

УДК 541.183:549.514.51

С.В. Кушнір, Я.В. Яремчук

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України
79060, м. Львів, Україна, вул. Наукова, 3а
E-mail: slava.yaremchuk@gmail.com

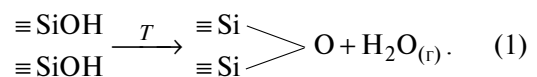
НЕЗВИЧНІ ЕФЕКТИ СТИСКУВАННЯ КРИСТАЛІЧНОЇ ГРАТКИ ВНАСЛІДОК ВИСУШУВАННЯ ГІДРАТОВАНОГО ПОДРІБНЕНОГО КВАРЦУ

Показано, що дифрактограми пентаплету кварцу (область $d = 136 \div 138$ пм) можуть бути використані у дослідженні процесів дегідратації та регідратації тонкозернистого мінералу. У ході ступінчастого висушування гідратованого кварцу до $P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 6,7$ Па виявлено ефект самочинного стискування його кристалічної ґратки в полосі пентаплету за кімнатної температури на $\sim 0,2$ %. У присутності парів NH_3 зміщення рефлексів пентаплету (за рахунок стискування структури) досягає 0,4 %, а для піків з більшими міжплощинними відстанями — навіть 0,9 %. Самочинне стискування реалізується важко (вимагає вищої чистоти поверхні кристаликів), але відзначається високою стабільністю ефекту навіть за значення вологості 75 %. Стимульоване аміаком стискування залежить від концентрації NH_3 у газовій фазі й є нестійким уже за $P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 1,33 \cdot 10^2$ Па. Запропоновано механізми обох видів стискування, що передбачають утворення стискувальних поверхневих сіток з використанням водневих зв'язків $\text{O} \dots \text{H}$ і $\text{N} \dots \text{H}$ між сусідніми силанольними групами $\equiv \text{Si}-\text{OH}$.

Вступ. Хімії поверхні кварцу та інших форм кремнезему присвячений величезний обсяг досліджень [1, 4–6, 8, 9, 11, 12, 14, 15 та ін.], проте окремі питання щодо умов утворення та властивостей його поверхневих груп все ще вимагають спеціальних робіт.

Основними елементами поверхні всіх кремнеземів є три види поверхневих груп, що мають різні будову та властивості: а) на поверхні свіжозмеленого кварцу — активні радикали $\equiv \text{Si} \cdot$ та $\equiv \text{SiO} \cdot$ [9, 13–15]; б) на гідратованій поверхні всіх видів кремнезему — силанольні групи $\equiv \text{SiOH}$ [1, 4, 8, 11]; в) на прожарених за $T > 800$ °С гідратованих формах — стійкі поверхневі силаксанові мостики $\equiv \text{Si} / \text{O} \setminus \text{Si} \equiv$ [1, 6, 13, 14]. Тому кварц сухого і мокрого помолу, а також плавлений кварц, незважаючи на однакову хімічну природу, мають різні поверхневі властивості. Ще більш відмінними від них є властивості поверхні аморфних форм SiO_2 — силікагелю та аеросилу. Особливо сильно це проявляється за умов руйнування поверхневих силанольних груп

(теплота гідратації та температура початку) [10]. Воно відбувається за схемою:

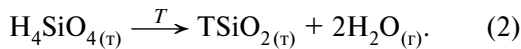


Якщо для кварцу процес (1) іде з помітною швидкістю вже за 150 °С [10], то для аеросилу його не вдалось виявити навіть за 400 °С [4, 8]. Автори [8] справедливо пов'язують високу термічну стійкість силанольних груп аеросилу з великими відстанями між ними на поверхні сферичних мікрогранул цього виду SiO_2 . Порівняно низька енергія активації реакції (1) дозволяє припускати, що у випадку активованого кварцу вона може починатись за суттєво нижчих (150 °С) значень температури, а в особливих умовах (наприклад, у вакуумі) — навіть за кімнатної температури.

