

УДК 550.46+546.1

Святослав Кушнір

*Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України,
вул. Наукова, 3а, Львів, Україна, 79060,
igggk@mail.lviv.ua*

НОВИНИ ТЕОРЕТИЧНОЇ ГІДРОГЕОХІМІЇ

Наведено огляд досягнень дослідницької групи Інституту геології і геохімії горючих копалин НАН України за такими напрямками: 1) структура і властивості чистої води за різних термобаричних умов; 2) деякі закономірності структурування у воді; 3) барботажні хімічні ефекти в розчинах солей; 4) молекулярна структура інтерфейсу повітря/вода та її вплив на швидкість випаровування води.

Ключові слова: вода, структура води, структуральний аналіз, барботажний хімічний ефект, структура поверхні, механізм випаровування.

Вступ. Теоретичною основою гідрогеохімії завжди була фізична хімія. Проте наприкінці ХХ ст. рівень розвитку цієї науки все ще не давав змоги пояснити природу багатьох гідрогеохімічних процесів, особливо появу вертикальної гідрохімічної зональності пластових вод, самочинне підвищення концентрації порових вод у деяких морських осадах, утворення кислотних аерозолів із явно лужної морської води. Поява структурної хімії води в середині ХХ ст. дала змогу довести, що рідка вода має особливу молекулярну структуру, у якій окремі молекули H_2O зв'язані між собою слабкими водневими зв'язками. Однак ці знання в гідрогеохімії практично ще не використовують (Хорн, 1972; Крайнов, 1992; Chaplin, 2009).

На початку ХХІ ст. у гідрогеологічній лабораторії Інституту геології і геохімії горючих копалин НАН України створено дослідницьку групу, завданням якої було вивчити можливості застосування методів фізико-хімічного аналізу під час дослідження гідрогеохімічних даних за свердловинами. Одержані результати засвідчили, що в підземних водах, крім фільтрації й дифузії, мусить бути ще якийсь третій вид руху води. Теоретичним аналізом з'ясовано, що таку роль може виконувати тільки бароосмос. Розробка цієї ідеї привела до створення теорії бароосмотичного концентрування підземних вод, за допомогою якої можна легко пояснити більшість зазначених гідрогеохімічних проблем. На підставі цієї теорії розроблено методику бароосмотичного аналізу гідрогеохімічних даних окремих свердловин, яка дає змогу визначати напрям та інтенсивність бароосмотичних потоків молекул H_2O між окремими водоносними горизонтами. Практичну придатність цієї методики перевірено на багатьох газових і нафтових родовищах Передкарпаття. Загальний огляд робіт цього циклу наведено у праці [5].

Після завершення досліджень осмотичних процесів робота дослідної групи була спрямована на поглиблене вивчення методами фізико-хімічного аналізу інших проблемних питань гідрогеохімії: вплив температури на структурування у воді; можливі

закономірності структурування; зміни у воді під час барботажу пасивних газів; будова інтерфейсу повітря/вода; молекулярні механізми випаровування. У 2018 р. дослідна група припинила роботу. Одержані результати узагальнено в новому циклі з 15 праць, з яких сім опубліковано в “Доповідях НАН України”. Нижче наведено огляд робіт цього циклу за відповідними напрямками. Праці інших авторів, близькі за тематикою, розглянуто у відповідних статтях. В огляді згадано лише тих дослідників, праці яких використано в процесі його підготовки.

Структура і властивості чистої води за різних термобаричних умов [2, 3, 9, 13]. Структурування води за допомогою водневих зв’язків (Н-зв’язків) відомо давно. Проте конкретні результати цього процесу за різних термобаричних умов досі не визначено. Виконаний нами фізико-хімічний аналіз змін ентропії та інших структурно залежних властивостей води під час нагрівання (до 374 °С) засвідчив, що може бути чотири різні типи структур, які змінюють послідовно один одного в процесі нагрівання. Цю стадійність пояснюють природним зменшенням кількості Н-зв’язків (k) основної маси молекул H_2O за рядом 3–2–1–0, оскільки саме вони визначають можливість виникнення різних структур. Справді, за $k = 3$ повинні утворюватися різні об’ємні структури, за $k = 2$ – тільки плоскі циклічні або ланцюгові, за $k = 1$ – тільки димери $(H_2O)_2$, а значення $k = 0$ характерне для води, у якій уже Н-зв’язків нема і вона може виявляти властивості простої молекулярної рідини. Приблизні межі існування кожного з типів структур та їхні важливі характеристики наведено в таблиці. Зазначимо, що взаємні переходи між цими структурами не можуть бути різкі. Тому води типу I часто мають домішки зі структурою вод типу II, а також незначні домішки димерів $(H_2O)_2$ і мономерів H_2O , які є неминучими дефектами динамічної конденсованої структури. Розглянемо детальніше властивості вод різних типів.

Зміни типів структури в чистій воді під час нагрівання (на лінії насичення)

Головні характеристики	Типи структури			
	I	II	III	IV
Кількість водневих зв’язків на одну молекулу H_2O	3	2	1	0
Температурний інтервал, °С	0–100	100–220	220–340	340–374
Молекулярна структура асоціатів-кластерів	$(H_2O)_n$, де $n = 6–20$	$(H_2O)_m$, де $m = 3–5$	$(H_2O)_2$	H_2O
Форма кластерів	Об’ємна	Плоска (циклічна)	Лінійна	–
Характер полімеризації	Об’ємна та поверхнева	Поверхнева	–	–

Води типу I за нормальних умов містять об’ємні кластери від N6 (“тригональний куб” $(H_2O)_6$) до N20 (“пентагональний додекаедр” $(H_2O)_{20}$) та їхні полімери. Кластерні молекули H_2O , які зв’язують окремі кластери в полімерну структуру, мають уже не три, а чотири Н-зв’язки. Тому їх можна трактувати як структурні залишки льоду, де всі молекули H_2O мають по чотири Н-зв’язки.

