентгенографического исследования гелей поликремневой кислоты [149, 151, 154], согласно которым свежеполученные гидрогели характеризуются повышенным средним координационным числом атома кремния по кислороду, равным 5,7—5,8 (в результате образования комплексов между сильно гидроксильрованными атомами кремния и молекулами воды), в то время как в гидрогеле, состаренном при промывке слабощелочным раствором NH_4OH , оно понижается до 4,7 (так как увеличивается доля $(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ -связей в более щелочной среде, что детально показано в гл. II). Для высушенных дегидратированных гелей (ксерогелей), в которых доля межчастичных и внутривчастичных водородных связей убывает вследствие более полной поликонденсации кремнеземного вещества, координационное число приближается к четырем. Оно остается таким же и при повторной пропитке ксерогелей водой, что свидетельствует о необратимости процесса конденсации.

Результаты электронно-микроскопического исследования золь и гидрогелей поликремневой кислоты [113, 510] показывают, что гидрогели построены из частиц приблизительно шаровидной формы с относительной молекулярной массой от $2 \cdot 10^3$ до $3 \cdot 10^6$ [275, 552]. Размеры их зависят от условий образования и изменяются от 2 до 15 нм. Установлено также, что на всех стадиях перехода золь —

гидрогель эти частицы не теряют своей индивидуальности, причем шаровидная форма их сохраняется при всех последующих изменениях золь — гидрогель — ксерогель. В соответствии с этим А. В. Киселев [112] рассматривает ксерогели как комплексы шаровидных частиц с различными координацией и плотностью упаковки. Окончательная структура ксерогелей определяется интенсивностью взаимодействия интермицеллярной (межчастичной) жидкости с поверхностью частиц геля в процессе ее испарения при высушивании [148].

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 не компактны и могут дополнительно уплотняться при адсорбции и десорбции паров воды или метилового спирта [147, 150].

Однако свойства ксерогелей поликремневой кислоты определяются не только геометрическим строением их скелета, но и химическим состоянием его поверхности. По данным химического анализа, адсорбционных ЯМР- и ИК-спектроскопических исследований на поверхности силикагелей установлены структурные силанольные группы $\text{Si}-\text{OH}$, на которых могут адсорбироваться молекулы воды [109, 112, 135, 496, 524]. Последние десорбируются полностью при нагреве силикагелей до 200°C , в то время как поверхностные OH -группы, начиная конденсироваться уже при температуре 80°C , в основной массе удаляются при $500-700^\circ\text{C}$ [204]. Однако полная конденсация силанольных групп происходит только после прокаливания образцов в течении 20 ч при температуре 1100°C .

Относительно геометрии расположения гидроксильных групп на поверхности силикагеля предполагается, что площадь, занимаемая одной OH -группой, равняется около $0,2 \text{ нм}^2$ [92, 524]. Кроме того, установлено, что гидроксильные группы могут находиться не только на поверхности, но и внутри частиц силикагеля [91, 261].

На полностью гидроксильной поверхности силикагеля имеется два типа гидроксильных групп [285]: одиночные в количестве $1,4 \pm 0,1$ на 1 нм^2 и спаренные с концентрацией $3,2 \pm 0,1$. При нагревании в вакууме количество гидроксильных групп второго типа постепенно уменьшается вплоть до полного исчезновения 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 различной кристаллографической ориентировкой. Поэтому расстояния между OH -группами могут быть различными, и при достаточной близости между ними возникают водородные связи.

Таким образом, гидрогели и ксерогели поликремневой кислоты представляют собой высокодисперсные системы, состоящие из частиц приблизительно шаровидной формы размером около $2-15 \text{ нм}$

и поэтому характеризующиеся огромной удельной поверхностью. Межчастичное пространство в гидрогелях заполнено водой, при удалении которой формируется структура ксерогелей. 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 (особенно в присутствии ионов OH^- и F^-) уже при комнатной температуре происходит уплотнение их структуры, приводящее к понижению дисперсности, т. е. к увеличению размеров частиц и сокращению удельной поверхности [229, 264]. Более интенсивно указанные процессы протекают в условиях повышенных температур [159, 261, 504]. При этом наряду с уменьшением удельной поверхности и увеличением размеров частиц силикагелей объем пор остается приблизительно постоянным. Но при повышении температуры до $300\text{--}350^\circ\text{C}$ предельный сорбционный объем пор заметно уменьшается [261], что свидетельствует об уплотнении вещества геля.

Уплотнение агрегатов частиц в процессе гидротермальной обработки силикагелей подтверждается также появлением ультрапористости (пор меньше $1,0\text{ нм}$) в этих образцах, обнаруженной электронно-микроскопическим и адсорбционным методами [70, 517]. С повышением температуры и давления ультрапористость сначала увеличивается, а затем уменьшается и практически исчезает.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что при гидротермальной обработке силикагелей в замкнутой системе кремнезем одних частичек растворяется и отлагается 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, что подтверждается электронно-микроскопическими исследованиями [276].

Таким образом, при обычных и повышенных температурах и давлениях структура гелеобразного кремнезема не стабильна и легко изменяется в результате компактирования вещества геля путем растворения мелких частиц кремнезема и конденсации кремневой кислоты на более крупных частицах.

Природные опалы. Структурные характеристики и адсорбционные свойства искусственного гидротермального кремнезема близки к свойствам природных опалов. Как показывают исследования, выполненные с помощью сканирующего электронного микроскопа [420, 529], все аморфные природные опалы, как и искусственные, состоят из плотно упакованных сферических частиц (глобул) диаметром около $150\text{--}350\text{ нм}$. Сами глобулы имеют сложную внутреннюю микроструктуру и построены из частичек кремнезема размером от 10 до 80 нм . Такое строение имеют благородные опалы из вулканических пород [522]. Однако упорядоченная плотно упакованная структура опала возникает в природе лишь при особо благоприятных условиях.

Обычно глобулы беспорядочно располагаются в объеме, что характерно для опалов из осадочных пород.

Все это свидетельствует о том, что природные опалы, как и гидротермальные силикагели, образовались в результате осаждения и переотложения коллоидного кремнезема. По данным исследования адсорбционных свойств природных опалов [93], в них содержатся микропоры с радиусом меньше 1,5 нм, а также бутылкообразные поры, входные отверстия в которые ненамного превышают размеры адсорбированных молекул. Такие поры обнаруживаются и в гидротермально обработанных силикагелях. Для гейзерита и трепелов характерно преобладание макропор, что обусловлено рыхлой упаковкой глобул опала.

Природные опалы встречаются в виде натечных агрегатов различной формы: корок, почковидных масс, оолитов, землистых агрегатов с трещинами усыхания. Обычно опал приурочен к различным породам и прожилкам. Он образует также кремнистые туфы и гейзериты пористого или массивного сложения, имеющие причудливую форму. Опал входит в состав скелета морских организмов — губок, диатомей, радиолярий. В большинстве случаев окремнелая древесина состоит из опала и халцедона [311, 474].

Опалы могут раскристаллизовываться. По рентгенографическим характеристикам выделяют опалы: 1) почти рентгеноаморфные — А-опал (к ним относятся благородные опалы); 2) содержащие так называемый опаловый кристобалит, который, как будет показано ниже, представляет собой разупорядоченный α -кристобалит с чередующимися тридимитовыми слоями — КТ-опал (в эту группу попадают почти все простые опалы, а также некоторые благородные, ассоциирующие с вулканическими породами); 3) со структурой α -кристобалита — К-опал (редко встречающиеся опалы из месторождений вулканического типа) [421, 529]. Раскристаллизованные опалы имеют тонкозернистую, скрытокристаллическую структуру, часто с радиальным расположением игольчатых или дендритовых кристаллов; для КТ-опалов характерны сростки тонких пластинчатых кристаллов, волокнистые уплощенные микрокристаллы толщиной 10—20 нм, розетки [12, 378, 522, 529].

Очень чистые бесцветные опалы встречаются редко. Обычно в зависимости от посторонних примесей они приобретают различные цвета: от желтого до желтовато-бурого и бурого, красновато-бурые, зеленые и голубые, а также от серого до черного. Часто опал настолько переполнен частицами минералов-примесей, что становится непрозрачным (полуопал). Редко встречается полупрозрачный опал с опалесценцией и радужной иризацией (благородный опал), связанной с дифракцией света, на однородных по размеру глобулах кремнезема с упорядоченной плотнейшей упаковкой [67, 332, 522].

Опал — довольно хрупкий минерал. Он может самопроизвольно растрескиваться при изменении температуры и при дегидратации на воздухе. Плотность опалов колеблется от 1,8 до 2,25 г/см³, твердость — от 5,5 до 6,5, показатели преломления — от 1,435 до 1,455.

В шлифах опал обычно изотропен, но иногда в нем наблюдается слабое двупреломление.

Содержание SiO_2 в опалах достигает 65—90% (реже 98—99%). Количество воды меняется от 4 до 20%. Существуют и почти безводные опалы. Обычные примеси в опалах (в %): Al_2O_3 (до 9); Fe_2O_3 (до 3); TiO_2 (до 5); иногда отмечаются SO_3 (до 6); MnO (до 10); ZrO_2 (до 8—12); Nb_2O_5 (до 1,5); органическое вещество (до 3,9 — в черном опале из пегматитов Воьлини, УССР) [224, 474].

К гидротермальным относятся образования опала в трещинах, жеодах и миндалинах в эффузивных породах [145]. Гидротермальный опал широко распространен в областях современного вулканизма, где он отлагается из горячих источников в виде накипи, гейзеритов, кремнистых туфов (п-ов Камчатка, Курильские о-ва, Исландия, Йеллоустонский парк в США). В зоне окисления рудных месторождений опал образуется как в ранние, так и в поздние стадии ее формирования нередко в смеси с другими минералами (особенно часто с глинистыми).

В коре выветривания опал — характерная составная часть пеликанитовых пород (пеликанит — смесь опала и каолинита). В выветрелых основных и ультраосновных породах опалы обычно ассоциируют с нонтронитами, охрами, гидроксидами железа, силикатами калия и др. С процессами выветривания связано также образование благородного опала знаменитых месторождений Южной Австралии.

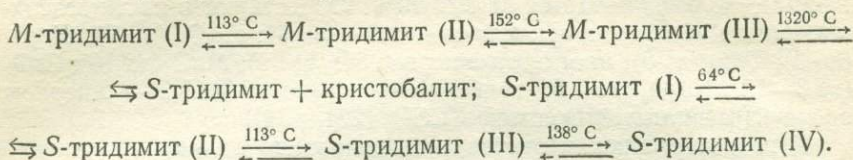
Основная масса опаловидного кремнезема встречается в осадочных скоплениях остатков организмов с кремнеземным скелетом. Опаловидный кремнезем является главной составной частью мощных кремнистых осадочных пород (опок, трепелов, диатомитов, спонголитов), примером которых могут служить силициты юго-западного склона Восточно-Европейской платформы, прилегающей к ней части Предкарпатского краевого прогиба и Закавказья [222, 258]. Опаловые породы в основном характерны для мезозойских и более молодых отложений. Аморфный кремнезем в таких осадках в процессе диагенеза или низкотемпературного метаморфизма может перейти в халцедон или мелкозернистый кварц, в результате чего образуются кремнистые породы, осадочные яшмы, желваки кремния и т. п.

Тридимит

Существует несколько политипных форм тридимита. К. Феннер [351] выделил низкотемпературный α -тридимит, устойчивый до $T = 117^\circ \text{C}$; среднетемпературный β_1 -тридимит, устойчивый в интервале $117—163^\circ \text{C}$, и β - или β_2 -тридимит, стабильный в интервале $870—1470^\circ \text{C}$. При понижении температуры β_2 -тридимит может сохраняться метастабильно и переходить в β_1 - или α -форму.

В результате дальнейших исследований схема К. Феннера была уточнена, а количество форм тридимита увеличено. По данным В. Хилла и Р. Роя [401], главными разновидностями этого минерала

являются стабильный (S) и метастабильный (M) тридимиты, структурно отличающиеся друг от друга. Каждый из них при определенных температурах претерпевает следующие превращения:



Эти превращения политипны, так как формы различаются чередованием псевдогексагональных кремнекислородных сеток. Р. Сосман [542] для тридимита приводит девять разновидностей.

Тридимит: S (I) — (—273) — 64° C; S (II) — 64 — 117° C; S (III) — — 117 — 163° C; S (IV) — 163 — 210° C; S (V) — 210 — 475° C; S (VI) — 475 — 1410° C; M (I) — (—273) — 117° C; M (II) — — 117 — 163° C; M (III) — выше 163° C.

Среди природных образцов тридимита также обнаруживаются две формы: M- и S-тридимит [381].

Колебания температурного перехода зависят от разного содержания примесных элементов, а также от структурной неупорядоченности [28, 401, 542].

Из-за наличия примесных катионов (Al, Fe, Ca, Na, K) в структуре тридимита и сложности его получения из кварца и кристобалита в «сухих» условиях принадлежность тридимита к системе чистого кремнезема была поставлена под сомнение [28]. Однако синтез его из чистого, кремнеземного вещества в гидротермальных условиях [401] и отсутствие воды в структуре (по данным ИК-спектроскопии) позволяют считать тридимит стабильной фазой кремнезема. По мнению А. С. Бережного [28], наиболее приемлемо представление о тридимите, как об «испорченной» структуре кремнезема и поэтому на диаграмме $P - T$ поле тридимита не указывается (см. рис. 3). В присутствии воды поле тридимита выделяется (см. рис. 28, 29) (см. гл. II).

Синтез. Тридимит — одна из фаз во многих экспериментально исследованных системах, содержащих SiO_2 . Он получен различными способами: из кварцевого стекла при температурах 1200—1400° C; из кварца в присутствии щелочных вольфраматов при 1110—1200° C; из тонко измельченного кварцевого стекла, кристобалита и кварца с примесью 1% щелочного карбоната при 850—950° C в течение восьми дней, а также из силикагеля при термообработке его в присутствии фтористых соединений и карбонатов натрия и калия [84, 356, 401].

Чистый тридимит, не содержащий примеси катионов, синтезирован в гидротермальных условиях при температурах 800—1000° C

и давлениях 10—100 МПа из химически чистого геля SiO_2 или кристаллита, полученного прокаливанием этого геля и тонко измельченного обработанного в HCl природного кварца [355, 401].

Химический состав природных тридимитов не постоянный [252, 381], что обусловлено их открытой структурой с каналами, доступными для относительно крупных катионов щелочных, щелочноземельных и других элементов. Содержание SiO_2 в природных тридимитах составляет 95—99%. Характерными примесями в структуре этого минерала являются Al , Ca , Na , K , Ti , а также Fe , Mn , Mg . Химический состав лунного тридимита практически не отличается от состава земных и метеоритных тридимитов.

Физические свойства. Тридимит встречается в виде мелкокристаллических, сноповидных, пластинчатых, розетковидных агрегатов, а также в виде сферолитов тонковолокнистого строения. В полостях его кристаллы обычно обладают тонкопластинчатым или уплощенным по (0001) призматическим габитусом. Пластинки тридимита тонкие и хрупкие, их размеры обычно не превышают нескольких миллиметров, сантиметровые кристаллы редки. Часто встречаются двойники с двойниковой плоскостью по $\{10\bar{1}6\}$. При этом образуются клинообразные кристаллы, состоящие из двух или более индивидов, а также тройники (отсюда и название — тридимит). Встречаются двойники по $\{3034\}$, но они менее обычны и чаще наблюдаются в комбинации с двойниками по $\{10\bar{1}6\}$.

Показатели преломления природного, синтетического, а также лунного тридимита колеблются в пределах: $n_g = 1,473 - 1,483$; $n_m = 1,496 - 1,480$; $n_p = 1,468 - 1,479$ (что связано с отклонением химического состава от чистого SiO_2). Твердость 6,5—7; плотность колеблется от 2,18 до 2,33 г/см³. Спайность несовершенная по (0001) и $(10\bar{1}0)$.

Кристаллическая структура. Первоначально была определена структура высокотемпературного гексагонального тридимита: $a = 0,5046 - 0,5060$ нм, $c = 0,824 - 0,830$ нм; пространственная группа $C6/mmc$ [84, 89]. В каркасе структуры тридимита параллельно (0001) можно выделить слои толщиной $\approx 0,407$ нм (т. е. равные удвоенной высоте тетраэдра). Слой состоит из тетраэдров SiO_4 , связанных между собой вершинами и образующих шестерные кольца. Один из таких идеализированных слоев показан на рис. 5. Основания тетраэдров параллельны (0001), а свободные (четвертые) вершины попеременно направлены вверх или вниз. С помощью этих вершин связываются соседние слои с последовательным чередованием слоев $ABAB\dots$ (гексагональная упаковка). Через общие вершины проходят зеркальные плоскости симметрии так, что атомы кремния и базальные атомы кислорода тетраэдра, обращенного вниз, в одном слое располагаются непосредственно над соответствующими атомами обращенного вверх тетраэдра нижнего слоя (рис. 6). Кроме горизонтальной плоскости симметрии, структура имеет вертикальные плоскости скользящего отражения. Через центры шестичленных колец проходят винтовые оси симметрии шестого порядка, а через каждый

атом основания тетраэдра — вертикальные винтовые оси второго порядка.

Как видно из рис. 5 и 6, в структурном каркасе параллельно кристаллографическим осям располагаются каналы, которые делают структуру тридимита открытой по сравнению с кварцем. «Рыхлостью» структуры объясняются колебание химического состава тридимита, его низкие плотность и показатели преломления.

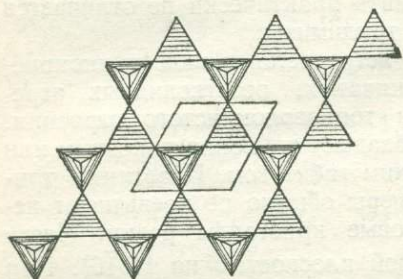


Рис. 5. Идеализированный слой в структуре высокотемпературного тридимита

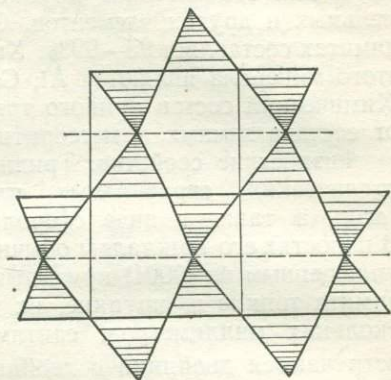


Рис. 6. Сочленение слоев в структуре высокотемпературного тридимита

Штриховыми линиями показаны зеркальные плоскости симметрии

В структуре тридимита может наблюдаться разная степень беспорядка в ориентации тетраэдров. Иногда отмечается неупорядоченность в горизонтальном направлении (в пределах одного слоя), но чаще в направлении оси c с нарушением правильности чередования слоев. Это приводит к образованию политипных многослойных структур и сверхструктур с соответствующим увеличением параметра c . Неупорядоченность связана с условиями образования, наличием примесей и др. Так, в структуре высокотемпературного тридимита из метеорита Штейнбах [338] наблюдается сдвиг SiO_4 -тетраэдров относительно друг друга в направлении

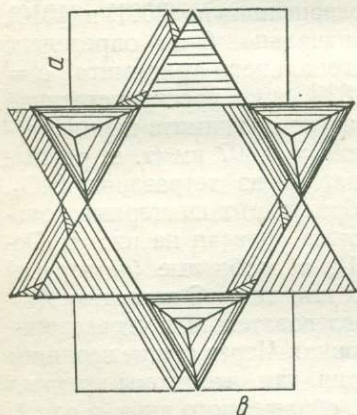


Рис. 7. Проекция структуры высокотемпературного ромбического тридимита на плоскость (001) [338]

оси b (рис. 7). Вследствие этого исчезает горизонтальная плоскость симметрии (тетраэдры отклоняются от вертикального положения) и структура становится ромбической: пространственная группа $C22_1$; параметры элементарной ячейки: $a = 0,874$, $b = 0,504$, $c = 0,824$ нм.

Недавние определения кристаллической структуры синтетического, природного [292, 430, 442], в том числе и метеоритного [339], низкотемпературного тридимита подтвердили предположение о структурной близости α - и β -тридимита. Переход высокотемпературной разновидности в низкотемпературную связан со смещением атомов без разрыва (Si—O)-связей. В приведенных работах отмечены также различия в конфигурации слоя. Так, низкий тридимит из метеорита [339] является моноклинным минералом (пространственная группа — C_2 ; $a = 1,8524$ нм, $b = 0,500$ нм, $c = 2,381$ нм, $\beta = 105,82^\circ$) и обладает сверхструктурой. Характерные шестичленные кольца идеальной структуры тридимита разупорядочиваются, образуя два типа колец: две трети — дитригональные, сходные с формой колец в слюдах, и одна треть — овальные, подобные кольцам низкого кристобалита. Структура синтетического низкого тридимита оказалась идентичной структуре природных α -тридимитов.

Природный тридимит из риолитовой вулканической породы Плюмас-Каунти (шт. Калифорния) [442] является триклинным (псевдоромбическим): пространственная группа F_1 ; $a = 0,993$ нм, $b = 1,722$, $c = 8,186$ нм, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Шестичленные кольца из кремнекислородных тетраэдров этого тридимита отличаются от таковых моноклинного низкотемпературного тридимита. Конфигурация колец в первом только овальная с небольшим разбросом тетраэдрических длин связей (Si—O) — 0,1602—0,1611 нм. На элементарную ячейку приходится десять кристаллографически различных слоев, чередующихся в последовательности *ABCBA* и *DBCBD*.

Тридимит, обнаруженный на Луне, по дебаеграммам почти не отличается от известных политипов низкотемпературного тридимита.

Распространение. Тридимит довольно широко распространен в природе [67, 84]. Обычно он встречается в кислых эффузивных породах, риолитах, обсидианах, андезитах, дацитах, а также в базальтах. В пустотах и трещинах этих пород он наблюдается в виде кристаллов размером 2—3 мм и часто ассоциирует с кристобалитом, кварцем, санидином, авгитом, фаялитом и гематитом. Наличие тридимита в эффузивных породах не связывают с непосредственной кристаллизацией его из магмы. Иногда он появляется через несколько месяцев после извержения на стенках газовых пустот при кристаллизации обсидиана (совместно с полевым шпатом). Тридимит может образовываться путем отложения кремнезема из растворов при относительно низких или нормальных температурах. В изверженных породах он может возникать в результате перекристаллизации ксенолитов, богатых кремнеземом пород. Известны случаи образования тридимита из кварца в процессе контактного метаморфизма. Так, в песчаниках на контакте с основными дайками кварцевые зерна часто окружены каемкой тридимита. Тридимит широко распространен в основной массе некоторых риолитовых туфов, образуясь в процессе диагенеза [84]. Тридимит встречается также в каменных метеоритах, где содержание его может достигать до нескольких процентов [84].

Известен также гипергенный низкотемпературный тридимит, мельчайшие зерна которого отмечены (совместно с кристобалитом и халцедоном) в коре выветривания по серпентинам (Западная Моравия). Низкотемпературный тридимит в виде тонкопластинчатых выделений в больших количествах содержится в опале, образующем прожилки в трахитах (окрестности г. Нерчинска).

Некоторые авторы [12, 577] считают, что опаловые глобулы, встречающиеся в опоках, трепелах, глубоководных силифицированных породах, являются низкотемпературным разупорядоченным тридимитом. Тридимит вместе с кристобалитом содержится также в лунном грунте [252, 469].

Кристобалит

Кристобалит имеет две полиморфные модификации: высокотемпературную (β -кристобалит) и низкотемпературную (α -кристобалит). β -Кристобалит (кубическая форма кремнезема) устойчив при атмосферном давлении в температурной области от 1470 до 1728° С (точка плавления). Однако метастабильно может существовать до температуры 268° С, ниже которой превращается в низкотемпературную форму. Переход происходит быстро и сопровождается большим изменением объема (почти на 4%) [397].

При этом связи Si—O не разрываются, SiO₄-тетраэдры сохраняются, происходит разворот тетраэдров. Температура перехода β - в α -кристобалит меняется в зависимости от степени совершенства структуры исходной модификации и наличия примесей. Хорошо упорядоченный кристобалит претерпевает резкий переход при 270° С. Однако с увеличением структурного беспорядка в присутствии примесей [28] температура перехода снижается до 130° С, а в опалах инверсия кристобалита отмечается в интервале температур 60—100° С [355].

Синтез. Первые систематические работы по синтезу кристобалита и изучению его поля устойчивости в «сухих» условиях проведены К. Феннером [351]. Он получил кристобалит прокаливанием кварцевого стекла или осажденного кремнезема при $T = 1300 - 1400^\circ \text{C}$ без добавки флюса. Позже было показано, что при кристаллизации кварцевого стекла на скорость реакции влияет присутствие воды и катионов.

Кристобалит образуется также при обжиге кварца при температуре выше 1200° С, причем тонкозернистые волокнистые разновидности кварца (халцедон, кремни) испытывают более быстрое превращение, чем крупнозернистый кварц.

Переход чистого кварца в кристобалит ускоряется также в присутствии щелочных и щелочноземельных ионов [397]. Однако в гидротермальных условиях, особенно в щелочных растворах, температура раскристаллизации кварцевого стекла и осажденного аморфного кремнезема в α -кристобалит понижается до 120—300° С (подробнее см. гл. III).

Химический состав. Кристобалит так же, как и тридимит, имеет более открытую структуру по сравнению с кварцем, что предопределяет вхождение в нее различных примесей.

В искусственных условиях возможно получение кристобалита, состав которого близок к стехиометрическому. Вода может входить в кристаллическую структуру, замещая кислород группой OH. Для природных земных и лунных кристобалитов характерно наличие Al, Fe, Ca, Na и других примесных ионов в количестве до первых процентов. В лунных образцах кристобалита содержится также значительное количество (до 0,9%) Ti, следы Rb и Sr [252].

Физические свойства. Кристобалит встречается в виде как массивных микрокристаллических агрегатов (входящих в состав опаловых корок и выполняющих пустоты) и тонковолокнистых скоплений сферолитов, так и отдельных кристаллов размером до 1 мм. Обычный облик кристаллов октаэдрический, реже кубический. Кристаллы часто образуют двойники главным образом по шпинелевому закону. Считают, что двойникование их произошло в процессе превращения высокотемпературного кристобалита в низкотемпературный. Кроме того, обнаружены скелетные кристаллы, вытянутые вдоль оси [100]. В микрогаббро, доставленных «Аполлоном-11», содержатся идиоморфные или гипидиоморфные кристаллы, представляющие псевдоморфозы низкотемпературного кристобалита по высокотемпературному. Встречаются октаэдрические кристаллы, уплотненные по грани (111) [252].

Цвет кристобалита белый, молочно-белый, голубоватый (в почковидных корках). Кристаллы полупрозрачные, хрупкие; спайность не наблюдается. Твердость 6,5—7. Плотность α -кристобалита 2,27—2,38 г/см³ (расчетная 2,32), β -кристобалита 2,19 (расчетная 2,22).

Кристобалит оптически одноосный, отрицательный ($n_o = 1,487$, $n_e = 1,484$, $n_o - n_e = 0,003$), иногда изотропен. Показатели преломления природного, синтетического и лунного кристобалита близки.

Кристаллическая структура. Детальное изучение кристаллической структуры α - и β -модификаций кристобалита [337, 454, 507] не изменило существующих о ней представлений. Пространственная группа β -кристобалита $Fd\bar{3}m$, атомы кремния занимают восьмикратное положение, а 16 атомов кислорода статистически располагаются по 96-кратной позиции [502]. Кроме того, структура β -кристобалита может быть рассмотрена в рамках объемно-центрированной тетрагональной ячейки с федоровской группой $\bar{1}42d$ [502]. Параметры элементарной ячейки кристобалита для природных образцов лежат в пределах 0,713—0,717 нм (при 500° С), а у синтетического 0,7032 (при 275° С) и 0,7044 нм (при 400° С). Различия в параметрах могут быть обусловлены содержанием примесей в природных образцах.

Основу кристаллической структуры высоко- и низкотемпературного кристобалита составляет относительно рыхлый открытый каркас кремнекислородных тетраэдров.

Структура кубического высокотемпературного кристобалита состоит из таких же, как у β -тридимита, слоев шестичленных колец тетраэдров SiO_4 , параллельных плоскости (111). Тетраэдры в слое

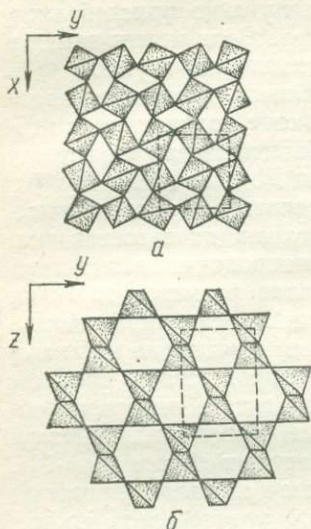


Рис. 8. Проекция структуры β -кристобалита:

a — на плоскость (001); *b* — на плоскость (100); ячейка выбрана на основе пространственной группы $I\bar{4}2d$ [502]

своими вершинами попеременно обращены в разные стороны от треугольных оснований. Слои связаны атомами кислорода противоположно направленных тетраэдров. Атомы кислорода, располагающиеся в основании тетраэдра, не образуют зеркальную плоскость (как у β -тридимита), а основания верхнего и нижнего тетраэдров повернуты на 60° относительно друг друга. Таким образом, смежные тетраэдры (вдоль оси [111]) имеют centrosymmetric взаимное расположение. Для β -кристобалита характерно трехслойное чередование вдоль каждой оси третьего порядка тетраэдрических слоев по закону кубической плотнейшей упаковки $ABCABC\dots$ (в β -тридимите наблюдается гексагональная плотнейшая упаковка атомов кислорода $ABAB\dots$). Таким образом, идеальная структура кристобалита относится к трехслойному типу 3С. Нередко наблюдаются нарушения этого порядка и развитие неупорядоченной структуры. На рис. 8 представлена идеализированная структура β -кристобалита [502].

α -Кристобалит — тетрагональная сингония, пространственная группа $P4_12_12$; $a \approx 0,498$, $c \approx 0,695$ нм [337, 507]. Кристаллическая структура низкотемпературного кристобалита представляет собой

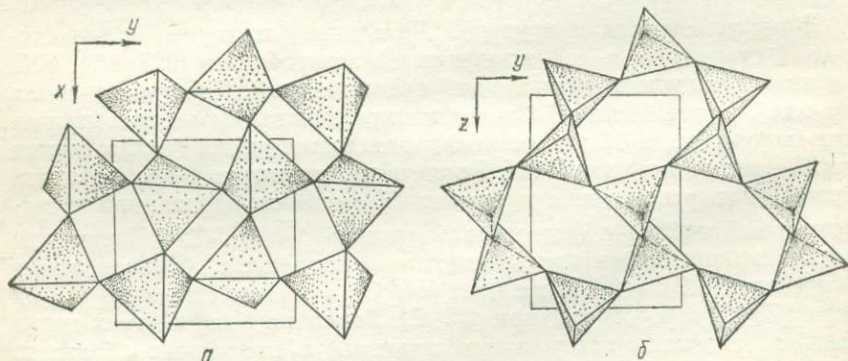


Рис. 9. Проекция структуры α -кристобалита:

a — на плоскость (001); *b* — на плоскость (100)

несколько искаженную структуру высокотемпературного кристобалита: атомы кремния и кислорода смещены так, что оси третьего порядка, перпендикулярные к слоям, исчезают, кубическая симметрия теряется, но сохраняется винтовая ось четвертого порядка (рис. 9).

С другой стороны, тетрагональная элементарная ячейка α -кристобалита может быть описана как псевдокубическая, в которой ось c унаследована от кубической ячейки, а оси a и b расположены под углом 45° к двум другим осям исходного куба и примерно равны $0,71 \text{ нм}/\sqrt{2} (\approx 0,497 \text{ нм})$ (рис. 10).

Так как структуры кристобалита и тридимита имеют сходные слоистые структурные единицы (параллельные (0001) в тридимите и (111) в кристобалите), то промежуточное состояние между этими конечными членами можно представить таким образом: в пределах одной элементарной ячейки одни слои соединяются друг с другом как в тридимите (последовательность слоев $ABAB\dots$), а другие — как в кристобалите (с последовательностью слоев $ABCABC\dots$). В зависимости от

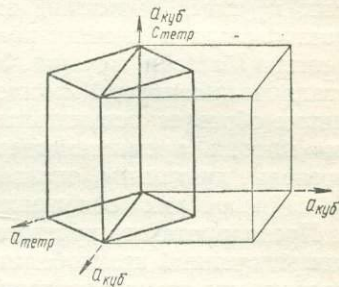


Рис. 10. Связь тетрагональной и кубической ячеек α - и β -кристобалита

чередования этих слоев могут быть выделены разупорядоченные структуры с преимущественно кристобалитовым или тридимитовым характером; в некоторых случаях кристобалит от тридимита отличить невозможно [356, 422].

Лунный кристобалит по порошкограммам соответствует земному низкотемпературному кристобалиту, сингония его тетрагональная. Монокристалльное изучение лунного кристобалита показало, что в последовательности наложения слоев из шестичленных колец SiO_4 -тетраэдров на плоскости $(111)_{\text{куб}}$ или равной ей $(101)_{\text{тетр}}$ наблюдаются дефекты [252].

Распространение. Подобно тридимиту кристобалит — типичный минерал эффузивных пород (андезитов, дацитов, базальтов, обсидианов) и вулканических туфов. Он встречается в виде хорошо образованных кристаллов на стенках пустот (часто в ассоциации с тридимитом, кварцем, санидином, авгитом, фаялитом) или как продукт раскристаллизации обсидиана (скелетные кристаллы, сферолиты). Подобный кристобалит известен в молодых лавах Кавказа, Закавказья, Закарпатья, Камчатки. Сферолиты, достигающие 15 мм и более в диаметре, установлены в обсидиане Калифорнии (США) в ассоциации с санидином и тридимитом [89].

Значительные скопления α -кристобалита образуются в халцедоновых жеодах, миндалинах, например, Иджеванского агатового месторождения (Армения), составляя иногда до 40% общей массы кремнезема. Колломорфные агрегаты кристобалита, как правило, слагают стенки трубок в так называемых моховых агатах; наблю-

даются также мелкие, равномерно распределенные в халцедоне октаэдрические кристаллы кристобалита с признаками скелетного роста, образующие параллельные сростки [145].

Известны псевдоморфозы кристобалита по тридимиту. Октаэдры или двойники кристобалита неправильной формы по своему габитусу могут напоминать тридимит, подобные образования встречены в базальте недалеко от г. Эшвеге (ФРГ) [89].

Кристобалит широко распространен в осадочных породах. Так, в частности, скопления кристобалита, встречающиеся среди осадочных крупных выделений эмалевидного кахолонга (белого опала), установлены в песчано-конгломератовых отложениях мела — палеогена (бассейн Горыни, УССР) [221]. В коре выветривания кристаллических пород Украинского щита кристобалит вместе с каолинитом образует пеликаниты [221]. Кристобалит также встречается во многих кремнеземсодержащих породах — силицитах (опоки, трепелы, диатомиты, опаловые пески), развитых, в частности, в мезо-кайнозойских отложениях Восточно-Европейской платформы и Предкарпатского краевого прогиба. Это низкотемпературный разупорядоченный кристобалит или КТ-опал, отличающийся рентгенографически от упорядоченного низкотемпературного кристобалита [421]. Кроме указанных пород он в изобилии встречается в силифицированных морских осадках, вскрытых глубинным бурением в Атлантическом и Тихом океанах [214, 311, 358].

Из трех известных лунных минералов кремнезема чаще всего встречается кристобалит, затем тридимит [252]. Лунные базальты, содержащие до 5% кристобалита, названы кристобалитовыми. Кристобалит в них крупнозернистый, локализуется в промежутках между зернами плагиоклаза и пироксена. В порфириновом базальте кристобалит встречается в сростании с тридимитом, а также в виде изометричных идиоморфных зерен [252, 469].

Кристобалит-тридимитовый опал

Широко распространенные в природе опалы по рентгенографическим данным разделяют на три основных типа: А-опал, КТ-опал и К-опал [421].

А-опал. Для рентгенограмм характерны широкая размытая полоса с центром поднятия ($d = 0,41$ нм), очень слабые диффузные линии с $d = 0,20; 0,15; 0,12$ нм. Структура сильно разупорядочена, почти аморфна. К А-опалу относятся благородные опалы, диатомовые и радиоляриевые скелеты, гейзериты, гиалиты.

КТ-опал. Основные широкие рефлексы дифрактограмм имеют межплоскостные расстояния $0,405—0,410$ и $0,250$ нм. Причем максимум с $d = 0,405—0,410$ нм усложняется дополнительным пиком с $d = 0,425—0,435$ нм. Структура КТ-опала является одномерно разупорядоченной низкотемпературной формой кристобалита, в которой слои SiO_2 -тетраэдров (хорошо упорядоченные) неправильно упакованы в направлении [111], т. е. перпендикулярно к слоям.

Трехслойная кристобалитовая структура состоит из тридимитоподобных слоев, что на дифрактограммах выражается в исчезновении слабых отражений, уширении и сдвиге сильных пиков. На этом основании пики с межплоскостными расстояниями 0,41 и 0,25 нм, соответствующие рефлексам 101 и 200 кристобалита, относят к α -кристобалиту, в то время как пик с $d = 0,43$ нм приписывают тридимитовым областям внутри разупорядоченной структуры [354, 421]. В КТ-опале кристобалит и тридимит не образуют самостоятельные фазы, а являются лишь структурными элементами элементарной ячейки. К этой группе опала относится кремнезем опок, трепелов, глубоководных порцелланитов.

К-опал. К-опал на рентгенограмме дает четкие резкие отражения, соответствующие кристаллическому α -кристобалиту.

Все природные и искусственные опалы могут быть отнесены в одну из указанных групп. Анализ фактического материала показывает, что КТ-опал наиболее широко распространен среди осадочных кремнистых образований и входит в состав океанских глубоководных осадков. Кроме того, кристобалитовая фаза экспериментальных продуктов, полученная нами при гидротермальном превращении аморфного кремнезема в кварц (гл. III), также имеет разупорядоченную структуру и может быть отнесена к КТ-опалу.

При исследовании изотропного кремнезема силицитов мезо-кайнозоя отмечен постепенный переход между опалом рентгеноаморфным и КТ-опалом [222]. По данным дифрактометрии выделены такие разновидности, как опал-кристобалит I и опал-кристобалит II.

Иная интерпретация структуры КТ-опала была предложена авторами работ [12, 577]. На основании морфологии (гексагональности пластинок), электронной дифракции и отсутствия диагностических полос в ИК-спектрах поглощения α -кристобалита установлено, что КТ-опалы состоят из тридимита, а не кристобалита. Считается, что тридимитовые слои уложены беспорядочно с поперечным перемещением перпендикулярно к оси c , как в M -тридимите. Это не согласуется с работой [354], в которой предполагается, что разупорядочение в КТ-опалах связано с неправильной упаковкой тридимитовых и кристобалитовых слоев.

Однако вопрос об истинной структуре КТ-опалов остается открытым, так как их морфология и картины электронной дифракции одинаковы как для разупорядоченного тридимита, так и разупорядоченного кристобалита [423]. Кроме того, ИК-спектры разупорядоченных низкотемпературных тридимита и кристобалита похожи между собой, так как беспорядок в упаковке вызывает исчезновение диагностических полос поглощения обеих модификаций кремнезема. Следует отметить, что рентгенограммы КТ-опалов не напоминают рентгенограммы упорядоченных тридимита и кристобалита.

Морфология и внутреннее строение кристаллитов КТ-опалов зависят от условий образования (свободный или стесненный рост). При исследовании платформенных силицитов (опок, трепелов) в них выявлены специфические глобулярные формы кремнезема. Размер

глобул колеблется от 1 до 1015 мкм. Использование сканирующего микроскопа дало возможность установить детали строения самих глобул, взаимоотношения их с другими элементами породы.

Обнаружено [170], что поверхность глобул (сферолитов) не гладкая, а обросшая ребристыми образованиями. Иногда наблюдаются более четкие сферические структуры из микроскопических тонких пластинок КТ-опала. Агрегаты сферолитов, состоящих из пластинчатых кристаллов, характерны не только для платформенных кремнистых образований [258], но и для геосинклинальных. Сферические (глобулярные) агрегаты относятся к так называемым леписферам [311]. Леписферический КТ-опал встречается также в пустотах некоторых австралийских опалов, образовавшихся в плиоценовых диатомитовых отложениях (неизмененные диатомиты состоят из А-опала), в измененных пирокластических [311] и первичных (и замещенных) водных кремнистых [358] породах. Подобные формы КТ-опала были получены и искусственно при гидротермальном синтезе [359]. При свободном росте (в пустоте, порах) индивидуальные пластинки КТ-опала постепенно развиваются в совершенные леписферы. Считается, что в данном случае КТ-опал непосредственно осаждался как аутигенный минерал из обогащенных кремнеземом растворов. Идиоморфные изолированные пластинки или параллельны друг другу, или пересекаются, образуя «карточный домик». Если несколько десятков кристаллитов КТ-опала проникают друг в друга, то возникают зародыши леписфер. Леписферы могут быть сферическими, эллипсоидальными или вытянутыми вдоль стен пустот. Диаметр леписферы обычно 2—5 мкм, толщина пластинок 0,05—0,1 мкм. Постепенно поровое пространство или пустота заполняется микросферическими агрегатами, образуя сростки леписфер до 50 мкм в диаметре (подобные цветной капусте). Дальнейшая цементация и продолжающееся отложение кремнезема между пластинками леписфер порождает структурно плотные кремнистые сферолиты со сглаженной поверхностью. Иногда они образуют массивные наросты КТ-опала на внутренней поверхности раковин [359]. Пластинчатый габитус КТ-опала объясняет отсутствие некоторых рефлексов кристаллита на рентгенограмме КТ-опалов.

В заключение отметим, что КТ-опалы представляют собой переходную фазу между метастабильным аморфным кремнеземом и устойчивой его модификацией — кварцем, о чем свидетельствуют как экспериментальные гидротермальные исследования (гл. III), так и геологические данные (гл. IV).

Кварц

Кварц — один из самых распространенных и изученных минералов. Ему посвящены многие работы, среди которых наиболее фундаментальные [19, 20, 28, 145, 250, 351, 356, 475, 542]. Поэтому в данном разделе кварц характеризуется лишь в той мере, какая необходима

для понимания его структурной и генетической связи с другими модификациями кремнезема и положения в системе SiO_2 .

Химические и спектральные анализы показывают, что даже самый чистейший природный кварц содержит примеси. Наиболее детально изучено вхождение в структуру кварца микропримесей Al, Li, Na. Кристаллохимически возможно также вхождение Ge, Be, B, Mg, Fe, Ti. Химический состав кварца изменяется в результате изоморфного замещения Si на Al (или Fe) и вхождения Li, Na или H^+ (в качестве компенсаторов отрицательного заряда) в полые каналы, что проявляется в увеличении объема элементарной ячейки, а также в изменении некоторых его свойств [28, 40, 67, 145].

По современным данным изучения системы кремнезема при отсутствии примесей, в том числе и воды, и нормальном давлении кварц не образуется. По мнению А. С. Бережного, кварц — фаза, стабилизированная примесями [28]. ИК-спектры и изотопный обмен $\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{D}^+$ позволяют установить в кварце наличие как ОН-групп, так и H^+ [29, 271].

Отсутствием воды объясняется и то, что находки кварца в породах Луны и метеоритах очень редки [252].

Низкотемпературный α -кварц термодинамически устойчив вплоть до $T = 573^\circ \text{C}$, выше которой он превращается в высокотемпературную β -модификацию. Переход α - в β -кварц энантиотропен, и поэтому минералог всегда имеет дело с α -кварцем. В настоящее время известно, что температура инверсии кварца меняется в зависимости от структурных примесных элементов, дефектности, размеров зерен, а также структурного состояния [563]. У халцедона, например, температура инверсии часто понижена, что объясняется напряжениями и дефектами, возникающими на границах между волокнами. Температура перехода понижается также с увеличением содержания Al и щелочных элементов в α -кварце. Отклонение от температуры инверсии (573°C) у природных образцов обычно не превышает $\pm 2,5^\circ \text{C}$, у синтетических оно значительно больше. При изоморфном замещении Si на Ge температура инверсии повышается и может достигнуть 640°C . Она также повышается при росте давления. Как видно из диаграммы $P - T$ (см. рис. 3), при давлении 0,1 ГПа температура инверсии равна 599°C , а при 0,5 ГПа — 704°C .

Переход $\alpha \rightleftharpoons \beta$ в кварце связывают с тепловыми движениями атомов кислорода. Он происходит постепенно без искажения тетраэдров и разрыва связей Si—O, т. е. имеет место постепенное превращение одной структуры в другую с поворотом и вращением тетраэдров, что подтверждается рентгенографическими исследованиями [28]. Перестройка структуры происходит за период повышения температуры на 50° . В этом интервале способность кварца к реакциям и диффузия сквозь него посторонних ионов значительно увеличивается. При прохождении точки инверсии у кристалла возникает сильное двупреломление, исчезающее в дальнейшем, связанное, вероятно, с натяжениями между различными частями монокристалла.

При $T = 870^\circ\text{C}$ β -кварц переходит в высокотемпературный тридимит, но при отсутствии минерализаторов он может метастабильно существовать выше $T = 870^\circ\text{C}$ вплоть до температуры плавления [89, 356].

Чистый кварц при $T = 1000\text{--}1100^\circ\text{C}$ превращается в кристобалит. Переход этот происходит медленно, так как необходима коренная перестройка структуры β -кварца, требующая разрыва связей Si—O. Перестройка начинается на пограничной поверхности кристалла и поэтому зависит от ее размера. Примеси меняют характер превращения, перенося этот процесс с поверхности в глубь

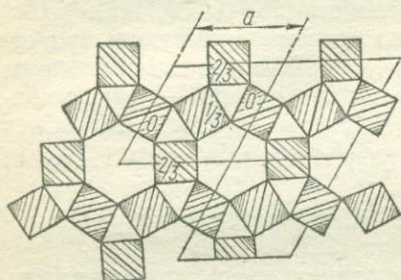


Рис. 11. Проекция структуры высокотемпературного кварца на плоскость (0001)

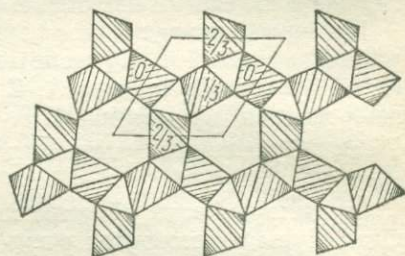


Рис. 12. Проекция структуры низкотемпературного кварца на плоскость (0001)

кварцевого зерна. Поэтому в зависимости от вида и количества примесных ионов превращение ускоряется (или замедляется), сдвигаясь в сторону низких температур. Исследование [475] влияния добавок оксидов щелочных, щелочноземельных и других элементов (Fe_2O_3 , NiO , MnO , Cu_2O , ZrO_2 , V_2O_5 , ZnO , CoO , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2) на фазовые переходы кварц \rightleftharpoons тридимит \rightleftharpoons кристобалит показало, что с примесями превращение может протекать через стадию кристобалита до тридимита. С. Митра [475] установил, что в присутствии примесей в кварце при $T = 1400^\circ\text{C}$ происходят следующие превращения: кварц \rightarrow переходная фаза I \rightarrow кристобалит \rightarrow переходная фаза II \rightarrow тридимит. Изучение механизма превращения кварц \rightarrow кристобалит показывает [476, 515], что на начальных стадиях перехода значительные количества кварца разлагаются без признаков образования кристобалита. На конечных стадиях интенсивное образование кристобалита идет при отсутствии кварца. Несовпадение сумм процентных содержаний кварца и кристобалита со 100% указывает на существование промежуточной (переходной) фазы. По мнению О. Флёрке [356], промежуточная фаза — это структурно неупорядоченная область пограничной поверхности между кварцем и кристобалитом.

Кристаллические структуры α - и β -кварца хорошо изучены. В их основе лежит каркас из SiO_4 -тетраэдров. Кремнекислородные тетраэдры располагаются на разных уровнях (рис. 11, 12), образуя спирали параллельно оси c . Высокотемпературный кварц гексаго-

нальный, пространственная группа $P6_322$ или $P6_422$, $a = 0,4999$ нм, $c = 0,5457$ нм [145]. При переходе β - в α -кварц происходит смещение атомов со своих позиций, что приводит к исчезновению одной оси второго порядка β -кварца и замене оси шестого порядка осью третьего порядка (рис. 12), и симметрия снижается. Низкотемпературный кварц тригональный, пространственная группа $P3_121$ или $P3_221$, $a = 0,4913$ нм, $c = 0,5405$ нм [145]. Спирали из SiO_4 -тетраэдров закручиваются направо или налево по двухходовому винту вокруг шестерной (β -кварц) или тройной (α -кварц) оси. Упаковка SiO_4 -тетраэдров такова, что направление наиболее высокой сжимаемости параллельно оси a .

В структурах β - и α -кварца имеются каналы. Наличие одних каналов обусловлено самой структурой [67, 145], а другие связаны с дефектами роста и примесями. Структурные каналы тянутся параллельно оси c (имеют в поперечнике около 0,2 нм), перпендикулярно к оси c (вдоль оси a) и под углом 59° к оси c (почти перпендикулярно к плоскости $(10\bar{1}1)$). Дефект-каналы (сечения 0,02—0,05 мкм и более) образуются от посторонних примесей и включений и удлиняются в процессе роста по мере продвижения захваченных включений в сторону растущей грани. Каналообразные дефекты располагаются перпендикулярно и параллельно оптической оси. Каналы имеют важное физическое значение. Примеси, находящиеся в них, при наложении электрического поля приходят в движение и обеспечивают электропроводность кварца [145, 370, 485].

При облучении α -кварца нейтронами происходит перестройка его структуры, что приводит в начале облучения к незначительному анизотропному расширению элементарной ячейки. При увеличении дозы облучения структурные нарушения становятся значительными, симметрия повышается до гексагональной с $a = 0,508$ нм, $c = 0,546$ нм. Плотность, показатели преломления, двупреломление уменьшаются. При длительном облучении кварц становится изотропным [145, 127]. Основные свойства кварца приведены в табл. 1.

Кристаллическую структуру кварца имеют и некоторые его разновидности, отличающиеся микроагрегатным строением и низкотемпературным генезисом. Среди них наиболее распространены халцедон, кварцин, лютесцит.

Халцедон — скрытокристаллическая разновидность кварца. Под микроскопом наблюдается волокнистое строение, волокна удлинены по $[11\bar{2}0]$ или $[10\bar{1}0]$. Отдельные волокна настолько слиты, что межзерновой материал не виден в шлифах даже под электронным микроскопом. Они имеют различную толщину и длину, часто винтообразно закручены, образуют параллельные или субпараллельные агрегаты, сферолитовые или сферолитоподобные выделения. Волокна состоят из микрокристалликов кварца размером 10^{-4} — 10^{-5} см, ось c в них перпендикулярна к длине волокон [145]. Долгое время халцедон рассматривали как смесь кварца и аморфного кремнезема (опала) на том основании, что щелочные растворы легко выносят большие количества SiO_2 из него и его разновидностей (агата, слонс-

того халцедона). Растворение связано скорее с высокой дисперсностью и большой удельной поверхностью этого аминерал. В настоящее время установлено, что халцедон состоит из микрокристаллического кварца с большим количеством микропор порядка 0,1 мкм в поперечнике, как изолированных, так и сообщающихся, ориентированных параллельно волокнистости [145, 548].

Физические свойства халцедона и кварца несколько отличаются, что связано с волокнистым микрокристаллическим строением первого и наличием в нем микроскопических пор. Малым размером кристаллов можно объяснить тот факт [563], что тепловой эффект ($\alpha \rightleftharpoons \beta$)-перехода при нагревании халцедона выражен гораздо слабее, чем в случае кристаллического кварца. Плотность халцедонов (2,57—2,64) так же, как и показатели преломления ($n_o = 1,530—1,535$; $n_e = 1,533—1,543$), колеблется в зависимости от количества и состава примесей, пористости и содержания воды. Погасание волнистое. Часто в пределах отдельных волокон погасание косое, а у соседних — неодинаковое; удлинение их отрицательное.

Халцедон, являясь структурно неупорядоченным, отличается от кварца данными рентгенограмм и ИК-спектров [195, 273]. Рентгенографическое различие заключается в изменении соотношений интенсивностей рефлексов 110, 102 и 111, а также в изменении и ослаблении (или полном исчезновении) профилей некоторых пиков на дифрактограммах халцедона по сравнению с кварцем (см. рис. 51).

Халцедон содержит 97—99% SiO_2 , обычные для кварца примеси (Fe_2O_3 , Al_2O_3) и воду (до 1—1,5%). Вода в халцедоне находится в адсорбированном состоянии и располагается между волокнами в микропорах. По ИК-спектроскопическим данным в халцедоне имеется также достаточное количество структурных ОН-групп, расположенных в деформированных и неупорядоченных участках между соседними смыкающимися волокнами. Значительная часть воды теряется при высушивании халцедона при комнатной температуре или при нагревании до 100° С. Молекулярная вода, находящаяся в закрытых порах, выделяется при более высокой температуре (300—500° С) вместе со связанной в виде (ОН) [89, 145, 548].

На термограммах халцедона эффект перехода α -модификации кварца в β -модификацию иногда не наблюдается или очень незначителен и растянут [563].

Халцедон встречается в разной геологической обстановке, но в общем можно считать, что он образуется при относительно низких температурах и давлениях в процессе выветривания, диагенеза и катагенеза. В осадочных породах (известняках, опоках, мергелях) он распространен в виде неправильных выделений, желваков, конкреций и псевдоморфоз по растительным и животным остаткам. Жеоды халцедона встречаются в миндалинах базальтов, андезитов, липаритов и других эффузивных пород.

Кроме халцедона известны микрокристаллические волокнистые разновидности кварца, выделяемые в зависимости от особенностей удлинения волокон.

Кварцин — волокна удлинены по оси c , удлинение положительное. Показатели преломления такие же, как у халцедона. Рентгеновские картины кварцина и халцедона сходны, но характеризуются дополнительными отражениями ($d = 0,443$ — $0,432$; $0,311$; $0,288$; $0,242$ нм) [273].

Лютецит — волокнистая разновидность халцедона с косым погасанием; удлинение волокон положительное.

Кремнезем SiO_2 -G относится к новой природной микрокристаллической разновидности [360]. Тонкий срез показывает, что эта форма представлена агрегатом очень мелких «зерен», имеющих волокнистую текстуру; удлинение волокон положительное. Параллельно волокнам располагаются удлинённые газовые пузырьки. По сравнению с халцедоном индивидуальные волокна тоньше и обычно напоминают пучок изогнутых волос. Исследования с помощью сканирующего электронного микроскопа показали, что «зерна» представляют собой розетки, состоящие из тонких пластинок. По морфологии они напоминают леписферы КТ-опала и SiO_2 -X.

Рентгенограмма разновидности SiO_2 -G сходна с рентгенограммой кварца. Однако отражения расширены, многие линии расщепляются и сдвигаются в сторону увеличения межплоскостного расстояния, появляются дополнительные линии с d , равным $0,445$, $0,439$, $0,312$, $0,288$ и $0,243$ нм. Близкие к ним линии были обнаружены также при рентгенографическом изучении кварцина [273].

При гидротермальной обработке кремнезема SiO_2 -G при $T = 400^\circ \text{C}$ и $P = 0,2$ ГПа [360] наблюдается переход его в микрокристаллический кварц с кварциновой структурой.

Однако свойства указанного кремнезема (и прежде всего кристаллическая структура) недостаточно изучены, чтобы можно было однозначно утверждать, что он является новым минералом.

Меланофлогит

Вопрос о природе меланофлогита рассматривался неоднократно. Первые исследователи этого минерала установили, что меланофлогит — это SiO_2 с примесью 12% S и воды. Предполагалось, что он представляет собой псевдоморфозы опаловидного кремнезема, халцедона и кварца по кубическим кристаллам флюорита, галита, кристобалита. Считалось также, что меланофлогит — серусодержащий коллоидный кремнезем [89]. Окончательно природа минерала была выяснена Б. Скиннером, Д. Апплеманом [536] на образцах из районов городов Агридженто и Палермо (Сицилия). Последующие исследователи [323, 424, 587, 588] показали, что меланофлогит является кубической полиморфной модификацией SiO_2 , в каркасной структуре которого в больших полостях располагаются органические и неорганические молекулы (в основном углеводороды, H_2O и CO_2), способствующие образованию и стабилизации структуры.

Меланофлогит — редкий минерал. Обнаружен на о-ве Сицилия в месторождениях серы Ракальмуто, Леркара [536], где он

ассоциирует с кварцем, серой, кальцитом, целестином. Встречен также [587] в районе г. Хвалетице (ЧССР) в пустотах, прожилках метаморфических пирит-родохрозитовых отложений с кристобалитом, доломитом, родохрозитом, пиритом, марказитом и халцедоном. Меланофлогит найден в метаморфических серпентинитовых жилах в штате Калифорния [323], где ассоциирует с кварцем, кристобалитом, доломитом, кальцитом, магнезитом, пиритом. Меланофлогит обнаружен также в пустотах серпентинитовых пород, содержащих небольшое количество пирита и доломита (Италия) [374].

Меланофлогит встречается в виде кубических кристаллов размерами от 0,1 до 5 мм, чаще наблюдаются неправильные сростки, закономерные сростания с серой, кальцитом [536]. Встречаются двойники. Меланофлогит образует также округлые агрегаты, корки, покрывающие кристаллы серы, кальцита, целестина. Неизменный меланофлогит бесцветный, бледно-желтый, при выветривании темнеет. Часто грани бесцветных прозрачных кристаллов мутные, покрытые опаловидным, халцедоноподобным материалом или мельчайшими кристалликами кварца, а также коричневым лимонитовым слоем. На гранях кубических кристаллов наблюдаются скелетные формы роста [587]. Кристаллы меланофлогита часто зональны, что обусловлено пигментацией, а также пленками органических веществ и чередованием зон, различающихся показателями преломления. Зональность параллельна граням куба и иногда устанавливается только под микроскопом.

Зональность затрудняет точное измерение показателя преломления. Кроме того, показатель преломления зависит от степени выветрелости образцов. Для незатронутых выветриванием кристаллов приводятся такие средние показатели преломления: 1,467 [536], 1,436 [323]. При выдерживании образцов на воздухе или прогреве их до $T = 150^{\circ}\text{C}$ значение показателя понижается, что происходит вследствие разрушения и удаления органических веществ из кристаллов.

Изменение концентрации стабилизирующих клатратных молекул ведет к неустойчивости структуры, искажению кубической ячейки меланофлогита и изменению ее до тетрагональной [587, 588, 589], которое иногда сопровождается образованием двойников.

При нагревании меланофлогит чернеет, однако кристаллическая структура минерала не изменяется вплоть до температуры 900°C , выше которой он теряет основную массу летучих веществ и постепенно превращается в кристобалит [323, 536]. В то же время при гидротермальной обработке при температурах $300\text{--}500^{\circ}\text{C}$ и давлении около 0,2 ГПа меланофлогит превращается в кварц.

При длительном выдерживании на воздухе (30 лет), в природных условиях выветривания, меланофлогит теряет стабилизирующие структуру органические молекулы и воду и превращается в кристобалит [323]. Меланофлогит неустойчив при стрессе, при растирании в ступке переходит в кварц [536]. Обнаруженная в природе тетрагональная сверхструктура меланофлогита при $T = 1050^{\circ}\text{C}$ в тече-

ние 12 ч разрушается, и образуется кубическая ячейка с $a = 1,34$ нм [587, 588].

Минерал теряет органические вещества при выдержке в атмосфере и при нагревании ДТГ показывает, что ниже 800°C потеря массы составляет 0,72%, выше 800°C — 1,91%, основная потеря происходит при 900 и 1000°C [323].

Химический состав меланофлогита различный в разных месторождениях, отмечены вариации химического состава даже в пределах одного кристалла. Кроме SiO_2 в минерале установлены Н (до 0,8%), С (до 1,2%) и S (до 2,3%). ИК-спектроскопией идентифицированы примесь неароматических углеводов или их производных, H_2O , CO_2 и S [536, 587]. Содержание других элементов (Al, Mg Na, B) не более 0,02%. Формулы меланофлогита из районов г. Санта-Клара (шт. Калифорния) [323] имеют вид $46 \text{SiO}_2\text{C}_{2,01}\text{H}_{22,69}\text{O}_{4,02}$, $46 \text{SiO}_2\text{C}_{0,92}\text{H}_{6,12}\text{O}_{1,33}$ и $46 \text{SiO}_2\text{C}_{0,18}\text{H}_{2,60}\text{O}_{0,61}$; г. Хвалетице (ЧССР) [587] — $46 \text{SiO}_2\text{C}_2\text{H}_{17}\text{O}_5\text{S}_{0,1}$; Ракальмудо (Италия) [536] — $46 \text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_{24}\text{O}_6\text{S}_2$.

Прозрачные, светлые и темноокрашенные (выветрелые) образцы меланофлогита рентгенографически не различаются. Рентгенограммы минерала из месторождения Ракальмудо (Италия) [536] и Калифорнии [323] идентичны, и отражения индицируются на основе кубической ячейки с параметром $a = 1,34$ нм. Рентгенограммы не меняются также при нагревании образцов до 900°C .

Меланофлогит из метаморфизованных жил пирит-родохрозитовых отложений (г. Хвалетице, ЧССР) [587] дает порошкограмму с дополнительными слабыми отражениями, которые не индицируются на основе кубической ячейки с $a = 1,3$ нм и свидетельствуют о сверхструктуре с удвоенным параметром. Расчет рентгенограмм показывает, что ячейка является тетрагональной с $a = 2,679$ нм и $c = 1,3395$ нм. Нагревание при $T = 1050^\circ\text{C}$ приводит к исчезновению сверхструктурных отражений и образованию кубической ячейки с $a^3 = 1,34$ нм.

Кристаллическая структура. До сих пор не существует прямого монокристалльного определения кристаллической структуры меланофлогита. На основании сходства рентгеновских данных, симметрии, пространственных групп меланофлогита и хлоргидрата $6 \text{Cl}_2 \cdot 46 \text{H}_2\text{O}$ Б. Камб [424] допускает, что они имеют одинаковую кристаллическую структуру. Кристаллогидрат $6 \text{Cl}_2 \cdot 46 \text{H}_2\text{O}$ — клатратное соединение, структура которого состоит из трехмерного каркаса H_2O -тетраэдров. В крупных структурных полостях этого каркаса располагаются молекулы хлора и другие примесные элементы.

Структура рассмотрена в рамках пространственной группы $R\bar{m}3n$ (пространственная группа меланофлогита — $R4_232$ или $R\bar{m}3n$). Проверка данного варианта структуры меланофлогита проведена путем сравнения вычисленных и экспериментальных интенсивностей, находящихся в хорошем соответствии. Значения межатомных расстояний (Si—O) лежат в пределах, обычно наблюдаемых для этих величин в других модификациях кремнезема.

Таким образом, кристаллическая структура меланофлогита представляет собой «рыхлый» каркас из SiO_4 -тетраэдров. «Рыхлость» структуры обусловлена наличием полиэдрических пустот двух типов (крупные полости со свободным диаметром примерно 0,65 нм и более мелкие пентагондодекаэдрические — диаметром примерно 0,5 нм). Пустоты связываются в цепи, образуя каналы параллельно осям структуры. На рис. 13 дана проекция структуры меланофлогита.

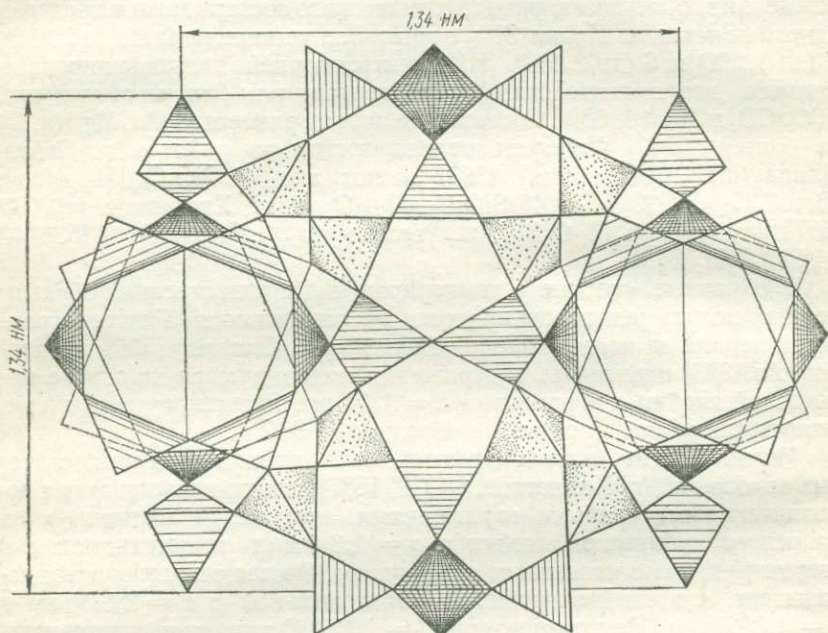


Рис. 13. Проекция структуры меланофлогита на плоскость (001)

Открытый каркас кремнезема стабилизируется органическими соединениями, а также H_2O , CO_2 , заполняющими структурные пустоты. Клатратная структура, таким образом, дает объяснение находкам меланофлогита в серных месторождениях, в известняках, обогащенных серой, сульфатами, сульфидами, а также органическими соединениями.

Структура меланофлогита объясняет низкую плотность и оптические свойства его (анизотропию, низкий показатель преломления). Изменение концентрации стабилизирующих клатратных молекул ведет к изменению кубической ячейки меланофлогита до тетрагональной [587, 589]. Длительное нагревание меланофлогита (при $T = 1000^\circ\text{C}$) приводит к значительной потере стабилизирующих молекул, к разрушению кубической структуры меланофлогита и превращению его в кристобалит.

Китит (К-кремнезем) получен искусственно в гидротермальных условиях в интервале температур 380—585° С при давлениях от 30 до 120 МПа в щелочных растворах (LiOH, NaOH, KOH) [432]. Кристаллы квадратные, пластинчатые размером до 0,05 мм. Показатели преломления: $n_o = 1,522$, $n_e = 1,513$. Плотность 2,50 г/см³. При нагревании до температуры 430° С минерал имеет отрицательное тепловое расширение, обусловленное сокращением вдоль оси a . При прокаливании на воздухе при $T = 1620^\circ \text{C}$ в течение 3 ч китит полностью превращается в кристобалит. Превращение китита в другие полиморфные модификации SiO₂ легко осуществляется при прокаливании в присутствии Na₂WO₄ в пределах температурных полей стабильности соответствующих модификаций.

Китит получен в результате многих реакций при гидротермальной кристаллизации аморфного кремнезема в системах SiO₂ — H₂O [314], Al₂O₃ — SiO₂ — H₂O [508]. В большинстве случаев он является промежуточной метастабильной фазой кремнезема, при получении стабильной формы — кварца [295, 314]. До сих пор китит, как и большинство промежуточных форм кремнезема, в природе не обнаружен. Китит тетрагональный, пространственная группа $P4_12_12$ или $P4_32_12$, $a = 0,7456$ нм, $c = 0,8604$ нм. Параметр $a = 0,746$ нм дает возможность сопоставить китит с силикатами, описанными Н. В. Беловым во «Второй главе кристаллохимии силикатов». Действительно, как будет показано ниже, в структуре китита вдоль оси a диортогруппы Si₂O₇ связываются с помощью третьих SiO₄-тетраэдров в бесконечные волластонитовые цепочки [21]. Как и в кварце, в китите существуют левые и правые формы. Основу кристаллической структуры китита составляют тетраэдры SiO₄, связанные друг с другом вершинами [532].

В ранее рассмотренных модификациях кремнезема (кварце, кристобалите, тридимите) все тетраэдры кристаллографически эквивалентны друг другу, в китите же есть SiO₄-тетраэдры двух сортов: из 12 тетраэдров, входящих в элементарную ячейку, восемь находятся в общих положениях и образуют диортогруппы, распределяясь по спирали (закручиваются вокруг оси четвертого порядка), четыре остальных занимают частные положения (на двойных осях) и соединяют собой спирали из диортогрупп. В диортогруппах, как видно из рис. 14, кремнекислородные тетраэдры расположены на разных уровнях вдоль оси c , и поэтому каждый тетраэдр (как и в тетрагональных структурах группы мелилита) участвует одновременно

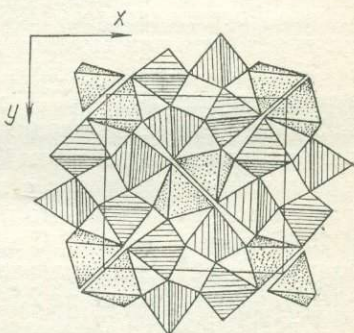


Рис. 14. Проекция структуры китита на плоскость (001) [21]

в двух бесконечных цепочках $[\text{Si}_{2+1}\text{O}_9]$, параллельных то $[100]$, то $[010]$. Соединительные тетраэдры также участвуют одновременно каждый в двух цепочках $[\text{Si}_{2+1}\text{O}_9]$, но входящих в спирали вокруг разных четверных осей. Структура китита, как и кварца, достаточно эластична, углы $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ примерно равны 155° . Структурно к кититу близок β -сподумен; кроме того, в китите проявляются основные черты мелилита [21].

Структуры всех рассмотренных выше модификаций кремнезема представляют собой гибкий каркас из SiO_4 -тетраэдров, в котором атомы кислорода располагаются неплотно, образуя пустоты (каналы). Поэтому предполагалось [397], что структуры этих модификаций могут переходить при высоком давлении в более плотно упакованные. В 1953 г. Л. Коэсу удалось получить при давлении выше 3,5 ГПа и температурах $500\text{--}800^\circ\text{C}$ новую модификацию SiO_2 с плотностью $2,93\text{ г/см}^3$. Эта модификация была найдена в породах Аризонского кратера и названа коэситом [318]. Затем в СССР была синтезирована модификация кремнезема с плотностью $4,35\text{ г/см}^3$ [230], найденная позже в той же порде, что и коэсит, и названная стишовитом [319]. В 1978 г. при $T = 1000^\circ\text{C}$ и $P = 35\text{--}40$ ГПа наряду со стишовитом получена [463] гексагональная модификация SiO_2 (структурный тип NiAs) объем которой на 2,94% меньше рутилоподобной структуры.

Предполагается [248] существование еще более плотной модификации SiO_2 . Синтезированы также стеклообразные кремнеземы с плотностью до $5,9\text{ г/см}^3$ [101].

Коэсит

Первоначально коэсит был получен в гидротермальных условиях при давлении 3,5 ГПа и температурах $500\text{--}800^\circ\text{C}$ из смеси метасиликата натрия и дифосфата аммония [321].

Затем он был синтезирован в присутствии других минерализаторов (борной кислоты, хлористого аммония, ванадистого аммония, фтористого и бромистого калия) [286, 382, 425]. Наиболее благоприятным исходным материалом для синтеза коэсита оказался аморфный кремнезем, который при $T = 580^\circ\text{C}$ и $P = 3$ ГПа полностью переходит в коэсит в течение 1 ч; скорость этого превращения увеличивается с повышением температуры в поле устойчивости коэсита. Образование коэсита ($T = 450\text{--}900^\circ\text{C}$, $P = 2,3\text{--}5,5$ ГПа) из кварца, как и из аморфного кремнезема, носит ступенчатый характер и проходит через промежуточную фазу — напряженный кварц [492, 493]. Присутствие воды так же, как и повышение температуры [425—427], заметно увеличивает скорость реакции на каждой ступени. В поле устойчивости коэсит получен гидротермально из различных форм SiO_2 (природных кристаллов кварца, плавленного кварца, силикагеля) [286]. В сильно напряженных образцах кварца коэсит образуется вне поля его стабильности при температурах $450\text{--}900^\circ\text{C}$ и давлениях $0,5\text{--}2$ ГПа [382].

Получен коэзит при ударном сжатии природных и искусственных кварцсодержащих пористых материалов [545]. Причем коэзит, согласно [545], кристаллизуется из стишовитоподобной высокобарической фазы после ударного сжатия.

Как следует из диаграммы $P - T$ состояния кремнезема (см. рис. 3), коэзит должен снова трансформироваться в кварц после снятия давления. Однако при обычных условиях он может существовать метастабильно.

При нормальном давлении и температуре ниже 1100°C коэзит не переходит в кварц в течение заметного времени [397]. При нагревании до 1700°C он переходит непосредственно в кристобалит [321].

Определение границы кварц-коэзитового равновесия было проведено как экспериментальным, так и расчетным способом [180, 300, 405, 493]. Фазовые границы по данным разных авторов не совпадают, что, вероятно, связано не только с разными методами получения коэзита, но и с типом использованной аппаратуры, различными видами футеровки и пр.

Физические свойства. Первоначально коэзит был получен в виде тонкодисперсных псевдогексагональных пластинок [321]. Совершенствование техники и методики получения коэзита, использование воды как катализатора при образовании и росте кристаллов позволили синтезировать кристаллы размером до 1,5 мм [286]. Коэзит образует сростки и одиночные кристаллы удлиненного (по оси c) или уплощенного (по $\{010\}$) габитуса. Преобладают формы $\{010\}$, а также $\{130\}$. Характерно образование двойников по $\{100\}$ и $\{021\}$. Морфология коэзита зависит от способов получения: от исходных реагентов, температуры, давления и присутствия воды. Коэзит, найденный в метеоритных кратерах, образует агрегаты, достигающие 1 мм, а размер кристаллов 1 мкм [545], вследствие чего агрегаты выглядят как изотропные или почти изотропные с $n \approx 1,60$; встречены кристаллы коэзита из ксенолита в эклогите размером 3 мм. Показатели преломления синтетических образцов колеблются незначительно: $n_g = 1,599 - 1,604$, $n_m = 1,595$, $n_p = 1,593 - 1,599$ [89, 145, 493]. Коэзит — двусный минерал, $2V = + (54 - 64)^\circ$. Измеренная плотность синтетического коэзита составляет 2,915, вычисленная — 2,919 г/см³ [493]. Твердость больше, чем у кварца. В плавиковой кислоте коэзит растворяется с трудом.

Кристаллическая структура. Несмотря на гексагональный облик кристаллов и почти точную гексагональность размеров ($a = b = 0,717$ нм, $c = 1,238$ нм, $\gamma = 120^\circ$ [591]), коэзит является моноклинным минералом. Т. Золтай и М. Бургер [591] принимали установку, исходя из пространственной группы $B2/b$, так как проекция на (010) геометрически отражает гексагональную симметрию и поэтому первоначальная структура рассматривалась как псевдогексагональная. В дальнейшем была принята установка, исходя из пространственной группы $C2/c$. Уточнение структуры [376] показало, что параметры элементарной ячейки несколько отличаются от ранее

определенных: $a = 0,7135$ нм, $b = 1,2372$ нм, $c = 0,7174$ нм, $\beta = 120,36^\circ$.

Кристаллическая структура коэзита представляет собой каркас нового типа из кремнекислородных тетраэдров. SiO_4 -тетраэдры сочленяются в четырехчленные кольца двух типов: расположенные параллельно плоскости (001) и параллельные — (010). В этом каркасе можно выделить бесконечные цепочки состава $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_\infty$, тянущиеся вдоль оси [001] в плоскости (010) и вдоль оси [110] в плоскости (001). Звеньями цепочек являются описанные выше четверные кольца, соединенные диортогруппами $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ (рис. 15). Цепочки не

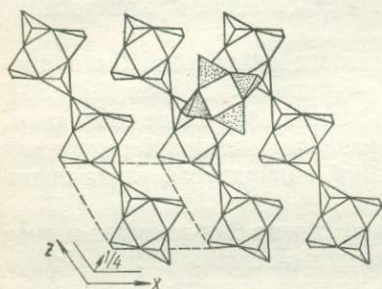


Рис. 15. Цепочки $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]$ на плоскости (010) в структуре коэзита [493]. Показано одно кольцо из параллельной цепочки, расположенной на следующем уровне

сочленяются друг с другом на том же уровне (в пределах слоя), а соединяются через эквивалентные цепочки, расположенные на уровнях выше- и нижележащих слоев (т. е. связанных операциями скользящего отражения). На рис. 15 для примера показано только одно четырехчленное кольцо вышележащей цепочки.

Трехмерный каркас структуры коэзита сходен с алюмокремнекислородным каркасом полевых шпатов. Сравнение структур этих минералов, выполненное Н. В. Беловым [21], показывает, что в них существуют одинаковые цепочки $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_\infty$ с периодом примерно 0,715 нм. В коэзите группы Si_2O_7 лежат в той же плоскости, что и кольца.