Щоб оцінити ймовірність поверхневої реакції (1) за нормальних умов необхідно знати насамперед її термодинамічні характеристики: зміну ентальпії (ΔH_{298}^0) та енергії Гібса (ΔG_{298}^0). На жаль, обчислити їх неможливо, але за даними [7] можна встановити величину ΔH_{298}^0

© С.В. КУШНІР, Я.В. ЯРЕМЧУК, 2011

для реакції (2), яку можна вважати об'ємним аналогом для (1):



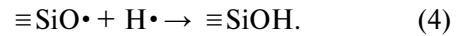
У залежності від форми $\text{SiO}_{2(\text{т})}$ отримуємо такі результати ΔH_{298}^0 , кДж: для кварцу — $-3,3$, для аморфного SiO_2 — $10,9$. Отже, для кварцу, на відміну від аморфного SiO_2 , реакція (2) є слабко екзотермічною і може бути зворотною [2, 3]. Таким чином, припущення про можливість дегідроксилізації поверхні кварцу за кімнатної температури не є безпідставним.

Метою статті є детальне дослідження поверхневих властивостей тонкозернистого кварцу за поведінкою рефлексів його пентаплету* в умовах гідратації та дегідратації проб у газовій атмосфері за кімнатної температури. Проведені нами раніше дослідження [5] виявили, що цей пентаплет є достатньо чутливим до змін на поверхні мінералу.

Методи дослідження. Проби тонкозернистого кварцу (еталонного, свіжозмеленого та гідратованого) досліджували за допомогою рентген-дифрактометричного порошкового методу аналізу. Роботу проведено на дифрактометрі АДП-2.0 з $\text{CoK}\alpha$ випромінюванням і Fe фільтром. Умови вимірювання: напруга прискорення 36 kV, сила струму 12 mA, швидкість руху лічильника — $\frac{1}{4}$ град/хв (діапазон кутів дифракції $80-82^\circ$) та $\frac{1}{2}$ град/хв (діапазон $20-80^\circ$). Під час зйомки застосовано режим обертання проби.

Результати та обговорення. Вже перші дослідження показали, що пентаплети свіжозмеленого і давно приготовленого еталонного кварцу для юстування дифрактометрів сильно відрізняються: піки першого були низькі й сильно розщеплені, а другого — високі, без явних ознак розщеплення. Коли обидва зразки помістили в ексікатор з $P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1,33 \cdot 10^2$ Па на 12 днів, то піки першого значно вирости, а другого — зменшились так, що рентгенограми обох зразків практично співпали. Це свідчить, що обидва зразки досягли майже однакового ступеня гідратації: перший — шляхом адсорбції водяної пари, другий — шляхом втрати частини адсорбованої раніше води. Це може

означати, що радикали $\equiv\text{Si}\cdot$ і $\equiv\text{SiO}\cdot$, які утворилися на поверхні кварцу під час його подрібнення, утримують адсорбовані молекули H_2O з різною енергією, значно більшою для $\equiv\text{Si}\cdot$. У водних розчинах саме ці радикали є ініціаторами доволі швидкої гідроксилізації свіжої поверхні кварцу [15] за реакціями:



Щоб одержати детальнішу інформацію про хід низькотемпературної дегідратації різних зразків тонкозернистого кварцу, розроблено методику тристадійного висушування кювет зі зразками в ексікаторах з різними осушувачами: а) насиченим розчином NaCl ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,7 \cdot 10^3$ Па) — 20 днів; б) прожареним за 200°C синім силікагелем ($P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 1,33 \times 10^2$ Па) — 28 днів; в) гранульованим KOH ($P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 6,7$ Па) — 73 дні. Тривалість дослідів обирали на підставі пробних експериментів, орієнтуючись на час завершення значних змін інтенсивності рефлексів.

