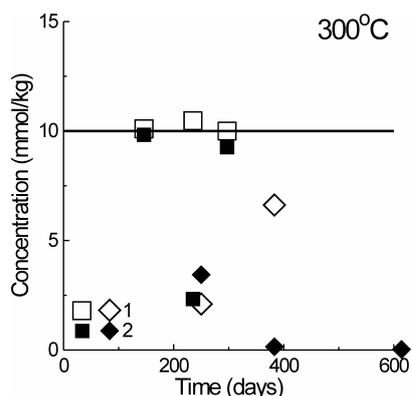


**НАРУШЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ КВАРЦ-ВОДА-ПАР****Алексеев В.А., Медведева Л.С. (ГЕОХИ РАН)***alekseyev-v@geokhi.ru*Ключевые слова: *кварц, вода, пар, нарушение равновесия, испарение*

Кварц (здесь подразумевается низкотемпературный кварц) является наиболее распространенным минералом кремнезема, который устойчив, по крайней мере, до 573°C и 20 кбар [1, 2]. Метастабильный опал со временем превращается в кварц, как в природных, так и в экспериментальных условиях [3-9]. При температурах около 300°C и давлении насыщенного водяного пара, длительность опубликованных опытов не превышала месяца. Мы провели более длительные эксперименты в системе кварц-вода-пар при 300-350°C и обнаружили, что кварц в области своей стабильности превращается в опал [10, 11]. Эти результаты противоречат всем опубликованным экспериментальным данным. Теперь мы выполнили значительно более длительные опыты при тех же условиях. В данной работе представлены результаты этих опытов, а также гипотеза, объясняющая их.

Выполнено две серии опытов с разным отношением масс кварца и воды: 1) 0.3-0.5 (кристалл кварца) и 2) 0.0012 (дробленый (10-60 мкм) кварц). Опыты проводились в герметичных золотых или платиновых ампулах в вертикальном положении. При температуре опытов (300±2°C) паровая фаза занимала около 30% объема ампул. После опытов автоклавы закачивались в холодной воде. Растворы фильтровались и анализировались на Si с помощью атомной эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Внутренние стенки ампул изучались с помощью эндоскопа, чтобы обнаружить место образования новых корочек кремнезема. Для более полного извлечения корочек использовался пластмассовый скребок. Твердые фазы кремнезема промывались, высушивались, взвешивались и анализировались с помощью светового микроскопа. Затем они измельчались в корундовой ступке и анализировались с помощью рентгенографического анализа.

Исходный кварц сохранился во всех экспериментах серии 1, но концентрация растворенного кремнезема ( $m_{\text{SiO}_2}$ ) была близка к растворимости кварца только в трех экспериментах (рис.1).



**Рис.1.** Зависимость концентрации растворенного кремнезема от времени при 300°C в присутствии границы раздела вода-пар. 1 - серия с кристаллами кварца (большой избыток кремнезема относительно растворимости кварца); 2 - серия с дробленным кварцем (двукратный избыток кремнезема). Опыты проводились в золотых (квадраты) и платиновых ампулах (ромбы). Горизонтальная линия соответствует растворимости кварца [12]

В двух из них с продолжительностью 146 и 297 сут. потеря массы кристалла кварца была почти равна массе кремнезема в растворе, и новая фаза кремнезема не наблюдалась (табл., серия 1). В остальных экспериментах  $m_{\text{SiO}_2}$  была ниже растворимости кварца. В этих двух опытах (250 и 383 сут.), а также в одном эксперименте с  $m_{\text{SiO}_2}$ , близкой к растворимости кварца (235 сут.) потеря массы кристалла кварца намного превышала массу кремнезема в растворе (табл., серия 1). В тех же опытах с внутренних стенок ампул собраны ново образованные корочки кремнезема в количестве, сопоставимом с потерей массы кристаллов. Эти корочки располагались чуть выше мениска раствора в виде выпуклых белых ободков, сложенных стекловатым почковидным материалом. Они были диагностированы с помощью рентгеновской дифракции

