

НАНОЧАСТИЦЫ И НАНОФЛЮИДЫ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯХ «ВОДА–ПОРОДА»

© 2019 г. В. А. Алексеев*

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН
Россия, 119991 Москва, ул. Косыгина, 19
e-mail: *alekseyev-v@geokhi.ru*

Поступила в редакцию 25.05.2018 г.

После доработки 09.08.2018 г.

Принята к публикации 04.09.2018 г.

Сделан краткий обзор опубликованных работ в наногеохимии – новой области геохимии, в которой исследуются частицы и флюиды малого размера (<100 нм). Они по своим свойствам отличаются от крупных аналогов вследствие большого вклада поверхностной энергии. Рассмотрены условия, формы и механизмы их образования и эволюции. Приведены примеры зависимостей свойств наночастиц и нанофлюидов (растворимости и стабильности, температуры плавления, внутреннего давления, заряда поверхности и сорбции, скоростей испарения, химических реакций и транспорта) от их размера. Отмечено разное влияние выпуклой и вогнутой поверхности на свойства. Широкое распространение наночастиц и нанофлюидов в природных условиях обеспечивает их влияние на различные геохимические процессы. Наночастицы сорбируют тяжелые металлы и являются основной формой их переноса в природных водах. Нанофлюиды (нанопоры) контролируют процессы диагенеза, метасоматического замещения и выветривания, миграцию газа в сланцах. Даже при небольшом содержании наночастиц они способны кардинально изменить поведение макросистем. Суммированы основные направления развития наногеохимии.

Ключевые слова: наночастицы, нанофлюиды, наногеохимия, обзор, основные направления, влияние размера на свойства, выпуклая и вогнутая поверхность, растворимость, стабильность, сорбция, испарение, транспорт

DOI: 10.31857/S0016-7525644343-355

ВВЕДЕНИЕ

Проблемы взаимодействия вода-порода уже давно решаются с учетом количественных данных термодинамики (равновесия реакций), кинетики (скорости реакций) и динамики (скорости транспорта). Эти данные добываются путем экспериментальных и теоретических исследований в основном на микро- и макроуровнях, где вклад поверхностной энергии незначителен. Недавно начавшееся бурное развитие нанотехнологий наглядно продемонстрировало, что частицы и флюиды размером менее 100 нм сильно меняют свои свойства по сравнению с объемными фазами (Bréchinac et al., 2007; Roduner, 2006). Это обстоятельство стимулировало геохимиков искать подобные аналоги в природных условиях и изучать их свойства (Wang, 2014). В результате интенсивных экспериментальных, теоретических и природных исследований формируется новое направление геохимии – наногеохимия. Верхняя граница размера частиц

и флюидов для нее довольно условна, и в конкретных случаях она может сдвигаться в сторону меньших или больших значений. В России это направление еще не получило должного развития, хотя начинали его российские исследователи. Пospelов Г.Л. (1973) сформулировал основные проблемы в изучении механизмов замещения минералов и на основании детальных природных наблюдений предложил трехзонную модель метасоматоза, которая объясняла многие его парадоксальные особенности. Юшкин Н.П. (1971) исследовал новый механизм роста кристаллов («микроблочный рост»), строительными элементами в котором являются коллоидные частицы. Дистлер Г.И. (1975) на основе своих многочисленных экспериментов предложил матричную репликационную модель кристаллизации электретного типа, важная роль в которой отводилась электрическим структурам. Таусон В.Л. с соавторами (Таусон, Абрамович, 1985; Tauson et al., 1993) разработали термодинами-

ческий подход, объясняющий зависимость положения границ стабильности полиморфных минералов от их размера и формы. Дерягин Б.В. и др. (1985) ввели понятие «расклинивающее давление» в пленке жидкости между твердыми фазами и выделили его составляющие — молекулярную, электростатическую, структурную и адсорбционную. С Дерягиным Б.В. связана также поучительная история об открытой и изученной им с соавторами в 1962–1965 гг. «аномальной воде» (Адамсон, 1979). Обычная вода, помещенная в узкие капилляры, приобретала необычные свойства: низкую упругость паров, высокую плотность, вязкость, большой молекулярный вес. Но вскоре эти авторы опубликовали опровержение и объяснили необычные свойства воды примесями, которые выщелачивались из свежеотжатых капилляров (Deryaguin et al., 1974). В этой истории основная проблема была в неверной интерпретации реальных данных и в ограниченных возможностях методов исследования. Сейчас чувствительность и разрешающая способность методов значительно выше, появились новые методы исследования. С помощью этих методов установлено, что вода в нанопорах имеет меньшие плотность, поверхностное натяжение, диэлектрическую постоянную, температуру замерзания, критическую температуру (Alcoutlabi, McKenna, 2005; Bréchnac et al., 2007; Keshavarzi et al., 2006; Levinger, 2002; Senapati, Chandra, 2001; Takei et al., 2000). Эти особенности в значительной мере определяют свойства нанофлюидов, основным компонентом которых является вода. В частности, моделирование с помощью расчетного метода молекулярной динамики показало, что в порах размером 1 нм плотность, вязкость, диэлектрическая проницаемость и коэффициент самодиффузии воды примерно вдвое меньше, чем в объемной фазе (da Silva, 2014; Senapati, Chandra, 2001; Ye et al., 2011; Zhang et al., 2011), растворимость метана увеличивается на порядок (Díaz-Campos et al., 2009), а константа диссоциации воды — на 2.5 порядка (Liu et al., 2011). Уменьшение вязкости ускоряет транспорт воды, увеличение растворимости метана увеличивает его запасы в нанопористой среде, а уменьшение диэлектрической проницаемости воды уменьшает гидратацию катионов металлов, что способствует образованию комплексов с внутренней сферой и облегчает их проникновение в нанопоры (Wang, 2014).

В разных обзорах геохимических исследований нанофаз более подробно изложены разные направления, отражающие предпочтения авторов. Масштабный и общий философский под-

ход показан в обзоре (Hochella, 2002). В обзоре (Banfield, Zhang, 2001) большее внимание уделено полям стабильности и кинетике превращений минералов, влиянию бактерий и упорядоченному агрегированию. В обзорах (Wang, 2014; Wang et al., 2011) много данных о форме и размерах наночастиц, о поверхностном заряде и сорбции, о скоростях растворения. В данной работе более подробно изложены условия образования наночастиц, смачивание и испарение нанофлюидов, влияние выпуклой и вогнутой поверхности. Из-за ограниченности объема журнальной статьи и многочисленности публикаций по данной теме данная работа не претендует на всеобъемлющий обзор, но нацелена заинтересовать читателей яркими примерами исследований в разных областях наногеохимии.

МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ, РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ И ЗНАЧЕНИЕ

Среди веществ, размер которых меньше 100 нм хотя бы в одном из трех направлений, различают твердые наночастицы и жидкие нанофлюиды (рис. 1). Последние обычно заполняют нанопоры и принимают их форму. Нанофлюиды входят в межслоевые пространства глинистых минералов (Liu et al., 2010), образуются по границам зерен и на реакционных фронтах при замещении минералов (Veblen, 1991; Wang et al., 2003; 2011). Нанопоры образуются также на месте распада органических молекул в диатомитах (Oliver et al., 1995) и при уплотнении глинистых отложений (Wang et al., 2003), в сланцах (Clarkson et al., 2013). Нанопленки со свободной поверхностью образуются при смачивании шероховатой поверхности минералов (Bico et al., 2001; Plawsky et al., 2008).

Наночастицы образуются двумя путями: 1) измельчением объемных фаз и 2) через заро-

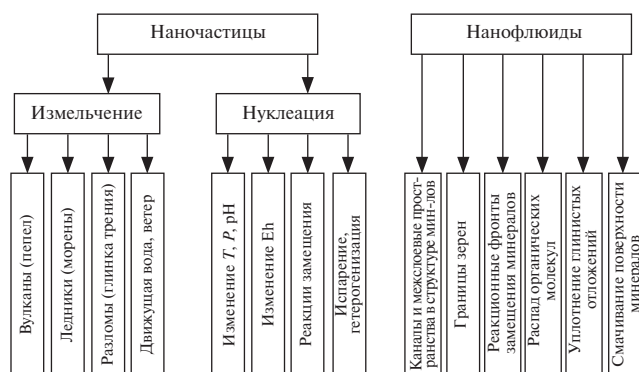


Рис. 1. Схема способов образования и существования наночастиц и нанофлюидов.