Сильна структуризація зумовлює високу в'язкість води, проте "мерехтливість" Н-зв'язків надає їй хорошу текучість. Легкі кластери N6–N8 відповідають за розчинність пасивних газів. Термодинамічна нестійкість цих кластерів приводить до дуже низької концентрації їх у воді та, відповідно, до низької розчинності газів. Під час нагрівання руйнуються, передусім, легкі кластери й полімерні структури, що приводить до швидкого зменшення розчинності газів.

На структуру вод типу I може впливати і значне збільшення тиску. Очевидно, що за 20 °C це повинно спричинити нагромадження термодинамічно і структурно стійкого N20. Проте аналіз даних про стискуваність води типу I засвідчив, що N20 залишається найстійкішим тільки до 50 °C. За вищої температури максимум стійкості переходить до менших кластерів. Можливо, що це N5 і N15, які чітко виділяються в мас-спектрі води.

Висока полярність молекул H₂O та більшості її асоціатів-кластерів надає водам типу I здатність легко розчиняти різні речовини йонної або полярної природи (солі, луги, кислоти, низькомолекулярні спирти тощо). У цьому разі йони солей легко руйнують малі кластери і зменшують розчинність газів, а зв'язування молекул H₂O у гідратних оболонках іонів приводить до помітного ущільнення структури (електрострикція). Проте загальна кластерно-полімерна структура вод типу I починає суттєво змінюватись тільки в розчинах достатньо високої концентрації.

Характерною особливістю вод типу I є наявність величезної кількості ізомерів, які відрізняються лише за орієнтацією молекул H₂O у структурі. Кластер N8, наприклад, має 450 таких ізомерів, а N10 – уже 2008 (Киров, 1996). Оскільки енергії Н-зв'язків у цих асоціатах дуже близькі, то досягнути термодинамічної рівноваги в системі важко. З цієї причини активована тим чи іншим способом вода може досить довго (до 30 хв) зберігати підвищену активність, тобто мати підвищену структурну температуру.

Води типу I найпоширеніші на нашій планеті. До них належать практично всі поверхневі води та підземні води невеликих глибин. Тому вони залучені в усі атмосферні процеси й діагенетичні перетворення в осадовій товщі. Зазначимо про біологічну роль цих вод: вони були колискою життя на Землі та головною умовою функціонування живої природи, яка забезпечила утворення величезних мас каустобіолітів.

У **водах туну II** основний компонент структури – плоскі циклічні кластери N4 і N5. Вони малонапружені, тому дуже стійкі. Через особливу орієнтацію молекул H₂O у цих структурах вони можуть полімеризуватися тільки з допомогою додаткових молекул H₂O, проте лише на поверхні рідини. Унаслідок цього на поверхні розділу повітря/вода утворюється плоска кластерно-полімерна сітка, яка практично визначає величину поверхневого натягу вод типу II. Оскільки на кривих зміни поверхневого натягу та ентропії пароутворення за 100 °C не видно явних змін, то можна припускати, що подібна кластерно-полімерна сітка є й на поверхні вод типу I, тільки там вона має бути значно густіша (відповідно до величини поверхневого натягу).

Відсутність об'ємної полімеризації значно знижує в'язкість вод типу II й підвищує їхню хімічну активність та розчинну здатність. Це приводить до різкого збільшення міграційної здатності сполук усіх металів і багатьох неметалів та до формування в надрах різних гідротермальних родовищ. Водночас такі води можуть значно прискорювати катагенетичні перетворення розсіяної органічної речовини осадових порід і залучатися до міграції газів та нафтових вуглеводнів.

Головною складовою **вод туну III** є димери (H₂O)₂, які мають чітко виражену здатність до часткової автойонізації:

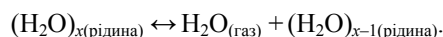


Оскільки димери слугують єдиним джерелом появи йонів H^+ і OH^- у чистій воді, то значення йонного добутку $K_b = [H^+][OH^-]$ для різних типів вод безпосередньо засвідчує концентрацію в них саме димерів. Тому води типу III мають найвищі значення кислотності й хімічної активності, і в земних надрах вони відіграють роль дуже агресивної рідини. Вони здатні легко спричиняти перекристалізацію різних осадових порід, катагенетичне руйнування покладів нафти, метаморфізацію вугільних пластів. Однак вивчено ці води ще недостатньо.

Води типу IV мають найпростішу однорідну структуру з молекул H_2O . Домішка димерів мала, тому кислотність та хімічна активність нижчі, ніж у водах типу III. Поширеність у природі незначна, водночас разом з надкритичними флюїдами ці води залучені до метаморфічних перетворень усіх порід на великих глибинах.

Отже, запропонована схема чотиристадійної зміни структури води під час нагрівання добре узгоджується зі змінами властивостей води, і за її допомогою можна задовільно пояснити геологічну роль води за різних термобаричних умов.

