Г.Т. ОСТАПЕНКО

ТЕРМОДИНАМИКА НЕГИДРОСТАТИЧЕСКИХ СИСТЕМ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ В ТЕОРИИ МЕТАМОРФИЗМА

$\Delta G(P, T, X)$

$$\mu_\alpha^{P_i} = u_\alpha - Ts_\alpha + P_i v_\alpha$$

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И ФИЗИКИ МИНЕРАЛОВ

Г. Т. ОСТАПЕНКО

ТЕРМОДИНАМИКА НЕГИДРОСТАТИЧЕСКИХ СИСТЕМ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ В ТЕОРИИ МЕТАМОРФИЗМА

2210

КИЕВ «НАУКОВА ДУМКА» 1977

552
О-76

УДК 536.7 + 550.41 + 552.16

В книге подробно анализируются термодинамические особенности систем с негидростатически напряженными твердыми фазами.

Показано, что общий термодинамический подход принципиально различен для двух классов фазовых переходов — инкогерентных и когерентных. Выявляются существенные особенности для широкого класса инкогерентных превращений: полиморфных переходов, сосуществующих твердых фаз переменного состава, процессов рекристаллизации и образования зародышей в негидростатическом поле напряжений.

Рассмотрены общие закономерности метаморфических реакций с выделением и поглощением летучего компонента, процессов растворения и плавления, протекающих при неравном давлении на твердые фазы (минералы) и поровый флюид.

Вводится понятие о комбинированных когерентно-инкогерентных превращениях. Их особенности использованы при рассмотрении $\alpha \rightleftarrows \beta$-перехода в кварце кварцсодержащих пород.

Рассчитана на физикохимиков, геохимиков и геологов, интересующихся термодинамикой фазовых переходов и физико-химическими проблемами петрологии и геохимии.

Ответственный редактор *Ю. П. Мельник*

Рецензенты *В. Б. Коваль, А. А. Вальтер*

Редакция наук о Земле

$$О\ \frac{20805-185}{М221(04)-77}\ 270-77$$

© Издательство «Наукова думка», 1977

ОТ РЕДАКТОРА

Монография Г. Т. Остапенко посвящена термодинамике систем с негидростатически напряженными твердыми фазами и ее использованию в теории метаморфизма. Вопросы, разрабатываемые автором, охватывают широкий класс фазовых превращений, протекающих в земной коре. Сюда входят фазовые переходы первого и второго рода, процессы рекристаллизации, зародышеобразования и др., протекающие в условиях сплошной негидростатически напряженной твердой среды. Большое значение имеют также рассмотренные автором процессы растворения и плавления, метаморфические реакции с выделением и поглощением летучего компонента, которые совершаются на границе негидростатически напряженное твердое тело — поровый флюид и часто рассматриваются в петрологической литературе как процессы, происходящие при неравных давлениях на твердые фазы (минералы) и поровый флюид.

Указанные вопросы относятся, как известно, к числу актуальных и широко дискутируемых. Поэтому появление посвященной им монографической работы Г. Т. Остапенко весьма своевременно.

Автор рассматривает два различных типа фазовых превращений — инкогерентные и когерентные. В основу анализа инкогерентных превращений положена теория локального (одномерного) химического потенциала, справедливость которой доказывается как теоретически, так и экспериментально. При анализе когерентных превращений используется теория абсолютного химического потенциала. Дается определение последнего, учитывающее деформацию превращения и ориентировку кристалла в поле напряжений.

При термодинамическом анализе инкогерентных превращений (полиморфные переходы, рекристаллизация анизотропных кристаллов в поле напряжений и др.) автор учитывает локальные соотношения химических потенциалов одновременно на всех граничных межфазных плоскостях. Развиваемая Г. Т. Остапенко

теория приводит к вполне обоснованным оригинальным выводам об условиях абсолютной или относительно бо́льшей устойчивости одной из фаз, состоянии непрерывного превращения и др., которые могут быть использованы при анализе полиморфных переходов, твердофазовых реакций и процессов рекристаллизации при метаморфизме. Автором получены также принципиально новые результаты при рассмотрении сосуществующих твердых фаз переменного состава, процесса зародышеобразования, когерентных и комбинированных когерентно-инкогерентных (термин автора) превращений.

Подробно, с привлечением эксперимента и теории, рассматриваются в монографии общие закономерности метаморфических реакций с выделением и поглощением летучих компонентов в условиях избыточного давления на твердую фазу (P_s), превышающего давление порового флюида (P_f), т. е. в условиях неравного давления $P_s > P_f$.

В ходе эволюции представлений о причинах и механизме метаморфизма горных пород влияние неравных давлений на минералообразование неоднократно рассматривалось как на основании петрологических наблюдений, так и с привлечением химической термодинамики.

При построении современных систем метаморфических фаций, в частности в работах В. С. Соболева, Н. Л. Добрецова, В. В. Хлестова, утверждается, что парциальное давление воды (P_{H_2O}) закономерно убывает от низкотемпературных фаций к высокотемпературным, где оно понижается до $(0,2—0,3) \cdot P_{общ}$, а P_{CO_2}, напротив, соответственно возрастает. Утверждается также, что все метаморфические реакции идут с участием флюида и через флюид, в результате чего параметром равновесия является только флюидное давление P_f. Очевидно, что при таком подходе литостатическое давление (или давление нагрузки) не является фактором, существенно влияющим на минеральное равновесие.

Наряду с рассмотренными представлениями широко распространено положение о значительной роли при метаморфизме неравных давлений вообще и литостатического давления в частности. В теоретических работах Т. Барта, Г. Дж. Макдональда, Д. Б. Томпсона, У. С. Файфа, А. А. Маракушева, В. А. Жарикова и других исследователей неоднократно рассматривался принцип смещения равновесий под влиянием избыточного давления нагрузки на твердые фазы в мета-

морфических реакциях с выделением воды и двуокиси углерода.

При обосновании этого принципа исходят из того, что литостатическое давление передается только на твердые фазы (минералы), а давление летучего компонента является независимым и принимается либо постоянным, либо закономерно меняющимся с глубиной. В таких случаях обычно используется соотношение

$$\left(\frac{\partial T}{\Delta P_s}\right)_{P_f} = \frac{\Delta V_s}{\Delta S},$$

где ΔS — изменение энтропии, ΔV_s — изменение объема твердых фаз при реакции. Поскольку в реакциях дегидратации и декарбонатизации величина ΔV_s обычно отрицательна, то при увеличении P_s (при $P_f =$ $=$ const) равновесие смещается в область более низких температур.

В работах А. А. Маракушева предложена система минеральных равновесий, основанная на предположении о том, что метаморфизм горных пород осуществляется при постоянном умеренном давлении воды ($P_{H_2O} \approx$ ≈ 1000 атм) и широких вариациях давления на твердые фазы (до 12 кбар), которые связаны с глубинностью. Построенные, исходя из этого допущения, кривые $P_s - T$ реакции дегидратации характеризуются весьма значительным обратным наклоном, т. е. чем больше глубинность и, соответственно, P_s, тем ниже температура разложения гидроксилсодержащих минералов. В то же время физический смысл действия литостатического давления и правомерность использования P_s наряду с P_f в термодинамических вычислениях еще не получили окончательного теоретического обоснования. Поэтому строгий анализ термодинамических систем с негидростатически напряженными твердыми фазами совершенно необходим. Ранее выполненные Г. Т. Остапенко теоретические и экспериментальные исследования показали, что приведенное выше соотношение справедливо только для идеализированной модели состояния породы, при которой давление нагрузки (P_s) распределено равномерно по всей поверхности минеральных зерен. В такой модели не разграничиваются участки соприкосновения зерен друг с другом и участки зерен, являющиеся стенками пор, в которых находится флюид. Избыточное давление действует лишь в местах соприкосновения зерен, и его эффект сказывается крайне незначительно на величине химических потенциалов тех участков, которые граничат с поровым раствором. Отсюда следует, что в термодинамическом отношении

литостатическое давление ведет себя практически индифферентно по отношению к реакциям дегидратации и декарбонатизации. Последовавшая дискуссия (А. А. Маракушев, В. В. Федькин, Г. Т. Остапенко) показала необходимость дальнейших исследований в этом направлении.

В данной работе приводятся результаты таких исследований. Следует особо отметить весьма интересные физико-химические закономерности, установленные для процесса гидратации в условиях избыточного давления на твердые фазы.

Монография Г. Т. Остапенко, безусловно, представит значительный интерес не только для специалистов в области петрологии и парагенетического анализа минеральных равновесий, но и для геохимиков и физикохимиков.

Д-р геол.-мин. наук Ю. П. Мельник

ГЛАВА I

СИСТЕМЫ С НЕГИДРОСТАТИЧЕСКИ НАПРЯЖЕННЫМИ ТВЕРДЫМИ ФАЗАМИ В ГЕОХИМИИ И ПЕТРОЛОГИИ

При рассмотрении многих физико-химических процессов, играющих важную роль в геохимии и петрологии, в качестве главнейшего параметра, наряду с температурой (T), выступает обычно равностороннее, или гидростатическое, давление (P). Однако гидростатическое давление может проявиться далеко не во всех процессах и далеко не во всех процессах можно пренебречь отклонением напряженного состояния от гидростатического.

Объектом настоящей работы являются физико-химические процессы (широко проявляющиеся при метаморфизме горных пород), при которых негидростатические поля напряжений играют или могут играть важную роль. К ним относятся полиморфные переходы и твердофазовые реакции, взаимодействие твердых растворов, образование зародышей твердой фазы, растворение и плавление кристаллов, реакции с выделением и поглощением летучего компонента, ориентировка анизотропных минералов в поле напряжений, образование структур растворения и др.

Анализ названных процессов строится на базе известных и предлагаемых автором экспериментальных и теоретических разработок некоторых основных термодинамических концепций.

Можно выделить следующие основные системы с негидростатическими напряженными твердыми фазами:

а) горные породы как сплошные среды, в которых напряженное состояние каждого элементарного объема задается тензором напряжений P_{ij}

$$\{P_{ij}\} = \begin{vmatrix} P_{11} & P_{12} & P_{13} \\ P_{21} & P_{22} & P_{23} \\ P_{31} & P_{32} & P_{33} \end{vmatrix} \qquad (i,j = 1, 2, 3).$$

Обычно предполагается, что в пределах выделенного объема тензор не меняется. Это отвечает однородному напряженному состоянию. Но в общем случае тензор может быть переменным. В частном случае при $P_{11} = P_{22} = P_{33} = P$ и $P_{ij} = 0$ (при $i \neq j$) имеем состояние равностороннего (гидростатического) давления;

б) участки минеральных зерен, находящихся под давлением соприкасающихся с ними других зерен, на контакте с поровым флюидом (газом, жидкостью, расплавом);

в) области контакта сдавливаемых упруго-хрупких минеральных зерен как локальные участки концентрации и разрядки упругих напряжений.

В первом случае проявление негидростатических условий можно считать сравнительно крупномасштабным, а в остальных двух случаях микромасштабным или локальным.

Три указанных типа систем могут быть реализованы также в экспериментах при высоких температурах и негидростатических давлениях на образец, а также в присутствии поровых флюидов.

ПОРОДЫ КАК СПЛОШНЫЕ НЕГИДРОСТАТИЧЕСКИ НАПРЯЖЕННЫЕ СРЕДЫ

При изучении таких процессов, как полиморфные переходы, рекристаллизация и др., протекающих в твердой фазе, породы можно рассматривать как сплошные среды, пренебрегая, с известными оговорками, весьма малым поровым объемом и скачками напряжений

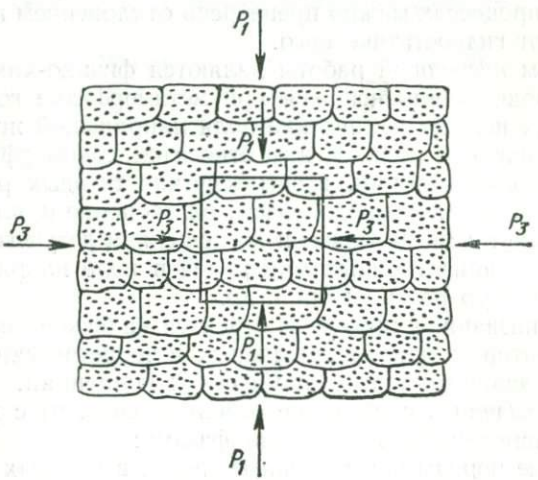

Рис. 1. Породы как сплошные негидростатически напряженные твердые среды.

на стенках пор (рис. 1). Принимая, что напряженное состояние пород в общем случае характеризуется тензором напряжений P_{ij}, уместно привести слова известного исследователя Ф. Берча [12], который указывал: «Считать, что все напряжения сводятся к простому давлению, как если бы кора была просто тяжелой жидкостью, было бы слишком грубым упрощением». О существовании направленных сил (напряжений) в земной коре и вследствие этого о возможности реализации состояний с негидростатически напряженными твердыми фазами свидетельствуют деформации горных пород.

Наиболее обычным способом образования негидростатических условий в земной коре являются горизонтальные (тангенциальные) движения ее отдельных участков, ведущие к формированию геосинклиналей и складчатых сооружений, связанному, например, с впячиванием [24], гравитационным тектогенезом [142, 16], дрейфом

блоков [75] и др. С этими движениями связаны горизонтальные напряжения, которые могут заметно превышать литостатическое давление и имеют планетарный характер [74, 41, 6, 23, 54]. Причиной негидростатических напряжений, приводящих к тектоническим перегрузкам, могут стать центральные поднятия в геоантиклиналях, зоны глубинных разломов и смятия, шарнирный эффект изгибающегося пласта и др. [124]. Непосредственными замерами в горных выработках установлено существование горизонтальных сжимающих напряжений, часто в несколько раз превышающих литостатическое давление нагрузки в соответствующей точке [239, 164, 19] и имеющих тектоническую природу. Так, в Хибинском массиве в горных выработках на глубинах 100—300 м действуют горизонтальные напряжения 300—600 кГ/см², в 10—20 раз превышающие литостатическое давление нагрузки [164]. В работе Н. К. Булина [19] указывается, что современное негидростатическое поле напряжений верхних участков земной коры имеет глобальный характер. Оно обнаружено практически везде, где проводились инструментальные наблюдения (Балтийский щит, Канадский щит и др.). Поле напряжений имеет квазистационарный характер, и в каждой его точке могут быть выделены региональная и локальная составляющие. Большая ось эллипсоида напряжений занимает горизонтальное или близкое к нему положение. Преобладает напряжение сжатия, ориентированное в большинстве случаев перпендикулярно к складчатым и разрывным структурам. На глубинах приблизительно 1 км горизонтальная составляющая напряжения может достигать 1500 кГ/см², т. е. в шесть-семь раз превышает вертикальную составляющую (вес пород) и по неполным данным возрастает с глубиной [19].

Наряду со сжатием коры происходит и ее расширение [193, 58], т. е. области сжатия и расширения чередуются [143].

Существование горизонтальных тектонических напряжений делает вполне реальной предложенную Ф. Берчем [12] схему расположения трех главных напряжений на некоторой глубине в земной коре: одно из них вертикальное и равно литостатическому давлению $\bar{\rho}gh$ (где $\bar{\rho}$ — средняя плотность, h — глубина, g — ускорение силы тяжести), два других находятся в горизонтальной плоскости.

Вторым источником возникновения поля негидростатических напряжений и избыточных давлений в земной коре могут служить термоупругие напряжения [149]. Согласно А. А. Смыслову [149], термоупругие напряжения должны появляться вследствие существования вертикальных и горизонтальных градиентов температур и обусловлены неравномерным тепловым расширением отдельных участков земной коры.

Неоднородность теплового поля земной коры и физические свойства горных пород имеют, как полагает А. А. Смыслов, решающее значение в появлении избыточного одностороннего давления, которое может значительно превысить гидростатическое. По его мнению, сильный разогрев и вследствие этого резкий рост термоупругих напряжений может произойти в нижних слоях геосинкли-

нальных отложений. Литификация, т. е. метаморфизм этих осадков, приводит к увеличению теплопроводности, потере тепла и росту упругих деформаций за счет потери пластичности пород [149].

Помимо глобальных и крупнорегиональных причин, приводящих к формированию поля негидростатических напряжений на значительных участках в земной коре, возможно и локальное проявление резко негидростатических условий, связанное с действием других факторов. Так, при контактовом метаморфизме в близповерхностных условиях избыточное одностороннее давление может возникнуть в результате давления интрузии на вмещающие породы [126, 134, 66]. Ориентировка максимального напряжения в этом случае может быть, очевидно, самой разнообразной. По расчетам В. В. Ревердатто и Р. М. Слободского [134], при внедрении, например, на глубине 3 км плутона с радиусом горизонтального сечения 1 км, с формированием которого связано возникновение в породах купола радиусом 1,5 км, величина интрузивного давления составит $2{,}4 \cdot 10^3$ кГ/см², тогда как литостатическое давление нагрузки для глубины 3 км равно $0{,}7 \cdot 10^3$ кГ/см².

В связи с широким проявлением неравносторонних деформаций в земной коре возникает вопрос о существовании негидростатических напряжений при метаморфизме. Многие исследователи [12, 151, 150, 154, 145, 9, 169, 178, 137, 10, 138, 26] считают вполне реальным существование при метаморфизме резко выраженных негидростатических условий, при которых разность между максимальным и минимальным главными напряжениями может достигать нескольких килобар, тогда как, по мнению других [166, 141, 85], разность между главными напряжениями может быть значительной только на начальных ступенях метаморфизма, а для высоких его ступеней поле напряжений близко к гидростатическому.

Механическое поведение пород определяется реологическими принципами. Согласно этим принципам [136, 82, 15, 135, 36], различают упругое, пластичное и вязкое поведение материалов, а также комбинацию этих свойств — вязко-упругое, вязко-пластичное, упруго-вязко-пластичное и др. Состояния с наиболее резко выраженными и постоянными во времени негидростатическими условиями получаются при упругих и пластических деформациях. Согласно теории Треска — Сен-Венана [168], максимальная разность между главными напряжениями может быть оценена как величина, равная удвоенному максимальному касательному напряжению, которое способно выдержать тело:

$$\sigma_{max} - \sigma_{min} = 2\tau_{max}.$$

При вязко-пластической деформации (так называемая среда Бингама) разность между σ_{max} и σ_{min} меньше, чем при пластической. При упруго-вязкой деформации (среда Максвелла) величина (σ_{max} — — σ_{min}) может достигать большего значения, однако при постоянной деформации она уменьшается (релаксирует) до нуля.

В зависимости от условий, в которых находится порода (темпе-

ратура, глубина, давление поровых флюидов, минеральный состав, скорость приложения внешних сил и др.), ее механическое поведение при метаморфизме может быть как упруго-хрупким, так и пластичным, а также, возможно, и вязко-пластичным и упруго-вязким [168]. Если хрупкие при комнатных условиях свойства пород и минералов и высокая скорость приложения внешних сил увеличивают степень негидростатичности (т. е. величину $P_{max} - P_{min}$), то высокие температура и давление поровых растворов, наоборот, ее понижают. Эксперименты Х. Херда [241] показали, что при температуре 500° С и всестороннем давлении 5 кбар достаточно растягивающего усилия менее 1 кбар (0,7 — 0,4 кбар), чтобы вызвать сравнительно медленную деформацию ($\dot{\varepsilon} \simeq 10^{-8}$ с$^{-1}$) юльского мрамора. Близкие к этим результаты были ранее установлены в опытах Д. Т. Григгса и др. [234].

Особенно малые дифференциальные напряжения ($P_{max} - P_{min}$) вызывают пластическое вязкое течение у «податливых» пород, как свидетельствуют опыты с алебастром [242]. В то же время опыты с более хрупким материалом (как серпентин) свидетельствуют о возможных дифференциальных напряжениях, равных нескольким килобарам при температурах 500—600° С [285].

Дифференциальное напряжение, требуемое для начала пластического течения, понижается под действием давления водного порового флюида как вследствие чисто механической причины — ослабления сжатия между зернами, так и вследствие гидролитического взаимодействия [168], состоящего в гидролизе цепочек Si — O — Si, что ведет к уменьшению их прочности. Такое объяснение гидролитического взаимодействия было предложено Д. Григгсом на основе его экспериментов по деформации монокристаллов кварца в «сухих» и «влажных» условиях [231]. С другой стороны, эксперименты И. С. Делицына [33] свидетельствуют об удалении OH-групп из деформированного кристалла кварца при давлениях 8—15 кбар и температурах 550—1000° С.

Существенное понижение дифференциального напряжения может произойти, очевидно, также при появлении порового (капельного) расплава на начальном этапе расплавления песчано-сланцевых толщ при гранитизации [120]. При малом содержании расплава последний может, по-видимому, играть роль смазки между зернами минералов.

Трудно предположить, что многие породы, обладающие резко выраженными хрупкими свойствами при обычных условиях, будут вести себя при метаморфизме во всех случаях подобно вязкой жидкости. Реальным кажется предположение А. Шейдеггера и Б. Гутенберга [296, 30], что поведение пород в земной коре в условиях медленных деформаций и достаточно высоких температур вязкопластичное (среда Бингама), когда в состоянии течения разность между σ_{max} и σ_{min} не может быть меньше некоторого определенного предела, или даже вязко-упругое (среда Кельвина), если скорости деформаций больше. Несомненно также, что в процессе интенсивного

метаморфического преобразования важную роль могут играть и чисто пластические деформации (при достаточно больших значениях $\sigma_{max} - \sigma_{min}$), особенно если учесть, что время прогрессивного этапа метаморфизма существенно меньше времени погружения геосинклинали. Основные складчатые движения, вызывающие интенсивную деформацию, происходят в период перехода от общего погружения к общему поднятию и во время поднятия [67], когда наиболее интенсивно проявляется прогрессивный метаморфизм.

Важным доводом в пользу длительного существования резко выраженных негидростатических условий в глубинных частях земной коры можно рассматривать «корни гор» [67]. В. А. Магницкий [67] указывает, что «корни гор» существуют десятки и даже сотни миллионов лет, при этом глубокие части коры (30—40 км), находящиеся под горами, способны выдерживать при температуре около 700° С и выше длительное время избыточные напряжения того же порядка, что и предел прочности пород на скалывание при комнатной температуре. По мнению Х. Джеффриса [253], разность напряжений под большим горным хребтом должна достигать приблизительно 1 кбар. В. А. Магницкий [67] вполне обоснованно заключает, что по своей реакции на медленные нагрузки глубинные слои земной коры не являются упруго-вязкой средой Максвелла, а сходны с так называемым стандартным линейным телом. В других работах [15, 36, 132] стандартное линейное тело называют обобщенным линейным телом. Важнейшей его особенностью является то, что в нем релаксация напряжений не идет до нуля, и даже при бесконечно медленном действии сил, когда скорость деформации и скорость роста напряжения исчезающе малы, напряжение пропорционально деформации: $\sigma = E_{\infty}\varepsilon$, где E_{∞} — статический модуль [67].

Подводя итог сделанному обзору, необходимо отметить, что в целом проблема поля негидростатических напряжений при метаморфизме еще далека от полного решения. Несмотря на важнейшие эксперименты, упоминавшиеся выше, сведений о реологических свойствах пород при условиях, близких к метаморфическим, еще недостаточно. Необходимо продолжать экспериментальные исследования, крайне трудоемкие и сложные, для получения информации о физико-механических свойствах пород в условиях действия многих факторов. Другая столь же трудная сторона проблемы — это далеко не полная ясность в вопросе о приложении сил, вызывающих негидростатические напряжения,— их величине, скорости приложения, длительности действия и др. Тем не менее возможность существования состояний с негидростатически напряженными твердыми фазами представляется вполне реальной и для высоких ступеней метаморфизма, особенно если рассматриваются не очень продолжительные интервалы времени. Даже сравнительно кратковременное (и, в общем, периодически меняющееся во времени) существование негидростатических условий может сыграть свою роль, если при этом возможны, например, твердофазовые реакции или полиморфные переходы, идущие с большой скоростью. Экспери-

менты дают примеры таких реакций при температурах порядка 500—600° С, например α-β-переходы в кварце, полиморфные переходы минералов группы андалузита (Al_2SiO_5), реакция альбит → жадеит + кварц и др. Кроме того, существенное каталитическое действие оказывают сами сдвиговые пластические деформации, вызванные соответствующими напряжениями [214], что также ускоряет фазовые переходы. На основании экспериментов Ф. Дахил и Р. Рой [214] приходят к заключению, что каталитическая роль сдвиговой деформации вызвана разрушением связей в кристаллической решетке.

Хотя избыточные давления при метаморфизме, концепция которых была выдвинута В. С. Соболевым [151], и могут приближаться к гидростатическим [141, 85], однако в своей основе, т. е. на начальной стадии, они всегда должны быть негидростатическими, и только реологические и другие условия деформации могут привести к созданию в породе напряженного состояния, приближающегося к состоянию гидростатического сжатия.

В связи с этим небезынтересно заметить, что, по крайней мере, кратковременные негидростатические напряжения могут влиять на фазовые превращения и в магматических расплавах. Так, М. А. Гневушев [28] предполагает, что при кристаллизации алмаза и пиропа из расплавов имели место неравносторонние давления.

УЧАСТКИ ЗЕРЕН МИНЕРАЛОВ НА КОНТАКТЕ С ПОРОВЫМ ФЛЮИДОМ

Процессы диагенеза и метаморфизма пород, как известно, представляют собой минеральные превращения в твердом состоянии в присутствии поровых флюидов — жидких или газовых растворов, основными компонентами которых являются вода и углекислый газ. При этом большую роль играют превращения на границе твердых тел с поровым флюидом, т. е. на стенках пор. Аналогичные превращения происходят также при анатексисе и образовании порового («капельного») расплава [120].

Если давление (точнее, напряжение) на твердые фазы — зерна минералов (P_s),— передаваемое через соприкасающиеся зерна, создается либо литостатическим давлением нагрузки $\bar{\rho}gh$, либо тектоническими силами, то давление порового флюида определяется его концентрацией в поровом объеме, незначительном по сравнению с объемом твердофазовой части породы. В общем случае: а) поры не являются замкнутыми; б) твердофазовый каркас может быть как пластичным, так и достаточно жестким; в) поровый флюид может генерироваться в пределах данной поры. Поэтому давление порового флюида (P_f) может существенно отличаться от давления на твердые фазы. Возможны все три случая.

1. Равенство давлений на твердые фазы и флюид ($P_s = P_f$). Это наиболее распространенная точка зрения среди геологов,

подтверждаемая, в частности, измерениями пластового давления воды на больших глубинах [131, 165].

2. Давление порового флюида меньше давления на твердые фазы ($P_f < P_s$) [254, 5, 163, 71, 38].

3. Давление порового флюида превышает давление на твердые фазы ($P_f > P_s$), так называемый автоклавный эффект [141, 175, 93, 83].

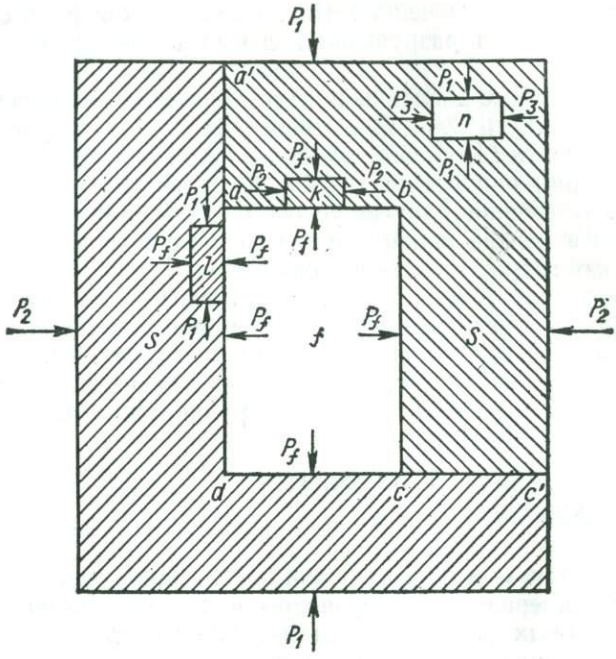

Рис. 2. Модель порового флюида (f) с давлением P_f.

Указанные случаи следует рассматривать как частные общего уравнения распределения поровых давлений (или концентраций) в породе [93, 115]:

$$\frac{q}{k}\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} - \frac{h\mu}{k\gamma}(P - P_0),$$

где P — давление, рассматриваемое как функция времени (t) и расстояния (x); P_0 — равновесное давление реакции (для данной температуры), при которой выделяется флюидный компонент (H_2O, CO_2); μ и γ — вязкость и удельный вес летучего компонента; k — коэффициент проницаемости, выражаемый в миллидарси; q — поверхность, приходящаяся на долю эффективных пор в единичном сечении породы, нормальном к диффузионному потоку газа; $h = 2qk_1\lambda/rP_0$ (k_1 — удельная скорость реакции выделения летучего компонента, экспоненциально увеличивающаяся с ростом темпера-

туры; λ — объемная доля минерала, претерпевающего разложение с выделением летучего компонента; r — средний радиус пор). В связи с неравенством $P_f \neq P_s$ участки минеральных зерен, примыкающие к порам, находятся в состоянии негидростатического напряжения. На рис. 2 показана в виде параллелепипеда пора, заполненная флюидом с давлением P_f (выбор той или иной геометрической формы пор всегда условный из-за сложной и изменчивой их реальной формы [182]). Пора окружена твердой фазой (зернами минералов), на которую действуют три главных сжимающих напряжения P_1, P_2, P_3; принято, что $P_i > P_f$ $(i = 1, 2, 3)$. В частном случае, все P_i могут быть одинаковы, т. е. литостатическое давление нагрузки на твердые фазы в этом случае является гидростатическим:

$$P_1 = P_2 = P_3 = P_s. \tag{I.1}$$

Выделим достаточно тонкие участки k, l, m в виде параллелепипедов, примыкающих к стенкам поры и нормальных, соответственно, к P_1, P_2, P_3 (см. рис. 2). Так как толщина этих участков достаточно мала, напряженное состояние их можно считать однородным и принять, что нормальное напряжение P_f остается неизменным. Тогда главные сжимающие напряжения для участка k — P_f, P_2, P_3, для участка l — P_1, P_f, P_3, для участка m — P_1, P_2, P_f.

Таким образом, тензоры напряжений для участков k, l, m будут иметь вид

$$\begin{vmatrix} P_f & 0 & 0 \\ 0 & P_2 & 0 \\ 0 & 0 & P_3 \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} P_1 & 0 & 0 \\ 0 & P_f & 0 \\ 0 & 0 & P_3 \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} P_1 & 0 & 0 \\ 0 & P_2 & 0 \\ 0 & 0 & P_f \end{vmatrix},$$

отличаясь от тензора напряжений в твердой фазе на некотором удалении от поры (участок n на рис. 2):

$$\begin{vmatrix} P_1 & 0 & 0 \\ 0 & P_2 & 0 \\ 0 & 0 & P_3 \end{vmatrix}.$$

При выполнении условия (I.1) тензоры напряжений для участков k, l, m будут выглядеть еще проще:

$$\begin{vmatrix} P_f & 0 & 0 \\ 0 & P_s & 0 \\ 0 & 0 & P_s \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} P_s & 0 & 0 \\ 0 & P_f & 0 \\ 0 & 0 & P_s \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} P_s & 0 & 0 \\ 0 & P_s & 0 \\ 0 & 0 & P_f \end{vmatrix}.$$

Между главными компонентами тензора напряжений в твердой фазе (P_i), давлением порового флюида (P_f) и общим или суммарным внешним напряжением (P_i^1), приложенным к данному объему породы, может существовать простая связь при условии, что плоскость, через которую прилагается внешнее напряжение, является

закрытой * для флюида (рис. 3):

$$P_i^1 = (1 - m) P_i + mP_f, \tag{I.2}$$

где m — объемная доля пор в общем единичном объеме породы. Формула (I.2) совпадает с известным выражением, связывающим суммарное напряжение с напряжением в твердой фазе и давлением жидкости для насыщенных поровых сред [89].

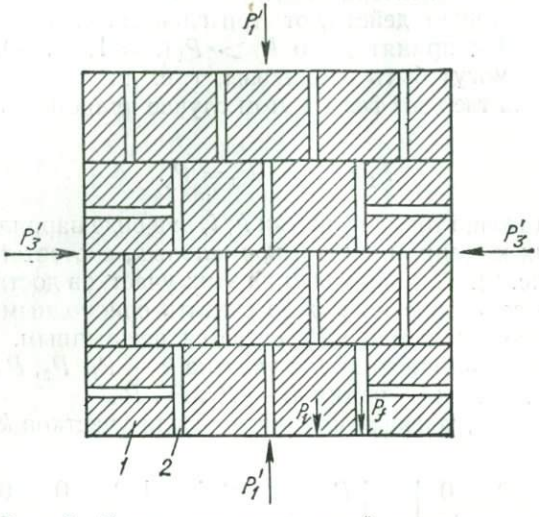

Рис. 3. Модель зернисто-поровой структуры, отвечающая соотношению (I.2):
1 — твердая фаза, *2* — цилиндрическая пора.

Если за одно из главных напряжений в земной коре принять вертикальное, равное $\bar{\rho}gh$, то параллельное ему напряжение в твердой фазе (P_1) будет определяться в соответствии с (I.2):

$$P_1 = \frac{\bar{\rho}gh - mP_f}{1 - m}. \tag{I.3}$$

Если пористость мала (порядка первых процентов), то с достаточно хорошим приближением можно считать, что $P_1 \cong \bar{\rho}gh$.

Согласно уравнениям (I.2) и (I.3) давление флюида снимает часть нагрузки, действующей на твердый каркас породы. Однако это выполняется только при условиях абсолютной или относительной замкнутости порового флюида для рассматриваемого объема породы. Если эти условия не выполняются, то внешнее давление нагрузки полностью передается на твердые фазы. В качестве примера можно привести породы на стенках вертикальной трещины, заполненной флюидом, который связан с гидросферой земной коры (рис. 4). В этом

* В природных условиях роль закрытой границы могут играть труднопроницаемые породы.

случае давление на твердую фазу $P_1 = \bar{\rho}_s gh$, а давление флюида $P_f = \bar{\rho}_f gh$, где $\bar{\rho}_s$ и $\bar{\rho}_f$ — средние плотности вышележащих «столбов» породы и флюида. Отсюда следует соотношение

$$P_1 = P_f \bar{\rho}_s / \bar{\rho}_f, \tag{I.4}$$

которое применялось в некоторых работах [265, 163].

Рассмотрим случай, когда давление флюида превышает наибольшее из P_i, действующих на твердую фазу, или равно ему. Если при этом силы сцепления между минеральными зернами или блоками породы невелики и поровый флюид способен проникать между ними, то твердые фазы будут находиться под всесторонним давлением флюида P_f. В этом случае эффективное давление между зернами минералов или блоками породы, определяемое как разность давления на твердые фазы и давления порового флюида [89, 168], равно нулю (твердые фазы не соприкасаются друг с другом). С малым или равным нулю эффективным давлением М. Хабберт и У. Руби [248] и другие исследователи [16, 168] связывают резкое уменьшение силы внутреннего трения и вследствие этого возможность сравнительно легкого образования сдвиговых перемещений в земной коре и мантии.

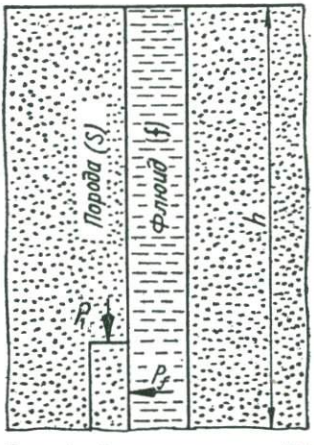

Рис. 4. Литостатическое (P_1) и гидростатическое (P_f) давления на породу, примыкающую к трещине.

Более правильным определением эффективного давления между зернами минералов является, очевидно, следующее [168]:

$$P_{эф} = P_s \text{ (нагрузки)} - \eta P_f, \tag{I.5}$$

где η — коэффициент, зависящий от многих факторов (размера и формы зерен, проницаемости, вязкости жидкости и др.); значение его может колебаться от 0 до 1. В том случае, когда между зернами и блоками породы действуют прочные силы сцепления, а объемная доля пор и их размеры крайне малы (это особенно должно проявляться в условиях больших глубин), коэффициент η можно принять равным нулю. В этом случае и при давлениях флюида, равных и превышающих наибольшие из P_i, сохраняется негидростатически напряженное состояние участков твердой фазы, примыкающих к стенкам пор. Оценки напряжений P_i на этих участках могут быть сделаны либо с помощью уравнения (I.2), либо с помощью других уравнений [179], если рассматривать поровые пространства (отдельные замкнутые поры или жилы) как автоклавы. Напряжения P_i будут несколько меньшими, чем действующие внешние нагрузки на породу. Однако при малой пористости различия не должны быть существенными.

Мы рассмотрели возможные напряженные состояния участков минеральных зерен, примыкающих к стенкам пор или трещин, заполненных флюидом. Следует отметить, что в термодинамике процессов, происходящих на границе твердая фаза — поровый флюид (растворение, плавление, реакции дегидратации и др.), важнейшую роль играет величина P_f. Роль давлений P_i в твердой фазе, если они не приводят к искажению кристаллической решетки или ее микроразрушению, будет весьма незначительной по сравнению с P_f и поэтому их можно не учитывать.

Избыточное давление на твердую фазу во всех случаях оказывает тормозящее действие на протекание таких метаморфических процессов, как реакции с выделением и поглощением летучего компонента.

ОБЛАСТИ КОНТАКТА СДАВЛИВАЕМЫХ УПРУГО-ХРУПКИХ МИНЕРАЛЬНЫХ ЗЕРЕН КАК ЛОКАЛЬНЫЕ УЧАСТКИ КОНЦЕНТРАЦИИ И РАЗРЯДКИ УПРУГИХ НАПРЯЖЕНИЙ

Литостатическое или тектоническое давление нагрузки передается на минеральные зерна соседними зернами, т. е. по типу зерно на зерно. Под действием этого давления на участках непосредственного соприкосновения упруго-хрупких минеральных зерен возникают контактные напряжения, которые в общем превышают давление нагрузки, так как нет полной «пригнанности» межзерновой контактной границы.

В местах, где зерна непосредственно не соприкасаются друг с другом (стенки пор или участки сравнительно пластичного материала — цемента), напряжения будут меньше давления нагрузки. Таким образом, контактное напряжение вдоль границ зерен в общем не постоянно, а периодически меняется. Состояние постоянного контактного давления следует рассматривать лишь как предел, которого может достигнуть порода в результате пластического течения минеральных зерен в спокойных тектонических условиях за длительный промежуток времени. При нарушении тектонического режима может вновь возникнуть неодинаковое распределение напряжений в области контакта.

Достаточно длительное по времени существование локальных контактных напряжений, являющихся дискретно распределенными в породе участками негидростатического поля напряжений, отражает упруго-хрупкие свойства минералов. Оно весьма характерно для зон эпигенеза и диагенеза и в меньшей степени проявляется при метаморфизме.

Максимальное значение локальных контактных напряжений может достигнуть только предела прочности минерала, после чего наступает их разрядка — механическое разрушение или катаклаз. Катаклазу предшествует искажение (дисторсия) кристаллической решетки — резкое увеличение концентрации дислокаций, внутренних границ и др. Дисторсия и катаклаз, сопровождающиеся значи-

тельным ростом поверхности, приводят к существенному росту свободной энергии твердой фазы — до 10 ккал/моль [76], и, что также очень важно, при катаклазе возрастает проницаемость среды.

Помимо дисторсии и катаклаза существует и другой важный результат разрядки локального напряжения в упруго-хрупких телах, которому, однако, в петрологической литературе не уделяется должного внимания. Речь идет о высокочастотных ультразвуковых колебаниях, интенсивно изучаемых в настоящее время в сейсмологии. Как наблюдениями в сейсмоактивных районах, так и экспериментально доказано [189, 125, 29], что значительное ультразвуковое излучение с частотой порядка 10—30 кГц генерируется в породе в момент накопления напряжения еще до землетрясения. Очевидно, что генерация ультразвуковых колебаний происходит вследствие микроразрушений, разряжающих локальные контактные напряжения.

Высокочастотный ультразвуковой фон является [29] важнейшим фактором, влияющим на подвижность флюидных и растворенных компонентов поровых растворов. В работе [29] отмечается, что ультразвуковое поле в 40—50 раз ускоряет процесс диффузии поровых растворов и газов, ослабляет адсорбционные связи флюида с поверхностью твердых тел, способствует более интенсивному переходу в поровую жидкость некоторых компонентов (урана, фтора, цинка, ртути, меди и др.) из минералов, а также переходу газов из растворенного состояния в конденсированное. Отмеченные эффекты авторы [29] предлагают рассматривать как индикаторы накопления упругой энергии в породах перед землетрясениями и использовать для предсказания последних. Это утверждение, вполне понятное по общегеологическим соображениям, нуждается в физико-химическом уточнении. Дело в том, что при рассмотрении эффекта концентраций напряжений следует учитывать, что само по себе увеличение упругой энергии в зернах минералов до стадии дисторсии лишь крайне незначительно увеличивает химический потенциал твердого тела на границе его с поровым флюидом. Поэтому накопление чисто упругой энергии в кристаллах (в результате сжатия или растяжения) не может вызвать сколько-нибудь заметного роста растворимости минералов. Скачок растворимости вызывается (это показано и в данной работе) дисторсией, развивающейся еще до макроскопического разрушения минерала, и дроблением (катаклазом).

ГЛАВА II

ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ НЕГИДРОСТАТИЧЕСКИ НАПРЯЖЕННОГО ТВЕРДОГО ТЕЛА И ПРОБЛЕМА РАВНОВЕСИЯ (ОБЗОР). ДВА КЛАССА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

Понятие химического потенциала, введенное Дж. В. Гиббсом [27], играет весьма важную роль в химической термодинамике. Однако в приложении к негидростатически напряженным твердым телам оно толкуется далеко не однозначно различными исследователями.

В настоящее время можно говорить о существовании двух диаметрально противоположных теорий химического потенциала негидростатически напряженного твердого тела. Первая базируется на развитой Дж. В. Гиббсом теории равновесия упруго-деформированного твердого тела с флюидом. В ней утверждается, что в негидростатически напряженном твердом теле (при однородной деформации) химический потенциал имеет различные значения на поверхностях, по-разному ориентированных в поле напряжений. Эта теория получила название теории локального, или одномерного, химического потенциала. По второй теории в негидростатически напряженном твердом теле (при однородной деформации) химический потенциал имеет одинаковое значение по всему объему и на ограничивающих его различно ориентированных поверхностях. В основе этой теории, которая может быть названа теорией абсолютного химического потенциала, лежит предположение, согласно которому данное негидростатически напряженное твердое тело может быть охарактеризовано обобщенной свободной энергией Гиббса, относящейся ко всей фазе в целом.

ТЕОРИЯ ГИББСА О РАВНОВЕСИИ УПРУГО-ДЕФОРМИРОВАННОГО ТВЕРДОГО ТЕЛА С ФЛЮИДОМ

Дж. Томсон [302] указал на влияние упругой деформации твердого тела на его химическое равновесие с раствором еще в 1860 г. Он отметил, что упруго-деформированный кристалл, обладая запасом упругой энергии деформации, будет иметь бóльшую растворимость по сравнению с кристаллом в том же растворителе, но свободном от напряжения.

Строгая термодинамическая теория равновесия упруго (и негидростатически) напряженного твердого тела с жидкостью была создана Дж. В. Гиббсом [27].

Условия этого равновесия включают, по Дж. В. Гиббсу [27, уравнения (369) — (388)], необходимые и достаточные требования термического равновесия, т. е. постоянство температуры во всей

системе, механического равновесия внутри твердого тела, на его внутренних поверхностях разрыва и на поверхностях соприкосновения с жидкостью и, наконец, химического равновесия (касающегося кристаллизации и растворения) на тех же граничных поверхностях твердое тело — жидкость. Нас интересует именно химическое равновесие.

В теории Гиббса отдельно рассматриваются два случая: 1) когда твердое тело подвержено гидростатическому давлению; 2) когда твердое тело находится в негидростатически напряженном состоянии.

В первом случае для вариации внутренней энергии твердого тела, которое мы для простоты будем считать однокомпонентным, используется выражение в обычной форме

$$dU_s = TdS_s - PdV_s + \mu_s dm_s, \qquad (II.1)$$

где U_s — внутренняя энергия, S_s — энтропия, V_s — объем, m_s — масса твердого тела, T — температура, P — давление и μ_s — химический потенциал твердого тела на поверхности, по которой оно соприкасается с жидкостью. При этом химический потенциал твердого тела, определяемый как производная внутренней энергии по массе, остается постоянным по всей поверхности, окружающей твердое тело, и, как обычно принимается, имеет то же значение во всем твердом теле.

Во втором случае Дж. В. Гиббс уже не пользуется термином *химический потенциал твердого тела*. Для вариации внутренней энергии твердого тела, соприкасающегося с флюидом, он применяет выражение, которое в несколько иных обозначениях и при более упрощающих допущениях (постоянство свойств по всему объему однокомпонентного твердого тела, пренебрежение силой тяжести) может быть представлено в виде

$$dU_s = TV_s ds_v + \Sigma\delta W_s^{\text{деф}} + u_v dV_{\text{обм}}, \qquad (II.2)$$

где $\Sigma\delta W_s^{\text{деф}}$ — сумма работ всех механических сил, вызывающих упругую деформацию твердого тела, V_s — полный объем твердого тела, s_v и u_v — энтропия и внутренняя энергия, приходящиеся на единицу объема твердого тела до изменения деформации; $dV_{\text{обм}}$ — изменение объема твердого тела на границе с жидкостью за счет обмена массой, т. е. в результате растворения твердого тела или осаждения на нем вещества из жидкости (флюида). Согласно Дж. В. Гиббсу,

$$dV_{\text{обм}} = \int \delta N dA, \qquad (II.3)$$

где δN — смещение элемента поверхности (по нормали к ней), вызванное прибавлением или удалением вещества; dA — площадь элемента поверхности твердого тела на границе с жидкостью. Интегрирование распространяется на всю граничную поверхность A. Член $u_v\, dV_{\text{обм}}$ фигурирует в (II.2) вместо $\mu_s dm_s$ в (II.1).

