КОАГУЛЯЦИЯ ЧАСТИЦ И ПРИНЦИП МАСШТАБНОЙ ИНВАРИАНТНОСТИ В ПРОЦЕССАХ ОСАЖДЕНИЯ И ПЕРЕОСАЖДЕНИЯ

Щербаков В.П., Сычёва Н.К.

ГО «Борок» филиал ИФЗ РАН, п. Борок, Ярославская обл.

Процесс образования ориентационной намагниченности I_{ro} очевидным образом связан с процессом формирования осадочных пород, который можно разбить на два этапа: собственно осаждение частиц в водной среде с поверхности водоёма на дно и последующее уплотнение и консолидация осадка при его погружении в более глубокие слои. По общем консенсусу, этим двум этапам сопоставляются два типа остаточной намагниченности - седиментационная (DRM) и постседиментационная (pDRM). По определению, DRM возникает непосредственно в процессе осаждения путём частичной ориентации магнитных моментов магнитных частиц по направлению геомагнитного поля $\mathbf{B}_E$, а PDRM образуется за счёт постепенного разворота $\mathbf{m}$ к направлению $\mathbf{B}_E$ в полужидком осадке уже после осаждения. По вопросу о том, какой из этих видов является доминирующим, мнения разделились на противоположные (аргументы pro и contra и список литературы по этой проблеме можно найти в работах [1, 2]). Для того, чтобы разобраться в сложившейся ситуации, необходим последовательный анализ процессов, происходящих как во время осаждения, так и при консолидации осадка. Поскольку решающую роль в образовании DRM играет коагуляция частиц и размер образующихся при этом флоккул [3, 1], то прежде всего необходимо проанализировать процесс слипания частиц в агрегаты при их осаждении на дно водоёма.

Объединение частиц в агрегаты в результате броуновского движения может быть описано уравнением Смолуховского в интегральной форме [4]:

$$\frac{\partial f(n,t)}{\partial t} = -f(n,t)N(t)\int_0^{\infty} g(n,k)\,f(k,t)dk$$
$$+N(t)\int_0^{n} g(n-k,k)\,f(n-k,t)\,f(k,t)dk \qquad (1)$$

Здесь $f(n,t)$ – нормированная на единицу функция распределения (ф.р.) кластеров по n, где n - число содержащихся в кластере частиц, $N(t) = \sum N(n,t)$ есть полное число кластеров в ансамбле в момент

времени t, а γ - скорость ассоциации. Пусть $N_0 = \sum nN(n,t)$ – полное число частиц, составляющих агрегаты. Поскольку среднее число частиц в кластере $\bar{n}(t) = \sum nN(n,t) / N(t) = N_0 / N(t)$, то $N(t) = N_0 / \bar{n}(t)$.

В предположении g = const, то есть независимости скорости ассоциации от количества частиц в кластерах можно получить точное решение (1), используя преобразование Лапласа $j\,(p,t) = \int_0^\infty f\,(k,t)\exp(-pk)dk$. Используя теорему свёртки, найдём из (1)

$\partial j\,(p,t) / \partial t = \dfrac{g1}{\bar{n}(t)} j\,(p,t)[j\,(p,t) - 1]$, где $\gamma 1 = gN_0$. Отсюда

$j\,(p,t) = s(p) / [s(p) - \Gamma(t)]$, где $\Gamma(t) = \exp[g1\int_0^\infty \dfrac{dt}{\bar{n}(t)}]$, или $d\Gamma / dt = \Gamma g1 / \bar{n}(t)$.

Пусть $j_0(p)$ есть изображение начального условия $f(n,0) = f_0(n)$. Поскольку $\Gamma(0) = 1$, то $s(p) = j_0(p) / [j_0(p) - 1]$. Примем $f_0(n) = \lambda\exp(-\lambda n)$, тогда $f_0(p) = l / (p + l)$, $f(n,t) = (l / \Gamma)\exp[-(l / \Gamma)n]$. Таким образом, экспоненциальная ф.р. является автомодельной, что ранее было показано Смирновым, [4]. По свойству преобразования Лапласа $\bar{n} = \int_0^\infty nf\,(n,t)dx = -\partial f\,(p,t) / \partial p\big|_{p=0}$, откуда $\bar{n} = \Gamma / l = 1 / l + g1t$.

