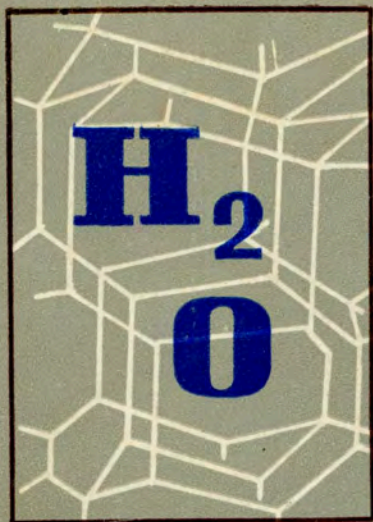
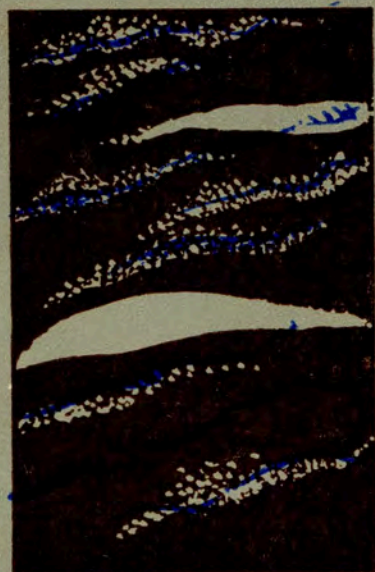


А. М. БЛОХ



**СТРУКТУРА
ВОДЫ**

И ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ



ПРОЦЕССЫ

А. М. БЛЮХ

СТРУКТУРА ВОДЫ
И
ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ
ПРОЦЕССЫ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НЕДРА»
Москва 1969

А. М. Блох. СТРУКТУРА ВОДЫ И ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ. Издательство «Недра», 1969 г.

Рассматриваются вопросы изучения структуры воды и водных растворов в связи с возможностью их использования при расшифровке некоторых геологических процессов.

Приводится обзор современного состояния изученности структурных особенностей воды и водных растворов и зависимости их структуры от температуры, давления, внешних полей и изотопного состава. Особое внимание уделяется свойствам связанной воды. С современных позиций оцениваются процессы гидратации ионов и растворения неэлектролитов в воде, а также вызываемые ими изменения свойств воды как растворителя. В заключительных главах книги приведена оценка возможностей того, что могут дать современные знания о воде для развития различных областей геологической науки.

Книга рассчитана на широкий круг геологов, в части, касающейся рассмотрения структуры воды и водных растворов, она представляет интерес для химиков и физико-химиков. Табл. 39; илл. 36; библиография 374 назв.

Абрам Моисеевич Блох

СТРУКТУРА ВОДЫ И ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Научный редактор *А. С. Марфуни*

Редактор издательства *Н. А. Сергеева*

Техн. редактор *Е. С. Иерусалимская*

Переплет художника *Г. А. Петрова*

Корректор *В. П. Крымова*

Сдано в набор 2/IX 1968 г. Подписано в печать 18/XII 1968 г.
 Т-15575. Формат 60 × 90^{1/16}. Печ. л. 13,5. Уч.-изд. л. 14,42.
 Бумага № 2. Индекс 1—4—1. Заказ 2297/2621—2. Тираж 2300 экз. Цена 1 р. 30 к.

Издательство «Недра», Москва, К-12, Третьяковский проезд, 1/19.
 Ленинградская типография № 14 «Красный Печатник» Главполиграфпрома
 Комитета по печати при Совете Министров СССР, Московский пр., 91.

ВВЕДЕНИЕ

Геологическая наука по уровню исследований и методам решения существенно отличается от физики, химии и многих других естественных наук современности, применяющих для решения стоящих перед ними задач количественные методы изучения. В ее основе за малыми исключениями пока еще лежит качественное изучение геологических объектов путем статистического накопления фактов и его субъективного анализа методом аналогий. По мнению Дж. Бернала (1956₁, стр. 428), это объясняется более низкой степенью обобщения, поскольку геология имеет дело скорее с частными положениями и периодами, чем с установлением законов, общих для всех мест и времени.

В то же время предельно ясно, что без преодоления такой «частности» в подходе к природным явлениям едва ли удастся решить кардинальные проблемы геологии, и прежде всего проблему научного прогнозирования месторождений полезных ископаемых, основывающуюся на раскрытых объективных законах процесса рудообразования.

Для построения фундаментальной геологической теории необходим объективный учет всего сложного многокомпонентного комплекса природных явлений, переплетающегося в геологическом процессе и определяющего ту или иную его направленность. Но это удастся сделать лишь тогда, когда мы научимся количественно оценивать наблюдаемые явления, когда нам удастся проникнуть в их сущность, на их глубину.

Опыт развития современной науки показывает, что открытия и решения, определяющие качественный скачок в познании, сейчас происходят в стыковых областях. Эта объективная закономерность развития знаний, конечно, справедлива и для геологической науки. Коренной пересмотр применяемых ею принципов также возможен только на стыке с другими науками, уже стоящими на путях количественных построений, и в использовании их достижений для целей геологии.

Прекрасный пример того, чего можно достичь, используя достижения в стыковых областях, дает современное бурное развитие такой в недалеком прошлом описательной науки, как биология. При активной поддержке физики и химии, на стыке с этими науками, биология переходит на субклеточный и молекулярный уровень исследований и начинает разбираться в тончайшем механизме зарождения жизни, возникновении наследственности и т. п.

Достижения биологии, предоставившие исследователям инструмент для объективной оценки явлений и направленного вмешательства в них, завтра должны стать достижениями геологии. Нет никаких причин сомневаться в принципиальной возможности интерпретации на количественном языке физики и химии любого геологического процесса, сколь бы сложен он ни был.

Однако, чтобы перейти к этой высокой степени познания природных явлений, необходимо разобраться на достаточно глубоком уровне в поведении каждого компонента геологического процесса. Только тогда появится возможность объективной оценки степени взаимозависимости этих компонентов и характера их суммарного воздействия на ход геологического процесса, только тогда можно будет думать о построении количественной модели того или иного природного явления.

С изложенных позиций особый интерес представляет вода, постоянный участник практически любого природного явления. Как подчеркивал В. И. Вернадский (1960, стр. 16), нет такого компонента, который мог бы «сравниться с ней по влиянию на ход основных, самых грандиозных, геологических процессов. Нет земного вещества — минерала, горной породы, живого тела, которое бы ее не заключало. Все земное вещество под влиянием свойственных воде частичных сил, ее парообразного состояния, ее вездесущности в верхней части планеты — ею проникнуто и охвачено».

Даже в такой отрасли геологии, как тектоника, в последние годы развиваются взгляды о воде как первопричине ряда тектонических образований, например надвигов. Их возникновение связывают с всплыванием пород под влиянием высокого давления поровой воды, которое вызывается осмотическими явлениями (Zen E-An, Hanshaw, 1965).

Такая вездесущность воды, ее неперемное участие во всех природных процессах, видимо, и приучила нас упрощенно подходить к ней, как к чему-то постоянному. В подавляющем большинстве случаев она рассматривается исследователями земных недр как индифферентный участник геологических процессов, обладающий фиксированными свойствами и оказывающий активное воздействие на эти процессы только как растворитель ионов и их переносчик. Даже в таких, казалось бы, количественных сторонах практической геологии, как теория гидрохимических расчетов движения пластовых вод, величины проницаемости, вязкости, сжимаемости воды рассматриваются как постоянные при любой глубине и при любых условиях залегания водоносного слоя (Гайдин, 1965).

Достижения структурной химии в области изучения на молекулярном уровне структуры и свойств воды дают возможность сделать существенный скачок в познании ее поведения в земных недрах, в познании деталей ее взаимосвязи с другими компонентами недр в зависимости от температуры, давления и других факторов внешней среды, а тем самым и в познании самих геологических процессов. Рассмотрению некоторых возможностей использования данных о структуре воды и водных растворов для целей геологических интерпретаций и посвящается настоящая работа.

Автор выражает свою признательность Я. Д. Готману, В. И. Классену, Г. А. Крестову, А. С. Марфунину, Г. А. Сидоренко, А. И. Тугаринову и В. В. Щербине, которые еще в рукописи просмотрели полностью или частично эту работу и сделали полезные замечания.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ
ЖИДКОЙ ВОДЫ

ГЛАВА I

Необычность физических свойств воды

Вода, одно из наиболее распространенных соединений на Земле, выделяется среди многих других природных веществ рядом аномалий своих физических свойств.

Плавление воды сопровождается не расширением, как у подавляющего большинства соединений, а сжатием. Аномально также изменяется плотность воды при повышении температуры: при повышении температуры от 0 до 4° плотность возрастает, при 4° она достигает своего максимума и только после этого начинает уменьшаться. Если при плавлении твердых тел теплоемкость вещества изменяется незначительно, то при плавлении льда она скачком увеличивается более чем вдвое — от 0,49 до 1,009 кал/г. При нагревании воды теплоемкость сначала падает, достигая минимума 0,9986 ккал/г при температуре 34,5°, а затем вновь увеличивается.

Необычна и зависимость вязкости воды от давления. Если возрастание давления приводит, как правило, к увеличению вязкости вещества, то у воды в интервале температур от 0 до 20—30° вязкость с ростом давления убывает.

Очень высока по сравнению с соединениями, соразмерными с водой по положению в периодической системе, температура плавления воды. Если нанести температуры плавления гидридов элементов VIb подгруппы таблицы Д. И. Менделеева на график, то соответствующие точки для H_2Te , H_2Se и H_2S окажутся на одной прямой (рис. 1). Если продолжить прямую в сторону H_2O , то окажется, что температура ее плавления должна быть не выше -100° . На самом же деле эта температура равна 0° , т. е. резко аномальна для данной группы гидридных соединений¹. Сходная картина наблюдается и для температуры кипения. Температура кипения H_2Te

¹ По результатам вычислений Д. Херда (1955), температура плавления воды, если бы не было водородных связей, должна была составить -120° , а температура кипения -112° .

составляет -2° , H_2Se -41° и H_2S -60° . Соответственно этому температура кипения воды должна быть где-то между -70 и -80° , а фактически она равна $+100^\circ$.

Областью аномальных изменений целого ряда физических свойств воды является интервал температур от $+55$ до $+60^\circ$. Электронная поляризуемость, отражающая степень деформируемости электронной оболочки под влиянием внешнего поля, при 55° достигает минимума, а затем начинает медленно возрастать (Фронгасев, Шрайбер, 1965). При тех же температурах отмечается минимум адиабатического сжатия, исчезает ротокинетический эффект поверхностного

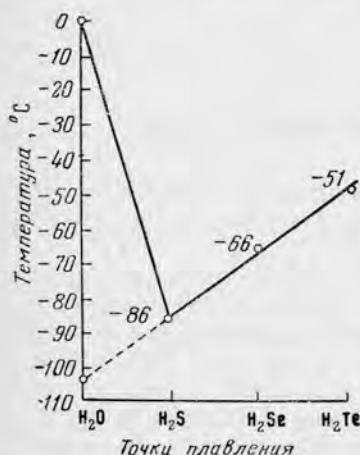


Рис. 1. Точки плавления гидридов VIb группы периодической таблицы элементов Д. И. Менделеева

натяжения, резко возрастает звукопередача, проходит через минимум политерма изменения диэлектрической проницаемости в зависимости от давления и т. д.

Аномально по своей сути и такое замечательное свойство воды, как ее способность растворять ионные вещества. Как известно, ионные растворы могут существовать только в том случае, если взаимодействия между ионами и молекулами растворителя окажутся настолько сильными, что смогут преодолеть взаимодействия, существующие между самими ионами. В ином случае соль не будет растворяться.

Существование у воды такой способности определяется, в частности, ее исключительно высокой диэлектрической проницаемостью, которая при комнатной температуре равна 80. Физически это означает, что два противоположных электрических заряда в воде взаимно притягиваются с силой, равной $1/80$ силы их взаимного притяжения в воздухе. Вследствие этого ионы в воде отделяются от кристалла соли значительно легче, чем если бы кристалл находился в воздухе, поскольку электростатическая сила, притягивающая ион к поверхности кристалла из водного раствора, составляет лишь $1/80$ силы притяжения иона из воздуха. Для сравнения можно указать, что у большинства других растворителей диэлектрическая проницаемость значительно меньше и меняется от 10 до 50, а у так называемых неполярных жидкостей, вообще не обладающих способностью растворять электролиты, она лежит в пределах 2—2,5. Некоторые физические свойства жидкой воды в зависимости от ее температуры приведены в табл. 1 и 2.

Хорошо известно, что физические свойства любого вещества зависят прежде всего от его структуры. При изоструктурности какой-то группы соединений никаких аномалий в физических свойствах быть

Таблица 1

Физические свойства воды при температуре до 100°
(по Робинсону и Стоксу, 1963)

Температура, град	Плотность, г/мл	Удельный объем, мл/г	Вязкость, спз	Диэлектри- ческая постоянная
0	0.99987	1.00013	1.787	87.74
5	0.99999	1.00001	1.516	85.76
10	0.99973	1.00027	1.306	83.83
15	0.99913	1.00087	1.138	81.94
18	0.99862	1.00138	1.053	80.83
20	0.99823	1.00177	1.002	80.10
25	0.99707	1.00293	0.8903	78.30
30	0.99568	1.00434	0.7975	76.54
35	0.99406	1.00598	0.7194	74.82
38	0.99299	1.00706	0.6783	73.81
40	0.9922	1.0078	0.6531	73.15
45	0.9902	1.0098	0.5963	71.51
50	0.9880	1.0120	0.5467	69.91
55	0.9857	1.0144	0.5044	68.34
60	0.9832	1.0170	0.4666	66.81
65	0.9805	1.0197	0.434	65.31
70	0.9778	1.0227	0.404	63.85
75	0.9748	1.0257	0.378	62.42
80	0.9718	1.0289	0.355	61.02
85	0.9686	1.0323	0.334	59.65
90	0.9653	1.0359	0.315	58.31
95	0.9619	1.0395	0.298	57.00
100	0.9583	1.0434	0.282	55.72

Таблица 2

**Диэлектрическая постоянная жидкой воды в температурном интервале
100—370° при постоянном давлении**
(по Akerlof, Oshry, 1950)

Темпера- тура, град	Диэлект- рическая постоян- ная	Темпера- тура, град	Диэлект- рическая постоян- ная	Темпера- тура, град	Диэлект- рическая постоян- ная	Темпера- тура, град	Диэлект- рическая постоян- ная
100	55.39	170	39.96	240	28.24	310	18.27
110	52.89	180	38.10	250	26.75	320	16.88
120	50.48	190	36.32	260	25.29	330	15.51
130	48.19	200	34.59	270	23.86	340	14.10
140	46.00	210	32.93	280	22.45	350	12.61
150	43.89	220	31.32	290	21.05	360	11.22
160	41.87	230	29.75	300	19.66	370	9.74

не должно, поэтому естественно ожидать, что необычность упомянутых свойств жидкой воды связана с необычностью ее структуры, по сравнению со структурами других сравниваемых с ней соединений. Эта необычность, как мы увидим ниже, заключается в наличии в воде особого типа молекулярной связи, а именно — водородной связи.

Г Л А В А 2

Понятие водородной связи

Водородная связь широко распространена в природе, ею определяется структура многих органических соединений и неорганических кристаллогидратов. Важнейшую роль она играет в строении белков. Со свойствами водородной связи связываются явления адсорбции, катализа, активности ферментов и т. д.

Что же такое водородная связь, в чем ее сущность?

Как известно, взаимодействие атомов внутри молекул определяется существованием между ними достаточно прочных химических связей, позволяющих рассматривать молекулу как некое стабильное образование. Для расщепления или существенной перестройки молекулы необходимо приложить довольно большую энергию, измеряемую несколькими десятками килокалорий на моль. Но существуют и очень слабые межмолекулярные взаимодействия. Они возникают благодаря электростатическому притяжению ядра одной молекулы и электронов другой, которое в значительной степени компенсируется взаимным отталкиванием электронов и ядер обеих молекул. По своей энергии эти взаимодействия обычно составляют несколько десятых долей килокалории на моль. Отсутствие специфичности в возникающих связях и обратимость переходов позволяют отличать такие взаимодействия от химических связей.

Водородная связь относится к числу взаимодействий, промежуточных между указанными крайними случаями связи. Эти взаимодействия, измеряемые по своей энергии единицами килокалории на моль, приводят к возникновению молекулярных агрегатов (ассоциатов), которые во многих отношениях соответствуют понятию молекулы. Поэтому взаимодействия внутри агрегатов также можно отнести к числу химических связей. Но в отличие от внутримолекулярных химических связей эти связи благодаря своей относительной слабости легко разрушаются и вновь восстанавливаются, т. е. определяют обратимость процесса ассоциации и придают соответствующим соединениям некоторые характерные свойства.

Особая роль в возникновении упомянутых ассоциатов принадлежит водороду. Еще в начале века Моор и Уинмилл (Moore, Winmill, 1912), изучая свойства гидроокиси триметиламмония, дали такой рисунок его структуры, на котором атом водорода, помещенный между атомами кислорода и азота, соединялся с кислородом более жирной линией, чем с азотом. Тем самым авторы подчеркнули раз-

личный характер связи между этими тремя элементами. Последовавшие исследования показали, что эта роль водорода сохраняется и во всех других соединениях, образующих ассоциаты.

Общность такой связи, получившей название водородной, заключается в том, что в ней принимает участие атом водорода, ковалентно уже присоединенный к другому атому. Графически она изображается так: $A-H \cdots B$, где A и B — электроотрицательные атомы. Левая часть выражения характеризует ковалентную связь между электроотрицательным атомом A и атомом водорода, а правая — более слабую и по расстоянию более длинную водородную связь между атомом водорода и электроотрицательным атомом B . Другими словами, это выражение говорит о наличии молекулярного агрегата. В качестве конкретного примера такого агрегата можно привести строение димера фтористого водорода: $F-H \cdots F-H$.

Особая роль водорода в образовании водородной связи заключается в том, что он имеет очень небольшой атомный радиус и у него нет внутренних слоев электронов. Поэтому, если рассматривать водородную связь, вслед за подавляющим большинством ее исследователей, как электростатическую, соседняя молекула получает возможность подойти к атому водорода на очень близкое расстояние, не испытывая сильного отталкивания. Чем ближе могут сойтись отдельные элементы, тем больше будет электростатическая энергия взаимодействия между ними. Если бы на месте атома водорода оказался, например, натрий, то вследствие значительно больших его размеров (0,98 Å) и наличия заполненного внутреннего L -слоя электронов образовалась бы весьма рыхлая структура с очень малой энергией связывания.

Электростатический характер водородной связи приводит к тому, что ее в состоянии образовывать лишь наиболее электроотрицательные элементы — фтор, кислород, азот, в некоторых случаях хлор, т. е. атомы, обладающие большим сродством к электронам. При этом необобщенная электронная пара притягиваемого электроотрицательного атома тесно сближается с притягивающим ионом водорода, так что расстояние $A \cdots B$ становится значительно меньше суммы вандер-ваальсовых радиусов.

Способность водорода, ковалентно связанного с каким-то определенным атомом, электростатически притягивать другой атом в очень большой мере зависит от степени экранирующего воздействия на него первого атома. Кокран (Cochran, 1953), проведя с помощью рентгенографического исследования салициловой кислоты прямое сравнение электронных плотностей вокруг атомов водорода, связанных соответственно с атомами углерода и кислорода, показал, что они существенно различны. Интегральная плотность, т. е. число электронов, непосредственно связанных с каждым водородным атомом, в случае углерода составляет около 0,8, а при связи с кислородом — лишь 0,4. По этим причинам водород, имеющий ковалентную связь с углеродом, почти полностью экранируется им и потому оказывается с электростатической точки зрения неактивным. В то же

время при связи с кислородом такая нейтрализация оказывается частичной и это позволяет водороду сохранить электростатическое воздействие на электроотрицательные атомы.

Многие исследователи рассматривают образование водородной связи с привлечением идеи об электронной делокализации или, что то же, с позиций донорно-акцепторного механизма связи, обусловленного перекрыванием волновых функций пары неподеленных электронов какого-то атома и электрона атома водорода. Они считают, что с помощью электростатических представлений нельзя объяснить целый ряд фактов. К числу последних относится: отсутствие корреляции между прочностью водородной связи и величиной дипольного момента, представляющего собой произведение величины заряда на расстояние между центрами положительных и отрицательных зарядов диполя; возникновение водородной связи между двумя молекулами, одна из которых совсем не имеет дипольного момента, и т. д.

Энергия возникающего ассоциата зависит, по их мнению, не столько от дипольных моментов, сколько от потенциала ионизации. Это характерно для донорно-акцепторных взаимодействий, т. е. взаимодействий между атомом с неподеленными электронами, которые могут быть источником присоединения координационно-ненасыщенных атомов (донор), и атомом, принимающим от донора эти неподеленные электроны (акцептор). Акцептор электронов должен быть в достаточной степени заряжен положительно. Если, например, водород не обладает остаточным положительным зарядом, то связь $H \cdots V$ не возникает (Соколов, 1964).

В 1967 г. появилась работа М. Аджено (Ageno, 1967), в которой предлагается принципиально новый взгляд на природу водородной связи. Подробно мы рассмотрим его в следующей главе.

Наличие водородной связи в тех или иных соединениях влечет за собой изменение целого ряда их свойств, прежде всего физических. Меняются не только размеры и форма частиц, но и плотность соединений, их вязкость, молярный объем, диэлектрическая проницаемость и т. д.

ГЛАВА 3

Водородная связь в воде

Вода — особенно подходящее соединение для образования водородных связей. Атом кислорода, отличающийся большим сродством к электронам, связан с двумя значительно меньшими атомами водорода. Сила притяжения электронов атомом кислорода, т. е. его электроотрицательность, настолько велика, что молекула воды сильно поляризуется, а атом кислорода притягивает протоны соседних молекул. Так возникают водородные связи.

В соответствии с существующими взглядами на электронное строение свободной молекулы воды имеющиеся в ней три ядра,

а именно: два ядра водорода и одно кислорода, окружены десятью электронами. Два электрона движутся вблизи ядра атома кислорода, а остальные восемь, являющиеся валентными, — по четырем вытянутым эллиптическим орбиталям (рис. 2). Оси двух из этих орбиталей направлены вдоль связей $O-H$, а двух других, электроны которых не участвуют в образовании химических связей, лежат приблизительно в плоскости, идущей через ядро кислорода и перпендикулярной плоскости HOH . Электроны движутся в пределах орбиталей попарно. С протонами H^+ , находящимися внутри двух орбиталей, связаны два полюса положительных электрических зарядов молекулы воды. Электроны, располагающиеся на двух других орбиталях, образуют так называемые неподеленные пары. Они определяют сравнительно большую величину электронной плотности в периферической части молекулы, противоположной той ее части, в которой расположены протоны. К этим электронам приурочиваются два полюса отрицательных зарядов молекулы воды¹.

Существование в молекулах воды неподеленных электронных пар играет весьма существенную роль в образовании водородных связей. За их счет в каждой молекуле воды могут возникнуть две водородные связи. Еще две связи могут обеспечить два водородных атома. Таким образом, только одна молекула воды в состоянии образовать четыре водородных связи. Благодаря такому строению молекулы воды результирующее распределение зарядов в ней напоминает тетраэдр, два угла которого заряжены положительно, а два — отрицательно. Результирующий центр положительных зарядов находится посередине между протонами. Он отделен от результирующего центра отрицательных зарядов, расположенного близ атома кислорода с противоположной от протона стороны, некоторым расстоянием. Вследствие этого молекула воды оказывается электрическим диполем с дипольным моментом, равным 1,844 дебая.

Образование водородной связи в воде весьма выгодно с энергетической стороны. Как подчеркивает Л. Полинг (1964), у двух дипольных молекул воды в отдельности способность к нейтрализации приложенного электрического поля иона оказывается значительно меньше, чем у комплекса двух ее молекул с двойным дипольным моментом. Это характерное свойство молекул воды хорошо иллюстрируется результатами вычислений Коулсона и Эйзенберга (Coulson,

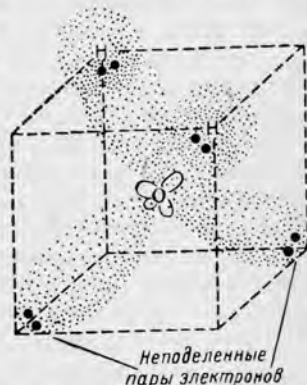


Рис. 2. Электронная модель молекулы воды

¹ Более строгое рассмотрение строения молекулы воды, основанное на принципах квантовой механики, можно найти, например, у Ч. Коулсона (1965, глава 7).

Eisenberg, 1966). Они показали, что в упорядоченной структуре льда средний электрический момент молекулы воды составляет 2,60 *дебая*, т. е. почти в полтора раза превышает дипольный момент изолированной молекулы воды. Таким образом, аномально высокая диэлектрическая проницаемость воды и связанная с ней способность растворять ионные вещества в очень большой степени определяется присутствием в воде водородных связей.

В настоящее время установлены следующие расстояния между отдельными атомами в молекулах воды, соединенных водородной связью: $O-H = 1,00 \text{ \AA}$ и $H \cdots O = 1,76 \text{ \AA}$. Водородная связь оказывается более чем в полтора раза длиннее ковалентной.

Указанные размеры водородной связи не следует считать неизменными при любых условиях. Например, для льда установлена прямая зависимость длины связи от температуры; при понижении последней на 1° длина водородной связи уменьшается на $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$, что определяет заметное увеличение вязкости льда (Тютюнов, 1961). Зеркально-симметричные связи молекул воды во льду на 0,5% короче центрально-симметричных (см. главу 4).

Выше уже упоминалось о том, что с позиций сторонников донорно-акцепторного механизма образования водородной связи она может возникнуть лишь при наличии у водорода остаточного положительного заряда, достаточного для связывания электронов соседней молекулы. У воды дипольный момент, равный, как было сказано, 1,844 *дебая*, в основном обусловлен неподеленной парой электронов, тогда как на долю $O-H$ приходится очень небольшой дипольный момент, составляющий лишь около 0,15 *дебая*, следовательно, остаточный положительный заряд водорода в молекуле воды ничтожно мал.

Для осуществления при таких обстоятельствах донорно-акцепторных взаимодействий в водородном мостике следует допустить, по мнению Н. Д. Соколова (1964), смещение в процессе возникновения водородной связи центра тяжести электронного облака от атома Н к атому А, т. е. к атому кислорода, ковалентно связанному с атомом водорода. При этом *s*-орбита атома Н частично «освобождается» для принятия электронов атома В, т. е. атома кислорода, принадлежащего соседней молекуле воды. Тем самым предрасположенность связи $O-H$ к образованию водородного мостика $O-H \cdots O$ характеризуется способностью ее к поляризации под воздействием атомов соседних молекул воды.

При образовании водородных связей в структуре воды создается сильное внутреннее давление. Разрыхление структуры воды способствует уменьшению внутреннего давления. Факт существования внутреннего давления предопределяет, как будет видно из дальнейшего изложения, ряд особых свойств воды.

Первым предположил сложное строение жидкой воды Рентген (Röntgen, 1892). По его мнению, следовало различать «ледяные» молекулы воды, которым можно приписать некоторые свойства льда, и обычные молекулы, в которые «ледяные» молекулы постепенно

переходят по мере повышения температуры жидкой воды. При понижении температуры воды должен происходить обратный процесс.

Однако мысль о существовании в воде водородных связей между отдельными ее молекулами впервые высказали в 1920 г. Латимер и Родбуш (Latimer, Rodebush, 1920). Они писали: «Свободная электронная пара одной молекулы в состоянии притягивать водород, удерживаемый парой электронов другой молекулы, так что молекулы воды оказываются связанными вместе... Возможно, что жидкая вода состоит из больших агрегатов молекул, которые под воздействием теплового движения непрерывно разрушаются и возникают вновь. Такое объяснение равносильно утверждению, что ядро водорода образует слабую связь».

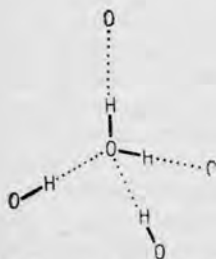


Рис. 3. Схема тетраэдрического характера водородной связи в воде

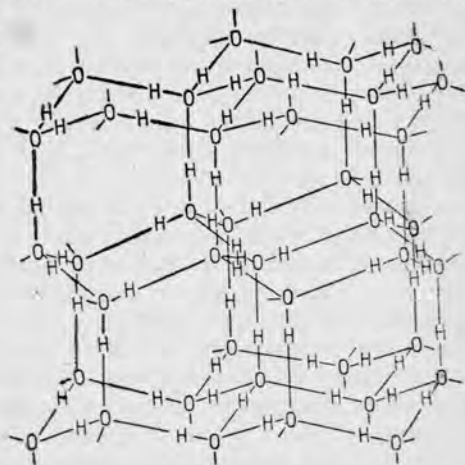


Рис. 4. Схема тетраэдрически координированной решетки воды, напоминающей решетку тридимита

Начало современным исследованиям воды с позиций существования в ней водородных связей положила классическая работа Дж. Бернала и Р. Фаулера о структурах воды и ионных растворов, появившаяся в Великобритании в 1933 г. и через год вышедшая в русском переводе (Бернал, Фаулер, 1934)¹. На основании спектроскопических и рентгенографических исследований они установили, что структура воды имеет тетраэдрический характер, при котором каждая ее молекула окружена по тетраэдру четырьмя другими молекулами (рис. 3).

Эти ученые выдвинули гипотезу, что в воде сосуществуют три типа расположения ее молекул, преобладающих при различных

¹ Интересно, что замысел этой работы возник у Дж. Бернала во время его пребывания в Москве. Илья Эренбург так описал в своих мемуарах это событие.

«Это было в тридцатые годы; делегация научных работников Англии приехала в Москву. Уезжали они с центрального аэродрома. Отлет задерживался из-за погоды, лил дождь. Зала для пассажиров не было. Бернал стоял под навесом, и здесь ему пришла в голову идея структуры воды. Он поделился со своим попутчиком физиком Р. Фаулером. В самолете они рассказали об этом друзьям коллегам. Те выслушали и сказали Берналу: «Сейчас же, когда прилетим, запишите это» (И. Эренбург. «Люди, годы, жизнь». «Новый мир», № 3, 1965, стр. 110).

температурах: вода I типа — льда-тридимита, вода II — типа кварца и вода III — плотно уложенная идеальная жидкость типа аммиака. Вода I, образующая тетраэдрически координированную решетку со структурой, похожей на искаженную структуру тридимита (рис. 4), существует при температуре ниже 4°. В интервале температур от 4 до 200° преобладает вода II, в которой водородные связи образуют тетраэдрическую решетку, напоминающую структуру кварца. Вода III, отличающаяся характерной для нормальных жидкостей плотной упаковкой без заметных водородных связей, существует при температурах выше 200°. С изменением температуры эти формы связи непрерывно переходят одна в другую. Однако существование трех форм расположения молекул в воде не следует понимать как наличие объемов с разной структурой. При всех температурах вода остается гомогенной, и только средние взаимные расположения молекул в большей или меньшей степени напоминают воду I, II или III.

Физической основой существования в воде трехмерной сетки водородных связей является кооперативный характер последних. При возникновении одной водородной связи у молекул, участвующих в ее образовании, происходит перераспределение электронной плотности, вследствие чего эти молекулы получают возможность образовывать водородную связь со своими ближайшими соседями.

Благодаря наличию в воде водородных связей в расположении ее молекул отмечается высокая степень упорядоченности, что сближает ее с твердым телом. С другой стороны, вследствие таких связей в ее структуре возникают многочисленные пустоты, определяющие очень большую рыхлость последней. Например, координационное число молекул воды в структуре льда, т. е. число молекул в ближайшем окружении данной молекулы, равно 4, а у других гидридов элементов VIb подгруппы периодической системы оно составляет 12, поскольку последние не обладают водородной связью и кристаллизуются в плотнейшей кубической упаковке.

Этим и объясняется несоразмерно высокая температура плавления воды, так как для преодоления водородных связей необходима значительно бóльшая энергия, чем в случае действия лишь одних ван-дер-ваальсовых сил, которые связывают молекулы в веществах с плотной упаковкой. Этим же свойством воды, т. е. ее структурными особенностями, определяемыми существованием водородных связей, объясняются и все другие аномалии ее физических свойств.

Принципиально новый подход к оценке природы водородных связей и существующих в воде агрегатов ее молекул предложил недавно М. Аджено (Ageno, 1967). Основываясь на представлениях квантовой механики, он полагает, что водородные связи между молекулами жидкостей нельзя рассматривать как связи между отдельными атомами двух обособленных молекул. По его мнению, связь между молекулами воды и других жидкостей, обладающих водородными связями, осуществляется с помощью водородных мостиков, которые образуют кольцевые структуры. Каждый протон водородного мостика

испытывает равнозначное воздействие со стороны соединяемых им молекул. В кольце водородных мостиков нельзя разрушить один из них, не затронув при этом состояние других. Тем самым существующая в кольце связь в полной мере соответствует понятию коллективной связи.

Кольцевые образования могут создавать агрегаты молекул различной конфигурации. Для воды М. Аджено рассматривает пять возможных конфигураций молекул (рис. 5). Простейшим из агрегатов является димер со структурой, подобной структуре диборана B_2H_6 .

При возникновении у такого димера связи с соседними молекулами воды создаются условия для образования линейных цепей из серии колец, каждое из которых имеет по два водородных мостика. Можно также получить кольца из трех, четырех, пяти и шести молекул, причем шестимолекулярное кольцо М. Аджено считает наиболее близким к структуре льда. Кольца, образованные из разного числа молекул, могут быть связаны и в более сложные агрегаты.

Возможность возникновения в жидкой воде такого рода агрегатов, определяющих все ее аномальные свойства, М. Аджено объясняет тем, что молекула воды в состоянии участвовать не в четырех водородных связях, как указывалось выше, а лишь в двух. Каждая коллективная связь, которую он отождествляет с «так называемой водородной связью», обеспечивается, в соответствии с его моделью структуры воды, двумя электронными орбиталями: одной неподеленной и одной валентной. В то же время, например, азот и фтор могут быть вовлечены не более чем в одну коллективную связь, а углерод вообще не в состоянии образовать ее. Азот обладает одной неподеленной электронной орбиталью, фтор — тремя, а у углерода все четыре электронные орбитали являются валентными. Ни одна из существующих теорий водородной связи, подчеркивает М. Аджено, не смогла объяснить эти простые и хорошо известные факты.

В воде в один и тот же момент могут присутствовать все возможные типы агрегатов молекул, причем равновесие между ними будет зависеть от термодинамического состояния системы. При тепловых движениях эти агрегаты, сталкиваясь между собой, могут терять часть своих молекул и тем самым преобразовываться в другие типы. Однако общее число водородных мостиков при неизменных термодинамических условиях будет постоянным.

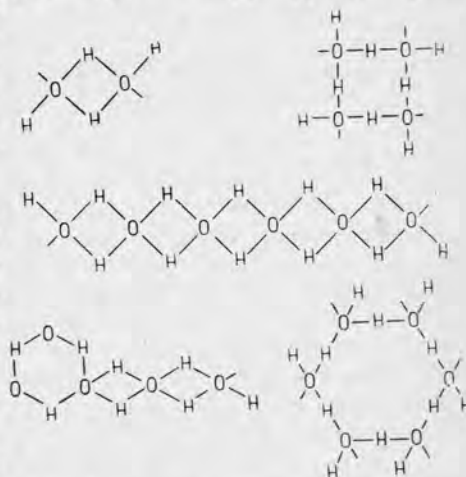


Рис. 5. Примеры молекулярных агрегатов в жидкой воде (по Аджено, 1967)

Теоретические предположения М. Аджено о существовании у мельчайших агрегатов молекул воды кольцевых структур имеют определенное экспериментальное подтверждение. Еще в 1957 г. появилась работа Ван Тила, Беккера и Пиментела (Van Thiel, Becker, Pimentel, 1957), которые, применив при спектроскопическом изучении водородных связей в воде метод матричной изоляции, установили циклическое строение димеров молекул воды.

Г Л А В А 4

Геометрия льдоподобных образований в жидкой воде

Основываясь на представлениях Дж. Бернала и Р. Фаулера о существовании в жидкой воде льдоподобных образований, рассмотрим их геометрию. К настоящему времени разработан ряд геометрических моделей льдоподобных каркасов. В основе каждой из них лежит представление о близости этих образований к структуре льда.

Теоретические исследования структуры и свойств льда, проведенные Бьеррумом (Bjerrum, 1951), показали, что соседние молекулы воды ориентируются двумя способами: зеркально-симметричным, или цис-способом (от латинского «по эту сторону»), и центрально-симметричным, или транс-способом (от латинского «через»). В первом случае молекулы воды принадлежат к одному слою, параллельному оси *c* кристалла, т. е. все водородные связи, соединяющие молекулы, ориентированы в одну сторону. В случае транс-варианта ответвляющиеся водородные связи оказываются направленными по обе стороны от слоя, чередуясь друг с другом. Оба типа ориентации водородных связей изображены на рис. 6. Молекулы воды представлены при этом в виде тетраэдров, центры которых совпадают с центрами молекул, а вершины — с серединами водородных связей.

Каждая молекула воды участвует в одной зеркально-симметричной и в трех центрально-симметричных связях. Зеркально-симметричные связи, на долю которых приходится, тем самым, четверть всех водородных связей льда, на 0,5% короче центрально-симметричных. Это определяет их более высокую прочность, поскольку молекулы воды, соединенные в цис-варианте, способны ближе подойти одна к другой и испытать большую силу взаимного притяжения, чем при транс-связи.

Разное взаиморасположение молекул воды в структуре льда должно существенно определять и его физические свойства. Сколь велико влияние на свойства веществ изменений в их молекулярной архитектуре, видно на примере с изопреновым полимером. Его цис-вариант дает прочный и эластичный природный каучук, а транс-вариант — жесткую и хрупкую гуттаперчу.

В принципе характер связи молекул воды, отмечаемый для льда, сохраняется и для жидкой воды, точнее для тех ее частей, в которых остаются неразорванные водородные связи. Однако, как подчеркивает Бернал (Bernal, 1960), существование в жидкостях таких квазикристаллических участков отнюдь не свидетельствует о том, что основы построения структур твердого тела и жидкости одни и те же. Если в твердых телах имеет место высшая упорядоченность в расположении всех молекул, то для структуры воды характерен лишь

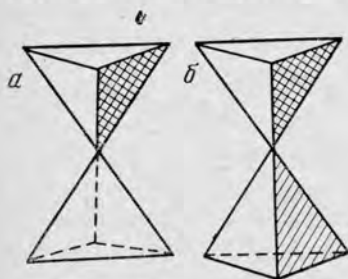


Рис. 6. Схема различного соединения тетраэдров молекул воды:

a — центрально-симметричное (транс); *b* — зеркально-симметричное (цис)

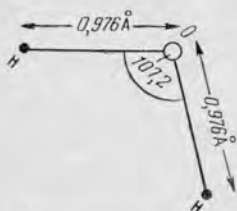


Рис. 8. Межядерные расстояния и угол связи в молекуле воды (по Shubata, Bartell, 1965)

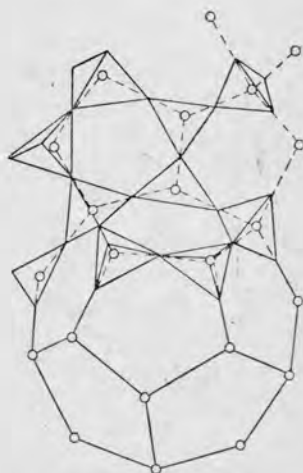


Рис. 7. Каркас из молекул воды, соединенных только цис-образом. Часть молекул изображена в виде тетраэдров; показаны только молекулы, образующие передние грани додекаэдров (по Маленкову, 1961)

ближний порядок, т. е. упорядоченность в расположении только молекул, находящихся на близком расстоянии от данной молекулы. В целом же жидкость стремится к максимальной нерегулярности в расположении своих молекул при отсутствии всякого намека на трехмерную периодичность, столь свойственную любой кристаллической фазе. По мнению Бернала, для нерегулярной структуры жидкостей наиболее вероятно расположение, отвечающее симметрии пятого порядка.

Основываясь на этом, а также на представлениях Бьеррума о наибольшей прочности в структуре воды зеркально-симметричных водородных связей, Г. Г. Маленков (1961) предложил модель, в которой молекулы воды располагаются по вершинам пентагондодекаэдра. При этом 5 молекул, соединенных зеркально-симметричной связью, оказываются в вершинах правильного пятиугольника, а 20 — в вершинах додекаэдра (рис. 7). Углы между связями составляют 108° ,

т. е. близки к углу тетраэдра, равного, как известно, $109^{\circ}28'$. Предложенная структура в общем не обладает трехмерной периодичностью и, следовательно, не может осуществляться в кристаллическом теле. Она также не исходит из структуры известных модификаций льда.

Эта модель Г. Г. Маленкова близка к модели, ранее предложенной для жидкой воды Полингом (Pauling, 1959). В последней модели молекулы воды также располагаются по вершинам многогранников с пятиугольными гранями. Кристаллическим «прототипом» жидкой воды являются, по мнению Полинга, гидраты некоторых газов и жидкостей.

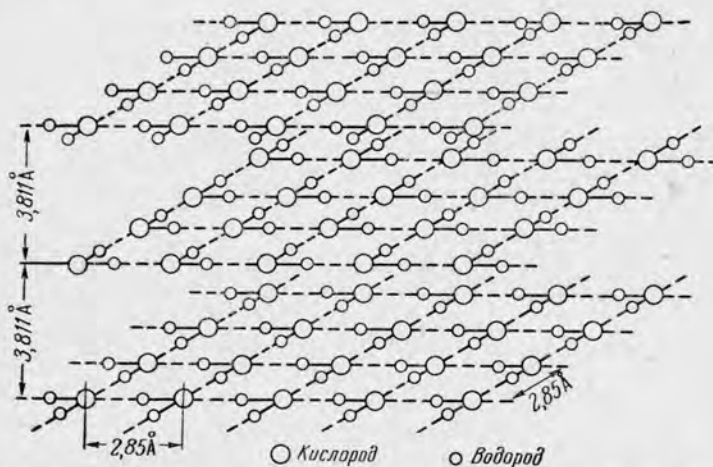


Рис. 9. Трехмерная слоистая модель молекулярного строения жидкой воды с размерами, соответствующими температуре 25° (по Кацу, 1966)

Образованию таких льдоподобных структур с углами, близкими к тетраэдрическому, весьма благоприятствует строение самой молекулы воды, в которой угол связи Н—О—Н, равный $107,2^{\circ}$ (рис. 8), также очень близок к углу тетраэдра.

Своеобразную модель льдоподобного каркаса, построенную на основании интерпретации данных рентгенографии и инфракрасной спектроскопии, предложили ван Панталеон ван-Экк, Мендель и Фаренфорт (van Panthaleon, van Eck, Mendel, Fahrenfort, 1958). Эта модель, получившая свое дальнейшее развитие у А. С. Каца (1966), имеет форму искаженного куба, в котором каждая молекула воды образует четыре водородные и две ван-дер-ваальсовы связи. Углы между связями составляют $104^{\circ},5$, расстояние кислород — кислород в плоскости молекул воды равно $2,85 \text{ \AA}$, а расстояние между плоскостями $3,811 \text{ \AA}$ (рис. 9).

Изложенные теоретические представления о сходстве структуры льда и жидкой воды в последнее время нашли прямое экспериментальное подтверждение. Так, частотные спектры льда при -3°

и спектры жидкой воды при $+2^\circ$, полученные при исследовании неупругого рассеяния водой холодных нейтронов, оказались совершенно идентичными как по форме, так и по интенсивности (Larsson, Dahlborg, 1962), что убедительно говорит о тесном геометрическом подобии структур льда и воды. В общем о том же свидетельствуют результаты изучения температурной зависимости диэлектрической постоянной воды при температурах от -5 до $+25^\circ$. Кривая зависимости, хорошо описываемая параболическим уравнением, не обнаруживает в исследованном интервале никаких разрывов (Rusche, Good, 1966).

ГЛАВА 5

Двухструктурные модели жидкой воды

Представления Дж. Бернала и Р. Фаулера о присутствии в жидкой воде молекул с сохранившимися водородными связями (вода I и II) и лишеными их (вода III) послужили основой для многочисленных построений.

Широкое признание получила двухструктурная модель, впервые предложенная Холлом (Hall, 1948). В соответствии с ней в воде в каждый данный момент можно обнаружить и льдоподобные и плотноупакованные структуры. Если под первыми понимаются молекулы воды, соединенные водородной связью в рыхлый трехмерный тетраэдрический каркас, то к плотноупакованным структурам отнесены неассоциированные молекулы, заполняющие пространства между льдоподобными образованиями и находящиеся в каждый данный момент в равновесии с ними. Между неассоциированными молекулами действуют только ненаправленные и очень слабые диполь-дипольные и дисперсионные силы. Координационное число у таких молекул выше, чем у молекул в льдоподобных структурах, поэтому и плотность неассоциированной части жидкой воды оказывается большей. Переход от одной структуры к другой происходит через преодоление некоторого потенциального барьера и сопровождается изменением числа водородных связей.

Комплексный характер водородной связи в воде не благоприятствует, по мнению сторонников двухструктурной модели, образованию небольших полимерных цепей молекул воды, вытянутых в каком-то одном направлении¹. Энергетически для этого наиболее подходят скопления молекул, соединенных водородными связями. Как показали термодинамические расчеты Эйкена (Eucken, 1948), такие скопления должны образовывать в жидкой воде островки, по своему строению соответствующие отдельным участкам со структурой льда.

¹ М. Аджено (Ageno, 1967), рассмотревший структуру воды исходя из квантово-механических представлений, допускает существование таких цепей молекул воды (см. главу 3).

К аналогичным выводам пришли Френк и Уэн (Frank, Wen, 1957), назвавшие льдоподобные ассоциаты молекул воды «мерцающими роями» (flickering clusters). Они считают, что при образовании водородной связи электронное распределение в неподеленной паре настолько искажается полем протона водорода, что эти электроны можно рассматривать как частично принадлежащие протону. Смещение неподеленной пары электронов одной связанной молекулы в сторону протона другой усиливает полярность молекулы и увеличивает потенциальную возможность образования связи со

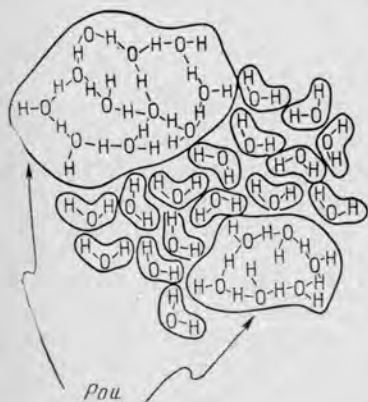


Рис. 10. Схематическое изображение положения роев и мономерных молекул воды в структуре жидкой воды (по Frank, Wen, 1957)

второй молекулой и т. д. Так происходит кооперирование молекул воды в рои. Время существования роя составляет 10^{-10} — 10^{-11} сек, затем рой разрушается и нарождается вновь. Отсюда и происходит характерное для этих скоплений мерцание.

По своим размерам рои не превышают диаметра нескольких молекул воды. В каждом из них может содержаться, по данным Эйкена, от 2 до 8, а по данным Френка и Уэна — от 12 до 150 молекул воды. Чем выше температура воды, тем меньше размеры роев.

В каждый данный момент при комнатных температурах в формировании роев участвует до $\frac{2}{3}$ общего числа молекул воды. Остальные

молекулы не имеют водородных связей, т. е. являются мономерными (рис. 10). Рои находятся в равновесии с мономерными молекулами воды, они растут за счет последних и распадаются, чтобы вновь их образовать (Frank, Wen, 1957).

Льдоподобный характер строения роев подтверждается также электронографическими исследованиями Рота (Roth, 1963). Расстояния между противостоящими молекулами из соседних роев составляют, по его данным, в среднем $3,9 \text{ \AA}$ и изменяются в ту или другую сторону не более чем на 20%. В пределах самих роев расстояния между молекулами воды могут возрастать от $2,76$ до $2,9 \text{ \AA}$, а углы между водородными связями, равные для льда $109,5^\circ$, могут уменьшаться до 106 и 103° .

Основываясь на воззрениях Френка и Уэна, Немети и Шерага (Némethy, Scheraga, 1962) считают, что в жидкой воде молекулы воды находятся в пяти термодинамических состояниях, каждое из которых имеет свою энергию и внутреннюю свободу, зависящую от числа водородных связей. Внутренняя часть роев содержит молекулы воды, сохраняющие все четыре водородные связи ненарушенными, т. е. объединенные в тетраэдрический льдоподобный каркас. На по-

верхности роев можно найти молекулы, в которых сохранились соответственно три, две и одна водородные связи. Эти молекулы, соединенные с роем сохранившимися водородными связями, как бы колеблются около него. И, наконец, к пятому состоянию отнесены мономерные молекулы воды, находящиеся между роями; они совершенно лишены водородной связи и, испытывая только дипольное взаимодействие, могут вращаться вокруг своей оси. Количество молекул с полностью или частично сохранившимися водородными связями (т. е. исключая мономерные молекулы) является функцией среднего числа молекул в рое, которое, как упоминалось, колеблется от 12 до 150.

Среде мономерных молекул воды свойственна более плотная упаковка, чем в льдоподобных роях. Первая упаковка характеризуется средним координационным числом 8, тогда как в роях оно равно 4. Именно переходом части молекул воды в мономерное состояние и, таким образом, в более плотную упаковку Немети и Шерага объясняют уменьшение мольного объема при плавлении льда.

Бюйс и Шопен (Buijs, Choppin, 1963) за основу своих построений принимают электронную модель молекулы воды и рассматривают структуру жидкой воды с позиций трех ее состояний. Молекулу воды из роя со связанными протонами водорода они относят к состоянию с двумя водородными связями. В то же время молекулу с несвязанными протонами водорода, но с обобщенной неподеленной парой, находящейся близ атома кислорода, они рассматривают как состояние с одной водородной связью. Третьим состоянием является состояние без водородной связи.

На поверхности роя, по их мнению, могут находиться лишь молекулы со свободными протонами, тогда как внутри его располагаются молекулы с двумя связями. Исходя из этого, величина C_2/C_1 , где C_2 — количество молекул с двумя водородными связями, а C_1 — с одной, выражает отношение концентраций внутренних и поверхностных молекул в рое. Авторы используют ее для определения верхнего предела размера роя в данных условиях. Чем больше эта величина, т. е. чем больше в рое внутренних молекул, тем больше величина самого роя. Подробнее на этом мы остановимся ниже.

Валрафен (Walrafen, 1964), изучая структуру воды с помощью спектров комбинационного рассеяния, основываясь в своих построениях на пятимолекулярной модели воды. Эта модель, в которой молекула воды окружена по тетраэдру четырьмя ее ближайшими соседями (рис. 11), приблизительно соответствует, по его мнению, тетраэдрическому каркасу льдоподобных структур. Анализ полученных спектров показывает, что в каждый данный момент льдоподобные образования находятся в равновесии с мономерными молекулами воды.

Оригинальную модель структуры воды, названную комбинированной, предложил Вика (Wicke, 1966). По его мнению, в структуре воды помимо мономеров и льдоподобных роев с тетраэдрической сеткой молекул воды присутствует еще третий структурный элемент — небольшие агрегаты молекул воды, водородная связь в которых

имеет нететраэдрический характер. Число молекул воды в таких агрегатах не превышает шести, им свойственна более плотная упаковка, чем льдоподобным роям. Количество таких димеров, тримеров, тетрамеров и гексамеров, которые рассматриваются как первичные продукты разрушения льдоподобных роев, увеличивается в структуре воды с повышением ее температуры и концентрации растворенных в ней компонентов. Напомню, что возможность существования подобных агрегатов молекул воды в ее структуре доказывает также М. Аджено (Ageno, 1967).

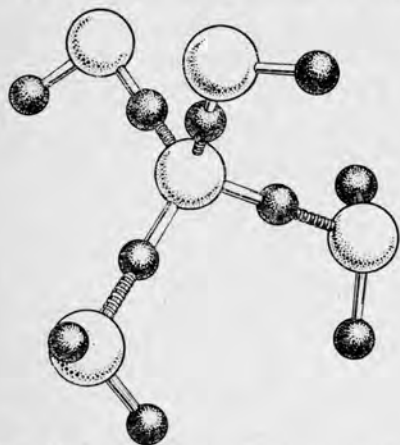


Рис. 11. Модель молекулы воды, окруженной по тетраэдру четырьмя ближайшими соседями: белый шар — кислород, черный шар — водород, гладкое соединение — ковалентная связь, винтовое соединение — водородная связь

Для всех перечисленных моделей намечается общий подход к жидкой воде как к структурно неоднородному образованию, в котором участки льдоподобных структур чередуются с участками мономерных частиц. Однако в последнее время все большее число исследователей начинает склоняться к мысли о том, что накапливающийся экспериментальный материал не в состоянии подтвердить существования такой структурной неоднородности. Все большую популярность начинает приобретать точка зрения О. Я. Самойлова о структурной однородности жидкой воды.

В основе этих представлений лежит положение о заполнении пустот льдоподобного каркаса свободными молекулами воды (Самойлов, 1946, 1957).

ГЛАВА 6

Структурно однородная модель жидкой воды О. Я. Самойлова

Расположение молекул воды в льдоподобных структурах жидкой воды, как уже отмечалось, в общем соответствует их положению в структуре льда. Сам лед обладает одной из наиболее ажурных структур, в нем много пустот, размеры которых даже несколько больше размеров самих молекул (рис. 12). Но, поскольку структуры льда и жидкой воды идентичны, можно считать, что эта ажурность свойственна и структуре воды в жидком состоянии.

Основываясь на ажурности строения жидкой воды, О. Я. Самойлов (1946, 1957) предложил рассматривать ближнюю упорядоченность в воде, т. е. взаиморасположение ее молекул в непосредствен-

ной близости друг от друга, как слегка нарушенный тепловым движением льдоподобный каркас, пустоты которого частично заполнены молекулами воды. При таком подходе мы уже не можем выделить в жидкой воде структурно разнородные участки. Вода предстает перед нами как единое целое, любые элементарные объемы которой в каждый данный момент структурно соответствуют друг другу.

Структурно однородная модель О. Я. Самойлова позволяет более наглядно представлять процессы, связанные с тепловыми перемещениями частиц воды, и их отличие от процессов, происходящих в жидкостях с более плотной структурой.

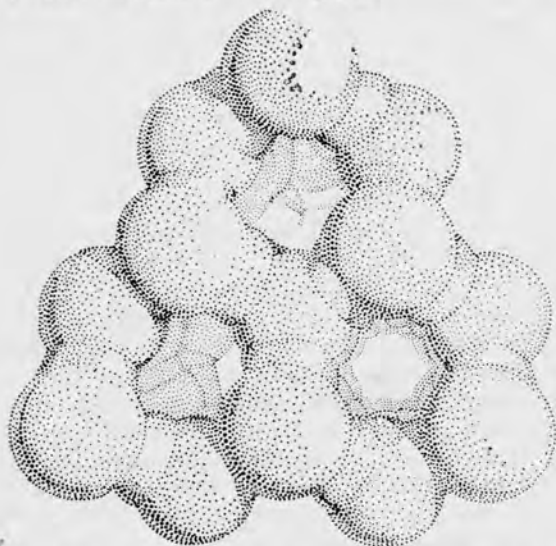


Рис. 12. Кристаллическая решетка льда; вид со стороны оси c , показывающий пустоты в структуре льда

Как показали работы Я. И. Френкеля (1945) по теории жидкого состояния, тепловое движение частиц жидкости состоит в основном из малых движений — колебаний и вращательных качаний — около каких-то временных положений равновесия и скачкообразных перемещений частиц из одного положения равновесия в другое. Скачкообразные перемещения получили название трансляционного движения, по своей сущности они соответствуют явлению самодиффузии частиц жидкости. Положения равновесия частиц жидкости (так называемые потенциальные барьеры) окружены сравнительно большими потенциальными барьерами, для преодоления которых молекула должна обладать достаточной энергией — энергией активации самодиффузии. Поэтому и сами скачки имеют характер активированных скачков.

Основываясь на представлениях Я. И. Френкеля, О. Я. Самойлов разработал теорию трансляционного движения частиц в воде.

В соответствии с его моделью в воде самодиффузия происходит главным образом по пустотам ее структуры. Сойдя благодаря трансляционному движению со своих положений равновесия, молекулы воды попадают в пустоты льдоподобных структур и остаются там какое-то время, пока вновь не приходят в трансляционное движение.

Молекулы воды, попавшие в пустоты льдоподобных структур, энергетически не эквивалентны молекулам, находящимся в положении равновесия. По мнению О. Я. Самойлова (1957), им соответствуют разорванные водородные связи.

Близкой точки зрения придерживается в этом вопросе ряд других исследователей. Френк и Квист (Frank, Quist, 1961), в частности, предполагают, что попавшие в полость каркаса льдоподобных структур молекулы воды становятся «негидрофильными», поскольку в связи с высокой симметрией поля этого каркаса уменьшается возможность образования молекулами направленных связей. Вследствие этого они сравнительно слабо взаимодействуют с молекулами из обрамления полости. Значительное преобладание в структуре воды неассоциированных молекул по сравнению с ассоциированными отмечают (по результатам изучения спектров комбинационного рассеяния) Мерчи и Эйринг (Marchi, Eyring, 1964), Райесвара Рао и Раманайя (Rajeswara Rao, Ramanaiyah, 1966).

Но существуют и другие взгляды. Как считает Ю. В. Гуриков (1964, 1965), пустотные молекулы воды способны образовывать водородные связи с молекулами обрамления пустот. Число возникающих при этом водородных связей оказывается менее двух, вследствие чего эти молекулы связаны друг с другом не так прочно, как в самом каркасе. Тем не менее даже таких сравнительно слабых связей достаточно для того, чтобы исказить структуру каркаса. Степень ее нарушения тем больше, чем меньше сказалось на ней размывающее воздействие тепловых движений частиц.

Г. А. Крестов (1966), основываясь на данных термодинамических расчетов, пришел к выводу, что термодинамические характеристики молекул воды, находящихся в пустотах льдоподобных структур, занимают среднее положение между соответствующими значениями их для молекул воды в льдоподобном каркасе и в газообразном состоянии. Таким образом, молекулы воды, попавшие в пустоты, следует считать частично связанными с молекулами воды, слагающими каркас льдоподобной структуры.

Косвенные доказательства несвободного состояния молекул воды в пустотах льдоподобных каркасов дают наблюдения Джеффри и его сотрудников (Beurskens, Jeffrey, McMillan, 1963) над гидратами некоторых солей. Они показали, что молекулы воды, оказывающиеся в пустотах додекаэдрического каркаса гидратов, образуют водородные связи с одной из каркасных молекул. При этом водородная связь, соединяющая одну каркасную молекулу с другой, не участвующей в обрамлении рассматриваемой пустоты, разрывается. Молекула, соединившаяся водородной связью с молекулой в пустоте, смещается в сторону центра пустоты, нарушая геометрию каркаса.

Против гидрофобного характера пустотных молекул воды говорят также данные Стивенсона (Stevenson, 1965). Обобщив все имеющиеся результаты изучения воды методами, позволяющими обнаруживать наличие ее мономерных молекул, он показал, что концентрация таких мономеров никогда не превышает 1%. Как подчеркивает Г. Г. Маленков (1966₂), такое количество мономерных молекул воды не удовлетворяет любой разумной оценке их возможной концентрации в пустотах льдоподобных образований жидкой воды.

Модель О. Я. Самойлова с успехом используется в последнее время для интерпретации результатов физических исследований жидкой воды. Так, Денфорд и Леви (Danford, Levi, 1962) с ее помощью расшифровывают полученные ими данные рентгенографических наблюдений.

Разобрав существующие модели жидкой воды, Денфорд и Леви приходят к выводу, что особенности рассеяния рентгеновских лучей водой в наилучшей степени объясняются с помощью представлений о существовании льдоподобных каркасов с частично заполненными пустотами. По их мнению, при температуре 25° заполняется около 50% пустот. Пустотные молекулы воды располагаются не в центре полости льдоподобного каркаса, а «ложатся» на его шестичленные кольца таким образом, что у них оказываются среди молекул, строящих эти кольца, три ближайших соседа. Расстояние между центром пустотной молекулы воды и ближайшими соседями составляет 2,94 Å, три другие молекулы кольца удалены от пустотной молекулы на расстояние 3,30 Å. Денфорд и Леви установили также, что у четырех водородных связей, которыми соединены молекулы воды в каркасе, одна имеет длину 2,76 Å, а три другие — по 2,92 Å.

Данные Денфорда и Леви о сравнительно высокой степени заполнения пустот льдоподобных каркасов молекулами воды, достигающей при комнатной температуре 50%, подтверждаются результатами математических расчетов В. А. Михайлова (1967).

Теперь появился ряд моделей жидкой воды, авторы которых, не отказываясь от идеи о ее структурной неоднородности, в то же время пытаются учесть новые данные о практическом отсутствии в жидкой воде мономерных молекул.

Такова модель Девиса и Литовица (Davis, Lithowitz, 1965). Придерживаясь представления о двух состояниях в жидкой воде, авторы, однако, считают, что в плотноупакованном состоянии присутствуют не мономерные молекулы, а молекулы, водородная связь между которыми разорвана только частично.

Группа ученых во главе с Джоном (Jhon, Grosh, Ree, Eyring, 1966) вносит в предлагаемую модель жидкой воды идею о равновесии, существующем в каждый данный момент между молекулами воды, объединяемыми водородными связями в льдоподобные структуры двух типов: льда I и более плотного льда III. Эти авторы объясняют плотноупакованное состояние молекул воды не разрывом водородных связей между молекулами и переходом их в положение вращающихся мономеров, а иной геометрией льдоподобных структур.

Авторы учитывают также возможность замещения молекулами воды жидкостных вакансий льдоподобных структур.

Оригинальную точку зрения на структуру воды развивают Ю. И. Наберухин и С. И. Шуйский (1967). Интерпретируя данные по изменению интегральной интенсивности линий комбинационного рассеяния водных растворов неэлектролитов, они пришли к выводу, что квазикристалличность структуры воды, определяемая пространственной сеткой водородных связей, проявляется не во всем ее объеме, а лишь в пределах отдельных роев молекул воды. Эти рои объединяются между собой слабыми связями, которые искажаются и разрушаются значительно легче, чем связи в пределах роев.

Как нетрудно видеть, эти точки зрения уже достаточно близки к представлениям о структурной однородности жидкой воды. Видимо, на их примере можно продемонстрировать подход, который в конце концов приведет к разработке единой модели, объединяющей отдельные аспекты ныне существующих основных точек зрения на строение воды.

К той же группе «переходных» моделей можно отнести модель жидкой воды, разработанную Поплом (Pople, 1951), по мнению которого водородные связи в воде вообще не разрываются. Структурные изменения в воде, происходящие под воздействием температуры, давления и других внешних факторов, определяются большим или меньшим изгибом связей, т. е. образованием большего или меньшего угла между линией, соединяющей центры ближайших молекул воды, и направлением O—H одной из этих молекул.

Основываясь на теории трансляционного движения частиц воды, разработанной О. Я. Самойловым применительно к его модели жидкой воды, можно разобраться в сущности различий характера тепловых перемещений частиц в воде и в других жидкостях.

Жидкость, лишенная водородных связей, отличается от твердого тела прежде всего неупорядоченностью структуры. Неупорядоченность сказывается в том, что нарушается правильное расположение атомов и молекул, столь характерное для кристаллического состояния. Благодаря этому создается возможность быстрых и длительных переносов частиц жидкости в данном объеме, причем все положения равновесия при таких переносах частиц равноправны.

Что касается воды и некоторых других жидкостей, обладающих водородной связью (перекиси водорода, жидкого фтористого водорода и др.), то наличие в них ближней упорядоченности структуры позволяет частицам передвигаться лишь путем активированных скачков. По мнению Ю. П. Сырникова (1967), в воде надо рассматривать не менее четырех типов скачков, так как существует по крайней мере два четко различных положения равновесия — в узлах льдоподобных каркасов и в их полостях. Молекула воды из решетки каркаса может либо перейти в другой его узел, либо попасть в полость. Из полости, в свою очередь, молекулы воды могут либо перейти в другую полость, либо вновь вернуться в узел каркаса.

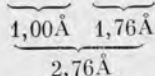
Динамика активированных скачков молекул воды изучена в настоящее время при помощи метода нейтронного рассеивания (Hughes a. o., 1960; Larsson, Dahlborg, 1962). Частицы перемещаются из одного положения равновесия в другое относительно редкими скачками, т. е. примерно так же, как и в твердом теле.

Сходство с твердым телом увеличивается еще тем, что время такого скачка составляет примерно 10^{-13} сек (Hughes a. o., 1960), т. е. оказывается на два-три порядка меньше времени существования упоминавшихся роев молекул воды с водородными связями, которые представляют собой нечто вроде островков кристаллических структур. Таким образом, в жидкой воде, по сути дела, происходят взаимодействия не между разупорядоченными молекулами, свойственными жидкому состоянию, а между зародышами кристаллических образований. В этом смысле вода занимает как бы промежуточное положение между кристаллическим и жидким состоянием и более сходна с твердым телом, чем с идеальной жидкостью, т. е. относится к числу «жидких кристаллов».

ГЛАВА 7

Энергия водородной связи в молекулах воды

В настоящее время установлены следующие расстояния между отдельными атомами в молекулах воды, обладающих водородной связью: $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$



Как видим, водородная связь $\text{H} \cdots \text{O}$ в 1,76 раза длиннее ковалентной связи $\text{O}-\text{H}$, чем и объясняется относительная слабость водородных связей и возможность их сравнительно легкого разрушения и восстановления.

В табл. 3 приводятся величины энергии водородной связи в жидкой воде по данным разных авторов. Добавим к ней, что Дж. Пиментел и О. Мак-Клеллан (1964) указывают величину 3,4 ккал/моль.

Таблица 3
Величины энергии водородной связи молекул воды
по данным разных авторов
(составлена Ю. В. Гуриковым, 1960)

Авторы	Энергия H-связи, ккал/моль	Авторы	Энергия H-связи, ккал/моль
Раулинсон	4.86	Гуриков	3.9
Полинг	4.5	Кросс, Бернхем, Лейтон	3.0
Тафт, Сислер	4.25	Гротхейм, Крэг-Му	2.6

Энергия водородной связи в воде состоит из нескольких вкладов. Как видно из табл. 4, вклады в нее от электростатических сил и от эффекта делокализации, на котором основываются представления о донорно-акцепторном механизме водородной связи, в общем равновзначны.

Таблица 4

**Различные вклады (ккал) в энергию водородной связи
в кристалле льда
(по Коулсону, 1965)**

Тип вклада	Величина вклада, ккал
Электростатическая энергия	+6
Энергия делокализации (например, понный резонанс)	+8
Энергия отталкивания перекрывающихся зарядовых облаков несвязанных атомов	-8.4
Энергия дисперсионных сил	+3
Полная энергия водородной связи (теоретическая)	+8.6
Экспериментальное значение энергии водородной связи, найденное из теплоты сублимации . . .	+6.1

Хотя водородная связь, судя по ее энергии, является слабой связью, ее влияние на физические свойства соединений весьма значительно. Это объясняется тем, что по сравнению с ван-дер-ваальсовыми силами взаимодействия, определяющими целый ряд физических свойств, энергия водородной связи достаточно велика.

Так, для положения точки плавления вещества первостепенное значение имеет величина кинетической энергии молекулы, значение которой не превышает десятых долей килокалории на 1 *моль*. Ясно, что этой энергии будет совершенно недостаточно, чтобы разорвать водородные связи, но достаточно для преодоления ван-дер-ваальсовых сил. Поэтому температура плавления воды оказывается значительно выше той величины, которую можно получить путем экстраполяции прямой, соединяющей температуры плавления H_2Te , H_2Se и H_2S (см. рис. 4), т. е. соединений, являющихся по положению в периодической таблице аналогами воды, но лишенных водородной связи. Сказанное справедливо и для объяснения очень высокой величины температуры кипения воды.

Немети и Шерага (Némethy, Scheraga, 1962) подсчитали, что для разрушения всех четырех связей молекулы воды, которые она имеет, располагаясь в центральной части роя, и для доведения ее до состояния мономерной молекулы, с сохранением при этом ее дипольного равновесия, необходимо приложить энергию, равную удвоенной энергии водородной связи, т. е. $2E_H$. Соответственно для доведения молекулы с четырьмя водородными связями до состояния с тремя связями требуется $0,5E_H$, с двумя связями — $1,0E_H$ и с одной связью — $1,5E_H$.

Влияние температуры на структуру воды

Из изложенного выше нетрудно увидеть, что характер структуры жидкой воды в каждый данный момент определяется соотношением в ней льдоподобных ассоциатов с мономерными молекулами воды или, что то же, молекул воды, обладающих водородной связью и лишенных ее. Это соотношение зависит от целого ряда факторов, и одно из самых важных мест в этом ряду занимает температура.

Лед отличается от жидкой воды кристалличностью своей структуры. Лед — твердое тело, а вода — хоть и не совсем обычная, но все же жидкость. Во льду все 100% молекул воды связаны между собой водородной связью, тогда как в воде всегда имеется некоторое количество мономерных молекул. Плавление воды сопровождается разрушением кристаллической решетки льда и разрывом водородных связей или по крайней мере их искажением.

Количество водородных связей, разорванных при плавлении воды, по данным разных авторов, приведено в табл. 5. Добавим, что Немети и Шерага (Némethy, Scheraga, 1962) так же, как и Кросс с сотрудинками, считают, что разрывается 50% связей, а по мнению Стивенсона (Stevenson, 1965) число разорванных водородных связей не превышает десятых долей процента.

Значительный разброс в величинах, приведенных в табл. 5, объясняется разным подходом авторов к оценке водородных связей в воде. Как указывает Ю. В. Гуриков (1960), более высокие оценки были получены при анализе таких свойств воды, как вязкость, плотность и т. п., а меньшие величины — при рассмотрении диэлектрических свойств воды и льда.