Вариация внутренней энергии однокомпонентной жидкости выражается Дж. В. Гиббсом обычным способом

$$dU_f = TdS_f - PdV_f + \mu_f dm_f. \qquad (II.4)$$

Применяя установленный им общий критерий равновесия

$$dU_s + dU_f = TV_s ds_v + \Sigma\delta W_s^{деф} + u_v dV_{обм} + \\ + TdS_f - PdV_f + \mu_f dm_f \geqslant 0 \qquad (II.5)$$

и учитывая добавочные условия:

1) постоянства полной энтропии

$$V_s ds_v + s_v dV_{обм} + dS_f = 0; \qquad (II.6)$$

2) постоянства полного объема

$$V_v dV_{обм} + dV_s^{деф} + dV_f = 0, \qquad (II.7)$$

где V_v — объем, разделенный на объем в начальном (до изменения деформации) состоянии; $dV_s^{деф}$ — изменения объема твердого тела только вследствие деформации;

3) постоянства полной массы

$$dm_f = -\rho_s dV_{обм}, \qquad (II.8)$$

где ρ_s — плотность твердого тела, Дж. В. Гиббс получил, с учетом термодинамического и механического равновесия, условие химического равновесия упруго-деформированного твердого тела с жидкостью в виде равенства

$$u_v - Ts_v + PV_v = \mu_f \rho_s, \qquad (II.9)$$

или

$$u - Ts + Pv = \mu_f, \qquad (II.10)$$

где u, s, v — мольные значения внутренней энергии, энтропии и объема твердого тела, P — давление жидкости, μ_f — химический потенциал вещества твердого тела в жидкости (но не самого негидростатически напряженного твердого тела). Результат (II.9) следует из того, что с помощью (II.6) — (II.8) условие (II.5) примет вид

$$dU_s + dU_f = [\Sigma\delta W_s^{деф} + PdV_s^{деф}] + [u_v - Ts_v + PV_v - \mu_f\rho_s]\, dV_{обм} \geqslant 0,$$

где первый член, выражающий механическое равновесие на поверхностях соприкосновения твердого тела с жидкостью, равен нулю. Отсюда следует равенство (II.9). Выражение (II.10) является следствием введения члена $u_v dV_{обм}$ в исходное уравнение (II.2). Вместо $u_v dV_{обм}$ можно, очевидно, с таким же успехом воспользоваться членом $u_m dm_{обм}$, где u_m — энергия, приходящаяся на единицу массы; $dm_{обм}$ — изменение массы твердого тела за счет обмена с жидкостью.

Важнейшей особенностью теории Гиббса является то, что уравнение (II.10) относится не ко всему негидростатически напряженному твердому телу, а только к тому участку его поверхности, который граничит с жидкостью под давлением P_f. Поэтому эта теория

может быть названа теорией локального равновесия [256, 249], или одномерного равновесия, если воспользоваться терминологией М. Кумазавы [262], в том смысле, что равновесие относится к плоскости, ориентировка которой в поле напряжений, задаваемая ее нормалью, строго определенная.

Специфика такой локальности, или одномерности, равновесия особенно ясно видна из даваемого Дж. В. Гиббсом [27, с. 261] примера кубика твердого тела, сжимаемого тремя жидкостями с давлениями P_f', P_f'', P_f'''. Жидкости, естественно, должны быть при этом отгорожены друг от друга жесткими перегородками (рис. 5). Для равновесия трех пар граней твердого тела с жидкостями с давлениями P_f', P_f'', P_f''' будем иметь, согласно Дж. В. Гиббсу, три уравнения равновесия (т. е. три уравнения локального равновесия):

$$\left.\begin{aligned} u - Ts + P_f'v &= \mu_f', \\ u - Ts + P_f''v &= \mu_f'', \\ u - Ts + P_f'''v &= \mu_f''', \end{aligned}\right\} \quad (II.11)$$

хотя в данном случае твердое тело деформировано однородно и свойства его по всему объему одинаковы.

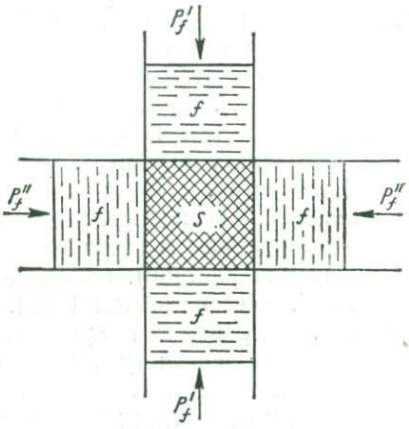

Рис. 5. Кубик твердого тела (s), сжимаемый по трем парам граней жидкостями (f) с разными давлениями P_f', P_f'', P_f''' (модель Дж. В. Гиббса).

В рассматриваемой теории Дж. В. Гиббса не используется, как уже указывалось, понятие химического потенциала твердого тела, как в термодинамике гидростатических систем. Однако такое понятие, очевидно, рационально ввести, так как оно существенно упрощает, по крайней мере в некоторых случаях, термодинамический анализ систем со сложно напряженными твердыми фазами.

ВВЕДЕНИЕ ПОНЯТИЯ ЛОКАЛЬНОГО (ОДНОМЕРНОГО) ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

Последующие исследователи, строящие свои работы в целом на идеях Дж. В. Гиббса, при рассмотрении равновесия упруго-деформированного твердого тела с жидкостью или раствором уже использовали термин *химический потенциал твердого тела*. Однако смысл, вкладываемый в это понятие, у разных исследователей часто различный, что в значительной степени затрудняет анализ и сопоставление их результатов. Рассмотрим кратко эти работы.

Е. Рикке [292], рассматривая равновесие однородно деформированного твердого тела (s) с жидкой фазой (f), вводит химический

потенциал твердого тела в исходное уравнение приращения его внутренней энергии. Условие химического равновесия, согласно Е. Рикке [292], определяется выражением

$$\mu_s + Pv_s = \mu_f. \tag{II.12}$$

Если это выражение сопоставить с формулой Гиббса (II.10), то видно, что в работе Е. Рикке химический потенциал твердого тела определяется, как указывалось в работах [98, 216], уравнением

$$\mu = u - Ts, \tag{II.13}$$

т. е. является свободной энергией Гельмгольца и не согласуется с обычным определением химического потенциала.

Равновесия негидростатически напряженных твердых тел рассматривались П. Бриджменом [200]. Приведенные им уравнения фазового равновесия получены методом термодинамического цикла (вывода, однако, не дается). Термин химический потенциал в работе не используется.

Равновесие негидростатически сжатого избыточным однонаправленным давлением π твердого тела в форме цилиндра с жидкостью (расплав или раствор), находящейся под давлением P, рассматривалось Е. Виллиамсоном [314]. Исходное условие равновесия он задал в виде равенства вариаций химических потенциалов твердого тела (μ_s) и жидкости (μ_f), зависящих от T, P и π. Таким образом, химический потенциал твердого тела вводится сразу в исходные уравнения и относится ко всему твердому телу, т. е. формально носит «абсолютный» характер. Выражение его в интегральной форме (типа (II.10)) не дается. В дальнейшем Е. Виллиамсон правильно разграничил и определил условия равновесия для граней твердого тела, находящихся под давлением жидкости P и под избыточным давлением π, однако это разграничивание не отражено в определениях химического потенциала твердого тела.

Задачу, аналогичную рассмотренной Е. Виллиамсоном, позднее проанализировал В. Я. Хаимов-Мальков [172] в связи с проблемой кристаллизационного давления. Его упрощенная модель представляла собой однородное твердое тело в форме куба, сжатое по одной паре параллельных «закрытых» граней избыточным давлением π, а по двум другим парам «открытых» граней — давлением P соприкасающейся жидкости. Полное сжимающее напряжение, действующее на «закрытую» грань, равно $P + \pi$. Исходя из общего условия равновесия (минимум энергии системы) и используя метод неопределенных множителей Лагранжа, В. Я. Хаимов-Мальков приходит к выводу, согласующемуся с теорией Гиббса, что равновесие негидростатически напряженного твердого тела с жидкостью возможно либо по «открытым» граням:

$$u_s - Ts_s + Pv_s = \mu_f, \tag{II.14}$$

либо по «закрытой» грани:

$$u_s - Ts_s + (P + \pi)\, v_s = \mu_f, \tag{II.15}$$

и что при $\pi \neq 0$ уравнения (II.14) и (II.15) несовместимы. Левую часть (II.15) В. Я. Хаимов-Мальков условно называет η-потенциалом, соответствующим «закрытой» i-грани.

В работе Г. Макдональда [267] принимается, что для модели Гиббса твердого тела, соприкасающегося с тремя жидкостями с давлениями P_f', P_f'', P_f''', выражение $u - Ts + P_f'v$ следует считать химическим потенциалом твердого тела вдоль грани, находящейся под действием давления P_f'. Это основывается на том, что химическое равновесие твердого тела с жидкостью по некоторой границе прикосновения может быть задано равенством химических потенциалов жидкости (μ_f') и твердого тела (μ_s') вдоль данной границы, а μ_f' определяется, согласно Гиббсу, уравнением (II.11).

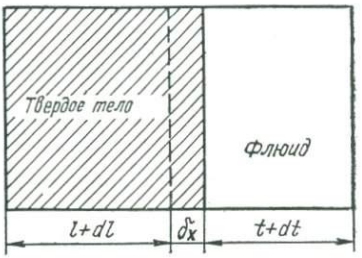

Рис. 6. Модель У. Кэмба для равновесия негидростатически напряженного твердого тела с флюидом по плоскому граничному сечению:

δx — смещение границы твердое тело — флюид, l и t — исходные длины цилиндров твердого тела и жидкости, dl и dt — изменение их длин при деформации.

Теория Гиббса получила дальнейшее обоснование в работах У. Кэмба [255, 256], в которых химический потенциал также определяется не для твердого тела, а для компонента твердого тела, растворенного во флюиде на границе с ним.

У. Кэмб [256] дал весьма простой и наглядный вывод формулы Гиббса (II.9) — (II.11) для простейшей модели, представляющей собой жесткий замкнутый цилиндр (с постоянным объемом), часть которого занимает негидростатически напряженное твердое тело, а часть — жидкость (рис. 6). Равновесие между твердым телом и жидкостью с давлением P осуществляется по граничной плоскости с площадью A, и его требованием является равенство нулю вариаций внутренней энергии ($\delta U = 0$) и энтропии ($\delta S = 0$) при виртуальном бесконечно малом смещении (δx) границы твердое тело — флюид в процессе кристаллизации или растворения.

Если две твердые фазы (1 и 2) граничат между собой по плоскости с нормальным сжимающим напряжением P_n, то, как полагает У. Кэмб, условия локального равновесия Гиббса для этих фаз по данной граничной плоскости задаются равенством

$$u_1 - Ts_1 + P_n v_1 = u_2 - Ts_2 + P_n v_2, \qquad \text{(II.16)}$$

где левая и правая части могут быть названы химическими потенциалами. Указанное условие равновесия следует, как отмечает У. Кэмб, из рассмотрения малого смещения межфазной граничной плоскости в направлении P_n, что обусловлено, очевидно, переходом частиц с одного кристалла на другой. При этом предполагается, что приведенное условие локального равновесия не зависит от того,

существует или нет на граничной плоскости сдвиговое напряжение при однородно напряженном состоянии в обеих фазах.

В работах У. Кэмба [255, 256] содержится глубокий критический анализ некоторых других теорий, и в первую очередь теорий абсолютного химического потенциала. Введенный им термин локального равновесия оказался удобным и использовался в последующих работах, в том числе и наших. Под локальностью следует понимать в данном случае равновесие только вдоль некоторой плоскости с фиксированной ориентировкой в поле напряжений.

Обоснование принципа равновесия, согласующегося с теорией Гиббса, т. е. отвечающего изложенному принципу локального равновесия, было предложено К. Ито [250], использовавшим положения термодинамики необратимых процессов. Согласно К. Ито [250], при химическом равновесии двух фаз (′ и ″)

$$f' - v'\alpha'_{ij}\sigma'_{ij} = f'' - v''\alpha''_{ij}\sigma''_{ij}, \qquad \text{(II.17)}$$

где f — свободная энергия Гельмгольца, σ_{ij} — компоненты тензора напряжений, α_{ij} — коэффициенты, зависящие от направления плоскости, через которую вещество поступает к твердому телу, причем $\alpha_{ij} \neq 0$ только при $i = j$, а при $i \neq j$ $\alpha_{ij} = 0$, т. е. коэффициенты α_{ij} связаны с изменением объема, а не формы. Для равновесия по граничной плоскости твердого тела (s) с жидкостью (l) с давлением P_l К. Ито получает равенство Гиббса:

$$f_s + P_l v_s = f_l + P_l v_l.$$

И. Ида [249], указывая на оригинальность теории К. Ито, отметил нечеткое определение понятия «обобщенного тензора», который включает и приращение массы твердого тела.

Концепция локального равновесия фаз вдоль разграничивающей их поверхности развивается в работах А. Маклеллена [272—274]. Химический потенциал твердого тела в этих работах вводится в качестве неопределенного множителя в условия термодинамического равновесия по Дж. В. Гиббсу. Такой подход аналогичен подходу в отмеченной работе В. Я. Хаимова-Малькова [172]. Рассматривая систему, ограниченную жесткими неподвижными стенками, непроницаемыми для вещества и теплоты, А. Маклеллен, следуя Дж. В. Гиббсу, указывает, что при виртуальном изменении энергии системы работа совершается веществом среды, т. е. переносом вещества из одной фазы в другую, что приводит к смещению фазовой границы и совершению работы. Условие химического равновесия для двух фаз (i и j) по граничной плоскости (ij) определяется, по А. Маклеллену, равенством

$$u_\nu^i - Ts_\nu^i + P_n^{(ij)} v_\nu^i = u_\nu^j - Ts_\nu^j + P_n^{(ij)} v_\nu^j, \qquad \text{(II.18)}$$

где u_ν, s_ν, v_ν — парциальные внутренняя энергия, энтропия и объем, ν — компонента в i-й и j-й фазах, а выражение $(u_\nu^i - Ts_\nu^i + P_n^{(ij)} v_\nu^i)$, характеризующее равновесие, условно названо химическим потенциалом.

Определение химического потенциала негидростатически напряженного твердого тела, исходя из условия локального равновесия двух твердых фаз вдоль плоскости с нормальным напряжением $\lambda(\vec{n})$, было дано также И. Идой [249]. Для границы двух фаз с $\lambda(\vec{n})$ имеем, согласно [249]:

$$\{\mu_2(\vec{n}) - \mu_1(\vec{n})\}\,\delta N \leqslant 0, \tag{II.19}$$

где

$$\mu_1(\vec{n}) = f - v_1\lambda(\vec{n}), \quad \mu_2(\vec{n}) = f - v_2\lambda(\vec{n}), \tag{II.20}$$

f — свободная энергия Гельмгольца, δN — число молей вещества, перешедшее из первой фазы во вторую через граничную плоскость. Если две фазы находятся в равновесии при данной граничной плоскости, то

$$\mu_1(\vec{n}) = \mu_2(\vec{n}). \tag{II.21}$$

Если же $\mu_1(\vec{n}) > \mu_2(\vec{n})$, то разность (II.19) отрицательна, поскольку $\delta N > 0$, т. е. должен идти рост фазы с меньшим значением $\mu(\vec{n})$. Из-за этих важных свойств функция $\mu(\vec{n})$, с помощью которой определяется равновесие или направленность химического превращения, может быть, как отмечает И. Ида, названа химическим потенциалом напряженного твердого тела при граничной поверхности с нормальным напряжением $\lambda(\vec{n})$.

Условие равновесия (II.21) и определение $\mu(\vec{n})$ равенствами (II.20) совпадает, как указывает и И. Ида, с результатом А. Маклеллена [272], а также У. Кэмба и Дж. В. Гиббса.

Способом, близким к способу А. Маклеллена [274], вопрос о локальном равновесии между твердым телом с флюидом и двумя твердыми телами на граничной плоскости с нормальным сжимающим напряжением P_n недавно рассмотрел М. Патерсон [281] и получил те же условия локального равновесия и выражение локального химического потенциала.

А. Ханига [236], используя обосновываемый им вариационный принцип (для минимума полной внутренней энергии системы), приходит к выводу, что условие равновесия на границе фаз при инкогерентном превращении определяется равенством

$$f^{(1)} - \tau^{(1)}\sigma_{nn} = f^{(2)} - \tau^{(2)}\sigma_{nn}, \tag{II.22}$$

где σ_{nn} — нормальное напряжение (растягивающее) на границе фаз, τ и f — удельные объем и свободная энергия Гельмгольца первой и второй фаз. Как видим, это условие аналогично приведенным выше. А. Ханига, называя локальное равновесие на границе фаз парциальным равновесием, отмечает, что оно согласуется с теориями Дж. В. Гиббса и У. Кэмба.

Некоторые положения, формально согласующиеся с теорией локального равновесия Гиббса, содержатся в работе М. Кумазавы [262].

Наиболее важным моментом теории М. Кумазавы является введение компонентов объема V_{ij}, сопряженных с компонентами тензора напряжений P_{ij} (растягивающих напряжений), для чего в основном уравнении приращения энергии

$$dU = TdS + VP_{ij}d\varepsilon_{ij} \qquad (II.23)$$

(где U — внутренняя энергия, S — энтропия, ε_{ij} — компоненты тензора деформации, V — объем до деформации; по индексам i, j, равным 1, 2, 3, производится суммирование) объем V умножается на каждое $d\varepsilon_{ij}$, и уравнение принимает вид

$$dU = TdS + P_{ij}dV_{ij}, \qquad (II.24)$$

где

$$dV_{ij} = Vd\varepsilon_{ij}. \qquad (II.25)$$

Физический смысл приращений dV_{ij} в уравнении (II.24) совершенно ясен. Они означают полные (суммарные) увеличения за счет упругих деформаций, размеров данного твердого тела в направлениях координатных осей (dV_{11}, dV_{22}, dV_{33}), а также полные сдвиги (dV_{12}, dV_{13}, dV_{23}). Применяя метод преобразования Лежандра *, М. Кумазава получил различные характеристические функции, в том числе и несколько разновидностей функций $\Phi_{T,P_{ij}}$, которые формально соответствуют свободной энергии Гиббса для гидростатического давления ($G = U - TS + PV$ и $dG = -SdT + VdP$):

$$\Phi_{T,P_{ij}} = U - TS - P_{ij}V_{ij}, \qquad (II.26)$$

$$d\Phi_{T,P_{ij}} = -SdT - V_{ij}dP_{ij}, \qquad (II.27)$$

$$\Phi_{T,P_{kl}} = U - TS - P_{kl}V_{kl}, \qquad (II.28)$$

$$d\Phi_{T,P_{kl}} = -SdT - V_{kl}dP_{kl} + P_{ij}dV_{ij} \qquad (i \neq k;\ j \neq l). \qquad (II.29)$$

В первых двух формулах независимыми переменными выбраны все P_{ij}, а в остальных — одна или несколько P_{kl} из общего числа P_{ij}.

Рассматривая равновесие двух фаз вдоль некоторой плоскости Z, на которой действует нормальное напряжение P_{zz}, М. Кумазава вводит одномерную функцию

$$\Phi_{T,P_{zz}} = U - TS - P_{zz}V_{zz}, \qquad (II.30)$$

$$d\Phi_{T,P_{zz}} = -SdT - V_{zz}dP_{zz} + P_{ij}dV_{ij} \qquad (i \neq z)\ (j \neq z), \qquad (II.31)$$

---

* Для чего, как известно, надо из обеих частей уравнения (II.24) вычесть $d(TS)$ и $d(P_{ij}V_{ij})$; причем последний дифференциал может относиться как ко всей сумме $P_{ij}V_{ij}$, так и к отдельным ее слагаемым.

которая, как он замечает, сходна с химическим потенциалом, определенным в работах У. Кэмба [255, 256] *:

$$\mu_{P_k} = U - TS - P_k V. \qquad (II.32)$$

Введение в основное уравнение термодинамики (II.23) переменных dV_{ij} и применение к нему преобразования Лежандра с целью получения функций, зависящих от P_{ij}, являются корректными математическими операциями, которые в определенных случаях могут оказаться полезными. Существенная трудность состоит в четком определении компонентов объема V_{ij}, т. е. в интегрировании (II.25). М. Кумазава полагает, что компоненты объема V_{ij}, могут быть получены интегрированием (II.25) от абсолютного нуля до конечного состояния в три этапа, причем в результате первого и практически полного этапа интегрирования получается куб, ребра которого параллельны координатным осям, а объем V^c почти равен конечному объему твердого тела. Следующие два этапа интегрирования дают лишь небольшую добавку второго порядка к V^c за счет деформаций e_{ij} (второй этап) и ε_{ij} (третий этап), так что объемы V_0 и V, полученные после второго и третьего этапов интегрирования, связаны с V^c соотношениями

$$V_0 = V^c (1 + e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}), \qquad (II.33)$$

$$V = V_0 (1 + \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}). \qquad (II.34)$$

В пренебрежении деформациями объемы V^c, V_0 и V практически совпадают:

$$V^c \approxeq V_0 \approxeq V. \qquad (II.35)$$

Из предположения об инвариантности $P_{ij}V^c_{ij}$ относительно преобразования координат (V^c_{ij} — компоненты объема куба) М. Кумазава получает соотношение между нормальными компонентами куба и его объемом

$$V^c_{xx} = V^c_{yy} = V^c_{zz} = \frac{1}{3} V^c. \qquad (II.36)$$

С использованием введенных обозначений и без учета малых членов второго порядка и изменения формы (функции М. Кумазавы $\Phi_{T,P_{ij}}$ в общем случае зависят от формы) дифференциал одномерной функции (II.31) будет иметь вид [262]

$$d\Phi_{T,P_{zz}} = -SdT - \frac{1}{3} (V^c + 3V^c e_{zz})\, dP_{zz}, \qquad (II.37)$$

* Заметим еще раз, что У. Кэмб, следуя Дж. В. Гиббсу, величину μ_{P_k} называет химическим потенциалом вещества твердого тела во флюиде, а не химическим потенциалом твердого тела.

а сама функция

$$\Phi_{T,P_{zz}} = U - TS - \frac{1}{3}(V^c + 3V^c e_{zz})\, P_{zz}, \qquad \text{(II.38)}$$

где $3V^c e_{zz}$ — малая величина второго порядка по сравнению с V^c. На основании (II.35) уравнения (II.37) и (II.38) с хорошим приближением можно заменить выражениями для одномерной функции

$$\mathrm{d}\Phi_{T,P_{zz}} \cong -S\mathrm{d}T - \frac{1}{3} V\mathrm{d}P_{zz}, \qquad \text{(II.39)}$$

$$\Phi_{T,P_{zz}} \cong U - TS - \frac{1}{3} P_{zz} V. \qquad \text{(II.40)}$$

Как видим, одномерные функции М. Кумазавы весьма существенно отличаются от химического потенциала вещества твердого тела в теории локального равновесия Дж. В. Гиббса и У. Кэмба, а также в приведенных определениях локального химического потенциала. Как будет показано ниже, потенциалы М. Кумазавы довольно близки к определению химического потенциала, даваемого Дж. Ферхугеном [307], и отличаются только наличием членов, учитывающих изменение формы.

Функции М. Кумазавы, не учитывающие изменения массы на некоторой фиксированной границе фаз, имеют абсолютный характер, т. е. относятся ко всему твердому телу. Заметим также, что при переходе к гидростатическим условиям одномерные функции не приводятся к обычному выражению свободной энергии Гиббса из-за множителя $\frac{1}{3}$.

Несмотря на существенное отличие (II.40) от локального химического потенциала для равновесия двух фаз вдоль граничной плоскости, где действует нормальное напряжение P_{zz}, М. Кумазава получает в первом приближении уравнение Клаузиуса — Клапейрона [262, с. 179], которое следует и из теории локального равновесия [27, 267]:

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}P_{zz}} = \frac{\Delta V}{\Delta S}. \qquad \text{(II.41)}$$

Такой результат получился потому, что для двух фаз (I и II), граничащих вдоль плоскости с нормальным напряжением P_{zz}, М. Кумазава вводит допущение о равных объемах «стандартного куба» V^c и равенстве компонентов деформации e_{ij} за исключением e_{zz}. Без такого допущения вместо уравнения Клаузиуса — Клапейрона будем иметь уравнение

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}P_{zz}} = -\frac{1}{3}\frac{\Delta V^c}{\Delta S} - \frac{\Delta (V^c e_{zz})}{\Delta S}, \qquad \text{(II.42)}$$

которое при малых e_{zz} можно считать приближенно равным уравнению

$$\frac{dT}{dP_{zz}} \approx -\frac{1}{3}\frac{\Delta V}{\Delta S}. \qquad (II.43)$$

Последнее уравнение близко, как будет показано ниже, к уравнению, следующему из теории Дж. Ферхугена для условий однонаправленного сжатия.

Некоторые авторы [81] разделяют основные выводы теории М. Кумазавы. В то же время имеются серьезные критические замечания в ее адрес [250, 249, 272]. А. Маклеллен [272], отмечая большую сложность теории, правильно указывал, что она развита в сущности для гомогенных систем, а не для гетерогенных, состоящих из нескольких фаз, химически взаимодействующих друг с другом на граничных поверхностях. С этим соглашается и И. Ида [249].

К. Ито [250] считает, что компоненты объема V_{ij} не являются параметрами состояния. Правильнее считать, что формально они являются параметрами состояния, однако конкретный физический смысл их, как и необходимость использования, не выяснены окончательно.

Переменные dV_{ij}, аналогичные таковым у М. Кумазавы, недавно применил Р. Де Бур [216] в уравнении для приращения энергии неизотропно напряженного твердого тела. Однако он указывает на невозможность точного определения V_{ij} и не использует их при определении химического потенциала и фазового равновесия.

ТЕОРИИ АБСОЛЮТНОГО ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

По теории абсолютного химического потенциала предполагается, что негидростатически напряженная твердая фаза в состоянии однородной деформации может быть охарактеризована обобщенной свободной энергией Гиббса — химическим потенциалом, имеющим одно и то же значение во всей фазе, а также на ограничивающих ее поверхностях.

В работах Р. Горансона [227] и Г. Макдональда [268] химический потенциал негидростатически напряженного твердого тела определяется одинаковым, как отметил У. Кэмб [256], выражением

$$\mu = u - Ts - \sigma_{ij}\varepsilon_{ij}v_0, \qquad (II.44)$$

где v_0 — мольный объем в состоянии, предшествующем деформации, σ_{ij} и ε_{ij} — компоненты тензоров напряжения и деформации *.

Такие же определения даются Дж. Райсом [286], Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшицем [61]. Часто выражение (II.44) относят к единице объема.

---

* В своей более поздней работе [228] при рассмотрении процесса крипа как процесса перекристаллизации в условиях избыточного направленного давления Р. Горансон использовал теорию локального равновесия.

Тогда

$$\mu_v = u_v - Ts_v - \sigma_{ij}\varepsilon_{ij}, \tag{II.45}$$

где μ_v, u_v, s_v — удельные величины.

Очевидно, что (II.45) легко получается из основного уравнения термодинамики ($du = Tds + v_0\sigma_{ij}d\varepsilon_{ij}$), отнесенного к единице объема:

$$du_v = Tds_v + \sigma_{ij}d\varepsilon_{ij}. \tag{II.46}$$

Для этого, используя преобразование Лежандра, следует из обеих частей равенства (II.46) отнять дифференциалы d (Ts_v) и d $(\sigma_{ij}\varepsilon_{ij})$. В результате получим [286, 61]

$$d(u_v - Ts_v - \sigma_{ij}\varepsilon_{ij}) = d\mu_v = -s_v dT - \varepsilon_{ij}d\sigma_{ij}. \tag{II.47}$$

Умножая обе части равенства (II.47) на v_0, получим (II.44) и

$$d\mu = -sdT - v_0\varepsilon_{ij}d\sigma_{ij}. \tag{II.48}$$

Равенства (II.48) и (II.44) легко получить и путем преобразования Лежандра из основного уравнения термодинамики, отнесенного к молю вещества, если объем при этой математической операции считать постоянным. Таким образом, постоянство объема при интегрировании члена $v_0\sigma_{ij}d\varepsilon_{ij}$ — главное отличие только что рассмотренного вывода химического потенциала от теории М. Кумазавы [262].

Дж. Ферхуген [307] указал, что весьма существенный недостаток уравнения (II.44) состоит в том, что оно не приводится к обычному выражению химического потенциала в случае гидростатического давления (P)

$$\mu = u - Ts + Pv, \tag{II.49}$$

так как вместо (II.49) получается *

$$\mu = u - Ts + P(v - v_0). \tag{II.50}$$

Последнее отмечается также в книге Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица [61].

В уравнениях (II.49) и (II.50) v — мольный объем в состоянии деформации (всестороннее сжатие). Разность $(v - v_0)$ — весьма малая величина. Поэтому член $P(v - v_0)$ очень мал по сравнению с Pv, равно как и член $\sigma_{ij}\varepsilon_{ij}v_0$ очень мал по сравнению с Pv или $\overline{P}v$ ($\overline{P}$ — среднее давление). Следовательно, в выражениях (II.44) и (II.50) членами $\sigma_{ij}\varepsilon_{ij}v_0$ и $P(v - v_0)$ можно при сравнении с (II.49) вообще пренебречь, т. е. приближенно считать, что

$$\mu \cong u - Ts.$$

Таким образом, выражения (II.44) и (II.50), близкие к последнему, нет оснований считать выражениями химических потенциалов,

---

* При гидростатическом давлении $\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} = \frac{v - v_0}{v_0}$, причем $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = \varepsilon_{33}$, $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33} = -P$; $\sigma_{ij}\ (i \neq j) = 0$. Подставляя эти значения ε_{ij} и σ_{ij} в (II.44), получаем (II.50).

так как они практически совпадают с выражением свободной энергии Гельмгольца. К этому можно еще добавить, что с помощью (II.44) и (II.50) нельзя получить уравнения типа Клаузиуса — Клапейрона для фазовых переходов первого рода. Выражение (II.44) можно, очевидно, использовать при оценке эффектов второго порядка, связанных с упругими деформациями.

Дж. Ферхуген [307, 162] дал определение химического потенциала, существенно отличающееся от рассмотренных:

$$\mu = u - Ts + \bar{P}v - AXv_0, \tag{II.51}$$

$$d\mu = -s dT + v d\bar{P} - v_0 A dX, \tag{II.52}$$

где A — октаэдрический сдвиг, X — октаэдрическое скалывающее напряжение:

$$A = \sqrt{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_3)^2 + (\varepsilon_3 - \varepsilon_1)^2};$$

$$X = \frac{1}{3}\sqrt{(P_1 - P_2)^2 + (P_2 - P_3)^2 + (P_1 - P_3)^2},$$

ε_i и P_i $(i = 1, 2, 3)$ — главные деформации и напряжения, $\bar{P} = \frac{1}{3}(P_1 + P_2 + P_3)$ — среднее напряжение.

Выражение (II.51) получено Дж. Ферхугеном из уравнения для приращения внутренней энергии

$$dU = TdS - \bar{P}dV + V_0 X dA + \mu dn, \tag{II.53}$$

в котором химический потенциал относится ко всему твердому телу и работа при деформации (dW) раскладывается на работу сдвига ($V_0 X dA$) и работу сжатия ($\bar{P}dV$), связанную с изменением объема *. Уравнение (II.51) можно получить из (II.53) как методом преобразования Лежандра, так и путем интегрирования (по общему методу Гиббса), т. е. рассматривая равномерное расширение системы при постоянных температуре, среднем давлении и октаэдрическом сдвиге. Изменение dV, входящее в $\bar{P}dV$, рассматривается в (II.53) уже не как приращение объема только вследствие упругой деформации, но и как изменение объема, рассматривающегося в качестве пространственного фактора, в результате чего от малого объема можно прийти к сколь угодно большому объему всей системы. Эта же идея, очевидно, лежит и в основе формального вывода потенциала для гидростатического случая.

Определение dV (вследствие деформации) как бесконечно малой части объема всей системы является, в сущности, основным отличием теории Дж. Ферхугена от теории Р. Горансона и других авторов, по которой бесконечно малое изменение объема фактически рассматривается как часть конечного изменения при деформации. В последнем случае интегрирование дает весьма малую «простран-

* В уравнении (II.53) U, S, V, V_0 — энергия, энтропия и объем, отнесенные ко всему твердому телу, тогда u, s, v и v_0 в уравнениях (II.51) и (II.52) — те же величины, отнесенные к одному молю твердого тела.

ственную» величину — конечное изменение объема при деформации, и поэтому выражение химического потенциала не содержит члена, близкого по значению к $\bar{P}v$.

В уравнении (II.51) член AXv_0 крайне мал по сравнению с $\bar{P}v$. Поэтому с хорошим приближением можно принять, что теория Дж. Ферхугена определяет химический потенциал как

$$\mu \cong u - Ts + \bar{P}v \tag{II.54}$$

и, в частности, при одностороннем сжатии ($P_1 \neq 0$, $P_2 = P_3 = 0$)

$$\mu \cong u - Ts + \frac{1}{3} P_1 v. \tag{II.55}$$

В. В. Хлестов [178] правильно заметил, что следуемое из (II.52) соотношение, приводимое и в работе Дж. Ферхугена

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial \bar{P}}\right)_{T,X} = v,$$

строго математически выполняется не во всех случаях, потому что не во всех случаях соблюдается условие $X = \text{const}$, к тому же трудно или невозможно контролировать степень отклонения от постоянства X. Так, при одностороннем сжатии ($P_1 \neq 0$, $P_2 = P_3 = 0$) с изменением $\bar{P}$, равным $\frac{1}{3} P_1$, изменяется октаэдрическое скалывающее напряжение X, равное $\frac{\sqrt{2}}{3} P_1$, и условие $X = \text{const}$ не выполняется [178].

Однако все же можно говорить о том, что написанное выше соотношение выполняется в соответствии с теорией Дж. Ферхугена с хорошим приближением, причем индекс X при частной производной можно вообще отбросить, т. е. имеем

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial \bar{P}}\right)_T \cong v$$

и, в частности, при одностороннем сжатии

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P_1}\right)_T \cong \frac{1}{3} v.$$

Эти результаты являются следствием того, что в уравнении (II.52) член $v_0 A \mathrm{d}X$ на порядок меньше, чем $v\mathrm{d}\bar{P}$ (из-за крайне малого значения октаэдрического сдвига A), и им можно пренебречь. Полученные приближенные соотношения можно рассматривать как следуемые из уравнений (II.54) и (II.55).

Выражение химического потенциала (II.55) практически совпадает с определением М. Кумазавы (уравнение (II.40)). Таким образом, между столь различными по характеру подхода теориями Дж. Ферхугена и М. Кумазавы много общего. Основное количественное отличие теории М. Кумазавы состоит в введении члена,

который может быть соизмерим с $\overline{P}v$ и определяется возможным изменением формы твердого тела.

Выражение для химического потенциала внутри фазы, совпадающее с (II.54), дает А. Маклеллен [273], исходя из рассматриваемого им условия равновесия внутри фазы. Определяемый таким образом внутрифазный химический потенциал относится ко всему выделенному объему внутри фазы и имеет абсолютный характер.

Точки зрения об однородности химического потенциала для всего негидростатически напряженного твердого тела придерживается В. С. Соболев с соавторами [150, 154]. В. С. Соболев одним из первых, как и Г. Макдональд [267], поднял проблему термодинамически устойчивой ориентировки анизотропных кристаллов в поле напряжений.

Согласно В. С. Соболеву, кристаллическую фазу можно охарактеризовать термодинамическим потенциалом Φ:

$$\Phi = \Phi^0 - F, \tag{II.56}$$

где Φ^0 — термодинамический потенциал при отсутствии давления, F — упругая энергия деформации при всестороннем сжатии.

При одностороннем сжатии, согласно В. С. Соболеву,

$$\Phi = \Phi^0 - F_{\max}, \tag{II.57}$$

где $F_{\max}$ — максимальная упругая энергия деформации при одностороннем сжатии.

Можно, очевидно, полагать, что приведенные определения термодинамического потенциала (II.56) и (II.57) совпадают с определениями Р. Горансона, Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшица и др. (II.50) и (II.44), причем

$$\Phi^0 = u - Ts,$$

$$F = P(v - v_0),$$

$$F_{\max} = \sigma_{ij}\varepsilon_{ij}v_0.$$

В. В. Хлестов [178] постулировал общее, относящееся ко всему твердому телу в условиях неравносторонних нагрузок выражение химического потенциала

$$\mu = u - Ts + F_{об}, \tag{II.58}$$

где $F_{об}$ — объемная энергия тела, равная работе, «необходимой для образования при имеющихся нагрузках свободного объема, по величине и форме совпадающего с данным телом в данных условиях» [178]. $F_{об}$ определяется как работа, затрачиваемая при расширении некоторого объема — от нулевого значения (точка в начале координат) до конкретного объема и формы твердого тела, ограниченного поверхностью

$$\Phi(x, y, z) = 0.$$

В статье [178] дается выражение для $F_{об}$ с учетом действующих нормальных напряжений $P(x, y)$ на каждый элемент поверхности

твердого тела. При переходе к гидростатическим условиям уравнение (II.58) превращается в обычное равенство

$$\mu = u - Ts + Pv.$$

Очевидно, что входящая в (II.58) величина $F_{об}$ существенно велика и имеет тот же порядок, что и Pv. Это в определенной степени сближает теорию В. В. Хлестова с теориями Дж. Ферхугена и М. Кумазавы и отличает ее от теории Р. Горансона и других авторов. В. В. Хлестов предполагает также иногда использовать вместо (II.58) выражение

$$\mu = u - Ts + F^*_{об} - F_{упр}, \qquad (II.59)$$

где $F^*_{об}$ — объемная энергия недеформированного тела. Она получается так же, как работа при расширении в поле напряжений, но конечные объем и форма твердого тела берутся при состоянии, когда сняты все нагрузки (эти объем и форма, конечно, крайне незначительно отличаются от объема и формы тела в деформированном состоянии). $F_{упр}$ — энергия упругой деформации. Если сопоставить уравнение (II.59) с уравнением Дж. Ферхугена (II.51), то, очевидно, можно говорить, что величины $F^*_{об}$, $\overline{P}v$ и $F_{упр}$, AXv_0 будут одного порядка.

Если одновременно с ориентированными нагрузками действует и гидростатическое давление флюида $P_{фл}$, то уравнение (II.58) принимает, согласно В. В. Хлестову, вид

$$\mu = u - Ts + P_{фл}v + \Delta F_{стр}, \qquad (II.60)$$

где $\Delta F_{стр}$ — объемная энергия, связанная с действием ориентированных нагрузок.

В частности, для твердого тела с постоянным сечением, находящегося под направленным давлением P_1 (нормально к сечению) и соприкасающегося боковой поверхностью с жидкостью с давлением $P_{фл}$, химический потенциал [178]

$$\mu = \mu(T, P_{фл}) + P_1 v_0, \qquad (II.61)$$

где

$$\mu(T, P_{фл}) = u - Ts + P_{фл}v. \qquad (II.62)$$

Поскольку v_0 практически равно v, то выражение (II.61) можно переписать как

$$\mu \cong u - Ts + v(P_{фл} + P_1). \qquad (II.63)$$

Как видно, выражения (II.61) и (II.63), хотя и имеют один порядок с выражениями Дж. Ферхугена, все же заметно от них отличаются. Действительно, по теории Дж. Ферхугена для данного случая

$$\mu \cong u - Ts + v\,\frac{P_1 + 2P_{фл}}{3}. \qquad (II.64)$$

Приведенный обзор работ демонстрирует не только два основных диаметрально противоположных момента в определении химического потенциала — теория локального (одномерного) химического потенциала и теория абсолютного потенциала, но иногда и существенные расхождения в пределах одной общей теории, а также дискуссионные моменты.

В работах, согласующихся с теорией локального равновесия Дж. В. Гиббса, химический потенциал негидростатически напряженного твердого тела определяется только из условия фазового равновесия вдоль некоторой межфазной граничной плоскости. Определенный таким образом химический потенциал носит в известной мере условный характер, что подчеркивалось некоторыми авторами [172, 281]. В связи с этим заслуживает внимания определение химического потенциала негидростатически напряженного твердого тела как частной производной по массе некоторой характеристической функции этого тела, например внутренней энергии. Определенный таким образом химический потенциал не будет зависеть от условия фазового равновесия. Решение указанной задачи было предпринято автором в работах [97, 98] и излагается ниже.

Теории абсолютного химического потенциала грубо можно разделить на две группы. В соответствии с теориями первой группы [227, 286 и др.] напряженное состояние весьма мало сказывается на величине химического потенциала. Последний определяется с хорошим приближением как свободная энергия Гельмгольца. Теории первой группы могут быть использованы при оценке эффектов второго порядка, связанных с упругими деформациями.

По теориям второй группы [307 и др.] влияние негидростатических нагрузок на величину химического потенциала значительно и сопоставимо по порядку с членом Pv. Теории этой группы «претендуют» на описание тех же фазовых превращений (например, твердое тело — жидкость), что и теории локального химического потенциала. Общая дискуссионность проблемы химического потенциала, наличие априорных допущений в каждой теории требуют постановки специальных экспериментов с целью проверки теоретических результатов. Выполненные в этом направлении работы изложены ниже.

При обсуждении проблемы химического потенциала и фазового равновесия негидростатически напряженных твердых тел необходимо учитывать существование двух принципиально различных классов фазовых переходов — инкогерентных и когерентных [273, 211, 22, 76, 100].

При инкогерентных переходах фазы разделены резкими границами, и само превращение осуществляется переносом атомов через границы путем диффузии. При этом атомы перемещаются на расстояния, заметно превышающие те, которые существуют в

кристаллической решетке. Зародыши устойчивой фазы в пределах неустойчивой также имеют резкие границы и растут в результате диффузионного переноса атомов. Важнейшей особенностью инкогерентных превращений, крайне важной при анализе в негидростатических условиях, является то, что изменение массы на различных поверхностях, ограничивающих твердое тело, совершается независимо (автономно) [100].

При когерентных переходах исходная фаза превращается в конечную таким образом, что последняя имеет строго определенную и одинаковую во всем объеме кристаллографическую ориентировку, определяемую кристаллографической ориентировкой исходной фазы. Можно сказать, что атомная структура новой фазы согласована (когерентна) со структурой старой фазы. При этом переходе фазы (если они могут сосуществовать) не отделены друг от друга резкими границами, и суть превращения состоит в коллективном смещении атомов, что приводит сразу к формированию новой структуры в пределах некоторого объема старой фазы.

Инкогерентные фазовые переходы образуют, по-видимому, основную и широко распространенную группу превращений. Они включают переходы как первого, так и второго рода. К инкогерентной группе относятся также превращения на границе кристалл — жидкость, кристалл — пар, жидкость — пар.

Когерентные превращения в большинстве должны быть переходами второго рода либо близкими к ним, т. е. легко осуществляться небольшим смещением кристаллической решетки [76, 22]. Пользуясь терминологией М. Бюргера [22], когерентные переходы можно назвать переходами типа смещения, а инкогерентные — реконструктивными переходами. В книге К. Мейера [76] когерентные переходы отнесены к группе спонтанных (перекидных) процессов, при которых почти не происходит образования зародышей и роста кристаллов (роль диффузии крайне незначительна), что обусловлено близким родством решеток. Инкогерентные переходы отнесены к группе медленных, протекающих со скоростью диффузии.

Хорошим примером когерентного обратимого перехода может служить α-β-переход в кварце, при котором сохраняется ориентировка оптической оси [301, 211, 275].

К когерентным переходам с определенными оговорками могут быть иногда отнесены: 1) двойникование в кристаллах под действием сдвиговых напряжений [274, 294]; 2) когерентное осаждение флюидного, или мобильного, компонента в кристалле, в результате чего в кристалле-хозяине образуются локальные участки (домены) другого состава, непрерывно переходящие в решетку кристалла-хозяина [264, 294] и 3) некоторые другие процессы [294]. Когерентное осаждение, а также растворение широко проявляются в металлах, например осаждение карбида железа в железе [264].

Примером когерентного перехода является также анизотропное набухание твердого или эластично-упругого тела, вызванное поглощением компонента. Термодинамика такого процесса, в какой-то

степени аналогичного когерентному осаждению флюидного компонента в твердой фазе, рассматривается С. С. Никольским [90].

Определение флюидного (жидкого), или мобильного, компонента в кристалле было дано Дж. В. Гиббсом [27] как компонента, свободно без пассивных сопротивлений перемещающегося в твердом теле. При равновесии, согласно Дж. В. Гиббсу, химический потенциал этого компонента одинаков во всей системе, в том числе и в каждом элементарном участке твердого тела. Когерентные переходы с участием флюидного компонента рассматриваются в работах [294, 264]. Мы на них останавливаться не будем.

ГЛАВА III

ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ НЕГИДРОСТАТИЧЕСКИ НАПРЯЖЕННОГО ТВЕРДОГО ТЕЛА ПРИ ИНКОГЕРЕНТНЫХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ

Как указывалось выше, к классу инкогерентных превращений относятся превращения, при которых фазы разделены резкими границами и само превращение происходит вследствие диффузионного переноса атомов через эти границы. Важнейшей особенностью инкогерентных переходов является то, что изменение массы на различных поверхностях, ограничивающих твердое тело, совершается независимо (автономно).

Автономный характер массообмена лежит в основе даваемого ниже вывода химического потенциала неизотропно напряженного твердого тела с массой, меняющейся по некоторой граничной плоскости. Это отвечает, как доказывается ниже, случаю локального (одномерного) химического потенциала.

ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ НЕГИДРОСТАТИЧЕСКИ НАПРЯЖЕННОГО ТВЕРДОГО ТЕЛА, МАССА КОТОРОГО МЕНЯЕТСЯ НЕЗАВИСИМО ПО ГРАНИЧНОЙ ПЛОСКОСТИ С ФИКСИРОВАННЫМ ПОЛОЖЕНИЕМ В ПОЛЕ НАПРЯЖЕНИЙ

Рассмотрим, следуя Дж. В. Гиббсу, кубик твердого тела, сжатого в трех направлениях жидкостями с давлениями P_f', P_f'', P_f''' [97]. Жидкости, естественно, должны быть при этом отгорожены друг от друга жесткими перегородками (см. рис. 5). Твердое тело находится в состоянии однородного напряжения и деформации. Давления жидкостей (P_f', P_f'', P_f'''), действующие на параллельные грани, совпадают с главными напряжениями в твердом теле. Согласно Дж. В. Гиббсу, химические потенциалы вещества твердого тела будут иметь в трех флюидах разные значения, определяемые уравнениями (II.11)

$$\left.\begin{aligned} \mu_f' &= u - Ts + P_f' v, \\ \mu_f'' &= u - Ts + P_f'' v, \\ \mu_f''' &= u - Ts + P_f''' v, \end{aligned}\right\} \qquad \text{(III.1)}$$

где μ_f', μ_f'', μ_f''' — химические потенциалы вещества твердого тела (но не самого твердого тела) в жидкости с давлениями соответственно P_f', P_f'', P_f'''; u, s, v — мольные внутренняя энергия, энтропия и объем.