Если в начале процесса ансамбль коагулирующих частиц состоит из отдельных частиц, когда $f_0(n) = \delta(1)$, где δ – дельта-функция Дирака, то $f_0(p) = \exp(-p)$, $f\,(p,t) = \exp(-p) / \{\exp(-p) + \Gamma[1 - \exp(-p)]\}$, что даёт $f\,(n,t) = d\,(n)(\Gamma - 1)^{n-1} / \Gamma^n$. Отсюда по аналогии с предыдущим случаем $\bar{n}(t) = \Gamma = 1 + gt$.

Для $f_0(n) = \lambda^2 n\exp(-\lambda n)$, имеем $f_0(p) = l^2 / (p + l)^2$,

$$f\,(n,t) = [\,l / \sqrt{\Gamma(\Gamma - 1)}\,]\exp(-l\,n)\sinh[\,l\,n\sqrt{(\Gamma - 1) / \Gamma}\,],$$

$\bar{n} = 2\Gamma / l = 2 / l + gt$,так что $f(n,t)$ остаётся немонотонной по n при увеличении t и её максимум достигается при $n \sim \ln(\Gamma)/\lambda$. Отметим, что полученный в вышеприведённых примерах линейный со временем рост среднего числа частиц в кластере является частным случаем общего соотношения $\bar{n} \propto t^n$, справедливого для так называемых однородных ядер (коэффициентов ассоциации) [5].

С учётом оседания частиц и кластеров под действием силы тяжести частную производную по времени в левой части (1) следует заменить на полную производную и добавить в правую часть член, описывающий

гравитационную коагуляцию. Тогда (1) можно переписать в виде:

$$\frac{\partial f(n,t,x)}{\partial t}+u(n)\frac{\partial f(n,t,x)}{\partial x}=-f(n,t,x)N(t)[\int_0^\infty g(n,k)f(k,t,x)dk$$

$$+\int_0^n g(n-k,k)f(n-k,t,x)f(k,t,x)dk] \qquad (2)$$

Здесь скорость оседания кластера $u(n)=2\Delta r g r^2 n^{d/(d-1)}/9h$, где $\Delta\rho$ разность плотностей воды и вещества частиц, η – вязкость воды, d – фрактальная размерность, r – размер частиц, $g(n,k)=g_{br}(n,k)+g_{gr}(n,k)$,

$g_{br}(n,k)=2kT[R_g(n)+R_g(k)]^2/3hR_g(n)R_g(k)$,

$g_{gr}=pr^2(n^{1/d}+k^{1/d})^2\left|n^{(d-1)/d}-k^{(d-1)/d}\right|$ - скорости ассоциации за счёт броуновского движения и гравитационной коагуляции, соответственно. g – ускорение свободного падения.

В естественных условиях время t_f падения на дно агломератов размером > 1 мкм составляет от нескольких часов до нескольких дней, что намного меньше характерных времён изменения волюметрических характеристик и скорости осаждения осадочного материала. Тогда можно пренебречь производной по времени в (2) и принять, что на всём расстоянии от дна до поверхности бассейна устанавливается квазистационарная ф.р. $f(n,x)$, подчиняющаяся уравнению:

$$\frac{df(n,x)}{dx}=-\frac{N_0}{\bar{n}(t)u(n)}f(n,x)[\int_0^\infty g(n,k)f(k,x)dk$$

$$+\int_0^n g(n-k,k)f(n-k,x)f(k,x)dk] \qquad (3)$$

Принимая во внимание, что $N_0(4p/3)r^3=c_0$, где c_0 – относительная объёмная концентрация материала на поверхности бассейна, получим:

$$\frac{df(n,X)}{dX} = -\frac{f(n,X)}{\bar{n}(t)n^{(d-1)/d}}[\int_0^\infty s(n,k)f(k,X)dk$$

$$+\int_0^n s(n-k,k)f(n-k,x)f(k,X)dk] \quad (4)$$

Здесь редуцированная константа ассоциации $s(n,k) = (n^{1/d} + k^{1/d})^2[1/(nk)^{1/d} + a\left|n^{(d-1)/d} - k^{(d-1)/d}\right|]$, а безразмерная координата $X = ac_0x/r$.Параметр $a = 9kT/(4r^4\Delta rg)$ характеризует тип коагуляции (тепловая при $a > 1$ и или гравитационная при $a < 1$). Для ориентировки заметим, что при r = (0.1-10) мкм параметр a меняется в диапазоне от 10^4 до 10^{-4}, в соответствии с преобладанием броуновской или гравитационной коагуляции при $r < 1$ мкм или $r > 1$ мкм, соответственно. Подчеркнём, что результаты, полученные для (1) при постоянной скорости ассоциации γ остаются справедливыми и для уравнения (4), описывающего эволюцию ф.р. с глубиной x, при условии $s1 = s(n,k)(n^{1/d} + k^{1/d})^2 = const$ с заменой $\gamma 1$ на $s1$ и времени t на координату X. Поскольку на деле скорость ассоциации растёт с ростом числа частиц в кластерах, было проведено численное решение (4). Для простоты расчёта принималось $d = 2$.