Таблица 5
Количество водородных связей, разорванных при плавлении воды,
по данным разных авторов
(составлена Ю. В. Гуриковым, 1960)

Авторы	Количество разорванных Н-связей, %	Авторы	Количество разорванных Н-связей, %
Кросс, Бернхем,		Тафт, Сислер	11
Лейтон	50	Лагунов	10
Эвелл, Эйринг	44	Хеггис, Хастед,	
Гротхейм, Крэг-Му	33	Буханен	9
Полинг	15	Попл	0
Гуриков	14		

Молекулы воды при плавлении переходят из гексагональной упаковки, свойственной льду (лед I), в более плотную тетраэдрическую

модификацию, у которой молярный объем примерно на 20% меньше (лед III). Одновременно нормальное для жидкого состояния расширение, определяемое возрастанием интенсивности теплового молекулярного движения, появление так называемых жидкостных вакансий, обуславливает увеличение объема на 10%. Чистый результат дает снижение молярного объема воды в момент ее плавления примерно на 10% (Marchi, Eyring, 1964).

Противоборствующие тенденции, одна из которых ведет к уменьшению объема воды, а другая — к его увеличению, будут проявляться и при повышении температуры воды. До 4° преобладает тенденция к уменьшению объема. Освобождающиеся от водородных связей молекулы воды приобретают способность к более интенсивному перемещению. Одновременно возрастает вероятность их попадания в полости имеющихся в воде льдоподобных структур, что приводит к уменьшению чистого объема воды. При температуре выше 4° процесс заполнения пустот уже не компенсирует увеличения объема за счет появления жидкостных вакансий, а потому чистый объем воды становится больше.

Дальнейшее увеличение температуры воды сопровождается одновременным возрастанием числа мономерных молекул, каждая из которых будет стремиться попасть в пустоту льдоподобного каркаса. Но по мере повышения их концентрации должна изменяться и структура льдоподобных образований, ибо без каких-то структурных преобразований они не в состоянии приспособиться ко все увеличивающемуся количеству молекул воды с разорванными связями.

По мнению Мерчи и Эйринга (Marchi, Eyring, 1964), структурные изменения в воде, сопровождающие процесс приспособления льдоподобных каркасов к высокой концентрации мономерных молекул, происходят до температуры 35°. С этими изменениями авторы связывают аномальное понижение теплоемкости воды, наблюдающееся при увеличении ее температуры и достигающее минимума при 35°. С ними же, по-видимому, надо связывать и некоторые особенности температурного изменения электронной поляризуемости.

Величина электронной поляризуемости воды является мерой деформации электронных оболочек ее молекул под влиянием внешнего поля. Если для плотноупакованной жидкости она с возрастанием температуры увеличивается, то для воды эта взаимосвязь оказывается более сложной. В интервале температур от 0 до 55° электронная поляризуемость оказывается тем меньше, чем выше температура воды. При этом наиболее интенсивное падение поляризуемости происходит на отрезке от 0 до 35°. При достижении 35° на политерме электронной поляризуемости наблюдается небольшая остановка, которая сменяется дальнейшим падением кривой зависимости поляризуемости от температуры, но более пологим. При температуре 55° величина электронной поляризуемости достигает минимума, а при дальнейшем повышении температуры она начинает медленно возрастать (рис. 13).

Как считают В. П. Фронтасев и Л. С. Шрайбер (1965), молекулы воды, попадая в полости льдоподобных структур, как бы экранируются от внешних воздействий, предохраняют от них свою электронную оболочку. Чем больше молекул воды сидит в полостях, тем меньшей должна быть электронная поляризуемость системы. При температурах выше 55° суммарный объем полостей в льдоподобных структурах уже не в состоянии вмещать не только вновь образующиеся мономерные молекулы, но и те из них, которые при более низких температурах уже экранировались в полостях. В каждый последующий момент число таких неэкранируемых молекул воды начинает

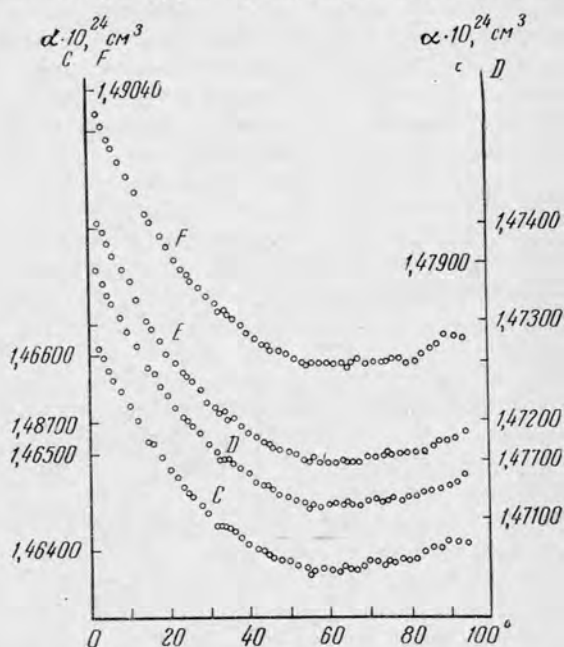


Рис. 13. Полимеры электронной поляризуемости молекул воды для четырех спектральных линий C, D, E и F (по Фронтасеву и Шрайберу, 1965)

возрастать, что приводит к постепенному увеличению электронной поляризуемости системы.

Различную интенсивность уменьшения электронной поляризуемости воды в интервале температур от 0 до 35° и от 35° до 55° , видимо, следует связывать со структурными преобразованиями, о которых писали Мерчи и Эйринг (Marchi, Eyring, 1964).

Процесс приспособления льдоподобных структур к увеличивающейся концентрации мономерных молекул, продолжающийся в соответствии с данными Мерчи и Эйринга до температуры 35° , обеспечивает достаточно полную упаковку вновь образующихся мономеров в их полостях. В межкаркасном пространстве льдоподобных структур по мере повышения температуры скрывается от внешних воздействий все больше молекул воды, и величина электронной поляризуемости системы снижается достаточно интенсивно. При 35° эти

структурные преобразования завершаются. Из общего числа вновь образующихся мономеров в полость начинает попадать все меньшее их количество. Соответственно снижается и скорость уменьшения величины электронной поляризуемости.

Область температур около 55° является граничной не только для электронной поляризуемости. Здесь же располагается минимум кривой, выражающей зависимость адиабатической сжимаемости воды от температуры, которому И. Б. Рабинович (1960) дает примерно такое же объяснение, какое В. П. Фронтасев и Л. С. Шрайбер предлагают для электронной поляризуемости.

Таким образом, с позиций развиваемых О. Я. Самойловым представлений о заполнении мономерными молекулами пустот льдоподобных ассоциатов количество молекул воды в пустотах в процессе возрастания температуры увеличивается, а в льдоподобном каркасе падает. Это хорошо подтверждают результаты термодинамических расчетов, произведенных Г. А. Крестовым (1966).

В табл. 6 приведены количества молекул воды, связанных в каркасе льдоподобных структур $N_{\text{карк}}$ и находящихся в его пустотах $N_{\text{пуст}}$, а также доля заполнения пустот γ при различных температурах. Полученные цифры показывают, что максимального заполнения пустот следует ожидать при температурах $70-80^\circ$.

Таблица 6

Количество молекул воды (молярные проценты) в льдоподобных структурах и в их пустотах и доля заполнения пустот (Крестов, 1966)

Температура, град	$N_{\text{пуст}}$	$\frac{N_{\text{карк}}}{N_{\text{пуст}}}$	$\gamma, \%$	Температура, град	$N_{\text{пуст}}$	$N_{\text{карк}}$	$\gamma, \%$
0	0.137	0.863	31.7	35	0.225	0.775	58.4
5	0.150	0.850	35.3	40	0.238	0.762	62.5
10	0.162	0.838	38.7	45	0.250	0.750	66.7
15	0.175	0.825	42.4	50	0.263	0.737	71.0
20	0.187	0.813	46.0	55	0.276	0.724	76.2
25	0.200	0.800	50.0	60	0.288	0.712	80.9
30	0.213	0.787	54.4	80	0.33 (3)	0.66 (6)	100

При выборе метода расчета Г. А. Крестов не учитывал структурных изменений, происходящих в воде в области температур 35 и $55-60^\circ$. Поэтому график возрастания с температурой доли молекул воды в пустотах имеет у него линейный характер, а максимальное заполнение пустот намечается при $70-80^\circ$, тогда как по результатам изменений электронной поляризуемости и некоторых других физических величин воды такого максимума следует ожидать при $55-60^\circ$.

Несколько иначе подходит к этому вопросу Г. Г. Маленков (1966₂). Оценивая различия в соотношениях между молекулами воды из каркаса льдоподобных образований и из их пустот, возникающие при изменении температуры, он приходит к выводу, что концентрация пустотных молекул мало возрастает по мере увеличения температуры. Повышение температуры в основном влияет на сам каркас, ослабляя и разрывая водородные связи между его молекулами. Этот процесс опережает процесс нарастания концентрации пустотных молекул, что, в свою очередь, создает возможности для увеличения числа водородных связей между частично освободившимися молекулами каркаса и молекулами в его пустотах. Теоретически такие возможности подтверждаются расчетами Ю. В. Гурикова (1966), показывающими, что водородная связь с участием молекул, находящихся в пустотах, термодинамически выгоднее, чем связь между молекулами льдоподобного каркаса.

Таким образом, подчеркивает Г. Г. Маленков (1966₂), повышение температуры ведет к нарушению геометрии льдоподобного каркаса и к сближению состояния молекул, находящихся в пустотах каркаса и в нем самом. Выше определенной температуры разделение молекул воды на каркасные и пустотные теряет свой смысл. При таких температурах воду надо рассматривать как смесь молекул с разным числом разорванных водородных связей. При этом не обязательно считать, как это делают Немети и Шерага (Némethy, Scheraga, 1962), что молекулы воды с частично разорванными водородными связями должны располагаться только на поверхности роев.

Сторонники структурной неоднородности воды рассматривают изменения, возникающие при повышении ее температуры, как процесс уменьшения размеров роев и увеличения количества мономерных молекул воды в межроевом пространстве. Как подчеркивают Немети и Шерага (Némethy, Scheraga, 1962), в условиях повышенной интенсивности тепловых движений частиц для молекул воды, еще сохранивших водородные связи, энергетически наиболее благоприятны такие состояния, при которых они имеют одну, две или три связи. Другими словами, в этих условиях будет много молекул воды на поверхности роев и значительно меньше молекул внутри них. Это может произойти только при увеличении параллельно с повышением температуры удельной поверхности роев, их молярной концентрации на единицу объема воды, т. е. при уменьшении их размеров. Естественно, что при уменьшении размеров роев увеличивается содержание мономерных молекул воды, т. е. молекул, полностью лишенных водородных связей.

Порядок уменьшения количества молекул воды с сохранившимися водородными связями по мере повышения температуры приведен в табл. 7, а происходящие при этом изменения относительных концентраций молекул в разных состояниях — в табл. 8 и 9. Заметные различия в содержании молекул, находящихся в разных состояниях, и в количестве разорванных водородных связей, выявляющиеся по табл. 7, 8 и 9, объясняются различным подходом авторов к исходным

цифрам. Так, Хеггис с сотрудниками считают, что при плавлении воды разрывается 9% водородных связей, а Грант — 16% (табл. 8). В то же время Немети и Шерага, а также Бюйс и Шопен, данные которых показаны в табл. 7 и 9, принимают эту величину равной примерно 50%. Поэтому приведенные цифры следует рассматривать только как оценку. Однако тенденция их изменения при повышении температуры жидкой воды выявляется достаточно определенно.

Таблица 7
Зависимость между температурой воды,
молярной концентрацией роев
и количеством молекул
с сохранившейся водородной связью
(по Némethy, Scheraga, 1962)

Температура, град	Молярная концентрация роев, $n \cdot 10^{-2}$	Количество молекул с сохранивши- мися водород- ными связями, %
0	0.84	52.8
10	1.02	49.3
20	1.24	46.2
30	1.47	43.4
40	1.72	40.9
50	1.98	38.8
60	2.24	37.0
70	2.43	35.6
80	2.57	34.4
90	2.64	33.4
100	2.68	32.5

Обращает на себя внимание сравнительно медленное уменьшение с ростом температуры количества льдоподобных структур. Даже если принять, что при 0° разрывается половина водородных связей, то и в этом случае при 100°, т. е. при температуре, когда в обычных атмосферных условиях вода начинает кипеть, треть молекул воды еще находится в состоянии роев. Полное разрушение водородных связей в роях и переход всех молекул воды в мономерное состояние, по данным Мерчи и Эйринга (Marchi, Eyring, 1964), происходит при температуре 250°, по данным Пела и Имре (Pelah, Imry, 1966) — при 300—350°, а по данным Хеггиса с сотрудниками (Haggis, Nastad, Buchanan, 1952) — при 370°.

Увеличение числа мономерных молекул по мере повышения температуры сказывается и на величине свободного объема воды. Под свободным объемом в соответствии со взглядами Миллера (Miller, 1963) понимается не объем пустот между молекулами каркаса в расчете на моль воды, а объем, приходящийся на одну молекулу в свободном состоянии. Чем больше в воде мономерных молекул, тем

Таблица 8

Зависимость между температурой воды, количеством разорванных водородных связей и наличием молекул воды в разных состояниях

Температура, град	Количество разорванных водородных связей, %		Количество молекул воды, %										
			мономерных, n_0		с одной Н-связью, n_1		с двумя Н-связями, n_2		с тремя Н-связями, n_3		с четырьмя Н-связями, n_4		
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	
0 (лед)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	~100	~100
0 (вода)	9.0	16	0.1	0.64	1.5	3.6	6.0	11.0	20.0	26	72.4	58	
25	11.3	19	0.2	1.1	2.0	5.3	7.6	13.9	23.2	28	67.0	51.7	
60	15.8	23	0.9	1.8	3.8	7.3	11.0	16.7	25.8	29	58.5	45	
100	20.2	28	1.5	3.0	6.0	10.5	15.0	20.0	28.3	30	49.8	37	
200	34.1	—	4.9	—	14.1	—	24.4	—	29.1	—	28.8	—	
300	61.3	—	21.0	—	33.0	—	26.3	—	14.7	—	5.0	—	
370	~100	—	~100	—	0	—	0	—	0	—	0	—	

1 — данные Haggis, Nastad, Buchanan (1952); 2 — данные Grant (1957).

Таблица 9

Зависимость между температурой воды, количеством молекул с сохранившейся водородной связью и наличием молекул в разных состояниях (по Vuijs, Choppin, 1963)

Температура, град	Относительное количество молекул воды, %			Количество молекул воды с сохранившимися Н-связями, %
	без Н-связи, C_0	с одной Н-связью, C_1	с двумя Н-связями, C_2	
0	20	41	33	59
6	27	42	31	52
21	31	42	27	48
34	33	44	23	45
47	36	43	21	42
61	38	43	19	40
72	40	42	18	39

Примечание. Количество молекул воды с сохранившимися водородными связями определяется как разность выражения $100 - C_0 - 0,5C_1$.

больше должен быть ее свободный объем. Как видно из данных, приведенных в табл. 10, полученных Миллером с учетом результатов термодинамических построений Немети и Шераги (Némethy, Scheraga, 1962), свободный объем v_s с увеличением температуры возрастает, а при 100° оказывается почти в два раза выше, чем при 0° . Соответственно объем молекул из льдоподобных роев v_s уменьшается.

С повышением температуры жидкой воды и увеличением числа разорванных водородных связей, естественно, уменьшаются и размеры роев. По данным Френка и Уэна [Frank, Wen, 1957], количество молекул в рое в разных условиях может колебаться от 12 до 150. Более точные величины размеров роев дают Бюйс и Шопен

Таблица 10
Зависимость между температурой воды и ее свободным и занятым объемом (по Miller, 1963)

Температура, град	Свободный объем v_f , мл/г	Занятый объем v_s , мл/г
0	0,242	0,758
20	0,282	0,720
40	0,322	0,686
60	0,364	0,653
80	0,410	0,619
100	0,457	0,586
120	0,505	0,555
150	0,585	0,505

(Buijs, Choppin, 1963), которые при расчете основываются на предлагаемой ими модели жидкой воды в трех состояниях. Эти авторы связывают количество молекул в рое при данной температуре с величиной C_2/C_1 , представляющей собой отношение количеств молекул воды, находящихся внутри роя и на его поверхности. Величина C_2/C_1 вычисляется по данным, приведенным в табл. 9. Затем по графику (рис. 14) находится соответствующее ей число молекул в рое. Так, при 0° рой может

состоять из 130 молекул воды, при 21° — из 90 молекул и при 72° — из 60 молекул. Определенные таким путем размеры роя являются, по мнению авторов, максимально возможными при данной температуре.

Значительно бóльшие размеры роев предполагает Лукк (Lusk, 1964). Основываясь на вычисленных Хеггисом и его сотрудниками (Haggis, Nastad, Buchanan, 1952) количествах разорванных водородных связей, Лукк показывает, что при переходе воды из твердого в жидкое состояние средняя величина роев составляет 860 молекул воды; при 25° она снижается до 450 молекул, при 100° — до 70 молекул и т. д. (табл. 11).

Увеличение температуры воды, сопровождающееся разрывом или искажением водородных связей ее молекул, влечет за собой изменение ее термодинамических свойств. Как известно из законов термодинамики, достаточным условием для равновесия является максимум энтропии и минимум свободной энергии. Как видно

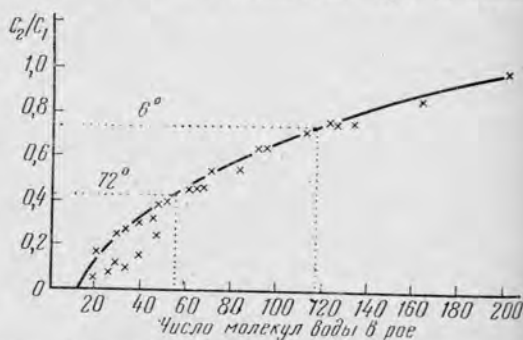


Рис. 14. График для определения числа молекул воды в роях в зависимости от температуры воды по отношению C_2/C_1 (по Buijs, Choppin, 1963)

Средняя величина роев при различных температурах
(по Luck, 1964)

Температура, град	Количество разорванных Н-связей, %	Среднее количество молекул воды в одном рое	Температура, град	Количество разорванных Н-связей, %	Среднее количество молекул воды в одном рое
0	9	860	200	34	16
25	11	455	215	35,7	12
50	13,8	220	250	45	~8
100	20	70	300	61	~4
150	26	37	350	86,5	1—2

на рис. 15 и 16, с повышением температуры воды величина ее энтропии возрастает, а свободная энергия уменьшается.

Максимума энтропии, как явствует из изложенного, можно ожидать для мономерной воды. Если рассматривать вслед за Немети

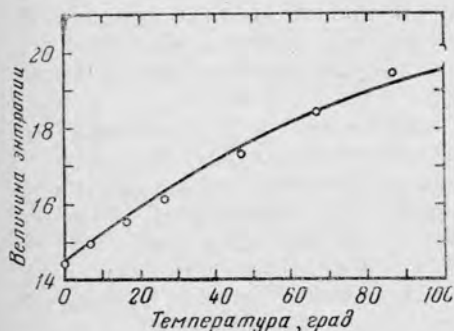


Рис. 15. Величина энтропии воды как функция ее температуры (по Némethy, Scheraga, 1962)

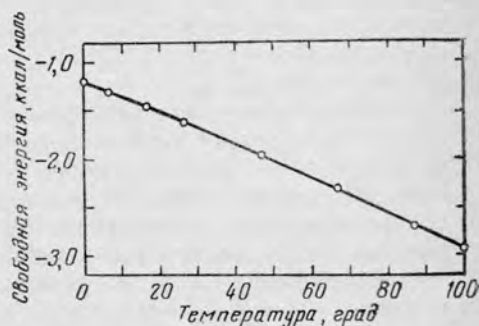


Рис. 16. Величина свободной энергии воды как функция ее температуры (по Némethy, Scheraga, 1962)

и Шерагой воду в пяти состояниях, наиболее устойчивым должно быть мономерное состояние. Однако термодинамически достаточно устойчивы и молекулы воды с четырьмя водородными связями, находящимися в центральных частях роев. Это объясняется тем, что при образовании четырех водородных связей внутренняя энергия молекул воды значительно увеличивается и этого оказывается достаточно для компенсации потерь в энтропии (Marchi, Eyring, 1964).

Приведенные взгляды о разрушении водородных связей молекул воды при ее плавлении разделяются большей частью исследователей, придерживающихся представления о структурной неоднородности воды. Но имеются и другие мнения на этот счет.

Как видно из табл. 5, Попл (Pople, 1951) считает, что при переходе воды из твердого в жидкое состояние водородные связи вообще не разрываются. Он основывается на том, что молярная теплота плавления льда, равная 1,44 ккал/моль, значительно меньше энергии водородной связи воды в состоянии льда, которая составляет 9 ккал/моль. Следовательно, при плавлении воды может быть разрушено лишь небольшое количество связей, особенно если учесть, что большая часть энергии будет израсходована на искажение и напряжение связей. По мнению Попла, при плавлении воды происходит «изгибание» всех связей. Под их изгибом он понимает образование конечного угла между линией, соединяющей центры ближайших молекул, с направлением О—Н одной из этих молекул. В изогнутой водородной связи направление О—Н совпадает с направлением О—О.

С повышением температуры водородные связи льда все больше изгибаются, пока это не приводит к нарушению дальнего порядка, соответствующего плавлению. Можно считать с хорошим приближением, подчеркивает Попл, что после плавления четыре водородные связи каждой молекулы приобретают способность искажаться независимо, тогда как до плавления они могли искажаться только так, чтобы сохранялся порядок кристаллической решетки. В этом и состоит, согласно гипотезе Попла, существенное различие между льдом и жидкой водой.

Определенным подтверждением взглядов Попла о сохранности водородных связей в жидком состоянии являются результаты спектроскопических исследований и термодинамических расчетов Стивенсона (Stevenson, 1965). Изучая концентрацию мономерных молекул воды в воде при температурах от 25 до 92°, он установил, что их количество оказывается меньше 1% от общего числа молекул.

Основываясь на исследованиях Стивенсона, группа исследователей во главе с Джоном (John, Grosh, Ree, Eyring, 1966) разработала модель воды, в которой они, не отказываясь от предположения о структурной неоднородности жидкой воды, в то же время учитывают отсутствие в ней заметного количества мономерных молекул. Жидкая вода по их представлениям состоит из двух фаз. Первая фаза — это льдоподобные рои из 46 молекул воды при плотности, равной плотности льда I. Эти рои как бы распылены в структуре, подобной льду III. Обе фазы находятся в равновесии.

При повышении температуры воды фаза льда I начинает переходить в более плотную фазу льда III. При 4° основная часть первой фазы разрушается и вода почти нацело оказывается представленной льдоподобными каркасами типа льда III. Размеры льдоподобных роев по мере повышения температуры не изменяются, меняется только их концентрация в воде (табл. 12). Термодинамические свойства жидкой воды зависят, по мнению авторов, не от количества сохранившихся водородных связей, как это считают Немети и Шерага (Némethy, Scheraga, 1962), а от концентрации в ней льдоподобных роев типа льда I.

До сих пор речь шла об изменении структуры воды при ее переходе из твердого состояния в жидкое. Гораздо меньше изучена вода, сконденсировавшаяся из паров. Немногие сведения, которые имеются по этому вопросу, показывают, что физические свойства такой воды и воды, не находившейся в парообразном состоянии, могут подчас заметно различаться. Это было установлено при изучении столбиков воды в стеклянных и кварцевых цилиндрических капиллярах радиусом до 30 μ (Федякин и др., 1965; Дерягин и др., 1966; Дерягин

Таблица 12
**Концентрация роев типа льда I в жидкой воде
 в зависимости от ее температуры**
 (по John, Grosh, Ree, Eyring, 1966)

Обычная вода		Тяжелая вода	
темпера- тура, град	молярная концентра- ция роев	температура, град	молярная концентра- ция роев
0	0,097	3 82	0,104
4	0,054	11,23	0,032
10	0,023	20	0,009
20	0,006	40	0,001
40	0,0005	60	0,0002

и др., 1967). Если вода, попавшая туда за счет капиллярного всасывания, имеет те же свойства, что и вне капилляров, то у воды, образовавшейся при динамических условиях конденсации недосыщенных паров, отмечается пониженное давление насыщенных паров (почти на 7%), более низкая электропроводность, повышенная плотность и вязкость, большая скорость испарения, отсутствие точки плавления, благодаря чему переход в жидкое состояние происходит постепенно в области температур от -50 до -10° , и т. д. Затвердевание такой воды в капиллярах радиусом 6 μ отмечалось А. Н. Савицким (1968) при температуре -47° . Размеры капилляров не очень сильно сказываются на температуре затвердевания. При их радиусе от 1 до 25 μ она колеблется в пределах не более 5° .

По мнению авторов, аномальность свойств конденсированной воды объясняется возникновением при конденсации особой модификации воды с иным числом водородных связей в единице объема. Это состояние должно отличаться большей устойчивостью по сравнению с состоянием обычной воды, чем и объясняется, в частности, пониженная величина давления насыщенного пара аномальной воды. Устойчивость модифицированной воды так велика, что эта вода не переходит в обычную не только при охлаждении до -70° , но и при нагревании до $+400^{\circ}$. Ее аномальность не исчезает даже после перегонки через состояние пара. Лишь при температурах более 650°

степень ее модифицированности начинает резко уменьшаться (Дерягин, 1967).

Теоретическую возможность существования двух различных модификаций жидкой воды показал с помощью термодинамических расчетов Ю. В. Гуриков (1965). При этом более устойчивую аномальную модификацию отличает высокая степень заполнения пустот каркаса воды и, следовательно, ее повышенная плотность.

В заключение следует добавить, что в воде помимо ассоциированных и мономерных молекул всегда присутствует небольшое количество собственных ионов H^+ и OH^- . При температуре 18° количество диссоциированных молей воды составляет $0,785 \cdot 10^{-7}$ моль/л, а ионное произведение, т. е. константа, характеризующая диссоциацию молекул воды на ионы, — $6,16 \cdot 10^{-15}$. С повышением температуры степень диссоциации возрастает. При 25° ионное произведение оказывается равным $1,04 \cdot 10^{-14}$, при 50° — $5,66 \cdot 10^{-14}$, а при 100° — $5,82 \cdot 10^{-13}$. При надкритической температуре 600° и давлении 2 кбары оно увеличивается, по данным Франка (Frank, 1961), до порядка 10^{-10} .

ГЛАВА 9

Влияние давления на структуру воды

В общем случае прилагаемое давление оказывает ограничивающее воздействие на тепловое движение молекул воды и тем самым увеличивает вязкость жидкости. Если мы имеем дело с плотноупакованной жидкостью, то влияние давления на ее свойства этим и ограничивается. Если же давление прилагается к воде, структура которой имеет большое количество пустот, то при такой дополнительной нагрузке ее ажурные льдоподобные образования окажутся, конечно, менее устойчивыми, чем при малом давлении. Это повлечет за собой частичное разрушение ажурной структуры воды и более компактное расположение ее молекул. Величина вязкости при этом понизится. Таким образом, давление, с одной стороны, будет увеличивать вязкость воды, а с другой стороны — снижать ее.

Суммарный эффект влияния давления на структуру воды зависит от того, какое из этих противоположных воздействий возобладает. Если ограничивающее воздействие давления на перемещение молекул окажется меньше разрушающего, то вязкость воды по мере повышения давления будет уменьшаться; в обратном случае повышение давления будет сопровождаться увеличением вязкости воды.

Данные экспериментальных исследований показывают, что уменьшение вязкости воды по мере повышения внешнего давления отмечается в интервале температур от 0 до $20-30^\circ$. При более высоких температурах с увеличением давления возрастает и вязкость (рис. 17 и табл. 13). Понятно, что эти несоответствия являются результатом различного характера воздействия давления на структуру воды.

При низких температурах скорость трансляционного движения молекул воды еще сравнительно невелика. Поэтому ограничения, которые накладываются на это движение при приложении давления, с избытком компенсируются разрушающим влиянием давления на структуру воды. Суммарный эффект таких противоположных воздействий внешнего давления на структуру воды оказывается разупорядочивающим. В итоге вязкость воды снижается.

При температурах выше 20—30° баланс смещается в другую сторону. Относительная роль приложенного давления в процессе разрушения водородных связей молекул воды становится все меньше, поскольку в том же направлении действует и повышающаяся температура. В то же время определяемый давлением фактор ограничения интенсивности движения частиц воды остается прежним. В результате разрушающий эффект давления уже не компенсирует его ограничивающего эффекта, и в сумме по сравнению с обычными атмосферными условиями это вызывает увеличение вязкости воды.

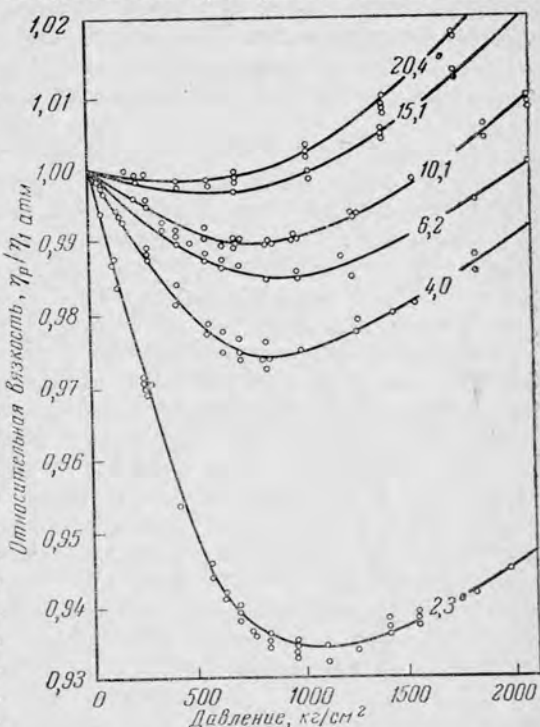


Рис. 17. Изотермы зависимости относительной вязкости воды от давления (по Ногне, Johnson, 1966)

Таблица 13
Влияние внешнего давления на вязкость воды
(по Бриджмену, 1935)

Температура, град	Абсолютная вязкость при 1 атм, снз	Относительная вязкость при различном давлении P, кг/см²						
		P = 1	P = 1000	P = 2000	P = 3000	P = 4000	P = 6000	P = 8000
0	1,792	1	0,921	0,957	1,024	1,114	1,317	Замерзает
10,3	—	0,779	0,743	0,754	0,791	0,842	0,981	1,152
30	0,801	0,448	0,514	0,550	0,599	0,658	0,786	0,925
75	0,380	0,222	0,239	0,258	0,278	0,302	0,367	0,445

Такое разнонаправленное влияние давления на вязкость воды позволяет ожидать, что с увеличением нагрузки ее ограничивающее воздействие на частоту активированных скачков частиц может стать доминирующим даже при температурах ниже 20—30°. Это вполне подтверждается данными эксперимента.

Как показал П. В. Бриджмен (1935), изучавший вязкость воды при разных температурах в интервале давлений от 1000 до 8000 кг/см²

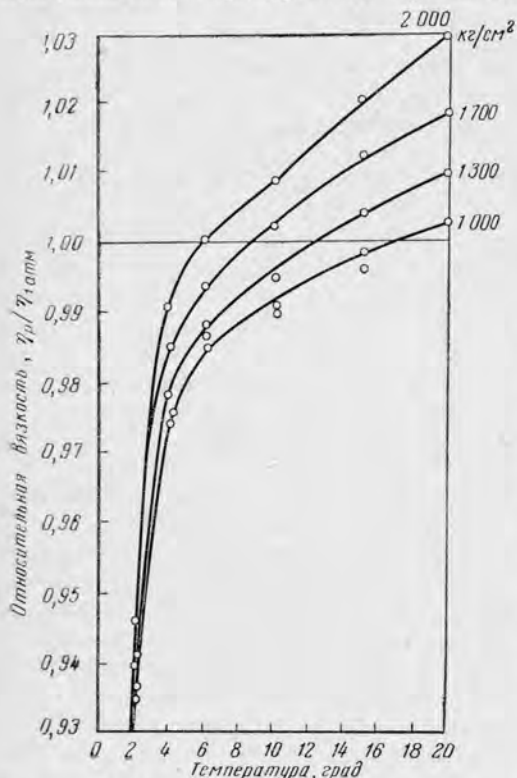


Рис. 18. Изобары зависимости относительной вязкости воды от температуры (по Horne, Johnson, 1966)

наиболее заметное снижение вязкости наблюдается при давлении 1000 кг/см². При нагрузке 2000 кг/см² вязкость еще меньше, чем при атмосферном давлении, но уже заметно выше, чем при 1000 кг/см². Если же приложить нагрузку в 3000 кг/см², то даже при температуре 0° величина относительной вязкости окажется больше, чем при атмосферном давлении. При еще больших нагрузках она будет продолжать расти (табл. 13).

Такого рода зависимость относительной вязкости воды от величины давления подтверждена результатами поздних, более детальных экспериментальных исследований Хорна и Джонсона (Horne, Johnson, 1966). Как видно на рис. 17, при давлении 500 кг/см² относительная вязкость воды оказывается меньше единицы при температурах вплоть до 20,4°. При нагрузках 1000 кг/см² и температуре 20,4° наблюдается обратная картина — вязкость воды оказывается выше, чем при атмосферном давлении. С повышением давления происходит дальнейшее снижение максимальных температур, при которых вязкость воды еще ниже, чем при нормальных нагрузках.

Положение минимума относительной вязкости меняется в зависимости от давления и температуры. Для температуры 2,3° минимум намечается при нагрузках около 1100 кг/см², для 4° — при 800 кг/см² и т. д.

Взаимосвязь между вязкостью воды и приложенным давлением хорошо видна на рис. 18. Изобары зависимости относительной вяз-

кости от температуры пересекают линию относительной вязкости, равной единице, в разных точках. Для изобары 1000 кг/см^2 точка пересечения отвечает температуре воды 17° , тем самым при давлении 1000 кг/см^2 и температуре 17° вязкость воды будет такой же, как и при атмосферных условиях. При давлениях 1300, 1700 и 2000 кг/см^2 эта температура равна соответственно 12, 8,5 и 6° . Относительная вязкость наиболее интенсивно возрастает под давлением в интервале температур от 2 до 4° .

Итак, при повышении давления его ограничивающее влияние на трансляционное движение молекул воды все меньше компенсируется теми дополнительными возможностями движения, которые появляются при разрыве или искажении водородных связей.

Для того, чтобы объяснить со структурной точки зрения причин уменьшения вязкости воды под давлением при небольших температурах Миллер (Miller, 1963) привлекает понятие «свободного объема». Под последним, как уже упоминалось, подразумевается объем, приходящийся в жидкой воде на каждую мономерную молекулу воды. В противоположность ему объем, занимаемый молекулой воды из льдоподобного роя, называется занятым объемом. Свободный объем всегда меньше занятого объема, ибо, как известно, среде мономерных молекул воды свойственна более плотная упаковка. Поэтому при разрушении льдоподобных структур под воздействием давления сумма свободных объемов возрастает, а вместе с ней увеличивается и пространство для свободного пробега мономерной молекулы. Большая свобода перемещения мономерных молекул воды и определяет понижение вязкости воды, так как, согласно Миллеру, молекулярные движения, отвечающие вязкому течению, могут совершать только мономерные молекулы.

Математическую модель воздействия разнонаправленных тенденций, вызывающих аномалию вязкости воды под давлением, предложил Ю. П. Сырников (1967). Эта модель основана на структурно-однородной модели жидкой воды О. Я. Самойлова и позволяет оценить, как изменяется под приложенным давлением число молекул воды в полостях льдоподобных каркасов и частота их активированных скачков.

Ультразвуковое поле влияет на структуру воды так же, как и давление. Под его воздействием вязкость воды уменьшается на $4-5^\circ$. При повышении температуры эффект снижения становится меньше. Низкочастотные колебания не меняют вязкости воды (Домбровский, 1944).

Рассматривая в этой главе вопрос о зависимости структуры воды от приложенного давления, мы не случайно основное внимание уделили связи между давлением и вязкостью воды. Дело в том, что пока почти нет работ, в которых изменения структуры воды под давлением изучались бы путем замеров спектров или каких-то других параметров, прямо характеризующих состояние водородных связей. Как подчеркивает Уоллей (Whalley, 1966), лишь результаты опытов Оуэна с сотрудниками (Owen a. o., 1961) по определению влияния

давления на диэлектрическую проницаемость воды в интервале температур от 0 до 70° и в диапазоне давлений от 1 до 1000 баров могут считаться приемлемыми по точности измерений. Но и эти определения не дают однозначного ответа на вопрос о направленности изменений водородных связей под возрастающими нагрузками.

По мнению Уоллея (Whalley, 1966), интерпретация данных Оуэна позволяет предположить, что при увеличении давления в системе с водородными связями могут протекать следующие процессы (в отдельности или одновременно):

1) упрочнение водородных связей, то есть возрастание степени упорядоченности структуры воды¹;

2) уменьшение расстояний между атомами кислорода $O \cdots O$ соседних молекул воды;

3) возникновение структуры с более плотной упаковкой молекул воды путем изгибания водородных связей, что, в свою очередь, может ослабить последние и привести к увеличению расстояний между наиболее близко расположенными атомами кислорода $O \cdots O$, то есть к сжатию самих молекул воды.

Эти процессы могут вести как к увеличению, так и к уменьшению дипольных моментов системы $O-H \cdots O$. При больших расстояниях между атомами кислорода $O \cdots O$ речь может идти о дипольном моменте собственно молекулы воды, который, как известно, в 1,5 раза меньше дипольного момента молекулы воды в системе с водородными связями. При уменьшении расстояний $O \cdots O$ дипольный момент будет возрастать вследствие возникновения поляризации между атомами кислорода в системе $O-H \cdots O$. При дальнейшем же его снижении водородная связь будет стремиться к симметрии, а дипольный момент такой системы — к нулю. Приведенные доводы справедливы и для случая с изгибом водородных связей.

ГЛАВА 10

Влияние внешних полей на структуру воды

Вода не безразлична к воздействиям внешних полей, которые вызывают совершенно определенные изменения ее физических свойств.

Особенно большой экспериментальный материал имеется в настоящее время по вопросу о влиянии на структуру воды искусственного магнитного поля (Классен, 1967).

К числу свойств воды, меняющихся под воздействием приложенного магнитного поля, относится, например, концентрация в ней

¹ Об укреплении водородных связей под давлением говорят также результаты изучения инфракрасных спектров поглощения низкомолекулярных спиртов при нагрузках до 3 кбар (Шискли, Новак, 1953), ароматических органических кислот и некоторых гидратов при давлениях до 50 кбар (Lippincott а. о., 1960) и щавелевой кислоты, поливинилового спирта и нейлона при давлении до 25 кбар (Reynolds, Sternstein, 1964).

водородных ионов. Как показали Джоши и Камат (Joshi, Kamat 1966), работавшие с тридистиллятом, степень изменения рН зависит от ее первоначальной величины и от температуры воды. При величинах рН менее 7 она увеличивается под влиянием магнитного поля, а при рН более 7 уменьшается. При рН около 7 магнитная обработка дает максимальный эффект.

Чем больше напряженность магнитного поля, тем сильнее это поле сказывается на физических свойствах воды. При изменении напряженности от 1900 до 5700 гауссов (скорость перемещения воды относительно магнитов 0,25 мл/мин при температуре 30° и начальном рН 6,82) значение Δ рН возрастало от 0,35 до 0,62, а поверхностное натяжение Δ γ от 1,6 до 5,3 дин/см. Прирост диэлектрической постоянной $\Delta \epsilon$ при этом оставался почти постоянным, изменяясь в пределах 1,4—1,5 (Joshi, Kamat, 1966).

Свойства воды наиболее заметно меняются при ее перемещении относительно магнитных полей перемежающейся полярности. При прохождении воды через 6—8 таких полей необходимый эффект достигается уже при напряженности магнитного поля не более 1000 эрстед (Классен, Щербакова, 1965; Классен, 1966), т. е. в несколько раз меньшей, чем при наличии единого поля.

Помимо разнополярности магнитных полей на степени изменения физических свойств воды сказывается также скорость ее перемещения. Существуют оптимальные величины скорости перемещения воды по отношению к магнитному полю, ниже и выше которых эффект магнитной обработки оказывается меньшим (Миненко, Петров, Миц, 1962).

В последнее время появились экспериментальные данные о влиянии электрических полей на свойства воды. И. Н. Плаксин и др. (1966) показали, что в электрическом поле разной частоты заметно меняется интенсивность экстинкции света водой (ослабления света, обусловленного поглощением его лучей). Причиной таких изменений, по мнению авторов эксперимента, является нарушение собственной частоты колебаний молекул воды, т. е. частоты их активированных скачков.

Кабикар и Айнхорн (Cabicar, Einhorn, 1967) измеряли скорость испарения воды после ее пребывания в течение 10 ч под воздействием электрического поля частотой 50 герц. В зависимости от режима опыта скорость испарения при температуре 60° и влажности воздуха 40% увеличивалась на 11—18% по сравнению с водой, не подвергавшейся воздействию высокочастотного поля. Эти аномалии авторы также объясняют нарушениями структурных соотношений в воде.

На структуру воды воздействуют не только искусственные, но и слабые естественные поля, напряженность которых на несколько порядков меньше тех, которые применялись при экспериментах. Об этом с несомненностью свидетельствуют широко поставленные наблюдения Дж. Пиккарди (Piccardi, 1962). Проведенная им статистическая обработка сотен тысяч данных одной и той же реакции осаждения коллоидных частиц, которая ежедневно в одно и то же

время повторялась в различных пунктах земного шара, показала зависимость скорости ее течения от характера солнечной активности, определяющей изменения ионосферы Земли, магнитные бури и т. д., а также от величины земного магнетизма. Поскольку ход любой реакции в воде определяется ее свойствами, постольку, подчеркивает Дж. Пиккарди, можно считать доказанным восприимчивость воды к космическим возмущениям и к связанным с ними колебаниям интенсивности естественных полей.

На свойства воды, по всей вероятности, влияет также поле силы тяжести.

Подробнее о воздействии естественных внешних полей на свойства природных водных растворов будет сказано в главе 26.

Сущность изменений, происходящих в воде под влиянием внешнего поля, пока мало ясна, а имеющиеся гипотезы разноречивы и подчас противоречивы. Это объясняется не только отсутствием достаточно уверенного теоретического обоснования наблюдающихся эффектов, но и их слабой воспроизводимостью в эксперименте. Некоторые исследователи, например, не смогли зафиксировать воздействие магнитного поля на такие свойства воды, как плотность, электропроводность, температурные характеристики, теплоемкость и т. д. (Киргинцев, Соколов, 1966; Киргинцев, Соколов, Ханаев, 1968; Тебенихин, Гусев, 1966). Не вызывает сомнений лишь способность магнитного поля влиять на скорость и характер кристаллизации солей, растворенных в воде (см. главу 26).

Наиболее радикальных взглядов на степень воздействия внешних полей на структуру воды придерживается В. И. Миненко с сотрудниками (Миненко и др., 1962; Миненко и др., 1966). По их мнению, в силовых линиях магнитного поля происходит поляризация электронных облаков в молекулах воды. При этом в молекулах возникает индуцированный магнитный момент, направленный противоположно моменту внешнего поля, который вызывает разрыв водородных связей и заметное изменение структурной характеристики воды. При снятии магнитного поля разорванные водородные связи быстро восстанавливаются, и вода приобретает свои прежние свойства.

Эта точка зрения встречает существенные возражения. Прежде всего маловероятно, чтобы магнитное поле было способно разорвать водородные связи. Его энергетическое воздействие на воду очень мало. Как указывают А. Н. Киргинцев и В. М. Соколов (1966), при намагничивании одного моля воды магнитные поля напряженностью в 1000 и 10 000 эрстед производят работу, равную, соответственно, $2,5 \cdot 10^{-11}$ и $2,5 \cdot 10^{-9}$ ккал, в то же время энергия водородной связи составляет 3—4 ккал/моль, т. е. по своей величине она в миллиарды раз превышает работу магнитного поля.

По этим причинам большинство исследователей, занимающихся изучением воды в магнитном поле, склонно более осторожно подходить к оценке его влияния на водородные связи. В. И. Классен (1966), например, считает, что магнитная обработка воды приводит не к разрыву водородных связей между молекулами воды, а к их

ослаблению. По мнению П. С. Будько и И. П. Выродова (1966), магнитное поле воздействует лишь на дальний порядок расположения молекул воды.

Оригинальную гипотезу о влиянии магнитного поля на свойства воды предложила группа казанских ученых (Непримеров, Ахмеров, Бильдюкевич, 1966). Они рассматривают, так сказать, «ядерную структуру» воды, связанную с той или иной ориентацией спинов протонов в отдельных ее молекулах. Основываясь на работах Бонгефера и Гартека, авторы гипотезы выделяют две модификации молекул воды: орто- и пара-модификацию. В орто-модификации спины ядер обоих атомов водорода ориентированы в одну сторону, а в пара-модификации — в противоположных направлениях.

Известно, что во льду все молекулы воды представлены пара-модификацией. Водяной пар содержит таких молекул только 25%, а остальные 75% относятся к орто-модификации. В жидкой воде, как считают авторы, относительное содержание молекул обоих типов может существенно изменяться; для пара-модификации в интервале от 100 до 25%, для орто-модификации — от 0 до 75%. Энергия, необходимая для обеспечения орто-пара-переходов, в сотни раз меньше энергии, потребной для разрыва водородных связей. Поэтому следует ожидать, что магнитное поле, взаимодействуя с собственным магнитным моментом молекулы воды и никак не влияя на водородные связи в воде, изменит количественные соотношения орто- и пара-молекул. Механизм воздействия орто-пара-переходов на процессы, происходящие в водной среде, еще во многом не ясен и практически не изучен. Тем не менее авторы гипотезы склонны считать, что, учитывая такие переходы, удастся теоретически обосновать эффекты, возникающие в воде при ее магнитной обработке.

К изложенным точкам зрения можно добавить следующие соображения. Как известно, каждая водородная связь распределяется между двумя молекулами воды, так что ее энергия, приходящаяся на каждую из этих молекул, равна половине полной энергии водородной связи. В пределах льдоподобной структуры молекула воды образует водородные связи с четырьмя соседями, и потому полная энергия связи, приходящаяся на нее, должна составить удвоенную энергию водородной связи, т. е. примерно 7—9 ккал/моль. Однако для существенного изменения структуры воды и ее свойств вовсе не требуется энергия, равная приведенной. Если взять, например, момент перехода воды из твердого состояния в жидкое, то для плавления льда достаточно 1,44 ккал/моль, т. е. энергии, в 5—6 раз меньше полной энергии водородной связи. Столь заметная разница в величинах послужила, в частности, для Попла (Pople, 1951) одним из аргументов, позволивших утверждать, что при плавлении льда водородные связи не рвутся, а лишь искривляются. Для этого по его утверждению требуется значительно меньше энергии, чем для разрыва связей.

Думается, что при дальнейшем рассмотрении характера воздействия внешних полей на свойства воды этот момент необходимо

учитывать, имея при этом в виду, что даже очень незначительное искажение водородных связей воды под внешним влиянием обязательно скажется на тех или иных ее свойствах.

Г Л А В А 11

Структура воды в близ- и надкритическом состоянии

Изложенные выше сведения о структуре воды касались областей сравнительно небольших температур и давлений. В области более высоких значений параметров, приближающихся к критическим и превышающих их, состояние воды оказывается существенно иным, чем можно предположить на основании интерполяции данных ее низко-температурного состояния.

Широко распространено убеждение, что при температуре выше критической, равной 374° , вода ни при каких условиях не может находиться в жидкой фазе. Другими словами, степень ассоциации частиц, достаточно высокая для жидкого состояния и исчезающе малая для газообразного, в критической точке должна подойти к нулю. На деле же этого не наблюдается. Как показал в своем обзоре Ф. Г. Смит (1954), изолиния степени ассоциации, являющейся функцией температуры и объема, не дает разрыва непрерывности при критических температурах и давлениях и продолжается в надкритической области. Благодаря этому и при надкритических значениях параметров с помощью диффракции рентгеновских лучей удается в газообразной воде фиксировать жидкую фазу.

Появление жидкой фазы в надкритическом состоянии объясняется эффектом повышенного давления, сопровождающегося увеличением плотности газовой фазы. При сжатии газа наступает состояние, при котором средняя длина свободного пробега молекулы уменьшается настолько, что каждая частица на достаточно длительное время оказывается в поле действия сил притяжения соседней частицы. Так могут возникнуть ассоциации молекул воды, соединенных водородными связями, т. е. вода физически будет соответствовать жидкой фазе.

Данные о такой высокотемпературной ассоциации молекул воды приводит Дорсей (Dorsey, 1940). Если при низких давлениях в газообразной воде присутствуют только мономерные молекулы воды, то при уменьшении под давлением удельного объема до $30 \text{ см}^3/\text{г}$ (или, соответственно, при увеличении плотности до $0,03 \text{ г}/\text{см}^3$) образуются нестойкие ассоциаты из двух молекул воды, так называемые димеры¹. Существование димеров воды при высоких температурах

¹ В последние годы димерные агрегаты молекул воды установлены также в водяных парах при комнатной температуре. Например, в водяном паре атмосферы их содержание достигает 2% от общего числа молекул (Викторова, 1964), а в разреженном водяном паре при давлении 18 мм рт. ст. и температуре 20° их содержание отвечает $2 \cdot 10^{-5} \%$ (Leckenby, Robbins, 1966).

подтверждают также Л. Бруэр и А. В. Сирси (1958). По их мнению, чем больше дипольный момент рассматриваемых частиц, тем значительней будет концентрация их димеров.

Очень ценные сведения о степени ассоциированности молекул воды при высоких температурах и давлениях можно извлечь из результатов изучения температуры плавления сдавленного льда, которые приводит Франк (Frank, 1966). Как видно на рис. 19, температура плавления разных модификаций льда с ростом давления неизменно увеличивается, если не считать области от 0 до 2 кбар, в пределах которой эта температура испытывает уменьшение вплоть до -20° .

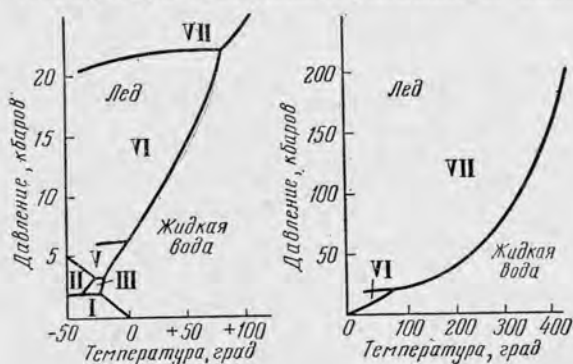


Рис. 19. Зависимость точки плавления воды от давления (по Frank, 1966)

При 10 кбар вода переходит из твердого состояния в жидкое при температуре около 20° , при 20 кбар — соответственно при 70° . В области давлений 50 кбар температура плавления льда превышает 200° , при 100 кбар она достигает 350° , а при 200 кбар вода сохраняется в твердом состоянии при температуре выше 400° .

Верхней температурной границей существования димеров или каких-либо других ассоциатов молекул воды, вероятно, следует считать интервал температур $600-650^{\circ}$. Анализ состояния воды в надкритической области, проделанный А. А. Штернбергом (1962) с использованием изобар коэффициентов ее расширения, показал, что вплоть до указанного температурного интервала на изобарах обнаруживаются максимумы, соответствующие переходу жидкости в газ. Это помимо всего прочего свидетельствует о существовании в воде структурных превращений, а следовательно, и о наличии в ней каких-то структурных ассоциаций. При температурах выше $600-650^{\circ}$ вода при любом давлении оказывается в однородном состоянии.

Особое значение для оценки состояния воды в указанном температурном интервале имеют результаты изучения аномальной модификации воды, возникающей в тонких стеклянных и кварцевых капиллярах (см. главу 8). Последние исследования (Дерягин, 1967) показали, что аномальные свойства этой модификации сохраняются

не только при нагревании воды до 400° в запаянном кварцевом капилляре, но даже после перегонки ее через состояние пара. Степень аномальности модифицированной воды резко уменьшается только в том случае, если ее пар проходит через зону, нагретую до температуры свыше 650° .

Однородное состояние, свойственное воде при температуре выше $600-650^\circ$, по-видимому, следует связывать с присутствием в ее флюидах частиц лишь в молекулярной или диссоциированной форме. Как отмечает А. А. Кадик (1965), обобщивший данные термодинамических расчетов, степень диссоциации воды возрастает с увеличением температуры. При температурах $650-700^\circ$ и давлении паров воды до 1500 атм в расплавах гранита и пегматита преобладает вода в молекулярном состоянии. При температурах выше $800-900^\circ$ уже начинают преобладать диссоциированные формы, а при 1200° вода полностью диссоциирована.

Степень диссоциации воды в надкритической области зависит и от состава системы. Для водно-альбитового расплава при тех же условиях, что и для водно-гранитного, количество воды в диссоциированном состоянии значительно меньше. При 1200° оно составляет всего 55%, тогда как для водно-гранитного расплава равно 100%.

Диссоциированность воды при сверхвысоких давлениях изучали Хольцапфель и Франк (Holzapfel, Frank, 1966). При температуре 1000° и давлении 100 кбар , когда плотность чистой воды составляет $1,6 \text{ г/см}^3$, ее собственная электропроводность оказывается на семь порядков выше, чем при нормальных условиях, соответствуя, тем самым, электропроводности концентрированного солевого раствора. Концентрация ионов H^+ и OH^- при таких параметрах на шесть порядков превышает их концентрацию в обычной воде, составляя 10^{-1} моль/л .

Г Л А В А 12

Структура воды в связанном состоянии. Теплота смачивания

Все, что было сказано выше, касалось свободной воды, т. е. воды, не связанной каким-либо природным веществом. Структура связанной воды, адсорбированной на поверхностях пород или минералов, заметно отличается от структуры воды в свободном состоянии.

Если в воде, находящейся в свободном состоянии, ее молекулы взаимодействуют лишь друг с другом (имеется в виду абсолютно чистая вода), то при наличии адсорбирующей поверхности ближайšie к ней молекулы воды начинают испытывать влияние ее активных центров. Это приводит к искажению структуры связанной воды по сравнению со структурой воды в свободном объеме, к ориентации ее молекул относительно активных центров.

Количество и расположение активных центров зависит от так называемого энергетического рельефа поверхности адсорбции, на

котором отдельные ячейки имеют вид энергетических «ям» или «воронки» (рис. 20). Попадая в такие энергетические ямы, молекулы воды, как и любые другие адсорбируемые частицы, теряют часть своей потенциальной энергии и в значительной степени ограничивают свое движение пределами ячеек, отгороженных друг от друга энергетическими или геометрическими барьерами.

Используя терминологию теории трансляционного движения молекул воды О. Я. Самойлова, адсорбцию воды на твердой поверхности можно рассматривать как влияние активных центров на активированные скачки ее молекул. Как подчеркивает А. А. Ананиян (1963), изменение частоты активированных скачков при этом зависит:

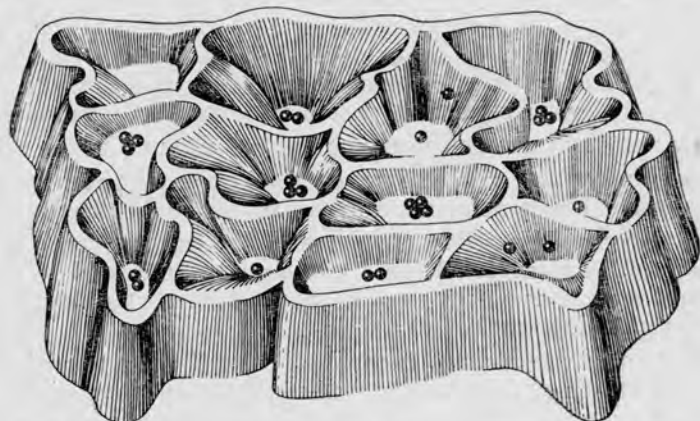


Рис. 20. Схема энергетического рельефа поверхности адсорбции; активные центры располагаются на дне энергетических ячеек

1) от химического состава активных центров, их геометрического расположения и количества на единицу поверхности;

2) от расстояния молекулы воды от твердой поверхности.

Молекулы воды, ориентируясь относительно активных центров твердой поверхности, не полностью теряют свою способность к трансляционным перемещениям. Таким образом, связывание воды на твердой поверхности имеет динамический характер. Это хорошо иллюстрируется основной формулой адсорбции

$$\sigma = n\tau,$$

где σ — количество молекул, приходящихся на единицу поверхности;

n — число молекул, ударяющихся за единицу времени об единицу площади поверхности;

τ — среднее время пребывания молекулы у поверхности.

С понижением температуры системы величина τ будет возрастать, что равносильно увеличению адсорбции. Для того чтобы покинуть

поверхность адсорбции, молекула должна получить необходимую энергию за счет флюктуаций тепловой энергии поверхности, т. е. кинетическая энергия адсорбированной молекулы должна превысить энергию адсорбции.

Энергия адсорбции, как правило, непостоянна по всей площади адсорбирующей поверхности. Обычно молекулы связываются прежде всего на участках активных центров, где притяжение наиболее велико и где величина τ имеет максимальное значение. Вне активных центров теплота смачивания, которая выделяется при переходе молекулы воды в адсорбированное состояние и которую можно рассматривать как меру энергии адсорбции, оказывается на 30—50% меньше, чем на активных участках (де Бур, 1962).

Непостоянство энергии адсорбции на адсорбирующей поверхности является дополнительным фактором, способствующим, по мнению Г. Б. Бокия (1961), нарушению структуры связанной воды. Например, в тетраэдрическом слое глинистых минералов расстояние между активными центрами составляет около $5,5\text{\AA}$, а молекулы воды в льдоподобных структурах отстоят друг от друга на $2,78\text{\AA}$. Поэтому адсорбированные на активных центрах молекулы воды, эффективно занимая площадь не более $10,8\text{\AA}^2$ на каждую молекулу (Brindley, Millhollen, 1966), не в состоянии образовать друг с другом водородные связи и создать на поверхности глинистой частицы мономолекулярный слой.

Геометрически молекулы связанной воды будут стремиться образовывать цепочечные или плоские конфигурации (Маленков, 1963). Последние больше отвечают анизотропии среды, вызванной наличием электрического поля вблизи от поверхности адсорбции, чем в высшей степени изотропная среда свободной воды.

Различия в геометрическом расположении молекул связанной и свободной воды фиксируются с помощью ряда физических методов, в частности, методами ядерного магнитного резонанса и нейтронографии (Van Meerssche, Degerpe, 1966).

Воздействие твердой поверхности сказывается не только на молекулах воды, непосредственно адсорбирующихся на ней, но и на тех из них, которые несколько удалены от поверхности адсорбции. Как подчеркивают С. М. Липатов (1943), Р. Е. Грим (1959) и многие другие исследователи, адсорбция воды на твердой поверхности является полислоистой. Первый слой воды с наиболее искаженной структурой вызывает поляризацию и тем самым искажение первичной структуры второго слоя и т. д.

О степени искаженности структуры отдельных слоев адсорбированной воды можно судить по изменению энергии десорбции. По данным Харкинса и Юры, приводимым А. К. Ларионовым и др. (1962), энергия десорбции первого слоя равна $16,5 \text{ ккал/моль}$, а пятого — $9,9 \text{ ккал/моль}$. По мере удаления от твердой поверхности ее влияние на структуру воды ослабевает и в конце концов полностью исчезает.

Толщина пленки воды, в пределах которой чувствуется искажающее воздействие поверхности адсорбции, определяется конкуренцией между этим воздействием и размывающим тепловым движением молекул воды. Слой молекул воды, энергия притяжения которого к твердой поверхности соответствует энергии теплового движения, окажется граничным для такой водной пленки. Можно сказать, что в граничном слое прекращается воздействие энергии притяжения твердой поверхности на трансляционное движение молекул воды и характер самодиффузии последних становится однозначным тому, который обычен для свободной воды при данных внешних условиях.

Толщина пленки связанной воды в очень большой степени зависит от природы адсорбирующего вещества, от его свободной поверхностной энергии, определяющей степень искажающего воздействия на структуру воды, и может значительно изменяться в разных системах (табл. 14). Она зависит также и от геометрической формы

Таблица 14

Толщина пленки связанной воды в разных системах по данным различных авторов

(составлена Ф. Д. Овчаренко, 1961)

Система	Толщина пленки связанной воды, Å	Число слоев воды в пленке	Авторы приведенных данных
1	2	3	4
Слюда — вода	—	20—30	Гохбах
То же	20 000	7500	Дерягин и Обухов
» »	40 000	—	Корчинский
Кварц — вода	45	16	Бригге
То же	32	12	Катц
» »	30—360	17—137	Рыжов
» »	171—2790	82—1340	Цункер и Добенек
» »	80—150	30—50	Вершинин и Константинова
» »	39—145	14—52	Чапек
» »	72	28	Стромберг
Стекло — вода	1000	—	Петтиджон и Буцаг
То же	1000	—	Боуден
» »	1500	—	Дерягин
» »	200	72	Иванова и Шалберов
» »	432—3891	166—1496	Чмутов
Стекловолоконная вата — вода	42—1052	15—400	Бунзен
То же	1330	510	Паркс
Грунт — вода	550	200	Фагелер
То же	5,5	1—2	Беренс
» »	4000—18 000	1500—6740	Истомина
Песок — вода	7000—10 000	—	Вудрефф
Почва — вода	1,68—4,89	—	Андрианов
Глина — вода	109	—	Оден
TiO ₂ — вода	15	5	Гаркинс и Юра
Крахмал — вода	—	1—2	Думанский и Войцеховский

поверхности. На угловатых частях поверхности минеральных частиц толщина пленки связанной воды меньше, чем на их плоской поверхности (Грим, 1959).

Молекулы воды внешних частей адсорбированной пленки находятся в состоянии динамического равновесия с молекулами свободной воды, постоянно обмениваясь с ними. При уплотнении адсорбента под нагрузкой до 2 тыс. $\text{кг}/\text{см}^2$ эта вода, называемая рыхлосвязанной, может быть выжата и приобрести свойства свободной воды. Прочносвязанная вода, структура которой в наибольшей степени искажена воздействием адсорбирующей поверхности, удерживается огромными силами притяжения, измеряемыми десятками тысяч атмосфер, и при самых высоких нагрузках остается неподвижной. Она может приобрести подвижность только при переходе в паробразное состояние (Ломтадзе, 1954).

В процессе связывания на адсорбирующих поверхностях молекулы воды, переходя из подвижного состояния в неподвижное, теряют свою индивидуальную кинетическую энергию и выделяют ее в виде теплоты смачивания¹. Основную часть этой тепловой энергии дают первые слои пленочной воды, отличающиеся наибольшей степенью искажения структуры. Например, у таких адсорбентов, как рисовый крахмал, активированный уголь, гель кремнезема, в выделении теплоты смачивания участвуют три мономерных слоя воды (Андрианов, 1937).

Количество выделяемой теплоты смачивания зависит от размеров адсорбирующей поверхности и от ее минерального состава. Чем тоньше минеральные частицы, т. е. чем больше их удельная поверхность, тем выше теплота смачивания, выделяющаяся при их погружении в воду. С другой стороны, чем больше величина частиц, тем менее заметен тепловой эффект, сопровождающий процесс смачивания, вплоть до полного исчезновения. А. А. Роде (1952) приводит данные Каппа, в соответствии с которыми верхней границей размера частиц, дающих тепловой эффект при их смачивании водой, является 0,02 мм. Но заметным этот эффект становится лишь при величине частиц 0,001 мм и меньше.

По данным Андерсона и Бевера с Винтеркорном, также приведенным А. А. Роде (1952), наблюдается корреляция между эффектом теплоты смачивания и величиной соотношения $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ в минеральных частицах. Выделяемая теплота тем больше, чем больше кремнезема в составе частиц.

Е. Г. Куковский (1966) установил, что на величину теплоты смачивания влияет не только минеральный состав частиц, но и степень совершенства их внутренней структуры (табл. 15). Например, каолинит со строго упорядоченной структурой показывает меньший тепловой эффект, чем каолинит, структура которого несовершенна.

¹ Существует мнение, что теплота смачивания выделяется не водой, а адсорбентом, представляя собой результат понижения энтальпии адсорбирующей поверхности (Тютюнов, 1961).

Количество теплоты, выделяемой при смачивании минеральных частиц, может достигать 80 кал на 1 г связанной воды (Думанский, 1950). Величины теплового эффекта приводит Е. Г. Куковский. Как видно из табл. 15, эти величины у глинистых минералов

Таблица 15

Зависимость теплоты смачивания от размеров субмикроскопических неоднородностей глинистых минералов
(по Куковскому, 1966)

Минерал	Совершенство структуры	Величина частиц, Å	Теплота смачивания, кал/г
Структурный тип 1:1			
Каолинит (глуховецкий)	Совершенная	80	1,0
Каолинит (глуховской)	Несовершенная	45	7,0
Галлуазит (михаловецкий)	Весьма несовершенная	40	4,0
Структурный тип 2:1			
Пирофиллит (збранковский)	Совершенная	133	0,5
Гидрослюда (черкасская)	Несовершенная	45	9,2
Монтмориллонит (черкацкий)	Весьма несовершенная	58	17,7
Монтмориллонит (пыжевский)	Весьма несовершенная	48	22,0
Структурный тип слоисто-ленточный			
Пальгорскит (черкацкий) при сушке до 120°			24,5
То же, при сушке до 180°			36,0

могут колебаться в зависимости от их состава и совершенства структуры, от 0,5 до 36,0 кал/г.

Имеются данные, что при магнитной обработке воды теплота смачивания уменьшается. Теплота смачивания порошка угля для обычной дистиллированной воды составляет 5,60 кал/г, а для воды, подвергшейся воздействию магнитного поля, — 3,89 кал/г, т. е. оказывается на 30% меньше (Классен, 1966).

ГЛАВА 13

Взаимосвязь между структурой воды и ее физическими свойствами

Наличием водородных связей объясняются все аномальные физические свойства жидкой воды, которые отличают ее от остальных жидкостей. Увеличение плотности при плавлении воды связывается с заполнением пустот льдоподобных структур. Вследствие усиления трансляционного движения в эти пустоты попадает все большее количество молекул воды, что, естественно, ведет к уплотнению жидкости.

Лишь при 4° нормальное расширение, обусловливаемое увеличением теплового молекулярного движения, превосходит эффект уплотнения, связанный с заполнением пустот, и плотность воды с ростом температуры снижается. Однако, если отвлечься от теплового движения молекул воды и рассматривать только степень упаковки последних, то чем выше температура воды, тем плотнее будет их упаковка. В мономерной воде молекулы будут наиболее сближены, благодаря чему среднее координационное число в ней равно 8, против 4 в воде при комнатных температурах (Némethi, Scheraga, 1962).

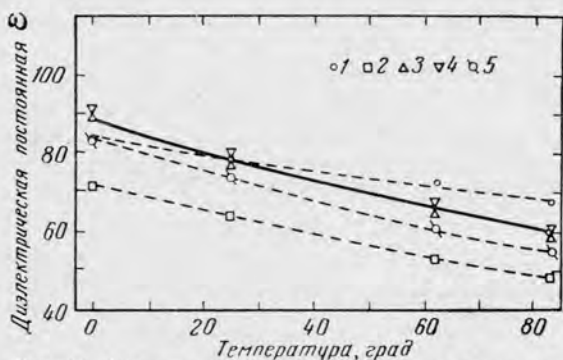


Рис. 21. Сравнение с данными эксперимента результатов теоретических расчетов диэлектрической постоянной жидкой воды при разных температурах, произведенных различными авторами:

1 — Остером, Кирквудом; 2 — Поплом; 3 — Хеггисом, Хастедом, Бухананом; 4 — Харрисом, Олдером; 5 — Харрисом; сплошная линия — данные эксперимента.

Можно ожидать, что при прочих равных условиях вода с искаженной структурой будет иметь более высокую плотность, чем вода с нормальной структурой.

Рассмотрим зависимость от структуры воды одного из ее наиболее важных физических свойств — вязкости. Напомню, что если почти для всех природных соединений характерно увеличение вязкости по мере повышения давления, то для воды наблюдается обратная картина — в интервале температур от 0 до $20-30^\circ$ с увеличением давления вязкость воды уменьшается и, следовательно, возрастает ее текучесть.

Как упоминалось, структурные особенности воды легко объясняют эту аномалию. С повышением давления происходит нарушение части водородных связей, подвижность частиц воды становится больше, а вместе с ней возрастает и подвижность воды в целом. Что касается связи между температурой воды и ее вязкостью, то ее тенденция такая же, как и у других природных веществ, — по мере повышения температуры вязкость уменьшается. Однако абсолютные величины вязкости и тем самым подвижность жидкой воды находятся при этом в прямой зависимости от количества сохранившихся

в ней водородных связей. Чем больше в воде молекул с сохранившимися водородными связями, тем больше оказывается вязкость воды и тем в меньшей степени выражены ее проникающие свойства. С увеличением температуры число молекул воды, связанных в льдоподобных каркасах, начинает уменьшаться. Этот процесс должен в конце концов привести к полному разрушению льдоподобных образований и к появлению у воды максимальной степени подвижности.

Воздействие твердой поверхности минеральных частиц приводит к увеличению вязкости воды. Экспериментально доказано, что вязкость воды, находящейся близ поверхности глинистых частиц, всегда больше, чем у свободной воды (Лоу, 1966).

Диэлектрическая проницаемость, определяющая свойства воды как растворителя, как и следовало ожидать, с повышением температуры уменьшается (рис. 21). Диэлектрическая проницаемость в основном определяется величиной ориентационной поляризации среды, образующейся под влиянием электрического поля свободного заряда. В воде электрическое поле создается за счет существования у молекул воды электрического дипольного момента. Большая величина последнего обуславливает аномально высокие значения диэлектрической постоянной воды.

