

05

Сверхнизкая упругая стабильность $\text{MgSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ льда

© Е.Г. Фатеев

Институт прикладной механики УрО РАН, Ижевск
E-mail: e.g.fateev@gmail.com

Поступило в Редакцию 15 ноября 2011 г.

Обнаружена сверхнизкая упругая стабильность слабосоленого $\text{MgSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ льда в широком диапазоне низких температур 100–255 К в условиях сильного одноосного сжатия от 0 до 1 ГПа. Уровень упругой стабильности $\text{MgSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ льда (при малых массовых долях соли $p = 0.0001\text{—}0.01$) меньше, чем у чистого водного льда в 15–30 раз и существенно ниже, чем у твердого раствора $\text{NaCl—H}_2\text{O}$ при низких температурах 100–215 К.

Недавно было обнаружено сильное влияние малых и сверхмалых долей соли NaCl на порог упругой стабильности водяного льда при низких температурах и высоких неоднородных давлениях [1]. Причем в диапазоне низких температур 100–215 К падение стабильности доходило до 15–30 раз относительно упругой стабильности для чистого водяного льда. В диапазоне температур 215–255 К, однако, вместо падения наблюдался некоторый рост стабильности льда.

Актуальность исследования стабильности соленых льдов связана с возможностью взрывной генерации газообразных продуктов типа водяного пара [2], водорода и кислорода и радикалов на их основе [3] в генераторах микро- и наноплазменных льда. Эффективность производства газов может зависеть от напора давления и геометрических параметров генератора [2]. Очевидно, что производительность генерации газов должна зависеть и от упруговязких свойств льда, которыми

можно управлять посредством тепловых и электромагнитных полей [4], а также добавлением в лед химических компонентов типа соли [1] и других [5]. Поскольку соль NaCl оказывает радикальное влияние на стабильность льда, то интересен вопрос, оказывают ли подобное действие и другие соли, в частности с другими валентностями ионов. Интересно также, насколько характер их влияния похож на действие NaCl. В этой работе представлено экспериментальное свидетельство сильнейшего влияния весьма распространенной в природе, в том числе на космических телах [6], соли $MgSO_4$ с двухвалентными ионами на порог упругой стабильности водяного льда.

До сих пор эксперименты с упругой нестабильностью твердых растворов $MgSO_4-H_2O$ при сильном сжатии в области высоких давлений не проводились. Известные исследования упругой нестабильности (без взрывного поведения) соленого льда при его сжатии проведены при давлениях, на порядок меньших [7], чем в данной работе. В условиях высоких давлений, однако, пороговые зависимости упругой нестабильности от температуры $P_c(T)$ для твердых растворов могут иметь, как это продемонстрировано недавно для твердых смесей NaCl– H_2O [1,8], нетривиальный вид. Необычность поведения $P_c(T)$ обусловлена сильным влиянием на стабильность тех или иных структурных состояний растворов при высоком неоднородном давлении.

Эксперименты проводились с генерированием фрагментов в процессе взрывной нестабильности Бриджмена [9] по методике, полностью совпадающей с описанной в недавней работе [1]. В экспериментах использовались наковальни Бриджмена со вставками из сверхтвердого сплава на основе карбида вольфрама ВК-16, имеющими форму усеченного конуса с рабочей площадкой диаметром $d = 10$ mm (см. рисунок в работе [8]). Температура вблизи образца измерялась термопарой Си-копель, спай которой подводился непосредственно к краю образца. Образцы готовили следующим образом. В отдельной металлической плоской кювете охлаждали некоторый объем смеси при данной массовой доле соли $MgSO_4$ $p = m_{MgSO_4} / (m_{MgSO_4} + m_{H_2O})$ со скоростью ≈ 5 K/s до ≈ 230 K. Затем лед дробился, перемешивался и формировался в диски толщиной ≈ 0.4 mm и диаметром 10 mm. Все образцы помещались в термостат при ≈ 230 K. Далее обе наковальни без образцов охлаждались до температуры, чуть ниже необходимой в пределе до ~ 100 K. После этого один из образцов помещался между наковальнями, которые устанавливались под пресс. При достижении заданной температуры при некотором естественном малом разогреве

