

УДК 550.3:553.2

КАВИТАЦИОННЫЙ МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ НАНО- И МИКРОЧАСТИЦ В НЕДРАХ ЗЕМЛИ

© 2004 г. Академик В. В. Адушкин, С. Н. Андреев, С. И. Попель

Поступило 29.06.2004 г.

В настоящее время в науках о Земле существенное внимание уделяется изучению процессов формирования и свойств нано- и микроструктур естественного происхождения [1]. Важность подобных исследований связана с тем, что они могут привести к расширению наших представлений о фундаментальных процессах в атмосфере, недрах Земли и планетообразовании, дать новую информацию о космическом веществе, механизмах минералообразования, выветривания горных пород и т.д. В ряде ситуаций в процессах формирования нано- и микроструктур на первый план выступают физические процессы, среди которых важное место занимает кавитация. Так, еще в 1973 г. была предсказана [2] возможность синтеза алмазов в процессе кавитации, а в 2003 г. эта возможность получила экспериментальное подтверждение [3], причем сформированные в процессе кавитации частицы представляли собой агрегацию кристаллитов нанометрового размера. В [4] была выдвинута гипотеза о кавитационном формировании в гидротермальных растворах минеральных микросферул, представляющих собой шаровидные выделения с размерами 10–100 мкм, поверхности которых обладают явными признаками плавления. Суть гипотезы состоит в том, что локальные флуктуации давлений и температур в гидротермальных растворах, обусловленные эффектами кавитации при заполнении флюидом приоткрывающихся трещин и пустот в зоне минерализации при тектонических подвижках, могут оказаться достаточными для проплавления изначально находившихся в них микрочастиц тугоплавких веществ. В работе [5] эта гипотеза была проиллюстрирована предварительными расчетами на примере микрозерен кварца размером 10 мкм и золота размером 50 мкм в рамках упрощенной модели без рассмотрения характерных значений радиуса кавитационных пузырьков и параметров давлений и температур, возникающих при их

схлопывании. В данной работе для анализа кавитационной гипотезы о формировании в гидротермальных растворах минеральных частиц проведено исследование формирования не только микро-, но и наносферул различного состава в гидротермальных растворах, включающее самосогласованное рассмотрение процессов образования кавитационного пузырька, определение его размеров, нагрева нано- и микрозерен и возможности их плавления. Исследование возможности формирования наносферул представляется необходимым, поскольку зерна в рудных месторождениях могут иметь и нанометровые размеры [7].

Рассмотрим эволюцию давления флюида вблизи приоткрывающейся трещины во вмещающей породе при тектонических подвижках. Результаты минералотермометрических исследований [4, 9] позволяют использовать в качестве базовых параметров гидротермального раствора температуру $T_0 = 523$ К, давление $P_0 = 1.5$ кбар (или $1.5 \cdot 10^2$ МПа), плотность раствора $\rho_0 = 0.8$ г/см³. После открытия трещины флюид устремляется в нее, что приводит к резкому локальному уменьшению давления вблизи и внутри трещины. Время заполнения гидротермальным раствором приоткрывшейся трещины размером $L \sim 10$ см можно оценить по формуле $t_L \sim L/v_s \sim 100$ мкс, где $v_s \approx 1500$ м/с – скорость звука в растворе.

При вскипании гидротермального раствора в результате локального понижения давления образование пузырьков носит случайный характер и происходит преимущественно на центрах нуклеации, которые представляют собой плохо смачиваемые твердые частицы, взвешенные в растворе, газовые пузырьки, шероховатые поверхности [10]. Скорость роста парового пузырька определяется в рамках обобщенной инерционно-тепловой схемы [11], из которой следует, что максимальный радиус кавитационного пузырька при его расширении в рассматриваемых условиях в течение периода пониженного давления $t \sim 100$ мкс составляет $R_{\max} \approx 0.5$ мм. В процессе расширения несколько пузырьков могут объединяться, формируя один пузырек большего диаметра. Данный механизм объединения пузырьков может существ-

Институт динамики геосфер
Российской Академии наук, Москва
Институт общей физики им. А.М. Прохорова
Российской Академии наук, Москва