Деякі закономірності структурування у воді [6]. Тиск насичених парів є важливою термодинамічною характеристикою води. Відомо, що його значення залежить від швидкості випаровування води за заданих умов. Схематично процес випаровування можна представити реакцією термічного розпаду окремого структурного комплексу (процес 1):



За умов насичення швидкість випаровування дорівнює швидкості конденсації парів. Тому значення тиску насичених парів P повинно нести певну інформацію про швидкість випаровування, яка залежить від енергії активації процесу $E_{\text{акт}}$. Цю залежність описують рівнянням Арреніуса:

$$k = A e^{-E_{\text{акт}}/RT},$$

де k – стала швидкості; A – стала величина; R – універсальна газова стала; T – абсолютна температура.

Легко пересвідчитись, що в разі незмінної $E_{\text{акт}}$ функція $\log k = f(1/T)$ стає прямою лінією, нахил якої залежить від значення $E_{\text{акт}}$. Прямолінійність логарифмічної функції характерна практично для всіх хімічних реакцій, проте у випадку випаровування функція $\log k = f(1/T)$ виявляється не прямою, а кривою лінією. Це дає підстави припускати, що на швидкість випаровування, крім $E_{\text{акт}}$, впливає ще якийсь, досі не відомий чинник.

Для реалізації процесу 1 необхідно, щоб усі молекули $(H_2O)_x$ віддали частину своєї теплової енергії одній із них, щоб довести її до стану з $E_{\text{акт}}$. Очевидно, що зробити це в малому комплексі важче, ніж у великому. Отже, кількість молекул H_2O , які здатні випаруватись, має залежати від об'єму (розмірів) комплексу $(H_2O)_x$, який виділяє цю молекулу в газову фазу. Загальний об'єм цього комплексу можна схарактеризувати величиною L^3 , де L – одиниця лінійного розміру. У такому випадку значення P повинно залежати не тільки від сталої швидкості k , а й від L : $P = f(k \cdot L^3)$. Якщо така залежність дійсно існує, то крива $\sqrt[3]{P} = f(T)$ у структурно однорідній рідині повинна мати вигляд прямої, нахил якої залежить від енергії активації в цій структурі. Якщо ж у випаровування залучені молекули H_2O з поверхневої плівки води, то виникає зовсім інша ситуація. Тут сила зв'язування молекул H_2O залежить не від L^3 , а від L^2 ; тому за однорідності поверхневих структур прямолінійною повинна стати "квадратна" функція $-\sqrt{P} = f(T)$.

Для перевірки цих припущень виконано відповідні обчислення за обома функціями для тиску насичених парів P і значення поверхневого натягу води σ . Одержані результа-

ти засвідчили (рис. 1), що “кубічна” функція підтверджує структурування тільки для P , а “квадратна” – тільки для σ .

У цьому разі графік функції $\sqrt[3]{P} = f(T)$ розбився на чотири окремі ділянки: три прямолінійні (для перегрітих вод) і одну криволінійну (за $T < 100$ °C). Такий поділ добре узгоджується з описаною раніше схемою чотирістадійної структуризації води під час нагрівання і засвідчує, що об’ємна структура вод типів II–IV однорідна, а типу I – неоднорідна. Важливо, що в усіх цих водах реалізований один і той же процес 1 за участю мономерних молекул H_2O . Це можна трактувати як доказ того, що пари перебувають у термодинамічній рівновазі з концентрацією мономерів H_2O в об’ємних водах.

Для функції $\sqrt{\sigma} = f(T)$ графік зовсім інший. Для вод типів I і II він представлений прямими лініями з різним нахилом, які підтверджують структурну однорідність їхніх інтерфейсів повітря/вода, однак свідчать про те, що подібність цих інтерфейсів обмежена. Для вод типів III і IV ця функція фіксована кривими лініями, які тут можна схарактеризувати як ознаку відсутності поверхневого структурування.

Отже, виведені дві прості математичні функції справді здатні виявляти наявність структурування в об’ємній воді та на її поверхні. Додаткові дослідження засвідчили, що функція $\sqrt[3]{P} = f(T)$ може фіксувати об’ємне структурування в концентрованих розчинах H_2SO_4 і деяких солей (KNO_3), різних органічних рідин і навіть у рідких легкоплавких металах (K, Cd). Отже, “кубічна” функція цілком придатна для використання як найпростіший метод вивчення загального структурування рідин. Цей метод доцільно назвати *структуральним аналізом*. Перспективи ширшого застосування поверхневої “квадратної” функції поки остаточно не з’ясовані.

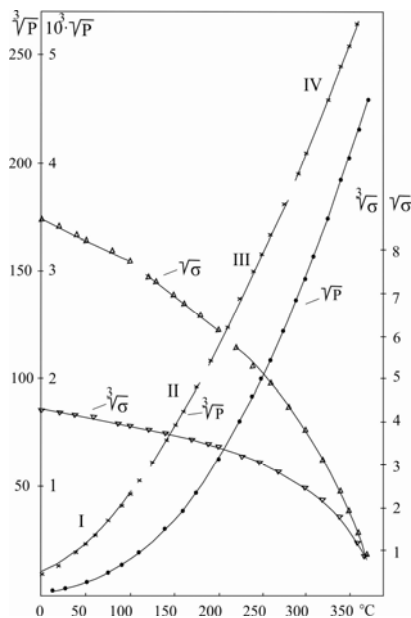


Рис. 1. Порівняння функцій $\sqrt{X} = f(T)$ і $\sqrt[3]{X} = f(T)$ для тиску насичених парів (P , Па) і поверхневого натягу (σ , дин/см) води. I–IV – термобаричні області існування різних структурних типів води.

