

## РАЗЛИЧИЕ МЕХАНИЗМОВ И СКОРОСТЕЙ РАСТВОРЕНИЯ И ОСАЖДЕНИЯ КВАРЦА ПРИ 150°C

© 2003 г. В. А. Алексеев, Л. С. Медведева, Ю. Г. Тацкий

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН

119991 ГСП-1, Москва, ул. Косыгина, 19

E-mail: alekseyev@geokhi.ru

Поступила в редакцию 24.07.2001 г.

Для реакции кварц–вода  $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4^0$  обычно используется следующее уравнение скорости:

$$dm/dt = k_d(S/M)(1 - m/m_{\text{eq}}),$$

где  $m$  и  $m_{\text{eq}}$  – фактическая и равновесная концентрации кремнезема в растворе,  $t$  – время,  $k_d$  – константа скорости растворения,  $S$  – площадь поверхности кварца,  $M$  – масса воды. Это уравнение используется в математическом моделировании не только для недосыщенных растворов, но и для пересыщенных, где экспериментальных данных очень мало.

Чтобы восполнить пробел, выполнены эксперименты в системе кварц–вода при 150°C. Растворение кварца хорошо описывалось этим уравнением при  $k_d = 9.7 \times 10^{-11}$  моль м<sup>-2</sup> сек<sup>-1</sup>, что близко к ранее опубликованным значениям  $k_d$ . При этом концентрация кремнезема в растворе уже за месяц вплотную приближалась к равновесной. Осаждение же кварца в исследованном интервале времени (7 мес) практически не происходило. Это свидетельствует о нарушении принципа микроскопической обратимости, заложенного в уравнение, т.е. растворение и осаждение кварца происходят с разной скоростью и по разным реакционным механизмам. В частности, осаждение кварца протекает, по-видимому, через образование  $\alpha$ -кристобалита, метастабильной модификации кремнезема.

Приведенные данные получены в опытах, где использовался дробленый кварц, предварительно обработанный свежими порциями воды (5 раз по 3 сут) при 250°C. Без такой обработки скорость осаждения кварца была значительно выше из-за присутствия пылевидных частиц. Эти частицы образовались не при дроблении кварца, а в результате его предварительного растворения. Вероятнее всего, пылевидные частицы отщеплялись от поверхности более крупных в результате преимущественного растворения кварца вдоль поверхностных дефектов, которые образовались при его дроблении.

К настоящему времени выполнено много измерений скорости растворения кварца в чистой воде при разных температурах [1–9], в растворах с разными значениями pH [10–11], концентраций различных катионов [4, 5, 7, 12, 13] и органических лигандов [6, 14]. В ряде работ исследовалась связь скорости растворения с дислокациями в кварце [3], с ямками травления на его поверхности [15–17], с изотопным составом воды [18].

Влияние степени насыщения раствора на скорость реакции кварц–вода



выражается следующим уравнением скорости [2, 8, 9]:

$$\frac{dm}{dt} = k_d \frac{S}{M} \left(1 - \frac{m}{m_{\text{eq}}}\right), \quad (2)$$

где  $m$  и  $m_{\text{eq}}$  – фактическая и равновесная концентрации кремнезема в растворе (моль/кг);  $t$  – время

(сек),  $k_d$  – константа скорости растворения (моль м<sup>-2</sup> сек<sup>-1</sup>);  $S$  – площадь поверхности минерала (м<sup>2</sup>);  $M$  – масса воды (кг). Общая скорость реакции, представленная уравнением (2), является разностью скоростей прямой и обратной реакций:

$$\frac{dm}{dt} = k_d \frac{S}{M} - k_p \frac{S}{M} m, \quad (3)$$

где  $k_p$  – константа скорости осаждения (кг м<sup>-2</sup> сек<sup>-1</sup>). Идентичность уравнений (2) и (3) обеспечивается использованием принципа микроскопической обратимости [19]:

$$m_{\text{eq}} = k_d/k_p. \quad (4)$$

Принятие этого принципа означает допущение, что реакции растворения и осаждения одного и того же минерала протекают через серию одних и тех же элементарных стадий, одна из которых является скоростью-контролирующей в обоих случаях. В качестве вероятного кандидата на роль такой стадии предлагается реакция отрыва и при-

соединения поверхностного комплекса  $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , состояние которого является промежуточным между состояниями кремнезема в растворе и в твердой фазе. Обратимость этой элементарной стадии лучше всего должна обеспечиваться в позициях углов ("kinks"), которые имеют равные количества свободных и занятых связей [19]. Благодаря принципу микроскопической обратимости, уравнение (2) используется для описания кинетики не только растворения кварца, но также и его осаждения ( $m > m_{\text{eq}}$ ). В частности, оно применялось Римстидтом и Барнсом [2] для оценки надежности кварцевого геотермометра, с помощью которого определяется температура геотермального резервуара на глубине исходя из температурной зависимости растворимости кварца и концентрации кремнезема в растворе, который изливается на поверхность из этого резервуара. Согласно оценке этих авторов, показания кварцевого геотермометра верны для геотермальных систем с высокими скоростями фильтрации раствора  $v$  и низкими отношениями  $S/M$ . Наша оценка с использованием тех же уравнений и констант дала принципиально иные результаты [20]: скорость осаждения кварца настолько высока, что при любых реальных значениях  $v$  и  $S/M$  образование сильно пересыщенных растворов невозможно, т.е. кварцевый геотермометр должен всегда давать сильно заниженные значения температуры геотермального резервуара<sup>1</sup>. Такое заключение, однако, противоречит природным наблюдениям для многих геотермальных систем, где у поверхности фиксировались высокие пересыщения растворов относительно кварца, причем концентрации кремнезема в растворах, изливавшихся на поверхность, соответствовали растворимости кварца при температуре геотермального резервуара [21, 22]. Возможное объяснение этого противоречия заключается в том, что реакция (1) в обратную сторону протекает значительно медленнее, чем следует из уравнения (2). На эту мысль нас натолкнули следующие факты. Во-первых, кинетика осаждения кварца экспериментально изучена значительно хуже, чем кинетика его растворения [23, 24]. Лишь в работах [2, 9] значения  $k_d$  получены в опытах, в которых кварц не только растворялся, но и осаждался. В одной из этих работ [9] значения  $k_p$ , полученные в опытах по растворению кварца, на порядок больше, чем в опытах по осаждению кварца. Во-вторых, имеются неопубликованные данные Рафальского Р.П. и Присягиной Н.И., ко-