Уравнения (III.1) выражают условия химического равновесия трех пар граней с соответствующими жидкими растворами.

Предположим, что можно ввести понятие химического потенциала твердого тела на границе с тем или иным флюидом. В данном случае необходимо ввести три таких потенциала: μ_s', μ_s'', μ_s''', и для вариации внутренней энергии кубика твердого тела получим следующее выражение:

$$dU_s = TdS_s - X^2(P_f' dX_1 + P_f'' dX_2 + P_f''' dX_3) + \\ + \mu_s' dn_s' + \mu_s'' dn_s'' + \mu_s''' dn_s'''. \qquad (III.2)$$

В этом уравнении X — ребро кубика; dX_1, dX_2, dX_3 — бесконечно малые смещения граней кубика, находящихся в контакте с жидкостями (флюидами) с давлениями P_f', P_f'' и P_f''' соответственно; $X^2(P_f' dX_1 + P_f'' dX_2 + P_f''' dX_3)$ — механическая работа, совершаемая при упругой деформации твердого тела; μ_s', μ_s'', μ_s''' — химические потенциалы твердого тела, соотнесенные с поверхностями, которые соприкасаются с жидкостями с давлениями соответственно P_f', P_f'', P_f'''; dn_s', dn_s'', dn_s''' — бесконечно малые количества вещества твердого тела, которыми оно обменивается с жидкостями (флюидами) с давлениями P_f', P_f'', P_f'''.

Более точное определение химических потенциалов μ_s', μ_s'', μ_s''' будет следующим: μ_s', μ_s'', μ_s''' — это химические потенциалы твердого тела, масса которого независимо изменяется по поверхностям, соприкасающимся с жидкостями с давлениями P_f', P_f'', P_f'''. Из уравнения (III.2) следует, что μ_s', μ_s'', μ_s''' определяются как частные производные внутренней энергии по массе:

$$\left.\begin{aligned} \mu_s' &= \left(\frac{\partial U_s}{\partial n_s'}\right)_{S_s, X_1, X_2, X_3}, \\ \mu_s'' &= \left(\frac{\partial U_s}{\partial n_s''}\right)_{S_s, X_1, X_2, X_3}, \\ \mu_s''' &= \left(\frac{\partial U_s}{\partial n_s'''}\right)_{S_s, X_1, X_2, X_3}, \end{aligned}\right\} \qquad (III.3)$$

и, таким образом, $\mu_s' \neq \mu_s''$, если $P_f' \neq P_f''$, т. е. химические потенциалы твердого тела, соотнесенные с поверхностями, по-разному ориентированными в поле напряжений, не равны, хотя свойства однородно напряженного твердого тела везде одинаковы.

Представим (III.2) в виде

$$dU_s = TdS_s - P_f' dV_s' - P_f'' dV_s'' - P_f''' dV_s''' + \\ + \mu_s' dn_s' + \mu_s'' n_s'' + \mu_s''' n_s''', \qquad (III.4)$$

где dV_s', dV_s'', dV_s''' — увеличения объема в направлениях P_f', P_f'', P_f''' ($dV_s' = X^2 dX_1$ и т. д.). Проинтегрируем уравнение (III.4), что отражает увеличение кубика твердого тела за счет возрастания его массы на соответствующих гранях, нормальных к P_f', P_f'', P_f''' (грани при этом смещаются по нормали к ним). Пусть увеличения масс n_s', n_s'', n_s''' невелики, тогда можно допустить, что при увеличении объема кубика условия его деформации почти не меняются. Очевидно, что при увеличении массы на трех парах граней энергия (U_s), энтропия (S_s) и общий объем (V_s) будут увеличиваться пропорционально суммарной массе ($n_s' + n_s'' + n_s'''$), так как удельные и мольные значения энергии, энтропии и объема одинаковы по всему кубику твердого тела.

Суммарное увеличение U_s, S_s, V_s можно представить в виде сумм, составленных из трех слагаемых, каждое из которых пропорционально массам n_s', n_s'' и n_s''', т. е. $U_s = U_s' + U_s'' + U_s'''$ и т. д. Тогда результат интегрирования уравнения (III.4) можно записать в виде равенства

$$U_s' + U_s'' + U_s''' = T(S_s' + S_s'' + S_s''') - \\ - P_f'V_s' - P_f''V_s'' - P_f'''V_s''' + \mu_s'n_s' + \mu_s''n_s'' + \mu_s'''n_s''', \qquad \text{(III.5)}$$

которое приведем к виду

$$(U_s' - TS_s' + P_f'V_s' - \mu_s'n_s') + (U_s'' - TS_s'' + P_f''V_s'' - \mu_s''n_s'') + \\ + (U_s''' - TS_s''' + P_f'''V_s''' - \mu_s'''n_s''') = 0. \qquad \text{(III.6)}$$

Поскольку мы приняли, что изменения масс на граничных поверхностях (гранях) кубика твердого тела совершаются независимо (автономно), то взятые в скобки выражения в уравнении (III.6) независимы друг от друга, ибо они пропорциональны одной из произвольных масс n_s', n_s'', n_s'''. Следовательно, выражения в скобках в уравнении (III.6) равны нулю, и мы получим следующие определения химических потенциалов твердого тела на границе с разными давлениями P_f', P_f'', P_f''':

$$\left.\begin{aligned} \mu_s' &= \frac{U_s' - TS_s' + P_f'V_s'}{n_s'} = u_s - Ts_s + P_f'v_s, \\ \mu_s'' &= \frac{U_s'' - TS_s'' + P_f''V_s''}{n_s''} = u_s - Ts_s + P_f''v_s, \\ \mu_s''' &= \frac{U_s''' - TS_s''' + P_f'''V_s'''}{n_s'''} = u_s - Ts_s + P_f'''v_s. \end{aligned}\right\} \qquad \text{(III.7)}$$

Как видно из уравнений Дж. В. Гиббса (III.1) и уравнений (III.7), химический потенциал вещества твердого тела во флюиде и химический потенциал самого твердого тела на границе с данным флюидом определяются одним и тем же выражением ($u_s - Ts_s +$

$+ P_f v_s$), которое, очевидно, не зависит от природы флюида, а также от того, флюид или твердые тела давят на грани кубика твердого тела (вывод (III.7) из (III.2) в этом отношении достаточно общий).

Равновесие рассмотренного кубика твердого тела с тремя жидкостями (флюидами) различной физической природы может быть, следовательно, охарактеризовано либо уравнениями Дж. В. Гиббса (III.1), либо аналогичными им уравнениями

$$\left.\begin{aligned} \mu_f' &= \mu_s', \\ \mu_f'' &= \mu_s'', \\ \mu_f''' &= \mu_s''', \end{aligned}\right\} \qquad \text{(III.8)}$$

где μ_f', μ_f'', μ_f''' определяются из выражений (III.7).

Рассмотрим другой, несколько более общий вывод химического потенциала твердого тела, обменивающегося массой по некоторой граничной плоскости с фиксированным положением в поле напряжений [98]. Химический потенциал снова определяется как производная внутренней энергии по массе. Как и в первом случае, рассматриваем однородно напряженное однокомпонентное твердое тело.

Воспользуемся аддитивным свойством внутренней энергии и энтропии:

$$U = un, \qquad \text{(III.9)}$$

$$S = sn, \qquad \text{(III.10)}$$

где u и s — мольные значения внутренней энергии и энтропии твердого тела, n — число молей. Тогда

$$\mathrm{d}U = n\mathrm{d}u + u\mathrm{d}n, \qquad \text{(III.11)}$$

$$\mathrm{d}S = n\mathrm{d}s + s\mathrm{d}n. \qquad \text{(III.12)}$$

Согласно второму началу термодинамики [286, 61]:

$$\mathrm{d}u = T\mathrm{d}s + v\sum_i^3\sum_j^3 \sigma_{ij}\mathrm{d}\varepsilon_{ij}, \qquad \text{(III.13)}$$

где T — температура, v — мольный объем твердого тела в исходном деформированном (но до изменения деформации) состоянии, σ_{ij} и ε_{ij} — компоненты тензоров напряжения и деформации.

Величины $u\mathrm{d}n$ и $s\mathrm{d}n$ — изменения внутренней энергии и энтропии твердого тела вследствие обмена массой с внешней средой. При инкогерентных превращениях этот обмен совершается в общем случае независимо на отдельных поверхностях. Будем принимать, что последние при этом перемещаются в направлении нормали к ним (при увеличении массы твердого тела та или иная его поверхность движется в положительном направлении нормали).

Предположим, что изменение массы твердого тела происходит на какой-либо одной поверхности. Представим моль твердого тела

в форме параллелепипеда, одной из граней которого является выбранная нами поверхность (рис. 7). Ребра этого параллелепипеда обозначим через x_1, x_2, x_3 ($v = x_1x_2x_3$), причем выбранную поверхность определим как x_2x_3, перемещение ее (при изменении массы) будет происходить в направлении ребра x_1.

Оси координат выберем таким образом, чтобы σ_{ii} и ε_{ii} были параллельны x_i ($i = 1, 2, 3$). Тогда изменения длины ребер x_1, x_2, x_3 вследствие деформации будут:

$$x_1 d\varepsilon_{11} = dx_1, \qquad (III.14)$$

$$x_2 d\varepsilon_{22} = dx_2, \qquad (III.15)$$

$$x_3 d\varepsilon_{33} = dx_3, \qquad (III.16)$$

поскольку ε_{11}, ε_{22}, ε_{33} являются относительными удлинениями ребер.

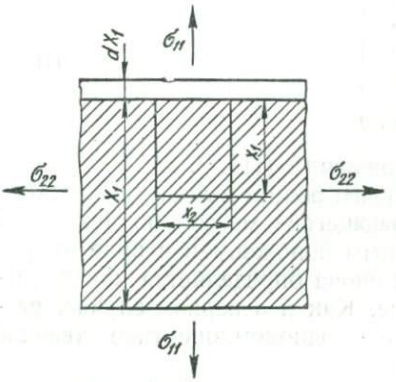

Рис. 7. Твердое тело в поле напряжений $\{\sigma_{ij}\}$, обменивающееся массой по граничной плоскости, нормальной к σ_{11}, в направлении x_1 и X_1.

С помощью выражений (III.14) — (III.16) выражение (III.13) можно представить в виде

$$du = Tds + \sigma_{11}x_2x_3dx_1 + \sigma_{22}x_1x_3dx_2 + \sigma_{33}x_1x_2dx_3 + \delta W_{сдв}, \qquad (III.17)$$

где

$$\delta W_{сдв} = v\sum_i^3\sum_j^3 \sigma_{ij}d\varepsilon_{ij}$$

$$(i \neq j) —$$

работа упругих деформаций сдвига, которые приводят к изменению только формы твердого тела (но не объема). В частном случае сдвиговых деформаций и напряжений может не быть.

Как мы приняли, масса твердого тела меняется лишь в направлении ребра x_1. Поэтому общая длина твердого тела в этом направлении (X_1) будет пропорциональна числу молей n:

$$X_1 = x_1 n, \qquad (III.18)$$

откуда аналогично (III.11), (III.12)

$$dX_1 = ndx_1 + x_1dn. \qquad (III.19)$$

Подставим (III.17) в (III.11) и заменим в полученном выражении величины nds и ndx_1 их значениями из (III.12) и (III.19). Получим

$$dU = TdS + \sigma_{11}x_2x_3dX_1 + \sigma_{22}X_1x_3dx_2 + \sigma_{33}X_1x_2dx_3 + n\delta W_{сдв} + (u - Ts - \sigma_{11}x_1x_2x_3)\,dn\ . \qquad (III.20)$$

Из уравнения (III.20) получаем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S, X_1, x_2, x_3, W_{сдв}} = u - Ts - \sigma_{11}v = \mu_s', \qquad (III.21)$$

где μ_s', по аналогии с условиями гидростатического давления, можно назвать химическим потенциалом упруго-деформированного

твердого тела. Из самого вывода уравнения (III.20) ясно, что этот потенциал нужно соотносить с поверхностью, которая перпендикулярна к ребру X_1. Производная $\left(\frac{\partial u}{\partial n}\right)_{S,X_1,x_2,x_3,W_{\text{сдв}}}$ берется при постоянных форме ($\delta W_{\text{сдв}} = 0$) и размерах, а значит, и объеме ($\mathrm{d}X_1 = \mathrm{d}x_2 = \mathrm{d}x_3 = 0$) твердого тела и при постоянной его энтропии. Поэтому она полностью аналогична производной $\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V}$ в случае гидростатического давления.

Мы можем повторить рассуждения для любой другой поверхности твердого тела, например, для поверхностей, перпендикулярных к ребрам x_2, x_3. Для них, соответственно, получим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,x_1,X_2,x_3,W_{\text{сдв}}} = u - Ts - \sigma_{22}v = \mu_s'', \tag{III.22}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,x_1,x_2,X_3,W_{\text{сдв}}} = u - Ts - \sigma_{33}v = \mu_s''', \tag{III.23}$$

где X_2 и X_3 определяются аналогично X_1 (III.18).

Если нормальные напряжения являются сжимающими, т. е. давлениями P_{ii}, то

$$\sigma_{11} = -P_{11},$$
$$\sigma_{22} = -P_{22},$$
$$\sigma_{33} = -P_{33}.$$

Уравнения (III.21) — (III.23) можно переписать так:

$$\mu_s' = u - Ts + P_{11}v, \tag{III.24}$$

$$\mu_s'' = u - Ts + P_{22}v, \tag{III.25}$$

$$\mu_s''' = u - Ts + P_{33}v. \tag{III.26}$$

Таким образом, выражение химического потенциала упруго-деформированного твердого тела, масса которого меняется на граничной поверхности, где приложено давление P_{ii}, определяется как правая часть уравнения (III.1). При этом граничная поверхность (плоскость) смещается по нормали к ней. Полученный результат, как следует из самого вывода уравнений (III.24) — (III.26), не зависит ни от вида фазы, граничащей с твердым телом по данной поверхности, ни от того, находится ли твердое тело в равновесии с этой фазой.

Вариации μ_s', μ_s'' и μ_s''' в соответствии с (III.17), будут следующими:

$$\mathrm{d}\mu_s' = -s\mathrm{d}T + v\mathrm{d}P_{11} + (P_{11} - P_{22})\,x_1x_2\mathrm{d}x_3 + \\ + (P_{11} - P_{33})\,x_1x_2\mathrm{d}x_3 + \delta W_{\text{сдв}}, \tag{III.27}$$

$$\mathrm{d}\mu_s'' = -s\mathrm{d}T + v\mathrm{d}P_{22} + (P_{22} - P_{11})\,x_2x_3\mathrm{d}x_1 + \\ + (P_{22} - P_{33})\,x_1x_2\mathrm{d}x_3 + \delta W_{\text{сдв}}, \tag{III.28}$$

$$d\mu_s''' = -s dT + v dP_{33} + (P_{33} - P_{11}) x_2 x_3 dx_1 + \\ + (P_{33} - P_{22}) x_1 x_3 dx_2 + \delta W_{сдв}. \qquad (III.29)$$

При гидростатическом давлении

$$P_{11} = P_{22} = P_{33} = P, \quad \delta W_{сдв} = 0;$$

и выражения (III.27) — (III.29) приводятся к обычному виду

$$d\mu_s = -s dT + v dP_s.$$

Величины dx_1, dx_2 и dx_3 определяются, как показал еще Е. Рикке [292] (см. также [314, 267]), изменениями нормальных напряжений P_{11}, P_{22} и P_{33} (в соответствии с законом Гука) и температуры:

$$dx_1 = x_1 \frac{dP_{11} - \sigma (dP_{22} + dP_{33})}{E} + x_1 \alpha dT, \qquad (III.30)$$

$$dx_2 = x_2 \frac{dP_{22} - \sigma (dP_{11} + dP_{33})}{E} + x_2 \alpha dT, \qquad (III.31)$$

$$dx_3 = x_3 \frac{dP_{33} - \sigma (dP_{11} + dP_{22})}{E} + x_3 \alpha dT, \qquad (III.32)$$

где E — модуль Юнга, σ — коэффициент Пуассона и α — термический коэффициент линейного расширения $\left(\alpha = \frac{1}{x}\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_{P_{ij}}\right)$. Подставляя (III.30) — (III.32) в уравнения (III.27) — (III.29), получим вариации химических потенциалов переменных интенсивных параметров (T, P_{11}, P_{22}, P_{33}) и $\delta W_{сдв}$.

Используя выражения (III.14) — (III.16), представим уравнения (III.27) — (III.29) в более общем виде, который иногда может оказаться более удобным. В случае обычных напряжений (σ_{ij})

$$d\mu_s' = -s dT - v d\sigma_{11} + v \Big[(\sigma_{22} - \sigma_{11}) d\varepsilon_{22} + (\sigma_{33} - \sigma_{11}) d\varepsilon_{33} + \\ + \sum_i^3 \sum_j^3 \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} \Big] \quad (i \neq j) \qquad (III.33)$$

и аналогично для $d\mu_s''$ и $d\mu_s'''$. При сжимающих напряжениях (давлениях) P_{ij}

$$d\mu_s' = -s dT + v dP_{11} + v [(P_{11} - P_{22}) d\varepsilon_{22} + (P_{11} - P_{32}) d\varepsilon_{33} + \\ + \sum_i^3 \sum_j^3 P_{ij} d\varepsilon_{ij} \Big] \quad (i \neq j) \qquad (III.34)$$

и аналогично для $d\mu_s''$ и $d\mu_s'''$.

Химические потенциалы негидростатически напряженного твердого тела, определяемые уравнениями (III.21) — (III.23) и (III.24)—(III.26), которые в более общей форме лучше записать так:

$$\mu_s^{\sigma_{ii}} = u - Ts - \sigma_{ii} v, \qquad (III.35)$$

$$\mu_s^{P_{ii}} = u - Ts + P_{ii} v \qquad (i = 1, 2, 3), \qquad (III.36)$$

можно назвать локальными, или одномерными, потенциалами в том смысле, что они строго соотносятся только с граничной поверхностью (плоскостью) с нормальным напряжением σ_{ii} или P_{ii}, т. е. с плоскостью, имеющей некоторую фиксированную (локальную) ориентировку в поле напряжений. Химические потенциалы (III.35) и (III.36) различны для плоскостей, по-разному ориентированных в поле напряжений. Как видно, введение этих потенциалов в термодинамику приводит к результатам, полностью согласующимся с теорией Дж. В. Гиббса — теорией локального равновесия негидростатически напряженного твердого тела с жидкостью.

Выражения химического потенциала (III.35), (III.36) легко обобщаются на случай многокомпонентного твердого тела (имеются в виду компоненты именно твердого тела, но не флюидные, жидкие, о которых говорилось выше):

$$\mu_k^{\sigma_{ii}} = \bar{u}_k - T\bar{s}_k - \sigma_{ii}\bar{v}_k, \tag{III.37}$$

$$\mu_k^{P_{ii}} = \bar{u}_k - T\bar{s}_k + P_{ii}\bar{v}_k, \tag{III.38}$$

где индексы $k = 1, 2, 3$ означают компоненты; $\bar{u}_k$, $\bar{s}_k$, $\bar{v}_k$ — парциальные мольные величины (энергия, энтропия, объем).

В заключение этого раздела отметим, что вывод локального химического потенциала как производной внутренней энергии по массе был недавно дан также Р. Де Буром [216]. Вывод Р. Де Бура основан, как и в нашей работе, на том, что при изменении массы твердого тела, имеющего форму куба или параллелепипеда с ребрами X_1, X_2, X_3, по определенной грани, длина тела в направлении, нормальном к этой грани, будет пропорциональна числу молей n, масса которого меняется по грани X_2X_3, нормальной к ребру X_1. Написав для твердого тела выражение вариации внутренней энергии

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P_{11}X_2X_3\mathrm{d}X_1 - P_{22}X_1X_3\mathrm{d}X_2 - \\ - P_{33}X_1X_2\mathrm{d}X_3 + \mu\mathrm{d}n' \tag{III.39}$$

(сходное (с III.2)) и дифференцируя его по массе (при постоянных P_{11}, P_{22}, P_{33}, X_2 и X_3) получим, согласно Р. Де Буру,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{T,P_{ii}} = T\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,P_{ii}} - P_{11}X_2X_3\left(\frac{\partial X_1}{\partial n}\right)_{T,P_{ii}} + \mu. \tag{III.40}$$

А так как по указанному условию

$$X_1 = \frac{V}{X_2X_3} = \frac{vn}{X_2X_3},$$

где $X_2\ X_3 = \mathrm{const}$, то из (III.40) следует [216]

$$u = Ts - P_{11}v + \mu, \tag{III.41}$$

где

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,X_1,X_2,X_3}. \tag{III.42}$$

ОБЩАЯ СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ГИББСА ДЛЯ УПРУГО-ДЕФОРМИРОВАННОГО ТВЕРДОГО ТЕЛА, ОБМЕНИВАЮЩЕГОСЯ МАССОЙ ПО НЕКОТОРОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Как известно, в условиях гидростатического давления из дифференциала свободной энергии Гиббса можно непосредственно получить вариацию химического потенциала как функцию интенсивных параметров. При негидростатическом сжатии твердого тела, обменивающегося массой по плоскости, перпендикулярной к ребру X_1 (при этом $X_1 = n'X_1$, где n' — масса, меняющаяся по данной плоскости), аналогом свободной энергии Гиббса будет служить выражение

$$G' = U - TS + P_{11}X_1x_2x_3 = U - TS + P_{11}n'v. \qquad \text{(III.43)}$$

Действительно, дифференциал этой функции

$$\mathrm{d}G' = -S\mathrm{d}T + X_1x_2x_3\mathrm{d}P_{11} + (P_{11} - P_{22})\,X_1x_3\mathrm{d}x_2 +$$

$$+ (P_{11} - P_{33})\,X_1x_2\mathrm{d}x_3 + n\delta W_{\text{сдв}} + \mu_s'\mathrm{d}n', \qquad \text{(III.44)}$$

откуда перекрестным дифференцированием находим

$$\frac{\partial\mu_s'}{\partial T} = -s; \quad \frac{\partial\mu_s'}{\partial P_{11}} = x_1x_2x_3 = v; \quad \frac{\partial\mu_s'}{\partial x_2} = (P_{11} - P_{22})\,x_1x_3;$$

$$\frac{\partial\mu_s'}{\partial x_3} = (P_{11} - P_{33})\,x_1x_2; \quad \frac{\partial\mu_s'}{\partial W_{\text{сдв}}} = 1.$$

Таким образом, вариация $\mathrm{d}\mu_s'$ определится выражением, тождественно равным (III.27). Если то же деформированное твердое тело обменивается массой на поверхностях, перпендикулярных к ребрам X_2 и X_3, то выражения, аналогичные свободной энергии Гиббса, будут иметь вид

$$G'' = U - TS + P_{22}x_1X_2x_3 = U - TS + P_{22}n''v, \qquad \text{(III.45)}$$

$$G''' = U - TS + P_{33}x_1x_2X_3 = U - TS + P_{33}n'''v, \qquad \text{(III.46)}$$

из которых аналогично (III.44) получим значения $\mathrm{d}G''$ и $\mathrm{d}G'''$.

Заметим также, что уравнение типа (III.44) для $\mathrm{d}G^i$ может быть записано в более общем виде

$$\mathrm{d}G^i = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P_{ii} + V\,[(P_{ii} - P_{jj})\,\mathrm{d}\varepsilon_{jj} + (P_{ii} - P_{kk})\,\mathrm{d}\varepsilon_{kk} +$$

$$+ \delta W_{\text{сдв}}] + \mu^i\mathrm{d}n^i,$$

где $i = 1, 2, 3$ и $i = ', '', '''$; $j, k = 1, 2, 3$; $i \neq j \neq k$.

В условиях гидростатического давления (P_s) на твердую фазу выражения G', G'' и G''' приводятся к обычному виду

$$G = U - TS + P_sV.$$

ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ТВЕРДОГО ТЕЛА, МАССА КОТОРОГО ИЗМЕНЯЕТСЯ ОДНОВРЕМЕННО И ПРОПОРЦИОНАЛЬНО НА ВСЕХ ОГРАНИЧИВАЮЩИХ ЕГО ПЛОСКОСТЯХ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АБСОЛЮТНОГО ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

Если через $\mathrm{d}n$ обозначить общее изменение массы твердого тела, а через $\mathrm{d}n'$, dn'', ..., $\mathrm{d}n^k$ — изменения массы на его отдельных граничных плоскостях, то в рассматриваемом случае выполняется не только очевидное условие

$$\mathrm{d}n = \mathrm{d}n' + \mathrm{d}n'' + \cdots + \mathrm{d}n^k, \tag{III.47}$$

но и условие

$$\mathrm{d}n^k = \gamma \mathrm{d}n, \tag{III.48}$$

где γ — число, меньшее единицы, причем все $\mathrm{d}n^k$ либо пропорциональны друг другу, либо одинаковы. Ради простоты выкладок остановимся на последнем варианте. Будем рассматривать кубик твердого тела, масса которого изменяется согласно условиям (III.47), (III.48), т. е. таким образом, что весь кубик пропорционально увеличивается.

Пусть кубик сжимается в трех направлениях перпендикулярно к граням давлениями P_1, P_2, P_3. Сдвиговых деформаций нет ($\delta W_{\text{сдв}} = 0$). Длина ребра кубика

$$X = x\sqrt[3]{n},$$

где x — ребро кубика, состоящего из одного моля (объем его $v = x^3$). Вариация длины ребра кубика вследствие деформации и изменения массы будет

$$\mathrm{d}X = \sqrt[3]{n}\,\mathrm{d}x + \frac{1}{3}x\frac{\mathrm{d}n}{\sqrt[3]{n^2}}. \tag{III.49}$$

Будем учитывать различия деформации в разных направлениях, обозначая изменение ребер через $\mathrm{d}x'$ и $\mathrm{d}X'$ (параллельно P_1), $\mathrm{d}x''$ и $\mathrm{d}X''$ (параллельно P_2) и $\mathrm{d}x'''$ и $\mathrm{d}X'''$ (параллельно P_3). Тогда из (III.49) следует

$$\mathrm{d}x' = \frac{\mathrm{d}X'}{\sqrt[3]{n}} - \frac{1}{3}x\frac{\mathrm{d}n}{n}, \tag{III.50}$$

$$\mathrm{d}x'' = \frac{\mathrm{d}X''}{\sqrt[3]{n}} - \frac{1}{3}x\frac{\mathrm{d}n}{n}, \tag{III.51}$$

$$\mathrm{d}x''' = \frac{\mathrm{d}X'''}{\sqrt[3]{n}} - \frac{1}{3}x\frac{\mathrm{d}n}{n}. \tag{III.52}$$

Используя уравнения (III.2), (III.12), (III.17), (III.50) — (III.52), получим значения вариации внутренней энергии твердого тела

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - X^2(P_1\mathrm{d}X' + P_2\mathrm{d}X'' + P_3\mathrm{d}X''') + \\ + \left(u - Ts + v\frac{P_1 + P_2 + P_3}{3}\right)\mathrm{d}n. \tag{III.53}$$

Откуда находим химический потенциал

$$\mu_s = \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,X} = u - Ts + \overline{P}v, \qquad \text{(III.54)}$$

где $\overline{P} = \frac{1}{3}(P_1 + P_2 + P_3)$ — среднее давление.

Из (III.54), используя (III.17), находим вариацию $d\mu_s$:

$$d\mu_s = -s dT + v d\overline{P} + x^2 [(\overline{P} - P_1) dx' + (\overline{P} - P_2) dx'' + \\ + (\overline{P} - P_3) dx''']. \qquad \text{(III.55)}$$

Как видно, изменение химического потенциала в этом случае определяется главным образом членами $s dT$ и $v d\overline{P}$. Результаты (III.54) и (III.55) практически совпадают с теми, которые следуют из теорий абсолютного потенциала Дж. Ферхугена [307] и М. Кумазавы [262]*. Так, в случае одноосного сжатия ($P_1 \neq 0$, $P_2 = P_3 = 0$) получим

$$d\mu_s = -s dT + \frac{1}{3} v dP_1 + \\ + x^2 \left(-\frac{2}{3} P_1 dx' + \frac{1}{3} P_1 dx'' + \frac{1}{3} P_1 dx'''\right).$$

Используя закон Гука, согласно которому

$$dx' = -\frac{x}{E} dP_1; \quad dx'' = dx''' = \frac{x\sigma}{E} dP_1,$$

где E — модуль Юнга, σ — коэффициент Пуассона, и пренебрегая термическим расширением, получим

$$d\mu_s = -s dT + \frac{1}{3} v dP_1 + \frac{2v(1+\sigma)P_1}{3E} dP_1. \qquad \text{(III.56)}$$

Уравнение (III.56) — это уравнение для условия одноосного сжатия в статье Дж. Ферхугена [307], в которой твердое тело также рассматривалось в форме прямоугольного параллелепипеда, грани которого сжимаются в трех направлениях давлениями P_1, P_2 и P_3. Таким образом, приходим к заключению, что определение химического потенциала однородно деформированного твердого тела как величины, одинаковой для всего этого тела (в соответствии с трактовкой Дж. Ферхугена), имеет смысл лишь тогда, когда масса твердого тела может меняться согласно условиям (III.47), (III.48) так, что размеры твердого тела уменьшаются или увеличиваются сразу (и пропорционально) в нескольких направлениях. Только в этом случае инкогерентного превращения, который является гипотетическим, получается расхождение с теорией Дж. В. Гиббса и с выражениями химических потенциалов (III.35), (III.36), согласующимися с этой теорией. Не представляет, в принципе, труда расширить

* В применении к рассматриваемому случаю в уравнении М. Кумазавы должен отсутствовать член, учитывающий изменение формы.

полученные выводы на более сложную форму твердого тела и более сложный характер одновременного изменения массы на его граничных плоскостях.

РАВНОВЕСИЕ НЕГИДРОСТАТИЧЕСКИ НАПРЯЖЕННОГО ТВЕРДОГО ТЕЛА С ЖИДКОСТЬЮ (ФЛЮИДОМ) С ПОЗИЦИЙ ТЕОРИЙ ЛОКАЛЬНОГО И АБСОЛЮТНОГО ПОТЕНЦИАЛОВ

Рассмотрим равновесие негидростатически напряженного твердого тела с позиций установленного выше определения локального (одномерного) химического потенциала. Равновесие твердого тела с жидкостью является инкогерентным по своему характеру.

Пусть твердое тело граничит с жидкостью по поверхности, перпендикулярной к ребру X_1. Будем обозначать нижними индексами s и f величины, относящиеся к твердому телу и флюиду. Запишем общее условие равновесия по Дж. В. Гиббсу:

$$\mathrm{d}U_s + \mathrm{d}U_f = T_s\mathrm{d}S_s - P_{11}x_2x_3\mathrm{d}X_1 - P_{22}X_1x_3\mathrm{d}x_2 - P_{33}X_1x_2\mathrm{d}x_3 + \\ + n\delta W_{\text{сдв}} + \mu_s'\mathrm{d}n_s + T_f\mathrm{d}S_f - P_f\mathrm{d}V_f + \mu_f\mathrm{d}n_f \geqslant 0. \qquad \text{(III.57)}$$

Кроме того, должны выполняться следующие условия:

1) постоянство энтропии системы

$$\mathrm{d}S_s + \mathrm{d}S_f = 0;$$

2) постоянство объема системы, причем поскольку границы системы частично проходят по поверхностям твердого тела, то последние при равновесии должны находиться в фиксированном положении

$$x_2x_3\mathrm{d}X_1 + X_1x_3\mathrm{d}x_2 + X_1x_2\mathrm{d}x_3 + \mathrm{d}V_f = 0,$$
$$X_1x_3\mathrm{d}x_2 = 0,$$
$$X_1x_2\mathrm{d}x_3 = 0;$$

3) неизменность формы твердого тела

$$\delta W_{\text{сдв}} = 0;$$

4) постоянство массы системы

$$\mathrm{d}n_s + \mathrm{d}n_f = 0.$$

Из уравнения (III.57) с учетом написанных выше соотношений получаем следующие условия равновесия:

$$\left.\begin{aligned} T_s &= T_f = T, \\ P_{11} &= P_f, \\ \mu_s &= \mu_f. \end{aligned}\right\} \qquad \text{(III.58)}$$

Если твердое тело граничит с флюидом по поверхностям, перпендикулярным к ребрам X_2 или X_3, то во втором и третьем равенствах (III.58) вместо P_{11} и μ_s' появляются, соответственно, P_{22} и μ_s'' или P_{33} и μ_s'''.

Условие сохранения равновесия при меняющихся температуре, давлении флюида и химических потенциалах можно представить равенством

$$d\mu_s' = d\mu_f, \tag{III.59}$$

где согласно (III.27) с учетом (III.58)

$$d\mu_s' = -s_s dT + v_s dP_f + (P_f - P_{22})\, x_1 x_3 dx_2 + \\ + (P_f - P_{33})\, x_1 x_2 dx_3 + \delta W_{\text{сдв}}.$$

Подставляя вариации $d\mu_f$ и $d\mu_s'$ в (III.59), получим

$$(v_f - v_s)\, dP_f = (s_f - s_s)\, dT + (P_f - P_{22})\, x_1 x_3 dx_2 + \\ + (P_f - P_{33})\, x_1 x_2 dx_3 + \delta W_{\text{сдв}}. \tag{III.60}$$

Уравнение (III.60) — то же, что и у Дж. В. Гиббса [27, с. 265]. Разница только в обозначениях. При анализе упругой деформации Дж. В. Гиббс пользовался двумя ортогональными системами координат, в общем случае не совпадающими друг с другом. Поэтому компоненты тензоров напряжения и деформации в уравнении Дж. В. Гиббса [27, с. 250] не совпадают, как указывал Дж. Райс [286], с соответствующими компонентами, принятыми в обычной теории упругости, которые используются и в нашей работе.

Уравнение Дж. В. Гиббса (III.60) можно представить в иной, в некоторых случаях более удобной и общей форме

$$(v_f - v_s)\, dP_f = (s_f - s_s)\, dT + \\ + v_s [(P_s - P_{11})\, d\varepsilon_{22} + (P_f - P_{33})\, d\varepsilon_{33}] + \delta W_{\text{сдв}}, \tag{III.61}$$

где ε_{ij} $(i, j = 1, 2, 3)$ — компоненты тензора деформации,

$$\delta W_{\text{сдв}} = v_s \sum_i^3 \sum_j^3 \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} \qquad (i \neq j).$$

Уравнение (III.60) или (III.61) описывает равновесие твердого тела с его раствором или расплавом в зависимости от температуры, давления раствора (или расплава) и деформации твердого тела.

Интерес представляют отдельные частные случаи.

I. Боковые стенки параллелепипеда фиксированы, т. е. твердое тело находится в жестком цилиндре. В этом случае

$$dx_2 = dx_3 = 0 \quad \text{или} \quad d\varepsilon_{22} = d\varepsilon_{33} = 0,$$
$$\delta W_{\text{сдв}} = 0,$$

и условие равновесия задается в форме, аналогичной уравнению Клаузиуса — Клапейрона [27]:

$$(v_f - v_s)\, dP_f = (s_f - s_s)\, dT \tag{III.62}$$

(при этом мольные объемы и энтропия твердого тела немного отличаются от таковых при гидростатическом давлении P_f).

II. Твердое тело находится в условиях одноосного сжатия под давлением жидкости P_f. При этом

$$P_{22} = P_{33} = 0, \quad \delta W_{\text{сдв}} = 0,$$

и условие равновесия примет вид

$$(v_f - v_s)\,\mathrm{d}P_f = (s_f - s_s)\,\mathrm{d}T + P_f\,(x_1 x_3 \mathrm{d}x_2 + x_1 x_2 \mathrm{d}x_3),$$

или

$$(v_f - v_s)\,\mathrm{d}P_f - (s_f - s_s)\,\mathrm{d}T + v_s P_f\,(\mathrm{d}\varepsilon_{22} + \mathrm{d}\varepsilon_{33}). \qquad \text{(III.63)}$$

III. Давление флюида не меняется ($\mathrm{d}P_f = 0$). Тогда

$$-(s_f - s_s)\,\mathrm{d}T = (P_f - P_{22})\,x_1 x_3 \mathrm{d}x_2 + (P_f - P_{33})\,x_1 x_2 \mathrm{d}x_3 + \delta W_{\text{сдв}},$$

или

$$-(s_f - s_s)\,\mathrm{d}T = v_s\,[(P_f - P_{22})\,\mathrm{d}\varepsilon_{22} + (P_f - P_{33})\,\mathrm{d}\varepsilon_{33}] + \delta W_{\text{сдв}}. \qquad \text{(III.64)}$$

Из этого уравнения следует, что негидростатическое напряжение весьма слабо влияет на температуру равновесия (правая часть (III.64) — величина второго порядка из-за крайне малого значения $\mathrm{d}\varepsilon_{22}$ и $\mathrm{d}\varepsilon_{33}$). Дж. В. Гиббс [27] показал, что равновесие негидростатически напряженного твердого тела с флюидом при постоянном его давлении P_f является, в общем, метастабильным, так как химический потенциал этого твердого тела всегда больше химического потенциала твердого тела, находящегося под гидростатическим давлением P_f. Для изотропного твердого тела эта разница будет [255]

$$\Delta\mu = v_0 \left[\frac{[P_f - \overline{P})^2}{2K} + \frac{1}{4G}\,\{(P_f - \overline{P})^2 + (P_s'' - \overline{P})^2 + (P_s''' - \overline{P})^2\} \right],$$

где K, G — модули всестороннего сжатия и сдвига; $\overline{P} = \frac{1}{3}\,(P_f + P_s'' + P_s''')$ — среднее давление (P_s'' и P_s''', как и P_f — главные сжимающие напряжения); v_0 — мольный объем при нулевом давлении. Поэтому система негидростатически напряженное тело — флюид, в принципе, должна перейти в устойчивое состояние при общем гидростатическом давлении P_f.

Твердое тело может находиться в соприкосновении с несколькими флюидами при разных давлениях. Флюиды при этом должны быть отгорожены друг от друга жесткими перегородками. В этом случае (поскольку твердое тело считается непроницаемым для массы) общую систему твердое тело — флюиды следует разбить на отдельные, закрытые по отношению друг к другу, подсистемы, границы между которыми проходят (произвольно) в самом твердом теле. Каждая подсистема включает в себя тот или иной флюид и часть твердого тела.

Пример системы такого рода в виде кубика твердого тела, сжатого тремя флюидами по трем парам параллельным граней, был предложен Дж. В. Гиббсом [27] и рассматривался выше. Условия химического равновесия твердого тела с флюидами задаются в этом случае тремя независимыми уравнениями (III.8).

Из такой системы видно, что одно и то же (по свойствам) твердое тело имеет разный химический потенциал в зависимости от того, в соприкосновении с каким (по величине давления) флюидом оно находится. Этот, кажущийся парадоксальным, вывод оспаривается Дж. Ферхугеном [307, 162].

Если использовать определение химического потенциала (III.54)

$$\mu_s = u - Ts + \bar{P}v, \tag{III.64}$$

которое, как было показано, следует и из теории абсолютного потенциала Дж. Ферхугена, то с помощью уравнения (III.17) находим

$$d\mu_s = -s dT + v_s d\bar{P} + \\ + v_s [(\bar{P} - P_1) d\varepsilon_{11} + (\bar{P} - P_2) d\varepsilon_{22} + (\bar{P} - P_{33}) d\varepsilon_{33}]. \tag{III.65}$$

Общее условие равновесия кубика твердого тела с жидкостью независимо от того, по какой грани твердого тела они граничат, будет иметь вид

$$v_f dP_f - v_s d\bar{P} = (s_f - s_s) dT + \\ + v_s [(\bar{P} - P_f) d\varepsilon_{11} + (\bar{P} - P_2) d\varepsilon_{22} + (\bar{P} - P_3) d\varepsilon_{33}], \tag{III.66}$$

где $P_f = P_1$ (одно из главных сжимающих напряжений создается давлением жидкости); $\bar{P} = \frac{P_f + P_2 + P_3}{3}$. Из уравнения (III.66) следует, что при постоянном давлении жидкости ($dP_f = 0$) эффект негидростатического напряжения весьма существенно влияет на температуру равновесия, так как он определяется членом первого порядка $v_s d\bar{P}$, при этом вторым членом в правой части уравнения (III.66) можно пренебречь:

$$-v_s d\bar{P} \cong (s_f - s_s) dT. \tag{III.67}$$

Если воспользоваться определением химического потенциала твердого тела, даваемым В. В. Хлестовым, то при $P_f = \text{const}$ получим

$$-v_s dP_1 \cong (s_f - s_s) dT, \tag{III.68}$$

где P_1 — однонаправленное давление.

Эти результаты существенно отличаются от того, который следует из теории локального химического потенциала (уравнение (III.64)).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА ТЕОРИЙ ЛОКАЛЬНОГО И АБСОЛЮТНОГО ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛОВ

Необходимость экспериментальной проверки теорий очевидна в связи с важностью проблемы химического потенциала и ее дискуссионностью. Приводимые выше теоретические доказательства справедливости теории локального химического потенциала в приложении к инкогерентным превращениям нуждаются в экспериментальном подтверждении.

С целью проверки теорий абсолютного и локального химических потенциалов нами был проведен следующий эксперимент [116]. Монокристалл галита (NaCl) в форме куба с ребром 2 см помещался в прозрачную термостатированную кювету с водным раствором NaCl (рис. 8). Кристалл в кювете можно было подвергать одностороннему давлению на горизонтальные грани с помощью гидравлического пресса. Между поршнями, передающими давление пресса, и гранями кристалла находились достаточно тонкие тефлоновые прокладки.

Одну из вертикальных граней кристалла располагали перпендикулярно к окнам кюветы, чтобы обеспечить наблюдение рефракции света в соприкасающемся с нею диффузионном слое раствора (дворике). Наблюдение рефракции проводили методом, разработанным А. Н. Ковалевским, с применением цветных светофильтров. В соответствии с этим методом в случае фазового равновесия рефракция не наблюдается и дворик около рассматриваемой грани окрашивается в красный цвет, а при растворении (ненасыщенный раствор) — в зеленый. В условиях опыта можно было измерять температуру насыщения с точностью до 0,2° (применение двойного термостатирования и тщательная юстировка кристалла значительно повышают чувствительность метода А. Н. Ковалевского).

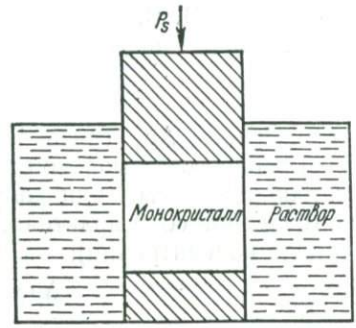

Рис. 8. Схема эксперимента для определения изменения растворимости боковых граней.

В кювету с кристаллом NaCl наливали раствор при температуре на несколько градусов выше температуры насыщения. Раствор интенсивно перемешивался на протяжении всего опыта для устранения температурных и концентрационных градиентов. Наблюдая изображение дворика (который имел зеленый цвет, так как грань растворялась), раствору давали остыть до погасания дворика в момент достижения фазового равновесия — при $T = 41{,}7°$ С и сразу включали термостатирующее устройство.

Затем кристалл подвергали одноосному сжатию. Однонаправленное давление нагрузки P_1 плавно и медленно увеличивали до появления многочисленных трещин по плоскостям спайности при $P_1 = 200$ кГ/см², с получасовыми выдержками при $P_1 = 100$ и 150 кГ/см² и более краткими выдержками при меньших значениях P_1.

Ожидаемого появления дворика растворения у вертикальной грани не наблюдалось, т. е. одностороннее давление нагрузки не смещало фазового равновесия.

В соответствии с теорией абсолютного химического потенциала [307, 162], однонаправленное давление P_1 должно увеличить химический потенциал в любом участке кристалла, в том числе и на

вертикальных гранях, на величину (с точностью до величин высшего порядка)

$$\Delta\mu_s = (u'' - Ts'' + \bar{P}''v'') - (u' - Ts' - \bar{P}'v') =$$

$$= \int_{\bar{P}'}^{\bar{P}''} v\mathrm{d}\bar{P} \cong \frac{1}{3} v\,(P_1 - 1) \cong \frac{1}{3} vP_1, \qquad \text{(III.69)}$$

где v — мольный объем NaCl, индексы $'$ и $''$ отвечают начальному (при $P = 1$ атм) и конечному состоянию при однонаправленном давлении P_1, $\bar{P}''$ — среднее давление, равное $\frac{1}{3} P_1$, $\bar{P}' = 1$ атм.

Согласно В. В. Хлестову [178], эффект избыточного однонаправленного давления должен быть еще бо́льшим, так как

$$\Delta\mu_s \cong vP_1. \qquad \text{(III.70)}$$

Со значением $\Delta\mu_s$ связано увеличение (при постоянной температуре) равновесной мольной доли N растворенной соли (если считать раствор идеальным или допускать, что коэффициенты активности растворенной соли практически не меняются в рассматриваемом интервале концентрации):

$$\Delta\mu_s = RT \ln N''/N', \qquad \text{(III.71)}$$

откуда следует, что в соответствии с (III.69)

$$\ln N''/N' \cong \frac{1}{3}(P_1 - 1) \cong \frac{1}{3} vP_1, \qquad \text{(III.72)}$$

где N' — мольная доля NaCl в растворе при $T = 41{,}7°$ С, равная 0,1006 [155]. Из (III.72) находим, что при $P_1 = 150$ кГ/см² и $T = 41{,}7°$ С новая равновесная концентрация $N'' = 0{,}1059$. Таким образом, приращение концентрации должно составить $\Delta N' = 0{,}0053$, что соответствует $\Delta\mu_s = 32$ кал/моль. Эти значения $\Delta N'$ и $\Delta\mu_s$ — весьма велики, и поэтому при $P_1 = 159$ кГ/см² должно было бы наблюдаться интенсивное растворение вертикальных граней кристаллов. А чтобы восстановить равновесие при постоянной концентрации раствора $N'' = 0{,}1059$ необходимо было бы понизить температуру системы на несколько десятков градусов в соответствии с температурной кривой растворимости NaCl [155].

