

УДК 541.5:550.461

## СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ ЧИСТОЇ ВОДИ ЗА РІЗНИХ ТЕРМОБАРИЧНИХ УМОВ (ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ)

С. Кушнір

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

На підставі порівняльного аналізу змін структурно залежних властивостей води під час її нагрівання виділено чотири стадії структурних перетворень, верхня межа яких є, відповідно, за 90–100, 220, 340 і 374 °С. Запропоновано модель, яка пояснює цю стадійність зміною кількості водневих зв'язків більшості молекул H<sub>2</sub>O у послідовності 3–2–1–0 з утворенням малостійких кластерних структур на перших двох етапах. Розглянуто геологічну роль води за різних термобаричних умов.

*Ключові слова:* вода, кластерна структура, водневий зв'язок, геологічна роль води.

Дослідження води і водних розчинів упродовж ХХ ст. із застосуванням різних фізичних методів дало змогу виявити, що за простою формулою H<sub>2</sub>O прихована складна конденсована система, властивості якої дуже відрізняються від звичайних молекулярних рідин [1, 3, 12]. З'ясовано, що основною причиною цих відмінностей є здатність молекул H<sub>2</sub>O зв'язуватись між собою слабкими водневими зв'язками (за Л. Полінгом близько 4,5 ккал/моль, або 18,8 кДж/моль), що приводить до утворення певних просторових структур із псевдотетраедричною координацією. Проте донині так і не вдалося з'ясувати будову і властивості цих структур, де здатні співіснувати групи молекул H<sub>2</sub>O з різною середньою енергією, що свідчить про різний ступінь їхньої впорядкованості [15].

Нині більшість дослідників дотримується концепції Френка і Віна (1957) про існування у воді різномірних “мерехтливих кластерів” поряд із незв'язаними молекулами H<sub>2</sub>O. Автори [14] виконали термодинамічний аналіз подібної структури, де окремі молекули можуть мати до чотирьох водневих зв'язків, і виявили, що в разі нагрівання кількість молекул з трьома–чотирма Н-зв'язками повинна зменшуватись, а з одним–двома – збільшуватись. У цьому разі середня розрахункова кількість молекул H<sub>2</sub>O на один кластер *n* зменшується так:

<i>T</i> , °С	0	20	40	50	60	80	100
<i>n</i>	65,0	38,4	24,3	19,8	16,6	13,1	11,7.

Результати обчислень [14] задовільно узгоджуються з температурним ходом кривих молярної ентальпії та ентропії, проте не узгоджуються з експериментальними даними для об'ємної теплоємності. Як може змінюватись структура води за *T* > 100 °С, поки що не ясно. Навіть для переходу води в стан молекулярної рідини без Н-зв'язків різні автори пропонують різну температуру – від 250 до 300–350 °С [2, с. 36].

Наше завдання – з’ясувати характер змін у структурі чистої води в інтервалі 25–374 °С на підставі аналізу змін її фізичних і термодинамічних властивостей. Головну увагу звертатимемо на зміни ентропії, які пов’язані зі ступенем впорядкованості системи, тобто її структури. Вихідні дані для аналізу взято з довідника [10], який практично не використовують через нестандартний вибір нульової точки для питомої ентропії та ентальпії (за 0 °С) і відображення основних даних для лінії насичення води, де вплив тиску накладається на вплив температури. Ці неузгодження не заважають використовувати дані [10] у гідрогеології, де накладання  $P$  і  $T$  на різній глибині – звичайне явище.

З таблиці бачимо, як змінюються теплофізичні властивості чистої води в досліджуваному діапазоні температури. Щоб утримати воду в рідкому стані  $> 100$  °С, необхідно використовувати чимраз вищий тиск. Проте навіть у критичній точці (374 °С) цей тиск досягає лише 218 атм; зміни інших властивостей відбуваються по-різному, та найрізкіші вони поблизу критичної точки, де термодинамічні параметри рідкої і газоподібної фаз вирівнюються.