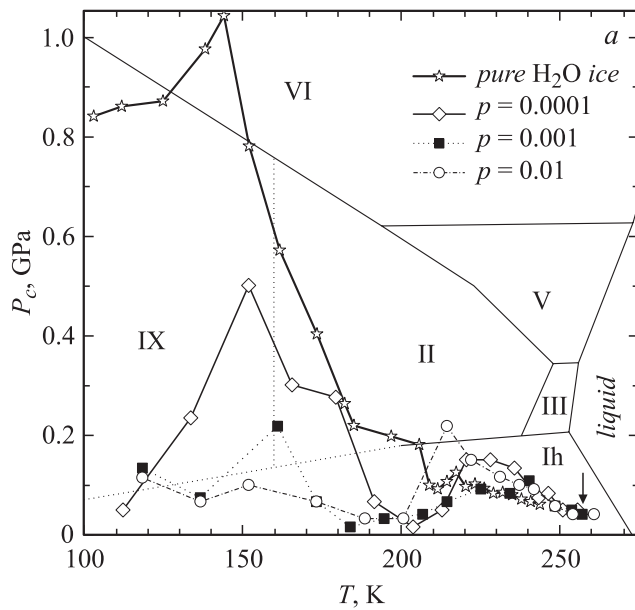


Рис. 1. *a* — зависимости порога возбуждения взрывной неустойчивости $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ льда от температуры $P_c(T)$ для трех массовых долей соли p показаны совместно с фазовой диаграммой [18] (фазы льда обозначены римскими цифрами, а обычный гексагональный лед индексом Ih) и пороговой кривой $P_c(T)$ для чистого водяного льда [13]. Стрелкой показана температурная граница образования гидрата $\text{MgSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. *b* — зависимости $P_c(T)$ на участке температур 210–260 К. Маленькими стрелками указаны максимумы стабильности для трех массовых долей соли в области 210–230 К.

($\partial T/\partial t \approx 0.1$ K/s) системы сжатия начиналась процедура нагружения до момента возбуждения взрывной неустойчивости. Скорость нагружения была фиксированной и составляла $\partial P/\partial t \approx 0.01$ GPa/s. Для получения каждой точки в пороговых зависимостях осуществляли по 5 опытов. Представленная методика предусматривает получение при относительно быстрой начальной заморозке однородных по составу твердых ледяных смесей.

Результаты экспериментов представлены на рис. 1, *a, b*. Чтобы избежать путаницы, на рисунке у точек не показаны среднеста-

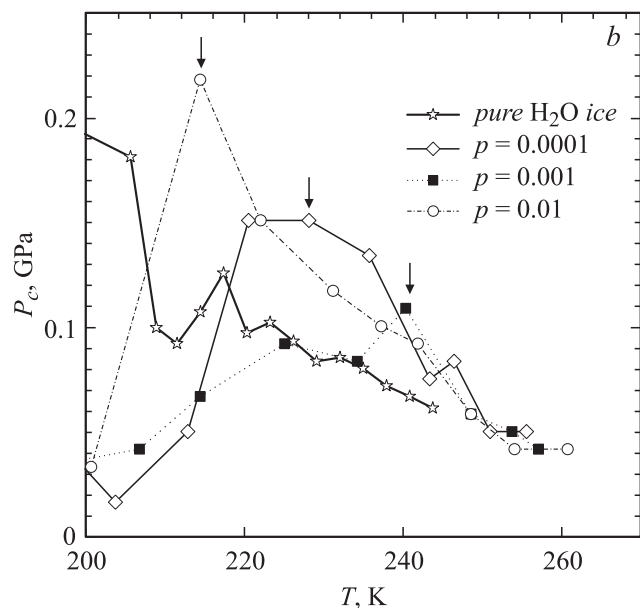


Рис. 1 (продолжение).

