

Ф. А. ЛЕТНИКОВ, Т. В. КАЩЕЕВА, А. Ш. МИНЦИС

**О МЕТАСТАБИЛЬНОМ СОСТОЯНИИ ВОДЫ И ВОДНЫХ
РАСТВОРОВ ПОСЛЕ НАГРЕВА ПРИ ВЫСОКИХ
ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ**

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 21 VI 1971)

Многочисленные исследования подчеркивают структурное сходство между SiO_2 и H_2O . Как известно, для различных модификаций SiO_2 , участвующих в строении горных пород, весьма характерно сохранение в метастабильном состоянии в течение многих десятков и сотен миллионов лет после кристаллизации при высоких температуре и давлении. Это обстоятельство обусловило постановку экспериментов для ответа на вопрос о том, будет ли и вода, подобно SiO_2 , после нагрева при высоких температурах и давлениях находиться в метастабильном состоянии. Проведение соответствующих экспериментов привело к открытию нового эффекта (^{1, 2}), сущность которого заключается в том, что вода и водные растворы после нагрева при высоких температурах и давлениях при стандартных условиях некоторое время находятся в метастабильном состоянии и характеризуются повышенной растворяющей способностью по отношению к карбонатам, сульфатам, окислам, силикатам; они имеют меньшие значения pH и могут длительное время удерживать в своем составе аномальные количества растворенного вещества (¹⁻⁴). Вода и водные растворы, прошедшие предварительный нагрев при высоких давлениях и температурах и находящиеся в метастабильном состоянии, были названы активированными, а процесс их получения — процессом температурной активации.

Методика экспериментов описана нами ранее (¹⁻³). Нагрев воды и водных растворов осуществлялся во вкладышах из титанового сплава ВТ-6 (вкладыши предварительно обрабатывались горячей азотной кислотой), а также в золотых и платиновых ампулах. Следует отметить, что температурная активация происходит и при нагреве воды в автоклавах из высококачественных марок стали. Необходимая дистиллированная вода в течение 40—50 мин. кипятилась для удаления газов и считалась пригодной для эксперимента, если имела pH в пределах 6,2—6,6 и удельную электропроводность не более $1 \cdot 10^{-6}$ ом⁻¹·см⁻¹. Растворение различных соединений в активированной воде и растворах производилось при комнатной температуре, для контроля каждый раз ставилась холостая проба, т. е. определялась растворимость тех же соединений в неактивированных дистилляте или растворе. Следует особо подчеркнуть, что поскольку активированная вода находится в метастабильном состоянии, то это обуславливает неустойчивость ее свойств в серии однотипных экспериментов. Данное обстоятельство определяет известный разброс значений около какого-то среднего при определении физико-химических характеристик активированной воды.

Процесс растворения длился 3 часа. Изменение растворимости (f) определялось как отношение растворимости данного соединения в активированной воде или растворе (C_1) к растворимости его в воде или растворе, не подвергавшихся активации (C_2), т. е. $f = C_1/C_2$. Почти во всех случаях растворяющая способность активированной воды и раствора

выше, чем у исходных, неактивированных. Все данные, приводимые в этой статье, относятся к воде и растворам, активированным при 200; 300 и 400°, когда коэффициент заполнения автоклава $K=0,5$, что соответствует давлению паров H_2O при 200° 16, при 300° 88 и при 400° 390 атм. Была изучена растворимость искусственных соединений $MgCO_3$, $CaCO_3$, $CaSO_4$, SiO_2 и природных минералов — кальцита, доломита, магнезита, кварца. Для каждого соединения фиксируется своя оптимальная область растворимости в активированной воде.

Наиболее высокая растворяющая способность у воды, активированной при 300 и 400° (табл. 1). Активированные разбавленные растворы KCl и $NaCl$ также характеризуются повышенной растворяющей способностью, причем с увеличением концентрации растворов степень активации понижается (табл. 2).

Растворение солей в активированной воде проводилось тремя способами: при механическом перемешивании (мешалка делала около 120 об/мин), при периодическом ручном взбалтывании (наиболее часто применявшийся метод) и без перемешивания. Растворение без перемешивания проводилось путем пропускания растворителя через слой соли, помещенной в вертикальную кварцевую трубку, нижний конец которой закрывался фильтром (синяя лента). Высота слоя соли регулировалась таким образом, чтобы скорость просачивания с 1 см² площади была около 10 мм/час. Фильтрацию проводили в течение 3 час. Было установлено, что после механического перемешивания в течение 1,5—2 час. растворимость $CaCO_3$ снижалась до растворимости в обычном дистиллате. При периодическом взбалтывании сосудов с раствором повышенная растворимость сохранялась, при просачивании наблюдалась более высокая растворимость $CaCO_3$ (г на 100 мл):

Таблица 1

Растворяемое соединение	Величина f при разных температурах активации		
	200°	300°	400°
$CaCO_3$ х. ч.	1,13	1,74	2,52
Кальцит	1,15	1,85	5,3
$MgCO_3$ х. ч.	1,10	1,42	1,40
SiO_2 ос. ч.	1,12	1,18	1,17
Кварц	1,13	1,6	2,6