Деякі властивості чистої води на лінії насичення, за [10]

Температура, $T$ , °С	Тиск насичення, $P_s$ , кПа	Теплота пароутворення, $r$ , кДж/кг	Динамічна в’язкість, $\eta$ , мкПа·с	Ізобарна теплоємність, $C_p$ , кДж/кг	Питомий об’єм, $v$ , см <sup>3</sup> /кг	Теплопровідність, $\lambda$ , мВт/м·К
0	0,61	2 501,0	1 792,0	4,217	1 000,2	561,0
20	2,34	2 454,0	1 003,0	4,179	1 001,7	598,5
50	12,34	2 383,0	547,0	4,181	1 012,1	643,6
100	101,3 (1 атм)	2 257,0	282,1	4,216	1 043,7	678,8
200	1 555,1 (15,3 атм)	1 939,0	133,6	4,497	1 156,5	663,3
300	8 591,7 (84,8 атм)	1 403,0	85,8	5,770	1 404,1	547,5
360	18 674 (184 атм)	722,6	60,2	14,990	1 893,0	423,1
374	22 084 (218 атм)	111,5	46,9	3087,0	2 834,0	1225,0

На рис. 1 показано зміни питомої ентропії води  $S$ , зміни ентропії в разі пароутворення  $\Delta S$ , поверхневого натягу  $\sigma$  та діелектричної проникності  $\epsilon$  від точки 25 °С до критичної точки. Усі ці параметри прямо або опосередковано пов’язані зі структурними перетвореннями в рідкій фазі.

Крива  $S$  явно розбивається на чотири ділянки – від “а” до “г” – з різним ходом змін ентропії. На ділянці “а” (до 90 °С) – це парабола малої кривини, яка близько 100 °С “перескакує” на пряму лінію ділянки “б”. Пряма “б” за 220 °С змінює нахил і переходить на іншу пряму “в”, яка за  $\sim 340$  °С перетворюється в експоненційну криву “г”, що закінчується в критичній точці, де  $\Delta S$  і  $\sigma$  досягають нульового значення. Крива  $\Delta S$  має перегин близько 220 °С, що засвідчує можливість структурних змін води в цій точці.

Крива поверхневого натягу своєрідно пов’язана з кривою  $\Delta S$ : до 100 °С  $\sigma$  зменшується повільніше, а понад 200 °С – швидше, ніж  $\Delta S$ , з максимальною різницею швидкості саме за 340 °С. На середній ділянці 100–200 °С  $\sigma$  і  $\Delta S$  змінюються майже синхронно.

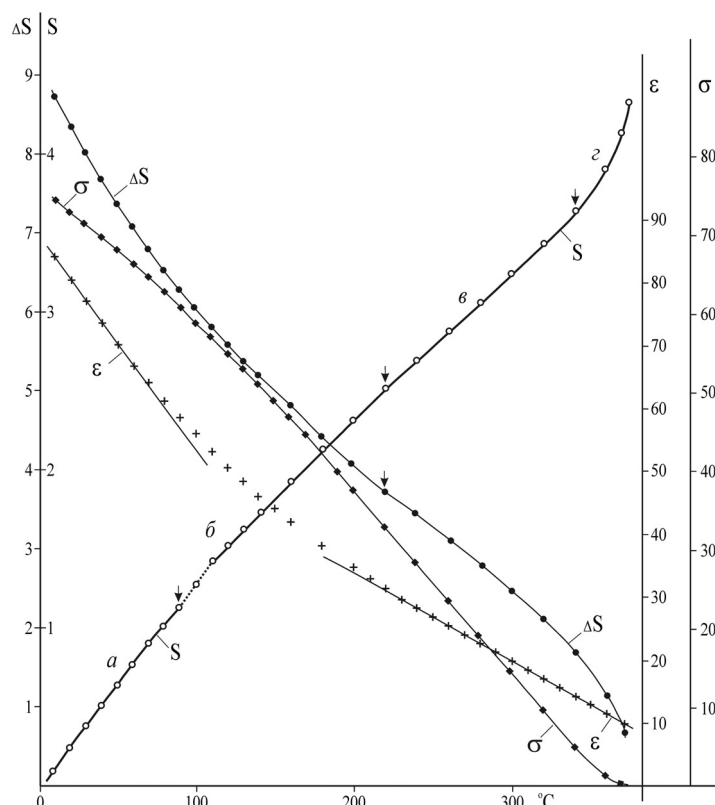


Рис. 1. Зміни структурно-залежних властивостей чистої води за різної температури на лінії насичення, за [10]:

$S$  – питома ентропія, кДж/кг·К;  $\Delta S$  – зміна ентропії в разі пароутворення, кДж/кг·К;  $\varepsilon$  – діелектрична проникність [2];  $\sigma$  – поверхневий натяг, Н/м. Стрілками позначено точки можливих структурних змін.

Ще чіткіше багатоступінчастість змін виявляється на графіку  $\varepsilon = f(T)$ : тут видно дві прямолінійні ділянки (до 80 °С і понад 220 °С) та плавний перехід між ними, де швидке зниження  $\varepsilon$  поступово сповільнюється.