торые выполнили 2 серии экспериментов с дробленым кварцем и растворами  $\text{NaCl}$  ( $1m$ ) и/или  $\text{HCl}$  ( $0.001m$ ) по подходу к равновесию при  $150^\circ\text{C}$  с двух сторон: снизу и сверху, т.е. со стороны низких и высоких концентраций кремнезема в растворе. В последнем случае раствор с кварцем предварительно выдерживался при более высокой температуре ( $250^\circ\text{C}$ ). За месяц при подходе снизу концентрация кремнезема в растворе повышалась от 0 до 2.5 ммоль/кг, что близко к равновесной, а при подходе сверху она практически не менялась и оставалась на уровне  $\sim 7$  ммоль/кг. Эту схему экспериментов мы использовали и в настоящей работе с целью подтвердить или опровергнуть наше предположение о разных механизмах и скоростях растворения и осаждения кварца. Для получения более надежных результатов в эту схему внесены некоторые усовершенствования, которые касаются в основном методики приготовления исходного материала и фильтрации закалочного раствора.

## МЕТОДИКА

В экспериментах использовался природный кварц, который был получен в Минералогическом музее им. А.Е. Ферсмана. Друза прозрачных кристаллов кварца дробилась, куски измельчались в агатовой ступке и просеивались через латунное сито с размером ячеек 0.1 и 0.5 мм. Более тонкая фракция 0.02–0.05 мм получена путем седиментации в воде. Обе фракции отмывались от пылевидных частиц в воде с ультразвуком. Отсутствие в кварце примесей других минералов подтверждено рентгенографическим анализом, изучением прозрачных шлифов в оптическом микроскопе и с помощью трансмиссионного электронного микроскопа (ТЭМ).

Навески дробленых и очищенных фракций кварца и аликвоты дистиллированной воды в весовом соотношении 1 : 2 помещались в платиновую ампулу. Доля заполнения свободного пространства ампулы водой составляла 0.7. Ампулы герметично заваривались с помощью электрической дуги и прогревались при заданной температуре ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ) и давлении насыщенного водяного пара определенное время в суховоздушном термостате [25]. После закалки в холодной воде (5 мин) ампула вскрывалась и раствор фильтровался через мембранный фильтр (размер пор 0.12 мкм) или через ядерный ультрафильтр (размер пор 0.03 мкм) по вакуумом. Раствор анализировался на рН (потенциометрия), затем разбавлялся раствором  $\text{HCl}$  (рН 2) в 5 раз и в нем определялось валовое содержание кремния методом атомной эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП). Этим методом учитывался не только растворенный кремнезем, но также и коллоидные его частицы. Для контроля некото-

<sup>1</sup> Из нашей переписки с Римстидтом Д.Д. выяснилась причина разных результатов оценки кварцевого геотермометра. Дело в том, что в работе [2] в качестве константы скорости осаждения ошибочно использована константа скорости растворения, которая в интервале  $25\text{--}300^\circ\text{C}$  имеет значительно меньшие значения (на 2–4 порядка). В результате этого скорость осаждения кварца также оказалась сильно заниженной.

Таблица 1. Условия экспериментов кварц + вода\*

Серия	Задача	$t$ °С (время, сут)	Размеры (мкм)		pH <sub>25</sub>	Число опытов
			зерен кварца	пор фильтра		
A	Подход сверху	250 (5), 150 (0–128)	20–50	0.03	7.0 ± 0.2	8
B	Подход снизу	150 (0.33–95)	20–50	0.12	4.65 ± 0.05	5
C	Подход снизу	150 (0.33–27)	20–50	0.03	5.2 ± 0.2	6
D	Подход снизу	150 (0–21)	100–500	0.03	6.45 ± 0.20	10
E	Подход сверху	250 (3), 150 (0–147)	100–500	0.03	7.1 ± 0.2	10
F	Мягкая обработка	150 (0.17 × 5) <sup>2*</sup>	100–500	0.03	6.3 ± 0.2	5
G	Жесткая обработка	250 (3 × 5) <sup>2*</sup>	100–500	0.12	6.7 → 5.1 <sup>3*</sup>	5
H	Подход сверху <sup>4*</sup>	250 (3), 150 (0–206)	100–500	0.03	6.7 ± 0.2	9
I	Подход снизу <sup>4*</sup>	150 (1–101)	100–500	0.03	6.0 ± 0.5	9

\* В весовом соотношении 1 : 2.

<sup>2\*</sup> Пятикратная обработка одной и той же навески кварца свежими порциями воды.

<sup>3\*</sup> Во фторопластовых вкладышах.