Дифрактограми пентаплету кварцу після кожного осушувача знімали двічі: посередині часу витримки (етап I) і наприкінці (етап II). Об'єктами дегідратації були такі повітряно-сухі матеріали (закріплені в кварцових кюветках): еталонний кварц (I), мелений кварц (II), витриманий 8 год у воді еталонний кварц (III) і витриманий 3 місяці у розчині типу морської води мелений кварц (IV). Зразок II готували з монокристалічного кварцу розтиранням в агатовій ступці до зерен розміром $0,001-0,002$ мм. Подібну дисперсність мав еталонний кварц. Очевидно, що зр. III мав практично повністю гідроксилізовану поверхню (з адсорбованою водою), а зр. IV — поверхню, насичену адсорбованими іонами Ca^{2+} і Mg^{2+} [5]. Результати замірів зведені у комбінований рис. 1, основу якого складають дифрактограми пентаплетів зразків після повного висушування над KOH (етап KOH-II). Стрілками 1–4 показані положення вершин піків пентаплетів після етапів NaCl-II , $\text{SiO}_2\text{-I}$, $\text{SiO}_2\text{-II}$ та KOH-I відповідно. Цифра 5 відповідає етапу KOH-II (тут відмічено і розсіювання значень трьох повторних замірів). Стрілка 6 показує зменшення піків з етапу KOH-II після 43-денної витримки висушених зразків у ексікаторі з насиченим розчином NaCl (етап NaCl-III) для оцінки характеру регідратації зразків в умовах 75 %-ї вологості.

* Складається із рефлексів від трьох різних площин кристалів кварцу: A — 137,9 пм ($212 \alpha_1$); B — 137,7 пм ($212 \alpha_2$); C — 137,2 пм ($203 \alpha_1$); D — 136,9 пм ($203 \alpha_2 + 301 \alpha_1$); E — 136,7 пм ($301 \alpha_2$).