тистические отклонения, которые растут, начиная от 10–15% при $P_c \sim 0.03\text{--}0.1$ ГПа и до 25–45% при $P_c \sim 0.6\text{--}1$ ГПа. Из рис. 1 видно, что взрывная нестабильность у твердого раствора $\text{MgSO}_4\text{--H}_2\text{O}$, как и у раствора $\text{NaCl--H}_2\text{O}$ и чистого водяного льда, существует во всем температурном диапазоне при $T < 260$ К. При этом упругая нестабильность взрывного типа, как и у $\text{NaCl--H}_2\text{O}$ льда [1], наблюдается при любых долях соли (от 0.0001 и до 0.1) в твердом растворе. Критические зависимости $P_c(T)$ для всех исследованных смесей имеют нетривиальный вид. Так, при понижении температуры в диапазоне 215–260 К стабильность смесей немонотонно растет (рис. 1, *b*). Упругая стабильность ледяных смесей $\text{MgSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ становится больше, чем у чистого водяного льда. Однако при $T < 215$ К характер пороговых кривых резко меняется. Здесь наблюдается сверхнизкое падение стабильности соленого льда при всех долях MgSO_4 . Падение стабильности (до 15–30 раз относительно чистого льда) происходит при очень малых массовых долях соли и достигает наибольшей глубины для $p = 0.0001$

при $T \sim 205$ К, для $p = 0.001$ при $T \sim 185$ К и для $p = 0.01$ при $T \sim 195$ К.

Для сравнения на рис. 2 показан характер экспериментальных кривых для твердых растворов $\text{MgSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ и $\text{NaCl--H}_2\text{O}$ при аналогичных концентрациях солей. Видно, что качественный характер кривых похож. Однако при малых долях $p = 0.0001$ соль MgSO_4 с двухвалентными ионами понижает упругую стабильность ледяного раствора в 2–3 раза больше, чем соль NaCl при температурах $T < 215$ К (рис. 2, *a*) относительно стабильности для чистого водяного льда. В то же время при относительно высоких долях $p = 0.01$ двухвалентная соль MgSO_4 повышает упругую стабильность ледяного раствора в 1.5–1.6 раз выше, чем соль NaCl при температурах $215 < T < 260$ К (рис. 2, *c*). Существуют и другие отличия.

Кратко заметим, что поведение стабильности растворов $\text{MgSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ в интервале $215 < T < 260$ К можно интерпретировать в рамках модели с упругой перколяцией, имеющей три или четыре упругие сетки. Первая сетка может быть образована из замороженных микро- и нанокластеров, дипольно ориентированных на диссоциированные ионы молекулы воды. Вторая сетка может состоять из прослоек с замороженными и неупорядоченными молекулами воды. Третья сетка образована из прослоек кристаллитов чистой соли. Четвертая сетка может состоять из включений фазы гидратов сульфата магния $\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Причем сетка с фазой гидратов $\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (вероятно, $x = 7\text{--}12$), как и гидрогалита $\text{NaCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, скорее всего, образуется при $T \sim 250$ К [10]. Анализ [8] возможности существования обсуждаемых упругих сеток показывает, что четвертый тип сеток, скорее всего, существует в условиях неоднородного сжатия в составе твердого раствора лишь в интервале температур $215 < T < 250$ К, хотя гидраты типа $\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в „чистом“ виде стабильно существуют в широком диапазоне давлений [11].

Образцы со льдом и его смесями на основе соли MgSO_4 ведут себя при нагружении в условиях одноосного сжатия как вязкоупругие тела. При температурах 260–270 К энергия сжатия диссипирует в соленом льде в виде пластичного течения. Лишь в области $T < 260$ К соленый лед, как и чистый лед, приобретает упругие свойства с взрывной нестабильностью (рис. 1, *b*). Естественно полагать, что вязкоупругий переход при 245–260 К связан с выделившимися из ледяной смеси включениями фаз гидратов сульфата магния ($\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) (см., например, [10]). Зависимость стабильности от температуры при 215–260 К имеет харак-

