

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМ СУЩЕСТВОВАНИЯ РАСТВОРЕННЫХ ЧАСТИЦ В СИСТЕМЕ ВОДА – КРЕМНЕЗЕМ В ДОКРИТИЧЕСКИХ И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ МЕТОДОМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

**В.О. Худоложкин, О.В. Авченко**

*Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток*

На основе программного комплекса “Селектор-С” установлены основные концентрационные закономерности поведения растворенного SiO<sub>2</sub> в широком диапазоне температуры и давления в чистой воде. Установлено, что процесс равновесной растворимости кремнезема в воде можно описать с применением одной частицы – нейтральной SiO<sub>2</sub><sup>\*</sup>, тогда как другие заряженные кремнийсодержащие частицы содержатся в растворе в малых количествах. Величина растворимости кремнезема в широкой области P-T, установленная при помощи моделирования, достаточно хорошо совпадает с экспериментальными данными. Данные моделирования показывают, что метаморфогенные флюиды, даже относящиеся к системе H-O-C, могут содержать значительные количества кремнекислоты. Региональный метаморфизм является, следовательно, процессом, приводящим к мобилизации значительных масс SiO<sub>2</sub>.

**Ключевые слова:** кремнезем, растворимость, термодинамическое моделирование.

**ВВЕДЕНИЕ**

Изучение системы SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O актуально в нескольких отношениях. Прежде всего интересно на количественном уровне оценить способность гидротермальных и метаморфических процессов к переносу массы кремнекислоты в водных флюидах. С другой стороны, в современных исследованиях системы вода–порода, в экологических исследованиях обязательно возникают вопросы, связанные с растворением, переносом или осаждением кремнезема. Рассмотрение этих вопросов требует знаний о количественных концентрациях конкретных форм кремнесодержащих частиц в воде при разных значениях температуры, давления и pH.

Решению указанной проблемы посвящено большое количество исследований (см. монографию Б. М. Мицюк и И. И. Горогоцкой [10], в которой приводится около 600 ссылок). Предлагаемая работа является попыткой физико-химического моделирования процесса растворения кремнезема в воде в зависимости от температуры и давления с помощью программного комплекса “Селектор-С” [6, 7]. Целью моделирования является рассмотрение самой возможности описания растворимости кремнезема в водных растворах средствами физико-химического моделирования, сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными, решение задачи о формах и количествах содержания тех или иных кремнесодержащих частиц в водных растворах в широком диапазоне температур и давлений и, наконец,

решение задачи о возможных концентрациях кремнекислоты в водных метаморфогенных флюидах.

Работающий на принципе минимизации свободной энергии Гиббса программный комплекс “Селектор-С” в настоящее время представляет собой разветвленную, интересную и сложную компьютерную программу, на основе которой возможно решение многих задач равновесной термодинамики, в частности, связанных с взаимодействием флюид–порода. Комплекс содержит целый ряд современных термодинамических баз данных по твердым, жидким и газообразным компонентам [26, 33, 35] и позволяет создавать физико-химические модели различных уровней сложности, в том числе многорезервуарные, в которых легко проследить изменение состава флюида или водного раствора в зависимости от количества растворяемого минерала или породы. Важным дополнением комплекса является появившийся в недавнее время блок неопределенности, позволяющий задавать ошибку (в пределах экспериментальной воспроизводимости) в стандартной энергии Гиббса, энтропии или энтальпии в физико-химической модели. Это дает возможность в определенной степени снять проблемы, связанные с неточностью термодинамической информации или даже уточнить ее.

Успешное решение поставленной псевдобинарной задачи “вода– SiO<sub>2</sub>” и дальнейшее расширение ее последовательным включением в систему других породообразующих компонентов, разнообразных простых и комплексных ионов, нейтральных частиц, минералов, участвующих во взаимодействии вода–по-

рода, может стать важным этапом исследования разнообразных и сложных природных процессов с помощью нового мощного метода – компьютерного моделирования на основе программного комплекса “Селектор-С”.

### ДИАГРАММА ВОДА–КРЕМНЕЗЕМ В КООРДИНАТАХ P-T

Фазовая диаграмма системы вода–кремнезем впервые была исследована А.Смитом [34].

Выше тройной точки,  $0^{\circ}\text{C}$ , диаграмма в координатах растворимость–температура содержит две области, отличающиеся друг от друга агрегатным состоянием фаз. Первая из них содержит компоненты: вода–кремнезем–флюид, область трехфазна с максимальной критической точкой  $K^{\circ}$  ( $374^{\circ}\text{C}/221\text{бар}$ ), в которой исчезает различие между водой и флюидом. Максимальная растворимость кремнезема – около 0,075% вес. (рис. 1). Вторая область также трехфазна (кремнезем–расплав–флюид), параметры верхней критической точки –  $1080^{\circ}\text{C}/9,7\text{ кбар}$ , максимальная растворимость – около 75%  $\text{SiO}_2$  [27,28]. Между ними располагается двухфазная область (если не учитывать полиморфные разновидности кремнезема), содержащая флюидную фазу с растворенным в ней кремнеземом, фазу непрерывно, но не линейно изме-

няющую свои физико-химические и теплофизические параметры [3, 8–11, 13, 15, 26, 27, 33].

Предварительно необходимо договориться о терминах, которыми мы в дальнейшем будем пользоваться. Так же, как Дж. Кеннеди [27], фазу  $\text{H}_2\text{O}$  при P,T выше линии насыщения, слева от прямой  $T=374^{\circ}\text{C}$  будем называть водой. Справа от линии  $T=374^{\circ}\text{C}$  вода приобретает свойства и название флюида. Ниже кривой  $K^{\circ}K'$  (см. рис.1 и пояснения ниже) флюид перегревается и постепенно переходит в состояние с параметрами газа. Все границы, кроме линии насыщения, соответствуют фазовым переходам второго рода.