<sup>4\*</sup> После жесткой обработки (серия G).

рые растворы после опытов анализировались на мономерный (растворенный) кремнезем колориметрическим методом с использованием молибдата аммония [26]. Твердая фаза вместе с водой 5 раз взбалтывалась в стеклянном стаканчике со свежими порциями воды, после чего каждый раз вода декантировалась на ядерный ультрафильтр с размером пор 0.03 мкм и пропусклась через него. Крупные кусочки кварца исследовались в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ). Мелкие частицы, попавшие на фильтр, исследовались с помощью трансмиссионного электронного микроскопа (ТЭМ).

Подходы к равновесию кварц–вода при 150°С осуществлялись с двух сторон, снизу и сверху, т.е. от меньших и более высоких концентраций кремнезема в растворе. В последнем случае ампулы предварительно прогревались 3 сут при 250°С, затем регулятор температуры переводился на 150°С и ампулы выдерживались при этой температуре заданное время. Серии опытов А–Е (табл. 1), проводившиеся по этой методике, различались между собой размером исходных зерен кварца и диаметром пор фильтра, через который фильтровался закалочный раствор после опытов. Из результатов этих серий выяснилась необходимость более лучшей очистки зерен кварца от пылевидных частиц. В качестве такой очистки мы использовали 2 варианта повторных обработок одной и той же навески кварца свежими порциями воды, мягкий и жесткий, которые различались температурой и длительностью каждой из 5-и обработок (серии F и G в табл. 1). В обоих случаях зерна кварца между обработками промывались на фильтре дистиллированной водой 5 раз, высушивались и взвешивались. Небольшая потеря массы кварца в этих

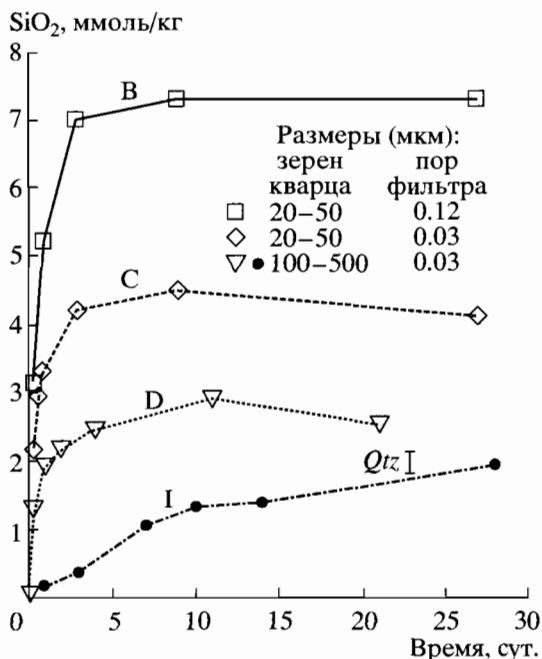
операциях компенсировалась уменьшением массы раствора в последующей обработке так, что отношение масс кварца и воды все время поддерживалось постоянным и равным 0.5. Жесткая обработка, как более эффективная, использовалась затем в сериях H и I, результаты которых являются наиболее достоверными. Исходный кварц в этих сериях имел удельную поверхность  $0.04 \pm 0.03 \text{ м}^2/\text{г}^2$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Удивительным результатом наших экспериментов оказалось то обстоятельство, что кинетические кривые концентрация – время при подходе снизу выходили на плато, высота которого была существенно разной в разных сериях опытов (рис. 1). В сериях B, C и D время достижения плато было примерно одинаковым (3–5 сут). Серия D на рис. 1 целиком не уместилась, т.к. продолжалась до 168 сут. При этом времени концентрации кремнезема в растворе понижалась до 2.25 ммоль/кг, что практически совпадает с его равновесной концентрацией. Важно подчеркнуть, что плато серий B и C на рис. 1 отчетливо располагаются в области растворов, пересыщенных относительно кварца.

При подходе сверху в сериях A и E, которые различались крупностью зерен кварца, концентрации кремнезема в растворе изменялись с одинаковой скоростью, о чем свидетельствует параллельное расположение кинетических кривых (рис. 2). Однако скорость эта была значительно меньше, чем при подходе снизу, в результате чего концен-

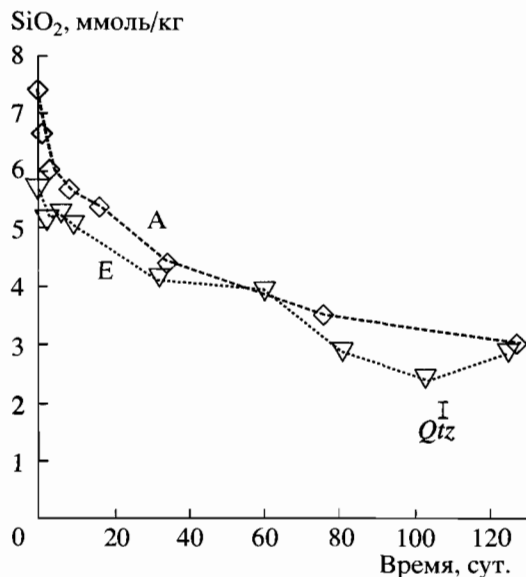
<sup>2</sup> Измерение проводилось методом БЭТ с бензолом по 6-и точкам в Институте физической химии РАН.