Распространение. После синтеза в лабораторных условиях коэзит был найден [318] в Аризонском кратере, возникшем при падении крупного метеорита. Минерал образовался в результате воздействия на кварц песчаника очень мощной взрывной волны при высокой температуре. После первой же находки коэзита его стали считать индикатором метеоритного взрыва. Затем он был обнаружен во многих метеоритных кратерах [139, 318, 436, 545]. В результате изучения (с помощью электронного микроскопа) микроструктурных взаимоотношений высокобарических фаз SiO_2 , возникших под действием ударной волны, в кварцевых песчаниках Аризонского кратера зафиксирован непосредственный контакт между кварцем и коэзитом, а в стишовитсодержащих породах — между кварцем и стишовитом. Это указывает на образование обеих высокобарических фаз прямо за счет кварцевых зерен. Высокобарические формы кремнезема сохраняются хорошо в молодых кратерах — в их закратерных выбросах или самых верхних горизонтах аллогенной брекчии. В более древних кратерах эти геологические образования уничтожаются. В нижних горизонтах аллогенной брекчии и в импактитах коэзит отжигается, переходя в кварц частично под воздействием высоких темпе-

ратур импактного расплава, частично вследствие последующих метаморфических и метасоматических изменений [48]. В молодых изученных кратерах [139, 436, 545] коэзит распространен достаточно широко, составляя до 40% исходного кварца, в то время как в эродированном кратере Лаппаярви (Финляндия) [451] и в кратерах Украинского щита [77] его количество не превышает сотых долей процента по отношению к кварцу.

Кроме того, коэзит обнаружен в виде включений в якутских алмазах, где ассоциирует с гранатом и омфацидом [227]. Позднее он был найден в глубинных включениях кианитового эклогита [197] и гроспидита в кимберлитовой трубке Роберт-Виктор (Южная Африка) [540].

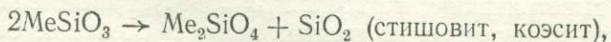
СТИШОВИТ

СТИШОВИТ впервые синтезирован в 1961 г. из кварца при $P = 16-18$ ГПа и $T = 1200-1400^\circ\text{C}$ [230]. Затем он был получен из силикагеля при $P \approx 12$ ГПа и $T \approx 600^\circ\text{C}$ в виде дипирамидальных кристалликов, рассеянных среди зерен преобладающего коэзита [145]. При $P = 20$ ГПа и $T = 950-1000^\circ\text{C}$ стишовит формируется в виде волокнистых оторочек на кварцевом цилиндре. Толщина оторочки с повышением температуры увеличивается (от 0,2 до 0,35 мм) [213]. Исходным материалом для синтеза стишовита служат кварцевое стекло, гель кремнезема, кварц, пирофиллит.

СТИШОВИТ образуется также при ударном сжатии природных и искусственных кремнеземсодержащих материалов при амплитуде ударной волны более 9 ГПа [45, 377, 441].

Кристаллизации стишовита способствует дробление исходного вещества до размеров элементарной ячейки и меньше, образование блоков «атомного» (10^{-8} см) и «молекулярного» (10^{-7} см) размеров [408, 546], что облегчает структурную перестройку. Переходу кремния в шестерную координацию из атомов кислорода способствует также появление в кварце плоскостей пластического течения, так как вдоль них происходит разрыв межатомных связей. В результате этого снижается энергия активации зародышеобразования термодинамически стабильной в условиях сжатия плотной фазы.

СТИШОВИТ образуется также при разложении некоторых пироксенов при высоких давлениях и температурах [413, 461, 462, 473]. Установлено, что реакция разложения клинопироксенов протекает по схеме [413, 462, 582]

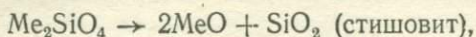


где Me — Mg, Fe, Co, Ni.

Важное для петрологии значение имеет реакция разложения клиноэнстатита, PT -условия которой примерно описываются уравнением

$$P = 13,3 + 0,004T,$$

где P — давление, ГПа; T — температура [28]. Разложение ферросилита происходит при более низком давлении [582]. При повышении давления до 20 ГПа [473] ортосиликат со шпинелевой структурой разлагается на оксиды:



где $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Ni}$.

В работах [180, 181, 232, 278, 405, 583] приводятся параметры перехода коэсита в стишовит и уравнения для линий равновесия между их полями на диаграмме $P - T$ кремнезема. Видимо, наиболее точно фазовая граница определена Т. Яги и С. А. Акимото [583], так как переход коэсита в стишовит они наблюдали непосредственно в рентгеновской камере высокого давления. Найденная зависимость P - T -перехода коэсит — стишовит описывается линейным уравнением: $P = (8,0 \pm 0,2) + (0,0011 \pm 0,0003) T$.

Физические свойства. Первоначально стишовит был получен в виде удлинённых пластинчатых кристаллов и волокнистых агрегатов [230, 213]. Затем установили [356], что габитус кристаллов зависит от температуры. При давлении 12 ГПа и температурах ниже 600°C образуются плоские дипирамидальные кристаллы стишовита внутри коэсита (без закономерных ориентировок). В температурном интервале $600\text{--}900^\circ\text{C}$ возникают тонкопластинчатые (квадратные) агрегаты кристаллов, выше 900°C появляются игольчатые выделения минерала. На искусственных кристаллах наблюдали формы $\{001\}$ и $\{111\}$ с углом между ними $42^\circ 03'$ [145]. Природный стишовит встречается в виде тонкозернистых агрегатов, декорирующих зоны пластического течения (планарные элементы) зерен кварца, иногда в виде удлинённых кристалликов (размером около $20\text{--}25$ мкм) [319]. Плотность искусственно полученного стишовита $4,35$ г/см³ (вычисленная $4,28$); минерал оптически одноосный; $n_e = 1,826$, $n_o = 1,799$ [230] и $n_e = 1,845$, $n_o = 1,800$ [356]; удлинение положительное.

СТИШОВИТ не растворяется в HF, но хорошо растворяется в щелочах. Он лучше, чем кварц и коэсит, растворяется в воде [397].

Синтезированный стишовит при нормальном давлении и $T = 900^\circ\text{C}$ превращается в кристобалит [230]. Лишь 2% природного минерала уже при 355°C за три дня претерпевает инверсию в стекловатую фазу низкого давления. Присутствие воды ускоряет этот переход: при $T = 350^\circ\text{C}$ за три дня происходит полная инверсия. Поэтому в природных условиях стишовит неустойчив, легко подвергается выветриванию, в импактиках образует низкие концентрации (обычно от тысячных до десятых долей процента по отношению к вмещающему кварцу). Наиболее высокое его содержание (3,4%) установлено в образце из Рисского кратера [545].

Кристаллическая структура. Стишовит относится к тетрагональной сингонии; пространственная группа $P4_2/mnm$. В отличие от других известных модификаций кремнезема, он состоит из SiO_6 -октаэдров и изоструктурен с минералами группы рутила. Атомы кис-

лорода в структурах этой группы образуют несколько искаженную плотнейшую гексагональную упаковку, половина октаэдрических пустот которой заполнена атомами Si (Ti или Mn). Заполненные октаэдры, соединяясь ребрами с соседними октаэдрами, образуют цепи в направлении оси c (рис. 16). Кремнекислородные октаэдры в структуре стишовита деформированы [231]: четыре атома кислорода находятся значительно ближе к атому кремния (длина связи Si — O для них 0,1716 нм), чем два остальных (0,1872 нм). Длина горизонтальных ребер SiO_6 -октаэдра O — O составляет 0,2161 нм, наклонных ребер — 0,2540 нм, а длина вертикальных ребер, равная параметру c , — 0,2666 нм [231]. Однако, согласно работе [509], в отличие от данных [231, 291], SiO_6 -октаэдр является правильным с расстоянием Si — O, равным 0,1778 нм.

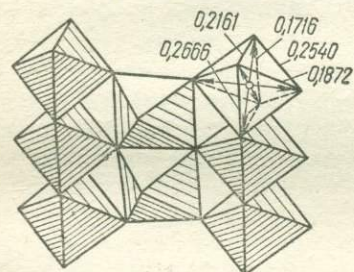


Рис. 16. Структура стишовита [231].

Цифры — расстояния между атомами в октаэдрах, в нм

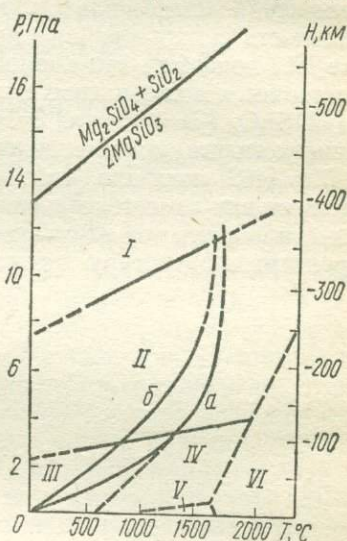


Рис. 17. Фазовая диаграмма SiO_2 :

I — стишовит; II — коэзит; III — низкотемпературный кварц; IV — высокотемпературный кварц; V — кристобалит; VI — расплав. Геотермы: а — докембрийских щитов; б — субокеаническая

Распространенность. Стишовит в небольшом количестве вместе с коэзитом обнаружен в кварцевом песчанике Аризонского (США) [319], Попигайского (СССР) [53] и Рисского (ФРГ) [545] кратеров, где он образовался в результате ударного метаморфизма, вызванного падением метеоритов. Стишовит встречен [408] в ударно-метаморфизованном кварце, испытывавшем импульсное давление 12 — 45 ГПа и последующую быструю закалку в результате выброса за пределы кратеров. В зювитовых толщах, первоначальная температура которых превышала 250°C , стишовит не сохранился. Не известен он также в испытывавших нагрев породах древних, эродированных кратеров.

Стишовит в виде очень тонких агрегатов декорирует ромбоэдрические $\{10\bar{1}3\}$, $\{10\bar{1}2\}$ плоскости пластического течения деформированных зерен кварца с показателем преломления от 1,546 до 1,472.

Обычно размеры агрегатов природного стишовита меньше разрешающей способности оптических микроскопов. Выделение проводится путем концентрации его при растворении кварца в плавиковой кислоте, а диагностика — по порошкограммам и ИК-спектрам.

Эндогенный стишовит в природе не найден. Пересечение геотерм с линией равновесия коэзит — стишовит (рис. 17) показывает, что существование стишовита принципиально возможно на глубине 330 км, где он мог бы образоваться, например, в результате реакций разложения магнезиальных и железистых пироксенов. Однако реальность существования стишовита в мантии сомнительна. В работе [90] показано, что кремнезем при высоком давлении (3,5 ГПа) растворяется в кальциевых клинопироксенах (до 21%) в виде минерала $\text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ (Ca-молекула Эскола). Кроме того, изучение поведения клиноэнстатита при температурах 1000—1400°С и давлениях до 30 ГПа [462] показало, что при $P > 22,5$ ГПа стишовит уже не существует как самостоятельная фаза, а образуется метасиликат магния с ильменитовой структурой, которая затем (при $P \approx 25$ ГПа) переходит в структуру перовскитового типа.

§ 1. МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ
И РАСТВОРЕНИЯ КРЕМНЕЗЕМА В ВОДЕ И ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Донорно-акцепторные комплексы кремния

Как было отмечено в предыдущей главе, наличие вакантных $3d$ -орбиталей у атома кремния приводит к внутримолекулярной делокализации неподеленной электронной пары электронодонорных атомов (O, N, F, Cl и др.) и образованию π -связей ($(p_{\pi} - d_{\pi})$ -сопряжение). Это, в свою очередь, вызывает уменьшение длины соответствующих связей, например Si — O в кремнеземе и силикатах. Однако в некоторых случаях свободные $3d$ -орбитали у атома кремния могут быть использованы для образования σ -связей с электронодонорными атомами путем sp^3d - или sp^3d^2 -гибридизации атомных орбиталей. В твердом состоянии это наблюдается в высокоплотной разновидности кремнезема — стишовите, в силикатах скандия и индия [511], силикате $K_2 Si_4O_9$ [437] и таумасите [344, 345, 480], а также в двух полиморфных разновидностях пирофосфата кремния состава SiP_2O_7 [299, 459] и в фосфате $(NH_4)_2 SiP_4O_{13}$ [341]. В растворах при этом образуются комплексные соединения с пяти- или шестикоординационным атомом кремния [5, 342, 526, 547]. Координационное число кремния 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 $[SiF_6]^{2-}$. Как показал рентгенографический анализ, этот ион имеет точное октаэдрическое расположение атомов фтора вокруг центрального атома кремния [435].

В литературе [41, 514] описаны также пентафтороаквакомплексы состава $H [SiF_5 \cdot H_2O]$, образующиеся при растворении поликремневой кислоты в избытке HF с последующим разбавлением раствора. Обширный класс комплексов получен с алифатическими и ароматическими, а также гетероциклическими азотсодержащими соединениями [5, 342, 447, 547].

Ранее считали, что образование кислородных комплексов кремния вполне возможно (например, при полимеризации кремневой кислоты [1, 554, 574]), однако экспериментально это доказано не было. Более того, синтез в условиях высоких температур и давлений стишовита с октаэдрической координацией кремния по кислороду подтверждал, казалось бы, то, что такая координация возможна

только в фазах, полученных при высоких давлениях. Однако сейчас имеются четкие химические доказательства существования октаэдров SiO_6 в комплексах кремния с такими лигандами, как *o*-фенолы [287, 288], ацетилацетон [335], и другими дикетонами [527]. Как уже упоминалось, октаэдрическая координация кремния по кислороду обнаружена также в некоторых фосфатах кремния. Последние, как и органические комплексы кремния, были получены при обычных давлениях. Наконец, низкая плотность ($1,871 \text{ г/см}^3$ [272])

Таблица 2

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, нм	Угол Si—O—Si, град
Гидрогель			
с 75% H_2O	5,8	0,167—0,171	118
с 36% H_2O	5,7	0,163	125
с 26% H_2O	4,5	0,162	—
Гидрогель, промытый раствором NH_4OH ($\text{pH} = 8$), с 42% H_2O	4,7	0,162	—
Метанолзамещенный алкогель с 80% CH_3OH	5,4	0,171	116
Свежеполученный ксерогель	4,1	0,159	143
Ксерогель, полученный из состаренного под водой гидрогеля	4,5	0,162	143
Ксерогель, полученный из гидротермально обработанного гидрогеля	5,0	0,165	115

природного таумасита $[\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}](\text{SO}_4)(\text{CO}_3)$, содержащего в структуре октаэдры $\text{Si}(\text{OH})_6$, свидетельствует о том, что он образовался в условиях невысокого давления. К тому же таумасит обнаружен в промышленных бетонах [353] и в ветвистом доменном шлаке [578].

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 N, S или P. Последние, обладая довольно сильными электроакцепторными свойствами, оттягивают электроны из связей Si—O, удлиняя их и уменьшая эффективный радиус атомов кислорода и их взаимное отталкивание, и способствуют тем самым увеличению координационного числа атома кремния. В таких соединениях гидроксильные группы 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 [149, 151,

154]. 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 при $pH \approx 8$, оно равно всего 4,7. При высушивании гидрогелей на воздухе при комнатной температуре, сопровождающемся удалением воды и превращением их в ксерогели (силикагели), координационное число уменьшается, достигая 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 0,163—0,171, а в ксерогелях — 0,159—0,162 нм. Координационное число повышается также и в метанолзамещенном геле. Данные, приведенные в табл. 2, получены на основании кривых радиального распределения электронной плотности (рис. 18).

Результаты этих исследований, являющихся экспериментальным подтверждением гипотез, высказанных в работах [1, 554, 574], можно объяснить образованием донорно-акцепторных комплексов между молекулами воды (метилового спирта) и атомами кремния. Вероятно, подобные аквакомплексы в гидрогелях поликремневой кислоты возникли при полимеризации кремневой кислоты, предшествовавшей их образованию. О возможности образования донорно-акцепторных комплексов между атомами кремния и молекулами воды или метилового спирта свидетельствуют также ИК-спектроскопические исследования адсорбции указанных веществ на поверхности силикагеля, аэросила и пористого стекла [158, 176, 263], анализ оптических спектров силикагеля [183] и данные квантовохимических расчетов [182].

Аналогично изменяется координационное число атомов тория в гелях ThO_2 в процессе их обезвоживания. Увеличение координационного числа в гидрогелях связано с возможностью координации атомов тория с OH-группами или молекулами воды [313].

Вариация координационного числа кремния в зависимости от состояния гелей поликремневой кислоты сказывается на некоторых

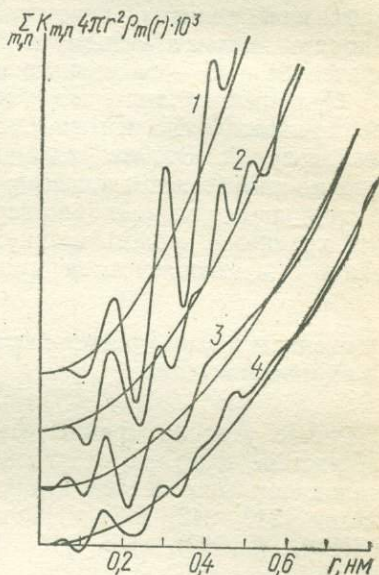


Рис. 18. Кривые радиального распределения электронной плотности для гидрогелей поликремневой кислоты с 75% (1), 36 (2) и 26% (3) H_2O и ксерогеля (4)

характеристиках их молекулярной структуры [154]. Это касается изменения основных межатомных расстояний, и прежде всего Si — O, а также угла связей Si — O — Si.

Из табл. 2 видно, что в исходном свежеполученном ксерогеле угол Si — O — Si равен 143° . В литературе для стеклообразного кремнезема приводятся значения $143\text{--}146^\circ$, полученные рентгенографическим и нейтронографическим способами [466]. Однако в гидрогелях, метанолзамещенном и гидротермальном гелях поликремневой кислоты, характеризующихся повышенным координационным числом атома кремния по кислороду, среднее значение угла связей Si — O — Si намного ниже ($\sim 120^\circ$).

Приведенный 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 $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ в природных условиях (растворение кремнезема, перенос растворенной кремневой кислоты и аккумуляция ее вследствие полимеризации и поликонденсации, кристаллизация аморфного кремнезема).

Механизм полимеризации кремневой кислоты в водных растворах

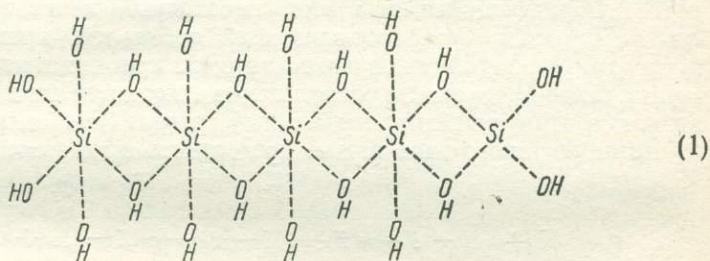
Наличие у атома кремния свободных $3d$ -орбиталей и повышение вследствие этого его электроноакцепторных свойств обуславливает склонность многих соединений кремния к димеризации и полимеризации [240, 342, 547]. Например, известны полимеры $(\text{SiH}_2)_n$, $(\text{SiCl}_2)_n$, $(\text{R}_2\text{SiO})_n$, $(\text{SiS}_2)_n$, $(\text{SiO}_2)_n$. Наиболее типичны из них соединения типа $(\text{SiO}_2)_n$.

Еще в середине XIX ст. Д. И. Менделеев [143] впервые объяснил резкие различия свойств CO_2 и SiO_2 тенденцией последнего к полимеризации. Особенно это характерно для мономерной ортокремневой кислоты $\text{Si}(\text{OH})_4$, образующейся обычно при растворении в воде кремнезема и силикатов или при гидролизе галогенидов кремния и кремнийорганических соединений.

До настоящего времени нет определенных экспериментальных данных о состоянии молекул мономерной кремневой кислоты в водных растворах. Исходя из полученных нами результатов рентгенографического исследования гидрогелей поликремневой кислоты, а также из наличия октаэдрических групп $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$ в таумасите, можно допустить, что молекулы кислоты 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 Si — O — Si, более электроотрицательным атомом водорода с образованием связи Si — OH должна привести к ослаблению ($p_\pi\text{—}d_\pi$)-сопряжения в связях Si — O, а следовательно, к возрастанию электроноакцепторной способности атома кремния. Это, в свою очередь, должно увеличи-

вать способность атома кремния образовывать комплексы с электронодонорными молекулами (типа воды), повышать его реакционную способность. Видимо, этим и объясняется малая устойчивость мономерной ортокремневой кислоты и быстрая ее полимеризация в растворах [1, 111] с образованием димерных, а затем и высокополимерных кремневых кислот [570].

Впервые объяснить механизм полимеризации кремневой кислоты с учетом координационной ненасыщенности четырехвалентного кремния пытались В. Тредвелл и В. Вилэнд [554]. Позже В. Вейль и Е. Хаузер [574], исходя из способности кремния повышать координационное число с четырех до шести по отношению к ионам фтора и большого сходства последних с ионами OH^- , предположили, что процесс полимеризации кремневой кислоты ведет к образованию гомокомплексов, в которых атом кремния октаэдрически окружен шестью ионами OH^- . Они предложили 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 $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ и отщеплением молекул воды. К таким же выводам о механизме полимеризации соединений типа $\text{Si}(\text{OR})_4$ пришел Я. К. Сыркин [240].

Однако предложенные этими авторами механизмы полимеризации не объясняют многие экспериментальные данные (например, сложный характер зависимости скорости полимеризации от pH и концентрации кремневой кислоты, а также каталитическое действие иона F^- только при $\text{pH} < 2-3$ [290, 298, 380, 395, 411]) и сам процесс конденсации молекул кремневой кислоты, сопровождающийся образованием связей $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$.

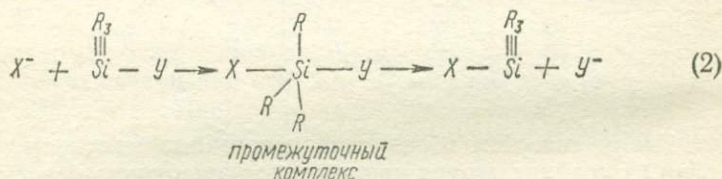
По мнению некоторых исследователей [290, 383, 411], процесс полимеризации кремневой кислоты каталитический, причем в сильно-кислой среде ($\text{pH} < 2-3$) катализаторами являются молекулы HF и ионы H^+ , а в слабощелочных и щелочных средах ($\text{pH} > 2-3$) — ионы OH^- . При $\text{pH} \approx 2-3$ скорость полимеризации кремневой кислоты минимальна, а при $\text{pH} \approx 8,6$ — максимальна. Исходя из

этих данных Р. Айлер [411] пришел к выводу, что полимеризация $\text{Si}(\text{OH})_4$ происходит только в присутствии ионов OH^- или молекул HF , способствующих временному увеличению координационного числа кремния с образованием весьма активных промежуточных комплексов.

Механизм подобных реакций, рассмотренный в монографиях [7, 228, 342] для случая кремнийорганических соединений, включает быстрое первоначальное образование промежуточного комплекса пятикоординационного кремния с последующим его разрушением. Этот вид реакций относится к реакциям бимолекулярного нуклеофильного замещения типа S_N2 , обычного для химии углерода [99], но протекающего в случае кремния более активно вследствие участия свободных $3d$ -орбиталей.

Согласно механизму замещения S_N2 , нуклеофильный реагент (X) атакует реакционный центр со стороны, противоположной отходящему заместителю (Y), в области минимальной электронной плотности. Образующийся при этом переходный комплекс, который стабилизируется $3sp^3d$ -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 реагент (OH^- или F^-).

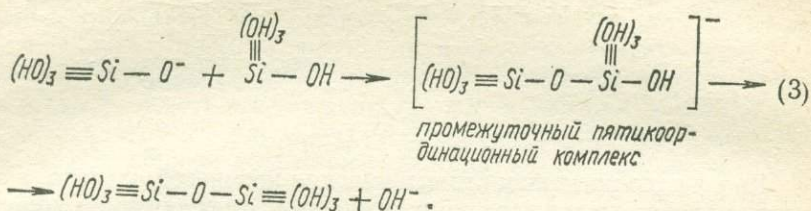
Реакцию такого типа можно представить в виде схемы



Этот вид реакций наиболее подходящий для понимания механизма поликонденсации кремневой кислоты [236]. При этом необходимо учитывать амфотерные (кислотные и основные) свойства силанольных групп $\equiv \text{Si} - \text{OH}$, обуславливающих высокую реакционную способность кремнийорганических производных по отношению как к нуклеофильным, так и к электрофильным агентам [58, 342]. В случае мономерной ортокремневой кислоты $\text{Si}(\text{OH})_4$ силанольные группы также могут быть и акцентором электронов (благодаря наличию у кремния пяти незаполненных $3d$ -орбиталей), и донором их (так как $(p_\pi - d_\pi)$ -сопряжение имеет место только у одной пары электронов кислорода в связи $\text{Si} - \text{OH}$, в то время как вторая пара остается свободной). На этом основании в работе [236] предлагаются два различных механизма поликонденсации кремневой кислоты в зависимости от рН. Это согласуется с различными значениями энергии активации процесса полимеризации при низких (37,7—46,0 кДж/моль) и высоких (67,0—71,2 кДж/моль) значениях рН [411].

В области $\text{pH} > 2-3$ полимеризацию кремневой кислоты можно представить как образование силоксановых связей $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$

в результате нуклеофильного замещения имеющимся в растворе ионом $(\text{HO})_3 \equiv \text{Si} - \text{O}^-$ гидроксильной группы в молекуле $\text{Si}(\text{OH})_4$ по схеме



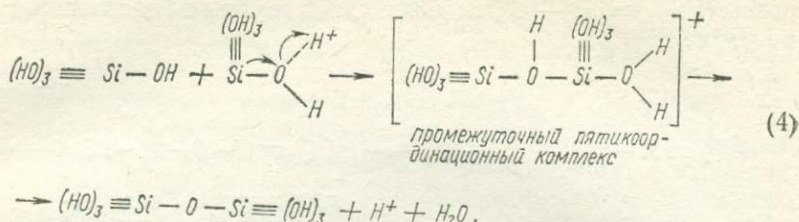
Отщепляющийся ион OH^- , являющийся катализатором реакции в этой области рН, расходуется в реакциях нейтрализации кремневой кислоты. При образовании полимерных форм роль нуклеофильного агента должен играть преимущественно полисиликатный ион, который будет атаковать кремний мономерной кремневой кислоты, что обусловлено малой акцепторной способностью кремния в силоксановых связях, вызванной ($p_\pi - d_\pi$)-взаимодействием [57, 129].

Приведенная схема полимеризации подтверждается также высокой устойчивостью золей поликремневой кислоты в растворах электролитов при рН, не превышающем шести [282, 334]. Последние, по-видимому, уменьшают количество свободных центров типа $\equiv \text{Si} - \text{O}^-$ на поверхности коллоидных частиц путем адсорбции на них катионов. Тем самым тормозится полимеризация растворенной кремневой кислоты на поверхности частиц золя и образование межчастичных водородных и силоксановых связей, приводящих к формированию геля. При рН $> 6-7$ скорость коагуляции и гелеобразования возрастает в результате увеличения степени диссоциации силанольных групп как на поверхности частиц золя, так и в молекулах кремневой кислоты.

Полимеризация кремневой кислоты по схеме (3) протекает успешно только в области рН от 2—3 до 9—10, так как при рН $\approx 2-3$ силикатные ионы образуются в количестве, недостаточном для поддержания заметной скорости реакции, а при рН > 10 она замедляется из-за отсутствия неионизированных молекул $\text{Si}(\text{OH})_4$ [552].

При рН $< 2-3$ полимеризация протекает по-другому. Предполагается [342], что в сильнокислых растворах происходит присоединение протона к свободной паре электронов кислорода силанольной группы с образованием протонированных молекул кремневой кислоты. Это приведет к повышению эффективного положительного заряда на атоме кремния вследствие смещения электронной плотности с $(\text{Si} - \text{O})$ -связи на протон. Атомы кислорода в нейтральных молекулах $\text{Si}(\text{OH})_4$, не атакованных протонами, обладают, как уже указывалось, донорными свойствами. Поэтому гидроксильные группы такой молекулы будут атаковать атом кремния в протонированной

молекуле кремневой кислоты по схеме



Количество протонированных молекул кремневой кислоты, а следовательно, и скорость реакции возрастает с увеличением концентрации ионов H^+ , что подтверждается экспериментально [290]. В процессе полимеризации, как и в щелочной среде, нуклеофильным агентом становятся преимущественно полимерные формы кремневой кислоты с силоксановыми связями.

Каталитическое действие ионов фтора в кислой среде может быть обусловлено образованием фторкремневых кислот типа $\text{FSi}(\text{OH})_3$. Вследствие обмена OH -групп на фтор на атоме кремния должен повыситься эффективный положительный заряд, так как электроотрицательность фтора выше, чем кислорода. Это, в свою очередь, облегчит нуклеофильное замещение у фторированного атома кремния при атаке его OH -группой исходной молекулы кремневой кислоты и приведет в конечном счете к образованию силоксановой связи.

Таким образом, в рассмотренном в работе [236] механизме полимеризации кремневой кислоты предполагается, что в каждом акте полимерного роста происходит конденсация мономерной кислоты с полимерной, которая сопровождается возникновением нестойких промежуточных пятикоординационных комплексов, разрушающихся с образованием связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. Поэтому координация атомов кремния по кислороду в кремневых кислотах различной степени полимеризации должна быть равной четырем.

Однако экспериментальные данные, полученные нами [151, 149, 154] при рентгенографическом исследовании гидрогелей поликремневой кислоты с различным содержанием интермицеллярной воды, показывают, что среднее координационное число атомов кремния в этих системах выше четырех и приближается к шести и только в обезвоженных ксерогелях оно примерно равно четырем. Такое кажущееся несоответствие схем полимеризации (3) и (4) с нашими результатами объясняется тем, что поликонденсация в гидрогелях поликремневой кислоты протекает далеко не полностью. Так, в работе [275] показано, что в гидрогелях поликремневой кислоты остается еще значительное число силанольных групп типа $\text{Si}(\text{OH})_n$ ($n = 1-3$), а доля связей типа $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ невелика.

Наличие в гидрогелях большого количества OH -групп приводит к сильной гидратации полимеров и поэтому способствует повышению координационного числа атомов кремния по кислороду. Действительно, электроноакцепторная способность кремния в системах,

содержащих достаточное количество силанольных групп Si—OH, будет выше, чем в случае чисто силоксановых связей Si—O—Si, являющихся инертными в отношении донорно-акцепторных взаимодействий [57, 129]. Это обусловлено также тем, что атом водорода в связях Si—O—H более электроотрицателен, чем атом кремния в группах Si—O—Si. Поэтому наличие силанольных групп будет способствовать усилению электроноакцепторных свойств кремния и содействовать образованию донорно-акцепторных связей последнего с атомами кислорода молекул воды или OH-групп.

Влияние степени старения гидрогеля и, следовательно, доли связей Si—O—Si на способность кремния к образованию донорно-акцепторных комплексов подтверждено нами рентгенографически для гидрогелей, состаренных в щелочном растворе NH_4OH [149]. Оказалось, что координационное число атомов кремния в таких системах понижается от 5,7 (в обычном гидрогеле, содержащем 36% H_2O) до 4,7 (в случае гидрогеля, содержащего 42% H_2O и обработанного раствором NH_4OH при $\text{pH} \approx 8$, отвечающем максимальной скорости полимеризации и, следовательно, поликонденсации кремнеземного вещества [383, 395]). Последнее значение близко к координационному числу в ксерогелях, полученных обезвоживанием состаренных под водой гидрогелей [154].

Таким образом, повышение координационного числа кремния в гидрогелях может быть обусловлено неполной конденсацией поликремневой кислоты, протекающей только частично в отдельных актах до образования полимеров определенного размера и строения. Присутствие пяти- и шестикоординационных комплексов кремния в гидрогелях тормозит дальнейшую конденсацию силанольных групп и препятствует интенсивному протеканию нуклеофильной реакции поликонденсации по схемам (3) и (4). Эта реакция постепенно замедляется, и поэтому повышенное координационное число атомов кремния сохраняется сколь угодно долго при условии герметичности системы и отсутствия факторов, активирующих поликонденсацию (например, увеличение температуры или наличие ионов OH^- в растворе).

Вывод о том, что необходимым условием усиления электроноакцепторных свойств кремния в гелях поликремневой кислоты является значительная степень их гидроксирования, подтверждается также рентгенографическими исследованиями обводненных ксерогелей [154]. Установлено, что при пропитке водой подсушенных при $T = 200^\circ \text{C}$ ксерогелей, а также при адсорбции на них паров воды среднее координационное число атомов кремния не восстанавливается до исходного значения, характерного для гидрогелей, хотя и возрастает от 4,1 до 4,5—4,6. Небольшое повышение его может быть связано с предельно гидроксированным состоянием поверхности ксерогелей и весьма высоким значением их удельной поверхности (700—800 $\text{м}^2/\text{г}$).

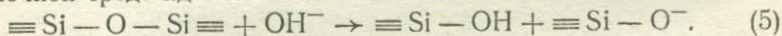
Проследив, таким образом, весь процесс полимеризации кремневой кислоты, можно прийти к заключению, что способность атомов

кремния повышать координационное число по кислороду проявляется только в случае сильно гидроксिलированных форм поликремневой кислоты и изменяется в зависимости от степени их поликонденсации [157].

Механизм растворения кремнезема в воде и водных растворах

Процесс, обратный полимеризации,—деполимеризация, или растворение кремнезема, также определяется свойствами кремнекислородных связей в контакте с водой. Выше была отмечена особая инертность связей типа $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$, являющихся основным структурным элементом всех типов кремнезема и многих силикатов. Поэтому лимитирующей стадией растворения кремнезема в воде является скорость расщепления указанных связей в поверхностном слое кремнезема. Рассмотрим механизм гидролиза связи $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ в воде в зависимости от наличия в ней различных активных агентов.

Из работ [87, 262, 289, 290, 428, 501, 504] известно, что процесс растворения кремнезема, как и полимеризация кремневой кислоты, является каталитическим и ускоряется в нейтральной и щелочной областях ионами OH^- , а в кислой — ионами H^+ и F^- . Способность силоксановой связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ к гетеролитическому расщеплению в присутствии этих агентов неоднократно рассматривали при изучении гидролиза кремнийорганических соединений многие авторы [7, 293, 342]. Они считают, что гидролиз силоксановых связей в щелочной среде идет по схеме



Для реакций кислотного катализа принимается такая схема разрыва силоксановой связи:



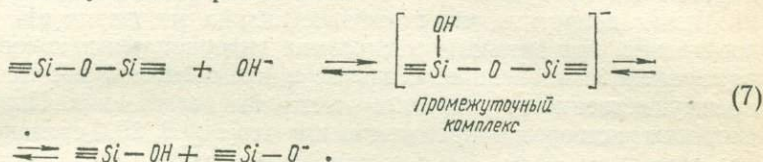
Во всех этих случаях предполагается образование промежуточных соединений пятикоординационного кремния.

Изучая скорость гидротермального переноса кремнезема в щелочной среде, В. М. Чертов [262] пришел к выводу, что расщепление силоксановых связей кремнезема также происходит по схеме (5) в соответствии с механизмом бимолекулярного нуклеофильного замещения S_N2 , рассмотренного детально выше на примере полимеризации кремневой кислоты*. Различные варианты нуклеофильного замещения у атома кремния на поверхности силикатного стекла рассмотрены также в работе [308].

Таким образом, экспериментально доказано, что растворение кремнезема в щелочной области катализируется ионами OH^- .

* Механизм S_N1 [99], заключающийся в первоначальном разрыве связи $\text{Si}-\text{O}$, не характерен для атома кремния. Действительно, энергия активации подобной реакции не может быть ниже энергии связи $\text{Si}-\text{O}$, равной около 419 кДж/моль [137]. Поэтому при низкой температуре указанный механизм маловероятен.

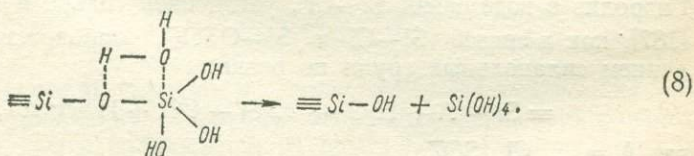
Однако в области средних значений рН, равных 5—8, наиболее характерных для природных вод, концентрация гидроксильных групп небольшая. Тем не менее она достаточна для катализирования полимеризации кремневой кислоты [1, 289, 290] и растворения кремнезема [501]. Поэтому можно допустить, что в первичных актах растворения кремнезема в воде принимают участие содержащиеся в ней ионы OH^- . В этом случае расщепление силоксановых связей будет протекать по реакции нуклеофильного замещения S_N2 — Si с образованием промежуточного активного комплекса и может быть представлено следующим образом [152]:



Образующиеся при реакции комплексы непрочны и быстро распадаются. Возникающие при этом анионы $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ могут участвовать в обратной реакции. Но в зависимости от рН, природы и состояния среды они будут в различной степени выводиться из реакции, тем самым будет регулироваться скорость 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 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (вследствие перераспределения электронной плотности на них), которое, в свою очередь, приводит к гидроксированию атомов кремния и высвобождению их в раствор в виде мономерной ортокремневой кислоты.

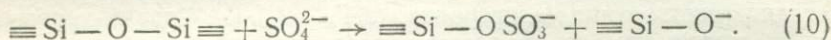
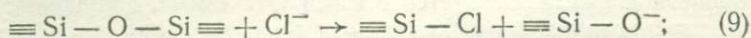
Поскольку процесс растворения кремнезема в воде в средней области рН катализируется ионами OH^- [501], допущение о непосредственном участии молекул воды в расщеплении связей на первых стадиях растворения маловероятно [237, 262, 301]. Однако с повышением степени гидроксирования поверхностных атомов кремния, т. е. при появлении у них двух-трех гидроксильных групп, участие воды становится более вероятным, так как при этом увеличиваются электроноакцепторные свойства атома кремния [157]. В данном случае можно допустить образование сложных промежуточных активных комплексов циклического строения, распадающихся в соответствии с S_N1 -замещением, общепринятым в химии кремнийорганических соединений [228]:



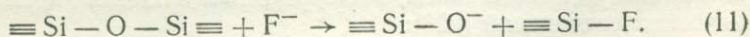
При этом гетеролитическому расщеплению связей Si — O благоприятствует соответствующее перераспределение электронной плотности в группировках $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$. Действительно, атом кислорода молекулы воды, образуя донорно-акцепторную связь с атомом кремния и понижая положительный эффективный заряд последнего, способствует ослаблению ($p_{\pi} - d_{\pi}$)-сопряжения в связях (Si)O — Si, в результате чего облегчается электрофильная атака атома водорода молекулы H_2O на мостиковый атом кислорода и силоксановая связь разрывается с образованием сильно гидроксिलированных продуктов.

Можно допустить, что при более низких значениях pH и, следовательно, при меньшем содержании гидроксильных ионов в воде расщепление силоксановых связей в кремнеземе будет проходить преимущественно по указанному механизму замещения. Понижение скорости растворения кремнезема при этом [289, 290] связано с тем, что молекулы воды — более слабые нуклеофильные агенты, чем ионы OH^- . Как следует из работы [428], скорость растворения кварца при температуре 60 и 90° C и уменьшении pH до 2—4 понижается настолько, что она даже ниже, чем при pH = 1,1 и особенно при pH = 0,2. Однако введение добавок солей NaCl и особенно Na_2SO_4 в соответствующие растворы HCl или H_2SO_4 приводит к значительному повышению скорости растворения кварца при pH > 2, но не влияет при pH < 2.

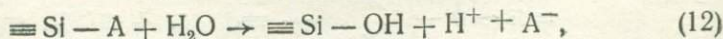
Приведенные факты легко понять, если допустить, что при pH > 2 гетеролитический разрыв связей $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ катализируется анионами Cl^- и SO_4^{2-} и что нуклеофильная активность уменьшается в ряду $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{H}_2\text{O}$. В этих случаях, как и в присутствии ионов OH^- , нуклеофильное замещение S_N2 силикатного иона у атома кремния соответствующими нуклеофильными агентами происходит по схемам



Исследование процессов гидротермального старения гидрогелей поликремневой кислоты в растворах NH_4F и HF [262] показывает, что ионы F^- являются катализаторами расщепления связей $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ в нейтральной и особенно в кислой средах. В первом случае имеет место реакция нуклеофильного S_N2 -замещения



Гидролиз в воде связи Si — F, устойчивой только в кислой среде [137], как и связей Si—Cl и Si—OSO₃⁻, сопровождается образованием силанольных групп по реакции

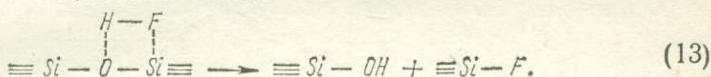


где A = F, Cl, SO_4^- .

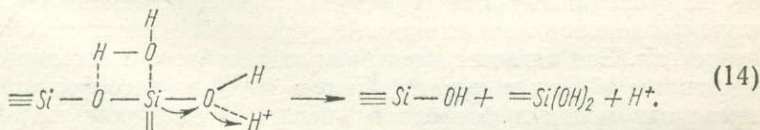
Образующиеся при этом протоны расходуются на нейтрализацию силикатных анионов $\equiv \text{Si} - \text{O}^-$. Следует уточнить, что в реакциях (9), (10) и (11) не приведена промежуточная стадия — образование комплексов с пятикоординационным центральным атомом кремния.

Таким образом, присутствие в водных растворах некоторых солей, характерных и для природных вод, ускоряет растворение кремнезема при $\text{pH} = 2 - 4$ (и выше) в соответствии с механизмом $\text{S}_{\text{N}}2 - \text{Si}$ в результате нуклеофильной атаки анионов в ряду активности $\text{F}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$.

В кислых растворах растворение кремнезема происходит, по-видимому, только по типу реакций нуклеофильного замещения $\text{S}_{\text{N}}\text{i} - \text{Si}$ с образованием промежуточных активных комплексов циклического строения. При этом в случае слабодиссоциирующей фтористоводородной кислоты формируется четырехцентровой комплекс, распадающийся по схеме

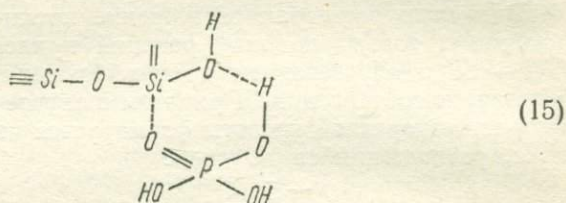


Каталитическое влияние сильных кислот [290, 428, 504], таких, как HCl и H_2SO_4 , также обусловлено образованием циклических комплексов, но с молекулами воды. Это связано с полной диссоциацией указанных кислот в разбавленных растворах (в отличие от HF) и согласуется с экспериментально установленным фактом, что присутствие в растворах кислот примесей соответствующих солей (NaCl или Na_2SO_4) не оказывает никакого влияния на кинетику растворения кварца при $\text{pH} < 2$, хотя они активируют растворение в интервале pH от 2 до 4 [428]. Кроме того, из этой же работы следует, что скорость растворения не зависит от природы кислоты и в обеих кислотах увеличивается в одинаковой степени с ростом концентрации водородных ионов. Поэтому наиболее правдоподобно, что активирующее влияние указанных кислот связано с донорно-акцепторным присоединением протона к свободной неподеленной паре электронов атома кислорода в поверхностных силанольных группах и со смещением вследствие этого электронной плотности с соседнего атома кремния, что благоприятствует нуклеофильной атаке атома кислорода молекулы воды на атом кремния и электрофильной атаке атома водорода на мостиковый атом кислорода по схеме



Согласно схеме (14), скорость растворения кремнезема должна увеличиваться с ростом концентрации водородных ионов, т. е. с ростом кислотности, что и наблюдается на опыте [290, 428].

Следует отметить, что некоторые кислоты не только ускоряют, но и тормозят растворение кремнезема, например ортофосфорная кислота H_3PO_4 . Нами было показано [153], что достаточно пропитать гидрогель поликремневой кислоты разбавленным раствором H_3PO_4 , чтобы растворимость его в воде резко уменьшилась. Это явление объясняется образованием донорно-акцепторных комплексов между поверхностными атомами кремния и фосфорильным кислородом $P=O$ фосфорной кислоты, который характеризуется электронодонорными свойствами [36, 100]. Возникновение этих комплексов происходит по схеме



Согласно этой схеме, атом кислорода группы $P=O$ атакует гидроксильрованный атом кремния поверхности кремнезема, а протонированный водород фосфорной кислоты взаимодействует с атомом кислорода силанольной группы $Si-OH$. Последний имеет свободную электронную пару и обладает большей электронодонорной способностью 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 затрудняет нуклеофильную атаку ионов OH^- или молекул воды на атомы кремния и препятствует разрыву силоксановых связей, а следовательно, растворению кремнезема. Сами же комплексы со слабо диссоциирующей фосфорной кислотой, вероятно, не способствуют перераспределению электронной плотности в силоксановых связях, достаточному для их расщепления. Однако добавление в раствор серной кислоты (ионов H^+) приводит к резкому увеличению скорости растворения гидрогеля, причем она гораздо выше, чем для образца, пропитанного только 0,1 н. раствором H_2SO_4 .

Приведенные данные свидетельствуют о том, что в присутствии ионов H^+ фосфорная кислота сорбируется поверхностью по несколько иному механизму. Ион H^+ вступает в донорно-акцепторную связь с электронодонорными атомами кислорода поверхностных OH -групп гидрогеля. Это сдвигает электронную плотность с соседнего атома кремния и облегчает нуклеофильную атаку на него фосфорильного кислорода молекул фосфорной кислоты и электрофильную атаку протонированного водорода этой кислоты на силоксановый атом кислорода, что способствует образованию шестичленного промежуточного комплекса. При распаде последнего путем S_{Ni} -замещения происходит гетеролитическое расщепление связей $\equiv Si-O-Si \equiv$

с образованием силанольных групп и связей типа Si—O—P , которые легко гидролизуют в воде [36].

Можно допустить, что циклические комплексы, возникающие на поверхности кремнезема при обработке его растворами фосфорной кислоты, постепенно проникают в твердую фазу SiO_2 (особенно при повышенных температурах [217]), образуя соединения типа пирофосфата кремния SiP_2O_7 с координационным числом кремния, равным шести [299, 459]. Образованием аналогичных комплексов, вероятно, объясняется тот факт, что кремнистые породы всегда содержат определенное количество фосфатов, а морские фосфориты никогда не образуются без участия кремнистых пород [18].

Необходимо отметить, что образование комплексов с нуклеофильными агентами не только ускоряет процесс растворения, но иногда способствует увеличению или полному растворению кремнезема. Это происходит при достаточно высокой концентрации комплексобразователя в растворе, а также в том случае, когда комплексы при заданных условиях обратимо не разрушаются до мономерной кремневой кислоты или ее ионов, склонных к обратной полимеризации и поликонденсации, в результате чего достигается характерная для данного кремнезема равновесная концентрация кремневой кислоты в растворе. Устойчивые комплексы кремния образуются, например, в концентрированных растворах HF [41, 435, 514] и в щелочных растворах *o*-фенолов [287, 288]. Подобные комплексные соединения с шестикординационным центральным атомом кремния устойчивы к воздействию электронодонорных атомов, так как атомы кремния в этом случае не обладают электроноакцепторными свойствами и к тому же они труднодоступны для атаки нуклеофильных агентов.

Действительно, фталоцианинсилоксановые полимеры, в которых атом кремния обладает октаэдрической координацией по двум атомам кислорода и четырем атомам азота, устойчивы в растворах HF , H_2SO_4 и в 2 н. растворе NaOH [447], а стишовит не растворяется в HF , но постепенно растворяется в щелочах [230]. Последнее можно объяснить, если допустить, что в щелочной среде гидроксильные группы поверхности стишовита образуют ионы $\equiv \text{Si—O}^-$. Появление отрицательного заряда даже в нескольких из шести атомов кислорода и увеличение эффективного радиуса кислорода при этом делает октаэдрическую структуру неустойчивой. Перестройка октаэдрической решетки должна увеличивать доступность атомов кремния для нуклеофильной атаки ионов OH^- , что приведет к растворению стишовита [237].

Увеличение растворимости всех форм кремнезема в щелочной среде, в которой никаких прочных комплексов не образуется, связано с ионизацией как поверхности кремнезема, так и растворенной кремневой кислоты, в результате чего обратная реакция (7) становится невозможной или сильно затруднена. При существенном увеличении концентрации кислот в растворе (за исключением HF) растворимость кремнезема уменьшается, что, вероятно, связано со

значительным возрастанием степени протонирования поверхности кремнезема и изменением свойств растворителя в результате увеличения концентрации гидроксония H_3O^+ в растворе.

§ 2. СОСТОЯНИЕ И ФОРМЫ КРЕМНЕЗЕМА 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 особыми химическими свойствами кремневой кислоты и прежде всего способностью ее к полимеризации. Основными факторами, влияющими на состояние кремневой кислоты в водных растворах, являются рН и ее концентрация, а также наличие примесей, температура и др.

В процессе изучения растворимости различных модификаций кремнезема было показано, что в раствор переходят только молекулы мономерной кремневой кислоты, причем это соблюдается в широком интервале рН (вплоть до значений, примерно равных восьми) как при обычной, так и при повышенной температуре*. Равновесные растворы в таких случаях являются истинными независимо от времени нахождения в контакте с кремнеземом. Это вытекает из колориметрических исследований по молибдатному методу [168, 279, 280, 570], а также из определения размера молекул по коэффициенту диффузии кремневой кислоты через полупроницаемую мембрану [417, 418] и относительной молекулярной массы криоскопическим методом [570].

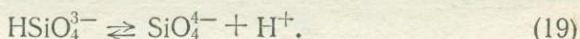
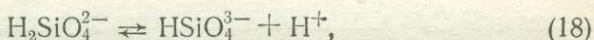
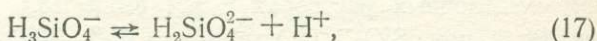
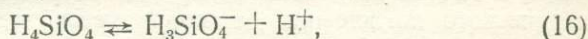
Общепринято, что кремневая кислота в таких растворах находится в виде молекул ортокремневой кислоты $Si(OH)_4$, или H_4SiO_4 . Однако можно допустить их существование в гидратированной комплексной форме типа $Si(OH)_4 \cdot 2H_2O$, или $H_2Si[(OH)_6]$, хотя прямых доказательств для такого предположения нет. Косвенным доказательством может служить установленное нами повышение среднего координационного числа атомов кремния по кислороду до значений 5,7—5,8 в свежеполученных гидрогелях поликремневой кислоты, содержащих около 10—11% кремнезема [149, 151, 154], а также наличие октаэдрических групп $[Si(OH)_6]^{2-}$ в таумасите [344, 345, 480]. Возможность образования подобных комплексов вытекает из

* В работе [568] расчетным путем с учетом растворимости кварца и кристобалита в воде при температуре до $250^\circ C$ и свободной энергии их фазовых превращений установлено, что определенная часть молекул кремневой кислоты в водных растворах полимеризована до тетрамеров, количество которых ощущается при $T = 130^\circ C$ и увеличивается с дальнейшим понижением температуры до комнатной. Последнее не согласуется с результатами колориметрических, криоскопических и диффузионных исследований кремневой кислоты в растворах, равновесных с аморфным кремнеземом при комнатной температуре. Это заставляет усомниться в корректности полученных в указанной работе результатов. К тому же при использовании других значений свободной энергии образования кварца отмеченная аномалия не обнаружена [561].

электроакцепторных свойств атома кремния в гидроксированном состоянии [157]. Это следует также из некоторой аналогии их с анионами типа $[\text{SiF}_6]^{2-}$, образующимися при растворении кремнезема в HF, и из перехода последних при разбавлении раствора водой в пентафтороаквакомплексы [41] состава $\text{H}[\text{SiF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$.

Можно также допустить, что в кислых растворах часть молекул кремневой кислоты будет протонирована в результате присоединения иона H^+ к свободной неподеленной паре электронов атома кислорода силанольной группы. При этом вследствие ослабления ($p_\pi - d_\pi$)-взаимодействия в (Si—O)-связи должен повыситься эффективный положительный заряд на атоме кремния и увеличиться его способность к комплексообразованию с молекулами воды.

Мономерная ортокремневая кислота H_4SiO_4 , образующаяся при растворении кремнезема в воде, вплоть до $\text{pH} \approx 8$ практически вся находится в недиссоциированном молекулярном состоянии [281]. Согласно [383], отношение H_3SiO_4^- к H_4SiO_4 при $\text{pH} = 8$ составляет 1,6 : 100, а при $\text{pH} = 9$ — 1,6 : 10. Диссоциация ортокремневой кислоты при $\text{pH} > 9$ происходит в четыре стадии:



Для константы диссоциации ортокремневой кислоты по первой ступени pK_1 при $T = 25^\circ \text{C}$ разными методами получены следующие значения: 9,8 [281, 371, 384]; 9,93 [55, 208]; 9,46 [297, 450] и 9,1—9,3 [558]. Таким образом, при $\text{pH} \approx 10$ вся кремневая кислота в растворе должна диссоциировать по первой ступени. Однако в работе [530] было показано, что при $\text{pH} > 8$ и концентрации натрия выше 0,1 моль/кг в боратных буферных растворах содержится также нейтральный силикат натрия NaH_3SiO_4 . Константа равновесия реакции $\text{Na}^+ + \text{H}_3\text{SiO}_4^- = \text{NaH}_3\text{SiO}_4$ $\log K = 1,18 - 1,40 (\pm 0,20)$ в температурном интервале $135-301^\circ \text{C}$.

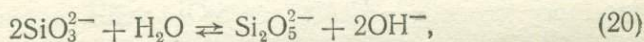
При повышении температуры pK_1 убывает, достигая минимального значения около 8,88 при $130-200^\circ \text{C}$ [530] и 8,56 при 200°C [208]. При дальнейшем повышении температуры она снова увеличивается и при 350°C составляет 10,06 [530] и 9,28 [208]. Такое расхождение значений pK_1 , по-видимому, обусловлено различными методами определения констант диссоциации; в первом случае она была рассчитана по растворимости кварца в боратных буферных растворах; во втором определена по измерениям электропроводности силикатных растворов натрия.

Следует отметить, что для поверхностных силанольных групп Si—OH конденсированных кремнеземов (полимеров, силикагеля, кристобалита и др.) константа диссоциации pK уменьшается на

два—шесть порядков по сравнению с мономерной ортокремневой кислотой [22, 24, 283].

Вторая константа диссоциации ортокремневой кислоты pK_2 при температуре 25° составляет: 11,69 [55, 208], 12,4 [371] и 12,56 [450]; третья константа pK_3 — 15, четвертая pK_4 — 17,6 [450]. Это указывает на то, что ионы HSiO_4^{3-} и SiO_4^{4-} не могут быть обнаружены в растворах вплоть до $\text{pH} = 14$. В более концентрированных щелочных растворах анион HSiO_4^{3-} обнаружен с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния [371], а анион SiO_4^{4-} установлен по данным электропроводности сильно концентрированных щелочных растворов, согласно которым заряд, приходящийся на атом кремния в кремнекислородном анионе, приближается к четырем по мере увеличения содержания щелочи. Кроме указанного типа ионов ортокремневой кислоты в щелочных растворах могут находиться более сложные полимерные анионы.

Условия существования различных форм ионизированной кремневой кислоты в щелочных растворах изучены довольно подробно. Еще в 1931 г. на основании измерений скорости диффузии ионов и оптического поглощения растворов установлено [417, 418], что в сильнощелочных растворах с pH выше 13,6 устойчивой формой является ион SiO_3^{2-} , а при $\text{pH} = 10,9$ —13,6 — ион дикремневой кислоты $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$. Оба аниона находятся друг с другом в равновесном состоянии:



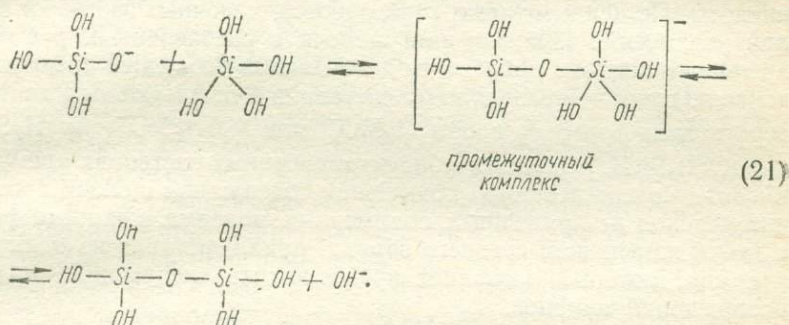
из которого следует, что с увеличением концентрации ионов OH^- равновесие сдвигается в левую сторону — в сторону образования метасиликатных анионов SiO_3^{2-} .

Позже [126] с помощью хронокондуктометрического метода в щелочных растворах также были обнаружены соли дикремневой кислоты, а в работе [570] на основании данных криоскопического и колориметрического молибдатного методов показано, что в щелочной среде устанавливается равновесие между моно- и дикремневыми кислотами.

Образование сложных полимерных силикатных анионов в умеренно щелочных растворах обнаружено также при исследовании растворимости кварца в гидротермальных условиях [453, 555], а также криоскопическим [371], электрохимическим [209] и ИК-спектроскопическим [35] методами.

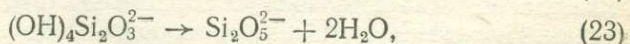
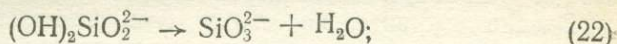
Способность к полимеризации ионизированной ортокремневой кислоты вытекает из электронной ненасыщенности атомов кремния в сильно гидроксированных ионах H_3SiO_4^- и особенно в нейтральных молекулах H_4SiO_4 , в которых она выше, чем в ионах $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ и HSiO_4^- . Ионы кислорода в анионах кремневой кислоты способствуют предельному понижению электроноакцепторных свойств атома кремния вследствие более высокого ($d_\pi - p_\pi$)-сопряжения в свя-

зях $\text{Si}-\text{O}^-$, чем в связях $\text{Si}-\text{OH}$ (см. § 1, гл. I). Увеличение числа ионов кислорода в силикатных ионах подавляет его акцепторные свойства. Такой ион будет нуклеофильным агентом по отношению к более слабо ионизированной или нейтральной ортокремневой кислоте, и реакция полимеризации будет протекать по типу нуклеофильного замещения $S_N2-\text{Si}$ с образованием промежуточных соединений с пятикоординационным атомом кремния. В слабощелочных растворах подобные комплексы распадаются с отщеплением иона OH^- и образованием димерной кремневой кислоты по схеме



Однако при рН, равном константе диссоциации диортокремневой кислоты $pK_1 \approx 10,7$ [22, 23], эта кислота полностью ионизируется по первой ступени с образованием ионов типа $(\text{OH})_5\text{Si}_2\text{O}_7^{2-}$. Дальнейшее повышение рН приведет к появлению в растворе двухзарядных силикатных ионов типа $(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_7^{2-}$. С другой стороны, при наличии в таких растворах одно- и двухзарядных ионов ортокремневой кислоты $(\text{OH})_3\text{SiO}^-$ и $(\text{OH})_2\text{SiO}_2^{2-}$ полимеризация их по схеме (21) приведет непосредственно к образованию указанных димерных силикатных ионов.

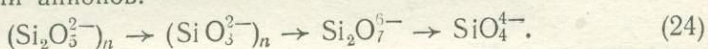
Исходя из приведенного механизма полимеризации ионов ортокремневой кислоты, следует, по-видимому, принять гидроксированное состояние ионов моноортокремневой и диортокремневой кислот как большие соответствующее химии кремния, чем дегидроксированные формы анионов типа SiO_3^{2-} и $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$. Последние не могут быть получены по гипотетическим реакциям



так как при этом нарушается принцип четверной тетраэдрической координации кремния по кислороду, а связи типа $\text{Si}=\text{O}$ в химии кремния неизвестны. То же касается и аниона $(\text{Si}_3\text{O}_7)^{2-}$ [453]. Указанные условия при таком составе силикатных анионов могут быть соблюдены в полимерном конденсированном состоянии (расплавах, силикатах или поликремневых кислотах), в котором реали-

зуется тетраэдрическая координация кремния по кислороду. Например, метасиликат калия KHSiO_3 [211] и кристаллические поликремневые кислоты $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ [390, 455, 572] и $\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ [389]. В то же время островные неполимеризованные силикаты, например NaH_3SiO_4 , Na_3HSiO_4 , CaNaHSiO_4 , BaH_2SiO_4 и др. [211], содержат силикатные ортоанионы SiO_4^{4-} .

Кроме рассмотренных выше мономерных и димерных ортосиликатных ионов в растворах могут находиться и более сложные силикатные анионы в зависимости от концентрации щелочи и кремневой кислоты. По данным электропроводности щелочных растворов [209], при увеличении концентрации щелочи в разбавленных растворах кремневой кислоты происходит диссоциация последней преимущественно до одно- и двухзарядного состояния в соответствии с наиболее вероятными формами ионов H_3SiO_4^- или $(\text{OH})_3\text{SiO}^-$ и $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ или $(\text{OH})_2\text{SiO}_2^-$. 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 следующий характер превращений анионов:



Кроме указанных ионов ортокремневой кислоты, следует привести как возможную форму полисиликатных анионов тетрамерный ион $(\text{OH})_4\text{Si}_4\text{O}_8^{4-}$, обнаруженный с помощью ИК-спектроскопических исследований щелочных растворов при соотношении $\text{Na}/\text{Si} \approx 2-3$ и высоких концентрациях SiO_2 [35]. Возможны и другие полимерные формы силикатных анионов [297, 371, 404].

Так как диссоциация мономерной ортокремневой кислоты до трех- и особенно четырехзарядного состояния ионов возможна только в сильно концентрированных растворах щелочей, то конечной стадией разрушения димерных и других полисиликатных ионов при увеличении концентрации щелочи в растворах вплоть до $\text{pH} = 14$ является образование двухзарядного ортоаниона $(\text{OH})_2\text{SiO}_2^-$, или $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$. Этот ортоанион существует в мономерном состоянии в широкой области pH , что вытекает из спектров комбинационного рассеяния [343, 371] и ИК-спектров [35].

Однако действительная структура и степень полимеризации силикатных ионов в водных щелочных растворах окончательно не выяснены. Прежде всего это касается координационного состояния атома кремния в анионах. Существует предположение [1, 61, 62, 75], что в процессе растворения кремнезема и полимеризации кремневой кислоты в щелочной среде могут образовываться комплексные аквагидроксоионы типа $[(\text{H}_2\text{O})\text{Si}(\text{OH})_5]^-$, $[\text{Si}(\text{OH})_5]^-$, $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$ и другие в результате донорно-акцепторного взаимодействия ионов OH^- с атомами кремния. Другие исследователи [138] считают, что в щелочных водных растворах кремний всегда находится только

в четверной координации, независимо от сложности полимерных анионных групп. Это предположение согласуется с данными спектроскопии комбинационного рассеяния [343, 371], ИК-спектроскопии [35] силикатных растворов в широком диапазоне концентраций щелочи. Следует отметить также, что тетраэдрическая координация кремния рентгенографически обнаружена и в расплавах силикатов щелочных металлов в широком интервале составов [564].

Мы считаем, что образование стабильных пяти- или шестикоординационных комплексных соединений кремния в щелочных растворах мало вероятно. Действительно, в щелочной среде (особенно при больших отношениях Na/Si) молекулы ортокремневой 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 в результате более интенсивного ($p_\pi - d_\pi$)-взаимодействия в таких связях. Это приведет к уменьшению его электроноакцепторных свойств и, следовательно, к подавлению способности к комплексообразованию, что и наблюдалось нами при обработке гидрогелей поликремневой кислоты даже слабощелочным раствором NH_4OH с $\text{pH} \approx 8$ [149]. Среднее координационное число атомов кремния по кислороду уменьшилось при этом от 5,7 до 4,7.

Ослабление электроноакцепторных свойств кремния в сильнощелочной среде должно привести к понижению (или потере в предельном случае) способности к полимеризации. Действительно, с помощью метода гель-фильтрации установлено [552], что поликремневая кислота в щелочной среде полностью разрушается до мономерного состояния. В работе [54] также показано, что вся кремневая кислота в щелочных растворах находится в колориметрически определяемой форме, т. е. в мономерном виде. Это же вытекает из данных, полученных с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния [343, 371] и ИК-спектроскопии [35]. Однако в концентрированных растворах кремневой кислоты существование полимерных ионных форм в щелочной среде вполне возможно вследствие неполноты гидролиза силоксановых связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$.

Способность кремневой кислоты к полимеризации возрастает при переходе в ту область pH , в которой она находится частично в слабо диссоциированном или молекулярном состоянии. Это обычно наблюдается в слабощелочной, нейтральной или кислой среде. Первой ступенью полимеризации мономерной ортокремневой кислоты в пересыщенных растворах является образование димерных кислот, особенно устойчивых в кислой области pH при невысоких концентрациях кремневой кислоты [576]. В то же время в растворах 0,084; 0,4 и 0,97 М HCl , как следует из химических, кинетических и хроматографических данных [404], кроме дикремневой кислоты при конденсации мономерной ортокремневой кислоты были обнаружены циклические три-, тетра-, гексамерные и другие формы, являющиеся промежуточными при образовании ди- и трехмерных

высокомолекулярных поликремневых кислот. Однако при этом в растворе всегда остается определенное количество монокремневой кислоты [570], равное растворимости аморфного кремнезема.

§ 3. ПЕРЕНОС КРЕМНЕЗЕМА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ОБЫЧНЫХ И ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Растворимость различных форм кремнезема в воде

Поведение кремнезема в водных растворах (растворение и извлечение его из растворов) — одна из важных проблем геохимии. Однако исследование растворимости кремнезема при относительно невысоких температурах затруднено из-за низкой скорости реакции и высокой стабильности некоторых его разновидностей. Особенно это касается кристаллических модификаций, таких, как кварц, халцедон, кристобалит и др.

Первые опыты по растворимости гелей кремневой кислоты были поставлены еще в 50-х годах XIX в. [59], в дальнейшем они были продолжены [324, 417, 418, 456, 464], но исследователи обычно не указывали на достижение равновесия, а значения растворимости, полученные разными авторами, не согласуются между собой. Это, по-видимому, связано с методикой количественного определения кремния в растворах, основанной на весовых измерениях. Кроме того, не было ясности относительно состояния кремнезема в растворах, находящихся в равновесии с твердой фазой. Например, Т. Ловеринг [464], изучая влияние различных солей на растворимость кремнезема в воде, предполагал, что SiO_2 в воде переносится в коллоидном состоянии. Другие исследователи указывают на молекулярно-дисперсное [305] или ионное [519] состояние кремневой кислоты в водных растворах.

С применением молибдатного колориметрического метода определения кремния убедительно было доказано [168, 279, 280, 570], что кремневая кислота в равновесии с твердой фазой в водных растворах находится в виде мономерной ортокремневой кислоты $\text{Si}(\text{OH})_4$. Установлено [570], что мономерная кремневая кислота реагирует полностью с молибдатом аммония за 75 с, димерная — за 10 мин, для полимерных кремневых кислот требуется более длительное время (относительная молекулярная масса в этих случаях определялась криоскопическим методом). Следует отметить, что гораздо раньше к такому же выводу о состоянии кремнезема в водных растворах пришли Г. Яндер и др. [417, 418], изучая скорость диффузии ионов и молекул в растворах.

Во многих работах было показано, что водные растворы в равновесии с аморфным кремнеземом содержат при обычных условиях 110—120 г/м³ мономерной кремневой кислоты. Растворимость аморфного кремнезема при температуре 25°С составляет 115 [484] и 120 г/м³ [168, 281]. Полученные в некоторых работах завышенные

значения 120—140 г/м³ [444, 533] 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 [575] или 115 г/м³ [484].

Преимущество последних работ по сравнению с ранними исследованиями заключается также в том, что растворимость в них определяется не только путем растворения аморфного кремнезема, но и при старении пересыщенных растворов кремневой кислоты (рис. 19). В первом случае концентрация кремневой кислоты в растворе над кремнеземом постепенно возрастает, достигая предельного значения; во втором наблюдается постепенное

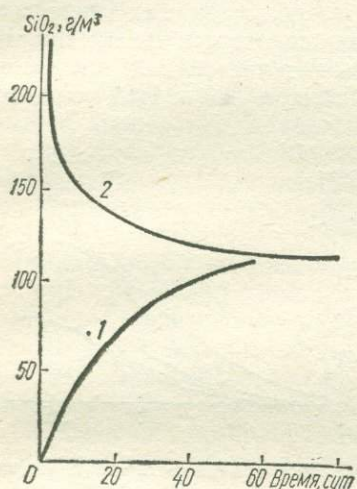


Рис. 19. Кинетические кривые растворимости аморфного кремнезема в воде:

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

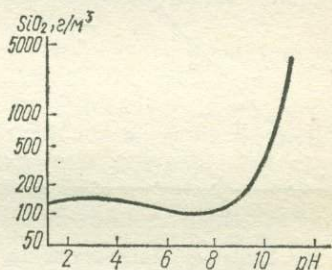


Рис. 20. Растворимость аморфного кремнезема в воде в зависимости от pH

уменьшение количества мономерной кремневой кислоты в растворе в процессе образования коллоидного кремнезема. Скорость изменений становится предельно медленной при концентрации порядка 100—140 г/м³ [444].

Как следует из работы [281], концентрация мономерной ортокремневой кислоты $\text{Si}(\text{OH})_4$ в равновесии с твердой фазой (аморфным кремнеземом) практически не зависит от pH вплоть до значений, равных примерно 8, выше которых растворимость возрастает в результате прогрессирующей диссоциации кремневой кислоты (рис. 20). Экспериментальные данные хорошо согласуются с вычисленными по константе диссоциации кремневой кислоты, при этом предполагается, что в равновесных растворах при относительно невысоких pH она находится в недиссоциированном состоянии. Аналогичные результаты получены как при обычных, так и при повышенных температурах [501].

Таким образом, установлено, что предельная равновесная растворимость аморфного кремнезема при $T = 25^\circ \text{C}$ составляет 110—120 г/м³ и что кремневая кислота, растворяясь в воде, образует

истинный раствор во всей области концентраций, не превышающих этого значения.

Увеличение растворимости кремнезема может происходить как в щелочной (при $\text{pH} > 8-9$), так и в кислой области pH . В последнем случае это наблюдается только в присутствии ионов F^- , способных к комплексообразованию с атомами кремния. В растворах других кислот растворимость аморфного кремнезема либо не изменяется, либо не уменьшается при увеличении концентрации кислоты. Так, для силикагеля при $T = 20^\circ \text{C}$ мы получили следующее изменение растворимости в зависимости от кислотности среды: 102, 104 и 57 г/м^3 в чистой воде и в растворах 0,1 н. и 1,0 н. HCl соответ-

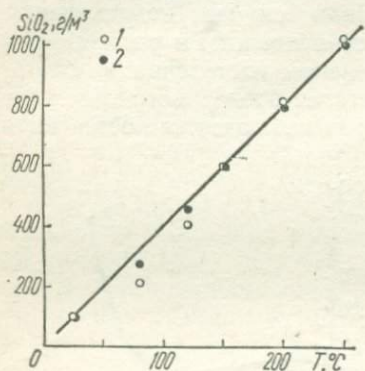


Рис. 21. Влияние температуры на растворимость силикагеля в воде (1) и в растворе 0,1 н. HCl (2)

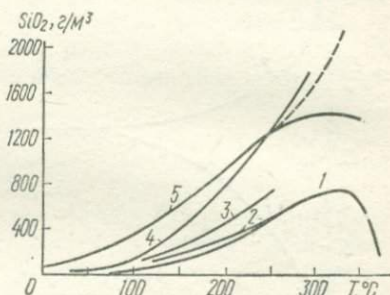


Рис. 22. Растворимость кварца (1), халцедона (2), кристаллита (3) и аморфного кремнезема (5) в воде и H -формы $\text{SiO}_2 \cdot X_2$ в растворе 0,1 н. HCl (4) в зависимости от температуры при давлениях насыщенных паров

венно. То же наблюдается и при $T = 200^\circ \text{C}$: 830 (H_2O), 820 (0,1 н. HCl) и 507 г/м^3 (1,0 н. HCl). Присутствие органических комплексообразователей в водных растворах, например *o*-фенолов [287, 288], также способствует увеличению растворимости кремнезема, чем обусловлено повышенное содержание кремневой кислоты в некоторых нефтяных рассолах [533].

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°C были проведены В. Ленером и Х. Мерриллом [456]. Позже авторы работ [281, 438, 501] показали, что растворимость его в воде почти линейно увеличивается с ростом температуры вплоть до 200°C . Аналогичная зависимость (рис. 21) получена нами при исследовании растворимости силикагеля в чистой воде и в растворе 0,1 н. HCl в температурной области от 25 до 250°C (при температурах 80 и 120°C равновесная растворимость не была достигнута, что будет рассмотрено ниже). Однако при дальнейшем повышении тем.

пературы линейность нарушается. При этом, по данным одних исследователей [402], она увеличивается, а согласно другим [365, 366] — уменьшается (рис. 22).

Исходя из линейной зависимости логарифма концентрации растворенной кремневой кислоты, равной равновесной растворимости при данной температуре T , от $1/T$ была рассчитана теплота растворения аморфного кремнезема [402, 438]. В области температур от 0 до 300° С она составляет 14,0 кДж/моль [484]. Стандартная свободная энергия равна 15,5 кДж/моль.

Следует отметить, что все значения предельной растворимости аморфного кремнезема получены в условиях метастабильного равновесия, так как стабильной фазой кремнезема в рассмотренной выше области температур и давлений является кварц. Поэтому можно говорить только о метастабильной растворимости аморфного кремнезема. К тому же в процессе опытов при высоких температурах могут происходить существенные изменения структуры аморфного кремнезема, влияющие на его растворение.

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

По значению поверхностной энергии на границе раздела кварц—вода рассчитано [1], что растворимость кварца в воде при $T = 25\text{—}30^\circ\text{C}$ должна составлять около 6 г/м³. В результате экспериментальных определений растворимости кварца в воде при $T = 25^\circ\text{C}$, выполненных в последнее время, получены значения 6—11 г/м³ [144, 483, 558]. Растворимость кристобалита и опала равна 20 г/м³, что установлено в ходе двухмесячных экспериментов [144]. В работе [363] для растворимости кристобалита при $T = 25^\circ\text{C}$ приводится значение 27 г/м³, полученное путем экстраполяции более высокотемпературных данных. Для кристаллической разновидности кремнезема Н-формы $\text{SiO}_2\text{-X}_2$, синтезированной нами в качестве промежуточной фазы при гидротермальной кристаллизации силикагеля в кварц, что детально изложено в гл. III, в результате трехлетних экспериментов мы получили значение растворимости в 0,1 н. растворе HCl, равное около 18 г/м³ при $T = 25^\circ\text{C}$. По термодинамическим данным для различных модификаций кремнезема рассчитаны [120] значения их растворимости в воде при $T = 25^\circ\text{C}$, которые составили для кварца 7, для кристобалита 12, для тридимита 16, для кварцевого стекла 88 и для аморфного кремнезема 120 г/м³.

Таким образом, из приведенных выше данных следует, что растворимость аморфного кремнезема намного выше растворимости его кристаллических разновидностей. Это связано, вероятно, не только с высокой степенью упорядоченности структуры, но и с качественно другим типом химической связи в кристаллических формах с однородными связями Si—O—Si. Последние, как отмечалось в § 1

гл. II, сами по себе инертны вследствие ($p_{\pi} - d_{\pi}$)-сопряжения в связях Si—O и предельного использования неподеленных электронных пар атома кислорода. Прочность таких связей, по-видимому, повышается также при увеличении длины их цепочек (по аналогии с кремний- и фосфорорганическими полимерами [267]) и поэтому зависит от наличия дефектов в кремнекислородной сетке. Действительно, при дроблении кристаллов кварца и обрыве вследствие этого цепочек Si—O—Si в поверхностных слоях наблюдается постепенное увеличение его растворимости вплоть до растворимости аморфного кремнезема [257, 558]. После удаления разрушенного слоя частички кварца вновь обладают растворимостью обычного кварца.

Таблица 3

термодинамические данные для полиморфных разновидностей кремнезема

Разновидность кремнезема	Теплота образования [561], кДж/моль	Свободная энергия образования [561], кДж/моль	Теплота растворения, кДж/моль	Свободная энергия растворения, кДж/моль
Кварц	—911,257	—856,812	21,7 [533] 22,3 [558] 25,1 [363]	21,4 [558] 22,9 [363]
Халцедон	—909,716	—855,263	—	—
Кристаллит	—907,510	—853,667	19,2 [363]	19,0 [363]
Н-форма SiO ₂ -X ₂	—	—	25,7	20,0
Аморфный SiO ₂	—898,353	—849,469	14,0 [484]	15,5 [484]

Присутствие в аморфном гидратированном кремнеземе большого количества силанольных групп Si—ОН также вносит «дефекты» в структуру (Si—O—Si)-связей, обрывая их, сокращая длину цепочек и уменьшая тем самым прочность связей Si—O. Это наряду с меньшей плотностью аморфного кремнезема и большей доступностью атомов кремния облегчает нуклеофильную атаку на атом кремния и, следовательно, ускоряет процесс растворения, увеличивая предельную растворимость SiO₂.