Однако величина дипольного момента находится в прямой зависимости от высокой степени упорядоченности расположения молекул воды в ее структуре, ибо постоянный дипольный момент молекулы воды, определяемый несимметричностью ее строения, сравнительно невысок. Как подчеркивает Ю. В. Гуриков (1960), образование водородной связи между первоначально свободными молекулами воды эквивалентно появлению диполя, положительный конец которого располагается на протоне, а отрицательный — в центре деформированного электронного облака, создаваемого парой неподеленных электронов атома кислорода. Значительно возросший при этом дипольный момент молекул воды приводит к одновременному увеличению поляризации последней, а вместе с ней — и способности к растворению ионов. Тем самым, значительная поляризация связи O—H в молекуле воды, а также свойства воды как полярной жидкости определяются существованием водородных связей. Собственная полярность связи O—H, как установили Бёрнелл и Коулсон (Burnelle, Coulson, 1957), очень невелика.

По мере повышения температуры величина ориентационной поляризации, изменяющаяся с температурой как $1/T$, становится меньше. Вместе с ней будет уменьшаться и диэлектрическая постоянная. При этом можно ожидать, что у мономерной воды, молекулы которой полностью свободны от водородной связи и обладают лишь собственным дипольным моментом, величина диэлектрической постоянной окажется не на много выше той, которая свойственна неполярным жидкостям.

Вместе с диэлектрической постоянной у мономерной воды резко упадет и способность к растворению ионов, понизится температура плавления и кипения, увеличится плотность и т. д. Коротко говоря,

все ее физические свойства должны будут приблизиться при этом к свойствам неполярных аналогов воды, расположенных ниже по периодической таблице, а именно гидридов теллура, селена и серы.

Наблюдения над прочносвязанной водой, которая по своей структуре наиболее близка к мономерной, подтверждают эти ожидания. Имеющиеся в литературе сведения показывают резкое отличие ее диэлектрических свойств от свойств свободной воды. Величина диэлектрической постоянной для связанной воды в среднем равна 2,2 (против 80 для свободной воды при комнатной температуре), а способность к растворению ионов понижена, вплоть до полного исчезновения. Ее плотность превышает плотность свободной воды (Овчаренко, 1961), температура ее замерзания значительно ниже 0° . В мерзлых глинистых грунтах вода в незамерзшем состоянии была зафиксирована при температуре -78° (Воицос, McCool, 1916)¹. Теплоемкость связанной воды приближается к теплоемкости льда и составляет 0,5 (Затенецкая, 1963).

Интересно отметить, что диэлектрическая проницаемость связанной воды в определенной степени зависит от диэлектрической постоянной минерала, на котором она адсорбирована. Поэтому, как отмечают Е. В. Рожкова, К. С. Ершова и Н. И. Андрусенко (1962), вызванные какими-либо воздействиями перемены в кристаллической структуре минерала, которые сопровождаются изменением его диэлектрических свойств, должны привести также к изменению диэлектрической проницаемости связанной воды, а вместе с тем и ее растворяющей способности.

С уменьшением диэлектрической проницаемости воды и при одновременном снижении степени поляризации молекул воды гидратные оболочки ионов нарушаются и растворенные частицы начинают объединяться в ионные ассоциаты. Такие ионные ассоциаты можно рассматривать как зародыши кристаллической фазы, выполняющие роль центров кристаллизации при выпадении солей из раствора в процессе уменьшения его растворяющей способности.

Как показывает Коссель (Kossel, 1930), вначале возникают ионные цепочки, ибо при этом каждый вновь присоединяющийся ион испытывает наименьшее отталкивание со стороны одноименно заряженных ионов. Затем цепочки соединяются с образованием «двухмерных ионных плоскостей», а настоящий трехмерный кристалл образуется из двух таких плоскостей при взаимном наложении их друг на друга.

Водородные связи обуславливают необычайную силу сцепления воды, проявляющуюся в ее высоком поверхностном натяжении. С ними связывается и необыкновенная способность воды прилипать

¹ Следует отметить, что могут возникнуть условия, при которых температура плавления и кипения воды окажется выше, чем в обычных условиях. Это достигается путем понижения внутреннего давления, возникающего при образовании водородных связей между молекулами воды. Расчет показывает, что при полном устранении внутреннего давления температура таяния льда была бы выше -15° (Басвед, Родебуш, 1956).

к различным веществам, т. е. смачивать их. Процесс смачивания, например, стекла заключается в образовании водородных связей между диполями молекул воды и атомами кислорода кремнезема, участвующими в строении поверхности стекла. Подобным же образом вода смачивает другие твердые вещества, в строении которых существенное участие принимают атомы кислорода (Девис, Дей, 1964).

В заключение остановимся на физических свойствах воды вблизи надкритического состояния. Как уже отмечалось, в высокотемпературной газообразной воде, сжатой до плотностей $0,03 \text{ г/см}^3$ и более, наблюдаются процессы ассоциации молекул воды. Но возникновение ассоциатов влечет за собой появление в высокотемпературной системе свойств, характерных для полярных жидкостей, ибо известно, что возникновение у мономерных молекул воды водородной связи эквивалентно появлению у них дипольного момента, а вместе с ним и способности к поляризации. Тем самым вода в условиях надкритических температур вновь приобретает достаточно высокую диэлектрическую проницаемость и становится растворителем ионов, т. е. у нее проявляются свойства, которые она должна бы была утратить, если бы повышение температуры происходило при небольших давлениях.

Чем больше плотность высокотемпературных водяных газов, тем выше при заданной температуре величина диэлектрической постоянной. С другой стороны, при постоянном давлении повышение температуры сопровождается уменьшением диэлектрической постоянной (табл. 16). При достаточно высокой плотности порядка $1,0 \text{ г/см}^3$ даже при температуре 800° диэлектрическая постоянная водяных газов не опускается ниже 15, т. е. оказывается довольно большой, и соответствует диэлектрической постоянной многих органических полярных растворителей при обычных температурах.

Таблица 16

Диэлектрическая постоянная воды при надкритических температурах в зависимости от ее плотности для температур от 378 до 393° (по Fogo a. o., 1954) и от 400 до 800° (по Quist, Marchall, 1965)

Температура, град	При плотности воды, г/см^3								
	0,10	0,15	0,20	0,23	0,26	0,29	0,32	0,34	0,36
378	1,85	2,36	2,97	3,43	3,97	4,58	5,26	5,75	6,25
383	1,84	2,33	2,94	3,39	3,93	4,53	5,21	5,70	6,19
388	1,83	2,31	2,91	3,36	3,89	4,49	5,17	5,65	6,13
393	1,82	2,29	2,89	3,33	3,85	4,45	5,13	5,60	6,07
400	1,83		3,13				4,9		
500	1,71		2,81				4,3		
600	1,63		2,58				3,9		
700	1,56		2,40				3,5		
800	1,51		2,26				3,2		

Температура, град	При плотности воды, г/см ³								
	0,38	0,40	0,45	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	1,00
378	6,76	7,27	8,58	9,94					
383	6,69	7,19	8,49	9,83					
388	6,62	7,12	8,40	9,72					
393	6,55	7,05	8,31	9,61					
400		7,1		9,7	12,7	16,0	19,5	23,2	26,8
500		6,1		8,3	10,8	13,5	16,5	19,5	22,6
600		5,4		7,3	9,4	11,7	14,2	16,8	19,4
700		4,9		6,5	8,3	10,4	12,5	14,8	17,0
800		4,5		5,9	7,5	9,3	11,2	13,2	15,1

Примечание. Величины диэлектрической постоянной для интервала температур от 400 до 800°, помещенные в графе плотности 0,32 г/см³, соответствуют плотности 0,30 г/см³.

Вязкость воды в надкритическом состоянии в зависимости от температуры и давления меняется двояко. Как подчеркивает Франк (Frank, 1961), для водяного газа «в разбавленном состоянии», под которым автор понимает его состояние при плотности не более 0,4 г/см³, с возрастанием температуры вязкость увеличивается, а для газа, находящегося при «жидкоподобной» плотности, т. е. при 0,6 г/см³ и выше, наоборот, падает (табл. 17).

Таблица 17

Оценочная величина вязкости воды (снз) при надкритических температурах в зависимости от ее плотности (по Frank, 1961)

Температура, град	При атмосферном давлении	При плотности воды, г/см ³				
		0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
400	0,023	0,037	0,053	0,071	0,092	0,107
500	0,027	0,039	0,053	0,070	0,087	0,103
600	0,031	0,042	0,055	0,070	0,085	0,101
800	0,039	0,047	0,059	0,071	0,083	0,098

Инверсия вязкости воды, отмечаемая при высоких давлениях, находится, по-видимому, в прямой связи с инверсией температуры ее замерзания. И то, и другое имеет место в области давлений около 2 кбар, когда уменьшение обоих параметров при повышении нагрузок сменяется их возрастанием (см. табл. 13 и рис. 19).

«Структурная память» воды

Под «структурной памятью» воды понимается проявление аномальности ее физических свойств, возникшей под воздействием внешней среды — температуры, давления, внешних полей и т. д. — и не исчезающей в течение какого-то времени после прекращения этого воздействия. В физической сущности «структурной памяти» очень много неясного, и у ряда исследователей реальность ее существования у воды вызывает серьезные сомнения. Например, В. Г. Левич (1966), опираясь на классические законы термодинамики, считает, что при снятии внешних воздействий все вызванные ими изменения в свойствах воды сразу же должны бесследно исчезнуть, а система должна вернуться в исходное состояние. Тем не менее, постепенно накапливается все больший фактический материал, говорящий в пользу того, что для перестройки структуры воды после снятия внешних воздействий требуется какой-то промежуток времени, в течение которого она сохраняет свойства, не присущие ей в обычных условиях.

Впервые вопрос о «структурной памяти» воды возник в связи с изменением ее свойств под воздействием магнитных полей. Как установил В. И. Классен (1966), эффект магнитной обработки воды исчезает не сразу после снятия магнитного поля, а сохраняется, постепенно спадая, в течение нескольких часов или даже суток. Аналогичные данные были получены Джоши и Каматом (Ioshi, Kamat, 1966). Работая с водой, подвергшейся тройной дистилляции, они установили, что разница в величине концентрации водородных ионов рН, возникшая под воздействием магнитного поля, не исчезает и через 10 дней после снятия поля. Она не меняется даже при доведении омагниченной воды до кипения и последующем ее охлаждении, при ее замораживании и последующем нагревании.

«Структурная память», вероятно, является причиной того, что физические свойства воды, доведенной до какой-то температуры путем нагревания, подчас отличаются от свойств той воды, которая при остывании достигла этой температуры.

Как установил В. И. Данилов (1956), вода, нагретая после замораживания до температуры, немного превышающей 0° , затем замерзает при температуре чуть ниже 0° , а при нагревании до $40-50^{\circ}$ — при температуре $-11,6^{\circ}$. Ф. А. Летников и Т. В. Кашеева, как явствует из обзора Н. И. Хитарова (1967), отмечали, что вода, предельно нагретая при давлении 800 атм до температуры 500° , сохраняла при охлаждении до 25° повышенную способность к растворению компонентов и имела более низкую плотность и меньшую величину рН.

Со «структурной памятью» следует, видимо, связывать и аномальные свойства воды, сконденсированной в капиллярах из ненасыщенных паров, о которых упоминалось в главе 8. Физические свойства

скоонденсированной воды и воды, не претерпевшей парообразного состояния, при одних и тех же температурах и давлениях заметно отличаются друг от друга, причем эти различия сохраняются неизменными в течение многих месяцев (Дерягин, 1967).

В последнее время большое внимание привлекают свойства талой воды, ее способность усваиваться живым организмом лучше обычной воды. Известно, например, что наиболее бурный рост микроорганизмов в полярных областях наблюдается у кромки тающих льдов. Американские фермеры утверждают, что введение в рацион кормления свиней талой воды значительно ускоряет их развитие, добавляя, образно говоря, «по одному бифштексу в день с каждой свиньи».

Биофизические исследования показали, что вода в живом организме отличается повышенной степенью структурной упорядоченности по сравнению со структурой свободной воды при той же температуре (Гуман, 1966). Отсюда можно ожидать, что талая вода в большей степени соответствует по своему строению воде в организме, чем обычная вода. Ведь процесс усвоения воды организмом прежде всего определяется количеством затрачиваемой энергии; чем меньше требуется энергии, тем легче протекает этот процесс. Но затраты энергии определяются работой, необходимой для приведения структуры потребляемой организмом воды до состояния, пригодного для ее дальнейшего усвоения. Поэтому вода с более высокой степенью структурной упорядоченности должна усваиваться живым организмом быстрее и лучше, чем вода, структура которой менее упорядочена. Таким образом, мы подходим к мысли о том, что при фиксированной температуре структура талой воды должна быть более упорядоченной, чем структура обычной воды.

Различия в физических свойствах талой воды в определенной степени подтверждаются экспериментальными данными Ю. А. Сикорского, Г. И. Вертепной и М. Г. Красильник (1959). Измеряя диэлектрическую постоянную талой воды при температуре таяния, они установили ее изменение в зависимости от времени, прошедшего после перехода воды из твердого состояния в жидкое. Если через 264 сек после момента таяния диэлектрическая постоянная составила 74,0, то через 330 сек она была равна 79,0, а через 750 сек — 81,0. Это интерпретируется авторами как результат постепенного разрушения льдоподобных структур талой воды, наследованных ото льда, и приближения ее свойств к свойствам обычной воды.

Итак, талая вода может быть еще одним примером «структурной памяти» воды, примером того, как в течение достаточно длительного промежутка времени она сохраняет несвойственную ей при данных условиях упорядоченность льдоподобных каркасов.

Структура и свойства тяжелой воды

Данные рентгенографических исследований показывают, что структура тяжелой и обычной воды в общем идентична (Steward, 1934). Тем не менее, в физических свойствах этих двух изотопных соединений намечаются совершенно определенные черты различия.

Максимальная плотность тяжелой воды отмечается не при 4° , как у обычной, а при $11,2^\circ$ и составляет 1,0559 (Фронтасьев, Шрайбер, 1965). Температура плавления тяжелой воды равняется $3,8^\circ$, температура кипения $101,4^\circ$. Ее вязкость в сопоставимых условиях выше, чем у обычной воды. Отношение величин вязкости обоих соединений, например, при 25° составляет 1,232 (Киршенбаум, 1953). Диэлектрическая постоянная тяжелой воды по данным Уаймена и Инголласа (Wuman, Ingalls, 1938) примерно на 1%, а по данным Виделиха и др. (Vidulich, Evans, Kay, 1967), — на 0,3—0,5% ниже, чем у обычной.

На $5-10^\circ$ сдвинута в сторону более высоких температур верхняя граница области аномального поведения ряда физических свойств воды, которая у обычной воды располагается в пределах $55-60^\circ$. Минимум электронной поляризуемости молекул тяжелой воды наблюдается при $60-65^\circ$ (Фронтасьев, Шрайбер, 1965), минимум адиабатической сжимаемости при 70° (Рабинович, 1960).

По мере роста температуры разница между физическими свойствами тяжелой и обычной воды начинает сглаживаться. Так, максимальная разница между их плотностями отмечается при 40° . В дальнейшем эта разница уменьшается и при 370° полностью исчезает. Отношение вязкости тяжелой и обычной воды при 0° составляет 1,309, при 25° — 1,232, а при 35° — 1,198. Их молярные объемы при 0° различаются примерно на $0,10 \text{ см}^3/\text{моль}$, при 10° — на $0,089 \text{ см}^3/\text{моль}$ и при 40° — на $0,052 \text{ см}^3/\text{моль}$ (Киршенбаум, 1953).

При повышенных давлениях (наблюдения велись при нагрузках не более 1200 кг/см^2) для тяжелой воды, как и для обычной, характерно аномальное изменение вязкости: с ростом давления вязкость уменьшается, проходит через минимум, а затем начинает возрастать. По мере увеличения температуры минимум вязкости уменьшается по абсолютной величине и проявляется при все более низких величинах давления. При $35-40^\circ$ аномалия вязкости исчезает, и в дальнейшем с ростом давления увеличивается и вязкость (Агаев, Юсубова, 1967).

Разница в физических свойствах тяжелой и обычной воды связана с различиями в размерах их молекул. С помощью электронной дифракции (Shubata, Bartell, 1965) установлено, что расстояние $O-D$ в молекуле тяжелой воды составляет $0,976 \pm 0,003 \text{ \AA}$ против $0,970 \pm 0,0025 \text{ \AA}$ для расстояния $O-H$ в обычной воде, а угол DOD — $104,2 \pm 3^\circ$ против $107,2 \pm 3^\circ$ для угла HOH . Среднеквад-

ратичная амплитуда колебания связи $O-D$ равна $0,0564 \pm 0,002 \text{ \AA}$, а связи $O-H$ $0,0666 \pm 0,003 \text{ \AA}$.

Благодаря меньшим размерам и одновременно большей массе молекул тяжелой воды последние при возникновении льдоподобных структур оказываются ближе друг к другу, чем молекулы обычной воды. Поэтому дейтериевая связь заметно прочнее водородной. По данным И. Б. Рабиновича (1964), разница в их энергии составляет около $0,1 \text{ ккал/моль}$. Еще большие величины этой разницы, достигающие $0,24$ и $0,3 \text{ ккал/моль}$, указывают соответственно Немети и Шерага (Némethy, Scheraga, 1964) и Е. К. Легин (1967).

Размеры льдоподобных роев в тяжелой воде больше, чем в обычной. По результатам термодинамических расчетов Немети и Шераги, при водородной связи величина роев при температуре воды 30° составляет в среднем $46,5$ молекулы, а при дейтериевой связи — $55,7$ молекулы. С возрастанием температуры размеры роев в тяжелой воде уменьшаются быстрее, чем в обычной. Если при 4° отношение неразорванных дейтериевых связей к неразорванным водородным составляет $1,056$, то при 65° оно падает до $1,017$. Таким образом видно, что более стабильная структура тяжелой воды под воздействием температуры разрушается интенсивнее, чем структура обычной воды.

Выводы Немети и Шераги о пониженной устойчивости структуры тяжелой воды к воздействиям внешних факторов подтверждаются данными термодинамических расчетов В. М. Вдовенко, Ю. В. Гурикова и Е. К. Легина (1966), хотя последние считают такое совпадение до некоторой степени случайным. Рассмотрев термодинамические свойства тяжелой воды с позиций структурно однородной модели О. Я. Самойлова, они пришли к мысли о повышенном темпе разрушения ее структуры под влиянием как температуры, так и давления. По их мнению, этот вывод можно принять как некоторый общий принцип — при одинаковом внешнем воздействии интенсивнее разрушается более прочная структура.

С точки зрения представлений, развиваемых группой исследователей во главе с Джоном (John, Grosh, Ree, Eyring, 1966), льдоподобные рои как в тяжелой воде, так и в обычной состоят из 46 молекул и не меняют своих размеров с увеличением температуры воды. Повышение температуры приводит лишь к изменению концентрации роев среди более плотной фазы, соответствующей структуре льда III. Более прочный характер дейтериевых связей по сравнению с водородными сказывается на том, что величина концентрации льдоподобных роев при нагревании тяжелой воды уменьшается значительно медленнее, чем обычной (см. табл. 12). Если при 20° концентрация льдоподобных роев в тяжелой воде в полтора раза выше, чем в обычной, то при 40° она выше уже в два раза.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

ГЛАВА 16

Влияние растворенных ионов на структуру и физические свойства воды Понятие структурной температуры и внутреннего давления

Дж. Бернал и Р. Фаулер (1934), впервые рассмотрев структуру воды с позиций существования в ней водородных связей, одновременно поставили вопрос о тех изменениях, которые должна претерпеть эта структура при появлении в воде заряженных частиц.

Они подчеркнули, что поскольку внутреннее поле чистой воды определяется электростатическим полем диполя, то оно неизбежно должно измениться при введении в эту полярную систему заряженных ионов. Но дипольный момент молекул воды самым непосредственным образом связан с существованием водородных связей. Поэтому естественно ожидать, что изменение его величины будет как-то влиять на водородные связи, а вместе с ними и на структуру водной части растворов. Строение раствора обуславливается тем самым наложением на структуру воды структуры, создаваемой растворенными ионами и зависящей от действующих между ними кулоновских сил.

Эффект влияния ионов на структуру воды должен быть примерно пропорционален поляризующей силе иона, точнее — плотности его заряда, под которой следует понимать отношение заряда иона к его радиусу. В схематичном виде этот эффект заключается в следующем.

В чистой воде каждая ее молекула окружена четырьмя другими в виде тетраэдра. Из соседних молекул воды две ориентированы протонными углами по направлению к центральной молекуле, а две другие — углами неподеленной пары электронов. Когда в структуру воды внедряется ион, то результирующие электронные центры молекул воды в случае катиона и протонные углы молекул в случае аниона поворачиваются внутрь ячейки, в которой располагается ион. Уже одно это должно привести к тому, что молекулы воды, притягиваемые ионом, создадут свою упорядоченность, отличную от их упорядоченности в чистой воде. В результате произойдет нарушение структуры воды по отношению к той, какой она должна бы быть в данных условиях при отсутствии ионов.

Однако влияние внедрившегося в структуру воды иона не ограничивается только переориентацией центров ее молекул. Немалую роль играют также геометрические размеры ионов, их соответствие размерам пустот в льдоподобных каркасах воды.

Чем больше размеры иона превышают размеры этих пустот, тем более интенсивно его разрушающее воздействие на льдоподобные образования. Попадая в пустоты льдоподобных каркасов водного растворителя и не помещаясь в них, такие ионы способствуют их разрушению, т. е. разрыву водородных связей между молекулами растворителя. Если к тому же заряд иона невелик, то разорванные водородные связи не будут эффективно заменены сильным взаимодействием молекул растворителя с ионом, и молекулы воды приобретут большую подвижность, чем они ее имели бы при тех же внешних условиях (температуре и давлении) в чистой воде. К числу ионов, разупорядочивающе действующих на структуру воды, относятся такие ионы, как K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Br^- , J^- .

При попадании в структуру воды ионов с большой плотностью заряда, т. е. имеющих небольшие размеры и значительный заряд, эффект оказывается обратным только что описанному. Такие ионы, наоборот, укрепляют льдоподобную структуру воды и тем самым снижают подвижность ее молекул. К их числу принадлежат ионы типа Li^+ , Be^{2+} , Al^{3+} , F^- .

Такая зависимость структуры воды от растворенных в ней ионов позволила Дж. Берналу и Р. Фаулеру предложить понятие структурной температуры. Структурная температура ионного раствора — это температура, при которой чистая вода будет иметь ту же внутреннюю структуру и те же физические свойства (вязкость, плотность, диэлектрическую проницаемость и т. д.), что и ионный раствор при данной температуре. Ионы, разупорядочивающе действующие на структуру воды, повышают структурную температуру ионного раствора, а ионы, стабилизирующие льдоподобные каркасы, наоборот, понижают ее.

К настоящему времени разработаны методы фиксации структурной температуры водных растворов. Наилучшие результаты дает изучение спектров в ближней инфракрасной области. Структурная температура определяется по поглощению на длинах волн 0,965 и 1,156 μ (Luck, 1964, 1965).

Изменение структуры воды при растворении ионов, естественно, предполагает и изменение ее физических свойств. Текучесть воды, представляющая собой величину, обратную вязкости, зависит, как показал Бингхем (Bingham, 1941), от плотности заряда иона. Как видно из табл. 18, возрастание текучести растворов электролитов по отношению к текучести чистой воды снижается тем больше, чем меньше радиус ионов, т. е. чем выше плотность заряда. Для катионов Na^+ и Li^+ , имеющих наивысшую плотность заряда, по сравнению с другими катионами, приведенными в табл. 18, намечается уже отрицательное воздействие на увеличение текучести. Аналогично

вливают анионы OH^- и SO_4^{2-} . Текучесть растворов, содержащих эти ионы, оказывается ниже текучести чистой воды.

Таблица 18
Текучесть однонормальных растворов электролитов при 25° , в лз^{-1}
(по Bingham, 1941)

Катионы	Анионы						
	I^-	Br^-	NO_3^-	ClO_4^-	Cl^-	OH^-	SO_4^{2-}
Rb^+	121,4	116,9	116,8	114,6	114,0	101,6	95,2
NH_4^+	119,9	115,4	115,4	113,2	112,6	109,8	92,0
K^+	119,8	115,3	115,2	113,1	112,5	100,0	
H^+	113,1	108,6	108,6	106,4	105,8		94,4
Na^+	109,9	105,4	105,4	103,2	102,6	90,1	
Li^+	105,5	101,0	101,0	98,8	98,2	85,7	63,5

Примечание. Текучесть чистой воды при 25° равна $111,91 \text{ лз}^{-1}$.

Колебания в величине текучести водных растворов связываются с упорядочивающим или разупорядочивающим воздействием ионов на ближайшие молекулы воды, вследствие чего соответственно затрудняется или облегчается их перемещение в жидком объеме. Если в растворе имеются ионы, влияющие на структуру воды противоположно, то суммарный эффект будет зависеть от индивидуальных свойств каждого иона.

Упорядочивающее воздействие анионов OH^- и SO_4^{2-} оказывается столь большим, что они в полной мере компенсируют разупорядочивающее влияние катионов Rb^+ , NH_4^+ и K^+ , а растворы с их участием обладают меньшей текучестью, чем чистая вода. Еще раз к этому вопросу мы вернемся в главе 21.

Бингхем рассматривал преимущественно одноатомные ионы. Но, как подчеркивает Ф. Ф. Лоу (1966), тенденция к изменению текучести водных растворов, намечаемая для них, сохраняется и для многоатомных ионов. Имеются указания, что небольшие многоатомные ионы со свойственной им очень высокой плотностью заряда, в наибольшей степени упорядочивая структуру водного растворителя, могут понижать способность молекул воды к перемещению на значительном расстоянии от себя. По данным рентгеноструктурного анализа Бреди (Brady, 1960) можно предположить, что на некотором расстоянии от такого иона вода может даже иметь структуру льда.

Весьма чувствительна к структурным нарушениям в воде способность ее молекул к диффузии. Поскольку присутствие ионов в воде должно увеличить извилистость пути диффузии молекул воды, следует ожидать, что коэффициент их самодиффузии при этом уменьшится. Однако данные Венга (Wang, 1954) по измерению коэффициента самодиффузии воды в растворах NaCl , KCl и KJ показали,

что это не так. Снижение величины коэффициента самодиффузии намечается только для растворов NaCl. В растворах KCl и KJ его величина, наоборот, возрастает. В этом сказывается разупорядочивающее воздействие крупных ионов K^+ и J^- на структуру воды, благодаря чему вода становится более текучей.

Интересно оценить воздействие ионов на диэлектрическую проницаемость воды, которой, как известно, придается очень большое значение при рассмотрении свойств воды как растворителя. Исследования Хестеда и его сотрудников (Hastad a. o., 1948) показали, что ионы вносят в диэлектрическую постоянную воды отрицательный вклад, величина которого линейно зависит от концентрации солей. Степень уменьшения диэлектрической постоянной оказывается тем большей, чем выше плотность заряда иона, т. е. чем выше его упорядочивающий эффект. Авторы связывают это с тем, что при высокой плотности заряда иона вокруг него ориентируется наибольшее количество молекул воды. Последние оказываются как бы сферическими включениями с очень низкой диэлектрической постоянной в непрерывной водной среде, имеющей другую диэлектрическую проницаемость.

При таком подходе напрашивается предположение об аналогии между состоянием гидратационных молекул воды в ионном растворе и молекул воды, связанных на твердых поверхностях минеральных образований. Та роль, которая в ионных растворах принадлежит ионам, в случае со связанной водой переходит к активным центрам твердых поверхностей. Вблизи от этих центров молекулы воды также испытывают ориентирующее влияние и свойства их, включая диэлектрическую проницаемость, существенно изменяются. Величина диэлектрической проницаемости, по данным Ф. Д. Овчаренко (1961), падает от 2,2 против 80 для свободной воды при комнатной температуре. Таким образом, если рассматривать, например, поровые воды горных пород, то, используя терминологию Хестеда, связанные молекулы воды можно квалифицировать как включения с очень низкой диэлектрической проницаемостью в непрерывной водной среде, очень мало или совсем не испытывающей ориентирующего воздействия активных центров стенок пор и потому характеризующейся значительно большей величиной диэлектрической постоянной.

Структурные преобразования, происходящие в воде при появлении в ней растворенных ионов, определяют такое интересное явление, как уменьшение объема водного растворителя. Вода при растворении в ней ионов как бы попадает под дополнительное давление, и объем ее уменьшается. Существование у воды такого внутреннего давления подметил Тамман (Tammann, 1893) еще в конце прошлого века.

Дальнейшие исследования показали, что различные ионы в разной степени воздействуют на внутреннее давление воды. Уменьшение объема раствора так называемая электрострикция оказывается тем больше, чем выше энергия взаимодействия ионов с диполями молекул воды (Роднянский, Галинкер, 1957; Desnoyers, Verrall,

Conway, 1965). Цифровые величины зависимости между электрострикцией водных растворов и напряженностью поля, создаваемого заряженными ионами, приведены в табл. 19.

Таблица 19

Электрострификация водных растворов электролитов в зависимости от величины поля растворенных ионов
(Desnoyers а. о., 1965)

Электрострикция Δv , мл/моль	Напряженность поля ионов E , $n \cdot 10^4$ эл.-стат. ед.	Электрострикция Δv , мл/моль	Напряженность поля ионов E , $n \cdot 10^4$ эл.-стат. ед.
0	0	0,995	6,01
$5 \cdot 10^{-4}$	0,04	1,36	10,9
0,010	0,20	1,82	18,2
0,030	0,30	2,36	27,0
0,085	0,55	3,17	40,6
0,210	0,95	5,08	81,6
0,536	2,31	5,71	100

Помимо природы ионов на внутреннем давлении сказываются также температура и давление. Подробнее об этом будет сказано ниже.

С позиций представлений Дж. Бернала и Р. Фаулера указанное явление можно объяснить тем, что растворенные ионы, снижая подвижность молекул воды, делают ее структуру более жесткой. Расстояния между молекулами воды, связываемыми ионами, уменьшаются, координационное число раствора возрастает, а его объем соответственно падает.

ГЛАВА 17

Характер взаимосвязи ионов и молекул воды

После исследований Дж. Бернала и Р. Фаулера стало ясно, что существовавшие до этого представления о зависимости процессов растворения только от электростатического ион-дипольного взаимодействия между ионом и ближайшими молекулами воды уже не могут считаться удовлетворительными. Потребовалось создание моделей водных растворов электролитов, в которых учитывалось бы существование в воде водородных связей.

Одна из первых таких моделей была создана Френком и Эвансом (Frank, Evans, 1945). Основываясь на результатах термодинамических расчетов, они пришли к выводу, что вокруг каждого иона надо различать гидратные оболочки, состоящие из трех слоев воды. Первым таким слоем является слой А. Молекулы воды в пределах этой зоны иммобилизации благодаря ион-дипольному взаимодействию

находятся в состоянии более высокой упорядоченности, чем упорядоченность молекул чистой воды. Их кинетическая энергия сравнительно невелика. Во внешнем слое *C*, которому соответствует остальная масса воды и где влияние иона исчезает или оказывается очень небольшим, структура воды обуславливается главным образом взаимодействием между ее молекулами. Она соответствует, тем самым, структуре чистой воды при данной температуре.

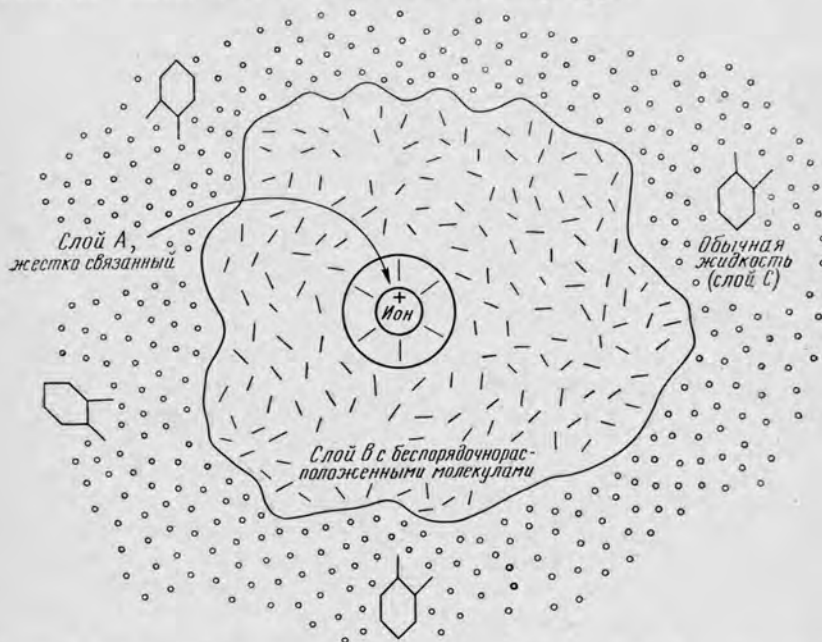


Рис. 22. Модель структуры воды в области, прилегающей к иону (по Frank, Wen, 1945)

Между слоями *A* и *C* располагается средний слой *B*, в котором структура воды оказывается более разупорядоченной, чем в обоих прилегающих слоях (рис. 22). Слои *A* и *B* существуют во всех ионных растворах, но их толщина зависит от иона. Относительная величина этих слоев определяет характер влияния ионов на структуру их водных растворов. Если данный ион увеличивает относительную роль слоя *A*, то он оказывает упорядочивающее влияние на структуру воды и тем самым понижает структурную температуру ионного раствора. В обратном случае, когда главенствующая роль переходит к слою *B*, соответствующий ион приобретает разупорядочивающее влияние и вызывает повышение структурной температуры ионного раствора.

После возникновения идеи о существовании в воде роев молекул с водородными связями Френк и Уэн (Frank, Wen, 1957) рассмотрели вопрос о взаимоотношении растворенных ионов с этими роями. Они

показали, что ионы, у которых толщина слоя *A* не превышает толщины одного слоя молекул воды, будут создавать разупорядочивающий эффект и способствовать дезинтеграции роев. Если же эта толщина превосходит толщину одного слоя молекул воды, то сепарация (разделение) заряда в молекулах воды, располагающихся во внешних частях слоя *A*, позволит ионам вместе с прилегающими к ним слоями *A* служить основой для роста роев, т. е. для увеличения упорядоченности молекул воды в растворе.

В описанной двухслойной модели гидратной оболочки иона весьма интересен вопрос о природе слоя *B* со свойственной ему наибольшей разупорядоченностью. Френк и Уэн (Frank, Wen, 1957) считают, что возникновение этого слоя связано с разным характером влияния, которое испытывают молекулы воды в его пределах со стороны прилегающих к нему слоев *A* и *C*. С одной стороны — это нормальное ориентирующее влияние молекул воды из слоя *C*, стремящееся включить молекулы слоя *B* в свою структуру, с другой — ориентирующее воздействие на диполь сферически симметричного поля иона, которое сводится к стремлению расставить молекулы воды в определенном порядке вокруг иона. При таких условиях между слоями *A* и *C* неизбежно должна возникнуть область конечной ширины, в которой одновременное воздействие этих двух конкурирующих влияний приведет к значительно большему ориентационному беспорядку, чем в слоях *A* и *C*.

Несколько иной точки зрения на этот счет придерживается Ю. В. Гуриков (1960). Он считает более вероятным, что степень упорядоченности воды, наибольшая в слое *A*, монотонно падает в направлении от иона. Своего предельного значения, соответствующего степени упорядоченности чистой воды, она достигает на достаточно большом удалении от иона, в слое *C*. Эффекты разупорядочения в слое *B*, проявляющиеся на фоне сильно связывающего действия электростатического поля иона, также имеют электростатическую природу и никак не связаны с дезорганизующим действием молекул слоя *C*. Роль своеобразного разрушителя структуры в слое *B*, по мнению Ю. В. Гурикова, выполняет сама водородная связь.

При ориентации положительно заряженным ионом молекул воды из первого и второго слоя его гидратной оболочки между этими молекулами может возникнуть водородная связь (рис. 23, *a*). Диполь воды построен асимметрично, его положительный полюс, находящийся на протонах атомов водорода, располагается ближе к периферии молекулы воды, чем отрицательный. Последний



Рис. 23. Схема взаимодействия молекул воды из первого и второго гидратных слоев вокруг катиона (по Гурикову, 1960)

находится в центре деформированного электронного облака, создаваемого парой неподеленных электронов атома кислорода (см. рис. 2). Вследствие этого положительный конец диполя воды оказывается на меньшем расстоянии от катиона, чем отрицательный, что вызывает некоторое увеличение энергии системы. Но, как явствует из законов термодинамики, равновесное состояние требует минимума свободной энергии, поэтому могут возникнуть условия, при которых молекула второго слоя гидратной оболочки, стремясь к равновесному состоянию, изменит свою прежнюю конфигурацию (рис. 23, б). Вероятность образования водородной связи между обеими молекулами в таком случае уменьшится, так как их протоны окажутся рядом, и во втором слое оболочки, соответствующем слою *B*, возникнет разупорядоченность.

Диффузия иона в воде с учетом существования вокруг него двухслойной гидратной оболочки осуществляется, по мнению В. М. Вдовенко, Ю. В. Гурикова и Е. К. Легина (1966₁), через ряд отдельных элементарных актов. В каждом элементарном акте диффузии гидратного комплекса (ион + слой *A*) следует выделить две стадии: выход молекулы воды слоя *B* из положения равновесия, ближайшего к гидратному комплексу, и смещение гидратного комплекса в образовавшуюся полость. Какое-то количество ионов, возможно, будет перемещаться без гидратной оболочки.

Величину коэффициента диффузии иона, в которой отразилось бы влияние структуры воды на характер его перемещения в растворе, можно получить только с учетом обоих этих процессов. Как видно из табл. 20, вследствие взаимодействия иона с окружающими его молекулами воды коэффициент диффузии не всегда зависит от массы иона. Например, диффузионные возможности тяжелых щелочных ионов значительно больше, чем самого легкого из них иона Li^+ .

Таблица 20
Коэффициент диффузии ионов в воде с учетом их взаимодействия с молекулами воды при 25°
(Вдовенко, Гуриков, Легин, 1966₁)

Ион	Атомный вес	Коэффициент диффузии, $n \cdot 10^8$ см ² /сек	Ион	Атомный вес	Коэффициент диффузии, $n \cdot 10^8$ см ² /сек
Li^+	6,9	1,03	F^-	19,0	1,47
Na^+	23,0	1,33	Cl^-	35,45	2,03
K^+	39,1	1,955	J^-	126,9	2,04
Cs^+	132,9	2,055	NO_3^-	62,0	1,90
Ag^+	107,9	1,65	ClO_4^-	99,45	1,79
NH_4^+	18,0	1,96	H_2O	18,0	1,93

Двухслойная модель гидратной оболочки иона была применена Френком для объяснения процессов гидратации в разбавленных водных растворах. Сато (Sato, 1960) показал, что эта модель пригодна и для концентрированных растворов.

При повышении концентрации раствора средние расстояния между гидратированными ионами уменьшаются, а окружающие их гидратные оболочки (слои *A* и *B*) начинают постепенно сближаться. Сближение происходит за счет уменьшения объема, занимаемого структурно не нарушенной водой, т. е. за счет слоя *C*. В конце концов при так называемых критических значениях концентрации ионов, равных примерно 1,5—2 моль/л, происходит перекрытие гидратных оболочек слоя *B*. Выше этих значений область структурно нормальной воды в растворе перестает существовать. При достаточно больших концентрациях (выше 2 моль/л) структура ионного

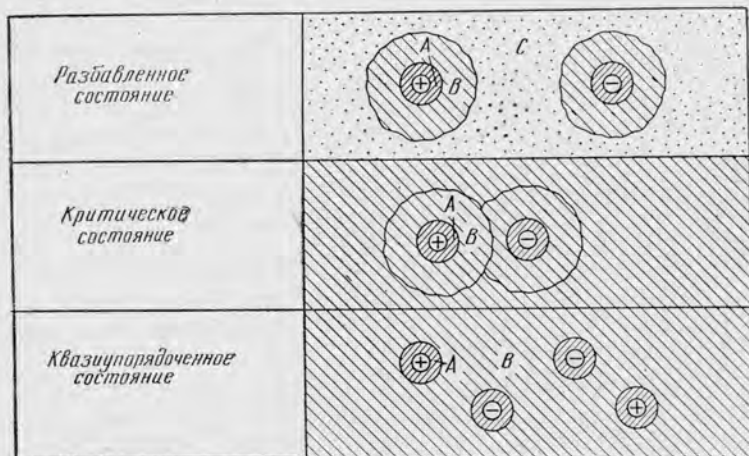


Рис. 24. Схема взаиморасположения гидратных слоев воды и растворенных ионов при различных концентрациях водных растворов (по Satoh, 1960)

водного раствора качественно отличается от разбавленного раствора своей квазиупорядоченностью и напоминает по своей сути структуру расплавленной соли (рис. 24).

О. Я. Самойлов (1957) рассматривает характер взаимосвязи ионов с молекулами воды, используя некоторые положения из учения о твердых растворах. Как известно, кристаллические твердые растворы по своему строению разделяются на ряд типов, в том числе на твердые растворы замещения и внедрения. В твердых растворах замещения, образованных двумя металлами, атомы одного металла замещают в кристаллической решетке атомы другого. В твердых растворах внедрения, обычно образующихся при растворении неметаллов в металлах, атомы неметалла располагаются в промежутках между атомами металла.

Основываясь на данных рентгеноструктурного анализа, О. Я. Самойлов считает, что одноатомные ионы в растворах располагаются подобно молекулам воды, т. е. распределены в структуре воды, как бы замещая ее молекулы.

При растворении многоатомных ионов в целом ряде случаев возникают растворы, построенные по типу внедрения. К их числу относится, например, раствор, содержащий ион уранила UO_2^{2+} . Исследование разбавленных растворов хлорида и нитрата уранила показало, что ион уранила, имеющий вытянутую линейную форму, располагается в пустотах льдоподобных структур воды, как бы внедрен в них (Самойлов, 1956). По данным Шопена и Бьюса (Choppin, Buijs, 1963) такой же способностью к внедрению в льдоподобные рои молекул воды обладают ионы водорода и гидроксила. При ряде условий эта же способность присуща молекулам свободного кислорода (Самойлов, 1957).

Правда, как подчеркивает О. Я. Самойлов, проводимые аналогии с твердыми растворами весьма условны. Как при «замещении» молекул воды, так и при внедрении в пустоты ее структуры, ионы благодаря свойственным им электростатическим зарядам как-то нарушают структуру воды, переориентируя ее ближайшие молекулы. Но тем не менее для характеристики общей схемы взаимосвязи ионов с молекулами воды аналогия с твердыми растворами замещения и внедрения вполне подходит. Это, помимо О. Я. Самойлова, отмечает также Г. Б. Бокий (1954).

Ю. П. Сырников (1966) при оценке взаимовлияния растворенных ионов и молекул воды привлекает представления квантовой механики. Растворенная частица должна возмущающе действовать на электронные оболочки ближайшей молекулы воды. Эти взаимодействия обычно учитываются как силы отталкивания и являются короткодействующими, поскольку они резко убывают с увеличением расстояния между частицей и молекулой воды. Но водородная связь, соединяющая молекулы воды, позволяет рассматривать обусловленные ею льдоподобные образования с позиций квантовой механики как нечто единое целое. Возмущение, вызываемое растворенным ионом на одной стороне льдоподобного каркаса или роя, должно сказаться на силах отталкивания, которые испытывает другая частица на противоположной его стороне. Таким образом, благодаря наличию ассоциатов молекул воды короткодействующие взаимодействия могут проявиться как «дальнедействующие». Чем более упорядочена структура воды, т. е. чем больше расстояние от одной стороны льдоподобного каркаса до другой, тем на больших расстояниях будет чувствоваться это влияние.

Силы отталкивания вносят существенный вклад в химические потенциалы растворенных ионов, что, в свою очередь, влияет на растворимость, поэтому вещество, изменяющее упорядоченность структуры воды, должно изменять растворимость и других веществ. Такое влияние на силы отталкивания, вызванное каким-то веществом и передаваемое по цепям водородных связей, может увеличивать растворимость одних сортов ионов и уменьшать растворимость других. Все будет определяться структурой электронных оболочек этих ионов.

Гидратация ионов. Понятия положительной и отрицательной гидратации

Гидратация ионов представляет собой, как известно, результат взаимодействия растворенного вещества с растворителем. Влияние процесса гидратации на структуру воды детально рассмотрел О. Я. Самойлов (1957).

Ранее гидратацию оценивали только как процесс электростатического связывания ионами какого-то определенного количества молекул воды. При этом совершенно не учитывалось воздействие, которое гидратирующиеся ионы могли оказывать на характер движения ближайших к ним молекул воды раствора. С иных позиций подошел к изучению процесса гидратации О. Я. Самойлов. Он показал, что этот процесс следует рассматривать не как связывание ионами того или иного числа молекул воды, а как действие ионов на тепловое и, прежде всего, на трансляционное движение (активированные скачки) ближайших молекул воды раствора.

Молекулы воды, взаимодействуя с ионами, под влиянием их электрического поля изменяют характер своего трансляционного движения. Чтобы выйти из ближайшего окружения иона, избавившись от его влияния, молекула воды должна преодолеть так называемый потенциальный барьер, величина которого растет по мере усиления взаимодействия иона с ближайшими молекулами воды (положительный вклад) и уменьшается при разрушающем воздействии иона на структуру воды (отрицательный вклад).

Условия взаимодействия ионов с молекулами воды в процессе гидратации можно охарактеризовать величинами τ_i/τ и ΔE_i , где τ — среднее время, в течение которого молекула воды, находящаяся в окружении только молекул воды, пребывает в положении равновесия, τ_i — среднее время пребывания молекулы воды в ближайшем к иону положении равновесия и ΔE_i — величина, характеризующая изменение под действием ионов потенциальных барьеров, разделяющих соседние положения равновесия молекул воды, т. е. характеристика ближней гидратации ионов. Различия в величинах τ и τ_i определяются тем, что ион энергетически не эквивалентен молекуле воды. Поэтому и величина потенциального барьера E , соответствующая чистой воде, в случае появления в воде иона становится равной $E + \Delta E_i$.

Указанные величины, являющиеся достаточно общими количественными характеристиками процесса гидратации, связаны друг с другом следующим уравнением:

$$\tau_i/\tau = e^{\Delta E_i/RT},$$

где $e = 2,71828 \dots$ — основание натурального логарифма;

$R = 0,08205$ — газовая постоянная;

T — температура по абсолютной шкале Кельвина.

Таким образом, задачу количественной характеристики гидратации можно свести к оценке величины ΔE_i .

В результате такой оценки могут быть получены следующие соотношения:

- 1) $\Delta E_i > 0$ и, тем самым, $\tau_i/\tau > 1$;
- 2) $\Delta E_i < 0$ и $\tau_i/\tau < 1$.

Первый случай будет соответствовать эффективному связыванию ионами ближайших молекул воды раствора. Оно должно повлечь за собой ослабление трансляционного движения ближайших молекул воды, вследствие чего последние становятся менее подвижными, чем в чистой воде. Это явление О. Я. Самойлов назвал положительной гидратацией. Для его возникновения необходимо присутствие в растворе ионов с большой плотностью заряда, типа Li^+ , F^- и т. д.

Во втором случае молекулы воды вблизи ионов становятся более подвижными, чем в чистой воде, т. е. они обмениваются вокруг ионов чаще, чем если бы этих ионов не было. Величина потенциального барьера, преодолеваемого молекулой воды, оказывается при этом меньше энергии активации самодиффузии в чистой воде, вследствие чего отрицательный вклад иона не компенсируется положительным. Происходит как бы частичное расплавление существовавших льдоподобных каркасов.

Это явление, несколько неожиданное с позиций существовавших представлений о гидратации, получило название отрицательной гидратации. Оно возникает при наличии в растворе ионов большого размера и с малыми зарядами: K^+ , Cs^+ , Br^- , I^- и т. д.

Величины ΔE_i для некоторых ионов приводятся в табл. 21.

Таблица 21

Характеристика ближней гидратации ΔE_i для некоторых ионов при температуре раствора $21,5^\circ$
(Гончаров и др., 1967)

Li^+	Na^+	K^+	Cs^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	La^{3+}
+0,56	+0,14	-0,36	-0,31	+0,80	+0,28	+0,34	+0,02	+2,13
NH_4^+	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	NO_3^-	ClO_4^-	SO_4^{2-}	
-0,35	+0,20	-0,21	-0,39	-0,24	-0,44	-0,47	+0,15	

Таким образом, положительная гидратация будет соответствовать увеличению прочности водородных связей в водном растворе, а отрицательная — ее уменьшению. Границе между положительной и отрицательной гидратацией ионов соответствует равенство поло-

жительных и отрицательных вкладов или, по В. И. Тихомирову (1963), значений упорядочивающих и разупорядочивающих эффектов. Упорядочивающий эффект иона возрастает по мере увеличения энергии взаимодействия ион — вода, т. е. плотности его заряда.

Различный характер гидратации ионов достаточно четко фиксируется рядом физических методов, в частности методами ядерного магнитного резонанса и инфракрасной спектроскопии.

Как известно, время релаксации протонов воды непосредственно связано с подвижностью ее молекул; с увеличением их подвижности время релаксации увеличивается, а с уменьшением — уменьшается. При наблюдении разбавленных водных растворов гипосульфита калия и натрия было установлено, что в первом случае время релаксации воды превышает время релаксации протонов гипосульфита, а во втором, — наоборот, оно оказывается меньше (Жерновой, Яковлев, 1963). Это соответствует характеру гидратации ионов калия и натрия. Ион калия разупорядочивает структуру воды и вблизи от него молекулы воды становятся более подвижными, а натрий относится к числу положительно гидратирующихся ионов.

А. В. Карякин и его сотрудники (1966) изучали гидратацию ионов в водных растворах с помощью инфракрасных спектров. Ими установлено, что изменение структуры воды в ближайшем окружении ионов проявляется в спектрах поглощения в виде деформации полос поглощения ОН-групп молекул воды. Степень деформации полос поглощения зависит от характера воздействия ионов на структуру воды. Проинтерпретировав полученные спектры, авторы смогли разделить изученные ими ионы на следующие группы:

1) катионы, увеличивающие прочность связи ближайших к иону молекул воды с молекулами второго гидратного слоя, т. е. упорядочивающие структуру воды вблизи ионов: $Al^{3+} > Cr^{3+}; Be^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Mg^{2+}; Li^+ > Na^+$;

2) то же для анионов: $CO_3^{2-} > SO_4^{2-}; OH^- > F^-$;

3) катионы, снижающие прочность связи ближайших к иону молекул воды с молекулами второго гидратного слоя, т. е. разрыхляющие структуру воды вблизи ионов: $Cs^+ > K^+$;

4) то же для анионов: $ReO_4^- > ClO_4^- > J^- > NO_3^- > SCN^- > Cl^-$.

Просмотрев табл. 23 и 24, в которых приведены величины изменений энтропии, связанных со структурными нарушениями воды при гидратации ионов, можно убедиться, что такое разделение ионов, проведенное по данным инфракрасной спектроскопии, на положительно и отрицательно гидратирующиеся, вполне соответствует данным термодинамических расчетов.

Различная гидратационная способность ионов сказывается на характере воздействия внешних полей на свойства воды. Например, кавитационная прочность воды, проявляющаяся при наложении ультразвукового поля, при введении отрицательно гидратирующихся ионов уменьшается, тогда как ионы с положительной гидратацией не изменяют ее (Акуличев, 1966).

Понятия о положительной и отрицательной гидратации, введенные О. Я. Самойловым, по сути своей вполне соответствуют уже упомянувшимся представлениям Дж. Бернала и Р. Фаулера (1934) о структурной температуре. Ионам большого размера, повышающим структурную температуру воды, свойственна отрицательная гидратация, а ионам малого радиуса, понижающим ее — положительная. Представления О. Я. Самойлова не противоречат также идее о двухслойной модели гидратной оболочки ионов, предложенной Френком и Эвансом (Frank, Evans, 1945).

Возможность распространения подхода О. Я. Самойлова к трансляционному движению частиц в водных растворах на двухслойную модель рассматривали В. М. Вдовенко, Ю. В. Гуриков и Е. К. Легин (1966₁). По их данным, следует различно оценивать время пребывания молекул воды в слоях *A* и *B* гидратной оболочки. Потенциальные барьеры E_A и E_B , разделяющие временные положения равновесия в этих слоях, должны отличаться друг от друга. В слое *A*, в котором молекулы воды относительно прочно удерживаются силами притяжения иона $E_A > E_W$, где E_W — потенциальный барьер, разделяющий соседние положения равновесия в чистой воде; в слое *B*, где взаимодействие молекул воды друг с другом ослаблено, $E_B < E_W$. По величине и знаку суммы $\Delta E_A + \Delta E_B$ можно судить о характере гидратации иона; для положительно гидратирующихся ионов эта сумма имеет знак плюс, а для отрицательно гидратирующихся — минус (табл. 22).

Таблица 22

Изменения потенциальных барьеров, возникающие под воздействием ионов, в слоях *A* и *B* двухслойной модели Френка и Эванса

(Вдовенко, Гуриков, Легин, 1966₁)

Ион	ΔE_A , ккал/моль	ΔE_B , ккал/моль	$\Delta E_A + \Delta E_B$	Ион	ΔE_A , ккал/моль	ΔE_B , ккал/моль	$\Delta E_A + \Delta E_B$
Li ⁺	+1,19	-0,81	+0,38	NH ₄ ⁺	+1,10	-1,27	-0,17
Na ⁺	+1,07	-0,97	+0,10	Cl ⁻	+0,87	-1,27	-0,40
K ⁺	+1,14	-1,27	-0,13	I ⁻	+0,93	-1,26	-0,33
Cs ⁺	+0,99	-1,28	-0,29	NO ₃ ⁻	+1,30	-1,28	+0,02
Ag ⁺	+1,20	-1,16	+0,04	ClO ₄ ⁻	+1,52	-1,27	+0,25

Все сказанное выше относится к воздействию ионов на ближайшие молекулы водного растворителя. Но не только они испытывают возмущающее влияние заряженных частиц. Присутствие ионов в воде вызывает существенные изменения и в состоянии дальних молекул воды. Как подчеркивает О. Я. Самойлов (1957), выделение большого количества энергии, которым обычно сопровождается процесс гидратации, в основном связан с дальней гидратацией.

Физическую картину дальней гидратации рисует Г. А. Крестов (1966). При появлении в воде заряженной частицы происходит своеобразная нейтрализация ее заряда и перераспределение его по окружающим молекулам растворителя. Нейтрализация осуществляется за счет экранирования заряда иона частью электронной плотности, которая оттягивается от атомов кислорода ближайших молекул воды. Но смещение частиц электронной плотности ближайших молекул воды создает ее дефицит на этих молекулах, который частично покрывается смещением другой части электронной плотности от следующих молекул и т. д. Так происходит поляризация дальних молекул воды и нарушение их структурных соотношений.

С изложенных позиций упорядочивающей и разупорядочивающей эффект ионов можно связать, соответственно, с упорядочением водородных связей между молекулами воды вследствие наличия на них дефицита или избытка электронной плотности и с искажением структуры воды ее молекулами, обладающими избыточной энергией за счет перераспределения заряда.

О. М. Розенталь (1966) предложил использовать принцип, примененный О. Я. Самойловым при рассмотрении условий гидратации ионов в растворе, для оценки механизма адсорбции молекул воды на твердых поверхностях. По его мнению, ионы кристаллической поверхности, имеющие нескомпенсированные валентности из-за меньшего координационного числа в сравнении с ионами в объеме кристалла, проявляют индивидуальные свойства. Можно считать, что молекула воды, локализованная вблизи от иона поверхности, будет вести себя так же, как и молекула, находящаяся в ближайшей гидратационной сфере растворенного иона. Поэтому гидратационные способности ионов твердой поверхности, как и ионов в растворе, можно оценивать с помощью величины ΔE .

При наличии на адсорбирующей поверхности ионов с различными гидратационными характеристиками молекулы воды прочнее всего будут сорбироваться вблизи от ионов с наибольшей величиной ΔE . Десорбция и переход молекул воды в удаленные от поверхности слои связанной воды произойдет преимущественно в зоне влияния ионов с пониженными гидратационными характеристиками. Чем ближе величина ΔE иона к нулю, тем в меньшей степени он будет влиять на энергию активации ближайших молекул воды и тем меньше скажется его присутствие на искажении ее структуры.

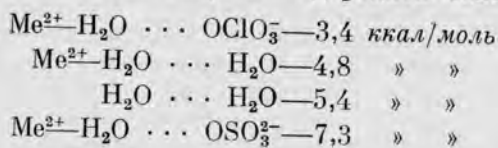
Изложенная в настоящей главе точка зрения на гидратацию ионов соответствует взглядам сторонников электростатической природы водородной связи в воде. Для сравнения приведем объяснение процесса гидратации с позиций защитников донорно-акцепторного механизма водородной связи (см. главу 2). Это можно сделать на примере работы Т. Г. Баличевой (1966), изучавшей с помощью инфракрасной спектроскопии состояние воды в гидратных оболочках ионов.

Молекулы воды, координированные в кристаллогидратах вокруг катионов, одновременно образуют водородные связи с анионами,

находящимися во внешней координационной сфере. Степень поляризации связи O—H определяется как природой катиона комплексобразователя (его зарядом, радиусом, поляризационными свойствами), так и водородной связью между координированными молекулами воды и заряженными частицами внешней координационной сферы.

Упорядочивающий или разупорядочивающий эффект воздействия ионов на структуру воды, сказывающийся на инфракрасных спектрах в изменении частот колебаний связи O—H, связывается с характером их протон-акцепторных взаимодействий, т. е. взаимодействий между атомом с неподеленными электронами и координационно ненасыщенным атомом водорода, принимающим эти неподеленные электроны. В случае, если ионы упорядочивают структуру воды и увеличивают энергию водородной связи, взаимодействующие с ними протоны водорода оказываются в более глубокой потенциальной яме, чем при их связи с ионами, разрыхляющими структуру.

В качестве примера различного воздействия ионов на прочность водородных связей в воде Т. Г. Баличева рассматривает анионы ClO_4^- и SO_4^{2-} . Замена в изоструктурных аквакомплексах, т. е. в комплексах с одним и тем же координирующим катионом, связи $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{OClO}_3^-$ на связь $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{OSO}_3^{2-}$ вызывает существенные изменения частот колебаний связи O—H в координированных молекулах воды. При этом прочность связи O—H координированных молекул в перхлоратах резко ослабляется по сравнению с сульфатами и становится меньше, чем в чистой воде, или же в тех случаях, когда частицей внешней координационной сферы, с которой координированная вода образует водородную связь, является не анион, а молекула воды. Это хорошо видно из приводимых Т. Г. Баличевой соответствующих величин энергии водородной связи:



С позиций донорно-акцепторного механизма связи такая разница в степени воздействия обоих анионов на структуру воды обуславливается более сильными протон-акцепторными (основными) свойствами иона SO_4^{2-} . Это связывается с более высокой плотностью отрицательного заряда на кислородных атомах иона SO_4^{2-} по сравнению с плотностью на тех же атомах молекул воды и иона ClO_4^- . Напомню, что в терминологии О. Я. Самойлова анион SO_4^{2-} является положительно гидратирующимся ионом, а ClO_4^- — отрицательно гидратирующимся.

Следует добавить, что приведенные Т. Г. Баличевой значения энергии водородной связи являются суммарными и рассчитаны для молекулы воды в целом. На самом деле имеющиеся у молекулы две OH-связи нагружаются в процессе гидратации ионов неравномерно. Расчет энергии водородной связи для каждой OH-группы,

сделанный А. В. Карякиным и др. (1966) по положению полос поглощения в инфракрасных спектрах кристаллогидратов, дал следующие результаты:

1) для кристаллизационной воды в перхлоратах: слабее нагруженная ОН-связь — 3,0—3,5 ккал/связь, сильнее нагруженная ОН-связь — 4,5—4,7 ккал/связь;

2) для кристаллизационной воды в сульфатах: слабее нагруженная ОН-связь — 4,5—4,7 ккал/связь, сильнее нагруженная ОН-связь — 6,5—7,5 ккал/связь.

Таким образом, если нагрузка на одну из связей как для сульфатов, так и для перхлоратов соответствует энергии водородной связи для жидкой воды в целом, то вторая ОН-связь в сульфатах нагружена сильнее, а в перхлоратах слабее, чем в жидкой воде.

ГЛАВА 19

Растворение неполярных молекул в воде

Как известно, неполярные молекулы не образуют заряженных ионов в воде; притяжение между их молекулами и молекулами воды само по себе очень мало. Тем не менее, неполярные молекулы хотя и слабо, но все же растворяются в воде, и их диссоциированные молекулы образуют гидраты. При этом, по мнению Г. Б. Бокия (1954), они попадают в пустоты льдоподобных структур воды, т. е. водные растворы неэлектролитов оказываются построенными по типу внедрения. При небольших размерах молекул они, по-видимому, непосредственно внедряются в полости льдоподобных структур, а если их размеры велики, то молекулы воды, соединенные водородными связями, размещаются так, что образуют полости больших размеров, как в структурах кристаллогидратов (Намиот, 1964).

Для образования таких полостей необходима довольно большая энергия, до 10 ккал/моль. Эта энергия, в соответствии с так называемой теорией айсбергов (Frank, Evans, 1945; Басвел, Родебуш, 1956), высвобождается благодаря тому, что, попадая в воду, молекулы неполярных соединений, обычно в несколько раз превышающие по размерам молекулы воды, занимают пространство, в пределах которого исчезают силы взаимного притяжения между молекулами воды, а вместе с этими силами исчезает и определяемое ими внутреннее давление. Создается на первый взгляд парадоксальное положение — неэлектролиты соединяются с водой, образуя гидраты не вследствие притяжения между ними и водой, а из-за недостатка этого притяжения.

Устраняя влияние внутреннего давления, молекулы неэлектролитов способствуют повышению температуры замерзания воды, в которой они создают свои гидраты. Эти гидраты, например молекула метана, которую окружают до 10—20 молекул воды, могут

кристаллизоваться в виде льда и выделяться из раствора при плюсовых температурах.

С позиций теории айсбергов легко объяснить такое явление, как замерзание зерна, смоченного водой, при температуре $+4^{\circ}$ и даже выше. Протеиновая молекула из белковой составляющей зерна содержит много неполярных групп. В водной среде эти группы гидратируются и приобретают для воды способность кристаллизоваться при температурах выше нуля (Басвел, Родебуш, 1956).

Занимая в структуре воды большие пространства, молекулы неполярных веществ препятствуют тем самым попаданию в эти участки молекул воды. Это влечет за собой снижение интенсивности трансляционного движения молекул воды и понижение структурной температуры раствора.

При концентрациях, которые обеспечивают полное заполнение молекулами неполярных веществ всех пустот льдоподобного каркаса воды, на кривых зависимости свойств растворов от их состава намечается точка экстремума. При дальнейшем добавлении неэлектролита он начинает разрушать структуру воды, в результате чего интенсивность трансляционного движения молекул воды вновь возрастает.

Стабилизация структуры воды неэлектролитами вызывает падение величины диэлектрической проницаемости (Ястремский, Самойлов, 1963) и, как следствие, снижение растворимости солей (Буслаева, Самойлов, 1963). Каждая молекула неэлектролита связывает довольно большое количество молекул воды. В соответствии с теорией айсбергов энергия их взаимодействия значительно больше энергии взаимодействия молекул воды друг с другом, благодаря чему, в частности, при растворении неэлектролитов выделяется много тепла. Поэтому заряженные ионы не могут влиять на трансляционное движение молекул воды, связанных неэлектролитами, и не переходят в гидратированное состояние.

По мнению Г. Г. Маленкова (1966), при стабилизации структуры воды молекулами неэлектролита происходит преобразование ее льдоподобного каркаса. Точнее сказать, молекулы неэлектролита стабилизируют такую форму каркаса, в которой содержатся наиболее подходящие для них пустоты. Льдоподобный каркас при этом может превратиться, например, в додекаэдрический.

Простое попадание молекул неэлектролита в пустоты, видимо, наблюдается лишь в растворах малорастворимых неполярных веществ — углеводов, инертных и атмосферных газов и др., молекулы которых не образуют прочных связей с молекулами воды. В случае хорошо растворимых полярных веществ можно ожидать замещения полярными группами их молекул (ОН, СООН, О, NH₂ и др.) молекул воды каркаса при одновременном заполнении пустот неполярной частью молекулы. Одна разветвленная молекула неэлектролита в состоянии заполнить несколько пустот каркаса, причем из самого каркаса будет вытеснена лишь одна молекула воды. Например, ион тетрабутиламмония заполняет четыре сосед-

них пустоты своими бутильными радикалами и вытесняет одну молекулу воды из каркаса центральным атомом азота. Такого рода внедрения молекул неэлектролита в пустоты структуры воды должны привести к ослаблению прочности каркаса, так как ни одна из полярных групп молекул не обладает способностью молекулы воды к образованию четырех тетраэдрически направленных водородных связей.

При переходе льдоподобной структуры воды в додекаэдрическую при низких концентрациях неэлектролитов растворимость газов в воде должна возрасти, ибо молекулы большинства газов, за исключением гелия, неона и водорода, могут разместиться только в додекаэдрических пустотах. По мере заполнения пустот растворимость газов достигает максимума, а затем начинает падать.

Возможность преобразования молекулами неэлектролитов тетраэдрических льдоподобных каркасов в додекаэдрические без разрыва существующих водородных связей, благодаря чему повышается способность этих молекул к растворению в воде, отмечает также Е. К. Легин (1967). Он доказывает это на примере изучения растворимости радона, атомный радиус которого, равный 2,3 Å, значительно превышает радиус полости льдоподобного каркаса, равный 1,5 Å. Входя в льдоподобный каркас, атомы радона перестраивают структуру воды в додекаэдрическую структуру газового гидрата.

Ю. И. Наберухин и С. И. Шуйский (1967), изучавшие водные растворы неэлектролитов с помощью спектров комбинационного рассеяния, высказывают предположение, что нейтральные молекулы, слабо взаимодействующие с водой, образуют при растворении отдельную фазу между роями молекул воды. Не влияя на водородные связи внутри роев, они способны в основном воздействовать лишь на слабые связи, соединяющие отдельные рои.

Рассматривая по данным изменения интегральной интенсивности линий комбинационного рассеяния характер растворения в воде диоксиана, они установили, что при содержании в растворе до 10% этого вещества его молекулы заполняют пустоты в льдоподобном каркасе воды без нарушения ее структуры. При концентрациях от 10 до 20% нарушаются водородные связи, соединяющие отдельные рои молекул воды. В дальнейшем, вплоть до концентрации 70%, увеличение содержания фазы диоксиана не вызывает изменений в структуре водного растворителя. Лишь при содержании более 70% начинают искажаться водородные связи в пределах самих роев.

Несмотря на совершенно определенные качественные отличия в характере взаимодействия ионов и нейтральных молекул с молекулами воды, конечный результат их воздействия на ее структуру оказывается однозначным. Стабилизирующие неэлектролиты упорядочивают структуру воды так же, как и положительно гидратирующиеся заряженные частицы, а влияние на воду разупорядочивающих неэлектролитов соответствует, в свою очередь, воздействию отрицательно гидратирующихся ионов. Поэтому физические методы, используемые для оценки структурных изменений воды

при растворении ионов, в равной степени могут быть применены для изучения растворов неэлектролитов.

В качестве примера можно привести результаты изучения структуры водных растворов с помощью спектров комбинационного рассеивания. Как показали исследования Валрафена (Walrafen, 1966), структурные изменения в воде, происходящие под влиянием как заряженных частиц, так и неэлектролитов, можно оценивать по интенсивности спектров полос $152-175 \text{ см}^{-1}$. Оценивая положение растворяемых молекул неэлектролитов в структуре воды, можно подойти к объяснению целого ряда особенностей, отличающих их водные растворы от растворов в других жидкостях.

Для всех газов характерна очень небольшая растворимость в воде. По мнению А. Ю. Намиота (1961), это определяется тем, что молекулы неэлектролитов могут перейти в растворенное состояние в воде только путем вхождения в пустоты ее льдоподобных каркасов, тогда как в неассоциированных жидкостях они взаимодействуют со всеми молекулами растворителя. Попадая в пустоты льдоподобных структур, каждая молекула неэлектролита связывает на себе большое число молекул воды, которые, тем самым, уже не могут служить средой для растворения других молекул газов. Так, одна молекула растворенного гелия связывает 7,4 молекулы воды, водорода — 10,5, аргона 14,0, метана 16,1 и т. д. Отсюда и аномально низкая растворимость этих газов в водных растворах.

Еще одной особенностью водных растворов неэлектролитов является увеличение объема воды по мере растворения в ней газов. Это отмечается не только по отношению к молекулам, размеры которых превышают размеры пустот льдоподобных образований, но также сказывается при растворении гелия и водорода, хотя их молекулы вполне могут разместиться в полостях водных ассоциатов. А. Ю. Намиот и М. М. Бондарева (1963), основываясь на двухструктурной модели воды, дают следующее объяснение этому явлению.

При растворении газов на их молекулах связывается какое-то количество молекул воды из льдоподобных образований, при этом равновесие между льдоподобными и плотноупакованными частями жидкой воды нарушается. Для восстановления равновесия некоторое число мономерных молекул воды из плотноупакованной части должно перейти в льдоподобную, т. е. образовать водородные связи с другими молекулами воды. Такой переход, соответствующий стабилизации структуры воды, сопровождается увеличением ее объема, так как разность мольных объемов обеих частей воды составляет 8 мл (Михайлов, Сырников, 1960).

С точки зрения структурно однородной модели О. Я. Самойлова описанное увеличение объема воды можно объяснить как результат вытеснения молекулами газа тех молекул воды, которые до этого заполняли пустоты льдоподобных каркасов.