## Условия и результаты опытов

Время, сут. (материал ампул)	отдельный кристалл кварца (серия 1)						дробленый кварц (серия 2)		
	Масса воды, г	Исходная масса кварца, мг	$m_{\text{SiO}_2}$ , ммоль кг <sup>-1</sup>	Потеря массы кристалла, мг	Масса кремнезема в р-ре, мг <sup>†</sup>	Новые фазы кремнезема, мг	Масса воды, г	Исходная масса кварца, мг	$m_{\text{SiO}_2}$ , ммоль кг <sup>-1</sup>
146 (Au)	1.43	483.45	10.1	0.80	0.87	<0.1	1.52	1.83	9.83
235 (Au)	1.42	567.20	10.5	6.00	0.89	2.2	1.52	1.83	2.33
250 (Pt)	1.85	788.80	2.10	30.65	0.23	28.2	2.05	2.46	3.44
297 (Au)	1.44	463.95	10.0	0.75	0.86	<0.1	1.52	1.83	9.26
383 (Pt)	1.86	883.70	6.62	89.6	0.74	85.4	2.125	2.55	0.15
614 (Pt)				утечка			2.25	2.70	0.027

<sup>†</sup> Вычислено из  $m_{\text{SiO}_2}$  и массы воды.

как опал-КТ (235 сут.) и опал-К + кварц (250 и 383 сут.). Кварц в этих образцах имел размер до 2 мм и был вторичным по отношению к исходному кристаллу кварца.

Во второй серии исходный кварц сохранился только в двух экспериментах с  $m_{\text{SiO}_2}$ , близкой к растворимости кварца (рис.1.). В остальных экспериментах этой серии  $m_{\text{SiO}_2}$  была значительно ниже растворимости кварца, и со временем она понижалась почти до нуля. В этих опытах исходный кварц полностью превратился в новую фазу кремнезема, представленную тонким белым налетом на внутренних стенках ампул выше мениска. Нам не удалось ее собрать в количестве, достаточном для идентификации с помощью рентгеновской дифракции. Приятным исключением был самый длительный опыт с очень низкой  $m_{\text{SiO}_2}$ , равной 0.027 ммоль/кг (табл., серия 2). В этом опыте новая фаза кремнезема была представлена друзой сросшихся кристаллов выше мениска с массой, равной массе исходного кварца (2.7 мг). Эта фаза идентифицирована как чистый кварц. Он повторно растворялся в воде при 300°C. В результате  $m_{\text{SiO}_2}$  уже через неделю достигла половины растворимости кварца (4.8 ммоль/кг). Это значит, что здесь мы имеем дело с обычным кварцем и его обычной растворимостью. Таким образом, исходный и конечный минерал в реакции был одним и тем же. Различие заключалось в том, что в начале реакции кварц был в растворе, насыщенном кремнеземом, а в конце реакции кварц был выше раствора, лишенного кремнезема.

Мы предложили следующую гипотезу для объяснения этой необычной реакции. В закрытой системе кварц-вода-пар должны установиться два динамических равновесия с равными скоростями противоположно направленных процессов: 1) химическое (растворение и осаждение кварца) и 2) физическое (испарение и конденсация воды). В процессе испарения в паровую фазу переходит только чистая вода, а кремнезем остается в растворе. Однако эти равновесия нарушаются вследствие пленочного переноса раствора выше мениска под действием поверхностных сил [13]. Испарение воды приводит к более резкому увеличению  $m_{\text{SiO}_2}$  в пленке, чем в объеме раствора, вследствие малой толщины пленки. Диффузия растворенного кремнезема из пленки в объем раствора, вызванная градиентом концентрации, подавляется противоположно направленным процессом смачивания стенок ампул свежими порциями раствора. В результате выше мениска осажается обычный опал. Кремнезем лучше смачивается водой, чем золото или платина [14]. Поэтому образование опала ускоряет движение и испарение пленки раствора. При этом скорость удаления кремнезема из раствора становится больше, чем скорость растворения кварца. В результате  $m_{\text{SiO}_2}$  в объеме раствора становится ниже растворимости кварца даже в его присутствии (250 и 383 сут. в табл., серия 1). После полного растворения кварца реакция продолжается за счет уменьшения  $m_{\text{SiO}_2}$  в объеме раствора. При этом раствор, поступающий к

опалу, насыщен кремнеземом все в меньшей и меньшей степени. В результате опал перекристаллизовывается обратно в кварц, и раствор истощается кремнеземом (последний опыт в табл., серия 2). Таким образом, равновесие кварц-вода переходит в неравновесное состояние под действием поверхностных сил.