Как и в случае аморфного кремнезема, повышение температуры приводит к увеличению растворимости всех кристаллических разновидностей SiO₂. При этом, как следует из рис. 22, растворимость в широком температурном интервале увеличивается в ряду кварц < халцедон < кристаллит < Н-форма SiO₂-X₂ < аморфный кремнезем. Это соответствует уменьшению их стандартных теплот и свободных энергий образования (табл. 3) и, следовательно, уменьшению прочности связей Si—O в полимерной (Si—O—Si)-сетке кремнезема.

Для разновидности SiO₂-X₂ растворимость в растворах 0,1 н. HCl вплоть до $T = 100^{\circ}\text{C}$ приближается к растворимости кристаллита в чистой воде, однако дальнейшее повышение температуры приводит к резкому увеличению растворимости, которая при $T >$

$> 250^\circ \text{C}$ превышает даже соответствующие значения для аморфного кремнезема. Это связано со структурными особенностями $\text{SiO}_2\text{-X}_2$, которая, будучи сильно гидроксильной кристаллической фазой кремнезема, обладает слоистым строением и характеризуется интенсивным межслоевым взаимодействием, обусловленным водородными связями. При повышении температуры это взаимодействие ослабляется и межслоевое пространство становится доступным для молекул воды, в результате чего происходит межслоевое расклинивание фаз, резкое увеличение реакционной поверхности и увеличение растворимости. При этом растворимость $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ становится выше соответствующих значений для других кристаллических разновидностей и даже для аморфного кремнезема, что может быть связано с существенным несовершенством и высокой дефектностью кремнекислородной сетки, обусловленными небольшой толщиной слоев (около шести тетраэдров SiO_4) и наличием на их поверхности структурных OH-групп. Приведенные данные согласуются с предположением об уменьшении прочности связей Si—O при увеличении степени несовершенства и укорочении (Si—O—Si)-сетки кремнезема.

Необходимо отметить, что растворимость H-формы $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ изучалась нами в растворе 0,1 н. HCl с тем, чтобы избежать возможных фазовых превращений кремнезема в воде при повышенных температурах. При этом мы исходили из данных, полученных нами для силикагеля, согласно которым равновесная растворимость в воде и в растворах 0,1 н. HCl практически одинакова вплоть до температуры 250°C (см. рис. 21).

Исследование температурной зависимости растворимости различных кристаллических фаз SiO_2 показало, что она, как и в случае аморфного кремнезема, хорошо описывается уравнениями прямой в координатах ($\log c, 1/T$). Например, растворимость кварца в воде при температурах от 25 до 473°C подчиняется уравнению [558]

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

где c — концентрация SiO_2 , г/м³; T — температура, К.

На основании этого уравнения были рассчитаны теплота и стандартная свободная энергия растворения кварца, соответственно равные 22,3 и 21,4 кДж/моль. Аналогичные расчеты были проведены для кристобалита [363], а также нами для H-формы $\text{SiO}_2\text{-X}_2$. Как видно из табл. 3, и теплота, и стандартная свободная энергия растворения уменьшаются в ряду кварц $>$ кристобалит $>$ аморфный кремнезем. Из этого ряда выпадает кремнезем $\text{SiO}_2\text{-X}_2$, теплота растворения которого приближается к соответствующему значению для кварца, а свободная энергия растворения — к соответствующему значению для кристобалита.

Таким образом, растворимость различных модификаций кремнезема в воде неодинакова (особенно различаются по этой характеристике аморфный и кристаллический кремнезем), однако практически

постоянна в широком интервале рН (не выше 8). Но при повышении температуры и рН (> 8) равновесная растворимость всех форм кремнезема возрастает.

Кинетика растворения кремнезема в воде

Скорость растворения кремнезема в воде и, следовательно, достижение равновесной растворимости определяется различными факторами, в частности наличием в воде активных добавок, а также физико-химическими условиями проведения экспериментов.

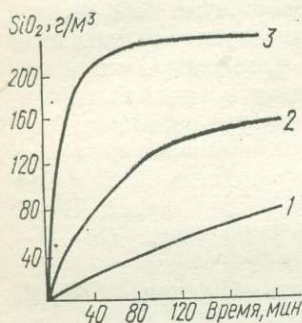


Рис. 23. Скорость растворения аморфного кремнезема в воде при температуре 60°C и $\text{pH}=2$ (1), $\text{pH}=4$ (2) и $\text{pH}=6$ (3)

в водных растворах ионов Be , Al , Fe и др., способных образовывать сложные фторидные комплексы [212].

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 $T = 90^{\circ}\text{C}$ в течение 8 дней, в то время как при $T = 25^{\circ}\text{C}$ для этого требуется больше 40 дней [445]. Равновесная растворимость кварца при $T = 25^{\circ}\text{C}$ была достигнута в течение трех лет [533], в то время как в опытах, проводившихся при температурах выше 200°C [433, 483], для этого достаточно несколько дней. Влияние температуры на скорость растворения различных форм кремнезема отмечается также в работах [444, 558, 575].

Влияние электролитов и других примесей. В настоящее время убедительно показано [384, 428, 444, 558], что наличие в воде примесей электролитов (таких, как NaCl , Na_2SO_4 и др.) приводит к резкому увеличению скорости реакции без видимого влияния на значение равновесной растворимости как аморфного, так и кристаллического кремнезема. Это наблюдается также при обработке кремнезема морской водой [444, 501]. Активное влияние электролитов на скорость растворения SiO_2 сохраняется и при повышенных температурах. Действительно, скорость растворения кварца в водных

Влияние рН. Как следует из работ [428, 501, 504], несмотря на то что равновесная растворимость аморфного кремнезема в воде практически не зависит от рН вплоть до значений, примерно равных восьми, скорость достижения равновесия определяется в первую очередь этой величиной (рис. 23). Эти факты свидетельствуют о каталитическом действии ионов OH^- на процесс растворения кремнезема. В области $\text{pH} < 2-3$ катализаторами растворения являются ионы H^+ и F^- [1, 290, 428, 504]. Влияние последних заметно уменьшается в присутствии

растворах хлористого натрия при температуре 90° С возрастает в десятки раз при увеличении их концентрации до 0,1 н. раствора (рис. 24) [558]. Однако выше этой концентрации наряду с увеличением скорости растворения наблюдалось некоторое увеличение растворимости кварца. Это не согласуется с данными работы [384], согласно которым при высоких концентрациях электролитов (выше 1,0 н.) растворимость SiO_2 даже несколько уменьшается.

Влияние электролитов на скорость растворения кремнезема объясняется, вероятно, участием катионов металла (Me^+) в нейтрализации анионов $\text{Si}-\text{O}^-$, образующихся при растворении в соответствии со схемой (7). Возникновение связей типа $\text{Si}-\text{O}^-\text{Me}^+$ будет препятствовать обратной реакции образования исходной силоксановой связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ в структуре кремнезема, поэтому растворение будет ускоряться. Аналогичные связи могут возникать также при обработке электролитами гидроксированной поверхности кремнезема в результате ионного обмена [4, 22, 110]. Это, в свою очередь, должно влиять на кинетику растворения кремнезема, так как способствует перераспределению электронной плотности в силоксановых связях $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (см. § 1, гл. I).

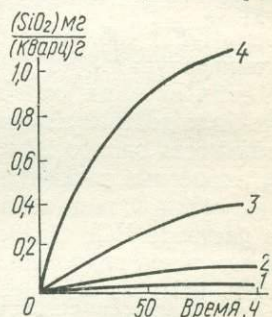


Рис. 24. Скорость растворения кварца в воде (1) и в 0,001 н. (2), 0,02 н. (3) и 0,1 н. (4) растворах NaCl

Таким образом, наличие электролитов в воде ускоряет растворение кремнезема, не влияя на значение его предельной растворимости, однако в присутствии Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} и других ионов она резко понижается [294, 501], что обусловлено образованием на поверхности кремнезема труднорастворимых силикатов, препятствующих растворению кремнезема.

Влияние размера и состояния поверхности кремнезема. Различия в скорости растворения некоторых форм кремнезема может быть связано как с размером их удельной поверхности, так и с ее состоянием. Согласно работам [1, 257, 499, 558], скорость растворения пропорциональна степени дисперсности частиц кремнезема, т. е. площади поверхности твердой фазы. Так, если для достижения равновесной растворимости в воде для коллоидного и тонко измельченного силикагеля при обычных условиях достаточно несколько дней, то для плотных форм кремнезема, имеющих небольшую поверхность, требуются месяцы и годы.

То, что растворение коллоидного кремнезема протекает значительно быстрее, чем силикагеля [444], обусловлено, по-видимому, изменением состояния поверхности, степени ее гидроксирования и конденсации силанольных групп при переходе золя в гидрогель, а затем в ксерогель. С этими выводами согласуется уменьшение скорости растворения силикагеля в воде в зависимости от температуры его предварительного прокаливания [192]. Действительно, при уме-

ренном повышении температуры удельная поверхность силикагеля практически не изменяется, хотя степень ее дегидроксилирования увеличивается.

С целью выяснения влияния старения скелета силикагеля в процессе его гидротермальной обработки на скорость достижения равновесной растворимости нами была изучена растворимость свежеприготовленного силикаксерогеля в чистой воде и в 0,1 н. растворе HCl. Как видно из рис. 21, растворимость силикагеля в общем линейно возрастает с повышением температуры до 250° С, что согласуется с другими исследованиями растворимости аморфного кремнезема [281, 438, 501]. Расположение экспериментальных точек при температурах 80 и 120° С ниже прямой свидетельствует о том, что в этих случаях, как в чистой воде, так и в растворах 0,1 н. HCl, не было достигнуто равновесие растворения, несмотря на продолжительность опытов 27 и 23 сут соответственно. Следует добавить, что равновесные точки при температурах 150 и 200° в чистой воде были получены только в опытах, длившихся на 20—30 сут больше, чем в растворе HCl. Однако в образцах, предварительно подвергшихся длительной гидротермальной обработке, равновесие в воде достигалось намного быстрее.

Увеличение скорости растворения свежеприготовленного силикагеля в кислой среде может быть обусловлено отсутствием или сильным торможением процессов старения и сохранением большой исходной удельной поверхности образцов. В то же время в чистой воде происходит интенсивное переотложение кремнеземного вещества, способствующее увеличению размера первичных частиц силикагеля и уменьшению за счет этого удельной поверхности образцов [159]. Поэтому равновесие растворимости в воде не устанавливается до тех пор, пока не завершатся указанные процессы и растворенная кремневая кислота не будет больше расходоваться в них. Таким образом, достижение равновесной растворимости в аморфном кремнеземе определяется не только размерами частиц и удельной поверхностью образцов, но и процессами переотложения кремнезема, сопутствующими растворению.

Влияние особенностей структуры граничных слоев воды. Изменение молекулярной структуры воды на контакте с твердой кремнеземной поверхностью [83], по-видимому, тоже влияет на скорость 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 поверхности кремнезема и степени структурирования воды вблизи нее. Вероятно, что столь активное влияние электролитов на скорость растворения SiO₂ в значительной степени объясняется разрушающим влиянием их на молекулярную структуру граничных слоев [274], как это наблюдается для обычной воды [59] и было показано

нами для случая ионзамещенных гидрогелей поликремневой кислоты [140]. Однако до сих пор не получено убедительных экспериментальных данных, доказывающих влияние структурирования воды вблизи поверхности кремнезема на скорость его растворения.

Вместе с тем нами экспериментально показано [167], что обработка гидрогелей поликремневой кислоты постоянным магнитным полем существенно уменьшает скорость растворения их в воде вследствие замедления диффузии растворенных молекул кремневой кислоты в омагниченной воде, обладающей повышенной структурированностью. Влияние магнитного поля исчезало после введения в раствор примесей электролитов (NaCl), а также при перемешивании раствора в ходе магнитной обработки и при изъятии образцов из магнита, т. е. во всех случаях, когда нарушалось структурированное состояние воды.

Извлечение кремневой кислоты из водных растворов в природных условиях

В подземные и поверхностные воды кремневая кислота попадает при непосредственном растворении кремнистых пород и минералов, однако основная ее масса поступает при выветривании силикатов, а также из вулканических эксгаляций и в результате жизнедеятельности микроорганизмов.

Концентрация кремневой кислоты в современных речных водах обычно колеблется от 10 до 20, в морских и океанских — от 0,5 до 3,0, в подземных — от 20—40 до 2000—3000 г/м³ в зависимости от условий залегания воды [32, 66, 234, 268]. 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, а в некоторых случаях 500—700 г/м³. Вместе с тем многие из них заметно недосыщены по сравнению с предельной растворимостью аморфного кремнезема при температуре источников [364].

Содержание кремневой кислоты в термальных водах определяется их температурой [32, 575], а в сильно минерализованных источниках — и минеральным составом [13]. Оно колеблется также в зависимости от широтного размещения поверхностных вод. Например, в водах рек Чили и южных районов США концентрация кремневой кислоты составляет 19—27, в водах рек Норвегии и Канады — не более 1,6—5,0 г/м³ [32].

Особенно сильно зависит содержание кремневой кислоты в природных водах от рН и наличия в них углекислоты [66, 419]. Так, в некоторых натриевых карбонат-бикарбонатных рассолах оно достигает 2700 г/м³ (при рН > 10), причем концентрация кремнекислоты в растворе возрастает прямо пропорционально величине рН.

Таким образом, природные воды обычно имеют концентрацию кремневой кислоты гораздо более низкую, чем значение предельной

растворимости аморфного кремнезема при тех же условиях. Естественно предположить, что основной формой миграции кремнезема в природных водах является мономерная ортокремневая кислота $\text{Si}(\text{OH})_4$. Но в зависимости от pH 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 пересыщено по отношению к аморфному кремнезему [575]. 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 происходит при разбавлении ее пресной водой, приводящем к понижению pH.

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 из воды морей и океанов ежегодно извлекаются огромные массы кремнезема (около $7-15 \cdot 10^{10}$ т SiO_2) [33]. Извлечение неорганическим путем такого количества кремнезема из сильно недосыщенных морских вод мало вероятно. Как будет показано ниже, для этого требуются значительно более высокие концентрации кремневой кислоты или определенные содержания свежесформированных гидроксидов 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 [322]. Кремневая кислота используется организмами для построения их скелетов, причем последние совершенно нерастворимы в морской воде при жизни организмов. Однако при отмирании их скелеты, частично растворяясь, медленно осаждаются на дно, образуя различные кремнистые породы, видоизменяющиеся в процессе диагенеза.

В связи с проблемами современного осадконакопления понимание механизма биогенного извлечения кремнезема фитопланктоном имеет важное значение. Согласно Дж. Левину [458], скелеты диатомовых водорослей не растворяются, так как на их поверхности, возможно, имеется защитный слой силиката алюминия, препятствующий растворению. Однако, с одной стороны, алюминия в морской воде недостаточно для образования такого слоя [216, 501] и, с другой — при отмирании организмов их створки и панцири начинают растворяться, что дает основание усомниться в высказанной гипотезе. Действительно, как следует из работы [458], любая обработка, убивающая клетки микроорганизмов (нагрев, протеин-дена-

турирующие 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 электрооакцепторным свойствам кремний способствует протеканию в кремнеусваивающих организмах различных реакций синтеза и расщепления фосфорорганических соединений, в частности, он стимулирует синтез и утилизацию аденозинтрифосфата [322]. Это происходит в результате образования донорно-акцепторных связей между фосфорильным кислородом группы $P=O$ фосфорорганического соединения и атомом кремния кремнекислоты.

Образующиеся фосфорорганические соединения 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 некоторых фосфорорганических соединений [100], а также шестикоординационным состоянием атома кремния в пирофосфате SiP_2O_7 [299, 459]. Кроме того, мы изучали 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 [153]. Это можно объяснить образованием комплексов между молекулами фосфорной кислоты и поверхностными атомами кремния, которые тормозят растворение геля. Однако при добавлении в раствор сильной кислоты (например, серной) происходит резкое увеличение скорости растворения гидрогелей вследствие изменения при этом механизма сорбции фосфорной кислоты (см. § 1, гл. II). Увеличение скорости растворения после обработки азотной кислотой наблюдалось также при исследовании растворимости кремнеземных скелетов диатомей [458]. Это еще раз подтверждает правильность наших предположений. Вероятно, аналогично формируются кремнисто-фосфатные и фосфатно-кремнистые морские осадки [18], для которых характерна тесная взаимосвязь.

Способность атома кремния образовывать комплексы с органическими веществами можно использовать для понимания некоторых особенностей геохимии кремнезема в водах, контактирующих с газонефтяными залежами и почвами. Так, установлено [268], что в подземных водах Предкарпатского прогиба, непосредственно связанных с нефтяными залежами, концентрация кремнекислоты умень-

шается до 2—4 г/м³, в не связанных — она колеблется от 70 до 1700 г/м³. Аналогичные аномально низкие концентрации кремневой кислоты обнаружены в подземных водах Днепровско-Донецкой впадины и других районов [32]. При этом в приконтурных водах газоконденсатных и нефтяных месторождений отмечаются большие концентрации фенолов [123, 268].

Указанные факты свидетельствуют, вероятно, о том, что уменьшение содержания кремневой кислоты в водах газонефтяных горизонтов обусловлено образованием комплексов между кремнеземом и фенолами. Такие комплексы получены в лабораторных условиях [287, 288], причем установлено, что возникновение их в щелочной среде приводит к увеличению растворимости кремнезема.

Образование комплексных соединений между фенолами и поверхностными атомами кремния в кремнеземах и силикатах в нейтральных и слабокислых растворах подавляет растворение кремнезема, как это наблюдалось для фосфорной кислоты [153], фульвокислот [200] и в торфяных и болотных водах [66, 533]. Однако в щелочных растворах [287, 288] и, в частности, в приконтурных водах газонефтяных месторождений, в которых содержится большое количество гидрокарбонатов [268], обуславливающих щелочную реакцию среды, растворимость кремнезема увеличивается, в результате чего повышается концентрация кремневой кислоты.

Возможность образования комплексных соединений между кремнием и фенолами играет также большую роль в геохимии кремнезема в поверхностных водах, тесно связанных с почвами, богатыми фенолами и полифенолами [327, 399].

Концентрация кремневой кислоты в поверхностных речных водах гораздо выше, чем в водах морей и океанов. Поэтому, хотя речные 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. Так, анализы, приведенные в работе [296], показали, что воды р. Миссисипи при поступлении в Мексиканский залив теряют значительно большую часть растворенной кремневой кислоты, чем это следовало бы ожидать, если допустить, что извлечение обусловлено только деятельностью микроорганизмов. На этом основании авторы [296] считают, что кремневая кислота адсорбируется в присутствии электролитов на поверхности взвешенных глинистых частичек. Таким путем может удаляться 10—20% растворенного кремнезема [460, 523]. Вместе с тем другие исследователи [579], сравнивая собственные и литературные данные, пришли к заключению, что удаление кремнекислоты из речной воды в месте контакта ее с морской водой происходит не вследствие реакции со взвешенными глинистыми частичками, а в результате жизнедеятельности диатомей, живущих преимущественно в соленых водах. В то же время в лабораторных условиях [201] установлено, что для успешного извлечения растворенной кремневой кислоты из речной воды не обязательно наличие глинистых час-

тиц или диатомей. Для этого достаточно смешивания искусственной речной воды с водой, имеющей состав морской воды. При внесении глинистых частиц в речную воду исходная концентрация кремневой кислоты не изменяется.

Таким образом, на основании большого геологического материала и экспериментальных данных можно считать, что одним из способов неорганического извлечения монокремневой кислоты из речных вод является смешивание ее с морской водой, содержащей большое количество солей. Влияние частиц глинистых минералов и кремнеусваивающих организмов выражено нечетко.

Однако в присутствии гидроксидов Al, Fe, Mn, Mg и других элементов удаление монокремневой кислоты наблюдается даже из очень разбавленных растворов [392, 393, 429]. Извлечение кремнезема в этом случае происходит даже из растворов, содержащих 0,5 г/м³ кремневой кислоты. Однако подобный процесс наблюдается только на свежесоздаваемых рентгеноаморфных гидроксидах, и интенсивность его уменьшается по мере кристаллизации последних. Например, одна часть аморфного гидроксида алюминия способна осадить на своей поверхности до 14 частей кремнезема, в то время как кристаллические формы Al₂O₃ почти не влияют на осаждение кремневой кислоты.

Повышенная способность гидроксидов Fe, Al, Mn и Mg к извлечению кремневой кислоты из разбавленных растворов объясняется, вероятно, тем, что они могут образовывать комплексы в водных растворах с различными активными агентами, в частности с молекулами кремневой кислоты [566].

Таким образом, доказано, что извлечение растворенной кремневой кислоты в современных поверхностных водах может происходить двумя путями: биологического усвоения и неорганического осаждения. В первом случае это связано с жизнедеятельностью кремнеусваивающих организмов и наблюдается обычно в морской воде, в которую кремневая кислота привносится в огромных количествах реками, а также с подводной вулканической деятельностью. Во втором случае осаждение кремнезема происходит вследствие адсорбции на рентгеноаморфных гидроксидах Al, Fe, Mn и других элементов или в небольших количествах на глинистых минералах и при непосредственном смешивании речной воды с морской. В обоих случаях кремнезем первоначально откладывается в аморфной форме, которая затем раскристаллизовывается, давая самые различные продукты в зависимости от условий, в которых протекают эти процессы.

§ 4. 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. Потребность в этих эксперимен-

тах возникла также в связи с необходимостью искусственного получения кварца в промышленных масштабах.

Первые количественные данные о растворимости различных форм кремнезема в воде при повышенных температурах и давлениях приведены в работах [241, 549, 559]. Ход кривых, показанных на рис. 25, свидетельствует о том, что с повышением давления до 50 МПа растворимость кварца в водяном паре все меньше зависит от температуры. Она уменьшается с повышением температуры при постоянном давлении и увеличивается с ростом давления при постоянной температуре.

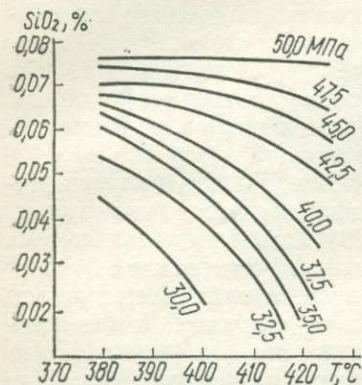


Рис. 25. Растворимость кварца в водяном паре в зависимости от температуры [559]

Наиболее полное исследование растворимости кварца в воде в широком интервале температур и давлений выполнено Дж. Кеннеди в 1950 г. [433]. Им детально изучена область температур от 160 до 610° С и давлений до 170 МПа, т. е. та гидротермальная область, в которой образуются природные кварцевые тела. Значения, определенные Дж. Кеннеди, весьма точные, так как он, проверяя растворимость пластинок пьезокварца весовым методом, одновременно следил за изменением частоты их электрических колебаний.

Как следует из рис. 26, растворимость кварца в воде увеличивается примерно с постоянной скоростью до температуры около 332° С, достигая в этой точке максимального значения — 0,075%. Однако при дальнейшем повышении температуры до критической, равной для чистой воды 374,11° С, растворимость кварца в жидкой воде понижается 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 $T = 370^\circ$ и $P \approx 21$ МПа. Коэффициент распределения кремнекислоты между паровой и жидкой фазами при умеренных температурах и давлениях прямо пропорционален отношению плотностей этих фаз [238], поэтому он невелик. Однако при температурах от 370 до 374° С растворимость кварца в паровой фазе быстро увеличивается, достигая в критической точке 0,023%. Это связано с постепенным изменением агрегатного состояния воды, начало которого наблюдается по ИК-спектрам поглощения [69] при $T \approx 350^\circ$ С и $P = 10 - 50$ МПа.

При критических температуре и давлении, когда «жидкость» и «пар» становятся неразличимыми вследствие их неограниченной взаимной растворимости, образуется флюидная фаза [225]. Так как растворимость кварца невелика, то температура и давление в этой точке практически такие же, как и в критической точке для чистой

воды.

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

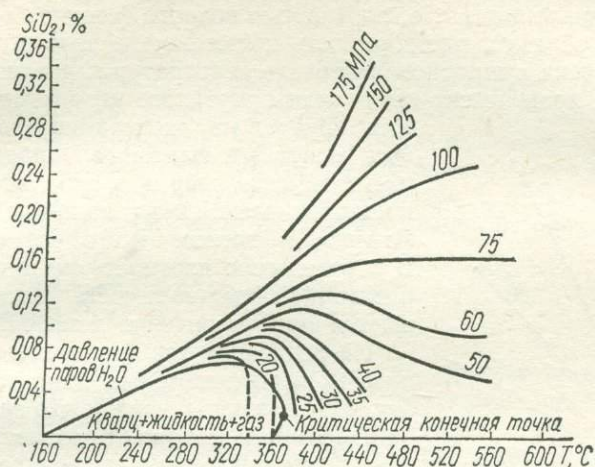


Рис. 26. Растворимость кварца в воде в гидротермальных условиях [433]

к области существования расплавов. 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.

Таким образом, из экспериментальной диаграммы (см. рис. 26) видно, что при всех температурах растворимость кварца растет с повышением давления, но при давлении ниже 70 МПа с увеличением температуры она уменьшается. Поэтому можно ожидать, что при уменьшении давления ниже этого значения при постоянной температуре из флюидных растворов будет происходить осаждение растворенного 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 Дж. Кеннеди позже были дополнены и расширены другими исследователями [255, 369, 440, 482, 567, 581], которые всесторонне изучили растворимость кварца при температурах до 600°C и давлениях до 400 МПа.

Дальнейшее исследование растворимости кварца в двухфазной области кварц + флюид было проведено Г. Андерсоном и К. Бернэмом [284], которые изучили составы флюидных фаз при $T = 500\text{—}900^\circ\text{C}$ и $P = 0,1\text{—}1,0$ ГПа. Эксперименты при $T = 600\text{—}900^\circ\text{C}$ и P до 300 МПа были повторены позже А. И. Семеновым и Д. С. Циклисом [220].

В результате исследований, проведенных Г. Андерсоном и К. Бернэмом, были заполнены все пробелы между двумя трехфазными

областями (нижней и верхней) на диаграмме состояния системы $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Как следует из рис. 27, растворимость кварца в условиях сверхвысоких температур и давлений в первую очередь определяется давлением, т. е. плотностью водного флюида.

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

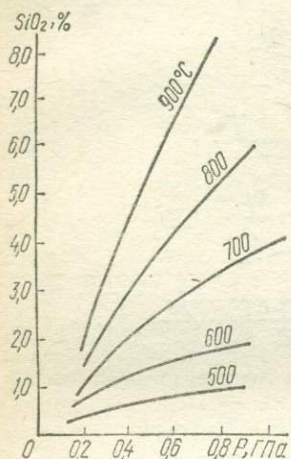


Рис. 27. Растворимость кварца в надкритической воде при высоких температурах и давлениях [284]

39,6 кДж/моль; h — константа интегрирования, равная 0,362.

Согласно Ф. Г. Смигу [226, 537], экспериментальные данные Дж. Кеннеди удовлетворяют уравнению

$$\log c = -\frac{a_v}{T} + 2, \quad (26)$$

где c — содержание SiO_2 (при удельном объеме v , см³/г) в растворе, %; a_v — постоянная, характеризующая удельный объем; T — температура, °С.

Так как изученная PT -область, рассмотренная в указанных работах, лежит в стороне от нормальных геотермобар, Ф. Г. Смит экстраполировал экспериментальные данные, применив для этого выведенное им уравнение растворимости кварца. Однако рассчитанная по уравнениям (25) и (26) растворимость кварца в надкритической водной фазе в неисследованной области температур и давлений значительно расходится с экспериментальными данными, полученными позже Г. Андерсоном и К. Бернэмом [284], особенно в области высоких температур и давлений. Так, если при $T = 500^\circ\text{C}$ расчетные значения почти не отличаются от экспериментальных, то при $T = 700^\circ\text{C}$ и $P = 500$ МПа Ф. Г. Смит, например, приводит значе-

ние растворимости 1,5%, Р. Мозебах — 1,8%, при экспериментальном — 2,3%. При $T = 800^\circ \text{C}$ и $P = 500 \text{ МПа}$ рассчитанное Р. Мозебахом значение составляет 2,3%, а экспериментальное — 3,7%.

Одной из возможных причин этих отклонений является переход α -кварца в высокотемпературный β -кварц, который затем при более высокой температуре превращается в α -тридимит. Указанные формы кремнезема, как следует из § 3 гл. II, характеризуются различной растворимостью. Возможно также, что это связано с особенностями структуры и свойств надкритической воды при высоких температурах и давлениях, в частности со степенью ее диссоциации.

Особенности переноса кремневой кислоты в надкритической воде

Как было показано выше, при растворении кремнезема в воде при невысоких температурах 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. С этим, по-видимому, связаны различные, иногда противоречивые, мнения о форме кремневой кислоты, растворенной в надкритической воде.

Так, авторы работ [439, 486, 565, 573] на основании термодинамического анализа экспериментальных данных Дж. Кеннеди пришли к заключению, что кремнезем как в жидкой, так и паровой водных фазах находится в виде мономерной ортокремневой кислоты $\text{Si}(\text{OH})_4$. В то же время Е. Бреди [302], предполагая, что при $P > 30\text{--}40 \text{ МПа}$ кремневая кислота в паровой фазе находится в виде мономерных молекул $\text{Si}(\text{OH})_4$, допускает существование при более низких давлениях димеров $\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6$. О. Крайкорьян [446], наоборот, считает, что при $T = 300\text{--}600^\circ \text{C}$ и давлениях пара до 10 МПа наиболее характерной формой является $\text{Si}(\text{OH})_4$, в то время как при $P = 10\text{--}100 \text{ МПа}$ и тех же температурах преобладает $\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6$, а при $T = 1100^\circ \text{C}$ и $P = 200\text{--}900 \text{ МПа}$ — смесь $\text{Si}(\text{OH})_4$ и $\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6$ с энергией диссоциации связи $\text{Si}\text{—}\text{OH}$, равной в обеих формах примерно 490 кДж/моль. Допускается также [580], что молекулы ортокремневой кислоты, растворенной в перегретом паре, с увеличением плотности пара (давления) образуют ассоциаты $(\text{H}_4\text{SiO}_4)_n$.

Другие исследователи [329] указывают на возможность существования в водяном паре комплексов типа $\text{Si}(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где $x = n - 2$ при $n = 4\text{--}6$, объясняя этим повышенную способность водяного пара к переносу кремнекислоты. Наличие сильно гидратированной кремневой кислоты в надкритической воде допускает также Р. Зоммерфельд [541], считая, что при $T = 400^\circ \text{C}$ и $P = 100 \text{ МПа}$ в растворе образуются ассоциаты, содержащие от 15 до 25 молекул воды. Г. Андерсон и К. Бернэм [284] также допускают, что при растворении кварца в надкритической воде образуются аквакомплексы

типа $\text{SiO}_2(\text{H}_2\text{O})_n$. Они считают, что константа диссоциации этих комплексов в водном флюиде настолько мала, что существенно не изменяет растворимость. При этом они исходят из тех факторов, 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 $T = 600^\circ \text{C}$ и $P = 150 \text{ МПа}$ не больше, чем чистой воды [367].

Вместе с тем известно [208], что константа диссоциации кремневой кислоты заметно увеличивается с повышением температуры до 200°C , однако при более высоких температурах она снова уменьшается в соответствии с изменением ионного произведения воды [367]. 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 [149, 151, 154] комплексы с молекулами воды, а также стремление последних к ассоциации в паровой фазе при высоких давлениях.

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 работы [367] следует, что водяной пар при сверхкритических температурах и давлениях в определенной степени обладает электролитическими свойствами жидкой воды при плотностях выше $0,2\text{--}0,3 \text{ г/см}^3$. Так, при высоких давлениях диэлектрическая проницаемость в сжатых парах равна $5\text{--}20$ (для жидкой воды при $T = 25^\circ \text{C}$ $\epsilon = 79$), 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 OH^- . Это способствует реакциям гидролиза, приводя к значительному увеличению растворимости труднорастворимых веществ, в том числе и кварца. Следует отметить, что при $T = 1000^\circ \text{C}$ и $P = 9,8 \text{ ГПа}$ ионное произведение воды pK_w составляет всего $1,1 \pm 0,7$ против $14,0$ при $T = 25^\circ \text{C}$ [406].

Увеличение степени диссоциации воды в надкритической области при одновременном уменьшении ее полярных свойств приводит к более интенсивному гетеролитическому расщеплению связей $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ с участием ионов OH^- . Растворение кварца в этих условиях будет происходить, вероятно, по тому же способу, что и в жидкой воде, сопровождаясь гидратацией поверхностных атомов кремния путем образования промежуточных комплексов, активирующих процесс (см. § 1, гл. II).

С. Китахара [439], исследовавший растворимость кварца в воде при температурах до 500°C и давлениях до 90 МПа , пришел к выво-

ду, что скорость его растворения при сверхкритических условиях подчиняется уравнению

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{kS(c_e - c)}{c_e}, \quad (27)$$

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

Аналогичная зависимость описана в работе [499] для скорости растворения аморфного кремнезема в воде при комнатной температуре. Это свидетельствует о том, что механизмы растворения кремнезема в жидкой и надкритической воде во многом похожи.

В работе [439] также показано, что скорость растворения кварца увеличивается при добавлении хлористого натрия независимо от состояния воды. Однако в надкритических условиях влияние NaCl оказывается тем больше, чем меньше плотность пара. По-видимому, это обусловлено уменьшением степени диссоциации хлористого натрия [367] и может быть объяснено образованием в процессе растворения кварца в данных условиях более устойчивых связей типа $\equiv \text{Si} - \text{O}^- \text{Na}^+$, препятствующих обратной реакции дегидроксилирования по схеме (7). Увеличение скорости растворения кварца в надкритических растворах щелочных солей отмечено также в работах [174, 396]. Присутствие же в водном флюиде CO_2 приводит к уменьшению растворимости кварца, которая изменяется по экспоненциальной кривой по мере увеличения содержания углекислоты [173, 174].

Необходимо отметить, что теплота растворения кварца в водяном паре при сверхкритических температурах до 500°C составляет $32,7$ кДж/моль [439]. В другой работе [453] для температур 300 — 400°C приведено значение $36,8 \pm 4,2$ кДж/моль. Однако для карбонатных и щелочных растворов теплота растворения кварца в этих же PT -условиях оказалась намного меньшей и зависящей от давления. Последнее связано, вероятно, со степенью диссоциации NaOH и Na_2CO_3 в надкритическом паре, определяющей его плотность [367]. В этой же работе предполагается, что во флюидной фазе кремневая кислота может находиться в виде ионов $\text{Si}_3\text{O}_7^{2-}$ (в присутствии гидроксида натрия) или ионов SiO_3^{2-} (в присутствии карбоната натрия). В то же время Ж. Виар и Г. Сабатье [581] считают, что в карбонатных растворах при $T = 500^\circ \text{C}$ и $P = 60$ МПа кремневая кислота находится в виде ионов H_3SiO_4^- и $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, что более правдоподобно (см. § 2, гл. II).

Диссоциация кремневой кислоты в щелочной среде приводит, естественно, к увеличению растворимости кварца. Однако в кислой среде, например в 1—6 н. растворах HCl [178], растворимость кварца в несколько раз ниже, чем в воде. Вместе с тем 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.

Аморфные формы, как отмечалось в предыдущем параграфе, растворяются более интенсивно, чем кристаллические. Поэтому флюидная фаза, находящаяся в равновесии с аморфным кремнеземом, пересыщена относительно последнего. 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 при промышленном синтезе монокристаллов кварца.

Таким образом, специфические особенности окологримальной и надкритической воды (плотность, вязкость, диэлектрическая проницаемость и растворяющая способность) играют решающую роль при переносе кремнезема в гидротермальных условиях, определяя характер процессов минералообразования как в природной обстановке, так и в лабораторных условиях.

§ 5. ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КРЕМНЕЗЕМА С ВОДОЙ В ПРОЦЕССЕ ПЛАВЛЕНИЯ

Впервые схематическая диаграмма состояния системы $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ была построена А. Смитсом [539] в 1930 г. Она оказалась во многих отношениях правильной и имела, как и экспериментальная диаграмма, полученная позже [433, 434], две критические точки. Наличие двух критических точек типично для бинарных систем, в которых один из компонентов характеризуется очень высокой летучестью (H_2O), а второй — малой растворимостью (SiO_2). Первая конечная критическая точка системы $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, в которой заканчивается нижняя трехфазная область кремнезем + жидкость (вода) + пар, соответствует температуре около 374°C и растворимости кремнезема 0,023%. Вторая конечная критическая точка, завершающая верхнюю трехфазную область системы, получена при очень высоких температурах и давлениях и относится к области существования расплавов.

Первое количественное исследование верхней трехфазной области системы $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ выполнено О. Таттлом и Дж. Инглендом [556] в 1955 г. Они сообщили результаты семи опытов, на основании которых получена инвариантная кривая плавления вплоть до $P = 200$ МПа для кварца, тридимита и кристобалита в присутствии воды. Эксперименты проводились при $T = 1000-1300^\circ\text{C}$ и $P = 120-200$ МПа. Оказалось, что вода уже при умеренном давлении ее паров значительно понижает температуру плавления кремнезема. Согласно диаграмме (рис. 28), температура плавления кристобалита понижается в присутствии паров воды до давления около 40 МПа, выше которого кристобалит может находиться только в метастабильном состоянии. Стабильный при этом тридимит плавится до $P = 140$ МПа. Однако при более высоком давлении и температуре около 1100°C 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, чем для силикатов. Например, понижение температуры плавления для кремнезема при давлениях до 100 МПа в 2,5 раза больше, чем для альбита [556]. Сильное влияние воды на понижение температуры плавления силикатов впервые замечено Дж. Мори и К. Феннером [481]. Детально условия плавления силикатов в зависимости от давления воды изложены в монографии [102].

Фазовые соотношения в верхней трехфазной области системы $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ частично рассмотрены также в работах [179, 505, 544, 557]. Авторы работ [179, 505], опираясь на разработанную ими теоретическую схему и используя собственные экспериментальные данные, показали, что ни кристобалит, ни тримит не являются стабильными при высоких давлениях паров воды. В то же время кварц может оставаться устойчивым при очень высоких температурах (до 1360°C и выше) в тех случаях, когда давление достаточно велико, а концентрация воды небольшая, т. е. в областях, характеризующихся дефицитом воды. При этом он может сосуществовать с расплавом при температурах выше 1300°C . Таким образом, в глубинных магматических очагах кварц может возникать при температурах, гораздо более высоких, чем 870°C .

Окончательная экспериментальная диаграмма состояния системы $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ в верхней трехфазной области получена Дж. Кеннеди и др. [434], которые установили положение инвариантной равновесной кривой плавления кремнезема вплоть до давления 970 МПа и определили составы двух сосуществующих флюидных фаз (жидкой и газовой) до давления 970 МПа и температуры 1080°C . Согласно диаграмме $P - T$ (рис. 30), в системе $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ существует две четверные точки. Первая ($T = 1160^\circ\text{C}$, $P = 150$ МПа) соответствует равновесию между кварцем, тримитом и двумя флюидными фазами (расплав и пар). Вторая четверная точка, в которой в равновесии находятся тримит, кристобалит, расплав и пар, наблюдается при $T \approx 1470^\circ\text{C}$ и $P = 40$ МПа. Положения этих четверных точек, а также температуры плавления вплоть до 500 МПа хорошо согласуются с полученными ранее [179, 544, 556, 557].

По ходу кривой плавления кремнезема в зависимости от давления (рис. 29) видно, что температура плавления кремнезема (в присутствии воды) в равновесии с двумя флюидными фазами изменяется от 1720°C при $P = 100$ МПа до 1130° при $P = 200$ МПа. Однако

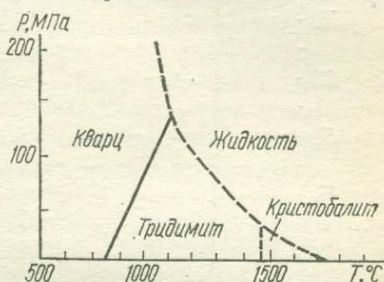


Рис. 28. Экспериментальная диаграмма $P - T$ системы $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (по [556])

при дальнейшем увеличении давления до критического (970 МПа) температура плавления дополнительно снижается только на 50° и составляет 1080°C . Для сравнения необходимо отметить, что в безводных условиях температура плавления кварца с ростом давления, наоборот, увеличивается от 1870 ± 50 (в вакууме) до 2150 ± 50

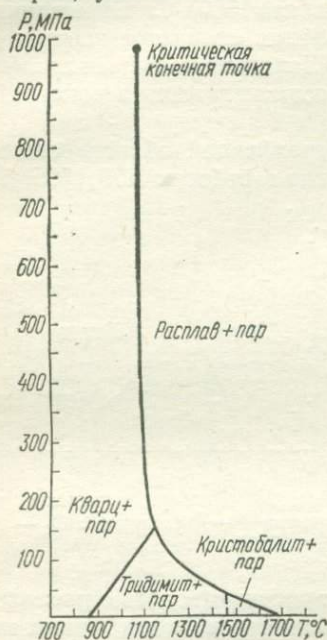


Рис. 29. Кривая плавления кремнезема в зависимости от давления при равновесии с водой [434]

(при давлении 700 МПа) и $2300 \pm 50^\circ\text{C}$ (при давлении 1200 МПа) [31]. В то же время при добавлении водорода в систему $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при общем давлении 1500 МПа вторая критическая точка системы смещается в область более высоких давлений [494], что может быть связано с уменьшением парциального давления воды, а также с умень-



Рис. 30. Составы флюидных фаз вдоль верхней трехфазной границы в системе $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ [434]

шением растворимости кремневой кислоты в газовой (паровой) фазе в присутствии водорода (или углекислоты) [495].

Кроме кривой плавления в работе [434] определены также 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, находящемуся в равновесии с твердой фазой и паром. Из рис. 30 видно, что растворимость кварца во флюиде, богатом водой (в паре), постепенно увеличивается с повышением давления при температуре, остающейся относительно постоянной. Концентрация кремнекислоты изменяется от 5,7% при $P = 200$ МПа примерно до 75% вблизи критической конечной точки при $P = 970$ МПа. Содержание воды в расплаве, т. е. во флюиде, богатом кремнеземом, растет медленно от 4,4% при $P = 200$ МПа примерно до 6% при $P = 600$ МПа. Однако при дальнейшем повышении давления концентрация воды в расплаве резко возрастает приблизительно до 25% при $P = 970$ МПа (в критической точке).

При сравнении составов верхней и нижней трехфазных областей в системе $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ с учетом данных более ранней работы Дж. Кеннеди [433] 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 максимального значения для воды, равного приблизительно 0,075% SiO_2 .

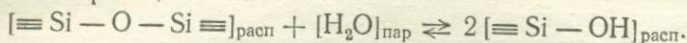
Таким образом, инвариантная равновесная кривая плавления кремнезема в присутствии воды заканчивается критической точкой, которая является второй конечной точкой системы $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ и отвечает области с полной смесимостью между водяным паром и расплавом. Она ($T = 1080^\circ \text{C}$ и $P = 970 \text{ МПа}$) соответствует составу 75% SiO_2 и 25% H_2O , что в мольном соотношении $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ составляет приблизительно 1/1. Следовательно, вблизи критической точки растворимость кремнезема в водяном паре и растворимость воды в расплаве кремнезема становятся одинаковыми. При температурах и давлениях, превышающих значения, соответствующие критической точке, существует только одна флюидная фаза.

Согласно Дж. Кеннеди и др. [434], влияние воды на плавление кремнезема закономерно и соответствует термодинамической трактовке проблемы. Однако теоретическая кривая плавления, полученная ими с учетом термодинамических данных, существенно отличается от экспериментальных результатов в области давлений от 200 до 900 МПа, т. е. когда температура плавления кварца изменяется незначительно (всего на 50°), 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 растворения воды в расплаве и с изменением состояния водяного пара в зависимости от давления.

Можно считать, что структура расплава чистого кремнезема подобна структуре стеклообразного кремнезема, состоящего из тетраэдров SiO_4 , соединенных вершинами и образующих, таким образом, сложные неупорядоченные кремнекислородные полимеры [198, 205]. Последние 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 уменьшает степень полимеризации кремнеземного вещества вследствие гидролиза силоксановых связей, что подтверждается резким уменьшением вязкости силикатных стекол и расплавов при добавлении воды [102, 256].

Вместе с тем вязкость расплавов может понижаться и при молекулярном механизме растворения воды, так как она обладает вязкостью на несколько порядков меньшей, чем вязкость силикатов, а в случае алюмосиликатов — вследствие перехода алюминия из тетраэдрической в октаэдрическую координацию, который сопровождается разрывом связей $\text{Si} - \text{O} - \text{Al}$ и разукрупнением полимеров [27, 491].

Однако исходя из того, что растворимость воды в щелочных и щелочноземельных силикатных расплавах линейно зависит от $\sqrt{P_{H_2O}}$, т. е. не подчиняется закону Генри, А. А. Кадик и др. [102] исключают молекулярный механизм растворения воды. Они предполагают, что диссоциация воды в расплаве на ионы H^+ и OH^- происходит в результате реакции типа



О значительном взаимодействии воды с кремнеземом, приводящем к изменению структуры расплава и снижению вязкости, свидетельствует нелинейная зависимость вязкости расплава кремнезем — вода от удельного объема при $T = 1400^\circ C$ и $P = 300-500$ МПа [256], а также значения энергии активации диффузии воды в расплавах: водно-альбитовом ($\sim 73,4$ кДж/моль) и кварца ($46-75$ кДж/моль) [79]. Последние одного порядка с энергией активации растворения аморфного кремнезема в воде ($74,5$ кДж/моль) [499]; это свидетельствует о том, что в обоих случаях имеет место один и тот же процесс — гетеролитическое расщепление связей $Si - O - Si$.

Действительно, на основании характера изменения парциального мольного объема воды в расплаве диоксида при высоких давлениях Ф. Ходгос [403] пришел к выводу, что вода в силикатном расплаве находится в молекулярной форме при давлении выше 1,0 ГПа, ниже которого доминирующей формой являются ионы гидроксила. Этот вывод, сделанный на основании экспериментальных данных, согласуется с расчетами, выполненными А. А. Кадиком и др. [102], согласно которым доля диссоциированной и молекулярной воды, растворенной в водно-силикатных расплавах, изменяется в зависимости от температуры, давления и химического состава расплавов.

Таким образом, при увеличении концентрации воды в силикатных расплавах с ростом давления происходит качественное изменение ее состояния, заключающееся в появлении молекулярных форм H_2O . Так, при температуре солидуса гранитных магм доля молекулярной воды составляет около 50% всего количества воды.

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

Известно [367, 406], что при достаточно высоких температурах и давлениях, при которых происходит плавление кремнезема, вода находится в сильно диссоциированном состоянии. Появление ионов OH^- приведет к гетеролитическому расщеплению связей $Si - O - Si$ по реакции нуклеофильного замещения $S_N2 - Si$, детально рассмотренному в § I, гл. II. Не исключено также расщепление силоксановых связей вследствие S_Ni -замещения у атома кремния с участием молекул воды, которое более вероятно в области высоких давлений, так как доля молекулярной воды в этих условиях возрастает. В обоих случаях будет уменьшаться степень полимеризации

зации кремнеземного вещества и, следовательно, вязкость распла-
вов. Одновременно произойдут качественные изменения кремне-
кислородных полимеров вследствие увеличения степени их гидро-
ксилирования, что в свою очередь усилит электроноакцепторные воз-
можности атомов кремния, а уменьшение длины цепочек $\text{Si} - \text{O} -$
 Si приведет к ослаблению $(\text{Si} - \text{O})$ -связей (см. § 3, гл. II) и об-
легчит их расщепление.

Этим можно объяснить экспериментально наблюдающееся увели-
чение растворимости воды в расплавах кремнезема при давлениях
выше 200 МПа (при практически постоянной температуре). Действи-
тельно, рост давления вызывает уплотнение паровой фазы и увели-
чивает способность к ассоциации ионов H^+ и OH^- и молекул H_2O ,
с одной стороны, и к комплексообразованию молекул воды с атомами
кремния гидроксильированных кремнекислородных полимеров, с дру-
гой. Аналогично и в паровой фазе — увеличение содержания моле-
кулярной воды в ней приведет к повышению концентрации кремне-
вой кислоты в результате образования аквакомплексов с молекула-
ми последней и увеличения диэлектрической проницаемости сжатых
паров воды [367].

При понижении давления над расплавом и уменьшении плотности
пара образование ассоциатов как в водном флюиде, так и в расплаве
будет тормозиться и, наоборот, будет увеличиваться тенденция
к диссоциации молекул воды и разрушению водных комплексов.
В результате произойдут вскипание расплавленного кремнезема,
сопровождающееся выделением большого количества воды, и осаж-
дение (поликонденсация) огромной массы кремнезема из паровой
водной фазы.

Таким образом, изменение составов флюидных фаз в зависимости
от давления (при практически постоянной температуре) определяется
прежде всего состоянием воды — долей диссоциированной и моле-
кулярной форм. По-видимому, этим же объясняется отклонение
экспериментальной кривой плавления кремнезема под давлением
воды от теоретически рассчитанной, полученной без учета указан-
ных особенностей взаимодействия кремнезема с водой при высоких
температурах и давлениях.

В заключение отметим, что все реакции кремнезема с водой
(и водным флюидом), рассмотренные в настоящей главе на основани-
и большого экспериментального материала, имеют непосредствен-
ное отношение к геологическим процессам, протекающим в поверх-
ностных и глубинных зонах земной коры и в верхней мантии. Зна-
ние механизма этих реакций позволит лучше понять и объяснить
многие геохимические процессы. В частности, это относится к пере-
распределению путем гидротермальной кристаллизации кремне-
земного вещества в земной коре, завершающейся, как правило, об-
разованием наиболее стабильной полиморфной разновидности крем-
незема — кварца.

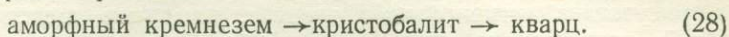
В настоящее время условия гидротермальной кристаллизации аморфного кремнезема, образования кварца при гидротермальных фазовых превращениях в зоне реакции изучены довольно подробно в широком интервале температур и давлений. Особенно это касается повышенных температур (300—600° С) и давлений (50—400 МПа), при которых процесс идет быстро и до конца, завершаясь полным превращением всех форм кремнезема в кварц. Менее изучена область низких температур, где кристаллизация аморфного кремнезема и фазовые превращения протекают намного медленнее. Поэтому исследования в этой области системы $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ представляют особый интерес, так как позволяют наблюдать отдельные промежуточные стадии данных процессов.

§ 1. РОЛЬ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ФАЗ КРЕМНЕЗЕМА

Уже из первых работ по синтезу кварца [314, 325, 368, 432, 452, 584] стало ясно, что процесс гидротермальной кристаллизации аморфного кремнезема в кварц является сложным и сопровождается образованием промежуточных фаз. Имеющийся экспериментальный материал по кристаллизации и фазовым превращениям в системе $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ позволяет выделить несколько характерных типов реакций, область реализации которых определяется температурой, давлением, содержанием минерализующих добавок, катализирующих процесс, и продолжительностью опыта. Необходимо отметить особую роль минерализаторов (в первую очередь это относится к щелочам), присутствие которых может резко изменить кинетику процессов, а также менять направление хода реакций превращения аморфного кремнезема в кварц. Детально этот вопрос будет рассмотрен ниже (§ 5, гл. III).

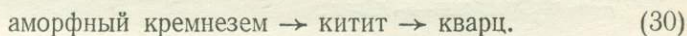
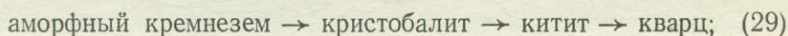
Анализируя литературные и наши экспериментальные данные, можно отметить несколько типичных путей реакции превращения кремнезема в системе $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ в зависимости от температуры, давления и содержания минерализаторов (щелочей) в реакционной среде. В качестве промежуточных фаз известны разновидности кремнезема: низкотемпературный кристобалит, кристобалит-тридимитовый опал, китит, меланофлогит, $\text{SiO}_2\text{-X}$, кенияит, магадит, $\text{SiO}_2\text{-Y}$. Последние пять фаз можно отнести к формам кремнезема, содержащим либо органическое вещество, либо катионы калия или натрия.

Наиболее распространена последовательность превращений кремнезема, в которой в качестве промежуточной фазы образуется низкотемпературный кристобалит:

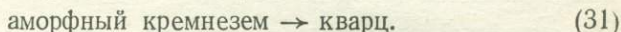


Эта реакция проходит [314, 325, 368, 477, 534, 571, 584] в слабощелочной среде в широком интервале температур от 130 до 400°С (в отдельных случаях до 500°С [295]) при давлениях до 34 МПа и выше. На основе детального исследования кристобалита [358], синтезированного в 2%-ном растворе КОН при $T = 150\text{--}200^\circ\text{C}$ и $P = 5$ МПа, диагностировали его как КТ-опал. Последний, как следует из § 1 гл. IV, широко распространен в силифицированных осадочных породах. При гидротермальной обработке ($T = 500^\circ\text{C}$, $P = 200$ МПа) природные КТ-опалы превращаются непосредственно в кварц [347]. В наших опытах это наблюдалось в чистой воде при $T = 200^\circ\text{C}$, но при $P = 0,78\text{--}1,16$ ГПа. В природных условиях превращение аморфного кремнезема через кристобалит в кварц хорошо прослеживается в вулканических кремнистых породах [171].

Повышение температурных границ опытов до 300—585°С при давлениях от 20 до 400 МПа [295, 314, 432] приводит к синтезу более плотной метастабильной фазы кремнезема — кититу. Реакция протекает успешно как в чистой воде, так и в щелочных растворах по двум возможным направлениям:



В указанных PT -условиях скорость фазовых превращений по реакциям (29) и (30) очень чувствительна к давлению. Повышение давления настолько ускоряет реакцию образования кварца, что промежуточные фазы (кристобалит и китит) во многих случаях не фиксируются. Действительно, при давлениях выше 300 МПа наблюдался [295] непосредственный переход силикагеля в кварц:

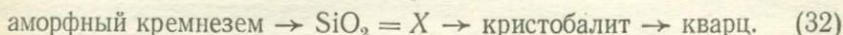


Никакой промежуточной фазы не обнаружено также в опытах, выполненных при $T = 450^\circ$ и 600°C и $P = 3$ ГПа [425].

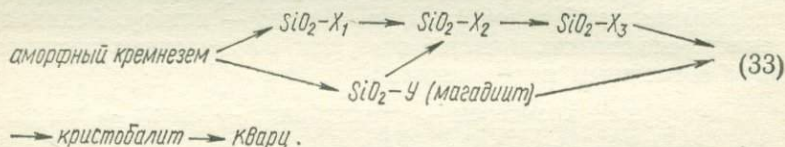
Доминирующее влияние давления на кинетику гидротермального образования кварца в аморфном кремнеземе нами обнаружено уже при $T \approx 200^\circ\text{C}$, т. е. в области температур, далеких от критической. Образование кварца в силикагеле в чистой воде наблюдалось нами при $P = 0,75\text{--}1,1$ ГПа (см. § 5, гл. III). Понижение температуры и давления и, следовательно, замедление процессов фазовых превращений кремнезема приводит, с одной стороны, к более четкому обнаружению метастабильных промежуточных фаз, с другой — к тому, что реакция часто тормозится на промежуточной стадии и не доходит до конца. Примером последнего может служить образование низкотемпературного кристобалита при гидротермальной обработке аморфного кремнезема в чистой воде или в малоактивных водных

растворах некоторых солей [325, 584], а также существование КТ-опалов в условиях диагенеза осадочного кремнезема. В таких случаях реакция за измеримое время может пройти до конца только в присутствии активирующих агентов, например щелочей (ионов OH^-), понижающих энергетический барьер последующей стадии: промежуточная фаза \rightarrow кварц.

Однако введение в реакционную среду достаточного количества щелочей (NaOH , KOH , CsOH) приводит к синтезу промежуточных фаз, представляющих собой катионнополненные кристаллические формы кремнезема ($\text{SiO}_2\text{-X}$, кенияит, $\text{SiO}_2\text{-Y}$, магадиит) [155, 160, 358, 385, 400]*. В этом случае реакция образования кварца в аморфном кремнеземе в области температур $100\text{--}250^\circ\text{C}$ при давлении до 4 МПа протекает следующим образом [400]:

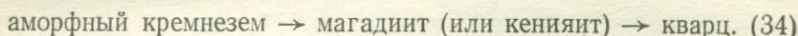


Указанная реакция нами подробно изучена для различных минерализующих сред при температурах $120\text{--}280^\circ\text{C}$ и давлениях до 400 МПа [155, 160]. В результате получена более детальная схема кристаллизации аморфного кремнезема:



При этом обнаружено, что увеличение щелочности растворов и повышение температуры и особенно давления настолько увеличивают скорость реакции, что образование кристобалита не наблюдается вообще, а промежуточные фазы $\text{SiO}_2\text{-X}$ и $\text{SiO}_2\text{-Y}$ фиксируются только в ассоциации с кварцем.

В природной обстановке в условиях содового оз. Магади (Кения) прослеживается такой переход [348, 350]:



Кроме того, в природных условиях в качестве промежуточной фазы обнаружен меланофлогит (см. § 2, гл. I). Он встречается в месторождениях серы, метаморфических пирит-родохрозитовых отложениях и метаморфических серпентиновых жилах. Факт нахождения меланофлогита в ассоциации с кристобалитом и кварцем, а также относительная легкость превращения его при выветривании в кристобалит [323] или при гидротермальной обработке в кварц [536] позволяют предположить возможную последовательность фазовых превра-

* Необходимо отметить, что в растворах с высоким содержанием NaOH при невысоких температурах в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, как правило, образуются силикаты или полисиликаты натрия, которые с увеличением продолжительности гидротермальной обработки превращаются в кристобалит, а затем в кварц [211, 245, 472].

щений кремнезема в указанных месторождениях:

аморфный кремнезем → меланофлогит → кристобалит → кварц.

(35)

Н. В. Белов [20] допускает, что в природных условиях образование кварца может протекать также через окенит, обладающий кристаллической структурой, мало отличающейся от кварцевой. Необходимо указать также на возможность образования кварца непосредственно из водных растворов кремневой кислоты как при повышенных, так и при обычных температурах и давлениях. В первом случае это происходит при значительном пересыщении растворов кремневой кислотой вследствие перепада температур между зонами растворения и осаждения кремнезема (см., например, [13, 357]), во втором — непосредственно из морской воды [467] или из гелей кремневой кислоты, соосажденных с гидроксидами Fe, Al, Mn и Mg [392, 393] в растворах, недосыщенных по отношению к предельной растворимости аморфного кремнезема.

Для понимания механизма кварцеобразования необходимо более детально рассмотреть условия получения, структурные особенности и свойства отдельных промежуточных фаз, сопоставив их с известными природными аналогами.

§ 2. ПРИРОДА И СВОЙСТВА ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ФАЗ ТИПА $\text{SiO}_2\text{-X}$ и $\text{SiO}_2\text{-Y}$

Условия получения $\text{SiO}_2\text{-X}$ и $\text{SiO}_2\text{-Y}$. Опыты проводились в установке высоких давлений и автоклавах с тефлоновой футеровкой в области температур 120—280° С и давлений до 400 МПа [155, 160]. В качестве исходного вещества использован силикагель [151], обладающий удельной поверхностью 600—700 м²/г. Применение в виде шихты достаточно больших кусков силикагеля (с размером зерен от 2 до 5 мм) позволило легко отделять синтезированные кристаллические фазы от остаточного опаловидного кремнезема. Реакционная среда изменялась в зависимости от опыта и представляла собой либо чистые растворы КОН или NaOH (максимальная концентрация 0,35 н.), либо щелочные растворы с добавками солей (KCl, KI, NaCl, NaF, NaNO₃, Na₂CO₃, Na₂SO₄, RbCl, CsCl и др.). Синтезированные образцы промывались дистиллированной водой до pH слива, примерно равного восьми.

В результате получено несколько новых разновидностей $\text{SiO}_2\text{-X}$, различающихся между собой степенью упорядоченности кристаллической структуры и физико-химическими свойствами, и новая фаза, условно названная нами $\text{SiO}_2\text{-Y}$. Характерно, что разновидности $\text{SiO}_2\text{-X}$ образуются обычно в растворах гидроксида калия (как чистых, так и в присутствии солей), однако при $T > 180^\circ \text{C}$ и $P = 20\text{—}50$ МПа они успешно синтезируются и в растворах гидроксида натрия. При этом наряду с $\text{SiO}_2\text{-X}$ в смеси обнаруживается иногда

примесь фазы $\text{SiO}_2\text{-Y}$, которая полностью исчезает при $T = 190^\circ \text{C}$ и выше. Последняя образуется только в чистых растворах Na_2CO_3 , NaOH и при наличии в них примесей солей натрия, а также в растворах $\text{KOH} + \text{NaCl}$ при температурах до 155°C . Однако в смесях $\text{KOH} + \text{NaCl}$ (NaF , NaNO_3 , Na_2SO_4 , Na_2CO_3) при $T > 170^\circ \text{C}$ в продуктах реакции появляется только $\text{SiO}_2\text{-X}_2$. Присутствие в растворах гидроксида натрия примесей калия способствует образованию фазы $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ уже при $T = 150^\circ \text{C}$. Эти факты свидетельствуют о том, что при температурах выше 170°C типичны формы $\text{SiO}_2\text{-X}$ независимо от природы щелочной среды.

Условия образования той или иной разновидности $\text{SiO}_2\text{-X}$ определяются температурой, давлением, природой и состоянием реакционной среды. Слабо раскристаллизованная разновидность $\text{SiO}_2\text{-X}_1$ образуется обычно на первых стадиях кристаллизации аморфного кремнезема при $T = 150\text{--}180^\circ \text{C}$. Наиболее четко она фиксируется либо при повышенном (200—400 МПа), либо при умеренном (20—50 МПа) давлении, но в сильно разбавленных щелочных растворах ($\text{pH} = 9\text{--}11$) в контакте с силикагелем и в чистых растворах силиката калия. При этом увеличение температуры до $180\text{--}220^\circ \text{C}$ приводит к тому, что в продуктах реакции неизбежно содержится кварц, иногда в смеси с кристобалитом.

Разновидность $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ типична для всей исследованной области давлений при температурах $120\text{--}220^\circ \text{C}$. Получена как в чистых растворах KOH и NaOH , так и в смесях их с различными солями. Характерны ее ассоциации с кварцем или с кристобалитом и кварцем в опытах со слабощелочными растворами. Следует отметить, что при $P = 200\text{--}400$ МПа и $T = 150\text{--}180^\circ \text{C}$ фаза $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ получается менее упорядоченной, линии на рентгенограммах менее четкие и слабее по интенсивности. При этом она встречается только в ассоциации с кварцем, что связано с большими скоростями реакции кварцеобразования в условиях высокого давления.

Форма $\text{SiO}_2\text{-X}_3$ получена нами при $T = 180^\circ \text{C}$, $P = 20\text{--}50$ МПа и умеренных концентрациях KOH . Особенно легко она синтезируется в смесях 1% раствора KOH с солями, содержащими большие катионы или анионы, например KI , RbCl , CsCl . Часто встречается в ассоциациях с формой $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ и кварцем.

Фаза $\text{SiO}_2\text{-Y}$ образуется, как уже упоминалось, только в растворах NaOH или Na_2CO_3 и в смесях KOH с солями натрия при температурах не выше $170\text{--}180^\circ \text{C}$. При гидротермальной обработке в чистой воде в присутствии кусочков кварца или силикагеля при $T = 175^\circ \text{C}$ она превращается в разновидность, близкую по рентгенограмме к кремнеземам типа $\text{SiO}_2\text{-X}$. На этом основании последняя отнесена к разновидности $\text{SiO}_2\text{-X}_4$ [160].

Необходимо отметить, что А. Хейдеман [400], впервые синтезировавшая $\text{SiO}_2\text{-X}$, получила его в растворах различной природы (KOH , NaOH , K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Rb_2CO_3 и Cs_2CO_3). Однако в работе нет никаких указаний на возможные в связи с этим разновидности $\text{SiO}_2\text{-X}$ и приводится рентгенограмма только одного типа.

Основные физико-химические свойства фаз. При исследовании полученных фаз кремнезема применялись различные методы: рентгенографический, ЯРМ- и ИК-спектроскопический, термогравиметрический, оптический, электронно-микроскопический, адсорбционно-структурный и др.

Рентгенографический метод явился основным диагностическим способом, позволившим нам выделить несколько новых форм крем-

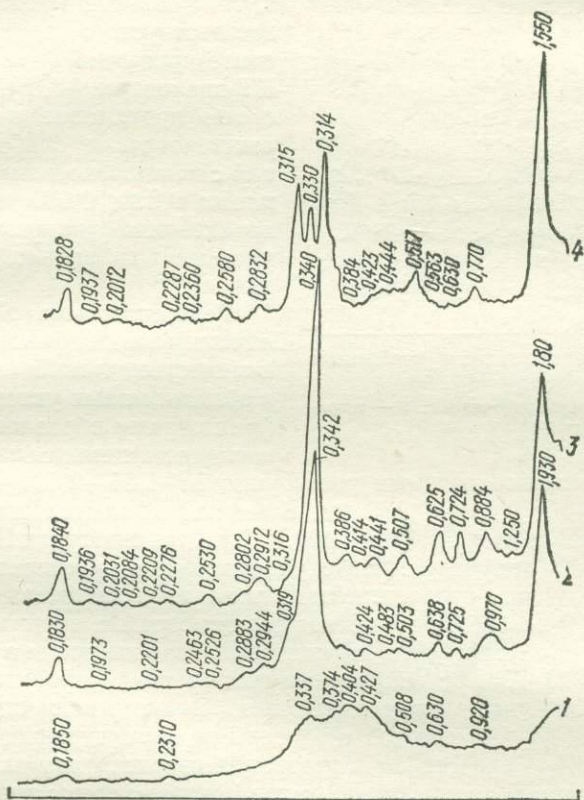


Рис. 31. Типичные рентгенограммы разновидностей кремнезема:

1 — $\text{SiO}_2\text{-X}_1$; 2 — $\text{SiO}_2\text{-X}_2$; 3 — $\text{SiO}_2\text{-X}_3$; 4 — $\text{SiO}_2\text{-Y}$

незема. Как следует из рис. 31 (см. также дифрактограммы [160]), типичные рентгенограммы полученных форм кремнезема отличаются от рентгенограммы $\text{SiO}_2\text{-X}$, синтезированной А. Хейдеман, интенсивностью, количеством и положением отдельных дифракционных линий. Из рис. 32 отчетливо видно, что при переходе от $\text{SiO}_2\text{-X}_1$ к $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ и далее к $\text{SiO}_2\text{-X}_3$ уменьшается диффузность и возрастает

острота основных максимумов, свидетельствующая об увеличении степени кристалличности.

Рентгенограмма $\text{SiO}_2\text{-X}_1$ характеризуется малым числом слабых и диффузных линий и отсутствием в области малых углов отражений, характерных для остальных форм. Это свидетельствует о существенной неупорядоченности структуры фазы, являющейся первым этапом кристаллизации аморфного кремнезема. Следует заметить, что наличие на рентгенограмме $\text{SiO}_2\text{-X}_1$ линии 0,404 нм, характерной для кристобалита, и линии 0,427 нм, типичной для тридимита, сви-

детельствует о присутствии в синтезированной фазе элементов КТ-опалов (см. § 2, гл. I). Вместе с тем проявление на этой же рентгенограмме слабых отражений с межплоскостными расстояниями 0,920; 0,630 и 0,185 нм, характерных для фазы $\text{SiO}_2\text{-X}_2$, указывает на начало ее образования.

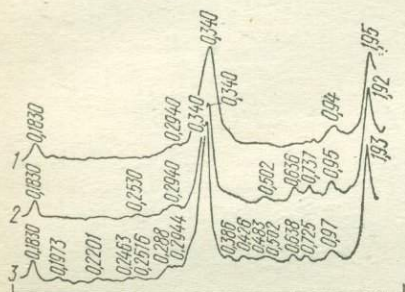


Рис. 32. Дифрактограммы кремнезема $\text{SiO}_2\text{-X}_2$.

Формы: 1 — неупорядоченная; 2 — тетрагональная; 3 — ромбическая

Рентгенограмма $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ отличается низким фоном, большим количеством линий (в том числе в области малых углов). Для дифрактограмм образцов этой разновидности типичны интенсивные

линии с межплоскостными расстояниями: 1,85—2,00; 0,93—0,97; 0,340—0,348 и 0,184—0,185 нм. В некоторых опытах, проведенных при высоких давлениях (200—400 МПа) и температурах 150—180° С, фаза $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ получается менее упорядоченной — основные максимумы расширены, второстепенные пики либо диффузные, либо не проявлены (рис. 32). Более четкая рентгенограмма проиндцирована нами в рамках тетрагональной сингонии. В то же время в некоторых образцах $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ при сохранении общего вида дифрактограмм появляются дополнительные отражения. Симметрия таких образцов понижается до ромбической с удвоенным параметром $b = 1,44$ нм, что может быть следствием образования сверхструктуры. В зависимости от условий получения образцов (природы среды, температуры, давления, продолжительности опыта и др.) зафиксировано изменение параметров элементарной ячейки в пределах (в нм): $a = 0,730\text{—}0,745$, $c = 1,88\text{—}1,93$ (тетрагональная фаза) и $a = 0,735\text{—}0,740$, $b = 1,440\text{—}1,460$ и $c = 1,90\text{—}1,96$ (ромбическая фаза).

Дифрактограммы разновидности $\text{SiO}_2\text{-X}_3$ характеризуются четкими отражениями, появлением новых линий по сравнению с дифрактограммой $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ и некоторым уменьшением межплоскостных расстояний, дающих наиболее интенсивные рефлексы. Рентгенограммы образцов $\text{SiO}_2\text{-X}_3$ индцируются на основе ромбической сингонии, параметры элементарной ячейки колеблются в зависимости от условий синтеза в следующих пределах (в нм): $a = 0,716\text{—}0,725$;

$b = 1,266-1,290$; $c = 1,763-1,790$. Сверхструктурные образования для $\text{SiO}_2\text{-X}_3$ не обнаружены.

В известных структурах модификаций кремнезема можно выделить отдельные геометрически сходные структурные элементы: цепочки, кольца, слои из кремнекислородных тетраэдров. В изученных образцах $\text{SiO}_2\text{-X}$ $a = 0,72-0,74$ нм, что примерно соответствует периоду в три тетраэдра волластонитовой цепочки, на наличие которой в структурах кварца, китита и коэсита указывал Н. В. Белов [19, 20]. Сходная, но более сложная структура цепочка с удвоенным периодом устанавливается по оси c в ромбической форме $\text{SiO}_2\text{-X}_2$.

Кроме того, в структурах указанных модификаций кремнезема можно выделить шести- и восьми-членные кольца (идеальные у тридимита, кристобалита и несколько искаженные у кварца) [145, 250]. О наличии в структурах разновидностей $\text{SiO}_2\text{-X}$ подобных колец SiO_4 -тетраэдров свидетельствуют спектры поглощения в ИК-области.

Образцы фазы $\text{SiO}_2\text{-Y}$ дают четкие дифрактограммы с интенсивными отражениями в области малых углов. Основные диагностические линии (в нм): 1,55, 0,344, 0,330 и 0,315. Рентгенограммы индифицируются неоднозначно — в тетрагональной и ромбической сингониях. Параметры элементарных ячеек соответственно равны (в нм): $a = 0,660$; $c = 1,550$ и $a = 1,126$; $b = 1,520$; $c = 1,279$. Следует отметить, что рентгенограмма фазы $\text{SiO}_2\text{-Y}$ близка к рентгенограммам природного магадита из разных месторождений [348, 471].

ИК-спектроскопические исследования [160] показывают, что для всех синтезированных нами форм кремнезема характерно наличие в спектрах триплета полос поглощения с частотами около 545, 575 и 605—622 см^{-1} , которого нет в спектрах известных модификаций кремнезема и силикатов (рис. 33). Однако соотношение интенсивностей полос в триплете изменяется в зависимости от природы образца. Так, если для разновидностей $\text{SiO}_2\text{-X}$ характерно повышение интенсивности одной из первых двух полос по отношению к третьей, то для $\text{SiO}_2\text{-Y}$, наоборот, первые две полосы слабее третьей.

Общим для всех форм является также положение других основных полос поглощения в области колебаний связей Si-O . Это полосы в диапазонах частот (в см^{-1}): 1240—1060 (валентные колебания ν_{as} SiOSi конденсированных посредством мостиков Si-O-Si тетраэдров SiO_4); 820—785 (валентные колебания ν_s SiOSi , характерные для кварца и силикатов с кольцевыми структурами) и 485—415 (деформационные колебания δ SiOSi) [129].

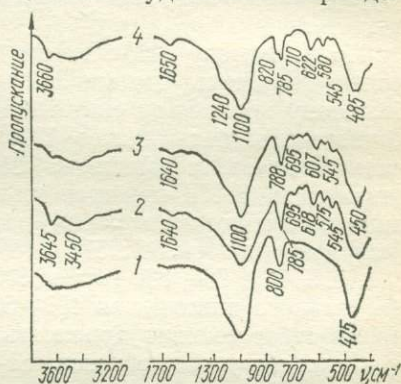


Рис. 33. Типичные ИК-спектры разновидностей кремнезема: 1 — $\text{SiO}_2\text{-X}_1$; 2 — $\text{SiO}_2\text{-X}_2$; 3 — $\text{SiO}_2\text{-X}_3$; 4 — $\text{SiO}_2\text{-Y}$

Необходимо особо отметить наличие в ИК-спектрах промежуточных форм кремнезема полос поглощения в области частот колебаний молекул воды и ОН-групп. Это полосы 3450 см^{-1} , относящаяся к физически адсорбированным молекулам воды; полоса валентных колебаний гидроксильных групп при 3640 см^{-1} (для $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ и $\text{SiO}_2\text{-X}_3$) и при 3660 см^{-1} (для $\text{SiO}_2\text{-Y}$); полоса деформационных колебаний молекул воды $1650\text{—}1630\text{ см}^{-1}$. Приведенные данные указывают на то, что все фазы гидратированы и содержат структурные ОН-группы как следствие неполной конденсации кремнеземного вещества.

По характеру ИК-спектров разновидностей $\text{SiO}_2\text{-X}$ и $\text{SiO}_2\text{-Y}$ можно допустить, что они обладают слоистой структурой подобно большому количеству синтетических и природных щелочных и щелочноземельных силикатов [129]. Общим для этих структур является наличие слоев, состоящих из шестерных колец кремнекислородных тетраэдров. В ИК-спектрах всех форм кремнезема шесть четко выраженных полос поглощения сравнительно невысокой интенсивности (например, полосы $545, 575, 618, 660, 695, 785\text{ см}^{-1}$ у $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ и $547, 580, 622, 710, 785, 820\text{ см}^{-1}$ у $\text{SiO}_2\text{-Y}$) в промежутке между областями сильного поглощения $400\text{—}500$ и $900\text{—}1240\text{ см}^{-1}$, согласно правилам отбора, можно приписать шестерым «симметричным» валентным колебаниям мостиков Si—O—Si в шестерных циклах тетраэдров SiO_4 . При этом вследствие низкой симметрии слоя все колебания не вырождены. Необходимо отметить, что с учетом двух полос поглощения, проявляющихся в виде плеча на правом склоне полосы 785 см^{-1} в спектрах $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ (800 и 820 см^{-1}), а также других разновидностей кремнезема, число указанных полос равняется восьми и может быть связано с наличием в структуре более сложных циклов. Действительно, в таких кальциевых силикатах, как в минералах группы окенита, структура которого, согласно Н. В. Белову [20], является промежуточной при образовании кварцевой структуры, обнаружены восьмерные кольца наряду с пятерными.

Таким образом, на основании ИК-спектроскопических данных можно отнести все разновидности $\text{SiO}_2\text{-X}$ и $\text{SiO}_2\text{-Y}$ к слоистым образованиям с шестерными (восьмерными) циклами кремнекислородных тетраэдров в слоях. Предположение об их слоистой структуре подтверждается электронно-микроскопическими и адсорбционно-структурными исследованиями.