дышеобразование (рис. 1). Первый путь реализуется вулканами, разломами и физическим выветриванием. Вулканы являются основным поставщиком наночастиц в атмосферу в виде пепла (Ermolin et al., 2018; Shkinev et al., 2016). Эти наночастицы с высоким содержанием нормируемых элементов способны долго удерживаться в атмосфере и, отражая солнечный свет, понижать температуру земной поверхности в региональном и даже планетарном масштабе. При движении блоков земной коры по разломам образуется глина трения с большой удельной поверхностью, которая поглощает значительную долю энергии землетрясений (Wilson et al., 2005). Ледники, сползая с гор, истирают склоны. Ветровая пыль, айсберги, ледники и ледниковые воды переносят наночастицы гидроксидов железа в океан и тем самым повышают его биологическую продуктивность (Prospero, Lamb, 2003; Raiswell et al., 2006).

Второй механизм реализуется путем зародышеобразования (рис. 1) в условиях пересыщения раствора относительно растворимости минерала. В случае гомогенной нуклеации, критический радиус зародыша определяется уравнением (Steefel, Van Cappellen, 1990):

$$r_c = 2\gamma V / [RT \ln(Q/K)], \quad (1)$$

где γ и V – поверхностная энергия¹ и мольный объем минерала, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, Q и K – произведение активностей (квотант) и константа реакции растворения минерала. Если зародыши новой фазы меньше r_c , они являются неустойчивыми и могут со временем раствориться. Минимальная величина r_c , когда зародыши уже не исчезают, достигается при определенном пересыщении раствора (Q/K), которое наступает при увеличении Q и/или при уменьшении K (т.к. K зависит от T и P). Рассмотрим несколько реакций, которые могут приводить к высоким значениям Q/K .

Растворимость кремнезема уменьшается с уменьшением температуры и pH, поэтому охлаждение насыщенного раствора SiO_2 от 230°C до комнатной температуры и понижение pH от 12 до 7 приводило к одинаковому результату (рис. 2): после короткого (10–60 мин) индукционного периода появлялись зародыши (критический размер ~3 нм), которые за 2–3

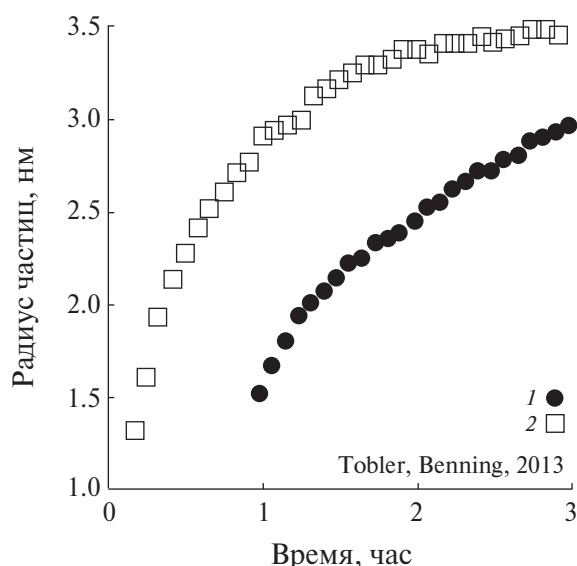


Рис. 2. Увеличение радиуса зародышей SiO_2 со временем при одинаковом начальном пересыщении раствора ($Q/K = 5$), которое создавалось уменьшением температуры (1) и pH (2). Данные из (Tobler, Benning, 2013).

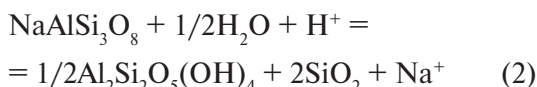
часа вырастали до 6–7 нм, следуя кинетике 1-го порядка и контролю реакции поверхностью. Размер зародышей в этих опытах измерялся методами просвечивающей электронной микроскопии, синхротронного малоуглового рентгеновского рассеяния и динамического рассеяния света. Падение температуры более характерно для природных условий, т.к. оно наблюдается во всех геотермальных источниках, изливающих на поверхность суши или на дно океана. Например, быстрое охлаждение геотермальных растворов при смешивании их с холодными морскими водами на дне приводило к образованию наночастиц пирита (Gartman, Luther, 2013).

Пересыщение раствора происходит при его испарении в открытой системе (Combes et al., 1989) и при гетерогенизации водного раствора (образовании паровой фазы) в закрытой системе (Cline et al., 1992; Saunders, Schoenly, 1995; Steele-MacInnis et al., 2012). В последнем случае растворимость минералов в паре значительно ниже, чем в жидкой воде, поэтому переход части воды из раствора в пар быстро увеличивает концентрацию растворенных компонентов в оставшемся растворе.

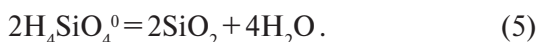
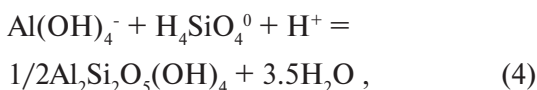
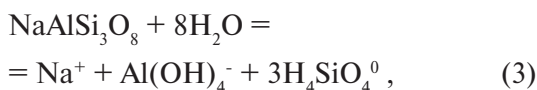
Увеличение Q/K происходит в реакциях замещения, которые протекают через конгруэнтное растворение первичных минералов и осаждение вторичных. Необходимым условием образования пересыщенных растворов является нали-

¹ Для жидких фаз поверхностная энергия равна поверхностному натяжению, а для твердых фаз эти величины различаются, но незначительно, поэтому в приближенных расчетах их полагают равными друг другу (Banfield, Zhang, 2001; Tauson et al., 1993).

чие в первичных и вторичных минералах общих главных элементов, частицы которых входят в выражения Q соответствующих реакций. Например, реакция превращения альбита в каолинит и кварц:



представляет собой сумму реакций конгруэнтного растворения альбита, а также реакций осаждения каолинита и кварца:



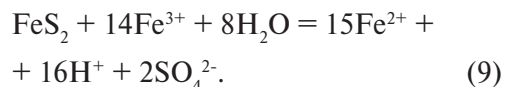
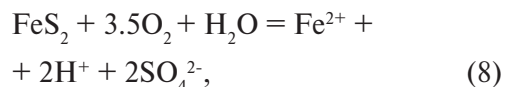
Для реакций (3) и (4) такими общими элементами являются Al и Si, для реакций (3) и (5) — только Si. Растворение альбита по реакции (3) приводит к увеличению активности частиц $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ и H_4SiO_4^0 в растворе, что приводит к образованию пересыщенных растворов относительно каолинита и кварца в реакциях (4) и (5). Степень пересыщения зависит от соотношения скоростей реакций (3)–(5). При малых скоростях осаждения вторичных минералов Q/K увеличивается до тех пор, пока не начнется массовое образование их зародышей. Например, в процессе растворения альбита в растворе HCl при 250°C (Рафальский и др., 1985) наблюдались высокие пересыщения растворов относительно вторичных минералов (бемита, каолинита, монтмориллонита, паргонита). В экспериментах, моделирующих кислотный метасоматоз гранитных пород, образовывались пересыщенные растворы, которые отлагали аморфный кремнезем с последующей перекристаллизацией его в кварц (Зарайский, 1999). В аналогичных реакциях при выветривании аркозовых песчаников аморфный кремнезем может сохраняться в виде плотных упаковок наносфер благородного опала (Jones et al., 1966). Подобные реакции типичны также для процесса нейтрализации кислых дренажных вод сульфидных месторождений вмещающими породами (Banfield, Berker, 1998; Banfield, Zhang, 2001; Hochella et al., 1999).