Отправным и главным контролирующим корректность расчетов аргументом в нашей работе служат экспериментальные измерения растворимости в воде различных кремнеземов по многочисленным литературным данным [4–6, 9, 10–12,16–32]. В связи с недостаточной определенностью данных о величинах растворимости от различных авторов, за основу была взята наиболее полная экспериментальная информация из работ Кеннеди [27, 28]. Основные экспериментальные результаты о растворимости кварца в зависимости от P,T представлены на рис.1. В работах было установлено следующее:

1) экспериментально (с точностью до  $\pm 0,003\%$ ) измерена растворимость кварца при температуре от  $160$  до  $560^{\circ}\text{C}$  и при давлении от  $1$  бар до  $1750$  бар;

2) скорость растворения зависит от температуры и давления, от кристаллографического направления – ориентации монокристалла, от колебаний состава кварца;

3) растворимость определена вдоль трехфазной границы вода–флюид (пар)–кварц, т.е. вдоль кривой насыщения чистой воды;

4) предполагается граница между двухфазными полями вода–кварц и кварц–флюид при P и T выше трехфазной области (линия  $T=374^{\circ}\text{C}$ , см. рис. 1), при этом установлено отсутствие разрыва в растворимости кварца при переходе между этими двухфазными полями, что объяснялось автором непрерывностью изменения удельного объема флюидной фазы;

5) растворимость кварца в воде значительно меньше, чем растворимость кварцевого стекла и коллоидного кремнезема;

6) растворимость кварца в воде от  $160^{\circ}$  до  $330^{\circ}\text{C}$  слабо зависит от давления, до  $\approx 1000$  бар она практически растет линейно с ростом температуры, в дальнейшем, после достижения определенного максимума растворимости падает на всех изобарах до некоторой конечной величины;

7) при давлениях выше  $1$  кбар растворимость заметно увеличивается и зависит от температуры (при постоянном давлении) почти линейно .

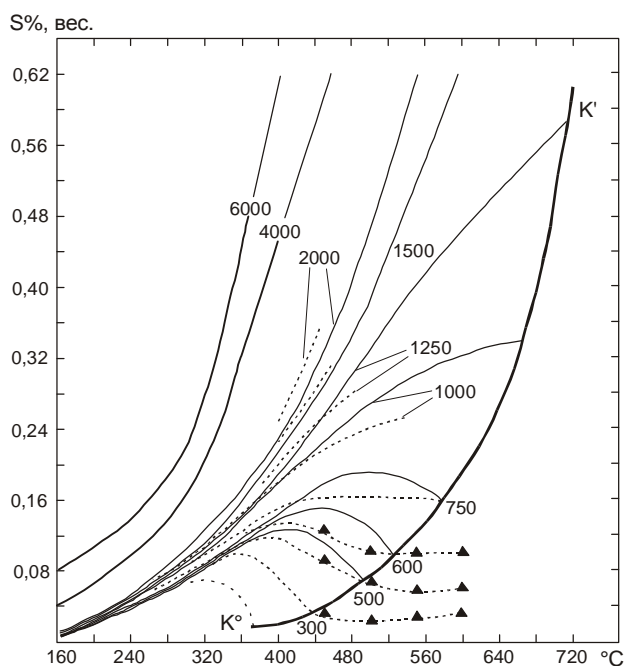


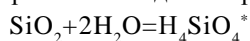
Рис. 1. Изобары растворимости кварца (S%, вес.).

Сплошные линии – расчет на ПК “Селектор-С”, пунктирные – эксперимент из [27], цифры у кривых – давление в барах,  $K^{\circ}$  – критическая точка воды,  $K^{\circ}K'$  – критическая кривая насыщенного раствора вода–кварц.р – экспериментальные точки в сверхкритической области из [16,17].

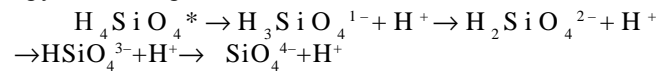
### КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РАСТВОРЕНИЯ, ФОРМЫ ЧАСТИЦ КРЕМНЕЗЕМА В РАСТВОРЕ

Длительное время не был ясен механизм растворения кремнезема. Исследователями предлагались различные формы-частицы растворенного кремнезема: коллоид, ионы, молекулы легкорастворимых силикатов натрия или калия и т. д. [5, 10,30]. В настоящее время общепринято, что процесс растворения кремнезема в докритических условиях, как и полимеризация его, является каталитическим, зависимым от концентраций  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}^+$  [3, 9, 21]. При этом, растворение кремнезема в зависимости от pH сопровождается образованием и выведением из реакции промежуточных, часто нестойких, комплексов-частиц. Известно, что скорость образования или интенсивность растворения кварца является прямой функцией концентрации  $\text{OH}^-$  ионов [10, 25]. Попутно укажем, что в кислой среде, при pH менее 2–3, кварц образуется или заметно растворяется лишь в присутствии анионов фтора, хлора и некоторых других анионов [18]. Наличие во флюиде даже незначительных количеств примесей электролитов ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и др.) приводит к увеличению скорости реакции и росту равновесной растворимости [4, 5, 11, 20, 24, 28]. Наилучшее растворение кремнезема происходит в щелочных электролитах при pH более 8–9. Присутствие в воде углекислоты приводит к экспоненциальному падению растворимости по мере ее накопления в растворе [12].

В обычных и, особенно, в критических условиях (выше точки  $\text{K}^\circ - 374^\circ\text{C}/221$  бар) кремнеземы хорошо растворяются в чистой воде, и причиной этому являются уникальные свойства воды и, главным образом, ее высокая полярность, сохраняющаяся в значительном интервале температур и давлений [3, 8, 26]. При осаждении кремнезема из пересыщенных растворов довольно часто образуются метастабильные электролиты с аномально высокими концентрациями  $\text{SiO}_2$ , как установлено, за счет полимеризации, устойчивые неопределенно долго. С применением молибдатного колориметрического метода и некоторых других, более или менее прямых и точных методов определения кремнезема в растворе был показан метастабильный характер образующихся полимерных частиц-соединений [10, 32]. В щелочном растворе, кроме указанных частиц и ионов ортокремниевой кислоты, могут находиться димерные и другие сложные полимерные анионы, параметры и условия их существования изучены не достаточно хорошо [10]. В настоящее время большинством авторов принимается, что кремнезем в водных растворах в равновесии с твердой фазой находится в виде мономерной нейтральной ортокремниевой кислоты и ее образование идет по реакции



и в раствор переходят, в основном, нейтральные частицы  $\text{H}_4\text{SiO}_4^*$ . Принимается также, что частицы  $\text{H}_4\text{SiO}_4^*$  вплоть до pH=8 практически не диссоциируют, а при повышении щелочности выше 8–9 диссоциируют в четыре стадии [3, 4, 10, 31]:



При теоретическом моделировании взаимодействия вода – минерал важное значение имеет точность в знании изобарно-изотермических параметров и уравнений теплоемкости для растворяемого твердого тела и участвующих в процессе растворения частиц. При их использовании необходимо учитывать, что при расчетах растворимости кремнезема (или породы) выбранные термодинамические параметры (потенциалы) участвующих в реакции компонентов могут не достаточно адекватно характеризовать реальную структуру экспериментально растворяемого объекта (состав, упорядоченность атомов, механико-структурные дефекты и пр.).