Электронно-микроскопические исследования $\text{SiO}_2\text{-X}_2$, $\text{SiO}_2\text{-X}_3$ и $\text{SiO}_2\text{-Y}$ указывают на их глобулярно-пластинчатое строение с размером глобул порядка нескольких микрон (рис. 34). Глобулы представляют собой агрегаты хаотически разбросанных пластинок размером от десятых долей до $1\text{—}2\text{ мкм}$. По мере раскristаллизации кремнезема, например, в форму $\text{SiO}_2\text{-X}_3$ пластинки все больше индивидуализируются, приобретая четко очерченную прямоугольную форму, причем, как хорошо видно из микрофотографий, они накладываются друг на друга и смещаются одна относительно другой. Иногда пластинки видны с торцевой части и кажутся сильно изогну-

тыми и похожими на волокнистые образования. Не исключено, что отдельные фазы сложены как пластинчатыми, так и волокнистыми кристаллами. Под оптическим микроскопом во всех разновидностях $\text{SiO}_2\text{-X}$ наблюдаются сферолиты, состоящие из радиально расположенных пластинок, для формы $\text{SiO}_2\text{-Y}$ характерны отдельные пластинки, что подтверждается также электронно-микроскопическими данными.

Указанные превращения аморфного кремнезема по мере его раскристаллизации согласуются с измерениями удельной поверхности соответствующих образцов по низкотемпературной десорбции аргона. Так, если форма $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ имеет поверхность около $5 \text{ м}^2/\text{г}$, а $\text{SiO}_2\text{-Y}$ — $5\text{—}10 \text{ м}^2/\text{г}$, то хорошо раскристаллизованная форма $\text{SiO}_2\text{-X}_3$ обладает поверхностью $35\text{—}50 \text{ м}^2/\text{г}$. Это свидетельствует о ее более тонкодисперсном строении.

Однако определения удельной поверхности образцов дают различные результаты в зависимости от размера молекул и природы адсорбата. Так, измерение удельной поверхности $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ и $\text{SiO}_2\text{-Y}$ по низкотемпературной десорбции азота дает более высокие значения (порядка $15\text{—}30 \text{ м}^2/\text{г}$). В $\text{SiO}_2\text{-X}_3$ она увеличивается до $40\text{—}70 \text{ м}^2/\text{г}$. Это свидетельствует об ультрапористости образцов, наличии каналов, пор, недоступных для молекул Ar и в значительной степени доступных для меньших молекул N_2 .

Наличие ультрапористости в синтезированных формах кремнезема подтверждается также адсорбционно-структурными исследованиями по некоторым адсорбатам (толуолу, бензолу, спиртам, воде и др.) [162]. При этом в разновидностях $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ и $\text{SiO}_2\text{-X}_3$ установлена значительная ультрапористость по адсорбатам с крупными молекулами (бензолу, *n*-пропиловому и *изо*-пропиловому спиртам), о чем свидетельствует понижение их сорбционной емкости по сравнению с водой и метиловым спиртом. Для фазы $\text{SiO}_2\text{-Y}$ это выражено слабее. Наряду с ультрапористостью изученные образцы обладают достаточно развитой системой микропор, обеспечивающей предельную сорбционную емкость, равную в среднем $0,10\text{—}0,25 \text{ см}^3/\text{г}$. Адсорбированное вещество обычно полностью десорбируется уже при $100\text{—}150^\circ \text{C}$ (бензол, спирты), однако в некоторых случаях адсорбат не удаляется и после двухчасового прогрева при $T = 200^\circ \text{C}$ (толуол). Это зависит как от природы адсорбата, так и от структурных особенностей кристаллического адсорбента.

Рассчитанная по количеству неудаляемого при $T = 200^\circ \text{C}$ адсорбированного толуола удельная поверхность образцов составляет $1000\text{—}3000 \text{ м}^2/\text{г}$, в сотни раз превышая значение, определенное по аргону. Ясно, что эти данные могут быть объяснены только внутриканальной и межслоевой сорбцией толуола, т. е. сорбцией, охватывающей практически всю массу кремнеземного вещества.

Необходимо отметить, что при адсорбции паров этилового и пропилового спиртов на $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ происходит существенное увеличение межплоскостных расстояний — $1,880$; $0,951$; $0,625$ и $0,479 \text{ нм}$, отвечающих базальным отражениям 001 , 002 , 003 , 004 , полученным

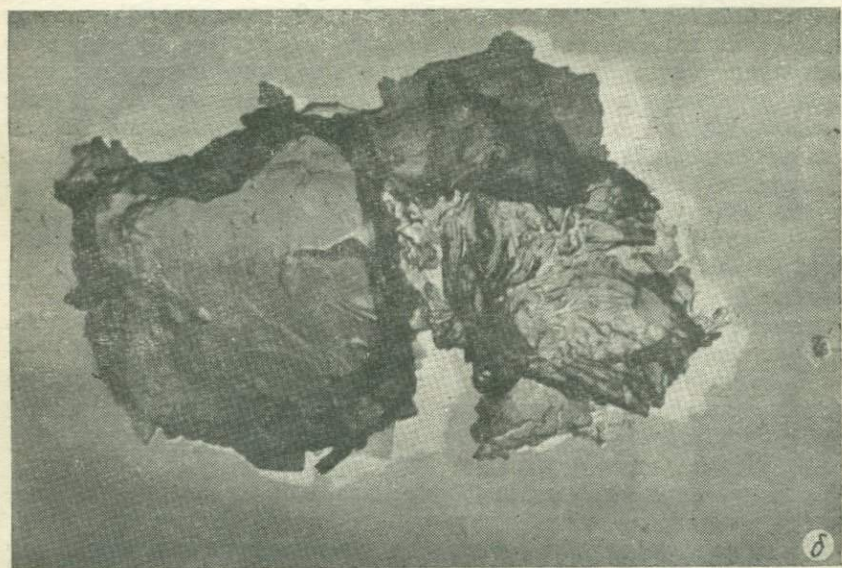


Рис. 34. Электронные микрофотографии разновидностей кремнезема:
 $a - \text{SiO}_2 \cdot X_2$; $b - \text{SiO}_2 \cdot X_3$; $\theta, \varepsilon - \text{SiO}_2 \cdot Y$; ув. 9000



при индировании рентгенограмм в ромбической сингонии. Изменение только одного параметра элементарной ячейки при адсорбции спиртов и, следовательно, расклинивание образца только в одном направлении свидетельствует о слоистом строении формы $\text{SiO}_2\text{-X}_2$.

При адсорбции этилового спирта на $\text{SiO}_2\text{-X}_3$ наблюдается слабое увеличение большинства межплоскостных расстояний, за исключением 0,340 и 0,1840 нм, что связано с большей долей силоксановых связей в межслоевых взаимодействиях и, следовательно, с большей жесткостью структуры, чем у $\text{SiO}_2\text{-X}_2$. Поэтому при адсорбционных взаимодействиях происходит определенное изменение и других параметров элементарной ячейки.

Таким образом, из адсорбционно-структурных, электронно-микроскопических, рентгенографических и ИК-спектроскопических данных следует, что синтезированные нами фазы кремнезема являются высокодисперсными некомпактными слоистыми образованиями с периодом слоя, определяющимся интенсивным межплоскостным расстоянием в области малых углов рентгенограмм. Слои, возможно, образуют пакеты, пронизанные каналами, обеспечивающими высокую ультрапористость кристаллов.

О некомпактной структуре синтезированных фаз кремнезема свидетельствуют также измерения истинной плотности образцов по воде и толуолу. Она существенно ниже, чем плотность кварца, но выше плотности исходного опаловидного кремнезема и составляет (в г/см^3): 2,45—2,55 (для $\text{SiO}_2\text{-X}_2$); 2,45 (для $\text{SiO}_2\text{-X}_3$) и 2,28—2,33 (для $\text{SiO}_2\text{-Y}$). Относительно низкая плотность разновидностей $\text{SiO}_2\text{-X}$ и $\text{SiO}_2\text{-Y}$ подтверждается также низкими показателями преломления. Средний показатель преломления у всех фаз оказался ниже, чем у кварца, но выше, чем у опала и тридимита: он приближается к значениям, характерным для низкотемпературного кристобалита (1,484 у $\text{SiO}_2\text{-X}_2$, 1,477 у $\text{SiO}_2\text{-X}_3$ и 1,480 у $\text{SiO}_2\text{-Y}$). Согласно Р. Гринвуду [385], средний показатель преломления для $\text{SiO}_2\text{-X}$ составляет 1,484, а по А. Хейдеман [400], он колеблется в пределах 1,47—1,48.

Низкая плотность и невысокая компактность предкварцевых фаз кремнезема в значительной степени обусловлена недостаточной полной поликонденсацией кремнеземного вещества в них. Действительно, как показывают данные ИК- и ЯМР-спектроскопических и термогравиметрических исследований, приведенные ниже, синтезированные фазы содержат значительное количество структурных ОН-групп (в виде групп $\equiv \text{Si-OH}$).

Присутствие гидроксильных групп в кристаллической структуре изученных форм кремнезема обуславливает значительную обменную емкость их (особенно при $\text{pH} > 7$). При $\text{pH} = 8\text{--}9$ она составляет для формы $\text{SiO}_2\text{-X}_3$ около 0,6, а для $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ и $\text{SiO}_2\text{-Y}$ — порядка 1,0—1,3 мг·экв/г независимо от обменного катиона (K^+ или Na^+).

* Полученные значения емкости катионного обмена для всех образцов свидетельствуют о том, что подавляющее количество катионов находится на внут-

Так как все фазы кремнезема синтезированы в щелочной среде, естественно предположить наличие в их составе соответствующих катионов щелочных элементов. Действительно, в разновидностях $\text{SiO}_2\text{-X}$ обнаружены катионы K^+ или Na^+ в зависимости от природы реакционной среды и примесей солей. В образцах $\text{SiO}_2\text{-Y}$ выявлены только катионы Na^+ , которые легко могут замещаться ионами K^+

Таблица 4

Изменение базальных межплоскостных расстояний образцов $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ и $\text{SiO}_2\text{-Y}$ в процессе обработки кислотными растворами, нм

Образец	d_{001}	d_{002}	d_{003}	d_{004}
K-форма $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ исходный	1,89	0,951	0,635	0,475
Na-форма $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ исходный	1,80	0,900	0,590	0,445
$\text{SiO}_2\text{-Y}$ исходный	1,96	0,981	0,652	0,491
$\text{SiO}_2\text{-Y}$ исходный	1,79	0,884	0,590	0,444
$\text{SiO}_2\text{-Y}$ исходный	1,55	0,776	0,517	0,388
$\text{SiO}_2\text{-Y}$ после декатионирования	1,16	0,578	0,385	—

при обработке щелочными растворами солей калия. Содержание указанных катионов в полученных нами формах кремнезема колеблется в широких пределах в зависимости от pH промывной воды, достигая максимального значения 4—6% (K_2O) или 3—4% (Na_2O). По данным химического и термогравиметрического анализов рассчитаны следующие предельные составы для фаз, отмытых при $\text{pH} \approx 8$: $\text{K}_2\text{O} \cdot 22\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{O} \cdot 35\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (для $\text{SiO}_2\text{-X}_2$); $\text{K}_2\text{O} \cdot 35\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{O} \cdot 48\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (для $\text{SiO}_2\text{-X}_3$); $\text{Na}_2\text{O} \cdot 21\text{SiO}_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{O} \cdot 29\text{SiO}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (для $\text{SiO}_2\text{-Y}$).

Таким образом, все формы кремнезема содержат в ионнообменных позициях примеси катионов. Природа и содержание их определяются характером и составом реакционной среды. Поэтому возникает вопрос, как изменится структура после обработки образцов кислотными растворами и полного удаления таким образом обменных катионов.

Рентгенограмма разновидности $\text{SiO}_2\text{-X}_3$ при этом практически не изменяется. В то же время в разновидностях $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ и $\text{SiO}_2\text{-Y}$ при кислотной обработке уже при комнатной температуре закономерно меняется один параметр элементарной ячейки. На соответ-

ственной межслоевой поверхности и в структурных каналах (ультрапорах). Простым расчетом можно показать, что если бы обмен происходил только на внешней поверхности, определенной по низкотемпературной десорбции аргона, то обменная емкость была бы в несколько десятков раз ниже.

вующих дифрактограммах при этом наблюдается уменьшение межплоскостных расстояний базальных отражений $00l$ (табл. 4), что свидетельствует о слоистой структуре указанных фаз [161]. Обе декатионированные формы имеют близкий химический состав. Так, состав Н-формы $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ — $\text{SiO}_2 \cdot 0,14 \text{ H}_2\text{O}$, а Н-формы $\text{SiO}_2\text{-Y}$ — $\text{SiO}_2 \cdot 0,17 \text{ H}_2\text{O}$. Обработка первой раствором KOH , а второй раствором NaOH уже при комнатной температуре приводит к полному восстановлению исходной рентгенограммы. Это можно объяснить межслоевой сорбцией обменных катионов, сопровождающейся заменой силанольных групп $\equiv \text{Si-OH}$ на $\equiv \text{Si-O}^-\text{Me}^+$ (где Me^+ или K^+ , или Na^+) и расклиниванием вследствие этого слоев до исходных значений d_{00l} на соответствующей рентгенограмме.

§ 3. СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ $\text{SiO}_2\text{-X}$ и $\text{SiO}_2\text{-Y}$

Влияние адсорбции различных веществ на кристаллическую структуру Н-форм $\text{SiO}_2\text{-Y}$ и $\text{SiO}_2\text{-X}_2$

То, что в процессе ионного обмена по схеме Ме-форма \rightarrow Н-форма \rightarrow Ме-форма состав и структура исходной и конечной фаз $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ и $\text{SiO}_2\text{-Y}$ практически не изменяются, а на промежуточной стадии (Н-форма) происходит обратимое сокращение базальных отражений $00l$, свидетельствует о сохранении при этом кремнекислородного остова фаз неизменным. Структура как бы набухает, образуются наполненные формы кремнезема.

Для подтверждения этого предположения мы провели рентгенографическое исследование поведения водородзамещенных форм в процессе адсорбции паров различной природы на воздушно-сухих образцах [165]. Оказалось, что вещества различной природы поразному изменяют рентгенограмму водородзамещенных форм $\text{SiO}_2\text{-Y}$ и $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ (табл. 5). Так, при адсорбции спиртов и аминов на образцах обоих типов кремнезема на соответствующих дифрактограммах происходит значительное увеличение межплоскостных расстояний базальных отражений $00l$ (другие рефлексы остаются практически без изменений). В то же время для воды и углеводов подобные изменения рентгенограмм выражены слабее или не наблюдаются вообще. Изменение только одного параметра элементарной ячейки изученных форм SiO_2 при адсорбции спиртов и аминов свидетельствует о расклинивании структуры образцов только в одном направлении и, следовательно, указывает на слоистое строение.

Отмеченные изменения межплоскостных расстояний базальных отражений $00l$ не одинаковы для обоих типов кремнезема, что связано с различным строением межслоевого пространства. Как видно из табл. 5, в случае $\text{SiO}_2\text{-Y}$ Δd_{001} увеличиваются от 0,19 нм (для метилового спирта) до 0,49 нм (для пиридина). При адсорбции нормаль-

ных алифатических спиртов происходит примерно одинаковое расклинивание кристаллической структуры образцов, составляющее 0,2 нм независимо от длины углеводородной цепочки. В то же время разветвленный *изо*-пропиловый спирт раздвигает слои на 0,31 нм. Это свидетельствует о том, что адсорбция всех спиртов протекает мономолекулярно и углеводородный радикал ориентируется параллельно поверхности слоя. Разветвленный *изо*-пропиловый спирт обладает большим поперечным сечением молекул, поэтому расклинивающий эффект у него соответственно выше, чем у неразветвленных спиртов.

Таблица 5

Изменение межплоскостных расстояний базальных отражений водородзамещенных форм $\text{SiO}_2\text{-Y}$ и $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ после адсорбции паров различных веществ, нм

Адсорбат	Н-форма $\text{SiO}_2\text{-Y}$		Н-форма $\text{SiO}_2\text{-X}_2$	
	d_{001}	Δd_{001}	d_{001}	Δd_{001}
Исходный кремнезем	1,16	—	1,80	—
Метиловый спирт	1,35	0,19	1,92	0,12
Этиловый спирт	1,36	0,20	1,99	0,19
<i>n</i> -Пропиловый спирт	1,36	0,20	2,00	0,20
<i>n</i> -Бутиловый спирт	~1,36	~0,20	—	—
<i>изо</i> -Пропиловый спирт	1,47	0,31	2,01	0,21
Бутиламин	1,45	0,29	—	—
Гидразин	1,43	0,27	—	—
Пиридин	1,65	0,49	2,12	0,32
Вода	1,16	—	1,88	0,08
Бензол	1,16	—	1,85	0,05
Толуол	1,16	—	—	—
Гексан	1,16	—	1,84	0,04

То же наблюдается и при адсорбции аминов. Действительно, как видно из табл. 5, циклические молекулы пиридина оказывают значительно большее расклинивающее влияние, чем линейные молекулы гидразина и бутиламина, которые обладают меньшим поперечным сечением. В связи с этим интересно отметить, что после обработки кремнезема $\text{SiO}_2\text{-Y}$ в течение 15 ч раствором циклододециламина в этиловом спирте межплоскостные расстояния базальных отражений 001 составили около 1,37; 1,52 и 2,62—2,68 нм. Первое из них обусловлено расклинивающим влиянием этилового спирта ($\Delta d_{001} = 0,21$ нм), второе и третье — воздействием циклододециламина. При этом часть молекул последнего ориентирована в межслоевом пространстве образца вдоль поверхности слоя, расклинивая слои по сравнению с исходным значением d_{001} , равным 1,16 нм, на 0,36 нм. Вторая часть молекул фиксируется перпендикулярно к поверхности слоя, приводя к увеличению межслоевых зазоров на 1,46—1,54 нм. Приведенные значения Δd_{001} согласуются с соответствующими

щим поперечным и продольным сечениями молекулы циклододециламина. Увеличение продолжительности пропитки образца до 42 ч способствует ориентации молекул только по последнему типу.

Необходимо отметить, что последующая обработка расклинённых форм кремнезема $\text{SiO}_2\text{-Y}$ адсорбатом, обладающим большим размером молекул, чем предыдущий, не приводит к дополнительному увеличению d_{001} . Межплоскостные расстояния базальных отражений остаются неизменными и при увеличении продолжительности адсорбции. Так, при адсорбции этилового спирта максимальное межслоевое расклинивание структуры ($d_{001} = 1,36$ нм) достигается уже после 10-минутного выдерживания образца в парах, хотя полное адсорбционное насыщение его было получено только через 17 ч. Приведенные данные свидетельствуют о мономолекулярном характере межслоевой сорбции адсорбатов и высокой прочности связи их молекул с гидроксильной поверхностью слоев.

В отличие от спиртов и аминов адсорбция углеводов (бензола, толуола и гексана), а также воды, как видно из табл. 5, не оказывает расклинивающего влияния на структуру кремнезема $\text{SiO}_2\text{-Y}$. Это обусловлено природой взаимодействия указанных адсорбатов с поверхностными силанольными группами и свидетельствует о том, что слои связаны между собой водородными связями. Молекулы спиртов и аминов, обладающие повышенными протоноакцепторными свойствами [135], легко разрывают прежние связи, образуя новые более прочные водородные связи между электронодонорными атомами кислорода (спирты) или азота (амины) и поверхностными ОН-группами. Проникая в межслоевое пространство, они раздвигают слои, увеличивая межплоскостные расстояния базального отражения 001 в соответствии с размерами своих молекул. Молекулы воды обладают более слабым взаимодействием со связанными водородной связью ОН-группами, чем спирты и амины [361, 362], и поэтому не могут разорвать их.

Аналогичные результаты получены нами также при исследовании влияния адсорбции паров различных веществ на кристаллическую структуру $\text{SiO}_2\text{-X}_2$. Однако, как видно из табл. 5, расклинивание структуры в этом случае оказалось несколько меньше, чем у кремнезема $\text{SiO}_2\text{-Y}$.

Это обусловлено тем, что поверхность слоев в кремнеземе $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ (в отличие от кремнезема $\text{SiO}_2\text{-Y}$) не гладкая, а гофрированная благодаря наличию в структуре каналов, которые в поперечном разрезе представляют собой многочленные (шестерные, восьмерные и др.) циклы кремнекислородных тетраэдров [164]. Вследствие этого значительная часть молекулы адсорбата находится в углублениях каналов на поверхности слоев, что приводит к меньшему расклиниванию структуры кремнезема $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ по сравнению с $\text{SiO}_2\text{-Y}$. Особенно отчетливо это проявляется в случае пиридина и *изо*-пропилового спирта. Расклинивающие эффекты в *изо*-пропиловом и неразветвленном *n*-пропиловом спиртах примерно одинаковы, что не согласуется с разными стерическими размерами указанных

спиртов. Однако это противоречие легко можно объяснить, допуская существование на поверхности слоев углублений.

То, что в этиловом и *n*-пропиловом спиртах расклинивающее воздействие для обоих типов кремнезёмов одинаково, обусловлено содержанием в них воды (в отличие от метилового спирта, который был предварительно обезвожен). Присутствие воды в паровой фазе могло существенно повлиять на конечную величину расклинивания образцов, если допустить, что ее молекулы сорбируются в углублениях на поверхности слоев.

Действительно, адсорбция паров воды на воздушно-сухом образце $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ приводит к увеличению d_{001} на 0,08 нм. В то же время, как отмечалось выше, при адсорбции воды на кремнеземе $\text{SiO}_2\text{-Y}$ не наблюдалось никаких изменений d_{001} . Эти данные свидетельствуют об ограниченной роли в $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ межслоевых водородных связей и наличии свободных ОН-групп на поверхности слоев, на которых, как правило, происходит адсорбция молекул воды [263], приводя к увеличению d_{001} . Присутствием свободных ОН-групп можно объяснить также расклинивающее влияние неполярных молекул бензола и гексана. Так как расклинивающий эффект в этом случае невелик, несмотря на то что адсорбируемость их незначительно отличается от адсорбируемости спиртов [162] и пиридина, определенная часть молекулы адсорбата находится в углублениях каналов на поверхности слоев.

В заключение отметим, что интенсивное расклинивающее воздействие ряда адсорбатов на структуру *H*-форм $\text{SiO}_2\text{-Y}$ и $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ обусловлено прежде всего гидроксильной природой поверхности слоев и специфическим характером межслоевых взаимодействий, выражающимся в образовании водородных связей между силанольными группами контактирующих слоев. Изменение механизма адсорбции в случае катионзамещенных форм приводит к ослаблению интенсивности взаимодействия адсорбент — адсорбат и к менее существенным изменениям параметров кристаллической структуры [162].

Влияние нагревания на структуру и свойства разновидностей $\text{SiO}_2\text{-X}$

При непродолжительном нагреве (до 30 мин) при $T = 100\text{--}150^\circ\text{C}$ никаких существенных изменений рентгенограмм образцов $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ не обнаружено. Однако при температуре выше 150°C происходит уменьшение некоторых межплоскостных расстояний и появляется диффузность отдельных рефлексов [164]. Повышение температуры до 250°C приводит к трансформации $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ в разновидность, близкую по дифрактограмме к $\text{SiO}_2\text{-X}_3$. В то же время для *H*-формы $\text{SiO}_2\text{-X}_2$, а также для $\text{SiO}_2\text{-X}_3$ и ее *H*-формы при этом наблюдается только незначительное уменьшение межплоскостных расстояний.

Следует отметить, что на дифрактограммах прогретых катионных форм $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ наиболее существенно изменяются базальные отра-

жения 001; 002; 003 и 004 (табл. 6). Несмотря на более высокие исходные значения d_{001} для Na-формы (полученной в растворах NaOH) по сравнению с K-формой (полученной в растворах KOH), соответствующие межплоскостные расстояния становятся практически одинаковыми для обоих типов образцов после их нагрева. Аналогичное сокращение указанных базальных межплоскостных расстояний наблюдается также после обработки обеих форм $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ раствором HCl и особенно после дополнительного прогрева при 250° С.

При адсорбции паров H_2O на прогретых катионных формах $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ исходная рентгенограмма полностью восстанавливается,

Таблица 6

Изменение межплоскостных расстояний базальных отражений K- и Na-форм $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ в процессе декатионирования и нагрева при 250° С, нм

Образец	d_{001}	d_{002}	d_{003}	d_{004}
K-форма				
исходный	1,89	0,951	0,635	0,475
прогретый	1,77	0,885	0,590	0,440
После декатионирования				
исходный	1,80	0,900	0,590	0,445
прогретый	1,77	0,885	0,590	0,440
Na-форма				
исходный	1,96	0,981	0,652	0,491
прогретый	1,77	0,885	0,590	0,444
После декатионирования				
исходный	1,79	0,884	0,590	0,444
прогретый	1,77	0,884	0,590	0,444

а d_{001} увеличивается примерно на 0,18 нм. Это указывает на отсутствие межслоевых водородных связей в катионзамещенных формах, в которых значительная часть силанольных групп $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ замещена $\equiv\text{Si}-\text{O}^-\text{Me}^+$ (где Me^+ или K^+ , или Na^+). Поэтому молекулы воды, адсорбируясь катионами, а также остаточными свободными OH-группами, способствуют обратимому расклиниванию структуры. Основную роль в межслоевых связях при этом играют, очевидно, ион-дипольные взаимодействия.

Таким образом, можно считать, что разновидность $\text{SiO}_2\text{-X}_2$, имея слоистое строение, содержит обменные катионы K^+ или Na^+ в межслоевом пространстве на поверхности слоев. При нагреве до $T = 150\text{—}250^\circ\text{C}$ происходит удаление молекулярной воды, связанной катионами, и уменьшение расстояний между слоями, что выражается на рентгенограммах в сокращении межплоскостных расстояний базальных отражений. Указанные температурные пределы удаления координационной воды согласуются с полученными нами

данными термогравиметрических, ИК- и ЯМР-спектроскопических исследований. Повторная адсорбция молекул воды на прогретых образцах способствует гидратации обменных катионов и соответственно восстановлению исходных межслоевых расстояний.

Для разновидности $\text{SiO}_2\text{-X}_3$ изменение указанных базальных отражений выражено намного слабее как при нагреве катионных форм до температуры 250°C , так и при сорбции протоноакцепторных адсорбатов на водородзамещенной форме. Значительных изменений на рентгенограммах не наблюдается и при декатионии образцов $\text{SiO}_2\text{-X}_3$ путем обработки их кислотными растворами.

Приведенные факты обусловлены существенным вкладом в межслоевые взаимодействия прочных силоксановых связей. Поэтому структура формы $\text{SiO}_2\text{-X}_3$ стабильна (в отличие от лабильной для формы $\text{SiO}_2\text{-X}_2$) с большой степенью межслоевой конденсации, сопровождающейся образованием связей $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ и менее четко выраженной слоистостью.

Подтверждением указанного объяснения устойчивости гидротермальной разновидности $\text{SiO}_2\text{-X}_3$ к сорбционному воздействию полярных веществ является также повышенная стабильность Н-формы $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ после предварительной термообработки при $T = 400^\circ\text{C}$. Наличие межслоевых водородных связей в этой форме приводит к тому, что при нагреве происходит конденсация гидроксильных групп, сопровождающаяся образованием межслоевых силоксановых мостиков $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$. Такая структура становится более жесткой и стабильной. Поэтому адсорбция спиртов и аминов на образцах, прогретых при 400°C [164], не приводит к заметному увеличению межплоскостных расстояний базальных отражений 001, как это имело место после прогрева до 250°C .

Приведенные выше данные позволяют сделать некоторые заключения о структурных особенностях и характере заполнения межслоевого пространства для всех разновидностей $\text{SiO}_2\text{-X}$. Как уже отмечалось, все формы имеют слоистое строение, однако поверхность слоев, очевидно, не гладкая, а скорее волнистая, гофрированная (по аналогии с тоберморитами [21]), что обуславливается наличием в структуре каналов, размеры которых определяются размерами формирующих катионов K^+ или Na^+ . Это подтверждается и измерениями удельной поверхности образцов катионных и декатионированных форм $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ и $\text{SiO}_2\text{-X}_3$ до и после нагрева при $T = 150^\circ$ и 250°C с последующим охлаждением над концентрированной H_2SO_4 [164]. Оказалось, что если катионные формы $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ при нагреве практически не изменяют поверхность (для К-формы она изменяется от 10 до $12\text{ м}^2/\text{г}$, а для Na-формы — от 7 до $10\text{ м}^2/\text{г}$), то декатионированные водородзамещенные разновидности увеличивают поверхность до $50\text{—}60\text{ м}^2/\text{г}$ (для исходной К-формы) и до $20\text{—}25\text{ м}^2/\text{г}$ (для исходной Na-формы). Эти факты указывают на то, что при удалении крупных катионов K^+ или Na^+ структурные полости (каналы) становятся более доступными для больших молекул аргона, по

низкотемпературной десорбции которого определялась удельная поверхность. Однако доступность внутренней поверхности у образцов, полученных в растворах КОН, почти в три раза выше, чем у образцов $\text{SiO}_2\text{-X}_2$, сформированных в присутствии меньших по размерам катионов Na^+ . Высокое значение удельной поверхности катионной формы гидротермальной разновидности $\text{SiO}_2\text{-X}_3$ ($42 \text{ м}^2/\text{г}$) может быть обусловлено в определенной степени наличием в структуре каналов, свободных от катионов. Последнее согласуется с пониженной емкостью катионного обмена для $\text{SiO}_2\text{-X}_3$ по сравнению с $\text{SiO}_2\text{-X}_2$.

Следует отметить, что нахождение в каналах Н-формы $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ адсорбированных молекул воды, спиртов или аминов приводит к значениям удельной поверхности, близким к характерным для катионных форм. Однако после их удаления в процессе нагревания удельная поверхность образцов увеличивается, достигая в случае исходной К-формы $55\text{--}60 \text{ м}^2/\text{г}$.

Интересно, что повышенная доступность каналов сохраняется и при нагреве Н-форм $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ до 400°C и даже после двухчасового прогрева при 900°C удельная поверхность их составляет $27 \text{ м}^2/\text{г}$, в то время как у катионных форм она приближается к $1 \text{ м}^2/\text{г}$.

То, что указанные полости являются каналами, а не межслоевыми зазорами, подтверждается также изменением d_{001} на дифрактограммах, снятых для исходных и декатионированных образцов $\text{SiO}_2\text{-X}_2$. Прогрев К-формы $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ при температуре 250°C , при которой полностью удаляются молекулы воды, координационно связанные с катионами калия, способствует уменьшению d_{001} на $0,12 \text{ нм}$ (см. табл. 6), т. е. на значение, намного меньшее размера молекул воды в конденсированном состоянии ($0,276 \text{ нм}$ [141]). К такому же значению приводит и декатионирование образцов, сопровождающееся удалением как катионов, так и связанных с ними молекул воды с последующим прогревом их при той же температуре. Учитывая Δd_{001} , размеры катионов калия ($0,266 \text{ нм}$ [34]) и молекул воды, можно рассчитать, что диаметры структурных каналов в К-форме $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ не меньше $0,422 \text{ нм}$. Это соизмеримо с молекулой аргона. Для Na-формы $\Delta d_{001} = 0,19 \text{ нм}$. Следовательно, исходя из размеров катионов натрия ($0,196 \text{ нм}$ [34]) и молекул воды, можно принять минимальное значение диаметра каналов за равное $0,282 \text{ нм}$.

Наличие структурных каналов подтверждается также значениями изменения d_{001} при адсорбции молекул спиртов, гексана, бензола и пиридина на Н-формах $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ (см. табл. 5), которые меньше, чем размеры самих молекул адсорбата. Особенно существенно это для бензола и гексана, расклинивающее воздействие которых невелико, несмотря на то что адсорбируемость их ненамного отличается от адсорбируемости спиртов и пиридина. Последнее свидетельствует о расположении определенной части молекулы адсорбата в углублениях каналов на поверхности слоев.

В соответствии с полученными экспериментальными данными характер заполнения межслоевого пространства в катионных и дека-

тионированных формах $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ схематически можно представить следующим образом (рис. 35). В исходных катионных формах обменные катионы калия находятся на поверхности слоев в углублениях каналов, которые в поперечном разрезе представляют собой открытые многочленные циклы кремнекислородных тетраэдров (шестерные, восьмерные и, возможно, др.). Молекулы воды, связанные катионами, существенно погружены в каналы и только частично (на глубину до 0,12 нм) выступают в межслоевых зазорах. В процессе нагревания образцов и удаления при этом молекул воды слои смыкаются. Катионы полностью погружены в углубления каналов. После удаления катионов в ходе кислотной обработки и последующего нагревания при $T = 250$ и 400°C каналы освобождаются и становятся доступными для молекул адсорбатов, поглощение которых

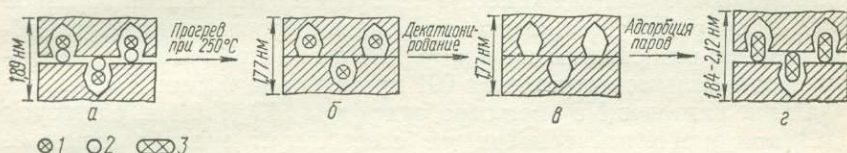


Рис. 35. Изменение характера заполнения межслоевого пространства в процессе превращений К-формы $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ (а) при нагревании (б), декатионировании (в) и адсорбции различных веществ (г):

1 — катион K^+ ; 2 — молекула H_2O ; 3 — молекула адсорбата

приводит к расклиниванию слоев и увеличению межслоевого пространства в соответствии с размерами сорбированных молекул.

Аналогичную схему заполнения межслоевого пространства можно представить и для Na-формы $\text{SiO}_2\text{-X}_2$. Однако размеры каналов в этом случае несколько меньше. Вместе с тем d_{001} и Δd_{001} при удалении воды в ходе нагрева до 250°C для образцов Na-формы значительно выше (см. табл. 6). Это указывает на то, что в данном случае молекулы воды в меньшей степени погружены в каналы, чем в К-форме. Несмотря на отмеченные различия, толщина кремнекислородного остова слоя в обоих случаях одинакова и составляет примерно 1,77 нм. По-видимому, это значение соответствует размеру элементарного структурного звена, которое формируется в процессе гидротермальной обработки аморфного кремнезема в растворах КОН или NaOH и не изменяется в ходе последующего нагревания до $T = 250^\circ\text{C}$ и декатионирования разновидностей кремнезема $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ и $\text{SiO}_2\text{-X}_3$.

Влияние нагревания на структуру и свойства $\text{SiO}_2\text{-Y}$

Катионная форма $\text{SiO}_2\text{-Y}$ уже после шестиминутного нагревания при температурах $60\text{--}100^\circ\text{C}$ превращается в фазу, рентгенограмма которой характеризуется резким сокращением межплоскостных расстояний базальных рефлексов от 1,55 (001), 0,776 (002) и 0,517 (003) до 1,36—1,37; 0,681—0,689 и 0,453—0,461 нм соответственно

[163]. Однако повторная запись дифрактограммы на воздухе в этом случае соответствует исходной, характерной для $\text{SiO}_2\text{-Y}$. Это указывает на то, что пары воды из воздуха, адсорбировавшиеся образцом, способствуют восстановлению структуры $\text{SiO}_2\text{-Y}$.

Сокращение параметра c элементарной ячейки прогретых образцов $\text{SiO}_2\text{-Y}$ примерно 0,2 нм, что несколько меньше размеров молекул воды в конденсированном состоянии [141] (так как они распределяются в рыхлом межкатионном пространстве), свидетельствует о заполнении межслоевого пространства только одним монослоем относительно слабо связанной воды. Поэтому удаление воды при нагреве приводит не к последовательному, а к скачкообразному изменению указанного параметра.

Полученные данные указывают на то, что удаление воды из координационной сферы катионов Na^+ в процессе нагревания образцов $\text{SiO}_2\text{-Y}$ способствует сжатию структуры, сопровождающемуся образованием разновидности с $d_{001} = 1,36$ нм и, следовательно, уменьшением базального отражения 001 примерно на 0,2 нм. Полное же удаление катионов Na^+ при обработке фазы $\text{SiO}_2\text{-Y}$ 0,1 н. раствором HCl при комнатной температуре способствует трансформации ее в разновидность кремнезема, рентгенограмма которого характеризуется $d_{001} = 1,16$ нм. Сокращение параметра c составляет при этом около 0,4 нм и обусловлено удалением мономолекулярного слоя воды и катионного слоя, толщина которого для ионов Na^+ составляет около 0,2 нм.

Н-форма $\text{SiO}_2\text{-Y}$, как уже отмечалось, расклинивается при сорбции спиртов и аминов. Однако прогретые при $T = 400^\circ\text{C}$ образцы не расклиниваются в парах указанных веществ, что свидетельствует об интенсивной межслоевой конденсации кремнеземного вещества в процессе термообработки и повышенной вследствие этого жесткости структуры.

Расклинивание структуры, наблюдавшееся при адсорбции спиртов и аминов, свидетельствует о том, что межслоевых силоксановых связей как у Н-формы, так и у исходной катионной формы $\text{SiO}_2\text{-Y}$ нет. Слои в $\text{SiO}_2\text{-Y}$ связаны, следовательно, преимущественно иондипольными и в меньшей степени водородными связями. В прогретых катионных формах $\text{SiO}_2\text{-Y}$ доминирует электростатическое межслоевое взаимодействие. Поэтому они так легко расклиниваются в парах воды. Доля межслоевых водородных связей в $\text{SiO}_2\text{-Y}$ определяется степенью катионного обмена в слоях.

В соответствии с полученными экспериментальными данными характер заполнения межслоевого пространства в катионных и декатионированных формах $\text{SiO}_2\text{-Y}$ схематически можно представить следующим образом (рис. 36). В исходной фазе $\text{SiO}_2\text{-Y}$ оно заполнено фиксированными на поверхности слоев обменными катионами Na^+ и мономолекулярным слоем воды. Общая толщина межслоевого пространства составляет около 0,4 нм. При этом определенная часть молекулы воды, координированной катионом Na^+ , будет находиться в углублениях шестерных или восьмерных колец тетраэдров SiO_4 .

контактирующего с ней кремнекислородного слоя. В дегидратированной разновидности Na-формы $\text{SiO}_2\text{-Y}$ толщина межслоевого пространства примерно 0,2 нм, что близко к размерам межслоевых катионов Na^+ . В декатионированной форме слои связаны только водородными связями между поверхностными силанольными группами. В расклинённых разновидностях этой формы размеры межслоевого пространства определяют толщиной мономолекулярного слоя адсорбата.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что форма $\text{SiO}_2\text{-Y}$ обладает слоистой структурой с толщиной слоя (его кремнекислородного остова) около 1,16 нм. Указанный слой является тем эле-

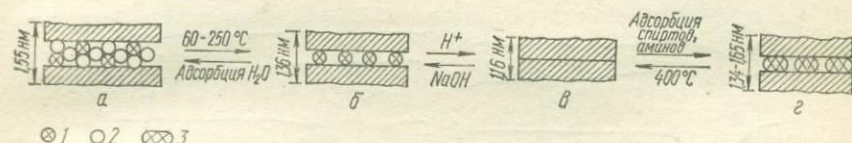


Рис. 36. Изменение характера заполнения межслоевого пространства в процессе превращений $\text{SiO}_2\text{-Y}$ (а) при нагревании (б), декатионировании (в) и адсорбции различных веществ (г):

1 — катион Na^+ ; 2 — молекула H_2O ; 3 — молекула адсорбата

ментарным звеном, которое формируется в процессе гидротермальной обработки аморфного кремнезема в растворах NaOH и не меняется в ходе последующей термической обработки или декатионирования фазы $\text{SiO}_2\text{-Y}$.

Состояние воды в катионных формах и H-формах $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ и $\text{SiO}_2\text{-Y}$

Исследование состояния воды в катионных и декатионированных формах $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ и $\text{SiO}_2\text{-Y}$ выполнено нами с использованием ДТА, ПМР, термогравиметрического и ИК-спектроскопического методов [166]. Изучены образцы $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ и $\text{SiO}_2\text{-Y}$, отличающиеся природой обменного катиона, и NaH-форма, полученная обработкой исходной Na-формы $\text{SiO}_2\text{-Y}$ раствором 0,01 н. HCl , в которой содержание натрия составляет 75% предельного значения.

Как видно из рис. 37 и 38, характер обезвоживания и потеря массы при каждой заданной температуре изученных форм определяются прежде всего природой обменного катиона. Действительно, в то время как для кривой ДТГ K-формы $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ характерны два максимума потери воды при температурах около 120 и 230° С, для Na-формы — несколько четких максимумов при температурах 68, 120, 142, 180 и 227° С. При полном удалении катионов на кривой ДТГ наблюдается только один размытый максимум (около 130° С). На кривой ДТГ Na-формы $\text{SiO}_2\text{-Y}$ отмечаются четыре четких максимума: два интенсивных при 155 и 230° С и два слабых при 200 и 300° С. Аналогичная картина наблюдается и для NaH-образца, из которого предварительно удалено 25% катионов натрия. При полном

удалении натрия на кривой ДТГ максимумы потери массы не фиксируются.

Следует отметить, что удаление воды во всех указанных случаях сопровождается эндотермическими эффектами на кривых ДТА, которые наблюдаются при несколько более высоких температурах, чем соответствующие максимумам потери воды на кривой ДТГ. Экзотермический эффект при температуре около 710°C относится к структурной трансформации кремнезема в кварц, при 810°C — в кристобалит.

Сопоставление кривых потери массы (рис. 38) для различных форм обоих типов кремнезема наглядно показывает, что наиболее

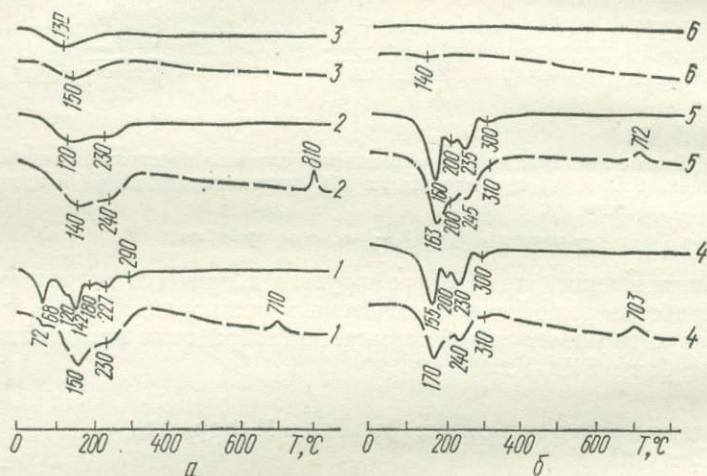


Рис. 37. Кривые ДТА (штриховые) и ДТГ (сплошные) для кремнезема $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ (а) и $\text{SiO}_2\text{-Y}$ (б):

1, 4 — Na-форма; 2 — K-форма; 3, 6 — H-форма; 5 — NaH-форма

гидратированы Na-формы (независимо от типа кремнезема), менее — K-форма $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ и особенно H-формы обоих типов кремнезема. Однако последние более гидратированы, чем исходный для их синтеза опаловидный кремнезем и конечная фаза превращений кремнезема — кварц. В то же время опал содержит около 1,3% H_2O . В силикагеле и обеих H-формах отмечается различное, хотя и небольшое, количество воды, причем в H-форме $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ и силикагеле содержание H_2O выше, чем в H-форме $\text{SiO}_2\text{-Y}$, что связано с наличием в них структурных каналов (кремнезем $\text{SiO}_2\text{-X}_2$) или микропор (силикагель).

Существенное повышение потери массы образцов в присутствии обменных катионов калия и особенно натрия свидетельствует о том, что они координируют значительное количество молекулярной воды и способствуют поглощению ее образцами вследствие расклинивающего воздействия обоих катионов и увеличения при этом межслоевого пространства.

Из термогравиметрических данных (рис. 38) следует, что независимо от катиона основная масса воды удаляется при нагревании до $T = 300^\circ \text{C}$, что позволяет относить ее главным образом к молекулярной [135], и только 2—3% H_2O — в процессе дальнейшего нагревания до 800°C , отвечающего удалению только структурных ОН-групп. В соответствии с этими данными содержание межслоевой

воды в Na-формах обоих типов кремнезема составляет 8,0—8,5%, а в K-форме $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ — 3,5%. В H-форме $\text{SiO}_2\text{-Y}$ воды практически нет, а в H-форме $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ ее количество примерно равно 1,3%. Это

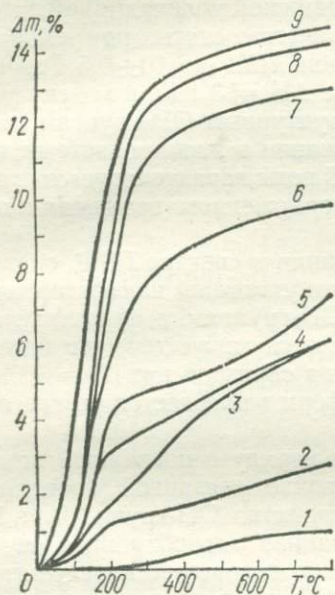


Рис. 38. Кривые потери массы (Δm) образцов при нагревании:

1 — кварцевая фаза; 2 — опал; 3 — H-форма $\text{SiO}_2\text{-Y}$; 4 — H-форма $\text{SiO}_2\text{-X}_2$; 5 — силикагель; 6 — K-форма $\text{SiO}_2\text{-X}_2$; 7 — NaH-форма $\text{SiO}_2\text{-Y}$; 8 — Na-форма $\text{SiO}_2\text{-Y}$; 9 — Na-форма $\text{SiO}_2\text{-X}_2$

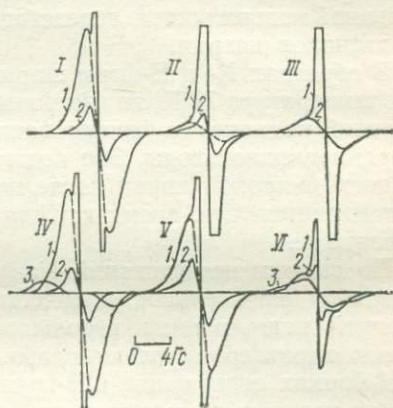


Рис. 39. Спектры ПМР образцов Na- (I), K- (II) и H-форм (III) $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ и Na- (IV), NaH- (V) и H-форм (VI) $\text{SiO}_2\text{-Y}$, снятых при $T = 293 \text{ K}$ до нагревания (I) и при $T = 573 \text{ K}$ (2) и $T = 77 \text{ K}$ (3) после нагревания

позволяет отнести ее к молекулярной воде, сорбированной в структурных каналах. Зато содержание структурных ОН-групп в H-форме $\text{SiO}_2\text{-Y}$ значительно больше, чем в H-форме $\text{SiO}_2\text{-X}_2$, и составляет в первом случае около 3—4%, а во втором — 2—3%. Необходимо отметить, что содержание обменных структурных ОН-групп в H-формах $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ и $\text{SiO}_2\text{-Y}$, рассчитанное исходя из значений их предельной обменной емкости (см. §2, гл. III), составляет примерно 1,7—2,2%. Однако фактически количество ОН-групп несколько больше, так как не все силанольные группы участвуют в обмене водорода на катион.

Исследование образцов с помощью метода ПМР также показывает, что содержание и состояние воды зависят от природы обменных катионов. Действительно, в спектрах ПМР (рис. 39) всех исходных образцов наблюдаются узкая линия шириной около 0,5 Гс,

характерная для слабо связанной воды, и широкая линия с $\Delta H = 3,1 \pm 0,2$ Гс, интенсивность которой максимальна и одинакова для Na-форм обоих типов кремнезема (спектры их полностью идентичны). Наличие двух компонентов в спектрах ПМР можно объяснить либо энергетически неэквивалентными положениями молекул воды (подвижная и прочно связанная координационная воды), либо присутствием в образцах наряду с подвижной молекулярной водой структурных ОН-групп. На спектрах Na-форм, снятых при температуре 77 К, наблюдалось уширение линии ПМР до $10 \pm 0,5$ Гс, что дает возможность отнести компоненту с $\Delta H = 3,1$ Гс к молекулярной воде, а не к локализованным структурным ОН-группам, для которых ширина линии при вымораживании в жидком азоте не изменяется. Указанный тип молекулярной воды характеризуется ограниченной подвижностью вследствие заторможенного вращения в поле катионов натрия.

В образцах К- и Н-форм ширина линии в спектре ПМР, снятом при температуре 77 К, не изменяется, что указывает на соответствие широкой компоненты фиксированным ОН-группам, а не молекулам координационной воды. Это подтверждается также тем, что интенсивность широкой линии после прогрева образцов при $T = 300^\circ \text{C}$ не изменяется, в то время как для Na-форм наблюдается резкое понижение ее.

По данным исследований Na-форма наряду с подвижной водой содержит значительное количество прочно связанной координационной воды и лишь небольшое количество ОН-групп. Для К-формы характерна только слабо связанная адсорбционная вода. В Н-формах содержание ОН-групп резко возрастает в результате обмена катионов на поверхности слоев кремнезема на атомы водорода. Количество молекулярной воды в Н-форме $\text{SiO}_2\text{-X}_2$, как следует и по термогравиметрическим данным, намного выше, чем в Н-форме $\text{SiO}_2\text{-Y}$ (рис. 39), что обусловлено, как уже отмечалось, наличием в первом случае структурных каналов, доступных для молекул воды.

Кроме того, количественные определения по спектрам ПМР содержания воды и ОН-групп в различных формах $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ и $\text{SiO}_2\text{-Y}$ (с привлечением термогравиметрических данных) показывают [166], что в Na-формах независимо от типа SiO_2 на каждый катион натрия в среднем приходится одна молекула прочно связанной координационной воды и около четырех молекул слабо связанной воды. В К-форме $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ на каждый катион в среднем приходится 2,4 молекулы H_2O . Это согласуется со схемой заполнения межслоевого пространства в Na-форме $\text{SiO}_2\text{-Y}$ (см. рис. 36), согласно которой каждый катион Na^+ координирован с одной молекулой воды, существенно погруженной в углубления шести- или восьмичленных колец SiO_4 -тетраэдров контактирующего в ней кремнекислородного слоя.

Наличие в межслоевом пространстве Na-форм обоих типов кремнезема энергетически неэквивалентных положений молекул воды

с разной прочностью связи с поверхностью и катионами подтверждается также несколькими четко выраженными температурными границами потери воды на кривых ДТГ (см. рис. 37). Основная масса воды удаляется при температурах 68 и 142° С (для $\text{SiO}_2\text{-X}_2$) и 155—160° С (для $\text{SiO}_2\text{-Y}$). Координационная прочно связанная вода уходит при 230—235° С и частично даже около 300° С. В случае К-формы на кривых ДТГ не наблюдается четких температурных границ потери воды, что свидетельствует о более однородной локализации молекул H_2O в межслоевом пространстве.

О различном состоянии и высокой прочности связи молекул воды с катионами и остаточными структурными ОН-группами обоих типов кремнезема свидетельствуют также данные ИК-спектроскопических исследований. Как видно из рис. 40, ИК-спектры исходных образцов в области колебаний ОН-групп характеризуются наличием трех типов полос поглощения. Для Na-формы $\text{SiO}_2\text{-Y}$ — это интенсивная полоса 3665 см^{-1} , широкая полоса 3450—3600 см^{-1} с максимумами около 3450 и 3590 см^{-1} и интенсивная широкая полоса деформационных колебаний молекул воды с максимумами около 1645 и 1685 см^{-1} [73]. В спектре К-формы $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ наблюдаются интенсивная полоса поглощения 3650 см^{-1} , широкая полоса с максимумом 3450 см^{-1} и полоса 1645 см^{-1} .

Наличие двух полос поглощения в области деформационных колебаний молекул воды для Na-формы указывает на два различных состояния молекул воды в образцах этого типа. В случае К-формы в ИК-спектре наблюдается одна полоса поглощения, что соответствует молекулярной воде только одного типа; расположение ее в области валентных колебаний ОН-групп (3450 см^{-1}) позволяет отнести воду к физически адсорбированной [73]. В спектре Na-образца в этой области имеется также полоса около 3590 см^{-1} , которая, по-видимому, связана с малоподвижной координационной водой.

Таким образом, с помощью различных физических методов исследования показано, что степень гидратации обменных форм кремнезема $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ и $\text{SiO}_2\text{-Y}$ уменьшается в ряду $\text{Na} > \text{K} > \text{H}$. Установлено также, что молекулярная вода фиксируется в структурных каналах и в межслоевом пространстве в основном на обменных катионах. В H-форме $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ ее содержание примерно на 1,3% выше, чем в соответствующей форме $\text{SiO}_2\text{-Y}$, что обусловлено наличием в первой разновидности кремнезема доступных для молекул воды структурных каналов. Однако количество структурных ОН-групп больше у водородзамещенной разновидности $\text{SiO}_2\text{-Y}$.

В результате ИК-спектроскопических и адсорбционно-структурных исследований H-форм обоих типов кремнезема показано, что H-форма $\text{SiO}_2\text{-Y}$ также обладает структурными каналами. Однако

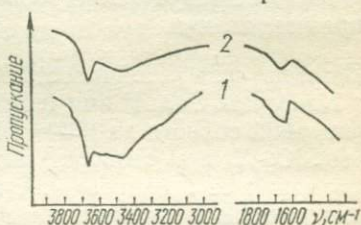


Рис. 40. ИК-спектры образцов Na-формы $\text{SiO}_2\text{-Y}$ (1) и К-формы $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ (2)

диаметр их (около 0,27 нм) гораздо меньше, чем в $\text{SiO}_2\text{-X}_2$, и соответствует размеру окон (пустот) в шести- или восьмичленных кольцах SiO_4 -тетраэдров [38]. В гидроксильированном состоянии образцов эти каналы недоступны даже для молекул H_2O , что обусловлено наличием в них прочных водородных связей, которые могут быть разорваны только небольшими полярными молекулами гидразина. Для Н-формы $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ характерны только межслоевые водородные связи, а в структурных каналах располагаются одиночные ОН-группы, в результате чего каналы доступны не только для полярных, но и для неполярных веществ.

Фазовые превращения разновидностей $\text{SiO}_2\text{-X}$ и $\text{SiO}_2\text{-Y}$ при нагревании

Нами изучена устойчивость К- и Н-форм $\text{SiO}_2\text{-X}_2$, К-формы $\text{SiO}_2\text{-X}_3$ и Na-формы $\text{SiO}_2\text{-Y}$ при термической обработке на воздухе в температурной области до 1000—1100° С. При нагревании образца К-формы $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ при температурах вплоть до 600° С наблюдается трансформация ее в разновидность типа $\text{SiO}_2\text{-X}_3$ с уменьшенными межплоскостными расстояниями некоторых линий рентгенограммы. Так, дифракционные линии с межплоскостными расстояниями 1,87 и 0,940 нм сдвигаются до 1,77 и 0,884 нм соответственно, а с расстоянием 0,1829 — до 0,1840 нм. Происходит уплотнение фазы за счет прогрессирующего дегидроксильирования кремнеземного вещества. Последующая двухчасовая прокалка образца при 700° С способствует значительной аморфизации фазы с сохранением слабых линий $\text{SiO}_2\text{-X}_3$. При $T = 840^\circ\text{C}$ происходит полная трансформация в кристобалит, а при 930° С — в тридимит.

При термообработке Na-формы $\text{SiO}_2\text{-Y}$ до 600° С наблюдается перестройка ее структуры с образованием сильно разупорядоченной разновидности, напоминающей фазу $\text{SiO}_2\text{-X}_3$. При этом с ростом температуры интенсивность линии 1,55 нм ослабевает и она расщепляется на две: 1,473 и 1,77 (при 400° С); 1,39 и 1,77 (при 500° С); при 600° С остается одна слабая линия 1,76 нм. Одновременно вместо триплета линий 0,345; 0,330 и 0,315 нм уже при $T = 400^\circ\text{C}$ появляется одна линия 0,339 нм. Как и в случае образца $\text{SiO}_2\text{-X}_2$, здесь также происходит увеличение межплоскостного расстояния от 0,1824 до 0,1841 нм. Повышение температуры прогрева до 700° С приводит к полному превращению фазы $\text{SiO}_2\text{-Y}$ в кварц, чего не наблюдалось для $\text{SiO}_2\text{-X}_2$. При $T = 840^\circ\text{C}$ образуется смесь кварца с кристобалитом, при 930° С — только кристобалит, при 1000° С — тридимит.

Продолжительное нагревание образца К-формы $\text{SiO}_2\text{-X}_3$ при $T = 600^\circ\text{C}$ не вызывает существенного изменения рентгенограммы, однако все линии становятся более четкими и более интенсивными. После термической обработки образца при $T = 700^\circ\text{C}$ в течение 4 ч линии на рентгенограмме фазы $\text{SiO}_2\text{-X}_3$ становятся размытыми, появляется минеральная ассоциация: $\text{SiO}_2\text{-X}_3$, кристобалит и следы

кварца. Последние исчезают почти полностью при повышении температуры прокалики всего на 50° (до 750°C); интенсивность линий кристобалита при этом возрастает. Также полностью исчезает фаза $\text{SiO}_2\text{-X}_3$. При $T=900^\circ\text{C}$ наблюдается преимущественно тридимит с остаточным содержанием кристобалита. При $T=1100^\circ\text{C}$ на рентгенограмме фиксируются только линии тридимита.

Особый интерес представляет термообработка Н-формы $\text{SiO}_2\text{-X}_2$, являющейся фактически фазой $\text{SiO}_2\text{-X}_3$, но без катионов K^+ в ионообменных позициях. Это форма остается стабильной вплоть до температуры 900°C . При этом, начиная с температуры 400°C , она сосуществует с небольшим количеством кварца, который, по-видимому, находился в скрытокристаллической форме уже в исходном образце. Все рефлексы, характерные для Н-формы $\text{SiO}_2\text{-X}_2$, остаются практически неизменными как по интенсивности, так и по положению. Наблюдается только небольшое сокращение межплоскостных расстояний от 1,75 до 1,680—1,720 и от 0,882 до 0,846—0,860 нм. Прогрев образца в течение 4 ч при температуре 1100°C приводит к полному превращению его в кристобалит, в то время как во всех предыдущих случаях при этом происходила трансформация промежуточных фаз в тридимит.

Этот факт, а также высокая термическая устойчивость водородной формы $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ свидетельствуют о стабильности ее кристаллической структуры. Наличие катионов Na^+ (в $\text{SiO}_2\text{-Y}$) или K^+ (в $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ и $\text{SiO}_2\text{-X}_3$) в ионообменных позициях вносит значительную долю неоднородности в молекулярную структуру данных форм кремнезема, что и способствует их более низкотемпературной трансформации в другие кристаллические разновидности, и в частности в тридимит, который не образуется в декатионированной форме $\text{SiO}_2\text{-X}_2$. Кроме того, наличие щелочных катионов облегчает разрыв силоксановых связей Si—O—Si , увеличивает подвижность кремнекислородных тетраэдров и способствует тем самым структурным переходам.

Таким образом, при термической обработке различных форм $\text{SiO}_2\text{-X}$ и $\text{SiO}_2\text{-Y}$ на воздухе мы имеем дело с реконструктивным монотропным превращением одной фазы в другую, активирующимся катионами и сопровождающимся разрывом одних связей и образованием других [44]. При этом уже в температурной области $700\text{—}900^\circ\text{C}$ наблюдается метастабильное образование высокотемпературного кристобалита, который, согласно диаграмме $P\text{—}T$ для SiO_2 , при обычном давлении должен образовываться при $T \approx 1470^\circ\text{C}$ [351]. Необходимо отметить, что, когда нет посторонних примесей, аморфный кремнезем начинает превращаться в кристобалит при температуре $900\text{—}950^\circ\text{C}$ [28, 560], причем вначале он образуется с разупорядоченной кристаллической решеткой, которая затем постепенно упорядочивается. Кристаллические формы кремнезема (кварц, Н-форма $\text{SiO}_2\text{-X}_2$) превращаются в кристобалит в более высокой температурной области — $1050\text{—}1100^\circ\text{C}$. Однако для Na-формы

$\text{SiO}_2\text{-Y}$ превращение кварцевой фазы в кристобалит наблюдается уже при 840°C .

Образование кварца при термообработке указанной формы, по-видимому, связано с наличием в структуре ионов натрия, который по мере спекания и уплотнения фазы $\text{SiO}_2\text{-Y}$ при повышении температуры десорбируется из обменных позиций, образуя гидроксид NaOH , что следует из ИК-спектроскопических исследований образцов, прогретых при температуре выше 500°C [166]. Ионы OH^- активируют перестройку структуры в кварцевую. Слабо выраженное образование кварца при нагревании до 700°C К-формы $\text{SiO}_2\text{-X}_3$, полученной в смеси $\text{KOH} + \text{KCl}$, может быть связано с активирующим влиянием остаточных ионов Cl^- . Необходимо отметить также стабилизирующее влияние на кварцевую структуру катионов натрия в отличие от более крупных катионов калия, так как размеры катионов Na^+ (0,198 нм) ближе к размерам структурных каналов в кварце (около 0,2 нм [145]), чем K^+ (0,266 нм [34]). Это согласуется с отсутствием высокотемпературной диффузии катионов K^+ в кварце, которая, однако, наблюдается для катионов Na^+ [520].

Слоистая структура разновидностей $\text{SiO}_2\text{-X}$ и $\text{SiO}_2\text{-Y}$ как следствие формирующего влияния щелочных катионов

В результате выполненных нами физико-химических исследований изложенных выше, установлено, что промежуточные фазы типа $\text{SiO}_2\text{-X}$ и $\text{SiO}_2\text{-Y}$ представляют собой слоистые разновидности кремнезема, в которых межслоевое пространство заполнено гидратированными катионами натрия или калия (см. рис. 35 и 36). Количество этих катионов определяется степенью ионного обмена атомов водорода в силанольных группах на поверхности слоев, зависящего от pH реакционной среды. Смещение pH в кислую область приводит к уменьшению обменной емкости кремнезема, и поэтому при слабой щелочности реакционной среды фазы $\text{SiO}_2\text{-X}$ и $\text{SiO}_2\text{-Y}$ не образуются, так как происходит конденсация кремнекислородных слоев с формированием трехмерной структуры типа разупорядоченного низкотемпературного кристобалита или КТ-опала. Тенденция к образованию трехмерной структуры в наших опытах наблюдалась при слабой щелочности реакционной среды и в присутствии крупных катионов (Rb^+ , Cs^+) или анионов (I^-), при которых формируется кремнезем $\text{SiO}_2\text{-X}_3$. Последний обладает более упорядоченной кристаллической структурой и базальным межплоскостным расстоянием d_{001} , примерно равным соответствующему расстоянию для декатионированных H-форм $\text{SiO}_2\text{-X}_2$. Структуры H-форм имеют более плотную упаковку кремнекислородных слоев, чем формы, наполненные обменными межслоевыми катионами. Следовательно, по терминологии Н. В. Белова, можно считать, что катионы в разновидностях $\text{SiO}_2\text{-X}$ и $\text{SiO}_2\text{-Y}$ играют роль цементатора слоевых мотивов. Они как бы

стабилизируют слоистую структуру $\text{SiO}_2\text{-X}$ и $\text{SiO}_2\text{-Y}$ и делают возможным их существование вообще.

В подтверждение изложенному заметим, что аналогичным слоистым строением обладают также кристаллические гидратированные кремнеземы, полученные обработкой растворами кислот слоистых силикатов [389, 390, 455, 572]. В настоящее время известны пять разновидностей кристаллических полидикремневых кислот, четыре из которых имеют состав $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, но различаются по структуре, пятая — более гидратирована $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 0,7 \text{H}_2\text{O}$. Если первые разновидности получаются при обработке различными кислотами кислото силиката калия KHSi_2O_5 [455, 572], то последняя — при обработке раствором $2\text{n} \cdot \text{HCl}$ синтетического силиката $\text{Na}_2\text{CuSi}_4\text{O}_{10}$ или природного литидионита $\text{NaKCuSi}_4\text{O}_{10}$ [390]. В структуре литидионита обнаружены каналы, в которых располагаются катионы калия. Структурные каналы сохраняются и в H-форме $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 0,7\text{H}_2\text{O}$, чем и объясняется наличие в последней молекулярной воды, которой отвечают полосы поглощения 1640 см^{-1} в ИК-спектрах. По-видимому, здесь следует искать аналогию с H-формой $\text{SiO}_2\text{-X}_2$, полученной из K-формы, в которой также обнаружены структурные каналы.

Кроме полидикремневых кислот известны также две разновидности кристаллических политрикремневых кислот, имеющих состав $\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ [389]. Одна из них получена при обработке кислотой синтетического силиката $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{Si}_3\text{O}_7)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, вторая — силиката $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$. Обе гидратированные формы имеют слоистую структуру исходных силикатов. Они содержат только структурные OH-группы и не содержат молекулярной воды. Особо следует отметить, что тип слоев в форме $\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ отличается от полидикремневых кислот $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$: если в первом случае слои имеют толщину в три SiO_4 -тетраэдра, то во втором — в два. Обе формы $\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ обладают повышенной термической устойчивостью и химической инертностью по сравнению с кристаллическими полидикремневыми кислотами.

Относительно условий формирования слоистой структуры разновидностей $\text{SiO}_2\text{-X}$ и $\text{SiO}_2\text{-Y}$ необходимо добавить, что в нейтральных солевых растворах щелочных катионов они не образуются, так как для обеспечения соответствующего катионного обмена на поверхности слоев и, следовательно, их фиксирования как структурной особенности фаз требуются высокие значения pH реакционной среды. Недостаточной концентрацией гидроксильных ионов объясняется также невозможность образования промежуточных фаз типа $\text{SiO}_2\text{-X}$ в процессе кристаллизации аморфного кремнезема в 0,43%-ных растворах KOH при $T = 130\text{--}280^\circ \text{C}$ и $P = 10 \text{ МПа}$ [477] и в 0,05—0,40%-ных растворах NaOH при $T = 245^\circ \text{C}$ и $P = 3,6 \text{ МПа}$ [312]. Концентрация щелочи в ходе опыта существенно уменьшается в зависимости от количества аморфного кремнезема в реакционной смеси, на ионизацию которого также расходуются KOH или NaOH. Поэтому в указанных опытах в качестве промежуточной фазы наблюдался только низкотемпературный кристобалит,

а роль гидроксильных ионов сводилась к активированию процессов поликонденсации и перекристаллизации кристобалита в кварц.

Таким образом, изложенные факты свидетельствуют о том, что кремнезем типа $\text{SiO}_2\text{-X}$ образуется только в щелочных растворах калия, натрия, рубидия и цезия [400], а $\text{SiO}_2\text{-Y}$ — в щелочных растворах натрия. Однако этого недостаточно, чтобы считать фазы $\text{SiO}_2\text{-X}$ и $\text{SiO}_2\text{-Y}$ силикатами, так как катионы здесь сыграли роль стабилизатора слоистой структуры и не входят непосредственно в состав, занимая только обменные позиции в слоях. В пользу отнесения промежуточных фаз $\text{SiO}_2\text{-X}$ и $\text{SiO}_2\text{-Y}$ к разновидностям кремнезема свидетельствуют следующие факты.

Во-первых, они не теряют своей индивидуальности при обмене катионов на атомы водорода в процессе обработки кислотными растворами. При этом изменяется только характер межслоевого заполнения, что приводит к сокращению на рентгенограмме межплоскостных расстояний, соответствующих базальным отражениям $00l$. При повторной обработке в щелочной среде восстанавливаются исходные значения $00l$, которые однако изменяются в зависимости от размеров обменных катионов.

Во-вторых, фаза $\text{SiO}_2\text{-X}$ с одинаковым успехом синтезируется в растворах различных щелочных элементов (Na, K, Pb, Cs) с толщиной элементарного слоя (его кремнекислородного остова) примерно 1,77 нм независимо от природы катиона (см., например, табл. 6). Различия могут быть только в геометрическом профиле поверхности слоев и в значениях d_{00l} на соответствующих рентгенограммах. Образование фазы $\text{SiO}_2\text{-Y}$ только в присутствии катионов натрия и, следовательно, в результате их специфического влияния на структуру кремнекислородного остова слоев не может служить достаточным основанием считать ее силикатом натрия. Так, обмен катиона натрия в $\text{SiO}_2\text{-Y}$ на калий вызывает некоторое изменение на рентгенограмме в области триплета межплоскостных расстояний 0,344; 0,330 и 0,315 нм, однако при обратном обмене на катионы натрия триплет полностью восстанавливается. Следовательно, сама природа кремнекислородного остова слоя и его толщина, равная около 1,16 нм, при обмене на другие катионы не меняются. При этом сказывается только специфическое воздействие катионов (и степени их гидратации) на электронную плотность в связях Si—O, что вызывает соответствующие изменения на рентгенограммах.

Таким образом, изменение природы и содержания обменных катионов в $\text{SiO}_2\text{-X}$ и $\text{SiO}_2\text{-Y}$ не вызывает необратимых изменений уже определившейся кристаллической структуры фаз, в процессе формирования которой решающую роль сыграли размеры катионов, предопределяя структурный мотив SiO_4 -тетраэдров в фазах [21]. То, что кремнезем $\text{SiO}_2\text{-Y}$ синтезируется в растворах NaOH только при температурах до 180° С, выше которых образуется $\text{SiO}_2\text{-X}_2$, связано, по-видимому, с уменьшением степени гидратированности и, следовательно, с уменьшением реальных размеров катионов натрия при этой температуре.

В катионзамещенном состоянии промежуточные фазы $\text{SiO}_2\text{-X}$ и $\text{SiO}_2\text{-Y}$ можно считать также соответствующими обменному катиону солями кристаллических поликислот, которые при удалении катионов превращаются в кристаллические поликремневые кислоты [412].

§ 4. СОПОСТАВЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ФАЗ С ИЗВЕСТНЫМИ ПРИРОДНЫМИ АНАЛОГАМИ

В природных условиях обнаружены три минерала, которые могут быть отнесены к аналогам $\text{SiO}_2\text{-X}$ и $\text{SiO}_2\text{-Y}$ на основании общего признака — слоистого строения фаз и тенденции их к превращению в кварц. К ним относятся магадитт, кенияит и силгидрит. Магадитт впервые встречен в отложениях щелочного оз. Магади [348, 350], затем в отложениях щелочных озер в штатах Орегон и Калифорния (США) [349, 518], оз. Чад в Африке [303] и в измененных вулканических породах в Калифорнии [471].

Распространенность магадитта в осадках содовых озер натрий-карбонат-бикарбонатного состава свидетельствует о том, что для его образования необходимо присутствие в воде катионов натрия и повышенное значение pH, предопределяющее наличие натрия в его составе: $\text{NaSi}_7\text{O}_{13}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Na}_2\text{O} \cdot 14\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Фазы, аналогичные магадитту, описаны в работах [245, 448, 471, 472]. Полученная нами фаза $\text{SiO}_2\text{-Y}$, являясь, по-видимому, также аналогом этого минерала, имеет состав, отличающийся от состава природного магадитта уменьшенным содержанием обменных катионов натрия. Он колеблется в пределах $(\text{Na}_2\text{O} \cdot 21\text{SiO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) - (\text{Na}_2\text{O} \cdot 29\text{SiO}_2 \times \times 14\text{H}_2\text{O})$. Вероятно, это следствие того, что в указанных работах синтез магадитта происходил при более низкой температуре (не выше 100°C), чем в наших опытах. Этим же объясняется различный характер фазовых превращений при нагревании. Так, если при термической обработке природного и синтетического магадитта при $T = 700\text{--}1450^\circ\text{C}$ образуется хорошо окристаллизованный тридимит [348, 448, 518], то при нагревании $\text{SiO}_2\text{-Y}$ последний развивается только при $T = 1000^\circ\text{C}$, ниже которой кристаллизуется кристобалит (см. § 3, гл. III).

Рентгенограммы природного магадитта из разных месторождений хорошо согласуются между собой и близки к рентгенограмме $\text{SiO}_2\text{-Y}$, отличаясь небольшим отклонением положений некоторых рефлексов или отсутствием отдельных отражений. Рентгенограммы природного магадитта индицируются на основе тетрагональной ($a = 1,262$; $c = 1,5573$ нм) [348] или моноклинной ячейки [304, 471]. Параметры элементарной ячейки ($a = 0,722$; $b = 1,570$; $c = 0,691$ нм; $\beta = 95^\circ 16'$), приведенные в работе [471], не подтверждены Дж. Бриндли [304], который показал, что моноклинная ячейка воздушно-сухого образца ($a = b = 0,725$; $c = 1,569$ нм; $\beta = 96,8^\circ$) искажается при удалении межслоевой воды в вакууме ($a = b = 0,730$; $c = 1,373$ нм; $\beta = 100,5^\circ$). При этом межплоскостное рас-

стояние базального отражения 001 сокращается от 1,558 до 1,350 нм. Для оценки параметров элементарной ячейки магадитита наряду с порошковой им также была использована дифракция электронов от единичного кристалла. Для сравнения напомним, что рентгенограмма кремнезема $\text{SiO}_2\text{-Y}$ была проиндифицирована нами в тетрагональной ($a = 0,660$; $c = 1,550$ нм) и ромбической ($a = 1,126$, $b = 1,520$; $c = 1,279$ нм) сингониях.

В природе магадитит встречается в виде белого тонкозернистого порошка, представляющего собой, как следует из электронно-микроскопических снимков [471], агрегаты тонких прямоугольных пластинок. Средний показатель преломления природного магадитита равен 1,48 [348, 518]. При насыщении его этиленгликолем на рентгенограмме увеличивается межплоскостное расстояние от 1,58 до 1,88 нм [518], что указывает на слоистое строение его. Особенно убедительно это подтверждается при обмене межслоевых катионов натрия в природном и синтетическом магадитите на крупные органические катионы (алкиламмониевые, демитилдиалкиламмониевые и алкилпиридиновые) [448]. При этом базальные межплоскостные расстояния d_{00l} могут увеличиваться в несколько раз, достигая, например, для катиона $\text{C}_n\text{H}_{(2n+1)}\text{NH}_3^+$ (при $n = 18$) 6,4 нм. Необходимо заметить, что при нагревании до $T = 700^\circ\text{C}$ магадитит с органическими межслоевыми катионами превращается в кварц, который устойчив вплоть до $T = 1000^\circ\text{C}$. Образование кварца в этом случае может быть связано с разрушением органических комплексов и образованием соединений, активирующих процесс перестройки тетраэдров SiO_4 в кварцевую структуру, а также с дегидроксилированным состоянием поверхности слоев в этих образцах.

При обработке природного магадитита кислотными растворами происходит обмен катионов натрия на атомы водорода и образуется фаза состава $6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $\text{SiO}_2 \cdot 0,17\text{H}_2\text{O}$, обозначенная SH [348], или H-магадитит состава $\text{SiO}_2 \cdot 0,45\text{H}_2\text{O}$ (по-видимому, здесь произошло неполное удаление катионов) [449]. H-форма $\text{SiO}_2\text{-Y}$ имеет состав $\text{SiO}_2 \cdot 0,17 \text{H}_2\text{O}$, близкий к составу SH-формы, но отличается рентгенограммой. Рентгенограмма SH, на которой зафиксировано небольшое количество рефлексов, индифицируется в рамках тетрагональной ($a = 1,300$ и $c = 1,3678$ нм) [348] или моноклинной [304, 449] сингонии. Параметры элементарной ячейки a и b в последнем случае не равны ($a = 0,711$; $b = 0,742$ нм или $a = 0,739$; $b = 0,742$ нм), что связано с некоторым искажением симметрии кремнекислородных слоев в процессе обмена катионов натрия на протоны. При декатионировании магадитита базальное межплоскостное расстояние 1,58 нм уменьшается до 1,36 [348] или 1,32 нм [449] при неполном удалении катионов и до 1,12 нм [304, 449], а в случае H-формы $\text{SiO}_2\text{-Y}$ — до 1,16 нм при полном обмене катионов на протоны. При обработке H-магадитита жидкими аминами и амидами наблюдается значительное увеличение базальных межплоскостных расстояний [304], что также свидетельствует о его слоистом строении.

Природный аналог Н-магадита — силгидрит [388], обнаруженный в магадитовых отложениях, в которых он образовался при выщелачивании натрия из магадита поверхностными водами. Он имеет состав $3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, приближающийся к составу не полностью выщелоченного Н-магадита. Однако межплоскостное расстояние отражения 001 на его рентгенограмме несколько выше и равно 1,45 нм, что, возможно, связано с наличием в межслоевом пространстве органических веществ, извлеченных из поверхностных вод (например, производных мочевины [449]). Действительно, обработка силгидрита раствором Na_2CO_3 , способствующая превращению его в магадит, и последующее выщелачивание обменных катионов натрия разбавленным раствором HCl не приводят к восстановлению исходной рентгенограммы силгидрита. Силгидрит так же, как и Н-магадит, аморфизуясь при нагревании до 600°C , практически не изменяется затем вплоть до температуры $1100\text{--}1150^\circ\text{C}$, выше которой он превращается в кристобалит. Рентгенограмма силгидрита, как и SH- и Н-магадита, характеризуется небольшим числом рефлексов и индицируется на основе орторомбической ячейки с параметрами (в нм): $a = 1,4519$, $b = 1,880$ и $c = 1,5938$ [388].