Барботажні хімічні ефекти у водних розчинах солей [1, 4, 10, 11, 12, 15]. Пропускання газу через воду (барботаж) відіграє важливу роль у багатьох природних і технологічних процесах. Наслідком барботажу є утворення аерозолів у разі розривання бульбашок газу на поверхні води. У ХХ ст. дослідники головну увагу зосереджували на аерозолях, змінами у власне воді звичайно не цікавились, бо апіорі їх уважали незначними. Проте поверхневоутворювальний за своєю природою барботаж може надати цінну інформацію про будову і властивості інтерфейсу повітря/вода, структура якого значно відрізняється від структури об'ємної води. Тому ми вирішили детально дослідити зміни параметрів рН і Eh води та водних розчинів NaCl у процесі барботажу різних газів за різних умов. Одночасне визначення кислотно-основної та окисно-відновної характеристик – це необхідна умова повної оцінки фізико-хімічного стану об'ємної води. У процесі досліджень виконано 83 тривалих експерименти. Це дало змогу виявити існування чотирьох різних барботажних хімічних ефектів (БХЕ) – турбулентного, лужного, кислотного та йонного, які часто виявляються навіть за природних умов. Стисло характеризуємо особливості кожного ефекту. Зазначимо, що вид газу не впливає на появу цих ефектів, проте може змінювати їхню інтенсивність. Це засвідчує, що БХЕ залежать тільки від структури і властивостей інтерфейсу газ/вода.

Турбулентний ефект у чистому (механічному) вигляді можна спостерігати в разі дуже сильного перемішування розчину на магнітній мішалці, коли на поверхні утворюється глибока конічна лійка, поверхня якої чітко спливає вниз і “розчиняється” в об'ємній воді. На рис. 2 наведено результати двох таких дослідів з розчинами 0,1М NaCl, з яких розчин № 1 був насичений киснем повітря, а № 2 – ненасичений. В обох дослідях турбулентний режим перемішування на 30 хв змінювався тимчасово (на 40 хв) на спокійний (без лійки) ламінарний, а після закінчення експерименту значення рН і Eh вимірювали ще протягом 15 хв, щоб виявити самочинні зміни в розчині в період релаксації. Нагадаємо, що за звичайних умов значення Eh залежить практично тільки від концентрації у воді кисню.

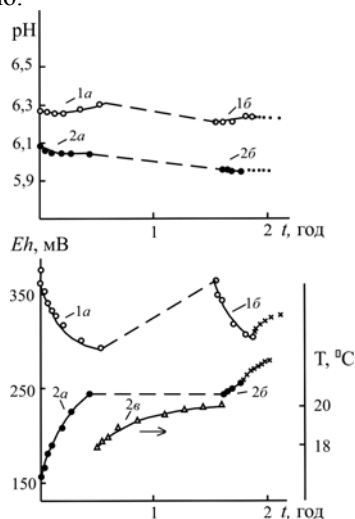


Рис. 2. Вплив режиму перемішування на значення показників рН і Eh насиченого (1) і ненасиченого (2) повітря розчинів 0,1М NaCl.

Режим: а, б – турбулентний, в – ламінарний. Косим хрестиком позначено лінії релаксації після припинення перемішування.

На рис. 2 видно, що турбулентний режим перемішування приводить до значного зменшення розчинності кисню в пробі 1 і зростання швидкості його розчинення у пробі 2. Завершальні етапи в обох випадках виявились ненасичені та нестійкі. Це означає, що в разі турбулентного перемішування починають руйнуватися найслабші Н-зв'язки в об'ємній воді (у тім числі N6–N8) і розчин переходить у певний активований стан, який може зберігатися доти, доки його підживлює енергія перемішування. Отже, турбулентне перемішування завжди повинно приводити розчин у стан своєрідної нестійкої квазірівноваги. Зазначимо, що за механічного перемішування рН розчинів практично не змінюється.

Наведене доводить, що під час турбулентного перемішування підвищується структурна температура води. За значенням зниження параметра E_h можна визначити зменшення концентрації кисню в розчині, а за нею – і температуру, для якої ця концентрація рівноважна.

Така оцінка засвідчила, що наприкінці турбулентних перемішувань структурна температура води в пробі 1 досягала 32 °С (за 20 °С у лабораторії). На рис. 2 видно, що уявлення про структурну пам'ять води мають реалістичну основу. В обох пробах під час ламінарного перемішування склад і структура води могли змінюватись у бік термодинамічної та структурної рівноваги. Проте цю можливість “використала” вода тільки в пробі 1: вона активно поглинала кисень з повітря, щоб повернутись до вихідного стану насичення. Вода проби 2 зовсім не поглинала кисень, хоча концентрація O_2 у ній значно менша, ніж у першій пробі. Таке “небажання” води змінювати свій склад може бути підставою для висновку, що ця вода просто не має структурної пам'яті. Є всі підстави припускати, що справжнім носієм структурної пам'яті води є особливий склад комплексу великих кластерів у насиченому розчині, який під час турбулентної активації не руйнується.

Кислотний і лужний БХЕ. Пневматичне перемішування, яке виникає в разі пропускання бульбашок газів через розчини, завжди має хаотичний (турбулентний) характер. У цьому разі на перемішування накладаються ще два важливі процеси: постійна генерація нового інтерфейсу газ/вода, який має підвищену структурну температуру і кислотність, та вимивання газовим потоком розчинних у воді CO_2 і O_2 . Як наслідок, на початковій стадії барботажу виникає значно сильніший від механічного барботажний турбулентний ефект, за якого не тільки зменшується значення E_h , а і зростає рН. Цей стан різкої активації розчину триває майже 10 хв. Після цього зміни обох параметрів різко уповільнюються у зв'язку з наближенням до якоїсь метастабільної квазірівноваги. Проте досягти її в обох випадках не вдається, оскільки процес утворення кислого інтерфейсу триває (див. рис. 2). Тому на другому етапі барботажу фіксують лише слабкі зміни рН, які залежать від частки аерозолу, що утворюється в разі руйнування бульбашок. Тут можливі два варіанти: 1) основна маса аерозолу повертається в розчин, значення рН знижується, і виникає *кислотний БХЕ*; 2) більша частина аерозолу потрапляє в атмосферу, розчин втрачає частину свого кислотного компонента (іони H_3O^+), значення рН зростає, і виникає *лужний БХЕ* (рис. 3, дослід 3).