Высокие значения Q/K , благоприятные для образования наночастиц, типичны также для окислительно-восстановительных реакций. Трехвалентное железо, образовавшееся в результате

окисления Fe(II), осаждается в виде гидроксида Fe(III):

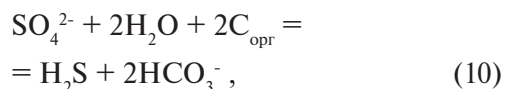


Как следует из реакции (7), осаждению благоприятствуют высокие значения pH (низкая активность H^+ в растворе). В близнейтральных подземных водах в отсутствии растворенного кислорода железо находится в основном в двухвалентной форме. При выходе подземных вод на поверхность или в реки появляется кислород, который окисляет Fe^{2+} до Fe^{3+} по реакции (6), а Fe^{3+} осаждается по реакции (7) вследствие низкой растворимости FeOOH. Эта особенность создает проблему очистки питьевой воды в районах с высоким содержанием железа в подземных водах. Одним из способов появления Fe(II) в растворе является окисление пирита — самого распространенного сульфида в земной коре (Chandra, Gerson, 2010):



Реакция (8) протекает в широкой области pH, а реакция (9) — только в кислых растворах, где сохраняется высокая активность Fe^{3+} .

Другой пример — восстановление сульфатной серы органическим углеродом до сероводорода, который осаждается с растворенными металлами в виде сульфидов:



Здесь $\text{Me}^{2+} = \text{Fe}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ или Pb^{2+} . Бактерии используют энергию реакций окисления и восстановления для своей жизнедеятельности и тем самым ускоряют их, т.е. являются катализаторами (Banfield, Zhang, 2001). Например, в реакции окисления пирита (9) при pH ~2 железо-окисляющие бактерии окисляют Fe^{2+} до Fe^{3+} , который опять используется в реакции. Ускоренное накопление Fe(III) в растворе приводит к быстрому пересыщению и к осаждению наночастиц гидроксида Fe(III) по реакции (7) на колонии бактерий, фиксируя особенности их формы. Сходным образом сульфат-редуцирующие бактерии ускоряют реакцию (10), что при-

водит к образованию наночастиц сульфидов по реакции (11).

Наночастицы в природных водах представлены в основном оксидами и гидроксидами Fe, Al, Si, Mn (Wang, 2014). Это доказано, в частности, химическими анализами вод, которые подвергались ультрафильтрации и диализу (Vasyukova et al., 2010). Обладая повышенными сорбционными свойствами по сравнению с объемными фазами, эти наночастицы являются основными формами переноса тяжелых металлов в природных водах (рис. 3). С помощью методов просвечивающей электронной микроскопии, энергодисперсионного рентгеновского анализа, спектроскопии потери энергии электронов и рентгеновской дифрактометрии изучены образцы пород в местах проявления кислых дренажных вод (Hochella et al., 1999). В результате обнаружены следующие вторичные наноминералы: ферригидрит FeOOH с Si и Zn, гематит Fe_2O_3 с Si, S и P, ганит ZnAl_2O_4 , гидрогетеролит $\text{Zn}_2\text{Mn}_4\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ярозит $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_6$, плюмбоярозит $\text{PbFe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$, аморфный оксигидроксид кремния и алюминия с Ca и Fe. До 96% «растворенного» железа в морской воде представлено коллоидными частицами гетита (Homoiky et al., 2011). В местах значительных радиоактивных загрязнений радионуклиды в природных водах содержатся в основном в коллоидной форме, что существенно увеличивает скорость их миграции по сравнению с ионной формой (Мальковский, Пэк, 2009; Мальковский и др., 2009). Это может быть связано с большой

устойчивостью коллоидных частиц к осаждению в условиях низких концентраций ионных форм. В геохимической практике, однако, до сих пор все микроэлементы в природных водах ошибочно считаются истинно растворенными, и их концентрации неправомерно сравниваются с предельно допустимыми концентрациями, установленными для истинных растворов. До 90% удельной поверхности отложений гидроксидов, а также некоторых почв, глин и сланцев относится к нанопорам (Banfield, Zhang, 2001). Даже при малом содержании в породе (2%) глинистые минералы (сметит, иллит, каолинит) способны образовывать почти сплошные тонкие (1–4 нм) пленки на поверхности пор в отложениях мела (Skovbjerg et al., 2012). С помощью атомно-силовой микроскопии, модернизированной для измерения сил адгезии, установлено, что эти пленки, в отличие от подстилающего кальцита, смачиваются нефтью, что влияет на ее извлечение.

Наночастицы, имеющие достаточный заряд, отталкиваются друг от друга в растворе и могут существовать годами без особых изменений (Dreissig et al., 2011). Этому способствуют невысокая температура, низкая растворимость наночастиц и адсорбция ими органических лигандов, которые блокируют активные участки роста (Banfield, Zhang, 2001). В других случаях наночастицы укрупняются по разным механизмам со своими особенностями. Например, оствальдово созревание зародышей вторичных минералов способно замедлять растворение первичных минералов в реакциях замещения и может быть причиной кинетических различий в поле и в лаборатории (Emmanuel, Argue, 2011). Замедление объясняется тем, что вблизи равновесия рост более крупных кристаллов вторичного минерала компенсируется растворением мелких зародышей этого же минерала. В результате осаждение вторичного минерала резко замедляется, что замедляет растворение первичного минерала. Последняя взаимосвязь объясняется наличием в обоих минералах общих элементов (Алексеев и др., 1998), как это имеет место, например, в реакциях (2)–(5). Слипание наночастиц возможно даже в недосыщенных растворах, если поверхностные лиганды препятствуют растворению наночастиц (Patwardhan et al., 2011). Агрегаты наночастиц имеют разную степень порядка, вплоть до высокой (Banfield, Zhang, 2001). Например, упорядоченное срастание ромбических нанокристаллов анатаза приводит к образованию цепочек кристаллов (Penn, Banfield, 1999), нанокристаллы CdSe упорядоченно срастаются

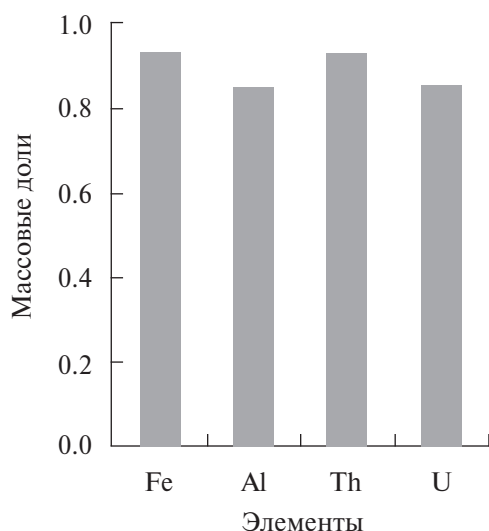


Рис. 3. Доли элементов в поверхностных водах Карелии, представленные наночастицами. Усредненные данные для водосборов, сложенных гранитными и основными породами (Vasyukova et al., 2010).

в микрокристаллы (Murray et al., 1995), а плотная упаковка сферических частиц кремнезема одинакового размера образует сверхструктуру благородного опала (Jones et al., 1966). В последнем случае важную роль в образовании и упорядочении сфер могут играть испарение и поверхностные силы (Денискина и др., 1980). Большую роль в упорядоченном агрегировании наночастиц могут играть также органические лиганды, которые адсорбируются на поверхности частиц и ориентируют их в одинаковых кристаллографических направлениях (Banfield, Zhang, 2001). Похожий механизм используется для синтеза пористых наноматериалов с контролируемой структурой и размером пор методом супрамолекулярной реплики (шаблона) (Kresge et al., 1992). В этом методе используются органические поверхностно-активные вещества, молекулы которых в воде группируются в мицеллы. Гидрофобные части молекул направлены внутрь мицелл, а гидрофильные — наружу. При повышении концентрации этих веществ происходит самоорганизация мицелл в периодические надмолекулярные структуры. В промежутках между мицеллами осаждается неорганическое вещество, а органический компонент (шаблон) удаляется химическими методами или прокаливанием. В результате получают пористые материалы с уникальными свойствами (Wang, 2014).

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ НА СВОЙСТВА

Смачивающая вода у твердой стенки образует вогнутый мениск, край которого (переходная область от адсорбционной пленки к объемному мениску) испаряется быстрее, чем остальная поверхность, если его толщина не превышает 100 нм (рис. 4а). Это обусловлено ослаблением расклинивающего давления в жидкой пленке при сохранении ее высокой теплопроводности (Plawsky et al., 2009). Ослабление наступает, когда толщина жидкой пленки превышает толщину адсорбционного слоя (~65 нм на рис. 4а). При контакте с гидрофильной шероховатой поверхностью вода под действием капиллярных сил проникает за контактную линию по углублениям, оставляя выступы сухими (Bico et al., 2002). В результате длина, а следовательно и площадь переходной области увеличивается, что значительно ускоряет испарение. В закрытой системе это вызывает дистилляцию раствора и переотложение кремнезема из жидкой в паровую фазу воды (Алексеев, Медведева, 2018). В результате равновесная система кварц-вода-пар становится неравновесной. Это пример

кардинального изменения макросистемы под действием небольшой доли нанофлюида. Поскольку поверхности минералов и пород в природе являются гидрофильными и шероховатыми, подобная дистилляция возможна в системах разного состава. В результате полость с частично заполненным раствором может перемещаться вниз, перекристаллизуясь в большие объемы пород.