Количественная характеристика воздействия отдельных ионов на структуру воды

Существует целый ряд методов, позволяющих количественно охарактеризовать структурные изменения в воде, происходящие при растворении каждого иона в отдельности. Наиболее часто для этих целей используются некоторые термодинамические характеристики, прежде всего энтропия.

Как известно, в термодинамике под энтропией понимается мера термодинамической вероятности состояния системы, причем под термодинамической вероятностью подразумевается число, пропорциональное количеству тех физически различных микросостояний (например, количеству различных распределений молекул в газе), посредством которых создается данное макросостояние. В количественном отношении величина энтропии обратна вероятности события. Чем меньше вероятность данного события, например, вероятность нарушения равновесия какой-то системы, тем выше величина энтропии. В состоянии равновесия энтропия будет максимальной, т. е. вероятность нарушения равновесия при данных условиях будет наименьшей. Если же происходит какая-либо реакция, т. е. равновесие в системе отсутствует, то энтропия системы будет иметь меньшую величину, а вероятность изменения состояния системы по сравнению с тем, которое имеет место на данный момент, будет, естественно, больше, чем при равновесии.

Величина энтропии весьма чувствительна к нарушениям структурных особенностей водных растворов. Любое изменение подвижности молекул воды при гидратации ионов немедленно сказывается на энтропийной характеристике раствора. Выражая эти изменения через энтропию, которая при этом рассматривается как мера неупорядоченности водной системы, можно количественно сравнивать их. Чем больше неупорядоченность системы, тем выше должна быть величина ее энтропии.

Г. А. Крестов (1962₁) предлагает следующую зависимость изменений энтропийных характеристик при растворении ионов:

$$\Delta S_{\text{гидр}} = \Delta S_{\text{I}} + \Delta S_{\text{II}},$$

где $\Delta S_{\text{гидр}}$ — изменение энтропии при гидратации иона;

ΔS_{I} — изменение энтропии при образовании водного иона из газообразного иона и какого-то числа молекул воды, равного величине $m - k$;

ΔS_{II} — изменение энтропии, связанное со структурными изменениями воды при гидратации ионов;

m, k — молекулы воды, изменяющие свои термодинамические свойства при гидратации иона, соответственно, в чистой воде и в растворе;

$m-k$ — число молекул воды, входящих в состав водного иона (значение k может меняться в пределах от 0 до m).

Растворяющиеся в воде ионы должны двояко влиять на изменение энтропии раствора. Как явствует из второго начала термодинамики, энтропия всегда возрастает при подводе тепла к тому или иному телу и уменьшается при его отводе. Применительно к водным растворам это положение термодинамики можно изложить так: энтропия раствора возрастает при разупорядочивающем воздействии поля иона на молекулы воды, т. е. при увеличении его структурной температуры, и уменьшается при его упорядочивающем воздействии, т. е. при снижении структурной температуры.

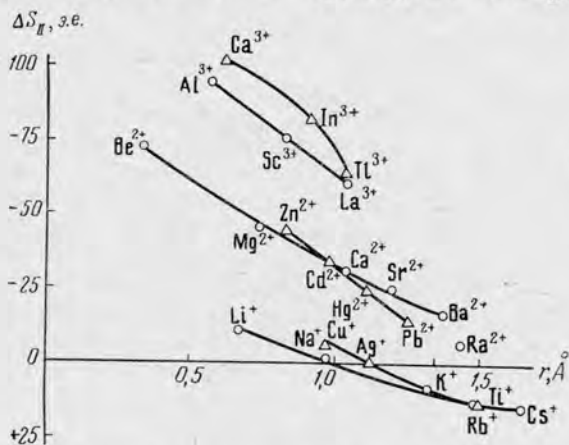


Рис. 25. Зависимость изменения энтропии ΔS_{II} от ионного радиуса для некоторых катионов с разными зарядами (по Крестову, 1962,).

Таким образом, величина ΔS_{II} может быть как положительной, так и отрицательной. Общий знак изменения энтропии, связанного со структурными изменениями воды при растворении ионов, будет зависеть от того, какой из эффектов воздействия поля иона преобладает, разупорядочивающий или упорядочивающий.

Преобладание эффекта разупорядочения, которое сопровождается увеличением энтропии раствора и количественно определяется плюсовым значением величины ΔS_{II} , соответствует понятию отрицательной гидратации, т. е. явлению, при котором увеличивается подвижность ориентированных молекул воды вблизи иона по сравнению с молекулами в чистой воде. Если же преобладает эффект упорядочения, то величина ΔS_{II} приобретает минусовое значение и количественно характеризует явление положительной гидратации.

В предыдущих главах уже говорилось, что характер влияния ионов на структуру воды в значительной степени зависит от размеров этих ионов. Рассчитав количественные характеристики термо-

динамических свойств водных растворов, можно получить графические зависимости величин изменения энтропии от ионных радиусов. Как видно на рис. 25, перемена знака величины ΔS_{II} , т. е. граница между положительной и отрицательной гидратацией, для катионов с электронной структурой инертных газов наблюдается при следующих ионных радиусах: для однозарядных $\sim 1,1 \text{ \AA}$, двухзарядных $\sim 1,7 \text{ \AA}$ и трехзарядных $\sim 1,9 \text{ \AA}$. Для ионов, изоэлектронных Ag^+ , Cu^+ и Au^+ , эти величины равны $\sim 1,1$, $1,4$ и $1,7 \text{ \AA}$. Для одно- и двухзарядных анионов с электронной структурой инертных газов перемена знака ΔS_{II} наблюдается при радиусах, близких к $1,8$ и $2,2 \text{ \AA}$ (рис. 26). В табл. 23 приводятся величины ΔS_{II} для отдельных одноатомных ионов, рассчитанные в единицах энтропии при температуре раствора 25° .

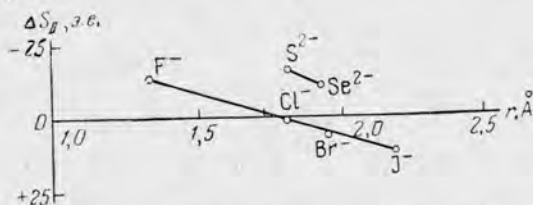


Рис. 26. Зависимость изменения энтропии ΔS_{II} от ионного радиуса для некоторых анионов с разными зарядами (по Крестову, 1962₁).

Результаты расчета энтропийных характеристик воды при растворении в ней одноатомных ионов позволяют наметить некоторые закономерности, которые, как подчеркивает Г. А. Крестов (1962₁), заключаются в следующем:

1) с увеличением абсолютной величины зарядов ионов главных и побочных подгрупп периодической системы значения величины ΔS_{II} по мере увеличения радиуса иона меняются более резко; при этом величина радиуса, при которой происходит изменение знака ΔS_{II} , повышается;

2) при той же абсолютной величине заряда перемена знака ΔS_{II} наступает для катионов при меньшем радиусе иона, чем для анионов;

3) для ионов побочных подгрупп периодической системы величина ΔS_{II} при изменении радиуса иона меняется более резко; чем для ионов главных подгрупп с тем же зарядом.

Данные, приведенные в табл. 23, показывают, что явления отрицательной гидратации, сопровождающейся разрушением льдоподобных образований воды и повышением структурной температуры ионного раствора, должны наблюдаться для ионов K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , Au^+ , Br^- , J^- и т. д. Для ионов Na^+ , Ag^+ и Cl^- значения изменения энтропии близки к нулю. Следовательно, воздействие этих ионов на структуру воды весьма незначительно и подвижность

молекул воды вблизи от них примерно соответствует подвижности молекул в чистой воде¹. Ионы Li^+ , Be^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} и некоторые другие отличаются положительной гидратацией, т. е. снижают структурную температуру воды.

Характеру изменения энтропии ионов в общем соответствует и характер величин энергий гидратации. Чем выше упорядочивающая способность иона, тем больше энергия его гидратации (см. табл. 23), т. е. энергия, выделяющаяся при переходе иона в растворенное состояние.

Таблица 23
Величины изменений энтропии, связанных со структурными нарушениями воды при гидратации одноатомных ионов (Крестов, 1962), и энергии гидратации (Noyes, 1962)

Ион	Радиус иона, Å	Изменение энтропии $\Delta S_{II}'$, е. э.	Изменения энергии гидратации ΔH , ккал/моль	Ион	Радиус иона, Å	Изменение энтропии $\Delta S_{II}'$, е. э.	Изменения энергии гидратации ΔH , ккал/моль
Li^+	0,68	-10,9	-129,67	Fe^{2+}	0,80	-50,5	-472,8
Na^+	0,98	-1,3	-103,55	Co^{2+}	0,78	-50,1	-504,9
K^+	1,33	+8,1	-83,37	Ni^{2+}	0,74	-52,7	-517,2
Rb^+	1,49	+12,5	-77,5	Cu^{2+}	0,98	-46,0	-515,82
Cs^+	1,65	+14,1	-69,6	Mn^{2+}	0,91	-41,5	-454,9
Cu^+	0,98	-7,5	-148,7	Al^{3+}	0,57	-95,0	-1134,7
Ag^+	1,13	+0,2	-120,22	Sc^{3+}	0,83	-76	-967,5
Tl^+	1,49	+12,1	-84,52	La^{3+}	1,04	-62,3	-805,7
Be^{2+}	0,34	-72,6	-608	Ga^{3+}	0,62	-102	-1140,8
Mg^{2+}	0,74	-46,1	-473,29	In^{3+}	0,92	-83	-1011,4
Ca^{2+}	1,04	-31,6	-394,50	Tl^{3+}	1,05	-64	-1024,1
Sr^{2+}	1,20	-25,5	-359,22	Fe^{3+}	0,67	-102,4	-1067
Ba^{2+}	1,38	-17,0	-325,47	F^-	1,33	-13,6	-97,8
Ra^{2+}	1,44	-7,1	-315	Cl^-	1,81	+1,2	-80,3
Zn^{2+}	0,83	-44,5	-502,42	Br^-	1,50	+6,4	-72,2
Cd^{2+}	0,99	-34,2	-445,51	J^-	2,20	+12,6	-61,8
Hg^{2+}	1,12	-25,7	-449,06	S^{2-}	1,82	-16,1	-313,0
Pb^{2+}	1,22	-15,2	-367,6	Se^{2-}	1,93	-10,8	-

При расчете энтропийных характеристик ионных растворов, в которых гидратированными оказываются многоатомные и комплексные ионы, нельзя ограничиться учетом только эффектов упорядочения и разупорядочения, как для одноатомных ионов. Если энтропия одноатомных ионов складывается только из их поступательных движений, то у многоатомных и комплексных ионов дополнительно

¹ Новейшие данные по гидратации ионов показывают, что влияние иона Na^+ на структуру воды при комнатных температурах близко к разупорядочивающему (см., например, у Good, 1966). О том же говорят результаты определения структурной температуры водных растворов NaCl (см. рис. 28).

появляются вращательные составляющие. Как указывает Г. А. Крестов (1962₂), вращение такого иона ведет к дополнительному упорядочению молекул воды за счет дополнительных диполь-мультipoльных взаимодействий, образования с молекулами воды новых водородных связей и т. д. Коротко говоря, молекулы воды оказываются в поле вращающегося иона более упорядоченными, чем в поле невращающегося иона, ибо у вращающегося иона эффективный заряд распределен более компактно. Все это влечет за собой уменьшение величины ΔS_{II} и приводит к тому, что при одном и том же заряде и равном радиусе у многоатомных и комплексных ионов эта величина во всех случаях имеет более резко выраженное отрицательное значение, чем у одноатомных ионов.

Величины изменений ΔS_{II} для некоторых многоатомных и комплексных ионов при температуре раствора 25° приводятся в табл. 24.

Таблица 24

Величины изменений энтропии, связанных со структурными нарушениями воды при гидратации многоатомных и комплексных ионов
(Крестов, 1962₂)

Ион	Радиус иона, Å	Изменения энтропии ΔS_{II} , е. э.	Ион	Радиус иона, Å	Изменения энтропии ΔS_{II} , е. э.
ReO ₄ ⁻	2,10	+12,5	PO ₄ ³⁻	2,38	-86
JO ₄ ⁻	2,49	+10,5	CN ⁻	1,82	+1
MnO ₄ ⁻	2,40	+7,7	HSe ⁻	2,15	(+1)*
ClO ₄ ⁻	2,36	+7,1	NO ₂ ⁻	1,55	-1,5
BH ₄ ⁻	—	+3,3	BrO ₃ ⁻	1,91	-1,6
OCN ⁻	1,59	+3,0	H ₂ S ⁻	1,95	(-3)*
Ag(CN) ₂ ⁻	—	+2,8	HCO ₃ ⁻	1,63	(-6)*
NO ₃ ⁻	1,89	+2,4	HCOO ⁻	1,58	(-9)*
BF ₄ ⁻	—	+2	ClO ₂ ⁻	—	-11,1
HSO ₄ ⁻	2,06	(+2)*	Au(CN) ₂ ⁻	—	-16,5
NH ₄ ⁺	1,43	+1,7	OH ⁻	1,40	-17,6
ClO ₂ ⁻	2,00	+1,4	HF ₂ ⁻	1,55	-25
CrO ₂ ²⁻	2,40	-26,6	MoO ₄ ²⁻	2,54	-27
SO ₄ ²⁻	2,30	-30,3	SeO ₄ ²⁻	2,43	-32,5
SO ₃ ²⁻	2,00	-42,2	CO ₃ ²⁻	1,85	-43,7
SnF ₆ ²⁻	—	(-54)*	SiF ₆ ²⁻	2,45	(-55)*
UO ₂ ²⁺	—	(-60)*	AsO ₄ ³⁻	2,48	-71

* В скобках указаны оценочные величины.

Изменение термодинамических характеристик водных растворов при комплексообразовании рассматривает Г. К. Хелгесон (1967). Он подчеркивает, что процесс комплексообразования, как правило,

Величины изменений энтропии, связанных со структурными нарушениями воды для одноатомных ионов в области дальней и ближней гидратации

(Крестов, 1966)

Ионы	Изменения энтропии при дальней гидратации $\Delta S_{\text{дальн.}}^{\cdot}$, е. э.	Изменения энтропии при ближней гидратации $\Delta S_{\text{бл.}}^{\cdot}$, е. э.	Ионы	Изменения энтропии при дальней гидратации $\Delta S_{\text{дальн.}}^{\cdot}$, е. э.	Изменения энтропии при ближней гидратации $\Delta S_{\text{бл.}}^{\cdot}$, е. э.
Li ⁺	-2,7	-8,2	Fe ²⁺	-10,6	-39,9
Na ⁺	-2,5	+1,2	Co ²⁺	-10,7	-39,4
K ⁺	-2,3	+10,4	Ni ²⁺	-10,8	-41,9
Rb ⁺	-2,2	+14,7	Cu ²⁺	-10,1	-35,9
Cs ⁺	-2,2	+16,3	Mn ²⁺	-10,3	-31,2
Fr ⁺	-2,1	+17,0	Al ³⁺	-25,4	-69,6
Cu ⁺	-2,5	-5,0	Sc ³⁺	-23,6	-52
Ag ⁺	-2,4	+2,6	La ³⁺	-22,4	-39
Tl ⁺	-2,2	+14,3	Ga ³⁺	-25,1	-77
Be ²⁺	-12,1	-60,5	In ³⁺	-23,1	-60
Mg ²⁺	-10,8	-35,3	Tl ³⁺	-22,3	-42
Ca ²⁺	-9,9	-21,7	Fe ³⁺	-24,7	-77,7
Sr ²⁺	-9,6	-15,9	F ⁻	-2,3	-11,3
Ba ²⁺	-9,2	-7,8	Cl ⁻	-2,1	+3,3
Ra ²⁺	-9,0	-4,0	Br ⁻	-2,0	+8,4
Zn ²⁺	-10,5	-34,0	J ⁻	-1,9	+14,5
Cd ²⁺	-10,1	-24,1	At ⁻	-1,9	+17,8
Hg ²⁺	-9,8	-15,9	S ²⁻	-8,3	-7,8
Pb ²⁺	-9,4	-5,8	Se ²⁻	-8,1	-2,7

ведет к разупорядочению структуры воды, вследствие чего величины изменения стандартной энтропии почти для всех комплексов имеют положительный знак. Разупорядочивающий эффект комплексообразования намного превышает эффект упорядочения, который сопровождается смену поступательных движений одноатомных ионов колебательными и вращательными движениями комплексов.

Величина изменения энтропии при комплексообразовании зависит от изменения числа ионов в системе, распределения и нейтрализации зарядов при ассоциации и т. д. Так, при связывании иона металла с незаряженным лигандом структурные изменения воды незначительны, и суммарный эффект такого комплексообразования может оказаться даже упорядочивающим. Ассоциация металлического иона с отрицательно заряженным лигандом сопровождается частичной нейтрализацией и перераспределением зарядов, что ведет к заметному уменьшению числа координированных молекул воды в системе и вызывает значительное положительное изменение энтропии. Возникающие при этом комплексы более устойчивы в растворе, чем в первом случае.

Неэлектролиты, в частности неполярные газы, растворяясь в воде, входят в ее структуру по типу внедрения. Такое растворение не сопровождается ни дополнительной затратой энергии, ни энтропийными изменениями, необходимыми для образования полостей, в которых размещаются растворенные газы. Поэтому и изменения энтропии, связанные со структурными нарушениями при растворении неэлектролитов, равны нулю (Крестов, 1963).

Приведенные в табл. 23 и 24 величины изменений энтропии представляют собой суммарный эффект воздействия иона на структуру воды. Имея в виду, что степень воздействия иона на ближайшие и дальние молекулы воды будет различной, можно записать:

$$\Delta S_{II} = \Delta S_{\text{бл}} + \Delta S_{\text{дальн}},$$

где $\Delta S_{\text{бл}}$ и $\Delta S_{\text{дальн}}$ — соответственно, изменения энтропии воды в области ближней и дальней гидратации.

Как видно из табл. 25, величина $\Delta S_{\text{дальн}}$ для всех без исключения ионов является величиной отрицательной и характеризует положительную гидратацию. Ближняя гидратация может быть как положительной, так и отрицательной.

Теплоемкостные характеристики водных растворов не менее энтропии чувствительны к структурным нарушениям, возникающим в воде при растворении ионов. Теплоемкость — это количество теплоты, поглощаемое системой при нагревании на 1° ; точнее — это отношение количества теплоты, поглощаемой системой при бесконечно малом изменении ее температуры, к такому изменению. Количество теплоты, поглощаемое системой, а следовательно, и ее теплоемкость, зависят не только от начального и конечного состояний системы, но и от способа, которым был осуществлен процесс перехода между этими состояниями. Обычно различают теплоемкость при постоянном объеме C_v и теплоемкость при постоянном давлении C_p . Последняя обычно несколько больше теплоемкости при постоянном объеме. Для количественной характеристики структурных изменений воды при растворении ионов используется величина теплоемкости при постоянном давлении C_p .

Уравнение, характеризующее зависимость между теплоемкостью при постоянном давлении и структурой молекул воды в водных растворах, таково (Крестов, Клопов, 1963):

$$(\Delta C_p)_{\text{гидр}} = (\Delta C_p)_I + (\Delta C_p)_{II},$$

где $(\Delta C_p)_{\text{гидр}}$ — изменение теплоемкости при гидратации ионов;

$(\Delta C_p)_I$ — изменение теплоемкости при переходе из газообразного состояния в раствор;

$(\Delta C_p)_{II}$ — изменение теплоемкости, связанное со структурными изменениями воды при гидратации ионов.

Как и для энтропийной характеристики ΔS_{II} , общий знак величины $(\Delta C_p)_{II}$ зависит от того, какой эффект преобладает при процессе гидратации, эффект упорядочения или разупорядочения.

Таблица 26

Величина изменения теплоемкости при постоянном давлении, связанного со структурными изменениями воды при гидратации одноатомных ионов (Крестов, Клопов, 1963)

Ион	Изменения теплоемкости (ΔC_p) II, е. т.	Ион	Изменения теплоемкости (ΔC_p) II, е. т.
Li ⁺	-3,7	Cu ²⁺	-5,8
Na ⁺	+4,1	Cs ⁺	+38,4
K ⁺	+5,8	Ag ⁺	+27,6
Rb ⁺	+14,8	Mg ²⁺	-23,5
Sr ²⁺	-8,0	Ca ²⁺	-18,1
Ba ²⁺	-1,7	F ⁻	-3,3
Ra ²⁺	-8,8	Cl ⁻	+4,8
Co ²⁺	-11,9	Br ⁻	+17,6
Ni ²⁺	-9,4	J ⁻	+27,1

Таблица 27

Величины, характеризующие изменение текучести воды при гидратации ионов при 25° (по Bingham, 1941)

Катион	Величина, эквивалентная изменению текучести воды, эмс. ед.	Катион	Величина, эквивалентная изменению текучести воды, эмс. ед.	Анион	Величина, эквивалентная изменению текучести воды, эмс. ед.	Анион	Величина, эквивалентная изменению текучести воды, эмс. ед.
Cs ⁺	+2,59	Cu ²⁺	-34,7	J ⁻	+7,58	HCO ₃ ⁻	-12,9
Pb ²⁺	+2,60	Mn ²⁺	-34,8	ClO ₄ ⁻	+7,40	F ⁻	-13,6
Rb ⁺	+1,86	Sr ³⁺	-35,4	Br ⁻	+3,09	C ₂ O ₄ ²⁻	-17,9
NH ₄ ⁺	+0,44	(зеленый)		CNS ⁻	+3,09	CrO ₄ ²⁻	-19,6
K ⁺	+0,28	Zn ²⁺	-35,6	NO ₃ ⁻	+3,06	SO ₄ ²⁻	-20,4
H ⁺	-6,41	Mg ²⁺	-36,5	ClO ₃ ⁻	+0,87	Fe(CN) ₆ ³⁻	-21,1
Ag ⁺	-8,9	Cd ²⁺	-37,2	Cl ⁻	+0,28	C ₂ H ₃ O ₂ ⁻	-21,4
Na ⁺	-9,6	Ni ²⁺	-39,1	BrO ₃ ⁻	-0,8	H ₂ AsO ₄ ⁻	-26,9
Hg ²⁺	-12,2	Be ²⁺	-45,0	N ₃ ⁻	-2,0	CO ₃ ²⁻	-27,4
Li ⁺	-14,0	Sr ³⁺	-49,6	CN ⁻	-2,6	H ₂ PO ₄ ⁻	-28,4
Ba ²⁺	-25,3	(фиолетовый)		Cr ₂ O ₇ ²⁻	-9,0	SiO ₃ ²⁻	-32,5
Sr ²⁺	-28,4	Fe ³⁺	-52,2	OH ⁻	-12,18	HPO ₄ ²⁻	-35,9
Ca ²⁺	-31,3	Al ³⁺	-70,5	JO ₃ ⁻	-12,5	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	-43,9
Co ²⁺	-34,4			HSO ₄ ⁻	-12,6	PO ₄ ³⁻	-47,5

Перемена знака величины $(\Delta C_p)_{II}$ наблюдается при тех же значениях радиусов ионов, что и при использовании энтропийных характеристик.

В табл. 26 приводятся величины $(\Delta C_p)_{II}$ для некоторых одноатомных ионов, рассчитанные в единицах теплоемкости.

Для количественной оценки относительного воздействия растворенных ионов на структуру воды используются не только термодинамические характеристики. Бингхем (Bingham, 1941) произвел такого рода расчеты, оценивая изменение текучести воды при гидратации соответствующего иона (табл. 27). Положительно гидратирующиеся ионы, снижающие текучесть воды, характеризуются параметрами со знаком минус, а ионы с отрицательной гидратацией, оказывающие на текучесть воды обратное воздействие, — параметрами со знаком плюс.

При сравнении данных, приведенных в табл. 27, с результатами термодинамических расчетов Г. А. Крестова (табл. 23—26) видно, что существенные различия в оценке относительного воздействия ионов на структуру воды отмечаются лишь для иона Rb^{2+} . Если по данным Г. А. Крестова ион Rb^{2+} следует отнести к ионам, стабилизирующим структуру воды, то по данным Бингхема он является положительно гидратирующимся ионом.

ГЛАВА 21

Различия во взаимодействии катионов и анионов с молекулами воды. Совместное воздействие ионов на структуру воды

Рассматривая энтропийные и теплоемкостные характеристики, приведенные в табл. 23—26, а также данные табл. 27, нетрудно увидеть, что способность к отрицательной гидратации, т. е. к разупорядочению структуры воды и разрушению роев ее молекул, более отчетливо выражена у катионов, чем у анионов. Это объясняется тем, что различия в характере взаимодействия между катионом и молекулой воды — с одной стороны и между молекулами воды — с другой оказываются значительно большими, чем в случае аниона. К катиону молекула воды приближается своей электроотрицательной частью, т. е. кислородом, и возникающая при этом связь по своему характеру существенно отличается от водородной связи, которой объединяются молекулы воды в чистой воде. Взаимоотношение аниона с ближайшими молекулами воды, которые подходят к нему своими протонами, приближается по характеру к водородным связям в чистой воде, что достаточно четко фиксируется при анализе инфракрасных спектров поглощения ионных растворов (Сырников, 1958). Поэтому при одинаковой или близкой плотности

заряда степень воздействия анионов на структурные особенности воды всегда меньше, чем у катионов.

Различия в характере гидратации катионов и анионов хорошо фиксируются с помощью метода комбинационного рассеяния света. Этот физический метод основан на рассеянии света, которое обуславливается молекулярной структурой раствора и сопровождается заметным изменением длины волны рассеиваемого света. Валрафен (Walrafen, 1964), изучавший рассеяние света растворами различных электролитов, установил, что изменение интенсивности полос частот линий комбинационного рассеяния (спектров Рамана), по сравнению с интенсивностью рассеяния в чистой воде, связано только с анионной частью растворенных соединений. Чем выше способность аниона к отрицательной гидратации, тем заметнее степень его воздействия. В частности, эффект воздействия иона Br^- оказался больше, чем ионов Cl^- , SO_4^{2-} и ClO_4^- . Катионы практически не влияют на интенсивность спектров комбинационного рассеяния.

К. П. Мищенко (1952) и ряд других исследователей видят причину различий во взаимодействии катионов и анионов с молекулами воды в асимметричности строения диполя воды. Положительный полюс диполя расположен ближе к периферии частицы, чем отрицательный. Величина асимметрии по Аркелю (1934) составляет $0,12 \text{ \AA}$, а по К. П. Мищенко (1952) — даже $0,25 \text{ \AA}$. В процессе гидратации центр диполя воды в состоянии подойти значительно ближе к центру отрицательного иона, чем к центру положительного, поэтому при одинаковом радиусе аниона и катиона энергия гидратации аниона всегда будет несколько большей.

В качестве примера можно взять ионы K^+ и F^- . Радиус того и другого иона равен $1,33 \text{ \AA}$, но ион K^+ разрушает структуру воды, а ион F^- упорядочивает ее. Изменение энергии гидратации иона F^- оказывается на $14,4 \text{ ккал/моль}$ больше, чем иона K^+ (см. табл. 23).

При одновременном нахождении в растворе катиона и аниона каждый из них влияет на структуру воды в соответствии со своими индивидуальными свойствами. Если один какой-то ион упорядочивает ее, суммарный эффект будет зависеть от того, какой из ионов произведет наиболее интенсивные изменения. Раствор КОН оказывается по своей структуре более упорядоченным, чем чистая вода (см. табл. 28), и имеет пониженную текучесть (см. табл. 27) несмотря на то, что ион K^+ относится к числу отрицательно гидратирующихся ионов ($\Delta S_{II} = +8,1 \text{ е. э.}$). Это связано с тем, что разупорядочивающий эффект иона K^+ с избытком компенсируется упорядочивающим эффектом иона OH^- ($\Delta S_{II} = -17,6 \text{ е. э.}$).

Упорядочивающей способности катиона H^+ вполне достаточно для компенсации разупорядочивающих эффектов таких анионов, как Br^- , NO_3^- , ClO_4^- , Cl^- , но недостаточно, чтобы скомпенсировать разрушающее воздействие аниона J^- . Способность последнего к от-

рицательной гидратации столь велика, что она полностью подавляет противоположные свойства катиона H^+ , и раствор НУ при 25° отличается более низкой текучестью, чем чистая вода (см. табл. 18).

Болеe разупорядоченной, чем у чистой воды, оказывается структура растворов $LiNO_3$ и $NaNO_3$ (Good, 1966). Стабилизирующий эффект ионов Li^+ и Na^+ здесь с избытком компенсируется разрушающим влиянием иона NO_3^- .

Как подчеркивают М. И. Емельянов и А. Ш. Агишев (1965), в разбавленных бинарных растворах с различными анионами и с одним и тем же катионом последний будет воздействовать на одинаковое количество молекул воды, т. е. вносить в структуру раствора один и тот же вклад. Аналогично воздействует на воду анион в растворах с различными катионами. Такое поведение ионов в разбавленных растворах однозначно говорит о независимости влияния ионов на подвижность молекул воды и об аддитивности их действий на ее структуру.

Независимое влияние каждого растворенного иона в бинарных растворах на ближайшие к нему молекулы воды подтверждается данными инфракрасной спектроскопии. Как указывают А. В. Карякин и другие (1966), если в растворе присутствуют катионы и анионы, характер действия которых на спектр воды одинаков, т. е. если все они относятся к числу или положительно или отрицательно гидратирующихся ионов, то степень деформации полосы поглощения, являющаяся мерой структурных изменений воды, заметно усиливается. При наличии же разнородных ионов отмечается уменьшение степени ее деформации.

В спектрах поглощения растворов с сильно положительно гидратирующимися катионами (H^+ , Mg^{2+} , Al^{3+}) и сильно отрицательно гидратирующимися анионами (J^- , ClO_4^-) удается одновременно фиксировать как эффект упорядочения структуры воды, так и эффект ее разупорядочения. При этом эффекты проявляются независимо один от другого, что, по мнению авторов, должно свидетельствовать о существовании вокруг ионов довольно обширных областей с измененной структурой воды.

ГЛАВА 22

Влияние растворенных ионов на структуру воды в зависимости от ее температуры

В главе 8 уже говорилось о тесной связи между температурой воды и ее структурой. Естественно ожидать, что изменение температуры ионных растворов, строение которых, как известно, обуславливается наложением на структуру воды структуры, создаваемой ионами, также приведет к соответствующим изменениям во взаимной упорядоченности молекул воды и ионов.

Имеющиеся экспериментальные данные показывают, что структура, создаваемая непосредственно ионами, менее подвержена воздействиям температуры, чем структура воды, поскольку, как подчеркивают П. А. Загорец, В. И. Ермаков и А. П. Грунау (1965), строение решетки растворенного электролита прежде всего зависит от пространственного распределения ионов, свойственного ионной атмосфере. Поэтому при повышении температуры структура воды, определяемая взаимной упорядоченностью ее молекул, нарушается значительно сильнее, чем структура, обусловленная присутствием ионов. Чем выше температура раствора, тем в большей степени его структура определяется взаимодействием между молекулами воды и растворенными ионами. В том же направлении воздействует и повышение концентрации электролита. Чем больше ионов приходится на единицу объема раствора, тем сильнее становится их координирующая способность и тем в большей степени они определяют его структуру.

При низких температурах решающая роль переходит к координирующему взаимодействию между молекулами воды, т. е. в растворе начинает преобладать структура воды. Например, у раствора LiCl в интервале концентраций от 1 до 2,5 моль/л преобладание структуры воды фиксируется с помощью ядерно-магнитного резонанса при температурах около нуля (Загорец, Ермаков, Грунау, 1965).

Сторонники теории структурной неоднородности воды, рассматривающие ее как систему с чередующимися участками льдоподобных роев и мономерных молекул, по-иному оценивают зависимость между строением ионных растворов и их температурой. Например, Шопен и Буйс (Chorpin, Buijs, 1963) считают, что с возрастанием температуры структура и физические свойства растворов любого состава будут меняться в том же направлении, что и в чистой воде. Вместе с уменьшением количества молекул с водородными связями будет уменьшаться вязкость и диэлектрическая проницаемость растворов, увеличиваться их плотность и т. д.

Числовые величины зависимости между температурой некоторых водных растворов и количеством молекул воды с сохранившимися водородными связями, рассчитанные Шопеном и Буйсом на основании предложенной ими модели воды в трех состояниях (Buijs, Chorpin, 1963), сведены в табл. 28.

Величины, приведенные для раствора LiCl двух разных концентраций, очень близки к величинам, характерным для чистой воды (см. табл. 9). По-видимому, в этом случае сказывается упорядочивающее влияние иона Li^+ со свойственной ему высокой плотностью заряда ($\Delta S_{\text{II}} = -10,9 \text{ e. э.}$), тогда как разупорядочивающее влияние иона Cl^- не так велико ($\Delta S_{\text{II}} = +1,2 \text{ e. э.}$).

Заметно отличается от чистой воды структура раствора NaClO_4 . Количество молекул воды, лишенных водородной связи, превышает в нем 50%. Здесь сказывается очень небольшой упорядочивающий эффект, свойственный иону Na^+ ($\Delta S_{\text{II}} = -1,3 \text{ e. э.}$), в то время

Зависимость между температурой водных растворов
и количеством молекул воды с сохранившимися водородными связями
(по Choppin, Buijs, 1963)

Система	Мольное отношение H ₂ O : раство- ренное вещество	Темпера- тура, град	Относительное количество молекул воды, %			Количество молекул с сохранив- шимися Н-связями, %
			без Н-связи, C ₀	с одной Н-связью, C ₁	с двумя Н-связя- ми, C ₂	
LiCl	2,8 : 1	21	24	60	16	46
		34	25	59	16	45
		47	28	63	9	40
		61	29	61	10	40
		72	32	59	9	38
LiCl	12 : 1	21	30	47	23	46
		34	31	46	23	46
		47	33	45	22	44
		61	35	46	19	42
		72	38	45	17	39
KOH	12 : 1	21	31	36	33	51
		34	32	36	32	50
		47	33	37	30	48
		61	35	38	27	46
		72	37	36	27	45
NaClO ₄	5,1 : 1	27	63	37	0	18
		42	63	37	0	18
		53	65	35	0	18
		75	68	32	0	16
		21	50	43	7	28
NaClO ₄	12 : 1	34	53	44	3	25
		47	55	42	3	24
		61	57	42	1	22
		72	60	40	0	20

как ион перхлората ClO₄⁻ обладает значительным разупорядочивающим эффектом ($\Delta S_{II} = +7,1$ е. э.). При 20° в растворе NaClO₄ с мольным отношением 12 : 1 величина роя не превышает 20—26 молекул воды, тогда как в чистой воде при тех же условиях рой содержит 90 молекул.

Структура раствора KOH оказывается более упорядоченной, чем структура чистой воды, хотя ион K⁺, как известно, относится к числу ионов, способствующих разрушению водородных связей в воде ($\Delta S_{II} = +3,1$ е. э.). Это объясняется довольно высоким упорядочивающим эффектом иона OH⁻ ($\Delta S_{II} = -17,6$ е. э.), который, как подчеркивают Шопен и Буйс (Choppin, Buijs, 1963), обладает способностью непосредственно внедряться в льдоподобные рои и поэтому благоприятствует их росту. Размер роев молекул воды в растворе KOH с мольным отношением 12 : 1 при 20° достигает 175 молекул против 90 молекул в чистой воде. С увеличением температуры размеры роев уменьшаются не так быстро, как в чистой

воде. При 72° их величина составляет для раствора КОН 120 молекул, а для чистой воды — 55 молекул. Применяя понятие структурной температуры, можно считать, что раствор КОН при температуре 72° будет иметь структурную температуру 5° .

Термодинамическое описание зависимости между строением ионных растворов и их температурой приводят Г. А. Крестов и В. К. Абросимов (1964, 1967).

Напомним, что измерение термодинамических свойств воды при введении в нее ионов связано с воздействием эффектов разупорядочения $\Delta S'_{II}$ и упорядочения $\Delta S''_{II}$:

$$\Delta S_{II} = \Delta S'_{II} + \Delta S''_{II}.$$

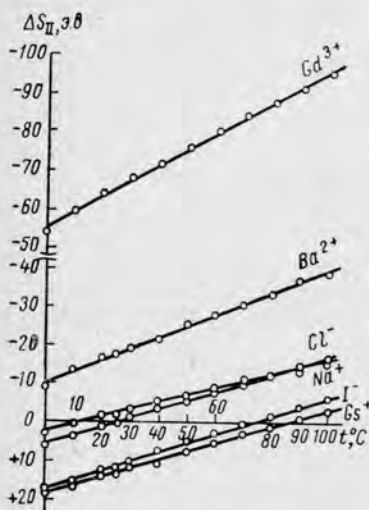


Рис. 27. Зависимость изменения энтропии ΔS_{II} некоторых ионов от температуры (по Крестову и Абросимову, 1967)

При повышении температуры, по крайней мере, до 65° числовое значение величины $\Delta S''_{II}$, имеющее знак минус, практически не меняется. Эта величина определяется энергией ион-дипольного взаимодействия, которая, как уже упоминалось, мало зависит от температуры и значительно превышает энергию теплового движения ионов и молекул воды. В то же время величина $\Delta S'_{II}$, имеющая знак плюс, при повышении температуры начинает уменьшаться, поскольку явления разупорядочивающего влияния ионов на структуру молекул водного растворителя отступают на задний план по сравнению с тем разрушающим влиянием, которое оказывает на эту

структуру тепловое движение молекул. Тем самым абсолютное значение величины $\Delta S'_{II}$ по мере повышения температуры все больше падает, а результирующая величина ΔS_{II} получает все большие по абсолютной величине отрицательные значения. Физически это означает уменьшение эффекта отрицательной гидратации при повышении температуры.

На рис. 27 приводится график зависимости величины ΔS_{II} от температуры для ряда элементов. На нем, в частности, можно увидеть, что для иона Na^+ эта величина при температуре примерно 11° меняет свой знак с плюса на минус. Соответственно, у иона Cl^- смена знака ΔS_{II} происходит при 27° , у I^- при 75° и у Cs^+ — при 89° . Таким образом, при этих температурах указанные ионы теряют способность к отрицательной гидратации и начинают оказывать упорядочивающее влияние на структуру воды.

Разнохарактерно при разных температурах и воздействие на структуру воды иона Co^+ . Как показал К. П. Мищенко (1964),

при 2° его следует относить к отрицательно гидратирующимся ионам, тогда как при 25° он оказывает на структуру воды уже стабилизирующее влияние.

Поэтому, подчеркивают Г. А. Крестов и В. К. Абросимов, ионы обладают способностью к отрицательной гидратации только в определенном интервале температур. Выше некоторой предельной температуры они начинают оказывать лишь упорядочивающее влияние на структуру водного растворителя.

Снижение способности ионов к разупорядочению структуры воды по мере повышения ее температуры хорошо иллюстрируется на примере определения структурной температуры водных растворов.

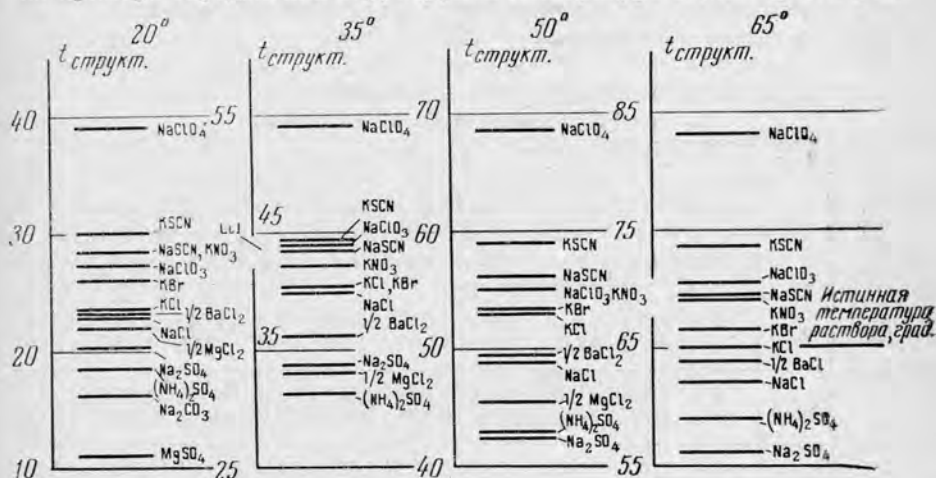


Рис. 28. Структурная температура водных растворов солей с концентрацией анионов 1 моль/л при истинной температуре раствора 20, 35, 50 и 65° по данным спектров поглощения при $\lambda = 0,965\mu$ (по Лук, 1964)

Как видно на рис. 28, в наибольшей степени разупорядочивает структуру воды и повышает ее структурную температуру раствор NaClO₄. При температуре 20° структурная температура одно-нормального раствора этой соли составляет около 39°, при 35° — около 55° и т. д. Еще более интенсивный рост структурной температуры раствора NaClO₄ при мольном отношении 12 : 1 предполагают Шопен и Буйс (Chorpin, Buijs, 1963), по данным которых при температуре раствора 20° его структурная температура должна превышать 100°.

По мере повышения температуры количество бинарных растворов, поднимающих структурную температуру, уменьшается. Так, растворы MgCl₂ и Na₂SO₄, которые при 20° вызывают повышение структурной температуры, при 35° понижают ее. Соответственно, при 50° теряют способность вызывать повышение структурной температуры растворы BaCl и NaCl, а при 65° — также раствор KCl (см. рис. 28).

Изменение температуры заметно сказывается на возрастании внутреннего давления растворов. И. М. Роднянский и И. С. Галинкер (1957), изучавшие электропроводность растворов LiCl, NaCl и KCl в температурном интервале от 25 до 340°, показали, что повышение температуры ведет к снижению удельного веса раствора и парциального молярного объема его водной части (табл. 29). Если при комнатной температуре парциальный объем почти не отличается от объема чистой воды, то при высоких температурах разница между ними достигает больших величин. Так, при 25° сжатие воды в растворе по сравнению с чистой водой составляет около 1%, а при высоких температурах оно достигает 13%. Можно считать, что 1 моль соли вызывает в однонормальном высокотемпературном растворе резкое сжатие 37 молекул воды.

Таблица 29.

Удельные веса и сжатие воды в растворах LiCl, NaCl и KCl
(по Роднянскому и Галинкеру, 1957)

Температура, град	v_0^*	d и v^*	Нормальность растворов								
			LiCl			NaCl			KCl		
			1 н	2 н	3 н	1 н	2 н	3 н	1 н	2 н	3 н
25	18,07	d	1,021	1,042	1,062	1,036	1,072	1,101	1,042	1,082	1,119
		v	18,02	18,03	18,06	17,93	17,85	17,88	17,92	17,86	17,86
50	18,29	d	1,009	1,032	1,054	1,024	1,059	1,088	1,032	1,071	1,106
		v	18,25	18,22	18,21	18,15	18,13	18,15	18,15	18,07	18,13
100	18,82	d	0,984	1,007	1,031	0,922	1,028	1,057	1,001	1,040	1,078
		v	18,73	18,72	18,62	18,77	18,71	18,78	18,72	18,70	18,72
150	19,64	d	0,948	0,974	0,997	0,954	0,990	1,022	0,964	1,005	1,045
		v	19,48	19,41	19,41	19,58	19,52	19,57	19,50	19,47	19,46
200	20,86	d	0,906	0,938	0,963	0,910	0,951	0,986	0,924	0,970	1,010
		v	20,43	20,23	20,20	20,58	20,44	20,43	20,42	20,30	20,34
250	22,60	d	0,861	0,897	0,923	0,862	0,906	0,947	0,878	0,930	0,972
		v	21,55	21,25	21,22	21,81	21,60	21,47	21,59	21,34	21,36
300	25,33	d	0,803	0,847	0,876	0,804	0,858	0,902	0,802	0,879	0,925
		v	23,20	22,64	22,54	23,50	23,00	22,78	23,26	22,83	22,80
340	29,54	d	0,735	0,784	0,815	0,734	0,795	0,838	0,747	0,814	0,861
		v	25,47	24,68	24,54	25,95	25,22	25,00	25,79	25,07	25,09

* d — удельный вес раствора; v_0 — объем 1 моля воды в свободном состоянии; v — парциальный объем 1 моля воды в растворе.

Малую величину внутреннего давления растворов при комнатных температурах И. М. Роднянский и И. С. Галинкер объясняют тем, что сжатие водного облака вокруг ионов почти полностью

компенсируется сильным взаимным притяжением диполей воды. С повышением температуры диэлектрическая проницаемость растворов падает, взаимное притяжение молекул воды уменьшается и резкое сжатие водного облака вокруг ионов проявляется сильнее.

Следует отметить, что возрастанию внутреннего давления растворов способствуют как положительно гидратирующиеся ионы Li^+ , так и ионы K^+ , относящиеся к числу отрицательно гидратирующихся ионов. Основываясь на разрушающем воздействии ионов K^+ на структуру воды, следовало бы ожидать, что они должны содействовать не увеличению, а, наоборот, уменьшению внутреннего давления. Это несоответствие, по-видимому, объясняется тем, что И. М. Роднянский и И. С. Галингер изучали сравнительно концентрированные растворы. В таких растворах, как установили И. В. Матяш, А. И. Торяник и В. И. Яшкичев (1964), взаимная упорядоченность молекул воды уже настолько нарушена, что отрицательная гидратация не проявляется.

Возможно и другое объяснение. В. П. Кондратьев и С. В. Горбачев (1965) считают, что причиной является непостоянство эффективных радиусов ионов. С повышением температуры раствора растет и эффективный радиус, а это приводит к увеличению степени сжатия водного растворителя ионами растворенного вещества.

ГЛАВА 23

Растворяющая способность воды в зависимости от ее температуры

Как явствует из вышеизложенного, растворяющая способность воды определяется прежде всего ее полярными свойствами. С понижением температуры водного растворителя увеличивается количество молекул воды, соединенных водородными связями, а также величина диэлектрической постоянной системы. Возрастает также и интенсивность ион-дипольного взаимодействия, ибо значительную поляризацию связи $O-H$, как известно, вызывают существующие в воде водородные связи (Гуриков, 1960). При повышении температуры наблюдается обратная картина: водородные связи разрываются и искажаются, диэлектрическая проницаемость падает, а вместе с ней снижается и способность воды удерживать ионы в гидратированном состоянии.

Отсюда можно сделать логический вывод — при повышении температуры растворяющая способность воды должна уменьшаться, а при понижении — увеличиваться. Именно так и происходит, если удастся каким-либо путем изменить структурную температуру раствора, сохраняя его фактическую температуру. Так, многочисленные опытные данные показывают заметное увеличение растворяющей способности воды при добавлении к ней соляной и азотной кислот. Степень увеличения находится в прямой зависимости от

их концентрации. Как видно из табл. 30, эти кислоты воздействуют на структуру воды в сторону ее упорядочения, т. е. снижают структурную температуру растворителя. При этом возрастает полярность воды, а вместе с ней и способность к растворению электролитов.

Аналогичную картину наблюдал Бен-Наим (Ben-Naim, 1964), изучавший растворимость инертного газа аргона в воде. При небольших добавках веществ, стабилизирующих структуру воды (метил, этил и др.), растворяющая способность последней по отношению к аргону возрастала, при добавлении же глицерина, диоксана, глюкозы и сахарозы, которые разупорядочивающе влияют на структуру воды, отмечался обратный эффект.

При непосредственном изменении температуры воды зависимость между растворимостью тех или иных компонентов и температурой раствора оказывается, однако, значительно более сложной.

Растворимость почти всех сульфатов и карбонатов вначале несколько увеличивается с возрастанием температуры, а затем начинает уменьшаться и при 250—300° оказывается в несколько раз меньше, чем при 25°. Тенденцией к снижению растворимости обладают также фосфаты. Хлориды лучше растворяются при более высоких температурах. Например, растворимость AgCl и CuCl по мере повышения температуры возрастает в сотни раз. Растворимость BaCl_2 увеличивается вплоть до температур, близких к критическим, а затем в узком температурном интервале вся соль выпадает из раствора (Гавриш, Галингер, 1957).

Пеструю картину способности отдельных элементов к растворению в воде при различных температурах дает экспериментальное изучение процессов выщелачивания высокотемпературными водами отдельных минеральных образований. Как установили Л. Н. Овчинников и А. М. Масалович (1966), при взаимодействии воды с микроклином и биотитом в области температур от 250 до 600° вынос щелочей, кремния и алюминия подчиняется общей закономерности — он достигает максимума при температуре 350—400°, а затем количество переходящих в раствор веществ резко уменьшается. Особенно резкое снижение наблюдается при температуре 450°. При дальнейшем повышении температуры вплоть до 600° это снижение оказывается более плавным. Вынос свинца также достигает максимума при 350—400°. При 450° он резко падает, но при 500—600° вновь значительно увеличивается. Еще своеобразнее поведение железа, его количество в растворе закономерно возрастает с повышением температуры во всем изученном интервале от 250 до 600°.

Таким образом, подчеркивают авторы, различные компоненты природных растворов при высоких температурах ведут себя различно. Результаты физико-химического эксперимента с каким-либо одним из них могут оказаться непредставительными для другого, и потому распространять их на весь ход процесса следует с большой осторожностью.

Несоответствие фактических данных по растворимости теоретическим предпосылкам еще не получило должного объяснения. Общей теории, способной предсказать растворимость, пока не существует, и величины растворимости тех или иных соединений устанавливаются опытным путем. Сложность создания такой теории связана с тем, что процесс растворения представляет собой совокупность целого ряда явлений.

Увеличение электростатического взаимодействия между противоположно заряженными ионами, являющееся результатом разрыва водородных связей молекул воды и уменьшения ее диэлектрической постоянной, должно, как уже неоднократно подчеркивалось, привести к снижению растворимости соли. Но при возрастании температуры одновременно интенсифицируется тепловое движение молекул, благодаря чему облегчается распад кристаллической решетки растворимых солей, а это, в свою очередь, ведет к увеличению их растворимости. Помимо этих двух разнонаправленных явлений, на процессе растворения сказываются явления электролитической диссоциации, электростатического взаимодействия Дебая, сложные явления взаимной поляризации, способность тех или иных элементов к комплексообразованию и т. д.

Если процессы, связанные с нарушением взаимной упорядоченности молекул воды, являются общими для водных растворов, то все остальные явления определяются индивидуальными свойствами растворяющихся соединений. Поэтому у каждого соединения оказывается своя величина растворимости, и многие соединения лучше растворяются в горячей воде, чем в холодной, хотя, основываясь только на полярности воды, следовало бы ожидать обратного эффекта.

Влияние характера взаимной упорядоченности молекул воды на ее реакционную способность хорошо показывают последние открытия, связанные с изучением химических реакций в замерзших водных системах.

Широко известная роль повышенных температур в интенсификации теплового движения молекул и в ускорении процесса распада растворяемых соединений до последнего времени не позволяла сомневаться в том, что скорость протекания химических реакций в воде пропорциональна ее температуре. Считалось непререкаемой истиной, что во льду химические реакции между находящимися в нем частицами практически не происходят.

Результаты наблюдений американских исследователей Гранта, Кларка и Ольберна (Grant, Clark, Alburn, 1964; Грант, 1966) нанесли сокрушительный удар этому привычному взгляду. При изучении некоторых биохимических реакций они установили, что процесс гидролиза интересовавших их соединений наиболее энергично происходит не в жидкой воде, а во льду. Наибольшая скорость реакций отмечалась в интервале температур от минус 8 до минус 28°, независимо от того, проводились наблюдения при постепенном увеличении температуры смеси от -78° или же при ее снижении

от комнатной (рис. 29). Сравнивая характер реакций в растворах, находившихся при минус 11° в твердом и жидком переохлажденном состоянии, исследователи установили, что в жидкой системе реакция практически не шла, тогда как во льду она протекала достаточно энергично. Дальнейшие исследования показали, что во льду ускоряется большинство биохимических реакций. Помимо гидролиза, в замерзших смесях более интенсивно идут процессы обезвреживания, окисления, восстановления, разложения перекисей и т. д.

Поскольку затверждение смеси реагентов совершенно очевидно замедляет свободную диффузию растворенных компонентов, разгадку причин стимулирования химических реакций во льду, естественно, приходится искать в особых структурных свойствах замерзшей воды. По мнению Гранта и его коллег, структура воды

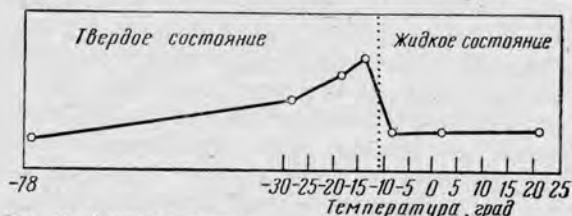


Рис. 29. Степень интенсивности химической реакции пенициллина с пимидазолом в интервале температур от -78 до $+20^{\circ}\text{C}$ (по Гранту, 1966)

в замерзшем состоянии, когда ее молекулы находятся в наивысшей степени взаимной упорядоченности, определяет особо благоприятные условия для взаимодействия находящихся в ней компонентов. Эти исследователи даже сравнивали такие условия с обстановкой, создаваемой ферментами в биологических системах, и рассматривали лед как самый настоящий катализатор биохимических реакций.

ГЛАВА 24

Влияние концентрации растворенных ионов на структуру воды

Анализ изменения структуры воды в зависимости от концентрации ионов возможен, как подчеркивает Г. А. Крестов (1966), лишь в области от бесконечно разбавленных растворов до растворов, концентрация которых отвечает границе полной сольватации. Положение этой границы для разных электролитов различно и определяется суммой координационных чисел гидратации (Мищенко, Сухотин, 1953).

Со структурной стороны разбавленные растворы можно охарактеризовать как системы с наличием свободных молекул воды, не связанных с ионами. В концентрированных растворах таких молекул нет. При продолжающемся внедрении ионов в этих растворах

начинается конкуренция, при которой может произойти перераспределение молекул воды в пользу иона с наибольшей энергией сольватации. Таким образом, разбавленный раствор можно рассматривать как растворитель, искаженный присутствием ионов, а концентрированный — как электролит, искаженный присутствием растворителя, в данном случае воды (Мищенко, 1964).

Свойства разбавленных и концентрированных растворов, связанные с их внутренним строением, весьма различны.

В разбавленных растворах влияние ионов на структуру растворителя при изменении их концентрации зависит от характера воздействия данного иона на водородные связи молекул воды, т. е. будет ли это воздействие упорядочивающим или разупорядочивающим. Если тот или иной ион упорядочивающе действует на структуру воды, то увеличение концентрации этого иона в растворе, естественно, будет способствовать еще большему укреплению имеющихся водородных связей и увеличению количества молекул, связанных в льдоподобные каркасы. При разупорядочивающем эффекте характер влияния будет обратным.

Из данных, приведенных в табл. 30, видно, что чем выше молярность раствора, тем сильнее проявляется упорядочивающий или разупорядочивающий эффект растворенной системы, тем больше различаются между собой размеры роев молекул воды в данном растворе и в чистой воде. Напомню, что в чистой воде при 20° один льдоподобный рой включает 90 молекул воды.

Таблица 30

Количество молекул, связанных в рой,
в некоторых растворах при температуре 20°
(по Choppin, Vuijs, 1963)

Раствор	Концентрация раствора			
	1 моль/л	2 моль/л	3 моль/л	4,6 моль/л
HCl	130	135	150	175
HBr	95	95	95	100
HNO ₃	100	100	115	135
HClO ₄	90	95	90	80
NaOH	135	160	160	150
NaNO ₃	70	70	60	40
NaClO ₄	40	45	30	25

Наименьшими размерами роев обладает раствор NaClO₄, что является результатом высокого разупорядочивающего эффекта аниона ClO₄⁻. Наибольшее количество молекул воды отмечается в роях из растворов HCl, HNO₃ и NaOH. В первых двух случаях определяющее значение принадлежит иону H⁺, который входит в льдоподобные структуры по типу внедрения и создает упорядочивающий

эффект. Ту же роль играет ион OH^- в растворе NaOH . В растворах HBr и HClO_4 размеры роев сравнительно мало отличаются от их размеров в чистой воде, в них упорядочивающие эффекты катиона H^+ более или менее уравниваются разупорядочивающим эффектом анионов Br^- и ClO_4^- .

Увеличение интенсивности разупорядочивающего воздействия ионов на структуру воды по мере повышения их концентрации можно хорошо наблюдать по возрастанию структурной температуры соответствующих бинарных растворов. Так, при температуре 20° однонормальный раствор LiJ повышает структурную температуру до 32° , двухнормальный — до 40° , пятинормальный до 48° . Такая же тенденция присуща растворам NaJ и KJ (рис. 30).

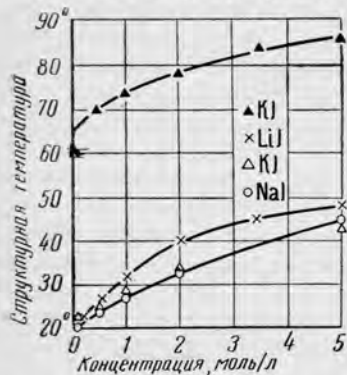


Рис. 30. Зависимость структурной температуры водных растворов щелочных пенидов от их концентрации при истинной температуре 20 и 65° по данным спектров поглощения при $\lambda = 1,156\mu$ (по Luck, 1964)

В концентрированных растворах разупорядочивающее влияние на структуру воды ионов с отрицательной гидратацией исчезает. Как считают И. В. Матяш, А. И. Торяник и В. И. Яшкичев (1964), изучавшие подвижность молекул воды в водных растворах NaCl , KCl и KJ , начиная с некоторых концентраций подвижность молекул воды, ближайших к ионам K^+ и J^- , становится меньше подвижности в удалении от этих ионов. Это позволяет говорить об отсутствии отрицательной гидратации в концентрированных растворах.

Как уже упоминалось выше, с этими свойствами концентрированных растворов, по-видимому, связано равнозначное воздействие положительно и отрицательно гидратирующихся ионов на внутреннее давление растворов. Не только Li^+ и Na^+ , но и K^+ увеличивают в них внутреннее давление (см. табл. 29).

Неповторяемость в концентрированных растворах ряда явлений, характерных для растворов с малыми концентрациями ионов, несомненно, связана с качественными отличиями их структурного строения. По данным Сато (Satoh, 1960), при двухнормальных и более высоких концентрациях ионные водные растворы по своей структуре оказываются ближе к расплавленным солям, чем к водным растворам в разбавленном состоянии (см. рис. 24). Поэтому при рассмотрении растворяющих возможностей высококонцентрированных растворов прежде всего следует оценивать способность тех или иных соединений растворяться в расплавах соответствующих солей.

Например, растворимость флюорита и шеелита в чистой воде весьма мала, она не превышает сотых долей процента даже при очень высоких температурах. Но в расплавах солей LiCl и CaCl_2

они растворяются довольно хорошо. Как показали И. Н. Аникин и А. Д. Шушканов (1963) для флюорита, М. И. Равич и Е. Ф. Ястребова (1961) для шеелита, в концентрированных водных растворах этих солей растворимость указанных соединений также велика.

Г Л А В А 25

Влияние давления на структуру водных растворов

В главе 9 уже указывалось, что в интервале температур от 0 до 20—30° внешнее давление способствует разрушению водородных связей между молекулами воды и благодаря этому повышает структурную температуру чистой воды. Таким же образом приложенное давление действует и на структуру водных растворов, вязкость которых при этом проходит через минимум.

Как показали экспериментальные исследования В. И. Сергеевича и Т. П. Жузе (1960), эффект влияния давления на вязкость раствора проявляется тем заметнее, чем ниже температура раствора. У 0,1-нормального раствора NaCl при давлении 500 атм при 5° вязкость снижается на 7,3%, а при 10° — на 6,8% по сравнению с его вязкостью при атмосферном давлении; для 0,1-нормального раствора CaCl₂ эти величины составляют, соответственно 5 и 4%. При 20° разупорядочивающее влияние давления на структуру воды уже не компенсирует его упорядочивающего воздействия, и вязкость этих растворов становится больше, чем при атмосферном давлении.

На величину эффекта влияет также концентрация раствора. Это видно из экспериментальных данных Хорна и Джонсона (Horne, Johnson, 1967). Чем выше концентрация, тем меньше проявляется эффект давления. Например, у одномолярного раствора NaCl наименьшая величина отношения вязкости при заданном давлении к вязкости при 1 атм составляет 0,986 при 4,381° и 0,995 — при 10,647°, а у двумолярного — 0,989 при 4,536° и 0,996 при 9,094°. Напомню, что у чистой воды относительная вязкость равна 0,974 при 4° и 0,989 при 10,1° (см. рис. 17).

Положение минимума вязкости раствора при заданном давлении зависит как от его температуры, так и от концентрации. При температуре порядка 4° у одномолярного раствора NaCl этот минимум проявляется при давлении около 700 кг/см², а у двумолярного — при 630 кг/см². С увеличением температуры до 10° минимум соответственно смещается в область давлений 560 и 500 кг/см².

По достижению минимума при дальнейшем повышении приложенного давления относительная вязкость раствора начинает увеличиваться, причем тем больше, чем выше его концентрация и температура (табл. 31).

В растворах с отрицательно гидратирующимися ионами типа KCl и RbCl приложенное давление увеличивает имеющийся у них

Зависимость вязкости раствора NaCl от температуры
и приложенного давления
(по Horne, Johnson, 1967)

Концентрация раствора, моль/л	Температура, град	Относительная вязкость $\eta_p/\eta_{\text{атм}}$ при давлении				
		1 кг/см ²	500 кг/см ²	1000 кг/см ²	1500 кг/см ²	2000 кг/см ²
1	4,381	1	0,987	0,987	0,995	1,006
	10,647	1	0,995	1,001	1,011	1,024
2	4,536	1	0,990	0,992	1,004	1,022
	9,094	1	0,997	1,007	1,023	1,041

в определенном интервале концентраций минимум вязкости. Чем ниже температура, тем больше разница между величиной вязкости при атмосферных условиях и при заданном давлении. Начиная с температуры 40° по мере повышения давления возрастает и вязкость раствора (Сергеевич, Жузе, 1960).

В таких растворах к разупорядочивающему воздействию отрицательно гидратирующихся ионов на структуру воды добавляется такое же воздействие давления, которое тем эффективнее, чем ниже температура, т. е. чем больше в воде водородных связей, которые могут разрушаться под влиянием приложенного давления.

ГЛАВА 26

Влияние внешних полей на структуру водных растворов

К настоящему времени накопился богатый экспериментальный материал, свидетельствующий об изменении многих свойств водных растворов в искусственных магнитных полях. Чем выше степень минерализации растворов, тем заметнее эффект магнитной обработки. Зависимость свойств водных растворов от воздействия магнитного поля широко используется в практических целях. При магнитной обработке воды удается, в частности, снизить ее жесткость, уменьшить количество и изменить структуру накипи, выпадающей на стенках котлов, ускорить процесс твердения цементных растворов и т. д.

По мнению В. И. Миненко, С. М. Петрова и М. Н. Мица (1962), приложенное магнитное поле оказывает наибольшее влияние на ионы, поскольку диамагнитная восприимчивость растворенных ионов значительно превышает восприимчивость молекул воды. При этом происходит ослабление энергии взаимодействия ионов с бли-

жайшими молекулами воды и снижение степени поляризации ионами дальних ее молекул.

К этому выводу близка точка зрения М. Ф. Скалозубова и его сотрудников (1967), считающих, что изменения свойств водных растворов после их магнитной обработки связаны с нарушениями в структуре ближней сферы гидратных оболочек ионов. Нарушения возникают в результате сжатия оболочек вокруг гидратированных ионов.

Аналогичные нарушения, видимо, происходят и в коллоидных системах. Например, в системе глина — вода под воздействием приложенного магнитного поля меняется толщина гидратных пленок вокруг глинистых частиц, причем характер таких изменений зависит от кристаллохимического строения дисперсной фазы (Оробченко и др., 1967).

Некоторые исследователи (Киргинцев, Соколов, 1966; Киргинцев, Соколов, Ханаев, 1968; Тебенихин, Гусев, 1966) считают, что магнитное поле воздействует лишь на процесс образования центров кристаллизации, на кинетику кристаллизации солей из «намагниченных» растворов. Тем самым, как подчеркивают Е. Ф. Тебенихин и Б. Т. Гусев, роль магнитного поля можно рассматривать как некий фактор, связанный с силами Лоренца и нарушающий метастабильное состояние системы.

Влияние высокочастотного электрического поля на свойства водных растворов CuSO_4 при концентрации 200 г/л изучали Кабикар и Айнхорн (Cabigar, Einhorn, 1967). При выпаривании исходного водного раствора постепенно образовывались мелкие кристаллы медного купороса, равномерно оседавшие по стенкам сосуда. Иная картина наблюдалась в растворах, которые в течение 10 ч подвергались воздействию электрического поля. Кристаллизация в них начиналась позднее, чем в исходном растворе, а возникавшие достаточно крупные кристаллы оседали исключительно на дне сосуда. При изучении дегидратации полученных кристаллов оказалось, что максимумы на кривых скорости дегидратации, принадлежавших кристаллам из растворов, подвергавшихся воздействию электрического поля, отмечаются при более высоких температурах, чем у кристаллов из исходного раствора.

Т. Г. Габарашвили и А. И. Карцивадзе (1967) отмечают изменение под воздействием электрического поля температуры замерзания капель водных растворов NaCl , LiCl и MgCl_2 . В определенном интервале концентраций растворов температура их замерзания при этом оказывается более высокой, чем при обычных условиях. По мере возрастания концентрации степень увеличения температуры замерзания по сравнению с обычными условиями также увеличивается, пока не достигает максимума, а затем резко падает до нуля. При напряженности приложенного электрического поля 2 тыс. вольт/см наибольшая разница в температурах замерзания капель раствора MgCl_2 превышала 9° , LiCl — 5° и NaCl — 4° . Соответственно, концентрация раствора, при которой достигалась эта

наибольшая разница, также уменьшается в направлении от $MgCl_2$ к $NaCl$. Отмеченный эффект авторы связывают с ориентационным воздействием электрического поля на растворенные ионы, благодаря чему снижается их упорядочивающее влияние на структуру воды.

Известны работы, в которых рассматриваются воздействия ионизирующих излучений на коллоидные водные растворы. Выявлено, что под влиянием β - и γ -лучей и нейтронов происходит коагуляция коллоидов. При этом при очень малых дозах излучения электростатический потенциал коллоидных частиц испытывает периодические изменения (Аллен, 1963). Как подчеркивает В. И. Классен (1967), такого рода периодичность в изменении свойств растворов характерна и для эффектов магнитной обработки водных растворов.

Большой материал имеется теперь и по вопросу о воздействии слабых естественных полей на структуру водных растворов. Уже давно многие исследователи отмечали невоспроизводимость многих химических реакций в воде. Эти реакции, повторенные в тех же лабораторных условиях и теми же исполнителями, в разное время проходили с неодинаковой скоростью и показывали различную чувствительность. Выявившиеся расхождения обычно объяснялись погрешностями анализа и относились за счет ошибок аналитика. Одним из первых исследователей, подметивших закономерный характер таких расхождений и их связь с состоянием мирового пространства, был Бортельс (Bortels, 1954). Однако наибольший вклад в эту область исследований сделал итальянский ученый Дж. Пиккарди (Piccardi, 1962).

Занимаясь изучением водных коллоидных растворов, Дж. Пиккарди заметил, что одна и та же реакция осаждения коллоидов, если она достаточно чувствительна, при прочих равных условиях протекает в разное время с различной скоростью. Проанализировав характер этих изменений, ученый пришел к мысли, что в пространстве, окружающем Землю, постоянно действуют какие-то меняющиеся силы и что структура воды чутко реагирует на них.

Потребовалось более полтора десятилетия, чтобы серией многочисленных и разнообразных опытов доказать прямую зависимость скорости коагуляции коллоидов от степени солнечной активности. Помещающая неустойчивые в обычных условиях коллоиды в бронированные сосуды, надежно защищенные от проникновения космического излучения, Дж. Пиккарди сохранял их от коагуляции в течение более чем года. Наиболее интенсивное разрушение незащищенных коллоидов отмечалось в периоды максимума солнечной активности.

После установления причин невоспроизводимости реакций ученый перешел к изготовлению специальных коллоидных растворов, названных им химическими тестами, которые, по его мысли, должны были служить индикаторами изменений естественных внешних полей Земли. Начиная с 1951 г., с помощью этих тестов во Флоренции ежедневно в определенное время проводился один и тот же опыт.

Через год такие же опыты были поставлены в Брюсселе, позднее — в Вене, а затем и во многих других местах земного шара. К настоящему времени число опытов с тестами достигло сотен тысяч.

Статистическая обработка экспериментальных данных подтвердила, что главной причиной изменений скорости осаждения коллоидов являются возникающие под влиянием солнечной активности возмущения в ионосфере, магнитные бури, сверхдлинные электромагнитные бури и т. д. Интересные соотношения были получены между показаниями химических тестов и изменениями земного магнетизма.

Достоверность полученных Дж. Пиккарди данных о зависимости показаний его химических тестов от степени солнечной активности нашла блестящее подтверждение в астрофизических наблюдениях М. Н. Гневешева (1965).

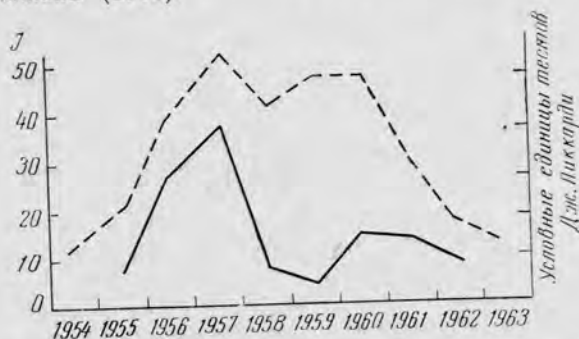


Рис. 31. Сравнение интенсивности солнечной активности (пунктирная кривая) с данными химических тестов Дж. Пиккарди (сплошная кривая) (по Гневешеву, 1965)

При статистической обработке показаний тестов для периода, охватывающего 11-летний цикл солнечной активности, Дж. Пиккарди обнаружил на построенной им кривой второй максимум. На имевшихся кривых интенсивности солнечной активности этот максимум не фиксировался, и его появление в показаниях тестов было отнесено к числу смущающих обстоятельств (Piccardi, 1965).