Нещодавно виявили, що енергія активації кінематичної в'язкості води  $E_a$  з підвищенням температури зменшується за лінійним законом, однак тільки в інтервалі 75–250 °С (рис. 2). У цьому разі до 75 °С  $E_a$  знижується за експонентою, а понад 250 °С – за незрозумілою кривою, яку автор [8], переконаний в існуванні єдиного механізму активації в'язкості понад 100 °С, вважає результатом неточності вимірювань у разі високих  $PT$ -параметрів. На наш погляд, рис. 2 прямо свідчить про існування різних механізмів активації, із яких лише один забезпечує прямолінійне зменшення  $E_a$  в інтервалі 75–250 °С, що повністю перекриває нашу зону “б”.

Отже, є підстави стверджувати, що позначені на кривій  $S$  рис. 1 точки справді фіксують певні структурні зміни у воді, яка понад 100 °С зазнає впливу не тільки температури, а й щораз вищого конденсувального тиску. Отже, у разі нагрівання чистої води до 374 °С її структура змінюється і переходить послідовно через чотири різні етапи, кожний з яких відображений на кривій  $S$  окремою ділянкою – від “а” до “г”.

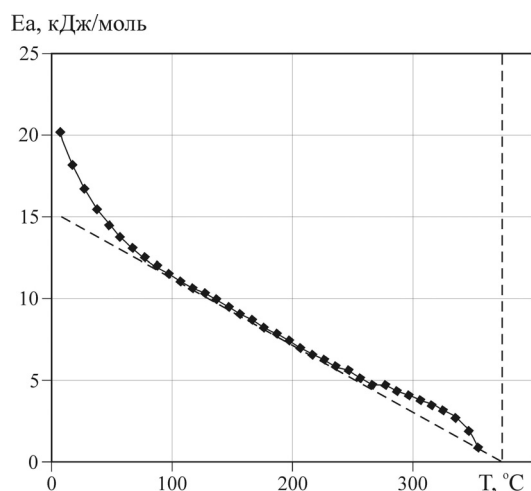


Рис. 2. Енергія активації кінематичної в'язкості води  $E_a$  як функція температури, за [8].

Очевидно, що близько точки замерзання у воді головну роль повинні відігравати Н-зв'язки, за допомогою яких молекули  $H_2O$  і формують різні кластери. Зате поблизу критичної точки (де водневі зв'язки неможливі) провідну роль повинні відігравати значно слабші міжмолекулярні вандерваальсові сили, характерні для молекулярних рідин з полярними молекулами. Тому важливо з'ясувати, коли у воді на лінії насичення настає момент унеможливлення утворення Н-зв'язків. Приблизне значення цієї температури можна знайти на підставі аналізу температурної залежності теплоти пароутворення за даними [10]. Ця теплота охоплює затрати енергії на розрив усіх міжмолекулярних зв'язків у воді – водневих і вандерваальсових. Проте енергія других за нормальних умов майже на порядок менша. Тому можна прийняти, що в інтервалі докритичних температур Н-зв'язки зникнуть тоді, коли  $\Delta H_{\text{пар}}$  зменшиться до рівня водневого зв'язку, тобто до 18,8 кДж/моль. За даними [10] легко визначити, що це настане за 339 °С, тобто наприкінці етапу "в" на графіку  $S$ . Це дає підстави стверджувати, що воду в стані простої молекулярної рідини на цьому графіку описує лише ділянка "г".

Розглянемо детальніше властивості води до і після 100 °С, оскільки понад цього значення її вже можна вважати одним зі зріджених газів, які в геології звичайно називають флюїдами.

**Вода за  $T < 100$  °С** відповідає стану основної маси вод Землі, її вивчено найліпше. На рис. 3 показано визначені експериментально [13] зміни молярного об'єму води в разі стискування до 1 000 бар (це відповідає умовам океанських глибин), відображені у вигляді стискування ступенями по 200 бар. Як бачимо, на кожному ступені криві стискування мають мінімум за 50 °С, що свідчить про особливу міцність структури води за цих умов. Значення стискування за ступенями, зазвичай, зменшується, що є ознакою пружного характеру процесу. Особливо чітко це виявляється у зоні 50 °С, де після першого етапу стискування структура води стала майже ідеально пружною, з однаковими значеннями  $\Delta V$  на всіх подальших ступенях. Вода з такою ж пружністю може утворюватись і за іншої температури в діапазоні 25–100 °С, однак тільки на останніх ступенях стискування. Понад 100 °С, як бачимо, вода з такими властивостями існувати вже не може. Усе це засвідчує, що за 90–100 °С у чистій воді відбувається кардинальна зміна її структури.