С помощью аппаратуры поверхностных сил и оптической интерференции установлено, что нанопленки раствора на контактах зерен при диагенезе сохраняются даже при большом литостатическом давлении (рис. 4б). Зерна кварца в таких пленках растворяются преимущественно на контактах кварц-слюда, где перекрываются асимметричные двойные электрические слои и образуется градиент электрического потенциала (Greene et al., 2009). Ионы-катализаторы (Ca^{2+} и др.) концентрируются у поверхности кварца с меньшим потенциалом и ускоряют растворение кварца.

Температура замерзания воды в нанопорах понижается согласно уравнению Гиббса-Томсона (Alcoutlabi, McKenna, 2005; Bréchnac et al., 2007):

$$\Delta T = 4(\gamma_{\text{ws}} - \gamma_{\text{wl}})T_b / (\rho r \Delta H_m), \quad (12)$$

где γ_{ws} и γ_{wl} — поверхностное натяжение на границах “стенка — твердое тело” и “стенка — жидкость”, ρ — плотность жидкости, r — радиус нанопор, ΔH_m и T_b — энтальпия и температура плавления объемной фазы. Пригодность этого уравнения подтверждена, например, путем исследования воды в цилиндрических кремнеземных нанопорах с помощью сорбции пара, калориметрии, ядерного магнитного резонанса, криопорометрии и нейтронной дифракции (Findenegg et al., 2008). В частности, в порах диаметром 10 и 3 нм вода плавилась при -12 и -58°C соответственно. В результате действия этого закона при отрицательной температуре доля незамерзшей воды увеличивается в ряду песок-глина (Osterkamp, Burn, 2002). Незамерзшая вода поддерживает рост ледяных линз в трещинах, что приводит к разрушению пород (Hallet, 2006). С помощью сканирующей электронной дифракции было установлено, что температура плавления золота также уменьшается с уменьшением размера наночастиц (рис. 4в). Выше 370°C наночастицы золота сливаются в более крупные частицы путем диффузии и остывающего созревания (Reich et al., 2006). Одним из способов образования коллоидных частиц

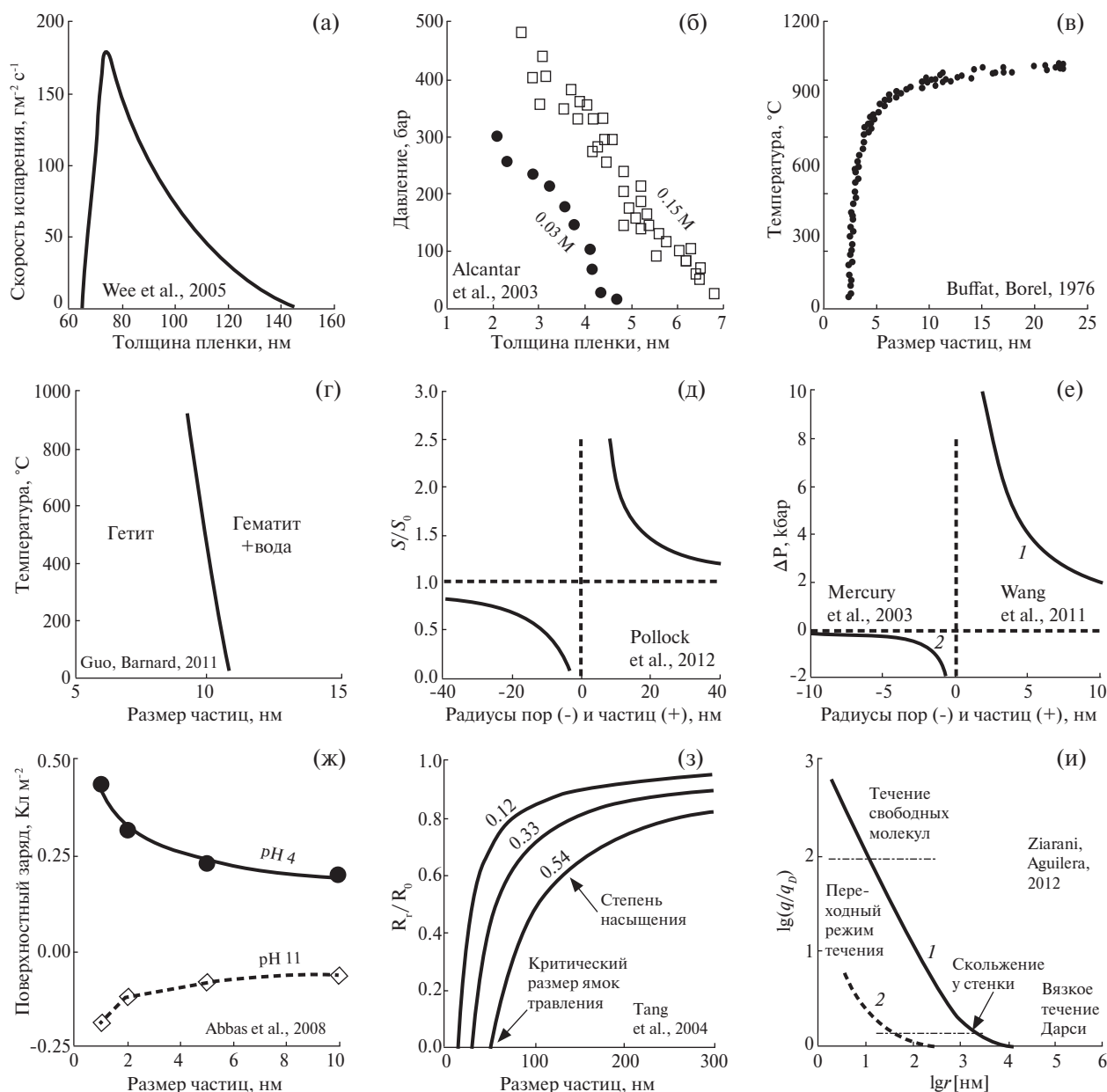


Рис. 4. Размерные зависимости свойств наночастиц и нанофлюидов: (а) – скорость испарения воды на краю мениска при разности температур стенки и пара 0.1°K (модель); (б) – давление на пленку раствора, расположенного между пластинками слюды, при разных концентрациях NaCl; (в) – температура плавления золота; (г) – граница полей стабильности гетита и гематита; (д) – относительная растворимость пор и частиц кварца по уравнению (14) при $\gamma = 0.35 \text{ Дж/м}^2$ (S и S_0 – растворимость для кривой и плоской поверхности); (е) – разность давлений по уравнению (15) для твердых наночастиц при $\gamma = 1 \text{ Дж/м}^2$ (1) и для воды, расположенной в нанопорах, при $\gamma = 0.072 \text{ Дж/м}^2$ (2); (ж) – поверхностный заряд на гетите при разных pH; (з) – отношение скоростей растворения нано- и макрочастиц апатита при разной степени насыщения раствора; (и) – отношение фактического потока к потоку, вычисленному по закону Дарси, для метана (1) и воды (2). Ссылки на рисунках – источники данных для построения графиков.

золота является вскипание гидротермальных растворов при формировании бонанзовых руд (Saunders, Schoenly, 1995). Осаждение золота в этом случае происходит в результате удаления летучих веществ (CO_2 , H_2S), повышения pH раствора и уменьшения массы воды в растворе.

Изменение свободной энергии Гиббса твердой фазы описывается уравнением (Banfield, Zhang, 2001):

$$dG = -SdT + VdP + \sum(\mu_i dn_i) + \sum(\gamma_j dA_j), \quad (13)$$

где S и V – парциальные молярные энтропия и объем, P – давление, μ_i и n_i – химический по-

тенциал и число молей частиц i , γ_i и A_j — поверхностная энергия и площадь поверхности раздела j . При уменьшении размера твердой фазы до нанометров последний член в уравнении (13) увеличивается и «нанофаза» теряет основное свойство термодинамической фазы, однородность, т.к. значительная доля атомов расположена у поверхности и имеет иные свойства, чем внутри (Banfield, Zhang, 2001).