**Рис. 1.** Изменение во времени измеренной концентрации кремнезема в воде (метод АЭС ИСП) при 150°C в результате растворения кварца в сериях опытов В, С, D и I (табл. 1). Зерна кварца предварительно очищались промывкой в воде с ультразвуком. В серии I кварц перед опытами дополнительно обрабатывался свежими порциями воды при 250°C (5 раз по 3 сут.). Пределы колебаний растворимости кварца ( $Q_{tz}$ ) приведены по данным [2, 27-31].

трация кремнезема в растворе приближалась к равновесной лишь через 3-4 мес.

По данным СЭМ и ТЭМ, в сериях А и Е после опытов присутствует большое количество мелких частиц размером в десятые и сотые доли мкм. Все электронограммы этих частиц, точечные и кольцевые, содержат рефлексы только  $\alpha$ -кварца. Можно было бы подумать, что эти частицы образовались в результате осаждения кремнезема из пересыщенного раствора, если бы не то обстоятельство, что такие же частицы обнаружены и в сериях В, С и D, где кварц растворялся (рис. 1). Результаты опытов в этих сериях свидетельствуют о наличии мелких твердых частиц того же состава, которые дают дополнительный вклад в результаты анализов раствора. Из рис. 1 следует, что ~40% массы этих частиц имеет размер < 0.03 мкм, а остальные – от 0.03 до 0.12 мкм. Наблюдаемые частицы не присутствовали в исходном кварце, а образовались в процессе его растворения. Об этом свидетельствуют два обстоятельства. Во-первых, исходный кварц тщательно очищался от пылевидных частиц путем многократной промывки в воде с ультразвуком. Во-вторых, расхождение кривых В и С (рис. 1) свидетельствует об увеличении массы мелких частиц



**Рис. 2.** Изменение во времени концентрации кремнезема в воде в результате осаждения кварца в сериях опытов А и Е (табл. 1). Пределы колебаний растворимости кварца ( $Q_{tz}$ ) приведены по данным [2, 27-31].

при увеличении времени растворения. По-видимому, мелкие частицы отщепляются от поверхности более крупных в результате преимущественного растворения кварца вдоль двумерных поверхностных дефектов, которые образовались при его дроблении.

С целью проверить, влияют ли эти частицы на кинетику растворения кварца при 150°C, проведены повторные обработки одной и той же навески кварца свежими порциями воды. При мягкой обработке (серия F в табл. 1) скорость растворения кварца в 5-й порции воды уменьшилась по сравнению с 1-й более чем в 5 раз (рис. 3). Это произошло в результате растворения лишь незначительной доли исходного кварца (0.022%), которая, очевидно, была наиболее активной. Из этих результатов ясной стала необходимость более тщательного удаления пылевидных частиц, которые образуются при растворении кварца. Ультразвуковой очистки, которая обычно используется в подобного рода кинетических экспериментах, для этого явно недостаточно.

Более жесткая повторная обработка одних и тех же навесок кварца свежими порциями воды (серия G) отличалась от предыдущей (серия F) более высокими значениями температуры и времени каждой обработки, а также размера пор фильтра (табл. 1). Последнее обстоятельство позволяло удалять мелкие частицы не только химическим, но и механическим путем при промывке зерен кварца на фильтре. В отличие от мягкой обработки, здесь концентрация кремнезема в каждой из 5-й порций воды была значительно выше (5.7-

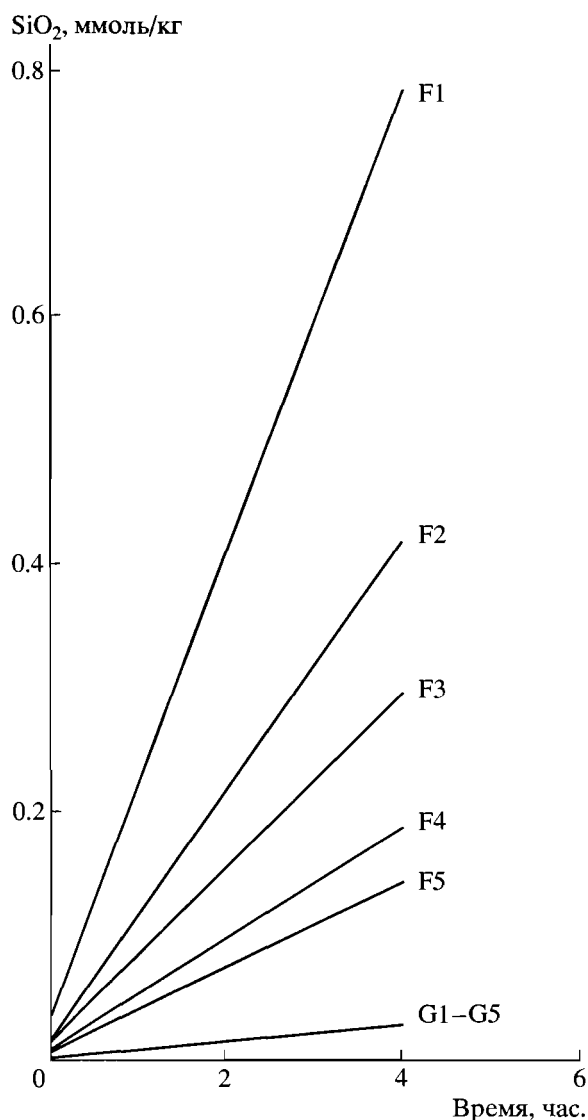


Рис. 3. Уменьшение наклонов кинетических кривых для процесса растворения кварца при 150°C в результате предварительной мягкой (F) и жесткой (G) обработок кварца свежими порциями воды (табл. 1). Цифры показывают количество обработок. Для серии G показан суммарный эффект пяти обработок.