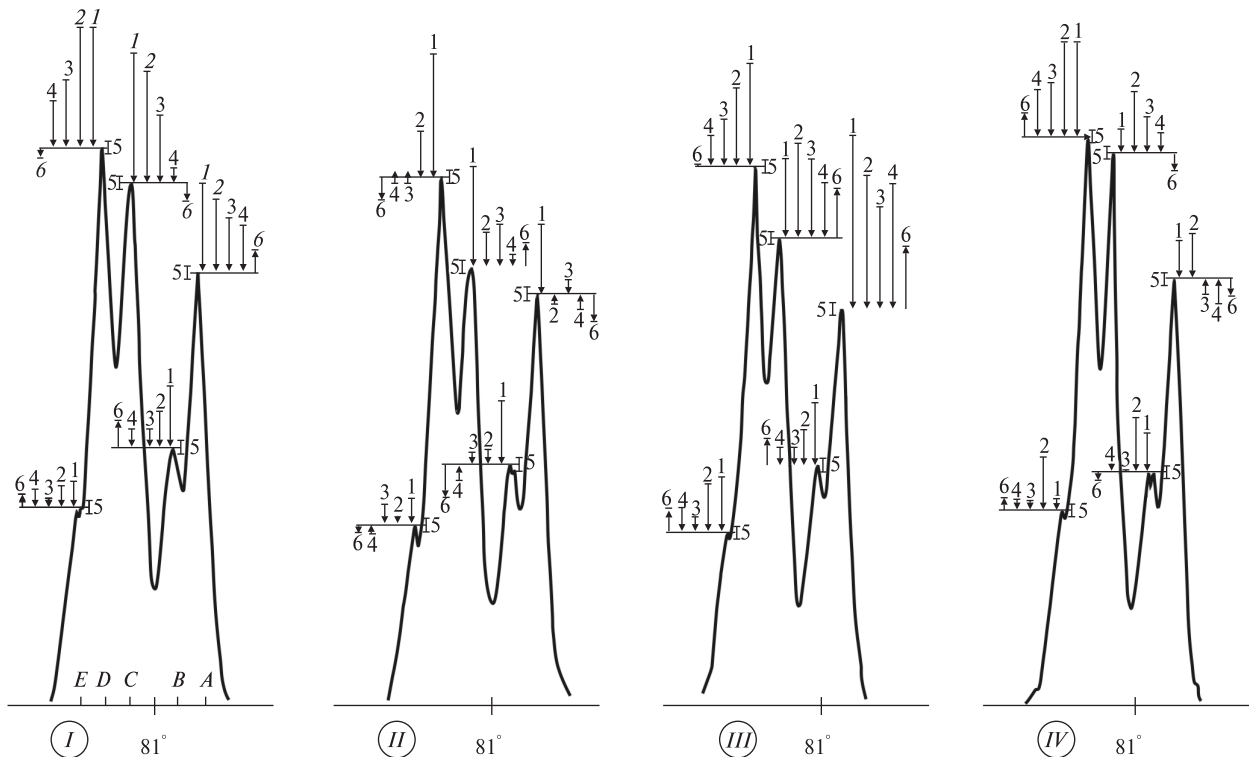


Рис. 1. Положення рефлексів пентаплету кварцу (зр. I–IV) у ході ступінчастого висушування за кімнатної температури. Етапи висушування: 1 – NaCl-II; 2 – SiO₂-I; 3 – SiO₂-II; 4 – КОН-I; 5 – КОН-II (зображений на рисунку); 6 – NaCl-III (регідратація)

Fig. 1. Position of quartz pentaplate reflexes (samples I–IV) at step-like drying at a room temperature. Stages of drying: 1 – NaCl-II; 2 – SiO₂-I; 3 – SiO₂-II; 4 – КОН-I; 5 – КОН-II (shown in the Figure); 6 – NaCl-III (rehydration)

Із рис. 1 видно, що інтенсивність рефлексів пентаплету всіх зразків внаслідок висушування, як правило, поступово зменшується. На етапі SiO₂-II можна було очікувати, що силанольна поверхня зразків стабілізується і це

зменшення припиниться. Таку стабілізацію виявив лише зр. II, а зр. IV – лише чітку тенденцію до стабілізації. Це свідчить, що концентрація силанольних груп на їх поверхні дуже низька. Зате в пр. I та III зменшення

Таблиця 1. Міжплосинні відстані (d, пм) для рефлексів пентаплету кварцу на окремих етапах висушування та регідратації зр. III

Table 1. Interplanar distances (d, pm) for reflexes of quartz pentaplate at individual stages of drying and rehydration of sample III

Операція, етап	Рефлекс	A	B	C	D	E
Сушка, SiO ₂ -II (14 днів)		137,92	137,70	137,22	136,92	136,69
Сушка, КОН-I (37 днів)		137,92	137,67	137,20	136,91	136,67
Сушка, КОН-II (36 днів)		137,67	137,39	136,94	136,68	136,42
Регідратація, NaCl-III (43 дні)		137,78	137,53	137,04	136,75	136,53
Сушка, КОН-III (4 місяці)		137,71	137,46	136,98	136,75	136,43
Зволоження (5 хв) і сушка, КОН-IV (10 днів)		137,93	137,67	137,20	136,92	136,67
Регідратація, NaCl-IV (8 днів)		137,77	137,47	137,01	136,75	136,51
Регідратація, NaCl-V (40 днів)		137,71	137,45	136,96	136,70	Н. в.
Зволоження (5 хв) і сушка, NaCl-VI (56 днів)		137,90	137,68	137,20	136,88	"

П р и м і т к а. Точність визначення міжплосинних відстаней — ±0,04 пм.

інтенсивності рефлексів пентаплету продовжується аж до рівня етапу КОН-II. Під час регідратації (етап NaCl-III) лише зр. III адсорбує значну кількість парів води, що викликає сильне зростання піків пентаплету. Отже, лише зр. III після етапу КОН-II має високу концентрацію вільних поверхневих силанольних груп.

Характерною особливістю рентгенограм зр. III є те, що після етапу КОН-I три рефлекси його пентаплету збільшили свою інтенсивність, а після етапу КОН-II — різко зменшили. При цьому весь пентаплет явно змістився в бік менших міжплощинних відстаней. Отже, проявився незвичний ефект самочинного стискування кристалічної ґратки кварцу, який не зник навіть після регідратації на етапі NaCl-III. У зв'язку з цим зр. III був підданий декільком додатковим операціям, виявлені при цьому зміни величини d пентаплету наведені в табл. 1.