Отметим, что растворение кристалла четко фиксируется уже при температуре на 0,2° выше температуры равновесия или при прибавлении к насыщенному раствору в кювете (0,75 л) всего 0,2 мл чистой воды (это относится в равной мере как к подверженному, так и к не подверженному давлению P_1 кристаллу). Такие малые отклонения от равновесия приводят к очень малым $\Delta N' = 12 \div 15 \cdot 10^{-6}$ (более чем на два порядка меньше $\Delta N' = 0{,}0053$), тем не менее скорость растворения, в первом приближении пропорциональная разности концентраций $\Delta N'$, становится уже достаточной для появления заметного дворика растворения около граней. Сле-

довательно, чувствительность используемого метода позволила бы зафиксировать ожидаемый, согласно теории абсолютного химического потенциала, эффект растворения вертикальных граней при P_1 порядка нескольких килограммов на сантиметр в квадрате, не говоря о давлениях нагрузки в 150—200 кГ/см².

В соответствии же с теорией локального (одномерного) химического потенциала химический потенциал кристалла на вертикальных гранях, соприкасающихся с раствором с давлением $P_f = 1$ атм, возрастает под действием P_1 на очень малую величину в результате накопления упругой энергии в кристалле:

$$\Delta\mu_s = (u'' - Ts'' - P_f v'') - (u' - Ts' + P_f v') =$$

$$= \Delta F + (v'' - v')\ 1\ \text{атм} \cong \Delta F = -\int_1^{P_1} P_1 \mathrm{d}v = v\frac{P_1^2}{2E}, \quad \text{(III.73)}$$

где $\Delta F = \Delta u - T\Delta s$ — изменение свободной энергии Гельмгольца, равное работе упругих сил $\left(-\int_1^{P_1} P_1 \mathrm{d}v\right)$; E — модуль Юнга, равный $1{,}28 \cdot 10^5$ бар [13]. При $P_1 = 150$ кГ/см² согласно (III.73) $\Delta\mu_s = 0{,}058$ кал/моль, что на два порядка меньше эффекта, предполагаемого по теории абсолютного химического потенциала. Этому значению $\Delta\mu_s$ отвечает и весьма малая величина $\Delta N' = 9 \cdot 10^{-6}$. При столь малом изменении концентрации насыщенного раствора скорость растворения кристалла NaCl уже недостаточно велика для того, чтобы при данной чувствительности эксперимента заметить появление дворика растворения.

Таким образом, проведенный эксперимент однозначно свидетельствует о неприменимости теории абсолютного химического потенциала к описанию инкогерентных фазовых превращений. При этом, очевидно, не имеет значения, взаимодействует твердое тело с газом, жидкостью или же с другим твердым телом, поскольку инкогерентный характер фазового превращения предполагает автономный переход частиц на соприкасающихся поверхностях твердых тел.

Одновременно можно утверждать, что выполненный эксперимент подтверждает теорию локального (одномерного) химического потенциала, т. е. теорию Дж. В. Гиббса о равновесии упруго-деформированного твердого тела с жидкостью. Хотя из-за недостаточной чувствительности нельзя было установить эффект упругой деформации на изменение химического потенциала при $P_1 = 150$ — 200 кГ/см², в реальности такого эффекта, крайне малого по величине, не приходится сомневаться.

Одновременно с нашей работой в 1972 г. были опубликованы результаты экспериментов Ф. В. Сыромятникова и Г. В. Румянцевой [160], детально рассмотренные нами в работе [107]. Авторы работы [160] изучали влияние одноосного сжатия на растворимость боковых граней кварцевых призм, соприкасающихся с водяным

паром при давлении 500 и 1000 кГ/см². По данным этих исследователей, избыточное однонаправленное давление 4000 кГ/см², приложенное к торцовым граням призмы, практически не оказывает влияния на растворимость боковых граней в водяном паре при давлении 500 кГ/см² и температурах 400, 500 и 600° С. Этот важный экспериментальный результат можно рассматривать (как и специально проведенные нами опыты) как подтверждение теории локального химического потенциала (уравнение (III.73)).

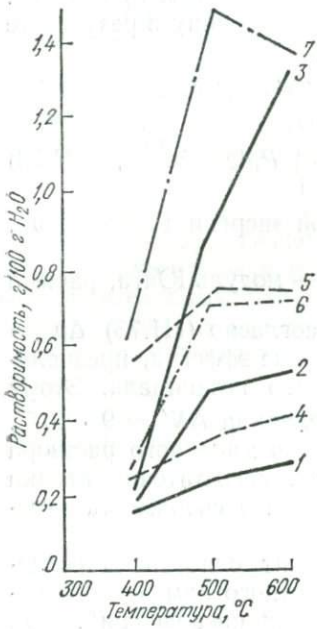

Рис. 9. Экспериментальные (*1—3*) и расчетные (*4—7*) кривые растворимости кварца:

1 — в водяном паре при давлении 1000 кГ/см² [259, 276], *2* — то же [160], *3* — то же с однонаправленным давлением 4000 кГ/см² на кристалл [160], *4* — на основе экспериментальной кривой *1* по уравнению (III.74), *5* — то же по уравнению (III.75), *6* — на основе экспериментальной кривой *2* по уравнению (III.74), *7* — то же по уравнению (III.75).

Однако при том же осевом давлении нагрузки (4000 кГ/см²) и тех же температурах, но давлении водяного пара 1000 кГ/см² растворимость кварца увеличивалась, причем эффект увеличения рос с увеличением температуры. При 400° С он минимален (можно даже сказать, что растворимость почти совпадает с растворимостью кварца в водяном паре при давлении 1000 кГ/см²). При 500° С растворимость в 3,5 раза (по данным Г. Кеннеди [259]; Г. Мори и Дж. Хессельгессера [276]) или в два (по данным Ф. В. Сыромятникова [160]), а при 600° С — почти в 5 раз (по данным Г. Кеннеди, Г. Мори и Дж. Хессельгессера) или в 2,5 (по данным Ф. В. Сыромятникова) выше растворимости в водяном паре при гидростатическом давлении 1000 кГ/см² (рис. 9). Заметим, что экспериментальные данные Ф. В. Сыромятникова по растворимости кварца в воде при $P = 1000$ кГ/см² и $T = 500 - 600°$ С представляются нам менее надежными по сравнению с данными Г. Кеннеди [259] и Г. Мори и Дж. Хессельгессера [276]. В частности, с последними хорошо согласуется значение растворимости кварца при $T = 500°$ С и $P = 1300$ бар, установленное в [112].

На основании полученных результатов, несомненно интересных, Ф. В. Сыромятников и Г. В. Румянцева делают вывод, что при повышении бокового давления, которое может возникать по разным причинам, возрастает влияние одностороннего сжатия на изменение растворимости минерала.

Рассмотрим подробно результаты экспериментов Ф. В. Сыромятникова и Г. В. Румянцевой при $P_{H_2O} = 1000$ кГ/см², которые фор-

мально противоречат теории локального химического потенциала (III.73) (некоторые детали опытов, не изложенные в статье авторов, были любезно сообщены автору Г. В. Румянцевой).

Нетрудно заметить, что эти результаты формально не согласуются и с теорией абсолютного химического потенциала. В соответствии с уравнениями (III.69) и (III.71) увеличение растворимости (в пренебрежении эффектом упругой энергии и сжимаемости кристалла)

$$\Delta \ln N = \ln \frac{N''}{N'} = \frac{1}{RT} v (\overline{P}'' - \overline{P}'), \qquad \text{(III.74)}$$

где $\overline{P}' = \frac{1}{3}(1000 + 1000 + 1000) = 1000$ кГ/см², $\overline{P}'' = \frac{1}{3}(4000 + 1000 + 1000) = 2000$ кГ/см²; $\overline{P}'' - \overline{P}' = 1000$ кГ/см².

Расчет по (III.74) показывает, что растворимость увеличится при $T = 400°$ С в 1,535 раза, при 500° С — в 1,452, при 600° С — в 1,384 раза, т. е. примерно в 1,5 раза, причем эффект увеличения растворимости с ростом температуры понижается (см. рис. 9).

В соответствии с формальной оценкой влияния избыточного давления на растворимость по формуле

$$\Delta \ln N = \ln \frac{N''}{N'} = \frac{1}{RT} v (P_1'' - P_1') = \frac{1}{RT} v (4000 - 1000), \qquad \text{(III.75)}$$

которая следует и из (II.61), растворимость увеличится при $T = 400°$ С в 3,6 раза, при 500° С — в 3,1, при 600° С — в 2,6 раза, т. е. приблизительно в 2,6—3,6 раза, и этот эффект увеличения также понижается с ростом температуры (см. рис. 9). Как видно, расчетные величины растворимостей для температур 500° и особенно 600° С значительно ниже экспериментальных, за исключением значений, вычисленных по (III.75) на основе данных Ф. В. Сыромятникова по растворимости кварца в воде при $P = 1000$ кГ/см². Однако эти значения (см. рис. 9, кривая *7*) при $T = 400°$ и 500° С намного выше экспериментальных, а совпадение при 600° С чисто случайное, так как характер кривых *7* и *3* (см. рис. 9) совершенно различен.

Укорочения кварцевых призм (при возможном растворении торцовых граней по всей их площади) Ф. В. Сыромятниковым и Г. В. Румянцевой не наблюдалось (между торцами призм и площадью поршней находились тонкие серебряные прокладки). Ими отмечено лишь слабое растворение краевых частей полированных торцовых граней, что приводит к закруглению и уточнению торцов призм (рис. 10). Особенно заметное утончение призм около торцов наблюдали они в опытах с водно-содовыми растворами, растворимость кварца в которых существенно выше, чем в дистиллированной воде.

Этот весьма важный экспериментальный факт, с которым, очевидно, и связано увеличение растворимости, требует более детального рассмотрения физического состояния краевых частей торцовых граней призмы. Если стальные упругие поршни, сжимающие

призму кварца, имеют поперечные сечения, превышающие площадь этих граней (в опытах диаметр поршней равнялся 9 мм, ширина призм составляла 5 мм), то призма кварца будет вдавливаться в торцы поршней по принципу жесткого штампа с прямоугольным сечением (рис. 11). По формуле Чаплыгина — Садовского [7], распределение напряжений под штампом не будет равномерным:

$$q = \frac{P_1}{\pi\sqrt{a^2 - x^2}},$$

где q — напряжение, P_1 — усилие, действующее на штамп, a — половина ширины (или радиус) штампа, x — координата точки на плоскости, нормальной к P_1 (рис. 11).

Сжимающее напряжение будет минимальным ($q_{\min}$) под центром штам-

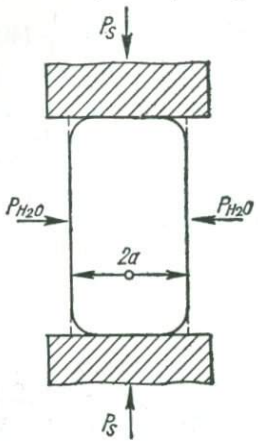

Рис. 10. Растворение кварцевых призм в краевых торцовых частях в опытах Ф. В. Сыромятникова и Г. В. Румянцевой [160].

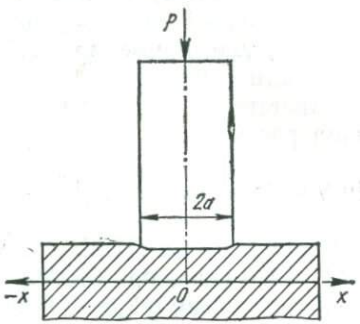

Рис. 11. Вдавливание прямоугольного жесткого штампа в упругую среду.

па, где $x = 0$: $q_{\min} = \frac{P_1}{\pi a}$, а на краях штампа (при $x = a$) оно должно возрасти до бесконечности. Фактически же бесконечно больших напряжений не возникает, так как материал здесь переходит в пластическое состояние или хрупко разрушается. Избыточные напряжения на краях штампа не возникают, если края его закруглены. В экспериментах Ф. В. Сыромятникова и Г. В. Румянцевой краевые части торцовых граней микроскопически не разрушались (уменьшению избыточных напряжений здесь, очевидно, способствовали и серебряные прокладки), однако, несомненно, здесь имела место существенная концентрация напряжений и, как следствие этого,— концентрация дефектов: повышенное содержание дислокаций, образование внутренних границ и другие искажения кристаллической решетки [144, 76]. Концентрация дефектов может на заметную величину (до нескольких килокалорий [76]) увеличить свободную энергию (химический потенциал) твердого тела, а значит, и его растворимость. Таким образом, есть все основа-

ния полагать, что растворение краевых частей торцовых граней кварцевых призм происходило вследствие концентрации здесь дефектов кристаллической решетки, вызванных концентрацией напряжений. В связи с тем, что дефекты имели скрытый характер, появляясь в микро-, а не в макроразрушениях, эффективное их растворение возможно было только при относительно больших температурах (более 400° С) и давлениях ($\sim$ 1000 кГ/см^2) воды, ускоряющих диффузионный массоперенос в пределах твердой фазы. С этим согласуется также весьма интенсивное усиление растворимости краевых частей торцовых граней с ростом температуры.

Эксперименты Ф. В. Сыромятникова и Г. В. Румянцевой свидетельствуют о значительном влиянии локальных контактных напряжений на растворение минеральных зерен поровыми флюидами. Подробнее это анализируется ниже при рассмотрении процессов растворения и массопереноса на контакте минеральных зерен, сжатых давлением нагрузки.

ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ НЕГИДРОСТАТИЧЕСКИ НАПРЯЖЕННОГО ТВЕРДОГО ТЕЛА, ГРАНИЧНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ КОТОРОГО СМЕЩАЕТСЯ В ОПРЕДЕЛЕННОМ НАПРАВЛЕНИИ

В предыдущих разделах этой главы было дано и использовано определение химического потенциала твердого тела, масса которого независимо изменяется по некоторой фиксированной граничной плоскости, в результате чего последняя смещается в направлении нормали к ней. При произвольной форме граничной поверхности химический потенциал определяется согласно такой теории локально на каждом элементарном участке поверхности, который можно принять за плоский, в соответствии с ориентировкой нормали $\vec{n}$ этого участка относительно поля напряжений:

$$\mu_1^{\vec{n}} = u - Ts + P_n v, \qquad \text{(III.76)}$$

где P_n — нормальное сжимающее напряжение на данном участке, действующее параллельно нормали $\vec{n}$. Во всех работах, в том числе наших, посвященных обоснованию и развитию теории локального химического потенциала и локального равновесия, заложен этот принцип.

Можно предполагать, что смещение граничной плоскости по нормали при изменении массы твердого тела — процесс наиболее вероятный при инкогерентном фазовом превращении. Но поскольку в этом предположении остается все-таки элемент вероятности, то интересно рассмотреть случай со смещением граничной поверхности, в общем произвольной криволинейной формы, в любом направлении $\vec{\lambda}$, отличном от $\vec{n}$. Будем при этом полагать, что вся граничная поверхность (и каждый ее элемент) движется поступательно, параллельно самой себе. Это показано на рис. 12, на котором граничная

поверхность, разделяющая фазы α и β, смещается в направлении вектора $\vec{\lambda}$ или $\vec{\nu}$.

Нетрудно показать, что химический потенциал твердого тела, масса которого изменяется по поверхности, перемещающейся в направлении $\vec{\lambda}$, определяется выражением

$$\mu^{\vec{\lambda}} = u - Ts + P_\lambda v, \tag{III.77}$$

или

$$\mu^{\vec{\lambda}} = u - Ts - \sigma_\lambda v, \tag{III.78}$$

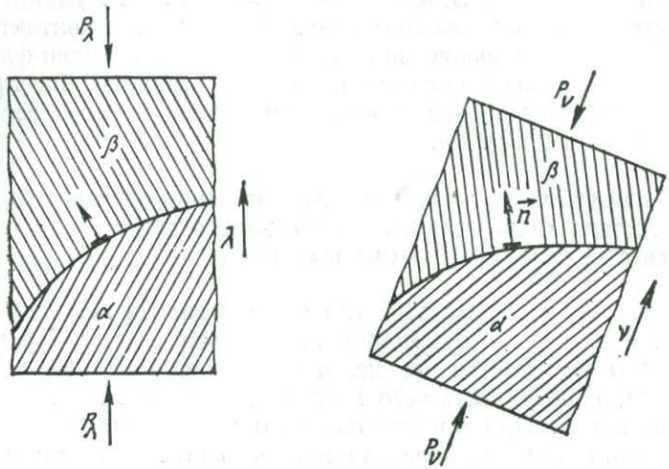

Рис. 12. Смещение криволинейной межфазной граничной поверхности в направлении вектора $\vec{\lambda}$ или $\vec{\nu}$: P_λ и P_ν — сжимающие напряжения на плоскости, $\vec{n}$ — локальный нормальный вектор на граничной поверхности.

где P_λ и σ_λ — соответственно сжимающее или растягивающее напряжение в твердой фазе в направлении вектора $\vec{\lambda}$.

Простейшее доказательство состоит в следующем. Криволинейную граничную поверхность с достаточно хорошим приближением можно представить ломаной поверхностью, состоящей из граней, нормальных и параллельных $\vec{\lambda}$ (рис. 13). Поступательное смещение поверхности в направлении $\vec{\lambda}$ равносильно в этом случае смещению в том же направлении ступенчатых граней, нормальных к P_λ (или σ_λ). В соответствии с первым разделом этой главы химический потенциал твердого тела, соотнесенный с плоской границей, нормальной к P_λ (или σ_λ), определяется выражениями (III.77) и (III.78), что и требовалось доказать. При этом надо иметь в виду, что если моль вещества твердого тела прибавляется к поверхности, состоя-

щей из большого числа (m) ступенек (с одинаковой площадью нормальных граней), то химический потенциал для каждой ступеньки будет равен $\mu^{\vec{\lambda}}/m$, а химический потенциал для всей граничной поверхности — $\mu^{\vec{\lambda}}$ ((III.77) и (III.78)). Можно также предположить, что при изменении массы твердого тела к каждой ступеньке поступает 1 моль вещества. В этом случае химический потенциал каждой ступеньки, т. е. каждого элементарного плоского участка локальной поверхности (см. рис. 13), равен $\mu^{\vec{\lambda}}$ (уравнения (III.77) и (III.78)).

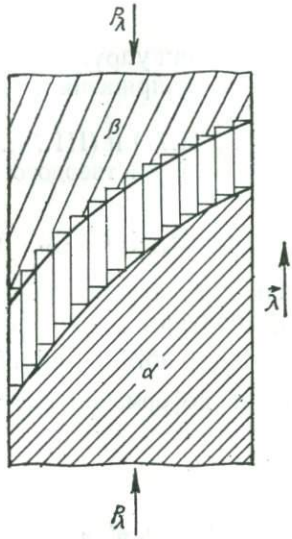

Рис. 13. Криволинейная граничная поверхность, представленная в виде ломаной поверхности, грани которой нормальны или параллельны P_λ.

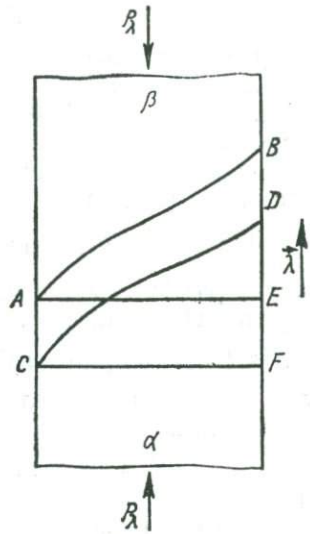

Рис. 14. Равновесие двух фаз, разграниченных плоской или криволинейной поверхностью, смещающейся в направлении $\vec{\lambda}$ (или P_λ).

К выражениям (III.77) и (III.78) можно прийти, рассматривая равновесие двух твердых фаз, соприкасающихся по криволинейной поверхности (рис. 14). На рис. 14 CD и CF — соответственно криволинейная или плоская граница между фазами α и β, AB и AE — новые положения этих границ, вызванные переходом 1 моля вещества из фазы β в α (т. е. переходом $\beta \to \alpha$). Поскольку изменения объема $\Delta v = v_\alpha - v_\beta$, связанные с переходом, одинаковы независимо от формы граничных поверхностей (объемы фигур $CABD$ и $CAEF$ равны), то работа при фазовом переходе в данном случае независимо от формы границы равна $P_\lambda \Delta v$. Применяя метод термодинамических циклов [3] и пренебрегая влиянием упругой энергии, получим условие фазового равновесия в виде уравнения

Клаузиуса — Клапейрона

$$\frac{dP_\lambda}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v}, \qquad \text{(III.79)}$$

которое остается одним и тем же независимо от формы граничной поверхности, перемещающейся в направлении $\vec{\lambda}$ (или P_λ). Преобразуя выражение (III.79) в равенство

$$v_\alpha dP_\lambda - s_\alpha dT = v_\beta dP_\lambda - s_\beta dT, \qquad \text{(III.80)}$$

получим условие равновесия в виде равенства вариаций потенциалов

$$d\mu_\alpha = d\mu_\beta, \qquad \text{(III.81)}$$

где μ_α и μ_β равны (с точностью до малых величин упругих эффектов, вызванных действием остальных, кроме P_λ, напряжений) выражениям (III.77) для фаз α и β соответственно.

Рассмотрим более общий вывод формул (III.77) и (III.78). Представим выражение изменения внутренней энергии твердого тела в соответствии с (III.13) в виде

$$du = Tds + \sigma_{11} v d\varepsilon_{11} + \sigma_{22} v d\varepsilon_{22} + \sigma_{33} v d\varepsilon_{33} + \delta W_{\text{сдв}}. \qquad \text{(III.82)}$$

Подставляя (III.82) в общее выражение полного изменения внутренней энергии (III.11) ($dU = ndu + udn$), получим

$$dU = Tnds + \sigma_{11} nv d\varepsilon_{11} + \sigma_{22} nv d\varepsilon_{22} + \sigma_{33} nv d\varepsilon_{33} + n\delta W_{\text{сдв}} + udn. \qquad \text{(III.83)}$$

Объем n молей твердого тела в состоянии деформации ε_{11}, ε_{22}, ε_{33} можно представить в виде

$$V = nv' = nv + nv(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}), \qquad \text{(III.84)}$$

откуда

$$dV = d(nv') = nv(d\varepsilon_{11} + d\varepsilon_{22} + d\varepsilon_{33}) + v'dn. \qquad \text{(III.85)}$$

В (III.84) и (III.85) v' — объем, к которому приходит начальный объем v после деформации ε_{ij} $v' = v(1 + \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33})$ (разница между v' и v крайне мала). Пусть масса твердого тела изменяется только в направлении ε_{11} (или σ_{11}). Это означает, что и объем его меняется только в направлении ε_{11} в результате смещения граничной поверхности в этом направлении. Полное изменение объема в направлении ε_{11}

$$dV^{11} = d(n^{11}v) = nv d\varepsilon_{11} + v dn^{11}, \qquad \text{(III.86)}$$

где $nv d\varepsilon_{11}$ — приращения объема в направлении ε_{11} при деформации (укорочении или удлинении) в этом направлении; $v dn''$ — приращение объема за счет увеличения массы в направлении ε_{11}.

Подставим в (III.83) значения $nv d\varepsilon_{11}$ из (III.86), а также nds из (III.12) ($nds = dS - sdn$). Получим

$$dU = TdS + \sigma_{11} dV^{11} + nv_0(\sigma_{22} d\varepsilon_{22} + \sigma_{33} d\varepsilon_{33}) + n\delta W_{\text{сдв}} + \\ + (u - Ts - \sigma_{11} v') dn^{11}, \qquad \text{(III.87)}$$

откуда следует, что при изменении массы твердого тела (с произвольной граничной поверхностью) в направлении ε_{11} или σ_{11} химический потенциал определяется так же, как если бы массообмен совершался по плоскости, нормальной к σ_{11}, т. е. выражением вида (III.78)

$$\mu^{11} = \left(\frac{\partial U}{\partial n^{11}}\right)_{T, V^{11}, \varepsilon_{22}, \varepsilon_{33}, W_{\text{сдв}}} = u - Ts - \sigma_{11} v'.$$

Аналогично

$$\mu^{22} = \left(\frac{\partial U}{\partial n^{22}}\right)_{T, V^{22}, \varepsilon_{11}, \varepsilon_{33}, W_{\text{сдв}}} = u - Ts - \sigma_{22} v',$$

$$\mu^{33} = \left(\frac{\partial U}{\partial n^{33}}\right)_{T, V^{33}, \varepsilon_{11}, \varepsilon_{22}, W_{\text{сдв}}} = u - Ts - \sigma_{33} v'.$$

ГЛАВА IV

ТЕРМОДИНАМИКА ИНКОГЕРЕНТНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В НЕГИДРОСТАТИЧЕСКИ НАПРЯЖЕННОЙ ТВЕРДОЙ СРЕДЕ

В этой главе с позиций данного выше определения локального (одномерного) химического потенциала (III.35) — (III.38) рассматриваются инкогерентные фазовые превращения в негидростатически напряженной твердой среде. Твердая среда (это может быть порода или экспериментальный образец) предполагается сплошной с постоянным (во времени) однородно напряженным состоянием. Условие сохранéния неизменным поля напряжений при фазовых превращениях требует скорее пластичного, чем упругого, поведения твердой среды.

НЕВОЗМОЖНОСТЬ РАВНОВЕСИЯ В НЕГИДРОСТАТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ В ОБЩЕМ СЛУЧАЕ. ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Рассмотрим сплошную твердую среду, представленную агрегатом соприкасающихся зерен-фаз, между которыми возможно превращение (фазовый переход) при определенной температуре (T) и напряженном состоянии (P_{ij}) (см. рис. 1). Такая система твердых фаз имеет в общем случае много граничных поверхностей (плоскостей) с различной ориентировкой в поле напряжений. На каждой такой плоскости с нормалью $\vec{n}_{ii}$ и нормальным напряжением P_{ii} химический потенциал для двух фаз α и β в соответствии с теорией локального потенциала будет

$$\mu_{\alpha}^{P_{ii}} = u_{\alpha} - Ts_{\alpha} + P_{ii}v_{\alpha}, \tag{IV.1}$$

$$\mu_{\beta}^{P_{ii}} = u_{\beta} - Ts_{\beta} + P_{ii}v_{\beta}, \tag{IV.2}$$

где индексы α и β отвечают фазам α и β. Разность химических потенциалов на данной граничной плоскости

$$\Delta\mu_{\alpha\to\beta}^{P_{ii}} = (u_{\beta} - u_{\alpha}) - T(s_{\beta} - s_{\alpha}) + P_{ii}(v_{\beta} - v_{\alpha}) \tag{IV.3}$$

может быть либо равной, либо не равной нулю. В первом случае вдоль этой плоскости фазы находятся в равновесии, а во втором — нет, и частицы переходят из одной фазы в другую, т. е. имеет место фазовый переход, связанный с межфазным массообменом (массопереносом). На участках граничных плоскостей с разной ориентировкой в поле напряжений химические потенциалы (IV.1), (IV.2) и их

разности (IV.3) могут быть различны как по величине, так и по знаку. Поэтому осуществить равновесие в целом во всей рассматриваемой системе твердых фаз невозможно. В общем случае можно ожидать реализацию состояний даже с равнонаправленным превращением, при которых имеют место переходы $\alpha \to \beta$ и $\beta \to \alpha$ в граничных плоскостях с разной ориентировкой в поле напряжений.

Невозможность равновесия в негидростатической системе из твердых фаз, соприкасающихся по границам с разной ориентировкой в поле напряжений, отмеченная в работах [250, 249, 272, 273, 98, 99], следует, таким образом, непосредственно из того, что в основу в этом случае положен принцип локального химического потенциала.

Особенно необычными кажутся состояния с разнонаправленным фазовым превращением, являющиеся одним из частных случаев неравновесного состояния. На возможность состояний такого типа (сложных, по И. Иде [249]) обращали внимание К. Ито [250] и, особенно, И. Ида [249] и автор [99], в работах которого впервые была сделана попытка их термодинамического анализа (равно как и других неравновесных состояний). Неизбежность этих состояний следует из последовательного применения принципа локального химического потенциала, который в применении к анализу инкогерентных фазовых переходов точнее назвать принципом локального соотношения химических потенциалов. С помощью модели, изображенной на рис. 15, можно особенно наглядно представить состояние с разнонаправленным превращением [109]. На этом рисунке кубик фазы α сжимается по трем парам граней тремя флюидами с давлениями P_f', P_f'', P_f'''. Флюиды граничат с аналогично деформированными фазами β ($P_1 = P_f'$, $P_2 = P_f''$, $P_3 = P_f'''$). Широкими стрелками показано направление переноса частиц твердых фаз через флюиды. Во флюиде с P_f' частицы переходят из фазы β в фазу α (процесс $\beta \to \alpha$) в соответствии с разностью химических потенциалов фаз при гранях, соприкасающихся с флюидом P_f:

$$\mu_\alpha^{P_f'} - \mu_\beta^{P_f'} = \Delta\mu_{\beta\to\alpha}^{P_f'} = \Delta u - T\Delta s + P_f'\Delta v < 0. \qquad \text{(IV.4)}$$

Во флюиде с P_f''' частицы переходят из фазы α в фазу β, так как

$$\mu_\beta^{P_f'''} - \mu_\alpha^{P_f'''} = \Delta\mu_{\alpha\to\beta}^{P_f'''} = \Delta u - T\Delta s + P_f'''\Delta v < 0. \qquad \text{(IV.5)}$$

Отсутствие в общем случае равновесия и возможность разнонаправленных превращений являются, несомненно, важнейшей особенностью термодинамики негидростатических систем с инкогерентными твердыми фазами. В связи с тем, что характер межфазового массообмена, определяемый локальной разностью химических потенциалов, различен на разноориентированных граничных плоскостях, при термодинамическом анализе требуется учитывать межфазный массообмен одновременно на всех границах зерен со всеми

возможными ориентировками в поле напряжений. Нельзя в общем случае ограничиваться лишь одной поверхностью соприкосновения фаз и допускать, что обмен частицами между фазами идет только на этой поверхности [99].

Кажущаяся на первый взгляд непреодолимой трудность учета межфазного массообмена одновременно на всех границах фаз может

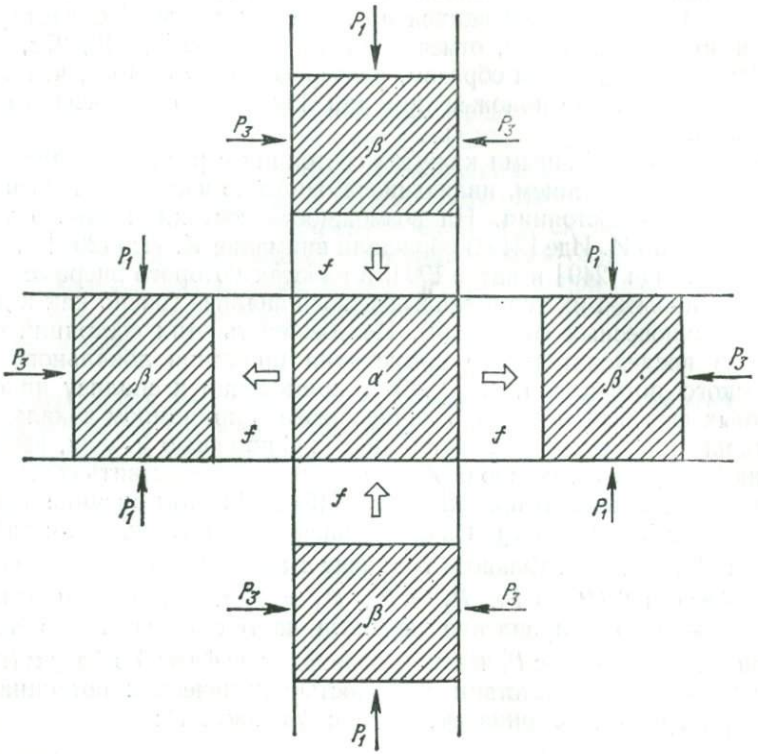

Рис. 15. Модель неравновесного состояния с разнонаправленным фазовым превращением.

быть, однако, обойдена. Действительно, разнонаправленный (хаотический) массоперенос можно свести, как это часто делается в физике, к переносу в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Эти направления рациональней всего выбрать параллельными трем главным напряжениям (σ_1, σ_2, σ_3 или P_1, P_2, P_3), поскольку на плоскостях, нормальных к главным напряжениям, химические потенциалы принимают, наряду с промежуточным, минимальное и максимальное значения. Отсюда следует, что для термодинамического анализа целесообразно представить физическую модель негидростатической системы в виде соприкасающихся зерен — кубиков (или параллелепипедов), грани которых нормальны к главным напряже-

ниям (рис. 16) [102]. Объемные (т. е. трехмерные) изменения отдельных зерен-фаз в такой модели в целом будут достаточно правильно отражать эволюцию негидростатической твердофазовой системы, поскольку суммарный массообмен в последней примерно равен массообмену в трех измерениях выбранной модели, а различная ориентировка всех граничных плоскостей в первом приближении также может быть сведена к трем взаимно перпендикулярным направлениям, параллельным главным напряжениям. Одинаковые начальные возможности относительно массообмена для каждого зерна-фазы делают данную модель (ее можно условно назвать моделью равных возможностей) вполне приемлемой для анализа эволюции системы. Модель может быть названа шахматной по характерному рисунку шахматной доски в любом главном сечении.

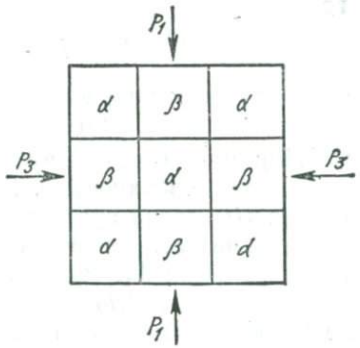

Рис. 16. Модель соприкасающихся между собой зерен-фаз α и β в виде кубиков, грани которых нормальны к главным напряжениям P_1, P_2, P_3.

Описанная модель близка к такой реальной негидростатической системе, в которой примерно одинаковы объемные доли зерен-фаз и условие окружения зерен одной фазы зернами другой фазы.

ИЗМЕНЕНИЕ ОБЩЕЙ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ГИББСА И НАПРАВЛЕННОСТЬ ФАЗОВОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В НЕГИДРОСТАТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

Рассмотрим изменение общей свободной энергии Гиббса негидростатической системы при инкогерентных фазовых превращениях с учетом одновременного межфазового массообмена на разноориентированных граничных плоскостях, используя указанную выше физическую модель соприкасающихся зерен-фаз в виде кубиков (параллелепипедов), грани которых параллельны главным напряжениям (см. рис. 16) [103]. Пусть главные напряжения являются сжимающими P_1, P_2, P_3.

Обозначим числа молей однокомпонентной твердой фазы, изменяющихся в направлениях P_1, P_2, P_3, через n^1, n^2, n^3. Написав соответственно этим числам выражение изменения внутренней энергии однофазной системы

$$dU = dU^1 + dU^2 + dU^3 \qquad \text{(IV.6)}$$

и используя преобразование Лежандра, получим

$$dG = d\,[U - TS + v\,(P_1n^1 + P_2n^2 + P_3n^3)] =$$

$$= dG^1 + dG^2 + dG^3 = d\,(n^1\mu^1) + d\,(n^2\mu^2) + d\,(n^3\mu^3) =$$

$$= \mu^1 dn^1 + \mu^2 dn^2 + \mu^3 dn^3 + n^1 d\mu^1 + n^2 d\mu^2 + n^3 d\mu^3, \qquad (IV.7)$$

$$G = G^1 + G^2 + G^3, \qquad (IV.8)$$

где

$$G^i = U - TS + P_i V = \mu^i n^i \qquad (i = 1, 2, 3) \qquad (IV.9)$$

является свободной энергией Гиббса для твердого тела, масса которого изменяется по поверхности с нормальным напряжением P_i (III.43); μ^i — соответствующий химический потенциал, соотнесенный с этой поверхностью. Таким образом, общая свободная энергия Гиббса (G) равна сумме общих свободных энергий, фиксирующих увеличение массы в трех взаимно перпендикулярных направлениях (параллельных P_1, P_2, P_3).

Уравнение (IV.7) для однофазной и однокомпонентной системы легко обобщается на случай систем, состоящих из нескольких фаз и нескольких компонентов.

Так как выражение для ΔG следует из второго начала термодинамики, то наиболее устойчивое состояние негидростатической системы должно иметь, как и при гидростатическом давлении, минимальное значение общей свободной энергии ($\delta G = 0$, $\delta^2 G > 0$ при постоянных значениях интенсивных параметров и массы) и переход системы в это состояние должен сопровождаться ее уменьшением:

$$dG < 0. \qquad (IV.10)$$

При постоянных значениях интенсивных параметров (P_1, P_2, P_3) и общей массы системы наиболее устойчивое состояние может быть достигнуто только вследствие массообмена. В однофазной однокомпонентной системе возможен, очевидно, единственный тип массообмена, приводящий к уменьшению общей свободной энергии,— это перенос массы с поверхностей с максимальным напряжением на поверхность с минимальным напряжением, в результате чего изометричное твердое тело постепенно будет приобретать линейную вытянутую форму (длинный брусок или игла) *. Однако осуществление этого процесса на практике сопряжено со множеством трудностей.

Если $P_1 > P_2 > P_3$, то $\mu^1 > \mu^2 > \mu^3$ и уменьшение G при указанном массообмене будет определяться уравнением

$$dG = (\mu^1 - \mu^3)\, dn^1 + (\mu^2 - \mu^3)\, dn^2 < 0, \qquad (IV.11)$$

где

$$dn^3 = -\, dn^1 - dn^2 \text{ и } dn^3 > 0,\ dn^1 < 0,\ dn^2 < 0.$$

---

* Возможное удлинение твердых тел при пластической деформации как явление чисто механическое не имеет отношения к рассматриваемым вопросам. В данном случае его следует считать независимым наложенным фактором.

Максимальное уменьшение общей свободной энергии

$$\Delta G_{\max} = (\mu^3 - \mu^1)\, n. \qquad \text{(IV.12)}$$

Для осуществления перекристаллизации требуется, чтобы среды, оказывающие давление на твердое тело, одновременно не препятствовали выходу из него вещества и переносу его с последующей кристаллизацией на грани с минимальным давлением. Можно предположить, что на грани твердого тела оказывают разные давления флюиды, разделенные жесткими перегородками, проницаемыми, однако, для растворенного вещества твердого тела. В этом случае перекристаллизация легко осуществляется. Если система представлена соприкасающимися между собой зернами твердой фазы, вдоль границ которых существует межзерновая флюидная пленка, то, основываясь на опытах по кристаллизационному давлению [171], можно допустить, что при небольших контактных давлениях (порядка 100 кГ/см^2) водно-жидкая пленка будет оказывать разное давление на твердые поверхности с различной ориентировкой в поле напряжений и будет происходить переотложение вещества. Однако при больших давлениях, а также при малом содержании или отсутствии межзернового флюида переотложение вещества с одной поверхности зерна на другую (принцип Рикке) представляется нереальным или маловероятным процессом.

Если система представлена соприкасающимися между собой зернами двух фаз, связанных полиморфным переходом, то процесс массообмена, приводящий к изменению G, осуществляется путем фазового превращения, т. е. переносом частиц из одной фазы в другую через границы их соприкосновения. Аналогичный процесс массоперехода, очевидно, имеет место и при большем числе фаз, связанных реакцией превращения.

Рассмотрим поведение негидростатической системы, состоящей из двух полиморфных фаз α и β. В этом случае возможны, как указывалось, неравновесные состояния с различным характером фазового перехода в граничных плоскостях разной ориентировки. Можно выделить два резко отличающихся типа состояний: 1) состояние с однонаправленным превращением, при котором направленность фазового перехода на всех граничных плоскостях будет одной и той же; 2) состояния с разнонаправленным превращением, о которых говорилось выше.

Состояние с однонаправленным превращением приводит к формированию одной фазы. Поэтому можно сказать, что это состояние отвечает абсолютной устойчивости одной из фаз. Пусть, например, абсолютно устойчивой является фаза α. Это значит, что на всех граничных плоскостях i разность химических потенциалов $\Delta\mu^i_{\beta\to\alpha}$ отрицательна, т. е.

$$\left.\begin{aligned} \mu^1_\alpha - \mu^1_\beta &= \Delta\mu^1_{\beta\to\alpha} < 0, \\ \mu^2_\alpha - \mu^2_\beta &= \Delta\mu^2_{\beta\to\alpha} < 0, \\ \mu^3_\alpha - \mu^3_\beta &= \Delta\mu^3_{\beta\to\alpha} < 0. \end{aligned}\right\} \qquad \text{(IV.13)}$$

Изменение общей свободной энергии Гиббса в этом случае определяется неравенством

$$\Delta C = (\mu_\alpha^1 - \mu_\beta^1)\,\Delta n_\alpha^1 + (\mu_\alpha^2 - \mu_\beta^2)\,\Delta n_\alpha^2 + (\mu_\alpha^3 - \mu_\beta^3)\,\Delta n_\alpha^3 < 0, \quad \text{(IV.14)}$$

где все Δn_α^i ($i = 1, 2, 3$) положительны. Если α-фаза характеризуется высоким давлением и низкой температурой, то при условии $P_1 > P_2 > P_3$ наименьшая разность потенциалов, как показано в следующем разделе, будет:

$$\Delta\mu_{\beta\to\alpha}^1 = \mu_\alpha^1 - \mu_\beta^1.$$

Поэтому наибольшее уменьшение общей свободной энергии Гиббса было бы в том случае, если бы массообмен проходил только в сечениях, нормальных к P_1, т. е. если бы фазы α и β граничили между собой по плоскостям, нормальным к P_1. Это наибольшее уменьшение

$$\Delta G_{\max} = (\mu_\alpha^1 - \mu_\beta^1)\,n_\beta,$$

где n_β — масса фазы β. С другой стороны, наименьшее уменьшение свободной энергии

$$\Delta G_{\min} = (\mu_\alpha^3 - \mu_\beta^3)\,n_\beta.$$

Так как граничные поверхности фаз имеют разную ориентировку в поле напряжений, а процессы массообмена автономны, то в общее уменьшение ΔG входят согласно (IV.14) доли как от $\Delta G_{\max}$, так и от $\Delta G_{\min}$ и $\Delta G_{\text{ср}}$, т. е. доли от превращения в трех главных сечениях.

Однако если общий процесс изменения ΔG рассмотреть более подробно, разделив его на несколько этапов, отвечающих одинаковым отрезкам времени, то можно заметить, что в ходе превращения все время возрастает относительная доля превращающейся массы Δn_α^1 по сравнению с Δn_α^2 и Δn_α^3, т. е. возрастает отношение $\Delta n_\alpha^1 : \Delta n_\alpha^2 : \Delta n_\alpha^3$.

Обозначим потоки массы через единичные сечения, нормальные к P_1, P_2, P_3, через J^1, J^2, J^3:

$$J^1 = \frac{dn_\alpha^1}{d\tau}; \quad J^2 = \frac{dn_\alpha^2}{d\tau}; \quad J^3 = \frac{dn_\alpha^3}{d\tau},$$

где τ — время. В соответствии с принципом термодинамики необратимых процессов о линейной связи между потоками и силами для состояний, близких к равновесному, можно написать при P_1, P_2, P_3, близких к равновесному значению (P):

$$J^1 = a\,(\mu_\beta^1 - \mu_\alpha^1); \quad J^2 = a\,(\mu_\beta^2 - \mu_\alpha^2); \quad J^3 = a\,(\mu_\beta^3 - \mu_\alpha^3). \quad \text{(IV.15)}$$

В уравнениях (IV.15) феноменологический коэффициент a принят одинаковым для потоков в сечениях с разным нормальным напряжением. В первом приближении это условие можно считать достаточно хорошо выполняемым. В общем случае, однако, нельзя исключить возможность неодинакового значения феноменологических коэффициентов в разных сечениях, например при очень боль-

шой разнице напряжений и, особенно, при действии дополнительных факторов. Так, в тех плоскостях, по которым идет наиболее интенсивное смещение при пластической деформации, можно предположить более активное поведение частиц твердых тел. В геологических процессах такими плоскостями интенсивного смещения являются плоскости скольжения (кливажа). Скорость роста кристаллов в разных направлениях может зависеть и от кристаллографической ориентировки граничных плоскостей.

Для единичных потоков, приводящих к смещению (в обратном направлении) фазовых границ, выполняется условие

$$J^1 > J^2 > J^3. \qquad \text{(IV.16)}$$

Возможно, это условие будет сохраняться и при бóльших отклонениях P_1, P_2, P_3 от равновесного значения P на PT-диаграмме *, поскольку величина потока тем больше, чем больше сопряженная ему сила.

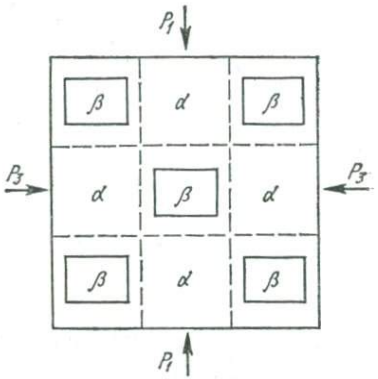

Рис. 17. Уменьшение массы фазы β, вызванное потоками J^1, S^1 и J^3S^3. Штрихами показаны исходные контуры зерен.

Фазовое превращение в трех главных сечениях (плоскостях) осуществляется тремя полными потоками, равными произведениям единичных потоков J^i на площади сечения S^i, через которое направлен поток ($i = 1, 2, 3$). Если J^i в процессе фазового перехода остаются неизменными, то S^i уменьшается, причем больше всего уменьшается площадь S^i, где J^i минимален (рис. 17). Таким образом, полные потоки J^1S^1, J^2S^2, J^3S^3 во время превращения также уменьшаются, причем наиболее сильно уменьшается поток с наименьшим J^i, т. е. в рассматриваемом случае поток J^3S^3.

Полное изменение массы фазы в данном i-м сечении за фазовый переход

$$\Delta n_\alpha^i = -\Delta n_\beta^i = J^i \int_0^\tau S^i \mathrm{d}\tau. \qquad \text{(IV.17)}$$

Эти изменения массы в отдельных сечениях подчиняются условию

$$\sum_{i=1}^{3} \Delta n_\alpha^i = -\sum_{i=1}^{3} \Delta n_\beta^i = n_\beta,$$

где n_β — исходная масса полностью исчезнувшей фазы β. При примерно одинаковых исходных значениях S^i ($S^1 \approx S^2 \approx S^3$) в процессе фазового превращения ΔG постепенно возрастает, что обусловлено

* Об использовании PT-диаграмм при анализе фазовых переходов первого рода см. в следующем разделе.