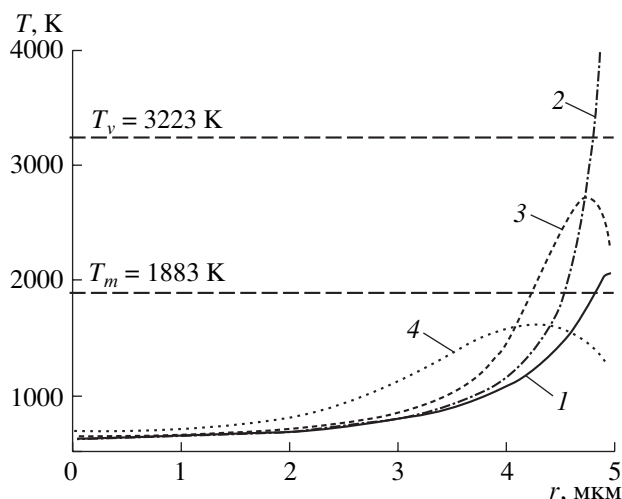


Рис. 1. Температурные профили внутри зерна с радиусом $r_p = 5$ мкм в различные моменты времени: 1 – в момент времени $t = 0.99t_m$, 2 – в момент $t = t_m$, 3 – в момент $t = 1.01t_m$, 4 – в момент $t = 1.05t_m$, где $t_m = 2.1$ мкс – момент коллапса пузырька.

венно увеличивать скорость их роста, приводя к возникновению пузырьков даже сантиметровых размеров, хотя более вероятным представляется формирование пузырьков с диаметром в несколько миллиметров.

Восстановление давления в трещине до исходной величины $P_0 = 1.5$ кбар после ее заполнения флюидом инициирует процесс сжатия кавитационного пузырька, приводящий к повышению температуры и давления внутри него. Эволюция границы пузырька во времени при его сжатии под действием внешнего давления P_0 в приближении несжимаемой жидкости описывается уравнением Рэлея–Плесета [8]:

$$R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 = \frac{1}{\rho_0} \left\{ (P(R) - P_0) - \frac{4\eta\dot{R}}{R} - \frac{2\sigma}{R} \right\}, \quad (1)$$

где $R(t)$ – радиус пузырька, η и σ – соответственно вязкость и поверхностное натяжение жидкости, а \dot{R} и \ddot{R} – первая и вторая производные от радиуса пузырька по времени, $P_0 = 1.5$ кбар – внешнее давление. Давление внутри пузырька $P(R)$ как функция его радиуса R определяется уравнением адиабатического процесса для неидеального газа с показателем адиабаты $\gamma = 4/3$.

Расчет по формуле (1), проведенный для пузырька с начальным радиусом $R_{\max} = 1$ мм, показывает, что его сжатие до минимального радиуса $R_{\min} = 0.3$ мм происходит за время $t_m \approx 2.1$ мкс. Максимальные значения температуры и давления в момент коллапса равны: $T_{\max} = 7030$ К и $P_{\max} = 1450$ кбар. Постепенное нарастание давления в трещине при ее заполнении от значения дав-

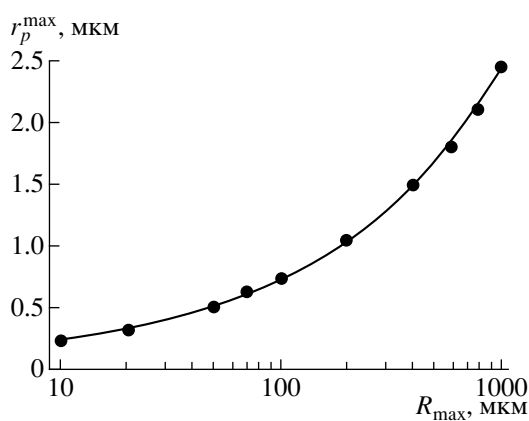


Рис. 2. Величина максимального радиуса кварцевого зерна r_p^{\max} , достаточного для его плавления в результате взаимодействия со сжимающимся кавитационным пузырьком, в зависимости от начального радиуса пузырька R_{\max} .

ления насыщенного пара в кавитационном пузырьке $P_s = 39$ бар до $P_0 = 1.5$ кбар может приводить к задержке коллапса пузырька на несколько микросекунд, однако максимальные значения температуры и давления в пузырьке изменяются при этом несущественно.

Необходимым условием перехода твердых частиц (зерен), находящихся внутри (или на поверхности) пузырька, в капли расплава является повышение их температуры до значений, превышающих температуру плавления вещества зерна T_m .

Распределение температуры внутри зерна $T_p(r, t)$ в зависимости от времени описывается уравнением теплопроводности в сферических координатах (влияние плавления зерна на процесс теплопроводности для простоты не учитывается). В начальный момент температура внутри зерна предполагается постоянной и совпадающей с температурой окружающей среды $T_p(r, 0) = T_0$. Эволюция температуры на поверхности зерна $T_p(r_p, t) = T(t)$ в последующие моменты времени определяется изменением температуры окружающего пара $T(t)$ из уравнения (1). В центре зерна предполагается выполненным условие симметрии $\partial T_p(0, t)/\partial z = 0$.