Як видно, на етапі КОН-II міжплощинні відстані пентаплету кварцу скоротились в середньому на 0,2 %. Після регідратації (етап NaCl-III) ці відстані дещо збільшились, але під час нового осушування КОН-III знову зменшились. Після зволоження (5-хвилинна витримка в парах води, нагрітої до 40 °С), коли на поверхні кварцу могли утворюватись мікрокрапельки води (кластери на активних центрах адсорбції), навіть 10-денне висушування КОН-IV не змогло перешкодити відновленню нормального значення d кварцу. Див-

Таблиця 2. Максимальний ефект стискування кристалічної ґратки кварцу в різних площинах (зр. III), стимульований аміаком

Table 2. The maximal effect stimulated ammonia compression quartz crystal lattice in different planes (sample III)

hkl [ASTM]	Осушений над КОН		Після обробки NH ₃		- Δd , %	- ΔI_0
	d , пм	I_0 , мм	d , пм	I_0 , мм		
100	424	178	420	107	0,95	71
110	245	60	243	58	0,81	2
102	228	50	226	37	0,88	13
111	223	30	221	255	0,90	5
200	212	48	210	31	0,94	17
201	197,5	24	195,9	22	0,81	2
202	166,6	33	166,0	25	0,36	8
103	165,3	13	164,8	11	0,30	2
211	153,8	77	153,0	50	0,52	27
113	145,0	15	144,0	9	0,69	6

но, але на наступних етапах NaCl-IV і NaCl-V ці відстані не збереглися, а поступово зменшувались аж до рівня КОН-III. Проте після повторної операції зволоження нормальний спектр пентаплету таки відновився і його вже не могло змінити навіть 56-денне підсушування на етапі NaCl-VI. Отже, стан кварцу з аномально стиснутою кристалічною ґраткою виявився стійким по відношенню до газоподібних молекул H₂O, але нестійким у присутності рідкої води.

Незвичність виявленого ефекту примусила нас спробувати відтворити його на інших зразках гідратованого тонкозернистого кварцу. Це дуже довго не вдавалось: не допомагали ані зміни тривалості гідратації, ані очистка поверхні кислотами, ані зміни часу висушування над КОН. Мало того, через два роки після описаних експериментів навіть зр. III втратив здатність проявляти ефект стискування (наслідок старіння поверхні (?)). Лише коли зразок помістили в ексикатор з парою NH₃, то вже наступного дня помітили сильний ефект стискування (~0,3 %). При цьому для одержання помірної концентрації сухого аміаку в ексикаторі на дно його поставили тигель з 50 г висушеного силікагелю і влили туди 1 мл концентрованого розчину NH₃. Коли зразок поставили в ексикатор із силікагелем для видалення слабкозв'язаного NH₃, то через 27 днів стискування ґратки зросло до ~0,4 %, але після чергових 10 днів перебування в цьому ж ексикаторі зменшилось до ~0,2 %. Коли зр. III показував максимальний ефект стискування ~0,4 %, було знято його дифрактограму в області 20–80°. Аналіз одержаних результатів показав (табл. 2), що міжплощинні відстані зменшуються для всіх кутів опромінення, але нерівномірно: для площин 100, 211, 200 і 102 — сильно, а для 110, 201 і 103 — дуже слабо. Отже, стискування кристалічної ґратки тут всебічне, але нерівномірне. Характерно, що під час стискування ґратки разом зі зменшенням d , зменшуються і значення інтенсивності I_0 всіх рефлексів (це свідчить про збільшення поверхневої енергії кварцу), однак ці параметри змінюються неузгоджено. Результати перевірки показали, що для повного усунення ефекту стискування ґратки в цьому зразку достатньо помістити його на 24 год в ексикатор з розчином NaCl. Отже, стимульований аміаком ефект стискування легко руйнується за $P_{H_2O} = 1,7 \cdot 10^3$ Па, але нестійкий і за $1,33 \cdot 10^2$ Па.