потоком $J^i_{max}S^i$. Поэтому абсолютное значение ΔG будет больше некоторого предполагаемого среднего значения:

$$|\Delta G| > \left| \frac{1}{3} n_\beta [(\mu^1_\alpha - \mu^1_\beta) + (\mu^2_\alpha - \mu^2_\beta) + (\mu^3_\alpha - \mu^3_\beta)] \right|. \qquad \text{(IV.18)}$$

Выигрыш в общей свободной энергии будет максимальным, если $S^2 = S^3 = 0$, и минимальным, если $S^1 = S^2 = 0$ (при условии, конечно, что в пределах неустойчивой фазы β не образуются зародыши устойчивой фазы α).

Рассмотрим теперь более сложный случай разнонаправленного превращения, когда в одних сечениях процесс может идти в направлении $\alpha \to \beta$, а в других — $\beta \to \alpha$. При условии, что фаза α — это фаза более высокого давления и более низкой температуры, имеем, как видно из приводимого ниже анализа фазовых переходов первого рода:

1) в сечении, нормальном к максимальному давлению P_1, процесс $\beta \to \alpha$, так как

$$\mu^1_\alpha - \mu^1_\beta < 0; \qquad \text{(IV.19)}$$

2) в сечении, нормальном к минимальному давлению P_3, процесс $\alpha \to \beta$, так как

$$\mu^3_\beta - \mu^3_\alpha < 0; \qquad \text{(IV.20)}$$

3) в сечении со средним давлением P_2 могут идти процессы $\alpha \to \beta$, $\beta \to \alpha$, а также выполняться равновесие $\alpha \rightleftarrows \beta$. Изменение общей свободной энергии системы для некоторого этапа в случае разнонаправленного превращения определяется уравнением

$$\Delta G = (\mu^1_\alpha - \mu^1_\beta)\,\Delta n^1_\alpha + (\mu^3_\beta - \mu^3_\alpha)\,\Delta n^3_\beta + (\mu^2_\alpha - \mu^2_\beta)\,\Delta n^2_\alpha < 0, \qquad \text{(IV.21)}$$

где $\Delta n^1_\alpha > 0$, $\Delta n^3_\beta > 0$, принято, что $\Delta n^2_\alpha > 0$, т. е. в сечении, нормальном к P_2, имеет место превращение $\beta \to \alpha$. Выражение (IV.21) указывает на то, что в данном неравновесном состоянии в одних сечениях увеличивается масса одной фазы, а в других — другой. Однако эти приращения масс фаз, сопровождаемые перемещением фазовой границы, будут различными в трех разных сечениях, поскольку они определяются тремя разными единичными потоками J^1, J^2, J^3:

$$\left.\begin{aligned} J^1 &= a(\mu^1_\beta - \mu^1_\alpha) = \frac{dn^1_\alpha}{d\tau}, \\ J^2 &= a(\mu^2_\beta - \mu^2_\alpha) = \frac{dn^2_\alpha}{d\tau}, \\ J^3 &= a(\mu^3_\alpha - \mu^3_\beta) = \frac{dn^3_\beta}{d\tau}. \end{aligned}\right\} \qquad \text{(IV.22)}$$

Пусть дополнительно к (IV.19) и (IV.20) выполняется условие

$$|\mu^1_\alpha - \mu^1_\beta| > |\mu^3_\alpha - \mu^3_\beta| \qquad \text{(IV.23)}$$

или

$$\mu_\beta^1 - \mu_\alpha^1 > \mu_\alpha^3 - \mu_\beta^3.$$

При этом также, как показано ниже,

$$|\mu_\alpha^1 - \mu_\beta^1| > |\mu_\alpha^2 - \mu_\beta^2|. \qquad \text{(IV.24)}$$

Тогда $J^1 > J^3$ и, кроме того, $J^1 > J^2$.

Покажем, что определяющее значение имеет максимальный поток (в данном случае J^1). Именно этот поток приводит к тому, что

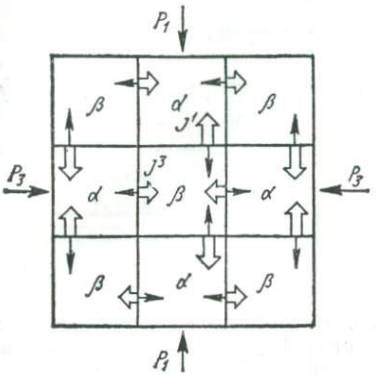

Рис. 18. Направления потоков массы (толстые стрелки) и смещение границ зерен (тонкие стрелки) в момент приложения негидростатических напряжений к двухфазной ассоциации.

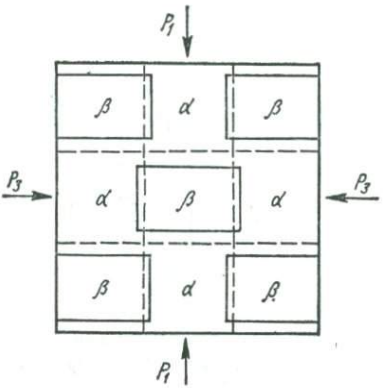

Рис. 19. Смещение фазовой границы в начальной стадии разнонаправленного превращения.

неравновесная двухфазная ассоциация превращается в однофазную, представленную в данном случае фазой α. Эта фаза может быть названа относительно более устойчивой (в отличие от абсолютно устойчивой при однонаправленном превращении), так как во время ее образования временно образуется и другая фаза (в данном случае β), которую можно определить как относительно менее устойчивую. На рис. 18 показаны направления межфазного массопереноса и смещения фазовых границ, приводящих к исчезновению одной из фаз (β), в сечении P_1P_3, нормальном к P_2, в момент приложения негидростатического поля напряжений. Тонкими и толстыми стрелками показаны противоположные направления скоростей движения границ фаз и потоков частиц, причем длины стрелок пропорциональны численному значению этих величин.

На самом начальном этапе фазового превращения, сразу после наложения негидростатического поля напряжений на двухфазную ассоциацию (рис. 19), границы зерен в сечениях, нормальных к P_1, где действует максимальный поток J^1, смещаются полностью (фаза α «наступает» на β, поглощая последнюю, т. е. идет процесс $\beta \rightarrow \alpha$), тогда как в сечениях, нормальных к P_3, смещаются только срединные части границ зерен (фаза β «наступает» на α, т. е. идет

процесс $\alpha \rightarrow \beta$). Это обусловлено тем, что в соприкасающихся вершинных участках зерен (кубиков) характер массообмена должен определяться наиболее вероятным потоком массы, т. е. потоком J^1. Для доказательства рассмотрим место сочленения четырех кубиков—фаз (рис. 20). Здесь вещество с вершинного участка фазы β может перемещаться на вершинный участок фазы α в направлении P_1, что

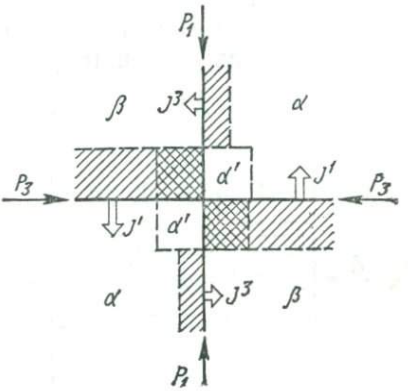

Рис. 20. Характер межфазного массообмена в месте сочленения фаз α и β в начальный момент.

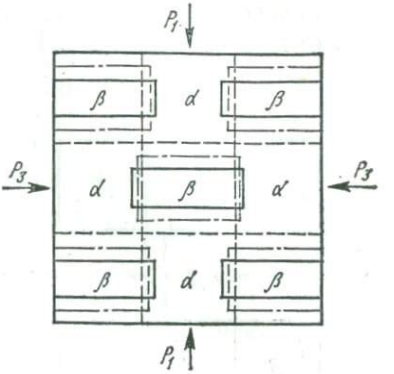

Рис. 21. Постепенное уменьшение массы фазы β (состояние с относительно большей устойчивостью фазы α).

Штриховыми, штрихпунктирными и сплошными линиями показаны последовательные положения границ фаз.

отвечает переходу $\beta \rightarrow \alpha$, и, с другой стороны, на тот же вершинный участок фазы β может переместиться вещество с вершинного участка фазы α в направлении P_3, что отвечает переходу $\alpha \rightarrow \beta$. Однако первый процесс благодаря условию (IV.23) энергетически более выгоден и, следовательно, более вероятен. В результате краевые участки границ фазы β не дадут смещения в направлении P_3 за счет поглощения фазы α.

Этому важному результату можно дать другое обоснование. Скорость фазового превращения в некоторой граничной плоскости определяется скоростью элементарного скачкообразного перемещения мономолекулярного поверхностного слоя частиц с поверхности одной фазы на поверхность другой через границу их соприкосновения. В сечении с бóльшим сродством процесса $\Delta\mu^1_{\beta\rightarrow\alpha}$, где действует больший поток J^1 в направлении P_1, скорость такого элементарного перехода больше, чем в сечении с меньшим сродством $\Delta\mu^3_{\alpha\rightarrow\beta}$ и, соответственно, меньшим потоком J^3 в направлении P_3. Это означает, что в течение некоторого очень малого интервала времени с момента наложения негидростатического поля напряжений один или более мономолекулярных слоев фазы β перейдут в направлении J^1 в фазу α на всей площади границы их соприкосновения, нормальной к P_1, прежде, чем мономолекулярный поверхностный слой фазы α переместится на поверхность фазы β в сечении, нормальном к P_3.

Таким образом, сокращение фазы β в направлении P_1 происходит по всей площади граней, нормальных к P_1, а ее расширение в направлении P_3 — по уменьшающейся площади граней, нормальных к P_3, так как их краевые участки уничтожаются и расширение осуществляется только срединными участками. Контакты между зернами фазы β уничтожаются.

В дальнейшем большая величина потока J^1 приводит не только к большему «наступлению» фазы α на фазу β в направлении P_1, но и к тому, что наступающий фронт фазы β на α в направлении P_3 уничтожается (с флангов) вследствие наступления фазы α в направлении P_1, поскольку зерна фазы β оказываются окруженными со всех сторон фазой α. Таким образом, неравное значение потоков J^1 и J^3 приводит, как видно из рис. 21, к постепенному уменьшению количества фазы β, причем это уменьшение сопровождается расширением относительно неустойчивой фазы β в результате ее наступления на фазу α в направлении P_3 и J^3.

Аналогичным способом можно рассмотреть процессы межфазного массопереноса в сечениях, нормальных к P_1 и P_3, а также общую картину массопереноса на объемной модели. При этом нетрудно убедиться, что неравновесная двухфазная ассоциация превращается в однофазную, сложенную либо фазой α, если $J^1 > J^3$, либо фазой β, если $J^1 < J^3$. Средний поток J^2 решающей роли не играет.

При выбранных условиях (IV.19), (IV.20), (IV.23), (IV.24) и

$$\mu_\alpha^2 - \mu_\beta^2 < 0$$

конечные увеличения массы фаз α и β составят

$$\Delta n_\alpha^{1,2} = J^1 \int S^1 d\tau + J^2 \int S^2 d\tau = -\Delta n_\beta^{1,2}, \qquad \text{(IV.25)}$$

$$\Delta n_\beta^3 = J^3 \int S^3 d\tau = -\Delta n_\alpha^3, \qquad \text{(IV.26)}$$

где S^3 резко уменьшается (до нуля), S^2 постепенно уменьшается, а S^1 может изменяться по-разному, но всегда остается больше S^2 и намного превышает S^3.

При условиях (IV.19), (IV.20), (IV.23) и

$$\mu_\beta^2 - \mu_\alpha^2 < 0$$

конечные увеличения массы фаз α и β составят

$$\Delta n_\alpha^1 = J^1 \int S^1 d\tau = -\Delta n_\beta^1, \qquad \text{(IV.27)}$$

$$\Delta n_\beta^{2,3} = J^2 \int S^2 d\tau + J^3 \int S^3 d\tau = -\Delta n_\alpha^{2,3}, \qquad \text{(IV.28)}$$

где S^1 в ходе превращения растет за счет расширения фазы β в направлении P_2, а S^2 и S^3 уменьшаются до нуля. Таким образом, при условиях (IV.19), (IV.20), (IV.23), когда $J^1 > J^3$, в ходе превращения постепенно уменьшаются приращения массы фазы β и увеличиваются приращения массы фазы α, особенно в сечении, нормальном к

P_1, в результате чего в конечном счете двухфазная ассоциация превратится в монофазную (фаза α). Следовательно, эволюция неравновесного состояния с разнонаправленным превращением состоит в том, что постепенно увеличивается выигрыш в полной свободной энергии Гиббса, определяемой уравнением (IV.21), а конечным будет состояние, которое приводит к наибольшему уменьшению полной свободной энергии Гиббса, т. е. состояние с $G_{\min}$.

Принцип наибольшего уменьшения общей свободной энергии Гиббса в негидростатических системах (вследствие преимущественного и наиболее вероятного течения процессов в плоскостях, могущих дать наибольшее уменьшение G), установленный на примере полиморфного перехода, может быть, очевидно, распространен и на другие фазовые превращения, т. е. твердофазовые реакции. Из этого принципа следует очень важный вывод, согласно которому при рассмотрении полиморфных переходов (и твердофазовых реакций) для определения относительно большей устойчивости той или иной фазы (или группы фаз) нужно сравнить разности химических потенциалов для граничных плоскостей с минимальным и максимальным главными напряжениями. Относительно более устойчивой будет та фаза, увеличение массы которой по одной из граничных плоскостей сопровождается наибольшим уменьшением свободной энергии. Так, относительно бóльшая устойчивость фазы α по сравнению с фазой β при разнонаправленном превращении (IV.19) и (IV.20) определяется неравенством (IV.23)

$$|\Delta\mu^1_{\beta\to\alpha}| > |\Delta\mu^3_{\alpha\to\beta}|.$$

При относительно большей устойчивости фазы β, наоборот,

$$|\Delta\mu^3_{\alpha\to\beta}| > |\Delta\mu^1_{\beta\to\alpha}|.$$

Следовательно, при равенстве

$$|\Delta\mu^1_{\beta\to\alpha}| = |\Delta\mu^3_{\alpha\to\beta}|$$

относительная устойчивость двух фаз будет одинаковой. Последнее состояние может быть названо состоянием непрерывного превращения. Ему отвечает равенство экстремальных потоков $J^1 = J^3$. Величину среднего потока J^2 можно не учитывать. Действительно, как было показано, при $J^1 > J^3$ в конечном счете образуется фаза α, а при $J^3 > J^1$ — фаза β. Равенство потоков $J^1 = J^3$, следовательно, не дает предпочтения какой-либо фазе.

Подразделяя состояние с разнонаправленным превращением на состояния с равной устойчивостью двух фаз и с относительно большей устойчивостью одной из фаз, правильнее, по-видимому, расценивать их как вероятностные по своему характеру. Так, состояние с относительно большей устойчивостью фазы α следует понимать как состояние, в котором наиболее вероятно присутствие только одной фазы α. Элемент вероятности обусловлен такими моментами, как некоторая схематичность рассматриваемой физической модели соприкасающихся зерен-фаз и сам характер разнонаправленности

превращения, скорость которого в разных сечениях может зависеть от дополнительных факторов, о которых указывалось выше.

Выше была рассмотрена эволюция негидростатической системы из двух фаз с позиций теории локального химического потенциала. Рассмотрим теперь неравновесное состояние негидростатической системы из зерен двух фаз, используя данное выше определение химического потенциала твердого тела, граничная криволинейная поверхность которого перемещается (при изменении массы) в некотором направлении P_i. Границы зерен будем считать произвольными, т. е. в общем случае криволинейными. Полагаем, как и для рассмотренной физической модели, что хаотический массоперенос можно свести к переносу в трех взаимно перпендикулярных направлениях, параллельным трем главным направлениям P_1, P_2, P_3. Тогда изменение свободной энергии при изменении на 1 моль массы фазы α, вызывающем смещение криволинейной границы в направлении P_i,

$$\Delta\mu^i_{\beta\to\alpha} = \mu^i_\alpha - \mu^i_\beta = \Delta u - T\Delta s + P_i\Delta v. \qquad \text{(IV.29)}$$

Это изменение свободной энергии можно рассматривать как результат потока массы, приводящего к межфазному массообмену, в направлении P_i. Пусть значения P_1 и P_3 таковы, что при потоке массы J^1 в направлении P_1

$$\Delta\mu^1_{\beta\to\alpha} = \mu^1_\alpha - \mu^1_\beta < 0,$$

а при потоке массы J^3 в направлении P_3

$$\Delta\mu^3_{\alpha\to\beta} = \mu^3_\beta - \mu^3_\alpha < 0.$$

Криволинейная поверхность, ограничивающая зерно той или иной фазы, может сместиться в любом направлении P_1, P_2 или P_3. Однако если изменения химического потенциала $\Delta\mu^i$, сопровождающие эти смещения, различны, то можно ожидать, что граничная поверхность будет смещаться в направлении того главного напряжения, для которого $\Delta\mu^i$ минимально. В этом случае необратимый процесс приводит к максимальному выигрышу, т. е. к уменьшению общей свободной энергии системы. Если, например,

$$|\Delta\mu^1_{\beta\to\alpha}| > |\Delta\mu^3_{\alpha\to\beta}|, \qquad \text{(IV.30)}$$

то, вероятнее всего, фазовая граница сместится в направлении P_1, так как перенос массы с фазы β на фазу α энергетически более выгоден (и, значит, более вероятен), чем перенос массы с фазы α на β в направлении P_3. Поток J^2 в направлении P_2 можно не учитывать, так как движущая его сила $\Delta\mu^2$ всегда меньше по крайней мере одного из $\Delta\mu^1$ и $\Delta\mu^3$. Таким образом, критерий относительно большей устойчивости фазы остается прежним: относительно более устойчивой будет та фаза, образование которой приводит вследствие массопереноса в направлении минимального или максимального главного напряжения к наибольшему уменьшению общей свободной энергии Гиббса. Для определения относительно большей устойчи-

вости фазы необходимо, как и прежде, сравнить разности локальных химических потенциалов при граничных плоскостях, нормальных к минимальному и максимальному напряжениям. Поскольку этот вывод совпадает с ранее полученным, то в дальнейшем, при более конкретном рассмотрении фазовых переходов, превращения со смещением криволинейной граничной поверхности в направлении P_t специально не выделяются.

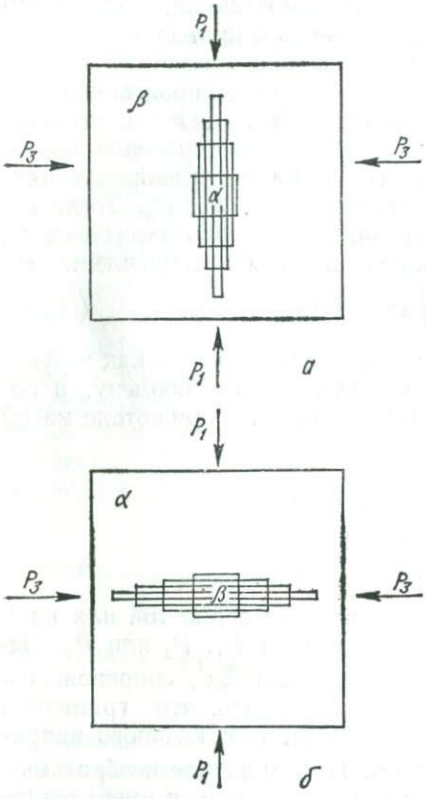

Рис. 22. Уменьшение массы внутренней фазы с малым исходным объемом:
а — относительно более устойчива фаза α,
б — относительно более устойчива фаза β.

Необходимо отметить, что из приведенного детального рассмотрения эволюции модели негидростатической системы однозначно следует, что увеличение или уменьшение массы какой-либо фазы не определяется разностью средних потенциалов $(\bar{\mu}_\alpha - \bar{\mu}_\beta)$, где

$$\bar{\mu}_\alpha = \frac{1}{3}(\mu_\alpha^1 + \mu_\alpha^2 + \mu_\alpha^3) = u_\alpha - Ts_\alpha + \bar{P}v_\alpha,$$

$$\bar{\mu}_\beta = \frac{1}{3}(\mu_\beta^1 + \mu_\beta^2 + \mu_\beta^3) = u_\beta - Ts_\beta + \bar{P}v_\beta,$$

$$\bar{P} = \frac{1}{3}(P_1 + P_2 + P_3) -$$

среднее давление.

Обусловлено это тем, что автономное изменение массы по некоторой граничной плоскости сопровождается смещением только этой межфазовой границы, а не равномерным смещением всех границ фазы, приводящим к ее «расширению» или «сжатию». Причем автономное смещение фазовых границ сопровождается, как показано, увеличением или сокращением (до нуля) их площади. Суммарное действие трех потоков, вызванных локальными разностями химических потенциалов, не может, таким образом, привести к среднему результату, состоящему в том, что исходный кристалл будет увеличиваться или уменьшаться в объеме сразу в трех направлениях *.

* Другими словами, поток вещества в твердую фазу через данную фазовую границу нельзя уподобить потоку жидкости, вливающейся через эту границу в объем, занятый твердой фазой, и изменяющей этот объем сразу в трех измерениях. При трех потоках жидкости через три пары граничных плоскостей кубического

Невозможность использования концепции средних (т. е. фактически абсолютных) химических потенциалов при анализе инкогерентной негидростатической системы можно особенно хорошо видеть на примере модели, в которой одна фаза (назовем ее внутренней) окружена другой (внешней). В этом случае ** при разнонаправленном превращении должна исчезнуть внутренняя фаза (рис. 22, 23).

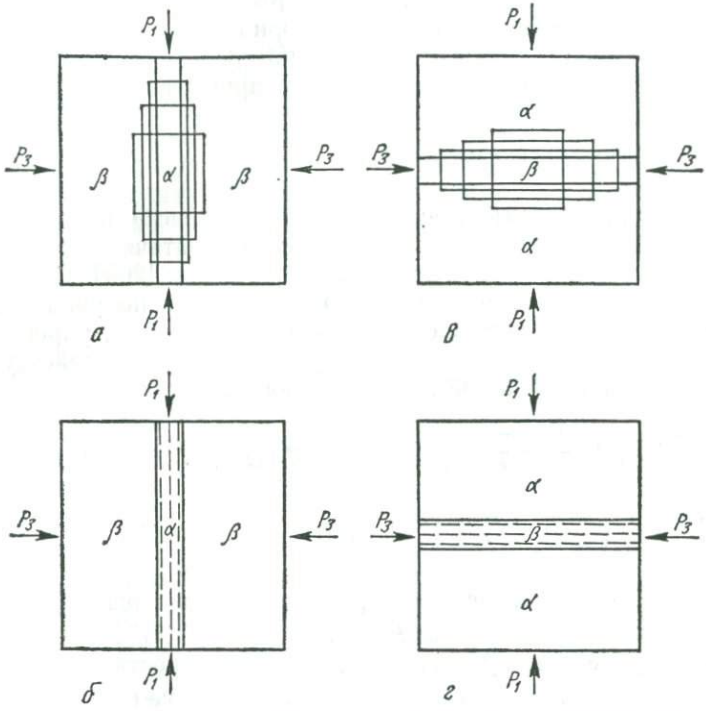

Рис. 23. Уменьшение массы внутренней фазы с большим исходным объемом:

а, б — относительно более устойчива фаза α; *в, г* — относительно более устойчива фаза β; *б, г* — внутренние фазы после достижения границ внешней фазы.

Если ее объем невелик, то она исчезает, не доходя до границ внешней фазы (рис. 22). Если же внутренняя фаза достаточно велика по объему и (или) достаточно велика скорость потока J^i, ведущего к ее росту на грани i, нормальной к P_i, то она достигнет границ внешней фазы, но существование граничной плоскости, параллельной P_i, все равно в дальнейшем приведет к ее исчезновению (рис. 23).

сбъема изменение объема в трех измерениях будет результатом алгебраического сложения потоков. Этот результат аналогичен тому, который следует из разности средних химических потенциалов двух фаз.

** Это будет уже модель «неравных возможностей» в начальном состоянии.

С точки зрения средних химических потенциалов рост внутренней фазы всегда возможен, если ее средний потенциал меньше среднего потенциала внешней фазы.

Вопрос об устойчивости фазы (абсолютной или относительной) в негидростатической системе, представленной одной из двух возможных фаз, может быть, очевидно, решен только с привлечением теории зародышеобразования, которая рассматривается ниже в специальном разделе. Заметим, что эта теория предсказывает наиболее вероятным то же конечное состояние, которое следует и из рассмотренной эволюции шахматной модели соприкасающихся зерен-фаз.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПЕРВОГО РОДА

Относящиеся, как мы теперь полагаем, к классу инкогерентных полиморфные переходы в условиях негидростатического напряжения впервые были рассмотрены П. Бриджменом [200]. С помощью метода термодинамических циклов П. Бриджмен получил (вывода он не приводит) следующее уравнение (во втором, упрощенном, варианте) для равновесия двух твердых фаз, взаимодействующих между собой по некоторой граничной поверхности:

$$\tau = \frac{\Theta}{\lambda}\left[W_1 + \frac{1}{3}\left(\frac{\partial v_1}{\partial P}\right)_T (X'_x + Y'_y + Z'_z)(P + N'_\nu) - v_1(N'_\nu + P) - \right.$$

$$\left. - W_2 - \frac{1}{3}\left(\frac{\partial v_2}{\partial P}\right)_T (X''_x + Y''_y + Z''_z)(P + N''_\nu) + v_2(N''_\nu + P)\right], \quad \text{(IV.31)}$$

где Θ — абсолютная температура, отвечающая равновесию при гидростатическом давлении P; X'_x, Y'_y, Z'_z и X''_x, Y''_y, Z''_z — механические напряжения, приложенные, помимо гидростатического давления, к первой и второй фазам; N'_ν, N''_ν — общие нормальные растягивающие напряжения, приложенные к каждой фазе по граничной поверхности; W_1 и W_2 — изотермическая упругая работа, совершенная над каждой фазой; v_1 и v_2 — мольные объемы первой и второй фаз; $(\partial v_1/\partial P)$ и $(\partial v_2/\partial P)$ — изотермические сжимаемости; τ — изменение температуры, требуемое для поддержания равновесия по граничной поверхности при наложении поля напряжений, т. е. $\tau = \Delta\Theta$ или $d\Theta$. Предполагается, что в общем случае фазы вдоль граничной поверхности разделены жесткой мембраной, проницаемой для вещества, в результате чего могут быть приложены различные нормальные напряжения N'_ν и N''_ν.

Если фазы непосредственно соприкасаются друг с другом без мембраны, то, согласно П. Бриджмену, $N_\nu = N'_\nu = N''_\nu$. Следуя этому автору, положим $N_\nu = -P + dP_1$, где P_1 — однонаправленное сжимающее напряжение. Тогда из (IV.31), пренебрегая членами второго порядка W_1, $\frac{1}{3}\left(\frac{\partial v_1}{\partial P}\right)_\tau$ $(X'_x + Y'_y + Z'_z)$ $(P + N'_\nu)$

и т. д., получим

$$\tau = \frac{\Theta}{\lambda}(v_2 - v_1)\,\mathrm{d}P_1. \qquad \text{(IV.32)}$$

Таким образом, равновесие двух твердых фаз по поверхности, где действует сжимающее напряжение P_1, определяется уравнением типа Клаузиуса — Клапейрона, в котором вместо гидростатического давления P используется нормальное сжимающее напряжение P_1.

К такому же выводу позднее пришли Г. Макдональд [267], К. Ито [250] и автор [98], основываясь на теории локального равновесия. Для двух твердых фаз α и β, соприкасающихся по граничной плоскости с нормальным сжимающим напряжением P_1, по которой фазовый переход вызывает смещение фазовой границы в направлении нормали, условие химического равновесия задается равенствами локальных химических потенциалов и их вариаций

$$\mu_\alpha^{P_1} = \mu_\beta^{P_1}, \qquad \text{(IV.33)}$$

$$\mathrm{d}\mu_\alpha^{P_1} = \mathrm{d}\mu_\beta^{P_1}. \qquad \text{(IV.34)}$$

Подставляя значения $\mathrm{d}\mu_\alpha^{P_1}$ и $\mathrm{d}\mu_\beta^{P_1}$ из (III.27) или (III.33), получим условие равновесия при меняющихся T, P_1 и деформации твердых фаз

$$(s_\beta - s_\alpha)\,\mathrm{d}T = (v_\beta - v_\alpha)\,\mathrm{d}P_1 + [(P_1 - P_2)(x_1^\beta x_3^\beta \mathrm{d}x_2^\beta - x_1^\alpha x_3^\alpha \mathrm{d}x_2^\alpha) + \\ + (P_1 - P_3)(x_1^\beta x_2^\beta \mathrm{d}x_3^\beta - x_1^\alpha x_2^\alpha \mathrm{d}x_3^\alpha) + (\delta W_{\text{сдв}}^\beta - \delta W_{\text{сдв}}^\alpha)] \qquad \text{(IV.35)}$$

или

$$(s_\beta - s_\alpha)\,\mathrm{d}T = (v_\beta - v_\alpha)\,\mathrm{d}P_1 + [(P_1 - P_2)(v^\beta \mathrm{d}\varepsilon_2^\beta - v^\alpha \mathrm{d}\varepsilon_2^\alpha) + \\ + (P_1 - P_3)(v^\beta \mathrm{d}\varepsilon_3^\beta - v^\alpha \mathrm{d}\varepsilon_3^\alpha) + (\delta W_{\text{сдв}}^\beta - \delta W_{\text{сдв}}^\alpha)], \qquad \text{(IV.36)}$$

где P_1, P_2, P_3 и ε_2, ε_3 — главные напряжения и деформации; индексы α и β отвечают соответствующим фазам.

Поскольку второй член в правой части (IV.36) при фазовых переходах первого рода имеет второй порядок по сравнению с первым, то им можно пренебречь, и мы получим условие равновесия в форме уравнения Клаузиуса — Клапейрона

$$(s_\beta - s_\alpha)\,\mathrm{d}T = (v_\beta - v_\alpha)\,\mathrm{d}P_1. \qquad \text{(IV.37)}$$

М. Кумазава [262] пришел к уравнению Клаузиуса — Клапейрона, как выше уже отмечалось (гл. II), с помощью введенной им одномерной функции $\Phi_{T,P_{zz}}$ и допущений, строго не доказанных. М. Кумазава указал также, что существует несколько ориентировок плоскостей, на которых возможно равновесие при данной температуре, если нормальное напряжение на них сохраняет одно и то же значение. Пусть это напряжение равно P_{zz} в новой системе координат X, Y, Z. Оно связано, согласно М. Кумазаве, с главными напряжениями P_{xx}^0, P_{yy}^0, P_{zz}^0 в старой системе координат равенством

$$P_{zz} = a_{31}^2 P_{xx}^0 + a_{32}^2 P_{yy}^0 + a_{33}^2 P_{zz}^0,$$

где a_{ij} — направляющие косинусы новой системы координат по отношению к старой, определяющие ориентировку плоскости с нормальным напряжением P_{zz}.

Уравнение (IV.37) можно приближенно представить в интегральном виде

$$T_1 - T_0 = \frac{\Delta v}{\Delta s}(P_1 - P_0), \tag{IV.38}$$

где T_0 и P_0 — начальные значения, которые можно считать отвечающими гидростатическому давлению. На граничных плоскостях с нормальными главными напряжениями P_2 и P_3, соответственно, имеем

$$T_2 - T_0 = \frac{\Delta v}{\Delta s}(P_2 - P_0), \tag{IV.39}$$

$$T_3 - T_0 = \frac{\Delta v}{\Delta s}(P_3 - P_0). \tag{IV.40}$$

Таким образом, из этих уравнений Клаузиуса — Клапейрона в интегральном виде следует, что на соприкасающихся плоскостях с разными нормальными напряжениями (эти плоскости имеют различную ориентировку в поле напряжений) равновесная температура должна быть также различной. Если принять, что $P_1 > P_2 > P_3$, то необходимо, чтобы при равновесии температуры на поверхностях, нормальных к этим давлениям, удовлетворяли условию $T_1 > T_2 > T_3$ [98, 99]. Отсюда следует ранее рассмотренный вывод, что в изотермических условиях невозможно достичь общего равновесия в негидростатической системе, фазы которой граничат между собой по плоскостям с разными значениями нормальных напряжений.

Из уравнений (IV.38) — (IV.40) и неравенства $P_1 > P_2 > P_3$ получаем неравенство

$$P_1 - P_0 \geqslant \frac{\Delta s}{\Delta v} \cdot (T_2 - T_0) \geqslant P_3 - P_0, \tag{IV.41}$$

означающее, что температура, отвечающая локальному (одномерному) равновесию при некотором промежуточном сжимающем напряжении P_2, заключена между температурой равновесий при максимальном (P_1) и минимальном (P_3) главных напряжениях. Неравенство (IV.41) аналогично, таким образом, просто двум неравенствам

$$P_1 \geqslant P_2 \geqslant P_3,$$
$$T_1 \geqslant T_2 \geqslant T_3.$$

Однако М. Кумазава [262] интерпретирует неравенство (IV.41) как интервал поля напряжений для равновесия (при данной температуре), в результате чего, по его мнению, вместо моновариантной равновесной линии мы имеем равновесную область (полосу) шириной в данном случае $P_1 - P_3$ (т. е. равной разности максимального и минимального главных напряжений), в пределах которой находится

моновариантная PT-линия. Это заключение противоречит принципу локального равновесия, или локального соотношения химических потенциалов, в соответствии с которым, как указывалось, в граничных сечениях с разным нормальным напряжением должна быть и разная температура, при одинаковой температуре в системе невозможно осуществить равновесие на всех граничных плоскостях.

Рассмотрим фазовые переходы первого рода, используя физическую модель негидростатической системы из соприкасающихся зерен-фаз α и β в форме кубиков (параллелепипедов), грани которых нормальны к главным напряжениям P_1, P_2, P_3 (см. рис. 16) [99].

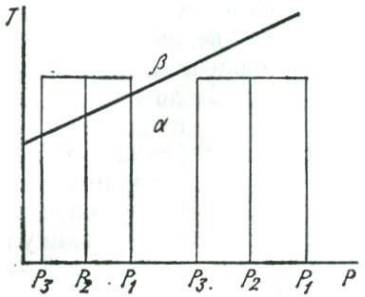

Рис. 24. PT-диаграмма полиморфного равновесия $\alpha \rightleftarrows \beta$ (P_1, P_2, P_3 находятся либо в поле фазы α, либо в поле фазы β).

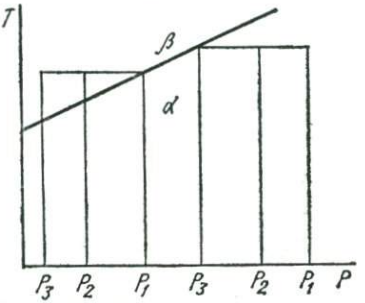

Рис. 25. PT-диаграмма полиморфного равновесия $\alpha \rightleftarrows \beta$ (P_1 или P_3 находится на кривой PT).

Так как P_iT — условие локального равновесия на той или иной граничной плоскости с нормальным напряжением P_i — практически или с хорошим приближением совпадает с кривой PT при гидростатическом давлении (из-за возможности применения в обоих случаях уравнения Клаузиуса — Клапейрона), то для выявления особенностей полиморфных переходов при негидростатическом сжатии удобно использовать обычную PT-диаграмму равновесия фаз $\alpha \rightleftarrows \beta$ для гидростатического давления. Термодинамический анализ проводится, таким образом, с точностью до малых величин второго порядка, определяемых упругими деформациями. Такой подход вполне допустим при анализе фазовых переходов первого рода.

На рис. 24—28 показаны возможные варианты соотношений трех главных давлений (при определенной температуре) с PT-диаграммой равновесия $\alpha \rightleftarrows \beta$. На диаграммах и в следующем ниже изложении принято, что модификация α более плотная и низкотемпературная по сравнению с β. Возможны случаи:

1. Величины трех давлений P_1, P_2, P_3 попадают в поле устойчивости какой-либо модификации — α или β (рис. 24). В этом случае будем иметь абсолютную устойчивость одной модификации, так как во всех граничных плоскостях, нормальных к P_1, P_2, P_3, могут идти превращения либо $\alpha \rightarrow \beta$, либо $\beta \rightarrow \alpha$.

2. Наибольшее (P_1) или наименьшее (P_3) из давлений попадает на линию равновесия, а два других находятся в поле устойчивости

соответствующей модификации (рис. 25). Поскольку на линии равновесия может существовать и одна фаза, то в этом случае, очевидно, устойчивой будет та модификация, в поле которой находятся другие два давления. На поверхностях, перпендикулярных к двум давлениям, превращения могут идти только в одном направлении: $\alpha \rightarrow \beta$ или $\beta \rightarrow \alpha$. Если на линии равновесия находится наибольшее давление P_1, то устойчивой будет высокотемпературная модификация β. Если же на линии равновесия находится наименьшее давление P_3, то устойчивой будет более плотная модификация α.

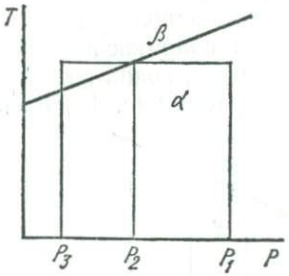

Рис. 26. PT-диаграмма полиморфного равновесия $\alpha \rightleftarrows \beta$ (P_2 находится на кривой PT).

3. Среднее по величине давление P_2 ($P_3 < P_2 < P_1$) находится на линии PT-равновесия (рис. 26). Следовательно, наибольшее давление P_1 попадает в поле низкотемпературной модификации α, а наименьшее P_3 — в поле высокотемпературной модификации β. В этом случае на граничных поверхностях, перпендикулярных к P_1, возможно превращение $\beta \rightarrow \alpha$, а на поверхностях, перпендикулярных к P_3, — $\alpha \rightarrow \beta$.

4. Два давления попадают в одно поле, а одно — в другое. Здесь возможны два случая:

а) P_1 — в поле модификации α, P_2 и P_3 — в поле модификации β

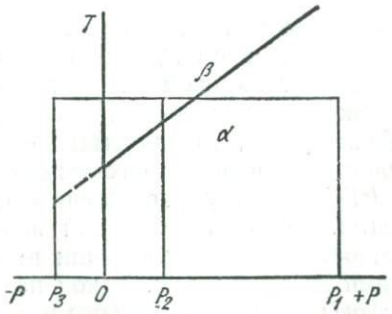

Рис. 27. PT-диаграмма полиморфного равновесия $\alpha \rightleftarrows \beta$ (P_1 находится в поле фазы α, P_2 и P_3 — в поле фазы β).

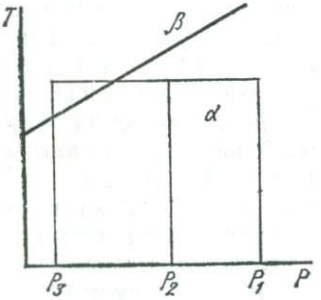

Рис. 28. PT-диаграмма полиморфного равновесия $\alpha \rightleftarrows \beta$ (P_3 находится в поле фазы β, P_2, P_1 — в поле фазы α).

(рис. 27). На поверхностях, нормальных к P_1 и P_2, возможно превращение $\beta \rightarrow \alpha$, а на поверхностях, нормальных к P_3, — $\alpha \rightarrow \beta$;

б) P_1 и P_2 — в поле модификации α, P_3 — в поле модификации β (рис. 28). На поверхностях, нормальных к P_1 и P_2, возможно превращение $\beta \rightarrow \alpha$, а на поверхностях, нормальных к P_3, — $\alpha \rightarrow \beta$.

Остановимся на рассмотрении третьего и четвертого вариантов, между которыми, в сущности, нет принципиального различия. Их главнейшая особенность состоит в том, что в системе могут идти

противоположно направленные процессы: переход $\alpha \to \beta$ и переход $\beta \to \alpha$, т. е. мы имеем сложное состояние разнонаправленного превращения. Для определения общей направленности процесса в этом случае следует использовать, как было показано, принцип наибольшего уменьшения полной свободной энергии системы, а именно: возникает та модификация, образование которой, обусловленное массопереносом в соответствующей граничной плоскости, сопровождается наибольшим уменьшением химических потенциалов ($\Delta\mu^{P_i}$). Система перейдет при этом в наиболее устойчивое состояние.

Важно отметить, что из трех граничных плоскостей (сечений) с давлениями P_1, P_2, P_3 достаточно сравнить изменения свободной энергии только у двух — с максимальным P_1 и минимальным P_3 давлениями. Действительно, если сечение с P_2 отвечает линии равновесия, то на нем изменение свободной энергии равно нулю:

$$\Delta\mu^{P_2}_{\alpha\rightleftarrows\beta} = 0, \qquad \text{(IV.42)}$$

и, следовательно, возможно существование любой модификации. Если давление P_2 находится в поле модификации β (см. рис. 27), то

$$\Delta\mu^{P_3}_{\alpha\to\beta} < \Delta\mu^{P_2}_{\alpha\to\beta}, \qquad \text{(IV.43)}$$

так как в уравнениях, определяющих изменения свободных энергий на поверхностях, нормальных к P_2 и P_3:

$$\Delta\mu^{P_3}_{\alpha\to\beta} = \Delta u - T\Delta s + P_3\Delta v, \qquad \text{(IV.44)}$$

$$\Delta\mu^{P_2}_{\alpha\to\beta} = \Delta u - T\Delta s + P_2\Delta v \qquad \text{(IV.45)}$$

$$(\Delta u > 0;\ \Delta s > 0;\ \Delta v > 0);$$

общее отрицательное значение $\Delta\mu^{P_3}_{\alpha\to\beta}$ и $\Delta\mu^{P_2}_{\alpha\leftarrow\beta}$ определяется вычитанием положительной величины $T\Delta s$ из положительных сумм $(\Delta u + P_3\Delta v)$ и $(\Delta u + P_2\Delta v)$, из которых вторая больше первой. В уравнениях (IV.42) — (IV.45) и других верхние индексы при $\Delta\mu$ отвечают давлениям в соответствующих сечениях, а нижние означают направления фазового перехода; предполагается, что изменения энергии, энтропии и объема в интервале $P_1 - P_3$ практически не зависят от давления. Если давление P_2 находится в поле модификации α (рис. 28), то

$$\Delta\mu^{P_1}_{\beta\to\alpha} < \Delta\mu^{P_2}_{\beta\to\alpha}, \qquad \text{(IV.46)}$$

так как в уравнениях

$$\Delta\mu^{P_1}_{\beta\to\alpha} = \Delta u' - T\Delta s' + P_1\Delta v', \qquad \text{(IV.47)}$$

$$\Delta\mu^{P_2}_{\beta\to\alpha} = \Delta u' - T\Delta s' + P_2\Delta v' \qquad \text{(IV.48)}$$

$$(\Delta u' < 0;\ \Delta s' < 0;\ \Delta v < 0);$$

общее отрицательное значение $\Delta\mu^{P_1}_{\beta\to\alpha}$ и $\Delta\mu^{P_2}_{\beta\to\alpha}$ определяется сложением положительной величины $(-T\Delta s')$ с отрицательными

$(\Delta u' + P_1 \Delta v';)$ и $(\Delta u' + P_2 \Delta v')$, из которых абсолютное значение первой больше, чем второй.

Таким образом, во всех случаях уменьшение свободной энергии на граничной поверхности, нормальной к давлению P_2, будет по абсолютному значению меньше уменьшения свободных энергий на поверхностях, нормальных к P_3 либо P_1. Поэтому в соответствии с предыдущим разделом необходимо сравнивать изменения свободных энергий (химических потенциалов) лишь в сечениях, подвергнутых максимальному (P_1) и минимальному (P_3) давлениям. Здесь возможны три случая:

$$\Delta\mu_{\beta\to\alpha}^{P_1} < \Delta\mu_{\alpha\to\beta}^{P_3}, \tag{IV.49}$$

$$\Delta\mu_{\alpha\to\beta}^{P_3} < \Delta\mu_{\beta\to\alpha}^{P_1}, \tag{IV.50}$$

$$\Delta\mu_{\beta\to\alpha}^{P_1} = \Delta\mu_{\alpha\to\beta}^{P_3}. \tag{IV.51}$$

В первом случае энергетически более выгоден процесс образования более плотной низкотемпературной модификации α, поэтому в системе в наиболее устойчивом состоянии должна находиться одна фаза α. Так как изменения внутренней энергии, энтропии и объема в уравнениях (IV.44) — (IV.48) имеют только разные знаки:

$$\Delta u' = -\Delta u,\ \Delta s' = -\Delta s;\ \Delta v' = -\Delta v, \tag{IV.52}$$

то условие (IV.49) можно представить в виде

$$-(\Delta u - T\Delta s + P_1\Delta v) < \Delta u - T\Delta s + P_1\Delta v \tag{IV.53}$$

или

$$\Delta u - T\Delta s + \frac{P_1 + P_3}{2}\Delta v > 0.$$

Неравенство (IV.53) можно рассматривать как развернутое условие относительно большей устойчивости низкотемпературной и более плотной модификации α.

Во втором случае энергетически более выгоден процесс образования менее плотной высокотемпературной модификации β. Поэтому в системе в наиболее устойчивом состоянии должна находиться одна фаза β. Развернутое условие этого состояния относительно большей устойчивости фазы β будет противоположно предыдущему:

$$\Delta u - T\Delta s + \frac{P_1 + P_3}{2}\Delta v < 0. \tag{IV.54}$$

В третьем случае противоположно направленные процессы на граничных поверхностях, нормальных к P_1 и P_3, сопровождаются одинаковым уменьшением свободной энергии. Следовательно, состояние системы характеризуется непрерывным превращением одной модификации в другую. На поверхностях, нормальных к P_1, фаза β превращается в α, а на поверхностях, нормальных к P_3, фаза α превращается в β. Можно предположить, что результатом такого превращения, идущего по типу $\alpha \to \beta \to \alpha \to \beta$...

и т. д., будет деформация системы — вытягивание в направлении минимального давления P_3 и укорочение в направлении максимального P_1, т. е. превращение исходного куба в длинный брусок. При этом над системой совершается работа, величина которой при однократном циклическом превращении $\beta \to \alpha \to \beta$ равна $(P_1 - P_3)\ \Delta v$.

Состояние с непрерывным фазовым превращением при определенных температуре и негидростатическом напряжении является неравновесным. Однако поскольку ему отвечают две фазы (хотя и непрерывно превращающиеся), оно чисто формально соответствует состоянию двухфазного равновесия при гидростатическом сжатии.