Предпринятые в последние годы точные и фотометрически стабильные измерения яркости внешних слоев солнечной атмосферы заставили существенно изменить представления об 11-летнем цикле активности на Солнце. Оказалось, что в течение этого цикла возникают не один, а два максимума активности, существенно отличающиеся по своим свойствам. Сравнение полученных кривых солнечной активности с показаниями химических тестов Дж. Пиккарди показало почти полную их идентичность (рис. 31).

В показаниях химических тестов удалось также подметить своеобразные годовые изменения с глубоким минимумом, приходящимся на весну. По мнению Дж. Пиккарди, в этом случае тест каким-то образом отражает сочетание кругового и прямолинейного движений

Земли во Вселенной. Таким образом, даже поступательные движения нашей планеты в космическом пространстве отражаются на ее естественных полях, а через них — и на структуре водных растворов.

Интересно, что годовые колебания в воздействии внешних возмущений на свойства водных растворов подмечаются и при использовании сильных искусственных полей. Как показали трехлетние наблюдения Ф. И. Кукоза, М. Ф. Скалозубова и Г. К. Чернова (1966), магнитная обработка воды, используемой для затвердения цементных растворов и получения силикатных изделий, не дает положительных результатов в марте — мае, мало эффективна летом и оказывает устойчивое положительное влияние в остальное время года. Сравнивая прочность полученных ими образцов бетона, экспериментаторы установили, что образцы, изготовленные на омагниченной воде в январе 1965 г., оказались на 50—60% прочнее образцов, для изготовления которых использовалась необработанная вода. В мае того же года разница в их прочности снизилась до 2—5%, в сентябре составила 20—25%, а в октябре — 40%. В других условиях опыта конкретные результаты могли быть иными, но обнаруженная закономерность не менялась. Весной также резко падает или совершенно исчезает эффект магнитной обработки воды для устранения накипи на стенках котлов.

Все это позволило авторам высказать мнение об особом состоянии природных вод в весенние и осенне-зимние периоды годовых циклов Земли. Первоисточник таких циклических колебаний в свойствах воды следует, конечно, искать в закономерных изменениях слабых внешних полей нашей планеты, связанных с ее положением во Вселенной.

Сущность изменений, происходящих в водных растворах под влиянием слабых естественных полей, понята пока не до конца. Большинство исследователей сходится на том, что при изменении естественного поля меняется его воздействие на существующие в растворе силовые поля. Так, по мнению Дж. Пиккарди (Piccardi, 1962), электрические заряды, возникающие на поверхности коллоидных частиц и являющиеся опорой для жидкой структуры воды, могут мгновенно меняться под влиянием малых сил и низких частот.

В последние годы появились косвенные данные, позволяющие предполагать, что на структуру водных растворов влияет и поле силы тяжести.

Как показали космические полеты человека, в условиях невесомости отмечается заметное растворение кальция, входящего в состав его скелета. Кальций относится к числу положительно гидратирующихся ионов, и его переход в растворенное состояние способствует, как известно, укреплению структуры водного раствора и снижению его структурной температуры.

А. В. Копелиович (1961), рассматривая условия, благоприятствующие переходу ионов в природных условиях из твердой фазы в раствор, пришел к выводу, что в соответствии с принципом подвижного равновесия Ле-Шателье это произойдет при нарушении

под воздействием каких-то сил существовавшего равновесия между внешними условиями и структурой раствора. Положительно гидратирующиеся ионы, включая кальций, будут переходить в растворенное состояние в тех случаях, когда равновесие нарушится в сторону разупорядочения структуры раствора, в сторону возрастания его структурной температуры.

Таким образом, можно ожидать, что при исчезновении силы тяжести структура воды разупорядочивается и ее структурная температура в условиях невесомости становится более высокой, чем в условиях нормального для земной поверхности гравитационного притяжения.

Физическую сущность изменений, происходящих под влиянием гравитационного поля в характере упорядоченности структуры воды, можно представить себе, основываясь на недавно предложенной модели М. Аджено (Ageno, 1967). Как отмечалось в главе 3, кольцевые структуры молекул воды, возникающие, по его мнению, с помощью водородных мостиков, способны образовывать линейные цепи. Следует ожидать, что ориентация таких цепей в гравитационном поле будет тем строже, чем выше энергия этого поля. Соответственно должна увеличиться упорядоченность структуры воды, а вместе с ней изменятся и определяемые ею физические свойства последней.

Сказанное остается справедливым и при оценке характера взаимодействия воды с другими внешними полями. Например, в соответствии с взглядами М. Аджено нетрудно качественно понять причину снижения эффекта магнитной обработки воды, отмечаемого при увеличении ее температуры (Классен, 1967). По мере возрастания интенсивности тепловых движений молекул воды число их линейных цепей в структуре воды будет уменьшаться. Одновременно снизится и возможность их ориентации в приложенном поле, т. е. эффект воздействия этого поля станет меньше.

Представляется, что экспериментальная проверка зависимости структуры воды и водных растворов от величины поля силы тяжести, поставленная на искусственных спутниках Земли, имела бы большое значение. С одной стороны, выявление этой зависимости позволило бы оценить возможное состояние воды на Луне и на других небесных телах, что теперь все больше привлекает внимание человечества (Wechsler a. o., 1965), а также уяснить ее состояние в атмосфере Земли, где сила тяжести будет значительно больше, чем на поверхности планеты. С другой стороны, появилась бы возможность более конкретно рассмотреть роль внешнего притяжения в возникновении водородных связей в воде и в других природных соединениях и углубиться, тем самым, в познание природы атомно-молекулярного притяжения вообще.

Поведение неполярных молекул при структурных изменениях водных растворов Явления высаливания и всаливания неполярных молекул

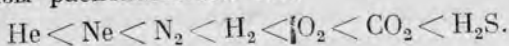
Возможность растворения неполярных молекул в воде определяется количеством льдоподобных структур. Чем больше этих структур, тем больше полостей, куда может внедриться неполярная молекула, и тем больше величина растворимости неэлектролитов. При повышении температуры воды водородные связи ее молекул разрываются, величина льдоподобных образований уменьшается и, соответственно, падает растворимость неполярных молекул. Так же как и в случае с ионами, способность неэлектролитов к растворению может меняться не только при изменении температуры воды, но и при добавлении в нее тех или иных компонентов, меняющих степень упорядоченности ее структуры.

Например, растворимость большинства углеводов в воде увеличивается в присутствии мочевины (Абу-Намдиуах, 1965). Последняя стабилизирует структуру воды, благодаря чему в ней появляется большее количество полостей, способных принять растворимые молекулы углеводов и других гидрофобных веществ.

Однако возрастание числа полостей в структуре воды под воздействием стабилизирующих добавок не во всех случаях приводит к увеличению растворимости неэлектролитов. Как установил Абу-Хамдий (Абу-Намдиуах, 1965), при добавлении мочевины растворимость метана и этана в воде не возрастает, а, наоборот, падает, что объясняется слишком малыми размерами их молекул по сравнению с величиной пустот, возникающих в структуре воды при стабилизации ее мочевиной. Вследствие такого несоответствия размеров молекулы метана и этана могут попадать в пустоты льдоподобных каркасов, не нарушая существующие между ними «гидрофобные связи» и сохраняя благодаря этому свою способность к ассоциации, которая как раз и определяет низкую растворимость неполярных соединений в воде. При внедрении в льдоподобные образования нейтральных молекул более крупных размеров происходит существенное ослабление сил «гидрофобных связей» между ними. Способность их к образованию гидрофобных ассоциатов при этом исчезает, а растворимость в воде, соответственно, увеличивается.

Упомянутое выше уменьшение растворимости неполярных молекул в воде по мере повышения ее температуры имеет нелинейный характер. При достижении определенной температуры растворимость нейтральных молекул достигает минимума, а затем начинает увеличиваться. Положение этой точки минимума растворимости для каждого неэлектролита различно и зависит от его поляризуемости. Чем прочнее его молекула связана с молекулами воды, тем выше

температура, при которой растворимость оказывается наименьшей. Как указывает Т. Н. Козинцева (1964), по способности растворяться неполярные газы располагаются так:



В том же направлении смещается и температура наименьшей растворимости: для гелия она равна 20—40°, для кислорода — 90°, а для сероводорода — 191°.

Наличие минимумов на температурных кривых растворимости неэлектролитов характерно только для их водных растворов. Во всех других растворителях растворимость в зависимости от температуры изменяется таким образом, что логарифм растворимости почти линейно зависит от величины $1/T$, где T — абсолютная температура.

Структурную сторону взаимодействия системы газ — вода рассмотрел Гиммельблау (Himmelblau, 1959). Рассчитав величины изменений энтальпии, энтропии и теплоемкости воды при растворении в ней неполярных газов в интервале температур от нуля до критической, он высказал предположение, что большие отрицательные значения изменений энтальпии и энтропии по сравнению с наблюдаемыми при растворении в неполярных растворителях связаны с упорядочивающим воздействием молекул газа на структуру воды. С увеличением температуры знак этих термодинамических функций меняется с минуса на плюс, а вместе с тем меняется с упорядочивающего на разупорядочивающий и характер воздействия неполярных молекул на структуру воды. Точка смены знака величин термодинамических функций соответствует точке минимальной растворимости неэлектролитов в воде.

При повышенном давлении, которое, как известно, при температурах более 20—30° способствует укреплению льдоподобных образований, растворимость неэлектролитов в воде возрастает. Интересно, что отмечаемое при этом сжатие часто не компенсируется увеличением объема воды, которое обычно сопровождает процесс растворения неэлектролитов. Так, по данным А. Ю. Намиота и М. М. Бондаревой (1963), для растворения в 1 г воды при 50° 1,8 мл метана необходимо давление 100 атм. Увеличение объема воды при растворении такого количества метана составляет около 0,27%, а уменьшение объема воды при ее сжатии до 100 атм достигает 0,45%.

Появление в растворах неэлектролитов заряженных ионов, а в ионных растворах — молекул неэлектролитов может оказать существенное влияние на их взаимную растворимость. Многочисленные эксперименты показывают, что при растворении в воде электролитов растворимость нейтральных веществ уменьшается, реже — увеличивается. Эти явления, широко используемые в практике промышленных производств, получили, соответственно, названия высаливания и всаливания. В. Ф. Сергеева (1965), обобщившая литературу по высаливанию и всаливанию, показывает, что

в подавляющем большинстве случаев заряженные ионы понижают растворимость неэлектролитов в воде, т. е. высаливают их. Чем меньше размеры ионов при данном заряде, т. е. чем выше плотность их заряда, тем большим высаливающим действием они обладают. Увеличение радиуса иона приводит к уменьшению высаливания и переходу к процессу всаливания.

О том, сколь существенно воздействие высаливающего эффекта на растворимость неэлектролитов в воде, хорошо видно на примере с метаном. При появлении в водном растворе метана соли NaCl растворимость этого газа снижается в 2—3 раза (Намиот, Бондарева, 1963).

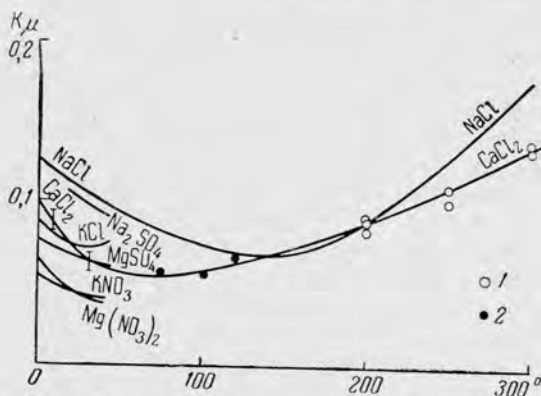


Рис. 32. Температурная зависимость константы высаливания (K_{μ}) углекислоты (по Малинину, 1965)

1 — данные автора; 2 — литературные данные

Со структурной стороны процессы высаливания и всаливания можно рассматривать как полный или частичный обмен молекул воды на молекулы неэлектролита, причем роль заряженных ионных частиц сводится к облегчению или затруднению этого процесса (Самойлов, Тихомиров, 1960). Эффективность высаливателя зависит от уменьшения в его присутствии величины энергии активации выхода молекул воды из ближайшего окружения иона, т. е. от величины $\Delta E_{\text{выс}}$. На этой величине и сказывается степень высаливающего воздействия иона. Чем выше плотность заряда высаливателя, чем больше его значение как упорядочивающего фактора по отношению к структуре воды, тем больше величина $\Delta E_{\text{выс}}$ и тем эффективнее определяемый им (при прочих равных условиях) процесс высаливания неэлектролитов.

Величина $\Delta E_{\text{выс}}$ зависит также от природы высаливаемых частиц. С увеличением степени гидратации последних возрастает и значение $\Delta E_{\text{выс}}$ (Самойлов и др., 1961).

Зависимость между процессами высаливания и температурой изучали Т. Н. Козинцева и С. Д. Малинин.

Т. Н. Козинцева (1965), проведя эксперименты с растворимостью сероводорода в солевых растворах и обобщив имеющиеся литературные данные по другим газам, пришла к выводу, что заряженные ионы, введенные в раствор, уменьшают растворимость газа, но не изменяют характера ее температурной зависимости — с возрастанием температуры кривая растворимости газа проходит через минимум. Такой же характер имеет и кривая температурной зависимости коэффициента высаливания, который отражает разницу между растворимостью неэлектролитов в чистой воде и их растворимостью в солевом растворе соответствующей концентрации. Как показал С. Д. Малинин (1965), изучавший растворимость углекислоты в растворе CaCl_2 до температуры 300° , коэффициент высаливания имеет минимальную величину в интервале температур от 75 до 100° . Это означает, что при повышении температуры до $75-100^\circ$ разница между растворимостью углекислоты в чистой воде и в воде, содержащей ионы Ca^{2+} и Cl^- , постепенно уменьшается, т. е. эффект высаливания падает. При дальнейшем повышении температуры эта разница начинает возрастать, что соответствует увеличению высаливающего воздействия ионов. Аналогично ведет себя углекислота в растворах NaCl и KCl , причем в последнем случае минимальная величина коэффициента высаливания отмечается при температуре менее 40° (рис. 32).

ГЛАВА 28

Молекулярно-кинетическая теория высаливания О. Я. Самойлова

Как отмечалось в главе 27, под высаливанием обычно понимаются явления, происходящие в водных растворах неэлектролитов при появлении в них заряженных ионов. Более широкий смысл вкладывает в это понятие О. Я. Самойлов (1966). Процесс высаливания он рассматривает как процесс изменения ближней гидратации высаливаемого иона в растворе под влиянием любого высаливателя — как иона, так и неэлектролита. Напомним, что ближняя гидратация иона i определяется величиной его потенциального барьера E_i , т. е. величиной энергии, которой должна обладать молекула воды, чтобы выйти из ближайшего окружения иона. Тем самым О. Я. Самойлов придает основное значение ориентации молекул воды вблизи высаливаемого иона и ее изменению под действием высаливателя.

Молекулярный механизм высаливания одних ионов другими ионами поможет понять схема, изображенная на рис. 33. На ней показаны высаливаемый катион M , ближайшая к нему молекула

воды I и заряд C , который рассматривается как эквивалент ионов высаливателя. Процесс высаливания, как явствует из схемы, можно оценить как ослабление или усиление связи молекулы воды I с катионом M под влиянием поля высаливателя C .

Рассмотрим взаимодействие катиона высаливателя с молекулой I . В этом случае между молекулой и положительным зарядом C возникает отталкивание, ибо молекула I , ориентированная полем катиона M , повернута к положительному заряду C положительным концом своего диполя. Сила отталкивания будет зависеть от степени ориентации молекулы I . Наиболее ориентированными будут те молекулы, которые располагаются на каком-то определенном расстоянии от катиона M . Это расстояние должно соответствовать потенциальному

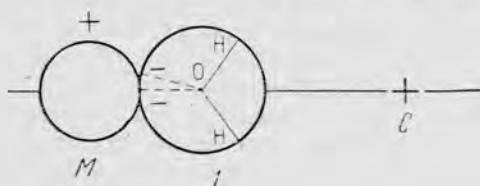


Рис. 33. Схема, иллюстрирующая теорию высаливания О. Я. Самойлова

барьеру, разделяющему положение равновесия молекулы I , ближайшее к катиону M , от соседнего положения равновесия, которое уже не является ближайшим.

Чтобы представить себе, помогает или мешает катион высаливателя строгой ориентации диполя молекулы I полем высаливаемого катиона, предположим, что между точками M и C нашей схемы располагается балка, жестко закрепленная в точке M . Если к свободному концу горизонтально висящей балки в точке C приложить сжимающее усилие (а именно, так действует положительный заряд C на диполь I , горизонтально ориентированный катионом M), то балка начнет испытывать дополнительные изгибающие напряжения, которые будут стремиться изменить ее строго горизонтальное положение.

С увеличением расстояния между M и I , то ли благодаря тепловому движению, то ли вследствие возникновения у молекулы I водородных связей с другими молекулами воды, не являющимися ближайшими к катиону M , степень взаимодействия молекулы I и катиона M будет ослабевать. Это неизбежно вызовет разориентирование молекулы I , которое еще больше усугубится отталкивающим воздействием заряда C , хотя сила его отталкивания при этом уменьшится. Последнее объясняется тем, что при разориентировании молекулы I против заряда C может оказаться не только положительный конец диполя, но и любое другое его направление.

Из сказанного можно сделать следующий вывод: катион высаливателя благоприятствует нарушению взаимосвязи между высали-

ваемым катионом и ближайшей к нему молекулой воды, т. е. способствует обезвоживанию высаливаемого катиона.

При взаимодействии молекулы I с анионами высаливателя отрицательный заряд C притягивает положительный конец ее диполя. В противоположность катиону, который, отталкивая молекулу I , как бы помогает ее разориентированию, анион, напротив, способствует сохранению ее ориентации в поле высаливаемого катиона. Если вернуться к приводившемуся выше примеру, то балка, имевшая до появления высаливателя только одну опору — катион M , — получает другую опору — анион C — и благодаря этому значительно упрочняет свою первичную ориентировку.

Таким образом, создавая для строгой ориентировки молекулы воды в поле высаливаемого катиона наиболее благоприятные условия, анион высаливателя способствует оводнению высаливаемого катиона. Оценивая воздействие ионов высаливателя с точки зрения подвижности высаливаемых катионов, можно сказать, что катионный состав высаливателя увеличивает их подвижность, а анионный — снижает ее.

В реальных растворах эффекты обезвоживания и оводнения осуществляются одновременно, ибо при введении в систему высаливателя в ней появляются как катионы, так и анионы. Суммарное воздействие высаливателя $\Delta E_{\text{выс}}$ определяется тем, какой из эффектов преобладает. Это можно выразить равенством

$$\Delta E_{\text{выс}} = \Delta E_{\text{к}} + \Delta E_{\text{а}}.$$

Здесь $\Delta E_{\text{к}} < 0$, т. е. величина потенциального барьера высаливаемого иона E_i уменьшается, происходит его обезвоживание под действием катиона высаливателя, а $\Delta E_{\text{а}} > 0$, т. е. E_i возрастает — высаливаемый катион оводняется под действием аниона высаливателя. Каков знак суммы $(\Delta E_{\text{к}} + \Delta E_{\text{а}})$, таков и знак величины $\Delta E_{\text{выс}}$.

Соотношение вкладов $\Delta E_{\text{к}}$ и $\Delta E_{\text{а}}$ в суммарное воздействие высаливателя $\Delta E_{\text{выс}}$ может меняться в зависимости от концентрации и состава раствора, а также от его температуры и давления. Одновременно будет меняться и подвижность высаливаемых катионов.

Состав высаливателя влияет на эффект высаливания в том направлении, что с увеличением плотности заряда катиона высаливателя оводнение высаливаемых катионов будет уменьшаться, а обезвоживание усиливаться. Если, например, в растворе хлористого натрия ионы Na^+ заменить сильнее гидратирующимися ионами Ca^{2+} , то это вызовет увеличение интенсивности обезвоживания высаливаемого катиона и тем самым снизит его концентрацию в растворе. Однако следует иметь в виду, что при замене однозарядных ионов Na^+ эквивалентным, т. е. вдвое меньшим числом двузарядных ионов Ca^{2+} , одновременно увеличивается относительное количество анионов Cl^- , что должно усилить их оводняющее действие на соответствующий катион.

С увеличением давления происходит перераспределение ионов в растворе в направлении их сближения. В наибольшей степени это сказывается на расстояниях между разноименными ионами. При одноименных ионах такому сближению препятствует существующее между ними отталкивание. Таким образом, при повышенных давлениях эффект оводнения высаливаемого катиона анионом высаливателя возрастает более интенсивно, чем эффект обезвоживания, осуществляемый катионом высаливателя. В сумме это должно привести к усилению оводнения.

С повышением температуры подвижность высаливаемого катиона возрастает сама по себе, благодаря увеличению интенсивности теплового движения частиц раствора. Расстояния между разноименными и одноименными ионами выравниваются и, соответственно, оводнение высаливаемого иона ослабляется, а обезвоживание усиливается.

Повышение температуры воды, как известно, способствует разрыву водородных связей молекул воды, и структура водного раствора становится более плотно упакованной. Поэтому, если одновременно с возрастанием температуры увеличивается и давление, сжимаемость раствора становится больше, и вместе с тем появляется возможность для более сильного сокращения расстояний между ионами. Это прежде всего сказывается на увеличении оводняющей роли давления, так как сближение разноименных ионов при повышении давления становится все сильнее, особенно при высоких его значениях. При достаточно больших давлениях следует ожидать, что с ростом температуры высаливаемый катион будет не обезвоживаться, а оводняться.

Приведенное рассмотрение молекулярного механизма высаливания катионов легко обобщить и на случай высаливаемых анионов. Надо только иметь в виду различие в ориентации молекул воды вблизи высаливаемых катионов и анионов.

Г Л А В А 29

Растворяющая способность воды в близ- и надкритическом состоянии

Способность воды к растворению ионов и неэлектролитов при близ- и надкритических температурах так же, как и ее структурные особенности, оказывается не такой, как можно было ожидать, распространяя на эти температуры данные по низкотемпературному состоянию. Основываясь на положении об уменьшении с повышением температуры количества молекул воды, соединенных водородными связями, и о параллельном снижении величины диэлектрической проницаемости, следует предположить, что высокотемпературные водные флюиды должны терять способность к растворению ионов. Так оно и есть на самом деле, если иметь в виду высокотемпературную воду при низких плотностях. Например, с повышением темпе-

ратуры раствора от комнатной до 300° константа гидролиза солей возрастает на 5—6 порядков (Гавриш, Галинкер, 1967).

При возрастании плотности флюида картина резко меняется. Вода вновь становится сильным растворителем, и многие нелетучие компоненты начинают хорошо в ней растворяться, особенно при критических и надкритических температурах. При этом чем выше температура плотного флюида, тем больше его растворяющая способность. Величины плотности, при которых высокотемпературные водные флюиды начинают наследовать растворяющие свойства жидкой воды, должны быть не менее $0,2-0,3 \text{ г/см}^3$ (Frank, 1961).

Константы, характеризующие степень растворения компонентов, в сжатом флюиде при близ- и надкритических температурах оказываются значительно более высокими, чем во флюиде при низкой его плотности. Например, NaCl, как и другие галоиды щелочей, плохо растворимый в несжатом флюиде, обладает чрезвычайно высокой растворимостью в области температур $353-475^{\circ}$ и при давлении $150-400 \text{ кг/см}^2$ (Ölander, Liander, 1950).

Величины констант диссоциации ряда галоидов щелочей и некоторых кислот приведены в табл. 32. Эти величины, высчитанные по замерам электропроводности растворов, с возрастанием надкритических температур водных флюидов при одной и той же плотности несколько уменьшаются, а с увеличением их плотности при одинаковой температуре возрастают на несколько порядков.

Сравнение констант диссоциации соединений при надкритических температурах и в обычных условиях показывает, что способность к диссоциации этих соединений в высокотемпературных системах может значительно изменяться. Наибольшие изменения претерпевают соединения с высокой способностью к диссоциации. Так, соляная кислота, являющаяся при комнатной температуре очень сильной кислотой с константой диссоциации $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$, при надкритических температурах и плотности водного флюида $0,5 \text{ г/см}^3$ и более становится слабой, а при меньшей плотности — очень слабой. В то же время у слабой кислоты HF с константой диссоциации $6,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ способность к диссоциации при плотности высокотемпературного флюида $0,8 \text{ г/см}^3$ уменьшается только на один порядок.

Данные о степени возрастания растворимости в воде при сверхвысоких параметрах приведены в табл. 33. Как видно из этих данных, целый ряд соединений, нерастворимых или плохо растворимых в обычной воде, при температуре 500° и давлении 1000 бар , когда плотность воды составляет $0,54 \text{ г/см}^3$, начинает более или менее хорошо растворяться. Одновременно резко возрастает растворимость тех соединений, которые растворяются и в обычных условиях. Например, растворимость Na_2SO_4 увеличивается при этом более чем в 8 раз, NaCl — почти в 1600 раз, GeO_2 — в 2000 раз, BeO — на 7 порядков и т. д.

Отмечаемое увеличение растворимости химических соединений в высокотемпературной воде при высоких давлениях, по-видимому, связано не только с ее особыми свойствами. Не последняя роль

Константы диссоциации ряда соединений в воде при надкритических температурах в зависимости от плотности (по Frank, 1961)

Соединение	Температура, град	Константы диссоциации, моль/л при плотности водяного пара:			
		0,3 г/см ³	0,5 г/см ³	0,7 г/см ³	0,8 г/см ³
LiCl	450	$7,4 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$
	550	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$	—
	650	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	—
	750	$7,9 \cdot 10^{-7}$	—	—	—
NaCl	550	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	—
KCl	450	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	—
	550	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$0,9 \cdot 10^{-2}$	—
	650	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	—	—
	750	$3,7 \cdot 10^{-6}$	—	—	—
RbCl, CsCl	450	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$2,7 \cdot 10^{-1}$
	550	$7,9 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-2}$	—
	650	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$	—
	750	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	—	—
NaF	550	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-3}$	—
KOH	400	$9,0 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$
	500	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$
	600	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	—
	700	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	—	—
HCl	400	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$
	500	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$
	600	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	—
	700	$7,0 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	—	—
HF	450	$3,5 \cdot 10^{-9}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
	550	$1,9 \cdot 10^{-9}$	$3,7 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	—
	650	$8,6 \cdot 10^{-10}$	$2,1 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	—

здесь может принадлежать структурным преобразованиям растворенных комплексов, благодаря чему они образуют более растворимые формы. Таковы, например, комплексные соединения хлоридов двухвалентных кобальта и никеля в водных растворах. Как отмечает Франк (Frank, 1966), в процессе роста давления свойственная этим

соединениям октаэдрическая структура с шестью аддендами заменяется более растворимой тетраэдрической структурой с четырьмя аддендами.

Неполярные газы, включая и инертные, смешиваются с высокотемпературными водяными парами в любых соотношениях (Frank, 1961).

В главе 23 уже приходилось упоминать о возрастании растворяющей способности воды при добавлении к ней соляной и азотной кислот. Для многих соединений такой эффект проявляется лишь в области близ- и надкритических температур. Результаты соответствующих экспериментов, проводившихся различными исследователями, приводит А. Ф. Борина (1963).

Таблица 33

Растворимость ряда соединений в воде при атмосферных и сверхкритических параметрах

Соединения	Растворимость, г на 100 г воды		Соединения	Растворимость, г на 100 г воды	
	при атмосферных условиях	при 500° и давлении 1000 бар		при атмосферных условиях	при 500° и давлении 1000 бар
UO ₂	He раств.	0,02	GeO	0,43 (20°)	870
Al ₂ O ₃	» »	0,18	CaSO ₄	0,20 (20°)	2
SnO ₂	» »	0,3	BaSO ₄	0,000222 (18°)	4
NiO	» »	2,0	PbSO ₄	0,0045 (25°)	11
Nb ₂ O ₃	» »	2,8	Na ₂ SO ₄	52,9 (20°)	430
Ta ₂ O ₅	» »	3,0	CaCO ₃	He раств.	12
Fe ₂ O ₃	» »	9,0	ZnS	34 · 10 ⁻¹¹ (18°)	20,4
BeO	0,00002 (30°)	12	NaCl	35,7 (10°)	56 100
SiO ₂	He раств.	260			

Примечания: 1. В скобках указана температура, при которой замерялась растворимость.

2. Величины растворимости при атмосферном давлении взяты из «Справочника химика», т. 2. Госхимиздат, 1963, а при сверхкритических параметрах — из работы Тётхайде (Töthéide, 1966).

Так, в системе Na₂SO₄ — NaCl — H₂O до 250° возрастание концентрации NaCl снижает растворимость Na₂SO₄. До этой температуры растворимость обеих солей соизмерима, и влияние NaCl на растворимость Na₂SO₄ сводится в основном к действию одноименного иона и к снижению содержания в системе растворителя (воды). При 350° характер взаимоотношений между растворенными солями резко меняется. Увеличение концентрации NaCl в растворе вызывает быстрое повышение растворимости Na₂SO₄. Аналогично ведут себя при высоких температурах системы Na₂SO₄ — NaOH — H₂O; CaWO₄ — LiCl — H₂O; CaWO₄ — NaCl — H₂O; CaWO₄ — KCl — H₂O; CaMoO₄ — NaCl — H₂O; CaMoO₄ — KCl — H₂O и т. д.

Эти явления экспериментаторы объясняют тем, что NaCl, NaOH и KCl при высоких температурах сами по свойствам приближаются к растворителям. Они как бы «помогают» воде растворять Na₂SO₄, CaWO₄ и CaMoO₄, которые плохо растворяются в ней, но зато хорошо растворимы в безводных расплавах этих соединений.

Растворяющая способность тяжелой воды

Растворяющая способность по отношению к электролитам у тяжелой воды заметно меньше, чем у обычной. Как показывает И. Киршенбаум (1958), обобщивший результаты, полученные многими исследователями, молярная растворимость KCl в тяжелой воде при 30° на 7% меньше, чем в обычной, при 100° — на 3,6% и при 180° — на 1,5%. Соли BaCl₂ при 20° растворяются в тяжелой воде на 12% меньше. В общем растворимость в тяжелой воде подавляющего большинства солей, за исключением LiCl и LiF, оказывается на 10—20% меньше, чем в обычной (Рабинович, 1964), но, как видно из примера с KCl, с повышением температуры разница в растворимости уменьшается. Вспомним, что при повышении температуры ряд других физических свойств тяжелой воды, в частности ее плотность, также начинает приближаться к свойствам обычной воды.

Различия в свойствах обоих изотопных соединений связаны, как известно, с высокой стабильностью структуры тяжелой воды. По-видимому, этим же следует объяснять и разницу в их растворяющей способности. Как считают В. М. Вдовенко, Е. К. Легин и А. В. Жарков (1966), вследствие повышенной устойчивости структуры тяжелой воды возрастает величина потенциального барьера, разделяющего соседние положения равновесия молекул воды. Относительное время пребывания молекулы тяжелой воды в ближайшем окружении иона при этом оказывается меньше, чем в случае с обычной водой, что влечет за собой соответствующее ослабление гидратации ионов в тяжелой воде.

Термодинамические условия растворения ионов в тяжелой воде с учетом ее структурных изменений рассматривает Е. К. Легин (1967). В качестве модели для расчетов он принимает двухструктурную модель воды, в соответствии с которой вода представляет собой гетерофазную смесь зародышей льдоподобных и разупорядоченных структур. Данные расчета, хорошо совпадающие с результатами экспериментов, показывают, что в тяжелой воде по сравнению с обычной происходит обезвоживание ионов, которое усиливается с увеличением ионных радиусов.

Воздействие изотопного эффекта на растворимость нейтральных молекул в обычной и тяжелой воде оказывается более сложным, чем для случая с заряженными частицами. Если ионы, как правило, входят в структуру водного раствора по типу замещения (см. главу 18), то для неэлектролитов характерен такой тип внедрения, при котором неполярные частицы попадают в полости льдоподобного каркаса. При этом небольшие по размерам нейтральные молекулы, уместающиеся в полостях каркаса или перестраивающие его без разрыва водородных связей, упорядочивают структуру воды, т. е. снижают ее структурную температуру. Более крупные частицы, которые не могут внедряться в эти полости без ломки водородных

связей, наоборот, разупорядчивают структуру воды, повышая ее структурную температуру.

Как подчеркивают В. М. Вдовенко, Ю. В. Гуриков и Е. К. Легин (1967), повышенная прочность дейтериевых связей, а следовательно, и более высокая степень упорядоченности структуры тяжелой воды определяет присутствие в ее льдоподобных каркасах большого числа незанятых полостей. Последнее обстоятельство создает возможность для попадания туда большого числа молекул растворенных компонентов, т. е. повышает растворяющую способность тяжелой воды по отношению к нейтральным молекулам, помещающимся в полостях каркасов.

Такие молекулы воздействуют на структуру воды как стабилизирующий фактор. Отсюда Е. К. Легин (1967) приходит к выводу, что неэлектролиты, упорядочивающие структуру воды, будут лучше растворяться в тяжелой воде. В то же время пребывание в тяжелой воде неполярных частиц, разрушающе действующих на льдоподобные каркасы, термодинамически менее выгодно, чем в обычной, и поэтому они будут лучше растворяться в обычной воде, водородные связи которой этим молекулам легче разорвать, чем дейтериевые связи тяжелой воды.

Этот вывод, вытекающий из рассмотрения термодинамических свойств растворов неэлектролитов в тяжелой воде, хорошо подтверждается экспериментальными данными. Такие углеводороды, как толуол, циклогексан и *n*-гептан, которые разупорядчивают структуру воды, лучше растворяются в обычной воде, чем в тяжелой (Гусева, Парнов, 1963₂). В то же время молекулы кислорода, аргона, пропана и бутана, стабилизирующие структуру воды, лучше растворяются в тяжелой воде (Вдовенко, Гуриков, Легин, 1967).

Например, растворимость кислорода при температуре 20° и нормальном атмосферном давлении составляет $1,41 \cdot 10^{-3}$ моль/л в тяжелой воде и $1,28 \cdot 10^{-3}$ моль/л в обычной. Примерно на 10% выше растворимость кислорода также в тяжеловодных растворах солей (Baker, Newton, 1957). Для аргона при температуре 10° разница в растворимости в обоих изотопных типах воды примерно такая же, как и для кислорода: в тяжелой воде его растворимость равна $48,16 \cdot 10^3 \gamma$, а в обычной — $43,36 \cdot 10^3 \gamma$ (Ben-Naim, 1964).

ЗНАЧЕНИЕ
СТРУКТУРНЫХ
ОСОБЕННОСТЕЙ ВОДЫ
ДЛЯ ИНТЕРПРЕТАЦИИ
ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Необходимость учета физических свойств воды и водных растворов при интерпретации самых различных геологических процессов очевидна, и геологи довольно часто используют их при своих построениях. Но эти понятия, как правило, рассматриваются только с чисто качественной стороны. Основной тезис, вытекающий из современного учения о воде, что все физические свойства воды зависят от характера среды, в которой она пребывает, что при каждой температуре, при каждом давлении вода представляет собой специфический растворитель с индивидуальными свойствами, еще не получил права гражданства в геологической науке.

В настоящее время имеется считанное количество работ, авторы которых пытались использовать имеющиеся сведения о структуре воды для целей геологических интерпретаций. Разбираемые в них вопросы можно разделить на четыре группы:

- 1) концентрация элементов в подземных водах;
- 2) концентрация элементов в поровых водах;
- 3) переход элементов из твердой фазы пород в растворенное состояние;
- 4) взаимоотношения между твердой поверхностью минеральных частиц и водой.

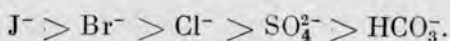
Г Л А В А 31

Концентрация элементов в подземных водах

Причины концентрации различных элементов в подземных водах и тесно связанный с этим вопрос о природе вертикальной гидрохимической зональности, которая достаточно четко проявляется почти во всех артезианских бассейнах, рассматриваются в работах О. Я. Самойлова и Д. С. Соколова (1957, 1960).

Рассмотрев, как происходит трансляционное движение частиц в природных растворах артезианских бассейнов в условиях их медленного движения под действием силы тяжести из верхних зон в более глубокие, т. е. из областей меньших давлений в области больших, авторы пришли к выводу, что возрастание давления должно вызвать возникновение дополнительных потоков частиц растворов, накладывающихся на общее движение вод в более глубокие зоны. Дополнительный поток ионов при этом направлен вниз, а молекул воды, не входящих в ближайшее окружение ионов, — вверх. Это и вызывает, в конечном итоге, нарастание с глубиной минерализации напорных подземных вод. Скорость движения разных ионов в дополнительном потоке частиц различна, она наибольшая у отрицательно гидратирующихся ионов и наименьшая у ионов с положительной гидратацией.

Можно составить следующий ряд анионов по степени увеличения скорости перемещения в дополнительном потоке:



По мнению О. Я. Самойлова и Д. С. Соколова, именно различия в скорости перемещения ионов, вследствие которых они «обгоняют» общую массу нисходящих артезианских вод, и обуславливают наблюдающуюся в артезианских бассейнах вертикальную гидрохимическую зональность подземных вод, особенно четко проявляющуюся в анионной части природных растворов. В верхних горизонтах, как правило, наиболее высока концентрация анионов с относительно небольшими скоростями перемещения в дополнительном потоке, т. е. ионов HCO_3^- и SO_4^{2-} . По мере погружения потока артезианских вод эти анионы постепенно исчезают, расходуясь при разгрузке вод в верхних горизонтах. В глубоких горизонтах преобладают растворы, обогащенные анионами Cl^- , Br^- и J^- , имеющими наиболее высокие скорости движения в дополнительном потоке.

Образование гидрохимической зональности обуславливает возникновение градиентов концентрации в растворах, а это, в свою очередь, должно привести к образованию диффузионных противопотоков вещества, задача которых — выравнивание концентраций растворов. При определенных условиях диффузия может полностью нейтрализовать процессы, ведущие к образованию вертикальной зональности. Однако, как подчеркивают О. Я. Самойлов и Д. С. Соколов (1957), «процесс диффузии затруднен встречным потоком вод, движущихся вниз. Чем медленнее нисходящее движение вод, тем сильнее проявляется диффузия. С другой стороны, большие скорости движения вод неблагоприятны для образования зональности, так как рассмотренные процессы не успевают проявиться. Очевидно, существуют величины скоростей нисходящего движения вод, являющиеся оптимальными для образования зональности. Зональность в том или ином бассейне проявляется тем отчетливее, чем скорости движения подземных вод ближе к этим оптимальным значениям. Вероятно,

именно с крайне медленным движением хлоридных рассолов в наиболее глубоких зонах артезианских бассейнов связано отсутствие чистых йодо-бромных вод: при этих скоростях диффузия уже не дает возможности развиваться зональности по этим анионам».

Как уже было отмечено, гидрохимическая зональность артезианских вод наиболее ярко проявляется в анионной части растворов. У катионов дополнительные скорости в нисходящих потоках отличаются друг от друга значительно меньше, чем у анионов. Поэтому вертикальная гидрохимическая зональность, связанная с воздействием давления на процессы самодиффузии, для катионов должна проявляться менее отчетливо, хотя известны случаи, когда эта зональность все же отмечалась. Например, в ряде артезианских бассейнов в глубоких зонах были отмечены повышенные содержания в водах ионов K^+ .

Основываясь на результатах анализа условий самодиффузии ионов в подземных водах, О. Я. Самойлов и Д. С. Соколов (1960) высказали предположение о наличии закономерной связи между высокими концентрациями элементов, определяющих химический состав природных вод, и повышенным содержанием в таких высокоминерализованных водах многих малых элементов. Это предположение обосновывается следующим образом.

Если взять какие-то два участка 1 и 2 определенного артезианского горизонта, то при наличии градиента концентрации раствора между ними возникнут потоки ионов $\vec{J}_i = kn_{i1}j_{i1}$ и $\vec{J}_i = kn_{i2}j_{i2}$, где \vec{J}_i — поток ионов сорта i , направленный из участка 1 в участок 2, \vec{J}_i — поток, направленный обратно первому, k — коэффициент пропорциональности, n_{i1} и n_{i2} — среднее число ионов сорта i в единице объема участков 1 и 2, j_{i1} и j_{i2} — среднее число активированных скачков.

Стремление подземных рассолов к равновесному состоянию приводит к выравниванию величин \vec{J}_i и \vec{J}_i , после чего $n_{i1}j_{i1} = n_{i2}j_{i2}$. При этом, если где-то среднее число активированных скачков ионов велико, то их концентрация там окажется меньше, чем на участке с малой величиной j_i .

В соответствии с теорией трансляционного движения частиц в воде (Самойлов, 1957)

$$j_i = j_{0i} e^{-E_i/RT},$$

где j_{0i} — предэкспоненциальный коэффициент, связанный с частотой колебания частицы i около временного положения равновесия в растворе;

E_i — потенциальный барьер, разделяющий соседние положения равновесия частиц i .

Величина потенциального барьера тем больше, чем более затруднен обмен ближайших к иону молекул воды раствора, т. е. чем меньше среднее число активированных скачков ионов i . В рассолах высокой минерализации потенциальный барьер всегда будет больше, чем

в разбавленных растворах, ибо в рассолах взаимная упорядоченность в среднем размещении ионов достаточно велика. Поэтому и концентрация ионов рассеянных элементов может оказаться там наиболее высокой.

Эта простая закономерность в природных условиях усложняется рядом факторов, воздействие которых может быть разным по знаку. Суммарное их влияние в одних случаях вызовет рост величины E_i , а в других — ее уменьшение. Соответственно, концентрация рассматриваемых микроэлементов в рассолах может как возрасти, так и снижаться.

К числу факторов, нарушающих равновесное состояние в артезианских бассейнах, которое характеризуется равенством $n_{i1}j_{i1} = n_{i2}j_{i2}$, принадлежат, в частности, температура и давление. В процессе изменения условий залегания водоносных горизонтов, вызванного опусканием или поднятием осадочной толщи, температура и давление будут меняться. Вместе с ними изменится величина E_i , а также зависящая от нее концентрация ионов в водоносной системе.

Таким образом, рассматривая условия существования подземных рассолов, необходимо иметь в виду, что эти условия характеризуются, с одной стороны, тенденцией к установлению равновесного состояния, а с другой — стремлением к его нарушению. Борьба противоположных тенденций и определяет благоприятные возможности для миграции отдельных компонентов подземных рассолов.

Основываясь на таком подходе, А. Б. Воронов, О. Я. Самойлов и Д. С. Соколов (1966) рассмотрели миграцию лития в подземных хлоридных рассолах некоторых платформенных артезианских бассейнов. В качестве теоретической базы для рассмотрения была принята молекулярно-кинетическая теория высаливания, развиваемая О. Я. Самойловым (1966), основы которой были изложены в главе 28. При этом оценивалось влияние на концентрирование лития общей минерализации рассола, относительного содержания в нем щелочных и щелочноземельных элементов, давления и температуры.

Так, в соответствии с теорией высаливания, с увеличением концентрации высаливателя оводнение высаливаемого катиона должно смениться его обезвоживанием, т. е. процесс уменьшения подвижности высаливаемого катиона должен перейти в процесс возрастания его подвижности и снижения его концентрации в данном объеме рассола. Тем самым, на кривой зависимости концентрации высаливаемого катиона от концентрации высаливателя следует ожидать максимума.

Наблюдения над содержанием лития в платформенных подземных водах из отложений нижней перми вполне подтверждают этот теоретический вывод. Как видно на рис. 34, кривая зависимости концентрации лития от общей минерализации рассола, построенная с помощью корреляционного анализа, имеет максимум при минерализации около 250 г/л. Левая, восходящая часть кривой соответствует улучшению условий концентрации лития при повышении

минерализации (преобладание оводнения катионов лития в присутствии анионов хлора), а правый, нисходящий ее участок — ухудшению этих условий при дальнейшем росте минерализации (преобладание обезвоживания ионов лития в присутствии других катионов).

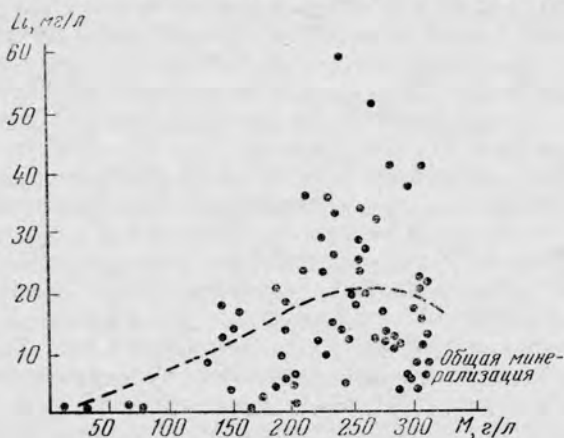


Рис. 34. Зависимость концентрации лития от общей минерализации рассола из нижнепермской толщи (по Воронову и др., 1966)

При повышении давления должна возрастать степень оводнения высаливаемого катиона в присутствии анионов высаливателя. Это вполне подтверждает форма кривой зависимости содержания лития от гидростатического давления в рассолах из мезозойских отложений (рис. 35). Чем выше давление в подземных водах мезозойского артезианского бассейна, тем больше оказывается содержание в них лития.

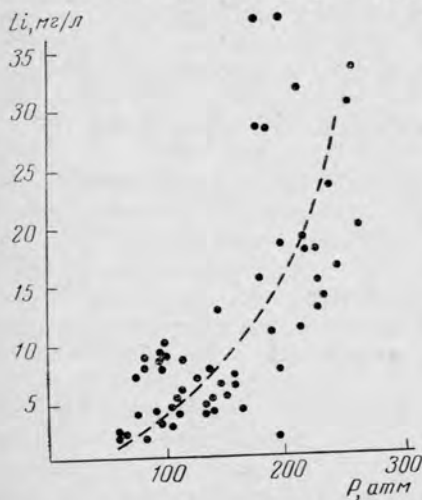


Рис. 35. Зависимость содержания лития от гидростатического давления в рассолах из мезозойских отложений (по Воронову и др., 1966)

Некоторые исследователи учитывают структурные особенности воды и водных растворов при изучении физических свойств природных вод. Так, А. М. Кузнецов (1945) установил, что увеличение вязкости подземных вод из каменноугольных и пермских отложений Полазненско-Краснокамской антиклинали на Урале зависит не только от концентрации солей, но и от состава растворенных ионов.

Хлоридные воды с преобладанием ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} отличаются большей вязкостью, чем такие же воды и той же концентрации, но с преобладанием ионов Na^+ . А. М. Кузнецов объясняет это как результат более энергичного упорядочивающего воздействия на структуру воды ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} по сравнению с ионом Na^+ . Как можно видеть в табл. 23, изменение энтропии ΔS_{II} , связанное со структурными изменениями воды при гидратации ионов, для Mg^{2+} и Ca^{2+} составляет, соответственно, $-46,1$ и $-31,6$, а для Na^+ — всего $-1,3$ е. э.

В. И. Сергеевич и Т. П. Жузе (1960), изучавшие как природные воды, так и искусственные растворы, также установили зависимость физических свойств этих вод от состава растворенных в них ионов. При изучении растворов хлоридных солей рубидия, калия, натрия, кальция и лития они отметили увеличение вязкости раствора при переходе от Rb^+ к Li^+ , т. е. в порядке возрастания степени их упорядочивающего воздействия на структуру воды.

Г Л А В А 32

Концентрация элементов в поровых водах

О. Я. Самойлов и Д. С. Соколов предложили свою концепцию самодиффузии растворенных ионов в природных условиях для свободных подземных вод. З. В. Пушкина (1963), основываясь на этой концепции, рассмотрела условия концентрации элементов в поровых водах осадочных толщ.

Изучая керн морской скважины, пробуренной в южной части Каспийского моря по кайнозойским отложениям на глубину 1200 м, она установила, что если на глубине до 7 м от поверхности дна моря соленость и состав поровых вод осадков аналогичны морской воде, то, начиная с 7 м и ниже, наблюдается интенсивное осолонение поровых вод с глубоким изменением их солевого состава: от характерного для вод Каспийского моря хлоридного натрий-магниевого до хлоридного натрий-кальциевого.

В качестве основной причины метаморфизма поровых вод З. В. Пушкина принимает явление самодиффузии. Ионный обмен вод илов с водой моря делает илы источником новых порций ионов, которые благодаря самодиффузии перемещаются вниз по порам. Вместе с ионами, определяющими химический состав поровых вод, сверху вниз перемещаются и ионы малых элементов, имеющих в морской воде. Их концентрация в поровых водах на глубине оказывается значительно более высокой, чем в иловых водах. На глубине 300 м по сравнению с глубиной 9 м количество меди увеличивается в 50 раз, свинца — в 75 раз, висмута — в 138 раз, серебра — в 50 раз.

Интересно отметить, что содержание малых элементов в поровых водах осадочных толщ оказывается более высоким и по сравнению

со свободно циркулирующими там же пластовыми водами. Это видно на примере мезозойских отложений Северного Дагестана, залегающих на глубинах от 3200 до 3723 м (Алиев и др., 1966). По отношению к общей минерализации поровых вод содержание йода колеблется от 0,0309 до 0,0761—0,3301%, постепенно увеличиваясь с глубиной, а в пластовых водах — от 0,009 до 0,0083% и от глубины не зависит. Содержание NH_4^+ составляет соответственно 0,1502—1,499 и 0,0698—0,124%. Аналогичные данные были получены А. Г. Алиевым и другими (1966) также для брома и бора.

Г Л А В А 33

Переход элементов из твердой фазы пород в растворенное состояние

Выше уже упоминалось о двояком воздействии внешнего давления на структуру воды. С одной стороны, оно, содействуя механическому разрушению водородных связей, объединяющих молекулы воды в льдоподобные образования, уменьшает размеры последних и повышает, тем самым, структурную температуру воды. Но, с другой стороны, затрудняя трансляционное движение частиц, оно вызывает снижение структурной температуры. Упорядочивающее воздействие внешнего давления чаще всего преобладает над разупорядочивающим и потому структурная температура воды, находящейся под приложенным давлением и имеющей фактическую температуру более 20—30°, оказывается во всех случаях более низкой, чем у воды в атмосферных условиях.

Ионы с положительной гидратацией оказывают на структуру воды такое же влияние, как и давление. Они ослабляют трансляционное движение молекул воды и снижают структурную температуру раствора. Отрицательно гидратирующиеся ионы воздействуют на воду в обратную сторону, т. е. увеличивают частоту активированных скачков молекул воды. Такое совпадение характера воздействия на структуру воды внешнего давления и растворенных ионов позволило А. В. Копелиовичу (1961) предложить понятие структурного давления водных растворов.

Структурное давление в растворе соответствует внешнему давлению в чистой воде, при котором частота трансляционных скачков молекул воды оказывается такой же, как и в рассматриваемом растворе. Ионы с положительной гидратацией повышают структурное давление раствора, а ионы с отрицательной гидратацией — понижают его.

Теоретический вывод А. В. Копелиовича об идентичном воздействии на структуру воды давления и растворенных ионов находит свое подтверждение в ранее проведенных исследованиях Кори (Corey, 1943), о которых А. В. Копелиович, видимо, не знал. Определяя адиабатическую сжимаемость водных растворов различных

электролитов, Кори показал, что она уменьшается по мере повышения концентрации солей. Процесс уменьшения сопровождается закономерным снижением на рентгенограммах раствора высоты второго пика дифракционной кривой, а это обычно связывается с разрушением структуры воды и увеличением координационного числа ее молекул. Явления, развивающиеся в воде в таком направлении и приводящие, в частности, к уменьшению ее адиабатической сжимаемости, отмечаются также при увеличении давления на нее. Поэтому, подчеркивает Кори, можно предположить, что ионы вызывают в воде тот же эффект, что и давление.

Понятие о структурном давлении полезно учитывать при рассмотрении конкретных примеров взаимодействия природных растворов с твердой фазой пород, среди которых они циркулируют.

Существует принцип подвижного равновесия Ле-Шателье, формулирующийся следующим образом: если условия, при которых система находится в состоянии равновесия, изменяются, то равновесие смещается в направлении, способствующем восстановлению первоначальных условий. В соответствии с этим принципом повышение давления должно вести к переходу в раствор ионов, понижающих структурное давление раствора, т. е. ионов с отрицательной гидратацией. При снижении давления должны, соответственно, растворяться ионы с положительной гидратацией.

Это положение, выдвинутое А. В. Копелиовичем, подтверждается в конкретных геологических условиях. Как известно, в приповерхностных зонах карбонатные и сульфатные минералы, которые при переходе в раствор дают ионы с положительной гидратацией (Mg^{2+} , Ca^{2+} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} и т. д.), малоустойчивы. Они сравнительно легко растворяются. В глубинных зонах эти минералы, наоборот, устойчивы к воздействию подземных вод, там обычны новообразования кальцита, доломита, сидерита, ангидрита, целестина, барита.

В то же время ионы с отрицательной гидратацией не могут быть устойчивыми в условиях пониженных давлений. Таков, например, калий, который, как известно, в поверхностных и приповерхностных водах неустойчив и легко закрепляется в необменном состоянии почвами и тонкодисперсными породами. В противоположность ему натрий, катион которого относится к числу ионов с положительной гидратацией, отличается в приповерхностных условиях высокой миграционной способностью.

Неустойчив в приповерхностных условиях за счет сорбции глинистыми минералами и рубидий, который также относится к числу отрицательно гидратирующихся ионов. По данным С. Р. Крайнова, С. Д. Капранова и Н. Г. Петровой (1967), в водах зоны гипергенеза и ореолов рассеяния его коэффициент концентрации составляет $n \cdot 10^{-5}$ — $n \cdot 10^{-6}$, а коэффициент водной миграции $n \cdot 10^{-2}$. В глубинных водах коэффициент концентрации элемента возрастает до $n \cdot 10^{-1}$, а величина коэффициента водной миграции достигает целых единиц.

По-видимому, аналогично ведет себя свинец, относящийся, по данным Бингхема (Bingham, 1941), приведенным в табл. 27, к числу ионов, разупорядочивающих структуру воды. В подземных рассолах кайнозойских отложений п-ова Челекен, циркулирующих на глубине порядка 1 тыс. м и более, концентрация его растворенных ионов достигает 10 мг/л. При перебурировании водоносных горизонтов, когда происходит резкое сбрасывание гидростатического давления, под которым находились воды этих горизонтов, начинается интенсивное высаживание растворенного свинца в твердую фазу (Лебедев, 1967).

Конечно, в природных условиях на взаимозависимость между давлением и условиями перехода элементов из твердой фазы пород в растворенное состояние будет накладываться целый ряд других не менее важных факторов. Одним из них является состав вод, циркулирующих в породах.

Накопившийся к настоящему времени геологический и экспериментальный материал достаточно определенно свидетельствует о том, что наличие в воде бикарбоната натрия способствует выщелачиванию фтора из вмещающих пород и переходу его в растворенное состояние, тогда как растворенные соли кальция, наоборот, подавляют этот процесс (Гельфер, 1965). Геологические наблюдения, выявившие эту закономерность, были сделаны преимущественно в приповерхностных частях земной коры с невысокими гидростатическими нагрузками. В условиях нормальных температур и давлений проводились и соответствующие эксперименты. Для этих обстановок, с позиции принципа подвижного равновесия, более предпочтителен переход в раствор положительно гидратирующихся ионов, которые способствуют возрастанию структурного давления системы.

При сравнении гидратационной способности иона F^- и ионов Na^+ и HCO_3^- , входящих в состав гидрокарбонатных натриевых вод, оказывается, что ион F^- больше способствует увеличению структурного давления раствора. Величина изменения энтропии ΔS_{II} , связанного со структурными нарушениями воды при гидратации ионов, для F^- составляет $-13,6$, а для Na^+ и HCO_3^- соответственно $-1,3$ и -6 (см. табл. 23 и 24). Для воды с растворенными солями $CaCl_2$, с которой экспериментировал Е. А. Гельфер, картина получается иная. Если воздействие ионов Cl^- на структуру воды близко к нулю ($\Delta S_{II} = +1,2$), то способность ионов Ca^{2+} к увеличению структурного давления раствора ($\Delta S_{II} = -31,6$) значительно больше, чем у F^- . Поэтому переход ионов фтора в раствор способствовал бы снижению его структурного давления, что привело бы к нарушению принципа подвижного равновесия. По-видимому, по этим причинам хлор-кальциевые воды, которые часто можно встретить среди иловых вод водоемов, содержат в приповерхностных условиях всегда меньше фтора, чем гидрокарбонатные натриевые.

Внешнее давление, однако, нельзя считать единственным фактором, определяющим условия перехода элементов из твердой фазы пород в растворенное состояние. Столь же велико значение температурного фактора, влияние которого на переход элементов в раствор

рассмотрел В. И. Кононов (1965). По его мнению, характер и скорость процесса формирования ионного состава термальных вод в зоне влияния геотермических очагов прежде всего определяется особенностями теплового движения молекул воды и ионов, т. е. структурой водных растворов.

Повышение температуры вызывает усиление трансляционного движения молекул воды и равнозначно воздействию ионов с отрицательной гидратацией. В согласии с принципом Ле-Шателье, с приближением к тепловому очагу в воде должно увеличиваться количество упорядочивающих ионов. В итоге в зоне влияния высоких температур возникает гидрохимическая обстановка, при которой основная роль в составе подземных вод принадлежит соединениям различных форм уголекислоты и серы, ионы которых отличаются положительной гидратацией.

Эти теоретические построения были подтверждены В. И. Кононовым на примере подземных вод на станциях подземной газификации углей в Подмосковном бассейне, в Донбассе и Кузбассе, а также природных терм на Камчатке.

В. И. Кононов также подчеркивает, что наличие высокотемпературного очага ведет к образованию дополнительных потоков частиц раствора, накладывающихся на общее медленное движение вод в водоносной системе, ибо с усилением температуры подвижность ионов возрастает, а величина энергии активации, необходимой для их скачков, уменьшается. Эти дополнительные потоки могут совпадать и не совпадать с общим движением подземных вод, но всегда будут обращены из областей больших температур к меньшим.

Рассматривая условия перемещения ионов в дополнительном потоке, В. И. Кононов, однако, совершенно не учел воздействия на степень их подвижности высаливающих способностей других ионов подземных вод. Как подчеркивает О. Я. Самойлов (1966), при малых давлениях с увеличением температуры раствора ионы высаливателя должны усиливать обезвоживание высаливаемого иона. Его подвижность при этом становится больше, а концентрация в данном объеме раствора должна соответственно снизиться. В таких условиях, видимо, можно ожидать возникновения того дополнительного потока, о котором пишет В. И. Кононов.

Совершенно иную картину следует ожидать в области повышенных давлений. При увеличении давления все резче проявляется его оводняющая роль, поэтому при достаточно высоких давлениях подвижность высаливаемых ионов в термальных водах должна снизиться, а их концентрация — возрасти. Как отмечалось А. Б. Вороновым, О. Я. Самойловым и Д. С. Соколовым (1966), в условиях пониженных температур природных артезианских вод кривая зависимости содержания лития от давления обращена вогнутостью вниз, а при повышенных температурах — вверх. В последнем случае резкое возрастание концентрации лития наблюдалось при гидростатическом давлении подземных вод более 200 атм. Тем самым, при повышенных давлениях термальных вод не может образовываться

дополнительный поток ионов, направленный в сторону вод с более низкой температурой. Скорее, с увеличением концентрации высаливаемых ионов близ термальных очагов, можно ожидать возникновения дополнительного потока в обратном направлении.

Г Л А В А 34

Взаимоотношения между твердой поверхностью минеральных частиц и водой

Вопросы взаимоотношений воды с твердой поверхностью минеральных частиц и происходящие при этом изменения физических свойств воды разбирались преимущественно с целью изучения свойств грунтов для нужд инженерной геологии. Наибольшее внимание при этом уделялось взаимодействию воды с поверхностью глин.

Как подчеркивает Ф. Ф. Лоу (1966), существует несколько возможных механизмов взаимодействия воды с глинистыми частицами. Эти механизмы могут функционировать по отдельности и одновременно, оказывая на воду результирующее воздействие. Наиболее важным из них является взаимодействие между молекулами воды и активными центрами поверхности глинистых минералов.

По мнению Г. Б. Бокия (1961), водородная связь между адсорбированными молекулами воды и активными центрами глинистых частиц возникает прежде всего на их гидроксильной поверхности. Сам механизм взаимодействия Г. Б. Бокий рисует так.

Основой слоя глинистых минералов является кремнекислородный мотив. Вершины кремнекислородных тетраэдров обычно обращены в одну сторону и одновременно являются вершинами октаэдрического слоя. Одна часть вершин октаэдров занята атомами кислорода из кремнекислородного мотива, а вторая часть — гидроксильными группами. В каолините октаэдрический слой может быть с одной стороны свободным, т. е. не прикрытым тетраэдрическим слоем. Поэтому половина поверхностей спайности каолинита, на которых и адсорбируются молекулы воды, будут представлять собой сетки, составленные из оснований тетраэдров кремнекислородного мотива.

В других глинистых минералах, имеющих не двухслойную, а трехслойную структуру, например в монтмориллонитах, октаэдрический слой прикрыт тетраэдрическими с обеих сторон и потому в них все спайные поверхности представляют собой основание тетраэдров. Этот кислородный слой имеет ячеистый характер. Ячейки создаются за счет свободного пространства, которое образуют шесть молекул кислорода из оснований тетраэдров, и имеют гексагональную форму. В каждой ячейке есть гидроксильная группа, которая располагается на уровне атомов кислорода, находящихся в вершинах тетраэдра, и является, тем самым, дном этой ячейки. Диаметр гексагональных ячеек составляет примерно $3,3 \text{ \AA}$, а высота — $2,4 \text{ \AA}$ (Barrer, Reay,

1958). Вследствие этого в каждую из ячеек может попасть только одна молекула воды.

Приходя в соприкосновение с твердой поверхностью глинистых частиц, молекулы воды проваливаются в эти ячейки, образуя с находящимися на их дне гидроксильными группами водородную связь. Такую молекулу очень трудно вывести из возникшего для нее состояния равновесия с помощью тангенциально двигающихся частиц, так как она защищена от их ударов боковыми стенками кремнекислородного каркаса. Она может потерять это состояние только благодаря тепловым колебаниям, направленным по оси ячейки. Оказавшись при этом на пути тангенциального движения других молекул воды, она может быть сбита ими. Возникшая ранее водородная связь с гидроксильной группой разорвется, и молекула, побывавшая в ячейке, будет вовлечена в общее тангенциальное движение. Через некоторое время она может попасть в новую ячейку и т. д. Процесс перескока молекул воды из одной ячейки поверхности спайности глинистых частиц в другую очень похож на трансляционное движение молекул в жидкости.

Ячейки глинистых частиц располагаются одна от другой на расстоянии около $5,5 \text{ \AA}$, кратчайшее же расстояние между молекулами составляет $2,76 \text{ \AA}$. Конечно, при такой разнице молекулы воды, адсорбированные в ячейках, не в состоянии сохранять друг с другом водородные связи и создавать по плоскости спайности глинистых минералов мономолекулярные слои. Вокруг центров адсорбции, которыми служат упоминавшиеся ячейки, при малой влажности возникают рои молекул воды, изолированные друг от друга свободными от воды пространствами. Естественно, что структура воды при таком положении ее молекул оказывается сильно искаженной, что предопределяет совершенно иные физические свойства связанной воды.

Эту картину адсорбционного слоя молекул воды, образующегося на поверхности глинистых частиц, дополняют Ю. И. Тарасевич и Ф. Д. Овчаренко (1966). Интерпретация данных ядерно-магнитного резонанса позволила им высказать мнение, что в обычных условиях естественного увлажнения коэффициенты самодиффузии молекул воды из гексагональных ячеек и молекул, координационно связанных с обменными катионами глинистых минералов, являются величинами одного порядка. Поэтому наиболее вероятно, что механизму трансляционного движения молекул воды, расположенных в ячейках, включает обмен местами с молекулами, которые координируются обменными катионами. Таким образом, по пути из одной ячейки в другую молекула воды должна побывать в координационном слое и испытать на себе координирующее воздействие обменных ионов. При повышении температуры, способствующей сокращению параметра c решетки глинистых минералов, затрудняется трансляционное движение молекул, попавших в гексагональные пустоты.

Изучение прочносвязанной воды в глинах показывает, что воздействие активных центров глинистых частиц энергетически неравноценно. Вода, адсорбированная на сколах кристаллитов глинистых частиц, связана более прочно, чем вода, удерживаемая активными центрами на гранях (Райтбурд, 1966). По мере заполнения активных центров твердой поверхности минеральных частиц структура связанной воды становится все более совершенной. Активные центры все меньше влияют на ориентирование молекул воды, а молекулы из ближайшего окружения воздействуют на них все больше. Происходит «структурирование» адсорбированной воды, физические свойства которой приближаются к свойствам свободной воды.

Это можно хорошо наблюдать по величинам энергии и энтропии активации, вычисленным В. М. Федоровым и его сотрудниками (1966) по результатам изучения свойств воды, адсорбированной на цеолитах. По мере заполнения цеолита водой указанные величины возрастают. Как уже подчеркивалось для энтропии в главе 20, это должно свидетельствовать о меньшем ориентирующем воздействии на структуру воды посторонних полей, в данном случае полей активных центров.

С явлением постепенного «структурирования» адсорбированной воды связано и изменение ее свойств в зависимости от влажности образца. Так, при малой влажности плотность, теплоемкость и дифференциальная энтропия связанной воды оказываются выше, чем у воды в объеме. С увеличением влажности эти величины уменьшаются, проходя через меньшие, чем для воды в объеме, значения, а затем начинают расти, приближаясь к значениям, свойственным свободной воде.

Как отмечает Ц. М. Райтбурд (1966), высокие значения упомянутых величин могут быть приписаны молекулам воды, которые, в соответствии с моделью Г. Б. Бокия (1961), колеблются в ячейках поверхностей спайности глинистых частиц и перескакивают из одной ячейки в другую. С повышением влажности связи между молекулами воды упрочняются. Энтропия воды при этом уменьшается до тех пор, пока структура воды не станет близкой к структуре воды в объеме. Результаты измерений дифференциальных теплот смачивания и спектров ядерного магнитного резонанса показывают, что межмолекулярное взаимодействие и образование монослоя адсорбированной воды не отмечаются вплоть до значительных влажностей.

Представления об адсорбции молекул воды на гидроксильных группах поверхности глинистых частиц недавно нашли прямое экспериментальное подтверждение в опытах Бриндли и Милхоллена (Brindley, Millhollen, 1966) по дегидроксилированию каолинита. Эти исследователи обнаружили, что удаление гидроксильных групп каолинита, которое происходит при температурах 420° и выше, находится в прямой зависимости от давления паров воды в окружающей среде, даже если оно не превышает нескольких миллиметров ртутного столба. При нарушении вакуума и появлении в окружающей среде паров воды молекулы последней сорбируются на гидроксиль-

ных группах и в зависимости от давления этих паров тормозят или полностью прерывают процесс дегидроксилирования. После восстановления вакуума сорбированная вода удаляется и процесс дегидроксилирования продолжается в прежнем объеме.

Помимо гидроксильных групп, адсорбцию молекул воды на поверхности минеральных частиц обеспечивают, по-видимому, и другие активные центры. По мнению Ф. Ф. Лоу (1966), к их числу относятся также координационно ненасыщенные атомы кислорода поверхности глинистых минералов. По нескольким типам активных центров установлено для адсорбирующих поверхностей природных цеолитов (Ducros, 1959), силикагелей (Егорова и др., 1963) и других минеральных образований.

Активные центры различного типа не равнозначно воздействуют на притягиваемые ими молекулы воды. Молекулы воды в первую очередь занимают активные центры с более высокой потенциальной энергией и удерживают их наиболее прочно (Barrer, Jost, 1949).

В силикагелях вода, связанная с координационно ненасыщенными атомами кремния и кислорода, может быть удалена только откачкой при температурах выше 300° . В то же время молекулы воды, образующие водородные связи с гидроксильными группами, удаляются при температурах ниже 100° (Егорова и др., 1963).

Энергетически неэквивалентны активные центры разного типа также у природных (Корыткова, Федосеев, 1966) и искусственных (Федоров и др., 1966) цеолитов. Например, у искусственного цеолита типа NaA молекулы воды сначала адсорбируются на ионах натрия, связанных с восьмичленными кислородными кольцами сорбента, и лишь после заполнения этих активных центров начинают гидратировать натрий в шестичленных кольцах.

Диэлектрические свойства воды, сорбированной на гидроксильных и кислородных активных центрах глинистых частиц, по данным Ф. Ф. Лоу (1966), существенно различны. Это еще раз должно свидетельствовать о разной степени воздействия различных активных центров на свойства связываемой ими воды.

Помимо активных центров важную роль при связывании молекул воды на поверхности глинистых частиц играют обменные катионы. Удерживаясь у отрицательно заряженной поверхности кристаллитов глин, последние будут удерживать также гидратированную ими воду. Такой механизм связывания воды приобретает наибольшее значение при малой влажности глинистых осадков, хотя в определенной степени он сохраняет свою роль и при большой влажности (Лоу, 1966).

Свойства молекул воды, связанных обменными катионами глинистых минералов, отличаются от свойств воды в объеме тем больше, чем выше плотность заряда катиона. По данным экспериментальных работ Лоу (Low, Lowell, 1959), при содержании воды в монтмориллонитовых глинах более 4 г на 1 г породы плотность связанной воды уменьшается в ряду Li-, Na- и K-монтмориллонитов. Это позволило А. А. Ананяну (1964) высказать предположение, что плотность воды

вблизи отрицательно гидратирующихся поглощенных катионов глины всегда будет меньше, чем рядом с положительно гидратирующимися. Такой поглощенный катион, как K^+ , разрыхляет структуру воды, связанной на поверхности глинистого минерала, и потому ее плотность понижается. Действие положительно гидратирующегося иона Li^+ оказывается обратным.