С уменьшением размеров наноминералов поля их стабильности смещаются по сравнению с объемными аналогами. Например, гетит становится стабильнее гематита (рис. 4г), а анатаз — стабильнее рутила при размерах частиц менее ~10 нм (Navrotsky et al., 2008; Banfield, Zhang, 2001). Температура сольвуса в системе FeS_2 — CoS_2 понижается от 740 до 690°C при уменьшении размера частиц от 1–2 до 0.1–0.2 мкм (Tauson, Akimov, 1993). Метациннабарит (β - HgS) устойчив в поле стабильности киновари (α - HgS) до размера частиц 300–400 нм (Таусон, Абрамович, 1985). На положение границы полей стабильности влияют размеры и форма нанокристаллов как исходных, так и конечных фаз (Barnard et al., 2006; Langmuir, 1971). При определенных соотношениях этих размеров и форм смещение равновесий сфалерит-вюрцит и кальцит-арагонит относительно объемных фаз становится заметным даже при микронных размерах частиц (Tauson et al., 1993). Образование наноалмазов при относительно низких параметрах (Simakov et al., 2008) может объясняться уменьшением T и P фазового перехода графит—алмаз при уменьшении размеров кристаллов в случае, когда графит представлен удлинёнными по оси c призмами (Таусон, Абрамович, 1986).

Зависимость растворимости минерала (S) от радиуса его частиц (r) описывается уравнением Оствальда-Фрейндлиха:

$$S = S_0 \exp[2\gamma V / (RT r)], \quad (14)$$

где S_0 — растворимость для плоской поверхности ($r = \infty$). Согласно уравнению, растворимость минерала увеличивается с уменьшением радиуса выпуклой поверхности (при положительных значениях r) и уменьшается с уменьшением радиуса вогнутой поверхности (при отрицательных значениях r) (Dove, Rimstidt, 1994). Первый случай обнаружен в Парижском бассейне, где повышенные концентрации растворенного кремнезема по сравнению с растворимостью кварца объясняются малым размером (20 нм) кварцевых зерен халцедона (Azaroual et al., 1997). Второй случай исследован в экспериментах, где вода

в мелких порах (20 нм) аморфного кремнезема содержала в 2 раза меньше растворенного кремнезема, чем в крупных порах (Mizele et al., 1985). Оба эти свойства показаны на рис. 4д. Они проявились при гидротермальной обработке мезопористого кремнезема и привели к запечатыванию мелких пор вследствие переотложения SiO_2 с выпуклой на вогнутую поверхность (Galarneau et al., 2007; Pollock et al., 2012).

Когда пористая матрица и отлагающийся минерал были разными по структуре и составу, складывалась обратная картина. Например, растворимость кристалликов Na_2CO_3 и Na_2SO_4 в порах кремнезема, измеренная методом ядерного магнитного резонанса, увеличивалась с уменьшением размера пор (Rijniers et al., 2005). Измерения пористости песчаника с цементом галита до и после его растворения в воде показали, что кристаллы галита заполняли лишь крупные поры, а мелкие были пустыми (Putnis, Mauthe, 2001). Этот механизм роста тоже согласуется с уравнением (14), если учесть, что процесс осаждения проходит через стадию гетерогенной нуклеации на стенках пор. В этом случае поверхность растущего зародыша является выпуклой, а его радиус уменьшается с уменьшением размера пор (Scheerger, 2004). Этот механизм может быть пригоден и для случая, когда пористая матрица и отлагающийся минерал имеют одинаковый кварцевый состав (Emmanuel et al., 2010).

Разность давлений по обе стороны от кривой поверхности описывается уравнением Лапласа (Roduner, 2006):

$$\Delta P = 2\gamma / r, \quad (15)$$

где γ и r — поверхностная энергия и радиус частиц. Согласно этому уравнению, с уменьшением r под выпуклой поверхностью (положительные значения r) давление увеличивается, а под вогнутой (отрицательные значения r) оно уменьшается (Mercury, Tardy, 2001; Wang, 2014). Первый случай реализуется, например, в наночастицах анатаза (Banfield, Zhang, 2001), в которых наблюдалось уменьшение параметров элементарной ячейки по сравнению с объемной фазой (кривая 1 на рис. 4е). Второй случай реализуется в ненасыщенных почвенных горизонтах, содержащих влагу и воздух (кривая 2 на рис. 4е). Здесь поверхностное натяжение воды создает отрицательное давление в нанопорах (–1.5 кбар в порах радиусом 1 нм), что вызывает изменение констант комплексообразования (Mercury et al., 2003).

Следует отметить, что для твердых фаз уравнение (15) не вполне корректно: в нем вместо

поверхностной энергии должно быть тангенциальное напряжение (f), которое может меняться в результате реконструкции поверхности путем образования дислокаций и других дефектов (Урусов и др., 1997). В этом случае сжатие нанокристалла может смениться его растяжением (Banfield, Zhang, 2001).

На этот процесс накладывается релаксация поверхности, т.е. приспособление ее к разным внешним условиям. В результате формируется поверхностная неавтономная фаза (нестехиометрический слой), которая существует только совместно с объемной фазой того же кристалла (Урусов и др., 1997). Важной особенностью ее является способность накапливать примеси. Например, поверхностный слой кальцита в процессе своего растворения поглощает из раствора кобальт, который внедряется на глубину до 320 нм (González-López et al., 2017).

Моделирование методом Монте-Карло показало, что с уменьшением размера наночастиц увеличивается заряд поверхности (рис. 2ж). Это препятствует слипанию и осаждению наночастиц, т.к. увеличивается дзета-потенциал, т.е. разность потенциалов коллоидных частиц и дисперсионной среды на плоскости их скольжения. Кроме того, увеличивается сорбция, сдвигаются рН нулевого заряда и сорбционные интервалы рН (Wang, 2014). В нанопорах удельные константы сорбции катионов и анионов еще выше, чем на поверхности наночастиц (рис. 5).

По кинетике растворения наночастиц данные противоречивы. В одних случаях с уменьшением размера частиц растворение ускоряется (Rubasinghede et al., 2010), в других замедляется (рис. 4з). Последний случай объясняется при-

ближением размера наночастиц к критическому размеру ямок травления, по достижении которого, собственно, и начинается основное растворение путем движения серии ступеней вокруг ямки травления (Diedrich et al., 2012; Tang et al., 2004).

Поток флюида в пористой среде обычно описывается уравнением Дарси, которое имеет вид (Ziarani, Aguilera, 2012):

$$q_D = \pi r^4 \Delta P / (8 \mu L), \quad (16)$$

где r – радиус пор, μ – динамическая вязкость флюида, ΔP – разность давлений на расстоянии L . Течение предполагается ламинарным, а его скорость у стенки считается равной нулю из-за эффекта прилипания. Это уравнение хорошо описывает течение флюида при числе Кнудсена $Kn < 0.01$ [$Kn = \lambda / r$, где λ – свободный пробег молекулы для газа или длина взаимодействия молекулы с соседями (обычно 10 молекулярных длин) для жидкости]. В действительности молекулы флюида у стенки не прилипают к ней, а скользят, что увеличивает поток флюида, но это увеличение становится заметным лишь при $0.01 < Kn < 0.1$. При $0.1 < Kn < 10$ существует переходный режим течения, который включает предыдущее скользящее течение и последующее течение свободных молекул, которое в чистом виде наступает при $Kn > 10$. Последний режим означает, что флюид уже не представляет собой сплошную среду, его молекулы почти не взаимодействуют друг с другом, а течение молекул осуществляется посредством диффузии Кнудсена (Ziarani, Aguilera, 2012). Смена режимов транспорта флюида с увеличением Kn (с уменьшением r) приводит к существенному увеличению его потока относительно потока, вычисленного по уравнению Дарси (q / q_D). На рис. 4и приведены