Условие непрерывного превращения (IV.51) в развернутом виде можно записать так:

$$\Delta u - T\Delta s + \frac{P_1 + P_3}{2} = 0. \qquad \text{(IV.55)}$$

Сравнивая его с условием двухфазного равновесия при тех же температуре и гидростатическом давлении P на линии полиморфного равновесия

$$\Delta u'' - T\Delta s + P\Delta v'' = 0 \qquad \text{(IV.56)}$$

и принимая, что практически

$$\Delta u'' = \Delta u; \quad \Delta s'' = \Delta s; \quad \Delta v'' = \Delta v, \qquad \text{(IV.57)}$$

получим

$$\frac{P_1 + P_3}{2} = P.$$

Из (IV.57) следует, что в случае непрерывного превращения P_1 и P_3 отстоят практически на одинаковых расстояниях от точки P (в частном случае P может совпасть с P_2). Если обозначить $P_1 = P + \Delta P$; $P_3 = P - \Delta P'$ ($\Delta P > 0$; $\Delta P' > 0$), то в состоянии непрерывного превращения

$$\Delta P = \Delta P'. \qquad \text{(IV.58)}$$

В области большей устойчивости модификации α

$$\Delta P > \Delta P', \qquad \text{(IV.59)}$$

$$\frac{P_1 + P_3}{2} - P = \frac{\Delta P - \Delta P'}{2} > 0. \qquad \text{(IV.60)}$$

В области большей устойчивости модификации β

$$\Delta P < \Delta P', \qquad \text{(IV.61)}$$

$$\frac{P_1 + P_3}{2} - P = \frac{\Delta P - \Delta P'}{2} < 0. \qquad \text{(IV.62)}$$

Условия устойчивости (IV.59), (IV.62) находятся в согласии с общими условиями (IV.53) и (IV.54).

Рассмотрим теперь более частный случай, когда кубики полиморфных модификаций сжимаются односторонним давлением P_1 в жестком квадратном цилиндре (рис. 29). Интересно рассмотреть только упругое сжатие, так как пластическая деформация приведет к выравниванию бокового давления (т. е. давления в плоскостях, параллельных стенкам цилиндра) с осевым. При упругом сжатии боковые давления P_2 и P_3 одинаковы и меньше осевого P_1:

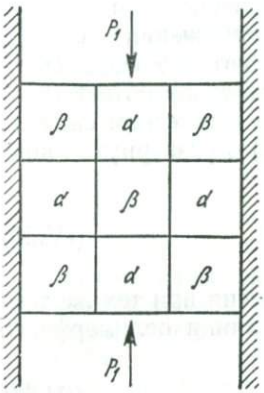

Рис. 29. Одностороннее сжатие кубиков модификаций α и β в цилиндре с неподвижными стенками.

$$P_2 = P_3 = \frac{\sigma}{1-\sigma} P_1, \qquad \text{(IV.63)}$$

где σ — коэффициент Пуассона. Величина σ для многих минералов равна примерно 0,25 — 0,3. Поэтому можно принять, что

$$P_2 = P_3 \cong \frac{1}{3} P_1.$$

Рассматриваемый случай может реализовываться на глубинах в земной коре. Роль осевого давления (P_1) играет вертикальное литостатическое давление нагрузки, а боковые горизонтальные давления возникают в результате взаимного упругого воздействия пород. Интерес представляет лишь такой вариант, когда при данной температуре боковое давление P_2 попадает в поле высокотемпературной модификации β, а осевое P_1 — в поле низкотемпературной модификации α, или P_1 находится на линии равновесия.

Как и в рассмотренном выше общем случае, в граничных сечениях, перпендикулярных к осевому давлению, должен идти переход $\beta \to \alpha$, а в сечениях, параллельных осевому давлению,— переход $\alpha \to \beta$. Из (IV.57), (IV.58) и (IV.63) видно, что свободная энергия этих процессов будет практически одинакова, если гидростатическое давление P на линии PT-равновесия подчиняется условию

$$P = \frac{P_1 + P_3}{3} \cong \frac{2}{3} P_1.$$

Если $P < \frac{2}{3} P_1$, то энергетически более выгоден переход $\beta \to \alpha$, а если $P > \frac{2}{3} P_1$, то более выгоден переход $\alpha \to \beta$. Однако сжатие в цилиндре с неподвижными боковыми стенками приводит к существенным особенностям фазового превращения. Хотя процесс перехода $\alpha \to \beta$ на боковых граничных поверхностях в исходном состоянии и возможен, однако он может только начаться и затем сразу прекратится. Действительно, из-за ничтожной сжимаемости твердых тел достаточно бесконечно малой степени превращения $\alpha \to \beta$, чтобы вызвать повышение P_2 до равновесного значения P и тем самым прекратить дальнейший переход $\alpha \to \beta$. Таким образом, пе-

реход $\alpha \to \beta$ на боковых поверхностях, нормальных к P_2, практически невозможен. В сечениях же, нормальных к осевому давлению P_1, превращение $\beta \to \alpha$ совершается непрерывно, так как оно сопровождается уменьшением свободной энергии. При этом если $P > \frac{2}{3} P_1$, то боковое давление P_2 должно повыситься до равновесного значения P.

Если осевое давление будет меньше равновесного ($P_1 < P$), то в сечениях, нормальных к P, будет идти превращение $\alpha \to \beta$. А если осевое давление примет равновесное значение ($P_1 = P$), то в сечениях, нормальных к P_1, установится равновесие $\alpha \rightleftarrows \beta$, и это будет фактическое равновесие модификаций, так как в сечениях, перпендикулярных к боковому давлению P_2, однонаправленный переход $\alpha \to \beta$ практически невозможен из-за повышения P_2 до P при образовании фазы β в ничтожном количестве.

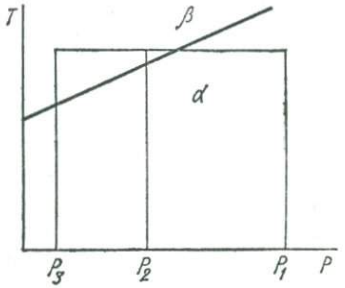

Рис. 30. PT-диаграмма полиморфного равновесия $\alpha \rightleftarrows \beta$ (P_1, P_2 — положительные давления, P_3 — отрицательное давление).

Таким образом, при осевом (однонаправленном) упругом сжатии модификаций в цилиндре с неподвижными боковыми стенками устойчивость той или иной модификации определяется величиной наибольшего, т. е. осевого, давления P_1 и не зависит от давления P_2 в боковых сечениях, которое может повыситься до равновесного значения P. Условие полиморфного равновесия модификаций α и β определяется в этом случае уравнением Клаузиуса — Клапейрона (IV.37) для равновесия по граничным поверхностям, нормальным к P_1.

В ранее опубликованной нами работе [98] была высказана мысль, что при неравностороннем сжатии устойчивость той или иной модификации и их равновесие определяются максимальным из трех давлений P_1, P_2, P_3. Это правило выполняется только в случае сжатия твердых фаз в цилиндре с неподвижными боковыми стенками. Однако в более общем случае неравностороннего сжатия, подробно рассмотренном выше, наибольшая относительная устойчивость той или иной модификации может определяться как максимальным, так и минимальным давлением в зависимости от соотношений P_1 и P_3 с равновесным давлением P ((IV.59) — (IV.62)).

До сих пор мы рассматривали фазовые (полиморфные) переходы в условиях неравностороннего сжатия. Могут возникнуть и такие состояния, когда в одном или трех главных сечениях действуют растягивающие напряжения. В соответствии с уравнением Клаузиуса — Клапейрона для этого случая ($dT/d\sigma_s = -\Delta v/\Delta s$) растягивающее напряжение должно способствовать образованию менее плотной модификации. На PT-диаграмме растягивающие напряжения

показаны как отрицательные давления (рис. 30). Соотношения, установленные выше для неравностороннего сжатия, остаются, очевидно, справедливыми и для случая, когда наряду со сжимающими напряжениями действуют и растягивающие (рис. 30), а также, когда все напряжения являются растягивающими.

Случай с существованием растягивающих напряжений не лишен и петрологического интереса, так как состояния пород с такого рода напряжениями могут, как отмечено в гл. I, возникать в земной коре (например, при складкообразовании).

Полученные результаты по полиморфным переходам первого рода можно, очевидно, без каких-либо ограничений перенести и на другие твердофазовые реакции типа

$$A_{\text{тв}} = B_{\text{тв}} + C_{\text{тв}},$$

$$A_{\text{тв}} + B_{\text{тв}} = C_{\text{тв}} + D_{\text{тв}},$$

где $A_{\text{тв}}$, $B_{\text{тв}}$ и т. д.— реагирующие между собой твердые фазы. Действительно, можно, как и при рассмотрении полиморфных переходов, твердые фазы $A_{\text{тв}}$, $B_{\text{тв}}$ и т. д. представить в соответствии с предложенной физической моделью, в виде соприкасающихся кубиков или параллелепипедов, грани которых перпендикулярны к главным напряжениям. Очевидно, что мы придем к тем же выводам, что и при рассмотрении полиморфных превращений, которые являются, по сути, простейшими твердофазовыми реакциями.

Как было показано, относительно бóльшая или меньшая устойчивость фазы оценивается величиной $\frac{1}{2}(P_1 + P_3)$. В этом состоит чисто формальное, т. е. количественное, отличие данного подхода от оценки устойчивости фазы по величине среднего давления $\overline{P} = \frac{1}{3}(P_1 + P_2 + P_3)$ [141, 213]. Применение среднего давления $\overline{P}$ в качестве критерия устойчивости фазы равносильно использованию для анализа инкогерентного превращения среднего химического потенциала (абсолютного по своему смыслу, например, в соответствии с теорией Дж. Ферхугена [307, 162]). Однако, как показано в предыдущем разделе и в гл. III, теория абсолютного потенциала не может быть использована при анализе инкогерентных превращений.

Кратко остановимся на влиянии сдвигового (касательного) напряжения, действующего на данной граничной плоскости, на инкогерентный фазовый переход первого рода. Эффект сдвигового напряжения в соответствии с уравнением (IV. 36) весьма мал. Это понятно и с физической точки зрения. Действительно, сущность инкогерентного превращения состоит в диффузионном переходе атомов с плоскости одной кристаллической решетки на плоскость другой, граничащей с ней *. Роль сдвигового напряжения сводится,

* В момент диффузионного перехода атомы, находясь в неустойчивом высокоэнергетическом состоянии, практически теряют связь с кристаллическими решетками.

следовательно, только к незначительному изменению энергетического состояния атомов в кристаллической решетке каждой фазы, т. е. к крайне небольшому вкладу в разность химических потенциалов. Этот вывод, очевидно, не зависит от того, неподвижны ли плоскости или же они механически скользят относительно друг друга. Скольжение фаз по граничной плоскости является в данном случае наложенным механическим фактором, не влияющим на термодинамику фазового перехода с точки зрения локального химического потенциала *. Работа, связанная со сдвиговым скольжением, имеет диссипативный характер.

Таким образом, сдвиговое напряжение не влияет непосредственно на инкогерентный фазовый переход, так как оно не способствует или не препятствует переустройству одной кристаллической решетки в другую. Влияние сдвигового напряжения может быть весьма существенным только при рассматриваемых ниже когерентных переходах, сопровождающихся сдвиговой деформацией превращения.

О СООТНОШЕНИИ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ФАЗ, ПРОСТРАНСТВЕННО РАЗДЕЛЕННЫХ ДРУГИМИ ТВЕРДЫМИ ФАЗАМИ

При термодинамическом анализе ориентировки анизотропных минералов в поле напряжений У. Кэмб [255] предложил модель, в которой зерна минералов пространственно разделены другими минералами и, как в межзерновом флюиде, могут в них растворяться. Это известная модель I У. Кэмба, а точнее модель Iа, согласно М. Патерсону [281]. Модель эта представляется проблематичной. Подробно она рассматривается в разделе, посвященном ориентировке анизотропных кристаллов. Заметим, что она не учитывает возможности возникновения зародышей с новой ориентировкой в кристаллах со старой ориентировкой.

Предполагая, однако, возможность реализации указанной модели У. Кэмба, рассмотрим соотношения между твердыми фазами (полиморфные переходы, твердофазовые реакции), пространственно разграниченными (рис. 31). Фазы представим в виде кубиков или параллелепипедов, грани которых нормальны к главным напряжениям (в таком же виде представлял минералы с разной ориентировкой и У. Кэмб в своей модели).

Допуская, что вещество (компоненты) твердых фаз растворяется в окружающей твердой среде, для каждой грани фазы можно написать условие локального равновесия в той форме, как это было дано Дж. В. Гиббсом (II.10): $\mu_f^{P_i} = u - Ts + P_i v$.

Для каждой фазы (α и β, рис. 31) химический потенциал компонента, растворенного в твердой среде, будет больше всего при той грани (если здесь достигается насыщение), на которую

* У. Кэмб [255] пришел к выводу, что сдвиговое напряжение не сказывается на определении локального химического потенциала, если нет сдвигового скольжения вдоль границы фаз.

действует максимальное сжимающее напряжение P_1. Удобнее пользоваться локальными химическими потенциалами, соотнесенными с соответствующей граничной плоскостью. В этом случае можно говорить, что величина локального химического потенциала фаз α и β наибольшая при гранях, нормальных к P_1, и наименьшая при гранях, нормальных к P_3 (минимальное сжимающее напряжение). Вследствие предполагаемой возможности растворения и диффузион-

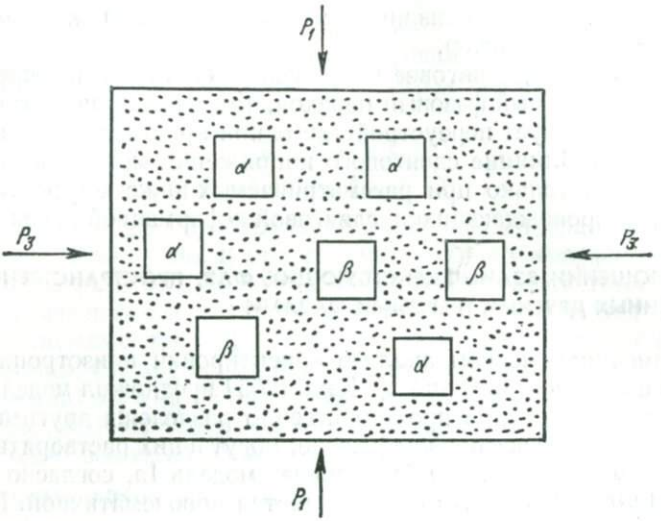

Рис. 31. Кристаллы модификаций α и β, пространственно разграниченных твердой зоной.

ного переноса компонента фаз α и β в твердой среде, в рассматриваемой системе (рис. 31) будут происходить такие процессы:

1. Перенос вещества в области зерна данной фазы с граней, нормальных к P_1, на грани, нормальные к P_2 и P_3, а также с граней, нормальных к P_2, на грани, нормальные к P_3, согласно условию $\mu^{P_1} > \mu^{P_2} > \mu^{P_3}$. При этом исходный кубик со временем должен превращаться в вытянутый брусок.

2. Перенос вещества с зерна одной фазы на зерно другой, если локальные химические потенциалы при граничных плоскостях, нормальных к максимальным сжимающим напряжениям, не равны друг другу, т. е. при условии $\mu_\alpha^{P_1} \neq \mu_\beta^{P_1}$. При $\mu_\beta^{P_1} > \mu_\alpha^{P_1}$ имеем переход $\beta \to \alpha$ — перенос вещества с кристалла β на кристалл α, а при $\mu_\alpha^{P_1} > \mu_\beta^{P_1}$ — обратный переход $\alpha \to \beta$. Такой перенос вещества особенно легко представить, если предположить, что скорость растворения превышает скорость кристаллизации. Тогда концентрация компонента фаз α и β в твердой среде около каждого зерна будет близка к концентрации, равной концентрации насыщения при грани, на которую действует максимальное давление.

Таким образом, устойчивость фазы определяется в рассматриваемом случае максимальным локальным химическим потенциалом и соответственно максимальным давлением (аналогичным образом определяется условие устойчивости модели У. Кэмба).

Как указывалось, для фазовых переходов первого рода локальное равновесие практически совпадает с уравнением Клаузиуса — Клапейрона $dT/dP_i = \Delta v/\Delta s$, где значения P_i и T связаны практически так же, как и в случае гидростатического давления, и поэтому при анализе фазовых переходов удобно использовать обычную PT-диаграмму. Полагаем, как и ранее, что α — фаза большего давления. Используя PT-диаграмму полиморфного равновесия $\alpha \rightleftarrows \beta$ (рис. 32), можно сказать, что условие устойчивости той или иной фазы в рассматриваемом случае, когда фазы α и β пространственно разделены, определяется величиной максимального давления P_1.

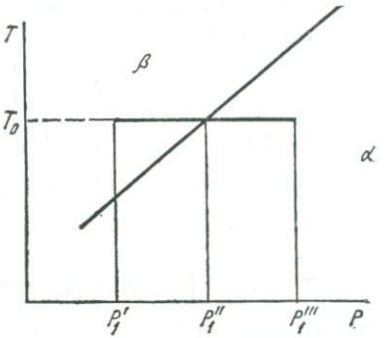

Рис. 32. Условие устойчивости одной из фаз, пространственно разграниченных для данной температуры T_0.

В зависимости от того, располагается P_1 в поле фазы α или β, устойчивой будет соответствующая фаза. Условие равновесия задается написанным выше уравнением Клаузиуса — Клапейрона, где P_i — максимальное давление P_1. Следует также учитывать весьма характерное для данной модели протекание процесса переноса вещества с одной грани на другую, в результате чего зерна должны приобретать уплощенную и вытянутую форму.

Если фазы α и β связаны переходом второго рода или близким к нему переходом ($\Delta v \to 0$; $\Delta\eta \to 0$), то для оценки равновесия разграниченных фаз в рассматриваемой модели достаточно использовать уравнение локального равновесия по граничной плоскости с нормальным напряжением P_i (уравнение, подобное уравнению Г. Макдональда в разделе о фазовых переходах второго рода) с тем, однако, существенным дополнением, что P_i должно быть максимальным сжимающим напряжением.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ВТОРОГО РОДА

Фазовые переходы второго рода будем рассматривать, как это обычно делается в термодинамике, как предельный случай фазовых переходов первого рода, при которых изменения энтропии и объема стремятся к нулю ($\Delta s \to 0$; $\Delta v \to 0$).

Впервые на фазовые переходы второго рода и приближающиеся к ним переходы первого рода (при которых $\Delta\eta$ и Δv очень малы) в условиях негидростатического напряжения обратил внимание

Г. Макдональд [267], рассмотрев равновесие двух изотропных фаз (в форме кубиков) на поверхности их соприкосновения, где действует одно из главных сжимающих напряжений P_1. Используя уравнение (IV.35) для локального равновесия в виде (при этом $\sigma W^{\alpha}_{\text{сдв}} = \sigma W^{\beta}_{\text{сдв}} = 0$)

$$(s_\beta - s_\alpha)\,\mathrm{d}T = (v_\beta - v_\alpha)\,\mathrm{d}P_1 + [(P_1 - P_3)\,x_1^\beta x_3^\beta \mathrm{d}x_2^\beta +$$
$$+ (P_1 - P_3)\,x_1^\beta x_2^\beta \mathrm{d}x_3^\beta - (P_1 - P_2)\,x_1^\alpha x_3^\alpha \mathrm{d}x_2^\alpha - (P_1 - P_3)\,x_1^\alpha x_2^\alpha \mathrm{d}x_3^\alpha]$$

и заменяя в нем деформации ребер кубиков dx_2 и dx_3 их значениями из уравнений (III.31) и (III.32), Г. Макдональд получил уравнение для локального равновесия (при постоянных P_2 и P_3).

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P_1}\right)_{P_2, P_3} = \frac{\Delta v + v_\alpha\left[(P_1 - P_2)\dfrac{\sigma_\alpha}{E_\alpha} + (P_1 - P_3)\dfrac{\sigma_\alpha}{E_\alpha}\right]}{\Delta s - [v_\alpha (P_1 - P_2)\,\alpha_\alpha - v_\beta (P_1 - P_3)\,\alpha_\beta} -$$
$$- \frac{- v_\beta\left[(P_1 - P_2)\dfrac{\sigma_\beta}{E_\beta} + (P_1 - P_3)\dfrac{\sigma_\beta}{E_\beta}\right]}{\Delta s - [v_\alpha (P_1 - P_2)\,\alpha_\alpha - v_\beta (P_1 - P_3)\,\alpha_\beta]},$$

где σ — коэффициент Пуассона, E — модуль Юнга, α — коэффициент термического расширения $\left(\alpha = \frac{1}{x}\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right) P_i\right)$, Δv, Δs — изменения объема и энтропии при фазовом переходе. На основании этого уравнения Г. Макдональд приходит к выводу, что неизотропный характер напряжений может существенно влиять на равновесие двух фаз по граничной плоскости, если Δs и Δv очень малы или стремятся к нулю, как это характерно для фазовых переходов второго рода.

М. Кумазава [262], основываясь на введенных им термодинамических функциях, в том числе и рассматривавшегося выше одномерного потенциала (Φ_{zi}, Φ_{zz}) для описания фазового равновесия по граничной плоскости, приходит к аналогичному заключению, что при фазовых переходах второго рода энергия упругой деформации играет определяющую роль.

Изучение инкогерентного фазового превращения только вдоль некоторой граничной плоскости является, конечно, недостаточным, так как межфазный массоперенос возможен одновременно и автономно на всех поверхностях, ограничивающих фазы и имеющих разную ориентировку в поле напряжений с соответственно разными значениями нормальных напряжений. Следовательно, при учете такого межфазного массопереноса принцип локального соотношения химических потенциалов должен быть применен одновременно к граничным плоскостям с различной ориентировкой в поле напряжений [100]. Общий ход термодинамического анализа следует, очевидно, строить так же, как и для фазовых переходов первого рода с выделением состояний абсолютной и относительно большей устойчивости отдельных фаз, а также состояний непрерывного превра-

щения. Представим в соответствии с предложенной физической моделью две фазы второго рода (α и β) в виде соприкасающихся кубиков или параллелепипедов, грани которых нормальны к главным напряжениям, как на рис. 16. Пусть в исходном состоянии эти фазы находились в равновесии при некоторой температуре и гидростатическом давлении P_0:

$$\mu_\beta^{P_0} - \mu_\alpha^{P_0} = \Delta\mu_{\alpha\to\beta}^{P_0} = 0. \qquad \text{(IV.64)}$$

Рассмотрим, как однородное негидростатическое напряжение, сменяющее всестороннее сжатие, будет влиять на фазовые превращения в сечениях с различными нормальными напряжениями. Последние, ради определенности, будем считать сжимающими. Наложение негидростатических напряжений P_1, P_2, P_3 приведет к изменению химических потенциалов фаз на поверхностях, перпендикулярных к этим давлениям:

$$\Delta\mu_s^{P_k} = \Delta u - T\Delta s + (P_k v - P_0 v_0) = \Delta F_T + (P_k v - P_0 v_0) \qquad \text{(IV.65)}$$
$$(k = 1,\ 2,\ 3),$$

где $\Delta F_T = \Delta u - T\Delta s$ — изотермическое изменение свободной энергии, равное работе упругих сил, вызывающих деформацию; v_0 и v — мольные объемы в условиях всестороннего и негидростатического сжатия. Поэтому вместо (IV.64) будем иметь неравенство

$$\Delta\mu_\beta^{P_k} - \Delta\mu_\alpha^{P_k} = \Delta\mu_{\alpha\to\beta}^{P_k} \neq 0. \qquad \text{(IV.66)}$$

Знак неравенств, различных для поверхностей с разным значением P_k, и их абсолютная величина позволяют установить направленность процесса ($\alpha \to \beta$ или $\beta \to \alpha$) на той или иной поверхности, а также абсолютную и относительную устойчивость одной из фаз. При фазовых переходах первого рода, используя (IV.65), можно было пренебречь упругой свободной энергией ΔF_T, а также изменением объема Δv при упругой деформации. Однако при фазовых переходах второго рода сравнительно малые значения ΔF_T и Δv как раз и определяют значение $\Delta\mu_{\alpha\to\beta}^{P_k}$.

Точный расчет ΔF_T и Δv для реальных кристаллов требует знания определенного количества констант упругости [39]. С помощью главных напряжений P_1, P_2, P_3 изотермическое изменение объема от начального состояния v_0^1 при нулевом давлении ($P = 0$) до значения v при негидростатическом сжатии может быть записано в соответствии с формулами, приведенными в [255], в виде

$$v - v_0^1 = v_0^1 \sum_i^3 \sum_j^3 s_{ij} P_j,$$

а соответствующая этому изменению объема упругая энергия:

$$\frac{1}{2} v_0^1 \sum_i^3 \sum_j^3 s_{ij} P_i P_j,$$

где s_{ij} — упругие константы податливости. Изменение же объема от v_0^1 (при $P = 0$) до объема v_0 при гидростатическом давлении P_0 составит

$$v_0 - v_0^1 = -v_0^1 P_0 \sum_i^3 \sum_j^3 s_{ij},$$

а соответствующая этому упругая энергия —

$$\frac{1}{2} v_0^1 P_0^2 \sum_i^3 \sum_j^3 s_{ij}.$$

По этим выражениям определим v:

$$v = v_0 + v_0^1 \left(P_0 \sum_i^3 \sum_j^3 s_{ij} - \sum_i^3 \sum_j^3 s_{ij} P_j \right) = v_0 + v_0^1 \sum_i^3 \sum_j^3 (P_0 - P_j)$$

и изменение упругой энергии ΔF_T при переходе от состояния гидростатического сжатия к негидростатическому:

$$\Delta F_T = \frac{1}{2} v_0^1 \left(\sum_i^3 \sum_j^3 s_{ij} P_i P_j - P_0^2 \sum_i^3 \sum_j^3 s_{ij} \right) = \frac{1}{2} v_0^1 \sum_i^3 \sum_j^3 s_{ij} (P_i P_j - P_0^2).$$

Подставляя полученные выражения v и ΔF_T в уравнение (IV.65), представим изменение химического потенциала при плоскости с нормальным напряжением P_k в следующем развернутом виде:

$$\Delta \mu_s^{P_k} = v_0 (P_k - P_0) + \frac{1}{2} v_0^1 \sum_i^3 \sum_j^3 s_{ij} (P_i P_j - P_0^2) + \\ + P_k v_0^1 \sum_i^3 \sum_j^3 s_{ij} (P_0 - P_j). \qquad \text{(IV.67)}$$

На граничной плоскости с нормальным напряжением P_k химические потенциалы фаз α и β будут:

$$\mu_\alpha^{P_k} = \mu_\alpha^{P_0} + \Delta \mu_\alpha^{P_k},$$

$$\mu_\beta^{P_k} = \mu_\beta^{P_0} + \Delta \mu_\beta^{P_k}.$$

Так как исходное состояние при гидростатическом давлении P_0 было равновесным, то $\mu_\alpha^{P_0} = \mu_\beta^{P_0}$, и поэтому разница химических потенциалов при граничной плоскости с P_k $\Delta \mu_{\alpha \to \beta}^{P_k} = \Delta \mu_\beta^{P_k} - \Delta \mu_\alpha^{P_k}$, где $\Delta \mu_\beta^{P_k}$ и $\Delta \mu_\alpha^{P_k}$ определяются уравнением (IV.67), написанным соответственно для фаз β и α. Используя уравнение (IV.67) и учитывая, что мольные объемы фаз, связанных переходом второго рода, при гидростатическом давлении P_0 одинаковы ($v_0^\alpha = v_0^\beta$), получим общее выражение изменения свободной энергии при превращении $\alpha \to \beta$ на поверхности с нормальным сжимающим напря-

жением P_k ($k = 1, 2, 3$):

$$\Delta\mu_{\alpha\to\beta}^{P_k} = \frac{1}{2}\left[v_0^{*\beta}\sum_i^3\sum_j^3 s_{ij}^{\beta}(P_iP_j - P_0^2) - v_0^{*\alpha}\sum_i^3\sum_j^3 s_{ij}^{\alpha}(P_iP_j - P_0^2)\right] +$$

$$+ P_k\left[v_0^{*\beta}\sum_i^3\sum_j^3 s_{ij}^{\beta}(P_0 - P_j) - v_0^{*\alpha}\sum_i^3\sum_j^3 s_{ij}^{\alpha}(P_0 - P_j)\right], \quad \text{(IV.68)}$$

где $v_0^{*\alpha}$ и $v_0^{*\beta}$ — мольные объемы фаз α и β при $P = 0$ (в аналогичном выражении $\Delta\mu_{\alpha\to\beta}^{P_k}$ в наших работах [100, 109] допущена, чисто механически, неточность: принято, что $v_0^{*\alpha} = v_0^{*\beta} = v_0$, хотя эти величины и близки, но все же не равны; в этих работах, кроме того, в выражениях $\Delta\mu_s^{P_k}$ и $\Delta\mu_{\alpha\to\beta}^{P_k}$ для изотропных тел вместо $(P_1 - P_2)^2$ ошибочно написано $(P_1 - P_3)^2$).

Оба члена в правой части (IV.68) — малые величины (так как мало s_{ij}) одного порядка. Поэтому в каждом конкретном случае требуется специальный расчет, чтобы установить знак и абсолютное значение $\Delta\mu_{\alpha\to\beta}^{P_k}$, зависящих от P_k, P_1, P_2, P_3, P_0, s_{ij}. Первый член в выражении (IV.68) и множитель при P_k во втором члене одинаковы для поверхностей с разными P_k, т. е. не зависят от ориентировки граничной плоскости в поле напряжений. Следовательно, для данного фиксированного поля напряжений P_1, P_2, P_3 и P_0 разность химических потенциалов при граничной плоскости с P_k линейно зависит от значения P_k:

$$\Delta\mu_{\alpha\to\beta}^{P_k} = a + bP_k,$$

где a и b — константы при фиксированных P_1, P_2, P_3, P_0, s_{ij}, определяемые из выражения (IV.68):

$$a = \frac{1}{2}\left[v_0^{*\beta}\sum_i^3\sum_j^3 s_{ij}^{\beta}(P_iP_j - P_0^2) - v_0^{*\alpha}\sum_i^3\sum_j^3 s_{ij}^{\alpha}(P_iP_j - P_0^2)\right],$$

$$b = \left[v_0^{*\beta}\sum_i^3\sum_j^3 s_{ij}\ (P_0 - P_j) - v_0^{*\alpha}\sum_i^3\sum_j^3 s_{ij}^{\alpha}(P_0 - P_j)\right].$$

Выше отмечалось, что определения знака и абсолютной величины $\Delta\mu_{\alpha\to\beta}^{P_k}$ позволяют судить о направленности процесса и об устойчивости той или иной фазы. Если, например, для всех P_k ($k = 1, 2, 3$)

$$\Delta\mu_{\alpha\to\beta}^{P_k} < 0, \quad \text{(IV.69)}$$

то во всех трех главных сечениях фазовое превращение направлено в сторону фазы β (процесс $\alpha \to \beta$). Это означает, что фаза β абсолютно устойчива. Если же, например,

$$\Delta\mu_{\alpha\to\beta}^{P_1} < 0, \quad \text{(IV.70)}$$

но

$$\Delta\mu_{\alpha\to\beta}^{P_3} > 0 \quad \text{или} \quad \Delta\mu_{\beta\to\alpha}^{P_3} < 0,$$

то имеем состояние разнонаправленного превращения: в главном сечении с нормальным напряжением P_1 идет процесс $\alpha \to \beta$, а в сечении с P_3 — $\beta \to \alpha$. Используя введенные обозначения a и b, условие (IV.70) можно представить неравенствами

$$\left.\begin{aligned} \Delta\mu_{\alpha\to\beta}^{P_1} &= a + bP_1 < 0, \\ \Delta\mu_{\beta\to\alpha}^{P_3} &= -a - bP_3 < 0, \end{aligned}\right\} \qquad \text{(IV.71)}$$

где a и b обязательно должны иметь противоположные знаки.

В сечении с промежуточным напряжением P_2 может идти либо процесс $\alpha \to \beta$, которому отвечает неравенство

$$\Delta\mu_{\alpha\to\beta}^{P_2} = a + bP_2 < 0, \qquad \text{(IV.72)}$$

либо процесс $\beta \to \alpha$, которому отвечает неравенство

$$\Delta\mu_{\beta\to\alpha}^{P_2} = -a - bP_2 < 0; \qquad \text{(IV.73)}$$

возможно равновесие $\alpha \rightleftarrows \beta$, при котором

$$\Delta\mu_{\alpha\to\beta}^{P_2} = \Delta\mu_{\beta\to\alpha}^{P_2} = a + bP_2 = 0. \qquad \text{(IV.74)}$$

Если в сечении с P_2 происходит процесс $\alpha \to \beta$, то из (IV.71) и (IV.72) получим

$$\Delta\mu_{\alpha\to\beta}^{P_1} - \Delta\mu_{\alpha\to\beta}^{P_2} = b(P_1 - P_2) \left|\begin{matrix} < 0 \text{ при } b < 0, \\ > 0 \text{ при } b > 0. \end{matrix}\right. \qquad \text{(IV.75)}$$

Если в сечении с P_2 происходит процесс $\beta \to \alpha$, то из (IV.71) и (IV.72) получим

$$\Delta\mu_{\beta\to\alpha}^{P_3} - \Delta\mu_{\beta\to\alpha}^{P_2} = -b(P_3 - P_2) \left|\begin{matrix} < 0 \text{ при } b < 0, \\ > 0 \text{ при } b > 0. \end{matrix}\right. \qquad \text{(IV.76)}$$

Выражения (IV.75) и (IV.76) свидетельствуют, что при данном поле напряжений и отрицательном значении b уменьшение свободной энергии при фазовом переходе в граничной плоскости, нормальной к промежуточному напряжению, всегда меньше, чем при том же переходе в граничной плоскости, нормальной к экстремальному главному напряжению (P_1 или P_3), что удобно представить неравенством

$$|\Delta\mu_{\alpha\to\beta}^{P_2}| < |\Delta\mu_{\alpha\to\beta}^{P_1}|$$

либо

$$|\Delta\mu_{\beta\to\alpha}^{P_2}| < |\Delta\mu_{\beta\to\alpha}^{P_3}|.$$

Следовательно, для определения относительно более устойчивой фазы в указанном состоянии разнонаправленного превращения требуется сравнить, как и при фазовых переходах первого рода, изменения химических потенциалов для граничных сечений с минимальным (P_3) и максимальным (P_1) главными сжимающими напряжения-

ми. Если

$$\left.\begin{aligned} &\Delta\mu^{P_1}_{\alpha\to\beta} < \Delta\mu^{P_3}_{\beta\to\alpha} \\ \text{или}\quad &\left|\Delta\mu^{P_1}_{\alpha\to\beta}\right| > \left|\Delta\mu^{P_3}_{\beta\to\alpha}\right|, \end{aligned}\right\} \qquad \text{(IV.77)}$$

то фаза β будет относительно более устойчивой. Если же, наоборот,

$$\left.\begin{aligned} &\Delta\mu^{P_1}_{\alpha\to\beta} > \Delta\mu^{P_3}_{\beta\to\alpha} \\ \text{или}\quad &\left|\Delta\mu^{P_1}_{\alpha\to\beta}\right| < \left|\Delta\mu^{P_3}_{\beta\to\alpha}\right|, \end{aligned}\right\} \qquad \text{(IV.78)}$$

то относительно более устойчивой будет фаза α. При

$$\Delta\mu^{P_1}_{\alpha\to\beta} = \Delta\mu^{P_3}_{\beta\to\alpha} \qquad \text{(IV.79)}$$

в системе возможны непрерывные превращения $\alpha \to \beta \to \alpha \ldots$ Условия (IV.77), (IV.78), (IV.79) в развернутом виде можно представить с помощью (IV.71) соответственно выражениями

$$\left.\begin{aligned} &2a + b\,(P_1 + P_3) < 0, \\ &2a + b\,(P_1 + P_3) > 0, \\ &2a + b\,(P_1 + P_3) = 0. \end{aligned}\right\} \qquad \text{(IV.80)}$$

Если при данном поле напряжений ($P_1 > P_2 > P_3$) значение b будет положительным, то в состоянии разнонаправленного превращения уменьшение свободной энергии при фазовом переходе на граничной плоскости, нормальной к промежуточному напряжению, окажется больше, чем при таком же переходе в граничной плоскости, нормальной к экстремальному главному напряжению (P_1 или P_3), т. е.

$$\left|\Delta\mu^{P_2}_{\alpha\to\beta}\right| > \left|\Delta\mu^{P_1}_{\alpha\to\beta}\right|$$

либо

$$\left|\Delta\mu^{P_2}_{\beta\to\alpha}\right| > \left|\Delta\mu^{P_3}_{\beta\to\alpha}\right|.$$

В этом случае для выявления относительно большей устойчивости той или иной фазы необходимо сравнивать изменение свободной энергии в сечении с P_2 с изменением свободной энергии обратного процесса в сечении с P_1 или P_3.

При выводе (IV.67) и (IV.68) предполагалось, что кристаллографическая ориентировка всех кристаллов α и β одинакова. Расчет усложняется, если анизотропные кристаллы α и β имеют различную ориентировку в поле напряжений, так как в этом случае для каждой пары смежных фаз в одном и том же главном сечении величины податливостей s_{ij} будут различны. Кроме того, в этом случае одновременно с фазовым переходом $\alpha \to \beta$ или $\beta \to \alpha$ возможно протекание рассматриваемых ниже процессов рекристаллизации анизотропных кристаллов фаз α и β, что может еще больше усложнить общую картину фазового превращения.

Интересно рассмотреть особенности фазовых переходов второго рода на примере изотропных тел, т. е. наиболее простой случай.

При изотермическом переходе твердого тела из состояния при $P = 0$ с объемом v_0^1 в состояние с негидростатическими напряжениями P_1, P_2, P_3 и объемом v изменение объема и величина упругой энергии, представленная как сумма энергий сжатия и сдвига, составят [48]:

$$v - v_0^1 = -v_0^1 \frac{\bar{P}}{K}$$

и

$$v_0^1 \left[\frac{\bar{P}^2}{2K} + \frac{(P_1 - P_2)^2 + (P_2 - P_3)^2 + (P_3 - P_1)^2}{12G} \right],$$

где $\bar{P} = \frac{1}{3}(P_1 + P_2 + P_3)$ — среднее давление; $K = \frac{E}{3(1 - 2\sigma)}$ и $G = \frac{E}{2(1 + \sigma)}$ — модули объемного расширения и сдвига; E — модуль Юнга; σ — коэффициент Пуассона. При переходе из того же начального состояния в состояние гидростатического давления P_0 с объемом v_0 изменение объема и величина упругой энергии будут:

$$v_0 - v_0^1 = -v_0^1 \frac{P_0}{K} \quad \text{и} \quad \Delta F_T = v_0^1 \frac{P_0^2}{2K}.$$

Таким образом, при изотермическом переходе из состояния всестороннего сжатия (P_0) в состояние негидростатического сжатия (P_1, P_2, P_3) изменение упругой энергии

$$\Delta F_T = v_0^1 \left[\frac{\bar{P}^2 - P_0^2}{2K} + \frac{(P_1 - P_2)^2 + (P_2 - P_3)^2 + (P_3 - P_1)^2}{12G} \right]$$

и

$$P_k v - P_0 v_0 = v_0 (P_k - P_0) - v_0^1 \frac{P_k (\bar{P} - P_0)}{K}.$$

Подставляя эти определения в (IV.65) и вводя обозначение $v_0^1 = v_0 (1 - P_0/K)$, получим выражение для изменения химического потенциала на поверхности с давлением P_k при изотермическом переходе системы из состояния гидростатического давления в состояние негидростатического сжатия

$$\Delta\mu_s^{P_k} = v_0 (P_k - P_0) + \frac{v_0}{1 - P_0/K} \left(\frac{\bar{P}^2 - P_0^2}{2K} + \right.$$

$$\left. + \frac{(P_1 - P_2)^2 + (P_2 - P_3)^2 + (P_3 - P_1)^2}{12G} - \frac{P_k (\bar{P} - P_0)}{K} \right), \quad \text{(IV.81)}$$

где стоящие в скобках первые два члена представляют соответственно упругую энергию сжатия и сдвига, а третий обусловлен уменьшением объема. Используя (IV.81) и приведенные выше условия

$$\Delta\mu_{\alpha \to \beta}^{P_k} = \Delta\mu_\beta^{P_k} - \Delta\mu_\alpha^{P_k},$$

$$v_0^\alpha = v_0^\beta,$$

найдем разность химических потенциалов, определяющую направленность фазового превращения на граничной плоскости, нормальной к P_k:

$$\Delta\mu_{\alpha\to\beta}^{P_k} = v_0\left[\frac{1}{2}(\bar{P}-P_0)(\bar{P}+P_0-2P_k)\left(\frac{1}{K_\beta-P_0}-\frac{1}{K_\alpha-P_0}\right)+\right.$$

$$+\frac{(P_1-P_2)^2+(P_2-P_3)^2+(P_3-P_1)^2}{12}\left(\frac{1}{G_\beta(1-P_0/K_\beta)}-\right.$$

$$\left.\left.-\frac{1}{G_\alpha(1-P_0/K_\alpha)}\right)\right]. \qquad \text{(IV.82)}$$

В этом уравнении всегда $[(P_1-P_2)^2+(P_2-P_3)^2+(P_3-P_1)^2]>0$, тогда как величина $[(\bar{P}-P_0)(\bar{P}+P_0-2P_k)]$ может быть и положительной, и отрицательной. Предположим, что $K_\beta > K_\alpha$ и $G_\beta > G_\alpha$, т. е. фаза β более жесткая, чем α. В этом случае

$$\left(\frac{1}{K_\beta-P_0}-\frac{1}{K_\alpha-P_0}\right)<0, \quad \left(\frac{1}{G_\beta(1-P_0/K_\beta)}-\frac{1}{G_\alpha(1-P_0/K_\alpha)}\right)<0$$

и, следовательно, сдвиговая деформация, обусловленная интенсивностью касательных напряжений (второе слагаемое в (IV.82)), всегда уменьшает $\Delta\mu_{\alpha\to\beta}^{P_k}$, т. е. приводит к смещению равновесия в сторону более жесткой фазы. Однако объемная деформация, определяемая первым слагаемым в (IV.82), приводит к такому смещению лишь тогда, когда $[(\bar{P}-P_0)(\bar{P}+P_0-2P_k)]>0$. В ином случае само по себе сжатие кристалла способствует образованию менее жесткой фазы. Этот, на первый взгляд неожиданный, результат обусловлен тем, что увеличение химического потенциала за счет накопления упругой энергии сжатия $v_0^1(\bar{P}^2-P_0^2)/2K$ оказывается меньшим (при $P_k > P_0$ и $P_k > \bar{P}$), чем его понижение вследствие уменьшения объема при сжатии $v_0^1 P_k(\bar{P}-P_0)/K$.

Рассмотрим теперь случай неравностороннего сжатия главными напряжениями $P_1 > P_2 > P_3$ при условии $P_1 > P_0$, $P_3 < P_0$, $\bar{P} > P_0$. Сравним изменения свободных энергий при фазовом переходе $\alpha \to \beta$ в сечениях, нормальных к P_1 и P_3, т. е. величины $\Delta\mu_{\alpha\to\beta}^{P_1}$ и $\Delta\mu_{\alpha\to\beta}^{P_3}$:

$$\Delta\mu_{\alpha\to\beta}^{P_1} = v^0\left[\frac{1}{2}(\bar{P}-P_0)(\bar{P}+P_0-2P_1)\left(\frac{1}{K_\beta-P_0}-\frac{1}{K_\alpha-P_0}\right)+\right.$$

$$+\frac{(P_1-P_2)^2+(P_2-P_3)^2+(P_3-P_1)^2}{12}\left(\frac{1}{G_\beta(1-P_0/K_\beta)}-\right.$$

$$\left.\left.-\frac{1}{G_\alpha(1-P_0/K_\alpha)}\right)\right], \qquad \text{(IV.83)}$$

$$\Delta\mu_{\alpha\to\beta}^{P_3} = v_0\left[\frac{1}{2}(\bar{P}-P_0)(\bar{P}+P_0-2P_3)\left(\frac{1}{K_\beta-P_0}-\frac{1}{K_\alpha-P_0}\right)+\right.$$
$$+\frac{(P_1-P_2)^2+(P_2-P_3)^2+(P_3-P_1)^2}{12}\left(\frac{1}{G_\beta(1-P_0/K_\beta)}-\right.$$
$$\left.\left.-\frac{1}{G_\alpha(1-P_0/K_\alpha)}\right)\right]. \qquad \text{(IV.84)}$$

Так как чистый сдвиг приводит к смещению равновесия в сторону более жесткой фазы β, то члены, отражающие сдвиговые деформации, в выражениях (IV.83), (IV.84) для $\Delta\mu_{\alpha\to\beta}^{P_1}$ и $\Delta\mu_{\alpha\to\beta}^{P_3}$ являются одинаковыми и отрицательными. Поэтому разница между изменениями свободных энергий определяется знаком и абсолютным значением величины $[(\bar{P}-P_0)\ (\bar{P}+P_0-2P_k)]$, которая положительна, если $\bar{P}>P_0$ и $\frac{\bar{P}+P_0}{2}>P_k$ или $\bar{P}<P_0$ и $\frac{\bar{P}+P_0}{2}<P_k$. С учетом принятых выше условий имеем $(\bar{P}-P_0)(\bar{P}+P_0-2P_1)<0$ и $(\bar{P}-P_0)\ (\bar{P}+P_0-2P_3)>0$. Следовательно, в сечении, нормальном к P_3, равновесие четко смещено в сторону более жесткой фазы ($\alpha\to\beta$), тогда как в граничных плоскостях, нормальных к P_1, знак $|\Delta\mu_{\alpha\to\beta}^{P_1}|$ должен быть определен. Несомненно также, что превращение $\alpha\to\beta$ в этом сечении, как и в сечении, нормальном к P_2, энергетически менее выгодно, чем в сечении, нормальном к P_3, так как $\Delta\mu_{\alpha\to\beta}^{P_1}>\Delta\mu_{\alpha\to\beta}^{P_3}$. Чтобы определить знак $\Delta\mu_{\alpha\to\beta}^{P_1}$, надо сравнить первый (положительный) и второй (отрицательный) члены в (IV.83). Примем, что для обеих фаз коэффициент Пуассона σ близок к 0,3, что характерно для минералов. Тогда соответственно для каждой фазы $G=0{,}5\ K$, поэтому можно принять, что

$$\frac{1}{G_\beta(1-P_0/K_\beta)}-\frac{1}{G_\alpha(1-P_0/K_\alpha)}\cong 2\left(\frac{1}{K_\beta-P_0}-\frac{1}{K_\alpha-P_0}\right).$$

Величина $(\bar{P}-P_0)\ (\bar{P}+P_0-2P_1)$ будет иметь максимальное абсолютное значение при минимальном P_0, т. е. в соответствии с выбранными выше условиями при $P_0=P_3$. Таким образом, сравниваемые первый и второй члены (IV.83) примут вид

$$\frac{v_0}{2}(\bar{P}-P_3)(\bar{P}+P_3-2P_1)\left(\frac{1}{K_\beta-P_0}-\frac{1}{K_\alpha-P_0}\right)>0,$$

$$\frac{v_0}{6}[(P_1-P_2)^2+(P_2-P_3)^2+(P_3-P_1)^2]\left(\frac{1}{K_\beta-P_0}-\frac{1}{K_\alpha-P_0}\right)<0.$$

Нетрудно заметить, что при заданных значениях P_1 и P_3 абсолютные значения этих выражений зависят от величины промежуточного напряжения P_2. Если P_2 приближается к минимальному напряжению, т. е. можно принять, что $P_2=P_3$, то второй член (сдвиг) в 1,5 раза превышает первый (сжатие). В этом случае в сечении, нормальном к P_1, происходит, как и в сечении, нормальном к P_3, процесс $\alpha\to\beta$, так как $\Delta\mu_{\alpha\to\beta}^{P_1}<0$. Фаза β абсолютно устойчива.