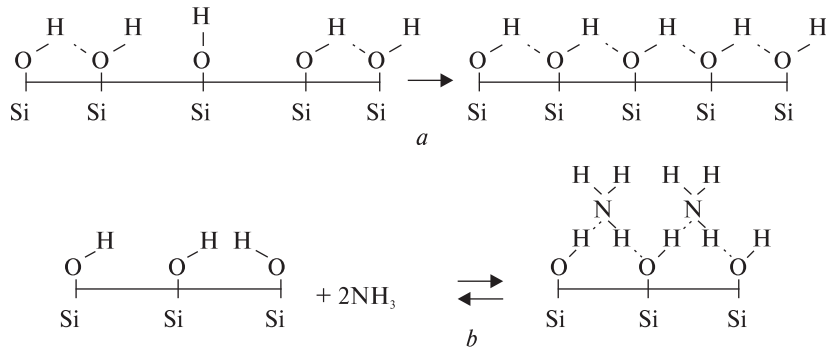


Рис. 2. Схеми механізмів стискування кристалічної ґратки тонкозернистого гідроксилізованого кварцу, висушеного за $P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 6,7$ Па і за кімнатної температури: *a* — самочинне стискування; *b* — стискування, стимульоване аміаком

Fig. 2. Schemes of the mechanisms of compression of the crystalline lattice of fine-grained hydroxylated quartz dried with $P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 6.7$ Pa at a room temperature: *a* — spontaneous compression; *b* — compression stimulated by ammonia

Використання впливу NH_3 на інших зразках гідратованого та висушеного над KOH кварцу дало аналогічні результати, які легко одержати повторно. Повторне самочинне стискування ґратки кварцу без участі NH_3 вдалось повторити лише тоді, коли використали очищену соляною кислотою пудру гірського кришталю з $S \sim 4$ м²/г, витриману в дистильованій воді 30 днів. Коли одержаний повітряно-сухий матеріал витримали 35 днів над гранульованим KOH , то зафіксували в ньому зменшення міжплощинних відстаней рефлексів пентаплету на $\sim 0,12$ %, а через додаткових 42 дні — уже на $\sim 0,26$.

Із сказаного вище випливає, що існують щонайменше два різні механізми, які можуть призводити до стискування кристалічної ґратки гідроксилізованого кварцу, висушеного за $P_{\text{H}_2\text{O}} = 6,7$ Па: а) *самочинний*, який реалізується дуже важко та дає стабільний ефект навіть за умов 75 %-ї вологості; б) *стимульований* NH_3 , який легко реалізується, але виявляється нестійким уже за $P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 1,33 \cdot 10^2$ Па.

При цьому ефекти обох механізмів легко руйнуються внаслідок появи на поверхні кристаликів мікрокраплинок рідкої води.

Виходячи із сучасного рівня знань з хімії твердого тіла [2], можна назвати лише два типи поверхневих процесів, за допомогою яких можна пояснити самочинне стискування кристалічної ґратки гідратованого кварцу: 1) згадувана раніше дегідроксилізація поверхні, яка призводить до утворення дуже напружених силосанових мостиків, 2) утворення більш густої стягувальної поверхневої сітки

водневих зв'язків між сусідніми силанольними групами. Масштаби стискування та термодинамічні розрахунки ніби говорять на користь першого процесу, але поведінка зразків під час регідратації та характер впливу NH_3 явно вказують на другий поверхневий процес. Очевидно, що необхідною умовою реалізації такого процесу є повне очищення гідроксилізованої поверхні від адсорбованих молекул та іонів. Розглянемо можливі механізми обох виявлених типів стискування.

Подібне на перший погляд явище виявлено під час термічної дегідратації гідроксилізованого в парах води аеросилу [8] — за температури 250—300 і 450—550 °С зафіксовано стрибкоподібне зменшення об'єму ультрамалих часточок цього виду SiO_2 . Автори [8] пояснили цей ефект ушільнюваною перебудовою силікатного скелету внаслідок зміни координаційного числа поверхневих атомів Силіцію. Очевидно, що у кварці за кімнатної температури така перебудова неможлива.