6.0 ммоль/кг) и она практически не менялась от обработки к обработке. Это объясняется тем, что скорость и время растворения кварца в каждой порции воды были достаточно большими для того, чтобы вплотную приблизиться к равновесию (равновесная концентрация кремнезема в растворе при 250°C равна 6.9 ммоль/кг [2]). Поскольку жесткая обработка приводила к удалению значительно большего количества кремнезема, чем мягкая (в 16 раз), она должна быть более эффективной и в удалении пылевидных частиц, которые, активно растворяясь, завывают скорость растворения основной массы кварца. Поэтому именно жесткая обработка использовалась в сериях H и I.

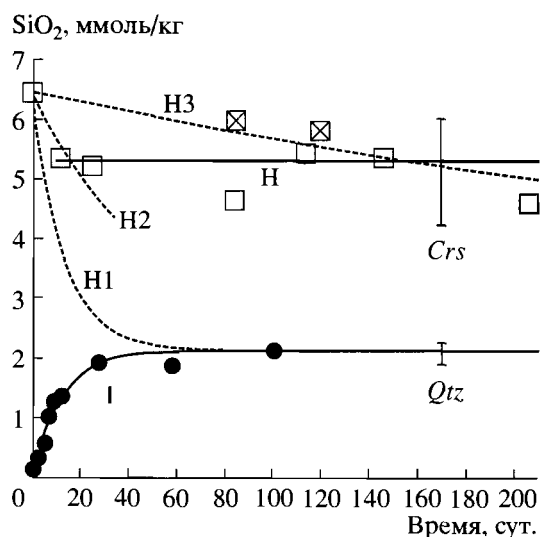


Рис. 4. Подходы к равновесию кварц-вода сверху (H) и снизу (I). Значками показаны экспериментальные данные (серии H и I в табл. 1). Растворы в опытах серии H продолжительностью 85 и 120 сут (квадраты с крестиками) анализировались колориметрически на мономерный кремнезем, в остальных опытах определялся валовый кремнезем методом АЭС ИСП. Кривые I, H1, H2 и H3 соответствуют уравнению (6) при  $m_0 = 0$  (I) и 0.0065 моль/кг (H1, H2 и H3);  $k_d = 9.7 \times 10^{-11}$  (I и H1),  $1.2 \times 10^{-11}$  (H2) и  $1.1 \times 10^{-12}$  моль  $m^{-2}$  сек $^{-1}$  (H3). Остальные параметры в уравнении (6) для всех кривых одинаковы:  $S/M = 20$  м $^2$ /кг,  $m_{eq} = 0.00217$  моль/кг. Пределы колебаний растворимости кварца (Qtz) приведены по данным [2, 27-31],  $\alpha$ -квартцита (Crs) – по данным [28, 32, 33].

Результаты опытов из этих серий представлены в табл. 2 и на рис. 4. Из сравнения кривых D и I на рис. 1 следует, что при подходе снизу такая очистка привела к резкому увеличению времени достижения равновесной концентрации кремнезема в растворе. При подходе сверху после очистки измеряемая концентрация кремнезема в растворе практически вообще перестала уменьшаться со временем вплоть до 7-и мес (рис. 4), в то время как без очистки уже за 3 мес она уменьшилась до равновесной (рис. 2, кривая E).

### ОБСУЖДЕНИЕ

Из сравнения рис. 1, 2 и 4 видно, что очистка кварца от ультратонких частиц приводит к тому, что растворение кварца резко замедляется, а его осаждение практически прекращается. Из этого следует, что ультратонкие частицы являются основными участками растворения и осаждения кварца. Более того, ультратонкие частицы влияют и на измеряемую концентрацию кремнезема на стационарной стадии, которая может быть ошибочно принята за равновесие (рис. 1). Это обстоятельство ставит под сомнение общепринятую

**Таблица 2.** Продолжительность опытов (t), моляльные концентрации растворенного кремнезема (m) и константы скорости растворения ( $k_d$ )\* для серии I\*\*

t, сут.	$m \times 10^3$	$k_d \times 10^{11}$	t, сут.	$m \times 10^3$	$k_d \times 10^{11}$
1	0.164	9.9	14	1.39	9.3
3	0.367	7.8	28	1.93	10.3
6	0.605	6.9	58	1.88	Не опр***
7	1.05	11.9	101	2.14	Не опр***
10	1.32	11.9			

\* Вычислялись по уравнению (5) в моль  $\text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ .

\*\* Условия опытов в табл. 1.

\*\*\* Значения  $k_d$  не определялись из-за резкого увеличения погрешностей расчетов вблизи равновесия.

точку зрения о том, что измеряемые концентрации при подходе к равновесию снизу не могут быть выше равновесных [31]. Подобные нашим данные были получены Беквичем и Ривом [34], которые при растворении и осаждении кварца

при 25°C получали постоянные, но разные концентрации кремнезема в растворе: для образцов, предварительно обработанных горячими растворами HF и NaOH, концентрация кремнезема была значительно ниже (18–20 ppm  $\text{SiO}_2$ ), чем для необработанных образцов (116–120 ppm). Эти данные объяснялись таким образом, что в первом случае измерялась растворимость собственно кварца, а во втором – аморфного кремнезема, примесь которого присутствует в кварце. Римстидт и Барнс [2] использовали эти данные для объяснения излома своих кинетических кривых, описывающих растворение кварца: быструю начальную стадию растворения они относили к поверхностному слою аморфного кремнезема, а медленную последующую стадию – к кварцу. Поверхностный слой рассматривается этими авторами как скопление дефектов, образовавшихся в процессе дробления кварца. Не отрицая возможную важную для кинетики роль примесей, мы в данном случае все же отдаем предпочтение дефектам и связанным с ними ультратонким частицам, влияние которых наглядно продемонстрировано нами путем использования фильтров с разным размером пор. Влияние ультратонких частиц аморфного кремнезема на кинетику осаждения кристобалита при 150–200°C наблюдали Рендерс и др. [33]. Начальное увеличение концентрации кремнезема в растворе они объясняли тем, что исходный раствор содержал твердые частицы аморфного кремнезема, которые продолжали растворяться в растворе, пересыщенном относительно кристобалита.