Результаты решения проиллюстрированы на рис. 1 для $f_0(n)$ = exp(1-n) и $a = 1$, то есть $r = 1$ мкм. Как видно, монотонная начальная ф.р. при $X = 0$ трансформируется в немонотонную, с вторичным максимумом при некотором n_{max},, при этом первичный максимум исчезает с глубиной. Как следует из выражения для γ_{br}, соединение мелкого и крупного объектов осуществляется ≈ в n/k раз быстрее ($n > k$), чем слипание пары одинаковых частиц (или флоккул), то есть отдельные частицы и мелкие кластеры быстро «съедаются» более крупными образованиями. А поскольку магнитные частицы в большинстве своём представлены мелкой субмикронной фракцией, то уже на начальном этапе оседания они теряют свою индивидуальность, входя в ассоциации с более крупными немагнитными частицами и кластерами. Для оценки скорости этого процесса нами было выполнено численное решение уравнения (5) для случая бимодальной начальной ф.р. $f_0(n)$ = exp(1-n) + exp[-(n-9)^2]. Как видно из рисунка 2, уже при глубине $X = 1.1$ подавляющее большинство мелких частиц и кластеров оказывается поглощёнными более крупными агломератами. Среднее число частиц $\bar{n}$ увеличивается с глубиной X нелинейно, в отличие от того, что имеет место при постоянной скорости ассоциации (вставка к рис.1, на которой сплошной линией представлен результат для $f_0(n) = \exp(1-n) + \exp[-(n-9)^2]$, а пунктирной – для $f_0(n) = \exp(1-n)$.

Для оценки величины c_0 в естественных условиях заметим, что она связана с концентрацией материала в самом верхнем слое осадка c_{top} через соотношение $c_{top}/c_0 = u/u_{dep}$, где u скорость оседания материала при $X = 0$, u_{dep} - скорость образования осадка в данном водоёме. Для оценок примем $c_{top} \sim (0.01\text{-}0.05)$ и заметим, что u_{dep} варьируется от 10^{-8} (озёра) до 10^{-12} (океаны) см/сек. Тогда при оседании материала с

характерным размером 1 мкм в озеро имеем $c_0 \sim (10^{-3}\text{-}10^{-4})$, а при оседании в пелагические зоны океанов с $c_0 \sim (10^{-7}\text{-}10^{-8})$. Отсюда (при r = 1 мкм) для озёр глубина $x \sim (0.1\text{-}1)X$ (см), а для океанов $x \sim (10\text{-}100)X$ (м), и, стало быть, на дно опускаются уже конгломераты, состоящие, по крайней мере, из сотен частиц.

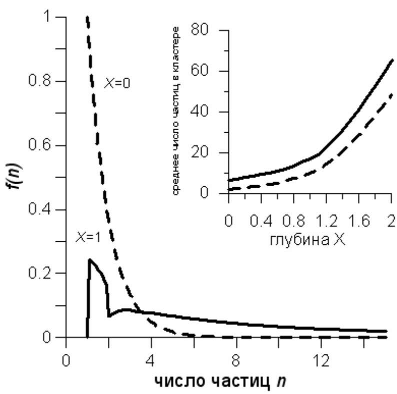

Рис. 1.

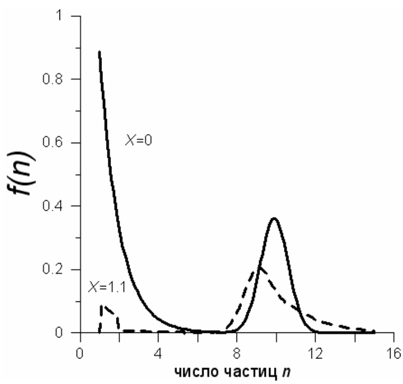

Рис. 2.