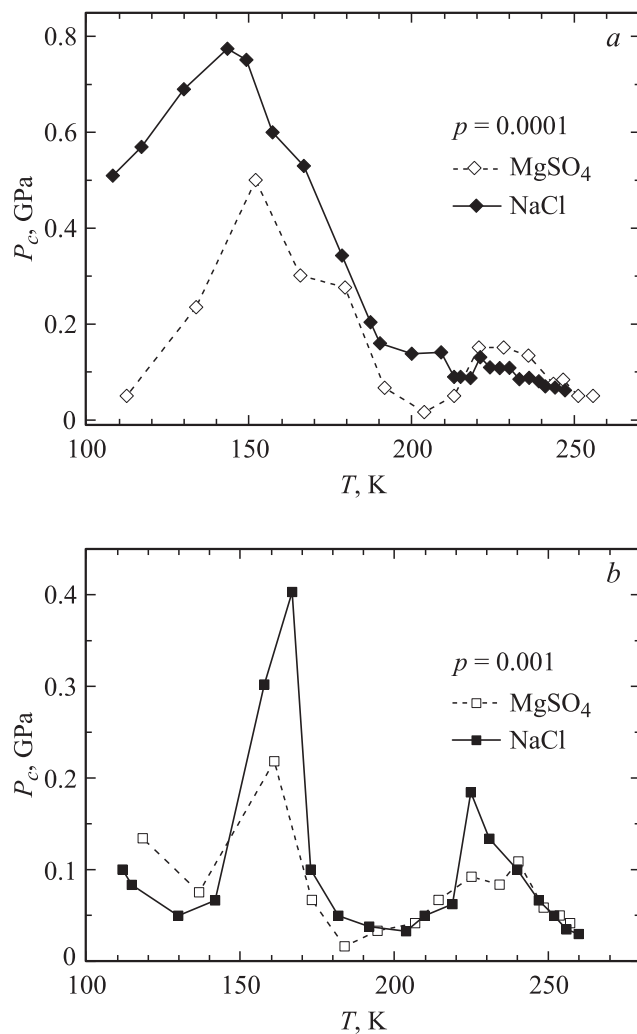


Рис. 2. Сравнительные зависимости порогов возбуждения взрывной неустойчивости $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ льдов [1,8] от температуры $P_c(T)$ для трех массовых долей p соли: a — 0.0001; b — 0.001; c — 0.01.

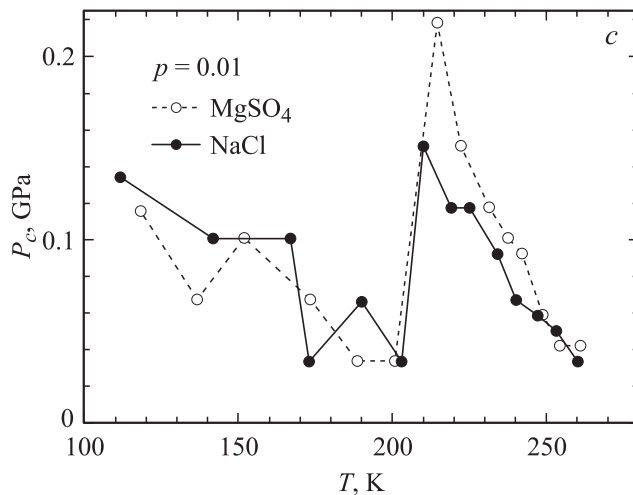


Рис. 2 (продолжение).

тер, свидетельствующий о термоактивационных процессах (см., например, [12]), инициирующих взрывные явления [13,15]. Видно, однако, что при более низких температурах $T < 215$ К на эти процессы в соленых ледяных смесях накладываются дополнительные и очень существенные факторы.

Аномально сильное влияние слабых концентраций соли на стабильность льда можно объяснить в первом приближении следующим образом. Еще до заморозки в соленом растворе могут образоваться объемные кластеры с ориентированными диполями молекул воды со второй, третьей и т. д. сферами влияния иона [14]. Причем в зависимости от концентрации соли и температуры раствора двухвалентные ионы Mg^{2+} и SO_4^{2-} могут „разрушать“ или „создавать“ вокруг себя ту или иную локальную структуру воды и также менять направление своей активности [15]. При этом после быстрой заморозки локальные сферы ориентированных кластеров комплексов иона с молекулами воды могут занимать значительный общий объем во льду (см., например, [16]). Причем структура включений в растворах $MgSO_4-H_2O$ может быть менее стабильной, чем у чистого водяного льда. В результате лед может напоминать гетерогенную конденсированную среду с включениями типа

„квазидырок“ в модели „швейцарского сыра“ [17,8]. Стабильность, таким образом, будет определяться конкуренцией вкладов в стабильность этих упругих сеток, оказывающих противоположные по направлению влияния практически на всех температурных участках. Причем особый интерес вызывают видимые при $T < 215$ К два участка с глубоким падением стабильности под влиянием слабых добавок ($p \sim 0.001$) соли и ослабление силы ее влияния при 155–165 К.