Кенияит обнаружен только в магадитовых отложениях оз. Магади. Согласно Г. Эугстеру [348, 350], он образовался вследствие постепенного выщелачивания натрия из магадита при промывке фильтрующимися водами. Его состав $\text{NaSi}_{11}\text{O}_{20,5}(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Na}_2\text{O} \cdot 22\text{SiO}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Синтезирован в растворах KOH при температурах $150\text{--}200^\circ\text{C}$ [358]. По-видимому, к кенияиту можно отнести также Na-форму $\text{SiO}_2 \cdot X_2$, полученную нами в NaOH и щелочных растворах солей натрия при температуре выше $170\text{--}180^\circ\text{C}$.

Кенияит изучен хуже, чем магадит. Известно только, что он, как и магадит, тонкодисперсный; средний показатель преломления 1,48. Он также обладает слоистой структурой и легко превращается в Н-форму при обработке кислотными растворами, рентгенограмма характеризуется отражениями с большими базальными межплоскостными расстояниями ($d_{001} = 1,968$ нм). При индицировании рентгенограммы в рамках тетрагональной симметрии [348] получены следующие параметры элементарной ячейки (в нм): $a = 1,281$; $c = 1,9875$. Позже [471] на основании электронографических и электронно-микроскопических исследований было показано, что симметрия кенияита меньше, чем тетрагональная, и рентгенограмма была проиндицирована, как и для магадита, на основе моноклинной ячейки ($a = 0,779$; $b = 1,972$; $c = 0,691$ нм; $\beta = 95^\circ 54'$).

Таким образом, приведенные выше данные о свойствах и структуре магадита, кенияита и силгидрита свидетельствуют о том, что они могут быть аналогами промежуточных фаз $\text{SiO}_2\text{-Y}$ (магадит, силгидрит) и Na-формы $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ (кенияит), синтезированных нами в процессе гидротермальной кристаллизации аморфного кремнезема в кварц. Об этом свидетельствует также непосредственное превращение природных образцов магадита и кенияита в кварц в процессе их гидротермальной обработки при 100°C , а также полевые наблю-

дения [348, 350]. В пределах магадитового слоя в отложениях оз. Магади были обнаружены конкреции из кенияита и шерта (тонкозернистая обогащенная кварцем порода), находившегося в центре. Это позволяет допустить, что кварц образовался в результате превращения

магадит \rightarrow кенияит \rightarrow шерт (кварц).

§ 5. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ КВАРЦА

Как уже отмечалось в начале главы, в зависимости от *РТ*-условий, а также различных примесей (минерализаторов) в реакционной среде процессы гидротермального превращения аморфного кремнезема в кварц могут протекать с разной скоростью и с образованием разных промежуточных фаз. Последовательность полиморфных превращений кремнезема при этом существенно меняется. В некоторых случаях процесс либо останавливается на промежуточной стадии, не завершаясь образованием кварца, либо аморфный кремнезем кристаллизуется непосредственно в кварц.

Кинетика реакций превращения аморфного кремнезема в кварц в щелочной среде

Для количественного определения содержания и выяснения состава промежуточных фаз в процессе гидротермального превращения аморфного кремнезема в кварц в щелочной среде исследования были проведены нами в довольно узких интервалах температур (при 120, 150, 160, 180 и 210° С), в которых при заданной концентрации щелочи в реакционной среде (2% КОН) можно было количественно оценить образование промежуточных фаз — $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ и кристобалита. Опыты проводились в автоклавах с тефлоновой футеровкой при давлении насыщенных паров. В качестве исходного материала был использован силикагель с размером кусков 4—5 мм. Так как реакция образования $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ идет с поверхности в глубь куска, это позволило нам довольно полно отделять тонкодисперсный порошок синтезированной фазы $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ от жестких кусков опаловидного кремнезема, в который превращается вся масса силикагеля при гидротермальной обработке. Проверка рентгенографическим, ИК-спектроскопическим и электронно-микроскопическим методами показала, что тонкодисперсный порошок, отделенный взмучиванием от опаловидного кремнезема, при всех изученных температурах представлял собой чистую фазу $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ без примесей аморфного кремнезема, $\text{SiO}_2\text{-X}_1$ или других фаз (кристобалита, кварца).

Количественное содержание кварца в ассоциациях кристобалит + кварц и $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ + кристобалит + кварц определялось рентгенографически по стандартной методике с использованием в качестве внешнего стандарта CaF_2 (или ZrO_2 в образцах с высоким содержа-

нием кристаллита). В некоторых случаях содержание кристаллита устанавливалось как по разности содержания кварца (и $\text{SiO}_2\text{-X}_2$) и кристаллита в смесях, так и путем сравнения рентгенограмм образца с соответствующей рентгенограммой смеси кристаллита с

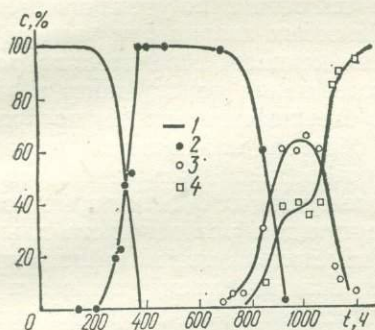


Рис. 41. Кинетические кривые превращения фаз кремнезема при $T = 120^\circ\text{C}$:

1 — опаловидный кремнезем; 2 — $\text{SiO}_2\text{-X}_2$; 3 — кристаллит; 4 — кварц; c — содержание фаз

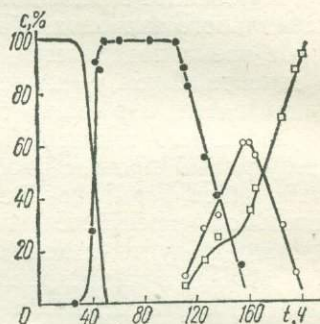


Рис. 42. Кинетические кривые превращения фаз кремнезема при $T = 150^\circ\text{C}$.

Условные обозначения см. на рис. 41

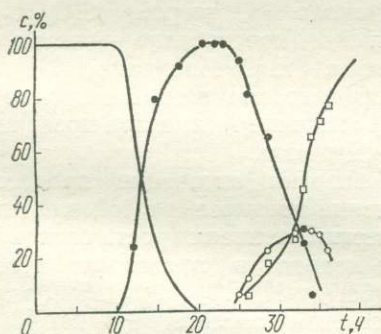


Рис. 43. Кинетические кривые превращения фаз кремнезема при $T = 180^\circ\text{C}$.

Условные обозначения см. на рис. 41

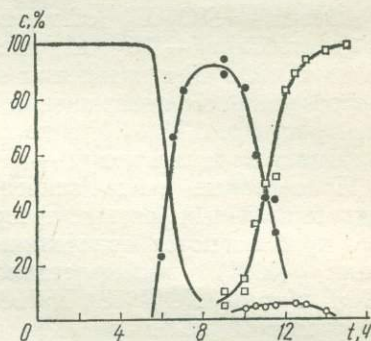


Рис. 44. Кинетические кривые превращения фаз кремнезема при $T = 210^\circ\text{C}$.

Условные обозначения см. на рис. 41

кварцем известного состава. Содержание $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ в его ассоциациях с кристаллитом и кристаллитом плюс кварцем, определенное расчетным способом, контролировалось сравнением рентгенограммы образца с соответствующей рентгенограммой смеси $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ с кристаллитом (или кварцем) известного состава.

Как видно из кинетических кривых, приведенных на рис. 41—44, при всех температурах наблюдается примерно одинаковая последовательность превращения аморфного кремнезема в кварц. Первой стадией является кристаллизация гидротермального кремнезема

в $\text{SiO}_2\text{-X}_2$, который по истечении определенного индукционного периода начинает превращаться в кристобалит с почти одновременным зарождением кварцевой фазы. С появлением достаточного количества зародышей кристобалита процесс самоускоряется и концентрация кристобалита в реакционной смеси спонтанно увеличивается до максимального значения. Кристаллизация кварца при этом на некоторое время подавляется, а затем начинает стремительно расти при одновременном уменьшении содержания кристобалита в реакционной смеси, и реакция быстро завершается полным превращением последнего в кварц. Таким образом, наблюдается типичный консеквативный процесс фазовых превращений кремнезема, сопровождающийся формированием промежуточных фаз, которые последовательно превращаются одна в другую до образования стабильного конечного продукта (кварца). При кристаллизации аморфного кремнезема в кварц в рассмотренных условиях мы имеем фактически последовательность трех необратимых реакций первого порядка: аморфный кремнезем $\rightarrow \text{SiO}_2\text{-X}_2 \rightarrow$ кристобалит \rightarrow кварц.

На основании уравнений, описывающих кинетику последовательных реакций первого порядка [270], были рассчитаны константы скорости для каждой промежуточной стадии и по ним оценены энергии активации фазовых превращений. В результате установлено, что энергия активации первой промежуточной стадии (аморфный кремнезем $\rightarrow \text{SiO}_2\text{-X}_2$) составляет около 63, второй ($\text{SiO}_2\text{-X}_2 \rightarrow$ кристобалит) — 75 и последней (кристобалит \rightarrow кварц) — 67 кДж/моль. Для сравнения отметим, что С. Мицутани [477] при гидротермальном превращении аморфного кремнезема в кристобалит в растворе 0,43% КОН получил значение 71,2, а при превращении кристобалита в кварц — 59,9 кДж/моль.

Приведенные выше значения энергии активации процессов гидротермальных фазовых превращений кремнезема в той или иной мере приближаются к значениям энергии активации роста базальной грани (0001) монокристаллов кварца в растворах NaOH (80 кДж/моль), КОН (88), NaHCO_3 (68,7) и KHCO_3 (59,5) [259], а также процессов полимеризации кремневой кислоты (67—71) [411], гидратации аэросила и кварца в воде (84 ± 13) [387], растворения аморфного кремнезема в воде (74,5) [499] и диффузии молекул воды в расплаве кварца (46—75 кДж/моль) [79]. Изложенные данные показывают, что во всех перечисленных случаях происходит один и тот же молекулярный процесс — гидроксילирования — дегидроксילирования кремнезема, скорость которого, а следовательно, и энергия активации, зависят от природы реакционной среды и наличия в ней активирующих агентов. В первую очередь это относится к гидроксильным ионам, катализирующим как растворение, так и полимеризацию, поликонденсацию и в конечном счете фазовые превращения кремнезема.

Возвращаясь к кинетике реакций гидротермальных фазовых превращений кремнезема в щелочных растворах, рассмотренной выше, укажем на некоторые ее особенности. Это прежде всего на-

личие продолжительных индукционных периодов на кинетических кривых образования $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ и кристобалита (для кварца он выражен слабее), что свидетельствует о медленной перестройке структуры предшествующей фазы, при которой скорость реакции неизмеримо мала. Она сопровождается образованием зародышей (ядер) новой фазы, после чего реакция стремительно завершается полной ее кристаллизацией. То, что превращение кристобалит \rightarrow кварц происходит практически сразу после образования кристобалита без продолжительного индукционного периода, указывает на менее существенную перестройку структуры кремнезема, чем на предыдущих стадиях. Следовательно, все промежуточные реакции можно разбить на две стадии: конструктивную, в которую формируется новая фаза, и автокаталитическую, в которую происходит стремительное накопление фазы.

Как видно из кинетических кривых (рис. 41—44), повышение температуры способствует значительному сокращению индукционного периода и ускорению фазовых превращений до такой степени, что промежуточная фаза еще не успевает развиться в достаточном количестве, как уже появляется новая фаза. Так, повышение температуры до 180°C приводит к значительному сокращению, а при 210°C — к полному исчезновению индукционного периода образования кристобалита и кварца. Наблюдается как бы прямое превращение $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ в кварц. Фаза $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ при этом не успевает еще полностью развиться, а в продуктах реакции уже появляется кварц. Количество кристобалитовой фазы становится ничтожным (в пределах чувствительности рентгенографической диагностики). При очень высоких температурах происходит прямое реконструктивное превращение аморфный кремнезем \rightarrow кварц без участия промежуточных фаз. Постепенная структурная перестройка кремнезема, наблюдающаяся при более низких температурах, при высоких температурах не успевает завершиться в какую-либо индивидуальную фазу и образуется как бы одна непрерывная промежуточная фаза — разупорядоченное состояние кремнекислородных тетраэдров, благоприятствующее формированию конечного продукта — кварца. При умеренных температурах это происходит при высоких давлениях и особенно при повышенной щелочности реакционной среды. Однако при уменьшении последней реакция часто тормозится на промежуточной стадии с образованием фазы (например, кристобалита), которая может существовать сколь угодно долго, как это и имеет место в чистой воде, нейтральных и кислых растворах.

Влияние природы среды на превращение аморфного кремнезема и промежуточных фаз в кварц

В связи с проблемой синтеза высококачественных монокристаллов кварца исследованию влияния природы среды на характер фазовых превращений кремнезема и особенно на кристаллизацию и рост

кристаллов кварца посвящено много работ [13, 63, 254, 314, 325^{*} 368, 452, 584].

В частности, изучены [325, 584] изотермическая кристаллизация плавленного кварцевого стекла в кристобалит или кварц и рост затравочной кварцевой пластины при $T = 400^\circ\text{C}$ и $P = 34$ МПа. Опыты продолжительностью 48 ч проводились в широком диапазоне рН в присутствии различных минерализаторов. В результате было установлено, что никаких фазовых изменений стекла не наблюдается в серной, фосфорной и фтористоводородной кислотах, а также в растворах KHSO_4 и чистой воде. В слабых растворах NaOH (при концентрациях не выше 0,001 М) кварцевое стекло превращается в кристобалит, а в сильных (при концентрации выше 0,002—0,005 М) — в кварц. Увеличение скорости образования кварца с ростом концентрации щелочи подтверждается характером его распределения в автоклаве. При концентрации NaOH , равной 0,005 М, 90% кварца осаждается на стенках автоклава, в растворах 0,007 М — количество его уменьшается до 74%, а при концентрации 0,025 М NaOH переход стекла в кварц происходит так быстро, что отложенный его на стенках автоклава или на затравочной пластине не обнаружено. Такое же распределение кварца по автоклаву наблюдалось и в опытах, проведенных в растворах фосфата натрия.

Кварц кристаллизуется также в водных растворах KF , однако наличие в них HF тормозит его образование. В чистых растворах HF так же, как и в буферных, кварц не образуется до рН = 3, выше которого происходит только слабая кристаллизация кварца. Аналогично ведут себя серная кислота и ее кислая соль KHSO_4 , однако в растворах K_2SO_4 синтез кварца протекает успешно. Ни кварц, ни кристобалит не образуются также в чистых растворах фосфорной кислоты в отличие от растворов ее солей. При этом выход кварца в растворах двухзамещенного фосфата натрия Na_2HPO_4 выше, чем в растворах более кислой соли — NaH_2PO_4 . Раскристаллизация стекла в кварц и рост его монокристаллов при температурах 300—500° С наблюдается также в растворах сульфидов [177, 254] и хлоридов [63] щелочных металлов.

Приведенные экспериментальные данные по кристаллизации кварцевого стекла в кристобалит и кварц и перекристаллизации кварца на затравку хорошо объясняются с учетом гидролиза всех использованных в опытах солей (хлоридных, фторидных, сульфидных, сернокислых и фосфатных) при высоких температурах и давлениях, протекающего с увеличением концентрации гидроксильных ионов в гидротермальных растворах, что доказано как экспериментально, так и теоретически [177, 367]. Отсюда следует, что гидротермальное превращение аморфного кремнезема в кварц происходит только в присутствии гидроксильных ионов в реакционной среде и не происходит в растворах кислот по крайней мере при относительно невысоких давлениях.

Аналогичные результаты получены нами при гидротермальной обработке фаз $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ и $\text{SiO}_2\text{-Y}$ в температурной области 170—

285° С при давлениях до 50 МПа в воде и в растворах HCl, как в чистых, так и в присутствии добавок NaCl или KCl. Гидротермальная обработка указанных фаз в чистой воде в опытах продолжительностью до 157 ч при $T = 170 - 250^\circ \text{C}$ не способствовала переходу их в кварц. При этом наблюдались некоторые структурные изменения исходных образцов, сопровождающиеся сокращением базальных расстояний 001 и завершающиеся образованием фаз, близких по рентгенограмме к разновидностям $\text{SiO}_2\text{-X}_3$ или $\text{SiO}_2\text{-X}_2$. Повышение температуры до 270° С и увеличение продолжительности опытов до 216 ч способствуют полному превращению H-формы $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ в кварц с примесью кристобалита, в то время как в 4%-ном растворе KCl в продуктах реакции образуется смесь $\text{SiO}_2\text{-X}_3$ с кварцем.

Гидротермальная обработка разновидностей $\text{SiO}_2\text{-X}$ и $\text{SiO}_2\text{-Y}$ в 0,1 н. растворах HCl при $T = 170 - 250^\circ \text{C}$ так же, как и в чистой воде, не приводит к фазовым превращениям их в кварц. Удлинение продолжительности опытов до 490 ч при $T = 250^\circ \text{C}$ способствует частичной аморфизации исходной кристаллической фазы $\text{SiO}_2\text{-X}_2$.

Таким образом, в кислых гидротермальных растворах в указанных выше PT -условиях процесс превращения форм $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ в кварц не наблюдается или сильно заторможен, в то время как в чистой воде он протекает довольно успешно, хотя и при относительно высоких температурах (около 270° С). Введение в реакционную среду примесей солей NaCl или KCl мало изменяет кинетику реакции образования кварца в нейтральной и кислой средах. Однако она сильно изменяется при повышении давления.

Влияние давления на кинетику превращения различных форм кремнезема в кварц в чистой воде

Опыты проводились нами в установке высоких давлений при постоянной температуре, равной $200 \pm 3^\circ \text{C}$, и давлениях до 1,2 ГПа. Исходные фазы кремнезема помещались в тонкостенные тefлоновые ампулы с крышкой. Средой, передающей давление в реакционной камере установки, во всех случаях являлся бензин.

При гидротермальной обработке H-форм $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ как в воде, так и в растворах HCl при давлениях до 0,36 ГПа никаких фазовых превращений не наблюдается (табл. 7). При этом происходит только формирование структуры с уменьшенными межплоскостными расстояниями базальных отражений 001, характерной для разновидности $\text{SiO}_2\text{-X}_3$. Однако повышение давления до 0,46—0,50 ГПа способствует полному превращению H-форм $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ и $\text{SiO}_2\text{-Y}$ в кварц в чистой воде, а при $P = 0,60 - 0,80$ ГПа — частичному превращению в растворе 0,1 н. HCl. При увеличении концентрации соляной кислоты до 1,0 н. реакция тормозится и никакого образования кварца не происходит. При дальнейшем повышении давления до 1,05 ГПа кварц успешно синтезируется и в 1,0 н. растворе HCl. При очень высоком давлении (1,15 ГПа) полное превращение кремнезема $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ в чистой воде и растворах 0,1 н. HCl достигается уже в опытах

продолжительностью 50 ч. Не оказывает существенного влияния на кинетику превращения в кварц при высоких давлениях также прогрев исходных образцов кремнезема при температурах 900 и 1100° С, несмотря на то что при 1100° С произошло полное превращение $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ в кристобалит.

Таблица 7

Влияние давления и природы среды на фазовые превращения Н-форм $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ и $\text{SiO}_2\text{-Y}$ при температуре 200° С

Исходная фаза	Природа реакционной среды	P , ГПа	t , ч	Фазовый состав продуктов реакции
Н-форма $\text{SiO}_2\text{-X}_2$	H_2O	0,36	366	$\text{SiO}_2\text{-X}_3$
Н-форма $\text{SiO}_2\text{-X}_2$	0,1 н. HCl	0,36	366	$\text{SiO}_2\text{-X}_3$
Н-форма $\text{SiO}_2\text{-X}_2$	1,0 н. HCl	0,36	366	$\text{SiO}_2\text{-X}_3$
Н-форма $\text{SiO}_2\text{-X}_2$	H_2O	0,46—0,50	224	Кварц
Н-форма $\text{SiO}_2\text{-Y}$	H_2O	0,46—0,50	224	»
Н-форма $\text{SiO}_2\text{-X}_2$	H_2O	0,57	81	»
Н-форма $\text{SiO}_2\text{-X}_2$	H_2O	0,67	6	»
Н-форма $\text{SiO}_2\text{-Y}$	0,1 н. HCl	0,60—0,80	281	Н-форма $\text{SiO}_2\text{-Y}$ + + кварц
Н-форма $\text{SiO}_2\text{-X}_2$	0,1 н. HCl	0,60—0,80	281	$\text{SiO}_2\text{-X}_3$ + кварц
Н-форма $\text{SiO}_2\text{-X}_2$	1,0 н. HCl	0,60—0,80	281	$\text{SiO}_2\text{-X}_3$
Н-форма $\text{SiO}_2\text{-X}_2$	0,1 н. HCl	0,92	5	$\text{SiO}_2\text{-X}_3$
Н-форма $\text{SiO}_2\text{-X}_2$	0,1 н. HCl	1,05	300	Кварц
Н-форма $\text{SiO}_2\text{-X}_2$	1,0 н. HCl	1,05	300	»
Н-форма $\text{SiO}_2\text{-X}_2$	H_2O	1,15	50	»
Н-форма $\text{SiO}_2\text{-X}_2$	0,1 н. HCl	1,15	50	»
Н-форма $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ (900° С)	H_2O	1,00—1,10	468	»
Н-форма $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ (1100° С, кристобалит)	H_2O	1,00—1,10	468	»
Н-форма $\text{SiO}_2\text{-X}_2$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1,20	120	$\text{SiO}_2\text{-X}_3$
Н-форма $\text{SiO}_2\text{-X}_2$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1,00—1,06	610	$\text{SiO}_2\text{-X}_3$
Н-форма $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ (воздушно-сухой)	Бензин	0,55	148	$\text{SiO}_2\text{-X}_3$
Н-форма $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ (воздушно-сухой)	»	0,67	6	Кварц
Н-форма $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ (450° С)	»	1,20	120	Без изменений

Попытка получить кварц при гидротермальной обработке Н-формы $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ в этиловом спирте оказалась безуспешной, несмотря на огромное давление в реакционной камере, равное 1,00—1,06 ГПа, и увеличение продолжительности опыта до 610 ч. В то же время в контакте с бензином воздушно-сухого образца Н-формы $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ уже при $P = 0,67$ ГПа и продолжительности всего 6 ч реакция образования кварца протекает успешно до конца. В образце, предварительно прогретом при $T = 450^\circ \text{C}$ в течение 45 ч с целью полного удаления сорбированной и структурной межслоевой воды, какого-либо изменения фазы в бензине, несмотря на более высокое давление (1,20 ГПа), не произошло.

Эти данные убедительно свидетельствуют о том, что для успешного образования кварцевой фазы из исходных Н-форм $\text{SiO}_2\text{-X}_2$

и $\text{SiO}_2\text{-Y}$ в гидротермальных условиях необходимо присутствие в реакционной среде воды, которая ускоряет процесс реконструктивного превращения фаз, сопровождающегося разрывом одних и образованием других связей между тетраэдрами SiO_4 . Однако, несмотря на то что этиловый спирт содержал значительное количество воды (он не обезвоживался перед опытом), кварц не образовывался. Это может быть связано также с тем, что молекулы этилового спирта заполнили межслоевое пространство Н-формы $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ (в соответствии с механизмом межслоевой адсорбции, изложенным в § 3 гл. III) и препятствовали сближению и поликонденсации кремнекислородных слоев с образованием трехмерного структурного мотива.

Особо следует остановиться на опытах по превращению в кварц других полиморфных разновидностей кремнезема, проведенных нами в чистой воде при температуре $200 \pm 3^\circ \text{C}$ в условиях высоких давлений. В качестве исходных фаз нами использованы: силикагель как чистый, так и содержащий алюминий в виде структурных примесей; природные КТ-опалы (опал из Володарск-Волынского пегматитового месторождения кварца и хлоропал из с. Каменицы, УССР); кристобалит, полученный при длительном нагревании силикагеля при 1200°C , и кристобалит, синтезированный в процессе гидротермальной обработки силикагеля в чистой воде при $T = 500^\circ \text{C}$ и $P \approx 50 \text{ МПа}$.

При обработке силикагеля в чистой воде в течение 56 ч уже при давлении 0,75 ГПа наблюдается полное превращение его в кварц (табл. 8), т. е. происходит непосредственная кристаллизация аморфного кремнезема в кварц без образования промежуточных фаз. При более низких давлениях и температуре 200°C в чистой воде силикагель переходит в рентгеноаморфный опаловидный кремнезем. Однако наличие в реакционной ампуле Н-формы $\text{SiO}_2\text{-X}_2$, превращающейся в ходе опыта в кварц, или молотого кварца способствует трансформации силикагеля в кварц уже при $P = 0,55 \text{ ГПа}$.

Непосредственное превращение силикагеля в халцедон в процессе его гидротермальной обработки при $T = 100\text{--}300^\circ \text{C}$ и $P = 0,3 \text{ ГПа}$ [500] обусловлено высоким рН реакционной среды, увеличивавшимся в ходе опыта от 7 до 10. Действительно, мы не наблюдали никаких превращений силикагеля при обработке его в чистой воде при $T = 160^\circ \text{C}$ и $P = 0,4 \text{ ГПа}$ в течение 283 ч, в то время как в указанной работе при почти такой же температуре (165°C), но меньшем давлении уже через 170 ч продукт реакции содержал 52% халцедона. По-видимому, непосредственной кристаллизацией аморфного кремнезема в кварц при высоких давлениях можно объяснить широкое распространение в природе окварцованных кремнистых пород.

С целью выяснения механизма кристаллизации силикагеля в кварц мы изучали влияние при тех же условиях примесей алюминия в силикагеле или в реакционной среде, а также природы среды на

Фазовые превращения силикагеля, кристобалита и природных опалов при высоких давлениях и температуре 200° С

Исходная фаза	Природа реакционной среды	P, ГПа	t, ч	Фазовый состав продуктов реакции
Силикагель	H ₂ O	0,55	148	Опал
Силикагель + Н-форма SiO ₂ -X ₂	H ₂ O	0,55	148	Кварц
Силикагель + молотый кварц	H ₂ O	0,57	81	»
Силикагель (1200° С, кристобалит)	H ₂ O	0,55	148	Кристобалит
Хлоропал	H ₂ O	0,55	148	Опал
Хлоропал + Н-форма SiO ₂ -X ₂	H ₂ O	0,55	148	»
Силикагель	H ₂ O	0,75	56	Кварц
Силикагель + 0,5% Al _{стр}	H ₂ O	0,75	56	Силикагель
Силикагель + 2% Al ₂ O ₃	H ₂ O	0,75	56	Опал
Силикагель	Бензин	0,75	56	»
»	H ₂ O	0,78	271	Кварц
Хлоропал	H ₂ O	0,78	271	»
Силикагель	H ₂ O	0,92	5	Опал
»	H ₂ O	1,00—1,10	468	Кварц
Силикагель (1200° С, кристобалит)	H ₂ O	1,00—1,10	468	»
Силикагель (1200° С, кристобалит)	0,1 н. HCl	1,00—1,10	468	Кристобалит
Силикагель + 0,2% Al _{стр}	H ₂ O	1,00—1,10	468	Опал
Кристобалит (гидротермальный)	H ₂ O	1,00—1,06	610	Кварц
Силикагель	0,1 н. HCl	1,10	396	Опал + кварц
Хлоропал	H ₂ O	1,10	396	Кварц
Опал	H ₂ O	1,10	396	»
Силикагель	H ₂ O	1,16	50	»
»	0,1 н. HCl	1,16	50	Опал
Силикагель (1200° С, кристобалит)	H ₂ O	1,16	50	Кварц
Опал	H ₂ O	1,16	50	»
Силикагель	C ₂ H ₅ OH	1,14	135	Опал
Хлоропал	C ₂ H ₅ OH	1,14	135	»
Опал	C ₂ H ₅ OH	1,14	135	»

кинетику процесса. Оказалось, что добавка в реакционную смесь 2% Al₂O₃ способствует образованию только опаловидного кремнезема, а содержание 0,5% «структурного» алюминия (Al_{стр}) в силикагелях тормозит даже процессы текстурных изменений в них. При этом увеличение давления от 0,75 до 1,0—1,1 ГПа и продолжительности опытов от 56 до 468 ч не способствует кристаллизации силикагеля. Аналогично и при обработке силикагеля в бензине (даже при наличии в образце адсорбированной воды) процесс завершается образованием только опаловидного кремнезема. Образование кварца не наблюдается также при обработке силикагеля в этиловом спирте, несмотря на давление 1,14 ГПа и продолжительность опыта до 135 ч.

Эти данные указывают на то, что превращение силикагеля в кварц успешно протекает только в чистой воде, а присутствие алюминия, этилового спирта или отсутствие воды в реакционной среде тормозит кинетику процесса.

При проведении экспериментов в 0,1 н. растворах HCl, не говоря уже об 1,0 н. растворах HCl, в отличие от H-формы $\text{SiO}_2\text{-X}_2$, превращение силикагеля в кварц идет с большим трудом и только частично при давлении порядка 1,1 ГПа и продолжительности опытов 396 ч. При этом на дне ампулы образуется тонкая полупрозрачная пластинка, что свидетельствует о формировании кварцевой фазы в данном случае не в самом опаловидном кремнеземе, а путем переноса кремневой кислоты через раствор и конденсации ее на твердой тефлоновой поверхности.

Образование кварца успешно происходит также при гидротермальной обработке природных КТ-опалов в чистой воде уже при давлении 0,78 ГПа и особенно при 1,10 и 1,16 ГПа. Однако в этиловом спирте, как и в случае силикагеля, кристаллизации опалов не происходит. При раскристаллизации больших кусков опалов обнаружено, что образование кварцевой фазы начинается с их поверхности, при этом появляется рыхлая белая кварцевая оторочка, распространяющаяся в глубь куска. В зависимости от продолжительности опытов количество неизмененного опала, который сохраняет даже цвет исходного материала, во внутренней части кусков будет различным. Эти данные свидетельствуют о том, что фазовые превращения происходят только в той части куска опала, которая непосредственно подвергается «агрессивному» воздействию воды и не наблюдаются в «сухой» внутренней части куска. В случае силикагелей, где доступность внутренней поверхности намного выше из-за их высокой пористости, кварц образуется по всей массе кремнезема.

При обработке в чистой воде кристобалита, синтезированного в гидротермальных условиях и в процессе прокаливании силикагеля при $T = 1200^\circ\text{C}$, наблюдается фазовая трансформация его в кварц даже в непродолжительных опытах (до 50 ч) при $P = 1,16$ ГПа, как и в случае непрокаленного силикагеля. Однако присутствие соляной кислоты в воде (0,1 н. раствора HCl) не способствует подобному превращению кристобалита даже если продолжительность опыта увеличена до 468 ч при давлении 1,0—1,1 ГПа. Превращение кристобалита в кварц в чистой воде наблюдалось также в опытах, проведенных при $T = 250^\circ\text{C}$ и $P = 1,5$ ГПа [470]. В этих условиях фазовые превращения завершались полностью уже в течение одного часа.

Таким образом, повышение давления способствует непосредственному фазовому превращению в кварц при гидротермальной обработке в чистой воде как искусственных, так и природных модификаций кремнезема (силикагеля, КТ-опалов, $\text{SiO}_2\text{-X}_2$, $\text{SiO}_2\text{-Y}$, кристобалита). Повышение давления приводит также к частичной кристаллизации силикагеля в 0,1 н. растворе HCl и к полному

превращению Н-формы $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ в кварц даже в более концентрированных растворах HCl . Для кристобалита подобное превращение в изученных PT -условиях не происходит вообще. Отсутствие фазовых превращений в силикагеле при обработке в бензине, а также в силикагеле, Н-форме $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ и опалах при обработке в этиловом спирте указывает на то, что реакция образования кварца успешно протекает только в воде, в которой облегчаются процессы гидролиза одних силоксановых связей и образование новых, особенно когда в ней содержится достаточное количество гидроксильных ионов. Присутствие алюминия уменьшает растворимость силикагеля и тем самым влияет на кинетику его превращения в кварц.

При исследовании фазовых превращений силикагеля в чистой воде при высоких давлениях нами был обнаружен рост затравочных пластинок кварца уже при $P = 0,75$ ГПа и продолжительности опыта 56 ч. Изотермическое нарастание кварца на затравку в чистой воде при относительно невысокой температуре (200°C) получено впервые. В. П. Бутузов и др. [42] подобные явления наблюдали при значительно более высоких температурах $480\text{--}560^\circ\text{C}$ и давлениях до $0,42$ ГПа.

Кроме того, мы попытались перекристаллизовать в чистой воде образцы природного халцедона и промышленного кварцевого стекла в кварц. Опыты, выполненные при $T = 200^\circ\text{C}$ и $P = 1,1$ ГПа, не привели к каким-либо изменениям исходной фазы. Однако при повышении температуры до 250°C при давлении около $1,0$ ГПа наблюдалась полная перекристаллизация стекла и частичная халцедона в кварц, который образовывался в виде белой корочки на кусках халцедона или в виде осадка на дне ампулы. Эти данные свидетельствуют о том, что превращение халцедона в кварц, несмотря на незначительные структурные различия, также сопровождается реконструктивными изменениями исходной фазы, обусловленными процессами растворения и переотложения кремнеземного вещества.

Механизм образования кварца в гидротермальных условиях

Приведенный экспериментальный материал показывает, что гидротермальная кристаллизация кварца успешно протекает в водных растворах щелочей или солей, гидролизующих с образованием щелочей, и не происходит при умеренных давлениях и температурах в чистой воде и растворах кислот. Следовательно, образование кварца катализируется гидроксильными ионами. Последние катализируют также формирование промежуточных фаз $\text{SiO}_2\text{-X}$, $\text{SiO}_2\text{-Y}$ и кристобалита. Следует заметить, однако, что если фазы $\text{SiO}_2\text{-X}$ и $\text{SiO}_2\text{-Y}$ синтезируются только в довольно щелочных условиях, то кристобалит синтезируется и в слабощелочных растворах, т. е. при невысокой концентрации ионов OH^- в реакционной среде.

При кристаллизации аморфного кремнезема в кварц в щелочных растворах в области температур $120\text{--}250^\circ\text{C}$ и давлений до $0,4$ ГПа

нами было показано [156], что скорость процесса кварцеобразования на всех промежуточных стадиях при умеренных давлениях является функцией концентрации ионов OH^- в реакционной среде (рис. 45). При $P \approx 0,4$ ГПа подобная зависимость сохраняется только в области невысоких концентраций КОН. Аналогичное соотношение скорости образования кварца и концентрации щелочи в реакционной среде получено также в ходе гидротермальной обработки аморфного кремнезема при давлении насыщенных паров и температурах 180—250° С [400]. В работе [312] при относительно невысоких концентрациях щелочи (0,05—0,40% NaOH) установлено, что скорость образования кварца в процессе гидротермальной обработки аморфной кремнекислоты при температуре 245° С и давлении насыщенных паров пропорциональна концентрации ионов OH^- или силикатных ионов H_3SiO_4^- в реакционной среде. Однако при более высоких содержаниях щелочи, как это видно по кривой 2 (рис. 45), указанная линейность нарушается. Кривая в этом случае подчиняется другим закономерностям, что связано, по-видимому, с изменением степени диссоциации кремнеземного вещества и появлением в растворе более сложных силикатных ионов.

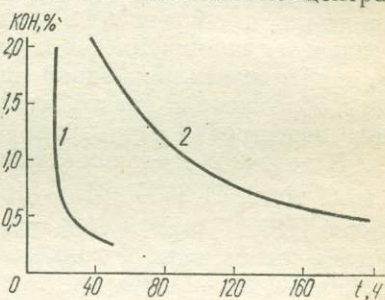


Рис. 45. Зависимость времени полного превращения силикагеля в кварц от концентрации КОН при $T = 150^\circ\text{C}$ и $P = 400$ МПа (1) и при $T = 180^\circ\text{C}$ и $P = 50$ МПа (2)

Действительно, согласно [373], скорость кристаллизации аморфного кремнезема в кварц при $T = 330^\circ\text{C}$ в сильнощелочных растворах пропорциональна квадрату концентрации гидроксильных ионов или двухзарядных силикатных анионов $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ в растворе.

Экспериментальные результаты хорошо коррелируют с данными физико-химических исследований состава и природы среды газовойжидких включений природных образцов кварца различного генезиса [105, 243]. Согласно работам [105, 243], рН минерализующих растворов обычно находится в области 6—9,5. При этом необходимо учитывать поправку на температуру и давление во время кристаллизации кварца.

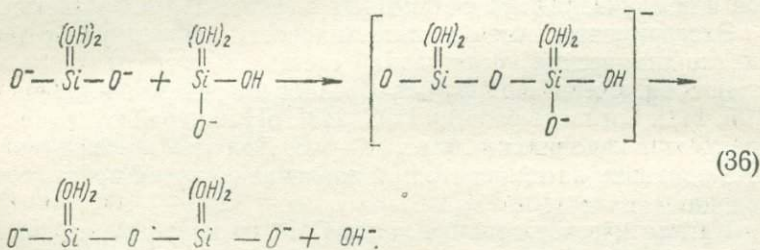
Каталитическое влияние ионов OH^- на кварцеобразование связано с природой кремнекислородных связей и электроноакцепторными возможностями кремния в них, зависящими от характера среды, и прежде всего от рН минерализующих растворов.

Электроноакцепторные свойства кремния, обусловленные наличием у него свободных $3d$ -орбиталей, способствуют тому, что кремний может принимать участие в донорно-акцепторных взаимодействиях с различными активными молекулами и ионами, чем объясняется, в частности, тенденция кремневой кислоты к полимеризации в водных растворах (§ 1, гл. II).

Образование кварцевой фазы (а также промежуточных кристаллических форм кремнезема) представляет собой фактически конечный этап полимеризации кремневой кислоты, который завершается формированием трехмерной сетки связей типа Si—O—Si. Однако в отличие от обычной полимеризации кристаллизация кварца и рост кварцевой фазы проходят успешно только в щелочной среде, благоприятствующей ионизации и дегидроксилированию кремневой кислоты. В то же время простая полимеризация, протекающая с большой скоростью в кислой, нейтральной и слабощелочной средах, приводит к образованию сильно гидроксированного продукта (гидрогеля поликремневой кислоты). Для его кристаллизации наряду с дегидроксилированием кремнеземного вещества, необходимым для образования связей $\equiv\text{Si—O—Si}\equiv$, требуется дополнительная перестройка структуры.

В щелочной среде молекулы ортокремневой кислоты ионизированы до ионов H_3SiO_4^- (pH ~ 10), $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ (pH $\sim 11,7-12,5$) и частично HSiO_4^{3-} (pH $> 11,7-12,5$ вплоть до 14) (см. § 2, гл. II). При этом в зависимости от ионного состава растворов, определяющегося pH, возможны следующие типы поликонденсации продуктов диссоциации кремневой кислоты, протекающей по реакции нуклеофильного замещения $S_N2-\text{Si}$: молекул H_4SiO_4 и ионов H_3SiO_4^- (pH < 10), а также ионов H_3SiO_4^- и $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ (pH $< 11,7-12,5$). Конденсация ионов $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ и HSiO_4^{3-} маловероятна из-за предельного понижения электроноакцепторной способности атомов кремния в них.

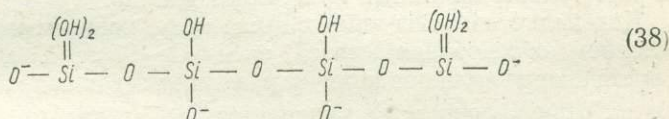
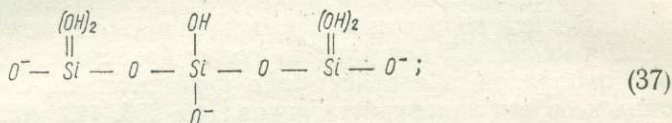
Согласно схеме (21), реализация реакции первого типа приводит к образованию сильно гидроксированных нейтральных полимерных молекул. Для реакции второго типа в соответствии с механизмом S_N2 -замещения схему процесса можно представить так:



Согласно этой схеме, двухзарядный ион кремневой кислоты атакует однозарядный, так как для второго иона электроноакцепторные свойства атома кремния более выражены, чем для двухзарядного. Формирование связи $\equiv\text{Si—O—Si}\equiv$ при этом сопровождается образованием нестабильного промежуточного соединения с пятикоординационным центральным атомом кремния, которое распадается с отщеплением гидроксильных групп одного из взаимодействующих ионов. Ион OH^- , отщепляющийся при реакции поликонденсации

ции, является катализатором процесса и используется в дальнейшей ионизации ортокремневой кислоты, происходящей путем нейтрализации одного из ее протонов.

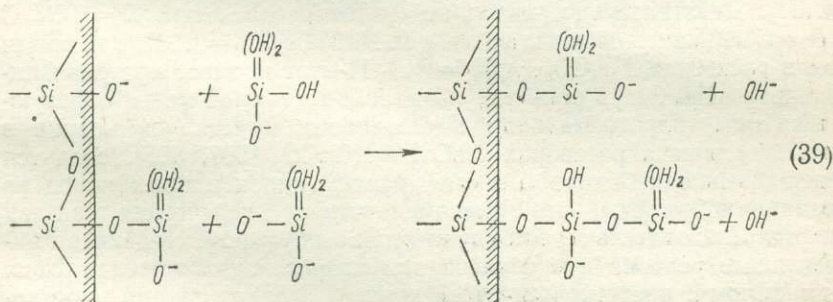
Последующее взаимодействие двухзарядного иона дикремневой кислоты с двухзарядным мономерным ионом приводит к образованию аниона трикремневой кислоты (37), а затем аниона тетракремневой кислоты (38) и т. д.:



Аналогичным образом реакция будет протекать и в случае образования не только линейных, но и кольцевых слоистых и трехмерных полисиликатных анионов, завершаясь образованием зародышей кварца.

Кварцеобразование по рассмотренному типу реакций поликонденсации более вероятно, чем в случае реакций между нейтральной молекулой H_4SiO_4 и ионом H_3SiO_4^- , так как приводит к образованию менее гидроксильированного и более ионизированного продукта, что способствует, как показано ниже, формированию структуры кварца и облегчает конденсацию силикатных анионов из растворов при росте полимеров, зародышей и кристаллов кварца.

Рост поверхности кварца упрощенно можно представить следующим образом (если опустить стадию образования промежуточных комплексов, активирующих процесс поликонденсации):



При этом центры типа $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ на полностью ионизированной поверхности кварца атакуют однозарядный ион H_3SiO_4^- (у которого электроноакцепторные свойства атома кремния выше из-за гидроксильированного состояния) и извлекают их из раствора. Двухзарядный ион $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, у которого электронная плотность

на атоме кремния выше, чем у поверхностных атомов кремния, не может атаковать последние вследствие полного дегидроксилирования поверхности кварца. Однако, как видно из схемы (39), это происходит успешно после предварительной конденсации на ней гидроксированных однозарядных силикатных ионов.

Здесь могут реализовываться самые различные варианты в зависимости от структуры растворенных силикатных ионов и степени гидроксирования кварцевой поверхности. При этом в случае непосредственной конденсации простых силикатных ионов на атомах кремния кварцевой поверхности может происходить бездефектный рост кристаллов, а в присутствии в реакционной среде сложных комплексов или микрокристалликов [116, 265, 443, 452] наблюдается рост только дефектных кристаллов кварца.

Как видно из приведенных выше схем, важным и необходимым условием образования связей $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$, а следовательно, и роста кварца является наличие в силикатных ионах гидроксильных групп, отщепляющихся в виде ионов OH^- в процессе поликонденсации. Этот вывод согласуется с наличием в природных и искусственных образцах кварца изолированных гидроксильных групп, обнаруженных по данным ИК-спектроскопии [379, 431]. OH -группы, представляющие собой дефекты в структуре кварца, могли остаться вследствие неполной конденсации ионов кремневой кислоты при кварцеобразовании.

При достаточно сильной ионизации кремневой кислоты в сильнощелочных средах поликонденсация силикатных ионов по схеме (32) невозможна, так как электроноакцепторные свойства атомов кремния в них предельно ослаблены, а сами атомы кремния экранированы большими ионами кислорода. По-видимому, это происходит в трехзарядных ионах HSiO_4^{3-} , область существования которых согласно второй и третьей константам диссоциации ортокремневой кислоты определяется значениями pH от 11,7—12,5 до 15 (см. § 2, гл. II). Действительно, кварц не синтезировался при $T = 350^\circ\text{C}$ и $P = 70$ МПа в щелочных растворах NaOH с $\text{pH} = 13,5$, в то время как в растворах Na_2CO_3 с $\text{pH} = 10-11$ этот процесс протекал интенсивно [61]. Здесь роль так называемой тяжелой фазы, образующейся при гидротермальном выращивании кристаллов кварца в сильнощелочных растворах NaOH и Na_2CO_3 [207, 555], сводится к извлечению избыточной концентрации гидроксильных ионов из реакционной среды, что благоприятствует успешному синтезу кварца. Следовательно, она служит как бы буфером, создающим оптимальные условия для образования кварца. Сама тяжелая фаза, по-видимому, представляет собой жидкий силикат натрия (соотношение $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ колеблется в пределах 2—5), в котором сильно ионизированные полимерные анионы стабилизированы катионами натрия. Можно допустить, что они образуют кольцевые структуры (например, тетрамеры [35]) с размерами окон, недоступными для более крупных катионов (K^+ , Rb^+ , Cs^+).

В соответствии с изложенными представлениями синтез кварца в сильнощелочных растворах возможен только в надкритической гидротермальной области, в которой константа диссоциации щелочи сильно уменьшается [367], а следовательно, будут уменьшаться рН раствора и степень ионизации силикатных ионов.

Однако при существенном понижении рН (как в слабощелочных и нейтральных растворах) степень ионизации молекул кремневой кислоты значительно сокращается, что уменьшает тенденцию их к поликонденсации. Поэтому образование кварца в таких растворах затруднено. В кислых средах при умеренных давлениях, где ионизация кремневой кислоты и кремнеземной поверхности практически полностью подавлена, процесс кварцеобразования невозможен вообще.

По-видимому, наряду с наличием в реакционной среде достаточно ионизированных молекул кремневой кислоты необходимым условием успешного синтеза кварца является также нахождение их в растворе в мономерной или слабо полимеризованной форме, т. е. в наиболее подвижном состоянии. Это должно облегчить образование промежуточных активных форм на поверхности растущего кристалла [259, 452].

В качестве экспериментального подтверждения правильности рассмотренного механизма кристаллизации кварца могут служить данные о влиянии давления на скорость кварцеобразования в щелочной среде.

Нами была изучена кинетика гидротермальной кристаллизации кварца в аморфном кремнеземе при $T = 150^\circ\text{C}$ в интервале давлений 50—400 МПа в растворах с исходной концентрацией 1%-ной и 2%-ной КОН. Рост давления при всех прочих одинаковых условиях активизирует процесс кварцеобразования, приводя к многократному увеличению скорости реакции (рис. 46). Здесь необходимо отметить, что, с одной стороны, в растворах с более высокой исходной концентрацией щелочи (2% КОН) влияние давления выражено слабее из-за дополнительного воздействия на кинетику процесса большого содержания ионов OH^- , с другой—повышение давления до 400 МПа настолько ускоряет кварцеобразование, что влияние концентрации щелочи уже практически не сказывается в растворах, содержащих больше 0,5—0,7% КОН (кривая 1, рис. 45).

Влияние давления на скорость кварцеобразования при температуре, далекой от критической, при которой рост давления существенно изменяет структуру и свойства водного флюида [367], хорошо согласуется с предложенным нами механизмом реакции образования

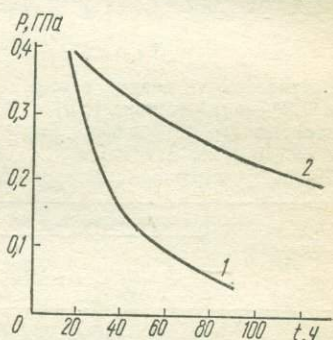


Рис. 46. Зависимость времени полного превращения силикагеля в кварц от давления при $T = 150^\circ\text{C}$ в растворах 2%-ного (1) и 1%-ного (2) КОН

кварца. Действительно, повышение давления должно способствовать атаке довольно большого однозарядного иона кислорода в группе $\equiv \text{Si} - \text{O}^-$ на атом кремния силикатного иона в процессе образования промежуточного пятикоординационного комплекса. Значительную роль при этом будет играть деформация электронной оболочки ионов кислорода атакующего нуклеофильного агента и преодоление электростатического отталкивания со стороны ионов кислорода атакуемых силикатных ионов. Аналогично можно объяснить и то, что область существования «тяжелой фазы» в сильнощелочных растворах натрия при $T = 230-350^\circ \text{C}$ либо сокращается,

Таблица 9

Растворимость кварца в воде и 0,2%-ном растворе КОН в зависимости от давления при $T = 150^\circ \text{C}$ по истечении 70-часового периода растворения

Давление, МПа	Растворимость, г/м ³	
	В воде	В 0,2%-ном КОН
35	9	1000
100	8	1200
195	13	1150
400	12	1200

либо исчезает совсем в процессе повышения давления до 190 МПа [207]. Последнее способствует преодолению стерических препятствий при нуклеофильной атаке ионов OH^- на экранированные кислородными анионами атомы кремния и разрушению вследствие этого сильно ионизированных полисиликатных анионов. Влияние давления на гидротермальную кристаллизацию аморфного кремнезема в определенной степени может быть связано также с глубокими структурными превращениями его.

При обычной полимеризации кремневой кислоты в нейтральной и кис-

лой средах отмеченные препятствия не имеют столь большого значения, как при существенной поликонденсации кремнеземного вещества в щелочных растворах. В первом случае успешному протеканию процесса полимеризации способствует значительное гидроксильрование (и, следовательно, слабая ионизация) взаимодействующих молекул кремневой кислоты, вследствие чего доступность ионов кислорода атакующих групп $\equiv \text{Si} - \text{O}^-$ к атомам кремния облегчается в силу особого перераспределения электронной плотности в связях $\text{Si}-\text{OH}$. Степень поликонденсации таких гидратированных полимеров невысока, о чем свидетельствует повышенное координационное число атомов кремния в них по кислороду, приближающееся к шести [154], а также наличие в таких полимерах групп типа $\text{Si}(\text{OH})_n$ (где $n = 1-3$) [275].

В отличие от кварцеобразования процесс, обратный ему (растворение кварца), практически не зависит от давления в аналогичных *PT*-условиях, несмотря на то что в обоих случаях катализаторами являются ионы OH^- . Как видно из табл. 9, растворимость кварца в чистой воде и в 0,2%-ном растворе КОН по истечении 70-часового периода растворения (в области, далекой от предельной растворимости) почти не изменяется с ростом давления до 400 МПа, что свидетельствует о различии механизмов растворения и кристаллизации кварца.

Также не зависит от давления удельная поверхность гидротермальных силикагелей (рис. 47), являющаяся функцией скорости реакции переноса кремнеземного вещества и изменяющаяся во времени в ходе гидротермальной обработки (удельная поверхность исходного силикагеля составляла $560 \text{ м}^2/\text{г}$). Эти данные указывают на то, что на стадии формирования опаловидного гидроксिलированного кремнезема как растворение аморфного SiO_2 , так и спонтанное отложение (полимеризация) кремневой кислоты не связаны со столь глубокой ионизацией кремнезема, как при реакциях кварцеобразования, сопровождающихся практически полным дегидроксилированием и поликонденсацией кремнеземного вещества. То, что при кристаллизации аморфного кремнезема в кварц образуются промежуточные фазы, особенно четко фиксирующиеся при относительно невысоких температурах, связано с последовательным удалением остаточных ОН-групп и более глубокой структурной перестройкой вещества. Образование промежуточных фаз (например, кристобалита) облегчает дальнейшее дегидроксилирование и перестройку структуры в кварцевую. Как показано в начале параграфа, переход кри-

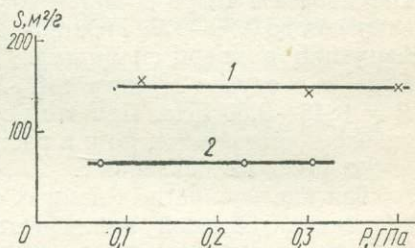


Рис. 47. Влияние давления на удельную поверхность (S) силикагелей, полученных при 15-часовой гидротермальной обработке при $T = 150^\circ \text{C}$ в чистой воде (1) и 2%-ном растворе КОН (2)

стобалита в кварц намного более быстрый, чем кристаллизация аморфного кремнезема в кристобалит. Эти данные, а также факты кристаллизации кварца только в щелочной среде, а кристобалита в слабощелочных и солевых растворах говорят о двух различных механизмах их образования.

Действительно, на первой стадии кристаллизации аморфного кремнезема содержание кремневой кислоты в растворах при заданных условиях намного больше, чем в растворах, равновесных с кристаллической формой — кристобалитом, что обусловлено различием их растворимостей. Поэтому образование кристобалита протекает медленно при повышенном гидроксילировании кремнеземной поверхности и слабой диссоциации кремневой кислоты в растворах, что предопределяет формирование менее плотной, чем у кварца, структуры.

Превращение кристобалита в кварц происходит быстро, но только при достаточных концентрациях щелочи в гидротермальных растворах, т. е. тогда, когда степень гидроксילирования уже сформированной поверхности кристобалита будет невысокой. Процессы перестройки структуры кристобалита в кварцевую, как и непосредственная кристаллизация аморфного кремнезема в кварц, наблюдаются только в условиях сильной ионизации кремнеземного вещества. Это, вероятно, способствует формированию спиралей (винтовых

цепочек) тетраэдров SiO_4 , характерных для кварца, вследствие отталкивания отрицательно заряженных ионов кислорода в группах $\equiv \text{Si}-\text{O}^-$ соседних тетраэдров. При достаточно высокой щелочности, повышенных температурах и особенно давлениях кристобалит в качестве промежуточной фазы может не образовываться вообще, так как высокая ионизация кремнеземного вещества уже в исходном состоянии способствует характерному для кварца распределению тетраэдров SiO_4 в формирующейся кристаллической структуре.

Исходя из приведенных представлений о молекулярном механизме формирования кварцевой структуры, остановимся на опытах по влиянию давления на непосредственный переход аморфного кремнезема в кварц в чистой воде. Как было показано, увеличение давления до 0,75—1,20 ГПа при температуре 200° С приводит к трансформации в кварц силикагеля, природных КТ-опалов и кристобалита, а в случае Н-форм $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ и $\text{SiO}_2\text{-Y}$ это происходит при $P = 0,46\text{—}0,50$ ГПа. При этом образование кварца наблюдается не только в чистой воде, но и в растворах соляной кислоты при достаточно высоких давлениях.

Так как конкретных данных об изменении степени диссоциации гидроксильной поверхности кремнезема и ортокремневой кислоты с ростом температуры и давления нет, рассмотрим некоторые экспериментальные факты. Известно, что с повышением температуры константа диссоциации ортокремневой кислоты pK_1 изменяется от 9,93 при 25° С до 8,56 при 200° С [55] и что при всех температурах давление способствует электролитической диссоциации веществ [210]. Константа диссоциации воды pK_w только при повышении температуры до 200° С изменяется от 14,00 до 11,37 [210]. Увеличение степени диссоциации воды еще более значительно с повышением давления [367, 406]. Эти данные свидетельствуют о том, что при PT -условиях наших экспериментов содержание гидроксильных ионов в воде значительно возрастает, однако не настолько, чтобы существенно увеличить растворимость кремнезема за счет ионизации ортокремневой кислоты. Как видно из табл. 10, растворимость кварца, а также кварцевой фазы, полученной при гидротермальной обработке силикагеля и Н-формы $\text{SiO}_2\text{-X}_2$, в наших опытах при $T = 200^\circ \text{C}$ и давлениях до 0,75 ГПа мало отличается от растворимости кварца при той же температуре, но при умеренных давлениях [433, 483, 561]. В то же время более высокая растворимость Н-формы $\text{SiO}_2\text{-X}_2$, практически не изменяющаяся при повышении давления до 0,32 ГПа, еще не достаточна для превращения указанного кремнезема в кварц. Последнее успешно происходит только при $P = 0,46\text{—}0,50$ ГПа (см. табл. 7). Следовательно, можно заключить, что растворимость различных форм кремнезема в воде существенно увеличивается только при очень высоких давлениях (порядка 1,0—1,2 ГПа).

Высокие давления, по-видимому, в значительно большей мере сказываются на ионизации поверхности кремнеземов, чем на ионизации растворенной кремневой кислоты, так как известно [22, 24],

что даже при обычных температурах и давлениях константа диссоциации pK поверхностных силанольных групп конденсированного кремнезема (силикагеля, кристаллических поликремневых кислот, кристобалита, кварца) колеблется от 2 до 8 (в зависимости от степени полимеризации и упорядочения связей $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ в структуре). Для силикагеля она на два-три порядка, а для кварца почти на шесть порядков ниже константы диссоциации pK_1 мономерной ортокремневой кислоты. Исходя из этого, а также из сильного увеличения диссоциации воды при повышении температуры

Таблица 10

Влияние давления на растворимость различных форм кремнезема в воде при температуре $200 \pm 3^\circ \text{C}$

Исходная фаза	Условия проведения опытов		Растворимость SiO_2 , г/м ³
	P , ГПа	t , ч	
Н-форма $\text{SiO}_2 \cdot X_2$	0,0014	432	920—970
Н-форма $\text{SiO}_2 \cdot X_2$	0,32	480	900—970
Кварц	0,04	100—140	~240 [433, 561]
»	0,10	100—140	~260 [483, 561]
»	0,75	56	190
»	1,00	177	450
»	1,20	120	500—600
Силикагель, превратившийся в ходе опыта в кварц	1,10	396	350
Н-форма $\text{SiO}_2 \cdot X_2$, превратившаяся в ходе опыта в кварц	1,10	396	~350
То же	1,05	300	390

и давления, можно допустить, что высокое давление будет способствовать еще большему понижению pK ионизации кремнеземной поверхности силикагеля и других фаз.

Таким образом, непосредственное превращение силикагеля (и других форм кремнезема) в кварц в воде при высоких давлениях может быть объяснено с учетом высокой ионизации поверхности кремнеземов, а также активирующего влияния давления, способствующего преодолению стерических препятствий при молекулярных процессах разрыва и конденсации межтетраэдрических связей $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ по схемам (36) и (39) с участием ионизированных группировок типа $\equiv \text{Si}-\text{O}^-$. По-видимому, высокое давление также способствует перераспределению электронной плотности в последних и облегчает тем самым атаку их на атомы кремния при перегруппировке тетраэдров SiO_4 с образованием кварцевого мотива. Высокой ионизацией кремнеземного вещества объясняется также то, что при гидротермальной обработке силикагеля, природных опалов и форм кремнезема $\text{SiO}_2 \cdot X_2$ и $\text{SiO}_2 \cdot Y$ при высоких давлениях никогда не образуется кристобалит, а происходит непосредственное превра-

щение их в кварц. Кристобалит, будучи подвергнут воздействию высоких давлений, также легко трансформируется в кварц. Однако наименее устойчивым оказался кремнезем $\text{SiO}_2\text{-X}_2$, который полностью превращается в кварц даже в 1,0 н. растворе HCl (см. табл. 7), в то время как силикагель кристаллизуется только в небольшом количестве даже в менее концентрированном 0,1 н. растворе HCl , а кристобалит устойчив в кислой среде (см. табл. 8).

Неустойчивость фазы $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ обусловлена ее высокоразвитой слоистостью и облегченной вследствие этого межслоевой конденсацией и внутрислоевой перестройкой SiO_4 . В силикагеле и, особенно, в кристобалите, которые обладают гораздо меньшей доступностью внутренней поверхности, чем $\text{SiO}_2\text{-X}_2$, процессы перегруппировки кремнекислородных тетраэдров распространяются на большую глубину и поэтому фазовые превращения протекают более медленно. Действительно, повышение давления до 0,92 ГПа не привело к превращению силикагеля в кварц в опыте продолжительностью 5 ч, в то время как с H -формой $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ оно произошло уже при $P = 0,67$ ГПа примерно за то же время (6 ч). Однако при наличии кварцевой фазы (как это имело место в опытах, в которых силикагель находился совместно с молотым кварцем или с H -формой $\text{SiO}_2\text{-X}_2$, превращавшейся в ходе эксперимента в кварц) кристаллизация силикагеля в кварц наблюдалась при значительно более низких давлениях (0,55 ГПа), чем без нее (0,75 ГПа). Эти факты становятся понятными, если допустить, что кварц катализирует процесс путем адсорбции на его поверхности кремневой кислоты из раствора и формирования при этом сложных кремнекислородных комплексов с кварцевым мотивом (кварцевых ядер). Последние, попадая в раствор, контактируют с силикагелем, ускоряя процессы фазовых превращений в нем.

Рассмотренные выше фазовые превращения возможны только в том случае, если они происходят реконструктивно и сопровождаются разрывом одних и образованием новых более подходящих межтетраэдрических связей $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$. При этом не исключается перенос кремнеземного вещества через раствор. Для успешного протекания указанных процессов в сухих безводных условиях необходимо преодолеть огромный энергетический барьер. Например, при трансформации аморфного кремнезема в кварц в сухих условиях даже при $T = 450\text{--}600^\circ\text{C}$ и $P = 4$ ГПа энергия активации составляет 197 кДж/моль, а в присутствии 10% H_2O она резко уменьшается до 21 кДж/моль [493].

При более низких значениях PT -параметров подобная реакция невозможна вообще. Как видно из табл. 7, даже для такой неустойчивой фазы, как $\text{SiO}_2\text{-X}_2$, при давлении порядка 1,2 ГПа и температуре 200°C никаких фазовых превращений не наблюдается в случае, когда из образца предварительно в течение длительного прогрева при 450°C была удалена вся межслоевая вода и он во время опыта находился в контакте с бензином. В то же время в воздушно-сухом образце даже при более низких давлениях кварцеобразование проте-

кало успешно. Однако оно не происходит или сильно заторможено (правда, при более низких давлениях и меньшей продолжительности опытов) в воздушно-сухом образце силикагеля (см. табл. 8), т. е. в условиях, которые затрудняют перенос растворенной кремневой кислоты. Этот же вывод подтверждается отсутствием фазовых превращений в силикагеле, КТ-опалах и Н-форме $\text{SiO}_2 \cdot X_2$ при давлениях 1,0—1,2 ГПа в опытах с этиловым спиртом. Последний, как и бензин, практически не растворяет кремнезем и не способствует реакции расщепления силоксановой связи. Отметим также, что присутствие в структуре силикагеля или в реакционной среде примесей алюминия уменьшает растворимость силикагеля в воде и тем препятствует образованию кварца даже при увеличении давления до 1,0—1,1 ГПа и продолжительности опытов до 468 ч. О необходимости участия в реакциях фазовых превращений кремнезема молекул воды (или продуктов ее диссоциации) свидетельствуют также данные по изотопному обмену, проводившемуся при $T = 250^\circ$ и $P = 1,5$ ГПа в воде, обогащенной изотопом ^{18}O , как в системах кристобалит — H_2O и кварц — H_2O , так и в процессе фазового превращения кристобалита в кварц [470]. Было обнаружено, что при указанном фазовом переходе, длившемся не больше 1 ч, происходит быстрый изотопный обмен, после которого равновесие в системе кварц — H_2O не наступает даже в течение двух недель.

Приведенные выше данные убедительно показывают, что фазовые превращения различных форм кремнезема в кварц в гидротермальных условиях, как правило, сопровождаются расщеплением — конденсацией межтетраэдрических связей и локальной перегруппировкой тетраэдров SiO_4 , а также растворением и переносом кремнезема через раствор. Все указанные процессы неизбежно связаны с возможностями осуществления реакций нуклеофильного замещения у атомов кремния, определяющимися донорно-акцепторными свойствами кремнекислородных связей в каждом частном случае и присутствием в гидротермальном растворе нуклеофильных агентов.

Таким образом, рассмотренные в настоящей главе результаты экспериментальных исследований процессов кварцеобразования в гидротермальных условиях в зависимости от температуры, давления, природы реакционной среды и состояния исходного кремнезема свидетельствуют о том, что наиболее устойчивой и стабильной формой SiO_2 в гидротермальных условиях является кварц. Это же подтверждается и большим геологическим материалом, полученным при исследовании постседиментационных, метаморфических и магматических процессов формирования пород и минералов. Однако пути образования кварца в природе остаются во многих случаях загадкой и требуют своей расшифровки, которая неизбежно должна базироваться на экспериментальном моделировании природных процессов, познании физико-химических закономерностей реакций перераспределения и фазовых превращений кремнезема в системе $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

В соответствии с общей направленностью нашей работы в настоящей главе рассмотрены проявления типоморфизма минералов кремнезема, связанные с фазовыми переходами и значительными искажениями структур. Мы не анализируем здесь колебаний в прецизионно измеренных параметрах элементарной ячейки кварца, морфологии его кристаллов, характере дефектов в структуре этого минерала, его окраске, плотности, составе примесей, изотопном составе кислорода и т. д. Большинство этих признаков характеризует особенности гидротермального жильного кварца: состав среды, температуру, давление. В меньшей степени они пригодны для расшифровки постседиментационных и метаморфических процессов.

Кроме рассмотренных в главе примеров, важное значение как типоморфный минерал имеет эндогенный коэзит, находки которого известны пока только в виде включений в алмазах [227] и только в двух случаях в виде включений реликтового минерала в эклогитах [197, 540]. Парагенезис коэзита в алмазе является показателем давлений примерно 6 ГПа и температур 1100—1200°С [227]; параметры образования коэзита в грюспидите несколько ниже: $P \geq 2,9$ ГПа, $T \geq 900^\circ\text{C}$ [540], но и в этом случае характеризуют мантийные условия.

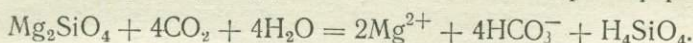
Разнообразие структурных форм кремнезема и степеней упорядочения (кристобалит) делает эти минералы чуткими индикаторами условий данного класса процессов. Важная роль кварца как индикатора ударного метаморфизма установлена недавно. Уникальность значения этого минерала для расшифровки особенностей ударного метаморфизма связана с распространенностью кварца в природе и устойчивостью в условиях эндогенного метаморфизма.

§ 1. ПРЕВРАЩЕНИЯ МИНЕРАЛОВ КРЕМНЕЗЕМА В ПОСТСЕДИМЕНТАЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ

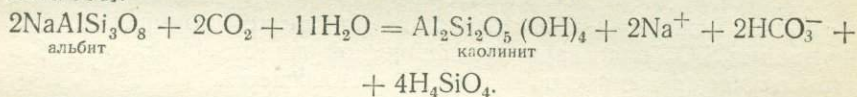
Накопление кремнезема в осадках

Осадочные кремнистые породы, широко распространенные в платформенных и геосинклинальных формациях разного геологического возраста, образуются в основном за счет кремнезема Мирового океана. В океан SiO_2 поступает в результате процессов химического выветривания горных пород (магматических, метаморфических и более древних осадочных), а также с продуктами вулканических извержений.

Силикаты слагают свыше 75% объема пород, с которыми соприкасаются почвенные и грунтовые воды. Они представлены главным образом оливином, пироксеном, амфиболами, полевыми шпатами, слюдами и другими минералами. Из-за большой распространенности силикатов их химическое выветривание играет важнейшую роль в снабжении природных вод растворенными веществами. Воды, формирующиеся среди полевошпатовых изверженных пород, содержат преимущественно Na^+ , Ca^{2+} и HCO_3^- , а также высокие концентрации SiO_2 . Первоисточником растворенного кремнезема служат силикатные минералы, которые претерпевают химические превращения под действием просачивающихся сквозь них вод. Химическое выветривание силикатов осуществляется путем гидролиза и реакции с CO_2 , например, безалюминиевого минерала форстерита:



Вода в ходе реакции становится все более щелочной. При химическом выветривании алюмосиликатов главным продуктом изменения является каолинит. Однако в зависимости от состава выветривающихся исходных минералов, начального содержания и времени воздействия вод могут образовываться и монтмориллонит, хлорит, иллит, различные гидраты оксидов железа, алюминия, гидроалюмосиликаты и реже цеолиты. В качестве примера химического выветривания алюмосиликатов приведем реакцию преобразования альбита [64]:



Часть компонентов переходит в раствор, и щелочность почвенной воды повышается за счет уменьшения содержания CO_2 . Дальнейшая реакция протекает с меньшей скоростью путем простого гидролиза. В результате реакции в водах образуются HCO_3^- , Na^+ и H_4SiO_4 в отношении 1 : 1 : 2. Можно рассчитать аналогичные реакции образования кремневой кислоты из других алюмосиликатов и на основании этого предсказывать химические составы природных вод, циркулирующих в изверженных породах, если известен примерный минеральный состав конкретных типов магматических пород [64].

Выщелоченный кремнезем ведет себя по-разному: он может преотлагаться, образуя локальные скопления внутри материнских пород, но может и удаляться из пород в растворенном виде. В настоящее время принято считать, что кремнезем в природных водах находится в виде истинного или коллоидного раствора [142].

Основная масса SiO_2 в вулканических областях поступает в морские или озерные бассейны при подводных извержениях как в момент извержения, когда горячие пирокластические обломки находятся в воде во взвешенном состоянии, так и в результате растворения после их отложения в виде осадка на дне бассейна [223]. Большое значение имеет вынос веществ эксгаляциями и гидротермами в

поствулканическую стадию. На п-ве Камчатка, в долине гейзеров, кремнезем, выносящийся в составе гидротерм, образует «накипь» — гейзериты, состоящие из почти чистого относительно легко растворимого аморфного кремнезема. Натёки гейзеритов образуются также термальными источниками Исландии, Йеллоустонского национального парка (США), Новой Зеландии.

Существенная роль в выносе кремнезема принадлежит водам, просачивающимся через толщи вулканогенных пород (вулканического пепла).

Концентрации растворенного кремнезема в морской воде (менее 12 г/м^3) значительно ниже его растворимости в водах данного состава (более 100 г/м^3); воды зоны гипергенеза также недосыщены SiO_2 [64, 142]. Поэтому основным способом извлечения растворенного кремнезема из вод является усвоение его организмами с кремнистым скелетом — диатомеями, радиоляриями, силикофлагеллятами, кремневыми губками, которые обладают способностью извлекать SiO_2 из недосыщенных природных растворов, что подтверждается многочисленными опытами [80]. Однако кремнезем раковин этих организмов может при осаждении скелетных остатков снова растворяться в иловых водах, при этом концентрация SiO_2 в воде возрастает настолько, что при незначительном изменении pH происходят переосаждение кремнезема и цементация им осадка.

Возможность хемогенного (неорганического) осаждения SiO_2 признается не всеми исследователями [134, 253]. Данный процесс, очевидно, может реализоваться лишь при резком повышении концентрации SiO_2 благодаря вулканической деятельности, хотя и в этом случае биогенное осаждение не исключается.

Большое значение в неорганической садке кремнезема могут иметь оксиды алюминия, железа и др. Экспериментально показано, что оксиды металлов способны поглощать большое количество кремнезема даже из разбавленных растворов [85].

Примером хемогенной садки кремнезема являются опаловые силициты и опоки морских олигоценовых отложений Западной Грузии [223, 258]. Источники SiO_2 связаны с вулканическими извержениями в соседних структурно-фациальных зонах Большого Кавказа. В Закавказье наземная вулканическая деятельность интенсивно проявилась в неогене — антропогене. Кремнезем гидротермами и с массами пеплового материала выносился в озера. На определенных этапах его концентрация увеличивалась настолько, что начиналось химическое осаждение в виде геля, цементирующего панцири диатомей [223].

Изучение кремнистых осадков Парижского бассейна, Датско-Польского авлакогена, западного склона Украинского щита, Днепровско-Донецкой впадины, Донбасса, Закавказья, о-ва Сахалин, а также прослоев силицитов в осадочной толще мезо-кайнозоя Атлантического и Тихого океанов дало основание считать, что кремнезема накопление в бассейнах платформенных и геосинклинальных областей прошлого связано с разными источниками кремнезема.

Так, в геосинклиналях, где развита интенсивная вулканическая деятельность, особенно эффузивный вулканизм подводного типа, основным источником кремнезема является вулканический вынос [60, 253]. Здесь создавались условия для более широкого развития кремнистых организмов, которые переносили в осадок поступавший растворенный кремнезем. Подчиненную роль играл кремнезем, принесившийся с водным стоком с суши.

Такой генезис имеют кремнистые отложения геосинклинальных зон: диатомиты Скибовой зоны Восточных Карпат, Западного Предкавказья (Таманский п-ов), о-ва Сахалин, п-ва Камчатка. Для осадков этого типа характерны загрязненность глинистым и пирокластическим материалом, наличие прослоев туфов, туффитов и т. д. [86].

В континентальных условиях в некоторых районах (например, на юго-западной окраине Восточно-Европейской платформы) на отдельных этапах геологического развития первоисточником кремнезема, питающим морские водоемы, являлась суша (для данного примера — Украинский щит, выступы фундамента на территории Белоруссии) [185, 222].

Ф. С. Перес [185] и Ю. Н. Сеньковский [222] не отрицают суши (Украинский щит) как возможный источник выноса кремнезема в седиментационный бассейн на отдельных этапах геологического развития данной территории, но считают, что доля принесенного с суши кремнезема в общем балансе невелика. Развитие обильной флоры и фауны с кремневой функцией могло осуществляться при наличии более мощного источника кремнезема. Таким источником Ю. Н. Сеньковский считает глубинные океанические воды, проникающие из геосинклинали в эпиконтинентальные бассейны, что подтверждается новыми материалами по литологии меловых платформенных фаций [222]. Для понимания данного вопроса большую роль играют исследования закономерностей кремненакопления в современных морях и океанах. Работами А. П. Лисицына [133, 134] показано, что основным источником кремнезема при современном осадкообразовании является резервуар Мирового океана. Материковый сток играет подчиненную роль, определяя кремненакопление лишь в морях, которые почти не связаны с океаном, а также в водоемах озерного типа. Материковый сток растворенного кремнезема составляет 0,324 и 0,462 млрд. т в год [85, 222], в то время как запасы SiO_2 в Мировом океане — 5480 млрд. т [233]. Биологическое поглощение кремнезема (только фитопланктоном) составляет 80—161 млрд. т в год [133], что почти в 250 раз превышает поступление кремнезема с суши.

Для выяснения природы кремненакопления важное значение имеют данные, полученные при исследовании океанических кремнистых осадков, вскрытых при глубоководном бурении [214, 309, 310, 311, 359].

Современные силифицированные морские осадки по происхождению относятся преимущественно к биогенным. Подтверждением этому служат корродированные кремнистые скелетные обломки,

оболочки в осадках с шертами и порцелланитами, а также находки кремнистых фоссилий (окаменелостей) в силифицированных отложениях.

Большинство порцелланитов Северной Атлантики и Тихого океана встречены в отложениях измененных вулканитов, содержащих цеолит (клиноптилолит) и монтмориллонит, а также иногда сепиолит и палыгорскит. Ассоциация клиноптилолита, монтмориллонита и КТ-опала часто встречается в измененных пирокластических морских и континентальных отложениях [512, 513].

Наблюдались [391] тесные прорастания монтмориллонита и разупорядоченного кристобалита (КТ-опала) в некоторых бентонитах, в них же обнаружены КТ-опалы в виде леписфер (т. е. тонких пластинок, собранных в сферу). Известны находки леписферического КТ-опала и клиноптилолита в отложениях вулканического пепла Калифорнии.

Осажденный в результате литификации кремнезем образует кремнистые осадочные породы, среди которых выделяют [86] сложенные преимущественно органогенными остатками (диатомиты, спонголиты, радиоляриты, силикофлягеллиты) и сложенные преимущественно бесструктурными (неправильными, глобулярными) частицами опала (опоки, трепелы). В стадию диагенетических изменений скелетные обломки могут настолько переработаться процессами растворения и переотложения, что разрушается тонкая структура организмов, кремнистый осадок превращается в агрегат мелкокристаллического кварца, в котором не остается видимых признаков биогенной природы осадка.

Минеральный состав силицитов: халцедон, кварц, низкотемпературный кристобалит, опал-кристобалит (КТ-опал) и аморфный опал А-опал. Кроме минералов кремнезема в силицитах встречаются карбонаты, а также глинистые минералы, относящиеся в основном к группе монтмориллонита, гидрослюд и каолинита. В меньшем количестве отмечается цеолит, редко — палыгорскит.

В англо-американской литературе тонкозернистые, обогащенные кварцем (халцедоном) породы отнесены к шертам, или чертам (chert) в соответствии с классификационными определениями У. Смита [311]. Породы, состоящие из разупорядоченного кристобалита (КТ-опала), называются порцелланитами. В шертах может встречаться также КТ-опал, но кварца в них должно быть значительно больше; в порцелланитах КТ-опал преобладает над кварцем [214, 309, 359]. В советской литологической литературе нет общепринятого термина, эквивалентного понятиям *шерт* и *порцелланит*. Подобные шертам породы называют иногда кремнистыми породами или кремьями [590]. Порцелланитам примерно соответствуют опоки, трепела. В данной работе термины *шерт* и *порцелланит* употребляются нами для различия кварц-, халцедон- и КТ-опалсодержащих образований, между которыми существуют постепенные переходы.