Выше уже упоминалось о явлении постепенного «структурирования» адсорбированной воды по мере удаления ее молекул от поверхности адсорбции. Однако это справедливо лишь для той воды, которая испытывает притяжение твердой поверхности только с одной стороны, а с другой соседствует с молекулами свободной воды. Молекулы воды, которые насыщают самый осадок, попадая, например, в межслоевые пространства слоистых минералов глины, оказываются в ином положении, они должны испытывать воздействие заряженных поверхностей глинистых частиц с обеих сторон.

Характер ориентации молекул в межслоевых пространствах глинистых минералов рассматривает Ф. Ф. Лоу (1966). Он подчеркивает, что кристаллическая решетка большинства глинистых минералов содержит избыточные электроны, возникающие при изоморфном замещении катионов в решетке. На этом основании плоскую поверхность глинистых частиц можно рассматривать как отрицательно заряженную пластину конденсатора. Согласно теории двойного слоя, электрическое поле такой пластины уменьшается по мере удаления от поверхности. Если в непосредственной близости от поверхности частиц дипольные молекулы воды стремятся ориентироваться так, чтобы их оси были направлены строго перпендикулярно к ее заряженной плоскости, то при удалении от нее степень ориентации должна уменьшаться.

На половине расстояния между слоями глинистых частиц, где интенсивность электрического поля равна нулю, должна существовать зона неупорядоченности воды, так как у находящихся там молекул воды исчезают возможности для ориентации относительно заряженных поверхностей частиц. Получается картина, в общем аналогичная той, которую рисуют Френк и Уэн (Frank, Wen, 1957) и Ю. В. Гуриков (1960) для молекул воды, располагающихся вблизи иона. Молекулы воды, находящиеся под воздействием заряженной поверхности глинистых частиц, можно сопоставить с молекулами воды из слоя *A* сферы, окружающей ион, а разупорядоченные молекулы — с молекулами из слоя *B* (см. рис. 22). Разница в том, что частица глины, которая значительно больше иона, должна разрушать воду более интенсивно.

Ориентированное положение диполей молекул воды, создаваемое электрическим полем поверхности минеральных частиц, сохраняется и при кристаллизации воды. Результаты изучения замороженных глинистых паст разного состава с помощью метода диффракции рентгеновских лучей показали, что микрокристаллики льда преимущественно ориентированы таким образом, что их ось *c* оказывается

перпендикулярной той же оси с индивидуальных кристаллитов глинистых минералов (Anderson, Hoekstra, 1965).

Количество связанной воды в осадках, по отношению к общему ее количеству, зависит от гранулометрического состава и степени уплотнения вмещающей среды. В глинах ее всегда больше, чем в песках, а в более уплотненных осадках — больше, чем в менее уплотненных (табл. 34). Наиболее заметное увеличение количества связанной воды — более чем в 5 раз — наблюдается в алевролитах при снижении размеров зерен от 0,05 до 0,01 мм.

Таблица 34

Количество связанной воды в осадке в зависимости от его гранулометрического состава и степени уплотнения (Сунцов, 1963)

Степень уплотнения	Диаметр частиц						
	1,0 мм	0,50 мм	0,10 мм	0,05 мм	0,01 мм	0,005 мм	0,001 мм
	Количество связанной воды в осадке, %						
Минимальная	0,07	0,13	0,67	1,32	6,7	13,3	66,7
Максимальная	0,17	0,34	1,73	3,45	17,3	34,5	100,0

В глинистых породах содержание связанной воды находится в тесной зависимости от состава поглощенных катионов. Как видно из табл. 35, в глинах, насыщенных катионом Ca^{2+} , связанной воды обычно значительно больше, чем в тех случаях, когда насыщающим катионом является ион K^+ . В монтмориллонитовых глинах, у которых емкость поглощения катионов значительно больше, чем, например, у каолинистых глин, соответственно выше и количество связанной воды.

Влияние состава поглощенных катионов на количество связанной воды в глинах изучали Ц. М. Райтбурд и М. В. Слонимская (1965). Рассматривая кривые дегидратации, они установили, что у каждого катиона, независимо от минерального состава поглощающих их глин, существует характерная температура, при которой значительно возрастает скорость удаления воды из исследуемого образца. Для иона Mg^{2+} эта температура близка к 280° , для Ca^{2+} — к 114° , для Na^+ — к 80° и для K^+ — к 60° . Таким образом, по степени уменьшения этой температуры катионы располагаются так:



Но в таком же порядке указанные катионы располагаются по степени возрастания значений ΔE , характеризующих изменения под воздействием ионов, потенциальных барьеров между соседними положениями равновесия молекул воды (см. табл. 21), а также величин изменения энтропии ΔS_{II} , тоже связанных со структурными

преобразованиями воды при гидратации ионов (см. табл. 23). На этом основании Ц. М. Райтбурд и М. В. Слонимская высказали предположение, что при достижении указанных выше температур начинается удаление молекул воды, составляющих ближайшее окружение катионов, которые переходят в свободное состояние. Чем интенсивнее упорядочивающее воздействие данного иона на структуру воды, тем требуется более высокая температура, чтобы вернуть связанным молекулам воды их подвижность. Влияние обменных катионов глин на подвижность ближайших к ним молекул воды соответствует, таким образом, характеру их ближней гидратации в растворах электролитов.

Таблица 35

Количество связанной воды в глинах, насыщенных разными катионами (Овчаренко, 1961)

Тип глины	Методы определения	Количество связанной воды, %			
		Са-глина	Н-глина	Na-глина	К-глина
Гумбрин бентонит	По теплоте смачивания	20,2	16,2	13,8	8,7
	Индикаторный	22,3	17,6	15,4	10,0
Пыжевский бентонит	По теплоте смачивания	19,2	18,0	12,1	7,6
	Индикаторный	20,7	19,5	13,7	8,5
Жабинский бентонит	По теплоте смачивания	21,7	18,9	16,2	8,1
	Индикаторный	20,8	21,0	16,9	10,9
Побиянковский бентонит	По теплоте смачивания	21,4	20,0	15,4	7,4
	Индикаторный	18,8	19,9	15,1	9,9
Аскангель бентонит	По теплоте смачивания	18,0	14,8	9,9	5,1
	Индикаторный	17,9	15,2	9,5	4,9
Горбский бентонит	По теплоте смачивания	9,6	8,7	6,7	6,2
	Индикаторный	9,4	8,8	6,4	5,9
Часовъярский монотермит	По теплоте смачивания	3,6	2,9	3,5	6,2
	Индикаторный	3,9	2,7	3,7	6,3
Дубровский каолин	По теплоте смачивания	2,0	0,9	0,9	0,8
	Индикаторный	1,3	0,8	0,8	0,7

Этот вывод находится в соответствии с экспериментальными данными Голдсмита и Мюира (Goldsmith, Muir, 1960). Измеряя диэлектрические свойства связанной воды в глинах разного состава до и после их предварительного нагревания, они определили, что вода более упорядочена в присутствии обменных катионов малых размеров, т. е. катионов с повышенной плотностью заряда.

В присутствии таких ионов, как подчеркивает Ф. Ф. Лоу (1966), упорядоченная структура связанной воды может простираться с достаточной регулярностью на расстояние порядка 75—100 Å, а воздействие зарядов поверхности частиц на ориентацию молекул воды будет сказываться на расстояниях до 200—300 Å от этой поверхности. При низких температурах упорядоченность структуры связанной воды сохраняется на больших расстояниях, чем при высоких

температурах, подчас прослеживаясь от одной поверхности твердой фазы до другой без каких-либо нарушений. Однако в присутствии больших или многовалентных катионов упорядоченность поглощенной воды может оказаться небольшой или же вовсе не проявляться.

В последнее время исследователи начинают придавать значение структурным особенностям воды и при изучении процесса коагуляции минеральных частиц.

Степень взаимодействия молекул воды с твердой поверхностью взвешенных минеральных частиц определяется, как подчеркивают Леонард и Лоу (Leonard, Low, 1964), нарушением структуры водной части суспензии. По их данным, вода в суспензии имеет более высокую степень упорядоченности, чем чистая вода. Чем меньше в суспензии воды, не связанной на твердой поверхности частиц, тем выше оказывается ее натяжение, т. е. стремление к сокращению своего объема.

В глинистых суспензиях, в которых области воздействия взвешенных частиц на структуру воды перекрывают друг друга, свободной воды с неискаженной структурой не оказывается. Натяжение воды в такой системе возрастает, броуновское движение взвешенных частиц замедляется, чем облегчается процесс агрегирования частиц, который в конце концов приводит к образованию геля. Если же между частицами сохраняется свободная вода, натяжение воды не возникает, и система остается в состоянии золя. Таким образом, определяющим моментом при коагуляции минеральных частиц является изменение величины натяжения воды или, соответственно, изменение степени искаженности ее структуры.

При изучении искусственно полученных глинистых осадков была отмечена зависимость величины натяжения воды от возраста осадка. В свежевыпавшем осадке натяжение оказывается меньше, чем в осадке, находившемся в течение нескольких лет в покое (Mithell, 1960).

В главе 13 уже отмечалось, что связанная вода в осадках вследствие своей структурной искаженности замерзает при значительно более низких температурах, чем свободная вода. Аналогичные явления характерны и для связанной воды зелей и гелей. Как показали исследования Бюрера и Олдриха (Buehrer, Aldrich, 1946), в суспензиях монтмориллонитовых глин с концентрацией взвешенных частиц менее 15% по весу при температуре минус 3° замерзает почти вся вода. Если же взвесь составляет более 15% веса суспензии, то большая часть воды в системе при той же температуре остается в незамерзшем состоянии. Таким образом, состояние воды в гелеобразной системе глина — вода существенно отличается от ее состояния в золе той же системы.

Интересные данные о превращении воды в лед в глинах разного состава были получены Като (Kato, 1959). С помощью дифференциального термического анализа, проводившегося в интервале температур от 0 до —195°, он зафиксировал ряд экзотермических остановок, каждая из которых связывается с процессом замерзания какой-то части присутствующей в глине воды.

При охлаждении монтмориллонита регистрируются три экзотермических пика. Первый пик отмечается при температуре -4° , а положение двух последующих испытывает заметные колебания, зависящие от состава поглощенных катионов. Например, у К-монтмориллонита второй пик отвечает температуре $-4,5^{\circ}$, а у Li- и Na-монтмориллонита -10° . Столь же велики изменения в положении третьего пика (табл. 36).

Таблица 36
Температурные пики на кривой дифференциального термического анализа монтмориллонита с различным составом поглощенных катионов
(по Kato, 1959)

Поглощенный катион	Положение на термографической кривой, град	
	второго пика	третьего пика
Na ⁺	-10,0	-26,5
Li ⁺	-10,0	-20,5
NH ₄ ⁺	-8,0	-21,0
K ⁺	-4,5	-24,0
H ⁺	-6,0	-26,5
Ca ²⁺	-9,8	-24,0
Mg ²⁺	-9,0	-20,0
Ba ²⁺	-6,0	-29,0

Для четырехводного галлуазита (энделлита) и аттапульгита, как и для монтмориллонита, отмечаются три экзотермических остановки, но уже при других температурах. По два пика намечаются для нонтронита и вермикулита и лишь по одному — для глинозема, каолинита, галлуазита и иллита (табл. 37).

Таблица 37
Температурные пики на кривой дифференциального термического анализа глинозема и различных глинистых минералов
(по Kato, 1959)

Изученный образец	Положение на термографической кривой, град		
	первого пика	второго пика	третьего пика
Глинозем	-2,3	—	—
Каолинит	-5	—	—
Галлуазит	-3,7	—	—
Иллит	-2,7	—	—
Энделлит	-7,5	-32,5	-40,0
Аттапульгит	-8,0	-18,0	-31,5
Нонтронит	-7,5	-16,0	—
Вермикулит	-7,0	-15,0	—

Изложенный в настоящей главе материал, освещающий механизм взаимодействия молекул воды с твердой поверхностью минеральных частиц с несомненностью свидетельствует о прямой зависимости свойств связанной воды от кристаллохимических свойств этой поверхности. Поэтому свойства воды, связанной на каких-то двух минеральных индивидуумах, всегда будут в чем-то отличаться друг от друга.

Например, структура адсорбированной воды каолинита и монтмориллонита имеет существенные черты отличия. Как установила М. В. Слонимская (1966) с помощью метода ядерного магнитного резонанса, связанная вода каолинита менее подвижна, чем соответствующие фазы воды монтмориллонита. Дело в том, что кристаллохимические свойства поверхности каолинитовых кристаллитов позволяют адсорбированным молекулам воды при определенной влажности образовывать пространственно упорядоченную анизотропную структуру. Роль обменных катионов при этом мала. В монтмориллоните связанные молекулы воды, в ориентации которых большую роль играют обменные катионы, располагаются, наоборот, беспорядочно, благодаря чему они сохраняют в нем значительно большую подвижность, чем в каолините.

Однако, как подчеркивает Ц. М. Райтбурд (1966), при всем этом свойства связанной воды в совершенно различных объектах имеют немало общих черт. Это связывается с тем, что процесс адсорбции можно представить себе как то или иное искажение структуры жидкой воды, затрудняющее трансляционное движение ее молекул. Поэтому связанная вода даже из таких различных образований, как силикагели, глины, цеолиты и биологические объекты, оказывается по своим свойствам в общем одинаковой.

Г Л А В А 35

Некоторые пути использования структурных особенностей воды для геологических интерпретаций

Изложенным в предыдущих четырех главах и ограничивается, насколько мне известно, тот объем сведений о структуре воды, который был или же мог быть применен для целей геологических интерпретаций. Однако это ни в коей мере не соответствует тем огромным возможностям, которые дают наши современные знания о воде для развития геологических представлений в самых разных областях.

Думается, что весьма большой отдачи для целей геологии можно ожидать от следующих положений:

- а) влияние температуры и давления на физические свойства воды;
- б) влияние растворенных ионов и неэлектролитов на физические свойства воды; их способность изменять ее структурную температуру;

в) влияние твердой поверхности пород на изменение физических свойств связанной воды;

г) влияние естественных внешних полей на физические свойства воды.

Влияние температуры и давления на физические свойства воды

Одним из важнейших свойств воды, имеющих первостепенное значение для многих геологических интерпретаций, является ее вязкость, ее способность проникать через толщу пород. Повышение температуры и давления воды сопровождается разрывом водородных связей ее молекул и уменьшением размеров льдоподобных образований. Благодаря этому вода приобретает более проникающие свойства.

При седиментации в осадочных образованиях «консервируется» значительное количество воды Мирового океана. По подсчетам Н. Я. Денисова (1947), общее количество воды, изымавшейся из гидросферы на протяжении всей истории существования земной коры, составляет 37 млн. км³. Только на сегодня в глинистых породах литосферы сосредоточено в связанном состоянии 11 млн. км³ воды, т. е. 8% от объема всей гидросферы, равного 1370,3 млн. км³.

Большая часть воды, оказывающейся в поровых пространствах свежесвыпавших осадков, отжимается и возвращается в гидросферу еще на ранних этапах диагенеза, но заметное ее количество сохраняется в осадочной толще даже при довольно больших нагрузках вышележащих слоев. Например, в плиоценовых осадках Каспийского моря, вскрытых скважиной в районе Бакинского архипелага, влажность глинистых пород на глубине 500—600 м еще составляет 22—25% (Коробанова и др., 1965, фиг. 1).

При дальнейшем погружении, сопровождающемся постепенным повышением температуры среды, поровые воды могут так изменить свою структуру, а соответственно и вязкость, что должны будут приобрести способность к циркуляции через толщу, ранее являвшиеся для них водоупором¹. Поток таких вод по известным законам пойдет в направлении зон пониженных давлений, где произойдет их разгрузка и перемещение в более высокие горизонты земной коры, вплоть до дневной поверхности.

Увеличение способности подземных вод к фильтрации может быть связано не только с их пониженной вязкостью. Немалую роль при этом может сыграть и изменение электростатического притяжения на границе жидкой и твердой фаз. Чем меньше это притяжение, чем ниже будет полярность фильтрующейся жидкости, тем больше

¹ По оценке Е. Ф. Дерпгольца (1962), вязкость воды при температурах 100—300° и более в 10—15 раз ниже, чем у холодных вод.

должна возрасти ее способность к фильтрации. При возрастании температуры воды, сопровождающимся разупорядочением ее структуры, полярность ее свойств, которая прямым образом зависит от степени упорядоченности расположения ее молекул (Гуриков, 1964), начинает уменьшаться. Одновременно будут увеличиваться и ее фильтрационные возможности.

Зависимость скорости фильтрации жидкости от ее полярности экспериментально доказана М. М. Кусаковым, П. А. Ребиндером и К. К. Зинченко (1940) на примере нефтей. Они показали, что при одинаковой вязкости скорость фильтрации через порошок кварца неполярных нефтей значительно превышает скорость фильтрации нефтей, содержащих полярные компоненты.

Говоря о приобретении поровой водой под воздействием температуры способности к циркуляции сквозь толщи пород, я имею в виду только ту воду, которая находится в порах в свободном состоянии. Для высвобождения связанной воды и миграции ее за пределы вмещающих толщ требуются особые условия. На этом вопросе мы специально остановимся ниже.

Глубина, на которой вода, находящаяся в поровых пространствах пород, под воздействием температуры приобретает способность к циркуляции, зависит от геотермического градиента. Чем он выше, тем на меньшей глубине можно ожидать возрастания проникающей способности поровых вод. Величина геотермического градиента для разных регионов различна и колеблется в заметных пределах. Если на Алданском, Анабарском, Балтийском, Украинском древних щитах он составляет 1° на 100 м, то в осадочном чехле Русской и Сибирской платформ он равен уже 2° на 100 м, а мезо-кайнозойских толщах — 3° на 100 м. Еще выше он в осадочном чехле Западно-Сибирской и Скифско-Туранской платформ, где температура 100° и более отмечается на глубине 2,5—3 тыс. м (Маврицкий, 1966). В Днепровско-Донецкой впадине, по данным Ю. С. Застежко, В. А. Терещенко и А. И. Лурье (1965), на глубине 4450 м температура составляет $+145^\circ$. В геосинклинальных областях, за исключением участков локальных термоаномалий¹, геотермический градиент не превышает 2° на 100 м (Маврицкий, 1966).

Проникающая способность природных вод, их текучесть, будет возрастать не совсем пропорционально увеличению ее температуры. Наибольшего относительного роста этой способности следует ожидать при сравнительно малых температурах воды, т. е. в верхних горизонтах толщ пород, где нагрев сравнительно невелик. Это связано с различным влиянием температуры на структуру самой воды и на структуру, создаваемую растворенными в ней ионами. Как отмечалось в главе 22, взаимная упорядоченность молекул воды, определяющая структурные особенности воды, под воздействием температуры нарушается значительно сильнее, чем структура, зависящая

¹ В Южной Калифорнии в одной из скважин на глубине 1590 м была зафиксирована температура $+371^\circ$ (Ирбэ, 1967).

от присутствия ионов. Поэтому чем выше температура раствора, тем больше его структура будет зависеть от структуры, создаваемой ионами, и тем в меньшей степени будут увеличиваться его проникающие свойства. При увеличении минерализации природных вод эффект воздействия температуры на их проникающие свойства начнет уменьшаться при более низких температурах, чем у воды с меньшими концентрациями растворенных компонентов.

А. А. Алексин и М. М. Чеховских (1964) экспериментально доказали, что по мере повышения температуры циркулирующей воды глины теряют свои водоупорные свойства. Образец глины зажимался в испытательном цилиндре между двумя слоями чистого песка и подвергался постепенному возрастающему сдавливанию. При температуре 20° и при заданном темпе подачи давления поровые воды начинали проникать из глины в песчаные коллекторы через 3 ч 20 мин после начала опыта, когда нагрузка достигала 500 кг/см^2 . Рассчитанная скорость движения воды составляла при этом $0,00025 \text{ см/сек}$. При температуре 70° в тех же условиях опыта поровые воды начинали проникать из глины в песок уже через 1 ч 8 мин при давлениях, не превышавших 200 кг/см^2 . Скорость движения нагретой воды возрастала в три раза и составляла $0,00075 \text{ см/сек}$.

На изменчивость водоупорных свойств осадочных пород в зависимости от их температуры указывает также Н. И. Хитаров (1961). Правда, при этом он опирается не на изменение физических свойств воды в условиях повышенных температур, а на возрастание ее удельного объема при высоких температурах. В результате увеличения объема поровых вод, по мнению Н. И. Хитарова, возникает избыточное внутреннее давление, не компенсируемое давлением за счет нагрузки пород. Этот избыток давления может в конце концов нарушить герметизацию порового пространства, и вода устремится в область разгрузки.

Приводя расчет величины избыточного давления, Н. И. Хитаров рассматривает в качестве заполнителя пор только чистую воду. Однако в природе этого не бывает. В поровой воде, если не считать ее прочносвязанной части, всегда имеется какое-то количество растворенного вещества, причем чем выше температура, тем больше может быть его концентрация. Но поскольку это так, то при расчетах избыточного давления нельзя не считаться с электрострикцией, т. е. с уменьшением объема водной части раствора под воздействием растворенных ионов (Роднянский, Галингер, 1957).

С учетом электрострикции величина избыточного давления, возникающая при повышении температуры поровых вод, должна резко уменьшиться, вплоть до полного исчезновения. Поэтому роль такого давления в высвобождении поровых вод будет значительно меньше, чем предполагает Н. И. Хитаров. Покажем это на примере, приведенном самим Н. И. Хитаровым.

В породе с пористостью 2,5% и влажностью 0,8%, находящейся на глубине 1100 м под давлением нагрузки 300 атм, объем пор, предоставляемый воде, будет равен $1,3 \text{ см}^3/\text{г}$. Этого пространства

вполне достаточно для воды, содержащейся в породе, если ее температура не превышает комнатной. При температуре 350° удельный объем воды составит $1,56 \text{ см}^3/\text{г}$. Для удержания ее в объеме $1,3 \text{ см}^3/\text{г}$ необходимо сжатие, равное 1000 атм . Учитывая, что уже имеется давление 300 атм , требуется, по мнению Н. И. Хитарова, дополнительное давление 700 атм .

Как видно из табл. 29, величина электрострикции при температуре 340° , которая примерно соответствует температуре в рассматриваемом примере, достигает 12%. Следовательно, объем поровых вод, составляющий $1,56 \text{ см}^3/\text{г}$, уменьшается до $1,37 \text{ см}^3/\text{г}$, а этого вполне достаточно для того, чтобы вода сохранилась в порах при нагрузке, равной 300 атм , без привлечения дополнительного давления. Более того, с повышением температуры концентрация растворенных компонентов в поровых водах будет увеличиваться за счет растворения вещества из стенок пор, что, в свою очередь, вызовет увеличение объема пор. Поэтому при повышении температуры мы можем столкнуться не с избытком давления вод, загерметизированных в порах, а, наоборот, с его недостатком.

Фильтрационные свойства природных растворов зависят от структуры воды. Поэтому условия фильтрации подземных вод далеко не всегда соответствуют закону Дарси, который не учитывает переменности свойств воды в связи с ее структурными изменениями. Отклонения от линейной зависимости Дарси особенно заметны в области малых градиентов давления при фильтрации через тонкодисперсные глинистые среды. Величина отклонения в большой степени зависит от полярности фильтрующейся жидкости и, как предполагает А. Е. Гуревич (1967), находится в связи с ее структурными особенностями. Аналогичного мнения придерживается также Н. Ф. Бондаренко (1967).

Однако вернемся к рассмотрению поведения вод, высвободившихся из поровых пространств осадочных толщ и перемещающихся в направлении зон пониженных давлений. Приобретая способность к циркуляции, эти воды будут выносить в области разгрузки и значительные количества микроэлементов. Как показала З. В. Пушкина (1963), изучавшая разрез осадков Каспийского моря по скважине, пройденной в районе Бакинского архипелага, содержание меди в поровых водах на глубине 300 м по сравнению с поровыми водами из осадков на глубине 9 м оказалось выше в 50 раз, свинца — в 75 раз, висмута — в 138 раз и серебра — в 50 раз.

Не с этими ли процессами связано возникновение глубинных термальных вод с повышенными концентрациями редких и рассеянных элементов, которые известны во многих артезианских бассейнах Земли?

По-видимому, именно к таким водам относится высокотемпературный рассол из скважины глубиной 1595 м (5232 фута), которая в 1962 г. была пробурена в Южной Калифорнии. При температуре 180° рассол содержал 54 г/л Na ; $23,8 \text{ г/л K}$; $0,32 \text{ г/л, Li}$; 40 г/л Ca , а также необычайно высокие концентрации ряда других элементов

(г/л): Fe — 3; Mn — 1; Ag — 0,002; В — 0,5; Ва — 0,2; Cr — 0,00005; Cu — 0,02; Ni — 0,002; Pb — 0,1; Sr — 2; Zn — 0,5. Д. Е. Уайт, Е. Т. Андерсон и Д. Е. Груббс (1965), изучавшие этот рассол, рассматривают его как «водонасыщенный остаточный флюид после кристаллизации в магматической камере». Однако И. Л. Ходаковский (1965), рассчитав для него по методике, предложенной М. Г. Валяшко (1963), отношение миллиграмм-эквивалента иона Mg^{2+} к иону Cl^- , показал, что оно вполне соответствует величине, характерной для обычных природных рассолов. Магматогенную природу этих вод отвергает также С. И. Смирнов (1967).

Значительные концентрации некоторых элементов отмечаются также в хлоридных натриево-кальциевых рассолах из кайнозойской толщи п-ова Челекен. При температуре до 80° и при общей минерализации от 150 до 290 г/л содержание растворенного свинца достигает в них 10 мг/л, йода 24 мг/л и брома 450 мг/л (Лебедев, 1967).

Большую роль поровых растворов в формировании подземных вод подчеркивают многие исследователи. Например, А. Е. Бабинец (1960) считает, что артезианские воды Днепровско-Донецкого бассейна возникли за счет миграции поровых растворов, отжимавшихся из водоупорных глин в водоносные горизонты.

Очень интересны в этом плане результаты изучения Кёльблем (Kölbl, 1967) глубинных подземных вод Венского бассейна. Рассматривая химический состав имевшихся у него проб воды, он установил, что глубинные воды мезозойской карбонатной толщи и песчано-глинистых отложений гелльвета сформировались благодаря отжатию поровых вод из перекрывающей толщи третичных глин и их дальнейшего перемещения в водоносные горизонты.

О том, что наблюдаемые сейчас глубинные растворы и рассолы независимо от возраста вмещающих осадков образовались не за счет инфильтрации на глубину современных вод гидросферы, говорят также результаты сопоставления их химического состава (рис. 36).

Рудообразующую роль отжатых поровых вод подчеркивают А. И. Германов (1953), А. М. Овчинников (1957), А. И. Тугаринов (1963), Ф. К. Шшулин (1963), Н. Г. Судовиков (1965), Ю. В. Богданов (1967), В. С. Домарев (1967), А. И. Семенов и А. А. Смыслов (1967) и многие другие исследователи. Например, Ю. В. Богданов связывает с циркуляцией отжатых из осадков вод минерализацию медистых песчаников. Мигрируя в грубозернистые горизонты осадочных толщ, они выносили туда имевшиеся в них повышенные концентрации растворенной меди (а возможность таких концентраций в поровых водах подтверждается упоминавшимися исследованиями З. В. Пушкиной), которые, при соответствующих условиях, выпадали в твердую фазу, образуя промышленно ценные скопления металла. Широко распространены мнения о формировании таким путем многих урановых месторождений. Следы выноса урана в окружающую среду из первичных минералов, в которых он пребывал в качестве элемента-примеси, сейчас достаточно четко фиксируются с помощью методов осколко- и α -радиографии (Берзина и др., 1967).

Интересно остановиться на роли давления в обезвоживании погружающихся на глубину осадочных толщ. Существует распространенное мнение, что возрастающее давление, способствуя уплотнению пород и уменьшению объема их порового пространства, полностью определяет характер процессов обезвоживания. Анализ роли давления в изменении структурных особенностей воды заставляет иначе взглянуть на эту оценку. Напомню, что только при температуре не более $20-30^\circ$ давление способствует уменьшению вязкости воды. При более высоких температурах, с которыми геолог имеет дело уже на глубине в несколько сотен метров, характер воздействия давления на структуру воды оказывается прямо противоположным — с повышением давления увеличивается и вязкость воды. В этих условиях давление, наоборот, затрудняет миграцию воды в толщах пород. Ее подвижность в капиллярных трещинах, куда она будет отжата из поровых пространств, окажется тем меньше, чем выше давление, под которым находится вмещающая толща.

Определяющая роль в процессе обезвоживания осадочных толщ переходит при этом от давления к температуре.

Этот тезис может приобрести при геологических интерпретациях достаточно громкое звучание. Основываясь на нем, можно, в частности, ожидать, что в тектонически активных областях при одной и той же температуре подземные воды будут более подвижны, чем в платформенных областях. В платформенных условиях для достижения какой-то температуры осадочные толщи должны опуститься на

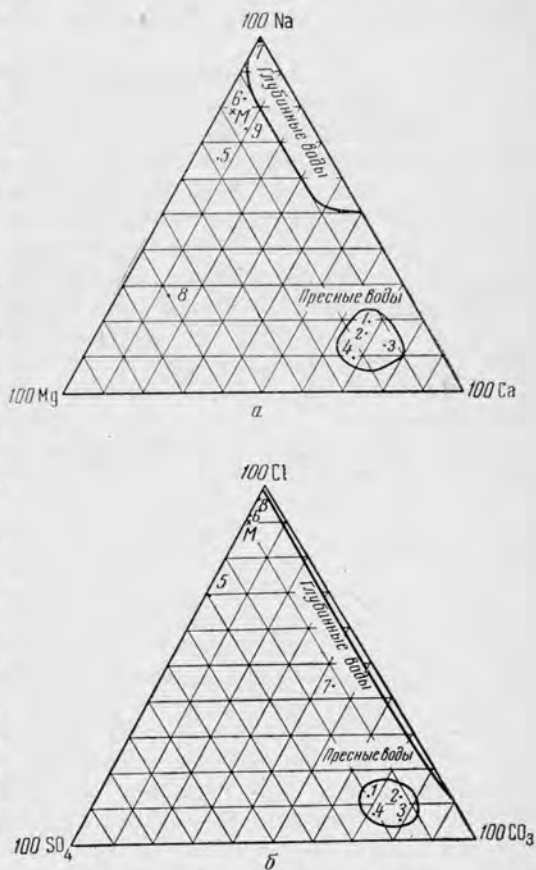


Рис. 36. Катионный (а) и анионный (б) состав глубоких растворов и рассолов и некоторых поверхностных вод (по Engelhardt, 1960)

1 — реки Северной Америки; 2 — реки Южной Америки; 3 — реки и озера Европы; 4 — Нил; 5 — Каспийское море; 6 — Большое Солёное озеро, шт. Юта, США; 7 — оз. Оунс, шт. Калифорния, США; 8 — Мертвое море; 9 — Соловое озеро, ОАР; М — усредненный состав морской воды.

значительно большие глубины, испытывая при этом более высокие давления перекрывающих слоев. Оказавшись же под воздействием высоких давлений, термальные платформенные воды будут отличаться и повышенной вязкостью, поэтому в тектонически активных областях процесс обезвоживания пород будет протекать гораздо быстрее, чем на платформах.

При рассмотрении зависимости вязкости воды от давления и температуры напрашивается еще один интересный вывод. Высокотемпературные воды из близповерхностных вулканических очагов благодаря пониженному давлению в среде их циркуляции будут менее вязкими и благодаря этому приобретут способность к более легкому проникновению сквозь слои пород, чем такие же воды из глубинных очагов. Соответственно в близповерхностных условиях проникающая способность высокотемпературных вод будет значительно выше, чем у циркулирующих в тех же условиях холодных подземных вод. Особенно значительной должна быть подвижность подземных вод в областях современного вулканизма, на участках локальных термоаномалий. Геотермический градиент составляет там от 10 до 100° на 100 м (Маврицкий, 1966), и вода приобретает высокую температуру на очень небольших глубинах с весьма незначительными нагрузками вмещающих пород.

Анализу структурных особенностей воды в зависимости от приложенного давления следует придавать большое значение при рассмотрении процессов, происходящих в придонных частях океанов. При средней температуре толщи океанических вод 5° давление в ней колеблется от 1 *бары* — у поверхности океана до 1100 *баров* — на максимальных глубинах (Силлен, 1965). Это означает, что структура и связанные с нею физические свойства воды в придонных частях глубоких океанических впадин будут заметно отличаться от тех, которые можно наблюдать у поверхности океана. Достаточно сказать, что температура замерзания океанической воды на глубинах более 10 тыс. м должна понизиться до минус 10°. Этот вывод вытекает из рассмотренных в главе 11 данных Франка (Frank, 1966), показывающих, что при давлениях от 0 до 2000 *бар* температура замерзания воды по мере увеличения давления понижается (см. рис. 19).

В физическом отношении понижение температуры замерзания воды должно свидетельствовать прежде всего о разупорядочении ее структуры, о возрастании интенсивности активированных скачков молекул воды и о соответствующем увеличении структурной температуры. Одновременно вследствие частичного разрушения ажурной структуры воды молекулы последней должны расположиться более компактно, плотность воды при этом возрастет, а вязкость — уменьшится.

В разбираемом случае с океаническими водами, основываясь на сказанном выше, можно предположить, что по мере погружения в глубины океана плотность, вязкость, растворяющая способность и другие свойства воды будут все более отличаться от значений, свойственных приповерхностным водам. Например, по данным

экспериментальных исследований Хорна и Джонсона (Horne, Johnson, 1967), относительная вязкость морской воды при давлении 1000 кг/см^2 (что соответствует океаническим глубинам порядка 10 тыс. м) составляет 0,983. Тем самым, вязкость придонных вод на такой глубине должна быть почти на 2% меньше, чем у поверхности океана.

Интересно оценить характер воздействия подводных океанических извержений на физические свойства придонных океанических вод. Если при низких температурах, господствующих в толще океанических вод, возрастающее давление разупорядочивает структуру вод и повышает их структурную температуру, то при температурах более $20-30^\circ$ воздействие давления оказывается обратным. Поэтому резкое повышение температуры придонных вод в момент подводного извержения должно сопровождаться скачком в их структурном состоянии, а следовательно, и в их физических свойствах. Плотность вод при этом должна резко снизиться, а вязкость — возрасти.

Несомненно такие скачки в изменении физических свойств придонных вод должны как-то отразиться на их химическом составе, должны способствовать возникновению какого-то геохимического барьера, в зоне которого способность вод удерживать в растворенном состоянии те или иные компоненты будет резко меняться. Этот барьер, вероятно, будет располагаться на каком-то расстоянии от центра извержения и совпадать с зоной скачка вязкости воды, т. е. с температурной зоной, в которой в зависимости от давления положительный градиент вязкости будет резко сменяться отрицательным.

Основываясь на результатах исследований А. Б. Воронова, О. Я. Самойлова и Д. С. Соколова (1966) по высаливающему воздействию ионов друг на друга, можно ожидать, что появление в придонных частях океана локальных очагов повышенных температур приведет к возрастанию вблизи этих очагов концентрации высаливаемых ионов (см. главу 33). Это соображение заставляет обратить серьезное внимание на возможную роль таких явлений в процессах рудообразования на океаническом дне и прежде всего в процессах формирования железо-марганцевых конкреций, сплошным плащом покрывающих от 20 до 50% поверхности дна глубоководных океанических впадин. Отнюдь не исключено, что как раз этими явлениями определяется неповторимая специфика процессов рудообразования на океаническом дне.

При рассмотрении процессов рудообразования на океаническом дне необходимо также учитывать, что растворяющая способность глубинных океанических вод вследствие повышенной разупорядоченности их структуры для целого ряда соединений может оказаться значительно меньше, чем в приповерхностных условиях.

Серьезного внимания заслуживает существующая зависимость растворяющей способности воды от ее температуры и давления. Как известно, с повышением температуры, если оно не сопровождается возрастанием давления, диэлектрическая проницаемость воды, с которой связываются свойства воды как растворителя ионов,

уменьшается. Поэтому следует с осторожностью оценивать растворяющие возможности высокотемпературных вод, циркулирующих в верхних горизонтах земной коры, поскольку в этих условиях они, видимо, будут невелики.

В то же время при больших нагрузках растворяющая способность высокотемпературных вод обычно резко возрастает. Особенно значительный рост отмечается при достижении критических температур. Например, по данным экспериментального изучения взаимодействия воды с минеральными образованиями максимальный вынос элементов из минералов обычно достигается в интервале температур от 350 до 400°. При дальнейшем увеличении температуры воды вынос элементов заметно уменьшается (Хитаров, 1957; Овчинников, Масалович, 1966).

Зависимость между давлением, под которым находятся термальные воды, и способностью их к растворению ионов, по-видимому, играет не последнюю роль в происхождении высокоминерализованных вод платформенных областей. Содержание солей в подземных рассолах, превышающее подчас 500 г/л¹, увеличивается с глубиной, причем состав и возраст вмещающих пород не оказывают существенного влияния на их концентрацию (Анисимов, 1965). Как подчеркивает Н. М. Страхов (1960, т. 1, стр. 83), удовлетворительного объяснения причин столь высокого осолонения глубинных платформенных вод до сих пор не найдено.

С точки зрения изложенных представлений повышенную растворяющую способность платформенных вод, циркулирующих на больших глубинах, можно связать с их высокой плотностью. По мере увеличения последней возрастает ассоциированность вод, а вместе с ней и способность к растворению ионов. Правда, с глубиной возрастает не только гидростатическое давление, но и температура. Но, по всей вероятности, ее разупорядочивающее влияние на ассоциированность воды не может конкурировать с упорядочивающим воздействием растущего давления. К сожалению, у нас нет цифровых данных, которые бы позволили применительно к условиям формирования подземных рассолов количественно сопоставить результаты таких разнонаправленных воздействий на структуру воды. Однако качественно о преобладающей роли давления над температурой можно судить хотя бы по тому, что на платформах на 100 м мощности осадочной толщи температура возрастает примерно на 2°, а давление — более чем на 20 кг/см².

Термальные воды, циркулирующие в тектонически активных областях, особенно если там имеются локальные очаги нагревания, достигают повышенных температур на значительно меньшей глубине, чем в условиях платформ. Существующее там геостатическое давление сравнительно невелико, и его должно быть недостаточно для компенсации разупорядочивающего влияния температуры. Рас-

¹ В Кара-Кумах бурением обнаружены рассолы с концентрацией солей до 546 г/л при температуре 96—102° (Грудский, Вирвед, 1966).

творяющая способность таких термальных вод будет значительно меньше, чем у глубинных вод платформенных областей, и потому рассолы в этих условиях возникнуть не смогут.

При разгрузке глубинных термальных вод в зонах резкого падения давления происходит существенная перестройка их структуры. Равновесие, существовавшее ранее между температурой и давлением, с одной стороны, и степенью ассоциации молекул воды — с другой, нарушается. В воде оказывается меньше ассоциированных молекул, чем до момента разгрузки, полярность жидкости при этом становится меньше, а вместе с ней уменьшается и ее растворяющая способность. Соединения, которые до момента разгрузки находились в глубинных водах в растворенном состоянии, должны при этом выпасть в твердую фазу, образуя на участках разгрузки минеральные скопления. Очередность выпадения тех или иных компонентов раствора будет зависеть от их способности к нахождению в растворенном состоянии при вновь возникшей структуре воды.

Яркой иллюстрацией к сказанному могут послужить уже упоминавшиеся наблюдения Л. М. Лебедева (1967) над термальными подземными рассолами в кайнозойской толще йодо-бромного месторождения на п-ове Челекен. В этих водах, общая минерализация которых достигает 250 г/л, отмечены огромные концентрации растворенного свинца порядка 10 мг/л. При циркуляции термальных вод по скважине в условиях резкого падения давления по сравнению с тем, которое они испытывали в водоносных горизонтах, происходит интенсивное высаживание свинца в твердую фазу. За 2—2,5 года эксплуатации скважины самородный свинец полностью закупоривает ее ствол. В стволе скважины Э-111 за счет вод, поступавших из перфорированного интервала обсадных труб на глубине от 1261 до 1348 м. через два года после начала ее эксплуатации отложилось около 1 т самородного свинца. Кроме того, промывными водами на дневную поверхность было вынесено еще 2,5 т металла.

Быстрая закупорка стволов скважин солями, выпадающими из природных растворов, отмечалась также на местонахождении высококонцентрированных термальных рассолов в Кара-Кумах (Грудский, Вировец, 1966) и во многих других местах.

Особого разбора требует вопрос о состоянии воды на очень больших глубинах нашей планеты, т. е. в нижней половине земной коры и в верхней мантии. Господствующие там огромные давления, достигающие величины в несколько десятков килобар, определяют совершенно иное ее состояние по сравнению с тем, к которому мы привыкли. Благодаря давлению эта вода даже при очень высоких температурах сохраняет ассоциированность своих молекул и, тем самым, полярность своих свойств. Этот вывод вытекает из результатов изучения температур замерзания воды при высоких давлениях (Frank, 1966). Напомню, что если в интервале давлений от 0 до 2 кбар эта температура с возрастанием нагрузки уменьшается вплоть до -20° , то при последующем сдавливании наблюдается обратная картина — чем выше приложенное давление, тем при более высокой температуре

плотные модификации льда переходят в жидкое состояние. При давлении 10 *кбар* температура замерзания составляет $+20^\circ$, при 20 *кбарах* — $+70^\circ$, при 50 *кбарах* — $+200^\circ$, при 100 *кбарах* — $+350^\circ$ и при 200 *кбарах* — более $+400^\circ$.

Высокая степень ассоциированности молекул воды в условиях больших глубин земной коры и мантии должна сочетаться с градиентной концентрацией в ней ионов H^+ и OH^- , которая при таких нагрузках приближает свойства чистой воды к свойствам концентрированных солевых растворов (Holzapfel, Frank, 1966). Все это должно определить такое сочетание свойств высокотемпературных вод как растворителя, которое, конечно, имеет очень мало общего со свойствами хорошо знакомой нам поверхностной воды.

Учитывая вышеизложенное, по-видимому, можно будет найти физическое объяснение существованию так называемых сквозьмагматических водных растворов, идея которых в последнее время вновь начинает приобретать своих сторонников. Действительно, огромные давления глубоких горизонтов земной коры, где предполагается существование сквозьмагматических растворов, вероятно, могут полностью скомпенсировать разупорядочивающее воздействие на структуру воды высоких температур и сохранить у высокотемпературных вод их растворяющую способность.

Интересно оценить геологическое значение инверсии свойств воды, находящейся под большим давлением — имеется в виду область давлений порядка 2 *кбаров*, где величина зависимости температуры замерзания воды от давления меняет свой знак и вместо снижения начинает при увеличении нагрузок возрастать. На континентах эта область должна располагаться на расстоянии примерно 6—8 *км* от дневной поверхности, а под океаническим дном — с учетом глубины океана — на расстоянии до 13—14 *км*. На указанных глубинах можно ожидать скачкообразного изменения структуры находящихся там высокотемпературных вод, а вместе с этим и соответствующего скачка в их физических свойствах, включая способность к переносу элементов в растворенном состоянии.

Все вышесказанное о высокой степени ассоциации молекул воды в высокотемпературных водах, по-видимому, действительно для температур не более $600-650^\circ$. При более высоких температурах, по данным А. А. Штернберга (1962), в воде уже не фиксируются никакие структурные превращения. Другими словами, при таких температурах молекулы воды полностью теряют свойства образовывать ассоциаты, и вода перестает быть полярной жидкостью. Следовательно, к области температур $600-650^\circ$ должна быть приурочена верхняя температурная граница существования в воде водородных связей. Более высокотемпературные водные флюиды при сегодняшнем уровне наших знаний следовало бы рассматривать как не способные к переносу каких-либо веществ в растворенном состоянии.

Результаты экспериментальных исследований дают определенное подтверждение этому теоретическому выводу. Как установил Глемсер (Glemser, 1961), в интервале температур $600-1200^\circ$ и в присутствии

сжатого водяного пара гидроксиды многих элементов типа $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ и т. д. становятся летучими, причем летучесть они приобретают без разложения, т. е. без растворения в водяном паре. Роль перегретого водяного пара сказывается только в превращении безводного тугоплавкого окисла соответствующего элемента в летучий гидроксид, устойчивый в парах в широком интервале температур. По данным С. А. Шукарева (1965), способностью существовать в парообразном состоянии при надкритических температурах без разложения обладают не одни гидроксиды. Так же себя ведут многие соли кислородных кислот, двойные хлориды, нитрат меди, многие полимерные молекулы и разнообразные комплексные соединения. Таким образом, при температурах более 600° вода выступает не как растворитель, а как участник химической реакции, вызывающий образование новых соединений, способных, не разлагаясь, перемещаться вместе с перегретыми парами.

Это важно подчеркнуть потому, что в геологической литературе бытуют априорные взгляды о каких-то особых растворяющих способностях высокотемпературных флюидов независимо от того, сколь высока их температура. Таковы, например, утверждения В. Ф. Дерпгольца (1966), считающего, что вода, находящаяся в зоне границы Мохоровичича (нижняя часть литосферы — верхняя мантия), является высокоактивным растворителем, в котором соединения металлов легко переходят в раствор.

Вопросы структурных соотношений в воде должны найти широкое применение в теории метасоматических процессов. Особенно важно учитывать их при постановке экспериментальных исследований, задачей которых является опытное подтверждение отдельных представлений теории. Пренебрежение к изменению свойств воды в зависимости от температуры, давления и концентрации в ней растворенных веществ может привести к тому, что результаты экспериментов окажутся неrepresentативными для оценки природных процессов. Думается, что одним из таких примеров могут послужить результаты опытных определений фильтрационных свойств ряда элементов, проведенных Л. Н. Овчинниковым и А. С. Шуром (1953) и В. А. Жариковым (1965) при экспериментальном изучении фильтрационного эффекта.

Фильтрационный эффект заключается в том, что при фильтрации раствора через пористые среды разные его компоненты перемещаются с различной скоростью. В одних условиях анионы фильтруются быстрее катионов, в других, наоборот, катионы обгоняют анионы (Коржинский, 1947). Естественно, что в природных условиях относительная скорость движения анионов и катионов находится в прямой зависимости от вязкости водного раствора, его проникающей способности, т. е. в конечном счете — от его структуры. Температура воды и приложенное к ней давление, воздействуя на полярность жидкости, одновременно будут влиять как на характер взаимодействия самой воды с заряженными стенками пор, так и на условия относительного перемещения в ней растворенных ионов.

Авторы упомянутых экспериментов не учли этого положения. Поставив свои опыты при комнатной температуре и атмосферном давлении и получив в таких условиях количественные выражения фильтрационного эффекта для ряда элементов, они распространили их результаты и на природные процессы. По-видимому, этого делать нельзя, так как в природных условиях циркуляции гидротермальных растворов, характеризующихся высокими температурами и давлениями, величины коэффициентов фильтрации изученных элементов могут оказаться совершенно иными.

Аналогичными ошибками грешат и те исследователи, которые пытаются установить химизм глубинных минералообразующих растворов по газовой-жидким включениям в минералах. Состав и концентрация таких включений определяется по водной вытяжке из тонкораздробленного минерала, а при больших размерах полостей — непосредственно по первичным включениям. Все определения ведутся при атмосферном давлении и комнатных температурах. Результаты определений рассматриваются в качестве характеристик растворов, из которых в прошлые времена образовались изученные минералы (Ходаковский, 1965).

Достоверность получаемых данных вызвала сомнение у многих исследователей. В частности, А. Г. Бетехтин (1953) считал, что жидкости включений «являются скорее продуктами химических реакций, мало похожими по своему составу на первоначальный минералообразующий раствор». Основываясь на структурных особенностях воды, которые определяют ее растворяющие свойства, в чашу сомнений можно добавить еще несколько капель.

Физические условия, в которых находились маточные растворы в момент минералообразования, были весьма далеки от условий проведения анализов с водными вытяжками. Сколь велики были различия в этих условиях, столь же велика разница и в структуре соответствующих водных систем. Элементы и соединения, которые могли находиться в растворенном состоянии при структурных соотношениях, характерных для области высоких температур и давлений, не могут сохранить этой способности в атмосферных условиях, и наоборот.

Имеется множество примеров немедленного высаживания из глубинных рассолов, поднимаемых на дневную поверхность, растворенных в них компонентов. Так, при откачке высокотемпературного рассола из скважины в Южной Калифорнии осадок образовывался еще в буровых трубах (Уайт, Андерсон, Груббс, 1965). Аналогичные явления были отмечены в скважинах, пробуренных на Челекене (Лебедев, 1967).

Несомненно, то же происходило и с рассолами, законсервированными в полостях минералов. По мере перемещения водовмещающих пород с глубины в область атмосферных условий состав этих рассолов должен был существенно измениться. Поэтому распространять на глубинные воды результаты определений состава газовой-жидких включений можно с очень и очень большой осторожностью.

При изучении газовой-жидких включений наибольшего эффекта, видимо, следует ожидать от определения изотопного состава их водной части. При изменении температуры и давления системы имеющиеся в ней соотношения между молекулами обычной и тяжелой воды остаются прежними. Тем самым, результаты изотопного анализа воды, проведенного в лабораторной обстановке, являются представительными и для глубинных условий. Сопоставляя данные изотопного анализа воды из включений в минералах с анализами подземных вод соответствующего региона, мы получаем объективный материал для разного рода сравнений и сопоставлений.

Примером таких исследований является работа Холла и Фриденмена (Hall, Friedman, 1963). Они изучали изотопный состав воды из высококонцентрированных растворов хлоридных натриевых солей, составляющих жидкие включения в минералах свинцово-цинковых месторождений штатов Иллинойс и Миссисипи в США. Полученное относительное содержание дейтерия оказалось довольно высоким для природных вод и вполне соответствовало его содержанию в подземных рассолах, циркулирующих во вмещающей карбонатной толще. На этом основании авторы сделали справедливый вывод о единой природе водных растворов из газовой-жидких включений в рудных минералах и из водоносных горизонтов вмещающей толщи.

Много неожиданностей будет подстерегать исследователей, которые заинтересуются геохимическими процессами, происходящими в толще многолетнемерзлых пород. Упомянувшиеся в главе 23 исследования группы американских ученых (Grant, Clark, Alburn, 1961; Грант, 1966) показали, что замерзание водной системы не только не прерывает взаимодействия растворенных в ней компонентов, но подчас значительно интенсифицирует процесс. Кроме того, имеются экспериментальные данные, показывающие, что при замерзании природных водных растворов, например морской воды, образующиеся в них фракции жидких рассолов, которые удалось зафиксировать в лабораторных условиях даже после охлаждения льда до температуры -80° (Паундер, 1967), сохраняют способность к миграции сквозь толщу льда в разных направлениях, включая противоположные действию силы тяжести (Кингери, Гуднау, 1966). Особенно благоприятствует такой миграции наличие в толще льда температурного градиента, когда рассол перемещается в направлении более высокой температуры. По мнению Б. А. Савельева, высказанному в послесловии к русскому переводу книги Э. Паундера (1967), миграцию жидкой фазы во льду может определять также различная подвижность молекул воды вблизи ионов с разной способностью к структурным нарушениям в воде, т. е. характеризующихся разными величинами изменения энтропии ΔS_{II} .

Следует ожидать, что с аналогичными явлениями мы столкнемся и при изучении геохимии толщ многолетнемерзлых пород, имеющих подчас тысячеметровые мощности (Ефимов, Духин, 1966), что и там будут происходить процессы миграции, перераспределения и концентрации элементов, содержащихся в замерзшей воде этих толщ.

В подтверждение этому предположению можно привести следующий факт.

Изучая степень фоссилизации костного фосфата в зависимости от условий его захоронения, автор определил содержание фтора в нескольких образцах ископаемых костей современных и верхнечетвертичных рыб (Блох, 1963). В числе других были исследованы костные остатки окуня из верхнечетвертичных пресноводных песков полуострова Карчак на Северной Чукотке. Местонахождение располагается в зоне многолетней мерзлоты, причем разрыв во времени между накоплением вмещающих осадков и их многолетним промерзанием был очень невелик. Ожидалось, что, поскольку в условиях низких температур химические реакции между твердыми компонентами пород и грунтовыми растворами должны прекратиться, содержание фтора в костях из мерзлых грунтов будет мало отличаться от его содержания в костном скелете живых пресноводных рыб. Результаты анализа не подтвердили этих ожиданий. Содержание фтора в костях из многолетнемерзлых слоев оказалось равным 0,45%, тогда как среднее его содержание в костях живых пресноводных особей составляет 0,03% (Klement, 1935).

Таким образом, обогащение костного фосфата в процессе его захоронения в многолетнемерзлых грунтах устанавливается достаточно определенно. Но если это так, то столь же очевидным становится факт взаимодействия между фоссилирующимися костными остатками и замерзшими грунтовыми растворами, которые только и могли быть источником фтора.

Учитывая степень воздействия повышенных давлений на водородные связи в воде, легко объяснить причину движения мощных материковых ледников, сыгравших в геологическом прошлом огромную роль при формировании поверхностного рельефа и накоплении специфических осадочных толщ. Под влиянием высокого давления вышележащих масс замерзшей воды водородные связи, скрепляющие молекулы воды в твердый каркас, начинают разрушаться, и в придонной части ледника образуется жидкая фаза. Эта переохлажденная вода, сохраняющая свои жидкие свойства при довольно низких температурах, действует как смазка на скользящую по ней ледовую массу и способствует ее перемещению даже при весьма малом уклоне местности (Девис, Дэй, 1964).

В заключение раздела остановимся на изложении точки зрения Д. В. Рундквиста (1966) о геологической роли пониженной вязкости высокотемпературных вод.

Анализируя взаимозависимость между скоростью фильтрации нагретых вод и их вязкостью, Д. В. Рундквист пришел к интересному выводу о возможности торможения фильтрующихся растворов на участках резкого перепада температур вмещающих пород. Поскольку с возрастанием температуры скорость фильтрации растворов значительно увеличивается, справедливо, подчеркивает он, и обратное — при проникновении растворов из прогретых пород в более холодные скорость фильтрации будет резко падать.

Благодаря этому на границе двух температурных сред могут возникнуть условия подпруживания нагретых растворов.

Основываясь на этих предпосылках, Д. В. Рундквист находит объяснение ряду известных геологических явлений. Одним из таких явлений служит факт закономерной пространственной приуроченности гидротермальной минерализации к апикальным частям интрузивных тел. Последние, располагаясь в зоне резкой смены температурных условий, представляют собой естественную область накопления нагретых восходящих растворов, скорость фильтрации которых здесь падает благодаря подпруживающему воздействию более холодных пород кровли интрузии.

Наибольшая разница в температурах в области контакта будет наблюдаться при формировании интрузивных массивов в приповерхностных и гипабиссальных условиях. С увеличением глубины их становления эта разница будет нивелироваться. На больших глубинах, где температура вмещающих сред высока, породы кровли не будут оказывать существенного влияния на фильтрацию восходящих растворов, поэтому последние будут мигрировать за пределы интрузий, не концентрируясь в их апикальных частях.

При остывании интрузивного массива подпруживающая роль пород его кровли исчезает, по мнению Д. В. Рундквиста, не сразу. Хотя температурное поле будет постепенно выравниваться, существенные различия в скорости фильтрации сохранятся достаточно долго, ибо чем ниже температура, тем резче будут различия в вязкости раствора на границе температурного перепада. Если, например, при перепаде температуры от 100 до 80° вязкость воды разнится всего на 0,033 *спз*, то при 80—60° — уже на 0,152 *спз* и т. д. (см. табл. 1).

Поверхностное натяжение воды находится в обратной линейной зависимости от температуры. Увеличение давления также способствует снижению поверхностного натяжения. Основываясь на этом, Д. В. Рундквист предполагает, что в высокотемпературной области вода приобретает свойства идеально смачиваемой жидкости и получает возможность распространяться по тончайшим капиллярам, соизмеримым с величиной молекулярных слоев, и нацело пропитывать вмещающие породы. Пропитывание породы растворами должно привести к уменьшению ее поверхностной энергии и к образованию в ней новых микротрещин, чему будет способствовать расклинивающее воздействие воды (Лыков, 1954).

Таким образом, следуя за Д. В. Рундквистом, можно ожидать, что в области надкритических и близких к ним температур породы будут равномерно пропитаны растворами. Оценивая их проницаемость для водных растворов, следует, тем самым, исходить не из эффективной пористости соответствующих толщ, а из температурного режима, в котором они пребывают. Чем выше температура, тем в большей степени должно нивелироваться различие в проницаемости пород в зависимости от их эффективной пористости. Существенное влияние на степень фильтрации различная пористость пород будет оказывать лишь при сравнительно низких температурах.

Вероятно, в природных условиях нам едва ли удастся встретиться с жидкой водой, обладающей способностью к идеальной смачиваемости. Соотношения между поверхностным натяжением воды и ее температурой, на которые опирается Д. В. Рундквист, выведены для чистой воды. Но в естественных условиях чистой воды нет, в природе жидкая вода всегда представляет собой раствор той или иной концентрации. При этом постоянно можно наблюдать, что чем выше температура растворов, циркулирующих на глубине, тем выше концентрация растворенных в них веществ. Таков, например, упоминавшийся высокотемпературный рассол из скважины в Южной Калифорнии (Уайт, Андерсон, Груббс, 1965).

Однако, как уже говорилось, чем выше температура раствора, тем в большей степени его структура зависит от структуры, определяемой растворенными ионами, и тем меньше, по мере повышения температуры, будут возрастать его проникающие свойства. Поэтому, если рассматривать природные водные растворы при температурах до 600—650°, при которых молекулы воды еще сохраняют способность к образованию ассоциатов, трудно рассчитывать на то, что они смогут приобрести свойства идеальной смачивающей жидкости или хотя бы приблизиться к ней.

Влияние растворенных компонентов на физические свойства воды

В практике геологических исследований часто приходится сталкиваться с рудными скоплениями металлов, которые локализируются в тектонически ненарушенных толщах водоупорных пород, не несущих на себе заметных следов термального воздействия. Выяснение природы этих концентраций с позиций обычных геологических представлений подчас наталкивается на непреодолимые трудности. Казалось бы, морфология рудных тел, их состав, отсутствие во вмещающих породах повышенных содержаний соответствующих элементов и другие факторы свидетельствуют о привносе металла извне, уже после формирования осадочных пород. Но как металлоносные растворы могли проникнуть в толщу, представляющую собой водоупор, остается загадкой.

Видимо, во многих случаях решение загадки можно будет найти, рассматривая структуру предполагаемых металлоносных растворов. При преобладании в них ионов, оказывающих разупорядочивающее влияние на структуру воды, проникающая способность растворов, их текучесть, может оказаться значительно выше той, которая характерна для чистой воды. Хотя структурная температура таких растворов будет довольно высокой, их действительная температура не превысит обычной температуры подземных вод, циркулирующих вблизи от дневной поверхности, и потому они не оставят в породах следов термальных воздействий. Насколько структурная температура раствора может отличаться от его действительной температуры,

видно из материалов исследований Шопена и Бюйса (Chorpin, Buijs, 1963). По их данным структурная температура раствора NaClO_4 при 20° оказывается значительно выше 100° .

О степени и характере изменений текучести воды при появлении в ней растворенных ионов можно судить по данным, приведенным в табл. 27. Правда, это относится только к разбавленным растворам. В концентрированных растворах способность ионов к отрицательной гидратации исчезает, и их проникающая возможность при любом составе ионов будет меньше, чем у чистой воды.

Определение структурной температуры водных растворов, для чего обычно применяется метод инфракрасной спектроскопии (Luck, 1964, 1965), можно использовать не только для оценки их проникающей способности. Свою роль такое определение могло бы сыграть и при расшифровке природы подземных вод с необъяснимо высокими концентрациями тех или иных компонентов.

Мы уже останавливались в главе 23 на способности ионов, упорядочивающих структуру воды, повышать растворяющие возможности водных растворов по отношению к другим элементам. Физически этот эффект связан с тем, что положительно гидратирующиеся ионы снижают структурную температуру воды, благодаря чему возрастает ее полярность и способность к растворению электролитов. Учитывая зависимость растворяющих способностей подземных вод от их химического состава, можно будет, по-видимому, разгадать генезис многих природных гидрохимических аномалий.

Приведу в качестве примера изученные С. Р. Крайновым (1967) грунтово-трещинные воды Ловозерского массива в Карелии. Эти воды, существенно натриевые по составу, с температурой $1-4^\circ$ и величиной рН 9,5—9,8, отличаются исключительно высокими концентрациями растворенного фтора, до 4000—6500 мг/л. Содержание кремнезема в них достигает 600 мг/л, что значительно превышает предельную величину его растворимости при данных условиях. Как подчеркивает С. Р. Крайнов, содержание кремнезема в этих водах находится в прямой корреляционной зависимости от содержания фтора.

Как известно, ион F^- упорядочивающе действует на структуру воды. Величина изменения энтропии, связанного со структурными нарушениями воды при его гидратации, составляет $-13,6$ е. э. (см. табл. 23). Чем выше содержание фтора в водах Ловозерского массива, тем ниже, при прочих равных условиях, должна быть их структурная температура и тем выше — способность к растворению элементов. Поэтому несовпадения полученных концентраций кремнезема с расчетными при ближайшем рассмотрении, вероятно, окажутся мнимыми.

Состав ионов должен сказываться также на температуре обезвоживания пород. Можно думать, что ионы, разупорядочивающие структуру воды, будут понижать эту температуру, а ионы, упорядочивающие ее — наоборот, повышать. Так, ионообменная сорбция небольших количеств калия, являющегося отрицательно

гидратирующимся ионом, приводит к удалению основной массы воды из содержащих его силикагелей при температуре 200—350°, против 300—500° для силикагелей, не содержащих калия (Ливеровская, Кольцов, 1965). Связь между обменными ионами в породах и температурой дегидратации необходимо иметь в виду при расшифровке кривых термического анализа минералов, особенно глинистых минералов.

В главе 21 уже подчеркивался различный характер воздействия на структуру воды катионов и анионов. При одних и тех же атомных радиусах и зарядах степень разупорядочивающего воздействия на структуру воды катионов всегда будет большей, чем анионов. В этой связи, особенно с позиций разработки ореольных методов поисков месторождений полезных ископаемых, интересно оценить характер влияния на структуру водных растворов, а тем самым и на условия миграции в растворенном состоянии тех элементов, которые отмечаются как в катионной, так и в анионной форме. Одним из таких элементов является уран. Помимо уранил-катиона UO_2^{2+} , он может образовывать в растворе также комплексные анионные соединения: уранил-карбонатные, уранил-сульфатные и т. д. Такими же способностями отличаются молибден, мышьяк и многие другие элементы.

Выше уже упоминалось об исследованиях А. В. Копелиовича (1961), показавшего, что в приповерхностных условиях ионы с положительной гидратацией, повышающие структурное давление раствора, будут более устойчивы в растворенном состоянии, чем отрицательно гидратирующиеся ионы, понижающие его. Соответственно, если рассматривать, например, только положительно гидратирующиеся ионы, то наибольшей устойчивостью будут обладать ионы с более высокой степенью упорядочивающего воздействия на структуру водного растворителя. Тем самым, элементы, мигрирующие в анионной форме, для которой обычен более высокий упорядочивающий эффект, должны отличаться повышенной способностью к перемещению в приповерхностных условиях, чем если они мигрируют в форме катионов.

Эта миграционная особенность ионов должна играть не последнюю роль в формировании ореолов вокруг месторождений полезных ископаемых, в том, что одни и те же элементы в одних случаях создают узкий, а в других — широкий ореол рассеяния. При оценке ореолов с точки зрения их поисковой значимости необходимо попытаться определить, в какой форме в данных условиях мог мигрировать соответствующий элемент, каковы были его миграционные способности и как далеко грунтовые воды могли его отнести от предполагаемого коренного месторождения.

В природе, видимо, широко распространены процессы высаливания, определяющие различную способность к растворению в воде одних компонентов в присутствии других. Например, при появлении в воде с растворенными неэлектролитами (углекислотой, сероводородом и т. п.) заряженных ионов растворимость неэлектролитов, как правило, заметно падает. Используя накопленные знания по теории

высаливания, можно подойти к разрешению многих вопросов, связанных с природными процессами рудообразования.

Весьма перспективным представляется учет эффекта высаливания при рассмотрении явлений, происходящих при смешении глубинных термальных вод с пластовыми минерализованными водами. Как известно, миграция целого ряда элементов в природных растворах возможна только при наличии в них растворенной углекислоты. Таковы, например, уранил-карбонатные анионы. Многие восстановители, легко восстанавливающие уран в отсутствие углекислоты, не способны это сделать для U^{6+} из карбонатных растворов (Наумов, 1964). Для его выпадения в твердую фазу необходимо удаление из воды растворенных молекул углекислоты.

Главной причиной удаления газов из природных растворов обычно считается падение их парциального давления при подъеме растворов в верхние горизонты земной коры. Однако то же самое произойдет и при неизменном парциальном давлении газов, если глубинные углекислые и тому подобные растворы смешаются с пластовыми водами. Появление в термальных водах каких-то дополнительных заряженных частиц электролитов немедленно вызовет удаление из них растворенных газов. По результатам эксперимента, проведенного С. Д. Малининым (1965), при введении в насыщенный углекислый водный раствор при температуре 300° соли $CaCl_2$ в концентрации 1 моль/л содержание углекислоты в нем снижается в 2,56 раза. Естественно ожидать, что те же явления будут происходить и в природных растворах, причем тем заметнее, чем выше степень минерализации вод и чем выше их температура, поскольку все эти факторы увеличивают высаливающий эффект.

Эти обстоятельства весьма благоприятствуют концентрации рудных элементов в зонах смешения вод независимо от того, на какой глубине они располагаются и каково парциальное давление растворенных газов. Свой след в минеральном составе пород зон смешения оставляют не только рудные элементы, которые после высаливания газов уже не могут удержаться в растворенном состоянии. Удаляющаяся из растворов углекислота определит процесс карбонатизации пород зон смешения. Соответственно сероводород, выделившийся при аналогичных условиях из водных растворов, вызовет сульфидизацию пород, фтористый водород — их флюоритизацию и т. д.

С помощью эффекта высаливания можно найти объяснение многочисленным находкам битумного вещества на участках локализации эндогенных руд. Накопившийся к настоящему времени фактический материал достаточно убедительно свидетельствует о возможности образования углеводородных соединений абиогенным путем. Углеводороды, перемещаясь вместе с глубинными водами, в которых некоторые из них растворимы тем больше, чем выше температура воды (Гусева, Парнов, 1963), в процессе смешения вод будут вести себя так же, как и растворенные газы. При появлении в растворе, содержащем углеводороды, заряженных частиц электролитов, углеводороды будут высаливаться, создавая, тем самым, возможность

для образования во вмещающих породах скоплений твердых битумов и других углеродистых соединений.

Учитывать структурные изменения, возникающие в воде при растворении в ней ионов, совершенно необходимо при оценке физических свойств подземных вод, являющихся объектом гидрогеологических исследований. Известно, что с возрастанием концентрации ионов при неизменном их составе вязкость подземных вод возрастает по параболической кривой, т. е. изменяется быстрее при более высокой степени минерализации (Силин-Бекчурин, 1947; Покровский, 1964). Причину этого следует искать в существенном различии структуры разбавленных и концентрированных растворов. Если первые представляют собой воду, искаженную присутствием ионов, то концентрированные растворы можно оценивать как электролиты, искаженные присутствием молекул воды (Мищенко, 1964). Переходя от разбавленных растворов к концентрированным, мы начинаем рассматривать физические свойства уже не столько воды, сколько растворенного вещества, вязкость которого при любом его составе будет больше, чем у воды.

В этой связи интересно определить характер изменений вязкости на границе полной сольватации данного природного раствора, соответствующей точке перехода от разбавленного состояния к концентрированному. Приведенные в литературе кривые зависимости вязкости растворов от их концентрации на всем своем протяжении имеют плавный характер. Однако можно ожидать, что при более детальных исследованиях в этой переходной точке удастся зафиксировать скачок в изменении величины вязкости, который определит существенные различия в способности разбавленных и концентрированных растворов циркулировать в толщах пород. Выявление этих граничных точек должно иметь немалое значение при оценке гидродинамических свойств природных рассолов.

Проникающая способность глубинных минерализованных вод зависит не только от концентрации в них солей, но и от их температуры. Температурная зависимость вязкости имеет по сравнению с концентрационной обратный характер — с увеличением температуры вязкость растворов уменьшается, причем снижение вязкости также происходит по параболе. Степень воздействия минерализации и температуры на вязкость природных растворов, как показывает В. А. Покровский (1964), примерно одинакова, хотя и противоположна по знаку. Это означает, что под влиянием каждого из этих факторов в отдельности абсолютная величина вязкости меняется примерно на одно и то же число единиц. Отсюда В. А. Покровский делает вывод, что на большой глубине возможна взаимная компенсация обоих факторов. Таким образом, проникающая способность термальных рассолов на глубине может оказаться близкой к такой же способности разбавленных подземных растворов, циркулирующих в близкоповерхностных условиях. Но в этом случае появится необходимость в ревизии тезиса о застойном характере высокоминерализованных вод из глубоких горизонтов платформенных областей, если,

конечно, эту застойность нельзя полностью отнести на счет нахождения рассолов в зонах затрудненного обмена с поверхностью, где их передвижение противоречило бы законам динамики водонапорных систем.

Влияние твердой поверхности пород и минералов на изменение физических свойств связанной воды

Все процессы, непосредственно ведущие к локализации в породах рудных компонентов, т. е. к образованию месторождений полезных ископаемых, происходят на контакте твердой и жидкой фаз. Основными критериями при оценке обстановки, определяющей условия локализации рудных компонентов, сейчас являются показатели окислительно-восстановительных условий Eh и щелочно-кислотных условий pH . Однако далеко не всегда теоретические предпосылки, основывающиеся на указанных геохимических показателях, соответствуют действительности. Видимо, при этом необходимо также учитывать свойства самой воды, находящейся на контакте с твердой фазой пород.