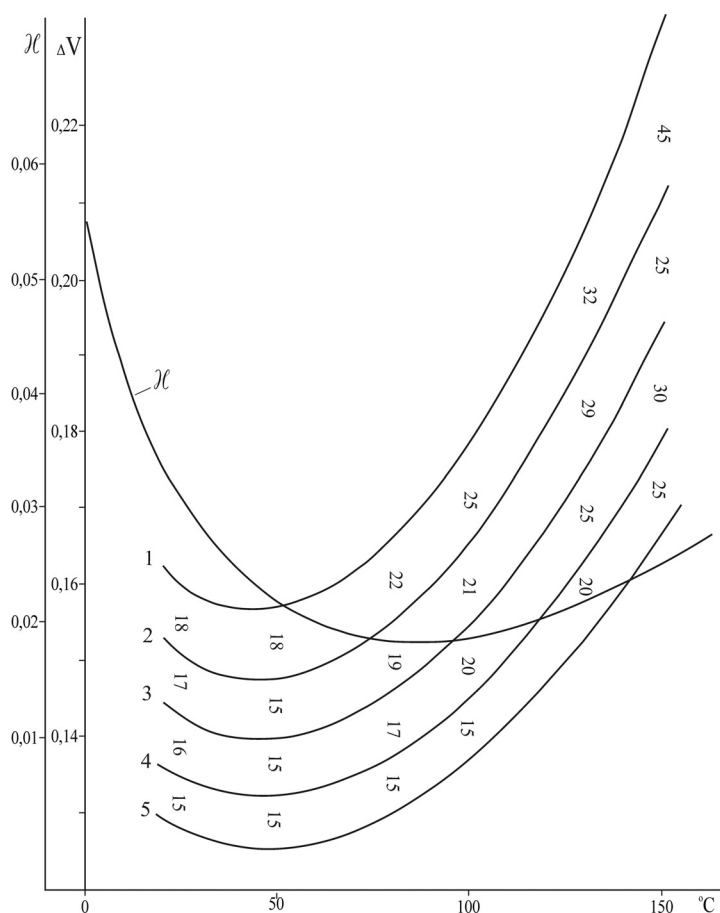


Рис. 3. Вплив температури на розчинність метану  $\kappa$  [9] та молярну стискуваність чистої води  $\Delta V$  (обчислено за [13]).

Криві  $\Delta V$  відображають зміну об'єму моля  $\text{H}_2\text{O}$  в разі ступінчастого стискування в діапазонах, бар: 1 – до 200; 2 – 200–400; 3 – 400–600; 4 – 600–800; 5 – 800–1 000 (1 бар = 0,1 МПа = 1,013 атм). Цифри між лініями  $\Delta V$  характеризують відносну стискуваність на окремих ступенях ( $\Delta V$ ) за відповідної температури.

Розрахунковими методами Монте-Карло і молекулярної динаміки з'ясовано [1, 4, 7], що кластери у воді можуть бути різними. Однак за кількості молекул  $N$  у кластері, що дорівнює вісім і більше, вони завжди повинні мати поліедричну будову, де грані поліедра утворені майже плоскими кільцями із чотирьох–п'яти–шести молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Найстійкішим серед них виявився кластер із 20 молекул  $\text{H}_2\text{O}$   $N_{20}$  з топологією  $0(12)0$ , поверхню якого утворюють 12 п'ятикутників, у яких кожна молекула  $\text{H}_2\text{O}$  має три Н-зв'язки [4].

Раніше ми зазначали, що, згідно з термодинамічними розрахунками [14], за  $50^\circ\text{C}$  на один кластер у воді повинно припадати 19,8 молекули  $\text{H}_2\text{O}$ , а це явно засвідчує саме про кластер  $N_{20}$  і дає підстави стверджувати, що мінімального стискування воді за  $50^\circ\text{C}$  надають кластери  $N_{20}$  з найвищою симетрією будови і найменшою напруженістю структури.