Конституционные особенности минералов кремнезема разного генезиса

Для выяснения генетической природы осадочного кремнезема используются некоторые физические характеристики его минералов биогенного и абиогенного происхождения. Так, кристобалит и КТ-опал биогенного происхождения отличаются от аналогичных форм SiO_2 абиогенного генезиса показателем структурного совершенства, определяемым по дифрактограммам, отношением a/b (где a — общая высота, b — ширина основного кристобалитового пика с $d = 0,410-0,405$ нм). В кристобалите и опал-кристобалите из меловых кремнистых пород биогенного происхождения Вольно-Подольской плиты отношение $a/b = 4-10,0$ [222]. Близкое значение показателя структурного совершенства (6,0) было получено [398] для КТ-опала ($d = 0,412$ нм) из монтерейского диатомита (Калифорния). Значения $a/b = 3,0-7,0$ характерны для КТ-опалов, слагающих порцелланиты и опокоподобные силициты мезо-кайнозоя Атлантического и Тихого океанов [309, 386].

Для кристобалита и опал-кристобалита абиогенного происхождения отношение a/b значительно больше и достигает 48,0—59,0 [398]. Такие же значения отмечаются и у α -кристобалита, искусственно полученного в гидротермальных условиях.

Таким образом, рентгенографически кристобалит разного генезиса характеризуется разным строением основного кристобалитового пика. Очевидно, однако, что количественные сравнения по этому параметру возможны только в пределах серий образцов, исследованных при одних и тех же условиях (идентичность прибора, регистрации, щелей, излучения и т. д.), т. е. должны быть сведены до минимума расхождения, вызываемые различием в инструментальном уширении линий.

Изучение изотопного состава SiO_2 осадочных пород показало, что биогенный кремнезем, как правило, обнаруживает более высокие значения $\delta^{18}\text{O}$, чем абиогенный. Для А-опала и КТ-опала, выделенных из миоценовых диатомитов Монтерей (Калифорния), величина $\delta^{18}\text{O}$ составляет 38—40% и 34% соответственно [398]. Кремнезем абиогенного происхождения характеризуется низкими значениями $\delta^{18}\text{O}$: 8,8—11,2% для опал-кристобалита из обсидиана (Калифорния) и осадка гидротермального источника; 5,5% для гидротермального кварца; 15% для кварцев (гейзеритов) среднетемпературного (100—180°С) гидротермального процесса [104].

Изучение кремнезема биогенного происхождения методом ИК-спектроскопии показало, что на его спектрах наряду с основными полосами пропускания имеются слабые полосы при 3760, 3630 и 2930 см^{-1} , отнесенные [194] к R—ОН в кремнийорганических соединениях.

Литологи отмечают стадийный характер формирования осадочных пород. Первоначально осадок представляет собой неравновесную физико-химическую систему, сильно обводненную и богатую органическим веществом. Последующие изменения осадка (уплотнение, цементация, растворение и переосаждение) от первоначального его вида до метаморфической породы некоторые исследователи называют диагенетическим процессом. Именно в таком широком смысле понимают диагенез в зарубежной литологической литературе [52]. Иная терминология принята для описания постседиментационных преобразований осадков в советской литературе. Диагенез ограничивается только первой стадией преобразования осадка, т. е. превращением его в осадочную породу. Затем выделяются более поздние превращения самой породы — катагенез и метагенез (или ранний метаморфизм). Причем глинистые минералы с их быстрой реакцией на различные термодинамические условия являются важнейшими индикаторами, характеризующими отдельные стадии и этапы. Кроме того, критериями для выделения постдиагенетических стадий служат минеральные парагенезисы и трансформация органического вещества, минералого-структурные особенности пород, их физико-химические свойства.

Современное состояние учения о минералогических и геохимических особенностях постседиментационных процессов детально изложено в работах Г. В. Карповой [107, 108], А. Г. Коссовской [122], Н. В. Логвиненко [136], А. В. Копеловича [121] и др. Нами использована терминология и номенклатура, принятая советскими литологами. **Гипергенез** — стадия разрушения материнских пород в коре выветривания и образования материала для осадка. **Седиментогенез** — перенос и отложение — образование осадков. **Диагенез** — превращение осадков в осадочную породу. **Катагенез** (начальный и глубинный) — изменение осадочных пород. **Метагенез** — глубокие изменения осадочных пород, переход к метаморфизму. Границу между стадиями провести трудно, например, между поздней стадией диагенеза и ранней катагенеза. С термодинамической точки зрения границей таких процессов следует считать образование новых минеральных ассоциаций, когда температура и давление становятся факторами, определяющими их появление. Согласно Г. В. Карповой [108], например, стадии катагенеза и метагенеза имеют следующие *PT*-области устойчивости: 1) катагенез ранний (начальный) — T до 100°C , P до $0,1$ ГПа; 2) катагенез поздний (глубинный) — $T = 100\text{--}250^\circ\text{C}$, $P = 0,1\text{--}0,2$ ГПа; 3) метагенез — $T = 250\text{--}400^\circ\text{C}$, $P = 0,2\text{--}0,4$ ГПа. Однако, несмотря на существование большого фактического материала по постседиментационным изменениям осадочных пород, многие вопросы превращений не решены однозначно. Слабо изучены минералого-геохимические критерии для выделения зон раннего и позднего катагенеза особенно для осадочных образований, не содержащих глинистых минералов.

Изучение современных, голоцен-плейстоценовых и более древних кремнистых осадков в бассейнах Атлантического, Тихого и Индийского океанов показало [85, 134, 222, 223], что аморфный кремнезем скелетов диатомей, губок, радиолярий подвергается преобразованию уже во время медленного осаждения на дно водоема. Скорость растворения кремнезема увеличивается с возрастанием рН. Установлено, [85], что при $\text{pH} = 3,2-3,3$ раковины диатомей практически не растворяются; при $\text{pH} = 6,2-6,3$ в раствор переходит $17 \text{ г/м}^3 \text{ SiO}_2$; при $\text{pH} = 7,2$ растворимость раковин увеличивается вдвое и при $\text{pH} = 8,6-9,2$ составляет 50 г/м^3 . Значение рН морской и океанской воды $7,7-8,3$. На процесс растворения влияют также резкая ненасыщенность кремнеземом придонных вод, температура и давление. В опресненных участках с рН, близким к нейтральному, создавались условия для формирования мощных толщ диатомитов, спонголитов, радиоляритов. Так сформировались диатомиты среднего и позднего эоцена Зауралья, палеоцена Поволжья. При повышении щелочности идет более интенсивное растворение с насыщением кремниесилой иловых растворов, остуднение кремнистых органических остатков. В стадию диагенеза происходило затвердевание гелей кремнезема, образование глобулярного опала, опок и трепелов. Кинетика этого процесса еще не расшифрована.

Аморфный биогенный и абиогенный кремнезем — исходный материал для формирования кристаллических фаз SiO_2 осадочных пород. Поэтому изучение кристаллизации в системе $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, перехода аморфного кремнезема в кварц через промежуточные метастабильные формы и промежуточные фазы имеет большое значение для понимания процессов, происходящих на стадиях седиментогенеза, диагенеза, катагенеза и раннего метаморфизма. В щелочных и умеренно щелочных средах при повышенных температурах ($120 - 250^\circ \text{C}$) и давлениях до $0,4 \text{ ГПа}$ превращение аморфного кремнезема в кварц идет через слоистые метастабильные формы ($\text{SiO}_2 - \text{X}$ [400]; $\text{SiO}_2 - \text{X}_1$; $\text{SiO}_2 - \text{X}_2$; $\text{SiO}_2 - \text{X}_3$; $\text{SiO}_2 - \text{Y}$ [160], кенияит [295, 348], магадитт [348]). В условиях эксперимента при повышенных термобарических условиях (см. гл. III) метастабильные слоистые формы существуют в течение нескольких часов или дней, переходя затем в кристобалит или КТ-опал. Структуры этих соединений стабилизируются щелочными катионами и молекулами воды [72, 161]. В природе, благодаря неустойчивости, эти промежуточные формы характеризуются ограниченным распространением и обнаружены до сих пор лишь в осадках высокощелочных вод, т. е. в условиях, благоприятствующих их стабилизации, в отложениях оз. Магади (Кения) [348] и щелочного холодноводного источника Тринити (Калифорния) [388]. Здесь обнаружены соответствующие форме $\text{SiO}_2 - \text{Y}$ магадитт и кенияит, вероятно, идентичный Na-форме $\text{SiO}_2 - \text{X}_2$, а также силгидрит ($3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) [388], близкий к декатионированной форме $\text{SiO}_2 - \text{Y}$. Возможно, что переходные слоистые формы кремнезема распространены в природе значительно шире. В частности, они возможны в продуктах изменения пирокластического материала

(цеолитизированные туфы), в карбонатно-кремнистых осадках. Кремнезем, который может быть сопоставлен с декатионированными формами $\text{SiO}_2\text{-X}$, обнаружен в кремнистых известняках Молдавии [186]. Высокая энергия активации перехода кристобалита в кварц обуславливает длительное существование и широкое распространение кристобалита в осадочных породах.

Через рассмотренные метастабильные слоистые формы или непосредственно аморфный кремнезем переходит в кристобалит.

Многими экспериментальными исследованиями было подтверждено, что кристобалит разной степени упорядоченности, характерный для кремнистых осадочных формаций суши и океана [311, 423, 358], является промежуточной метастабильной фазой при образовании кварца. Преобразование форм кремнезема начинается на стадии катагенеза. Наиболее низкоупорядоченный кристобалит-тридимитовый опал — КТ-опал (см. гл. I) — при постепенном упорядочении структуры с ростом времени, температуры и нагрузки переходит в α -кристобалит.

Тридимит может образовываться на ранних стадиях диагенетических изменений осадков при значительном содержании примесных ионов [222].

Ряд фазовых превращений исходного аморфного кремнезема прослежен, например, в миоценовых кремнистых породах формации Монтерей (Калифорния). Неизмененные диатомиты представлены здесь аморфным кремнеземом (А-опал); порцелланиты — КТ-опалом разной степени упорядоченности; шерты — в основном кварцем. Петрографическое и минералогическое исследования показывают постепенный переход: А-опал → КТ-опал → кристобалит → кварц [489].

Интересная зависимость приведена [86] для миоценовых отложений п-ва Камчатка. Диатомиты здесь наблюдаются в верхней части разреза. С глубиной под влиянием процессов катагенеза органо-генная структура кремнистых пород исчезает, диатомиты постепенно переходят в опоки, состоящие преимущественно из кристобалита, а в нижней части из мелкокристаллического кварца.

У разновозрастных опок четко прослеживается зависимость содержания кристобалита от возраста. В верхнемеловых породах опаловый кремнезем в значительной степени представлен кристобалитом. Халцедон составляет 1—3% и выполняет полости раковин фораминифер, радиолярий, спикулы губок. В опоках сантона Поволжья и альба Приднестровья содержание кристобалита повышается до 10—15%, а в опоках палеоцена Поволжья до 20—30%. В пределах разновозрастных толщ трепелы характеризуются большей, по сравнению с опоками, кристаллизацией опала и большей упорядоченностью кристобалита. Так, верхнемеловые трепелы Каменского (Приднестровье) и Кутейниковского (Донбасс) месторождений характеризуются полным переходом опала в кристобалит. Зависимость содержания кристобалита от возраста отмечается в трепелах Белоруссии: в трепелах сантона содержание кристобалита

составляет 10—15%, коньяка и турона — 40—45% [86]. Наряду с кристобалитом в сеноманских трепелах Приднестровья выявлено небольшое количество тридимита [222].

Океанические кремнистые породы, вскрытые глубоководным бурением, содержат кроме А-опала кристобалит-тридимитовый опал, характеризующийся разной степенью упорядоченности, выраженной в изменении межплоскостного расстояния d_{101} от 0,411 до 0,404 нм [489].

Соотношение фаз кремнезема в порцелланитах (преобладает КТ-опал) и шертах (преобладает кварц) позволяет предположить, что при одинаковых условиях литификации шерты — более древние породы. С целью выяснения этого вопроса были проведены специальные эксперименты [347] по трансформации порцелланитов в шерты. Подобное соотношение пород обнаружено С. Колвертом [310] на отдельных участках в Северной Атлантике. Здесь доверхнемеловые кремнистые породы состоят из кварца, тридимита и палыгорскита, а более молодые кремнистые образования сложены в основном неупорядоченным кристобалитом. Кристобалитовые породы сходны с порцелланитами миоценовой формации Монтерей (Калифорния).

В докайнозойских породах кристобалит не сохранился. Кроме возраста, определяющим фактором кристобалит-кварцевого перехода является температура. Например, в западной части Тихого океана обнаружены породы, состоящие только из кварца, независимо от возраста [311]. Такие породы встречаются на участках с повышенной температурой, где переход КТ-опала в кварц протекает быстрее. Наоборот, более высокое соотношение КТ-опал/кварц отмечено на участках с пониженной температурой.

Механизм кристаллизации аморфного кремнезема в кварц изучен С. Мицутани [478, 477]. Преобразование аморфного кремнезема в КТ-опал (или кристобалит) он рассматривает как твердофазовую реакцию, в то время как переход от кристобалит-тридимитового опала (или кристобалита) в кварц — как растворение и переосаждение. В пользу твердофазового перехода А-опал → КТ-опал свидетельствует прогрессивное уменьшение d_{101} КТ-опала с увеличением времени и температуры эксперимента.

Другие исследователи [358, 311, 359], исходя из морфологии агрегатов КТ-опала различных кремнистых пород (порцелланитов, опок, трепелов), считают, что этот минерал осаждается из раствора. По их мнению, кремнезем поступает в раствор, например, при растворении биогенного опала, глин или вулканических продуктов во время диагенеза и отлагается в пустотах и порках в виде леписфер — розеток, состоящих из тонких пластинчатых кристаллов КТ-опала (см. гл. I). М. Маркова [468] обосновала компромиссную точку зрения, показав, что в природе возможны оба процесса, соответственно ею установлены два генетических типа КТ-опала.

Экспериментальные данные по переходу КТ-опала монтерейского порцелланита в кварц [347] интерпретированы авторами как реакция твердофазового перехода с энергией активации 108,8 кДж/моль.

Этот механизм был признан многими исследователями [309, 311] и назван «теорией созревания». С другой стороны, кремнистые шерты в основном менее пористы, чем сопровождающие их порцелланыты, поэтому для превращения порцелланита в шерт требуется дополнительный привнос кремнезема, что свидетельствует о переосаждении веществ при переходе КТ-опал → кварц. Это подтверждается продуктами эксперимента [347], в которых обнаружены хорошо образованные иглы и призматические кристаллы кварца. К такому же заключению пришел и С. Мицутани [478, 477], исследовавший превращение кремневой кислоты в кварц в растворах в присутствии КОН.

Кинетика кристаллизации аморфного кремнезема через промежуточные метастабильные фазы изучена П. Беттерманом и Ф. Лиебау, а также авторами настоящей работы (см. гл. III). Нами было показано, что при температуре 100—300° С и давлениях до 0,3 ГПа в нейтральной среде образование кварца не наблюдается. Однако в слабощелочной среде при данных *PT*-условиях происходит превращение аморфного кремнезема в кристобалит с последующим его превращением в кварц при дальнейшем увеличении рН. При достаточно высокой щелочности образуются промежуточные формы типа $\text{SiO}_2\text{-X}$ и $\text{SiO}_2\text{-Y}$, кенияит, магадиит. Эти данные подтверждаются низкой скоростью реакции преобразования кремнезема в природных условиях. Даже в докембрийских неметаморфизованных железистых кварцитах встречаются аморфные или полураскристаллизованные кремнистые образования. Исходя из модели превращения метастабильных форм кремнезема в гидротермальных условиях С. Мицутани [478], основываясь на данных термодинамических расчетов, составил диаграмму скорости трансформации осадочного кремнезема в природе в зависимости от температуры и геологического времени. Согласно этой диаграмме превращение SiO_2 в природе происходит по схеме аморфный кремнезем (опал) → кристобалит → кварц. В условиях диагенеза при температуре 20° С фаза кристобалита начинает развиваться через несколько миллионов лет после отложения аморфного кремнезема и существует около $6 \cdot 10^7$ лет. В конце этого времени содержание кристобалита понижается и появляется кварц. Время существования метастабильной формы КТ-опала, довольно широко развитой в молодых осадочных породах, расчетным путем не может быть определено. Вероятно, эта фаза существует незначительное (в геологическом масштабе) время.

По Ю. Н. Сеньковскому [222], проанализировавшему фазовый состав кремнистых толщ разного возраста, время существования А-опала в осадках составляет $4 \cdot 10^4$ — $3 \cdot 10^7$ лет, КТ-опала — $(6\text{—}8) \cdot 10^7$ лет, α -кристобалита — $(4\text{—}6) \cdot 10^7$ лет.

По данным изучения миоценовых пород формации Монтерей (Калифорния) время трансформации переходных фаз в кварц составляет в платформенных условиях при $T = 20^\circ \text{C}$ $1,8 \cdot 10^8$ лет [347]. При повышении температуры до 50° С это время сокращается до 4—5 млн. лет.

При изучении кремнистых осадочных пород важное место отводится вопросу влияния примесей на формирование и стабильность полиморфных модификаций SiO_2 , а также на упорядочение структур метастабильных фаз кремнезема. Эти данные суммированы в работах [311, 386]. Я. Ланселот и Р. Гринвуд считают, что порцелланиты с КТ-опалом, ассоциирующие с цеолитовыми глинами, глинистыми радиоляриевыми илами и мергелями, образовались при более высокой концентрации в среде «чужеродных» ионов, чем кварцевые шерты, встречающиеся среди известняков и органогенных илов. В работе [311] предполагается, что существование относительно более молодых шертов в карбонатных осадках Тихого океана и более древних порцелланитов среди глинистых отложений, при допущении их одинаковой термической истории, связано с существованием катализаторов и стабилизаторов процессов.

Предкристаллическая структура аморфного кремнезема так же, как и разная степень разупорядочения в кристобалитах, является определяющим фактором при последовательных ступенях реакции кварцеобразования [354, 577]. При петрографическом и минералогическом изучении кремнистых пород в шлифах часто одновременно наблюдались кристобалитовые и халцедоновые спиккулы губок [222]. Дальнейшее исследование скелетных остатков показало, что халцедоновые и кристобалитовые спиккулы являются остатками разных классов кремниевых губок, первичное вещество которых по-разному раскристаллизовывается. Биогенный кремнезем некоторых губок меловых пород сохранился в виде КТ-опала разной степени структурной упорядоченности и низкотемпературного кристобалита. Кремнезем скелетов других губок, даже более молодого возраста, раскристаллизовывался в стабильную форму (халцедон). Причину разного поведения биогенного кремнезема видят [222] в том, что кремнеорганизмы разных видов строили свой скелет из химически неодинакового кремнеземного вещества. Примеси определенных химических элементов, сорбированные организмом вместе с SiO_2 из морской воды, существенно влияли на структурное преобразование биогенного кремнезема. Известно, например, что диатомеи сорбируют из морской воды алюминий, железо, магний. Эти химические элементы играют роль своеобразных ингибиторов в процессе растворения биогенного кремнезема. Они же, по-видимому, могут замедлять процесс раскристаллизации аморфного SiO_2 . Примесные химические элементы (алюминий, железо, магний и др.), входя в кристаллическую фазу с открытой структурой (например, кристобалит, тридимит), стабилизируют ее и препятствуют переходу в кварц, изменяя кинетику трансформации. Таким образом, можно предположить, что одной из причин наличия кристобалит-тридимитовых или кристобалитовых спиккул наряду с халцедоновыми в одной и той же породе является неодинаковый состав первичного биогенного кремнезема. Аморфный кремнезем спиккул с примесью химических элементов в процессе захоронения и перекристаллизации трансформируется через кристобалит-тридимитовый опал до

низкотемпературного кристобалита повышенной стабильности. Более чистый биогенный кремнезем в условиях диагенеза был исходным материалом для образования халцедоновых параморфоз по опаловым скелетным остаткам губок.

Упорядочение кристобалита при катагенезе

Наиболее низкоупорядоченная форма кристобалита осадочного генезиса встречается в составе так называемого кристобалит-тридимитового опала (КТ-опала). Он представляет собой одномерно разупорядоченный кристобалит, в котором перпендикулярно к плоскости (111) кристобалитовые слои чередуются с тридимитовыми (см. гл. I). Дифрактограмма характеризуется широкими рефлексами $d \approx 0,410$ нм с плечом $0,425-0,435$ нм и $d \approx 0,250$ нм, четкость и положение которых зависят от степени упорядоченности структуры. Упорядочение кристобалита выражается в уменьшении ширины линий, в увеличении их числа и контракции межплоскостных расстояний. Упорядоченным является α -кристобалит.

С. Мицутани [479, 478] на основании экспериментальных данных установил, что упорядочение кристобалитовой фазы при данном со-

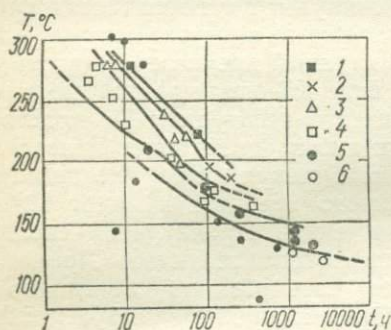


Рис. 48. Температурная зависимость изменений межплоскостных расстояний (101) кристобалита [479]:

1 — $d_{101} = 0,405$ нм; 2 — $d_{101} = 0,406$ нм; 3 — $d_{101} = 0,407$ нм; 4 — $d_{101} = 0,408$ нм; 5 — $d_{101} = 0,409$ нм; 6 — $d_{101} = 0,410$ нм

ставе среды растет с увеличением температуры и продолжительности реакции. На основании этого он вывел [479] зависимость $d_{101} = (0,405-0,410)$ нм кристобалитовой фазы от температуры и времени (рис. 48). Таким образом, точное измерение этого межплоскостного расстояния показывает степень катагенетического изменения породы, являющегося в основном функцией времени и температуры.

Термальная история осадков в тектонически спокойных условиях определяется геотермическим градиентом. В этом случае линии, соединяющие точки с одинаковыми d_{101} кристобалита (изоплеты), должны располагаться параллельно стратиграфическим границам, а значение этого межплоскостного расстояния уменьшаться с глубиной.

Более сложные взаимоотношения стратиграфических границ и изоплет возникают при складчатой деформации осадков (рис. 49). Так как геотермальный градиент увеличивается с глубиной, то в ядре антиклинали минералы кремнезема будут иметь меньшую степень упорядоченности, чем в синклинали. Представленные на рис. 49 соотношения [479] определяются совместным влиянием возраста

осадка и средней температуры, определяемой глубиной его залегания, т. е. соотношением возрастов осадков и складчатости.

Диagenетическая зональность по изоплетам была изучена для миоценовых кремнистых сланцев формации Монтерей в Калифорнии [489]. Результаты этих исследований оказались в полном соответствии с теоретической схемой (см. рис. 48). Таким образом, минералогическо-кристаллохимические свойства кристобалитового кремнезема и вычерчивание изоплет позволили выделить три зоны кремнезема: опаловую (биогенный опал); КТ-опаловую и кварц-халцедоновую. Во второй зоне изменяется d_{101} КТ-опала, причем сверху вниз наблюда-

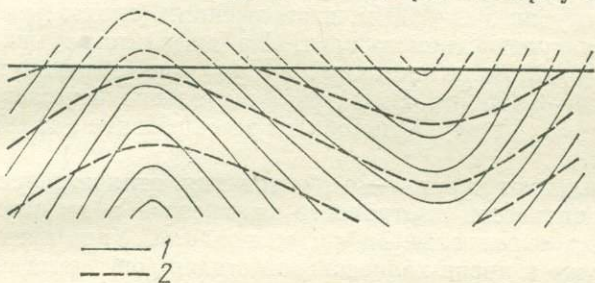


Рис. 49. Взаимосвязь стратиграфических границ (1) и изоплет d_{101} кристобалита (2) на стадиях диагенеза и катагенеза [479]

дается уменьшение d_{101} от 0,411 нм в кровле до 0,404 нм в подошве, т. е. происходит упорядочение структуры КТ-опала до структуры низкотемпературного кристобалита (К-опала).

Полиморфизм и структурное состояние упорядочивающихся серий минералов кремнезема в природе определяется в конечном счете действием геологических факторов. Таким образом, при интерпретации условий образования и сохранения метастабильных форм кремнезема должна учитываться геологическая позиция вмещающих их горных пород. Такое влияние геологической обстановки на полиморфизм аутигенного кремнезема рассмотрено, в частности, Ю. Н. Сеньковским [222] на примере мел-кайнозойских пород юго-западных окраин Восточно-Европейской платформы и прилегающих к ней геосинклинальных областей.

Определенное положение в разрезе осадочного чехла занимают рентгеноаморфный опал и опал-кристобалит I. Они характерны для молодых отложений, развитых как на континенте, так и в океане. Опаловая подзона охватывает неглубокую приповерхностную часть разреза, где отложения слабо затронуты диагенетическими изменениями. Сюда могут быть отнесены диатомиты, радиоляриты, а также вторичные кремнистые образования верхней части зоны гипергенеза осадочных пород. Характерным минеральным индикатором этой подзоны является рентгеноаморфный опал. Глубина развития подзоны на платформе достигает первой сотни метров. В геосинклинальной области ее мощность значительно меньше.

Кристаллитовая стадия характерна для образований осадочного чехла в пределах до тысячи метров. Минералами-индикаторами этой стадии являются кристаллит-тридимитовый опал различной степени упорядоченности и упорядоченный низкотемпературный кристаллит. На территории Украины, в пределах юго-западного склона Украинского щита, находится только верхняя часть этой подзоны [221, 222], где преобладает КТ-опал. Во внешней зоне Предкарпатского прогиба, развитой на платформенном основании, а также во Львовско-Люблинской впадине прослеживается более полный разрез подзоны кристаллитовой стадии. В Предкарпатском прогибе, начиная с глубин 200—300 м, в отложениях (опоках) развивается низкотемпературный кристаллит. На дифрактограммах рефлекс $d = 0,430—0,428$ нм не наблюдается и d_{101} кристаллита уменьшается до $0,404—0,405$ нм. Из разреза постепенно исчезает КТ-опал (скв. Черновцы, Устье). Кристаллит здесь развит на глубине 600—800 м [222].

Ниже залегают кремнистые образования, отличающиеся полным переходом оптически изотропного кремнезема в халцедон. Появляются здесь окремненные опоки, спонголиты. Указанные породы относятся уже к кварц-халцедоновой стадии зоны катагенеза, хотя четкую границу между кристаллитовой и кварц-халцедоновой стадиями провести трудно.

§ 2. ЗАВИСИМОСТЬ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ КВАРЦА ОТ СТЕПЕНИ МЕТАМОРФИЗМА

Кварц и халцедон являются стабильными формами кремнезема, начиная со стадии позднего катагенеза кремнеземсодержащих пород. В стадию метагенеза и низких ступеней метаморфизма, когда начинается основная структурная перестройка осадочных пород, происходит перераспределение кремнезема (коррозия, регенерация зерен кварца). С увеличением степени метаморфизма интенсивность перекристаллизации кварца растет, процесс сопровождается повышением совершенства кристаллического строения: уменьшением дефектности и увеличением размеров мозаичных кристаллов. Это хорошо фиксируется на дифрактограммах кварца и халцедона, по особенностям которых можно судить об условиях метаморфизма.

Кроме особенностей структурного состояния кварца критериями степени метаморфизма может служить также содержание элементов-примесей (например, водорода в кварце [52], изотопные соотношения кислорода [457]).

Обычно в минералогической литературе указывается на идентичность рентгеновских характеристик халцедона и кварца [89, 145 и др.]. Однако в работах последних лет [273] установлено, что дифрактограммы кварца и халцедона заметно различаются. Эти различия наиболее полно проявляются при больших углах θ (ухудшается совершенство дифракционных пиков у халцедона, часть

пиков исчезает). Например, на рентгенограмме кристаллического (эвгидрального) кварца в области углов $2\theta = 67-69^\circ$ ($\lambda_{Cu K\alpha}$) наблюдаются пять четких хорошо разрешенных пиков. Эта группа линий является чувствительной к изменению кристалличности и размеру зерен кварца. При уменьшении размеров зерен разрешение линий ухудшается, меняется их интенсивность, линии расширяются, часть из них исчезает и иногда на рентгенограмме наблюдается широкий

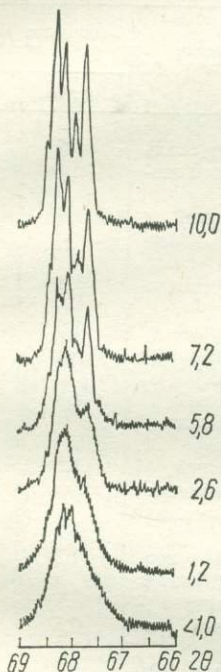
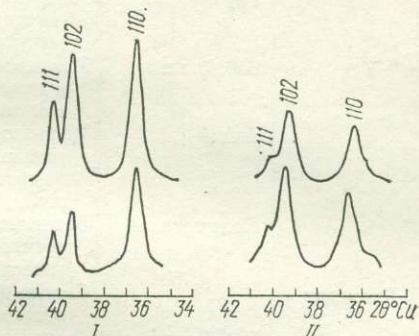


Рис. 50. Участки дифрактограмм кварца разной степени кристалличности в области углов $2\theta = 67-69^\circ$ ($\lambda_{Cu K\alpha}$) [490]

Рис. 51. Соотношение интенсивностей рефлексов 110, 102 и 111 на рентгенограммах кварца (I) и халцедона (II)



одиночный асимметричный максимум (рис. 50). При меньших углах 2θ (до 50°) рентгенограммы кварца и халцедона характеризуются одинаковым числом рефлексов с одними и теми же межплоскостными расстояниями. Наблюдаются различия лишь в конфигурации, интенсивности максимумов. Пики на рентгенограммах халцедона всегда более широкие и выражены менее четко.

На основании рентгенографического изучения большого количества образцов кварца, халцедона, а также кварц-халцедонсодержащих пород (около 100 образцов из различных месторождений) М. Е. Яковлевой с соавторами [273] удалось выявить рефлексы, которые могут быть использованы в диагностических целях. Они использовали интенсивности отражений 110, 102 и 111. Как видно из рис. 51, соотношения интенсивностей указанных рефлексов меняются от кварца к халцедону. На дифрактограммах халцедона отражение 110 всегда слабее (иногда равно) отражения 102. На рентгенограммах кварца иное соотношение интенсивностей отражений

110 и 102; отражение 110 всегда интенсивнее отражения 102. Самым слабым из рассматриваемых рефлексов (как у кварца, так и у халцедона) является рефлекс 111. У халцедона рефлекс 111 обычно нечетко выражен, а если и является четким, то его интенсивность зна-

Таблица 11

Характеристика образцов кварца и халцедона, по данным работы [273]

Номер образца	Минерал	Местонахождение	Характеристика образца	Отношение интенсивностей	
				110 : 102	102 : 111
1	Кварц	Якутия	Горный хрусталь (альпийская жила)	1,5	1,4
2	»	Забайкалье	Бледно-розовый, прозрачный (пегматит)	1,5	1,9
7	»	Казахстан	Дымчатый (пегматит)	1,1	1,4
9	»	Грузия	Молочно-белый (вкрапления в эффузивах)	1,0	1,3
10	»	Забайкалье	Молочно-белый (гидротермальная жила)	1,2	1,6
8	»	Алтай	Молочно-белый, тонкозернистый (гидротермальная жила)	1,2	1,3—1,5
73514a	»	Подмосковье	Бесцветный прозрачный (агат в известняке)	1,3	1,6
3	Халцедон	»	Светло-бурый (известняк)	0,5	4,8
4	»	Забайкалье	Светло-серый (эффузив)	0,7	4,0
5	»	Грузия	То же	0,8	2,4
11	Сердолик	Забайкалье	Коричневый	0,8	2,5
3385	Халцедон	Исландия	Бесцветный, полупрозрачный	0,5	3,6
34377	»	Армения	Белый (эффузив)	0,9	2,7
735146	»	Подмосковье	Светло-серый (агат в известняке)	0,5	3,8

чительно меньше интенсивности пика 102 (высота пика 111 меньше половины высоты пика 102). У кварца разница в интенсивностях отражений 111 и 102 меньше (высота пика 111 больше половины высоты пика 102). Такое соотношение, по крайней мере частично, может быть объяснено образованием текстур тонких волокон халцедона.

В табл. 11 даны значения соотношений интенсивностей рефлексов, приведенных на рис. 52.

Отмеченные выше различия в соотношении интенсивностей рефлексов 110, 102 и 111 на дифрактограммах кварца и халцедона позволяют использовать их для диагностики, что бывает необходимо при изучении микро- и криптокристаллических богатых кремнеземом пород, таких, как яшмы, кремни, кварциты, шерты и др. Этот метод надежен лишь при условии, что в породе содержится только кварц или халцедон. При совместном их нахождении рентгеновская картина усложняется и не может быть использована для надежной диагностики этих разновидностей.

Как видно из табл. 11 между кварцем и халцедоном можно провести четкую границу. Но отношения интенсивностей рефлексов 110, 102 и 111 не являются постоянными для разных образцов как кварца, так и халцедона, являясь функцией степени кристалличности (дефектности) и строения агрегатов этих минералов. В зависимости от разнообразных условий кристаллизации кварца, а также метаморфизма, которому он позже подвергается, образуются разновидности с разной степенью кристалличности. На дифрактограммах кварца (волокнистой разновидности кварца с положительным

удлинением волокон) появляются дополнительные не свойственные халцедону и кварцу отражения с межплоскостными расстояниями $d = 0,443; 0,311; 0,288; 0,242; 0,1725$ нм.

Замеченные [273] рентгеновские различия кварца, халцедона и кварца были использованы нами при экспериментальных исследованиях продуктов превращения аморфного кремнезема в кварц. В опытах, проведенных при $T = 180-250^\circ \text{C}$ и $P = 0,2-1 \text{ ГПа}$, ускоряющих процесс образования кварца, наблюдалась тенденция к формированию кварца или (редко) халцедона. При низком давлении (до 20 МПа) образуется кварц или халцедон.

В зависимости от условий образования кварц и халцедон обладают разной степенью кристалличности. Кроме того, кристалличность может нести важную информацию о степени метаморфизма кварцевых пород.

Для количественной оценки степени окристаллизованности кварца из кремнеземсодержащих пород, а также жильного и друзового кварца используется индекс кристалличности (И. К.), который определяется [490] по интенсивности линии 212 (рис. 52). Берется отношение превышения максимума 212 над местным фоном со стороны больших углов 2θ (a) к общей высоте пика (b), a/b умножается на 10, чтобы превратить дроби в целые числа. Индекс кристаллич-

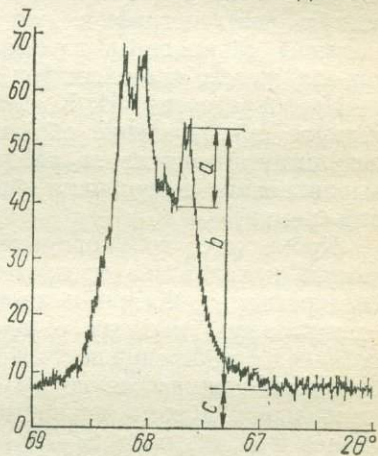


Рис. 52. К методу вычисления индекса кристалличности [490]

ности выражается в десятибальной шкале, для чего вводится «шкальный» фактор F (определяющийся по структурно совершенному кварцу). Тогда индекс кристалличности

$$И. К. = 10aF/b.$$

«Шкальный» фактор F может меняться, так как зависит от условий съемки. Когда на рентгенограмме отражение 212 исчезает, то считается, что $И. К. < 1,0$, но не равен нулю, так как образец дает четкую рентгенографическую картину при меньших углах 2θ . Образцы, обогащенные железом, вносят большую ошибку в $И. К.$, так как железо повышает фон дифрактограммы.

При определении $И. К.$ необходимо обратить внимание на тщательное приготовление образцов для съемки. Воспроизводимость результатов зависит от растирания, плотности упаковки кювет, выравнивания поверхности образца и соблюдения одинаковых условий съемки.

Кроме того, полуколичественное определение кристалличности кварца и халцедона предложено [195] проводить по данным ИК-спектроскопии. Кварц и халцедон разной упорядоченности дают спектральную картину с некоторыми особенностями, заключающимися в расширении полос и изменении их интенсивности. Кристалличность оценивается по дублету полосы $800-780 \text{ см}^{-1}$, так как наибольшая чувствительность к структурным изменениям проявляется в колебаниях $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. Инфракрасный индекс кристалличности описывается выражением $Q \cdot a/b$ [195], аналогичным выражению $И. К. = 10Fa/b$ [490]. Вычисление $И. К.$ образцов кварца и халцедона разного происхождения позволило [490] получить данные, подтверждающие связь между кристалличностью кварца и его происхождением, а также использовать $И. К.$ при интерпретации метаморфизма кремнеземсодержащих пород.

Эвгидральный кварц из доломитов или кварцевых жил, горный хрусталь, кварц из пустот в пегматитах, синтетические кристаллы кварца имеют $И. К. = 10$. Кварц из гранитов также имеет высокий $И. К. \approx 9,0$, но меньший, чем у образцов кварца предыдущей группы. Это связано с тем, что в гранитах кварц может быть напряженным, искаженным во время кристаллизации магм или остывания плутона.

В зональных агатовых конкрециях, состоящих из колец халцедона вокруг зерен кварца, $И. К.$ кварца равен $9,0-9,3$ независимо от возраста образцов. В то время как у халцедоновых колец $И. К. = 1,0-4,7$. Повышенная кристалличность ($3,3-4,7$) халцедоновых колец отражает условия зеленосланцевой (кварц-эпидот-пумпеллитовой) фации метаморфизма лавовых потоков, в которых образовались агатовые конкреции. Меньшая кристалличность характеризует халцедоны цеолитовой фации метаморфизма.

Аутигенный кварц осадочных пород имеет, как правило, низкую степень кристалличности ($1,3-3,2$). Сюда относится [394, 490] кварц большинства шертов, окаменелых остатков растений и др.

Плохая окристаллизованность может свидетельствовать о катагенном или раннеметагенном микрокристаллическом кварце, метастабильном по отношению к хорошо окристаллизованному макрокварцу. Большая степень кристалличности характерна для кварца мезозойских и палеозойских шерттов (4,8—9,0), метаморфизованных в условиях цеолитовой фации [490].

§ 3. УДАРНЫЙ МЕТАМОРФИЗМ КВАРЦА

Под ударным метаморфизмом понимают изменения, происходящие в горных породах и минералах при прохождении мощной ударной волны. Успехи в области экспериментов по взрывному (импульсному) сжатию минералов, изучение горных пород из мест искусственных ядерных взрывов и метсоритных кратеров типа Аризонского позволили заключить, что единственным известным природным процессом, при котором может проявиться ударный метаморфизм, является падение крупных метеоритов [65].

Главные факторы ударного метаморфизма — сверхвысокие давления (10 ГПа и более), кратковременность действия сверхвысоких нагрузок (10^{-3} — 10^{-1} с), сильный разогрев при сверхвысоких давлениях, в результате чего возможны плавление минералов, горных пород и испарение расплавов.

При ударном метаморфизме минералы испытывают упругие и пластические деформации, хрупкие разрушения, происходят тонкая фрагментация зерен, высокобарические фазовые переходы, образование «твердых» (без плавления) ударных стекол, плавление, перегрев расплавов. Степень ударного метаморфизма определяется по изменению отдельных минералов, и в этом отношении превращение кварца является важнейшим индикатором стадий ударного метаморфизма.

Ударный метаморфизм как геологический процесс интенсивно изучается в течение последних 10—15 лет. Основные данные об ударном метаморфизме кварца гранитоидных пород суммированы в работе [48].

Очень высокая скорость сжатия позволяет рассматривать процесс как адиабатический и описывать с помощью адиабаты Гюгонио, связывающей импульсное давление и относительное сжатие.

Ударная адиабата Гюгонио, полученная для кварца [45], описывает три режима импульсного сжатия: I — режим фаз низких давлений; II — смешаннофазовый и III — режим фаз высоких давлений (рис. 53).

Граница I и II стадий соответствует примерно 10—14 ГПа, колеблясь в зависимости от состава и структурно-текстурных особенностей образцов. Для стадии I характерно возникновение в кварце волнистого погасания, относительно грубых блоков, ориентированных примерно вдоль оптической оси, а также довольно грубых и редких (0,05—0,1 мкм⁻¹) трещин, параллельных {0001}, {10 $\bar{1}$ 1}

или $\{10\bar{1}0\}$ (давление 5—10 ГПа). Ориентировка этих трещин зависит от направления ударной волны [346]. В стадию II отчетливо проявляются следы пластического течения в кристаллографически определенных плоскостях. В шлифах линии скольжения, соответствующие планарным элементам, выглядят как тонкая штриховка разных направлений, очень редко она заметна макроскопически (в штufe). Характерный облик планарных элементов, напоминающих совершенную спайность, делает их наиболее заметным критерием удара для кварца, не обладающего, как известно, спайностью.

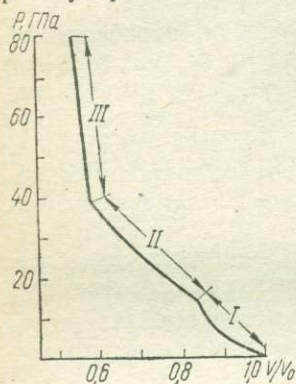


Рис. 53. Ударная адиабата для кварца (I, II, III — режимы фаз) [45]

В ударно-метаморфизованных кристаллах кварца появляются плоскостные элементы большей густоты (50—100 на 1 мм^2), имеющие правильную кристаллографическую ориентировку, чаще всего по $\{10\bar{1}3\}$ (ω -направление). Н. М. Шорт [266] считает, что планарные элементы в кварце — вполне однозначный признак ударного метаморфизма. Эксперименты с контролируемой силой ударной волны [488] дали возможность по планарным элементам приблизительно оценить шокковые давления. При давлениях 12—20 ГПа резко преобладает ω -направление планарных элементов, при 16—20 ГПа возникает ориентировка планарных элементов по $\{10\bar{1}2\}$ (π -направление), она преобладает при $P > 28$ ГПа. При $P > 20$ ГПа показате-

ли преломления, двупреломление и плотность кварца начинают уменьшаться, а кварц, испытавший давление свыше 36 ГПа, превращается в диалектовое стекло. Планарные элементы базальной плоскости $\{0001\}$ легко распознаются в скрещенных николях по прямому погасанию. Отличаются они более грубым декорированием и большим расстоянием между декорированными плоскостями, чем элементы других направлений. Скольжение по базальной системе произведено экспериментально при $P = 0,5\text{—}2$ ГПа и скорости деформации $8 \times 10^{-6}/\text{с}$ [317]. Как установлено Н. Картером [316], для возникновения этой системы необходим стресс. Такие условия хорошо воспроизводятся при статических экспериментах и реализуются при относительно малом ударном сжатии. Плоскости пластического течения (планарные элементы), рассмотренные выше, являются диагностически важнейшими, но далеко не единственным деформированными структурами ударно-метаморфизованного кварца. Существенное диагностическое значение имеют деформации блокованием, при которых возникает мозаичная фрагментация кристаллов. Ф. Хёрц и В. Квайд [408] показали, что средний размер блоков имеет обратную зависимость от импульсного давления при ударно-волновом эксперименте. В результате ударного сжатия монокристалла кварца в амплитудой ударной волны 3,2 и 5,2 ГПа наблю-

далась фрагментация до размеров блоков 10^{-2} и 10^{-3} см соответственно. При относительно низких давлениях и оптически различных размерах блоков отчетливо видна их незначительная разориентировка (первые градусы). С блокованием связано появление волнистого погасания, по внешнему виду мало отличимого от наблюдаемого в регионально метаморфизованном кварце. В гнейсах [408] степень фрагментации кристаллов кварца та же, что и при импульсном сжатии (≈ 3 ГПа). Эффект волнистого погасания отмечен в импактных породах [266], а также получен экспериментально при статической деформации кварца [315]. Значение шокового давления в пределах 5—20 ГПа может быть установлено с точностью до 1,5 ГПа [408]. Сущность метода состоит в снятии дебаеграмм с мелких (0,25—0,3 мм) блочных кристаллов. При размере блоков в пределах $5 \cdot 10^{-3}$ — 10^{-5} см дифракционная картина представляет собой набор пунктирных линий. В интервалах углов $\theta = 15$ — 30° для прямых и 70 — 80° для обратных отражений измеряется степень сплошности линий. Для этого на пленку с дебаеграммой накладывается трафарет с 10 или 20 продольными штрихами на равных расстояниях (3 или 1,5 мм). Подсчитывают (в %) степень засветки каждой линии. Средние данные сопоставляют с экспериментальными, иллюстрирующими форму зависимости степени засветки от импульсного давления в виде калибровочной кривой, по которой определяют импульсное давление. При этом необходимо строго выдерживать условия съемки (излучение, экспозиция и т. п.). Лучше использовать прямые отражения, дающие хорошую воспроизводимость степени засветки. Необходимо также учитывать большую продолжительность импульса в случае метеоритного взрыва.

Впервые на природном материале оценки давлений по этой методике были выполнены для кварца (из гранитных обломков) Ильинецкого кратера [46, 47]. Получена хорошая сходимость в оценках амплитуды ударной волны по планарным элементам кварца и по методу Ф. Херца и В. Квайда.

Оптически деформации блокованием наблюдаются в виде известного волнистого погасания кварца, а также деформационных полос. Деформационные полосы — дальнейшее выражение оптической разориентировки. Мелкая блочность, вызывающая волнистое погасание, дополняется более крупной, вызывающей появление полос равномерного погасания. Деформационные полосы в образцах ударно-метаморфизованного кварца Ильинецкого кратера [46, 47] представляют собой шестоватые блоки кварцевых зерен. В разрезе, примерно параллельном оптической оси, они имеют размер $(0,1$ — $0,2) \times \times (0,5$ — $1,2)$ мм и более в зависимости от размера зерна. Полосы вытянуты под небольшим углом (до 10 — 12°) относительно оптической оси. Хотя отклонения в положении оптических осей разных блоков незначительны, превышают точность замеров, можно предположить, что их ориентировка колеблется закономерно от одного края зерна к другому. Наблюдающиеся полосы близки к описанным в

статически деформированном кварце [315], где они возникают при несколько больших температурах и давлениях по сравнению с волнистым погасанием.

Иногда внутри деформационных полос при скрещенных николях видна еще более тонкая (микронная) полосчатость, характеризующая разориентировку оптической оси примерно до 2° и несколько различными двупреломлением полосок. Эта полосчатость напоминает деформационные ламелли искусственно деформированного кварца [315]; аналогичные явления встречены также в импактитах [346].

Механизм деформации блоками связан с образованием дислокационных границ между блоками [71, 74], т. е. с высокой плотностью дислокаций. Дислокации могут ассоциировать с дефектами, для кварца, очевидно, типа O^- . Существованием подобных дефектов объясняются люминесцентные свойства ударно-обжаренного кварца [132].

С деформационными структурами ударно-метаморфизованного кварца тесно связаны структуры рекристаллизации. Наиболее полно рекристаллизация деформированных зерен происходит в обломках, включенных в импактит. Например, в импактитах Ильинского кратера довольно часто наблюдаются обломки кварца, имеющие в шлифе вид полигональной мозаики с более крупными зернами в центре и меньшими по краям.

В ударно-метаморфизованном обломке гранита из зювитов того же кратера перекристаллизация охватила наиболее «горячие» периферийные части зерен, описанные в работах [46, 47] как структуры сцепления, представляющие собой тонкую мозаику по-разному ориентированных зерен диаметром до 0,1 мм.

В волне разряджения происходит образование хрупких трещин в кристаллах кварца, залечивание которых приводит к характерным рекристаллизованным участкам, имеющим вид грубых трещин и мозаичных прожилков [47]. Грубые трещины с переменной толщиной от 3—5 до 40—60 мкм выполнены мельчайшими, как показывает электронная микроскопия, хорошо ограненными, кристалликами кварца. Они иногда параллельны плоскостям планарных элементов, но чаще закономерности в их ориентировке нет. Вдоль грубых трещин иногда заметен небольшой сдвиг планарных элементов (5—10 мкм). Эти трещины, по данным электронной микроскопии, часто являются плоскостями раскола.

Мозаичные прожилки, по всей вероятности, — образования той же природы, что и грубые трещины, но мощность их достигает десятых долей миллиметра, а размер кристалликов кварца — десятков микрон.

Фазовые превращения кварца при ударном метаморфизме

При естественном (в связи с метеоритными взрывами) и экспериментальном ударном сжатии кварца образуются диаплектовые стекла, стишовит, коэсит и стекло плавления (лешательерит). Рассмотрим эти фазы.

Диаплектовое кварцевое стекло

Диаплектовые стекла — это особое состояние вещества, для атомов которого характерно сохранение ближнего порядка, что выражается в более высоких показателях преломления и плотности, чем у стекол плавления, а также в ИК-спектрах, промежуточных между спектрами кристаллического вещества и стекла плавления того же состава [546]. Например, показатель преломления диаплектового стекла составляет 1,460—1,470 против 1,459—1,460 у стекла плавления [546].

Диаплектовое стекло (изотропизированный кварц) характеризуется сохранением внешних кристаллических или обломочных (остроугольных) форм. Примесь диаплектового стекла в ударно-метаморфизованном кварце фиксируется в экспериментальных условиях при переходе ко II стадии ударного сжатия при $P < 20$ ГПа в виде понижения плотности и показателей преломления кварца, а при $P > 20$ ГПа обнаруживается и прямыми методами — в виде наблюдающейся в оптическом микроскопе частичной или полной изотропизации зерен [407, 488, 525].

Низкие постшоковые температуры, достигающие лишь 250—300° С [45] при сжатии в пределах этого режима, и некоторые прямые наблюдения (пересечение планарными элементами, трещинами изотропизированных участков и др.) [516] показывают, что стекло образовалось не в результате плавления, а в результате превращения в твердом состоянии.

В условиях ударно-волнового эксперимента диаплектовое стекло появляется при шоковых давлениях около 10 ГПа и полностью замещает кварц при 36 ГПа [525, 546].

Чем выше степень импульсного сжатия, тем ближе свойства диаплектового стекла к свойствам стекла плавления. Диаплектовые стекла в природных условиях раскристаллизовываются, вероятно, под действием позднего метасоматоза и метаморфизма.

Верхним пределом образования диаплектовых стекол является давление 50 ГПа для кварца. Более высокие давления вследствие высоких остаточных температур приводят к плавлению и переходу в обычное жидкое стекло.

При небольших содержаниях диаплектового стекла и тонкой его вкрапленности в кристаллическом кварце количество аморфной фазы может быть определено по макроскопическим свойствам измененного кварца (показателям преломления, плотности):

$$c = \frac{S_{\text{кр}} - S_{\text{изм}}}{\Delta S},$$

где c — содержание диаплектового стекла в кварце; $S_{\text{кр}}$ — свойство кристаллического кварца; ΔS — разница в свойствах кристаллической фазы и диаплектового стекла; $S_{\text{изм}}$ — свойство изучаемого образца.

Прямое наблюдение диаплектового стекла возможно только под электронным микроскопом.

Коэсит и стишовит со времени их нахождения в ударно-метаморфизованном песчанике Коконино Аризонского кратера [318, 319] признаны индикаторами метеоритного взрыва. Позднее коэсит был обнаружен в виде включений в алмазах. По характеру кристаллов и парагенезису [227] различать эти два типа коэсита не представляет затруднений. В последнее время коэсит встречен во включениях кианитового эклогита [197] и гроспидита [540]. По характеру выделений, конституционным особенностям и парагенезу коэсит этих пород также легко отличить от образующегося при метеоритном взрыве. Стишовит встречен только в породах взрывных метеоритных кратеров. Как следует из экспериментальных данных, образование стишовита при эндогенных процессах возможно только на глубине более 330 км, что отмечалось и ранее в работах [53, 277]. Подъем вещества в твердом кристаллическом состоянии с таких глубин маловероятен, и генезис при метеоритном взрыве, очевидно, единственно возможен для стишовита в природных условиях.

Коэсит как первичная высокобарическая фаза при ударном метаморфизме в случае массивных горных пород, видимо, не образуется, но зафиксирован при ударном сжатии природных и искусственных пористых материалов [545], т. е. в условиях дополнительного разогрева, видимо, необходимого для преодоления активационного барьера. В случае массивных мишеней коэсит образуется при постшоковом изменении стишовита [545], т. е. является индикатором более высоких импульсных давлений (47 ГПа), ограниченных остаточной температурой примерно 1000°С. Коэсит более стоек к последующему метаморфизму и гидротермальным воздействиям, чем стишовит, и обнаружен уже в 20 метеоритных кратерах.

В молодых хорошо сохранившихся кратерах, образованных в кварцсодержащих породах, коэсит распространен достаточно широко, ассоциирует с диаплектовым кварцевым стеклом, составляя до 40% по отношению к исходному кварцу [139, 436]. Агрегаты коэсита достигают 1 мм, а размер индивидуальных кристаллов составляет менее 1 мкм [545], вследствие чего агрегаты выглядят как изотропные или почти изотропные с $n \approx 1,600$. В таких кратерах сепарация коэсита из пород не представляет в настоящее время затруднений и обычно производится путем селективного растворения в смеси разбавленной плавиковой, азотной и серной кислот [545]. Коэсит диагностируется по рентгенограммам и ИК-спектрам, в общем практически идентичным соответствующим данным для эталонного синтетического минерала [89, 145].

Гораздо более трудной задачей являются поиски коэсита в древних глубоко эродированных кратерах, где сохранились только нижние горизонты импактных пород, коэсит которых в значительной мере отожден и разрушен вследствие нагрева в ударном расплаве и последующих процессов. В породах таких кратеров коэсит описанным методом обычно не обнаруживается. Недавно он был открыт

в кратере Лаппаярви в Финляндии в количестве сотых долей процента по отношению к кварцу [451]. Такой же трудный объект, в смысле поиска коэсита, представляют собой астроблемы Украины, где коэсит был обнаружен [77] в результате многократного химического и гравитационного обогащения пород типа зювитов и в несколько больших количествах в образцах диаплектового кварца из этих пород, имеющего планарные элементы декорированного типа по ω - и π -системам. В последнем случае коэсит, замещая стишовит, мог входить в состав декорирующих частиц. Стишовит ввиду ограниченной устойчивости при нормальных давлениях образует в импактных породах низкие концентрации и достоверно установлен лишь в трех метеоритных кратерах: Аризонском [319], Рисском [545], Попигайском [53].

Минимальное шоковое давление, при котором зафиксировано сжатие в смешаннофазном режиме, т. е. с частичным превращением кварца в стишовит, составляет 12—14 ГПа для массивного кварца и 9,8 ГПа для кварцевого стекла [45, 377].

При импульсном сжатии смеси тонких порошков кварца (6%) и меди [441] появление стишовита зафиксировано при $P \approx 9$ ГПа ($T = (50-80)^\circ \text{C}$), т. е. при значениях, очень близких к равновесным при статических давлениях. Это объясняется низкими постшоковыми температурами и, следовательно, низким тепловым расширением, т. е. близостью условий ударного и статического сжатия. Разница в давлениях, при которых начинает кристаллизоваться стишовит в зависимости от характера образцов, объясняется кинетическими причинами. Кристаллизация стишовита способствует появлению при деформации кварца блоков «атомного» (10^{-8} см) и «молекулярного» (10^{-7} см) размеров.

Стишовит начинает кристаллизоваться вдоль плоскостей пластического течения в виде декорирующих частиц. Образование стишовита здесь следует объяснить тем, что вдоль плоскостей скольжения рвутся межатомные связи; в результате снижается энергия активации зародышеобразования термодинамически стабильной в условиях сжатия плотной фазы. В случае природного метеоритного взрыва, где длительность нагрузки больше, успевают образовываться кристаллы стишовита рентгеновски различных размеров. Поскольку кинетические причины могут изменять шоковые давления, при которых начинает кристаллизоваться стишовит, от 9 до 14 ГПа, значительное влияние на критическое давление в этих пределах оказывает время действия импульса. Следовательно, более высокие содержания стишовита более вероятны при прочих равных условиях в крупных кратерах.

Стишовит при нормальном давлении переходит в кристобалит и кварц в присутствии воды при температуре менее 300°C , повышение давления (порядка 1 ГПа) ускоряет превращение стишовита, но при этом образуется аморфная фаза [377]. По этим причинам стишовит является весьма редким минералом, сохраняющимся при

относительно невысоких постшоковых температурах, соответствующих ударному сжатию массивного кварца под давлением менее 32 ГПа [545]. Стишовит сохраняется в виде включений в кварце, испытавшем относительно малое амплитудное ударное давление, значения которого, вероятнее всего, ограничены пределами 8—30 ГПа. В полном соответствии с этим стишовит был обнаружен в кварце со многими системами планарных элементов. Выделение минерала производилось путем концентрирования его при растворении кварца в плавиковой кислоте, диагностика — по порошкограммам и ИК-спектрам. Размеры агрегатов стишовита ниже разрешающей способности оптических микроскопов. Обычные содержания его составляют от тысячных до десятых долей процента по отношению к вмещающему кварцу. Наиболее высокие содержания (3,4%) установлены в образце из Рисского кратера [545].

Таким образом, изучение кварца (характера деформаций скольжением и блокированием, степени фазовых переходов) позволяет определить его значение как индикатора ударного метаморфизма. По кварцу фиксируется ударное сжатие, начиная со значений амплитуды ударной волны 3—5 ГПа и до 30 ГПа (для условий метеоритных кратеров).

При этом в интервале 7—12 ГПа (при известных размерах кратера) погрешность оценок составляет не более 15%. Это дает возможность в сочетании с данными о составе и структуре породы, а также о сжимаемости полевых шпатов достаточно точно прогнозировать распределение давлений в гранитоидных породах — главном типе пород метеоритных кратеров древних щитов.

На всех этапах развития земной коры гидротермальные процессы играли решающую роль в образовании многих пород и минералов и, прежде всего, рудных месторождений, в формировании которых в той или иной мере участвовал кремнезем. Особенно интенсивно эти процессы протекали при метаморфическом преобразовании осадочных и вулканогенных пород — первичных источников рудных элементов [30]. Участие кремнезема в процессах мобилизации многих рудных металлов в настоящее время хорошо установлено и базируется на широком распространении в земной коре металло-кварцевых месторождений. Можно выделить два основных типа рудных месторождений, ассоциирующих с кварцевыми отложениями — гидротермальные жильные и пегматитовые. В связи с этим необходимо остановиться на физико-химических условиях их образования с учетом данных экспериментальных исследований процессов растворения — кристаллизации кварца, термобарометрического и химико-аналитического изучения газовой-жидких включений в кварце различного генезиса. Особое место занимают осадочные железисто-кварцевые месторождения. Поэтому условия их образования будут рассмотрены отдельно.

§ 1. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПЕГМАТИТОВОГО И ЖИЛЬНОГО КВАРЦА

Хрусталеносные пегматиты камерного типа, как правило, залегают непосредственно в материнских гранитах [10, 94, 105, 130] (пегматиты Вольни, Центрального и Восточного Казахстана, Западного Тянь-Шаня, Восточного Забайкалья, Монголии, Индокитая, Юго-Восточной Африки, Мадагаскара и др.). Они имеют различную форму тел: от уплощенных жилообразных до линзообразных, изометричных и штокообразных с округлыми извилистыми контактами [94]. В наиболее хорошо развитых пегматитах различаются три группы зон. Первая группа включает краевые окаймляющие зоны: аплитовую, контактирующую непосредственно с вмещающими гранитами; графическую и апографическую, которые слабо развиты сверху и более мощные внизу пегматитовых тел, с постепенным укрупнением зернистости по мере перехода во вмещающие граниты. Ко второй группе относятся зоны пегматоидной и блоковой структур, а также мономинеральная зона полевых шпатов; в центре выделяются кварцевые блоки (ядра). Характерная особенность этой группы

зон — закономерное увеличение мономинеральности и зернистости по мере перехода к внутренним зонам, вплоть до образования гигантокристаллических агрегатов. Третья группа зон — минерализованные полости (камеры, занорыши), расположенные под экраном кварцевых ядер. В полостях, кроме кристаллов кварца и полевых шпатов, встречаются также фторсодержащие минералы (топаз, флюорит и др.) и минералы, богатые редкими щелочными элементами (литиевые слюды), а иногда редкими металлами (касситерит, молибденит, вольфрамит, колумбит, берилл, фенакит, берtrandит и др.).

Процесс образования хрусталеносных пегматитов довольно сложный. Однако в настоящее время с помощью детальных термобарометрических и химических исследований газовой-жидких включений минералов многих пегматитов достаточно надежно выяснены физико-химические условия их образования. Так, по данным термометрии вторичных высокотемпературных включений в граните нижний температурный предел кристаллизации гранитов не ниже $T = 750^{\circ}\text{C}$. Наличие в краевых зонах пегматитов (аплитовой и графической) раскристаллизованных включений, представляющих не единичные кристаллы-узлы, а сросшийся агрегат минералов, плавящихся при $T = 700\text{—}720^{\circ}\text{C}$, указывает на то, что наружные зоны пегматитов образовались из остатков расплавов при температуре не ниже $700\text{—}750^{\circ}\text{C}$ [10, 94]. В блоковом и ядерном кварце содержатся сухие газовые включения, иногда с очень небольшими остатками отвердевших расплавов, плавящихся при температуре $660\text{—}680^{\circ}\text{C}$, но по мере продвижения к более внутренним и более поздним образованиям во включениях появляется жидкая фаза водных растворов. В кристаллах кварца, топаза, полевых шпатов в зонах третьей группы первичные включения представлены существенно жидкими водными растворами. На основании гомогенизации включений установлено, что начало образования указанных кристаллов отвечает температурам примерно $500\text{—}570^{\circ}\text{C}$ [94].

Таким образом, начало образования наружных зон камерных пегматитов определяется температурами $750\text{—}700^{\circ}\text{C}$ (иногда 800°C) [243] в зависимости от легкоплавкости гранита, связанной с флюсующими веществами и давлением. Внутренние зоны пегматитов образуются при понижении температуры от $750\text{—}700^{\circ}\text{C}$. Минералообразование начинается при $T = 570\text{—}600^{\circ}\text{C}$ (судя по наличию сотовых структур кварца) и продолжается до 200°C , а в самых полостях — до $100\text{—}50^{\circ}\text{C}$.

Барометрическими определениями по газовой-жидким включениям установлено, что давление пегматитообразующих растворов на начальной стадии формирования краевых зон достигает $140\text{—}160$ МПа и значительно превосходит литостатическое давление вышележащих пород ($70\text{—}100$ МПа) [94]. Это подтверждается куполообразным вздутием гранитов над камерными пегматитами. Однако по мере формирования внутренних зон пегматитов давление постепенно понижается. Так, по газовой-жидким включениям (содержание

жидкости около 30—40%) в бесцветном, дымчатом кварце и морионе из пегматитов Волыни определено, что давление минералообразующих растворов в период их кристаллизации составляло не меньше 80 МПа, а в период кристаллизации позднего кварца регенерации — равно 23—25 МПа [130].

Таким образом, из приведенных данных следует, что хрустальные камерные пегматиты образовались в результате раскристаллизации расплава гранитного состава. Так как температура и особенно давление, приведенные выше, не соответствуют верхней критической точке системы гранит — вода [409, 543], в которой наблюдается полная смесимость воды и расплава и которая для системы SiO_2 — H_2O отвечает температуре 1080°C и давлению 970 МПа [434], можно считать, что в указанных начальных *PT*-условиях формирования пегматитового тела не происходит неограниченное смешивание расплава с водой, а образуются две несмешивающиеся фазы. Как следует из § 5 гл. II, в равновесии при этом находятся две флюидные фазы: гранитный расплав, обогащенный водой, и водяной пар, обогащенный легколетучими компонентами и кремневой кислотой. По мере остывания гранитного расплава и раскристаллизации из него пегматоидных пород и минералов, особенно после кристаллизации полевого шпата и кварца в графической зоне, доминирующее влияние оказывает паровая флюидная фаза. Последняя при температурах и давлениях, ниже критических, переходит в жидкий водный раствор. Следует добавить также, что в процессе становления пегматитов возможен привнос флюидов извне, что может усложнять характер минералообразования.

По-видимому, жидкая флюидная фаза (расплав) в процессе эволюции пегматитов исчезала уже к моменту образования сотового кварца, превалирующего в конце периода отложения блокового кварца [105]. Образование сотовых трещин в кварце связано с изменением его объема в процессе ($\alpha \rightarrow \beta$)-превращения при температурах 570 — 600°C . Изменение фазового состава флюидных растворов хорошо прослеживается в полнозональных кристаллах кварца. В них ранние зоны, состоящие из сотового кварца, в котором первичные включения имеют еще преимущественно газовый состав, сменяются последовательно зонами бесцветного, дымчатого кварца и мориона, в которых включения становятся существенно жидкими, и, наконец, зоной бесцветного средне- и низкотемпературного гидротермального кварца.

Природа и состав минералообразующих флюидов определены на основании химического анализа газовой-жидких включений в породах и минералах пегматитовых зон. По мере приближения к пегматиту газовый состав включений изменяется в сторону резкого уменьшения содержания азота и увеличения содержания CO_2 . Особенно это характерно для блокового кварца, а также для бесцветного, дымчатого кварца и мориона, газовой-жидкие включения которых содержат до 80—85% CO_2 . Кроме углекислого газа в них обнаружены водород, метан, углеводороды и инертные газы [105, 130].

Солевой состав водных вытяжек показывает, что на ранних стадиях минералообразующие растворы были галогенидными (хлоридными и фторидными), затем они сменились галогенидно-сульфатно-бикарбонатными и галогенидно-бикарбонатными [94]. Одновременно возрастает роль катионов калия по сравнению с натрием. Особенно четко это наблюдается для блокового кварца, в котором по мере удаления от периферии к центру наряду с уменьшением содержания Na^+ и увеличением количества K^+ рН понижается от 9,0—8,0 до 7,0—6,5 [105]. В процессе минералообразования в занорышевой зоне иногда наблюдаются скачкообразные изменения рН, при которых оно может понижаться до 5,2—6,8 и кратковременно возрастать до 7,8—9,2. В работе [243] на примере хрусталеносных пегматитов Казахстана с учетом экспериментальных данных по высокотемпературной диссоциации воды и водных растворов солей показано, что при формировании пегматитов происходит понижение рН минералообразующих растворов от 7,8—8 (формирование краевых зон, $T = 700\text{—}800^\circ\text{C}$) до 6,5—7,2 (образование кварцевых ядер и сотового кварца, $T \approx 600^\circ\text{C}$), затем от 9,6—9,8 (формирование хрусталеносных полостей, $T = 370\text{—}400^\circ\text{C}$) до 8—7—6,5 (образование раухтопаза, мориона, горного хрусталя, $T = 350\text{—}170^\circ\text{C}$). Следовательно, при понижении температуры происходит постепенное подкисление хрусталеобразующих растворов в полостях.

Изменение рН минералообразующих флюидов в процессе становления пегматитов определяет минеральный состав и последовательность кристаллизации минералов. Действительно, в сильнощелочной обстановке сначала образуется мономинеральная зона полевых шпатов, а затем по мере понижения концентрации щелочей и уменьшения рН среды (см. § 5, гл. III) возникают благоприятные условия для кристаллизации кварцевых тел. При постепенном понижении температуры и давления в условиях закрытой пегматитовой системы формируются высококачественные кристаллы пьезооптического кварца и ювелирного сырья. Однако при раскрытии пегматитов в результате резкого падения давления происходит интенсивное отложение избыточной кремневой кислоты из водного флюида и образуются крупные, но дефектные кристаллы кварца. Одновременно при понижении температуры до $250\text{—}200^\circ\text{C}$ наблюдаются интенсивные гидротермальные процессы перекристаллизации минерального вещества, сопровождающиеся формированием наиболее качественных кристаллов кварца и мобилизацией, отложением и концентрацией рудных веществ.

Следовательно, в ходе пегматитообразования осуществляется дифференциация гранитного вещества, обусловленная высокотемпературными процессами растворения и переотложения, приводящими в конечном счете к выделению кварцевых тел и аккумуляции рудных компонентов. Первичным источником тепла в этом случае являются глубинные магматические расплавы, внедряющиеся в гранитные тела по тектоническим трещинам.

Аналогично образуются также хрусталеносные пегматиты жиль-

ного типа, характерные для Среднего и Южного Урала [172]. В отличие от внутригранитных пегматитов они связаны с телами гранит-аплитов, залегающих среди кристаллических сланцев, гнейсов и амфиболитов. Аплит-пегматиты либо образуют простые жилообразные тела, либо имеют сложную форму, определяющуюся системой трещин, которую они заполнили. Как правило, формирование пегматитовых пород в этом случае завершается образованием пегматоидных структур со свойственными им обособлениями кварца, в которых встречается несколько его генераций (горный хрусталь, аметист), нарастающих на кристаллы более раннего дымчатого кварца.

Таким образом, пегматиты Урала, пространственно и генетически связанные с жильными телами гранит-аплитов, образуются в результате перекристаллизации этих пород под влиянием флюидных растворов, просачивающихся из глубинных магматических зон по системам тектонических трещин. С этими растворами связано также образование хрустальных гнезд не только в пегматитах, но и в кварцевых жилах, залегающих непосредственно в метаморфических горных породах.

Кварцевые жилы, выполняющие тектонические и контракционные трещины в горных породах, относятся к наиболее широко распространенным геологическим образованиям. По генезису их обычно разделяют на два типа: пневматолитовые и гидротермальные. В первом случае они образуются из водных паровых флюидов, во втором — из водных гидротермальных растворов. Область существования их определяется значениями критических температур и давлений в соответствии с минеральным составом раствора. На самых ранних стадиях формирования жил кварц иногда может образовываться из магматических расплавов, обогащенных кремнеземом. Основная же масса его выделяется из равновесной с расплавом водной флюидной фазы, в которой содержание кремневой кислоты может достигать при $P = 970$ МПа и $T = 1080^\circ\text{C}$ (для чисто кремнеземного расплава) примерно 75%, а при $P \approx 200$ МПа и относительно постоянной температуре оно резко понижается до 5,7% (см. § 5, гл. II). Эти экспериментальные данные указывают на то, что при просачивании водных флюидов в области земной коры с более низким давлением наряду с плавлением вмещающих пород будет осаждаться огромное количество кремнезема, заполняя трещины кварцем.

Такое предположение подтверждается высокой подвижностью флюидных растворов при содержаниях в них до 50% растворенной кремневой кислоты, выше которых растворы становятся очень вязкими [434], а также экспериментальными данными [403], согласно которым земная кора может обогащаться кремнеземом за счет мантии. Это же подтверждается термобарометрическими исследованиями газовой-жидких включений в жильном кварце наиболее ранних отложений [119, 187]. Согласно В. П. Петрову [187], образование массивных кварцевых тел (кварцолитов) Алдана является следствием кристаллизации кремнезема из высококонцентрированных флюидных растворов, происходящей при уменьшении давления и темпера-

туры. В тех же районах обнаружены 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 жидких флюидов (расплавов) [537]. Особенно это характерно для вулканических туфов, в которых кварц мог образовываться непосредственно из магматических расплавов, о чем свидетельствует высокая температура гомогенизации газовых включений в нем (выше 1045°C для зон первой стадии роста кварца и $800\text{—}830^{\circ}\text{C}$ для зон второй стадии). При этом одновременно с понижением температуры из газовых включений исчезает азот, увеличивается содержание углекислого газа и сохраняются «кислые» газы (H_2S , HCl , SO_2 , SO_3) [11].

Однако во всех случаях независимо от первоисточника (магматический расплав или водный флюид) формирование кварцевых жил завершается гидротермальным процессом, во время которого происходит перекристаллизация жильного кварца, других жильных минералов и вмещающих пород, а также перераспределение рудных компонентов, мобилизованных на более ранних стадиях из магматического вещества.

Таким образом, формирование кварцевых жил является длительным и сложным процессом, происходящим в широком интервале температур и давлений. Источниками кремнезема, основного материала кварцевых жил, кроме глубинных флюидных растворов в значительной степени служили вмещающие породы, подвергавшиеся многократной переработке в процессе длительного формирования жил.

PT-условия образования кварцевых жил детально изучены (на основании термобарометрии газово-жидких включений в кварце) на примерах многочисленных месторождений нерудного и особенно рудного кварца. В каждом частном случае температура гомогенизации включений определяется конкретными условиями образования жильного кварца и поэтому варьирует в широких пределах. Так, для нехрусталеносного раннего кварца жил Алдана она составляет $610\text{—}580^{\circ}\text{C}$, для хрусталеносных жил — $460\text{—}410^{\circ}\text{C}$ [119], а для гидротермальных — $300\text{—}250^{\circ}\text{C}$ [187]. В то же время в кварцевых жилах Восточного Памира отмечаются три стадии минералообразования: при температурах $500\text{—}200^{\circ}\text{C}$ (первичный кварц), $400\text{—}320^{\circ}\text{C}$ и давлении $150\text{—}60$ МПа (кристаллы кварца I генерации) и при $T = 300\text{—}200^{\circ}\text{C}$ и $P = 100\text{—}30$ МПа (кристаллы II генерации) [169]. На месторождениях Приполярного Урала хрусталеобразование в жильном кварце, локализуемом в сланцевой толще, происходило при температурах $420\text{—}280^{\circ}\text{C}$, в кварцитах — при $400\text{—}300^{\circ}\text{C}$, в карбонатных породах — при $430\text{—}310^{\circ}\text{C}$, в гидротермальных месторождениях Казахстана — при $450\text{—}310^{\circ}\text{C}$ [146].

Формирование хрусталеносных полостей в кварцевых жилах различных месторождений, как правило, происходит в две стадии: на первом этапе в спокойных тектонических условиях в виде про-

жилков и крупных жил кристаллизуется основная масса жильного кварца, на втором — в условиях активизации тектонических подвижек образуются хрусталеносные полости. Температурные пределы указанных стадий изменялись в зависимости от характера месторождения. Так, если для кварцевой жилы одного из месторождений Средней Азии [95] первый этап происходил при $T = 430\text{—}365^\circ\text{C}$ и $P = 71\text{—}58$ МПа, а второй — при $T = 310\text{—}235^\circ\text{C}$, и $P = 27,9\text{—}24,6$ МПа, то для жилы одного хрусталеносного месторождения Урала [37] температура образования жильного кварца составляла $350\text{—}150^\circ\text{C}$, а кристаллов горного хрусталя — $200\text{—}100^\circ\text{C}$. Использование газовой-жидких включений как геотермометра образования жильного (и околожильного) кварца в некоторых случаях позволяет судить также о PT -условиях метаморфизма вмещающих пород. Эти данные могут быть дополнены результатами определений содержания структурных примесей алюминия в кварце, являющегося функцией температуры его образования. Сопоставление обоих методов дает хорошую сходимость результатов [333].

В связи с изложенными представлениями о генезисе кварцевых жил необходимо отметить некоторые особенности состава минерализующих флюидов и водных растворов. В работе [9] на примере пегматитовых и гидротермальных жил Урала показано, что по мере развития кварцевых жил, завершающегося образованием кристаллов горного хрусталя, наблюдается тенденция к увеличению содержания в маточных растворах ионов Na^+ и Cl^- и уменьшению роли Ca^{2+} и HCO_3^- . В то же время в пегматитах от стадии формирования кварцевых ядер до стадии хрусталеобразования, наоборот, содержание Na^+ и Cl^- в минерализующих растворах уменьшается и усиливается роль ионов Ca^{2+} и HCO_3^- . Соотношение Na^+ и K^+ понижается с уменьшением содержания CO_2 в газовой-жидких включениях, но не зависит от минерального состава жил и вмещающих пород [50].

В заключение следует отметить, что физико-химические условия формирования нерудных кварцевых жил мало чем отличаются от условий образования рудных и рудоносных жил. Однако они оказывают решающее влияние на характер распределения рудных компонентов в жилах.

§ 2. ПРОЦЕССЫ РУДООБРАЗОВАНИЯ

Процессы рудообразования, сопутствующие или накладывающиеся на процессы образования кварцевых жил, в той или иной мере связанные с миграцией и отложением кремнезема, широко распространены в земной коре и охватывают все этапы ее развития, начиная от раннего докембрия (свыше 3 млрд. лет) и кончая мезозоем. В настоящее время выделяют четыре металлогенические эпохи в истории Земли (архейскую, ранне-, средне- и позднепротерозойскую), в каждую из которых происходила аккумуляция или перераспределение рудных элементов [30].