Если в воде, находящейся в свободном состоянии, ее молекулы взаимодействуют лишь друг с другом, то в связанной воде, адсорбированной на поверхности пород и минералов, они начинают испытывать влияние активных центров этих поверхностей. Воздействие поверхности адсорбции вызывает существенные структурные нарушения связанной воды и изменение ее физических свойств по сравнению со свободной водой. Сколь велико может быть это воздействие, показывает следующий пример.

Известно, что в мерзлых глинистых грунтах даже при температуре минус 78° фиксируется вода в незамерзшем состоянии (Воиновос, McCool, 1916). Как показал Г. Б. Бокпий (1961), это объясняется тем, что вследствие большого несоответствия в расстояниях между активными центрами поверхности глинистых частиц, равных примерно $5,5\text{ \AA}$, и между соединенными водородными связями молекулами воды ($2,76\text{ \AA}$) последние, будучи адсорбированными на поверхности глинистых минералов, не в состоянии образовать друг с другом водородные связи и создать мономолекулярный слой. Поэтому структура воды в этом адсорбированном слое оказывается сильно искаженной, а ее физические свойства приближаются к свойствам той воды, какой она была бы без водородных связей, т. е. к воде, соответствующей по своим свойствам ее гидридному аналогу H_2Te , H_2Se и H_2S и имеющей температуру замерзания около -100° (см. рис. 1).

Справедливость сказанного подтверждается результатами изучения состояния воды в пористой структуре природного опала. Размер пор в опале настолько мал (менее 12 \AA), что молекулы воды, попавшие туда при образовании этого естественного геля кремнезема, не в состоянии образовать друг с другом водородные связи. Поэтому свойства воды в опале определяются свойствами ее свободных

молекул. Как показали исследования с помощью ядерного магнитного резонанса, проведенные Г. М. Михайловым, А. Г. Лундиным и С. П. Габудой (1963), температура замерзания такой воды приближается к температуре замерзания сероводорода.

Но вместе с температурой замерзания в связанной воде должны измениться и все другие ее физические свойства, включая способность растворять ионы. Как указывает Ф. Д. Овчаренко (1961), диэлектрическая постоянная связанной воды в среднем равна 2,2, против 80 для свободной воды при комнатной температуре, а ее растворяющая способность существенно понижается, вплоть до полного исчезновения.

Понижение способности связанной воды растворять ионы подтверждают имеющиеся экспериментальные данные (Бунеев, Крюков, Ренгартен, 1947; Козин, Мжачих, 1958; Крюков, 1964; Котова, 1965).

В экспериментах, проведенных М. С. Котовой, к глинистым породам прикладывалось давление ступенями от 0,5 до 3 тыс. $кг/см^2$. Давление увеличивалось лишь после того, как прекращалось отжимание воды, вызванное нагрузкой предыдущей степени. Было выяснено, что минерализация последовательно отжимавшихся порций воды непрерывно снижалась, особенно в порциях, получавшихся при нагрузках более 400 $кг/см^2$. Разница в степени минерализации первой и последней порций достигала 20—25%. Расчет баланса солей показал, что минерализация воды, оставшейся в породе, значительно меньше той, которая отмечалась в отжатых ее порциях. Это же подтверждается и данными аналитического определения концентрации электролитов в неотдавленной воде. Такие измерения, проведенные с помощью мембранного солемера, имеются, в частности, для хлора (Malheim, 1966). Его содержание в воде из современных осадков Атлантического побережья США, оставшейся неотжатой при давлениях до 1500 $кг/см^2$, оказалось более низким, чем в отжатых порциях воды.

П. А. Крюков (1964), проводивший опыты по отжиманию поровых вод из глин разного состава, отметил, что минимальное давление, при достижении которого происходит более или менее резко выраженное падение концентрации отжимаемых вод, не является постоянным. Оно зависит от минерального состава глин и определяемой им гидрофильности породы. Чем выше гидрофильность, тем при большей влажности и при меньшем давлении начинает проявляться снижение степени минерализации отжатых вод.

Результаты экспериментов их авторы справедливо объясняют тем, что с возрастанием нагрузок из пород начинает выделяться рыхло связанная вода, способность которой к растворению ионов нарушена. М. С. Котова при этом подчеркивает, что если бы снижение степени минерализации отжимавшихся поровых вод было вызвано фильтрационным эффектом, как склонны предполагать некоторые исследователи, то остающаяся в породе вода отличалась бы повышенной минерализацией, а этого не наблюдается.

Сопоставление степени минерализации поровых вод осадочной толщи и свободно циркулирующих в ее пределах пластовых вод дает еще одно подтверждение меньшей растворяющей способности связанной воды. А. Г. Алиев, Г. А. Алиева и Д. Г. Осика (1966) провели такое сопоставление на мезозойских отложениях Северного Дагестана. Исследования проводились в интервале глубин от 3200 до 3723 м. Образцы керна для извлечения поровых вод и пробы пластовых вод отбирались по возможности из одних и тех же горизонтов. Поровые воды отжимались под давлением до 10 тыс. кг/см². По химическому составу поровые и пластовые воды оказались однотипными, и те и другие относятся к хлор-кальциевому типу. Но если минерализация пластовых вод колеблется от 115 до 130 г/л, то для поровых вод она не превышает 97 г/л, варьируя в среднем от 20 до 50 г/л.

Знаменательно, что на фоне общего снижения минерализации поровых вод мезозойских толщ Северного Дагестана относительное содержание в них малых элементов резко возрастает. При этом намечается определенная зависимость содержания элементов в поровых водах от их гидратационной характеристики — чем более отчетливо выражена у них способность к отрицательной гидратации, тем больше оказывается их относительная концентрация.

Для выявления этой зависимости лучше оперировать не абсолютными, а относительными величинами содержаний элементов, которые можно получить путем пересчета результатов химических анализов А. Г. Алиева и др. Методика пересчета заключалась в следующем.

Абсолютные содержания основных компонентов подземных вод Ca²⁺ и Cl⁻ и микрокомпонентов J⁻ и Br⁻ были пересчитаны на соотношения Ca²⁺/Br⁻, Ca²⁺/J⁻, Cl⁻/Br⁻ и Cl⁻/J⁻, которые затем группировались раздельно для пластовых и поровых вод. Чтобы избежать искажающего влияния возможных погрешностей химических анализов, 30% полученных соотношений, из которых 15% приходилось на максимальные величины и 15% — на минимальные, отбрасывалось. По оставшимся величинам получались средние величины соотношений.

Как видно из табл. 38, величины соотношений главных и малых элементов в пластовых водах Северного Дагестана всегда в несколько раз больше, чем в поровых, что еще раз свидетельствует о пониженной концентрации основных компонентов в связанных водах поровых пространств. Наименьшая разница между средними соотношениями элементов в поровых и пластовых водах намечается для ионов Cl⁻ и Br⁻, т. е. для ионов с близкими гидратационными характеристиками (по данным, приведенным в табл. 23, величина изменения энтропии ΔS_{II} для иона хлора составляет +1,2, а для брома +6,4). При сравнении содержаний Cl⁻ и J⁻ (а для йода $\Delta S_{II} = +12,6$) эта разница увеличивается более чем в два раза. Тем самым, содержание иона J⁻, имеющего наиболее высокую из рассматриваемых ионов способность к отрицательной гидратации, возрастает в поровых

водах по отношению к иону Cl^- значительно больше, чем иона Br^- .

Гидратационная характеристика иона Cl^- , в свою очередь, заметно отличается от характеристики иона Ca^{2+} , который относится к числу положительно гидратирующихся ионов (у него $\Delta S_{II} = -31,6$). Поэтому его содержание в поровых водах должно меняться по отношению к ионам Br^- и J^- еще сильнее, чем в случае с ионом Cl^- . Данные табл. 38 показывают, что так оно и есть. Разница в соотношениях $\text{Ca}^{2+}/\text{Br}^-$ оказывается больше, чем для Cl^-/Br^- , а $\text{Ca}^{2+}/\text{J}^-$ — больше, чем для Cl^-/J^- .

Таблица 38

Различия в относительных содержаниях растворенных ионов в пластовых и поровых водах Северного Дагестана (по результатам произведенного автором пересчета химических анализов Г. А. Алиева и др., 1966)

Соотношение ионов	Средняя величина соотношений в $n \cdot 10^4$		Во сколько раз соотношения ионов в пластовых водах больше, чем в поровых
	в пластовых водах (по данным 28 анализов)	в поровых водах (по данным 14 анализов)	
$\text{Ca}^{2+}/\text{Br}^-$	2,2	0,6	3,7
$\text{Ca}^{2+}/\text{J}^-$	68,6	9,6	7,1
Cl^-/Br^-	22,5	9,8	2,3
Cl^-/J^-	679	124	5,5

Пониженная растворяющая способность связанной воды, как ни странно, еще не привлекла должного внимания геологов. А ведь значение этого фактора для понимания процессов рудообразования и многих других геологических явлений неоспоримо.

Известно, какое большое воздействие на лик породы оказывают процессы аутигенного минералообразования, связанные с перераспределением вещества и происходящие на всех этапах формирования осадочных толщ, вплоть до их метаморфизма. Транспортирующая роль поровых вод в этих явлениях достаточно определена, и потому вода является неременным участником всех построений, объясняющих процессы образования вторичных минеральных ассоциаций. Однако особые свойства связанной воды при этом не учитываются, хотя ее доля в общем объеме поровых вод земной коры довольно велика и возрастает по мере погружения толщ пород на глубину. Едва ли можно сомневаться, что так делать нельзя и что физические свойства воды, участвующей в процессе перераспределения, необходимо рассматривать дифференцированно.

Для количественной оценки процессов аутигенного минералообразования очень важно познать характер взаимосвязей между молекулами воды, испытывающими ориентирующее влияние заряженной поверхности пор горных пород, и различными ионами.

К сожалению, термодинамические характеристики таких взаимосвязей еще не определялись, но едва ли можно сомневаться в том, что, как и в случае со свободной водой, разные ионы будут различно воздействовать на структуру воды. О справедливости таких предположений свидетельствуют упоминавшиеся выше результаты химического анализа подземных вод Северного Дагестана.

Без учета специфических свойств связанной воды едва ли можно расшифровать геологические явления, происходящие при циркуляции направленного потока подземных вод.

При опускании осадочных толщ захороненные в них поровые воды, как известно, могут быть отжаты и приобрести при этом способность к миграции за пределы среды их первоначального захоронения. Под возрастающими нагрузками вместе с водой, находившейся в порах в свободном состоянии, в какой-то момент начнет отжиматься и рыхло связанная вода. Освобождаясь от влияния твердой поверхности, эта вода получает возможность восстановить свою нарушенную структуру до состояния, характерного в данных условиях для свободной воды. Ее растворяющая способность при этом увеличивается, что должно способствовать интенсивному выщелачиванию пород на путях ее движения. Выщелачивание будет продолжаться до тех пор, пока концентрация элементов в воде не достигнет уровня, соответствующего данным условиям, т. е. пока она не придет в равновесие с окружающей средой.

Изложенные обстоятельства позволяют говорить об особой агрессивности поровых вод, отжимающихся из осадочных толщ. В противоположность обычному пониманию, эта агрессивность определяется не химическим составом воды, а скачком в изменении ее физического состояния, резким переходом от состояния связанной воды к состоянию свободной. Вероятно, учитывая эту особую агрессивность поровых вод, можно будет объяснить многие явления, связанные с эпигенезом погруженных осадочных толщ, в частности, с возникновением вертикальной эпигенетической зональности (Косовская, Шутов, 1963).

Чем глубже опущена осадочная толща, тем большим нагрузкам она подвергается и тем больший удельный вес в отжатых порциях поровых вод приобретает связанная вода. Естественно, что в водах с более глубоких горизонтов осадочных толщ перепад в их физических свойствах до отжатия и после него будет значительно резче, чем в водах, отжатых из вышележащих слоев. Отсюда и более высокие их выщелачивающие свойства, определяющие вместе с температурой тот комплекс условий, который в конечном счете приводит к возникновению вертикальной зональности эпигенетических преобразований осадочных слоев.

Верхняя граница зоны с заметными проявлениями эпигенеза, которая в разных районах фиксируется на различной глубине (Косовская, 1962), по-видимому, в заметной степени определяется положением того рубежа дегидратированности пород, когда в их поровых пространствах не остается свободной воды и содержатся только

рыхло и прочно связанные ее виды. По результатам лабораторных исследований для глинистых пород этот рубеж должен находиться на глубине порядка 2 тыс. м, где статические нагрузки вышележащих пород достигают 400 кг/см^2 , т. е. той величины, при которой, как отмечала М. С. Котова (1965), происходит наиболее резкое снижение степени минерализации воды, отжимающейся из глин. Однако в природных условиях эта глубина может сказаться значительно меньшей. Дело в том, что в лаборатории мы в состоянии имитировать лишь величину давления, которому подвергалась порода, но никак не можем учесть фактор геологического времени. Последний же играет далеко не последнюю роль в процессах обезвоживания опускающихся осадочных толщ.

Если в лабораторных условиях при сдавливании образца происходит лишь относительное перемещение глинистых частиц с соответствующим уменьшением объема порового пространства, то при постепенном возрастании статической нагрузки, характерном для геологических условий, частицы испытывают, кроме того, повороты. При этом их случайное положение, возникшее при седиментации, заменяется ориентированным, что влечет за собой еще большее уплотнение пород. По мнению В. Ф. Линецкого (1965), таким образом возникает сланцевая текстура глинистых пород, часто наблюдаемая в природе и не проявляющаяся при сдавливании образца на прессе. По тем же причинам величины влагосодержания, получаемые в лаборатории, являются, скорее всего, завышенными по отношению к природным уплотняющим давлениям.

Имеющиеся наблюдения над содержанием воды в современных осадках из различных водоемов подтверждают эти предположения. Таковы многочисленные примеры, приводимые в работе В. Ф. Линецкого (1965). Таковы также результаты изучения И. Г. Коробановой и других (1965) осадков Каспийского моря, в которых свободная вода полностью исчезает уже на глубине 550—600 м, где статические нагрузки не превышают $110—130 \text{ кг/см}^2$.

При дальнейшем погружении осадков из них исчезает и рыхло связанная вода. По подсчетам В. Ф. Линецкого, на глубине 1500—2000 м в глинах иллит-монтмориллонитового состава содержится только прочно связанная вода.

Перепад в физических свойствах воды до отжатия и после него, а вместе с этим и величина скачка в изменении ее растворяющих способностей будут зависеть не только от глубины залегания дегидратирующихся пород, но и от их состава. Как показали Е. В. Рожкова и ее сотрудники (1962), диэлектрические свойства связанной воды находятся в связи с диэлектрическими свойствами адсорбирующих минералов. Чем ниже диэлектрическая постоянная последних, тем в большей степени диэлектрические свойства связанной воды отличаются от свойств воды в объеме. Соответственно, вода, отжимаемая из пород с меньшей диэлектрической проницаемостью, будет иметь в момент отжатия более высокие выщелачивающие свойства, чем вода, которая связывалась в породах с повышенной ее величиной.

Величины диэлектрической постоянной для различных пород приводит Э. И. Пархоменко (1965). Так, у песчаников, кварцитов и других кварцсодержащих пород эта величина меньше, чем у карбонатных, включая мраморы, изверженные породы кислого состава имеют меньшую диэлектрическую постоянную, чем основные и ультраосновные. По мере увеличения в последних содержания минералов групп оливина и пироксена их диэлектрическая постоянная возрастает еще больше. Росту диэлектрической постоянной пород способствуют также повышенные концентрации рудных минералов.

Не исключено, что на диэлектрическую постоянную пород заметно влияет и повышенное давление. При этом речь идет об ее изменении не в результате частичного закрытия пор и возрастания плотности минеральных образований, а благодаря определенному преобразованию внутреннего электрического поля. С такими изменениями электрических свойств минералов под давлением Майбург (Mauburg, 1950) связывает снижение диэлектрической проницаемости ионных кристаллов MgO , LiF , $NaCl$, KCl и KBr , которое он наблюдал в интервале давлений от 0 до 800 кг/см^2 . Величина этого снижения колебалась от 2,56% для MgO до 9,32% для KBr .

В процессе преобразования толщ пород помимо поровых вод в свободное состояние будет переходить также вода, входившая в состав тех или иных минералов. Например, как подчеркивает И. Н. Нестеров (1965), при уплотнении глинистых толщ одновременно с уменьшением их порового пространства происходит замещение «разбухающих» глинистых минералов монтмориллонитового состава более плотными диоктаэдрическими гидрослюдами. Этот процесс минеральных преобразований сопровождается высвобождением большого количества воды, ранее связанной в глинистых минералах. Достаточно сказать, что при гидрослюдизации монтмориллонита содержание межслоевой и гидроксильной воды изменяется с 24% в монтмориллоните до 3—15% в диоктаэдрических гидрослюдах.

Воды, высвобождающиеся при минеральных преобразованиях, будут не менее агрессивны, чем поровые воды. Особенно агрессивными должны быть кристаллогидратные воды, т. е. воды, входящие в состав самих минералов. Если в связанных поровых водах и в водах из межслоевых пространств глинистых минералов при их переходе в свободное состояние уже имеется какое-то количество растворенных ионов, то кристаллогидратные воды полностью свободны от них и поэтому растворяющая активность этих вод будет значительно больше.

При рассмотрении природы выщелачивающей способности вод, высвобождаемых из пород и минералов, следует также считаться с тем, что структура отжатой воды, отличаясь от той, которая была свойственна ей в связанном состоянии, в то же время может отличаться и от структуры воды, не претерпевавшей связывания. По своему строению она может соответствовать или быть близкой к так называемой модифицированной воде, открытой Н. Н. Федякиным и изученной Б. В. Дерягиным и его сотрудниками (Федякин и др., 1965; Дерягин и др., 1966; Дерягин и др., 1967; Дерягин, 1967).

Эта вода, сконденсированная из недосыщенных паров, имеет, как отмечалось в главе 8, существенно иные свойства, чем обычная вода.

Дело в том, что между процессом конденсации воды из паров и процессом ее перехода из связанного состояния в свободное можно провести грубую аналогию. В обоих случаях вода в объеме образуется за счет объединения отдельных ее частиц, находившихся какое-то время в изолированном друг от друга положении. Для пара — это свободные молекулы воды, определяющие его газообразное состояние, а для второго случая — это частицы воды, отрывающиеся под давлением от водной пленки на поверхности адсорбции или извлекаемые из решетки метаморфизирующегося минерала, которые, объединяясь в дальнейшем в направленный поток подземных вод, также как бы претерпевают процесс конденсации.

В структурном отношении модифицированная вода должна, по-видимому, отличаться от обычной воды повышенным содержанием димерных агрегатов молекул воды, которые сравнительно широко представлены, например, в водяных парах атмосферы, составляя около 2% от общего числа молекул (Викторова, 1964), и которые, учитывая проявления структурной памяти воды, какое-то время еще будут сохраняться после конденсации. Но димеры молекул воды определяют также структуру высокотемпературных флюидов с их аномально высокой растворяющей способностью. Поэтому есть основания ожидать, что модифицированная вода, а вместе с ней и вода, отжимаемая из пород и минералов, должна иметь более высокие растворяющие свойства, чем обычная вода в объеме.

С этих позиций особенно интересно рассмотреть одну из актуальных проблем современной теории рудообразующих процессов — проблему комплексобразования в природных растворах. Комплексообразование находится в прямой зависимости от температуры, давления и концентрации растворов. По мере увеличения указанных параметров растворенное вещество испытывает отчетливое стремление к образованию комплексных соединений, что влечет за собой резкое возрастание растворимости металлов и их устойчивости в растворенном состоянии.

Однако эти параметры не являются самодовлеющими. Они влияют на комплексобразование постольку, поскольку их влияние сказывается на структуре водного растворителя. Как справедливо подчеркивает Г. К. Хелгесон (1967), наиболее важным фактором, определяющим устойчивость комплексов в воде, является энтропия, величина и знак изменения которой прежде всего зависят от изменения характера координации молекул воды, вызванных катионами в процессе комплексобразования, т. е. от структуры воды. Поэтому следует ожидать, что устойчивые комплексы металлов могут существовать в любых условиях, лишь бы структура воды качественно соответствовала структуре высокотемпературных флюидов.

При таком подходе исчезнет загадочность широко известных проявлений сульфидной минерализации заведомо приповерхностного генезиса. Как известно, произведения растворимости твердых

сульфидов очень невелики даже при высокой температуре раствора, вследствие чего при гидротермальных процессах сульфиды первыми переходят в твердую фазу. В то же время геологи очень часто встречают выделения галенита, сфалерита и многих других сульфидных минералов, возникших в условиях циркуляции приповерхностных вод, не способных, в соответствии с существующими взглядами, обеспечить образование устойчивых комплексов металлов.

Таковы, например, выделения галенита среди нижнекаменноугольных органогенно-детритусовых известняков в юго-восточной части Подмосковского бассейна, где какие-либо проявления гидротермальной деятельности абсолютно исключены. Характер соотношений галенита с обломочными компонентами осадка не оставляет сомнений в диагенетическом происхождении минерала (Блох, 1954). Не учитывая специфических особенностей структуры водных растворов, отжиравшихся в процессе диагенеза из карбонатных илов, трудно представить себе условия, при которых свинец мог бы перейти в растворенное состояние. Если же предположить, что структура таких растворов качественно идентична структуре гидротермальных вод, то миграция свинца, как и других металлов, в приповерхностных условиях земной коры в форме растворимых комплексных соединений окажется вполне объяснимой.

Выше уже отмечалось, что особые свойства связанной воды еще не привлекли должного внимания геологов. Тем не менее иногда в геологической литературе описываются факты, прямо подтверждающие повышенную выщелачивающую способность связанной воды при ее переходе в свободное состояние. Приведем один из них.

При изучении карбонатных отложений из третичной молассы Восточной Баварии (ФРГ) было установлено, что степень доломитизации литотамниевых известняков связана корреляционной зависимостью с содержанием в них примеси глинистых минералов. Чем больше глинистой примеси, тем выше степень доломитизации. Как показал Блинд (Blind, 1965), доломитизация происходила при диагенезе, когда известковые илы еще не потеряли пластичных свойств. Вода, адсорбированная на глинистых частицах, имевшихся в известковом илу, при переходе в свободное состояние выщелачивала $MgCO_3$, который в форме твердого раствора присутствует в известковом скелете литотамниевых водорослей. В последующем этот высвободившийся магний вновь выпадал в твердую фазу, предопределяя доломитизацию известкового ила. Свободная вода, насыщавшая осадок, не могла высвободить $MgCO_3$ из кристаллической решетки кальцита. Поэтому при незначительном количестве глинистой примеси, когда в процессе диагенеза, соответственно, участвовало небольшое количество воды, претерпевшей скачок в изменении структурного состояния, $MgCO_3$ сохранялся в скелете водорослей в форме твердого раствора. В таком виде он переходил в ископаемое состояние, а известковый осадок не подвергался доломитизации.

Вот еще один пример. В карьере с. Каменки в низовьях Южного Буга (Николаевская обл.) в плиоценовых известняках на контакте

с глинистыми прослоями отмечаются натечные пустотелые наслоения в виде куполов диаметром до 2 см. Стенки новообразований сложены пелитоморфным известковым материалом, толщиной не более 2—3 см. После удаления куполов на поверхности известняка остаются плоские циркообразные углубления, нередко выстланные щетками мелких прозрачных кристаллов кальцита, веерными и розоподобными агрегатами барита.

Л. С. Педан (1966), изучавший обнажение, склонен объяснять эти вторичные образования позднедиагенетическим выщелачиванием затвердевшего известкового осадка остаточными растворами, отжатыми из глинистого слоя. Можно полагать, что растворы, удалявшиеся из глины при раннем диагенезе, были менее агрессивны по отношению к известковому осадку, чем позднедиагенетические. Последние отжимались из осадка при более высоких нагрузках вышележащих слоев, и градиент их структурных изменений при переходе из связанного состояния в свободное был более значительным, чем в случае раннедиагенетических растворов.

О повышенной выщелачивающей способности растворов, отделяющихся от осадка на более поздних этапах его преобразования, говорят также многочисленные наблюдения над соотношениями вторичных минералов в осадочных толщах. Как правило, позже выделившиеся минералы всегда оказываются более агрессивными не только по отношению к ранним новообразованиям, но и к терригенной части осадка.

Рассмотрение дальнейшей истории вод, которые под воздействием температуры или давления высвобождаются из толщ пород, может приобрести существенное значение для раскрытия природы рудообразующих растворов и, тем самым — для целей прогнозирования месторождений полезных ископаемых. Отличаясь благодаря пониженной вязкости значительно большей проникающей способностью, чем привычные для нас воды приповерхностных водоносных горизонтов, эти воды будут двигаться к местам разгрузки. При этом они будут выносить огромные количества микроэлементов, выщелоченных из вмещающих пород в момент их перехода из связанного в свободное состояние, которые вполне могут обеспечить формирование в подходящих местах крупных месторождений различных металлов. Конечно, это произойдет лишь в том случае, если высвобождающиеся воды образуют достаточно крупные направленные потоки, которые, промывая многие кубические километры пород, будут разгружаться в какой-то одной незначительной по размерам области разгрузки. Такими областями могут быть, например, бортовые части грабенообразных депрессионных структур, заполненных осадочными отложениями, а областями сбора вод, перешедших из связанного в свободное состояние, — породы обрамления впадин.

Для количественного расчета условий образования в толще пород достаточно мощных направленных потоков вод необходимо привлечение математического аппарата. Однако качественно эти условия можно представить себе и без расчетов.

Наиболее интенсивного выделения связанных вод можно ожидать в завершающие этапы периода геологической активизации региона, когда его породы подвергаются наибольшему сжатию. В процессе тектонического сдавливания, если оно к тому же сопровождается увеличением температуры, поровое пространство пород уменьшается, и отжатые воды приобретают способность перемещаться по множеству тончайших капиллярных каналов, пронизывающих каждый элементарный объем породы. То же произойдет и с водами, перешедшими в свободное состояние при минеральных преобразованиях во вмещающих породах. Дегидратация минеральных компонентов пород достигнет максимального развития опять же в период наибольшего их сжатия. Двигаясь в направлении отрицательного градиента давления, первоначально отдельные изолированные частицы воды будут собираться во все увеличивающуюся водную массу, несущую вместе с собой многие тысячи тонн растворенных компонентов.

Такой поток, однако, может возникнуть лишь при определенных условиях. Эти условия определяются физическим состоянием пород, через которые должен фильтроваться поток, точнее — степенью их сопротивляемости приложенным напряжениям.

Как известно, сдавливание твердого тела в конце концов приводит к его разрушению. В общем виде различают хрупкое и пластическое разрушение. При хрупком разрушении сплошность твердого тела внезапно нарушается еще тогда, когда его деформация не перешла предела упругости. При пластическом разрушении это происходит после преодоления предела упругости и не внезапно, а путем течения.

Для возникновения направленно движущегося потока вод, высвободившихся из вмещающих пород, очевидно, наиболее благоприятны массивы, которые под нагрузками ведут себя как пластичные тела и трещиноватость которых при этом заметно не возрастает. В таком массиве высвобождающиеся частицы воды не встретят вблизи от места их перехода в свободное состояние участков пониженного давления. Они будут двигаться в направлении региональной области разгрузки, собираясь постепенно во все большую массу фильтрующейся воды. Например, в наложенных впадинах, возникающих по зонам нарушений на древнем субстрате, такие воды будут фильтроваться от центральных частей блоков пород древнего обрамления впадин к бортам последних, где, как правило, располагаются региональные зоны разгрузки подземных вод.

Совершенно иначе поведут себя высвободившиеся частицы воды в массивах хрупких пород, слабо сопротивляющихся сжимающим нагрузкам. Сжатие таких пород будет сопровождаться их разрушением и возникновением многочисленных зон повышенной трещиноватости, каждая из которых станет для отжимаемых вод локальным участком разгрузки. Поэтому в таких массивах воды будут перемещаться и разгружаться в пределах самого массива и никаких направленных потоков не возникнет.

Условия, при которых хрупкие горные породы переходят в пластическое состояние, изучал А. Н. Чередниченко (1964). Известно,

что понятия «хрупкость» и «пластичность» рассматриваются в физике твердого тела не как свойства, а как состояния. Хрупкость и пластичность не являются свойствами определенных твердых тел, любое хрупкое твердое тело можно привести в пластическое состояние, и наоборот. Как показал А. Н. Чередниченко, переход хрупких горных пород в пластическое состояние осуществляется при неравномерном всестороннем сжатии, когда на геостатическое давление, определяемое весом вышележащего столба пород земной коры, накладываются дополнительные одноосно направленные тектонические напряжения. Каждая порода имеет свою, только ей свойственную интенсивность неравномерного всестороннего сжатия, ниже которой она не сохраняет пластического состояния. При повышении температуры порода может достигать пластического состояния и при меньших величинах однонаправленных напряжений.

Таким образом, геостатическое давление, под которым находится та или иная толща пород, является минимальным для данной глубины. В условиях тектонического покоя оно может оказаться недостаточным для перевода имеющейся в породах связанной воды в свободное состояние. Высвобождение связанной воды и миграция ее частиц за пределы участка их первоначального связывания произойдет лишь в период геологической активизации региона, когда на геостатическое давление наложатся односторонне направленные тектонические напряжения.

При этом можно ожидать возникновения двух различных ситуаций. В первой ситуации к блоку пород будет приложено тектоническое напряжение, недостаточное для перевода пород в пластическое состояние. Под воздействием одностороннего сжатия массив начнет разрушаться, степень трещиноватости его пород резко возрастет, и откатые частицы воды не смогут покинуть его пределы. Вторая ситуация будет характеризоваться такой интенсивностью неравномерного всестороннего сжатия, при которой породы приобретут пластические свойства. В этом случае должны создаваться благоприятные условия для возникновения в пределах данного блока пород направленного потока высокоминерализованных вод, мигрирующего в сторону региональной области разгрузки.

Если вернуться к уже приводившемуся примеру с наложенными впадинами, миграция направленного потока с их древнего обрамления будет происходить в районах тех его блоков, которые подверглись в процессе геологической активизации наибольшим тектоническим сжатиям. Участки впадин, прилегающие к таким блокам по зонам нарушений, окажутся при прочих равных условиях в наиболее благоприятной обстановке для формирования эпигенетических месторождений металлов, материал для которых будет привнесён направленными потоками вод. Соответственно на участках впадин, соседствующих по ослабленным зонам с блоками, которые испытали меньшие тектонические напряжения, образования таких месторождений ожидать не следует.

Д. В. Рундквист (1966), рассматривая движение молекул воды по микрокапиллярам, диаметр которых меньше длины свободного пробега молекул, т. е. меньше 10^{-5} см, и основываясь на данных, приводимых А. В. Лыковым (1954), считает, что это движение сводится лишь к поверхностной диффузии и не подчиняется разности давлений. Поэтому молекулы воды, попавшие в зоне высоких температур в микрокапилляры пород, так и останутся в них, создавая резко повышенные давления, во много раз превосходящие гидростатическое давление вышележащих толщ.

Такой подход к оценке движения молекул воды по микрокапиллярам был бы справедлив, если бы сеть микрокапилляров в породах можно было рассматривать как закрытую систему. Но в природных условиях такой системы нет. Каждый микрокапилляр в конце концов переходит в более крупную полость, диаметр которой превышает длину свободного пробега молекул. Попавшая в такие полости вода уже в полной мере будет подчиняться в своем движении закону разности давления, т. е. двигаться в направлении его отрицательного градиента. Тем самым, даже в условиях высокого насыщения пород по микрокапиллярам высокотемпературной водой молекулы воды, приближаясь в процессе поверхностной диффузии к зонам более крупных полостей, будут постепенно переходить в них. Оказываясь благодаря этому в сфере действия закона разности давления, они начнут двигаться в сторону пониженного давления, способствуя образованию направленного потока подземных вод.

Состав пород не имеет принципиального значения при оценке возможности образования в них направленных потоков вод. Как подчеркивает А. А. Пэк (1965), любую породу можно рассматривать как естественную пористую среду. Пористость породы может быть значительной (пористые лавы, песчаники) или ничтожной (массивно-кристаллические интрузивные породы), но она никогда не будет равна нулю. Поэтому все породы при соответствующих условиях могут стать проницаемыми для растворов, флюидов и газовых эманаций.

Наибольшие количества воды концентрируются в осадочных породах. В глинах, например, содержание только связанной воды может достигнуть 20% и более (см. табл. 35). В изверженных породах содержание поровой воды и воды, связанной в кристаллической решетке минералов, на первый взгляд, значительно меньше. Как видно из табл. 39, влагонасыщение изверженных пород обычно не превышает десятых долей процента, возрастая, например, для гранитов от древних к молодым и от мелкозернистых к крупнозернистым. Однако необходимо иметь в виду, что подавляющее большинство изученных образцов имеет палеозойский и более древний возраст. За свою геологическую историю эти породы неоднократно претерпевали эпохи орогенеза и, подвергаясь неравномерному всестороннему сжатию, еще задолго до нашего времени потеряли основную часть имевшейся в них связанной воды. В молодых измененных или слабо измененных изверженных породах воды всегда оказывается гораздо больше.

Величина влагонасыщения различных пород
(по Беликову, 1961)

Породы	Количество анализов, принятое для подсчета среднего содержания	Объемный вес ρ , г/см ³	Эффективная пористость, $n_{эф.}$, %	Влагонасыщение, $n_{эф.}/\rho$, %
1	2	3	4	5
Мигматиты Украинского щита	3	2,67	0,52	0,19
Плагииграниты Украинского щита	8	2,73	0,49	0,18
Граниты второго интрузивного цикла Украинского щита	15	2,66	0,67	0,25
Породы третьего интрузивного цикла Украинского щита:				
граниты мелкозернистые	2	2,65	0,42	0,16
граниты среднезернистые	3	2,65	0,56	0,21
граниты с крупными кристаллами микроклина	4	2,65	0,85	0,32
гранодиориты среднезернистые	4	2,74	0,52	0,19
Граниты среднезернистые четвертого интрузивного цикла Украинского щита	3	2,64	0,66	0,25
Ралакиви Украинского щита	4	2,64	0,82	0,36
Среднее для гранитоидов Украинского щита	46	2,67	0,64	0,24
Лабрадориты Украинского щита	3	2,77	0,42	0,15
Габбро и диабазы Украинского щита	3	3,00	0,25	0,08
Гнейсо-граниты Балтийского щита	4	2,69	0,66	0,25
Граниты среднезернистые Балтийского щита	6	2,70	0,78	0,29
Основные породы Балтийского щита	2	3,19	0,40	0,13
Граниты палеозойские Средней Азии	2	2,62	1,45	0,56
Граниты меловые среднезернистые Кавказа	1	2,65	1,59	0,60
Граниты третичные порфириовидные Кавказа	1	2,58	4,53	1,76
Граниты мелкозернистые палеозойские Кавказа	10	2,66	0,70	0,26
Кварциты	8	2,65	0,57	0,22
Кварцито-песчаники	5	2,65	1,24	0,47
Песчаники карбоновые Донбасса	5	2,63	3,16	1,20
Песчаники меловые Туркмении	3	2,60	2,97	1,14
Песчаники третичные Поволжья	10	2,31	4,75	2,06

Так, в анализах третичных порфириовидных гранитов Кавказа, приведенных в табл. 39, влагонасыщение достигает 1,76%. Если к этой цифре добавить воду, связанную в минеральных компонентах пород, то общее ее содержание окажется еще больше.

Первичное содержание воды в изверженных породах одного и того же состава зависит как от их структуры (в крупнокристаллических породах пористость всегда будет больше), так и от условий их образования. Т. Н. Далимов, Э. Искандеров и А. Мусаев (1965) на примере интрузивных массивов Средней Азии показали, что чем на большей глубине образовывались гранитоидные формации, тем больше в них связанной воды, под которой авторы объединяют

кристаллизационную, гидроксильную и поровую воду. В субвулканических жерловых породах приповерхностных интрузивных фаций, возникших на глубине порядка 1 км при давлении до 100—150 атм, содержание воды не превышает 0,2—1%. В породах фации интрузивов малых глубин (1—1,5 км), образовавшихся при давлении до 400 атм, количество связанной воды возрастает до 1,5—2%. Соответственно, в породах фации интрузивов средних глубин (1,5—3 км) и давлений от 400 до 1000 атм оно становится равным 2—3%, в породах фации больших глубин (3—6 км) и давлений 1000—1800 атм — 3,5—5%. Породы, возникшие на глубине более 6 км при давлении порядка 2000 атм, содержат более 5% связанной воды.

Таким образом, и в изверженных породах первичное содержание связанной воды таково, что ее вполне должно хватить для образования в соответствующие периоды геологической истории мощных направленных потоков. Это справедливо даже при том условии, что половина связанной воды, имевшейся в изверженной породе, не перейдет в свободное состояние. Даже в этом случае из 1 км³ пород с содержанием связанной воды всего 2% высвободится 10 млн. м³ воды, обладающей в момент своего перехода в свободное состояние очень высокой агрессивностью.

При оценке возможностей различных пород для формирования направленных потоков вод не случайно основное внимание уделялось изверженным породам, хотя осадочные породы, накапливающие в процессе своего образования заметно большие количества воды, могут дать более мощные потоки. Если рассматривать направленные потоки, возникающие за счет высвобождения связанных вод, в качестве возможных рудообразующих растворов, то наибольший интерес должны вызвать потоки, родившиеся среди изверженных пород, особенно среди гранитоидов.

Осадочные породы, возникающие за счет разрушения и переотложения каких-то первичных пород, содержат значительно меньше легковыщелачиваемых форм тех или иных металлов, чем материнские породы. Это и понятно, если учесть, что элементы, пребывавшие в материнских породах в виде легковыщелачиваемых соединений, в процессе размыва и переотложения осадков уже переходили однажды в растворенное состояние. Для их дальнейшей истории более вероятно прочное связывание этих элементов какими-то компонентами вновь возникших осадков, чем новое выпадение в легкорастворимой форме. В любом объеме первичного материала, еще не подвергавшегося разрушению, элементов в легковыщелачиваемых формах всегда будет значительно больше, чем в таком же объеме того же материала, но уже претерпевшего процесс переотложения.

Таким образом, направленный поток, сформировавшийся в изверженных породах, при прочих равных условиях всегда будет более обогащен рудными компонентами, чем поток из осадочных толщ. Видимо, по этим причинам, если вернуться к уже разбиравшемуся примеру с наложенными впадинами, эпигенетические месторождения различных металлов наиболее часто встречаются в тех слу-

чаях, когда их обрамление образуют гранитоидные породы, которые, как известно, наиболее богаты легковыведряемыми соединениями.

Конечно, сказанное не следует понимать так, что в осадочных толщах вообще не могут возникать направленные потоки вод, обогащенные микроэлементами. В целом ряде мест земного шара известны мощные толщи осадочных образований, содержащие достаточно высокие сингенетические концентрации урана, меди и ряда других металлов (например, палеозойские сланцы Скандинавии). При соответствующих условиях эти элементы могут быть выщелочены высвободившимися из пород поровыми водами и вынесены в растворенном состоянии в области разгрузки. Но в целом возникновение направленных потоков вод с высокими концентрациями рудных компонентов среди изверженных пород, и прежде всего среди гранитоидов, следует считать более вероятным.

Глубина формирования направленных потоков в блоках, подвергающихся тектоническому сжатию, может быть различной, вплоть до очень большой. Она зависит от мощности пород, содержащих необходимое количество связанной воды, от глубины проявления тектонических усилий, создающих неравномерное всестороннее сжатие, и от температуры среды формирования направленных потоков. При прочих равных условиях, температура облегчает переход воды из связанного состояния в свободное. При достаточно высокой температуре направленные потоки вод могут возникнуть и при меньшей интенсивности неравномерного всестороннего сжатия, чем это требуется в случае комнатных температур.

Итак, минерализованные воды, разгружающиеся в форме направленных потоков, представляют по своей сути глубинные термальные растворы, с циркуляцией которых обычно связывают процессы эндогенного рудообразования.

Рассматривая направленные потоки вод как возможные рудообразующие растворы, можно понять причину того, что очень часто не удается отметить магматические комплексы, которые бы во времени соответствовали этапам эндогенного рудообразования. С позиций классических представлений о природе эндогенных рудных месторождений это малопонятно, ибо возникновение рудообразующих растворов, как правило, связывается с магматической или постмагматической деятельностью.

Изложенная точка зрения на природу рудообразующих растворов не требует привлечения магматизма. Основным предварительным условием для образования направленных потоков вод является наличие тектонических напряжений, определяющих неравномерное всестороннее сжатие пород и обуславливающих переход связанной воды в свободное состояние. Такому условию отвечают периоды орогенеза. Поэтому при любых орогенических движениях в регионе может создаваться обстановка, благоприятствующая возникновению рудообразующих растворов, независимо от того, сопровождаются периоды орогенеза магматической деятельностью или нет.

Рассматривая характер взаимоотношений между минеральными частицами и связанными с ними молекулами воды, интересно оценить ту роль, которая принадлежит при этом величинам pH и Eh среды. Нет смысла упоминать о том большом значении, которое придают этим величинам исследователи земных недр при расшифровке природных процессов рудо- и минералообразования — оно достаточно хорошо известно. Следует напомнить, что их изменение означает изменение сил взаимодействия различных компонентов природных систем, нарушение существовавшего в системе равновесия. Например, как подчеркивает П. И. Андрианов (1946), при наличии в системе адсорбирующих поверхностей изменение pH среды определяет изменение величины заряда последних. Естественно ожидать, что такого рода перемены должны повлечь за собой и соответствующие изменения свойств воды, имеющейся в системе, характера и силы ее связи с активными центрами адсорбирующих поверхностей и т. д.

Как показывает Дж. Бернал (1956₂), в прямой зависимости от величины pH среды находится степень экранирования, испытываемого атомами водорода в молекулах воды, которая определяет их способность к образованию водородной связи. Следует ожидать, что при увеличении pH , т. е. при возрастании щелочности среды, степень такого экранирования также будет увеличиваться.

По мнению Дж. Бернала, для воды, связанной в гидроксидных щелочных металлов, степень экранирования, выражаемая через интегральную плотность, т. е. через число электронов, непосредственно связанных с каждым водородным атомом, составит около 0,6, а в сильных оксикислотах она может понизиться до 0,3. Напомню, что по данным Кокрана (Cochran, 1953), водород, связанный с углеродом и практически лишенный способности к образованию водородной связи, имеет интегральную плотность 0,8, а при связи с кислородом — 0,4. Изменение степени экранирования атомов водорода при различных pH среды должно сопровождаться удлинением связи $O-H$ (с 0,85 Å для щелочных условий до 1,10 Å для кислых).

Дж. Бернал привлекает данные о степени экранирования атомов водорода в зависимости от pH среды в качестве меры изменения длины связи $O-H$. Он считает, что с помощью этой характеристики можно решить вопрос о присутствии в том или ином минеральном образовании кристаллизационной воды или только гидроксидов. Как вытекает из вышеизложенного, способность образовывать гидроксильные связи в наибольшей степени должна быть присуща щелочным и нейтральным кристаллам, тогда как гидраты солей кислородных кислот могут содержать кристаллизационную воду.

Поскольку между pH среды и величиной заряда адсорбирующей поверхности существует закономерная зависимость, следует ожидать, что при изменении pH изменится также способность поверхности адсорбции к связыванию молекул, а вместе с этим и количество связанной воды в системе.

Это подтверждается результатами наблюдений В. И. Уточкина (1936), изучавшего клейковину пшеницы. Он установил, что в зависимости от рН исходного раствора, количество связанной воды на 1 абсолютно сухого адсорбента меняется от 4,28 до 32,65%. Наименьшее количество воды отмечается в пределах рН раствора 6,5—7,0, соответствующих так называемой изоэлектрической точке, при которой происходит компенсация положительных и отрицательных зарядов белковых составляющих клейковины.

Для минеральных образований зависимость количества связанной воды от рН поровых или иловых вод не изучалась. Думается, что такого рода исследования позволят получить очень интересный материал, особенно для расшифровки природы диагенетических процессов.

Величины рН придонных илов в природных водоемах подвержены заметным колебаниям. Например, в бескарбонатных или слабо карбонатных илах северных морей рН колеблется от 7,7 до 8,5. В окислительной зоне верхних слоев придонного осадка значение рН в среднем составляет 8,2, затем происходит резкое его падение, а на границе окислительной и восстановительной зон иногда фиксируются даже тонкие прослойки с рН от 6,0 до 6,5. Ниже, в восстановительной зоне рН опять возрастает в среднем до 8,25 (Страхов, 1960, т. 2, стр. 422).

Учитывая результаты наблюдений В. И. Уточкина, можно ожидать, что в соответствии с изменением величины рН будет меняться и содержание связанной воды. При наибольшем ее количестве должны, по-видимому, возникать наиболее благоприятные условия для диагенетического минералообразования, так как одновременно уменьшится суммарная способность иловых вод, имеющих в данной зоне, поддерживать элементы в растворенном состоянии. Падение растворяющей способности иловых вод, естественно, должно облегчить выпадение растворенных элементов в твердую фазу.

В связи с ролью рН в процессах минерало- и рудообразования следует коротко остановиться еще на одном вопросе, который, правда, не имеет прямого отношения к процессу взаимодействия воды с твердой поверхностью минеральных частиц. Известно, что один и тот же растворенный элемент может пребывать в воде в различных формах, зависящих от величины рН среды растворения. Например, по данным А. И. Севастьянова и Н. П. Руденко (1967), изучавших растворы бериллия при сильно разбавленных концентрациях порядка 10^{-11} моль/л, при величине рН до 7,6 элемент находится в виде ионов Be^{2+} и $Be(OH)^+$, при рН около 8,2 — преимущественно в виде молекул $Be(OH)_2$, а при рН более 8,2 происходит образование полиядерных агрегатов.

В зависимости от формы пребывания элементов в растворе меняется степень их гидратации, а вместе с ней и интенсивность их воздействия на структуру воды. Если вернуться к примеру с бериллием, то способность этого элемента пребывать в растворенном состоянии в форме заряженного иона Be^{2+} будет существенно

отличаться от того случая, когда он присутствует в виде нейтральных молекул или полиядерных агрегатов. Если ион Be^{2+} входит в структуру воды по типу замещения, то нейтральные молекулы будут размещаться в пустотах льдоподобных каркасов по типу внедрения, т. е. способность воды к растворению разных форм бериллия окажется существенно иной.

Отсюда следует, что пороговые значения величины рН, при которых меняется форма нахождения элементов в растворе, одновременно ограничат области устойчивости элементов в растворенном состоянии и определять условия для их выпадения в твердую фазу. Все это необходимо учитывать при использовании существующих геохимических диаграмм устойчивости элементов в водных растворах для геологических интерпретаций.

До сих пор не привлечено должного внимания вопрос о роли связанной воды в процессах сорбции и десорбции ионов. Мы не знаем, играет ли связанная вода экранирующую роль, затрудняя перемещение ионов между свободным объемом воды и сорбирующей поверхностью пород, или же, наоборот, не препятствует такому перемещению. Можно только догадываться, что в связанном объеме воды ионы будут испытывать меньшие препятствия при перемещении, чем в свободной воде, так как способность дипольных молекул воды, ориентированных около активных центров твердой поверхности, к связыванию растворенных ионов должна быть пониженной.

Близкого мнения придерживается Ф. Ф. Лоу (1966). Он считает, что структура воды, адсорбированной на твердых поверхностях минеральных частиц, не является настолько жесткой, чтобы препятствовать диффузии ионов сквозь нее.

По-видимому, чем выше степень искаженности структуры связанной воды, тем меньшее воздействие оказывают ее молекулы на диффундирующие ионы. В определенной степени это вытекает из результатов исследований И. А. Брилинга (1967), который установил, что связанная вода в монтмориллонитовых глинах оказывает более заметное тормозящее влияние на диффузию ионов, чем связанная вода в гидрослюде и каолините. Как явствует из данных М. В. Слонимской (1966), полученных при изучении связанной воды в глинах с помощью метода ядерного магнитного резонанса, вода, связанная на монтмориллоните, более подвижна, чем вода на каолинитовых глинах, т. е. монтмориллонит в меньшей степени искажает структуру воды, чем каолинит.

При рассмотрении указанных вопросов, вероятно, следует обращать внимание на неравномерное распределение молекул связанной воды по поверхности твердых частиц. Их количество зависит от расположения и состава активных центров твердой поверхности. В зоне влияния активных центров молекулы воды наиболее ориентированы, и теплота адсорбции, т. е. теплота, выделяющаяся при их переходе в адсорбированное состояние, имеет максимальную величину. По данным де Бура (1962) теплота адсорбции за пределами активных центров оказывается на 30—50% меньше, чем на них. Таким

образом, у активных центров толщина пленки связанной воды всегда будет наибольшей.

Степень воздействия активных центров на структуру воды и, тем самым, на объем ее связанной части, находится в прямой зависимости от их гидратационной характеристики, которая выражается через величину ΔE (Розенталь, 1966). Чем меньше величина ΔE , тем меньше должна быть толщина пленки связанной воды на соответствующем участке твердой поверхности. Но число ионов, у которых при связывании воды нарушается равновесное состояние в растворе, пропорционально объему связанной воды, поэтому наибольшего их количества следует ожидать там, где толщина пленки связанной воды, уже не являющейся полноценным растворителем, будет максимальной, т. е. в зоне влияния активных центров с высокой гидратационной характеристикой.

Можно думать, что эти ионы, теряющие в процессе связывания воды свою гидратную оболочку, окажутся первыми кандидатами на высаливание из раствора и на выпадение на участках активных центров адсорбирующей поверхности в твердую фазу.

Решение поставленных вопросов, выявление зависимости между составом и расположением активных центров твердой поверхности пород и величинами pH и Eh среды — с одной стороны, и количеством связанной воды — с другой, способствовало бы более глубокому проникновению в механизм адсорбционных процессов. Это позволило бы оценить сорбционную способность различных минеральных компонентов вмещающих пород с учетом их воздействия на структуру циркулирующих водных растворов и получить количественное выражение этой способности. В конечном счете у нас появились бы более объективные критерии для расшифровки геологических обстановок образования конкретных минеральных ассоциаций.

Оценка гидратационных свойств отдельных ионов и их взаимоотношений со связанной водой может помочь при изучении последовательности в образовании отдельных минералов из природных минеральных парагенетических комплексов. В этой связи заслуживает внимания подход, проявленный при рассмотрении избирательности ионного обмена на ионитах (Старобинец, Чижевская, 1966).

Нетрудно представить, сколь было бы все это важно для понимания условий и характера концентрации элементов в природных процессах, для подхода к решению узловых проблем теории рудогенеза и минералообразования.

Между прочим, вопрос о взаимоотношении связанных молекул воды с ионами, не являющимися частью кристаллической решетки минералов, ставят также О. М. Мдивнишвили и Н. П. Вяхирев (1965). Отметим, вслед за другими исследователями, заметное влияние обменных катионов на состояние межпакетной воды в монтмориллоните, они пытаются рассмотреть суть этого явления с учетом аномальных свойств связанной воды.

Вода из межпакетных пространств глинистых минералов, подчеркивают они, испытывая воздействие их заряженных поверхностей,

теряет способность растворять ионы, и потому основная масса обменных катионов не может располагаться в межпакетных промежутках. По их мнению, межпакетная вода должна выталкивать обменные катионы за пределы своего объема. В межпакетном промежутке, видимо, могут удерживаться лишь те катионы, которые благодаря своим размерам в состоянии войти в октаэдрические пустоты кремнекислородных мотивов решетки глинистых минералов.

С учетом структурных изменений, происходящих при связывании воды, можно получить новые решения и по многим другим аспектам геологических знаний.

При изучении годичной слоистости современных осадков правильность хронологической датировки слоев часто проверяется путем сопоставления с различными историческими событиями, которые должны были бы отразиться на характере осадконакопления. К числу таких событий относятся землетрясения. Например, слои, отложившиеся во внутренних заливах острова Млет в Адриатическом море в 1667 г., когда в Далмации произошло очень сильное землетрясение, несут на себе явные следы нарушения. Слои, осевшие годом раньше, остались ненарушенными (Seibold, 1958). Причина столь локального проявления в осадках последствий землетрясений (толщина годичного слоя в приведенном примере составляет в среднем 0,25 мм) становится ясной, если учесть происходящие при этом структурные изменения воды осадка.

Исследования Леонарда и Лоу (Leonard, Low, 1964) показали, что при встряхивании свежес выпавшего глинистого осадка степень структурной упорядоченности содержащейся в нем воды нарушается. Разрываются некоторые из внутренних связей глинистых частиц, возникших при агрегатировании последних, уменьшается натяжение воды, и система вновь становится золем. При исчезновении помехи структура связанной воды восстанавливается, а система возвращается в состояние геля. Такие переходы наиболее легко происходят в свежих осадках с характерным для них сравнительно небольшим натяжением связанной воды. В глинистых осадках, находившихся в покое в течение нескольких лет, натяжение оказывалось гораздо большим (Mitchell, 1960).

Разница в натяжении связанной воды или, соответственно, в степени ее структурной нарушенности в свежих и ранее выпавших осадках, по всей вероятности, и определяет то обстоятельство, что нарушенность слоистости под воздействием землетрясений ограничивается толщиной только того слоя, который отложился непосредственно перед землетрясением.

Любопытные результаты может дать рассмотрение геологической роли теплоты смачивания, выделяющейся при связывании молекул воды на поверхностях минеральных частиц. Напомню, что ее величина достигает 80 калорий на 1 г связанной воды и зависит от размеров частиц и их состава. Тепловой эффект начинает проявляться при размерах частиц менее 0,02 мм и достигает наибольшей величины при частицах 0,001 мм.

Во время вулканических извержений на дневную поверхность выбрасывается огромное количество пеплового материала. Как показывает Н. М. Страхов (1963, табл. 20), только современная наземная вулканическая деятельность дает 1,2—1,5 км³ пирокластического материала в год. А наше время отнюдь не отличается повышенной вулканической активностью. В прежние геологические периоды, оставившие после себя километровые толщи пирокластических пород, эта величина была несоизмеримо больше. Учитывая существующие соотношения между сушей и пространствами, покрытыми водой, можно думать, что большая часть выброшенного пирокластического материала падала в воду.

Интересно подсчитать, каков мог быть тепловой эффект от смачивания одновременно выпавших в воду огромных масс тонких пепловых частиц, которые в свежем состоянии содержат менее 0,1 % воды (Уайт, Уоринг, 1965), как этот эффект сказался бы на температуре поверхностных слоев воды в водоемах Земли. Если это тепловое воздействие будет заметным, то как оно повлияет на жизненные функции организмов, населяющих водоемы, не приведет ли оно к их массовой гибели. Не удастся ли таким путем найти связующее звено между периодами интенсивного вулканизма и отмечаемыми в геологической истории случаями резкого обновления фауны.

Разницу в физических свойствах связанной воды следует учитывать и при расчете скорости осаждения пелитового материала в водоемах. Как уже отмечалось, плотность связанной воды больше, чем свободной. Следовательно, минеральная частица, оседающая в водоеме, оказывается в водной оболочке, удельный вес которой превышает удельный вес остальной водной массы, а это не может не сказаться на увеличении скорости ее оседания. Чем меньше частица, тем заметнее должен быть эффект «утяжеленной» водной оболочки.

Влияние естественных внешних полей на физические свойства воды

Многообещающим представляется использование для целей геологических интерпретаций постепенно накапливающихся знаний о влиянии на физико-химические реакции, проходящие в природных условиях, слабых естественных полей, связанных с процессами в космическом пространстве. Так, упоминавшиеся эксперименты Дж. Пиккарди (Piccardi, 1962) дают прямые доказательства тому, что водные коллоидные растворы, неустойчивые в поверхностных условиях, могут иметь неограниченную устойчивость на глубине, куда не проникает космическое излучение.

Весьма перспективным может оказаться увязывание эпох рудообразования, неоднократно повторявшихся в истории Земли, с эволюционными процессами в Солнечной системе и вне ее. Эти процессы сопровождались периодическим усилением интенсивности космиче-

ского излучения и, тем самым, увеличением степени его воздействия на состояние земных природных растворов.

Сколь велико может быть это воздействие, можно судить хотя бы по тому, что даже кратковременные возмущения, происходящие в космосе, оставляют свой след на Земле. Так, по результатам изучения годовых колец древесины установлено повышение содержания радиоактивного углерода C^{14} , возникающего в атмосфере под воздействием космических лучей, в эпоху около 1700 г. и около 1050 г. Как отмечают Б. П. Константинов и Г. Е. Кочаров (1965), около 1700 г. произошла вспышка сверхновой звезды Кассиопея А, а в 1054 г. — сверхновой звезды в Крабовидной туманности.

Сравнительное изучение осадочных слоев, отложившихся в периоды космических возмущений, по всей вероятности, позволит выявить в их составе определенные различия, связанные с пониженной устойчивостью тех или иных природных растворов в условиях более интенсивной бомбардировки земной поверхности космическими лучами. Эти предположения подтверждаются наблюдениями Зайбольда и Вигерта (Seibold, 1958; Seibold, Wiegert, 1960) над современными осадками внутреннего залива острова Млет в Адриатическом море.

В разрезе озерных осадков ими установлено закономерное переслаивание пар слоев. Каждая пара состоит из светлого и темного слоя. Светлые слои сложены преимущественно кальцитом, а в темных слоях помимо карбонатного вещества в большом количестве присутствуют обломочные зерна, органическое вещество и тонкораспыленный пирит. Отмечено, что каждая пара слоев соответствует годовому слою: светлые слои накапливались летом, темные — зимой. Мощность годового слоя, составляющая в среднем 0,25 мм, может заметно колебаться. Подсчеты, проведенные по толщине осадков, накопившейся за период с 1830 по 1941 г., показали, что наиболее мощные годовые слои соответствуют годам увеличения солнечной активности. Таким образом, намечается прямая корреляция между скоростью отложения осадочного материала и периодическим возрастанием интенсивности космического излучения.

Как подчеркивают Зайбольд и Вигерт, к аналогичным выводам о зависимости скорости накопления озерных илов от величины солнечной активности еще в начале 30-х годов пришел В. Б. Шостакович, изучавший по материалам Б. В. Перфильева осадки озер юга и севера нашей страны. Авторам исследований осталась неясной причина зависимости скорости осадконакопления от процессов в космическом пространстве. По-видимому, ответ на это могут дать результаты упоминавшихся экспериментов Дж. Пиккарди. Возрастающая интенсивность потока космических лучей в годы максимума солнечной активности приводила к нарушению обычных структурных соотношений в природных водах. Устойчивость карбонатных соединений и степень дезагрегирования минеральных частиц в озерных водах понижалась и происходила более интенсивная их садка. После

того как солнечная активность возвращалась к норме, восстанавливалась и обычная скорость осадконакопления.

Такое объяснение, вероятно, ближе к истине, чем обычно применяемые в этих случаях ссылки на изменение климата. В разбираемом примере речь идет о периодических колебаниях солнечной активности, которые не в состоянии заметно повлиять на климатические особенности региона. В то же время их воздействие на устойчивость коллоидных систем в воде и на скорость химических реакций в ней едва ли можно оспорить.

Как известно, в воде коллоидные частицы, стабилизированные двойными электрическими слоями, сохраняют свою устойчивость благодаря наличию потенциального барьера, который препятствует их слипанию. Быстрая коагуляция коллоидной системы начинается после того, как кинетическая энергия коллоидных частиц станет достаточной для преодоления потенциального барьера и частицы смогут подойти друг к другу так близко, что сила ван-дер-ваальсова притяжения станет больше сил электростатического отталкивания (Кройт, 1955). Процессом коагуляции можно управлять, меняя либо высоту потенциального барьера при постоянном значении кинетической энергии частиц, либо кинетическую энергию при постоянной высоте барьера. Если высоту потенциального барьера легко регулировать добавлением электролитов, то для второго способа воздействия на устойчивость коллоидных частиц необходимо приложить к ним дополнительную энергию.

Естественно ожидать, что увеличение интенсивности космического излучения, сопровождающее повышение солнечной активности, будет способствовать сообщению частицам взвеси в природных водах дополнительной кинетической энергии, так сказать их «раскачке». Это должно ускорить процесс их агрегирования и переход в осадок, что мы и наблюдаем на примере терригенной части современных осадков острова Млет.

Косвенным доказательством зависимости скорости осаждения высокодисперсных частиц от воздействия внешних полей служат опыты по обработке суспензий минеральных частиц в искусственных полях — магнитных (Осипов, 1965; Классен, Щербакова, 1965; Классен, 1966), ультразвуковых (Лычников, Мартынов, 1966) и радиационных (Аллен, 1963). Во всех этих случаях скорость коагуляции суспензий резко возрастала.

Что касается увеличения скорости высаживания хемогенных компонентов озерных осадков, то результаты упоминавшихся опытов Пиккарди дают прямое подтверждение пониженной устойчивости растворенных компонентов в воде в периоды космических возмущений.

Поток космических излучений, бомбардируя поверхность Земли, частично проникает на ее глубину. В рудниках Южной Индии космические лучи были зарегистрированы на глубине 2100 м от дневной поверхности (Бондаренко, 1965).

Интенсивность космических воздействий в прежние периоды геологической истории была значительно большей, чем в настоящее

время. Падающий на Землю поток космических лучей зависит не только от интенсивности возмущающих процессов в космосе, но и от поглощающих способностей земной атмосферы. Сейчас эта способность достаточно велика и поверхности Земли достигает лишь ничтожная доля излучений. Но в более ранние периоды истории Земли, когда ее атмосфера еще не являлась существенной преградой для космических лучей, все физико-химические процессы, проходившие в то время на нашей планете, испытывали несопоставимо большее воздействие космоса.

Нетрудно себе представить, сколь заметное влияние на устойчивость природных растворов не только на поверхности планеты, но и на достаточно больших глубинах ее коры мог бы оказать весь тот объем космических частиц, который сейчас экранируется атмосферой. Не в этом ли влиянии космоса следует искать одну из причин грандиозности масштабов рудообразования, столь характерных для докембрийского этапа эволюции Земли?

Экраном для космических излучений, помимо атмосферы, служит также магнитное поле Земли. Достоверные данные говорят о том, что напряженность естественного магнитного поля испытывает во времени существенные изменения. По данным изучения термоостаточной намагниченности образцов керамики, датированных методами археологии, 2 тыс. лет тому назад напряженность магнитного поля Земли была в 1,4 раза больше, чем сейчас, а 6 тыс. лет назад — наоборот, в 1,3 раза меньше. За последние 130 лет (с 1829 по 1960 г.), как показывает анализ имеющихся магнитных карт, напряженность поля уменьшалась примерно на 0,05% в год (Нагата, 1965).

Эти периодические колебания величины магнитного поля Земли должны, конечно, существенно влиять на интенсивность потока космического излучения, достигающего земной поверхности. По результатам изотопных измерений осадков нижнего вюрма установлено, например, что за последние 60 тыс. лет этот поток возрос почти в два раза (Росхолт и др., 1965).

Помимо вековых колебаний магнитного поля, прослеживаемых на протяжении последних тысячелетий, по-видимому, существовали колебания более низких порядков, периоды которых охватывали миллионы и десятки миллионов лет, а воздействие на напряженность поля было существенно большим. Мало того, в отдельные этапы геологической истории напряженность геомагнитного поля снижалась до очень незначительных величин. По данным Г. З. Гурария (1968) это происходило в срединной точке каждого цикла периодических перемещений магнитных полюсов, когда северный и южный полюса менялись местами.

Возможно, что в таких периодических колебаниях напряженности магнитного поля Земли заключается одна из причин периодичности рудообразующих эпох, намечающейся в геологической истории нашей планеты. Учитывая характер воздействия возрастающего потока космических лучей на состояние природных растворов, можно ожидать, что рудообразующей эпохе будет соответствовать

во времени минимальная напряженность магнитного поля Земли и отвечающая ей максимальная интенсивность бомбардировки планеты частицами из космоса.

Помимо внешних полей, природа которых связана с явлениями, происходящими в космосе, необходимо учитывать также воздействие на структуру природных растворов полей, свойственных самой Земле — магнитных, электрических, гравитационных.

Дж. Пиккарди (Piccardi, 1962) уже отмечал закономерную связь между земным магнетизмом и скоростью осаждения коллоидов в приготовленных им химических тестах. Можно думать, что на структуру растворов влияют и естественные электрические поля, часто отмечаемые на рудных месторождениях (Свешников, 1967). Во всяком случае, сейчас уже имеются прямые экспериментальные доказательства воздействия меняющегося электрического поля на некоторые физические свойства воды (Плаксин и др., 1966; Cabicar, Einhorn, 1967).

Сложнее вопрос о зависимости структуры воды от величины поля силы тяжести. Как отмечалось в главе 26, для суждения об этом пока имеются лишь косвенные данные. Между тем, если бы удалось доказать такую зависимость, многие вопросы геологического строения и геологической истории получили бы новое освещение.

Так, можно было бы с новых позиций рассмотреть распространность карбонатных толщ во времени и в пространстве. Поскольку в космосе, в условиях очень низких величин силы тяжести, наблюдается растворение кальция, ионы которого способствуют снижению структурной температуры и структурного давления раствора, можно ожидать, что при возрастании внешнего притяжения произойдет обратный процесс. Последний будет заключаться в удалении положительно гидратирующихся ионов из раствора в твердую фазу и в соответствующем увеличении его структурной температуры и структурного давления.

В этой связи на участках положительных гравитационных аномалий, при прочих равных условиях, следует ожидать более благоприятных условий для выпадения в твердую фазу кальция и других положительно гидратирующихся ионов, чем на участках с меньшими величинами гравитационного притяжения. Площади распространения мощных карбонатных толщ при таком подходе можно приравнивать к участкам повышенных гравитационных аномалий, а перемещение зон устойчивого карбонатообразования во времени оценивать как результат изменения гравитационного поля земной поверхности при перемещении подкоровых масс или при каких-то других явлениях, определявших форму геоида. Разумеется, при этих сопоставлениях необходимо учитывать и данные геологии, ибо, например, в регионах с бореальным климатом или не покрывавшихся в соответствующий период морем устойчивого карбонатообразования не будет при любых значениях силы тяжести¹.

¹ О возможном влиянии меняющегося поля силы тяжести на растворимость вещества в природных водах и о его значении для интерпретации явлений, происходящих в недрах Земли, говорит также Э. Б. Чекалюк (1968).

Заклучение

Как можно было увидеть из изложенного материала, использование достижений структурной химии в области изучения структуры воды и водных растворов открывает большие возможности для нового подхода к расшифровке целого ряда геологических проблем и прежде всего проблемы геологической роли воды в земной коре и в природных процессах, к оценке которой, повторяя слова акад. А. В. Сидоренко (газета «Правда» от 6 июня 1967), «мы подходим пока очень упрощенно».

Многие геологические вопросы, поднятые в работе, не являются новыми, и имеющиеся по ним решения подчас близки к тем, которые намечаются при учете структурных особенностей воды. Однако эти решения, как правило, не имеют количественной основы и потому не менее уязвимы для критики, чем им противоположные. Можно ожидать, что, используя для их разрешения комплекс спектрографических, рентгенографических и других физических методов, применяемых при изучении водородных связей, широко используя математический аппарат, удастся получить эту количественную основу, а вместе с ней и более объективную оценку тех или иных взглядов.

Одной из наиболее перспективных областей применения наших знаний о структурных особенностях воды является разработка научных основ прогнозирования месторождений полезных ископаемых.

Предлагаемая идея о направленных потоках вод как о возможных рудообразующих растворах позволит использовать при выборе поисковых критериев те стороны геологического строения региона, которые сейчас обычно не принимаются в расчет. Например, при поисках эпигенетического оруденения во впадинах первостепенное значение может приобрести вопрос о времени метаморфизации пород обрамления. Впадины, возникшие на уже метаморфизованном субстрате, очевидно, будут малоперспективны для поисков наложенных руд. Породы такого субстрата еще до образования впадин утратили

основную часть своей связанной воды и потому в последующие этапы орогенеза не могли дать мощных направленных потоков вод.

Много могут дать исследования, связанные с познанием структуры природных вод, при изучении процессов рудообразования на океаническом дне. Запасы полезных ископаемых, сконцентрированные в приповерхностных частях земной коры, с каждым годом исчерпываются, тогда как нужды человечества в них становятся все более острыми. Поиски и добыча полезных ископаемых на очень больших глубинах, если не считать газа и нефти, сопряжены с огромными техническими трудностями и материальными затратами и еще долго будут экономически нерентабельными. С точки зрения экономики гораздо выгоднее их брать со дна океана.

Океанологические исследования, широко развернувшиеся в послевоенное время, позволили открыть на дне океана уникальные запасы таких ценных металлов, как железо, марганец, кобальт, никель, медь, редкие земли. Железо-марганцевые конкреции, в которых концентрируются эти металлы, покрывают на глубине порядка 4 тыс. м и более от 20 до 50% поверхности дна. Добыча конкреций, запасы которых подсчитаны в количестве 300—500 млрд. т, позволила бы удовлетворить нужды в указанных металлах на многие десятки лет вперед. Материальные затраты на эксплуатацию океанических богатств оказываются несравненно меньше тех, которые потребовались бы для проникновения в недра Земли на глубину нескольких тысяч метров.

В настоящее время в целом ряде стран проявляется повышенный интерес к несметным минеральным богатствам океана. Нет сомнений, что уже в ближайшие годы железо-марганцевые конкреции станут объектом промышленной добычи.

Так же как и земные недра, одни участки дна океанических впадин более благоприятны для образования железо-марганцевых конкреций, а другие — менее. Понять причину неравномерного распределения придонных богатств — это значит получить в руки комплекс поисковых критериев, а вместе с ним и возможность направленных поисков участков дна, находящихся на наименьшей глубине и концентрирующих наиболее богатые запасы металлов.