Критический анализ форм нахождения кремнезема в водных растворах и их применение при изучении равновесий в системе  $\text{SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$  вдоль нижней трехфазной кривой были выполнены в [4]. Анализ диссоциированных и недиссоциированных молекул при расчете растворимости кремнезема позволил этим авторам выбрать в качестве реальной и наиболее активной нейтральную частицу  $\text{H}_4\text{SiO}_4^*$  (см. параметры в табл.1) и получить величины растворимостей близкие к экспериментальным в диапазоне  $25\text{--}300^\circ\text{C}$ . И.К. Карпов [6, стр.164] с помощью решения обратной физико-химической задачи получил изобарно-изотермические потенциалы частиц  $\text{H}_4\text{SiO}_4^*$ ,  $\text{H}_3\text{SiO}_4^{1-}$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  в “отличном” согласии с [4]. Его расчет зависимости растворимости кварца от pH электролита при  $25^\circ\text{C}$  оказался в хорошем согласии с экспериментом [20]. В связи с этим сразу отметим, что использование нейтральной частицы  $\text{H}_4\text{SiO}_4^*$  и некоторых других заряженных частиц (см. выше схему диссоциации) привело нас к согласию с экспериментом и выше цитируемыми авторами лишь при низких температурах. Но при температуре выше  $300^\circ\text{C}$  расчетная растворимость кварца становится нереально большой. И это вызвало необходимость заняться расчетом парциальных вкладов различных частиц кремнезема в общую растворимость. Параметры их были взяты из современных баз данных, заложенных в ПК “Селекторе”. Некоторые результаты этих расчетов представлены в табл.1, из которой видно, что:

а)  $\text{H}_4\text{SiO}_4^*$  – нейтральная частица, с параметрами из [4, см. табл. 1 и 3] позволяет получить величины растворимости в худшем соответствии с экспериментом, чем  $\text{SiO}_2^*$  из наиболее современных баз данных [26, 33, 35];

**Таблица 1. Результаты теоретического анализа вкладов нейтральных и заряженных электролитных частиц кремнезема в общую растворимость кварца в воде (расчет вдоль нижней трехфазной кривой насыщения).**

Р, бар	Т°, С	Эксп, по [27]	Расчет из [4]	Растворимость, вес. % при использовании:			
				H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> *	SiO <sub>2</sub> *	Σ *)	SiO <sub>2</sub> *+Σ
6,2	160	0,007	0,007	0,045	0,032	3·10 <sup>-5</sup>	0,013
25	222	0,036	0,031	0,0957	0,028	1·10 <sup>-4</sup>	0,028
51,7	263	0,057	0,052	0,141	0,042	5·10 <sup>-4</sup>	0,043
128,1	330	0,074	-	0,231	0,069	0,024	0,093
205,1	368	0,0465	-	0,291	0,065	0,863 (!)	0,862

Примечание. \*) – вклад в общую растворимость заряженных частиц H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HSiO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, (SiO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup> мал по отдельности, поэтому приводим их вклад в виде суммы, вклады сильно нарастают при повышении Т, особенно H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-</sup>, превышая реальные значения уже при Т=150°С.

б) заряженные частицы электролита слабо участвуют в растворении при низких Р,Т, но при приближении к критической точке увеличивают растворимость кварца до нереально больших величин;

в) растворимость по всем вариантам можно значительно приблизить к экспериментальной, комбинируя количество участвующих частиц и варьируя их параметры, но, к сожалению, критерия правомерности таких эмпирических приемов нет.

В настоящее время существует множество методов, экспериментальных и расчетных, определения термодинамических характеристик индивидуальных ионов в растворах. Но, как правило, эта сложная задача не может быть решена без введения каких-либо исходных внетермодинамических допущений, таких же, как представления теории Дебая–Хюккеля, в которой термодинамические свойства растворов связаны со строением, размерами и плотностью ионных атмосфер электролита. Необходимость определения термодинамических свойств индивидуальных ионов в растворах сейчас очевидна, тем не менее до сих пор нет единого мнения не только о значении этих величин, даже в стандартном состоянии, их физическом смысле, но и о методах их определения. [8]. Упоминание о состоянии этой проблемы необходимо, но подробное обсуждение ее выходит за пределы нашей задачи. Тем более, в результате нашего моделирования выяснилось, что в природном процессе растворения кремнезема указанные выше частицы раствора, возможно, участвуют, но, являясь метастабильными, к расчетам равновесного процесса отношения не имеют.

На практике, из-за обилия и несогласованности баз данных, использование ПК “Селектор” предполагает как один из важных начальных этапов исследования отбор спектра частиц-участниц реакции растворения, анализ их параметров и, если необходимо, исправление методом эмпирического подбора термодинамических потенциалов G, H, S, иногда и коэффициентов уравнений теплоемкости (чаще в

пределах экспериментальной погрешности). Список частиц и их параметров, используемых в базе данных “Селектора” частично представлен в табл. 2.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ РАСТВОРИМОСТИ КВАРЦА

Испытание разнообразных частиц из набора баз данных, включенных в “Селектор-С”, проводилось на основе экспериментов по растворимости кристаллических и аморфных форм кремнекислоты [27]. Оказалось, величины растворимости в широком диапазоне температур и давлений при использовании частицы SiO<sub>2</sub>\* из термодинамической базы [33], ранее использованной в [35], близко совпадают с опытными данными в пределах экспериментальной воспроизводимости. Было установлено, что другие (заряженные) частицы кремнезема в растворе не могут быть использованы ни индивидуально, ни все вместе, ни в дополнение к нейтральной SiO<sub>2</sub>\*, так как их термодинамические параметры (табл.1) приводят к нереально большим величинам растворимости и к не согласующимся с экспериментом величинам Eh, pH. Эти обстоятельства являются достаточным доказательством правильности нашего выбора нейтральной SiO<sub>2</sub>\* как основной формы кремнезема в растворе и согласуются с выводом Б.Н. Рыженко о росте ассоциации частиц водного раствора с ростом температуры [14]. Возможно, что вследствие этого (изменения степени ассоциирования) не удалось уменьшить отклонения расчетных величин растворимости от экспериментальных в области максимума растворимости до расчетной с помощью вариаций параметров заряженных частиц и их количеством.