Полная интерпретация наблюдаемых особенностей низкотемпературной стабильности соленого льда $MgSO_4-H_2O$ будет опубликована. Заметим кратко, что для объяснения различий влияния солей с разными валентностями ионов на общую упругую стабильность ледяных растворов кроме перколяционных представлений привлекается теория сольватации ионов [15] в растворах перед их быстрым замораживанием. В основании модели лежат теоретические построения, связывающие упругую стабильность ледяных растворов с разной „ионной силой“ катионов и анионов при вариации их валентностей и эффективных радиусов. Природа обсуждаемой связи приводит к созданию в твердом растворе при увеличении валентности ионов при более слабых концентрациях к гораздо большему объему сеток с кластерами дипольно ориентированных молекул воды. Соответственно при температурах $T < 215$ К в смесях двухвалентных ионов со льдом должно происходить намного большее падение уровня упругой стабильности, чем в смесях с одновалентными ионами.

Таким образом, в этой работе представлено свидетельство возможности сильного влияния слабых концентраций соли $MgSO_4$ с двухвалентными ионами на упругие свойства ледяного раствора при высоких давлениях до 1 ГПа и низких температурах 100–255 К. Это влияние гораздо более существенно, чем в случае ледяного раствора с солью NaCl. Причем влияние $MgSO_4$ на стабильность $MgSO_4-H_2O$, так же как и влияние NaCl на растворы NaCl– H_2O , противоположно на двух разных низкотемпературных интервалах.

Список литературы

- [1] Фатеев Е.Г. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 7. С. 38–44.
- [2] Фатеев Е.Г. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. В. 9. С. 1–9.
- [3] Фатеев Е.Г. // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. В. 23. С. 15–24.
- [4] Фатеев Е.Г. // ЖТФ. 2003. Т. 73. В. 4. С. 43–48.

- [5] *Фатеев Е.Г.* // Письма в ЖЭТФ. 2008. Т. 88. В. 4. С. 276–280.
- [6] *Nakamura R., Ohtani E.* // *Icarus*. 2011. V. 211. N 1. P. 648–654.
- [7] *Durham W., B., Stern L., Kubo T.* et al. // *Geophys. Res.* 2005. V. 110. P. E12010.
- [8] *Фатеев Е.Г.* // ЖТФ. 2010. Т. 80. В. 7. С. 46–52.
- [9] *Bridgman P.W.* // *Phys. Rev.* 1935. V. 48. N 15. P. 825–847.
- [10] *Hogenboom D.L., Kargel J.S., Ganasan J.P.* et al. // *Icarus*. 1995. V. 115. P. 258–277.
- [11] *Grindrod P.M., Heap M.J., Fortes A.D.* et al. // *J. Geophys. Res.* 2010. V. 115. P. E06012.
- [12] *Журков С.Н., Куксенко В.С., Петров В.А.* // ДАН СССР. 1981. Т. 259. С. 1350–1353.
- [13] *Фатеев Е.Г.* // Письма в ЖЭТФ. 2001. Т. 73. В. 8. С. 482–486.
- [14] *White J.A., Schweigler E., Galli G.* et al. // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 113. P. 4668–4673.
- [15] *Крестов Г.А.* Термодинамика процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.
- [16] *Corradini D., Gallo P., Rovere M.* // *J. Chem. Phys.* 2008. V. 128. N 24. P. 244508 (9 p.).
- [17] *Halperin B.I., Feng S., Sen P.N.* // *Phys. Rev. Lett.* 1985. V. 54. N 22. P. 2391–2394.
- [18] *Lobban C., Finney J.L., Kuhs W.F.* // *Nature*. 1998. V. 391. N 6664. P. 268–270.