Отже, стискування води за  $T$  до  $100\text{ }^\circ\text{C}$  веде до руйнування всіх кластерів з  $N \neq 20$  і перетворення їх у симетричні структури різних ізомерів  $N20$ . Однак понад  $100\text{ }^\circ\text{C}$  і  $N20$  виявляються нестійкими, вони змушені розпадатися на менші кластери “плоскої” кільцевої будови з шести–п’яти–чотирьох–трьох молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , які є менш напруженими [1, 4, 7]. У кільцевих структурах кожна молекула  $\text{H}_2\text{O}$  має вже тільки два водневі зв’язки. За достатньо високої температури можуть утворюватись і димери  $(\text{H}_2\text{O})_2$  з одним Н-зв’язком, і мономери  $\text{H}_2\text{O}$ , які взагалі таких зв’язків не мають. Нагадаємо, що тут ідеться не про стійкі структури, а про найвигідніші тимчасові утворення “мерехтливих кластерів”, які дуже швидко утворюються й розпадаються, виявляючи явно виражену кооперативність перетворень [1, 3]. Тому вже близько  $0\text{ }^\circ\text{C}$  у воді в будь-який момент виявляють себе навіть мономерні молекули  $\text{H}_2\text{O}$ .

Дещо інакше розвиваються структурні зміни у воді за невисоких значень тиску. Їхній характер можна оцінити за залежністю розчинності метану від температури (рис. 3).

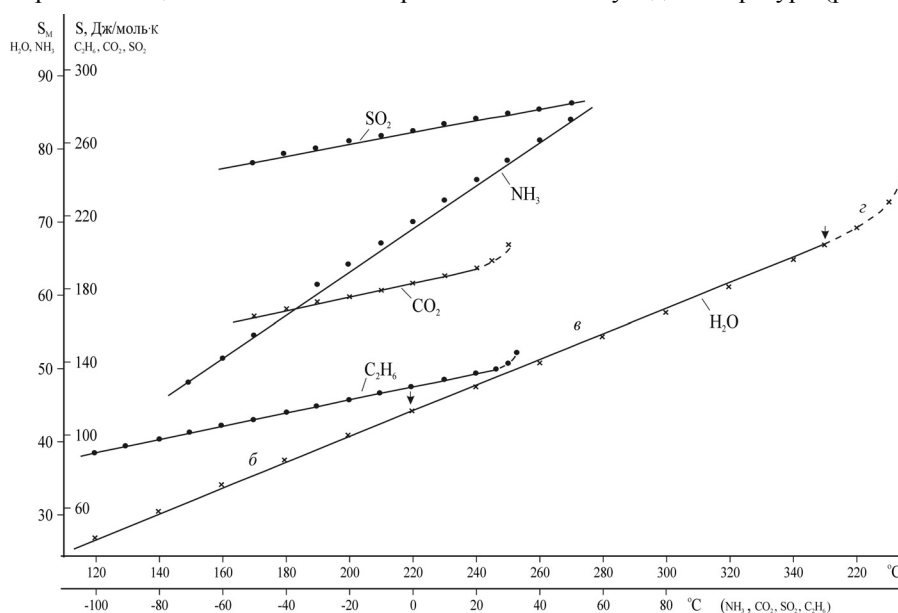


Рис. 4. Вплив температури на “молярну ентропію” чистої води та деяких зріджених газів (обчислено за [11], де для зріджених газів за  $0\text{ }^\circ\text{C}$  прийнято  $S = 1\text{ ккал/кг}\cdot\text{К}$ ).

Відомо, що газогідрат метану, як і деяких інших газів, має формулу  $\text{CH}_4(\text{H}_2\text{O})_6$ . Отже, молекули  $\text{CH}_4$  містяться у воді близько  $0\text{ }^\circ\text{C}$  усередині кубічної форми кластерів  $N6$  [7]. Активізація молекулярних рухів під час нагрівання послаблює Н-зв’язки у цих кластерах і зменшує їхню здатність утримувати молекули  $\text{CH}_4$ , тому розчинність зменшується. За достатньо високої температури ( $\sim 90\text{ }^\circ\text{C}$ ) кубічні кластери  $N6$  вимушено розкриваються й утворюють значно менш напружену циклічну структуру крісла [7], яка зовсім не може утримувати  $\text{CH}_4$ . Тут і виникає мінімум розчинності  $\text{CH}_4$ ; деяке її збільшення понад  $100\text{ }^\circ\text{C}$  можна пояснити сильним зменшенням діелектричної проникності самої води. Усе це дає підстави припускати, що нагрівання води за нормальних умов веде до поступового утворення тільки малих кластерів  $6 \leq N < 20$ , які близько  $100\text{ }^\circ\text{C}$  розкриваються і розкладаються з утворенням циклічних “плоских” структур від  $N3$  до  $N6$ , де

кожна молекула  $\text{H}_2\text{O}$  має лише два Н-зв'язки. Отже, за  $T > 100^\circ\text{C}$  на глибині до 10 км існування у воді молекул  $\text{H}_2\text{O}$  з трьома Н-зв'язками стає неможливим.