Учитывая, что ошибка термодинамического определения величины G около одного процента и то обстоятельство, что параметры нейтральной частицы SiO<sub>2</sub>\* получены расчетным путем, с помощью полуэмпирических уравнений теории Дебая–Хюккеля [26], были произведены расчеты растворимости

**Таблица 2. Изобарно-изотермические потенциалы различных минеральных форм кремнезема и его электролитных частиц. Стандартные величины  $H$  и  $G$  – в кал/мол,  $S$  – в кал/мол·град. Источниками изобарно-изотермических параметров являются соответствующие базы данных из ПК “Селектор-С”.**

	Минерал, частица	-H,	-G	S	Источник
1.	$\alpha$ -Кварц,	217650	204646	9.88	C_Sprons.98
2.	A-Кристобалит	216755	203895	10.372	C_Sprons.98
3.	Халцедон	217282	204276	9.88	C_Sprons.98
4.	Стекло	215870	203298	11.33	C_Sprons.
5.	$\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	214568	202892	14.34	C_Sprons.98
6.	$\text{H}_4\text{SiO}_4^*$	349460	313070	42,9	[4]
7.	$\text{SiO}_2^*$	209775	199190	18	w. Sprons 98
8.	$\text{HSiO}_3^-$	273872	242801	5	w.Sprons.98
9.	$\text{H}_4\text{SiO}_4^*$	348386	313050	46.511	w.Dump.
10.	$\text{HSiO}_3^-$	271880	242300	10	w.Dump.
11.	$\text{H}_3\text{SiO}_3^+$	292604	258317	25.5	w.Dump.
12.	$[\text{H}_2\text{SiO}_4]^{-2}$	315300	283556	3.883	w.Dump.
13.	$[\text{H}_3\text{SiO}_4]^{-1}$	330322	299474	30.342	w.Dump.

кварца с использованием измененных величин  $G$  в диапазоне  $\pm 1\%$ . Этот прием позволяет наглядно показать максимально возможные отклонения в расчетных величинах растворимости от экспериментальных, возникающие из-за неточности термодинамических параметров по данным различных авторов для базовых кристаллических полиморфных минеральных разновидностей кремнезема, также частиц в растворе. Оказалось, однопроцентное изменение свободной энергии Гиббса частицы  $\text{SiO}_2^*$  приводит к значительной неопределенности в теоретической оценке растворимости кремнезема. Результаты таких расчетов растворимости кварца на линии насыщения частично приведены в таблице 3.

Из таблицы следует, что даже небольшие ошибки в определении величины  $G$  для частиц раствора или кристалла приводят к большим отклонениям в растворимости. Следует отметить, что используемые нами изобарно-изотермические потенциалы из баз

**Таблица 3. Оценка величины неопределенности в расчетах растворимости кварца при  $\pm 1\%$ -ой вариации величины свободной энергии Гиббса частицы  $\text{SiO}_2^*$ .**

T, °C	Растворимость кварца в воде, %.			
	S*	S <sup>+1</sup>	S <sup>-1</sup>	S <sub>эксп.</sub>
200	0.0256	0,213	0.0031	0.024
250	0.0422	0,286	0.0062	0.043
300	0.0632	0,363	0.0110	0.068
350	0.0796	0,397	0.0159	0.072

Примечание. S\*, S<sup>+1</sup>, S<sup>-1</sup> – значения растворимостей, рассчитанные с использованием справочных [27, стр.636], увеличенных и уменьшенных на один процент значений G ( $\text{SiO}_2^*$ ), соответственно.

ПК “Селектор-С” оказались достаточными для получения довольно хорошей сходимости теоретических и экспериментальных значений растворимости. Экспериментальные изобарные зависимости растворимости кварца (S, %) в чистой воде в диапазоне 160–560°C до 1750 бар представлены на рис. 1 пунктирными линиями, сплошными линиями отражены расчеты S,%, выполненные с помощью ПК. Расчетная изобарная растворимость кварца вполне согласуется с экспериментальной в широком диапазоне температур и давлений.

Из рисунка видны наиболее важные детали сходства и различия изобар растворимости из теории и эксперимента:

а) расчетные изобары растворимости (до 750 бар) представляют собой куполообразные кривые;

б) температура максимальной растворимости, точнее, перегиба (купола) экспериментальных и расчетных кривых зависит от величины давления, причем расчетные максимумы растворимости всегда более симметричны и более высокотемпературны, чем экспериментальные;

в) расчетные величины растворимости в области купола вплоть до 1250 бар выше экспериментальных, с ростом давления, наоборот, становятся ниже;

г) вид изобарных экспериментальных кривых растворимости кварца четко иллюстрирует систему вода–кварц как фазовую диаграмму второго типа. Характер фазового равновесия в координатах P-T, в данном случае, определяется наличием критических явлений и поведением растворимости кремнезема в разбавленном электролите [13];

д) положение расчетной кривой насыщения, ус-танавливаемой по растворимости  $\text{SiO}_2$ , почти совпа-

дает с положением кривой насыщения чистой воды (точнее, расчетные температуры завышены на 2–3°C). Такое совпадение согласуется с малой растворимостью кварца в воде (расчетная ионная сила во всем диапазоне S, % менее  $10^{-5}$ ). Сдвиг критической точки  $K^{\circ}$  в область более высоких температур аналогичен сдвигу ее в системе NaCl–H<sub>2</sub>O [22].

В расчетах была достигнута высокотемпературная “предельная” растворимость – уменьшение (после максимума) изобарной растворимости заканчивается в точках, располагающихся на критической линии  $K^{\circ}K'$  (рис. 1), где  $K^{\circ}$  – критическая точка растворимости на линии насыщения воды или разбавленного электролита,  $K'$  – предельная изобарная критическая точка на границе флюид–газ, ее положение зависит от давления.

Интересным и удивительным явилось необычайно хорошее совпадение изобарных величин предельной экспериментальной [27] и расчетной “предельной” растворимости кремнезема, при достижении которой (при переходе через границу  $K^{\circ}K'$ ) “Селектор-С” реагирует переходом флюид→ газ и полным прекращением растворимости. Такое совпадение объясняется малой величиной растворимости кремнезема, не способной значительно повлиять на термодинамические свойства электролита и, конечно, самими свойствами уравнения состояния воды в координатах P-V-T, “защитым” в ПК “Селектор-С”. Эффект, вероятно, можно представить как результат двух противоположных факторов, приводящих электролит к значительной потере полярности (на диэлектрическую проницаемость), влияния роста температуры и давления на толщину ионной сферы взаимодействующих частиц [3]. Совпадение в пределах  $\pm (1 \div 2^{\circ}\text{C})$  предельных (критических) температур  $K'$  в эксперименте и расчетах и, при этом, резкое сокращение растворимости кремнезема в эксперименте [16, 17] говорят о значительном приближении уравнения состояния воды в теории Дебая–Хюккеля и в его модификациях к реальному состоянию воды (электролита) и водного флюида во всем диапазоне P-T.