Принципова різниця між цими спорідненими БХЕ полягає в тому, що кислотний – тимчасовий, а лужний – постійний. Перший схожий на турбулентний БХЕ і зникає разом з ним поступово після зупинки барботажу впродовж 20–30 хв. Результати лужного БХЕ незворотні. На рис. 3 (дослід 3) видно, як посилене винесення аерозолу внаслідок абсорбції на ватному екрані може легко перевести кислотний БХЕ у лужний.

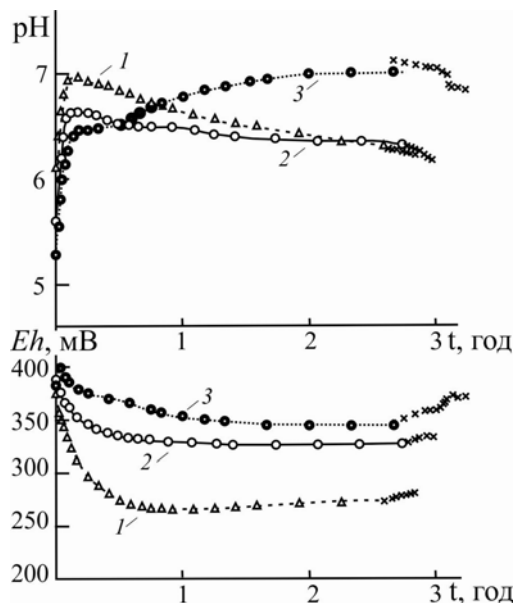


Рис. 3. Зміни показників рН і Eh 0,5М розчину NaCl під час барботажу ($75 \text{ см}^3/\text{хв}$) азоту (1) і повітря (2) за наявності ватного екрана (3). Скляний фільтр № 1. Лінії релаксації в досліді 3 починаються з кінця барботажу, який тривав 3 год 20 хв.

Наступні дослідження засвідчили, що описана вище картина змін рН і Eh у процесі барботажу характерна тільки для розчинів з рН > 6. За рН < 4 кислотний і лужний БХЕ зникають, оскільки система стає нечутлива до незначних змін концентрації йонів H_3O^+ .

Перевірка властивостей барботажно активованої води в розчинах (стан після турбулентного БХЕ) виявила, що вона справді має підвищену хімічну активність: може розчиняти захисні оксидні плівки на багатьох металах та сприяє окисненню металевої міді розчиненим O_2 і в кислому, і в лужному середовищі. Тому барботажно активацію води доцільно використовувати під час розроблення експрес-методів визначення хімічної стійкості металів та їхніх сплавів у водних розчинах.

Іонний БХЕ виявляється практично тільки в разі утворення морських аерозолів – відбувається їхнє порівняне збагачення окремими йонами морської води (K^+ , Sr^{2+} , SO_4^{2-} , Br^-). Причини такої диференціації йонів наразі не відомі. Уважають, що це може бути наслідок специфічної адсорбції відповідних йонів на інтерфейсі повітря/вода (Хорн, 1972). Проте не зрозуміло, як можуть одночасно адсорбуватися на зарядженій поверхні йони з різними зарядами.

Аналіз іонного складу морської води засвідчив, що вона містить не тільки окремі йони, а й їхні асоціати, у тім числі нейтральні йонні пари типу KBr^0 , SrSO_4^0 та ін. Відомо, що з подвійного електричного шару (ПЕШ) інтерфейсу повітря/вода заряджені йони виштовхуються, тому концентрація солей у цій зоні дуже низька. Однак нейтральні йонні пари виштовхуватись не повинні. Це стало підґрунтям для формулювання такої нової гіпотези: переходити в аерозолі можуть тільки ті йони морської води, які внаслідок сильної взаємної поляризації здатні утворювати нейтральні йонні пари. Фактичні дані про збагачення аерозолів різними йонами задовільно узгоджуються з такою гіпоте-

зою. Очевидно, що йонний БХЕ може розвиватися тільки за умов виходу аерозолу в атмосферу, тобто на тлі лужного БХЕ. Однак він не є різновидом лужного ефекту, оскільки механізм його зовсім інший.

Виконаний аналіз барботажного процесу засвідчує, що це складне фізико-хімічне явище розвивається східчасто і приводить до появи різних БХЕ. Він завжди починається з сильного турбулентного ефекту, який веде до активації води розчинів. Після досягнення певної квазірівноваги головну роль починає відігравати процес генерації нового інтерфейсу газ/вода, який може спричинити виникнення кислотного або лужного БХЕ. У цьому разі турбулентний і кислотний ефекти відіграють лише тимчасову активізувальну роль, а лужний та йонний ефекти ведуть до розділення йонів H^+ і OH^- води та диференціації інших іонів під час утворення аерозолів.