Таким образом, наиболее надежные кинетические данные получены нами в сериях H и I, где влияние ультратонких частиц, дефектов и примесей быстрорастворимых модификаций кремнезема было исключено в результате предварительной 5-и кратной обработки кварца свежими порциями воды при 250°C. Величина  $k_d$  в уравнении (2) для этих серий опытов может быть вычислена из интегральной формы этого уравнения:

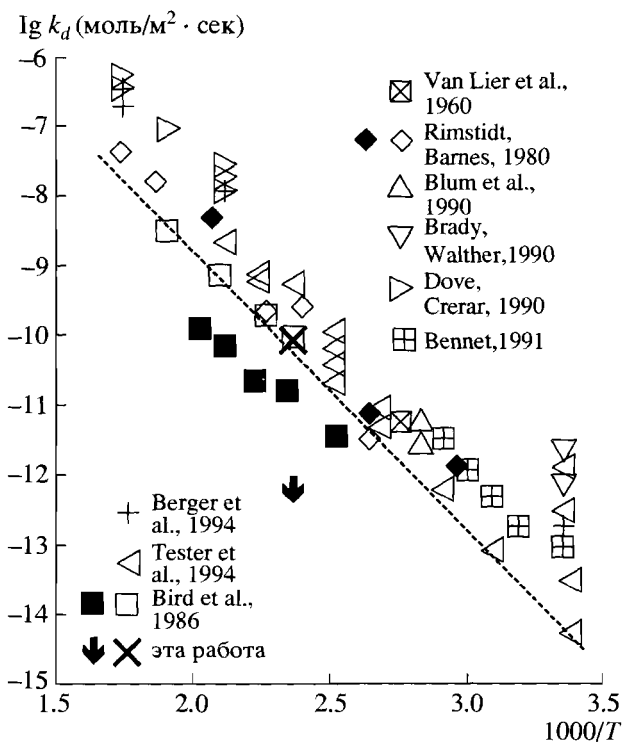
$$k_d = \frac{-Mm_{\text{eq}}}{St} \ln \left( \frac{1 - m/m_{\text{eq}}}{1 - m_0/m_{\text{eq}}} \right). \quad (5)$$

Для серии I:  $S/M = 20 \text{ м}^2/\text{кг}$ ,  $m_{\text{eq}} = 0.00217$ ,  $m_0 = 0$ . Частные значения  $k_d$ , вычисленные по уравнению (5), приведены в табл. 2. Среднее значение  $k_d$  составляет  $(9.7 \pm 2.4) \times 10^{-11}$  моль  $\text{м}^{-2} \text{сек}^{-1}$ . Оно располагается у нижней границы температурной зависимости значений  $k_d$ , измеренных в опытах по растворению кварца (рис. 5).

Величина  $m$  может быть вычислена из уравнения (5) после его преобразования:

$$m = m_0 \exp U + Km_{\text{eq}}(1 - \exp U), \quad (6)$$

где  $U = -tk_d m_{\text{eq}} S/M$ . Кривая I (рис. 4), соответствующая уравнению (6) при  $m_0 = 0$ ,  $S/M = 20 \text{ м}^2/\text{кг}$ ,



**Рис. 5.** Зависимость логарифма константы скорости растворения кварца в воде от обратной абсолютной температуры по данным разных авторов. Первая и вторая колонки значков в рамках обозначают опыты, в которых кварц соответственно осаждался и растворялся. Пунктирная линия соответствует нижней границе значений  $k_d$ , измеренных в опытах по растворению кварца.

$m_{\text{eq}} = 0.00217$  и  $k_d = 9.7 \pm 10^{-11}$  моль  $\text{м}^{-2}$   $\text{сек}^{-1}$ , хорошо описывает экспериментальные данные при подходе к равновесию снизу.

Использование этого же значения  $k_d$  для описания осаждения кварца ( $m_0 = 0.0065$ ) дает кривую Н1, которая резко противоречит экспериментальным данным (рис. 4). Величина  $k_d$ , вычисленная по уравнению (5) из результатов опытов серии Н, значительно ниже и уменьшается с увеличением времени (кривые Н2 и Н3 на рис. 4). Значения  $k_d$ , полученные в работе [9] в опытах по осаждению кварца, также были меньше, чем в опытах по растворению кварца (рис. 5). Правда, расхождение у них было меньше, чем у нас, и авторы работы [9] не обратили на него должного внимания. Тем не менее это расхождение существует, что ставит под сомнение применимость уравнения (2) для одновременного описания кинетики растворения и осаждения кварца.