На рис. 1 представлены рассчитанные температурные профили для кварцевого зерна радиусом $r_p = 5$ мкм в различные моменты времени до и после момента ($t_m = 2.1$ мкс) коллапса пузырька с начальным радиусом $R_{\max} = 1$ мм. Из рисунка видно, что в глубь зерна распространяется температурная волна, приводящая к плавлению вещества зерна. Последующее охлаждение поверхности зерна приводит к возникновению волны перекристаллизации, также движущейся в глубь зерна вслед за

Таблица 1. Свойства и рассчитанные размеры микросферул различного минерального состава

Параметр	Кварц	Золото	Железо	Галенит	Антимонит
Химическая формула	SiO ₂	Au	Fe	PbS	Sb ₂ S ₃
Плотность, г/см ³	2.14	19.3	7.8	7.3	4.6
Теплоемкость, Дж/(г · К)	0.74	0.13	0.44	0.2	0.36
Теплопроводность, Вт/(см · К)	0.07	3.17	0.8	0.34	0.24
Температура плавления, К	1883	1336	1808	1387	819
Размер, мкм	5	42	12	16	30

волной плавления. На рис. 2 представлена зависимость величины максимального радиуса зерна r_p^{\max} , достаточного для его плавления внутри сжимающегося кавитационного пузырька, от начального радиуса пузырька R_{\max} . Отметим, что для зерен с радиусами $r_p < r_p^{\max}$ (R_{\max}) возможно не только их полное расплавление, но и существенный перегрев выше температуры плавления. В табл. 1 для зерен различного минерального состава приведена величина их размеров (диаметры), меньше которой происходит полное расплавление зерен в случае, когда начальный радиус кавитационного пузырька составляет $R_{\max} = 1$ мм. Сравнение рассчитанных размеров микросферул (табл. 1) с результатами исследований микросферул в рудах гидротермального генезиса [4, 12] показывает их приемлемое соответствие.

Рассмотренный кавитационный механизм может приводить к образованию в гидротермальном растворе минеральных и металлических наносферул. Действительно, твердые зерна нанометрового размера в результате их взаимодействия со сжимающимся кавитационным пузырьком с начальным радиусом $R_{\max} = 1$ мм будут переходить в капли расплава, которые впоследствии затвердевают, превращаясь в наносферулы. Возможен еще один механизм формирования наносферул в результате кавитации. Поскольку температура в кавитационном пузырьке может в несколько раз превосходить не только температуру плавления, но и температуру кипения T_v вещества зерна, соответствующую внешнему давлению в гидротермальном растворе (см. рис. 1), тонкий слой расплава на его поверхности может оказаться в перегретом метастабильном состоянии. Процесс распада этого метастабильного состояния может носить взрывной характер и приводить к абляции – выбросу в окружающую жидкость перегретого слоя в виде мелких нанок капель расплавленного вещества зерна. Последующее охлаждение нанок капель будет

сопровождаться образованием наносферул различного минерального состава. Для обнаружения подобных наносферул необходимо более тщательное изучение образцов руд, содержащих минеральные микросферулы.

Авторы выражают благодарность М.И. Новгородовой и А.А. Самохину за иницирующее обсуждение и внимание к работе.

Работа выполнена по Программе фундаментальных исследований ОНЗ РАН “Наночастицы в природе: условия нахождения, технологические и экологические следствия”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nanoparticles and the Environment / J.E. Banfield, A. Navrotsky. Eds. Wash. (D.C.): Miner. Soc. Amer. 2001. 349 p.
2. Galimov E.M. // Nature. 1973. V. 243. P. 389–391.
3. Галимов Э.М., Кудин А.М., Скоробогатский В.Н. и др. // ДАН. 2004. Т. 395. № 1. С. 187–191.
4. Новгородова М.И., Гамянин Г.Н., Жданов Ю.Я. и др. // Геохимия. 2003. № 1. С. 83–93.
5. Новгородова М.И., Андреев С.Н., Самохин А.А., Гамянин Г.Н. // ДАН. 2003. Т. 389. № 5. С. 669–671.
6. Маргулис И.М., Маргулис М.А. // ЖФХ. 2000. Т. 74. С. 566–574.
7. Филимонова Л.Г., Трубкин Н.В., Бортников Н.С. // ДАН. 2003. Т. 392. № 4. С. 521–525; 2004. Т. 394. № 4. С. 540–543.
8. Маргулис М.А. // УФН. 2000. Т. 170. С. 263–287.
9. Бортников Н.С., Гамянин Г.Н., Алпатов В.А. // Геология руд. месторождений. 1998. Т. 40. № 2. С. 137–156.
10. Скрипов В.П. Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972. 312 с.
11. Авдеев А.А., Зудин Ю.Б. // ТВТ. 2002. Т. 40. С. 971–978.
12. Гамянин Г.Н., Жданов Ю.Я., Сыромятникова А.С. // Зап. ВМО. 1999. Т. 128. № 5. С. 71–75.