Геохімічні прояви активувальних ефектів доцільно шукати у водах природних і штучних водоспадів, а також у морських водах після штормів. Геохімічна роль лужного й йонного БХЕ набагато активніша. Оскільки утворення аерозолів тривало впродовж усього фанерозою, то лужний ефект відігравав важливу роль у збереженні лужного характеру морських вод, у яких розчинялись великі маси кислих вулканічних газів. Показово, що навіть нині на кривій рН для вод північно-східної частини Тихого океану різкий максимум припадає тільки на поверхневі води.

Молекулярна структура інтерфейсу повітря/вода та її вплив на швидкість випаровування води [7, 8, 14, 16]. З погляду сучасної хімії поверхня конденсованих речовин (твердих, рідких) є найбільшим дефектом їхньої структури. Тому поверхневий шар навіть у йонних кристалах NaCl помітно деформований: кристалічна ґратка розширена, відстані між йонами дещо збільшені, а у власне ґратці з'являються поодинокі структурні дефекти. У воді взаємодія молекул значно слабша, тому зміни в поверхневих структурах набагато більші. Замість об'ємних кластерів основними структурними елементами стають малі плоскі кластери N4 і N5, які тут утворюють тільки плоскопаралельні полімерні структури. Формально все це можна трактувати як фізичні прояви підвищеної структурної температури в інтерфейсі. Питання про молекулярну структуру інтерфейсу повітря/вода наразі дискусійне.

Аналіз структури та властивостей кластерів N3–N5, а також елементарних компонентів води (H_2O , H_3O^+ , OH^-) засвідчив, що зазначені кластери не можуть самостійно полімеризуватися на плоскій поверхні. Для полімеризації їм потрібна допомога додаткових молекул H_2O , які “лежать” у цій же площині і двома донорними Н-зв'язками сполучають атоми кисню двох сусідніх кластерів. На рис. 4 показано схему такого процесу для випадку, коли кластери зв'язуються двома молекулами H_2O з утворенням нового плоского кільця N6, яке в об'ємній воді не може існувати. Утворена з таких фрагментів плоска кластерно-полімерна поверхнева сітка неминуче матиме значно більші “вікна”, які виникають через неузгодженість кутів між кільцями кластерів. Оскільки вільні групи OH кластерів орієнтовані порівну догори й донизу від площини сітки, то всі ефективні заряди атомів Н і О взаємно компенсовані, і сітка електронейтральна.

Проте на поверхні води така структура сітки зберігатися не може. На нижньому боці сітки негайно починається екзотермічна абсорбція йонів H_3O^+ води, яка веде до утворення ПЕШ з йонами OH^- як протийонами. Це провокує переорієнтацію спрямованих догори груп OH донизу та виникнення на поверхні сітки значного негативного потенціалу внаслідок неповної компенсації ефективного заряду атомів кисню ($-0,67$ е. о.). Усе це приводить до помітної стабілізації нової структури та появи в неї значної ад-

сорбційної здатності щодо різних іонів. Утворена система перебуває в стані йонно-адсорбційної рівноваги з об'ємною водою.

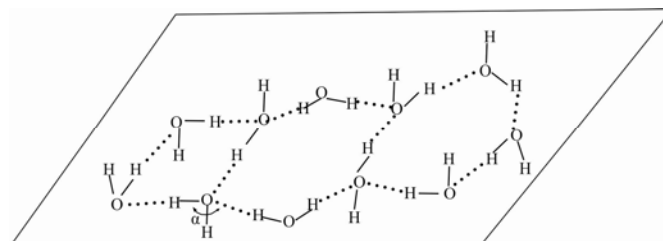


Рис. 4. Схема молекулярної будови кластерно-полімерної поверхневої сітки води за нормальних умов. Початковий стан.

За допомогою запропонованої моделі будови інтерфейсу повітря/вода можна легко пояснити зміни поверхневого заряду води під впливом різних іонів, перезарядження поверхні та появу ізоелектричної точки близько $\text{pH} = 4$. Водночас у моделі прогнозують зміни структури і площі “вікон” під впливом іонів H_3O^+ , які за вищої концентрації здатні частково руйнувати поверхневу сітку і зменшувати її густину, що приводить до зниження поверхневого натягу. Саме так і поведуть себе розчини кислот під час збільшення концентрації: значення поверхневого натягу в них не зростає, як це буває в розчинах солей і лугів, а швидко знижується.

Тепер можна розглянути питання, чому на рис. 1 лінії зміни поверхневого натягу у водах типів I і II описані різними прямими, які підтверджують однорідність поверхневих структур. Очевидно, що подвійний зв'язок між сусідніми кластерами (у кільці N6) набагато міцніший від одинарного, де кілець N6 узагалі нема. Це дає підстави припускати, що у водах типу I поверхнева сітка обов'язково містить певну кількість N6, а в водах типу II їх нема. Тому поверхневий натяг у водах типу II менший, і зміни його в разі нагрівання можна описати квадратною функцією іншого вигляду.

Якщо Н-зв'язки в поверхневій кластерно-полімерній сітці сильніші, ніж в об'ємній воді, то молекули H_2O під час випаровування повинні виділятися з об'ємної води через достатньо великі “вікна” у цій сітці. Загальна площа “вікон” залежить від набору кластерів та ступеня їхньої полімеризації, який визначений зовнішніми умовами та відхиленням від стану термодинамічної рівноваги. Усе це приводить до того, що система “вікон” буде нестійка та мінлива. Цей висновок добре узгоджується зі справжньою мінливістю значення коефіцієнта випаровування води. Відомо, що для свіжоприготовленої води він близький до одиниці, з часом зменшується, а за наближення до стану насичення досягає 0,3–0,2 і навіть менше.