Кривая Н3 (рис. 4) лучше описывает экспериментальные данные из серии Н, чем кривая Н2, тем не менее величина  $k_d$ , соответствующая кривой Н3, указывает лишь на возможный верхний предел истинного значения  $k_d$ . Нижним пределом может быть 0 (полное отсутствие осаждения кварца), поскольку концентрации кремнезема в растворе, измеренные в серии Н, колеблются в пределах ошибки измерения и могут считаться постоянными. Совпадение концентраций валового и мономерного кремнезема в серии Н (рис. 4) свидетельствует о том, что гомогенное зародышеобразование твердой фазы в объеме пересыщенного раствора не происходит. Данные серий I и Н (рис. 4) свидетельствуют о непригодности уравнения (2) для одновременного описания растворения и осаждения кварца и, в частности, о непригодности принципа микроскопической обратимости, заложенного в это уравнение. Это означает, что осаждение кварца протекает по другому механизму, нежели его растворение. В сериях А и Е, загрязненных пылевидными частицами, измеренные концентрации кремнезема опускаются ниже растворимости  $\alpha$ -кristобалита (рис. 2). Следовательно, активными участками осаждения кварца являются именно ультратонкие частицы. Близость измеренных концентраций кремнезема в растворе в серии Н (рис. 4) с растворимостью  $\alpha$ -кristобалита наводит на мысль, что при отсутствии активных участков осаждения кварца эта метастабильная модификация кремнезема осаждается вместо кварца. Это подтверждается опытами Зарайского [35], который при 300–600°C наблюдал вынос кремнезема из полевого шпата в раствор (0.5 м КСl + 0.1 м НСl), насыщенный относительно кварца. Кремнезем отлагался по ходу дальнейшей фильтрации раствора сначала в виде кристобалита, который с течением времени перекристаллизовывался в кварц.

## ВЫВОДЫ

Уравнение скорости (2) реакции кварц–вода (1) основано, главным образом, на результатах экспериментов по растворению кварца. Тем не менее оно широко используется и для описания кинетики осаждения кварца. Однако правомерность такого расширения области условий применения уравнения (2) без достаточной экспериментальной проверки вызывает сомнения. В частности, с использованием этого уравнения нами было выполнено математическое моделирование кварцевого геотермометра, где “работает” реакция осаждения кварца [20]. Моделирование показало, что при любых реальных значениях отношения площади поверхности минерала к массе воды  $S/M$  и скорости фильтрации раствора концентрация кремнезема в природных водах не может быть значительно выше равновесной. Это противоречит природным наблюдениям. Мы предположили, что причина противоречия заключается в том, что скорость осаждения кварца может быть значительно меньше, чем следует из уравнения (2).

Для проверки этого предположения выполнены эксперименты в системе кварц–вода при 150°C по подходу к равновесию снизу и сверху, т.е. со стороны недосыщенных и пересыщенных растворов. Результаты экспериментов по растворению кварца хорошо согласуются с уравнением (2) при значении  $k_d$ , близком к ранее опубликованному (рис. 4 и 5). Осаждение же кварца если и происходит, то значительно медленнее, чем следует из уравнения (2) (рис. 4). Это свидетельствует о непригодности принципа микроскопической обратимости, заложенного в уравнение (2), т.е. растворение и осаждение кварца протекают по разным реакционным механизмам. В частности, осаждение кремнезема происходит, по-видимому, через образование промежуточной твердой фазы, которой является  $\alpha$ -кristобалит, метастабильная модификация кремнезема.

Описанные результаты получены в экспериментах, где кварц предварительно обрабатывался свежими порциями воды (5 раз по 3 сут) при 250°C. В опытах, где такая обработка не проводилась, скорость осаждения кварца была значительно выше (рис. 2). Это означает, что пылевидные частицы кварца являются активными участками его осаждения. Эти частицы образовались не при дроблении кварца, а в процессе его предварительного растворения. По-видимому, пылевидные частицы отщепляются от поверхности более крупных в результате преимущественного растворения кварца вдоль поверхностных дефектов, которые образовались при его дроблении. Это неизвестное ранее явление способно существенно