**Вода за  $T > 100^\circ\text{C}$**  трапляється на Землі лише на великій глибині або у вулканічних зонах, де її називають перегрітою. Її структуру практично не вивчали. Зі сказаного випливає, що головними компонентами перегрітих вод за  $100\text{--}340^\circ\text{C}$  повинні бути продукти розпаду об'ємних кластерів з  $N \geq 6$ . Зміни властивостей води в цьому інтервалі (див. рис. 1) дають підстави припускати, що на ділянці "б" ( $100\text{--}220^\circ\text{C}$ ) ці продукти представлені плоскими (циклічними й розгалуженими) кластерами  $N_6$ , де молекули мають два водневі зв'язки, а на ділянці "в" ( $220\text{--}340^\circ\text{C}$ ) – димерами  $(\text{H}_2\text{O})_2$  з одним Н-зв'язком. Відсутність різкої зміни ентропії на межі між цими ділянками зумовлена тим, що молярна ентропія в циклічних структурах майже не змінюється [4], тому основний внесок у її збільшення під час нагрівання робить температурна складова, яка на графіку  $S_m = f(T)$  повинна бути відображена прямою лінією. Цей висновок підтверджує рис. 4, де зображені такі графіки для води, молекулярних рідин ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ) та асоційованих рідин з полярними молекулами  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ , з яких тільки  $\text{NH}_3$  може утворювати слабкі Н-зв'язки.

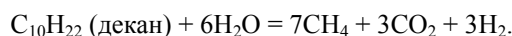
Завдяки новому масштабу стало зрозуміло, що для води ділянки "б" і "в" фактично є не прямими, а окремими частинами ледь помітної  $S$ -подібної кривої з перегином за  $220^\circ\text{C}$ . Тому експонента "г" – закономірне продовження кривої "в", і разом вони засвідчують, що характер змін ентропії води за  $220^\circ\text{C}$  явно змінюється: якщо до цієї точки збільшення  $S$  під час нагрівання з підвищенням температури поступово сповільнюється, то понад  $220^\circ\text{C}$  – прискорюється. Це означає, що вище  $220^\circ\text{C}$  прискорено зростає об'ємна концентрація структурних одиниць води: спочатку завдяки накопиченню димерів (етап "в"), а близько  $340^\circ\text{C}$  – завдяки розпаданню димерів та ослабленню вандерваальсової взаємодії полярних молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в рідкій фазі (етап "г"). З рис. 4 бачимо, що графіки  $S_m = f(T)$  для  $\text{CO}_2$  і  $\text{C}_2\text{H}_6$ , як і очікували, є прямолінійними, а для  $\text{NH}_3$  і  $\text{SO}_2$  – злегка випуклими кривими. У цьому разі в інтервалі докритичної температури навіть для неполярних рідких  $\text{CO}_2$  і  $\text{C}_2\text{H}_6$  видно слабкі експоненційні етапи збільшення ентропії, аналогічні до етапу "г" для води.

**Геологічна роль води.** Різні структура і властивості звичайних та перегрітих вод зумовлюють їхню неоднакову роль у геологічних процесах. Правда, у природі ці води практично ніколи не трапляються в чистому вигляді, а утворюють розчини, у яких розчинена речовина може значно впливати на структуру і властивості рідкої фази. Проте за невисокої концентрації більшості природних вод вони повинні зберегти основні властивості чистої води за будь-якої температури. Проаналізуємо, як змінюється геологічна роль води на різних етапах перебудови її структури за відповідних умов.

*Звичайна вода ( $T < 100^\circ\text{C}$ )* – це універсальний нейтральний розчинник і переносник не тільки розчинних речовин та колоїдів, а й грубозернистих матеріалів. Завдяки високій теплоємності вона є важливим регулятором клімату на Землі. Вода була колискою життя і стала головною умовою функціонування живої природи, яка забезпечила утворення на планеті величезних мас каустобіолітів в осадових товщах. З підвищенням температури внаслідок зменшення діелектричної проникності вода зменшується розчинність солей з високозарядними йонами, що сприяє виділенню їх в осад (сульфати, карбонати, фосфати тощо). У тонкопористих середовищах у надрах Землі вода змінює свою структуру і стає здатною до прискореного бароосмотичного перенесення в зони зі зниженим бароосмотичним напором, що звичайно веде до самочинного концентрування підземних вод [5].