Самочинне стискування. Як відомо, густина розміщення поверхневих груп OH на різних гідроксилізованих площинах розриву кристалів кварцу різна. Армистед та ін. (1969) [у 6] виділяли два основних види цього розміщення: близьке, де можливе утворення водневих зв'язків між сусідніми групами (70 % груп) і далеко — де такі зв'язки неможливі [1, с. 993]. Тому за звичайних умов, коли всі атоми Силіцію займають свої кристалографічні позиції, утворення повноцінної сітки поверхневих зв'язків також неможливе. Щоб така можливість з'явилась, необхідно, щоб поверхневі

атоми Si дещо змінили своє положення у кристалах. Для цього достатньо, щоб на поверхні кварцу виник тонкий прошарок більш еластичного гель-шару, який завжди утворюється внаслідок тривалого перебування кварцу у водних розчинах [12]. Це і є, на наш погляд, основна умова для утворення на чистій гідроксилізованій поверхні кварцу суцільних ланцюгів зв'язаних водневими зв'язками силанольних груп (схема на рис. 2, а); розривати ці ланцюги газоподібні молекули H_2O не можуть. Важливо, що тонкий гель-шар одночасно "заліковує" поверхневі дефекти, які також заважають утворенню суцільної поверхневої стягувальної сітки.

Стискування, стимульоване аміаком. Відомо, що молекули NH_3 із газової фази адсорбуються легко тільки на вільних силанольних групах із утворенням водневих зв'язків $N...H$ [6]. Завдяки маятниковим коливанням адсорбовані молекули NH_3 можуть впритул наблизитись не тільки до найближчих, але й до більш віддалених силанольних груп, утворюючи з ними додатково й водневі зв'язки $H...O$. За наявності достатньої кількості молекул NH_3 легко утворюються силанольно-аміачні ланцюги (рис. 2, б), сітка з яких може бути густішою від сітки за першою схемою (рис. 2, а) і спричиняти сильніше стискування кристаликів. Подібний механізм ще в 1958 р. запропонували Фолмен і Єйтс для пояснення деякого скорочення зразка пористого скла "вікор" за малих (до $10 \text{ см}^3/\text{г}$) доз адсорбованого NH_3 [3, с. 334]. Слабкість зв'язків NH_3 у цих структурах обумовлює оберненість самого процесу і нестійкість її ланцюгів у присутності парів води вже за $P_{H_2O} \sim 1,33 \cdot 10^2 \text{ Па}$. Очевидно, що стимульований ефект мусить сильно залежати від концентрації молекул NH_3 у газовій фазі.

Висновки. Сукупність одержаних результатів показує, що через тривале висушування гідратованого кварцу за $P_{H_2O} = 6,7 \text{ Па}$ його поверхневі силанольні групи не руйнуються. Цілком можливо, що вони почнуть руйнуватись під час висушування зразків над фосфорним ангідридом ($P_{H_2O} \sim 6,7 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$) або лише в умовах глибокого вакууму ($< 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ Па}$). При цьому є всі підстави сподіватися, що проміжною стадією низькотемпературного процесу буде самочинне стискування кристалічної ґратки та утворення продукту з аномально стиснутою структурою.

1. Айлер Р. Химия кремнезема. — М. : Мир, 1982. — 1127 с.
2. Бакарев В.П. Влияние поверхности на свойства микро- и нанокристаллов // Кристаллография. — 2000. — 45, № 3. — С. 564—567.
3. Вест А. Химия твердого тела. Теория и применение. Т. 1. — М. : Мир, 1988. — 558 с.
4. Горлов Ю.И., Головатый В.Г., Конопля М.М., Чуйко А.А. Полевая десорбция воды с поверхности кремнезема и строение его гидратного покрова // Теор. и эксперим. химия. — 1980. — 16, № 2. — С. 202—206.
5. Кушнір С.В. Особливості поведінки розчинів солей на межі з тонкозернистими осадами кварцового піску (осмотичні процеси) // Доп. НАН України. — 2005. — № 5. — С. 138—144.
6. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. — М. : Мир, 1969. — 514 с.
7. Наумов Г.Б., Рыженко Б.А., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). — М. : Атомиздат, 1971. — 240 с.
8. Огенко В.М., Ивашечкин В.Г., Чуйко А.А., Миронюк И.Ф. Исследование структурных изменений частиц кремнезема в процессе дегидратации и хемосорбции // Теор. и эксперим. химия. — 1985. — 21, № 6. — С. 745—748.
9. Пергушев В.И. Привитые к активированной поверхности диоксида кремния радикалы : магнитные параметры, структура и химическая динамика // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. — 2002. — 43, № 5. — С. 259—272.
10. Тарасевич Ю.И. Энергетика взаимодействия воды и других жидкостей с поверхностью гидрофильных и гидрофобных сорбентов по данным теплот смачивания // Теор. и эксперим. химия. — 2008. — № 1. — С. 1—22.
11. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. — Киев : Наук. думка, 1991. — 260 с.
12. Фридрихсберг Д.А., Сидорова М.П., Голуб Т.П., Писклакова Т.А. Сопоставление свойств пограничных слоев электродных стекол и кварца / Поверхностные силы и граничные слои жидкостей. — М. : Наука, 1983. — 228 с.
13. Хайнике Г. Трибохимия. — М. : Мир, 1987. — 584 с.
14. Haggie M., Jones R. Density functional analysis of the hydrolysis of Si—O Bonds in disiloxan. Application to hydrolytic weakening in quartz // Phil. Mag. Lett. — 1987. — 55, No 1. — P. 47—51.
15. Saruwatari K., Kameda J., Tanaka H. Generation of hydrogen ions and hydrogen gas in quartz-water crushing experiments: an example of chemical processes in active faults // Phys. and Chem. Minerals. — 2004. — 31, No 3. — P. 176—182.