Граница  $K^{\circ}K'$  в строгом физическом смысле не существует и она не может быть оформлена в виде четкой фазовой границы, так как переход “водный флюид→ газ” (переход второго рода) связан с быстрым, но непрерывным конечным изменением термодинамических и теплофизических параметров флюида слева от линии  $K^{\circ}K'$  [26] до величин, характерных для реального газа, справа от  $K^{\circ}K'$ . К этим параметрам H<sub>2</sub>O нужно отнести диэлектрическую проницаемость, теплоемкость, удельные объем, сжимаемость, теплопроводность и др. Кстати, поведение удельного объема воды в координатах P-T Дж. Кеннеди считал одним из главных параметров, формирующих

вид экспериментальных изобар растворимости кварца. Он же впервые отмечал возможность существования линии критических точек  $K^{\circ}K'$ , но считал, что с помощью изучения растворимости найти эту линию невозможно.

Современное изучение теплофизических параметров флюида в координатах T и P [21, 26] помогает понять куполообразную зависимость растворимости кремнезема: при увеличении температуры растворимость должна возрасти (она действительно почти линейно увеличивается вплоть до  $T \approx 300^{\circ}\text{C}$ ), но уменьшается из-за падения полярности воды-флюида, диссоциации, значительных перестроек структуры растворителя и пр. Известно, что влияние давления направлено на сохранение полярности электролита [19, 24, 26], и это иллюстрирует вид изобар растворимости – по мере повышения давления влияние температуры падает (купол исчезает), а изобарическая растворимость увеличивается почти линейно. Оказалось, что при увеличении  $P \geq 2-3$  кбар и более (см. ниже) предельные температуры изобар растворимости “прижимаются” к линии  $T=760^{\circ}\text{C}$ . Эта температура, вероятно, является предельной для использования ПК “Селектор-С” при исследовании любой системы вода–твердое тело. Аналогичный результат получен нами при моделировании растворимости в воде альбита.

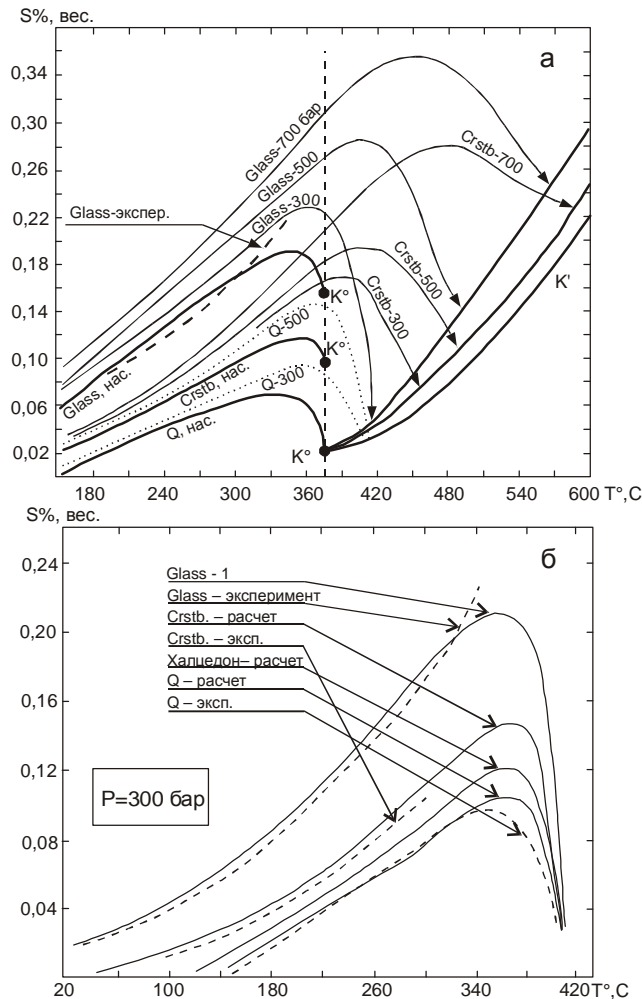
Другими словами, в закритических условиях наибольшее влияние на повышение растворимости кремнезема приобретает давление, параметр, в значительной степени формирующий структуру флюида как полярного электролита. Это наглядно подтверждается расчетами Хельгесона изобарных величин молярного удельного объема и диэлектрической проницаемости и многих других электростатических и физических свойств флюида, в зависимости от температуры и давления [26, например, фиг. 1, 21 и др.]. В докритических условиях, наоборот, главным параметром, определяющим рост растворимости, является температура.

Из куполообразной изобарной зависимости растворимости кремнезема следует, что в природной гидротермальной системе (в термически градиентных условиях, при давлениях от 200 до 700 бар, см. рис.1) первичная кристаллизация кремнезема наиболее вероятна как при наименьших, так и наибольших температурах системы, то есть в областях с меньшей растворимостью. С ростом давления купол исчезает и кремнезем будет выпадать из флюида только в зонах с наименьшей температурой – в областях с наименьшей растворимостью. Этот результат, наглядно подтверждает экспериментальные исследования кристаллизации кварца в автоклаве в градиентных условиях [10].

В сверхкритических условиях, справа от линии  $K^{\circ}K'$ , растворимость кварца сохраняется, и это экспериментально показано акад. М.А. Стыриковичем в [16, 17] и, частично, в [27], (рис. 1, залитые треугольники). Это свидетельствует о том, что переход “флюид”–“газ” растянут в координатах P-T, и о том, что “газ” (перегретый пар) в этой области сохраняет способность к растворению кварца. Попутно заметим, что экспериментально установленное распределение растворенных компонентов между водой и флюидом вдоль линии насыщения является простой степенной функцией отношения их плотностей до 300 бар, а вероятно, и далее, если соответствующим образом изменять показатель степени этого отношения [16]. Этот вывод имеет отношение к самой возможности моделирования явления растворимости с помощью ПК “Селектор” в области за пределами линии  $K^{\circ}K'$ . Иначе говоря, растворимость кремнезема в этой области существует, но не описывается моделью. Более определенно сказать о растворимости кварца в этой области невозможно, так как экспериментов здесь практически нет из-за малой прочности материалов аппаратуры, современная же теория здесь явно не достаточна.