Архейская эпоха по масштабам оруденения выражена менее интенсивно, чем последующие. Для нее характерно накопление вулканогенных пород, богатых металлами, и образование метаморфогенных месторождений железа. Известны также золоторудные кварцевые жилы (Западная Австралия) возрастом 3,0—2,8 млрд. лет [30] и золото-сурьмяные месторождения в слабо метаморфизованных осадочно-вулканогенных толщах зеленокаменных трогов Южно-Африканского щита, частично трансформированные под влиянием повторных метаморфических процессов в золото-кварцевые жилы с различной редкометальной минерализацией [25].

Раннепротерозойская эпоха сыграла решающую роль в накоплении мировых запасов железа и редких металлов. К этому периоду относится образование большей части железистых кварцитов осадочного и вулканогенно-осадочного типов (свыше 60% мировых запасов железных руд), возраст которых колеблется в пределах 2,4—2,8 млрд. лет.

Среднепротерозойская металлогеническая эпоха играет основную роль в мировых запасах металлов как по масштабам рудных концентраций, так и по их разнообразию. По ведущим металлам ее относят к золото-урановой (более 50% мировых запасов), несмотря на большие рудные концентрации кобальта (40%) и никеля (35%). В эту эпоху сформировались крупнейшие месторождения золота и урана в конгломератах и жильных гидротермальных образованиях Южной Африки (Витватерсранд), Канады, Бразилии и др. Они приурочены к межблоковым прогибам и впадинам. Возраст рудосносных толщ составляет около 1,9—1,8 млрд. лет (2,3 млрд. лет для месторождений Витватерсранд).

Позднепротерозойская эпоха (1,5—0,5 млрд. лет) характеризуется накоплением меди, кобальта, урана, полиметаллов. Известны, например, мусковит-редкометальные и редкометальные пегматиты, богатые бериллием и оловом, содержащие около 60% мировых запасов бериллия и 5% олова. Для более поздних эпох характерна значительная тектономагматическая активность, сопровождающаяся дальнейшим перераспределением рудных элементов и формированием новых месторождений. Так, в мезозое образовывались гидротермальные месторождения золота, свинца, цинка, олова, мышьяка, сурьмы, флюорита и др. [175].

Таким образом, в процессе развития земной коры увеличивалась степень дифференциации ее вещества. Раньше других в процессе рудообразования вовлекались наиболее распространенные металлы (железо и марганец), затем золото, уран, никель, кобальт, медь, редкие металлы (сначала ниобий, тантал, позже олово, бериллий). К числу «сквозных» элементов относятся золото, серебро, свинец, олово и др.

При этом многие металлы в процессе перераспределения и накопления в той или иной степени ассоциировали с кремнеземом, что сказалось на характере их рудопроявления. Об этом свидетельствуют масштабы образования основного типа железных руд — железис-

тых кварцитов и ассоциации многих рудных элементов (золота, вольфрама, молибдена, олова, свинца и др.) с кварцевыми жилами, особенно гидротермального происхождения. В связи с этим рассмотрим некоторые физико-химические особенности образования металло-кварцевых рудных формаций на примере наиболее изученной золото-кварцевой и железо-кварцевой ассоциаций.

Золото-кварцевая ассоциация

В настоящее время накоплен большой фактический материал об условиях образования золото-кварцевых месторождений, основанный на геологических и термобарометрических данных, а также на изучении химического состава газово-жидких включений в рудном кварце. Исходя из минералогических особенностей и независимо от металлогенической эпохи образования, золоторудные месторождения разделяют на два типа, отличающиеся по степени накопления в рудах сернистых соединений тяжелых металлов и кремнезема [188]. К первому типу относят месторождения, имеющие существенно кварцевый состав при подчиненной роли сульфидов, ко второму — месторождения преимущественно с сульфидной минерализацией. Каждому типу свойственны свои особенности образования и локализации оруднения. Существенно кварцевые формации (золото-сульфидно-кварцевые) характерны для мощной сиалической коры, в то время как существенно сульфидные формации образовались в областях с маломощной корой, для которых типичен базальтоидный магматизм.

Кроме того, золоторудные месторождения существенно кварцевой формации могут различаться между собой по относительному содержанию сульфидов, изменяющемуся в зависимости от глубины их формирования. При этом для гидротермальных месторождений, образованных на глубине 3—6 км, характерны малосульфидные, для среднеглубинных (1,5—2,5 км) — умеренно сульфидные и для малоглубинных (так называемых эпитеpmальных) — убогосульфидные руды. Увеличение содержания сульфидов и, следовательно, образование существенно сульфидных руд может происходить в зонах средних и малых глубин в коре фемического типа, для которой характерно колчеданное оруднение. В то же время некоторые исследователи [8, 202] для существенно кварцевых руд выделяют только две формации: золото-кварцевую (вместо малосульфидной) и золото-кварц-сульфидную (вместо умеренно сульфидной).

Распределение золотого оруденения различных формаций в земной коре, минеральный состав и строение рудного вещества определяются глубиной залегания месторождения [188]. Так, для месторождений малосульфидных руд относительно больших глубин характерна четко выраженная пространственная обособленность, соответствующая зонам древних миогеосинклиналей и перикратонных прогибов. Минеральный состав и текстура рудного кварца однообразны: типичны сливные и грубозернистые, сильно деформированные

и перекристаллизованные агрегаты кварца и небольшое количество сульфидов (1—5%) в виде пирита и арсенопирита. Среднеглубинные месторождения умеренно сульфидных руд распространены на всех континентах и локализованы в самых разнообразных условиях, определяющихся системой тектонических трещин и разрывов. Рудные поля приурочены к протяженным интрузивным зонам. Минеральный состав руд и текстура рудного кварца более разнообразны: наряду с крупнозернистыми, сливными наблюдаются мелкозернистые и шестоватые агрегаты кварца. Характерны хрусталоносные полости. Сульфидная минерализация, составляющая 15—30%, богаче и представлена кроме пирита и арсенопирита сульфидами свинца, меди, цинка и сульфосолями серебра и сурьмы.

Месторождения убогосульфидных руд малых глубин (эпитермальные) развиты преимущественно в областях интенсивной вулканической деятельности и тектонических разломов, сообщающихся с термальными источниками. Минеральный состав руд переменный. Наряду с тонкозернистым халцедоновидным встречаются мелкогребенчатые (до шестоватых) агрегаты кварца с карбонатом, адуляром, диккитом. Количество сульфидов не больше 0,5—1%, однако встречаются месторождения с аномально высокими локальными концентрациями.

Следует отметить также, что в процессе рудообразования происходили неоднократные изменения агрегатов рудных минералов, сопровождающиеся деформацией, перекристаллизацией и переотложением минерального вещества (интрарудные процессы). Особенно это отражалось на состоянии жильного кварца, который в месторождениях всех формаций претерпел существенную многократную перекристаллизацию, в результате чего большая часть жил (в том числе глубинных месторождений) сложена перекристаллизованным кварцем. При этом степень перекристаллизации усиливается на участках более поздней золотой минерализации, что рассматривается как один из поисковых признаков золота [188].

Приведенные геологические данные свидетельствуют о различных *PT*-условиях формирования золоторудных месторождений, определяющихся прежде всего глубиной их залегания. Действительно, термобарометрические исследования газовой-жидкой включений в кварце показывают, что в зависимости от глубины залегания температура его образования может колебаться в пределах 750—50 (для месторождений средних и больших глубин) и 450—50° С (для близповерхностных месторождений) [8]. Однако температуры, отвечающие продуктивному оруденению, практически не зависят от глубины и находятся обычно в пределах 440—50° С [8, 68, 78, 203], а для некоторых рудных жил Урала — 530 (490) — 50° С [49, 203], хотя начало рудообразования может сильно колебаться даже для месторождений одинаковой глубины. Вместе с тем оптимальными для выделения золота независимо от глубины можно считать температуры 250—150° С [131, 188, 203], при которых образуются наиболее продуктивные золотоносные минеральные ассоциации. Термо-

барические расчеты по составу включений показывают, что золоторудные месторождения средних и больших глубин сформировались при давлениях 180—250 МПа [8], причем, рудообразование начинается при $P = 90—120$ [8, 78], а продуктивное отложение происходит при $P = 75—30$ МПа [78, 131]. Перепады давления, по-видимому, играли важную роль в минералообразовании и отложении золота.

Таким образом, из данных термобарометрического изучения газожидких включений в рудном кварце следует, что формирование многих золоторудных месторождений (особенно на средних и больших глубинах) начинается при температурах (530—440° С), превышающих критическую для водных растворов. Это свидетельствует о том, что рудообразование на первых стадиях отложения золота происходило из водной флюидной фазы, в которой комплексобразование, характерное для этого элемента в водных солевых растворах, по-видимому, затруднено. В результате подвижность золота будет намного меньшей, чем в гидротермальных условиях. В связи с этим для указанной температурной области можно предположить другой механизм его переноса.

Усиление процессов переотложения золота при переходе в гидротермальную область, характерное для всех золоторудных месторождений, и формирование при этом наиболее продуктивных руд (в том числе золото-кварцевой формации) связано с повышением способности золота к комплексобразованию, с одной стороны, и разрушением комплексов с выделением этого металла при благоприятном химическом составе минерализующей среды и изменении сорбционных свойств ассоциирующих с ним минералов, с другой.

На основании экспериментальных [82] и термодинамических расчетов [191] данных показано, что золото в гидротермальных растворах может переноситься в виде различных комплексных соединений: хлоридных, бромидных, иодидных, фторидных, роданидных, сульфидных, гидросульфидных, гидросококомплексов и др. При этом наиболее высокая растворимость золота наблюдается в щелочных гидросульфидных растворах и в растворах NaCl. Однако в природных гидротермальных растворах в зависимости от характера минерализующей среды могут образовываться только некоторые из них: хлоридные, сульфидные, тиосульфатные, гидроксильные и органические комплексы.

Как следует из термодинамических расчетов [184], хлоридные комплексы типа $AuCl_2^-$ в кислых средах при высокой активности ионов Cl^- устойчивы вплоть до $T = 300^\circ C$. В то же время в работе [51] показано, что в отмеченной области температур комплексы $AuCl_2^-$ устойчивы независимо от pH среды (в интервале $pH = 2—10$), а при $T = 350—400^\circ C$ появляются гидроксильные комплексы типа $Au(OH)_4^-$ и $AuCl(OH)_3^-$, что, возможно, связано с гидролизом NaCl при повышении температуры [63]. Экспериментально гидроксильные комплексы обнаружены при исследовании растворения золота

в воде и водных щелочных растворах при температурах 25 и 250° С [14]. При этом в растворе с $\text{pH} < 12$ формируются комплексы AuOH^0 , а с $\text{pH} > 12$ — $\text{Au}(\text{OH})_2^-$.

Сульфидные комплексы типа AuS^- образуются в щелочных растворах и устойчивы в температурном интервале 150—250° С [569], что указывает на возможность их существования в гидротермальных растворах, содержащих сернистые соединения. В подобных растворах в зонах окисления сульфидных месторождений не исключены также тиосульфатные комплексы, устойчивость которых, однако, сильно зависит от окислительно-восстановительного потенциала среды [269]. В гипергенных условиях наряду с тиосульфатными комплексами в минерализующих растворах могут образовываться также органоминеральные комплексные соединения различного типа [249].

Кроме отмеченных комплексных форм возможна также коллоидная форма миграции золота в природных гидротермальных растворах. В работе [51] экспериментально показано, что при уменьшении температуры ниже 300° С хлоридные комплексы в присутствии растворенной кремневой кислоты могут самовосстанавливаться, образуя коллоидные растворы золота, стабилизирующиеся поликремневой кислотой.

Из приведенных данных следует, что формы миграции золота в природных гидротермальных растворах могут быть самыми различными и определяются, в первую очередь, их составом и температурой. Анализы водных вытяжек из золотоносного кварца различных месторождений показывают, что растворы могут быть трех основных типов: щелочно-галогенными, щелочно-бикарбонатно-углекислыми и щелочно-сульфатными [8]. При этом для рудных стадий месторождений золото-кварцевой формации с малыми количествами сульфидов они являются концентрированными щелочно-хлоридно-углекислыми [184], что подтверждает гипотезу о возможности существования хлоридных комплексов золота в природных условиях. Это согласуется с тем, что в вакуольных растворах порудного кварца ион Cl^- обнаружен только в тех образцах, в которых содержится золото. Кроме того, на основании анализа содержания CO_2 во включениях установлена прямая корреляция между концентрацией в них золота и CO_2 [8], что подтверждается также ИК-спектроскопическими исследованиями золотосодержащих образцов кварца [17]. Это может быть обусловлено тем, что присутствие углекислого газа повышает кислотность растворов и способствует стабилизации хлоридных комплексов. Для некоторых месторождений было показано, что кварц продуктивных золотоносных жил имеет более высокие отношения содержания газов $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$, H_2/CO_2 и низкие CO_2/CH_4 по сравнению с безрудным кварцем [98]. Например, соотношение $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ в продуктивных жилах составляет 229—294, а в безрудных — 9—63. Эти данные в сочетании с существенно сульфидной минерализацией месторождения указывают на то, что золото в рудных процессах переносилось в сульфидной форме, устойчивой в восстановительной среде, создаваемой повышенным

содержанием в гидротермальных растворах восстановителей (H_2 , CH_4).

Приведенные данные, а также наличие во включениях в самородном золоте реликтов хлоридных и сернистых соединений (иногда одновременное) [189] свидетельствуют о том, что золото в гидротермальных растворах может переноситься в виде хлоридных и сульфидных комплексов, которые в зависимости от кислотности среды, окислительно-восстановительной обстановки и температуры растворов могут разрушаться с выделением металлического золота. Роль кремнезема в этом процессе пока не выяснена, но она очевидна, особенно для близповерхностных месторождений золото-кварцевой формации, в которых наблюдаются продукты коллоидной стадии осаждения кремнезема. В связи с этим рассмотрим некоторые данные, полученные при изучении различных золото-кварцевых месторождений, касающиеся отложения золота в кварце и других минералах, ассоциирующих с ним.

Как следует из работы [188], агрегаты раннего кварца обычно содержат золото в сильно деформированных участках и трещинах. При этом в некоторых глубинных месторождениях значительные выделения золота наблюдаются также в жилах сливного деформированного кварца. Однако ассоциации этого элемента с поздними выделениями кварца более тесные и закономерно устанавливаются по мере перехода от глубинных к малоглубинным месторождениям. В рудных малоглубинных (эпитермальных) месторождениях наблюдаются тесные парагенезисы золота и мелкогребенчатого или халцедоновидного кварца. Часто для них характерны сфероиды размером 1—5 см, сложенные тонкозернистым метаколлоидным кварцем и халцедоном со взвешенными в них мелкодисперсными частичками золота. Последние или рассредоточены в массе кварца, или сконцентрированы в нем настолько, что золото становится видимым. Иногда оно рассеяно в виде тонкодисперсных обособлений в тонкозернистых агрегатах халцедоновидного кварца колломорфного строения, тонкие полосы которого имеют коричневую окраску из-за содержания в нем коллоидного золота [190]. Эти факты указывают на определяющую роль коллоидных форм кремневой кислоты в формировании малоглубинных и близповерхностных рудных месторождений золото-кварцевой формации. Первичная коллоидная природа кремнезема некоторых кварцевых жил различных золоторудных месторождений подтверждается исследованиями структур и текстур кварца и включений в нем кристаллов различных минералов [97].

О близком сродстве золота с кремнеземом свидетельствует также недавно обнаруженное на образцах некоторых месторождений эпитахическое срастание золота с кристобалитом (возможно, в процессе рекристаллизации золото-кремневых гелей) [190] и кварцем [6]. Это подтверждают и опыты по сорбции золота из кислых растворов коллоидным кремнеземом при комнатной температуре [372] и стабилизации коллоидных частиц золота поликремневой кислотой

при $T < 300^\circ \text{C}$ [51]. С этим согласуются многочисленные находки кварца [188] и осажденного кремнезема [189] во включениях в самородном золоте и частички золота в жидких включениях кварца, причем наблюдалась прямая зависимость между общим содержанием золота в кварце и количеством включений [465].

Следует отметить, что золото ассоциирует не только с кварцем, но и с другими рудообразующими минералами, и прежде всего с сульфидами [188]. При этом в чистых мономинеральных сульфидах содержание его обычно низкое и возрастает с усложнением состава сульфидных агрегатов, а также в сульфидах поздних генераций независимо от типа формации руд. В то же время ранние сульфиды (пирит и арсенипирит) в рудах, образованных на малых глубинах, часто незолотоносны. Кроме того, на последних этапах выделений золото может отлагаться на реликтовых минералах пород и продуктах их переработки — альбите, хлоритах, сериците, адуляре, каолините, гидрослюдах. Последние служат благоприятной средой для позднего отложения золота, но не участвуют в процессах его мобилизации и перераспределения.

Изложенный фактический материал по условиям формирования руд золото-кварцевой формации позволяет составить следующие представления об участии и роли кремнезема в рудных процессах мобилизации, переноса и отложения золота. Считается [30, 167], что первичным источником золота, как и многих других тяжелых металлов, являются основные и ультраосновные магматические породы, подвергшиеся метаморфическим превращениям, сопровождающимся выносом и перераспределением рудных элементов. Вторым источником может быть верхняя мантия, из которой металлы выносятся жидкой (раслав) и газовой-паровой флюидными фазами. Последние, будучи сами источником рудных элементов, попадая в тектонические расколы и трещины, обогащаются за счет вмещающих пород и способствуют дополнительной дифференциации рудного вещества.

Большинство золоторудных месторождений, особенно глубинные и слабоглубинные, имеют интрузивное происхождение. На первых этапах их становления флюидные фазы, внедряясь из глубин по тектоническим и контракционным трещинам в земной коре, попадают в зоны более низких температур и давлений. Это приводит к тому, что паровая флюидная фаза, обогащенная кремнеземом в большей степени, чем расплав (см. § 5, гл. II), постепенно становится пересыщенной кремнеземом. При этом состояние указанной фазы контролируется в основном давлением и меньше температурой. Поэтому достаточно уже небольшого понижения давления, чтобы кремневая кислота, растворенная в паровом флюиде, начала полимеризоваться. Эти процессы усиливаются при значительном понижении PT -параметров, при котором избыточная кремневая кислота образует высокополимерные коллоидные формы. Последние могут активно сорбировать на своей поверхности тяжелые металлы, в том числе и золото, что подтверждается экспериментально при исследовании адсорбции золота на золях кремневой кислоты [372] и адсорбции

различных металлов на силикагеле [4, 22, 110, 206] и следует также из сильно гидроксильированного состояния комплексов золота при высоких температурах [51], обусловленного гидролизом комплексов других типов — хлоридных и тем более сульфидных [63, 177]. Поэтому следует считать, что при высоких температурах и давлениях доминирующей формой переноса золота (как и других тяжелых металлов) является сорбция на золях поликремневой кислоты.

После коагуляции таких золей в гели с одновременной кристаллизацией их в кварц при $T = 500\text{—}400^\circ\text{C}$, что отвечает началу рудообразования, (отложения золота) для всех глубинных месторождений, существенная часть золота может выделяться на кварце и сопутствующих минералах. Однако при дальнейшем понижении температуры до значений, ниже критических, при которых активируются гидротермальные процессы, осажденное золото постепенно растворяется с образованием более стабильных при этих температурах хлоридных и сульфидных комплексов. Одновременно происходит перекристаллизация кварца, сопровождающаяся мобилизацией золота из внутренних зон первичных кварцевых тел. То, что при дальнейшем понижении температуры до $250\text{—}150^\circ\text{C}$ начинается новый период выделения золота с образованием очень продуктивных кварцевых жил (характерно для всех месторождений независимо от их глубины), связано, очевидно, с уменьшением при этих температурах устойчивости комплексов золота. Так, в работе [51] на экспериментальных данных показано, что хлоридные комплексы при температурах ниже 300°C начинают самовосстанавливаться с образованием коллоидных форм золота, стабилизирующихся поликремневыми кислотами. По-видимому, подобное самовосстановление возможно и для катионов золота, сорбированных на поверхности кварца, особенно на тонкодисперсных кристаллах и разрушенных при деформациях участках с большой удельной поверхностью и активными центрами адсорбции. Появление при этом отдельных незаряженных атомов золота может катализировать процесс самовосстановления комплексов, особенно интенсивный в присутствии восстановителей (H_2 , CH_4 и др.) в минералообразующей среде [98].

Однако восстановленное в указанных условиях золото (особенно, локализованное на поверхности минералов) не остается на месте и может подвергаться дальнейшему растворению и переотложению в зависимости от наложенных процессов, связанных с повышением температуры, изменением состава, pH и окислительно-восстановительного потенциала гидротермальных растворов. Этим обусловлена высокая подвижность золота в земной коре как в гипергенных условиях, в которых кроме тиосульфатных возможно образование и органоминеральных комплексов, так и в условиях больших и средних глубин, где гидротермальные процессы неоднократно возобновляются при образовании тектонических и контракционных трещин и внедрении в них потоков флюидных или гидротермальных растворов. С этим часто связано неравномерное распределение золота в пределах месторождений и образование так называемых рудных

столбов, в которых сосредоточены наиболее богатые золотоносные рудные жилы. Рудное поле может составлять десятые и даже сотые доли общих площадей распространения кварцевых жил и гидротермально измененных пород [188]. Предложенный выше механизм образования руд золото-кварцевой формации предполагает, что на первых стадиях исходное состояние кремнезема было коллоидным, причем источником его служили паровые флюиды. Жидкие флюиды (магматический расплав) являлись источником для образования безрудных массивно-блочных сливных и крупнозернистых кварцевых агрегатов. Действительно, последние, характерные для месторождений больших и средних глубин, обогащены золотом только в местах, подвергшихся интенсивным деформационным изменениям, и в секущих трещинах, заполненных более поздним переотложенным кварцем. По-видимому, они были раскристаллизованы из остаточных магматических расплавов, обогащенных кремнеземом и бедных золотом и другими рудными металлами. Об этом свидетельствует выявление во включениях в блочном кварце реликтов расплава и высокая температура их образования, достигающая 700—750° С.

Таким образом, на первой высокотемпературной стадии формирования золоторудных месторождений (дорудной, $T > 500\text{—}400^\circ\text{C}$) кремнезем в коллоидно-полимерном состоянии сыграл роль коллектора и переносчика рудных элементов. Затем на стадии рудообразования ($T < 500\text{—}400^\circ\text{C}$) золото в результате сорбционного поглощения осаждалось на поверхности кварца, а также аккумуляровалось в газовой-жидких включениях и агрегатах тонкозернистого (в том числе халцедоновидного) кварца. Однако в температурной области выше 300—250° С аккумулярованное золото могло многократно извлекаться, сопровождаясь каждый раз переотложением кварца вследствие доминирующего влияния хлоридных и гидроксильных комплексов. Ниже приведенного температурного предела в области наиболее продуктивного рудообразования ($T = 250\text{—}150^\circ\text{C}$) кварц также играет существенную роль в аккумуляции золота, участвуя в процессах восстановления его комплексных соединений.

В соответствии с развиваемыми выше представлениями можно считать, что золото привнесено в разветвленную систему жильного кварца золоторудных месторождений кремнеземом в результате сорбционного взаимодействия его с полимерными формами кремневой кислоты. Те же процессы сыграли существенную роль в становлении месторождений и формировании продуктивных зон. В связи с этим кажется неоправданным, что до сих пор не уделялось должного внимания сорбционной стадии формирования золото-кварцевых месторождений.

По-видимому, аналогично формировались и другие металло-кварцевые месторождения, о чем свидетельствует также то, что золото в золоторудных месторождениях часто ассоциирует с различными тяжелыми металлами. Для рудного золота известно несколько геохимических ассоциаций металлов [25, 188]. Из них золото-железис-

тая, золото-мышьяковая, золото-серебряная, золото-сурьмяная, золото-теллуровая и золото-медно-сурьмяная ассоциации в той или иной степени характерны практически для всех золотоносных гидротермальных руд. Золото-медно-цинковая ассоциация (часто со свинцом) отмечается почти во всех существенно сульфидных и в большинстве золото-сульфидно-кварцевых месторождений. Кроме того, в отдельных месторождениях золото встречается вместе с марганцем, вольфрамом, молибденом, ураном, оловом или ртутью.

О возможном сорбционном взаимодействии различных тяжелых металлов с кварцем свидетельствует выявление в его составе на оловорудных месторождениях Забайкалья примесей Sn, Nb, Be, W, Mo, As, Ag, Sb, In [340]. На это же указывает широкое распространение парагенетических ассоциаций названных и других металлов с кварцем в рудных месторождениях и преимущественная специализация их в некоторых случаях по отдельным металлам. В рудных жилах часто локализуются следующие типы оруденения: оловянный (касситерит-кварцевая минерализация) [88, 117, 251], молибденовый (кварц-молибденитовая) [88, 106, 131, 251], вольфрамовый (кварц-вольфрамитовая) [88, 131, 251] и более сложные медно-молибденовый (кварц-молибденит-халькопиритовая) [106], свинцово-цинковый (кварц-сфалерит-галенитовая) [106, 118], молибден-вольфрамовый, олово-вольфрамовый, олово-вольфрам-серебро-сурьмяно-висмут-ртутный и многие другие ассоциации металлов [251]. Особенно они характерны для гидротермальных месторождений штокверкового типа, представляющих собой систему сильно разветвленных жил, для которых типична многостадийность процессов рудообразования.

Приведем температурные пределы оруденения для различных металло-кварцевых минеральных парагенезисов. Так, для месторождений кварц-молибденитовой формации они составляют 420—325° С при $P > 100$ МПа, по данным [131], и 350—280° С, по данным [106], для кварц-вольфрамитовой формации 360—300° С [131], кварц-шеелитовой — 322—303° С [117], кварц-касситеритовой — 349—303° С [117], кварц-вольфрамит-касситеритовой — 283—322° С [117], кварц-молибденит-халькопиритовой — 310—240° С [106], кварц-галенит-сфалеритовой — 360—300° С [118], 300—165° С [106], 283—259° С [117] и для продуктивной стадии полиметаллических месторождений — 350—140° С [131].

Приведенные данные свидетельствуют о том, что все тяжелые металлы, как и золото, в продуктивных кварцевых жилах отложились в одну и ту же стадию — гидротермальную. Температуры их выделения близки между собой, что указывает на одинаковый механизм формирования данных месторождений. В первую высокотемпературную стадию происходили процессы мобилизации и переноса металлов флюидной паровой фазой в зоны их рудного отложения. При этом металлы переносились, как и в случае золота, по-видимому, в сорбированном состоянии на поверхности полимерных форм кремневой кислоты. Попадая в зоны гидротермального рудообразо-

вания, они переходили в раствор или пересаждались в виде сульфидов или оксидов, причем процесс сопровождался многократной перекристаллизацией и переотложением кварца. Не менее значительна роль кремнезема и в формировании железистых кварцитов, представляющих собой основной тип железных руд.

Железо-кварцевая ассоциация

Как уже упоминалось, основная масса железистых кварцитов (около 60% мировых запасов железных руд) образовалась в раннепротерозойскую металлогеническую эпоху, причем почти одновременно на всех континентах (абсолютный возраст большинства месторождений составляет 2,5—2,6 млрд. лет) [30]. Но известны и более поздние железисто-кремнистые формации, датируемые 1,7—2,0 [142] и 2,0—2,2 млрд. лет [114]. По современным представлениям они являются глубоко метаморфизованными железисто-кремнистыми породами с характерной полосчатой текстурой, в которых железистые минералы тонко переслаиваются кварцем [115, 142]. Можно назвать пять основных гипотез происхождения докембрийских железисто-кварцевых формаций: осадочная, вулканогенно-осадочная, метасоматическая, магматическая и космическая [3]. Из них наиболее распространены две: осадочная (или терригенно-осадочная) и вулканогенно-осадочная [142].

Сторонники осадочной гипотезы считают, что источником железа и кремнезема были архейские ультраосновные породы, подвергавшиеся латеритному выветриванию. Продукты континентального выветривания — железо и кремнезем — переносились в виде коллоидных растворов и осаждались в морских или озерных бассейнах. Образование полосчатости железистых кварцитов в этом случае объяснялось либо различной скоростью коагуляции и осаждения гидроксида железа и кремнезема из разбавленных растворов, либо раздельной миграцией железа и кремнезема.

Вулканогенно-осадочная гипотеза образования железистых кварцитов базируется на представлениях о поступлении железа и кремнезема в водный бассейн в результате подводной вулканической деятельности. Продукты фумарольно-гидротермальной деятельности служили источником отложения железисто-кремнистых и марганцево-кремнистых руд [218, 219]. При этом смена содержаний CO_2 и O_2 в атмосфере и гидросфере обусловила ритмичное чередование кремнисто-сидеритовых и железисто-силикатных слоев с кремнистыми прослоями.

Однако образование полосчатости железистых кварцитов в результате пульсирующей вулканической деятельности вызывает небезосновательные сомнения. Сейчас наметилась тенденция к сближению осадочной и вулканогенно-осадочной гипотез. Так, в работе [246] предполагается, что главным источником железа и кремнезема в докембрии (наряду с непосредственным поступлением их в морские бассейны вместе с продуктами вулканической деятельности) служили

породы основного состава, слагавшие в то время земную кору, и вулканы, образовавшиеся из базальтовой магмы. Роль вулканической деятельности в данной схеме сводится к созданию кислых растворов, способствующих выносу железа из пород в водные бассейны. При этом периодические возобновления и затухания вулканической деятельности приводили к периодическому изменению рН и способствовали тем самым поочередному выпадению железистых и кремнистых осадков и формированию полосчатых текстур железистых кварцитов.

Однако подобные ритмичные процессы могли бы завершаться образованием полосчатых железистых кварцитов только при наличии в атмосфере и гидросфере кислорода, способствовавшего окислению железа в трехвалентное и осаждению его в виде гидроксида. В противном случае они приводили бы к накоплению (концентрированию) двухвалентного железа в водном бассейне, а полосчатая текстура железистых кварцитов образовывалась бы гораздо позже указанных процессов и, возможно, по другим причинам.

Предполагается, что полосчатость железистых кварцитов связана не только с ритмичным поступлением железа, но и с периодичностью поступления кислорода в гидросферу; последнее обусловлено сезонными всплесками жизнедеятельности фитопланктона (синезеленых водорослей), расщепляющего молекулы воды с выделением свободного кислорода [114, 142]. Активность фитопланктона и его продуктивность зависели на первых этапах эволюции от поступлений двухвалентного железа, которое служило акцептором биогенного кислорода, являющегося ядом для всех форм жизни при отсутствии подходящих ферментов для его усвоения [114]. Однако в процессе биохимической эволюции появились новые типы синезеленых водорослей, приспособившихся к обитанию в среде, содержащей свободный кислород, что привело к быстрому освобождению вод океана от железа и обогащению атмосферы кислородом.

Фитопланктон, как известно, появился свыше 2 млрд. лет назад, что совпадает с периодом формирования железистых кварцитов. Уникальность докембрийской железисто-кремнистой формации, которая не повторялась позже в истории развития земной коры, связана, по-видимому, с рассмотренными выше особенностями эволюции гидросферы и атмосферы, появлением биогенного кислорода — продукта жизнедеятельности фитопланктона.

В результате происходящего непосредственно в воде окисления двухвалентного железа в трехвалентное стало возможным образование практически нерастворимого гидроксида железа, причем он осаждался совместно с кремнеземом. Предполагается, что SiO_2 в процессе формирования железисто-кремнистого осадка извлекается из воды только в сильно полимеризованном или коллоидном состоянии [3, 114, 142]. Однако эта точка зрения вызывает определенные сомнения. Во-первых, в том случае, когда источником кремнезема были терригенно-осадочные породы, его поступление в водные бассейны в условиях выветривания происходило без существенного

изменения температуры. Поэтому растворы кремневой кислоты должны быть истинными и не пересыщенными. Во-вторых, в процессе вулканических эксгаляций, в которых охлажденные гидротермальные растворы пересыщались SiO_2 в местах их излияний в воду, полимерные формы кремневой кислоты могли осаждаться там же в виде гелей с образованием опалов, что и наблюдается в областях современной вулканической деятельности [171]. Поэтому при миграции в бассейны железисто-кварцевого осадконакопления кремневая кислота поступала в слабополимеризованном или даже в мономерном состоянии. В условиях длительного и спокойного осадконакопления в зонах биогенного кислорода полимерные формы могли растворяться или извлекаться в первую очередь. В результате растворы становились истинными, а кремневая кислота находилась в виде молекул H_4SiO_4 .

Вследствие этого допущение о периодическом осаждении железа и непрерывном осаждении кремнезема [114, 142] не всегда оправдано. По-видимому, указанные процессы происходили одновременно и стимулировались появлением гидроксидов железа, причем существенная часть кремневой кислоты находилась в мономерной форме. Исключено также образование кремнеземных слоев в железорудных формациях биогенным путем, так как кремнеусваивающие организмы (радиолярии и диатомовые водоросли) появились гораздо позже (в палеозое и мезозое) и в декембрие не известны, об этом же свидетельствует низкое содержание фосфора в железных рудах [128]. Отсюда можно предположить, что природные воды в период становления железисто-кремнистых месторождений были насыщены по отношению к аморфному кремнезему.

Механизм извлечения мономерной (и слабополимеризованной) кремневой кислоты гидроксидами трехвалентного железа может быть понят, если учесть тенденцию Fe^{3+} к образованию комплексных соединений с лигандами, которые образуют координационную связь через кислород, например, с монофосфатными и полифосфатными ионами, полиолами, глицерином и др. [124], а также с монокремневой кислотой [566].

Реальность подобного механизма образования железисто-кремнеземных осадков подтверждается также экспериментальными данными, полученными как при обычных, так и при повышенных температурах [352, 393]. По данным работ [352, 393], свежесформированные гидроксиды железа, марганца, алюминия и магния могут извлекать кремневую кислоту из растворов, даже недосыщенных по отношению к растворимости кварца. Это же наблюдается и в недосыщенных по отношению к аморфному кремнезему, а также в сильно пересыщенных растворах. Получающиеся осадки, содержащие до 60% SiO_2 , рентгеноаморфны в исходном состоянии. В процессе старения осажденный кремнезем кристаллизуется в кварц в том случае, когда осадки образуются из недосыщенных растворов и не изменяются при осаждении из пересыщенных растворов.

То, что в первичных, неизмененных железисто-кремнистых фациях

кремнеземные слои представлены кремнистым веществом, яшмой и кварцем [416], свидетельствует в пользу (согласно изложенным представлениям) возможного извлечения кремневой кислоты из недосыщенных растворов. В процессе метаморфизма кварц-железо-оксидных рудных формаций происходит перекристаллизация оксидов железа (гематита и магнетита) и кремнеземного вещества, что приводит к укрупнению зерен слагающих минералов, особенно кварца. Однако следы реакций между породообразующими компонентами почти повсеместно не наблюдаются [115]. Это свидетельствует о том, что яшмы, сложенные тонкозернистым кварцем, первичны и сформировались в процессе соосаждения гидроксидов железа и кремнезема из недосыщенных растворов мономерной кремневой кислоты.

Следовательно, можно считать, что образование железисто-кремнистой формации в докембрии, характеризующемся особыми неповторимыми в истории Земли условиями, связано с аккумуляцией растворенного двухвалентного железа в водных бассейнах, с окислением его биогенным кислородом в трехвалентное в зонах жизнедеятельности фитопланктона, с образованием гидроксидов трехвалентного железа, которые, взаимодействуя с растворенной в воде кремневой кислотой (мономерной и слабополимеризованной), осаждались совместно с кремнеземом, приводя к формированию железисто-кремнистых осадков. Полосчатость железистых кварцитов обусловлена как периодичностью поступлений свободного кислорода в гидросферу, так и многократно повторяющейся вулканической деятельностью, инициирующей поступление двухвалентного железа в бассейны осадконакопления. Извлечение кремневой кислоты из воды происходило ритмично и стимулировалось появлением гидроксидов трехвалентного железа.

В заключение следует отметить, что изложенные в настоящей главе особенности формирования гидротермальных рудных месторождений металло-кварцевой формации интерпретированы с учетом развиваемых в других главах представлений о механизме растворения, переноса, аккумуляции, отложения и кристаллизации кремнезема в различных физико-химических условиях в соответствии с донорно-акцепторными свойствами и электронной структурой кремнекислородных связей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Айлер Р. К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов.— М. : Госстройиздат, 1959.— 288 с.
2. Акшинская Н. В., Давыдов В. Я., Журавлев Л. Т., Кертойз Джеффри, Киселев А. В., Кузнецов Б. В., Никитин Ю. С., Рыбина В. В. Влияние гидротермальной обработки в автоклаве на структуру и адсорбционные свойства силикагелей.— Коллоид. журн., 1964, 26, № 4, с. 529—537.
3. Александров Ю. А. Докембрийские железорудные формации СССР.— В кн.: Докембрийские железорудные формации мира. М. : Мир, 1975, с. 172—204.
4. Алесковский В. Б., Душина А. П. Силикагель — неорганический катионит.— Л. : Госхимиздат, 1963.— 91 с.
5. Алпатова Н. М., Кесслер Ю. М. Комплексные соединения кремния.— Журн. структур. химии, 1964, 5, № 2, с. 332—353.
6. Амосов Р. А., Чувшикина Н. Г., Алышева Э. И., Мешанкина В. И. О первой находке островных пленок самородного золота.— Докл. АН СССР, 1978, 239, № 1, с. 185—187.
7. Андрианов К. А. Методы элементоорганической химии (кремний).— М. : Наука, 1968.— 699 с.
8. Андрусенко Н. И., Адриацова С. И. Особенности формирования месторождений золота различных глубин и рудных формаций.— В кн.: Теория и практика термобарогеохимии. М. : Наука, 1978, с. 143—151.
9. Ануфриев Ю. Н., Петруха Л. М., Хохлачев А. П., Москалюк А. А. Кварцеобразующие растворы на одном из месторождений пегматитовых и гидротермальных жил Урала.— Геохимия, 1978, № 3, с. 375—383.
10. Бакуменко И. Т. О процессах образования высокотемпературных зон пегматитов.— В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М. : Наука, 1968, т. 1, с. 63—70.
11. Бакуменко И. Т., Шугурова Н. А., Эрлих Э. Н., Попова Н. М. Генезис кварца из пемз вулкана Хангар.— Докл. АН СССР, 1970, 191, № 3, с. 660—663.
12. Балакирев В. Г., Цинобер Л. И., Коваленко В. С., Свириденко А. Ф., Аеров Г. Д. Электронно-микроскопическое исследование кристобалит-тридимитовых опалов.— Докл. АН СССР, 1977, 233, № 4, с. 672—674.
13. Балицкий В. С. Экспериментальное изучение процессов хрусталеобразования.— М. : Недра, 1978.— 144 с.
14. Баранова Н. Н., Барсуков В. Л., Дарьина Т. Г. О взаимодействии золота с водными щелочными растворами при 25° и 250° С.— Геохимия, 1977, № 6, с. 877—884.
15. Баринский Р. Л., Нефедов В. И. Рентгеноспектральное определение заряда атомов в молекулах.— М. : Наука, 1966.— 247 с.
16. Бартенев Г. М., Горбачев В. В., Цыганов А. Д., Аравин Л. Г. Атом позитрония в двуокиси кремния.— Физика твердого тела, 1974, 16, № 5, с. 1538—1540.
17. Бархударян Н. Б. ИК-спектральный метод определения содержания углекислоты, углеводов и воды в кварце.— В кн.: Теория и практика термобарогеохимии. М. : Наука, 1978, с. 218—221.
18. Бгатов В. И., Герасимов Е. К., Казаринсв В. П. Фосфориты.— В кн.: Выветривание и литогенез. М. : Недра, 1969, с. 400—414.
19. Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. XII.— Минерал. сб. Льв. геол. о-ва, 1961, № 15, с. 5—44.

20. Белов Н. В. О положении кварца в системе природных и синтетических кремнекислородных соединений.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1961, 90, № 2, с. 168—171.
21. Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии.— М.: Недра, 1976.— 344 с.
22. Беляков В. Н. Сравнительное изучение механизмов ионного обмена на дисперсных двуокисях элементов IV группы: Автореф. дис. канд. ... хим. наук.— Киев, 1974.— 27 с.
23. Беляков В. Н., Солтчиевский Н. М., Стражеско Д. Н., Стрелко В. В. Зависимость констант ионизации кремневых кислот от степени их полимеризации.— Укр. хим. журн., 1974, 15, № 3, с. 236—237.
24. Белякова Л. А. Ионнообменные и адсорбционные свойства кристаллических поликремневых кислот и полисиликатов: Автореф. дис. канд. ... хим. наук.— Киев, 1976.— 24 с.
25. Бергер В. И. Сурьмяное оруденение в докембрии.— В кн.: Проблемы металлогении докембрия. Л.: Наука, 1978, с. 187—197.
26. Бережной А. С. Кремний и его бинарные системы.— Киев: Изд-во АН УССР, 1958.— 239 с.
27. Бережной А. С., Мицюк Б. М., Чернова В. И. Исследование анортита и анортитового стекла с помощью ИК-спектроскопии.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1969, № 8, с. 732—734.
28. Бережной А. С. Многокомпонентные системы окислов.— Киев: Наук. думка, 1970.— 544 с.
29. Бережной А. С. Кремнезем та його модифікації.— Геол. журн., 1970, 30, № 2, с. 45—54.
30. Билибина Т. В., Кратц К. О., Лаверов Н. П., Полуэктов В. Н., Соколов Ю. М., Титов В. К. Металлогения докембрия и металлогенетические эпохи.— В кн.: Проблемы металлогении докембрия. Л.: Наука, 1978, с. 3—29.
31. Боганов А. Г., Попов С. А., Руденко В. С. Положение кривой плавления кварца на (P, T)-диаграмме SiO₂.— Докл. АН СССР, 1971, 202, № 5, с. 1099—1101.
32. Богомолов Г. В., Плотноикова В. Н., Титова Е. А. Кремнезем в термальных и холодных водах.— М.: Наука, 1967.— 112 с.
33. Богоявленский А. Н. Распределение и миграция растворенной кремнекислоты в океанах.— В кн.: Геохимия кремнезема. М.: Наука, 1966, с. 11—36.
34. Бокый Г. Б. Кристаллохимия.— М.: Наука, 1971.— 400 с.
35. Борисов М. В., Рыженко Б. Н. Исследование инфракрасных спектров водных растворов силиката натрия.— Геохимия, 1974, № 9, с. 1367—1376.
36. Борисов С. Н., Воронков М. Г., Лукевиц Э. Я. Кремнеорганические производные фосфора и серы.— Л.: Химия, 1968.— 264 с.
37. Бочкарев А. И., Москалюк А. А. О температурных условиях образования кварцевых тел и хрусталеносных гнезд, залегающих в карбонатных породах (на примере одного из месторождений Урала).— Тр. Всесоюз. н.-и. геол. ин-та, 1968, вып. 162, с. 70—73.
38. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита.— М.: Мир, 1976.— 781 с.
39. Броневова В. А., Михайлов Б. М. Растворы окислов и гидроокислов алюминия.— Литология и полез. ископаемые, 1970, № 6, с. 8—23.
40. Булдаков И. В. О зависимости α - β -превращения природного кварца от размеров его элементарной ячейки.— В кн.: Минералогия и геохимия. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1972, вып. 4, с. 55—58.
41. Буслаев Ю. А., Николаев Н. С., Густякова М. П. Исследование растворов в системе HF — SiO₂ — H₂O.— Изв. СО АН СССР, 1960, № 10, с. 57—63.
42. Бутузов В. П., Козырин Н. А., Сорокин В. И. Опыты по кристаллизации кварца в чистой воде.— Тр. ВНИИ синтеза минер. сырья, 1970, 13, с. 3—8.
43. Бэрнем К. В. Гидротермальные флюиды магматической стадии.— В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М.: Мир, 1970, с. 40—73.
44. Бюргер М. Дж. Фазовые переходы.— Кристаллография, 1971, 16, № 6, с. 1084—1096.
45. Вакерли Дж. Ударноволновое сжатие кварца.— В кн.: Динамические исследования твердых тел при высоких давлениях. М.: Мир, 1965, с. 144—193.

46. Вальтер А. А. Расшифровка Ильинецкой структуры как астроблемы (Винницкая обл., УССР).— Докл. АН СССР, 1975, 224, № 6, с. 1377—1379.
47. Вальтер А. А., Рябенко В. А. Ильинецкая структура— взрывной метеоритный кратер.— Геол. журн., 1976, 36, № 1, с. 42—53.
48. Вальтер А. А., Рябенко В. А. Взрывные кратеры Украинского щита.— Киев : Наук. думка, 1977.— 154 с.
49. Вертушков Г. Н., Соколов Ю. А., Попов В. А. Жильный кварц некоторых золоторудных месторождений Урала.— Минералы изверж. и метаморф. горн. пород Урала, 1970, вып. 86, с. 38—43.
50. Вертушков Г. Н., Соколов Ю. А. Определение состава минералообразующих растворов по газовой-жидким включениям в кварце.— Тр. Свердл. горн. ин-та, 1972, вып. 86, с. 113—116.
51. Вилор Н. В. Золото и кремнезем в гидротермальном процессе (по экспериментальным и расчетным данным) : Автореф. дис. канд. геол.-мин. наук.— Иркутск, 1973.— 30 с.
52. Винклер Г. Генезис метаморфических пород.— М. : Мир, 1969.— 247 с.
53. Вишневский С. А., Долгов Ю. А., Ковалева Л. Т., Палыч Н. А. Стишовит в породах Попигойской структуры.— Докл. АН СССР, 1975, 221, № 5, с. 1167—1169.
54. Власов Н. А., Морген Э. А. К вопросу о состоянии кремневой кислоты в водных растворах.— Изв. Физ.-хим. НИИ при Иркут. ун-те, 1964, 6, № 1, с. 192—199.
55. Волосов А. Г., Хомяковский И. Л., Рыженко Б. Н. Равновесия в системе SiO_2 — H_2O при повышенных температурах (вдоль нижней трехфазной кривой).— Геохимия, 1972, № 5, с. 575—591.
56. Воронков М. Г. О межатомных расстояниях и природе связей Si—O в силикатах.— Докл. АН СССР, 1961, 138, № 1, с. 106—109.
57. Воронков М. Г., Дейч А. Я. Донорно-акцепторные свойства силоксановой связи.— Журн. структур. химии, 1964, 5, № 3, с. 482—489.
58. Воронков М. Г., Милешкевич В. П., Южелевский Ю. А. Силоксановая связь.— Новосибирск : Наука, 1976.— 413 с.
59. Высоцкий З. З. Очерк истории химии дисперсных кремнеземов.— Киев : Наук. думка, 1971.— 186 с.
60. Гаврилов А. А. Накопление вулканогенных обломочных продуктов в геосинклинальных областях прошлого.— Тр. Геол. Ин-та АН СССР, 1968, вып. 195, с. 137—208.
61. Ганев И. Г. О механизме растворения и формах миграции SiO_2 в щелочных гидротермальных растворах.— Геохимия, 1968, № 6, с. 727—729.
62. Ганев И. Г. Строение и свойства силикатных растворов.— Геохимия, 1974, № 3, с. 434—443.
63. Ганев И. Г. Растворимость и кристаллизация кремнезема в хлоридных растворах.— Докл. АН СССР, 1975, 221, № 6, с. 1427—1429.
64. Гаррелс Р., Маккензи Ф. Эволюция осадочных пород.— М. : Мир, 1974.— 271 с.
65. Геологический словарь.— М. : Наука, 1973.— 437 с.
66. Гинзбург И. И., Кабанова Е. С. Содержание кремнезема в природных водах и формы его присутствия.— Кора выветривания, 1960, вып. 3, с. 313—342.
67. Годовиков А. А. Минералогия.— М. : Недра, 1975.— 519 с.
68. Гончаров В. И., Найбородин В. И., Сидоров А. А. Температурные особенности формирования субвулканических золото-серебряных месторождений Северо-Востока СССР.— В кн.: Рудообразующая среда по включениям минералов. М. : Наука, 1972, с. 124—131.
69. Горбатый Ю. Е., Эпельбаум М. Б., Бондаренко Г. В. Инфракрасные спектры воды в оклокритической области.— В кн.: Тр. VIII Всесоюз. совещ. по эксперим. и техн. минералогии и петрографии. М. : Наука, 1971, с. 207—212.
70. Горелик Р. Л., Журавлев Л. Т., Киселев А. В., Никитин Ю. С., Оганесян Э. Б., Шенгелия К. Я. Исследование механизма образования ультрапористости силикагелей при гидротермальной обработке.— Коллоид. журн., 1971, 33, № 1, с. 51—58.

71. Горелик С. С. Рекристаллизация металлов и сплавов.— М. : Металлургия, 1967.— 403 с.
72. Горогоцкая Л. И., Мицюк Б. М. Рентгенографическое изучение и структурная интерпретация новых синтетических форм кремнезема.— Минерал. сб. Льв. ун-та, 1978, 32, № 2, с. 33—37.
73. Григорович С. Л., Киселев А. В., Лыгин В. И. Исследование методом ИК-спектроскопии дегидроксилирования поверхности и адсорбции воды микропористым кремнеземом.— Коллоид. журн., 1976, 38, № 1, с. 139—143.
74. Григорьев Д. П. Онтогенез минералов.— Львов : Изд-во Льв. ун-та, 1961.— 284 с.
75. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений.— М. : Химия, 1966.— 631 с.
76. Гуриков Ю. В. Об электронной структуре молекулы воды в конденсированной фазе.— Журн. структур. химии, 1961, 2, № 4, с. 402—407.
77. Гуров Е. П., Вальтер А. А., Ракицкая Р. Б. Коусит в породах взрывных метеоритных кратеров Украинского щита.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1978, ч. 107, № 3, с. 362—365.
78. Давыденко Н. М. Минеральные ассоциации и условия формирования золотосодержащих кварцевых жил Мало-Ануйского района Западной Чукотки.— Новосибирск : Наука, 1975.— 134 с.
79. Данилова С. Г., Эпельбаум М. Б. Диффузия воды и щелочей в водноальбитовом расплаве.— Очерки физ.-хим. петрологии, 1977, вып. 6, с. 61—64.
80. Дегенс Э. Т. Геохимия осадочных образований.— М. : Мир, 1967.— 299 с.
81. Делицын И. С., Ларионов Л. В., Лившиц Л. Д., Петров В. П., Рябинин Ю. Н. Экспериментальное исследование особенностей превращения коусита в менее плотные модификации кремнезема при высоких давлениях и температурах.— В кн.: Физические свойства горных пород при высоких термодинамических параметрах. Киев : Наук. думка, 1971, с. 152—155.
82. Делицын Л. М. Экспериментальные данные по растворимости, переносу и осаждению золота.— Тр. Центр. н.-и. геол.-развед. ин-та цвет. и благород. металлов, 1974, вып. 112, с. 94—146.
83. Дерягин Б. В., Чураев Н. В. Новые свойства жидкостей.— М. : Наука, 1971.— 176 с.
84. Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т. 4. Каркасные силикаты.— М. : Мир, 1966.— 481 с.
85. Дистанов У. Г. Кремнеземакопление в мезо-кайназойских бассейнах платформенных областей.— В кн.: Кремнистые породы СССР. Казань : Тат. кн. изд-во, 1976, с. 255—263.
86. Дистанов У. Г. Химико-минералогический состав.— В кн.: Кремнистые породы СССР. Казань : Тат. кн. изд-во, 1976, с. 23—41.
87. Добровольская И. А., Никитина Р. А., Васильева Л. И. О каталитическом характере воздействия фтора на разложение силикатов.— В кн.: Вопросы геологии Белоруссии. Минск : Наука и техника, 1976, с. 41—44.
88. Дружинин А. В. Структура рудных полей и месторождений вольфрама, олова и молибдена Восточного Забайкалья.— В кн.: Особенности геологии гидротермальных рудных месторождений. М. : Наука, 1978, с. 136—167.
89. Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Фрондель К. Система минералогии. Т. 3. Минералы кремнезема.— М. : Мир, 1966.— 430 с.
90. Жариков В. А., Ханухова Л. Т. Клинопироксены высокого давления.— В кн.: Тез. докл. на XI съезде Междунар. минерал. ассоциации. Новосибирск : Ин-т геологии и геофизики СО АН СССР, 1978, т. 2, с. 6—7.
91. Журавлев Л. Т., Киселев А. В., Найдина В. П. Определения поверхностной и внутренней структурной воды силикагеля методом дейтериевого обмена с масс-спектроскопическим контролем.— Журн. физ. химии, 1963, 37, № 10, с. 2258—2265.
92. Журавлев Л. Т., Киселев А. В. Концентрация гидроксильных групп на поверхности кремнезема.— Журн. физ. химии, 1965, 34, № 2, с. 453—455.
93. Забелин В. А. Исследование пористой структуры опалов и опалсодержащих пород.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1967, 96, № 6, с. 671—678.

94. *Захарченко А. И.* Камерные пегматиты и их термодинамические и химические особенности формирования.— В кн.: Пегматиты (минералогия, генезис и промышленная оценка). Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1972, с. 159—169.
95. *Зевакин Н. И.* О температурных условиях и режиме давлений при образовании горного хрусталя одного месторождения Средней Азии.— Тр. Всесоюз. н.-и. геол. ин-та, 1975, вып. 249, с. 130—134.
96. *Зуев В. В.* О химической связи в рутилоподобном SiO_2 .— Журн. структур. химии, 1969, 10, № 1, с. 158—159.
97. *Игуменов А. Н.* Роль коллоидов в образовании кварцевых жил.— Тр. Ин-та геологии и геохимии Урал. фил. АН СССР, 1970, вып. 86, с. 68—72.
98. *Икорский С. В., Гавриленко Б. В., Даин А. Д.* Исследования газов в кварцевых жилах Кольского полуострова.— В кн.: Теория и практика термобарогеохимии. М.: Наука, 1978, с. 202—205.
99. *Ингольд К. К.* Механизм реакций и строение органических соединений.— М.: Изд-во иностр. лит., 1959.— 673 с.
100. *Кабачник М. И., Медведев Т. Я., Дятлова Н. М., Архипова О. Т., Рудомин М. В.* Фосфорорганические комплексоны.— Успехи химии, 1968, 37, № 7, с. 1161—1191.
101. *Каваш Н., Мохизуки С., Фунта Х.* Уплотнение стекловидного кремнезема при статических давлениях выше 2 Мбар.— В кн.: Синтетические алмазы в промышленности. Киев: Наук. думка, 1974, с. 80—81.
102. *Кадик А. А., Лебедев Е. Б., Хитаров Н. И.* Вода в магматических расплавах.— М.: Наука, 1971.— 267 с.
103. *Казанский Ю. П., Казаринов В. П., Резанова Н. М.* Результаты экспериментов с насыщенными растворами кремнезема и их геологическое значение.— В кн.: Физические и химические процессы и фации. М.: Наука, 1968, с. 77—79.
104. *Казанский Ю. П., Донцова Е. И.* О генезисе конседиментационных кварцевых и халцедоновых тел по данным изотопного состава кислорода.— Геохимия, 1975, № 11, с. 1676—1683.
105. *Калужный В. А.* Фізико-хімічні умови кристалізації пегматитів.— В кн.: Мінералоутворюючі флюїди та парагенезиси мінералів пегматитів занорішеного типу України. Київ: Наук. думка, 1971, с. 155—208.
106. *Карамян К. А., Маданян О. Г.* Температурные условия формирования медно-молибденовых месторождений.— В кн.: Рудообразующая среда по включениям минералов. М.: Наука, 1972, с. 170—177.
107. *Карпова Г. В.* Минеральные парагенезисы метаморфизованных терригенных пород.— Вестн. Харьк. ун-та. Сер. геол.-геогр., 1967, 25, № 2, с. 51—61.
108. *Карпова Г. В.* Глинистые минералы и их эволюция в терригенных отложениях.— М.: Недра, 1972.— 175 с.
109. *Келивидзе В. И.* ЯМР протонов при 93° К в воде, адсорбированной на силикагеле.— Докл. АН СССР, 1964, 157, № 1, с. 158—161.
110. *Кириченко Л. Ф., Чертов В. М., Высоцкий З. З., Стражеско Д. Н.* Исследование сорбции катионов из кислых растворов на силикагеле, полученном гидротермальным образом.— Докл. АН СССР, 1965, 164, № 3, с. 618—621.
111. *Киселев А. В.* К вопросу о строении геля кремневой кислоты.— Коллоид. журн., 1936, 2, № 1, с. 17—25.
112. *Киселев А. В.* Химическое строение силикагеля и его адсорбционные свойства.— В кн.: Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1957, с. 90—128.
113. *Киселев А. В., Лыгин В. И., Неймарк И. Е., Слиякова И. Б., Чэн Вэнь-хан.* Электронно-микроскопическое и адсорбционное исследование силиказол и силикагелей.— Коллоид. журн., 1958, 20, № 1, с. 52—58.
114. *Клауд П.* Палеоэкологическое значение полосчатых железорудных формаций.— В кн.: Докембрийские железорудные формации мира. М.: Мир, 1975, с. 298—310.
115. *Клейн К.* Изменения в ассоциациях минералов в процессе метаморфизма некоторых докембрийских полосчатых железорудных формаций.— В кн.: Докембрийские железорудные формации мира. М.: Мир, 1975, с. 221—236.

116. Клещев Г. В., Брызгалов А. Н., Кашкуров К. Ф., Сафронов Г. М., Симонов А. В., Буторин П. П. Субструктура кристаллов кварца, выявляемая травлением в автоклаве.— Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1968, 4, № 3, с. 362—368.
117. Кокорин А. М., Кокорина Д. К. Кварц — касситеритовый парагенезис и температурные условия образования оловоносных зон.— В кн.: Рудообразующая среда по включениям минералов. М.: Наука, 1972, с. 88—96.
118. Кольковски Б. Г., Мельников Ф. П., Петров П. П. Температура минералообразования полиметаллических месторождений Маданского рудного поля (Болгария).— В кн.: Теория и практика термобарогеохимии. М.: Наука, 1978, с. 116—118.
119. Коновалова О. Г. Температурный режим формирования хрусталеносных кварцевых жил Алдана.— Тр. Зап.-Сиб. отд-ния Всесоюз. минерал. о-ва, 1975, вып. 2, с. 56—66.
120. Копейкин В. А., Михайлов А. С. Растворимость и формы кремнезема в разбавленных растворах при нормальных условиях.— Докл. АН СССР, 1970, 191, № 4, с. 917—920.
121. Копелович А. В. Эпигенез древних толщ юго-запада Русской платформы.— М.: Наука, 1965.— 312 с.
122. Косовская А. Г., Шутлов В. Д., Хворова И. В. Элементы стадийного анализа осадочных пород.— В кн.: Методы изучения осадочных пород. М.: Госгеолтехиздат, 1957, т. 1, с. 246—284.
123. Котов В. С., Кудрявцева Е. С. Фенолы и бензол в подземных водах Азово-Кубанского нефтегазоносного бассейна.— В кн.: Органическое вещество подземных вод и его значение для нефтяной геологии. М., 1967, с. 127—132.
124. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия.— М.: Мир, 1969.— Ч. 3. 592 с.
125. Коулсон Ч. Валентность.— М.: Мир, 1965.— 426 с.
126. Крешков А. П., Худякова Т. А., Борисов Р. С. Исследование реакций взаимодействия кремневых и германиевых кислот с гидроокисями щелочных и щелочноземельных металлов хронокондуктометрическим методом.— Журн. общ. химии, 1967, 37, № 4, с. 907—915.
127. Кривоконова Г. К., Солнцева Л. С. Исследование радиационных изменений кварца методами рентгенографии и ИК-спектроскопии.— В кн.: Межведомств. совещ. по рентгенографии и ИК-спектроскопии.— Тез. докл. Киев: Наук. думка, 1972, с. 40—41.
128. Ла-Берж Дж. Л. О биогенном происхождении докембрийских железорудных формаций.— В кн.: Докембрийские железорудные формации мира. М.: Мир, 1975, с. 248—262.
129. Лазарев А. Н. Колебательные спектры и строение силикатов.— Л.: Наука, 1968.— 348 с.
130. Лазаренко Е. К., Павлишин В. И., Латыш В. Т., Сорокин Ю. Г. Минералогия и генезис камерных пегматитов Вольни.— Львов: Вища школа, 1973.— 359 с.
131. Лазыко Е. М., Дорошенко Ю. П., Колтун Л. И., Ляхов Ю. В., Мазь Н. И., Пичнюр А. В. О температурных и других физико-химических условиях формирования постмагматических месторождений Восточного Забайкалья.— В кн.: Рудообразующая среда по включениям минералов. М.: Наука, 1972, с. 15—23.
132. Лапшин А. И., Лысаков В. С., Серебренников А. И. Влияние ударноволнового сжатия на люминисцентные свойства α -кварца.— Журн. прикл. спектроскопии, 1978, 11, № 5, с. 928—932.
133. Лисицын А. П. Осадкообразование в океанах.— М.: Наука, 1974.— 438 с.
134. Лисицын А. П., Емельянов Е. М., Ельцина Г. Н. Геохимия осадков Атлантического океана: Карбонаты и кремнезем.— М.: Наука, 1977.— 256 с.
135. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул.— М.: Мир, 1969.— 514 с.
136. Логвиненко Н. В. Постдиагенетические изменения осадочных пород.— Л.: Наука, 1968.— 92 с.

137. *Май Л. А.* К оценке устойчивости связей кремния к гетеролитическому разрыву.— Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим., 1966, № 6, с. 700—705.
138. *Мархасев Б. И., Седлецкий И. Д.* О строении анионных комплексов в водных растворах силиката натрия.— Докл. АН СССР, 1964, 154, № 3, с. 604—606.
139. *Масайтис В. Л., Рахлин А. И., Саливановская Т. В., Шишов В. А.* Коэзит из Попигайского кратера (первая находка в СССР).— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1974, 103, № 1, с. 122—127.
140. *Матяш И. В., Мицюк Б. М., Федотов Ю. В.* Исследование состояния воды в ионзамещенных гелях поликремневой кислоты методом спинового эха.— Теорет. и эксперим. химия, 1971, 7, № 3, с. 415—419.
141. *Матяш И. В.* Вода в конденсированных средах.— Киев: Наук. думка, 1971.— 99 с.
142. *Мельник Ю. П.* Физико-химические условия образования докембрийских железистых кварцитов.— Киев: Наук. думка, 1973.— 287 с.
143. *Менделеев Д. И.* Основы химии.— 13-е изд.— М.; Л.: Госхимиздат, 1947.— Т. 2. 450 с.
144. *Милло Ж.* Геология глин.— М.: Недра, 1968.— 359 с.
145. *Минералы: Справочник.* Т. 2. Вып. 2. Простые окислы. М.: Наука, 1965.— 342 с.
146. *Мирочников И. И.* Физико-химические условия образования месторождений горного хрусталя, пригодного для плавки.— Тр. ВНИИ синтеза минер. сырья, 1969, 10, с. 83—93.
147. *Мицюк Б. М., Высоцкий З. З.* О возможности изменения текстуры ксерогелей кремневой кислоты в процессе сорбции паров.— Докл. АН СССР, 1963, 152, № 5, с. 1166—1168.
148. *Мицюк Б. М., Высоцкий З. З., Поляков М. В.* Роль полярности интермицеллярной жидкости и интенсивности ее взаимодействия с поверхностью частиц гидрогеля кремневой кислоты в формировании текстуры ксерогелей.— Докл. АН СССР, 1964, 155, № 6, с. 1404—1406.
149. *Мицюк Б. М., Дорош А. К., Скрышевский А. Ф., Высоцкий З. З.* Рентгенографическое исследование взаимодействия интермицеллярной жидкости со скелетом гидрогелей кремневой кислоты.— Укр. хим. журн., 1966, 32, № 8, с. 833—836.
150. *Мицюк Б. М., Высоцкий З. З.* Влияние природы адсорбата на текстурные изменения в силикагелях в процессе сорбции паров.— Укр. хим. журн., 1966, 32, № 7, с. 697—700.
151. *Мицюк Б. М., Дорош А. К., Скрышевский А. Ф., Высоцкий З. З.* Применение рентгенографического метода для исследования молекулярной структуры гидрогелей кремневой кислоты.— Журн. структур. химии, 1966, 7, № 2, с. 230—234.
152. *Мицюк Б. М.* Механизм растворения кремнезема и извлечения его из растворов в природных условиях.— Геохимия, 1972, № 9, с. 1133—1136.
153. *Мицюк Б. М.* Механизм взаимодействия кремнезема с фосфорной кислотой в водных растворах.— Журн. неорган. химии, 1972, 17, № 4, с. 903—907.
154. *Мицюк Б. М., Дорош А. К., Скрышевский А. Ф., Высоцкий З. З.* Некоторые особенности молекулярной структуры гелей поликремневой кислоты.— Коллоид. журн., 1972, 34, № 4, с. 559—564.
155. *Мицюк Б. М., Горогоцкая Л. И., Растрененко А. И.* Промежуточные формы кремнезема, полученные при гидротермальном синтезе.— Докл. АН СССР, 1973, 209, № 4, с. 926—928.
156. *Мицюк Б. М.* Механизм реакции кварцеобразования в гидротермальных условиях.— Геохимия, 1974, № 11, с. 1641—1647.
157. *Мицюк Б. М.* Изменение электроноакцепторных свойств кремния в процессе полимеризации кремневой кислоты.— Коллоид. журн., 1974, 36, № 4, с. 800—802.
158. *Мицюк Б. М.* Взаимодействие кремнезема с водой в гидротермальных условиях.— Киев: Наук. думка, 1974.— 87 с.
159. *Мицюк Б. М., Малашок А. Н., Гомельская И. И.* Структура и свойства гидротермальных силикагелей, полученных в установке высоких давлений.— Адсорбция и адсорбенты, 1975, вып. 3, с. 26—29.

160. Мицюк Б. М., Горогоцкая Л. И., Растрененко А. И. Природа и свойства новых разновидностей кремнезема.— *Геохимия*, 1976, № 6, с. 803—814.
161. Мицюк Б. М., Горогоцкая Л. И. О слоистой структуре кремнезёмов $\text{SiO}_2\text{-Y}$ и $\text{SiO}_2\text{-X}_2$.— *Докл. АН СССР*, 1977, 232, № 4, с. 905—908.
162. Мицюк Б. М., Горогоцкая Л. И. Адсорбционно-структурные свойства новых разновидностей кремнезема.— *Адсорбция и адсорбенты*, 1977, вып. 5, с. 27—32.
163. Мицюк Б. М., Горогоцкая Л. И. Структурные особенности и свойства $\text{SiO}_2\text{-Y}$ — промежуточной фазы при синтезе кварца.— *Журн. структур. химии*, 1978, 19, № 3, с. 538—540.
164. Мицюк Б. М., Горогоцкая Л. И., Растрененко А. И. Влияние нагрева на структуру и свойства разновидностей кремнезема $\text{SiO}_2\text{-X}$.— *Конституция и свойства минералов*, 1978, вып. 12, с. 11—18.
165. Мицюк Б. М., Горогоцкая Л. И. Расклинивающее действие адсорбции веществ различной природы на кристаллическую структуру водородзамещенных форм $\text{SiO}_2\text{-Y}$ и $\text{SiO}_2\text{-X}_2$.— *Адсорбция и адсорбенты*, 1978, вып. 6, с. 17—20.
166. Мицюк Б. М., Калининко А. М., Матяш И. В., Писанская И. Р., Растрененко А. И., Рахмангулова Д. З. Состояние воды в кремнеземах $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ и $\text{SiO}_2\text{-Y}$.— *Теорет. и эксперим. химия*, 1979, 15, № 3, с. 304—310.
167. Мицюк Б. М. Влияние магнитного поля на кинетику растворения гидрогелей поликремневой кислоты в воде.— *Коллоид. журн.*, 1974, 36, № 5, с. 984—987.
168. Морачевский Ю. В., Пирютко М. М. О растворимости кремневой кислоты.— *Изв. АН СССР. Отд. хим. наук*, 1956, № 8, с. 894—901.
169. Морозов С. А., Дроздов В. М., Захарчук Н. А. Физико-химические условия образования кварцевых жил Восточного Памира.— *Тр. ВНИИ синтеза минерал. сырья*, 1971, 14, с. 48—52.
170. Муравьев В. И. О природе глобулярного опала в опоках и трепелах.— *Докл. АН СССР*, 1975, 222, № 3, с. 684—686.
171. Набоко С. И., Сильниченко В. Г. Образование силикагеля на сольфатарах вулкана Головинна на острове Кунашир.— *Геохимия*, 1957, № 3, с. 253—256.
172. Никитин В. Д., Руденко С. А., Эшкин В. Ю. Типы хрусталеносных пегматитов Урала и условия их образования.— В кн.: *Пегматиты (минералогия, генезис и промышленная оценка)*. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1972, с. 151—159.
173. Новгородов П. Г. Растворимость кварца в смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ при 700° С и давлениях 3 и 5 кбар.— *Геохимия*, 1975, № 10, с. 1484—1489.
174. Новгородов П. Г. Растворимость кварца в смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ при 700° С и давлении 1,5 кбар.— *Геохимия*, 1977, № 8, с. 1270—1273.
175. Овчинников Л. Н., Солодов Н. А. Некоторые аспекты редкометальной металлогении докембрия.— В кн.: *Проблемы металлогении докембрия*. Л.: Наука, 1978, с. 160—169.
176. Огенко В. М., Тертых В. А., Чуйко А. А. Донорно-акцепторные взаимодействия с участием атомов кремния поверхности поверхности кремнезема.— *Физ. хим. механика и лиофильность дисперс. систем*, 1977, вып. 9, с. 17—20.
177. Остапенко Г. Т., Хетчиков Л. Н., Балицкий В. С. Гидролиз водных растворов сульфида натрия и растворимость в этих растворах кварца.— *Геохимия*, 1969, № 1, с. 50—56.
178. Остапенко Г. Т., Арапова М. А. Растворимость дистена, корунда, кварца и аморфного кремнезема в солянокислых растворах при 285° С и 450 бар.— *Геохимия*, 1971, № 7, с. 781—788.
179. Островский И. А., Мишина Г. П., Повилайтис В. М. РТ-диаграмма части системы $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.— В кн.: *Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд*. М.: Изд-во АН СССР, 1961, с. 641—646.
180. Островский И. А. Расчет высокотемпературного равновесия плотной модификации кремнезема и выводы для геологии и сейсмологии.— *Изв. АН СССР. Сер. геол.*, 1971, № 10, с. 12.—16.
181. Островский И. А., Карпинская Т. Б. Кривая равновесия коусит—штишовит с учетом сжимаемости фаз.— *Изв. АН СССР.— Сер. геол.*, 1975, № 7, с. 135.

182. Пак В. Н., Кольцов С. И., Алесковский В. Б. Расчет координационно связанной воды на поверхности кремнезема по методу молекулярных орбиталей.— Кинетика и катализ, 1973, 14, № 6, с. 1577—1579.
183. Пак В. Н. Оптические спектры кремнезёмов в области 200—400 мкм.— Журн. физ. химии, 1975, 49, № 11, с. 2938—2939.
184. Пальмова Л. Г., Копнева Л. А., Иванов П. А., Прусаков А. М. Физико-химическая характеристика золотосодержащих растворов.— В кн.: Теория и практика термобарогеохимии. М.: Наука, 1978, с. 101—106.
185. Перес Ф. С. Минералого-литологическая характеристика и особенности верхнемеловых песчано-алевритовых пород Днестровско-Прутского междуречья.— В кн.: Петрография осадочных, осадочно-эффузивных и метаморфических образований Молдавской ССР. Кишинев: Изд-во АН Молд. ССР, 1970, с. 95—127.
186. Перес Ф. С. Новые данные о минералогии аутигенного SiO_2 из кремнезёмистых известняков верхнего мела Молдавской ССР.— Докл. АН СССР, 1978, 204, № 5, с. 1206—1209.
187. Петров В. П. О генезисе кварцевых жил Алдана.— Тр. ВНИИ синтеза минерал. сырья, 1970, 12, с. 22—27.
188. Петровская Н. В. Самородное золото.— М.: Наука, 1973.— 347 с.
189. Петровская Н. В., Новгородова М. И., Цепин А. И. О химическом составе реликтов минералообразующей среды в самородном золоте.— Геология руд. месторождений, 1975, № 5, с. 53—61.
190. Петровская Н. В., Новгородова М. И., Фролова К. Е. О тонкодисперсном золоте в метаколлоидном кварце.— В кн.: Новое в минералогических исследованиях. М.: Всесоюз. НИИ минерал. сырья, 1976, с. 72—73.
191. Пещевичкий Б. И., Белеванцев В. И., Зеусков С. В. Новые данные по химии соединений золота в растворах.— Изв. Сиб. отд-ния АН СССР, 1976, № 4. Сер. хим. наук, вып. 2, с. 24—45.
192. Пирютко М. М. Исследование растворимости гелей кремневой кислоты в водных растворах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Л., 1959.— 22 с.
193. Плюснина И. И., Малеев М. Н., Ефимова Г. А. Исследование скрытокристаллических разновидностей кремнезема методом ИК-спектроскопии.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1970, № 9, с. 78—83.
194. Плюснина И. И., Левитан М. А. Исследование скелетных остатков организмов с кремневой функцией методом инфракрасной спектроскопии.— В кн.: III Всесоюз. совещ. по физ. методам исслед. осад. пород. (Александров, 1973): Тез. докл.— Александров, 1973, с. 92—93.
195. Плюснина И. И. Исследование структурной неупорядоченности халцедонов методом инфракрасной спектроскопии.— Докл. АН СССР, 1978, 240, № 4, с. 839—842.
196. Полинг Л. Природа химической связи.— М.: Госхимиздат, 1947.— 320 с.
197. Пономаренко А. И., Спеццус З. В., Любушкин В. А. Квантитативный эклогит с коэзитом.— Докл. АН СССР, 1977, 236, № 1, с. 200—203.
198. Пяничников В. П. Система кремнезема.— Л.: Госстройиздат, 1971.— 239 с.
199. Пчелинцев В. В., Южелевский Ю. А., Иванова Г. В., Смирнова Н. С. Об электроакцепторной способности атомов кремния в циклосилоксанах.— Журн. общ. химия, 1976, 46, № 5, с. 1189—1190.
200. Рагим-Заде А. И. Действие воды и водных растворов фульвокислот на силикатные минералы.— В кн.: Гидрохимические материалы. Л.: Гидрометеоздат, 1969, с. 145—153.
201. Резапова Н. М. Экспериментальные данные о влиянии различных глинистых минералов на осаждение кремнезема.— Тр. Сиб. НИИ геологии, геофизики и минер. сырья, 1971, вып. 127, с. 76—86.
202. Рожков И. С. Генетические типы месторождений золота и их положение в геотектонических структурах.— Геология и геофизика, 1968, № 7, с. 3—16.
203. Рожков И. С., Андрусенко Н. И. Проблемы исследования золоторудных месторождений по включениям минералов.— В кн.: Рудообразующая среда по включениям минералов. М.: Наука, 1972, с. 208—213.

204. *Рослякова Н. Г., Алесковский В. Б.* Определение концентрации гидроксильных групп на поверхности силикагеля.— Журн. прикл. химии, 1966, **39**, № 4, с. 795—802.
205. *Роулсон Г.* Неорганические стеклообразующие системы.— М.: Мир, 1970.— 312 с.
206. *Рубаник С. К., Баран А. А., Стражеско Д. Н., Стрелко В. В.* Исследование избирательной адсорбции катионов I, II и III групп периодической системы на различных ионообменных формах силикагеля.— Теорет. и эксперим. химия, 1969, **5**, № 3, с. 361—366.
207. *Румянцев В. Н.* О природе неструктурной примеси и тяжелой фазы при гидротермальном выращивании кварца.— Коллоид. журн., 1972, **34**, № 2, с. 250—253.
208. *Рыженко Б. Н.* Определение гидролиза силиката натрия и расчет констант диссоциации кремневой кислоты при повышенных температурах.— Геохимия, 1967, № 2, с. 161—169.
209. *Рыженко Б. Н., Хитаров Н. И.* К вопросу о форме нахождения кремнезема в водных растворах.— Геохимия, 1968, № 8, с. 957—961.
210. *Рыженко Б. Н.* Физико-химические основы определения форм переноса химических элементов в минералообразующих водных растворах.— Геохимия, 1975, № 11, с. 1635—1644.
211. *Рыскин Я. И., Ставицкая Г. П.* Водородная связь и структура гидросиликатов.— Л.: Наука, 1972.— 166 с.
212. *Рысс И. Г.* Химия фтора и его неорганических молекул.— М.: Госхимиздат, 1956.— 718 с.
213. *Рябинин Ю. Н., Петров В. П., Марков В. К., Лившиц Л. Д., Делицын И. С.* Дальнейшие сведения об условиях образования плотных модификаций кремнезема при высоких давлениях и температурах.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1963, № 8, с. 3—10.
214. *Савельева К. П.* Аморфный кремнезем в осадках Атлантического океана Бюл. Моск. о-ва испытателей природы. Отдел. геол., 1967, **42**, № 4, с. 138—140.
215. *Самойлов О. Я.* Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов.— М.: Изд-во АН СССР, 1957.— 180 с.
216. *Сапожников Д. Г.* К геохимии алюминия в зоне гипергенеза.— В кн.: Платформенные бокситы СССР. М.: Наука, 1971, с. 311—319.
217. *Свешникова В. Н., Данилова Е. П.* О взаимодействии кремнезема с фосфорной кислотой.— Журн. неорг. химии, 1957, **2**, № 4, с. 928—932.
218. *Семененко Н. П., Полово Н. И., Грицков Я. М. и др.* Геология железисто-кремнистых формаций Украины.— Киев: Изд-во АН УССР, 1959.— 688 с.
219. *Семененко Н. П., Бойко В. А., Бордунов И. Н. и др.* Геология осадочно-вулканогенных формаций Украинского щита.— Киев: Наук. думка, 1967.— 378 с.
220. *Семенова А. И., Циклис Д. С.* Растворимость двуокиси кремния в водяном паре при высоких давлениях и температурах.— Журн. физ. химии, 1970, **44**, № 10, с. 2505—2508.
221. *Сеньковский Ю. Н.* Использование комплекса некоторых физических методов для выяснения генезиса силицитов.— В кн.: Кристаллохимия минералов и геологические проблемы. М.: Наука, 1975, с. 206—211.
222. *Сеньковский Ю. Н.* Литогенез кремнистых толщ юго-запада СССР.— Киев: Наук. думка, 1977.— 127 с.
223. *Силантьев В. Н.* Кремнеаккумуляция в мезо-кайнозойских бассейнах вулканических областей.— В кн.: Кремнистые породы СССР. Казань: Тат. кн. изд-во, 1976, с. 263—270.
224. *Сливко М. М., Павлишин В. И.* О находке в пегматитах Вольни опалов, содержащих органическое вещество.— Минерал. сб. Льв. ун-та, 1967, **21**, № 1, с. 100—103.
225. *Смит Ф. Г.* Обзор физико-химических свойств надкритических флюидов.— В кн.: Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования. М.: Изд-во иностр. лит., 1954, с. 459—489.
226. *Смит Ф. Г.* Физическая геохимия.— М.: Недра, 1968.— 476 с.