исказать результаты не только кинетических, но и равновесных экспериментов (рис. 1).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 99-05-65654).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Van Lier J.A., De Bruyn P.L., Overbeek J.Th.G. The solubility of quartz // *J. Phys. Chem.* 1960. V. 64. № 11. P. 1675–1682.
2. Rimstidt J.D., Barnes H.L. The kinetics of silica–water reactions // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1980. V. 44. № 11. P. 1683–1699.
3. Blum A.E., Yund R.A., Lasaga A.C. The effect of dislocation density on the dissolution rate of quartz // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1990. V. 54. № 2. P. 283–297.
4. Brady P.V., Walther J.V. Kinetics of quartz dissolution at low temperatures // *Chem. Geol.* 1990. V. 82. № 3/4. P. 253–264.
5. Dove P.M., Crerar D.M. Kinetics of quartz dissolution in electrolyte solutions using a hydrothermal mixed flow reactor // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1990. V. 54. № 4. P. 955–970.
6. Bennett P.C. Quartz dissolution in organic-rich aqueous systems // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1991. V. 55. № 7. P. 1781–1797.
7. Berger G., Cadore E., Schott J., Dove P.M. Dissolution rate of quartz in lead and sodium electrolyte solutions between 25 and 300°C: Effect of the nature of surface complexes and reaction affinity // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1994. V. 58. № 2. P. 541–551.
8. Tester J.W., Worley W.G., Robinson B.A., et al. Correlating quartz dissolution kinetics in pure water from 25 to 625°C // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1994. V. 58. № 11. P. 2407–2420.
9. Bird G., Boon J., Stone T. Silica transport during steam injection into oil sands. 1. Dissolution and precipitation kinetics of quartz: new results and review of existing data // *Chem. Geol.* 1986. V. 54. № 1/2. P. 69–80.
10. Knauss K.G., Wolery T.J. The dissolution kinetics of quartz as a function of pH and time at 70°C // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1988. V. 52. № 1. P. 43–53.
11. Schwartzenuber J., Furst W., Renon H. Dissolution of quartz into dilute alkaline solutions at 90°C: A kinetic study // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1987. V. 51. № 7. P. 1867–1874.
12. Dove P.M. The dissolution kinetics of quartz in sodium chloride solutions at 25° to 300°C // *Amer. J. Sci.* 1994. V. 294. № . P. 665–712.
13. Dove P.M., Nix C.J. The influence of the alkaline earth cations, magnesium, calcium, and barium on the dissolution kinetics of quartz // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1997. V. 61. № 16. P. 3329–3340.
14. Bennett P.C., Melcer M.E., Siegel D.I., Hassett J.P. The dissolution of quartz in dilute solutions of organic acids at 25°C // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1988. V. 52. № 6. P. 1521–1530.
15. Brantley S.L., Crane S.R., Crerar D.A., et al. Dissolution at dislocation etch pits in quartz // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1986. V. 50. № 10. P. 2349–2361.
16. Gratz A.J., Bird P., Quiro G.B. Dissolution of quartz in aqueous basic solution, 106–236°C: Surface kinetics of “perfect” crystallographic faces // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1990. V. 54. № 11. P. 2911–2922.
17. Gratz A.J., Bird P. Quartz dissolution: Negative crystal experiments and a rate law // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1993. V. 57. № 5. P. 965–976.
18. Casey W.H., Lasaga A.C., Gibbs G.V. Mechanisms of silica dissolution as inferred from kinetic isotope effect // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1990. V. 54. № 12. P. 3369–3378.
19. Lasaga A.C. Rate laws of chemical reactions // *Reviews in Mineralogy*. V. 8. Kinetics of Geochemical Processes (eds. A.C. Lasaga, R.J. Kirkpatrick). Washington: Miner. Soc. Amer., 1981. P. 1–68.
20. Алексеев В.А. Кинетические особенности действия Na/K геотермометра // *Геохимия.* 1997. № 11. С. 1128–1138.
21. Arnorsson S., Gunnlaugsson E., Svarasson H. The chemistry of geothermal waters in Iceland. III. Chemical geothermometry in geothermal investigations // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1983. V. 47. № 3. P. 567–577.
22. Pope L.A., Hajash A., Popp R.K. An experimental investigation of the quartz, Na–K, Na–K–Ca geothermometers and the effects of fluid composition // *J. Volcanol. and Geotherm. Res.* 1987. V. 31. № 1–2. P. 151–161.
23. Dove P.M., Rimstidt J.D. Silica–water interactions // *Reviews in Mineralogy*. V. 29. Silica: Physical Behavior, Geochemistry, and Materials Applications (eds. P.J. Heaney, C.T. Prewitt, and G.V. Gibbs). Washington: Miner. Soc. Amer., 1994. P. 259–308.
24. Dove P.M. Kinetic and Thermodynamic Controls on Silica Reactivity in Weathering Environments // *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals* (ed. A.F. White and S.L. Brantley). *Reviews in Mineralogy*. 1995. V. 31. P. 235–290.
25. Рафальский П.П., Присягина Н.И., Алексеев В.А. и др. Экспериментальное изучение взаимодействия амфиболита с водными растворами при 250°C // *Геохимия.* 1986. № 11. С. 1570–1587.
26. Гельман П.М., Старобина И.З. Фотометрические методы определения породообразующих элементов в рудах, горных породах и минералах. Л.: Министерство геологии РСФСР, 1970. 65 с.
27. Crerar D.A., Anderson G.M. Solubility and solvation reactions of quartz in dilute hydrothermal solutions // *Chem. Geol.* 1971. V. 8. № 2. P. 107–122.
28. Walther J.V., Helgeson H.C. Calculation of the thermodynamic properties of aqueous silica and the solubility of quartz and its polymorphs at high pressures and temperatures // *Amer. J. Sci.* 1977. V. 277. № 10. P. 1315–1351.
29. Fournier R.O., Potter R.W. An equation correlating the solubility of quartz in water from 25° to 900°C at pres-



- tures up to 10 000 bars // *Geochim. et cosmochim. acta*. 1982. V. 46. № 10. P. 1969–1973.
30. *Manning C.E.* The solubility of quartz in H<sub>2</sub>O in the lower crust and upper mantle // *Geochim. et cosmochim. acta*. 1994. V. 58. № 22. P. 4831–4839.
31. *Rimstidt J.D.* Quartz solubility at low temperatures // *Geochim. et cosmochim. acta*. 1997. V. 61. № 13. P. 2553–2558.
32. *Fournier R.O., Rowe J.J.* The solubility of cristobalite along the three-phase curve, gas plus liquid plus cristobalite // *Amer. Mineral.* 1962. V. 47. № 7–8. P. 897–903.
33. *Renders P.J.N., Gammons C.H., Barnes H.L.* Precipitation and dissolution rate constants for cristobalite from 150 to 300°C // *Geochim. et cosmochim. acta*. 1995. V. 59. № 1. P. 77–85.
34. *Beckwith R.S., Reeve R.* Dissolution and deposition of monosilicic acid in suspensions of ground quartz // *Geochim. et cosmochim. acta*. 1969. V. 33. № 6. P. 745–750.
35. *Зарайский Г.П.* Условия неравновесного окварцевания пород и образования кварцевых жил при кислотном метасоматозе // *Геология рудн. месторожд.* 1999. Т. 41. № 4. С. 294–307.