**РАСТВОРИМОСТЬ ПОЛИМОРФНЫХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ КРЕМНЕЗЕМА**

Растворимость полиморфных разновидностей кремнезема экспериментально исследована значительно хуже [10,27]. Во многих экспериментах по растворимости кварца было сразу отмечено, что величина растворимости чувствительна к исходному состоянию кристаллитов и что она изменяется при их размоле, отжиге, обработке кислотой, зависит от кристаллографических направлений. Оказалось, что аморфные кремнеземы (силикагель), опал, аморфное стекло и другие полиморфы более растворимы, чем структурно совершенные упорядоченные кварц или кристобалит. Сравнительная характеристика экспериментальной растворимости различных форм кремнезема приведена в обзоре [10]. Утверждается из многих экспериментов, что... “растворимость в широком температурном интервале увеличивается в ряду кварц–халцедон–кристобалит–аморфный кремнезем”. Это соответствует уменьшению их стандартных теплот и свободных энергий образования, и именно эту эмпирическую связь использует ПК “Селектор”. Результаты наших расчетов растворимости полиморфных разновидностей кремнезема представлен на рис. 2а – положения кривых насыщения, критических точек  $K^{\circ}$  и линий  $K^{\circ}K'$  для кварца, кристобалита, халцедона и стекла. В процессе моделирования растворимости полиморфов кремнезема установлено, что положения точек  $K^{\circ}$  на линиях насыщения и точек  $K'$  на линии  $K^{\circ}K'$  на графиках “изобарная



**Рис. 2.** а). Результаты расчетов изобарной растворимости (S%, вес.) кварца, кристобалита и стекла при давлении 300, 500 и 700 бар. Жирная пунктирная линия – экспериментальная изобара растворимости из [27],  $K^{\circ}Q$ ,  $K^{\circ}Crstb$ ,  $K^{\circ}Glass$  – критические точки, соответствующие насыщенным растворам вода–полиморфы  $SiO_2$ ;  $K^{\circ}K'Q$ ,  $K^{\circ}K'Crstb$ ,  $K^{\circ}K'Glass$  – критические кривые насыщенного раствора вода– полиморфы  $SiO_2$ , (соответственно).

б) Кривые изобарной растворимости расчетные (сплошные) и экспериментальные (пунктирные) для стекла, кварца и кристобалита при 300 бар, экспериментальных данных для халцедона нет.

растворимость – температура” связаны друг с другом соотношением их растворимостей. Величины же критических и предельных температур и давлений, соответствующих  $K^{\circ}$  и  $K'$ , меняются мало. Соотношения расчетных изобарных растворимостей с экспериментальными (при давлении 300 бар) полиморфных разновидностей кремнезема представлены на рис. 2б. Из рисунка видно, что расчетная растворимость стекла, кварца и кристобалита достаточно хорошо совпадает с экспериментальной [23, 27]. Веро-

ятно, это является следствием достаточной адекватности используемых термодинамических параметров модели и реальной структуры растворяемого в эксперименте кремнезема. Кроме того, согласно способствует то, что предельно разнопорядоченные формы (кварц, кристобалит, в меньшей степени, и стекло) представляют собой наиболее воспроизводимые в эксперименте и в природе конечные члены ряда  $\text{SiO}_2$ .

Изобарно-изотермические параметры  $G$  и  $H$  геля  $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  из табл. 2 оказались не пригодными, т. к. завышали расчетную растворимость кремнезема в десятки раз. Для достижения согласия были подобраны новое значение  $G = -203088$  ккал/мол (на 0.06 % более базового) и уравнение теплоемкости Silica glass из базы данных C.\_Sprons. При этом достигнуто хорошее совпадение с эмпирическим  $G$ , найденным А.В. Волосовым с соавторами [4], и также со всеми экспериментальными значениями растворимостей, цитированными в их работе. Кривые растворимости различных кремнеземов, как можно видеть из рисунка 2, подобны друг другу, сохраняют симметрию и отличаются друг от друга лишь амплитудой – максимальной растворимостью.

Нами установлено, что различные произвольные (в пределах точности и экспериментальной воспроизводимости) вариации коэффициентов в уравнении теплоемкости и величин изобарно-изотермических параметров  $G$ ,  $H$  и  $S$  всех участвующих в реакции растворения компонентов практически не изменяют симметрии кривых растворимости и позволяют достичь совпадения симметрии экспериментальных кривых. В связи с этим, не удается достичь более близкого совпадения теоретических и экспериментальных кривых растворимости в области наибольших расхождений. Отклонения расчетных и экспериментальных кривых, вероятно, можно объяснить, с одной стороны, реальными условиями проведения эксперимента, например условиями “закалки” (сохранения) равновесного состава электролита, возможно, участием в растворении некоторых других, кроме нейтральной  $\text{SiO}_2^*$ , заряженных частиц, ионизацией электролита, или явлением ассоциации при повышении температуры или давления и т.п. Тем не менее, на данном этапе исследования близость экспериментальных и теоретических значений растворимости кремнезема в воде можно считать достаточной для использования достигнутых результатов при рассмотрении более сложных реакций, типа вода-порода. Уже сейчас становится очевидным, что применение некоторых заряженных частиц кремнезема, кроме  $\text{SiO}_2^*$ , может привести к искаженным результатам. Так в работе [14] были получены значения рН, по словам авторов, выходящие за пределы физически допустимого для водных систем, до 15 – концент-

рации  $\text{NaOH}$  и  $\text{KOH}$  достигают  $n \cdot 10$  моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$  (при низких температурах!). Причиной этого эффекта, возможно, явилась завышенная растворимость кремнезема, в результате чего электролит был обогащен сверхкритическим количеством щелочей.

#### РАСЧЕТ ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ НА РАСТВОРИМОСТЬ КРЕМНЕЗЕМА

Влияние давления на повышение способности водно-флюидной фазы растворять большое количество кремнезема заключается в том, что давление вызывает уплотнение флюидной фазы, образование аквакомплексов и рост диэлектрической проницаемости, что сопровождается повышением полярности электролита. Моделирование растворимости кварца при высоких давлениях контролировалось экспериментами Н.И. Хитарова [19]. На рис.3 вместе с результатами наших расчетов приведены экспериментальные данные [21]. Из рисунка видно, что расчетные значения растворимости для всех изотерм находятся в неплохом согласии с экспериментальными. Все расчетные изотермы, кроме  $600^\circ\text{C}$  (совпадают), отклоняются от экспериментальных в среднем на 0,1–0,3% по не известным, но более всего вероятно – техническим или кинетическим причинам.