Наші дослідження впливу показника pH на швидкість випаровування води засвідчили, що за $\text{pH} < 5$ ця швидкість значно зростає. Це можна трактувати як доказ того, що йони H_3O^+ починають руйнувати поверхневу кластерну сітку, зменшувати її густину і збільшувати площу “вікон”. За допомогою такого механізму впливу йонів H_3O^+ можна пояснити, чому в розчинах кислот, на відміну від солей і лугів, зі збільшенням концентрації значення поверхневого натягу не зростає, а зменшується.

Аналіз власних і літературних даних дав змогу визначити три механізми випаровування води, які виявляються за різних умов: механізм А – повільна емісія активних молекул H_2O через “вікна” у поверхневій кластерно-полімерній сітці; Б – прискорена емісія H_2O і $(\text{H}_2\text{O})_2$ у разі бомбардування поверхні води дуже активними молекулами H_2O з

газової фази (Бочкаров, Полякова, 2014); В – руйнування поверхневої кластерно-полімерної сітки в режимі “поверхневого кипіння”.

Найпоширенішим є механізм А, за яким відбувається випаровування всіх поверхневих вод Землі. Механізм Б виявляється у водних аерозолях хмар у разі пересичення парів води. Механізм В може з’являтися тільки за штучних умов “поверхневого кипіння” за зниженого тиску й температури, на 5–10 °С нижчої від справжньої температури кипіння. Бульбашки в цьому разі не утворюються. Продуктами “поверхневого кипіння” є окремі малі кластери та їхні осколки, причому більшість з них протонізована (H_3O^+ , $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{O}^+$ тощо). Це підтверджує доволі сильний зв’язок іонів H_3O^+ з поверхневою кластерною сіткою води.

Сукупність одержаних результатів засвідчує, що інтерфейс повітря/вода має достатньо відмінні від об’ємної води структуру і властивості, тому його можна трактувати як окрему метастабільну фазу води, яка відіграє роль проміжної структури на межі газ/рідина. Характерними властивостями цієї фази є асиметрія йонно-молекулярної структури, наявність ПЕШ і поверхневого структурного заряду, підвищена кислотність води та наявність поверхневої кластерно-полімерної сітки з динамічною системою “вікон” для молекул H_2O . Отже, запропонована модель молекулярної будови цього інтерфейсу може задовільно пояснити його основні властивості. Доцільно перевірити її методами комп’ютерного моделювання.

Висновки. На підставі виконаних досліджень можна зробити такі висновки.

1. Аналіз змін ентропії та інших структурно-залежних властивостей засвідчив, що на Землі може існувати чотири типи структур рідкої води, які послідовно змінюються в процесі нагрівання. Це пов’язано зі зменшенням кількості водневих зв’язків k , які має основна маса молекул H_2O у послідовності 3–2–1–0. У водах структурного типу I (0–100 °С) за $k = 3$ основними елементами структури стають об’ємні кластери від N6 до N20 та їхні полімери. У перегрітих водах ($T > 100$ °С, типи II–IV) структури різко спрощуються і стають однорідні. Хімічна активність усіх вод визначена вмістом димерів (H_2O)₂ (тут $k = 1$), які за 240–320 °С стають основним структурним компонентом вод типу III і наявні в усіх інших водах як домішки, що визначають значення йонного добутку $K_b = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$.

2. Аналітичним способом для води виведено прості математичні функції: $\sqrt[3]{P} = f(T)$ – для тиску насичених парів, $\sqrt{\sigma} = f(T)$ – для значення поверхневого натягу, які в разі однорідного структурування повинні мати пряmolінійний характер. За допомогою “кубічної” функції підтверджено, що структура вод типу I неоднорідна, а перегрітих вод – однорідна. “Квадратна” функція засвідчує, що поверхневе структурування характерне тільки для вод типів I і II.

3. Експериментально доведено, що під час барботажу пасивних газів через води типу I виникають особливі барботажні хімічні ефекти: турбулентний, кислотний, лужний та йонний. Перші два мають оборотний характер і приводять до тимчасового підвищення структурної температури (активація). Лужний та йонний БХЕ необоротні і приводять до помітного розділення йонів H^+ і OH^- води та диференціації йонів солей у процесі утворення морських аерозолів.

4. Запропоновано модель молекулярної будови інтерфейсу повітря/вода на підставі кластерно-полімерної сітки з плоских циклічних кластерів N4 і N5, зв’язаних між собою за допомогою додаткових молекул H_2O . Така сітка енергійно адсорбує з об’ємної води йони гідроксонію H_3O^+ , які й надають їй кислотний характер. У цьому разі виникає

складний інтерфейс, який має негативний структурний заряд на поверхні, подвійний електричний шар під поверхнею та динамічну систему “вікон” у поверхневій сітці, через які можуть проходити активні молекули H_2O з об’ємної фази. Аналіз власних і літературних даних про випаровування води засвідчив, що залежно від зовнішніх умов (T , P) можуть виникати три різні молекулярні механізми випаровування, за яких структура інтерфейсу зберігається або руйнується.

Огляд праць цілого циклу засвідчує, що застосування різних методів фізико-хімічного аналізу під час дослідження геохімічних процесів має великі перспективи. Тому закладам геологічного спрямування доцільно запрошувати на роботу молодих хіміків і фізиків з аналітичними здібностями. Маємо надію, що одержані результати зацікавлять молодих науковців проблемами теоретичної гідрогеохімії.