227. *Соболев Н. В., Ефимова Э. С., Коптиль В. И., Лаврентьев Ю. Г., Соболев В. С.* Включения коэсита, граната и омфацита в якутских алмазах — первая находка парагенезиса коэсита.— Докл. АН СССР, 1976, 230, № 6, с. 1442—1447.
228. *Соммер Л.* Стереохимия и механизм реакций кремнеорганических соединений.— М.: Мир, 1966.— 190 с.
229. *Стась О. П., Шейнфайн Р. Ю., Неймарк И. Е.* О механизме формирования пористой структуры силикагеля под влиянием фтористоводородной кислоты на стадии старения гидрогеля.— Коллоид. журн., 1970, 32, № 1, с. 104—109.
230. *Стишов С. М., Попова С. В.* Новая плотная модификация окиси кремния.— Геохимия, 1961, № 10, с. 837—839.
231. *Стишов С. М., Белов Н. В.* О кристаллической структуре новой плотной модификации кремнезема SiO_2 .— Докл. АН СССР, 1962, 143, № 4, с. 951—954.
232. *Стишов С. М.* О линии равновесия между коэситом и рутилоподобной модификацией кремнезема.— Докл. АН СССР, 1963, 148, № 5, с. 1186—1188.
233. *Страхов Н. М.* Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли.— М.: Госгеолтехиздат, 1963.— 535 с.
234. *Страхов Н. М.* О некоторых вопросах геохимии кремнезема.— в кн.: Геохимия кремнезема. М.: Наука, 1966, с. 5—8.
235. *Стрейтвизер Э.* Теория молекулярных орбит.— М.: Мир, 1965.— 435 с.
236. *Стрелко В. В.* Механизм полимеризации кремневых кислот — Коллоид. журн., 1970, 32, № 3, с. 430—436.
237. *Стрелко В. В.* О механизме растворения дисперсных кремнезёмов — Теорет. и эксперим. химия, 1974, 10, № 3, с. 359—364.
238. *Сырикович М. А.* Внутрикотловые процессы — М.: Госэнергоиздат, 1954 — 339 с.
239. *Сыркин Я. К., Дяткина М. Е.* Химическая связь и строение молекул.— М.; Л.: Госхимиздат, 1946.— 588 с.
240. *Сыркин Я. К.* Эффективные заряды и электроотрицательность.— Успехи химии, 1962, 31, № 4, с. 397—416.
201. *Сыромятников Ф. В.* К вопросу о газовом переносе кремневой кислоты.— Тр. Геол. ассоциации АН СССР, 1935, № 3, с. 79—84.
242. *Сыромятников Ф. В.* К вопросу об определении растворимости кремнезема в воде при высоких температурах и высоком давлении.— Сов. геология, 1944, № 3, с. 75—79.
243. *Труфанов В. Н.* К методике определения реакционной среды минералообразующих растворов.— Геохимия, 1967, № 6, с. 694—702.
244. *Тумуров Г. Т.* Оценка степени совершенства кристаллического строения жильного кварца.— В кн.: Рентгенография минерального сырья и реальное строение минералов. М., 1978, с. 88—93.
245. *Турутина Н. В., Ильин В. Г.* О кристаллических фазах, предшествующих образованию кварца в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.— Геохимия, 1974, № 4, с. 644—647.
246. *Тяпкин К. Ф., Фененко В. Ю.* К вопросу о генезисе железистых кварцитов докембрия.— В кн.: Проблемы образования железистых пород докембрия. Киев: Наук. думка, 1969, с. 114—118.
247. *Урусов В. С.* Состав эффективного заряда атомов кремния и кислорода со структурой и связью силиката.— Геохимия, 1970, № 2, с. 248—252.
248. *Урусов В. С., Хитаров Н. И.* Полиморфные переходы кремнезема в условиях нижней мантии Земли.— Геохимия, 1973, № 9, с. 1311—1315.
249. *Фишер Э. И., Фишер В. Л., Миллер А. Д.* Экспериментальные исследования характера взаимодействия природных органических кислот с золотом.— Сов. геология, 1974, № 7, с. 142—146.
250. *Франк-Каменецкий В. А., Шафрановский И. И.* По поводу «кубических кварцев». — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1960, 89, № 4, с. 448—453.
251. *Фролов А. А.* Штокверковые рудные месторождения.— М.: Недра, 1978.— 263 с.
252. *Фрондель Дж.* Минералогия Луны.— М.: Мир, 1978.— 334 с.
253. *Хворова И. В.* Кремненакопление в геосинклинальных областях прошлого.— Тр. Геол. ин-та АН СССР, 1968, вып. 195, с. 9—136.

254. Хетчиков Л. Н., Балицкий В. С., Дернов-Пегарев В. Ф. О перекристаллизации кварца в гидротермальных растворах сульфидов и фторидов некоторых щелочных металлов.— В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1968, т. 1, с. 91—95.
255. Хитаров Н. И. Четырехсотградусная изотерма системы $H_2O - SiO_2$ в пределах давления до 4000 кг/см².— Геохимия, 1956, № 1, с. 62—66.
256. Хитаров Н. И., Лебедев Е. Б., Дорфман А. М. Физические свойства системы кремнезем—вода при высоких параметрах.— Геохимия, 1976, № 2, с. 717—722.
257. Ходаков Г. С., Плущис Э. Р. О растворимости тонкоизмельченного кварца в воде.— Докл. АН СССР, 1958, 123, № 4, с. 725—728.
258. Челидзе Д. Г. К минералогии кремнезема в силицитах Закавказья.— Литология и полезные ископаемые, 1976, № 1, с. 160—162.
259. Чернов А. А., Кузнецов В. А. Кинетика гидротермальной кристаллизации кварца в различных растворах и гипотеза адсорбционной пленки.— Кристаллография, 1969, 14, № 5, с. 879—883.
260. Черняховский А. Г. Некоторые данные о геохимии алюминия в коре выветривания влажных субтропиков Западного Закавказья.— Докл. АН СССР, 1968, 182, № 3, с. 593—596.
261. Чертов В. М., Джамбаева Д. Б., Плячинда А. С., Неймарк И. Е. ОН-группы на поверхности и внутри глобул силикагелей, полученных из гидротермально обработанных гидротелей.— Журн. физ. химии, 1966, 40, № 3, с. 520—525.
262. Чертов В. М. Исследование механизма расщепления Si—O связи силикагеля в гидротермальных условиях.— В кн.: Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Киев: Наук. думка, 1968, с. 165—169.
263. Чуйко А. А., Озенко В. М., Тертых В. А., Соболев В. А. Спектральные и гравиметрические исследования регидратации поверхности прокаленного кремнезема.— Адсорбция и адсорбенты, 1975, № 3, с. 69—73.
264. Шейнфайн Р. Ю., Липкинд Б. А., Стась О. П., Неймарк И. Е. К вопросу о механизме формирования пористой структуры силикагеля.— Коллоид. журн., 1964, 26, № 6, с. 734—738.
265. Шефтель Н. Н. Закономерности реального кристаллообразования и некоторые принципы выращивания монокристаллов.— Рост кристаллов, 1974, 10, с. 195—220.
266. Шорт Н. М. Ударные процессы в геологии.— В кн.: Искусственные кратеры на Земле и планетах. М.: Мир, 1968, с. 30—67.
267. Шусторович Е. М. Электронное строение полимерных молекул с кратными связями в основной цепи.— М.: Наука, 1967.— 110 с.
268. Щенак В. М., Мигович В. И. Кремнезем в подземных водах нефтяных месторождений Предкарпатского прогиба.— Геохимия, 1969, № 11, с. 1397—1404.
269. Щербина В. В. Существуют ли тиосульфаты в гидротермальных растворах?— Геология руд. месторождений, 1964, 6, № 3, с. 110—112.
270. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики.— М.: Высш. школа, 1969.— 432 с.
271. Юргенсон Г. А., Перевертаев В. Д., Горовенко В. А. О выделении воды из кварца при нагревании в вакууме.— Геохимия, 1978, № 1, с. 133—138.
272. Юшкин Н. П., Тимонина Р. Г. К минералогии таумасита.— Минерал. сб. Льв. ун-та, 1975, 29, № 3, с. 87—91.
273. Яковлева М. Е., Свешникова О. Л., Бут Т. С. О рентгеновской диагностике кварца и халцедона.— Тр. Минерал. музея АН СССР, 1976, вып. 25, с. 234—237.
274. Abendroth R. P. Behavior of a pyrogenic silica in simple electrolytes.— J. Colloid and Interface Sci., 1970, 34, N 4, p. 591—596.
275. Acker E. G. The characterization of acid-set silica hydrosols, hydrogels and dried gel.— J. Colloid and Interface Sci., 1970, 32, N 1, p. 41—54.
276. Adams C. R., Voge H. H. Aging of silica-alumina cracking catalyst. II. Electron microscope studies.— J. Phys. Chem., 1957, 61, N 6, p. 722—727.
277. Ahrens T. J., Syono Y. Calculated mineral reactions in the earth's mantle.— J. Geophys. Res., 1967, 72, N 16, p. 4181—4188.

278. Akimoto S., Syono Y. Coesite-stishovite transition.—J. Geophys. Res., 1969, 74, N 8, p. 1653—1659.
279. Alexander G. B. The preparation of monosilicic acid.— J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, N 12, p. 2887—2888.
280. Alexander G. B. The reaction of low molecular weight silicic acids with molybdenic acid.— J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, N 22, p. 5655—5657.
281. Alexander G. B., Heston W. M., Iler R. K. The solubility of amorphous silica in water.— J. Phys. Chem., 1954, 58, N 6, p. 453—455.
282. Allen L. H., Matijevic E. Stability of colloidal silica. I. Effect of simple electrolytes.— J. Colloid and Interface Sci., 1969, 31, N 3, p. 287—296.
283. Allen L. H., Matijevic E. Exchange of Na^+ for the silanolic protons of silica.— J. Inorg. und Nucl. Chem., 1971, 33, № 5, p. 1293—1299.
284. Anderson G. M., Burnham C. W. The solubility of quartz in supercritical water.— Amer. J. Sci., 1965, 263, N 6, p. 494—511.
285. Armistead C. G., Tyler A. J., Hambleton F. H., Mitchell S. A. The surface hydroxylation of silica.— J. Phys. Chem., 1969, 73, N 11, p. 3947—3953.
286. Arndt J., Rombach N. Synthesis coesite from aqueous solutions.— J. Cryst. Growth, 1976, 35, N 1, p. 28—32.
287. Bartels H., Erlenmeyer H. Bildung und Struktur von Silizium-Komplexen.— Helv. chim. acta, 1964, 47, N 1/2, S. 7—14.
288. Bartels H. Stabilität von Silizium-Komplexen.— Helv. Chim. acta, 1964, 47, N 6, S. 1605—1609.
289. Baumann H. Ueber die Auflösung von SiO_2 in Wasser.— Beitr. Silicose-Forschung, 1955, N 37, S. 45—71.
290. Baumann H. Polymerization and Depolymerization der Kieselsäure unter verschiedenen Bedingungen.— Kolloid — Z., 1959, 162, N 1, S. 28—35.
291. Baur W. H., Khan A. A. Rutile-type compounds. IV. SiO_2 , GeO_2 and a comparison with other rutile-type structures.— Acta crystallogr., 1971, 27 B, N 11, p. 2133—2139.
292. Baur W. H. Silicon-oxygen bond lengths, bridging angles Si—O—Si and synthetic low tridymite.— Acta crystallogr., 1977, 33 B, N 8, p. 2615—2619.
293. Bažant V., Chvalovský V., Rathouský J. Organosilicon compounds.— Prague : Czechoslov. Acad. Sci., 1965.— 400 p.
294. Beckwith R. S., Reeve R. Dissolution and deposition of monosilicic acid in suspensions of ground quartz.— Geochim. et cosmochim. acta, 1969, 33, N 6, p. 745—750.
295. Bettermann P., Liebau F. The transformation of amorphous silica to crystalline silica under hydrothermal conditions.— Contrib. Mineral. Petrol., 1975, 53, N 1, p. 25—36.
296. Bien G. S., Contois D. E., Thomas W. H. The removal of soluble silica from fresh water entering the sea.— Geochim. et cosmochim. acta, 1958, 14, N 1, p. 35—54.
297. Bilinski H., Ingri N. A determination of the formation constant of $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$.— Acta chem., scand., 1967, 21, N 9, p. 2503—2510.
298. Bishop A. D., Jr., Bear J. L. The thermodynamics and kinetics of the polymerization of silicic acid dilute aqueous solution.— Thermochim. acta, 1972, 3, N 5, p. 399—409.
299. Bissert G., Liebau F. Die Kristallstruktur von monoklinen Siliziumphosphat SiP_2O_7 . III. Eine Phase mit SiO_6 Oktaedern.— Acta crystallogr. B, 1970, 26, N 3, S. 233—240.
300. Bohler R., Arndt J. Direct determination of the quartzcoesite transition by in situ X-ray measurements.— Contrib. Mineral. Petrol., 1974, 48, N 2, p. 149—152.
301. Boksay Z., Bouquet G. On the reaction of water molecules with the silicate network in the glass phase.— Phys. and Chem. Glasses, 1975, 16, N 4, p. 81—82.
302. Brady F. L. Chemical nature of silica carried by steam.— J. Phys. Chem. 1953, 57, N 7, p. 706—710.
303. Bricker O. P. Stability constants and Gibbs free energies of formation of magadiite and kenyaite.— Amer. Mineral., 1969, 54, N 7/8, p. 1026—1033.

304. *Brindley G. W.* Unit cell of magadiite in air, in vacuo, and under other conditions.— *Amer. Mineral.*, 1969, **54**, N 11/12, p. 1583—1591.
305. *Brintzinger H., Brintzinger W.* Zur Kenntnis der molekulardispers gelösten Kieselsäuren und Titansäure.— *Z. anorgan. und allgem. Chem.*, 1931, **196**, N 1, S. 44—49.
306. *Brown G. E., Gibbs G. V., Ribbe P. H.* The nature and the variation in length of the Si—O and Al—O bonds in framework silicates.— *Amer. Mineral.*, 1969, **54**, N 7/8, p. 1044—1061.
307. *Brown G. E., Gibbs G. V.* Stereochemistry and ordering in the tetrahedral portion of silicates.— *Amer. Mineral.*, 1970, **55**, N 9/10, p. 1587—1607.
308. *Budd S. M.* The mechanisms of chemical reaction between silicate glass and attacking agents.— *Phys. and Chem. Glasses*, 1961, **2**, N 4, p. 111—114.
309. *Calvert S. E.* Nature of silica phases in deep sea cherts of the North Atlantic.— *Nature Phys. Sci.*, 1971, **234**, N 50, p. 133—134.
310. *Calvert S. E.* Composition and origin of North Atlantic deep sea cherts.— *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1971, **33**, N 4, p. 273—288.
311. *Calvert S. E.* Mineralogy of silica phases in deep sea cherts and porcelanites.— *Phyl. Trans. Roy. Soc. A*, 1977, **286**, N 1336, p. 239—252.
312. *Campbell A. S., Fyfe W. S.* Hydroxylion catalysis of the hydrothermal crystallization of amorphous silica.— *Amer. Mineral.*, 1960, **45**, N 3/4, p. 464—468.
313. *Carbini A., Celotti G., Zannetti R.* X-ray diffraction investigations on the structure of some thoria gels.— *Inorg. chim. acta rews*, 1971, **5**, N 1, p. 137—144.
314. *Carr R. M., Fyfe W. S.* Some observations on the crystallization of amorphous silica.— *Amer. Mineral.*, 1958, **43**, N 9/10, p. 908—916.
315. *Carter N. L., Christie J. M., Griggs D. T.* Experimental deformation and recrystallization of quartz.— *J. Geol.*, 1964, **72**, N 6, p. 687—690.
316. *Carter N. L.* Dynamic deformation of quartz.— In: *Shock metamorphism of natural materials*. Baltimore, 1968, p. 453—474.
317. *Carter N. L.* Static deformation of silica and silicates.— *J. Geophys. Res.*, 1971, **76**, N 33, p. 5514—5540.
318. *Chao E. C. T., Shoemaker E. M., Madsen B. M.* First natural occurrence of coesite.— *Science*, 1960, **132**, N 3421, p. 220—222.
319. *Chao E. C. T., Fahey J. J., Littler J.* Stishovite, SiO₂, a very high pressure new mineral from Meteor Crater, Arizona.— *J. Geophys. Res.*, 1962, **67**, N 1, p. 419—421.
320. *Coda A.* Le distanze silico — ossigeno in alcuni silicati recentemente studiati.— *Atti Soc. ital. sci. natur.*, 1969, **109**, N 4, p. 491—510.
321. *Coes L.* A new dense crystalline silica.— *Science*, 1953, **118**, N 3057, p. 131—132.
322. *Coombs J., Spanis C., Volcani B. E.* Studies on the biochemistry and fine structure of silica shell formation in diatoms. II. Photosynthesis and respiration in silicon-starvation synchrony of *Navicula pelliculosa*.— *Plant Physiol.*, 1967, **42**, N 11, p. 1607—1611.
323. *Cooper J. E., Dunning G. E.* Melanophlogite from mount Hamilton, Santa Clara County, California.— *Amer. Mineral.*, 1972, **57**, N 9/10, p. 1494—1504.
324. *Correns C. W.* Über die Löslichkeit von Kieselsäure in schwach sauren und alkalischen Lösungen.— *Chemie der Erde*, 1940, **13**, N 1, S. 92—96.
325. *Corwin J. F., Herzog A. H., Owen G. E., Yalman R. G., Swinnerton A. C.* The mechanism of the hydrothermal transformation of silica glass to quartz under isothermal conditions.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, N 16, p. 3933—3934.
326. *Coudurier M., Baudru B., Donnet J.-B.* Etude de la polycondensation de l'acide disilicique. III. Influence de la mecanisme de la polycondensation de l'acide disilicique.— *Bull. Soc. chim. france*, 1971, N 9, p. 3161—3165.
327. *Coulson C., Davies E., Lewis D.* Polyphenols in plants, humus und soil.— *J. Soil. Sci.*, 1960, **11**, N 1, p. 20—30.
328. *Craig D. P., Maccoll A., Nyholm R. S., Orgel L. E., Sutton L. E.* Chemical bonds involving *d*-orbitals.— *J. Chem. Soc.*, 1954, N 1, p. 332—357.
329. *Crerar D. A., Anderson G. M.* Solubility and solvation reactions of quartz in dilute hydrothermal solutions.— *Chem. Geol.*, 1971, **8**, N 2, p. 107—122.

330. *Cruikshank D. W. J.* The role of 3d-orbitals in π -bonds between (a) silicon, phosphorus, sulphur or chlorine and (b) oxygen or nitrogen.— *J. Chem. Soc.*, 1961, N 12, p. 5486—5504.
331. *Cruikshank D. W. J., Lynton H., Barclay G. A.* A reinvestigation of the crystal structure of thortveitite $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.— *Acta crystallogr.*, 1962, 15, N 5, p. 491—498.
332. *Darragh P. J., Perdrix J. L.* Notes on synthetic precious opal.— *J. Gemmol.*, 1975, 14, N 5, p. 215—223.
333. *Dennen W. H., Quesada E. A.* Aluminium in quartz as geothermometer.— *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1970, 27, N 4, p. 332—342.
334. *Depasse G., Watillon A.* The stability of amorphous colloidal silica.— *J. Cool. and Interface Sci.*, 1970, 33, N 3, p. 430—438.
335. *Dhar S. K., Doron V., Kirschner S.* Six-coordinate silicon (IV). II. The hydrolysis and racemization of the tris-(acetylacetonato)-silicon (IV) cation.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, 81, N 24, p. 6372—6375.
336. *Dikov Yu. P., Debolsky E. I., Romashenko Yu. N., Dolin S. P., Levin A. A.* Molecular orbitals of $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$ etc., and mixed (B, Al, P, Si) m applied to clusters and X-ray spectroscopy data of silicates.— *Phys. and Chem. Minerals*, 1977, 1, N 1, p. 27—41.
337. *Dollase W. A.* Reinvestigation of the structure of low cristobalite.— *Z. Kristallogr.*, 1965, 121, N 5, p. 369—377.
338. *Dollase W. A.* The crystal structure at 220° C of orthorhombic high tridymite from the Steinbach meteorite.— *Acta crystallogr.*, 1967, 23, N 4, p. 617—623.
339. *Dollase W. A., Baur W. H.* The superstructure of meteoritic low tridymite solved by computer simulation.— *Amer. Mineral.*, 1976, 61, N 9/10, p. 971—978.
340. *Dolomanova E. L., Gasojan M. S., Korolev N. V., Elinson M. M.* Neue Daten über hydrothermale Quarze der Zinnerslagerstätten Transbaikaliens.— *Ber. Dtsch. Ges. geol. Wiss. B*, 1970, 15, N 3/4, S. 299—306.
341. *Durif A., Aerbuch-Pouchot M. T., Guitel J. C.* Structure cristalline de $(\text{NH}_4)_2\text{SiP}_4\text{O}_{13}$: un nouvel exemple de silicium hexacoordine.— *Acta crystallogr. B*, 1976, 32, N 11, p. 2957—2960.
342. *Eaborn C.* Organosilicon compounds.— London: Butterworths Sci. Publ., 1960.— 538 p.
343. *Earley J. E., Fortnum D., Wojcicki A., Edwards J. O.* Constitution of aqueous oxyanions: perhenate, tellurate and silicate ions.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, 81, N 6, p. 1295—1301.
344. *Edge R. A., Taylor H. F. W.* Crystal structure of thaumasite, a mineral containing $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$ groups.— *Nature*, 1969, 224, N 5217, p. 363—364.
345. *Edge R. A., Taylor H. F. W.* Crystal structure of thaumasite, $[\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6 \times 12 \text{H}_2\text{O}](\text{SO}_4)(\text{CO}_3)$.— *Acta crystallogr. B*, 1971, 27, N 3, p. 594—601.
346. *Engelhardt W., Bertsch W.* Shock induced planar deformation structures in quartz from the Ries Crater, Germany.— *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1969, 20, N 3, p. 203—234.
347. *Ernst W. G., Calvert S. E.* An experimental study of the recrystallization of porzelanite and its bearing on the origin of some bedded cherts.— *Amer. J. Sci. A*, 1969, 267, N 2, p. 114—133.
348. *Eugster H. P.* Hydrous sodium silicates from lake Magadi, Kenya: precursors of bedded chert.— *Science*, 1967, 157, N 3793, p. 1177—1180.
349. *Eugster H. P., Jones B. F., Sheppard R. A.* New hydrous sodium silicates from Kenya, Oregon and California: possible precursors of chert.— *Geol. Soc. Amer. Ann. Meet. Spec. Pap.*, 1967, 115, p. 60.
350. *Eugster H. P.* Inorganic bedded cherts from the Magadi area Kenya.— *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1969, 22, N 1, p. 1—31.
351. *Fenner C. N.* The stability relations of the silica minerals.— *Amer. J. Sci.*, 1913, 36, N 214, p. 331—384.
352. *Flehmig W.* Zur Morphologie und Oberflächenstruktur bei tiefen Temperaturen (0—80° C) in Gelen gebildeter Quarze und Feldspäte.— *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 1978, N 5, S. 223—232.

353. *Fleurence A., Levandowsky L., Loisel M., Pagano M.* Note sur le mineral thau-
masite. Sa formation dans certains produits industriels.— Bull. Soc. franc.
ceram., 1972, N 94, p. 67—79.
354. *Flörke O. W.* Zur Frage des «Hoch» — Cristobalite in Opale Bentoniten und
Gläsern.— Neues Jahr. Mineral. Monatsh., 1955, H. 10, S. 217—223.
355. *Flörke O. W.* A discussion of the tridymite — cristobalite problem.— Silicates
Ind., 1961, 26, N 9, p. 415—418.
356. *Flörke O. W.* Die Modifikationen von SiO₂.— Fortschr. Mineral., 1967, 44,
N 2, S. 181—230.
357. *Flörke O. W.* Transport and deposition of SiO₂ with H₂O under supercritical
conditions.— Kristall und Technik, 1972, 7, N 1/3, p. 159—166.
358. *Flörke O. W., Jones J. B., Segnit E. R.* Opal-CT crystals.— Neues Jahrb. Mi-
neral. Monatsh., 1975, N 8, S. 369—377.
359. *Flörke O. W., Hollmann R., von Rad U., Rosch H.* Intergrowth and twinning
in opal-CT lepispheres.— Contrib. Mineral. Petrol., 1976, 58, N 3, p. 235—
242.
360. *Flörke O. W., Jones J. B., Schmincke H. U.* A new microcrystalline silica from
Gran Canaria.— Z. Kristallogr., 1976, 143, N 3, p. 156—165.
361. *Folman M., Yates D. J. C.* Perturbation effects due to hydrogen bonding in
physical adsorption studied by length-change and infra-red techniques.—
Proc. Roy. Soc. A, 1958, 246, N 1244, p. 32—51.
362. *Folman M., Yates D. J. C.* Infra-red and length-change studies in adsorption
of H₂O and CH₃OH on porous glass.— Trans. Faraday Soc., 1958, 54, N 431,
p. 1684—1691.
363. *Fournier R. O., Rowe J. J.* The solubility of cristobalite along the three-phase
curve, gas plus liquid plus cristobalite.— Amer. Mineral., 1962, 47, N 7/8,
p. 897—902.
364. *Fournier R. O., Rowe J. J.* The deposition of silica in hot springs: Abstr.—
Bull. volcan., 1966, 29, p. 585—587.
365. *Fournier R. O., Rowe J. J.* Estimation of underground temperatures from the
silica content of water from hot springs and wet-steam wells.— Amer. J. Sci.,
1966, 264, N 9, p. 685—697.
366. *Fournier R. O., Rowe J. J.* The solubility of amorphous silica in water at high
temperatures and high pressures.— Amer. Mineral., 1977, 62, N 9/10, p. 1052—
1056.
367. *Franck E. U.* Überkritisches Wasser als elektrolitisches Lösungsmittel.—
Angew. Chem., 1961, 73, N 10, S. 309—322.
368. *Franke J.* Action des solutions alcalines sur le quartz et sur la silice fondue sous
pression de vapeur saturée.— Bull. Soc. franc. mineral. cristallogr., 1951,
74, N 3, p. 207—213.
369. *Frederickson A. F., Cox J. E.* Mechanism of «solution» of quartz in pure water
at elevated temperatures and pressures.— Amer. Mineral., 1954, 39, N 11/12,
p. 886—900.
370. *Frenninger H. H., Laves F.* Defektkanal in der optischen Achse von Quarzkris-
tallen.— Naturwissenschaften, 1961, 48, N 1, S. 23—26.
371. *Freund E.* Etude par spectroscopie Raman-laser des solutions aqueuses de sili-
cates de sodium. II. Interpretation des spectres.— Bull. Soc. chim. France,
1973, N 7/8, p. 2244—2249.
372. *Fujii T., Honma H., Nishida N.* Geochemistry of colloidal gold-silica deposi-
tion at low temperature and pressure.— Proc. Jap. Acad. B, 1977, 53, N 7,
p. 267—271.
373. *Fyfe W. S., McKay D. S.* Hydroxyl ion catalysis of the crystallization of amor-
phous silica at 330°C and some observations on the hydrolysis of albite solu-
tions.— Amer. Mineral., 1962, 47, N 1/2, p. 83—89.
374. *Gallo S.* Melanophlogite — a new and interesting find.— Mineral. Rec., 1974
N 5, p. 207—208.
375. *Gibbs G. V., Hamil M. M., Louisnathan S. J., Bartell L. S., Yow H.* Correla-
tions between Si—O bond length, Si—O—Si angle and bond overlap populations
calculated using extended Hückel molecular orbital theory.— Amer. Mineral.,
1972, 57, N 11/12, p. 1578—1613.

376. *Gibbs G. V., Prewitt C. T., Baldwin K. J.* A study of the structural chemistry of coesite.— *Z. Kristallogr.*, 1977, 145, N 1/2, p. 108—123.
377. *Gigl P., Dachille F.* Effects of pressure and temperature on the reversal transitions of stishovite.— *Meteoritics*, 1967, 3, N 3, p. 111—112.
378. *Giuseppetti G., Veniale F.* Relazioni tra natura dell'acqua, morfologia e struttura degli opali.— *Rend. Soc. ital. mineral. petrol.*, 1969, 25, N 2, p. 407—437.
379. *Godbeer W. C., Wilkins R. W. T.* The water content of a synthetic quartz.— *Amer. Mineral.*, 1977, 62, N 7/8, p. 831—832.
380. *Goto K.* Effect of pH on polymerisation of silicic acid.— *J. Phys. Chem.*, 1956, 60, N 7, p. 1007—1008.
381. *Grant R. W.* New data on tridymite.— *Amer. Mineral.*, 1967, 52, N 3/4, p. 536—541.
382. *Green H. W.* Metastable growth of coesite in highly strained quartz.— *J. Geophys. Res.*, 1972, 77, N 14, p. 2478—2482.
383. *Greenberg S. A., Sinclair D.* The polymerization of silicic acid.— *J. Phys. Chem.*, 1955, 59, N 5, p. 435—440.
384. *Greenberg S. A., Price E. W.* The solubility of silica in solutions of electrolytes.— *L. Phys. Chem.*, 1957, 61, N 11, p. 1539—1541.
385. *Greenwood R.* Thermal behavior of SiO_2 -X and its relation to the natural silica minerals.— *Amer. Mineral.*, 1967, 52, N 11/12, p. 1662—1668.
386. *Greenwood R.* Cristobalite: its relationship to chert formation in selected samples from Dee Sea Drilling Project.— *J. Sediment. Petrol.*, 1973, 43, N 3, p. 890—893.
387. *Griot O., Kitchener J. A.* Role of silanol groups in the flocculation of silica suspensions by polyacrylamide.— *Trans. Faraday Soc.*, 1965, 61, N 5, p. 1032—1038.
388. *Gude A. J., Sheppard R. A.* Silhydrite, $3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a new mineral from Trinity County, California.— *Amer. Mineral.*, 1972, 57, N 7/8, p. 1053—1065.
389. *Guth J.-L., Hubert Y., Jourdan D., Kalt A., Perati B., Wey R.* Un nouveau type de silice hydratée cristallisée, de formule $\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_7$.— *C. r. Acad. sci. D*, 1977, 285, N 16, p. 1367—1370.
390. *Guth J.-L., Hubert Y., Kalt A., Perati B., Wey R. M.* Un nouveau type de silice hydratée cristallisée.— *C. r. Acad. sci. D*, 1978, 286, N 1, p. 5—8.
391. *Guven N., Grim R. E.* X-ray diffraction and electron optical studies, on smectite and α -cristobalite associations.— *Clays and Clay Miner.*, 1972, 20, N 1, p. 89—92.
392. *Harder H., Flehmig W.* Bildung von Quarz aus verdünnten Lösungen bei niedrigen Temperaturen.— *Naturwissenschaften*, 1967, 54, N 6, S. 140.
393. *Harder H., Flehmig W.* Quarzsynthese bei tiefen Temperaturen.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1970, 34, N 3, S. 295—305.
394. *Hay R. L.* Chert and its sodium-silicate precursors in sodium carbonate lakes of East Africa.— *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1968, 17, N 4, p. 255—274.
395. *Heald I. A., Coates K. B., Edwards J. E.* Factors affecting the gelation of sodium silicate.— *J. Appl. Chem.*, 1955, 5, N 8, p. 425—436.
396. *Heimann R., Franke W., Willgallis A.* The kinetics and morphology of the dissolution of quartz. Part VI: Dissolution in alkaline environments under supercritical conditions.— *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 1970, N 2, p. 74—83.
397. *Heimann R. B.* High-temperature and high-pressure polymorphs of silica: Rev.— *Mineral Sci. and Eng.*, 1977, 9, N 2, p. 57—67.
398. *Henderson J. H., Jackson M. L., Syers J. K., Clayton R. N., Rex R. W.* Cristobalite authigenic origin in relation to montmorillonite and quartz origin in bentonites.— *Clays and Clay Miner.*, 1971, 19, N 4, p. 346—351.
399. *Hess R., Bach R., Deuel H.* Modelle für Reaktionen zwischen organischen und mineralischen Substanzen in Boden.— *Experientia*, 1960, 16, N 1, S. 38—40.
400. *Heydemann A.* Untersuchungen über die Bildungsbedingungen von Quarz im Temperaturbereich zwischen 100°C und 250°C .— *Beitr. Mineral. Petrogr.*, 1964, 10, N 2, S. 242—259.
401. *Hill V. G., Roy R.* Silica structure studies. VI. On tridymites.— *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 1958, 57, N 8, p. 496—510.

402. *Hitchen C. S.* A method for experimental investigation of hydrothermal solutions, with notes on its application to the solubility of silica.—*Trans. Inst. Mining Met.*, 1935, **44**, p. 255—280.
403. *Hodgos F. N.* The solubility of H_2O in silicate melts.— In: *Carnegie Inst. Annu. Rept. Dir. Geophys. Lab.*, 1973—1974. Washington (D. C.), 1974, p. 251—255.
404. *Hoebbel D., Wiekler W.* Über Kondensationsreaktion der Monokieselsäure.— *Z. anorgan. und allgem. Chem.*, 1973, **400**, N 2, S. 148—160.
405. *Holm J. L., Kleppa O. J., Westrum E. F.* Thermodynamics of polymorphic transformations in silica: thermal properties from 5 to 1050° K and pressure-temperature stability fields for coesite and stishovite.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1967, **31**, N 12, p. 2289—2307.
406. *Holzappel W., Franck E. U.* Leitfähigkeit und Ionendissoziation des Wassers bis 1000° C und 100 kbar.— *Ber. Bunsengesell. phys. Chem.*, 1966, **70**, N 9/10, S. 1105—1112.
407. *Hörz F.* Statistical measurements of deformation structures and refractive indices in experimentally shock loaded Quartz.— In: *Shock metamorphism of natural materials*. Baltimore, 1968, p. 243—254.
408. *Hörz F., Quaide W. L.* Debaye-Shairer investigations of experimentally shocked silicates.— *Moon*, 1973, **6**, N 1/2, p. 45—82.
409. *Huang W.-L., Wyllie P. J.* Melting reactions in the system $NaAlSi_3O_8 - KAlSi_3O_8 - SiO_2$ to 35 kilobars, dry and with excess water.— *J. Geol.*, 1975, **83**, N 6, p. 737—748.
410. *Hübner K., Lehmann A.* Chemical bond and related properties of SiO_2 . IV. Structure of amorphous SiO_2 .— *Phys. status. solidi A*, 1978, **46**, N 2, p. 451—457.
411. *Iler R. K.* Polymerisation of silicic acid: catalytic effect of fluoride.— *J. Phys. Chem.*, 1952, **56**, N 5, p. 680—683.
412. *Iler R. K.* Ion exchange properties of a crystalline hydrated silica.— *J. Colloid Sci.*, 1964, **19**, N 7, p. 648—657.
413. *Ito E., Matsumoto T., Suito K., Kauai N.* High pressure breakdown of enstatite.— *Proc. Jap. Acad.*, 1972, **48**, N 6, p. 412—415.
414. *Jaffe H. H.* Some overlap integrals involving d-orbitals.— *J. Chem. Soc.*, 1953, **21**, N 2, p. 258—263.
415. *Jaffe H. H.* Studies in molecular d-orbitals theory of valence. III. Multiple bonds involving d-orbitals.— *J. Phys. Chem.*, 1954, **58**, N 2, p. 185—190.
416. *James H. L.* Sedimentary facies of iron formation.— *Econ. Geol.*, 1954, **49**, N 3, p. 235—293.
417. *Jander G., Heukeshoven W.* Über Kiese Säuren und gelostes Siliciumdioxidhydrat in alkalischen und sauren Lösungen.— *Z. anorgan. und allgem. Chem.*, 1931, **201**, N 3/4, S. 361—382.
418. *Jander G., Jahr K. F.* Das System der Kieselsäuren.— *Kolloid. Beihefte*, 1934, **41**, N 1, S. 48—57.
419. *Jones B. F., Rettig S. L., Eugster H. P.* Silica in alkaline brines.— *Science*, 1967, **158**, N 3806, p. 1310—1314.
420. *Jones J. B., Segnit E. R.* Water in sphere-type opal.— *Mineral. Mag.*, 1969, **37**, N 287, p. 357—361.
421. *Jones J. B., Segnit E. R.* The nature of opal. 1. Nomenclature and constituent phases.— *J. Geol. Soc. Australia*, 1971, **18**, N 1, p. 57—68.
422. *Jones J. B., Segnit E. R.* Genesis of cristobalite and tridymite at low temperatures.— *J. Geol. Soc. Aust.*, 1972, **18**, N 4, p. 419—422.
423. *Jones J. B., Segnit E. R.* Nomenclature and structure of natural disordered (opaline) silice.— *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1975, **51**, N 3, p. 231—234.
424. *Kamb B.* A clathrate crystalline form of silica.— *Science*, 1965, **148**, N 3667, p. 232—234.
425. *Kameyama T., Naka S.* Effect of water on transformation of amorphous silica to coesite.— *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1974, **57**, N 11, p. 499—506.
426. *Kameyama T., Naka S.* Formation and crystal growth of coesite in the presence of water.— *Rev. Phys. Chem. Jap.*, 1975, Spec. Issue, p. 171—175.
427. *Kameyama T., Naka S.* Effect of water on crystallization process of coesite.— *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1976, **49**, N 1, p. 92—96.

428. *Kamiya H., Ozaki A., Imanachi M.* Dissolution rate of powdered quartz in acid solution.— *Geochem., J.*, 1974, 8, N 1, p. 21—26.
429. *Kato K.* Behavior of dissolved silica in connection with oxidation-reduction cycle in lake water.— *Geochem. J. Jap.*, 1969, 3, N 2/3, p. 87—97.
430. *Kato K., Nukui A.* Die Kristallstruktur des monoklinen Tief-Tridymits.— *Acta crystallogr.*, 1976, B32, N 8, S. 2486—2491.
431. *Kats A., Haven Y., Stevels J. M.* Hydroxyl groups in α -quartz.— *Phys. and Chem. Glasses*, 1962, 3, N 3, p. 69—75.
432. *Keat P. P.* A new crystalline silica.— *Science*, 1954, 120, N 3113, p. 328—330.
433. *Kennedy G. C.* A portion of the system silica-water.— *Econ. Geol.*, 1950, 45, N 7, p. 629—653.
434. *Kennedy G. C., Wasserburg G. J., Heard H. C., Newton R. C.* The upper three-phase region in the system $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.— *Amer. J. Sci.*, 1962, 260, N 7, p. 501—521.
435. *Ketelaar J. A. A.* Die Kristallstruktur von K-, Rb-, Cs- und Tl-Silicofluorid und von $\text{LiMnO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.— *Z. Kristallogr.*, 1935, 92, N 10, S. 155—157.
436. *Kieffer S. W.* Shock metamorphism of the Cocino Sandstone at Meteor Crater, Arizona.— *J. Geophys. Res.*, 1971, 76, N 23, p. 5449—5473.
437. *Kinomura N., Kume S., Koizumi M.* Synthesis of $\text{K}_2\text{SiSi}_3\text{O}_9$ with silicon in 4- and 6-coordination.— *Mineral Mag.*, 1975, 40, N 312, p. 401—404.
438. *Kitahara S.* The polymerization of silicic acid obtained by the hydrothermal treatment of quartz and the solubility of amorphous silica.— *Rev. Phys. Chem. Jap.*, 1960, 30, N 2, p. 131—137.
439. *Kitahara S.* The solubility equilibrium and the rate of solution of quartz in water at high temperatures and high pressures.— *Rev. Phys. Chem. Jap.*, 1960, 30, N 2, p. 122—130.
440. *Kitahara S.* The solubility of quartz in water at high temperatures and high pressures.— *Rev. Phys. Chem. Jap.*, 1960, 30, N 2, p. 109—114.
441. *Kleeman J. D., Ahrens T. J.* Shock-induced transition of quartz to stishovite.— *J. Geophys. Res.*, 1973, 78, N 26, p. 5954—5960.
442. *Konert J. H., Appleman D. E.* The crystal structure of low tridymite.— *Acta crystallogr. B*, 1978, 34, N 2, p. 391—403.
443. *Kotru P. N.* Microcrystals as nucleus centres on rhombohedral surfaces of cultured quartz.— *Jap. J. Appl. Phys.*, 1973, 12, N 6, p. 790—796.
444. *Krauskopf K. B.* Dissolution and precipitation of silica at low temperatures.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1956, 10, N 1/2, p. 1—26.
445. *Krauskopf K. B.* The geochemistry of silica in sedimentary environment: Silica in sediments.— *Soc. Econ. Paleontol. and Miner. Spec. Publ.*, 1959, N 7, p. 4—19.
446. *Krikorian O. H.* Thermodynamics of the silica-steam system.— In: *Symp. Eng. Nucl. Explos. Proc.*, Las Vegas, 1970, 1, p. 481—492.
447. *Kroenke W. J., Sutton L. E., Jouner R. D., Kenney M. E.* Octahedral silicon-oxygen, germanium-oxygen and tin-oxygen bond lengths from interplanar spacing in the phtholocyanine polymers $(\text{PeSiO})_x$, $(\text{PeGeO})_x$ and $(\text{PeSnO})_x$.— *Inorg. Chem.*, 1963, 2, N 5, p. 1064—1065.
448. *Lagaly G., Beneke K., Weiss A.* Magadiite and H-magadiite. I. Sodium magadiite and some of its derivatives.— *Amer. Mineral.*, 1975, 60, N 7/8, p. 642—649.
449. *Lagaly G., Beneke K., Weiss A.* Magadiite and H-magadiite. II. H-magadiite and its intercalation compounds.— *Amer. Mineral.*, 1975, 60, N 7/8, p. 650—658.
450. *Lagerström G.* Silicate ions in NaClO_4 medium.— *Acta chem. scand.*, 1959, 13, N 4, p. 722—736.
451. *Lahtinen M.* Lake Lappajarvi, a meteorite impact site in western Finland.— *Geol. Surv. Finland Bull.*, 1976, N 282, p. 92.
452. *Laudise R. A.* Kinetics of hydrothermal quartz crystallization.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, 81, N 3, p. 562—566.
453. *Laudise R. A., Ballman A. A.* The solubility of quartz under hydrothermal conditions.— *J. Phys. Chem.*, 1961, 65, N 8, p. 1396—1399.

454. *Leadbetter A. J., Smith T. W., Wright A. F.* Structure of high cristobalite.— *Nature Phys. Sci.*, 1973, **244**, N 138, p. 125—126.
455. *Le Bihan M.—T., Kalt A., Wey R.* Étude structurale de KHSi_2O_5 et $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.— *Bull. Soc. franc. mineral. et cristallogr.*, 1971, **94**, N 1, p. 15—23.
456. *Lenher V., Merrill H. B.* Solubility of silica.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1917, **39**, N 12, p. 2630—2638.
457. *Le Roux J., Jackson M. L.* Scanning electron microscopy of quartz in precambrian cherts and dolomites from Southern Africa.— *Clays and Clay Miner.*, 1978, **26**, N 2, p. 160—168.
458. *Lewin J. C.* The dissolution of silica from diatom walls.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1961, **21**, N 3/4, p. 182—198.
459. *Liebau F., Hesse K.-F.* Die Kristallstruktur einer zweiten monoklinen Silicium-diphosphatphase, SiP_2O_7 , A IV, mit oktaedrisch koordiniertem Silicium.— *Z. Kristallogr.*, 1971, **133**, N 1, S. 213—224.
460. *Liss P. S., Spencer C. P.* Abiological processes in the removal of silicate from sea water.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1970, **34**, N 10, p. 1073—1088.
461. *Liu Lin-Gun.* Disproportionation of Ni_2SiO_4 to stishovite plus bunsenite at high pressures and temperatures.— *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1975, **24**, N 3, p. 357—362.
462. *Liu Lin-Gun.* The high pressure phases of MgSiO_3 .— *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1976, **31**, N 2, p. 200—208.
463. *Liu Lin-Gun, Bassert W. A., Sharry J.* New high-pressure modifications of GeO_2 and SiO_2 .— *J. Geophys. Res. B*, 1978, **83**, N 5, p. 2301—2305.
464. *Lovering T. S.* Solution and precipitation of silica in cold water.— *Econ. Geol.*, 1923, **18**, N 6, p. 523—540.
465. *Machairas C.* Association des inclusions fluides et des particules d'or dans le quartz aurifère.— *Schweiz. Mineral. und Petrogr. Mitt.*, 1970, **50**, N 1, p. 167—171.
466. *Mackenzie J. D., White J. L.* The Si—O—Si angle and the structure of vitreous silica.— *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1960, **43**, N 3, p. 170—171.
467. *Mackenzie F. T., Gees R.* Quartz: synthesis at earth-surface conditions.— *Science*, 1971, **173**, N 3996, p. 533—535.
468. *Markova M.* K otazkau genezy lussatita.— *Mineral. Slovaca*, 1978, **10**, N 1, p. 37—46.
469. *Mason B.* Lunar tridymite and cristobalite.— *Amer. Mineral.*, 1972, **57**, N 9/10, p. 1530—1535.
470. *Matsuhisa Y., Goldsmith J. R., Clayton R. N.* Mechanisms of hydrothermal crystallization of quartz at 250°C and 15 kbar.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1978, **42**, N 2, p. 173—182.
471. *McAtee J. L., House R., Eugster H. P.* Magadiite from Trinity Country, California.— *Amer. Mineral.*, 1968, **53**, N 11/12, p. 2061—2069.
472. *McCulloch L.* A new highly silicious soda silica compound.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, N 10, p. 2453—2456.
473. *Ming L. C., Bassett W. A.* Decomposition of FeSiO_3 into $\text{FeO} + \text{SiO}_2$ under very high pressure and temperature.— *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1975, **25**, N 1, p. 68—70.
474. *Mitchell R. S., Tufts S.* Wood opal-A tridymite-like mineral.— *Amer. Mineral.*, 1973, **58**, N 7/8, p. 717—720.
475. *Mitra S.* Influence of some inorganic additives on the phase transformations of silica.— *Trans. Indian Ceram. Soc.*, 1976, **35**, N 1, p. 16—25.
476. *Mitra S.* Kinetics of quartz-cristobalite transformation.— *Trans. and J. Brit. Ceram. Soc.*, 1977, **76**, N 4, p. 71—74.
477. *Mizutani S.* Transformation of silica under hydrothermal conditions.— *J. Earth Sci. Nagoya Univ.*, 1966, **14**, N 1, p. 56—88.
478. *Mizutani S.* Kinetic aspects of diagenesis of silica in sediments.— *J. Earth Sci. Nagoya Univ.*, 1967, **15**, N 1, p. 99—111.
479. *Mizutani S.* Progressive ordering of cristobalitic silica in the early stage of diagenesis.— *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1977, **61**, N 2, p. 129—140.
480. *Moenke H.* Ein weiteres Mineral mit Silizium in 6er—koordination: Thaumazit.— *Naturwissenschaften*, 1964, **51**, N 10, S. 239.

481. *Morey G. W., Fenner C. N.* The ternary system $H_2O - K_2SiO_3 - SiO_2$.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1917, **39**, N 1/6, p. 1173—1229.
482. *Morey G. W., Hesselgesser J. M.* The solubility of some minerals in superheated steam at high pressure.— *Econ. Geol.*, 1951, **46**, N 8, p. 821—835.
483. *Morey G. W., Fournier R. O., Rowe J. J.* The solubility of quartz in water in the temperature interval from 25 to 300° C.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1962, **26**, N 6, p. 1029—1043.
484. *Morey G. W., Fournier R. O., Rowe J. J.* The solubility of amorphous silica at 25° C.— *J. Geophys. Res.*, 1964, **69**, N 10, p. 1995—2002.
485. *Mortly W. S.* Diffusion paths in quartz.— *Nature*, 1969, **221**, N 5178, p. 359—360.
486. *Mosebach R.* Thermodynamic behavior of quartz and other forms of silica in pure water at elevated temperatures and pressures with conclusions on their mechanism of solution.— *J. Geol.*, 1957, **65**, N 4, p. 347—363.
487. *Mozzi R. L., Warren B. E.* The structure of vitreous silica.— *J. Appl. Crystallogr.*, 1969, **2**, N 4, p. 164—172.
488. *Müller W. F., Defournesux M. Z.* Deformationsstrukturen in Quarz als Indikator für Stoßwellen: Eine experimentelle Untersuchung an Quarz-Einkristallen.— *Z. Geophys.*, 1968, **34**, N 5, S. 483—504.
489. *Murata K. J., Nakata J. K.* Cristobalitic stage in the diagenesis of diatomaceous shale.— *Science*, 1974, **184**, N 4136, p. 567—568.
490. *Murata K. J., Norman M. B.* An index crystallinity for quartz.— *Amer. J. Sci.*, 1976, **276**, N 9, p. 1120—1130.
491. *Mysen B. O.* Coordination changes of aluminum in silicate melts: evidence from data on carbon dioxide solubility in albite melt.— In: *Carnegie Inst. Annu. Rept. Dir. Geophys. Lab.*, 1975—1976. Washington (D. C.), 1976, p. 621—623.
492. *Naka S., Ito S., Inagaki M.* Kinetic studies of transitions from amorphous silica and quartz to coesite.— *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1974, **57**, N 5, p. 217—219.
493. *Naka S., Ito S., Kameyama T.* Crystallization of coesite.— *Mem. Fac. Eng. Nagoya Univ.*, 1976, **28**, N 2, p. 265—316.
494. *Nakamura Y.* The system $SiO_2 - H_2O - H_2$ at 15 kbar.— In: *Carnegie Inst. Annu. Rept. Dir. Geophys. Lab.*, 1973—1974. Washington (D. C.), 1974, p. 259—263.
495. *Nakamura Y., Kushira I.* Composition of the gas phase in $Mg_2SiO_4 - SiO_2 - H_2O$ at 15 kbar.— In: *Carnegie Inst. Annu. Rept. Dir. Geophys. Lab.*, 1973—1974. Washington (D. C.), 1974, p. 255—258.
496. *Noll W., Damm K., Fauß R.* Zur Kenntnis des Systems $SiO_2 - H_2O$. Silanol- und Wassergehalte in: amorphen, hochkondensierten Kieselsäuren und ihr Verhalten bei De- und Rehydratisierung.— *Kolloid - Z.*, 1960, **169**, N 1/2, S. 18—28.
497. *Noll W.* Leverkusen Kristallchemie der silicate und Strukturchemie der Organopolysiloxane.— *Naturwissenschaften*, 1962, **49**, N 22, S. 505—512.
498. *Noll W.* Die silicatische Bildung vom Standpunkt der Elektronentheorie.— *Angew. Chem.*, 1963, **75**, N 2, S. 123—130.
499. *O'Connor T. L., Greenberg S. A.* The kinetics for the solution of silica in aqueous solutions.— *J. Phys. Chem.*, 1958, **62**, N 10, p. 1195—1198.
500. *Oehler J. H.* Hydrothermal crystallization of silica gel.— *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1976, **87**, N 8, p. 1143—1152.
501. *Okamoto G., Okura T., Goto K.* Properties of silica in water.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1957, **12**, N 1/2, p. 123—132.
502. *O'Keefe M. O., Hyde B. G.* Cristobalites and topologically-related structures.— *Acta crystallogr. B*, 1976, **32**, N 11, p. 2923—2936.
503. *O'Keefe M., Hyde B. G.* On Si—O—Si configurations in silicates.— *Acta crystallogr. B*, 1978, **34**, N 1, p. 27—32.
504. *Okkerse C., de Boer J. H.* Reactivity of amorphous silica in aqueous solutions.— In: *Reactivity of solids*. Amsterdam, 1961, p. 240—248.
505. *Ostrovsky I. A.* PT-diagram of the system $SiO_2 - H_2O$.— *Geol. J.*, 1966, **5**, N 1, p. 127—134.

506. *Page, de Y., Donnay G.* Refinement of the crystal structure of low-quartz.— *Acta crystallogr. B.* 1976, **32**, N 8, p. 2456—2459.
507. *Peacor D. R.* High-temperature single-crystal study of the cristobalite inversion.— *Z. Kristallogr.*, 1973, **138**, N 4, p. 274—298.
508. *Pesty L., Tomschey O.* Formation of keatite and andalusite-X as a result of the high PT-transformation of kaolinite.— *Acta geol. Acad. sci. hung.*, 1973, **17**, N 1/3, p. 121—133.
509. *Preisinger A.* Struktur des Stishovits. Höchstdruck — SiO_2 .— *Naturwissenschaften*, 1962, **49**, N 15, S. 345—346.
510. *Radzewski O E., Richter H.* Elektronenmikroskopische Untersuchung von Kieselsäuresolen.— *Kolloid — Z.*, 1941, **96**, N 1, S. 1—7.
511. *Reid A. F., Li C., Ringwood A. E.* High-pressure silicate pyrochlores, $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ and $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.— *J. Solid State Chem.*, 1977, **20**, N 3, p. 219—226.
512. *Reynolds R. C., Anderson D. M.* Cristobalite and clinoptilolite in bentonite beds of the Colville Group, Northern Alaska.— *J. Sedim. Petrol.*, 1967, **37**, N 3, p. 966—969.
513. *Reynolds W. R.* Mineralogy and stratigraphy of Lower Tertiary clays and claystones of Alabama.— *J. Sedim. Petrol.*, 1970, **40**, N 3, p. 829—838.
514. *Roberson C. E., Barnes R. B.* Stability of fluoride complex with silica and its distribution in natural water systems.— *Chem. Geol.*, 1978, **21**, N 3/4, p. 239—256.
515. *Roberts A. L.* Les transformation du quartz en cristobalite.— *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1961, **44**, N 1, p. 35—41.
516. *Robertson P. B., Denee M. R., Vos M. A.* Deformation in rock-forming minerals from Canadian Craters.— In: *Shock metamorphism of natural materials*. Baltimore, 1968, p. 433—452.
517. *Robinson E., Ross R. A.* Studies of the pore structures of silica gels by electron microscopy and low-temperature nitrogen absorption.— *Can. J. Chem.*, 1970, **48**, N 14, p. 2210—2214.
518. *Rooney T. P., Jones B. F., Neal J. T.* Magadiite from Alkali Lake, Oregon.— *Amer. Mineral.*, 1969, **54**, N 7/8, p. 1034—1043.
519. *Roy C. J.* Silica in natural waters.— *Amer. J. Sci.*, 1945, **243**, N 7, p. 393—403.
520. *Rybacz L., Lavas F.* Sodium diffusion experiments in quartz crystals.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1967, **31**, N 4, p. 539—546.
521. *Sakka S., Senga A.* Studies on Si—O bonding in silicate and aluminosilicate glasses based on SiK β emission X-rays.— *J. Mater. Sci.*, 1978, **13**, N 3, p. 505—512.
522. *Sanders J. V., Darragh P. J.* The microstructure of precious opal.— *Mineral. Rec.*, 1971, **2**, N 6, p. 261—269.
523. *Schink D. R.* Budget for dissolved silica in the Mediterranean Sea.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1967, **31**, N 6, p. 987—999.
524. *Schneider M., Boehm H.* Versuche zur Hydrolyse der Siloxan — Bildung an Siliciumdioxid — Oberflächen.— *Kolloid — Z. + Z. Polym.*, 1963, **187**, N 2, S. 128—134.
525. *Schneider H., Hornemann U.* X-ray investigations on the deformation of experimentally shock-loaded quartzes.— *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1976, **55**, N 2, p. 205—215.
526. *Schott G.* Koordinationschemie des Silicium (unter Verwendung von 3d — Niveaus).— *Wiss. Z. Karl-Marx-Univ. Leipzig. Math. naturwiss. R.*, 1972, **21**, N 1, S. 37—46.
527. *Schott G., Goltz K.* Silicium — Komplexe. VII. Chelat — Komplexe des Siliciums mit Keto-enolaten und ähnlichen Liganden.— *Z. anorgan. und allgem. Chem.*, 1973, **399**, N 1, S. 7—24.
528. *Schweinsberg H., Liebau F.* Ein neuer Schichttyp der Silicate.— *Naturwissenschaften*, 1971, **58**, N 5, S. 267.
529. *Segnit E. R., Anderson C. A., Jones J. B.* A scanning microscope study of the morphology of opal.— *Search*, 1970, **1**, N 6, p. 349—351.
530. *Seward T. M.* Determination of the first ionization constant of silicic acid from quartz solubility in borate buffer solutions to 350° C.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1974, **38**, N 11, p. 1651—1664.

531. *Sharma G. D.* Influence of CO_2 on silica in solution.— *Geochem. J.*, 1970, 3, N 4, p. 213—223.
532. *Shropshire J., Keat P. P., Vaughan P. A.* The crystal structure of keatite, a new form of silica.— *Z. Kristallogr.*, 1959, 112, N 6, p. 409—411.
533. *Siever R.* Silica solubility, 0° — 200°C , and the diagenesis of siliceous sediments.— *J. Geol.*, 1962, 70, N 2, p. 127—150.
534. *Siffert B., Wey R.* Etude quantitative de la transformation de la silica en quartz entre 230°C et 350°C en presence de bases alcalines.— *Silicat. Ind.*, 1967, 32, N 9, p. 415—421.
535. *Sinclair W., Ringwood A. E.* Single crystal analysis of the structure of stishovite.— *Nature*, 1978, 272, N 5655, p. 714—715.
536. *Skinner B. J., Appleman D. E.* Melanophlogite, a cubic polymorph of silica.— *Amer. Mineral.*, 1963, 48, N 5/6, p. 854—867.
537. *Smith F. G.* Transport and deposition of the non-sulfide vein minerals. Pt. 6. Quartz.— *Can. Mineral.*, 1958, 6, N 2, p. 210—221.
538. *Smith G. S., Alexander L. E.* Refinement of the atomic parameters of α -quartz.— *Acta crystallogr.*, 1962, 15, N 4, p. 337—346.
539. *Smiths A.* The system $\text{H}_2\text{O} - \text{SiO}_2$.— *Rec. Trav. Chim.*, 1930, 49, p. 962—966.
540. *Smyth J. R., Hatton C. J.* A coesite-sanidine grosspyrdite from the Roberts Victor kimberlite.— *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1977, 34, N 2, p. 284—290.
541. *Sommerfeld R. A.* Quartz solution reaction: $400^\circ - 500^\circ\text{C}$, 1000 bars.— *J. Geophys. Res.*, 1967, 72, N 12, p. 4253—4257.
542. *Sosman R. B.* The phases of silica.— New Brunswick (New Jersey) : Rutgers Univ. press, 1965.— 388 p.
543. *Stern C. R., Wyllie P. J.* Water-saturated and undersaturated melting relations of a granite to 35 kolobars.— *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1973, 18, N 1, p. 163—167.
544. *Stewart P. B.* The system $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.— *Carnegie Inst. Washington, Year Book*, 1957, 56, p. 214—216.
545. *Stoffler D.* Coesite and stishovite in shocked crystalline rocks.— *J. Geophys. Res.*, 1971, 76, N 23, p. 5474—5488.
546. *Stoffler D., Hornemann U.* Quartz and feldspar glasses produced by natural and experimental shock.— *Meteoritics*, 1972, 7, N 3, p. 371—394.
547. *Stone F. G. A., Seyfeth D.* The chemistry of silicon involving probable use of d-type orbitals.— *J. Inorg. Chem.*, 1955, 1, N 1/2, p. 112—118.
548. *Sünagawa J., Ohta E.* Mechanism of formation of chalcedony.— *Sci. Reports Tohoku Univ. Ser. 3*, 1976, 13, N 2, p. 131—146.
549. *Syromyatnikow F. V.* The problem of the transfer of silica by water vapors.— *Econ. Geol.*, 1935, 30, N 1, p. 89—92.
550. *Takeuchi Y., Ozawa T., Ito T., Araki T., Zoltai T., Finney J. J.* The $\text{B}_2\text{Si}_8\text{O}_{30}$ groups of tetrahedra in axinite and comments on the deformation of Si-tetrahedra in silicates.— *Z. Kristallogr.*, 1974, 140, N 5/6, p. 289—312.
551. *Taylor D.* The relationship between Si—O distances and Si=O=Si bond angles in the silica polymorphs.— *Mineral. Mag.*, 1972, 38, N 297, p. 629—631.
552. *Torutani T.* Chromatographic behavior of silicic acid on sephadex columns.— *J. Chromatogr.*, 1970, 50, N 3, p. 523—526.
553. *Toyoki H.* Emē kēkaūcu, Yogyo kyakaishi.— *J. Ceram. Soc. Jap.*, 1977, 85, N 987, p. 554—558.
554. *Treadwell W. D., Wieland W.* Zur Kenntnis der Kieselsäurehydrate.— *Helv. chim. acta*, 1930, 13, N 7/8, S. 842—860.
555. *Tuttle O. F., Friedmann I. I.* Liquid immiscibility in the system $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, 70, N 3, p. 919—926.
556. *Tuttle O. F., England J. L.* Preliminary report on the system $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.— *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1955, 66, N 1, p. 149—152.
557. *Tuttle O. F., Bowen N. L.* Origin of granite in the light of experimental studies in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.— *Geol. Soc. Amer. Mem.*, 1958, 74, N 1, p. 31—35.
558. *Van Lier J. A., de Bruyn P. L., Overbeek J. Th. G.* The solubility of quartz.— *J. Phys. Chem.*, 1960, 64, N 11, p. 1675—1682.

559. *Van Nieuwenburg C. J., Van Zon P. M.* Semiquantitative measurements of the solubility of quartz in supercritical steam.— *Rec. Trav. Chim.*, 1935, **54**, N 1, p. 129—132.
560. *Wahl F. M., Grim R. E., Graf R. B.* Phase Transformations in silica as examined by continuous X-ray diffraction.— *Amer. Mineral.*, 1961, **46**, N 1/2, p. 196—208.
561. *Walther J. V., Helgeson H. C.* Calculation of the thermodynamic properties of aqueous silica and the solubility of quartz and its polymorphs at high pressures and temperatures.— *Amer. J. Sci.*, 1977, **277**, N10, p. 1315—1351.
562. *Wan C., Ghose S., Gibbs G. V.* Rosenhahnite, $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})_2$ crystal structure and the stereochemical configuration of the hydroxylated trisilicate group, $[\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})_2]$.— *Amer. Mineral.*, 1977, **62**, N 5/6, p. 503—512.
563. *Warne S. St. J.* The detection and identification of the silica minerals quartz, chalcedony, agate and opal by differential thermal analysis.— *J. Inst. Fuel*, 1970, **43**, N 354, p. 240—242.
564. *Waseda Y., Suito H.* The structure of molten alkali metal silicates.— *Trans. Iron and Steel Inst. Jap.*, 1977, **17**, N 2, p. 82—91.
565. *Wasserburg G. J.* The solubility of quartz in supercritical as a function of pressure.— *J. Geol.*, 1958, **66**, N 5, p. 559—578.
566. *Weber W. J., Stumm W.* Formation of silicato-iron (III) complex in dilute aqueous solution.— *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1965, **27**, N 1, p. 237—240.
567. *Weill D. F., Fyfe W. S.* The solubility of quartz in H_2O in the range 1000—4000 bars and 400—500° C.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1964, **28**, N 8, p. 1243—1255.
568. *Weill D. F., Bottinga Y.* Thermodynamic analysis of quartz and cristobalite solubilities in water at saturation vapor pressure.— *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1970, **25**, N 2, p. 125—132.
569. *Weissberg B. C.* Solubility of gold in hydrothermal alkaline sulfide solutions.— *Econ. Geol.*, 1970, **65**, N 5, p. 551—556.
570. *Weitz E., Franck H.—G., Giller M.* Untersuchungen an Kieselsäuren.— *Z. anorgan. und allgem. Chem.*, 1964, **331**, N 5/6, S. 249—255.
571. *Wey R., Siffert B.* Quelques observations quantitatives sur la transformation de la silice amorphe en quartz et cristobalite.— *Silicat. Ind.*, 1961, **26**, N 9, p. 419—423.
572. *Wey R., Kalt A.* Synthese d'une silice hydratee cristallisee.— *C. r. Acad. sci. D.*, 1967, **265**, N 20, p. 1437—1440.
573. *Wey R., Llauro D., Siffert B.* Sur l'entraînement de la silice par la vapeur d'eau supercritique á 610° C.— *C. r. Acad. sci. D.* 1969, **269**, N 18, p. 1727—1730.
574. *Weyl W. A., Hauser E. A.* Bildung und Structur von Silicagelen.— *Kolloid — Z.*, 1951, **124**, N 1/3, S. 72—76.
575. *White D. E., Brahnock W. W., Murata K. J.* Silica in hot-spring waters.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1956, **10**, N 1/2, p. 27—59.
576. *Willstätter R., Kraut H., Lobinger K.* Über die einfachsten Kieselsäuren; mit Bemerkungen über Aluminiumhydroxyde.— *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1928, **61**, S. 2280—2293.
577. *Wilson M. J., Russell J. D., Trait J. M.* A new interpretation of the structure of disordered α -cristobalite.— *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1974, **47**, N 1, p. 1—6.
578. *Wilson M. J.* Occurrence of thaumasite in weathered furnace slag, merthyr tydfll.— *Amer. Mag.*, 1978, **42**, N 322, p. 290—291.
579. *Wollast R., de Broeu F.* Study of the behavior of dissolved silica in the estuary of the Scheldt.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1971, **35**, N 6, p. 613—620.
580. *Wood J. A.* The solubility of quartz in water at high temperatures and pressures.— *Amer. J. Sci.*, 1958, **256**, N 1, p. 40—47.
581. *Wyart J., Sabatier G.* Nouvelles mesures de la solubilité du quartz, de la tridymite et de la cristobalite, dans l'eau sous pression du — dessus de la température critique.— *C. r. Acad. sci.* 1955, **240**, N 19, p. 1905—1907.
582. *Yagi T., Marumo F., Akimoto S.* Crystal structures of spinel polymorphs of Fe_2SiO_4 and Ni_2SiO_4 .— *Amer. Mineral.*, 1974, **59**, N 5/6, p. 486—490.

583. *Yagi T., Akimoto S.* Direct determination of coesite-stishovite transition by in situ X-ray measurements.— *Tectonophysics*, 1976, **35**, N 1/2, p. 259—270.
584. *Yalman R. G., Corwin J. F.* Hydrothermal reactions under supercritical conditions. III. The effect of pH on the crystallization of silicon dioxide.— *J. Phys. Chem.*, 1957, **61**, N 10, p. 1432—1437.
585. *Young R. A., Post B.* Electron density and thermal effect in alpha — quartz.— *Acta crystallogr.*, 1963, **16**, N 6, p. 462—471.
586. *Zachariassen W. H., Plettinger H. A.* Extinction in Quartz.— *Acta crystallogr.*, 1965, **18**, N 4, p. 710—714.
587. *Zak L.* A contribution to the crystal chemistry of melanophlogite.— *Amer. Miner.*, 1972, **57**, N 5/6, p. 779—796.
588. *Zak L.* The transformation twinning of melanophlogite.— *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 1973, H. 4, p. 183—189.
589. *Zak L.* New observations on melanophlogites from Chvaletice and Mt. Hamilton.— *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 1975, H. 11, p. 509—511.
590. *Zinchenko O. V., Quintana P. R., Escobar C. A.* Algunas particularidades de la composition mineralogica de chert de la provincia de Las Villas.— *Centro. Rev. cient. Univ. cent. Las Villas*, 1975, **3**, N 1, p. 3—17.
591. *Zoltai T., Buerger M. J.* The crystal structure of coesite the dense, high-pressure form of silica.— *Z. Kristallogr.*, 1959, **111**, N 1/2, p. 129—134.

PHYSICO-CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF SILICA UNDER METAMORPHISM

Summary

The processes of silica transfer, minerogenesis and phase transformation under metamorphism are considered, with modern ideas of the donor-acceptor properties of silicon-oxygen compounds involved and the character of the Si — O chemical bond taken into account. For this purpose the authors used a considerable body of experimental evidence, obtained in the course of the SiO_2 — H_2O system investigation under various physicochemical conditions as well as extensive geological data on mineralogical composition and conditions for formation of metamorphosed siliceous rocks and ores, quartzites, quartz veins and silica phases produced under impact metamorphism.

Theoretical concepts and experimental data on electronic properties of the silicon-oxygen bonds are analyzed, and, as based on them, a diversity in structural forms of silica and silicates are discussed. The points under consideration are forming conditions, structural and crystallographic peculiarities, properties and stability fields of various silica phases as affected by PT-conditions and the solution nature. A critical analysis is made for the silica-water interaction processes associated with dissolution of various silica modifications in aqueous hydrothermal and fluid solutions within wide temperature and pressure ranges. A mechanism of silica dissolution in acid, neutral and alkaline media is considered, with electron-acceptor properties of silicon atoms in the silicon-oxygen compounds taken into account. The problems on the silicic acid state in solutions and melts depending on various physicochemical conditions, as well as the mechanism of the acid polymerization and extraction from the solutions and the formation of opal-like silica forms are also discussed. On the basis of the experimental studies the authors suggest a mechanism of quartz formation — the main trend of silica transformations under hydrothermal conditions. The process of amorphous silica crystallization to quartz is shown to be complex and to pass through a number of intermediate stages at moderate temperatures (to 300°C) and pressures (to 200 — 400 MPa). The intermediate phases may be represented by cristobalite and keatite formation and also by the $\text{SiO}_2\text{-X}$ and $\text{SiO}_2\text{-Y}$ type phases, being silica forms of laminated structure in alkaline solutions at small temperatures. In neutral aqueous solutions hydrothermal amorphous silica transformations are inhibited at the stage of opal or low-temperature cristobalite formation, whereas in acid solutions there occurs no amorphous silica crystallization at all. Yet, at elevated pressures to 500 — 600 MPa a direct transformation of metastable silica phases (amorphous silica earth, cristobalite, CT-opals silica $\text{SiO}_2\text{-X}$ and $\text{SiO}_2\text{-Y}$) into quartz was found in pure water, and at higher pressures in HCl solutions at a temperature of 200°C . The environmental pressure and alkalinity influence on the silica phase transformation kinetics is discussed for hydrothermal conditions, and a molecular mechanism of the quartz structure formation is suggested. Structural peculiarities and physicochemical properties of synthetic silica varieties of the $\text{SiO}_2\text{-X}$

and SiO_2 - Y type are considered in detail as compared with certain natural analogues.

Using the experimental data the authors give an analysis of large geological material on postsedimentational silica transformations and on the quartz state as affected by its metamorphism intensity. Modern ideas about the conditions of veined and pegmatitic quartz formation are stated. Certain peculiarities of hydrothermal ore formation in contact with silica and its solutions (metal-quartz ore deposit formation) are discussed in accordance with the concepts developed in the present paper on the mechanism of silica transfer and phase transformations under hydrothermal conditions.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Гели поликремневой кислоты 23—25, 57
Диаграмма состояния SiO_2 20
— — SiO_2 — H_2O 97, 98
Ионное произведение воды pK_w 94,
Кварц 32, 80 156
— , индекс кристалличности 177, 178
— , структура 40, 41
— , физические свойства 39
Кварцин 17, 43
Кенияит 135, 137, 138
Китит 47, 48, 103
Константы диссоциации кремневой кислоты 71, 72, 150
— — силанольных групп поверхности кремнезема 157
Коэсит 11, 14, 48, 50, 184
— , синтез 48
— , структура 49, 50
— , физические свойства 39
Кристаллит 22, 80, 155
— , синтез 32
— , структура 33—35
— , физические свойства 33
Критическая конечная точка 90, 91, 96, 98, 99
Магадит 135, 137, 138
Меланофлогит 43
— , структура 45
— , физические свойства 44
— , химический состав 45
Механизм извлечения кремневой кислоты фитопланктоном 86, 87
— кварцеобразования в гидротермальных растворах 150, 151
— полимеризация кремневой кислоты 59, 61, 62
— полимеризации силикатных анионов 73, 150, 151
— растворения кремнезема 64—67
Механизм роста поверхности кварца 151
Опал 17, 25, 27
— аморфный 17, 26, 36
— кристаллит-тридимитовый 36, 37, 147, 165, 167
— —, изоплеты 172
— —, морфология 38
PT-параметры образования жильного кварца 192, 193
— —металло-кварцевых рудных месторождений 196, 197, 203
— — пегматитового кварца 188
Реакция нуклеофильного замещения S_N1 64
— — — S_N2 60, 64—67, 73, 100, 150
— — — S_Ni 65, 67, 68, 100
Силгидрит 135, 137
Состояние в гидротермальных растворах золота 197, 198
— — — кремневой кислоты 58, 70, 71, 74, 93
— — — силикатных анионов 71—75, 150—152
Стишовит 16, 20, 69, 184
— , синтез 51
— , структура 52
— , физические свойства 52
Тридимит 11, 14, 20, 27
— , синтез 28
— , структура 29—31
— , физические свойства 29
Уравнение растворимости кварца в гидротермальных растворах 81, 92
— скорости растворения кварца 95
Форма SiO_2 - X_1 106—108
— SiO_2 - X_2 80, 106—116, 123
— SiO_2 - X_3 106—115
— SiO_2 - Y 106—116, 125
Халцедон 17, 41, 42, 80, 148, 174

ОГЛАВЛЕНИЕ

	От редактора	3
	Предисловие	5
Глава I.	Условия образования, свойства и структурные особенности основных фаз кремнезема	7
§ 1.	Природа и свойства связи Si—O как основа полиморфизма кремнезема	7
§ 2.	Фазы кремнезема	16
Глава II.	Взаимодействие кремнезема с водой	55
§ 1.	Механизм полимеризации кремневой кислоты и растворения кремнезема в воде и водных растворах	55
§ 2.	Состояние и формы кремнезема в водных растворах	70
§ 3.	Перенос кремнезема в водных растворах при обычных и повышенных температурах	76
§ 4.	Влияние температуры и давления на растворимость кремнезема в воде	89
§ 5.	Особенности взаимодействия кремнезема с водой в процессе плавления	96
Глава III.	Механизм гидротермального образования кварца	102
§ 1.	Роль промежуточных фаз кремнезема	102
§ 2.	Природа и свойства промежуточных фаз типа $\text{SiO}_2\text{-X}$ и $\text{SiO}_2\text{-Y}$	103
§ 3.	Структурные особенности $\text{SiO}_2\text{-X}$ и $\text{SiO}_2\text{-Y}$	116
§ 4.	Сопоставление синтетических промежуточных фаз с известными природными аналогами	135
§ 5.	Кинетика и механизм реакций образования кварца	138
Глава IV.	Минералы кремнезема как индикатор постседиментационных изменений осадочных пород и метаморфизма	160
§ 1.	Превращения минералов кремнезема в постседиментационных процессах	160
§ 2.	Зависимость кристалличности кварца от степени метаморфизма	174
§ 3.	Ударный метаморфизм кварца	179
Глава V.	Природные гидротермальные процессы с участием кремнезема	187
§ 1.	Особенности формирования пегматитового и жильного кварца	187
§ 2.	Процессы рудообразования	193
	Список литературы	208
	Summary	283
	Предметный указатель	235

2 руб. 10 коп.

3319

„Наукова гумка“