Данные показывают, что с повышением температуры растворимость кварца становится все более зависимой от давления – изотермы растворимости

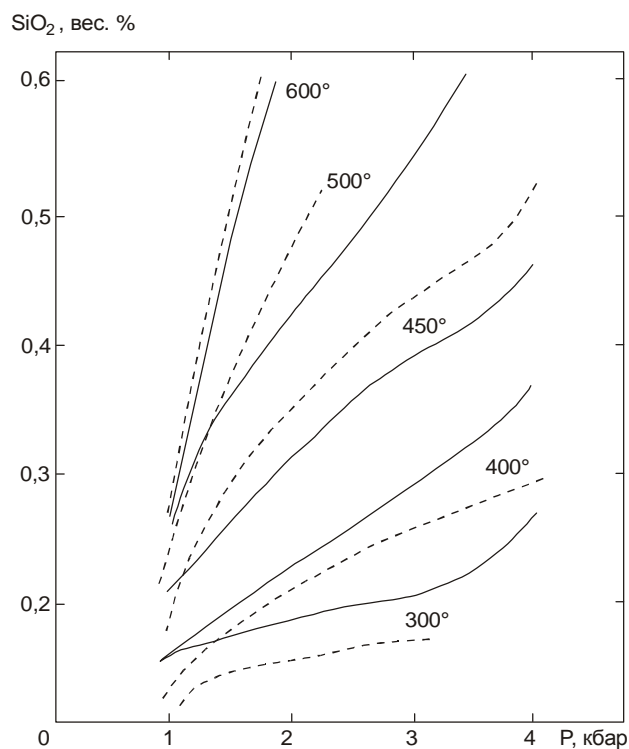


Рис. 3. Изотермы растворимости кварца при 1–4 кбар. Пунктир – экспериментальные данные из [19], сплошные линии – расчет с помощью ПК “Селектор-С”.



становятся все круче. У остальных полиморфов кремнезема расчетные изотермы растворимости еще более крутые (на рисунке не показаны – нет экспериментальных данных). Если грубо предположить линейность этих зависимостей, то из рис. 3 можно предсказать, что при 600–700°C и давлении 3–4 кбар флюид способен растворить более одного процента кремнезема. Таким образом, можно определенно предполагать, что с понижением давления, в закрытой гидротерме, при благоприятном катионно-анионном составе флюида–воды в условиях насыщения кремнекислотой флюидно-паровая фаза может содержать и в дальнейшем мобилизовать огромные количества кремнезема. Этому вопросу уделяется большое внимание: акад. Н.М. Страховым сделана детальная оценка относительных вкладов различных источников, пород и процессов в накопление кремнезема на поверхности земли, в которой главным источником кремнезема он считает глубинный флюид. Изучение химии кремнезема в различных геологических процессах привело А.П. Лисицына к мысли, что основным источником кремнезема является мантийный резервуар Мирового океана [10].

#### О ВОЗМОЖНОМ СОСТАВЕ МЕТАМОРФОГЕННОГО ФЛЮИДА

Известно, что до сих пор метаморфогенный флюид моделируется системой С-О-Н, однако совершенно очевидно, что метаморфогенный флюид содержит кремний, щелочи и другие компоненты. Пользуясь вышеприведенными результатами, мы можем более обоснованно оценить состав метаморфогенного флюида, по меньшей мере, в отношении кремнекислоты и провести предварительные оценки масштабов мобилизации кремния и некоторых других компонентов из пород и внутри ее в процессе метаморфизма. Безусловно, что часть приведенных ниже результатов надо рассматривать только как предварительные. Для решения поставленной задачи мы построили следующую физико-химическую модель. Водный, восстановленный флюид–вода с небольшим количеством углерода (0,01 мол/литр) при T=625°C и P=2000 кбар (эти параметры выбраны

произвольно) из первого резервуара поступает во второй, где находится порода, отвечающая по составу гранат-биотитовому гнейсу (табл. 4).

Флюид во втором резервуаре реагирует с породой, насыщаясь ее компонентами (табл. 5), и после этого попадает в третий резервуар, где происходит его охлаждение до 25°C. Равновесная минеральная ассоциация состояла из граната, биотита, плагиоклаза, кварца, ильменита и незначительного количества калишпата [1]. В реакции моделирования вода–ассоциация участвовало 36 твердых фаз, 69 ионов и нейтральных соединений и 8 газовых компонентов (для краткости не указываются, аналогичны приведенным в [14]). Соотношение флюид /порода менялось в диапазоне от 1:1 до 1:10. Оказалось, что для данных условий моделирования во флюид из породы поступают практически только кремнекислота (SiO<sub>2</sub>) и щелочи, тогда как другие компоненты содержатся в следовых количествах (в табл. 5 приведены количества компонентов, превышающих 0.1 мг/кг флюида).

Характерно, что концентрация кремнекислоты во флюиде в сотни (!) раз превышает концентрации таких легко растворимых компонентов, как щелочи (табл. 2). Для данных P и T растворимость–вынос кремнезема из равновесной минеральной ассоциации равна примерно 8 граммам на килограмм флюида или 0.8 вес. %. Увеличение давления до 5 кбар на порядок увеличивает растворимость кремнезема. Причем, в условиях буферирования состава флюида породой (важно!) концентрация кремнекислоты остается постоянной в широком диапазоне отношений флюид/порода. Условия буферирования породой флюида исчезают только при нереальных отношениях флюид/порода, достигающих величин 50:1 или 100:1 [2]. Если из состава породы исключить щелочи, то растворимость кремнекислоты практически остается на прежнем уровне, что свидетельствует о достаточно слабом влиянии щелочей на растворимость кремнекислоты.

Из второго резервуара флюид поступал в третий, где происходило осаждение кремнекислоты в виде кварца, в ассоциации с графитом. Таким обра-

Таблица 4. Химический состав гранат-биотитового гнейса, вес.% [1, табл.14, обр. № 8].

SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
65.72	0.49	15.04	1.53	6.75	0.12	3.72	0.85	2.23	2.96	0.04

Таблица 5. Некоторые характеристики состава флюида, равновесного с гранат-биотитовым гнейсом, при T=625°C и P=2000 кбар, соотношение флюид/порода равно 1:10. Концентрации компонентов даны в мг на 1кг флюида.

CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	SiO <sub>2</sub> <sup>*</sup>	NaHSiO <sub>3</sub>	lgfO <sub>2</sub>	Eh, В	pH
27000	2450	5.85	4.3	10.4	7750	0.11	-19.99	-1.01	7.58

зом, модель иллюстрирует растворение и возможность мобилизации значительных количеств кремнезема в процессах метаморфизма с дальнейшим образованием кварцевых жил.

### ВЫВОДЫ

1) Установлено приемлемое согласие рассчитанных величин растворимости кварца с гидротермальным экспериментом в широком диапазоне температур и давлений. Теоретические зависимости величины растворимости главных полиморфных разновидностей кремнезема от температуры и давления находятся в хорошем согласии с экспериментальными.

2) При докритических и сверхкритических параметрах  $T$  и  $P$  основной формой растворения и переноса является нейтральная частица  $\text{SiO}_2^*$ .

3) Установлены критические границы растворимости главных полиморфных разновидностей кремнезема в закритической области перехода флюид-газ (перегретый пар).