Если P_2 приближается к максимальному напряжению, т. е. можно принять, что $P_2 = P_1$, то второй член (сдвиг) будет в 1,3 раза меньше первого, и в сечении, нормальном к P_1, должно произойти превращение $\beta \to \alpha$, так как $\Delta\mu_{\alpha\to\beta}^{P_1} > 0$ или $\Delta\mu_{\beta\to\alpha}^{P_1} < 0$. Однако при этом отрицательная величина $\Delta\mu_{\alpha\to\beta}^{P_2}$ в пять раз превышает по абсолютному значению отрицательную величину $\Delta\mu_{\beta\to\alpha}^{P_1}$ (равную $\Delta\mu_{\beta\to\alpha}^{P_2}$) и поэтому фаза β является относительно более устойчивой.

Если при сохранении условий $P_1 > P_0$ и $\overline{P} > P_0$ минимальное давление P_3 превышает P_0, то первый член (сжатие) в (IV.84) может принять положительное значение. Так, если P_3 намного больше P_0, то для всех P_k ($k = 1, 2, 3$) возможно неравенство

$$(\overline{P} - P_0)(\overline{P} + P_0 - 2P_k) < 0$$

и первый (положительный) член в (IV.82) может заметно превзойти отрицательный, в результате чего во всех сечениях будет иметь место переход $\beta \to \alpha$ ($\Delta\mu_{\beta\to\alpha}^{P_k} < 0$). Если же P_3 не намного превышает P_0, то возможны состояния разнонаправленного превращения с относительно большей устойчивостью той или иной фазы, а также состояния непрерывного превращения $\alpha \to \beta \to \alpha$... Знание поля напряжений и констант упругости фаз позволяет дать оценку состояния в каждом конкретном случае.

Рассмотрим, как действует наложение одностороннего избыточного давления P_1 на исходную систему из твердых фаз α и β при гидростатическом давлении P_0. В этом случае $P_2 = P_3 = P_0$ и, как следует из (IV.82), на граничных плоскостях, нормальных к P_0, происходит переход $\alpha \to \beta$ в сторону более жесткой фазы, так как

$$\Delta\mu_{\alpha\to\beta}^{P_0} = v_0\left[\frac{(P_1 - P_0)^2}{18}\left(\frac{1}{K_\beta - P_0} - \frac{1}{K_\alpha - P_0}\right) + \right.$$
$$\left. + \frac{(P_1 - P_0)^2}{6}\left(\frac{1}{G_\beta(1 - P_0/K_\beta)} - \frac{1}{G_\alpha(1 - P_0/K_\alpha)}\right)\right] < 0,$$

где оба члена (сжатие и сдвиг) отрицательны. В сечениях, нормальных к P_1, разность химических потенциалов

$$\Delta\mu_{\alpha\to\beta}^{P_1} = v_0\left[-\frac{5(P_1 - P_0)^2}{18}\left(\frac{1}{K_\beta - P_0} - \frac{1}{K_\alpha - P_0}\right) + \right.$$
$$\left. + \frac{(P_1 - P_0)^2}{6}\left(\frac{1}{G_\beta(1 - P_0/K_\beta)} - \frac{1}{G_\alpha(1 - P_0/K_\alpha)}\right)\right]$$

будет отрицательной при $\sigma \geqslant 0{,}3$. С уменьшением σ эта разность увеличивается, при $\sigma = 0{,}2$ $\Delta\mu_{\alpha\to\beta}^{P_1} > 0$ или $\Delta\mu_{\beta\to\alpha}^{P_1} < 0$, т. е. идет процесс $\beta \to \alpha$ (в сторону менее жесткой фазы). Однако отрицательная величина $\Delta\mu_{\alpha\to\beta}^{P_0}$ по абсолютному значению достаточно велика, и поэтому фаза β остается относительно более устойчивой.

В заключение отметим, что повышение или понижение (а не только повышение, как отмечалось в [100, 109]) гидростатического дав-

ления при постоянной температуре смещает исходное равновесие фаз второго рода в сторону менее жесткой фазы α. Действительно, если гидростатическое давление изменяется от P_0 до P, то при $K_\beta > K_\alpha$ из (IV.82) получаем (при этом $P_k = \overline{P} = P$)

$$\Delta\mu^P_{\alpha\to\beta} = -\frac{1}{2} v_0 (P - P_0)^2 \left(\frac{1}{K_\beta - P_0} - \frac{1}{K_\alpha - P_0}\right) > 0$$

или

$$\Delta\mu^P_{\beta\to\alpha} < 0 \text{ (процесс } \beta \to \alpha),$$

где знак остается неизменным как при $P > P_0$, так и при $P < P_0$. Аналогичный результат получается и при изменении растягивающих напряжений от σ_0 (при равновесии) до σ:

$$\Delta\mu^\sigma_{\alpha\to\beta} = -\frac{1}{2} v_0 (\sigma - \sigma_0)^2 \left(\frac{1}{K_\beta - \sigma_0} - \frac{1}{K_\alpha - \sigma_0}\right) > 0$$

или

$$\Delta\mu^\sigma_{\beta\to\alpha} < 0 \text{ (процесс } \beta \to \alpha).$$

Таким образом, как всестороннее сжатие, так и растяжение (последнему равносильно уменьшение давления) смещает равновесие в сторону менее жесткой фазы.

Условие сохранения фазового равновесия при меняющихся гидростатическом давлении и температуре задается, как известно, уравнениями Эренфеста [3].

О СЛУЧАЯХ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ И ПРИЛОЖЕНИИ ПРАВИЛА ФАЗ

Рассмотрим возможные равновесные соотношения негидростатических систем при инкогерентных превращениях. Заметим, что с позиций теории химического потенциала твердого тела, при изменении массы которого фазовая граница смещается в определенном направлении, можно говорить о равновесии только в том случае, когда граничная поверхность может смещаться в строго фиксированном направлении $\vec{\lambda}$. Условие равновесия в этом случае задается уравнением Клаузиуса — Клапейрона. При возможности смещения фазовой границы в любом направлении равновесие не может быть достигнуто, так как фазовая граница будет смещаться в направлении одного из экстремальных главных напряжений в соответствии с принципом максимального выигрыша в свободной энергии.

В соответствии с теорией локального соотношения химических потенциалов (и локального равновесия) равновесие между двумя негидростатически напряженными твердыми фазами возможно, если предположить, что межфазный массообмен совершается через одну граничную плоскость или же по одной или нескольким системам параллельных плоскостей с одинаковыми нормальными напряжениями. На возможность осуществления равновесия по системам гра-

ничных параллельных плоскостей указывали М. Кумазава [262] и А. Маклеллен [272, 273].

Укажем еще одну важную систему плоскостей, по которой фазы могут находиться в равновесии, а именно — систему октаэдрических плоскостей, одинаково наклоненных под углом 45° к главным напряжениям P_1, P_2, P_3 (рис. 33). Если сосуществующие фазы представить в виде правильных октаэдров, соприкасающихся по граням, то они при определенной температуре будут находиться в равновесии, так как нормальные напряжения на гранях октаэдров одинаковы и равны среднему давлению $\overline{P} = \frac{1}{3}(P_1 + P_2 + P_3)$. В этом случае нормальное напряжение P_n равно $\overline{P}$ и выражение локального химического потенциала принимает вид $\mu = u - Ts + \overline{P}v$. При равновесии $\Delta\mu_{\beta\to\alpha} = \Delta u - T\Delta s + \overline{P}\Delta v = 0$ и выполняется уравнение Клаузиуса — Клапейрона в форме $\frac{dT}{d\overline{P}} = \frac{\Delta v}{\Delta s}$. Однако это состояние равновесия не является устойчивым. Возникновение в результате флюктуаций элементарных поверхностей, нормальных к P_1, P_2, P_3, вызовет разнонаправленные фазовые превращения, что должно привести, как было показано, к более вероятному состоянию с одной относительно более устойчивой фазой*. При равновесии по октаэдрическим плоскостям эффект негидростатического поля напряжений сводится, таким образом, лишь к тому, что при оценке равновесия следует руководствоваться средним давлением $\overline{P}$.

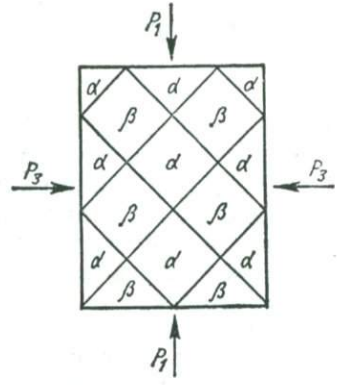

Рис. 33. Фазовое равновесие $\alpha \rightleftarrows \beta$ на граничных октаэдрических плоскостях, по которым соприкасаются фазы.

Предположим равновесное сосуществование твердых тел, межфазный массообмен между которыми осуществляется по системам параллельных граничных плоскостей, имеющих фиксированную ориентировку в поле напряжений и одинаковые значения нормальных напряжений. Бесконечно малое изменение локального химического потенциала негидростатически напряженного твердого тела, обменивающегося массой по поверхности с нормальным сжимающим напряжением P_{11}, определяется уравнением (III.34)

$$d\mu^{P_{11}} = -s\,dT + v\,dP_{11} + v\left[(P_{11} - P_{22})\,d\varepsilon_{22} + (P_{11} - P_{33})\,d\varepsilon_{33} + \sum_i^3 \sum_j^3 P_{ij}\,d\varepsilon_{ij}\right] (i \neq j),$$

в котором компоненты тензоров деформации зависят от температуры и напряжения $d\varepsilon_{ij} = f(dP_{ij}, dT)$. Поэтому вариация $d\mu^{P_{ii}}$ опре-

* К этому же состоянию приведет массоперенос, при котором фазовые границы смещаются в направлении одного из главных напряжений.

деляется изменением семи переменных — dT, dP_{11}, dP_{22}, dP_{33}, dP_{12}, dP_{13}, dP_{23}, а химический потенциал $\mu^{P_{ii}}$ является функцией семи переменных — температуры и шести компонентов тензора напряжений: $\mu^{P_{ii}} = \mu^{P_{ii}}(T, P_{11}, P_{22}, P_{33}, P_{12}, P_{13}, P_{23})$. При этом из шести компонентов тензора напряжений (P_{ij}) на величину химического потенциала оказывает влияние, как видно из (III.34), фактически только одно напряжение P_{ii}, нормальное к данной граничной поверхности ii. Влияние остальных напряжений определяется эффектами второго порядка.

Используя уравнения связи между интенсивными параметрами, следуемые из равенства химических потенциалов или их вариаций, получим для указанных выше систем правило фаз в форме

$$F = K - \Phi + 7, \qquad \text{(IV.85)}$$

где F — число степеней свободы, K — число компонентов, Φ — число фаз. Правило фаз (IV.85) было предложено М. Кумазавой [262]*. Цифра 7 вместо 2 в обычной записи правила фаз появилась в (IV.85) потому, что вместо одной переменной (давления) в гидростатических условиях в условиях негидростатического напряжения имеем шесть переменных компонентов тензора напряжений. Необходимо подчеркнуть, что сфера приложения правила фаз (IV.85) ограничена указанными выше системами, твердые фазы в которых взаимодействуют друг с другом по серии параллельных граничных плоскостей с одинаковым значением нормальных напряжений. Системы такого типа в общем случае следует считать чисто теоретическими.

При выводе правила фаз (IV.85) предполагалось, что компоненты напряжения одинаковы для всей системы из твердых фаз. В более общем случае можно предположить, следуя П. Бриджмену [200], равновесие твердых фаз, каждая из которых характеризуется своим тензором напряжений и деформаций. Число переменных при этом возрастает, и вместо семи в правиле фаз появляются более высокие цифры. Так, при равновесии двух фаз, граничащих по плоскости с нормальным напряжением P_{11}, количество переменных составит

$$T', P'_{11}, P'_{22}, P'_{33}, P'_{12}, P'_{13}, P'_{23},$$
$$T'', P''_{11}, P''_{22}, P''_{33}, P''_{12}, P''_{13}, P''_{23},$$

где согласно условиям термического и механического равновесий на границе фаз

$$T' = T'', \quad P'_{11} = P''_{11}; \quad P'_{12} = P''_{12}; \quad P'_{13} = P''_{13}.$$

---

* По мнению А. Н. Казакова [46], значение скалывающих компонентов тензора напряжений преувеличено и их введение в правило фаз не оправдано. Учитывая только три главных нормальных напряжения, имеем, согласно А. Н. Казакову, правило фаз в виде $F = K - \Phi + 4$.

Следовательно, число независимых переменных равно десяти, и правило фаз примет вид

$$F = K - \Phi + 10. \qquad \text{(IV.86)}$$

С другой стороны, при более простом поле напряжений или особой ориентировке граничных плоскостей число переменных уменьшается. Если, например, эти плоскости перпендикулярны к какому-нибудь одному из главных напряжений, то сдвиговые компоненты на них равны нулю ($P_{12} = P_{13} = P_{23} = 0$) и правило фаз принимает вид

$$F = K - \Phi + 4. \qquad \text{(IV.87)}$$

Если при этом два из трех главных напряжений одинаковы, то получим наиболее простую форму правила фаз

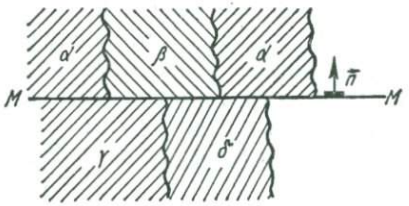

Рис.34. Фазы α, β, γ, δ, находящиеся в равновесии по плоскости MM.

$$F = K - \Phi + 3. \qquad \text{(IV.88)}$$

Правило фаз (IV.85) — (IV.88) совершенно правильно определяет число степеней свободы, т. е. число интенсивных параметров, которые могут независимо меняться при заданном числе фаз. Одновременно чисто формально из правила фаз следует также важный вывод, согласно которому максимальное число фаз в рассматриваемой негидростатически напряженной системе может превысить $(K + 2)$, достигая, например, $(K + 7)$ или даже $(K + 10)$. Это значит, что при некоторых фиксированных значениях T и P_{ij} (или σ_{ij}) несколько фаз, превышающих $(K + 2)$, будет находиться в равновесии по граничной плоскости, определенным образом ориентированной в поле напряжений. Возможность межфазного обмена при этом допускается только по данной плоскости (рис. 34).

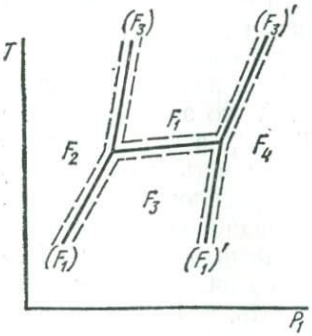

Рис. 35. P_1T - диаграмма однокомпонентной системы с двумя инвариантными точками.

Штрихами показаны незначительные смещения равновесий фаз, граничащих по плоскости, нормальной к P_1.

Однако даже для этих чисто теоретических систем возможность многофазного равновесия ограничена. Ограничение обусловлено, во-первых, реальным количеством фаз в данной конкретной системе (что связано с ее физической природой) и, во-вторых, невозможностью, по крайней мере в некоторых случаях, достижения равенства химических потенциалов многих фаз из-за крайне неравного влияния на величину химического потенциала нормального и остальных напряжений. Последнее относится к фазам, связанным фазовыми

переходами первого рода, т. е. с существенными изменениями энтропии и объема. Предположим, что в некоторой системе возможно при гидростатических давлениях образование большого числа фаз, превышающих $(K + 2)$, т. е. возможно существование нескольких инвариантных точек, соединенных моновариантными лучами. Пусть, например, имеем простейший случай однокомпонентной системы с двумя тройными точками и четырьмя возможными фазами (рис. 35). Теперь предположим, что все эти фазы граничат по плоскости, нормальной к главному напряжению P_1. Согласно (IV.87) равновесие всех четырех фаз в этом случае возможно. Но может ли оно быть осуществлено? Как отмечалось, для инкогерентных равновесий по плоскости с нормальным напряжением P_i зависимость между P_i и T близка к зависимости между P и T в гидростатическом случае, где $P = P_i$. Поэтому кривые равновесия PT (рис. 35) будут весьма близки к кривым равновесия P_1T при негидростатическом сжатии. Остальные, помимо нормального, компоненты напряжения могут лишь незначительно смещать кривую равновесия P_1T, в результате чего вместо линии PT при всестороннем давлении мы будем иметь некоторую узкую полосу в условиях негидростатического напряжения. Эту полосу можно рассмотреть как серию линий P_1T, каждая из которых отвечает определенному набору значений компонентов P_2 и P_3. При этом тройная диаграмма соответственно превращается в набор близко примыкающих друг к другу тройных диаграмм и точка пересечения трех линий превращается в точку пересечения трех полос (рис. 35). Как видно из рис. 35, из-за узости полос, заменяющих моновариантные линии, области пересечения трех полос не могут перекрываться, если тройные точки на исходной PT-диаграмме достаточно удалены друг от друга. А это значит, что две тройные точки при некоторых значениях T и P_1, а также P_2 и P_3 не могут совпасть, в результате чего не может быть осуществлено и равновесие четырех фаз в соответствии с правилом фаз (IV.87).

Приведенные рассуждения остаются, очевидно, справедливыми и для систем с бóльшим числом фаз в инвариантных точках на PT-диаграммах и с граничными плоскостями, не совпадающими с главными сечениями. Таким образом, можно сказать, что в негидростатической системе, фазы которой связаны переходами первого рода, вдоль некоторой граничной плоскости может быть осуществлено равновесие не более чем $(K + 2)$ фаз, т. е. правило фаз для этого случая имеет обычную форму $F = K - \Phi + 2$, и связано это с тем, что из шести интенсивных переменных (компонентов тензора напряжений) принимать в расчет следует только одну — напряжение, нормальное к данной граничной плоскости.

Если в системе возможно образование достаточно большого количества фаз, связанных переходами второго рода или приближающихся к ним переходами первого рода, при которых изменения энтропии и объема крайне малы, то влияние температуры и нормального напряжения, действующего по данной фиксированной системе граничных плоскостей, на разность химических потенциалов фаз

(члены $T\Delta s$ и $P_{ii}\Delta v$) может быть соизмеримо с влиянием упругой энергии, вызываемой компонентами тензора напряжений. Поэтому в данном случае при некоторых фиксированных значениях T и P_{ij} (или σ_{ij}) может быть достигнуто равновесие числа фаз, превышающих $(K+2)$. Если в агрегате анизотропных кристаллов в поле напряжений кристаллы с разной ориентировкой считать фазами, что вполне допустимо, то при условии массообмена по некоторой фиксированной граничной плоскости возможно, по-видимому, равновесие кристаллов с $(K+7)$ ориентировками. Этот вывод был сделан М. Кумазавой [262]. В его пользу свидетельствует тот факт, что разница химических потенциалов на граничной плоскости для кристаллов с разной ориентировкой крайне мала и зависит от упругой энергии, т. е. определяется в равной мере всеми компонентами тензора напряжений. Поэтому, как и для фазовых переходов второго рода, можно, по-видимому, подобрать такие значения T и P_{ij} (или σ_{ij}), при которых кристаллы с различными ориентировками могут находиться в равновесии по некоторой строго заданной граничной плоскости (термодинамика рекристаллизации анизотропных кристаллов и образование предпочтительной ориентировки рассматриваются ниже).

Спецификой негидростатических систем, к которым приложимо правило фаз в форме (IV.85), а также (IV.86) — (IV.88), является, как все время подчеркивалось, то, что равновесие между фазами допускается только по одной строго фиксированной системе граничных плоскостей с одним и тем же значением нормального напряжения. Специфика эта представляется, конечно, искусственной и в реальных случаях невыполнимой или трудновыполнимой. Действительно, в реальной негидростатической системе из твердых фаз, взаимодействующих между собой (полиморфные переходы или твердофазовые реакции), межфазный массообмен может совершаться одновременно и автономно на разделяющих фазы граничных плоскостях с различной ориентировкой в поле напряжений и соответственно с различными значениями нормальных напряжений. В этом случае общего термодинамического равновесия в системе осуществить нельзя. Возможны лишь состояния с абсолютной или относительно большей устойчивостью одной из фаз (α или β), а также состояния с непрерывным превращением $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha \ldots$ Это в равной мере относится к фазовым переходам первого и второго рода, а также к проблеме рекристаллизации анизотропных кристаллов.

Ограничимся фазовыми переходами первого рода. Рассмотрим взаимоотношение между тремя фазами α, β, γ, образующими трехлучевую PT-диаграмму (рис. 36). Как было показано, условием состояния с возможным непрерывным превращением $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ является одинаковое отстояние минимального ($P_{\min}$) и максимального ($P_{\max}$) главных напряжений от линии моновариантного PT-равновесия $\alpha \rightleftarrows \beta$ (указанное правило выполняется с точностью до малых величин высшего порядка). Расширяя этот вывод, естественно предположить, что если $P_{\max}$ и $P_{\min}$ отстоят на одинаковом

расстоянии от тройной точки на PT-диаграмме (см. рис. 36), то может быть реализовано состояние с непрерывным превращением $\alpha \to \beta \to \gamma \to \alpha \to \beta$, так как отрицательные величины $\Delta\mu_{\alpha\to\beta}^{P_{max}}$, $\Delta\mu_{\alpha\to\gamma}^{P_{max}}$, $\Delta\mu_{\gamma\to\alpha}^{P_{min}}$, $\Delta\mu_{\gamma\to\beta}^{P_{min}}$, $\Delta\mu_{\beta\to\alpha}^{P_{min}}$, $\Delta\mu_{\beta\to\gamma}^{P_{max}}$ либо равны, либо близки между собой (различия не превышают малых величин более высокого порядка).

Допустим, что состояние с непрерывным тройным фазовым превращением $\alpha \to \beta \to \gamma \to \alpha \to \beta$ осуществимо. Возникает вопрос: можно ли сместить такую «тройную» точку непрерывного превращения при изменении P_{max} и P_{min}?

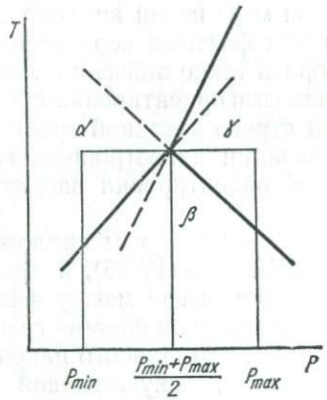

Рис. 36. Состояние трехфазного непрерывного превращения $\alpha \to \beta \to \gamma \to \alpha \to \beta$...

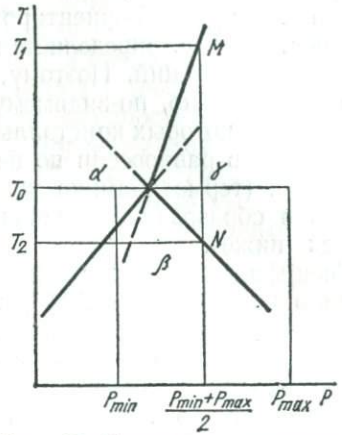

Рис. 37. Переход состояния трехфазного непрерывного превращения в состояние двухфазного непрерывного превращения (точки M и N).

Пусть P_{max} и P_{min} приняли значения относительно нонвариантной тройной точки, как показано на рис. 37. Очевидно, что при температуре нонвариантной точки T_0 состояние с непрерывным превращением $\alpha \to \beta \to \gamma \to \alpha \to \beta$ будет нарушено, так как фаза γ окажется относительно более устойчивой по сравнению с α и β. В этом случае отрицательные величины $\Delta\mu_{\alpha\to\gamma}^{P_{max}}$ и $\Delta\mu_{\beta\to\gamma}^{P_{max}}$ по абсолютному значению больше отрицательных величин $\Delta\mu_{\gamma\to\alpha}^{P_{min}}$ и $\Delta\mu_{\gamma\to\beta}^{P_{min}}$. Повышение температуры до T_1 или понижение до T_2, отвечающих точкам M и N, которые получены пересечением PT-кривых линией $P = \frac{1}{2}(P_{min} + P_{max})$, может привести, как видно из рис. 37, лишь к состояниям с двухфазным непрерывным превращением: $\alpha \to \gamma \to \alpha$... или $\beta \to \alpha \to \beta$. Следовательно, температура состояния с непрерывным трехфазным превращением, которое чисто формально, по числу присутствующих фаз, можно сопоставить с состоянием трехфазного равновесия при гидростатическом давлении, не может быть изменена при изменении напряжений P_{min} и P_{max}.

Таким образом, к негидростатически напряженным системам, состоящим из твердых тел, массообмен между которыми осуществляется по граничным плоскостям с разными значениями нормальных напряжений, правило фаз (IV.85) — (IV.88) не приложимо. Поэтому в негидростатических системах нельзя ожидать большего числа равновесных сосуществующих фаз, чем в системах с гидростатическим давлением, как утверждается в работе М. Кумазавы [262]. В частности, невозможно осуществить равновесия двух и более модификаций (например, силлиманита и кианита) при некоторой температуре в области давлений, заключенных между P_{min} и P_{max} (согласно М. Кумазаве, линия моновариантного равновесия должна быть, как уже отмечалось, заменена в условиях негидростатического напряжения полосой, заключенной между P_{min} и P_{max}, а взаимное перекрывание полос приводит к дополнительному увеличению числа фаз, что не противоречит правилу фаз (IV.88)). Действительно, если бы такие равновесия были возможны, то это противоречило бы принципу локального химического равновесия, согласно которому равновесная температура в сечениях с разными нормальными напряжениями должна быть различной. Таким образом, в системе из твердых тел, испытывающих негидростатическое напряжение и взаимодействующих по граничным плоскостям с разной ориентировкой в поле напряжений, максимальное количество сосуществующих (но не находящихся в равновесии) фаз не может превысить числа фаз в гидростатических условиях. Причем этим сложным состоянием непрерывного превращения должна отвечать равноудаленность P_{min} и P_{max} от инвариантной точки на PT-диаграмме.

ОСОБО СЛОЖНЫЕ СОСТОЯНИЯ РАЗНОНАПРАВЛЕННОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ИНКОГЕРЕНТНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ ПЕРВОГО РОДА

При рассмотрении взаимоотношения трех, а не двух полиморфных фаз в районе инвариантной точки их PT-диаграммы можно предположить возникновение особо сложного состояния разнонаправленного превращения, при котором каждое главное напряжение попадает в поле устойчивости одной из фаз (рис. 38).

Если предположить, что в исходном состоянии фазы α, β, γ являются кубиками (параллелепипедами), соприкасающимися по граням, нормальным к P_1, P_2, P_3, то в соответствии с локальным соотношением химических потенциалов в данном случае возможно протекание процессов в трех направлениях:

1) в граничных плоскостях, нормальных к P_1, идут процессы $\beta \rightarrow \alpha$ и $\gamma \rightarrow \alpha$, так как

$$\Delta\mu^{P_1}_{\beta\rightarrow\alpha} < 0 \quad \text{и} \quad \Delta\mu^{P_1}_{\gamma\rightarrow\alpha} < 0;$$

2) в граничных плоскостях, нормальных к P_2, идут процессы $\beta \rightarrow \gamma$ и $\alpha \rightarrow \gamma$, так как

$$\Delta\mu^{P_2}_{\beta\rightarrow\gamma} < 0 \quad \text{и} \quad \Delta\mu^{P_2}_{\alpha\rightarrow\gamma} < 0;$$

3) в граничных плоскостях, нормальных к P_3, идут процессы $\alpha \to \beta$ и $\gamma \to \beta$, так как $\Delta\mu^{P_3}_{\alpha\to\beta} < 0$ и $\Delta\mu^{P_3}_{\gamma\to\beta} < 0$.

В соответствии с рассмотренным ранее, при анализе двухфазной ассоциации, принципом максимального выигрыша общей свободной энергии Гиббса можно предположить, что эволюция исходной трехфазной системы в данном случае состоит в том, что в конце концов должна возникнуть одна фаза, образование которой при массообмене по граничным плоскостям, нормальным к одному из главных напряжений, сопровождается максимальным выигрышем свободной энергии (в этих граничных плоскостях должна быть наибольшая разность локальных химических потенциалов). Образующуюся таким образом относительно наиболее устойчивую фазу правильнее считать (по тем же соображениям, которые приводились при рассмотрении двухфазной ассоциации) наиболее вероятной, но не исключающей полностью существования, хотя бы временно и в небольшом количестве, дополнительно одной или двух фаз.

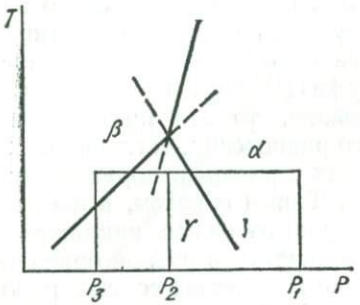

Рис. 38. PT-диаграмма полиморфного равновесия $\alpha \rightleftarrows \beta$ (P_1, P_2, P_3 попадают в поле устойчивости одной из фаз).

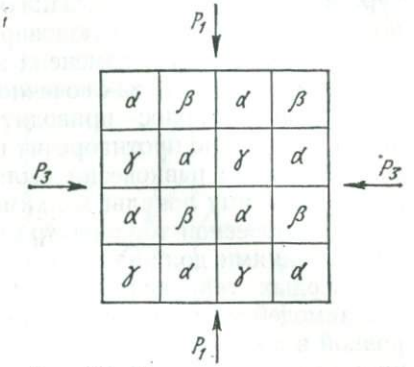

Рис. 39. Модель соприкасающихся фаз (кубиков) α, β, γ.

При исходной трехфазной ассоциации невозможно добиться равных геометрических условий окружения зерна одной фазы зернами других фаз (рис. 39). Поэтому для обоснования наиболее вероятного образования одной относительно наиболее устойчивой фазы необходимо использовать теорию зародышеобразования. Вероятность образования зародышей этой фазы в двух остальных должна быть наибольшей.

ТЕРМОДИНАМИКА КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ОРИЕНТИРОВКИ АНИЗОТРОПНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Часто наблюдаемая в горных породах ориентировка анизотропных минералов по элементам симметрии является, как известно, следствием того, что породы претерпели значительные деформации в условиях негидростатического поля напряжений.

В настоящее время выделяют несколько причин, приводящих к ориентировке анизотропных кристаллов в негидростатическом поле напряжений (во многих случаях разные причины могут привести к одному и тому же результату [169]).

1. Ориентировка удлиненных и пластинчатых кристаллов, «погруженных» в вязко-текучую или тонко раздробленную среду, по линиям и поверхностям течения [169, 37, 40].

2. Ориентировка, обусловленная внутризерновым трансляционным скольжением в сочетании с вращением зерен [169, 178, 234, 37, 305, 204—206, 313]. При этом при пластической деформации зерен, как показано на примере кварца [232, 204, 205], возможно их разрушение по определенной системе плоскостей на удлиненные или уплощенные обломки, которые при последующем пластическом течении могут дать закономерную ориентировку в соответствии с представлениями Б. Зандера [232, 37, 204, 205]. Важной причиной формирования предпочтительной ориентировки в кварцевых агрегатах, действующей независимо от других факторов, являются интенсивное образование границ дофинейских двойников и их дальнейшее движение, приводящее к тому, что зерна кварца ориентируются таким образом, чтобы иметь наибольший запас упругой энергии [303]. Интенсивность процесса образования дофинейских двойников с последующим образованием блоковой структуры кристаллов кварца при пластической деформации недавно была показана И. С. Делицыным [33].

3. Ориентировка, обусловленная интенсивным прогревом (отжигом) предварительно деформированных поликристаллических агрегатов (пород, металлов) [37, 169, 229, 32, 34] и миметической кристаллизацией [37].

4. Ориентировка как следствие процесса рекристаллизации, при котором кристаллы с определенной ориентировкой в поле напряжений растут за счет кристаллов, имеющих другую ориентировку.

Из перечисленных причин только последняя является строго термодинамической по своему характеру. При этом следует учитывать наряду с рекристаллизацией возможность возникновения и дальнейшего разрастания зародышей с предпочтительной ориентировкой. При анализе термодинамической проблемы ориентировки всеми исследователями предполагается, как правильно заметил М. Патерсон [281], выполнение двух обязательных условий: 1) внутреннее состояние рассматриваемых кристаллов остается, за исключением изменений в упругой деформации, неизменным до и после рекристаллизации; 2) кристаллы как в объеме, так и на границах друг с другом находятся в одном и том же напряженном состоянии. Эти условия, несомненно, идеализируют общую картину и в реальных процессах могут быть частично или полностью нарушены.

Термодинамическую теорию ориентировки анизотропных кристаллов в условиях негидростатики нельзя еще считать окончательно разработанной. Некоторые ее основные допущения, модели и выводы являются предметом дискуссии. Объясняется это прежде всего

различным термодинамическим подходом разных авторов, использующих диаметрально противоположные теории — абсолютного и локального химических потенциалов, подробно рассмотренные выше.

Дж. Ферхуген [307], основываясь на данном им определении абсолютного химического потенциала, отметил, что анизотропные кристаллы с разной ориентировкой в негидростатическом поле напряжений будут иметь соответственно и разные значения химических потенциалов, так как константы упругости (коэффициент Пуассона и модуль Юнга) будут различны в зависимости от того, как ориентируются кристаллы относительно напряжений. Кристаллы, имеющие меньший потенциал, должны расти за счет кристаллов с бóльшим потенциалом. Поскольку различия в константах упругости для разных направлений очень малы, то и различия в химических потенциалах кристаллов с различной ориентировкой будут также очень малы — порядка десятых долей калорий на моль. Соответственно, такие же крайне малые различия будут в растворимости или упругости пара. Поэтому Дж. Ферхуген приходит к выводу, что чисто механические причины (вращение кристаллов или внутреннее скольжение), вероятно, более эффективны в создании ориентированной структуры породы.

В. С. Соболев [150], В. С. Соболев, В. В. Хлестов и К. Б. Кепежинскас [154], придерживаясь теории абсолютного химического потенциала, считают, что минимальное значение химического потенциала при некоторой его ориентировке и делает эту ориентировку предпочтительной. Согласно В. С. Соболеву [150], термодинамические потенциалы твердой фазы, например A, при всестороннем и одностороннем сжатии определяются выражениями

$$\Phi_A = \Phi_A^0 - F_A,$$

$$\Phi_{A,\max} = \Phi_A^0 - F_{A,\max},$$

где Φ_A^0 — термодинамический потенциал при нулевом давлении, F_A — упругая энергия деформации при всестороннем сжатии, $F_{A,\max}$ — максимальная упругая энергия при одностороннем сжатии. Если фаза A устойчива по сравнению с фазой B при всестороннем сжатии, то, согласно В. С. Соболеву,

$$\Phi_A < \Phi_B \text{ или } \Phi_A^0 - F_A < \Phi_B^0 - F_B.$$

Если же при одностороннем сжатии фаза B более устойчива, то

$$\Phi'_{B,\max} < \Phi'_{A,\max} \text{ или } \Phi_B^0 - F_{B,\max} < \Phi_A^0 - F_{A,\max}.$$

Комбинируя эти два неравенства, найдем, по В. С. Соболеву,

$$F_B - F_{B,\max} < F_A - F_{A,\max}.$$

Это условие устойчивости фазы B по сравнению с фазой A при ориентированном давлении. Как видно, в этом случае минимальному значению термодинамического (химического) потенциала $\Phi'_{B,\max}$ отве-

чает максимальная упругая энергия деформации ($F_{B,\max}$). Это означает, что направление наибольшей податливости кристалла должно совпадать с направлением наибольшего сжимающего напряжения.

К аналогичному заключению приходит Г. Макдональд [268], исходя из предположения, что максимум упругой энергии кристалла отвечает минимальной общей потенциальной энергии. Общую потенциальную энергию он представляет как сумму потенциальной энергии внешних сил (Ω) и свободной энергии Гельмгольца (F), т. е. упругой энергии кристалла. При равновесии

$$\delta(F+\Omega)=\delta F+\delta\Omega=0.$$

Если определение $\delta\Omega$, отнесенное к объему v,

$$\delta\Omega=-\iiint\limits_v \sigma_{ij}\delta\varepsilon_{ij}\mathrm{d}v$$

верно, то даваемое Г. Макдональдом определение

$$\delta F=\frac{1}{2}\iiint\limits_v \sigma_{ij}\delta\varepsilon_{ij}\mathrm{d}v$$

нельзя считать корректным, так как в теории упругости доказывается, что при линейном соотношении между компонентами тензора деформации и напряжения*

$$\delta F=\iiint\limits_v \sigma_{ij}\delta\varepsilon_{ij}\mathrm{d}v,\ F=\frac{1}{2}\iiint\limits_v \sigma_{ij}\varepsilon_{ij}\,\mathrm{d}v. \qquad (\alpha)$$

Вследствие этого некорректным является и результат Г. Макдональда:

$$\delta(F+\Omega)=\frac{1}{2}\iiint\limits_v \sigma_{ij}\mathrm{d}\varepsilon_{ij}\mathrm{d}v=-\delta F. \qquad (\beta)$$

На эту ошибку в теории Г. Макдональда указал У. Кэмб [256]. У. Кэмб также показал, что теория Г. Макдональда в сущности описывает механическое равновесие неизотропного твердого тела, способного вращаться, чтобы принять ориентировку, при которой оно будет иметь максимальную упругую энергию. При этом $\delta\varepsilon_{ij}$ в уравнениях (α) и (β) совершенно различны.

Теорию Г. Макдональда [268] использовал У. Брейс [199] для расчета предпочтительной ориентировки кальцита, α- и β-кварца и льда в поле напряжений. Этой же теории, главный вывод которой совпадает с выводом ранее предложенной теории В. С. Соболева [150], следовали Г. Де Вор [217—219] и У. Дрейер [221]. М. Патерсон [281], ссылаясь на работу Х. Венка и др. [313], отмечает, что принцип наибольшего запаса упругой энергии для предпочтительно ориентированного кристалла** выполняется в некоторых

* Более точно $\delta F=\iiint\limits_v \sigma_{ij}\delta\varepsilon_{ij}\,\mathrm{d}v+P$, где P — величина второго порядка [256].

** Эквивалентный принцип для случая одноосного сжатия высказывался еще Б. Зандером [281].

реальных случаях, но это, как он полагает, не связано с теорией Г. Макдональда [268], которую, согласно У. Кэмбу [256], нельзя считать корректной.

Дж. Парланж [280], рассматривая ориентировку зародышей, образующихся в негидростатическом поле напряжений, полагает, что их предпочтительная ориентировка определяется условием минимума потенциала Гиббса (или химического потенциала), равного в расчете на единицу объема

$$\frac{1}{2} P_{ij}\varepsilon_{ij} - \frac{1}{2} P'\varepsilon_{ii},$$

где P' — одно из главных напряжений (минимальное или максимальное), P_{ij}, ε_{ij} — компоненты тензоров напряжений и деформации, по индексам i, j выполняется суммирование. Указанная величина составляет часть химического потенциала Гиббса, связанную с упругой энергией (первый член) и эффектом сжатия (второй член). Дж. Парланж отмечает, что данное им определение потенциала Гиббса аналогично таковому в работах У. Кэмба [255, 256]. Однако М. Патерсон [281] правильно заметил, что определение Дж. Парланжа некорректно, так как та часть химического потенциала, которая связана с упругой энергией и сжатием и которая определяет различия между химическими потенциалами кристаллов с разной ориентировкой, равна, в соответствии с определениями химического потенциала по Дж. В. Гиббсу и У. Кэмбу, величине

$$\frac{1}{2} P_{ij}\varepsilon_{ij} - P'\varepsilon_{ii},$$

где нет множителя $\frac{1}{2}$ во втором члене*. Следует также добавить, что химический потенциал в теории Дж. Парланжа рассматривается, фактически, как абсолютный, т. е. не учитывается одновременно локальное соотношение химических потенциалов на граничных плоскостях с разными нормальными напряжениями.

В. В. Хлестов [178], отмечая весьма небольшие различия химических потенциалов, обусловленные различиями упругой энергии, предложил модель, согласно которой соседние кристаллы, сжимаемые одним общим идеально жестким поршнем (рис. 40), будут иметь разные давления (P_1 и P_2), если модули Юнга у них в направлении давления будут различны (E_1 и E_2), а именно: $P_1/P_2 = E_1/E_2$. Воз-

* Это соотношение получается следующим образом [281]: $\mu^{P_n} = u - Ts + P_n v = f + P_n v = f_0 + \Delta f + P_n (v_0 + \Delta v) = f_0 + P_n v_0 + (\Delta f + P_n \Delta v) = f_0 + P_n v_0 + v_0 \left(\frac{1}{2} P_{ij}\varepsilon_{ij} - P_n \varepsilon_{ii}\right)$, где f_0 и v_0 — свободная энергия Гельмгольца и объем при отсутствии напряжения; $\Delta f = v_0 \frac{1}{2} P_{ij}\varepsilon_{ij}$ и $\Delta v = -v_0\varepsilon_{ii}$ — изменение этих величин под действием напряжения. При сравнении химических потенциалов в граничной плоскости с P_n достаточно ограничиться величиной $\frac{1}{2} P_{ij}\varepsilon_{ij} - P_n\varepsilon_{ii}$.

никающая при этом большая разность давлений P_1 и P_2 приводит, согласно В. В. Хлестову, к большой разности химических потенциалов (в соответствии с теорией абсолютного химического потенциала) и соответственно к большой разности равновесных концентраций в поровом растворе, обусловливающей перекристаллизацию.

Модель возникновения различных давлений в соседних зернах В. В. Хлестова, несомненно, интересна. Однако возможность ее реализации, по-видимому, ограничена. Так, эта модель не может быть осуществлена, если минеральные зерна, слагающие породу, примерно одного размера, а также если между зернами, ориентировка которых рассматривается, имеются прослойки относительно более пластичного материала или мелкозернистого материала данного минерала, либо тогда, когда порода находится в пластическом состоянии.

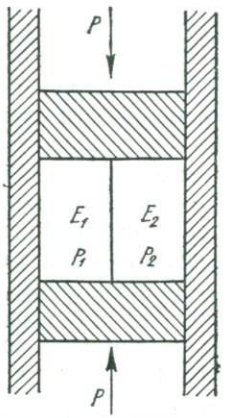

Рис. 40. Сжатие двух кристаллов с разными модулями Юнга (модель В. В. Хлестова).

Поскольку в изложенных теориях используется определение абсолютного химического потенциала, их применение в анализе процесса рекристаллизации анизотропных минералов как процесса инкогерентного (по крайней мере, в большинстве случаев) нельзя не оспаривать в чисто термодинамическом плане.

В своей более ранней работе Г. Макдональд [267] рассмотрел в соответствии с теорией Гиббса локальное равновесие негидростатически напряженного твердого тела с флюидом, а также фазовый переход между двумя фазами в форме кубиков, сжимающихся избыточным осевым давлением P_1 и боковым давлением флюида $P_f = P_2 = P_3$. При этом растворение и осаждение (т. е. фазовый переход) предполагались возможными только на гранях, соприкасающихся с флюидом. Фазы (это могли быть либо полиморфные модификации, например кальцит и арагонит, либо просто анизотропные кристаллы с разной кристаллографической ориентировкой) различались константами упругости в направлении P_1. В такой модели химический потенциал при грани, соприкасающейся с флюидом, будет больше у того кристалла, который обладает бо́льшим запасом упругой энергии, т. е. у которого направление наибольшей податливости совпадает с направлением наибольшего сжимающего напряжения (P_1). Следовательно, этот кристалл будет растворяться, а кристалл с наименьшим запасом упругой энергии, у которого с направлением P_1 совпадает направление наименьшей податливости, будет расти. Г. Макдональд делает вывод, что благодаря именно этому анизотропные кристаллы с ориентировкой, при которой они обладают минимальной энергией напряжения, будут наиболее устойчивыми в негидростатическом поле напряжений. Этот вывод, как видно, противоположен предыдущему, согласно которому направление

наибольшей податливости кристалла должно совпадать с направлением наибольшего сжимающего напряжения.

Слабым моментом теории Г. Макдональда, использующей принцип локального равновесия Гиббса, является то, что она ограничивается рассмотрением фазового перехода только по одной граничной плоскости, нормальной к минимальному давлению.

У. Кэмб [255] предложил две модели поведения анизотропных кристаллов в условиях негидростатического напряжения. В первой модели отдельные зерна рассматриваемых кристаллов в форме параллелепипедов окружены либо другими минералами, в которых они могут растворяться (как во флюиде), либо межзерновым флюидом. Как с окружающими минералами, так и с межзерновым флюидом кристалл может находиться в равновесии (в соответствии с теорией Гиббса). Перенос частиц идет: а) в пределах данного кристалла — с поверхности грани, испытывающей максимальное давление (P_{max}), на поверхность грани с минимальным давлением (P_{min}), в результате чего происходят уплощение и удлинение зерен (принцип Рикке); б) от одного зерна к другому с отличающейся кристаллографической ориентировкой, если насыщение при грани с P_{max} первого зерна выше насыщения при грани с P_{max} второго, так как для роста кристалла необходимо, согласно У. Кэмбу, чтобы концентрация при всех его гранях превосходила концентрацию насыщения, т. е. превосходила наибольшую концентрацию насыщения при грани с максимальным сжимающим напряжением P_{max}. Поэтому следует сравнивать химические потенциалы вещества данного твердого тела при гранях только с P_{max}. Предпочтительная ориентировка отвечает минимальному значению химического потенциала при граничной поверхности с P_{max} ($\mu^{P_{max}} = \min$). В этом случае направление наибольшей податливости кристалла совпадает с направлением наибольшего сжатия. Этот вывод противоположен тому, который следует из только что приведенной работы Г. Макдональда [255], но согласуется, хотя и совершенно формально, с принципом максимального запаса упругой энергии для предпочтительно ориентированного кристалла [150, 268].