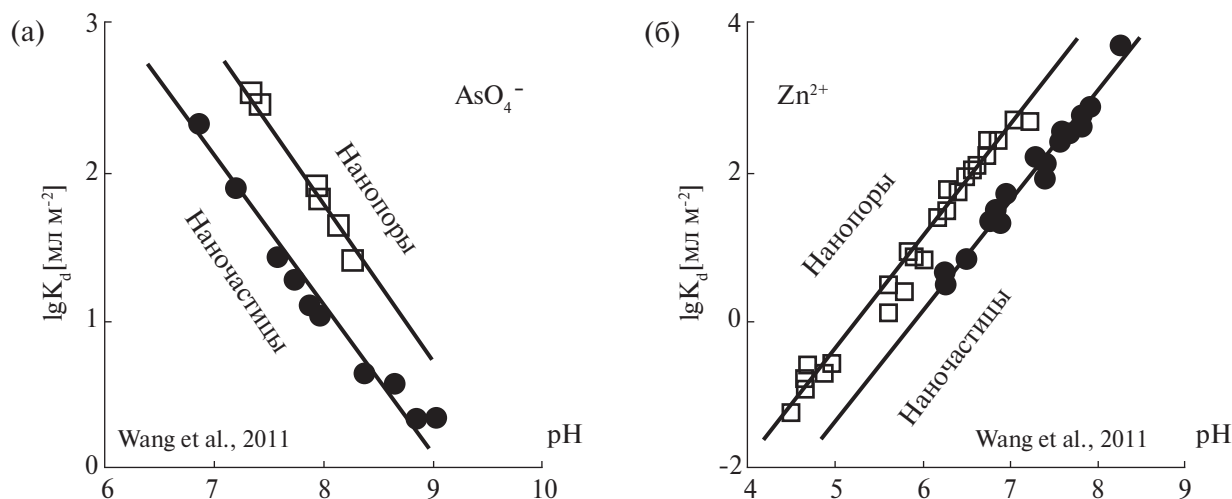


Рис. 5. Зависимости констант сорбции AsO_4^{3-} (а) и Zn^{2+} (б) на поверхности наночастиц и нанопор глинозема от рН (Wang et al., 2011).

зависимости этого отношения от $\lg r$ для метана ($\lambda = 167$ нм при 25°C и давлении 1 бар) и для воды ($\lambda = 3$ нм). В порах с радиусом 1 нм величина q/q_d для воды не превышает 1.5 порядка, а для метана она составляет 3 порядка (рис. 4и). Поэтому наиболее актуален учет смены режимов течения для газов, мигрирующих в нанопористой среде (в сланцах, углях, плотных песках).

Для правильной оценки скорости миграции флюида и его компонентов важно учитывать также смачиваемость и заряд стенок нанопор. Например, транспорт воды ускоряется в гидрофобных нанопорах и замедляется в гидрофильных (Hummer et al., 2001). Транспорт анионов в нанопорах с отрицательным зарядом поверхности замедляется, а катионов — ускоряется (Plečis et al., 2005).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наночастицы и нанофлюиды привлекают внимание геохимиков потому, что они широко распространены в природных условиях и обладают свойствами, отличными от обычных фаз. Есть основания предполагать, что их изучение может изменить наши представления о механизмах, контролирующих многие геохимические процессы. Например, перенос и осаждение радиоактивных и тяжелых металлов подчиняются другим закономерностям, если они входят в состав наночастиц, а не являются истинно растворенными, как считалось до недавнего времени. Аномально высокая мобильность и растворимость газа в сланцевых нанопорах должна учитываться при его извлечении. Преимущественное испарение раствора на краю мениска может оказывать одним из механизмов превращения трещинных зон в жилы. Знание механизмов роста ледяных линз в трещинах и кристаллов солей в порах на наноуровне позволит предотвратить отрицательные последствия этих процессов в строительстве. Насущная потребность к переходу на наноуровень возникает, когда существующие знания на макроуровне не способны объяснить наблюдаемые процессы. Наметились следующие направления наногеохимии, которые будут развиваться и в дальнейшем: 1) синтез наночастиц и нанофлюидов разного размера и изучение их свойств; 2) методы анализа формы и размеров, состава и структуры наночастиц и нанофлюидов; 3) теория и математическое моделирование; 4) движение флюидов и ионов в нанопорах; 5) нанопленки минералов и флюидов; 6) биогеохимические процессы (метаболизм клеток, биоминерализация); 7) эволюция наночастиц, их стабилизация и транспорт; 8) упоря-

дование нанокристаллов в большие кластеры; 9) переход от молекул к наночастицам (появление поверхности раздела); 10) экстраполяция знаний о простых системах на сложные; 11) изменение поведения макросистем под действием аномальных свойств наночастиц и нанофлюидов в конкретных геохимических процессах.

Благодарности

Автор благодарит Н.Н. Акинфиева, рецензента и научного редактора за сделанные замечания по данной работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Адамсон А. (1979) Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 567 с.
- Алексеев В.А., Медведева Л.С. (2018) Распределение кремнезема в системе кварц-вода-пар в зависимости от температурного градиента. *Геохимия* (2), 147–159.
- Алексеев В.А., Медведева Л.С., Таций Ю.Г., Банных Л.Н. (1998) Взаимосвязь механизмов растворения первичного минерала и осаждения вторичного в реакции калишпатизации альбита. *Геохимия* (7), 695–709.
- Денискина Н.Д., Калинин Д.В., Казанцева Л.К. (1980) Благородные опалы, их синтез и генезис в природе. Новосибирск: Наука, 64 с.
- Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. (1985) Поверхностные силы. М.: Наука. 398 с.
- Дистлер Г.И. (1975) Кристаллизация как матричный репликационный процесс. *Рост кристаллов. Т. II*. Ереван: ЕГУ. 47–62.
- Зарайский Г.П. (1999) Условия неравновесного окварцевания пород и образования кварцевых жил при кислотном метасоматозе. *Геология рудных месторождений* 41(4), 294–307.
- Мальковский В.И., Пэк А.А. (2009) Влияние коллоидов на перенос радионуклидов подземными водами. *Геология рудных месторождений* 51(2), 91–106.
- Мальковский В.И., Диков Ю.П., Калмыков С.Н., Булев М.И. (2009) Строение коллоидных частиц в подземных водах в районе производственного объединения «Маяк» и его влияние на коллоидный перенос радионуклидов в подземной среде. *Геохимия* (11), 1173–1180.
- Поспелов Г.Л. (1973) Парадоксы, геолого-физическая сущность и механизмы метасоматоза. Новосибирск: Наука, 356 с.
- Рафальский Р.П., Алексеев В.А., Зотов А.В., Сорокина Е.В., Классова Н.С., Присягина Н.И. (1985) Взаимодействие альбита с раствором соляной кислоты при 250°C . *Изв. АН СССР. Сер. геол.* (1), 59–71.
- Таусон В.Л., Абрамович М.Г. (1985) К теории фазового размерного эффекта и его наблюдению в сульфиде ртути. *Геохимия* (11), 1602–1613.