Надійшла 23.06.2011

С.В. Кушнір, Я.В. Яремчук

**НЕОБЫЧНЫЕ ЭФФЕКТЫ СЖАТИЯ
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ВСЛЕДСТВИЕ
ВЫСУШИВАНИЯ ГИДРАТИРОВАННОГО
ИЗМЕЛЬЧЕННОГО КВАРЦА**

Показано, что дифрактограммы пентаплета кварца (область $d = 136 \div 138$ пм) могут быть использованы для исследования процессов дегидратации и регидратации тонкозернистого минерала. При ступенчатом высушивании гидратированного кварца до $P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 6,7$ Па обнаружен эффект самопроизвольного сжатия его кристаллической решетки в полосе пентаплета при комнатной температуре на $\sim 0,2$ %. В присутствии паров NH_3 смещение рефлексов пентаплета (за счет сжатия структуры) может достигнуть 0,4 %, а для пиков с большими межплоскостными расстояниями — даже 0,9. Самовольное сжатие реализуется с трудом (требует высшей чистоты поверхности кристалликов), но отличается высокой стабильностью эффекта даже при 75 %-й влажности. Стимулированное аммиаком сжатие зависит от концентрации NH_3 в газовой фазе и становится неустойчивым уже при $P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 1,33 \times 10^2$ Па. Предложены механизмы обоих видов сжатия, предусматривающих образование стягивающих поверхностных сеток с использованием водородных связей $\text{O}\dots\text{H}$ и $\text{N}\dots\text{H}$ между соседними силанольными группами $\equiv\text{Si}-\text{OH}$.

S.V. Kushnir, Ya.V. Yaremchuk

**COMPRESSION UNUSUAL EFFECTS
OF CRYSTALLINE LATTICE ON ACCOUNT
OF HYDRATED GROUND UP QUARTZ**

It is shown that diffractograms of quartz pentaplate (field $d = 136 \div 138$ pm) can be used for studying processes of dehydration and rehydration of fine-grained mineral. With a stage drying of hydrated quartz up to $P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 6.7$ Pa it was possible to detect the effect of spontaneous compression of its crystalline lattice at a room temperature by ~ 0.2 %. In the presence of NH_3 -vapours the displacement of pentaplate reflexes (at the expense of structural compression) reaches 0.4 %, and for peaks with great interplanar distances — even 0.9 %. Spontaneous compression is realized with difficulty (it requires higher purity of crystal surfaces), but it differs by a high stability of the effects even when humidity is 75 %. Ammonia-stimulated compression depends upon the NH_3 -concentration in the gaseous phase and is unstable already with $P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 1.33 \cdot 10^2$ Pa. We have proposed the mechanisms of both kinds of compression which foresee the formation of joining surface lattices with the use of hydrogen links $\text{O}\dots\text{H}$ and $\text{N}\dots\text{H}$ between neighboring groups $\equiv\text{Si}-\text{OH}$.