Существенный вывод из вышеприведённого анализа состоит в том, что процесс образования флоккул подчиняется своего рода принципу масштабной инвариантности, поскольку ф.р. $f(n,X)$ инвариантна при одновременном изменении глубины бассейна H и концентрации исходного материала на поверхности c_{sur} таким образом, что произведение Hc_{sur} = const. Физически это свойство следует из того, что эффективность коагуляции прямо пропорциональна концентрации c_{sur} частиц (объектов) в поверхностном слое водоёма. Очевидно, это обстоятельство необходимо учитывать в экспериментах по переосаждению, поскольку лишь при выполнение соотношения Hc_{sur} = const есть необходимое (но не достаточное!) условие подобия процессов осаждения, происходящих в естественных и лабораторных условиях. Подчеркнём, что подобие процессов осаждения материала в естественных водоёмах и его переосаждения в лаборатории может быть выполнено лишь при (квази)непрерывном поступлении предварительно диспергированного осадочного материала в сосуд, предназначенный для переосаждения. Так, при популярном способе разового переосаждения спектр размеров флоккул, прибывающих на дно сосуда, очевидным образом меняется со временем в сторону уменьшения размеров, что выражается в хорошо известном явлении расслоения полученного осадка на грубую (внизу) и тонкую (вверху) фракции. К тому же при значительном количестве материала, переосаждаемого разовым

образом, вышеприведённый анализ вообще теряет смысл, поскольку осадок быстро разделяется на верхний слой, содержащий практически чистую воду и медленно оседающую гелеобразную массу, частицы которой связаны в единый каркас, так что стадия свободного оседания частиц и кластеров на подложку в этом случае вообще не реализуется и процесс осаждения следует описывать в рамках реологии вязко-упругих сред. При порционном же способе переосаждения заливки следует выполнять как можно чаще с тем, чтобы предыдущая заливка ещё не успела заметно осесть, приближаясь тем самым к условиям непрерывного переосаждения.

Обозначая скорость осаждения как u_{dep}, а скорость переосаждения как u_{red}, можно представить условие подобия процессов осаждения и переосаждения в более наглядном виде $u_{red} / u_{dep} = H / h$, отсюда следует, что для выполнения условий подобия необходимо выбирать материал для переосаждения из возможно более глубоких водоёмов и переосаждать его по возможности в невысокие сосуды. Так, при переосаждении материала, взятого из озера со скоростью осадконакопления u_{dep} = 0.3 мм/год с глубины H = 100 м в сосуд высотой h = 10 см, требуется скорость поступления материала в сосуд u_{red} = 1 мм/сутки, что технически вполне возможно, но даже и в этом случае для получения слоя осадка толщиной H = 1 см необходимо продолжать эксперимент в течение 10 дней. В то же время удовлетворить принципу подобия при работе с морскими осадками при $H \approx$ (1-5) км и $u_{dep} \approx$ (0.1-1) мм в 100 лет уже намного сложнее, поскольку при этом скорость поступления материала в сосуд должна быть на порядок меньше.

На самом деле в выражение для параметра a следует внести поправку на коэффициент прилипания α при столкновениях [6], для чего в первом приближении можно положить $a = a\,4pr^4 \Delta rg / 9kT$. Тогда требование масштабной инвариантности следует формулировать в виде $a_r c_r H = a_0 c_0 h$, где α_r и α_0 - коэффициенты прилипания в лабораторных и естественных условиях, соответственно. Этой поправкой можно пренебречь, если осаждение происходило в солёной воде и принять в этом случае $\alpha = 1$, но в дистиллированной воде эффективность прилипания мала, так в этом случае поправка может быть существенна. Отсюда следует, что при проведении опытов по переосаждению необходимо, прежде всего, подобрать соответствующий природным условиям ионный состав воды. Сам по себе факт резкой зависимости величины I_{ro} от солёности воды хорошо известен и неоднократно обсуждался в литературе.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 06-05-64585.

1. Tauxe L., Steindorf J.L., Harris A., Earth Planet. Sci. Lett. 2006. 244. 515-529.
2. Carter-Stiglitz B., Valet J.-P., LeGoff M. Constraints on the acquisition of remanent magnetization in fine-grained sediments imposed by redeposition experiments. Earth Planet. Sci. Lett. 2006. 245. 427-437.
3. Shcherbakov V., Shcherbakova V., 1983], Geophys. Surv. 1983. 5. 369-380.
4. Смирнов Б.М. Физика фрактальных кластеров, 1991.
5. Жюльен Р. Фрактальные агрегаты. УФН. 1989. Т. 157 (2). С. 339-357.
6. Фукс Н.А. Механика аэрозолей, 1955.