Висловлюю подяку старшому науковому співробітнику, кандидату геологічних наук М. Костю за багатолітню творчу співпрацю та допомогу під час організації складних експериментальних досліджень.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Вплив барботажно активованої води на хімічну стійкість металів у розчинах солей / Святослав Кушнір, Роман Козак, Марія Кость, Ірина Сахнюк // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2016. – № 11 [спецвипуск “Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів”]. – С. 362–365.
2. Кушнір С. Структура і властивості чистої води за різних термобаричних умов (фізико-хімічний аналіз) / С. Кушнір // Мінерал. зб. – 2012. – Вип. 2, № 62. – С. 236–245.
3. Кушнір С. В. Структура і властивості води при невисоких температурах / С. В. Кушнір // Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти : 2 міжнар. наук.-практ. конф. : матеріали. – К., 2014. – С. 117–120.
4. Кушнір С. В. Причини барботажного хімічного ефекту і диференціації іонів при утворенні морських аерозолів (фізико-хімічний аналіз) / С. В. Кушнір // Доп. НАН України. – 2015. – № 7. – С. 91–97.
5. Кушнір С. В. Осмотичні процеси в осадовій товщі Землі / С. В. Кушнір // Геол. журн. – 2017. – № 4. – С. 5–8.
6. Кушнір С. В. Вплив структурування у воді на тиск її насичених парів і величину поверхневого натягу / С. В. Кушнір // Доп. НАН України. – 2018. – № 3. – С. 80–86.
7. Кушнір С. В. Структура води і утворення морських аерозолів (фізико-хімічний аналіз) / С. В. Кушнір // Доп. НАН України. – 2018. – № 5. – С. 53–59.
8. Кушнір С. В. Молекулярна модель будови інтерфейсу повітря/вода та її вплив на швидкість випаровування води (фізико-хімічний аналіз) / С. В. Кушнір // Доп. НАН України. – 2019. – № 1. – С. 55–62.
9. Кушнір С. В. Термодинамічний аналіз можливих шляхів утворення водню та карбонічних кислот при взаємодії органічних речовин і води / С. В. Кушнір, О. І. Вівчар // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2000. – № 2. – С. 68–79.
10. Кушнір С. В. Барботажне активування розчинів і роль цього явища в природних і технологічних процесах / С. В. Кушнір, М. В. Кость // Вода и водоочистные технологии. Научно-технические вести. – 2016. – № 3. – С. 22–29.
11. Кушнір С. В. Барботажний хімічний ефект і його вплив на властивості морської води / С. В. Кушнір, Р. П. Козак, М. В. Кость // Доп. НАН України. – 2015. – № 2. – С. 89–95.

12. Кушнір С. В. Барботажи хімічні ефекти: їх види, механізми появи та геохімічні прояви / С. В. Кушнір, М. В. Кость, Р. П. Козак // Вода и водоочистные технологии. Научно-технические вестн. – 2016. – № 3. – С. 30–47.
13. Кушнір С. В. Хімічне зв'язування броду органічними речовинами із природних вод (фізико-хімічний аналіз) / С. В. Кушнір, М. В. Кость, Р. П. Паньків // Мінерал. журн. – 2014. – Т. 36, № 3. – С. 21–29.
14. Кушнір С. В. Молекулярні механізми випаровування води (фізико-хімічний аналіз) / С. В. Кушнір, М. В. Кость, І. І. Сахнюк // Доп. НАН України. – 2019. – № 2. – С. 61–67.
15. Кушнір С. В. Вплив барботажу “пасивних газів” на властивості води і водних розчинів хлориду натрію / С. В. Кушнір, М. В. Кость, О. Р. Сенів // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2015. – № 5. – С. 127–132.
16. “Поверхневе кипіння” з сольовим ефектом як новий вид переходу солей в газову фазу із водних розчинів / С. В. Кушнір, М. В. Кость, Р. П. Козак, І. І. Сахнюк // Доп. НАН України. – 2017. – № 12. – С. 68–72.

*Стаття: надійшла до редакції 19.07.2019
прийнята до друку 04.10.2019*

Sviatoslav Kushnir

*Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of NAS of Ukraine,
3a, Naukova St., Lviv, Ukraine, 79060,
igggk@mail.lviv.ua*

NEWS OF THEORETICAL HYDROGYOCHEMISTRY

From the beginning of the 2000s to 2018, a special research group working in the hydrogeological laboratory of the Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of the National Academy of Sciences of Ukraine worked out a variety of problematic issues of hydrogeochemistry by methods of physical-chemical analysis. The obtained results have been summarized in a series of 15 papers. The article gives an overview of works of this cycle in the following directions: (1) structure and properties of clean water at different thermobaric conditions; (2) some regularities of structuring in water; (3) bubbling chemical effects in saline solutions; (4) molecular structure of the air/water interface and its effect on the rate of evaporation of water.

The model of the molecular structure of the air/water interface, based on the cluster-polymer network from planar cyclic clusters N4 and N5 interconnected with the help of additional H₂O molecules, is proposed. Such a network vigorously adsorbs from the bulk water ions of hydroxonium H₃O⁺, which give it an acidic character. In this case, a complex interface occurs that has a negative structural charge on the surface, a double electric layer underneath the surface and a dynamic system of “windows” in the surface network, which may pass through active H₂O molecules from the bulk phase. Analysis of own and literary data on the evaporation of water showed that, depending on the external conditions (*T*, *P*), three different molecular mechanisms of evaporation may arise, during which the structure of the interface keeps or collapses.

Key words: water, structure of water, structural analysis, bubbling chemical effect, surface structure, evaporation mechanism.