С точки зрения изложенной гипотезы, отсутствие отчетливой зависимости  $m_{\text{SiO}_2}$  от времени объясняется тем, что разные корочки, образовавшиеся выше мениска, прикреплены к стенкам ампулы с разной силой. Слабо прикрепленные корочки могут падать, растворяться и увеличивать  $m_{\text{SiO}_2}$  случайным образом. В результате такого «естественного отбора» в очень длительных экспериментах сохраняются только крепко прикрепленные корочки. Маловероятно, чтобы конкретной причиной колебаний  $m_{\text{SiO}_2}$  был разный материал ампул, поскольку отчетливое влияние этого фактора на  $m_{\text{SiO}_2}$  не наблюдалось (рис.1.). Значительно более важным фактором может оказаться шероховатость внутренних стенок ампул. Она может влиять на интенсивность реакции через разную степень смачивания стенок раствором и разную силу прикрепления корочек к стенкам.

Неравновесные отношения между вторичным кварцем, расположенным выше мениска, и объемом раствора могут поддерживаться как угодно долго, поскольку движение кремнезема между ними возможно только в одном направлении к кварцу. Такое упорядочение внутренней структуры характерно для диссипативных систем [15]. Однако в противоположность обычным диссипативным системам, которые образуются в открытых условиях вдали от равновесия, наша система начинает формироваться в закрытых равновесных условиях. Поскольку почти все минералы хорошо смачиваются водой, это явление может быть широко распространено как в экспериментальных, так и в природных условиях. Это обстоятельство следует учитывать при изучении равновесий, кинетики и механизмов реакций различных минералов с двухфазными флюидами.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 08-05-00164)*

### **Литература**

1. Дэна Дж., Дэна Э.С., Фрондель К. Система минералогии. Т. 3. Минералы кремнезема // М.: Мир. 1966. 431 с.
2. Dove P.M. Kinetic and thermodynamic controls on silica reactivity in weathering environments // *Rev. Mineral.* 1995. 31. P. 235-290.
3. Isaacs C.M. Influence of rock composition on kinetics of silica phase changes in the Monterey Formation, Santa Barbara area, California // *Geology.* 1982. 10. P. 304-308.
4. Lynne B.Y., Campbell K.A., Moore J.N., Browne P.R.L. Diagenesis of 1900-year-old siliceous sinter (opal-A to quartz) at Opal Mound, Roosevelt Hot Springs, Utah, U.S.A. // *Sedimentary Geology.* 2005. 179. P. 249-278.
5. Carr R.M., Fyfe W.S. Some observations on the crystallization of amorphous silica // *Amer. Mineral.* 1958. 43. P. 908-916.
6. Bettermann P., Liebau F. The transformation of amorphous silica to crystalline silica under hydrothermal conditions // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1975. 53. P. 25-36.
7. Mizutani S. Transformation of silica under hydrothermal conditions // *J. Earth Sci. Nagoya Univ.* 1966. 14. P. 56-88.
8. Campbell A.S., Fyfe W.S. Hydroxyl ion catalysis of the hydrothermal crystallization of amorphous silica; a possible high temperature pH indicator // *Amer. Mineral.* 1960. 45. P. 464-468.
9. Fyfe W.S., McKay D.S. Hydroxyl ion catalysis of the crystallization of amorphous silica at 330°C and some observations on the hydrolysis of albite solutions // *Amer. Mineral.* 1962. 47. P. 83-89.
10. Алексеев В.А., Медведева Л.С., Старшинова Н.П. Осаждение кремнезема из раствора, недосыщенного относительно кварца // *Вестник Отделения наук о Земле РАН.* № 1'(24)2006.  
URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2006/informbul\\_thesis.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2006/informbul_thesis.pdf)
11. Алексеев В.А., Медведева Л.С., Старшинова Н.П. Неустойчивость кварца в воде при 300-400°C // *Вестник Отделения наук о Земле РАН.* № 1'(25)2007.  
URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2007/informbul-1\\_2007/hydroterm-2.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2007/informbul-1_2007/hydroterm-2.pdf)
12. Manning C.E. The solubility of quartz in H<sub>2</sub>O in the lower crust and upper mantle // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1994. 58. P. 4831-4839.

13. Зарайский Г.П., Балашов В.Н. Механизмы транспорта гидротермальных растворов // Геологический журнал. 1983. 43. Р. 38-49.
14. Адамсон А. Физическая химия поверхностей // М.: Мир. 1979. 568 с.
15. Николис Г., Пригожин И. Познание сложного. Введение // М.: Мир. 1990. 344 с.

---

*Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(27) 2009*

*Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2009 года (ЕСЭМПГ-2009)*

*URL: [http://www.segis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2009/informbul-1\\_2009/hydroterm-3.pdf](http://www.segis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2009/informbul-1_2009/hydroterm-3.pdf)*

*Опубликовано 1 сентября 2009 г.*

*© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2009*

*При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на «Вестник Отделения наук о Земле РАН» обязательна*