4) Получены предварительные оценки возможного состава метаморфического флюида системы  $\text{C-O-H}$ , из которых видны значительные масштабы возможной мобилизации кремнезема в процессах метаморфизма.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований – грант № 99-05-64487.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Авченко О.В., Петрология охотского метаморфического комплекса. М., 1977. С. 93.
2. Авченко О.В. О величине отношения флюид-порода при региональном гранулитовом метаморфизме // Докл. АН СССР. 2001. Т. 378, № 2. С. 1–4.
3. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Наука, 1982.
4. Волосов А.Г., Ходаковский И.Л., Рыженко Б.Н. Равновесия в системе  $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  при повышенных температурах (вдоль нижней трехфазной кривой) // Геохимия. 1972. № 5. С. 575–591.
5. Ганеев И.Г. О механизме растворения и формах миграции кремнезема в щелочных гидротермальных растворах // Геохимия. 1968. № 6. С. 727–729.
6. Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск: Наука: СО, 1981. 245 с.
7. Карпов И.К., Чудненко К.В., Бычинский В.А. Краткая инструкция к программному продукту Селектор-С. 1997. Иркутск, 1997. 102 с.
8. Крестов Г.А., Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.
9. Мицюк Б.М., Механизм реакции кварцеобразования в гидротермальных условиях // Геохимия. 1974. № 11. С. 1641–1647.
10. Мицюк Б.М., Горогоцкая Л.И., Физико-химические превращения кремнезема в условиях метаморфизма. Киев: Наук. думка, 1980. 233 с.
11. Морачевский Ю.В., Пирютко М.М. О растворимости кремневой кислоты // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1956. № 8. С. 894–901.
12. Новгородов П.Г. Растворимость кварца в смеси  $\text{H}_2\text{O-CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O-NaCl}$  при  $700^\circ\text{C}$  и давлении 1,5 кбар // Геохимия. 1977. № 8. С. 1270–1273.
13. Равич М.И. Водно-солевые системы при повышенных температурах и давлениях, М.: Наука. 1974. 150 с.
14. Рыженко Б.Н., Барсуков В.Л., Князева С.Н. Химические характеристики (состав, pH, Eh) систем “порода-вода”: III. Системы “пироксенит/вода” и “дунит/вода” // Геохимия. 2000. № 6. С. 618–642.
15. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 214 с.
16. Справочник химика-энергетика. М.-Л., 1960. Т. 1. 108 с.
17. Стырикович М.А., Хайбуллин И.Х. Внутрикотловые физико-химические процессы. М.: Изд-во АН СССР, 1957.
18. Хетчиков Л.Н., Балицкий В.С., Дернов-Пегарев В.Ф. О перекристаллизации кварца в гидротермальных растворах сульфидов и фторидов некоторых щелочных металлов // Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука. 1968. Т. 1. С. 91–95.
19. Хитаров Н.И. Четырехсотградусная изотерма системы  $\text{H}_2\text{O-SiO}_2$  в пределах давления до  $4000 \text{ кг/см}^2$  // Геохимия. 1956. № 1. С. 62–66.
20. Черкинский Ю.С., Князькова И.С. О зависимости концентрации  $\text{SiO}_2$  от pH над твердым кремнеземом // Докл. АН СССР. 1971. Т. 198, № 2. С. 358–360.
21. Anderson G.M., Burnham C.W. The solubility of quartz in supercritical water // Amer. J. Sci. 1965. V. 263, N 6. P. 494–511.
22. Bischoff J.L., Rosenbauer R.J. Liquid-vapor relations in the critical region of the system  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$  from 380 to  $415^\circ\text{C}$ : A refined determination of the critical point and two-phase boundary of seawater // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1988. V. 52, N 8. P. 2121–2127.
23. Fournier R.O., Rowe J.J.. The solubility of cristobalite along the three phase curve, gas plus liquid plus cristobalite // Amer. Miner. 1962. V. 47, N 7/8. P. 897–902.
24. Franck E.U. Uberkritisches Wasser als electrolitisches Losungsmittel // Angew.Chem. 1961. V. 73, N10. P. 309–322.
25. Goto K., Effect of pH on polymerization of silicic acid // J. Phys. Chem. 1956. V.60, N7. P.1007–1008.
26. Helgeson H.C., Kirkham D.H.. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolites at high pressures and temperatures : I. Summary of the thermodynamic / electrostatic properties of the solvent // Amer. J. Sci. 1974. V. 274, N 10. P. 1089–1198.
27. Kennedy G.C., A portion of the system silica-water // Economic Geology. 1950. V. 45, N 7. P. 629–653.
28. Kennedy G.C., Wasserburg G.J., Heard H.C., Newton R.C.. The upper three-phase region in the system  $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  // Amer. J. Sci. 1962. V.260, N 7. P. 501–521.
29. Laudise R.A., Ballman A.A. The solubility of quartz under hydrothermal conditions // J. Phys. Chem. 1961. V. 65, N8. P. 1396–1400.

30. Lovering T.S., Solution and precipitation of silica in cold water // *Econ. Geol.* 1923. V. 18, N 6. P. 523–540.
31. Morey G.W., Hesselgesser J.M. The solubility of some minerals in superheated steam at high pressures // *Econ. Geol.* 1951. V. 46, N 8. P. 821–835.
32. Morey G.W., Fournier R.O., Rowe J.J. The solubility of quartz in water in the temperature interval from 25 to 300°C // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1962. V. 26. P. 1029–1035.
33. Shock E.L., Helgeson H.C., Sverjesky D.A. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures : Standart partial molar properties of inorganic neutral species // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1989. V. 53, N 9. P. 2157–2184.
34. Smith A. The system  $H_2O-SiO_2$  // *Rec. Trav. Chim.* 1930. V. 49. P. 962–966.
35. Walter J.V., Helgeson H.C. Calculation of the thermodynamic properties of aqueous silica and the solubility of quartz and its polymorphs at high pressure and temperatures. // *Amer. J. Science.* 1977. V. 277. P. 1315–1351.

*Поступила в редакцию 1 декабря 2001 г.*

*Рекомендована к печати Л.П. Карсаковым*

***V.O. Khudolozhkin, O.V. Avchenko***

**Investigation of the forms of existence of dissolved particles in the water-silica system in subcritical and supercritical conditions by the method of thermodynamic modeling**

The solubility of quartz and polymorphs in water has been calculated on the basis of the new “Selector” (author Karpov I.K.) complex computer program at temperatures ranging to 740° C and at pressure ranging to 6 Kbar. The calculated solubility has been described along the three-phase boundary (quartz-water-fluid) and in the two-phase fields, quartz-water, and quartz-fluid. The calculated solubility of silica in water is in accordance with experimental results.