Таблица 2*

Температура активации, °C	0,005 M KCl + 0,005 M $NaCl$	0,05 M KCl + 0,05 M $NaCl$	0,1 M $NaCl$ + 0,1 M KCl
25 **	$\frac{0,0025}{1,0}$	$\frac{0,0040}{1,0}$	$\frac{0,0047}{1,0}$
200	$\frac{0,0034}{1,36}$	$\frac{0,0050}{1,25}$	$\frac{0,0065}{1,35}$
300	$\frac{0,0055}{2,25}$	$\frac{0,0059}{1,47}$	$\frac{0,0065}{1,35}$
400	$\frac{0,0060}{2,45}$	$\frac{0,0050}{1,25}$	$\frac{0,0052}{1,10}$

* Над чертой — количество $CaCO_3$ в граммах на 100 мл раствора, под чертой — растворимость (f).

** Без активации.

Температура активации, °C	25 (без актив., дистиллат)	200	300	400
Периодическое взбалтывание	0,0021	0,0031	0,0040	0,0053
Просачивание	0,0020	0,0045	0,0057	0,0079

Растворимость в обычной дистиллированной воде во всех трех случаях оставалась неизменной. Таким образом, механические воздействия снижают растворяющую способность активированной воды, видимо за счет разрушения структуры этой метастабильной фазы, и приближают ее к исходному устойчивому состоянию. В случае просачивания через слой соли активированная при 400° вода повысила свою растворяющую способность по отношению к $CaCO_3$ почти в 4 раза, при температурах активации 200 и 300° ее растворяющая способность возросла в 2—3 раза. Это явление,

возможно, имеет место в природных условиях в случае медленного просачивания гидротермальных активированных растворов по порам в различных породах и минералах.

Определение рН активированной воды производилось на лабораторном рН-метре ЛПУ-01. По сравнению с исходным дистиллатом во всех случаях происходит увеличение кислотности активированной воды от 6,2—6,6 до 5,0—5,6, причем повышение температуры активации влечет за собой более значительное уменьшение рН. Эти данные, по-видимому, могут с новых позиций объяснить причины образования опережающей волны кислотности трансмагматических растворов по мере их миграции к дневной поверхности (⁵).

Известно, что вода и разбавленные водные растворы при высоких температурах и давлениях имеют значительно более высокую электропроводность, чем при стандартных условиях (⁶⁻⁸). По аналогии, активированная вода должна иметь более высокую электропроводность по сравнению с обычным дистиллатом. Нами проведено около сотни замеров электропроводности активированной при различной температуре воды и исходного дистиллата. Замеры проводились при комнатной температуре. Во всех случаях удельная электропроводность активированной воды в 10—20 раз превышала удельную электропроводность обычной дистиллированной воды, причем электропроводность растет с повышением температуры активации. Известно, что добавление к воде незначительных количеств хорошо диссоциирующих электролитов увеличивает электропроводность воды. Были проведены опыты, в которых KCl и NaCl прибавлялись к дистиллированной воде и к воде, активированной при 200; 300 и 400°. Если добавление электролита к дистиллированной воде до получения раствора концентрации около $2 \cdot 10^{-6} N$ приводит к резкому увеличению электропроводности, то в активированной воде наблюдается обратная картина: с добавлением электролита (до концентрации раствора $1-1,5 \cdot 10^{-6} N$) электропроводность уменьшается, что происходит, очевидно, в связи с перестройкой структуры воды. Этот метод может быть рекомендован в качестве надежного, быстрого и простого приема для определения степени активации воды.

Таким образом, в ходе многолетних экспериментов нами однозначно установлено, что вода и водные растворы после нагрева при высоких температурах и давлениях и последующего охлаждения до стандартных условий могут находиться в метастабильном состоянии, характеризующем новыми физико-химическими свойствами, а время релаксации этой метастабильной фазы определяется условиями ее хранения, чему будет посвящена отдельная статья.

Институт земной коры
Сибирского отделения Академии наук СССР
Иркутск

Поступило
16 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. А. Летников, Сборн. Эндогенные рудные месторождения, «Наука», 1968.
² Ф. А. Летников, Т. В. Кащеева и др., Геология и геофизика, № 12 (1968).
³ Ф. А. Летников, Т. В. Кащеева, А. Ш. Миндис, Сборн. Вопросы гидрогеологии и гидрогеохимии, Иркутск, 1969. ⁴ Ф. А. Летников, Т. В. Кащеева, Сборн. Эндогенное оруденение Прибайкалья, М., 1969. ⁵ Д. С. Коржинский, Сборн. Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного минералообразования, Л., 1967. ⁶ А. М. Сирота, Ю. В. Швыряев, Тр. Всесоюз. научно-технич. конф. по термодинамике. Сборн. докладов секции: Теплофизические свойства веществ, Л., 1969. ⁷ Ю. В. Швыряев, Кандидатская диссертация, М., 1969. ⁸ С. Н. Смирнов, Кандидатская диссертация, М., 1970.