Одним из самых важных путей к такому познанию является изучение структурных особенностей придонных океанических вод, их способности растворять ионы и степени воздействия на физические свойства этих вод подводных вулканических извержений. Информацию о составе и состоянии придонных океанических вод необходимо получать с помощью датчиков непосредственно со дна океана, без подъема проб на поверхность. Это связано с тем, что проба воды, поднятая на дневную поверхность, попадает в совершенно иные условия давлений и температур, не имеющих ничего общего с придонными условиями. Поэтому результаты ее анализа в лабораторных условиях нельзя рассматривать как представительные.

Используя наши сегодняшние сведения о структуре воды для целей геологических интерпретаций, следует, однако, иметь в виду,

что далеко не все их положения строго доказаны. В частности, очень слабо разработаны вопросы растворимости в связи со структурными особенностями водного растворителя. Еще не предложена модель связанной воды, удовлетворительно объясняющая ее особые физические свойства, которые весьма существенно отличаются от свойств воды в объеме. Но едва ли эти недоработки окажутся серьезной помехой для применения в геологии основных выводов структурной химии воды. Мало того, исследования природных вод и вообще природных процессов с позиций структурной химии воды помогут поставить перед ней новые проблемы и будут способствовать ее дальнейшему развитию.

Идеи, возникающие при оценке природных явлений с учетом структурных особенностей воды и водных растворов, должны благотворно сказаться на развитии и многих других смежных областей знаний. Одной из таких идей может стать идея о воздействии поля силы тяжести на структуру воды. Подтверждение ее с помощью прямого эксперимента может оказаться определенным вкладом в теоретическую физику. На эту зависимость должна будет обратить внимание также космическая медицина. Без устранения вредных последствий невесомости на состав крови и скелета человека нельзя будет обеспечить длительную его жизнедеятельность в космическом пространстве.

Понятие о структурном давлении, выдвинутое А. В. Копелиовичем (1961) при анализе минералого-геохимических соотношений в недрах Земли, возможно, сыграет свою роль при изучении биологии глубоководной фауны океана.

Долгое время существовало мнение, что на больших океанических глубинах жизнь невозможна. Для обоснования этой точки зрения приводились, в частности, данные французского физиолога Фонтена, который установил, что в барокамере при давлениях, соответствующих глубине океана 6,5 тыс. м, гибнут даже бактерии.

Действительность опровергла эти предположения. В Курило-Камчатской впадине Тихого океана океанологи советского экспедиционного судна «Витязь» добыли рыбу с глубины 7579 м, где давление столба воды подходит к 800 атм. На еще больших глубинах живут шестилучевые кораллы, кольчатые черви, моллюски, иглокожие. Живые существа были обнаружены даже на дне одиннадцатикилометровой Мариинской впадины.

Мало того, установлено, что некоторые глубоководные рыбы в поисках пищи ночью поднимаются к поверхности океана, а к утру возвращаются назад в глубину, испытывая за сравнительно короткий промежуток времени перепад давлений в несколько сотен атмосфер (Зенкевич, 1966). С другой стороны, организмы, постоянно обитающие у поверхности океана, подчас обладают способностью опускаться на довольно большие глубины. Известен факт повреждения кашалотом подводного кабеля на глубине 2200 м (газета «Московский комсомолец» от 1 октября 1966).

Трудно себе представить, чтобы живые существа без защитных приспособлений были в состоянии выдерживать гигантские давления океанических глубин и их огромные перепады. Можно предположить, что одним из видов защиты живых существ от воздействия давления служат какие-то кожные выделения, которые, попадая в океаническую воду, воздействуют на ее структуру и в необходимой мере снижают структурное давление. Благодаря этому глубоководные организмы могут оказываться в оболочке структурно искаженной воды, которая как бы отделяет их от остальной водной массы и препятствует ее сдавливающему воздействию. Таким образом, живые существа как бы сами создают для себя среду, необходимую для их жизнедеятельности.

Круг геологических вопросов, для решения которых необходимо учитывать структурные особенности воды, конечно, не ограничивается теми, о которых упоминалось в работе. Основную свою задачу автор видел в привлечении внимания широкого круга геологов к положениям структурной химии воды, в том, чтобы показать, насколько плодотворно можно использовать эти положения для развития современных геологических знаний.

Разносторонний интерес геологов к этой ветви структурной химии несомненно позволит найти немало новых областей ее применения для целей геологии. Можно будет поставить много новых вопросов, решение которых на количественной основе поможет сделать еще один шаг на пути создания фундаментальной геологической теории, на пути превращения геологии в точную науку, соответствующую современному уровню развития естественных наук.

Литература

- Агаев Н. А., Юсубова А. Д. Вязкость тяжелой воды при высоких давлениях в интервале температур 4—100° С. «Атомная энергия», 23, вып. 2, 149, 1967.
- Акуличев В. А. Гидратация ионов и кавитационная прочность воды. «Акустический журнал», 12, вып. 2, 160, 1966.
- Алексеев Ф. А., Концова В. В. К геохимии дейтерия в подземных водах. В сб. «Прямые методы поисков нефти и газа», стр. 27. Изд. «Недра», 1964.
- Алексин А. А., Чеховских М. М. Методика лабораторных экспериментальных исследований гидрогеологических процессов в недрах земной коры. Изв. высш. уч. завед. Геология и разведка, № 12, 91, 1964.
- Алиев А. Г., Алиева Г. А., Осика Д. Г. Характер распределения J₂, Br₂, NH₄ и бора в горных растворах и пластовых водах нефтяных месторождений Северного Дагестана. «Геохимия», № 12, 1497, 1966.
- Аллен А. О. Радиационная химия воды и водных растворов. Госатомиздат, 1963.
- Ананян А. А. Кристаллизация воды в замерзающих и мерзлых горных породах. В сб. «Совр. представления о связан. воде в породах», стр. 59. Изд. АН СССР, 1963.
- Ананян А. А. О плотности связанной воды в горных породах и почвах. Мерзлотн. исслед., вып. IV, 334, 1964.
- Андрянов П. И. Определение удельной поверхности адсорбентов по теплоте смачивания водой. Докл. Всес. акад. с.-х. наук им. В. И. Ленина, вып. I (4), 23, 1937.
- Андрянов П. И. Связанная вода почв и грунтов. Тр. Ин-та мерзлотовед. им. В. А. Обручева. АН СССР, т. 3, 1946.
- Аникин И. Н., Шушканов А. Д. Определение растворимости флюорита в водных растворах электролитов. «Кристаллография», 8, вып. I, 128, 1963.
- Анисимов Л. А. Гравитационное уплотнение пород и формирование подземных рассолов. Тр. Волгоградск. н.-и. ин-та нефт. и газ. пром-сти, вып. 8, 156, 1965.
- Аркель А. Е. Химическая связь с электростатической точки зрения. Госхимтехиздат, 1934.
- Бабинец А. Е. О роли поровых растворов в формировании подземных вод (по материалам исследований юго-западных районов Русской платформы). В сб.: «Пробл. гидрогеологии», стр. 144. Госгеолтехиздат, 1960.
- Баличева Т. Г. О состоянии воды в гидратных оболочках ионов. Автореферат кандид. дисс. ЛГУ, 1966.

- Басвел А. М., Родебус У. Вода — удивительное вещество. «Наука и жизнь», № 9, 17, 1956.
- Беликов Б. П. Упругие и прочностные свойства горных пород. Тр. Ин-та геол. рудн. м-ний, петрогр., минералог. и геохимии АН СССР, вып. 43, 47, 1961.
- Берзина И. Г., Столярова А. Н., Флеров Г. Н., Шиманович Ю. С. О возможности выявления миграции урана и продуктов его распада в минералах. Докл. АН СССР, 177, № 5, 1062, 1967.
- Бернал Дж. Наука в истории общества. Изд. иностр. л-ры, 1956₁.
- Бернал Дж. Роль воды в кристаллических веществах. «Успехи химии», 25, вып. 5, 643, 1956₂.
- Бернал Дж., Фаулер Р. Структура воды и ионных растворов. «Успехи физических наук», 14, № 5, 586, 1934.
- Бетехтин А. Г. Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудообразования. В кн.: «Оси. пробл. в учении о магматоген. рудных м-ниях», стр. 122. Изд. АН СССР, 1953.
- Блох А. М. О находке галенита в нижнекаменноугольных известняках Подмосквья. Докл. АН СССР, 99, № 5, 835, 1954.
- Блох А. М. Фтор в костях современных и четвертичных рыб из континентальных захоронений. Литология и полезн. ископ., № 2, 287, 1963.
- Блох А. М. Водородные связи в воде и их значение для геологических интерпретаций. Изв. АН СССР, сер. геол., № 3, 42, 1966₁.
- Блох А. М. Геологическая роль структурных нарушений в воде под воздействием магнитных полей. Тезисы докл. и сообщ. на Всес. научн. семинаре по пробл. «Магн. обработка воды в проц. обогащения пол. ископ.», стр. 15. Изд. Ин-та горн. дела АН СССР, М., 1966₂.
- Богданов Ю. В. О роли седиментационных (поровых) вод в образовании стратифицированных месторождений меди. Докл. АН СССР, 176, № 3, 649, 1967.
- Бокый Г. Б. Структура растворов. «Успехи химии», 23, № 5, 605, 1954.
- Бокый Г. Б. Кристаллохимические соображения о поведении воды в мерзлых глинистых грунтах. Вестн. Моск. ун-та, сер. геол., № 1, 15, 1961.
- Бондаренко В. М. Использование космических лучей в геологии. Изд-во «Недра», 1965.
- Бондаренко Н. Ф. О природе фильтрационных аномалий жидкости. Докл. АН СССР, 177, № 2, 383, 1967.
- Борина А. Ф. Водно-солевые растворы при высоких давлениях и температурах как возможная среда переноса рудных элементов в гидротермальных процессах. «Геохимия», № 7, 658, 1963.
- Бриджмен П. В. Физика высоких давлений. ОНТИ, 1935.
- Брилинг И. А. Исследование переноса водных солевых растворов в порах глинистых грунтов. Вестн. Моск. ун-та, сер. геол., № 2, 90, 1967.
- Бруэр Л., Сирси А. В. Химия высоких температур. «Успехи химии», 27, вып. 8, 966, 1958.
- Будько П. С., Выродов И. П. Влияние омагничивания воды затвердения гипса на прочность продукта их твердения. Уч. зап. Кабард.-Балк. гос. ун-та, вып. 31, 7, 1966.
- Бунеев А. Н., Крюков П. А., Ренгартен Б. В. Опыт отжимания растворов из осадочных горных пород. Докл. АН СССР, 57, № 7, 707, 1947.
- де Бур Я. Динамический характер адсорбции. Изд. иностр. л-ры, 1962.
- Буслаева М. Н., Самойлов О. Я. Термохимическое исследование стабилизации структуры воды молекулами неэлектролита. Журн. структурной химии, 4, № 4, 502, 1963.
- Валашко М. Г. Генезис рассолов осадочной оболочки. В сб.: «Химия земной коры», т. I, стр. 253. Изд. АН СССР 1963.
- Вдовенко В. М., Гуриков Ю. В., Легин Е. К. Диффузия ионов и структура воды. «Радиохимия», 8, вып. 3, 323, 1966₁.
- Вдовенко В. М., Гуриков Ю. В., Легин Е. К. Термо-

- динамика двухструктурной модели воды. I. О структуре тяжелой воды. Журн. структурной химии, 7, № 6, 819, 1966₂.
- Вдовенко В. М., Гуриков Ю. В., Легин Е. К. Растворимость неэлектролитов в D₂O и структура воды. Докл. АН СССР, 171, № 1, 126, 1967.
- Вдовенко В. М., Легин Е. К., Жарков А. В. Изучение катионного обмена ионов металлов первой группы на смоле КУ-2 в H₂O и D₂O. «Радиохимия», 8, вып. 5, 566, 1966.
- Вернадский В. И. История природных вод. Избр. сочин., т. 4, кн. 2. Изд. АН СССР, 1960.
- Викторова А. А. О вращательном спектре и интенсивности поглощения димеров водяного пара в атмосфере. II. Концентрация димеров. Изв. высш. учебн. завед. «Радиофизика», 7, № 3, 424, 1964.
- Воропов А. Б., Самойлов О. Я., Соколов Д. С. О миграции микроэлементов в подземных рассолах (на примере лития). Бюлл. Моск. об-ва испыт. природы, отд. геол., 41, вып. 1, 110, 1966.
- Габарашвили Т. Г., Карцивадзе А. И. О замерзании капель водных растворов солей в электрическом поле. Тр. Ин-та геофизики АН ГрузССР, 25, вып. 1, 109, 1967.
- Гавриш М. Л., Галинкер И. С. Растворимость галонидных солей серебра и меди при высоких температурах. Зап. Харьк. с.-х. ин-та им. В. В. Докучаева, 14 (51), 13, 1957.
- Гавриш М. Л., Галинкер И. С. Гидролиз силикатов лития и натрия в водных растворах при температурах 160—300° С. Журн. неорг. химии, 12, вып. 3, 823, 1967.
- Гайдин А. М. О некоторых физических параметрах водоносных пластов. Изв. высш. учебн. завед. Геология и разведка, № 5, 112, 1965.
- Гельфер Е. А. Гидрохимические факторы, определяющие различное содержание фтора в природных водах. Гидрохим. материалы, т. 40, 68, 1965.
- Германов А. И. О возможном участии подземных вод в гидротермальном процессе. Изв. АН СССР, сер. геол., № 6, 26, 1953.
- Гневышев М. Н. Новые данные о солнечной активности и ее влиянии на Землю. Вестн. АН СССР, № 5, 67, 1965.
- Гончаров В. В., Романова И. И., Самойлов О. Я., Яшкичев В. И. Количественная характеристика ближней гидратации некоторых ионов в разбавленных водных растворах. I. Энергии активации самодиффузии. Журн. структурной химии, 8, № 4, 613, 1967.
- Грант Н. Биологическая роль льда. «Наука и жизнь», № 12, 116, 1966.
- Грим Р. Е. Минералогия глин. Изд. иностр. л-ры, 1959.
- Грудский П. Б., Вировец В. В. О сверхкрепких рассолах юга Средней Азии. В сб.: «Вопр. минералогии, геохимии и технологии минер. сырья», стр. 217. Изд. «Фан», Ташкент, 1966.
- Гуман А. К. Особенности талой воды. В сб.: «Структура и роль воды в живом организме», стр. 179. Изд. Ленингр. ун-та, 1966.
- Гурарий Г. З. Некоторые данные о характере геомагнитного поля во время инверсий. Докл. АН СССР, 178, № 5, 1065, 1968.
- Гуревич А. Е. О важности изучения физической сущности гидрогеологических процессов. Сов. геология, № 2, 111, 1967.
- Гуриков Ю. В. Взаимная ориентация молекул воды в ионных растворах и высаливание неэлектролитов. Журн. структурной химии, 1, № 3, 286, 1960.
- Гуриков Ю. В. О механизме самодиффузии в воде. Журн. структурной химии, 5, № 2, 188, 1964.
- Гуриков Ю. В. Структура и термодинамические свойства воды. I. Применение модели Самойлова к расчету свободной энергии воды. Журн. структурной химии, 6, № 6, 817, 1965.
- Гуриков Ю. В. Структура и термодинамические свойства воды. II. О структуре воды в тройной точке. Журн. структурной химии, 7, № 1, 8, 1966.
- Гусева А. Н., Парнов Е. И. Растворимость некоторых ароматических углеводородов в воде. Вестн. Моск. ун-та, серия химии, № 1, 76, 1963₁.

Гусева А. Н., Парнов Е. И. Растворимость углеводов в тяжелой воде. «Радиохимия», 5, вып. 4, 507, 1963_з.

Далимов Т. Н., Искандеров Э., Мусаев А. Количественная характеристика связанной воды — критерий глубинности магматических тел (на примере некоторых интрузивов Средней Азии). Тезисы докл. на I Среднеаз. регион. петрогр. совещ., стр. 134. Изд. «Фан», Ташкент, 1965.

Данилов В. И. Стрoение и кристаллизация жидкостей. Изд. АН УССР, 1956.

Девис К., Дэй Дж. Вода — зеркало науки. Гидрометеиздат, 1964.

Денисов Н. Я. О гидрогеологическом значении процессов адсорбции влаги глинистыми породами. Докл. АН СССР, 58, № 7, 1435, 1947.

Дерпгольц В. Ф. К гипотезе формирования природных рассолов. Докл. АН СССР, 142, № 6, 1384, 1962.

Дерпгольц В. Ф. О глубинной гидросфере. В сб.: «Проблемы пропсх. нефти», стр. 122. Изд. «Наукова думка», Киев, 1966.

Дерягин Б. В. Итоги и перспективы исследования модифицированного состояния жидкостей и их граничных слоев. Журн. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, 12, № 5, 521, 1967.

Дерягин Б. В., Ершова И. Г., Железный Б. В., Чураев Н. В. Исследование теплового расширения структурной модификации воды в кварцевых капилярах. Докл. АН СССР, 170, № 4, 876, 1966.

Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Федякин Н. Н., Талаев М. В., Ершова И. Г. Модифицированное состояние воды и других жидкостей. Изв. АН СССР, серия химич., № 10, 2178, 1967.

Домарев В. С. О метаморфогенном рудообразовании. Сов. геология, № 4, 6, 1967.

Домбровский И. И. Действие упругих колебаний на вязкость жидкостей. Тр. Совещ. по вязкости жидкостей и колл. растворов, вып. 2, 68. Изд. АН СССР, 1944.

Думанский А. В. Теплоты смачивания и гидрофильность дисперсных систем. Коллоидный журнал, 12, № 5, 319, 1950.

Егорова Т. С., Квиллидзе В. И., Киселев В. Ф., Иевская Н. М., Соколов Н. Д. О природе связи воды с поверхностью кремнезема. В сб.: «Совр. представления о связан. воде в породах», стр. 35. Изд. АН СССР, 1963.

Емельянов М. И., Агишев А. Ш. Исследование самодиффузии молекул воды в водных растворах электролитов. III. Гидратация ионов ClO_4^- и NH_4^+ . Журн. структурной химии, 6, № 6, 909, 1965.

Ефимов А. И., Духин И. Е. Максимальные глубины залегания многолетнемерзлых горных пород. «Геология и геофизика», № 7, 92, 1966.

Жариков В. А. О возможной геохимической роли электрокинетических явлений. В сб.: «Пробл. геохимии», стр. 276. Изд. «Наука», 1965.

Жерновой А. И., Яковлев Г. И. Наблюдение отрицательной гидратации методом ядерного магнитного резонанса. Журн. структурной химии, 4, № 6, 914, 1963.

Загорев П. А., Ермаков В. И., Грунау А. П. Исследование растворов высокочастотными методами и методом ядерного магнитного резонанса. XII. К механизму образования сольватных оболочек. Влияние температуры на структуру растворов электролитов. Журн. физической химии, 39, вып. 7, 1552, 1965.

Застежко Ю. С., Терещенко В. А., Лурье А. И. Новые данные о геотермических условиях Днепровско-Донецкой впадины. Изв. АН СССР, серия геол. № 11, 115, 1965.

Затеневская Н. П. Поровые воды глинистых пород и их роль в формировании подземных вод. Изд. АН СССР, 1963.

Зенкевич Л. А. Океан — вторая Вселенная. В сб.: «Один раз в жизни», стр. 278. Изд. агентства печати «Новости», 1966.

Ирбэ В. А. Проведение геофизических работ в скважинах в условиях высоких давлений и температур (по материалам зарубежной литературы). Сб. мат-лов Научно-техн. совета по глуб. бурению, вып. 9, стр. 68. Изд. «Недра», 1967.

Кадик А. А. Состояние воды и силикатных компонентов в расплавах (магмах) кислого состава при высоких давлениях паров H_2O . В сб.: «Геохим. исслед. в обл. повыш. давлений и температур», стр. 5. Изд. «Наука», 1965.

Карякин А. В., Петров А. В., Герлит Ю. Б., Зубрилина М. Е. Изучение гидратации ионов в водных растворах по спектрам поглощения в инфракрасной области. «Теорет. и экспер. химия», 2, вып. 4, 494, 1966.

Кац А. С. Трехмерная слоистая модель молекулярного строения жидкой воды. Журн. физической химии, 40, вып. 7, 1578, 1966.

Кингери У. Д., Гуднау У. Х. Миграция рассола в солевом льду. В сб.: «Лед и снег. Свойства, процессы, использование». Изд. «Мир», 1966.

Киргинцев А. Н., Соколов В. М. О физико-химических изменениях в воде и растворах под действием магнитного поля. Журн. физической химии, 40, вып. 9, 2053, 1966.

Киргинцев А. Н., Соколов В. М., Ханаев Е. И. К вопросу о влиянии магнитного поля на физико-химические свойства растворов. Журн. физической химии, 42, вып. 1, 301, 1968.

Киршенбаум И. Тяжелая вода. Изд. иностр. л-ры, 1953.

Классен В. И. Изменение смачиваемости твердых тел водой после воздействия на нее магнитного поля. Докл. АН СССР, 166, № 6, 1383, 1966.

Классен В. И. О возможности изменения технологических свойств воды и водных систем воздействием магнитных полей. Изв. высш. учебн. завед. «Цветная металлургия», вып. 5, 24, 1967.

Классен В. И., Щербак С. В. Улучшение технологических свойств воды воздействием магнитного поля. Горный журнал, № 5, 58, 1965.

Козин А. Н., Мжачих К. И. Исследование водных растворов коренных пород, полученных методом их отпрессовывания при высоких давлениях. Тр. Гипровостокнефть, вып. 1, 110, 1958.

Козинцева Т. Н. Исследование растворимости сероводорода в воде при повышенных температурах. «Геохимия», № 8, 758, 1964.

Козинцева Т. Н. Растворимость сероводорода в воде и солевых растворах при повышенных температурах. В сб. «Геохим. исслед. в обл. повыш. давлений и температур», стр. 21. Изд. «Наука», 1965.

Кондратьев В. П., Горбачев С. В. Электропроводность водных растворов при высоких температурах. Журн. физической химии, 39, вып. 11, 2753, 1965.

Кононов В. И. Влияние естественных и искусственных очагов тепла на формирование химического состава подземных вод. Изд. «Наука», 1965.

Константинов Б. П., Кочаров Г. Е. Астрофизические явления и радиоуглерод. Докл. АН СССР, 165, № 1, 63, 1965.

Копелиович А. В. О структурном давлении водных растворов электролитов. Журн. структурной химии, 2, № 3, 279, 1961.

Коржинский Д. С. Фильтрационный эффект и его значение в геологии. Изв. АН СССР, серия геол., № 2, 35, 1947.

Коробанова И. Г., Ковалева А. П., Копылова А. К., Сафохина И. А. Стадии изменения физико-механических свойств глинистых пород. Тр. Геол. ин-та АН СССР, вып. 115, 124, 1965.

Корыткова Э. Н., Федосеев А. Д. Исследование процесса дегидратации некоторых цеолитов и их структурных изменений при нагревании. В сб.: «Эксперимент в техн. минералогии и петрографии», стр. 73. Изд. «Наука», 1966.

Коссовская А. Г. Минералогия терригенного мезозойского комплекса Виллойской впадины и Западного Верхоянья. Тр. Геол. ин-та АН СССР, вып. 63, 1962.

Коссовская А. Г., Шутов В. Д. Фации регионального эпигенеза и метабенеза. Изв. АН СССР, серия геол., № 7, 3, 1963.

Котова М. С. Об изменении состава и минерализации поровых вод при выжимании их из глин. Зап. Ленингр. горн. ин-та, 48, вып. 2, 88, 1965.

Колсон Ч. Валентность. Изд. «Мир», 1965.

- Крайнов С. Р. Об уникальном содержании фтора в подземных водах Ловозерского массива и влиянии фтора на миграцию в них кремнезема. Докл. АН СССР, 174, № 2, 455, 1967.
- Крайнов С. Р., Капранов С. Д., Петрова Н. Г. К геохимии рубидия в подземных водах. «Геохимия», № 2, 185, 1967.
- Крестов Г. А. Термодинамическая характеристика структурных изменений воды, связанных с гидратацией ионов. Журн. структурной химии, 3, № 2, 137, 1962₁.
- Крестов Г. А. Термодинамическая характеристика структурных изменений воды, связанных с гидратацией многоатомных и комплексных ионов. Журн. структурной химии, 3, № 4, 402, 1962₂.
- Крестов Г. А. К вопросу о структуре растворов неэлектролитов. Журн. структурной химии, 4, № 1, 18, 1963.
- Крестов Г. А. Исследование взаимосвязи между термодинамическими характеристиками сольватации и строением растворителей. Автореф. докт. диссерт. Ивановск. хим.-технолог. ин-т, 1966.
- Крестов Г. А., Абросимов В. К. Термодинамическая характеристика связанных с гидратацией ионов структурных изменений воды при различных температурах. Журн. структурной химии, 5, № 4, 510, 1964.
- Крестов Г. А., Абросимов В. К. Влияние температуры на отрицательную гидратацию ионов. Журн. структурной химии, 8, № 5, 822, 1967.
- Крестов Г. А., Клопов В. И. Термодинамическая характеристика изменения подвижности молекул воды при гидратации ионов. Журн. структурной химии, 4, № 4, 507, 1963.
- Кройт Г. Р. Наука о коллоидах. Изд. иностр. л-ры, 1955.
- Крюков П. А. Некоторые вопросы исследования горных растворов. В сб. «Химия земн. коры», т. 2, стр. 456. Изд. «Наука», 1964.
- Кузнецов А. М. Вязкость подземных вод перми и карбона Полазненско-Краснокамской антиклинали. Докл. АН СССР, 47, № 7, 518, 1945.
- Куковский Е. Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов. Изд. «Наукова думка», Киев, 1966.
- Куков Ф. И., Скалозубов М. Ф., Чернов Г. К. Об одной закономерности магнитной обработки водных растворов. В сб. «Акустич. и магн. обработка веществ». Новочеркасск, 1966.
- Кусаков М. М., Ребиндер П. А., Зипченко К. К. Поверхностные явления в процессах фильтрации нефти. Докл. АН СССР, 28, № 5, 432, 1940.
- Ларионов А. К., Алексеев В. М., Липсон Г. А. Влажность грунтов и современные методы ее определения. Гостеолтехиздат, 1962.
- Ласкорин Б. Н., Метальников С. С., Терентьев А. С. Извлечение урана из природных вод. Тр. 2-й Междунар. конф. по миру. использ. атомн. энергии, Женева 1958. Докл. советск. ученых, т. 3, стр. 259. Атомиздат, 1959.
- Лебедев Л. М. О современном отложении самородного свинца из термальных рассолов Челекена. Докл. АН СССР, 174, № 1, 197, 1967.
- Левич В. Г. Об одном сенсационном эффекте. «Успехи физических наук», 88, вып. 4, 787, 1966.
- Легин Е. К. Проявление структуры воды в термодинамических свойствах растворов в тяжелой воде. Автореф. кандидат. диссерт. Радиевый ин-т АН СССР, 1967.
- Ливеровская Н. В., Кольцов С. И. Влияние адсорбированных ионов калия на дегидратацию силикагеля. Журн. физической химии, 39, вып. 3, 773, 1965.
- Линецкий В. Ф. Миграция нефти и формирование ее залежей. Изд. «Наукова думка», Киев, 1965.
- Липатов С. М. Высокополимерные соединения (лиофильные коллоиды). Изд. АН БССР, 1943.
- Ломтадзе В. Д. Условия выжимания воды и нефти из глин. Зап. Ленингр. горн. ин-та, 25, вып. 2, 49, 1951.

Лоу Ф. Ф. Физическая химия взаимодействия воды с глинами. В сб.: «Термодинамика почвен. влаги», стр. 372. Гидрометеоиздат, 1966.

Лыков А. В. Явления переноса в капиллярно пористых телах. Гостехиздат, 1954.

Лычников Д. С., Мартынов Г. А. О влиянии ультразвука на устойчивость гидрофобных коллоидов. Докл. АН СССР, 167, № 4, 855, 1966.

Маврицкий Б. Ф. Природные условия формирования термальных вод и их месторождений. Изв. АН СССР, сер. геол., № 6, 72, 1966.

Маленков Г. Г. К вопросу о структуре жидкой воды. Докл. АН СССР, 137, № 6, 1354, 1961.

Маленков Г. Г. Зеркально-симметричная структура жидкой воды и опыт геометрического подхода к связанной воде. В сб.: «Совр. представления о связ. воде в породах», стр. 50. Изд. АН СССР, 1963.

Маленков Г. Г. Геометрический аспект явления стабилизации структуры воды молекулами неэлектролитов. Журн. структурной химии, 7, № 3, 331, 1966.

Маленков Г. Г. Исследование структурных особенностей воды и некоторых водных систем. Автореф. кандидат. дисс. Ин-т общ. и неорг. химии АН СССР, 1966.

Малинин С. Д. Физико-химическая характеристика углекислых гидротерм В сб.: «Геохим. исслед. в обл. повыш. давлений и температур», стр. 40. Изд. «Наука», 1965.

Марфунин А. С. Ядерный магнитный и ядерный квадрупольный резонанс в минералах. Итоги науки, сер. геологии, вып. 4, 145. Изд. Ин-та научн. информации АН СССР, 1965.

Матяш И. В., Торяник А. И., Яшкичев В. И. О подвижности молекул воды в водных растворах NaCl, KCl и K Журн. структурной химии, 5, № 5, 777, 1964.

Мдивнишвили О. М., Вяхирев Н. П. Рентгеноструктурное исследование межпакетной воды в монтмориллоните. Тр. Кавк ин-та минер. сырья, сер. технолог., вып. 6(8), 47, 1965.

Миценко В. И., Петров С. М., Миц М. И. Магнитная обработка воды. Харьков, 1962.

Миценко В. И., Франк А. К., Биляч Л. И., Голуб О. П. О некоторых вопросах теории и практического применения магнитной обработки воды и растворов. Тезисы докл. и сообщ. на Всес. научн. семинаре по пробл. «Магн. обработка воды в проц. обогащения пол. ископ.», стр. 5, Изд. Ин-та горн. дела АН СССР, М., 1966.

Михайлов В. А. О положении молекул воды в пустотах льдоподобной структуры жидкой воды и степени заполнения пустот. Журн. структурной химии, 8, № 4, 689, 1967.

Михайлов Г. М., Лундин А. Г., Габуда С. П. Состояние воды в опале. Тр. Сибирск. технологич. ин-та, 36, 29, 1963.

Михайлов И. Г., Сырников Ю. П. О влиянии ионов на структуру воды. Журн. структурной химии, 1, № 1, 12, 1960.

Миценко К. П. Сольватация ионов в растворах электролитов. I. Химические теплоты сольватации отдельных ионов и приближенное вычисление энергии сольватации. Журн. физической химии, 26, вып. 12, 1736, 1952.

Миценко К. П. Структура растворителя и термодинамические свойства растворов электролитов в воде, метиловом спирте и ацетоне. В сб.: «Водородная связь», стр. 40. Изд. «Наука», 1964.

Миценко К. П., Сухотин А. М. Сольватация ионов в растворах электролитов. II. Вычисление химических энергий сольватации с учетом отдельных составляющих ее эффекта. Журн. физической химии, 27, вып. 1, 26, 1953.

Молочнова В. А., Соколов М. М., Горев А. В., Бугров Н. М. К вопросу о содержании дейтерия в природных водах. «Геохимия», № 5, 594, 1967.

Наберухин Ю. И., Шуйский С. И. Исследование структуры воды при помощи комбинационного рассеяния света растворов неэлектролитов. Журн. структурной химии, 8, № 4, 606, 1967.

- Нагата Т. Магнитное поле Земли в прошлом. В сб.: «Наука и человечество, 1965», стр. 169. Изд. «Знание», 1965.
- Намиот А. Ю. Особенности растворимости неполярных газов в воде. Журн. структурной химии, 2, № 4, 408, 1961.
- Намиот А. Ю., Бондарева М. М. Растворимость газов в воде под давлением. Гостехиздат, 1963.
- Наумов Г. Б. Некоторые физико-химические особенности поведения урана в гидротермальных растворах. «Геохимия», № 2, 115, 1961.
- Непримеров Н. Н., Ахмеров У. Ш., Бильдюкевич А. Л. К вопросу о механизме действия магнитных полей на водную систему. Тезисы докл. и сообщ. на Всес. научн. семинаре по пробл. «Магн. обработка воды в проц. обогащения пол. ископ.», стр. 9. Изд. Ин-та горн. дела АН СССР, М., 1966.
- Нестеров И. Н. Уплотнение глинистых пород. Сов. геология, № 12, 69, 1965.
- Овчаренко Ф. Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов. Изд. АН УССР, 1961.
- Овчинников А. М. Гидрогеологические условия гидротермальных процессов. Бюлл. Моск. о-ва испыт. прир., отд. геол., 32, вып. 5, 126, 1957.
- Овчинников Л. Н., Масалович А. М. Взаимодействие воды с калиевым полевым шпатом и биотитом в критической области. В сб.: «Исслед. природн. и техн. минералообразования», стр. 200. Изд. «Наука», 1966.
- Овчинников Л. Н., Шур А. С. О фильтрационном эффекте при просачивании растворов через минеральные фильтры. Тр. 4-го Совет. по эксперим. минерал. и петрогр., вып. 2, 163. Изд. АН СССР, 1953.
- Оробченко В. И., Овчаренко Ф. Д., Круглицкий Н. Н., Ничипоренко С. П., Мищенко С. Ф. Влияние продолжительности действия магнитного поля на коагуляционное структурообразование в водных суспензиях глинистых минералов. Коллоидный журн., 29, № 6, 836, 1967.
- Осипов Ю. Б. Поведение глинистых суспензий в магнитном поле. Вестн. Моск. ун-та, сер. геол., № 5, 81, 1965.
- Пархоменко Э. И. Электрические свойства горных пород. Изд. «Наука», 1965.
- Паундер Э. Физика льда. Изд. «Мир», 1967.
- Педан Л. С. Конкреции и натечные образования в понтических отложениях Побужья. Вопр. минералогии осад. образований, кн. 7, 208. Изд. Львовск. ун-та, 1966.
- Плаксин И. Н., Брунс С. А., Чантурья В. А., Шафеев Р. Ш. Влияние частоты электрического поля на оптические и структурные свойства воды. Докл. АН СССР, 168, № 1, 152, 1966.
- Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. Изд. «Мир», 1964.
- Покровский В. А. О вязкости подземных вод палеозойских отложений востока Татарии. Тр. Татарск. нефт. ин-та, вып. 6, 123, 1964.
- Полинг Л. Общая химия. Изд. «Мир», 1964.
- Пушкина З. В. Поровые воды современных, четвертичных и плиоценовых отложений Южного Каспия. «Литоология и полезн. ископ.», № 3, 3, 1963.
- Пэк А. А. О методике определения проницаемости скальных горных пород. Сов. геология, № 1, 119, 1966.
- Рабинович И. Б. Влияние замещения водорода дейтерием на скорость звука и сжимаемость жидкостей. Журн. физической химии, 34, вып. 2, 423, 1960.
- Рабинович И. Б. Изотопные эффекты в физико-химических свойствах жидкостей с водородными связями. В сб.: «Водородная связь», стр. 50. Изд. «Наука», 1964.
- Равич М. И., Ястребова Е. Ф. Растворимость вольфрамата кальция в водных растворах хлорида лития при высоких температурах. Журн. неорганической химии, 6, вып. 2, 431, 1961.
- Райтбурд Ц. М. О природе прочносвязанной воды глин. В сб.: «Физ. методы исслед. минералов осад. пород», стр. 232. Изд. «Наука», 1966.

Райтбурд Ц. М., Слоцимская М. В. Характер гидратации обменных катионов в глинистых породах. Докл. АН СССР, 163, № 1, 151, 1965.

Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. Изд. иностр. лит-ры, 1963.

Роде А. А. Почвенная влага. Изд. АН СССР, 1952.

Роднянский И. М., Галинкер И. С. Удельные веса водных растворов сильных электролитов при высоких температурах. Зап. Харьк. с.-х. ин-та им. В. В. Докучаева, 14 (51), 43, 1957.

Розенталь О. М. О полимолекулярной адсорбции воды на поверхности ионных кристаллов. Коллоидный журн., 28, № 1, 112, 1966.

Рожкова Е. В., Ершова К. С., Андрусенко Н. И. О воде в цеолитах. «Минер. сырье», вып. 6, 3, 1962.

Росхолт Дж., Эмилиани К., Гейс Дж., Косун Ф. В., Вангерский П. Дж. Абсолютное датирование глубоководных осадков по величине отношения $\text{Ra}^{231}/\text{Th}^{230}$. В сб.: «Вопр. геохимии и геохронологии океана», стр. 176. Изд. «Мир», 1965.

Рундквист Д. В. О влиянии распределения температур горных пород на процессы метасоматического гидротермального минералообразования. Зап. Всес. минералог. об-ва, 95, вып. 5, 509, 1966.

Рыженко Б. Н., Хитаров Н. И. О кислотности и щелочности водных растворов в условиях повышенных температур и давлений. «Геохимия», № 10, 869, 1961.

Савицкий А. Н. Замерзание и плавление воды в стеклянных капиллярах. Коллоидный журн., 30, № 1, 119, 1968.

Самойлов О. Я. Координационное число в структуре некоторых жидкостей. Журн. физической химии, 20, вып. 12, 1411, 1946.

Самойлов О. Я. Структуры разбавленных водных растворов электролитов и гидратация ионов. Журн. неорганической химии, 1, № 6, 1202, 1956.

Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. Изд. АН СССР, 1957.

Самойлов О. Я. К теории высаливания из водных растворов. I. Общие вопросы. Журн. структурной химии, 7, № 1, 15, 1966.

Самойлов О. Я., Носова Т. А. Структурные особенности воды. Журн. структурной химии, 6, № 5, 798, 1965.

Самойлов О. Я., Соколов Д. С. Связь вертикальной гидрохимической зональности артезианских вод с особенностями теплового движения молекул воды и ионов в растворах. Изв. АН СССР, серия геол., № 9, 72, 1957.

Самойлов О. Я., Соколов Д. С. Влияние ионов натрия и кальция на миграцию бора в подземных рассолах. Докл. АН СССР, 133, № 6, 1428, 1960.

Самойлов О. Я., Тихомиров В. И. Высаливание и обмен ближайших к ионам молекул воды в водных растворах. «Радиохимия», 2, № 2, 183, 1960.

Самойлов О. Я., Тихомиров В. И., Ионов В. П., Кузнецова А. А. Связь эффективности высаливателя с гидратацией высаливаемого иона. «Радиохимия», 3, № 1, 14, 1961.

Свешников Г. Б. Электро-химические процессы на сульфидных месторождениях. Изд. Ленингр. ун-та, 1967.

Севастьянов А. И., Руденко Н. П. О состоянии бериллия в разбавленных водных растворах, изученных путем адсорбции. «Радиохимия», 9, № 2, 256, 1967.

Семенов А. И., Смыслов А. А. Геохимические критерии связи промышленного оруденения с горными породами и проблема источников оруденения. Зап. Всес. минер. о-ва, 96, вып. 5, 584, 1967.

Сергеева В. Ф. Высаливание и всаливание неэлектролитов. «Успехи химии», 34, вып. 4, 717, 1965.

Сергеевич В. И., Жузе Т. П. Исследование вязкости и плотности пластовых вод и бинарных растворов электролитов при разных температурах и давлениях. Тр. Ин-та геол. и разраб. горюч. ископ. АН СССР, т. 2, 104, 1960.

Спкорский Ю. А., Вертепная Г. И., Красильтник М. Г. Физические свойства талой воды. Изв. высш. учебн. завед. Физика, № 3, 12, 1959.

Силли-Бекчурин А. И. О влиянии кинематической плотности, приведенных давлений и проницаемости пород на скорость фильтрации рассолов в нефтеносных горизонтах Урало-Волжской области. Докл. АН СССР, 58, № 6, 1133, 1947.

Силлен Л. Г. Физическая химия морской среды. В сб.: «Океанография», стр. 428. Изд. «Прогресс», 1965.

Скалозубов М. Ф., Кукоз Ф. И., Чернов Г. К., Мадокин В. И., Гайворонская Н. П., Придатко И. А. Влияние омагничивания на некоторые свойства растворов. Журн. прикладной химии, 40, № 1, 42, 1967.

Слоимская М. В. Изучение подвижности и структуры связанной воды глины по спектрам ядерного магнитного резонанса. В сб.: «Физ. методы исслед. минералов осад. пород», стр. 244. Изд. «Наука», 1966.

Смирнов С. И. Рудоносный ли флюид был вскрыт глубокой скважиной в долине Импернал, Южная Калифорния? Бюлл. Моск. об-ва испыт. природы, отд. геол., 42, вып. 3, 87, 1967.

Смит Ф. Г. Обзор физико-химических свойств надкритических флюидов. В сб.: «Экспер. исслед. в обл. петрогр. и рудообраз.», стр. 459. Изд. иностр. лит-ры, 1954.

Соколов Н. Д. Некоторые вопросы теории водородной связи. В сб.: «Водородная связь», стр. 7. Изд. «Наука», 1964.

Старобинец Г. Л., Чижевская А. Б. Термодинамическая характеристика структурных изменений воды, связанных с гидратацией ионов, и избирательность ионного обмена. Журн. физической химии, 40, вып. 6, 1360, 1966.

Страхов Н. М. Основы теории литогенеза, т. 1—2. Изд. АН СССР, 1960.

Страхов Н. М. Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. Госгеолтехиздат, 1963.

Судовиков Н. Г. Метаморфогенное рудообразование. Сов. геология, № 1, 105, 1965.

Сунцов М. А. О фильтрации воды в структурных глинистых породах. В сб. «Гидрогеохим. мат-лы», стр. 62. Изд. АН СССР, 1963.

Сырников Ю. П. Роль воды в автоколебательных процессах в живых системах. Тр. Ленингр. лесотехн. академии, вып. 14, 61, 1966.

Сырников Ю. П. О характере взаимодействия анионов с молекулами воды в растворе. Докл. АН СССР, 118, № 4, 760, 1958.

Сырников Ю. П. Об аномалии вязкости воды. Укр. физический журн., 12, № 1, 42, 1967.

Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Природа взаимодействия воды с поверхностью монтмориллонита. I. Исследование термической дегидратации катионзамещенного монтмориллонита методом инфракрасной спектроскопии. Укр. химический журн., 32, № 11, 1168, 1966.

Тебеняхин Е. Ф., Гусев Б. Т. К вопросу о физико-химических основах влияния магнитного поля на водные растворы электролитов при выделении твердой фазы. Тезисы докл. и сообщ. на Всес. научн. семинаре по пробл. «Магн. обработка воды в проц. обогащения пол. ископ.», стр. 23. Изд. Ин-та горн. дела АН СССР. М., 1966.

Тихомиров В. И. О действии ионов на взаимную упорядоченность молекул воды в водных растворах. Журн. структурной химии, 4, № 4, 521, 1963.

Тугаринов А. И. О причинах формирования оудных провинций. В сб.: «Химия земн. корь», т. I, стр. 153. Изд. АН СССР, 1963.

Тютюнов И. А. Введение в теорию формирования мерзлых пород. Изд. АН СССР, 1961.

Уайт Д. Е., Андерсон Е. Т., Груббс Д. Е. О вероятном рудообразующем магматическом рассоле и метаморфизиующихся породах, вскрытых глубокой скважиной в Южной Калифорнии. В сб.: «Геохимия совр. поствулкан. процессов», стр. 167. Изд. «Мир», 1965.

Уайт Д. Е., Уоринг Г. А. Вулканические эманации. В сб.: «Геохимия совр. поствулкан. процессов», стр. 9. Изд. «Мир», 1965.

Уклонский А. С., Глущенко В. М., Крайнова Л. П. Изотопный состав вод Узбекистана. Изд. «Фан», Ташкент, 1965.

Уточкин В. И. Свободная и связанная вода в белках пшеницы в зависимости от рН. Коллоидный журн., 2, № 5, 399, 1936.

Федоров В. М., Глазун Б. А., Дубинин М. М., Жилеников И. В. Исследование диэлектрических свойств адсорбированной цеолитами воды. Сообщение 3. Диэлектрические потери в системе кристаллы цеолита NaA — вода при средних заполнениях. Изв. АН СССР, сер. химич., № 7, 1129, 1966.

Федякин Н. Н., Дерягин Б. В., Новикова А. В., Талаев М. В. О механизме образования столбиков воды в широких свежестянутых стеклянных капиллярах. Докл. АН СССР, 165, № 4, 878, 1965.

Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Изд. АН СССР, 1946.

Фронтасьев В. П., Шрайбер Л. С. Исследование изменения электронной поляризуемости молекул обычной и тяжелой воды под влиянием температуры. Журн. структурной химии, 6, № 4, 512, 1965.

Хелгесон Г. К. Комплексообразование в гидротермальных растворах. Изд. «Мир», 1967.

Херд Д. Введение в химию гидридов. Изд. иностр. лит-ры, 1955.

Хитаров Н. И. Вопросы формирования гидротермальных растворов. Тр. Лабор. вулканологии АН СССР, вып. 19, 34, 1961.

Хитаров Н. И. Химическая природа растворов, возникающих в результате взаимодействия воды с горными породами при повышенных температурах и давлениях. «Геохимия», № 6, 481, 1966.

Хитаров Н. И. Информация о новых экспериментальных работах по глубинным процессам. «Геохимия», № 9, 1130, 1967.

Холяков И. Л. Характеристика гидротермальных растворов по данным изучения газовой-жидкой включений в минералах. В сб.: «Минералогич. термометрия и барометрия», стр. 174. Изд. «Наука», 1965.

Цветков А. И., Пилоян Г. О. Современные тенденции развития дифференциального термического анализа. Итоги науки, сер. геол., вып. 4, 159. Изд. Ин-та науч. информации АН СССР, 1965.

Чекалюк Э. Б. Роль ретроградной растворимости в процессах аккумуляции и миграции глубинных флюидов. Геологич. журн., 28, № 1, 12, 1968.

Чередищенко А. Н. Тектоно-физические условия минеральных преобразований. Тр. Ин-та геол. наук АН УССР, вып. 15, 1964.

Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре. Изд. АН СССР, 1965.

Чухров Ф. В. О некоторых итогах изучения конституции и свойств минералов. Изв. АН СССР, серия, геол., № 10, 68, 1967.

Шипулин Ф. К. Некоторые вопросы генезиса гидротермального сульфидного оруденения, ассоциированного с самостоятельными малыми интрузиями. «Геология рудных м-ний», № 2, 3, 1963.

Шишкин Н. И., Новак И. И. Изучение межмолекулярных связей в жидкостях. Зависимость инфракрасных спектров поглощения водородной связи от температуры и давления. Журн. технической физики, 23, вып. 9, 1485, 1953.

Штернберг А. А. Состояние воды в надкритической области в связи с проблемами глубинного минералообразования. «Геология рудных м-ний», № 5, 13, 1962.

Щукарев С. А. Состав земной коры и рассеяние микроэлементов в горных породах и почвах в свете современной химии высоких температур. В сб.: «Химия в естестве. науках», стр. 170. Изд. Ленингр. ун-та, 1965.

Юхневич Г. В. Успехи в применении ИК-спектроскопии для характеристики ОН-связей. «Успехи химии», 32, вып. 11, 1397, 1963.

Юхневич Г. В., Сендеров Э. Э. Изучение состояния воды в некоторых цеолитах. «Геохимия», № 1, 48, 1963.

- Ястремский П. С., Самойлов О. Я. Стабилизация структуры водных растворов молекулами неэлектролита и диэлектрическая проницаемость. Журн. структурной химии, 4, № 6, 844, 1963.
- Abu-Namdiyah M. The effect of urea on the structure of water and hydrophobic bonding. J. Phys. Chem., 69, N 8, 2720, 1965.
- Agono M. On the nature of hydrogen bond and the structure of water. Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 57, N 3, 567, 1967.
- Akerlof G. C., Oshry H. I. The dielectric constant of water at high temperatures and in equilibrium with its vapor. J. Amer. Chem. Soc., 72, N 7, 2844, 1950.
- Anderson D. M., Hoekstra P. Crystallization of clay—adsorbed water. Science, 149, N3681, 318, 1965.
- Baker F. B., Newton T. W. The effect of D₂O on the rate of the reaction between oxygen and Pu(III). J. Phys. Chem., 61, N 3, 381, 1957.
- Barrer R. M., Jost W. A note on interstitial diffusion. Trans. Faraday Soc., 45, N 10, 928, 1949.
- Barrer R. M., Reay I. S. S. Sorption by NH₄⁺ and Cs⁺ — montmorillonites and ion fixation. J. Chem. Soc., N 11, 3824, 1958.
- Ben-Naim A. Solubility of noble gases in water and the relation to the structure of water. Israel J. Chem., 2, N 5a, 278, 1964.
- Bernal J. D. The structure of liquids. Scient. Amer., 203, N 2, 125, 1960.
- Beurskens G., Jeffrey G. A., McMillan R. K. Polyhedral clathrate hydrates. VI. Lattice type and ion distribution in some new peralkyl ammonium, phosphonium and sulfonium salt hydrates. J. Chem. Phys., 39, N 12, 3311, 1963.
- Bingham E. C. Fluidity of electrolytes. J. Phys. Chem., 45, N 6, 885, 1941.
- Bjerrum N. Structure and properties of ice. Kong. Danske Vidensk. Selskab (mat.-fys. Medd.), 27, N 1, 1951.
- Blind W. Dolomit in Lithothamnien-Kalk der ostbayerischen Molasse. Neues Jahrb. Geol. und Paläontol. Monatsh., N 8, 460, 1965.
- Booth H. S., Bidwell R. M. Solubility measurement in the critical region. Chem. Rev., 44, N 3, 477, 1949.
- Bortels H. Beziehungen zwischen Witterungsablauf, physikalisch-chemischen Reaktionen, biologischem Geschehen und Sonnenaktivität. Unter besonderer Berücksichtigung einiger mikrobiologischer Versuchsergebnisse. Naturwissenschaften, 38, N 8, 165, 1951.
- Bouyoucos G. I., McCool M. M. Further studies on the freeing point lowering of soils. Mich. Agr. Exp. St. Techn., 31, 1916.
- Brady G. W. Structure in ionic solutions. J. Chem. Phys., 33, N 4, 1079, 1960.
- Brindley G. W., Millhollen G. L. Chemisorption of water at high temperatures on kaolinite: effect on dehydroxylation. Science, 152, N 3727, 1385, 1966.
- Buehrer T. F., Aldrich D. G. Studies in soil structure. VI. Water bound by individual soil constituents as influenced by puddling. Ariz. Agric. Exp. Sta. Techn. Bull., 110, 1946.
- Buijs K., Choppin G. R. Near — infrared studies of the structure of water. I. Pure water. J. Chem. Phys., 39, N 8, 2035, 1963.
- Burnelle L., Coulson C. A. Bond dipole moments in water and ammonia. Trans. Faraday Soc., 53, N 4, 403, 1957.
- Cabicar I., Einhorn F. Veränderung der strukturellen Eigenschaften des Wassers durch Einwirkung elektrischer Kraftfelder. Arch. Meteorol., Geophys. und Bioklimatol., 15, N 1—2, 191, 1967.
- Choppin G. R., Buijs K. Near — infrared studies of the structure of water. II. Ionic solutions. J. Chem. Phys., 39, N 8, 2042, 1963.
- Cochran W. The crystal and molecular structure of salicylic acid. Acta Cryst., 6, N 3, 260, 1953.

- Corey V. B. Adiabatic compressibilities of some aqueous ionic solutions and their variation with indicated liquid structure of the water. *Phys. Rev.*, 64, N 11—12, 350, 1943.
- Coulson C. A., Eisenberg D. Interaction of H₂O molecules in ice. I. The dipole moment of an H₂O molecule in ice. *Proc. Roy. Soc.*, ser. A, 291, N 1427, 445, 1966.
- Danford M. D., Levy H. A. The structure of water at room temperature. *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, N 20, 3965, 1962.
- Davis C. M., Litovitz T. A. Two—state theory of the structure of water. *J. Chem. Phys.*, 42, N 7, 2563, 1965.
- Desnoyers J. E., Verrall R. E., Conway B. E. Electrostriction in aqueous solutions of electrolytes. *J. Chem. Phys.*, 43, N 1, 243, 1965.
- Dieren G. A. M., Scheffer F. E. C. The solubility of naphthalene in supercritical ethylene. *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, N 12, 4085, 1948.
- Dorsey N. E. Properties of ordinary water—substance. Reinhold, N.—Y., 1, 1940.
- Ducros P. La rotation des molécules d'eau et les propriétés diélectriques des zéolites. *Acrh. Sci.*, 12, fasc. spécial, 73, 1959.
- Engelhardt W. Der Porenraum der Sedimente. Springer—Verlag, 1960.
- Eucken A. Association in Flüssigkeiten. *Zeitschr. Elektrochem.*, 52, N 6, 255, 1948.
- Fogo J. K., Benson S. W., Copeland Ch. S. The dielectric constant of supercritical steam. *J. Chem. Phys.*, 22, N 2, 209, 1954.
- Frank E. U. Überkritisches Wasser als elektrolytisches Lösungsmittel. *Angew. Chem.*, 73, N 10, 309, 1961.
- Frank E. U. Physikalisch — chemische Eigenschaften der Materie unter hohem Druck. *Ber. Bunsenges. physik. Chemie*, 70, N 9—10, 944, 1966.
- Frank H. S., Evans M. Free volume and entropy in condensed systems. III. Entropy in binary liquid mixtures; partial molal entropy in dilute solutions; structure and thermodynamics in aqueous electrolytes. *J. Chem. Phys.*, 13, N 11, 507, 1945.
- Frank H. S., Quist A. S. Pauling's model and the thermodynamic properties of water. *J. Chem. Phys.*, 34, N 2, 604, 1961.
- Frank H. S., Wen W.—Y. Structural aspects of ion—solvent interaction in aqueous solutions: a suggested picture of water structure. *Discus. Faraday Soc.*, 24, 133, 1957.
- Freund F. Beiträge zur keramischen Brennprozeß. Teil II. Die wasserabspaltung auf dem Gitter der Tonminerale. *Keramische Zeitschr.*, 19, N 7, 433, 1967.
- Freidman J., Smith R. C. The deuterium content of water in some volcanic glasses. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 15, N 3, 218, 1958.
- Fripiat J. J., Chaussidon J., Touillaux R. Study of dehydration of montmorillonite and vermiculite by infra—red spectroscopy. *J. Phys. Chem.*, 64, N 9, 1234, 1960.
- Frohnsdorff G. J. C., Kington G. L. A note on the thermodynamic properties and infra—red spectra of sorbed water. *Proc. Roy. Soc.*, ser. A, 247, N 1251, 469, 1958.
- Glemser O. Ergebnisse und Probleme von Verbindungen der Systeme Oxyd—Wasser. *Angew. Chem.*, 73, N 24, 785, 1961.
- Goldsmith B. J., Muir J. Surface ion effects in the dielectric properties of adsorbed water films. *Trans. Faraday Soc.*, 56, N 11, 1656, 1960.
- Good W. The effect of solute concentration on fluidity and structure in aqueous solutions of electrolytes. III. Nitrates and chlorates. IV. Sulphates and carbonates. *Electrochim. acta*, 11, N 7, 759, 767, 1966.
- Grant G. H. Relationship between relaxation time and viscosity for water. *J. Chem. Phys.*, 26, N 6, 1575, 1957.
- Grant N. H., Clark D. E., Alburn H. E. Imidazole— and base — catalyzed hydrolysis of penicillin in frozen systems. *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, N 21, 4476, 1961.

- Haggis G. H., Hasted J. B., Buchanan T. I. The dielectric properties of water in solutions. *J. Chem. Phys.*, 20, N 9, 1452, 1952.
- Hall L. Origin of ultrasonic absorption in water. *Phys. Rev.*, 73, N 7, 775, 1948.
- Hall W. E., Friedman J. Composition of fluid inclusions, cave-in-rock fluorite district, Illinois, and Upper Mississippi valley zinc-lead district. *Econ. Geol.*, 58, N 6, 886, 1963.
- Hasted J. B., Ritson D. M., Collie C. H. Dielectric properties of aqueous ionic solutions. Parts I and II. *J. Chem. Phys.*, 16, N 1, 1, 1948.
- Himmelblau D. M. Partial molar heats and entropies of solution for gases dissolved in water from the freezing to near the critical point. *J. Phys. Chem.*, 63, N 11, 1803, 1959.
- Holzappel W., Frank E. U. Leitfähigkeit und Ionendissoziation des Wassers bis 1000° C u 100 kbar. *Ber. Bunsenges. physik. Chemie*, 70, N 9—10, 1105, 1966.
- Horne R. A., Johnson D. S. The viscosity of water under pressure. *J. Phys. Chem.*, 70, N 7, 2182, 1966.
- Horne R. A., Johnson D. S. The effect of electrolyte addition on the viscosity of water under pressure. *J. Phys. Chem.*, 71, N 4, 1147, 1967.
- Hughes D. I., Palevsky H., Kley W., Tunkelo E. Atomic motions in water by scattering of cold neutrons. *Phys. Rev.* 119, N 3, 872, 1960.
- John M. S., Grosh J., Ree T., Eyring H. Significant — structure theory applied to water and heavy water. *J. Chem. Phys.*, 44, N 4, 1465, 1966.
- Joshi K. M., Kamat P. V. Effect of magnetic field on the physical properties of water. *J. Indian Chem. Soc.*, 43, N 9, 620, 1966.
- Kamb B. Structure of ice VI. *Science*, 150, N 3693, 205, 1965.
- Kato Ch. Differential thermal analysis of clay minerals between the temperatures of 0° and -195° C. *J. Ceramic Assoc. Japan*, 67, N 763, 243, 1959.
- Klement R. Der Fluorgehalt der Knochen und Zähne. *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 68, N 11, 2012, 1935.
- Kokubu N., Mayeda T., Urey H. C. Deuterium content of minerals, rocks and liquid inclusion from rocks. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 21, N 3—4, 247, 1961.
- Kölbl L. Entstehung und Diagenese von Tiefenwässern aus dem Kalkalpinen Untergrund des Wiener Beckens. *Erdoel—Erdgas Zeitschr.* 83, N 3, 72, 1967.
- Kossel W. Über Kristallwachstum. *Naturwissenschaften*, 18, N 44, 901, 1930.
- Kraus K. A., Raridon R. J. Temperature dependence of some cation exchange equilibria in the range 0 to 200°. *J. Phys. Chem.*, 63, N 11, 1901, 1959.
- Larsson K.—E., Dahlborg U. Some vibrational properties of solid and liquid H₂O and D₂O derived from differential cross — section measurements. *J. Nucl. Energy*, 16, N 2, 81, 1962.
- Latimer W. M., Rodebush W. H. Polarity and ionization from the standpoint of the lewis theory of valence. *J. Amer. Chem. Soc.*, 42, N 7, 1419, 1920.
- Leckenby R. E., Robbins E. J. The observation of double molecules in gases. *Proc. Roy. Soc., ser. A*, 291, N 1426, 389, 1966.
- Leonard R. A., Low Ph. F. Effect of gelation on the properties of water in clay systems. *Clays and Clay Minerals*, p. 311. Pergamon Press, 1964.
- Lippincott E. R., Weir C. E., Van Valkenburg A., Bunting E. N. Studies of infra-red absorption spectra of solids at high pressures. *Spectrochim Acta*, N 16, 1, 58, 1960.
- Low Ph. F., Lovell C. W. The factor of moisture in frost action. *Highway research board Bull.*, 255, 1959.
- Luck W. Über die Assoziation des flüssigen Wassers. *Fortschr. chem. Forsch.*, 4, N 4, 653, 1964.

- Luck W. Zur Assoziation des Wassers. II. Salzeffekte auf die Ultrarotbanden des Wassers. Ber. Bunsenges. physik. Chemie, 69, N 1, 69, 1965.
- Luzzati V. Structure cristalline de $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. II. Localisation des atomes d'hydrogène; discussion des erreurs; description de la structure. Acta Cryst., 6, N 2, 157, 1953.
- Manheim F. T. A hydraulic squeezer for obtaining interstitial water from consolidated and unconsolidated sediments. U. S. Geol. Surv. Prof. Paper, N° 550C, 256, 1966.
- Marchi R. P., Eyring H. Application of significant structure theory to water. J. Phys. Chem., 68, N 2, 221, 1964.
- Mayburg S. Effect of pressure on the low frequency dielectric constant of ionic crystals. Phys. Rev., 79, N 2, 375, 1950.
- Miller A. A. «Free volume» and the viscosity of liquid water. J. Chem. Phys., 38, N 7, 1568, 1963.
- Mitchell J. K. Fundamental aspects of thixotropy in soils. J. Soil Mechanics and Foundations Div., Proc. Amer. Soc. Civil Eng., 86, N SM3, 19, 1960.
- Moore T. S., Winmill T. F. The state of amines in aqueous solution. J. Chem. Soc., 101—102, N 598, 1635, 1912.
- Némethy G., Scheraga H. A. Structure of water and hydrophobic bonding in proteins. I. A model for the thermodynamic properties of liquid water. J. Chem. Phys., 36, N 12, 3382, 1962.
- Némethy G., Scheraga H. A. Structure of water and hydrophobic bonding in proteins. IV. The thermodynamic properties of liquid deuterium oxide. J. Chem. Phys., 41, N 3, 680, 1964.
- Noyes R. M. Thermodynamics of ion hydration as a measure of effective dielectric properties of water. J. Amer. Chem. Soc., 84, N 4, 513, 1962.
- Ölander A., Liander H. The phase diagram of sodium chloride and steam above the critical point. Acta Chem. Scand., 4, N 9, 1437, 1950.
- Owen B. B., Miller R. C., Milner C. E., Cogan H. L. The dielectric constant of water as a function of temperature and pressure. J. Phys. Chem., 65, N 11, 2065, 1961.
- Van Panthaleon van Eck C. L., Mendel H., Fahrenfort J. A tentative interpretation of the results of recent X-ray and infra-red studies of liquid water and $\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O}$ mixtures. Proc. Roy. Soc., ser. A, 247, N 1251, 472, 1958.
- Pauling L. Hydrogen bonding. London, 1959.
- Pelah I., Imry Y. A simple interpretation of the quasielastic scattering of slow neutrons in water. Phys. Letters, 21, N 3, 248, 1966.
- Piccardi G. The chemical basis of medical climatologie. Springfield, Illinois, 1962.
- Piccardi G. Intensity of Solar corona, Wolf number, biological and chemical tests. Geofisica e Meteorologia, 14, N 3—4, 77, 1965.
- Pople J. A. Molecular association in liquids. II. A theory of the structure of water. Proc. Roy. Soc., ser. A, 205, N 1081, 163, 1951.
- Quist A. S., Marshall W. C. Estimation of the dielectric constant of water to 800°. J. Phys. Chem., 69, N 9, 3165, 1965.
- Rajeswara Rao N., Ramanaiah K. V. Depolarization study of the components of the Raman band of water: evaluation of the relative abundance of the $(\text{H}_2\text{O})_5$ and H_2O species. Indian J. pure appl. Phys., 4, N 3, 105, 1966.
- Reynolds J., Sternstein S. S. Effect of pressure on the infra-red spectra of some hydrogen-bonded solids. J. Chem. Phys., 41, N 1, 47, 1964.
- Röntgen W. C. Über die Constitution des flüssigen Wassers. Ann. Phys. und Chem., 45, N 1, 91, 1892.
- Roth G. Elektronenbeugungsuntersuchung an Flüssigkeiten. III. Wasser. Zeitschr., Naturforsch., 18a, N 4, 520, 1963.
- Rusche E. W., Good W. B. Search for discontinuities in the temperature dependence of the dielectric constant of pure water from -5° to $+25^\circ\text{C}$. J. Chem. Phys., 45, N 12, 4667, 1966.

- Sato H. T. A simple model of aqueous solution of strong electrolyte. *J. Phys. Soc. Japan*, 15, N 6, 1134, 1960.
- Seibold E. Jahreslagen in Sedimenten der mittleren Adria. *Geol. Rundschau*, 47, N 1, 100, 1958.
- Seibold E., Wiegert R. Untersuchungen des zeitlichen Ablaufs der Sedimentation im Malo Jezero (Mljet, Adria) auf Periodizitäten. *Zeitschr. Geophys.*, 26, N 2, 87, 1960.
- Shubata S., Bartell L. S. Electron-diffraction study of water and heavy water. *J. Chem. Phys.*, 42, N 4, 1147, 1965.
- Stewart G. W. Comparison of X-ray diffraction curves of water and deuterium oxide at 25° C. *J. Chem. Phys.*, 2, N 9, 558, 1934.
- Stevenson D. P. On the monomer concentration in liquid water. *J. Phys. Chem.*, 69, N 7, 2145, 1965.
- Tammann G. Über die Binnendrucke in Lösungen. *Zeitschr. physik. Chem.*, 11, N 5, 676, 1893.
- Töddeide K. Wäßrige Lösungen bei hohen Drucken und Temperaturen. *Ber. Bunsenges. physik. Chemie*, 70, N 9-10, 1022, 1966.
- Van Meerssche M., Dereppe J.—M. Mouvements des molécules d'eau dans les hydrates. Comparasion des résultats de RMN et de diffraction. *J. chim. phys. et phys.—chim. Biol.*, 63, N 1, 17, 1966.
- Van Thiel M., Becker E. D., Pimentel G. C. Infrared studies of hydrogen bonding of water by the matrix isolation technique. *J. Chem. Phys.*, 27, N 2, 486, 1957.
- Vidulich G. A., Evans D. F., Kay R. L. The dielectric constant of water and heavy water between 0 and 40°. *J. Phys. Chem.*, 71, N 3, 656, 1967.
- Vogel J. C., Ehhalt D., Roether W. A survey of the natural isotopes of water in South Africa. *Radioisotopes Hydrol*, p. 407. Vienna, 1963.
- Walrafen G. E. Raman spectral studies of water structure. *J. Chem. Phys.*, 40, N 11, 3249, 1964.
- Walrafen G. E. Raman spectral studies of the effects of urea and sucrose on water structure. *J. Chem. Phys.*, 44, N 10, 3726, 1966.
- Wang J. H. Effect of ions on the self — diffusion and structure of water in aqueous electrolytic solutions. *J. Phys. Chem.*, 58, N 9, 686, 1954.
- Wechsler A. E., Claser P. E., Germeles A. E. Investigation of water extraction processes for use on the moon. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 123, N 2, 1148, 1965.
- Whalley E. Effect of pressure on the refractive and dielectric properties of solids and liquids. *Advances High. Press. Res. Vol. I*, 143. Acad. Press., 1966.
- Wicke E. Strukturbildung und molekulare Beweglichkeit im Wasser und in wäßrigen Lösungen. *Angew. Chem.*, 78, N 1, 1, 1966.
- Wyman J., Ingalls E. N. The dielectric constant of deuterium oxide. *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, N 5, 1182, 1938.
- Zen E-An, Hanshaw B. B. Osmotic equilibrium and mechanics of overthrust faulting. *Geol. Soc. Amer. Spec. Paper.*, N 82, 232, 1965.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	Стр. 3
--------------------	-----------

Часть I

Структурные особенности жидкой воды

Глава 1. Необычность физических свойств воды	7
Глава 2. Понятие водородной связи	10
Глава 3. Водородная связь в воде	12
Глава 4. Геометрия льдоподобных образований в жидкой воде	18
Глава 5. Двухструктурные модели жидкой воды	21
Глава 6. Структурно-однородная модель жидкой воды О. Я. Самойлова	24
Глава 7. Энергия водородной связи в молекулах воды	29
Глава 8. Влияние температуры на структуру воды	31
Глава 9. Влияние давления на структуру воды	42
Глава 10. Влияние внешних полей на структуру воды	46
Глава 11. Структура воды в близ- и надкритическом состоянии	50
Глава 12. Структура воды в связанном состоянии. Теплота смачивания	52
Глава 13. Взаимосвязь между структурой воды и ее физическими свойствами	57
Глава 14. «Структурная память» воды	63
Глава 15. Структура и свойства тяжелой воды	65

Часть II

Структурные особенности водных растворов

Глава 16. Влияние растворенных ионов на структуру и физические свойства воды. Понятие структурной температуры и внутреннего давления	67
Глава 17. Характер взаимосвязи ионов и молекул воды	71

Глава 18. Гидратация ионов. Понятия положительной и отрицательной гидратации	77
Глава 19. Растворение неполярных молекул в воде	83
Глава 20. Количественная характеристика воздействия отдельных ионов на структуру воды	87
Глава 21. Различия во взаимодействии катионов и анионов с молекулами воды. Совместное воздействие ионов на структуру воды.	95
Глава 22. Влияние растворенных ионов на структуру воды в зависимости от ее температуры	97
Глава 23. Растворяющая способность воды в зависимости от ее температуры	103
Глава 24. Влияние концентрации растворенных ионов на структуру воды	106
Глава 25. Влияние давления на структуру водных растворов	109
Глава 26. Влияние внешних полей на структуру водных растворов	110
Глава 27. Поведение неполярных молекул при структурных изменениях водных растворов. Явления высаливания и всаливания неполярных молекул	116
Глава 28. Молекулярно-кинетическая теория высаливания О. Я. Самойлова	119
Глава 29. Растворяющая способность воды в близ- и надкритическом состоянии	122
Глава 30. Растворяющая способность тяжелой воды	126

Часть III

Значение структурных особенностей воды для интерпретации геологических процессов

Глава 31. Концентрация элементов в подземных водах	128
Глава 32. Концентрация элементов в поровых водах	133
Глава 33. Переход элементов из твердой фазы пород в растворенное состояние	134
Глава 34. Взаимоотношение между твердой поверхностью минеральных частиц и водой	138
Глава 35. Некоторые пути использования структурных особенностей воды для геологических интерпретаций	147
Влияние температуры и давления на физические свойства воды	148
Влияние растворенных компонентов на физические свойства воды	164
Влияние твердой поверхности пород и минералов на изменение физических свойств связанной воды	169
Влияние естественных внешних полей на физические свойства воды	190
Заключение	195
Литература	199