- Таусон В.Л., Абрамович М.Г. (1986) Полиморфизм кристаллов и фазовый размерный эффект: превращение графит–алмаз. *ДАН СССР* **287**(1), 201–205.
- Урусов В.С., Таусон В.Л., Акимов В.В. (1997) Геохимия твердого тела. М.: ГЕОС, 500 с.
- Юшкин Н.П. (1971) Теория микроблочного роста кристаллов в природных гетерогенных растворах. Сыктывкар: Коми филиал АН СССР, 52 с.
- Alcantar N., Isrealachvili J., Boles J. (2003) Forces and ionic transport between mica surfaces: Implications for pressure solution. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**(7), 1289–1304.
- Alcoutlabi M., McKenna G.B. (2005) Effects of confinement on material behaviour at the nanometer size scale. *J. Phys. Condens. Matter* **17**(15), R461–R524.
- Azaroual M., Fouillac C., Matray J.M. (1997) Solubility of silica polymorphs in electrolyte solutions, II. Activity of aqueous silica and solid silica polymorphs in deep solutions from the sedimentary Paris Basin. *Chem. Geol.* **140**(3–4), 167–179.
- Banfield J.F., Barker W.W. (1998) Low-temperature alteration in tuffs from Yucca Mountain, Nevada. *Clays and Clay Minerals* **46**(1), 27–37.
- Banfield J.F., Zhang H. (2001) Nanoparticles in the Environment. *Rev. Mineral. Geochem.* **44**, 1–58.
- Barnard A.S., Yeredla R.R., Xu H.F. (2006) Modelling the effect of particle shape on the phase stability of ZrO₂ nanoparticles. *Nanotechnology* **17**(12), 3039–3047.
- Bico J., Tordeux C., Quéré D. (2001) Rough wetting. *Europhys. Lett.* **55**(2), 214–220.
- Bréchnignac C., Houdy P., Lahmani M. (Eds.) (2007) Nanomaterials and Nanochemistry. Berlin: Springer, 747 p.
- Buffat Ph., Borel J.-P. (1976) Size effect on the melting temperature of gold particles. *Phys. Rev. A* **13**(6), 2287–2298.
- Chandra A.P., Gerson A.R. (2010) The mechanisms of pyrite oxidation and leaching: A fundamental perspective. *Surface Science Reports* **65**(9), 293–315.
- Clarkson C.R., Solano N., Bustin R.M., Bustin A.M.M., Chalmers G.R.L., He L., Melnichenko Y.B., Radlinski A.P., Blach T.P. (2013) Pore structure characterization of North American shale gas reservoirs using USANS/SANS, gas adsorption, mercury intrusion. *Fuel* **103**, 606–616.
- Cline J.S., Bodnar R.J., Rimstidt J.D. (1992) Numerical simulation of fluid flow and silica transport and deposition in boiling hydrothermal solutions; application to epithermal gold deposits. *J. Geophys. Res.* **97**(B6), 9085–9103.
- Combes J.M., Manceau A., Calas G., Bottero J.Y. (1989) Formation of ferric oxides from aqueous solutions: A polyhedral approach by X-ray absorption spectroscopy. I. Hydrolysis and formation of ferric gels. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**(3), 583–594.
- da Silva L.B. (2014) Structural and dynamical properties of water confined in carbon nanotubes. *J. Nanostruct. Chem.* **4**(104), 1–5.
- Deryaguin B.V., Zorin Z.M., Rabinovich Ya.L., Churaev N.V. (1974) Results of analytical investigation of the composition of “anomalous” water. *J. Colloid Interface Sci.* **46**(3), 437–441.
- Diaz-Campos M., Akkutlu I.Y., Sigal R.F. (2009) A molecular dynamics study on natural gas solubility enhancement in water confined to small pore. *Soc. Pet. Eng.* (124491), 1–10.
- Diedrich T., Dybowska A., Schoot J., Valsami-Jones E. (2012) The dissolution rates of SiO₂ nanoparticle size. *Environ. Sci. Technol.* **46**(9), 4909–4915.
- Dove P.M., Rimstidt J.D. (1994) Silica–water interaction. *Rev. Mineral.* **29**, 258–301.
- Dreissig I., Weiss S., Henning C., Bernhard G., Zanker H. (2011) Formation of uranium(IV)–silica colloids at near-neutral pH. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**(2), 352–367.
- Emmanuel S., Argue J.J. (2011) Impact of nano-size weathering products on the dissolution rates of primary minerals. *Chem. Geol.* **282**(1–2), 11–18.
- Emmanuel S., Ague J.J., Walderhaug O. (2010) Interfacial energy effects and the evolution of pore size distributions during quartz precipitation in sandstone. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**(12), 3539–3552.
- Ermolin M.S., Fedotov P.S., Malik N.A., Karandashev V.K. (2018) Nanoparticles of volcanic ash as a carrier for toxic elements on the global scale. *Chemosphere* **200**, 16–22.
- Findenegg G.H., Jähnert S., Akcakayiran D., Schreiber A. (2008) Freezing and melting of water confined in silica nanopores. *ChemPhysChem* **9**(18), 2651–2659.
- Galarneau A., Nader M., Guenneau F., Di Renzo F., Gedeon A. (2007) Understanding the stability in water of mesoporous SBA-15 and MCM-41. *J. Phys. Chem. C* **111**(23), 8268–8277.
- Gartman A., Luther III G.W. (2013) Comparison of pyrite (FeS₂) synthesis mechanisms to reproduce natural FeS₂ nanoparticles found at hydrothermal vents. *Geochim. Cosmochim. Acta* **120**, 447–458.
- González-López J., Fernández-González Á., Jiménez A., Godelitsas A., Ladas S., Provatas G., Lagogiannis A., Pasiadis I.N., Thomaidis N.S., Prieto M. (2017) Dissolution and sorption processes on the surface of calcite in the presence of high Co²⁺ concentration. *Minerals* **7**(2), 23.
- Greene G.W., Kristiansen K., Meyer E.E., Boles J.R., Israelachvili J.N. (2009) Role of electrochemical reactions in pressure solution. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**(10), 2862–2874.
- Guo H., Barnard A.S. (2011) Thermodynamic modelling of nanomorphologies of hematite and goethite. *J. Mater. Chem.* **21**(31), 11566–11577.
- Hallet B. (2006) Why do freezing rock break? *Science* **314**, 1092–1093.
- Hochella M.F. Jr. (2002) There’s plenty of room at the bottom: Nanoscience in geochemistry. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **66**(5), 735–743.
- Hochella M.F. Jr., Moore J.N., Golla U., Putnis A. (1999) A TEM study of samples from acid mine drainage systems: Metal–mineral association with implications for transport. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**(19–20), 3395–3406.
- Homoky W.B., Hembury D.J., Hepburn L.E., Mills R.A., Statham P.J., Fones G.R., Palmer M.R. (2011) Iron and manganese diagenesis in deep sea volcanogenic sediments and the origins of pore water colloids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**(17), 5032–5048.