*Перегріта вода* за 100–220 °С має властивості слабкокислої розчинника, здатного повільно руйнувати силікатні породи. Вона втрачає здатність до бароосмотичного перенесення, однак завдяки низькій в'язкості виявляє високу фільтраційну і термодифузійну активність. Така вода може переносити помітну кількість силікатної та борної кислот і комплексних іонів кольорових металів, з яких формує гідротермальні родовища цінних елементів. Завдяки зниженій діелектричній проникності й поверхневому натягу вона легше розчиняє органічні речовини та бере участь у формуванні родовищ нафти і газу, а також прискорює дозрівання керогену й катагенетичні процеси в осадових породах.

За 220–340 °С вода має дуже низьку діелектричну проникність і відповідну розчинність мінеральних речовин. Вона виявляє високу хімічну активність щодо гетерогенних органічних сполук, зумовлюючи їхній гідроліз (звичайний та окисно-відновний [6]), здатна повільно змінювати склад нафти і впливати на перебіг метаморфічних процесів в осадових породах. За  $T > 340$  °С перегріта вода має високу хімічну активність щодо багатьох мінералів. Вона може спричинити “миттєве дозрівання” керогену, руйнувати поклади нафти, прискорювати метаморфічні процеси в осадових і вулканогенних породах. За таких умов стають можливими термokatалітичні реакції води з вуглеводневою частиною нафти, які приводять до утворення вуглекислотних і навіть водневих газів, наприклад:



Обчислені нами за методикою [6] термодинамічні параметри цієї реакції за 327 °С (600 К) такі:  $\Delta H_{600} = -7,3$  кДж, і  $\Delta G_{600} = -400$  кДж. Отже, вона слабкоекзотермічна і легко може йти до кінця. Головною причиною “заморожування” цієї реакції за кімнатної температури є те, що термодинамічна стійкість декану, судячи з його енергії Гіббса ( $\Delta G_f$ ), за 25 °С майже в 10 разів більша, ніж за 327 °С.

Очевидно, що з підвищенням температури (і тиску!) провідна роль у геологічних впливі води переходить від фізичних її властивостей до хімічних. З огляду на це постає питання: як змінюються хімічні властивості самої води в діапазоні 25–374 °С – поступово, як у більшості молекулярних рідин, чи якимось екстремально. Є всі підстави вважати, що для етапів нагрівання “а”, “б” і “в” ця активність повинна зростати поступово, оскільки тут усі молекули  $H_2O$  перебувають під більшим чи меншим впливом Н-зв'язків із сусідами. Однак на етапі “г”, де Н-зв'язків нема, хімічна активність мономерних молекул  $H_2O$  може бути зовсім іншою: як вищою, так і нижчою від активності вод етапу “в”.

Дослідження поведінки димерів і мономерів води в електричних полях методом молекулярної динаміки засвідчило [2, с. 42], що  $(H_2O)_2$  поляризується набагато легше і в достатньо сильних полях легко йонізуються з утворенням легкорухомих катіонів  $H_3O^+$ , коли  $H_2O$  робити цього ще не можуть:  $(H_2O)_2 \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$ .

Це засвідчує, що в димерах існує сильна взаємна поляризація молекул, яка веде до деформації їхньої структури, зміни ефективних зарядів на атомах та утворення гідратованих іонів і пояснює, чому перегріті води завжди мають слабкий кислотний характер. Тому є всі підстави припускати, що хімічна активність води на етапі “г” може бути нижчою, ніж у зоні “в”. Перевірити правильність цього припущення можна експериментально на одній із реакцій перегрітої води з придатним металом (наприклад, Cd) за 320 і 360 °С. Таке підтвердження було б вагомим доказом правильності нашої моделі структурних перетворень у воді під час нагрівання.

Отже, виконаний аналіз засвідчує, що запропонована схема чотириступеневої зміни структури води під час нагрівання, де основна маса молекул  $H_2O$  має, відповідно, три-