- Hummer G., Rasaiah J.C., Noworyta J.P. (2001) Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube. *Nature* **414**(6860), 188–190.
- Jones J.B., Biddle J., Segnit E.R. (1966) Opal genesis. *Nature* **210**(5043), 1353–1355.
- Keshavarzi T., Sohrabi R., Mansoori G.A. (2006) An analytic model for nano confined fluids phase transition: applications for confined fluids in nanotube and nanoslit. *J. Comput. Theor. Nanosci.* **3**(1), 134–141.
- Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., Beck J.S. (1992) Ordered mesoporous molecular-sieves synthesized by a liquid–crystal template mechanism. *Nature* **359**(6397), 710–712.
- Langmuir D. (1971) Particle size effect on the reaction goethite = hematite + water. *Am. J. Sci.* **271**(2), 147–156.
- Levinger N.E. (2002) Water in confinement. *Science* **298**, 1722–1723.
- Liu X., Lu X., Wang R., Meijer E.J., Zhou H. (2011) Acidities of confined water in interlayer space of clay minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**(17), 4978–4986.
- Mercury L., Azaroual M., Zeyen H., Tardy Y. (2003) Thermodynamic properties of solutions in metastable systems under negative or positive pressures. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**(10), 1769–1785.
- Mercury L., Tardy Y. (2001) Negative pressure of stretched liquid water. Geochemistry of soil capillaries. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**(20), 3391–3408.
- Mizele J., Dandurand J.L., Schott J. (1985) Determination of the surface energy of amorphous silica from solubility measurements in micropores. *Surface Sci.* **162**(1–3), 830–837.
- Murray C.B., Kagan C.R., Bawendi M.G. (1995) Self-organization of CdSe nanocrystallites into three-dimensional quantum dot superlattices. *Science* **270**(5240), 1335–1338.
- Navrotsky A., Mazeina L., Majzlan J. (2008) Size-driven structural and thermodynamic complexity in iron oxides. *Science* **319**, 1635–1638.
- Olliver S., Kuperman A., Coombs N., Lough A., Ozln G.A. (1995) Lamellar aluminophosphates with surface patterns than mimic diatom and radiolarian microskeletons. *Nature* **378**(6552), 47–50.
- Osterkamp T.E., Burn C.R. (2002) Permafrost. *Encyclopedia of Atmospheric Sciences* (Eds. Holton J.R., Pyle J., Curry J.A.). New York: Academic Press, 1717–1729.
- Patwardhan S.V., Tilburey G.E., Perry C.C. (2011) Interactions of amines with silicon species in undersaturated solutions leads to dissolution and/or precipitation of silica. *Langmuir* **27**(24), 15135–15145.
- Penn R.L., Banfield J.F. (1999) Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: Insights from titanite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**(10), 1549–1557.
- Plawsky J.L., Ojha M., Chatterjee A., Wayner Jr. P.C. (2008) Review of the effects of surface topography, surface chemistry, and fluid physics on evaporation at the contact line. *Chem. Engin. Commun.* **196**(5), 658–696.
- Plečis A., Schoch R.B., Renaud P. (2005) Ionic transport phenomena in nanofluidics: experimental and theoretical study of the exclusion-enrichment effect on a chip. *Nano Lett.* **5**(6), 1147–1155.
- Pollock R.A., Gor G.Yu., Walsh B.R., Fry J., Ghampton I.T., Melnichenko Yu.B., Kaiser H., DeSisto W.J., Wheeler M.C., Frederick B.G. (2012) Role of liquid vs vapor water in the hydrothermal degradation of SBA-15. *J. Phys. Chem. C* **116**(43), 22802–22814.
- Prospero J.M., Lamb P.J. (2003) African droughts and dust transport to the Caribbean: climate change implications. *Science* **302**, 1024–1027.
- Putnis A., Mauthe G. (2001) The effect of pore size on cementation in porous rocks. *Geofluids* **1**(1), 37–41.
- Raiswell R., Tranter M., Benning L.G., Siebert M., De'ath R., Huybrechts P., Payne T. (2006) Contributions from glacially derived sediment to the global iron (oxyhydr) oxide cycle: implications for iron delivery to the oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**(11), 2765–2780.
- Reich M., Utsunomiya S., Kesler S.E., Wang L.M., Ewing R.C., Becker U. (2006) Thermal behavior of metal nanoparticles in geologic materials. *Geology* **34**(12), 1033–1036.
- Rijniers L. A., Huinink H. P., Pel L., Kopinga K. (2005) Experimental evidence of crystallization pressure inside porous media. *Physical Review Letters* **94**(7), 075503.
- Roduner E. (2006) Nanoscopic Materials: Size-Dependent Phenomena. Cambridge: RSC Publishing, 299 p.
- Rubasinghede G., Lentz R.W., Scherer M.M., Grassian V.H. (2010) Simulated atmospheric processing of iron oxyhydroxide minerals at low pH: roles of particle size and acid anion in iron dissolution. *PNAS* **107**(15), 6628–6633.
- Saunders J.A., Schoenly P.A. (1995) Boiling, colloid nucleation and aggregation, and the genesis of bonanza Au-Ag ores of the Sleeper deposit, Nevada. *Mineral. Deposita* **30**(3–4), 199–210.
- Scherer G. W. (2004) Stress from crystallization of salt. *Cement and Concrete Research* **34**(9), 1613–1624.
- Senapati S., Chandra A. (2001) Dielectric constant of water confined in a nanocavity. *J. Phys. Chem. B* **105**(22), 5106–5109.
- Shkinev V.M., Ermolin M.S., Fedotov P.S., Borisov A.P., Karandashev V.K., Spivakov B.Ya. (2016) A set of analytical methods for the estimation of elemental and grain-size composition of volcanic ash. *Geochem. Intern.* **54**(13), 1252–1260.
- Simakov S.K., Dubinchuk V.T., Novikov M.P., Drozdova I.A. (2008) Formation of diamond and diamond – type phases from carbon – bearing fluid at PT parameters corresponding to processes in the earth's crust. *Doklady Earth Sciences* **421**(5), 835–837.
- Skovbjerg L.L., Hassenkam T., Makovicky E., Hem C.P., Yang M., Bovet N., Stipp S.L.S. (2012) Nano sized clay detected on chalk particle surfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta* **99**, 57–70.
- Steeffel C.I., Van Cappellen P. (1990) A new kinetic approach to modeling water–rock interaction—the role of nucleation, precursors, and Ostwald ripening. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**(10), 2657–2677.

- Steele-MacInnis M., Han L., Lowell R.P., Rimstidt J.D., Bodnar R.J. (2012) The role of fluid phase immiscibility in quartz dissolution and precipitation in sub-seafloor hydrothermal systems. *Earth Planetary Sci. Letters* **321–322**, 139–151.
- Takei T., Mukasa Kofuji M., Fuji M., Watanabe T., Chikazawa M., Kanazawa T. (2000) Changes in density and surface tension of water in silica pores. *Colloid Polym. Sci.* **278**(5), 475–480.
- Tang R.K., Wang L.J., Nancollas G.H. (2004) Size-effects in the dissolution of hydroxyapatite: an understanding of biological demineralization. *J. Mater. Chem.* **14**(14), 2341–2346.
- Tauson V.L., Akimov V.V. (1993) Further experimental evidence for a crystallite size effect in the FeS_2 - CoS_2 system. *Chem. Geol.* **109**(1–4), 113–118.
- Tauson V.L., Abramovich M.G., Akimov V.V., Scherbakov V.A. (1993) Thermodynamics of real mineral crystals: Equilibrium crystal shape and phase size effect. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**(4), 815–821.
- Tobler D.J., Benning L.G. (2013) In situ and time resolved nucleation and growth of silica nanoparticles forming under simulated geothermal conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **114**, 156–168.
- Vasyukova E.V., Pokrovsky O.S., Viers J., Oliva P., Dupré B., Martin F., Candaudap (2010) Trace elements in organic- and iron-rich surficial fluids of the boreal zone: Assessing colloidal forms via dialysis and ultrafiltration. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**(2), 449–468.
- Wang Y. (2014) Nanogeochemistry: Nanostructures, emergent properties and their control on geochemical reactions and mass transfers. *Chem. Geol.* **378–379**, 1–23.
- Wang Y., Bryan C., Xu H., Gao H. (2003) Nanogeochemistry: geochemical reactions and mass transfers in nanopores. *Geology* **31**(5), 387–390.
- Wang Y., Gao H., Xu H. (2011) Nanogeochemistry: nanostructures and their reactivity in natural systems. *Frontiers in Geochemistry* (Eds. Harmon R.S. and Parker A.). Wiley- Blackwell, 200–220.
- Wee S.-K., Kihm K.D., Hallinan K.P. (2005) Effects of the liquid polarity and the wall slip on the heat and mass transport characteristics of the micro-scale evaporating transition film. *Int. J. Heat Mass Transfer* **48**(2), 265–278.
- Wilson B., Dewers T., Reches Z., Brune J. (2005) Particle size and energetics of gouge from earthquake rupture zones. *Nature* **434**(7034), 749–752.
- Ye H., Zhang H., Zhang Z., Zheng Y. (2011) Size and temperature effects on the viscosity of water inside carbon nanotubes. *Nanoscale Research Letters* **6**(87), 1–5.
- Zhang H., Ye H., Zheng Y., Zhang Z. (2011) Prediction of the viscosity of water confined in carbon nanotubes. *Microfluid. Nanofluid.* **10**(2), 403–410.
- Ziarani A.S., Aguilera R. (2012) Knudsen's permeability correction for tight porous media. *Transp. Porous Media* **91**(1), 239–260.

NANOPARTICLES AND NANOFLUIDS IN “WATER–ROCK” INTERACTIONS

© 2019 V. A. Alekseyev

*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Moscow, 119991 Russia
e-mail: alekseyev-v@geokhi.ru*

Received: 25.05.2018

Received version received: 09.08.2018

Accepted: 04.09.2018

A brief review of published papers was done in nanogeochemistry, a new field of geochemistry in which particles and fluids of small size (<100 nm) were investigated. They are different in properties from their larger analogs because of the greater contributions of their surface energy. Conditions, forms, and mechanisms of their formation and evolution were considered. Examples of size dependencies of nanoparticle and nanofluid properties (solubility and stability, melting temperature, inner pressure, surface charge and sorption, rates of evaporation, chemical reactions, and transport) were shown. Different influence of convex and concave surface on properties was noted. Widespread distribution of nanoparticles and nanofluids in nature provides their influence on various geochemical processes. Nanoparticles sorbs heavy metals and are the main form of their transport in natural waters. Nanofluids (nanopores) control the processes of diagenesis, metasomatic substitution and weathering, gas migration in shales. Even with a small content, nanoparticles can change behavior of macro systems dramatically. The main development directions of nanogeochemistry were summarized.

Keywords: nanoparticles, nanofluids, nanogeochemistry, review, main directions, influence of size on properties, convex and concave surface, solubility, stability, sorption, evaporation, transport

(For citation: Alekseyev V.A. Nanoparticles and Nanofluids In “Water–Rock” Interactions. *Geokhimiya*. 2019;64(4):343–355. DOI: 10.31857/S0016-7525644343-355)