два–один і нуль водневих зв'язків, задовільно пояснює зміни її властивостей за різних термобаричних умов і придатна для застосування в гідрогеохімії. Нова гіпотеза доводить, що головними структурувальними чинниками є температура і тиск; тому для кожної комбінації цих чинників для кластерів повинна існувати якась структурна рівновага. Проте остаточно не з'ясовано, як досягається така рівновага. Може бути, що внаслідок існування поки не відомих причин (наприклад, “водневий безлад”) вона взагалі неможлива і треба говорити хіба що про динамічну квазірівновагу. В останньому випадку у воді може виникнути феномен “структурної пам'яті”, здатний пояснити особливу біологічну роль талих вод. З огляду на це виникає потреба точно знати, як поводить себе структура води в слабких фізичних полях (електричних, магнітних, звукових) і навіть у разі простого механічного перемішування. Усі ці питання потребують окремих досліджень.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Антонченко В. Я. Основы физики воды / В. Я. Антонченко, А. С. Давыдов, В. В. Ильин. – Киев : Наук. думка, 1991. – 672 с.
2. Блох А. М. Структура воды и геологические процессы / А. М. Блох. – М. : Недра, 1969. – 214 с.
3. Зацепина Г. Н. Физические свойства и структура воды / Г. Н. Зацепина. – М. : Наука, 1987. – 171 с.
4. Киров В. М. F-структура полиэдрических кластеров воды / В. М. Киров // Журн. структ. химии. – 1992. – Т. 34, № 4. – С. 77–82.
5. Кушнір С. В. Про причини глибинного концентрування вод артезіанських басейнів у зоні гіпергенезу (фізико-хімічний аналіз) / С. В. Кушнір // Доп. НАН України. – 2008. – № 7. – С. 111–117.
6. 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.
7. Лобода О. А. Теоретическое исследование взаимодействия кластеров воды с озоном / О. А. Лобода, В. В. Гончарук // Химия и технология воды. – 2009. – Т. 31, № 4. – С. 375–385.
8. Малафаев Н. Т. О структуре и динамике молекул в чистой воде / Н. Т. Малафаев // Вода і водоочисні технології. – 2010. – № 2 (2). – С. 4–13.
9. Намет А. Ю. Растворимость газов в воде под давлением / А. Ю. Намет, М. М. Бондарева. – М. : Гостоптехиздат, 1963. – 147 с.
10. Ривкин С. А. Теплофизические свойства воды и водяного пара / С. А. Ривкин, А. А. Александров. – М. : Энергия, 1980. – 423 с.
11. Справочник химика. Т. 1. – Л.; М. : Госхимиздат, 1962. – 1071 с.
12. Хорн Р. Морская химия (Структура воды и химия гидросферы) / Р. Хорн. – М. : Мир, 1972. – 398 с.
13. Grindley T. *PVT*-properties of water and mercury / T. Grindley, E. John, Lind Jr. // J. Chem. Phys. – 1971. – Vol. 54, N 9. – P. 3983–3989.
14. Nemethy G. Structure of water and hydrophobic bonding in proteins. I. A model for the thermodynamic properties / G. Nemethy, H. A. Scheraga // J. Chem. Phys. – 1962. – Vol. 36, N 12. – P. 3382–3400.

15. Tokushima T. High resolution X-ray emission spectroscopy of liquid water: The observation of two structural motifs / T. Tokushima [et al.] // Chem. Phys. Lett. – 2008. – Vol. 440. – P. 387–400.

*Стаття: надійшла до редакції 23.04.2012*

*прийнята до друку 29.05.2012*

## **STRUCTURE AND PROPERTIES OF CLEAR WATER UNDER DIFFERENT THERMOBARIC CONDITIONS (PHYSICAL-CHEMICAL ANALYSIS)**

**S. Kushnir**

*Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of NASU,*

*3a, Naukova St., 79060 Lviv, Ukraine*

*E-mail: igggk@ah.ipm.lviv.ua*

On the basis of the comparative analysis of changes in structurally dependent properties of clear water while heating it was possible to single out four stages of structural transformations, the upper boundaries of which are at 90–100, 220, 340 and 374 °C, correspondingly. As a result of this study, a model was proposed that explains this staginess by the change in a number of hydrogen links of the majority of H<sub>2</sub>O-molecules in sequence 3–2–1–0 with formation of unstable clustered structures at the first two stages. Geological role of water was considered for different thermobaric conditions.

*Key words:* water, clustered structure, hydrogen link, geological role of water.

## **СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЧИСТОЙ ВОДЫ В РАЗЛИЧНЫХ ТЕРМОБАРИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ (ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ)**

**С. Кушнір**

*Институт геологии и геохимии горючих ископаемых НАН Украины,*

*ул. Научная, 3а, 79060 Львов, Украина*

*E-mail: igggk@ah.ipm.lviv.ua*

На основании сравнительного анализа изменений структурно-зависимых свойств воды при ее нагревании выделено четыре стадии структурных преобразований, верхняя граница которых находится, соответственно, при 90–100, 220, 340 и 374 °C. Предложено модель, которая объясняет эту стадийность изменением количества водородных связей большинства молекул H<sub>2</sub>O в последовательности 3–2–1–0 с образованием малоустойчивых кластерных структур на первых двух этапах. Рассмотрено геологическую роль воды при различных термобарических условиях.

*Ключевые слова:* вода, кластерная структура, водородная связь, геологическая роль воды.