Данная модель У. Кэмба представляется, особенно в применении к геологическим условиям, весьма искусственной и, во всяком случае, крайне проблематичной. Совершенно неясно, в какой мере окружающие кристаллы могут выполнять роль растворителя и среды переноса частиц твердого тела, так как скорость диффузии в твердых телах и концентрация в них примесных веществ крайне малы. Также совершенно неясно и состояние межзернового флюида в местах непосредственного соприкосновения зерен, сжатых давлением нагрузки. Особенно проблематичной кажется возможность этого флюида принимать различные давления вдоль различных поверхностей зерен. В свете экспериментов по кристаллизационному давлению [171] при величинах давления нагрузки на контакте кристаллов порядка $\sim$100 кГ/см^2 в жидкой пленке практически уже не происходит диффузионного переноса. И наконец, в рассмотренной

модели У. Кэмба не учитывается возможность локального переноса частиц между соседними поверхностями, а также возможность возникновения зародышей с новой ориентировкой. Последнее замечание носит принципиальный характер и не связано с кинетическими факторами, влияющими на перенос вещества между зернами.

Во второй модели У. Кэмба предполагается взаимоотношение различным образом ориентированных зерен, непосредственно граничащих друг с другом, при отсутствии межзернового флюида и незначительной диффузии вдоль их границ. Взаимодействие соседних зерен в этом случае приводит, по У. Кэмбу, к смещению фазовой границы (один кристалл растет за счет другого). Принцип локального равновесия твердого тела и жидкости Гиббса, полагает У. Кэмб, приложим и к равновесию двух кристаллов на данной граничной плоскости с нормальным напряжением P_n и вектором нормали $\vec{n}$:

$$\mu_1 = u_1 - Ts_1 + P_n v_1 = u_2 - Ts_2 + P_n v_2 = \mu_2.$$

Далее У. Кэмб рассматривает исходный поликристаллический агрегат с зернами одинакового размера сферической формы, интересуясь только средней оценкой изменения массы зерен. Для зерна с кристаллографической ориентировкой ω на граничной плоскости с нормалью $\vec{n}$ условие $\mu(\omega, \vec{n}) < \bar{\mu}(\vec{n})$, где $\bar{\mu}(\vec{n})$ — усредненный по всем ориентировкам химический потенциал при плоскости с нормалью $\vec{n}$, означает, по У. Кэмбу, что зерно с ориентировкой ω будет расти за счет соседнего кристалла по плоскости $\vec{n}$, причем скорость роста в первом приближении пропорциональна разности $\bar{\mu}(\vec{n}) - \mu(\omega, \vec{n})$. А полный объемный рост кристалла с ориентировкой ω определяется в среднем, по У. Кэмбу, условием $\bar{\mu}(\omega) < \bar{\bar{\mu}}$, где $\bar{\mu}(\omega) = u - Ts + \bar{P}v$ — средний химический потенциал для данной ориентировки, а $\bar{\bar{\mu}} = \bar{u} - T\bar{s} + \bar{P}\bar{v}$ — средний химический потенциал для усредненной ориентировки, $\bar{P} = \frac{1}{3}(P_1 + P_2 + P_3)$ — среднее давление. Таким образом, в поликристаллическом агрегате, удовлетворяющем второй модели У. Кэмба, предпочтительная ориентировка будет у кристаллов с минимальным значением среднего химического потенциала. Этот вывод фактически совпадает с выводом теории абсолютного химического потенциала, в которой химический потенциал определяется средним давлением: $\mu = u - Ts + \bar{P}v$. Нетрудно заметить, что в термодинамическом выводе У. Кэмба допущена непоследовательность. Исходя из теории локального равновесия, он в дальнейшем не рассматривает случай, когда локальные фазовые превращения протекают одновременно на граничных плоскостях с разными нормальными напряжениями. Так как изменение массы кристалла сопровождается при этом в общем

случае произвольным автономным смещением его фазовых границ, то величина среднего химического потенциала не может быть критерием полного увеличения массы фазы (это видно на примере рассмотренных фазовых переходов). Основываясь на среднем химическом потенциале, У. Кэмб становится, фактически, на позиции теории абсолютного химического потенциала.

Теория У. Кэмба [255] недавно была детально рассмотрена М. Патерсоном [281]. Он показал, что первую модель У. Кэмба можно подразделить на две модели.

1. Модель Iа, в которой рассматриваемые кристаллические зерна достаточно удалены друг от друга, располагаясь в твердофазовой «матрице».

2. Модель Iб, в которой зерна почти или полностью соприкасаются друг с другом, разграничиваясь лишь межзерновым флюидом или тонким слоем другой твердой фазы.

Критерий У. Кэмба для первой модели, указывает М. Патерсон, строго применим лишь к модели Iа. В модели же Iб доминирующую роль начинает играть перенос вещества между ближайшими поверхностями соседних зерен, и поэтому она аналогична второй модели У. Кэмба. Предпочтительно ориентированные кристаллы в моделях Iб и II М. Патерсон определяет, следуя У. Кэмбу, как такие, которые имеют минимальное значение среднего химического потенциала (при примерно одинаковой форме зерен). Если же кристаллы заметно уплощены — нормально к максимальному сжимающему напряжению P_{max}, то предпочтительно ориентированные кристаллы должны иметь, согласно М. Патерсону, минимальное значение химического потенциала при грани с P_{max}: $\mu = u - Ts + P_{max}v = \min$. Как и У. Кэмб, М. Патерсон не анализирует процесс рекристаллизации с учетом одновременного и автономного массопереноса в граничных сечениях с разным нормальным напряжением. Можно заметить, что с позиций такого анализа последнее утверждение М. Патерсона верно, если зерна граничат фактически лишь по плоскостям, нормальным к P_{max}, и если в системе не образуются зародыши.

По поводу существования более чем одной термодинамической модели ориентировки анизотропных кристаллов, а также по некоторым другим положениям работ У. Кэмба [255] и Г. Макдональда [267, 268] была дискуссия [269, 245, 261, 257].

К. Ито [250] вполне справедливо считает, что диффузионный перенос, хотя бы локальный, сопровождает и непосредственное взаимодействие между твердыми фазами и поэтому нет необходимости в выделении У. Кэмбом двух моделей. В вопросе об ориентировке кристаллов К. Ито придерживается тех же взглядов, что и У. Кэмб в своей второй модели.

М. Кумазава [262] считает, что при изучении возможности образования наиболее устойчивой ориентировки в поликристаллическом агрегате необходимо использовать введенную им (и подробно рассмотренную выше) одномерную функцию, которая, как он полагает,

соответствует локальному химическому потенциалу. Согласно М. Кумазаве, при строго определенной ориентировке граничных поверхностей возможно осуществление нескольких ориентировок в соответствии с предложенным им правилом фаз (о чем уже упоминалось выше). Без наличия же особой ориентировки граничной поверхности термин *стабильная ориентировка* теряет свое значение [262]. Состояния с учетом различной ориентировки граничных плоскостей М. Кумазавой не рассматривались. В работе М. Кумазавы и И. Шимазу [263] предпочтительная ориентировка кристалла определяется из условия минимума потенциала Кумазавы, рассчитанного для всей поверхности, оконтуривающей кристаллическое зерно, т. е. фактически из условия некоторого абсолютного термодинамического потенциала.

И. Ида [249], в отличие от других исследователей, наиболее последовательно подошел к проблеме ориентировки с позиций теории локального химического потенциала, указав на возможность существования «сложных» состояний, т. е. тех, при которых возможно одновременное протекание процессов в разных направлениях в граничных плоскостях с разной ориентировкой в поле напряжений. Этот подход к проблеме ориентировки получил дальнейшее обоснование в работах автора [102, 109, 101, 108], в которых также была предпринята излагаемая ниже попытка термодинамического анализа рекристаллизации с учетом одновременно идущих локальных процессов массопереноса в граничных плоскостях, обусловленных локальным соотношением химических потенциалов.

Проблема ориентировки при рекристаллизации с позиций теории локального химического потенциала. Процесс рекристаллизации относится, как уже отмечалось, к классу инкогерентных фазовых превращений (по крайней мере, в большинстве случаев), т. е. превращений, осуществляемых автономным диффузионным переносом частиц через межзерновые границы. Поэтому есть все основания рассматривать процесс рекристаллизации анизотропных кристаллов с позиций последовательного приложения теории локального химического потенциала, учитывая возможность различной направленности фазового перехода в сечениях с разной ориентировкой в поле напряжений.

Как и для фазовых переходов первого и второго рода физическую модель для анализа будем представлять в виде соприкасающихся зерен с разной кристаллографической ориентировкой в форме кубиков или параллелепипедов, грани которых перпендикулярны к главным напряжениям P_1, P_2, P_3. Принципы, установленные для фазовых переходов, остаются, очевидно, справедливыми и для процесса рекристаллизации данной модели, в которой зерна с разной ориентировкой можно считать фазами, а сам процесс — увеличением и уменьшением массы тех или иных зерен с соответствующим смещением и изменением площади фазовых границ.

Эти принципы, которыми следует руководствоваться при термодинамическом анализе, сводятся к следующему:

1. Необходимо учитывать межзерновой перенос частиц, обусловленный локальной разностью химических потенциалов, одновременно на всех граничных плоскостях, т. е. во всех направлениях, которые согласно физической модели можно свести к трем параллельным главным напряжениям. Общее равновесие в такой системе осуществить, очевидно, невозможно.

2. Если через $\Delta\mu^{P_i}_{\mathrm{I}\to\mathrm{II}}$ обозначить локальное изменение свободной энергии (разность химических потенциалов) при переходе моля вещества из кристалла с ориентировкой I в кристалл с ориентировкой II на плоскости с главным нормальным напряжением P_i, то при условии $\Delta\mu^{P_i}_{\mathrm{II}\to\mathrm{I}} < 0$, $\Delta\mu^{P_i}_{\mathrm{III}\to\mathrm{I}} < 0$ и т. д. ($i = 1, 2, 3$) кристаллы с ориентировкой I абсолютно устойчивы по сравнению с кристаллами всех возможных ориентировок (II, III и т. д.).

3. Если в одном (или двух) главном сечении P_k $\Delta\mu^{P_k}_{\mathrm{II}\to\mathrm{I}} < 0$, $\Delta\mu^{P_k}_{\mathrm{III}\to\mathrm{I}} < 0$ и т. д., а в двух других (или одном) главных сечениях P_l, наоборот, $\Delta\mu^{P_l}_{\mathrm{I}\to\mathrm{II}} < 0$, $\Delta\mu^{P_l}_{\mathrm{I}\to\mathrm{III}} < 0$ и т. д., то имеем сложное состояние разнонаправленного превращения. Если при этом величины $\Delta\mu^{P_k}$ меньше $\Delta\mu^{P_l}$ (т. е. больше по абсолютному значению), то это отвечает условию относительно большей устойчивости зерен с ориентировкой I.

Указанными принципами следует руководствоваться в каждом конкретном случае.

Для кристаллов кубической сингонии изменения свободной энергии одинаковы для сечений с разной ориентировкой относительно напряжений [255, 249]. Поэтому сложные состояния для них не реализуются [249]. При однонаправленном сжатии возможны лишь две абсолютно устойчивые ориентировки [255, 249]:

а) ребро куба [100] параллельно направлению сжатия, если для податливостей s_{ij} выполняется условие $s_{11} - s_{12} - \frac{1}{2}s_{44} < 0$; примером могут служить кристаллы галита, сильвина, флюорита, пирита [249];

б) диагональ куба [111] параллельна направлению сжатия, если $s_{11} - s_{12} - \frac{1}{2}s_{44} > 0$; примером являются кристаллы периклаза [255], магнетита и алмаза [249].

Для кристаллов более низких сингоний (гексагональной, тригональной, тетрагональной, ромбической и моноклинной) возникновение сложных состояний разнонаправленного превращения представляет обычное явление.

Рассмотрим поведение анизотропных минералов в условиях однонаправленного избыточного давления (P_3) при равных боковых давлениях (P_1 и P_2), т. е. когда напряженное состояние характеризуется условием $P_3 > P_1 = P_2$.

Для нахождения химического потенциала на плоскости, нормальной к главному напряжению P_k ($k = 1, 2, 3$), удобно использовать

выражение, приведенное в работе У. Кэмба [255],

$$\mu^{P_k} = \mu_0 + \frac{v_0}{2} \sum_i^3 \sum_j^3 s_{ij} P_i P_j + v_0 P_k \left(1 - \sum_i^3 \sum_j^3 s_{ij} P_j\right) \quad \text{(IV.89)}$$

$$(i,\ j = 1,\ 2,\ 3),$$

где μ_0 — химический потенциал, v_0 — мольный объем при нулевом давлении, одинаковые для кристаллов с разными ориентировками.

Рассмотрим, например, ориентировку гексагональных, тетрагональных и тригональных кристаллов. В связи с резко выраженной у них анизотропией сравним две ориентировки (рис. 41):

а) кристаллы, ориентированные оптической осью ($0Z$ или $0X_3$) параллельно направлению максимального сжатия (P_3) (ориентировка I);

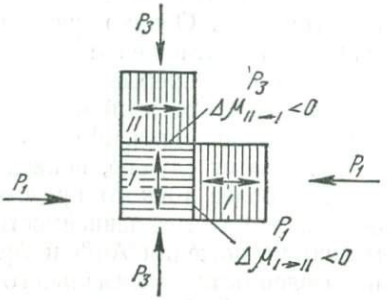

Рис. 41. Модель соприкасающихся зерен биотита с взаимно перпендикулярной ориентировкой оптической оси (стрелки) и плоскостей спайности (штриховка).

б) кристаллы, ориентированные оптической осью перпендикулярно к направлению максимального сжатия (ориентировка II).

Изменение свободной энергии (химического потенциала) при превращении II → I на гранях, нормальных к P_3 и P_1, P_2, выражается, согласно (IV.89), следующим образом [255]:

$$\Delta\mu_{II\to I}^{P_3} = \mu_I^{P_3} - \mu_{III}^{P_3} = \frac{v_0}{2}(s_{11} - s_{33} + 2s_{12} - 2s_{13})(P_3 - P_1)^2, \quad \text{(IV.90)}$$

$$\Delta\mu_{II\to I}^{P_1} = \Delta\mu_{II\to I}^{P_2} = \mu_I^{P_1} - \mu_{II}^{P_1} = \frac{v_0}{2}(s_{33} - s_{11})(P_3 - P_1)^2. \quad \text{(IV.91)}$$

При последовательном применении теории локального химического потенциала требуется, чтобы уравнения (IV.90) и (IV.91) учитывались одновременно. В этом состоит принципиальное отличие данной работы от работы У. Кэмба [255], в которой предлагается пользоваться уравнением (IV.90) при $P_3 > P_1 = P_2$, а уравнением (IV.91) при $P_3 < P_1 = P_2$ в соответствии с его первой моделью. Возьмем, например, слюды, являющиеся псевдогексагональными, для которых коэффициенты упругости рассчитываются как для гексагональных кристаллов [8, 156]. Кристаллографическая ось $0Z$ в слюдах перпендикулярна к плоскостям совершенной спайности {001} и совпадает с направлением наибольшей сжимаемости кристалла, т. е. $s_{33} > s_{11} = s_{22}$. Так как у слюд $|2s_{12} - 2s_{13}|$ обычно существенно меньше, чем $|s_{11} - s_{33}|$, то для них $\Delta\mu_{II\to I}^{P_3} < 0$ и $\Delta\mu_{II\to I}^{P_1} > 0$ или $\Delta\mu_{I\to II}^{P_1} < 0$, т. е. имеем сложное состояние разнонаправленного превращения. Используя данные для биотита [8]: $s_{11} = 5{,}60 \cdot 10^{-13}$ см²/дин, $s_{12} = -0{,}91 \cdot 10^{-13}$, $s_{33} = 18{,}95 \times$

$\times 10^{-13}$, $s_{13} = -1{,}01 \cdot 10^{-13}$, $s_{44} = 172{,}41 \cdot 10^{-13}$ см²/дин, получим

$$\Delta\mu_{\mathrm{II}\to\mathrm{I}}^{P_3} = -\frac{v_0}{2}(P_3 - P_1)^2 \cdot 13{,}15 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{дин}, \quad (\mathrm{IV}.92)$$

$$\Delta\mu_{\mathrm{I}\to\mathrm{II}}^{P_1} = \Delta\mu_{\mathrm{I}\to\mathrm{II}}^{P_2} = -\frac{v_0}{2}(P_3 - P_1)^2 \cdot 13{,}35 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{дин}. \quad (\mathrm{IV}.93)$$

Из сравнения (IV.92) и (IV.93) следует, что ориентировка, при которой направление максимальной податливости кристалла перпендикулярно к направлению наибольшего давления (ориентировка II), является относительно более устойчивой, т. е. более предпочтительной. Однако различие между $\Delta\mu_{\mathrm{I}\to\mathrm{II}}^{P_3}$ и $\Delta\mu_{\mathrm{II}\to\mathrm{I}}^{P_1}$ столь мало, что соотношение зерен с данными ориентировками близко к состоянию непрерывного превращения, и вероятность возникновения предпочтительной ориентировки II по сравнению с I в этом случае крайне мала. Модель соприкасающихся зерен, отвечающая описываемому случаю, показана на рис. 39.

Для более точного представления о величинах изменения свободной энергии в зависимости от ориентировки рассмотрим, как меняются значения $\Delta\mu^{P_1}$ и $\Delta\mu^{P_3}$ в зависимости от угла (Θ) между направлениями максимального давления (P_3) и кристаллографической оси ($0Z$). Воспользуемся уравнениями [255]

$$\Delta\mu_{\mathrm{II}\to\mathrm{I}}^{P_3} = -\frac{v_0}{2}(P_3 - P_1)^2 \sin^2\Theta\,[(s_{11} + s_{33} - 2s_{13} - s_{44})\sin^2\Theta - (2s_{11} - 4s_{13} + 2s_{12} - s_{44})], \quad (\mathrm{IV}.94)$$

$$\Delta\mu_{\mathrm{II}\to\mathrm{I}}^{P_1} = -\frac{v_0}{2}(P_3 - P_1)^2 \sin^2\Theta\,[(s_{11} + s_{33} - 2s_{13} - s_{44})\sin^2\Theta - (2s_{33} - 2s_{13} - s_{44})]. \quad (\mathrm{IV}.95)$$

В этих уравнениях ориентировка I отвечает параллельности между направлением P_3 и кристаллографической осью $0Z$, т. е. $\Theta = 0$, а ориентировка II соответствует углу $\Theta \neq 0$ между направлением P_3 и кристаллографической осью.

На рис. 42 показаны величины $\Delta\mu_{\mathrm{II}\to\mathrm{I}}^{P_3}$ и $\Delta\mu_{\mathrm{II}\to\mathrm{I}}^{P_1}$ для биотита при разных Θ — от 0 до 90°. Как видно, зерна, в которых кристаллографическая ось параллельна направлению P_3, будут абсолютно устойчивы по сравнению с зернами, кристаллографическая ось которых наклонена к P_3 под углами от 0 до 75°; причем менее всего устойчивы ориентировки с $\Theta = 30$—70° (особенно с $\Theta = 45°$). Ориентировки с $\Theta = 75$—85° можно считать относительно менее устойчивыми, чем ориентировка I ($\Theta = 0$), а зерна с кристаллографической осью, перпендикулярной к направлению максимального сжатия (т. е. $\Theta = 90°$), находятся практически в состоянии непрерывного превращения с зернами ориентировки I ($\Theta = 0$). Из кривых рис. 42 легко найти $\Delta\mu^{P_3}$ и $\Delta\mu^{P_1}$ для соприкасающихся зерен с разной ориентировкой кристаллографической оси. Обозначим $\Delta\mu_{\mathrm{II}\to\mathrm{I}}^{P_i}$

через $\Delta\mu^{P_i}_{\Theta\to I}$, где угол Θ может принимать значения от 0 до 90°. Тогда искомое изменение свободной энергии при превращении ориентировки Θ_1 в Θ_2 будет

$$\Delta\mu^{P_i}_{\Theta_1\to\Theta_2} = \mu^{P_i}_{\Theta_2} - \mu^{P_i}_{\Theta_1} = \Delta\mu^{P_i}_{\Theta_1\to I} - \Delta\mu^{P_i}_{\Theta_2\to I}, \qquad \text{(IV.96)}$$

где соответствующее $\Delta\mu^{P_i}_{\Theta\to I}$ находится из графиков рис. 42.

Применяя уравнение (IV.96) и графики рис. 42, находим, что ориентировка $\Theta = 90°$ является, как и ориентировка I ($\Theta = 0$), более устойчивой (абсолютно или относительно) по сравнению

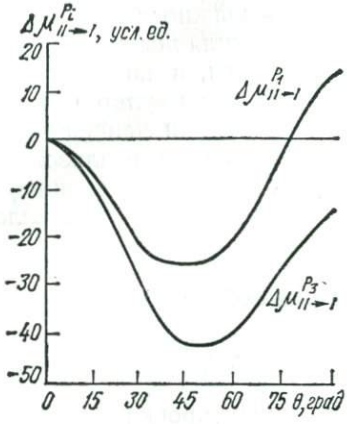

Рис. 42. Изменение свободной энергии при фазовом превращении между разноориентированными кристаллами биотита в сечениях, нормальных к максимальному (P_3) и минимальному (P_1) главным сжимающим напряжениям (усл. ед. $= \frac{v_0}{2} \times \times (P_3 - P_1)^2 \cdot 10^{-13} \frac{\text{см}^2}{\text{дин}}$).

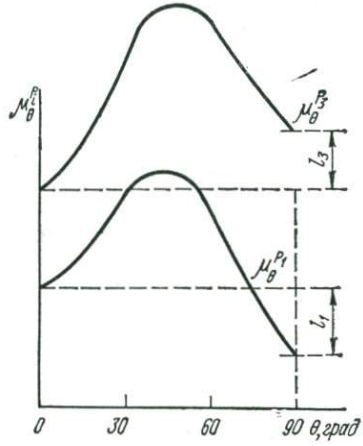

Рис. 43. Химические потенциалы биотита в граничных плоскостях, нормальных к P_3 ($\mu^{P_3}_\theta$) и P_1 ($\mu^{P_1}_\theta$).

с ориентировками при $0 < \Theta < < 90°$, что подчеркивает равноправность двух взаимно перпендикулярных ориентировок.

Этот вывод станет, возможно, еще более наглядным, если вместо графиков $\Delta\mu^{P_3}_{II\to I}$ и $\Delta\mu^{P_1}_{II\to I}$ построить соответствующие им графики химических потенциалов $\mu^{P_3}_\Theta$ и $\mu^{P_1}_\Theta$ (рис. 43), где за начальные значения приняты условные величины химических потенциалов при $\Theta = 0$ (оптическая ось параллельна P_3). Разность между ними ($\mu^{P_3}_\Theta - \mu^{P_1}_\Theta$) равна $v\,(P_3 - P_1)$ и в данном случае несущественна. Из рис. 43 видно, что в граничных плоскостях, нормальных к P_3 и P_1 (равному P_2), наименьшие химические потенциалы имеют кристаллы с ориентировками соответственно $\Theta = 0$ и $\Theta = 90°$. Равенству отрезков

l_1 и l_3 отвечает равенство $\mu_{90}^{P_3} - \mu_0^{P_3} = \mu_0^{P_1} - \mu_{90}^{P_1}$, выражающее состояние непрерывного превращения между кристаллами с этими ориентировками. Кристаллы с ориентировками $\Theta = 0$ и $\Theta = 90°$ и близкими к ним абсолютно устойчивы по отношению к кристаллам с ориентировками $20° \lesssim \Theta \lesssim 70°$, для которых химические потенциалы имеют наибольшие значения. Это означает, что каждый из кристаллов с $\Theta = 0$ или $\Theta = 90°$ и близкими к ним, окруженный кристаллами с ориентировками $20° \lesssim \Theta \lesssim 70°$, будет расти за счет последних на всех граничных плоскостях, нормальных как к P_3, так и к P_1.

Таким образом, последовательное приложение теории локального потенциала к рассмотрению ориентировки биотита в условиях избыточного направленного давления приводит к несколько неожиданному выводу: в процессе перекристаллизации должно увеличиваться количество кристаллов с взаимно перпендикулярными ориентировками, а именно: должны расти те кристаллы, в которых кристаллографические оси параллельны P_3 и перпендикулярны к P_3, между собой эти кристаллы находятся в состоянии непрерывного превращения, и единая ориентировка не может быть реализована.

Сходные соображения касаются и других анизотропных минералов, например роговых обманок. Для моноклинных кристаллов согласно (IV.89) имеем

$$\Delta\mu_{\mathrm{II}\to\mathrm{I}}^{P_3} = \frac{v_0}{2}(s_{11} - s_{33} - 2s_{12} - 2s_{23})(P_3 - P_1)^2,$$

$$\Delta\mu_{\mathrm{II}\to\mathrm{I}}^{P_1} = \frac{v_0}{2}(s_{33} - s_{11})(P_3 - P_1)^2.$$

Как и для биотита, будем считать, что ориентировка I отвечает параллельности кристаллографической оси $0Z$ и направлению максимального давления P_3, а ориентировка II — их взаимной перпендикулярности. Кристаллографическая ось $0Z$ параллельна удлинению кристаллов, однако в то же время в отличие от биотита $s_{33} < s_{11}$. Воспользовавшись значениями s_{ij} из [8]: $s_{11} = 10{,}91 \times 10^{-13}$ см²/дин, $s_{12} = -1{,}87 \cdot 10^{-13}$ см²/дин, $s_{33} = 6{,}95 \times 10^{-13}$ см²/дин, получим

$$\Delta\mu_{\mathrm{I}\to\mathrm{II}}^{P_3} = -\frac{v_0}{2}(P_3 - P_1)^2 \cdot 4{,}28 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{дин},$$

$$\Delta\mu_{\mathrm{II}\to\mathrm{I}}^{P_1} = -\frac{v_0}{2}(P_3 - P_1)^2 \cdot 3{,}96 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{дин}.$$

Как видно, в этом случае ориентировка, при которой направление удлинения кристалла перпендикулярно к P_3, лишь несколько относительно более устойчива, чем ориентировка, при которой удлинение параллельно P_3, так как в сечениях с минимальным давлением ($P_1 = P_2$) возможен рост кристаллов именно с последней ориентировкой. Разность между $|\Delta\mu_{\mathrm{I}\to\mathrm{II}}^{P_3}|$ и $|\Delta\mu_{\mathrm{II}\to\mathrm{I}}^{P_1}|$ весьма мала, и взаимоотношение кристаллов с указанными ориентировками близ-

ко к состоянию непрерывного превращения, поэтому кажется маловероятным достижение путем рекристаллизации такого положения, при котором кристаллы роговой обманки были бы почти полностью «вытянуты» нормально к направлению наибольшего сжатия, хотя чисто теоретически это и возможно, так как $\Delta\mu^{P_3}_{\mathrm{I}\to\mathrm{II}} < \Delta\mu^{P_1}_{\mathrm{II}\to\mathrm{I}}$.

Состояние непрерывного превращения возможно и для кварца, как видно из кривых $\Delta\mu^{P_3}_{\mathrm{I}\to\mathrm{II}}$ и $\Delta\mu^{P_1}_{\mathrm{I}\to\mathrm{II}}$ на рис. 44. В кварце направление кристаллографической оси, совпадающее с оптической осью, в отличие от слюд более жесткое ($s_{33} < s_{11}$). Ориентировка II с $0 < \Theta < 45°$ абсолютно устойчива по сравнению с ориентировкой I ($\Theta = 0$), причем степень устойчивости возрастает с увеличением Θ. Заметим, что кривые $\Delta\mu^{P_i}_{\mathrm{I}\to\mathrm{II}}$ можно считать кривыми химических потенциалов $\mu^{P_i}_{\Theta}$.

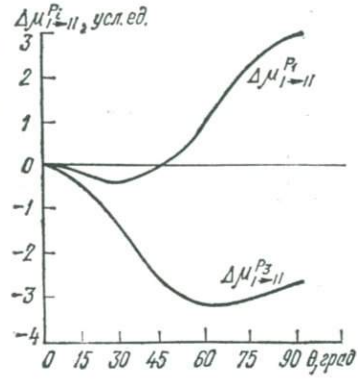

Рис. 44. Изменение свободной энергии при фазовом превращении между кристаллами α-кварца с разной кристаллографической ориентировкой (усл. ед. $= \frac{v_0}{2}(P_3 - P_1)^2 \cdot 10^{-13}\ \frac{\text{см}^2}{\text{дин}}$).

Зерна с ориентировкой оси $45° < \Theta < 60°$ (ориентировке с $\Theta = 60°$ отвечает минимум $\mu^{P_3}_{\Theta}$) находятся в «сложном» состоянии разнонаправленного превращения, так как

$$\Delta\mu^{P_3}_{45°\to 60°} = \Delta\mu^{P_3}_{\mathrm{I}\to 60°} - \Delta\mu^{P_3}_{\mathrm{I}\to 45°} < 0,$$
$$\Delta\mu^{P_1}_{60°\to 45°} = \Delta\mu^{P_3}_{\mathrm{I}\to 45°} - \Delta\mu^{P_1}_{\mathrm{I}\to 60°} < 0.$$

При этом $|\Delta\mu^{P_1}_{60°\to 45°}| > |\Delta\mu^{P_3}_{45°\to 60°}|$ и, следовательно, ориентировка с $\Theta \cong 45°$ относительно более устойчива.

Зерна с ориентировкой оси $30° \lesssim \Theta \lesssim 45°$ (ориентировке с $\Theta = 30°$ отвечает минимум $\mu^{P_1}_{\Theta}$) также находятся в состоянии разнонаправленного превращения, так как

$$\Delta\mu^{P_3}_{30°\to 45°} < 0 \quad \text{и} \quad \Delta\mu^{P_1}_{45°\to 30°} < 0.$$

При этом $|\Delta\mu^{P_3}_{30°\to 45°}| > |\Delta\mu^{P_1}_{45°\to 30°}|$ и, таким образом, зерна с ориентировкой $\Theta \cong 45°$ вновь оказываются относительно более устойчивыми.

Ориентировка с $\Theta = 60°$ относительно более устойчива по сравнению с ориентировками с $60 < \Theta \leqslant 90°$, а между зернами с взаимно перпендикулярной ориентировкой $\Theta = 0$ и $\Theta = 85$—$90°$ возможно непрерывное превращение, так как

$$\Delta\mu^{P_3}_{0\to 85°-90°} < 0, \quad \Delta\mu^{P_1}_{85°-90°\to 0} < 0,$$
$$\Delta\mu^{P_3}_{0\to 85°-90°} = \Delta\mu^{P_1}_{85°-90°\to 0}.$$

В целом, наиболее устойчивы те зерна, в которых оптическая ось наклонена примерно под углом 45° к направлению максимального давления P_3.

Закономерности ориентировки будут носить другой характер для высокотемпературной модификации кварца — β-кварца. Если воспользоваться значениями s_{ij} для 600° С из «Справочника физических констант горных пород» [156], то получим с помощью (IV.94) и (IV.95) зависимости $\Delta\mu_{I\to II}^{P_3}$ и $\Delta\mu_{I\to II}^{P_1}$ (рис. 45, *а*), показы-

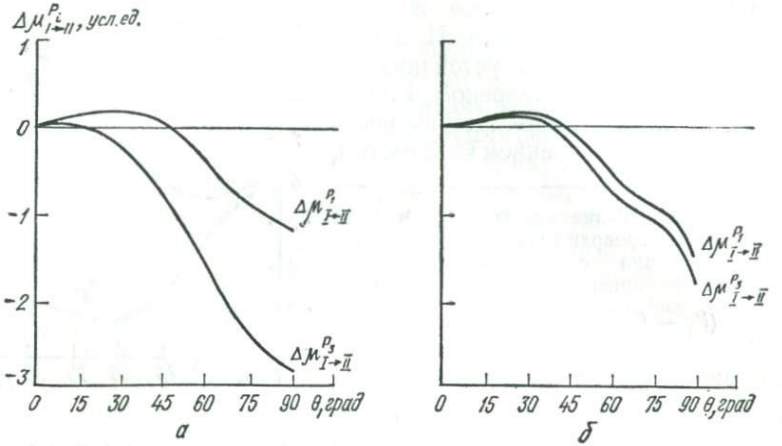

Рис. 45. Изменение свободной энергии при фазовом превращении между кристаллами β-кварца с разной кристаллографической ориентировкой (усл. ед. $= \frac{v_0}{2}(P_3 - P_1)^2 \cdot 10^{-13}\ \frac{\text{см}^2}{\text{дин}}$):

а — s_{ij} взяты из [255], *б* — s_{ij} взяты по У. Кэмбу [90].

вающие, что наиболее энергетически выгодными являются ориентировки зерен, в которых оптическая ось перпендикулярна к направлению максимального сжатия. Кривые рис. 45 можно одновременно считать и кривыми химических потенциалов $\mu_\Theta^{P_1}$ и $\mu_\Theta^{P_3}$. В таком случае они однозначно свидетельствуют, что для зерен с ориентировкой $\Theta = 90°$ (оптическая ось нормальна к направлению максимального сжатия) химические потенциалы во всех трех сечениях будут минимальны, т. е. зерна с такой ориентировкой абсолютно устойчивы по сравнению с зернами с любой другой кристаллографической ориентировкой. Ориентировка с $\Theta \cong 20$—$25°$ может находиться в состоянии непрерывного превращения с ориентировкой I ($\Theta = 0$). Если взять значения s_{ij}, использованные в статье У. Кэмба [255], то получим (рис. 45, *б*) зависимости от угла Θ для $\Delta\mu_{I\to II}^{P_3}$ и $\Delta\mu_{I\to II}^{P_1}$, близкие к предыдущим, с той лишь разницей, что ориентировки с $10° \leqslant \Theta \leqslant 42°$ наименее устойчивы (устойчивость их даже меньше, чем ориентировки I) и, кроме того, здесь не реализуется сложное состояние. Однако, как и в первом случае, наиболее

устойчивой ориентировкой кристалла является та, при которой $\Theta = 90°$, т. е. оптическая ось перпендикулярна к направлению P_3.

В соответствии с приведенным определением предпочтительной ориентировки кварца можно полагать, что при высокотемпературном метаморфизме ($T \geqslant 600°$ С) в условиях избыточного однонаправленного давления рекристаллизация кварца в породах, богатых этим минералом, должна вести к увеличению количества тех зерен, в которых оптическая ось перпендикулярна к направлению избыточного давления. Если предположить сравнительно быстрое охлаждение пород, при котором эффективность инкогерентных превращений во время прохождения когерентного температурного интервала (об этих превращениях см. в гл. V) невелика, то тогда зерна низкотемпературного кварца будут иметь в общем невыгодную для себя ориентировку. При достаточной продолжительности времени и эффективности процесса рекристаллизации ориентировка может приблизиться к более устойчивой, в которой преобладают зерна с $\Theta \approxeq 45°$. В противоположном случае средняя преобладающая ориентировка кварцевых зерен может сохраниться.

Предсказываемая в настоящей работе предпочтительная ориентировка для β-кварца формально согласуется с результатом теории К. Кэмба [255] для его первой модели (поскольку кривые $\Delta\mu_{I\to II}^{P_1}$ и $\Delta\mu_{I\to II}^{P_3}$ практически совпадают) и совершенно противоположна результату работы Дж. Парланжа [280], в которой, как отмечалось, допущена ошибка в определении химического потенциала, определяемого в качестве функции одного из главных напряжений.

Предсказываемая ориентировка для низкотемпературного кварца ($\Theta \approx 45°$, а также возможные ориентировки с $\Theta \approx 60°$, несколько менее устойчивые, чем ориентировки с $\Theta \approx 45°$) формально довольно близка к выводу У. Кэмба ($\Theta = 59{,}5°$), определяющему предпочтительную ориентировку (для случая $P_3 > P_1 = P_2$) из условия минимума только одной кривой, а именно $\Delta\mu_{I\to II}^{P_3} = f(\Theta)$.

Следует отметить, что развиваемая в нашей работе трактовка процесса рекристаллизации предполагает равную возможность массообмена в граничных плоскостях с разной ориентировкой. Если же по каким-либо дополнительным причинам скорость массообмена окажется весьма большой для одной системы граничных плоскостей, то наибольшее значение разности химических потенциалов или наименьшее — химического потенциала, соотнесенные с данной граничной плоскостью, определяет предпочтительную ориентировку.

Движущая сила процесса, ведущего к перекристаллизации разноориентированных зерен в условиях негидростатического напряжения, крайне мала. Она пропорциональна разности потенциалов $\Delta\mu_{I\to II}^{P_l}$ либо, при сложных состояниях,— разности разностей потенциалов для различных граничных поверхностей $\{|\Delta\mu_{I\to II}^{P_l}| - |\Delta\mu_{II\to I}^{P_k}|\}$. Это очень малые величины (порядка упругой энергии кристалла). Кроме того, иногда могут быть равновероятными вза-

имно перпендикулярные ориентировки, т. е. единая ориентировка не достигается. Все это вынуждает не придавать большого значения процессу «чистой» рекристаллизации в возникновении кристаллографической ориентировки минералов в породах.

Многие исследователи [178, 267, 255, 281, 268, 307] отмечали весьма малый порядок величин разности химических потенциалов для кристаллов с разной ориентировкой в поле напряжений. Так, для кварца и кальцита они составляют сотые и десятые доли 1 кал/моль при величинах ($P_{max} - P_{min}$) порядка 1—2 кбар. Такие малые энергетические величины сравнимы со значениями свободной энергии, вызванными существованием межзерновых границ, колебаниями состава [307, 281], существованием локальных неоднородных напряжений на границах зерен [281], концентрацией дефектов кристаллической решетки (линейных и точечных) [76, 281]. Искажение кристаллической решетки в поле напряжений, возможность большой концентрации в них дефектов могут увеличить свободную энергию кристаллов на значительную величину — порядка 1 ккал/моль и больше [76]. Такие кристаллы, очевидно, становятся термодинамически неустойчивыми и в условиях достаточно высокой температуры должны перекристаллизовываться в агрегаты зерен, не несущих следов искажения кристаллической решетки. Это убедительно было показано опытами Х. Грина [229], И. С. Делицына [32] и И. С. Делицына с соавторами [34].

И. С. Делицын указал, что для метаморфических пород можно выделить два крайних типа структур — деформационные, вызванные механическими причинами, и рекристаллизационные, получающиеся вследствие перекристаллизации деформированных и искаженных кристаллов. Эти типы структур получаются и в экспериментах [32, 34], а сам процесс рекристаллизации агрегатов кристаллов с сильно нарушенной кристаллической решеткой, принципиально отличный от рассматриваемого в этой и других работах процесса рекристаллизации теоретически идеальных кристаллов, может привести к весьма эффективной кристаллографической ориентировке агрегата [32, 34, 169, 229].

Можно сказать, что петрологическое значение других способов создания предпочтительной ориентировки минералов, о которых говорилось в начале раздела, по-видимому, несравненно выше, особенно если учесть, что в негидростатически напряженных участках земной коры породы большей частью испытывают значительные пластические деформации. На большую эффективность механического вращения кристаллов и их внутризернового скольжения в создании ориентированной структуры породы указывал Дж. Ферхуген [307].

Эксперименты, моделирующие создание достаточно закономерной ориентировки некоторых минералов в условиях негидростатического напряжения и при пластической деформации образца в целом [234, 305, 204, 205, 313, 229, 32, 34, 31, 282, 304, 114 и др.], не дают возможности установить хотя бы приближенно долю, вносимую в ориентировку процессом рекристаллизации. Это неясно

и в том случае в указанных выше опытах, когда сам по себе процесс рекристаллизации (образование и рост сравнительно крупных кристаллов) выражен достаточно четко. Действительно:

1. В связи с общей пластической деформацией образца во время опыта, несомненно, должны происходить механические процессы (все или частично) смещения и вращения зерен, трансляционного скольжения и пластической деформации кристаллов.

2. Процесс рекристаллизации мог явиться следствием более эффективной причины (искажения кристаллической решетки и концентрации дефектов), нежели весьма небольшая разность химических потенциалов различным образом ориентированных теоретически идеальных кристаллов. С интенсивным течением этого процесса связано, по-видимому, и быстрое исчезновение дефектов в растущих кристаллах.

Для экспериментального доказательства возможности образования предпочтительной ориентировки в поле напряжений при рекристаллизации теоретически идеальных кристаллов необходимо осуществить опыт, в котором поликристаллический образец, сложенный именно такими кристаллами, в условиях негидростатического напряжения не претерпевал бы пластической деформации, т. е. выдерживался бы в упругом однородно напряженном состоянии.

Указываемые в некоторых работах сопоставления термодинамической теории рекристаллизации анизотропных минералов с экспериментальными данными и полевыми наблюдениями носят формальный характер, что отмечается и в [28, 96, 114].

О СОСУЩЕСТВУЮЩИХ ФАЗАХ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА В ПОЛЕ НАПРЯЖЕНИЙ

Рассмотрим инкогерентные превращения между фазами переменного состава. Все компоненты, слагающие фазы, будем считать обычными или твердыми в отличие от жидких (флюидных или мобильных), о которых указывалось выше и с которыми могут быть связаны когерентные превращения в твердых фазах. Превращения осуществляются, очевидно, диффузионным переносом атомов через межфазные границы (автономно на каждой граничной плоскости).

Рассмотрим, как и ранее, физическую модель из соприкасающихся кубиков-фаз переменного состава α и β с гранями, перпендикулярными к трем главным напряжениям*, которые будем считать сжимающими — P_1, P_2, P_3 ($P_1 > P_2 > P_3$). Локальный одномерный химический потенциал k-го компонента при грани с P_i (точнее, химический потенциал k-го компонента фазы, обменивающейся массой по граничной плоскости с давлением P_i) $\mu_k^{P_i} = \bar{u}_k - T\bar{s}_k + P_i\bar{v}_k$, где $\bar{u}_k$, $\bar{s}_k$, $\bar{v}_k$ — парциальные мольные внутренняя

* В общем случае напряжения могут быть, конечно, растягивающими (σ_1, σ_2, σ_3) или комбинацией сжимающих и растягивающих.

энергия, энтропия и объем k-го компонента. Свободная энергия Гиббса для всей негидростатической системы, в которой массообмен совершается через граничные плоскости, нормальные к P_i, $G_i = (\sum_k n_k \mu_k^{P_i})_\alpha + (\sum_k n_k \mu_k^{P_i})_\beta$, где первая и вторая суммы отвечают соответственно фазам α и β.

Используя указанную модель для анализа сосуществующих фаз переменного состава, необходимо отметить следующие принципиальные отличия ее эволюции от эволюции модели из двух фаз постоянного состава (при полиморфном переходе или рекристаллизации).

1. Межфазный массообмен в том или ином сечении ведет не к полному исчезновению одной из фаз, а только к перераспределению компонентов и некоторому смещению границы фаз в соответствии с требованием определенной массы фаз при данном давлении в соответствующей плоскости массообмена.

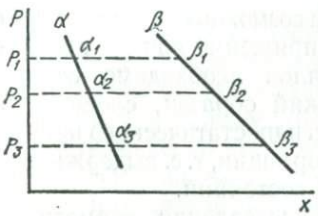

Рис. 46. Схематическая PT-диаграмма сосуществующих фаз α и β переменного состава.

2. Начавшееся вследствие межфазного массообмена перераспределение компонентов в сечении, нормальном к P_i, вызванное отклонением G_i от равновесного значения, сопровождается уменьшением G_i, т. е. ведет к уменьшению движущей силы процесса перераспределения и, соответственно, к замедлению последнего.

Учитывая эти соображения, рассмотрим более подробно модель соприкасающихся фаз бинарного переменного состава, схематическая диаграмма состав — гидростатическое давление которых приведена на рис. 46. Пусть в исходном состоянии фазы α и β находятся в равновесии при гидростатическом давлении P_3, имея состав α_3 и β_3 (рис. 46). Если в одном направлении создать избыточное давление P_1 ($P_1 > P_3$), то на гранях, нормальных к P_3, практически сохранится равновесие (если пренебречь разницей в константах упругости, очень слабо влияющих на внутреннюю энергию, энтропию и объем в выражении химического потенциала). В то же время на границах, нормальных к P_1, должен начаться взаимный массоперенос частиц, который можно охарактеризовать суммарным потоком (в единицу времени) J_1. Действие этого потока направлено на то, чтобы изменить составы фаз α_3 и β_3 до составов, практически совпадающих с α_1 и β_1 (рис. 46). При этом межфазная граница должна смещаться по линии приложения P_1. Движущая сила процесса, вызывающего поток J_1, на начальном этапе равна $(G_1 - \tilde{G}_3)$, где $\tilde{G}_3$ — свободная энергия Гиббса системы, состоящей из фаз состава α_3 и β_3 при давлении P_1, так как массоперенос рассматривается в сечении, нормальном к P_3.

Но как только под действием потока J_1 начнет изменяться состав

фаз, нарушится химическое равновесие и в сечениях, нормальных к P_3, и, следовательно, здесь также возникнет диффузионный массообмен, который можно охарактеризовать двумя суммарными потоками J_3 (в направлении двух главных напряжений P_3). Величины потоков J_3 будут тем больше, чем больше изменился состав фаз под действием потока J_1 в направлении P_1. С течением времени, очевидно, должен установиться некоторый средний промежуточный состав фаз: для α — между α_3 и α_1, для β — между β_3 и β_1. Этот состав будет отвечать стационарному состоянию (с минимальным производством энтропии), при котором поток J_1 и два потока J_3, оказывающие обратное действие на состав фаз, должны в условиях замкнутой системы скомпенсироваться:

$$J_1 + 2J_3 = 0. \qquad \text{(IV.97)}$$

При этом форма зерен α и β будет непрерывно изменяться: зерна одной фазы будут удлиняться в направлении минимального давления, а зерна другой — в направлении максимального давления.

Мы рассмотрели случай однонаправленного избыточного сжатия (поле напряжений задано условием $P_1 > P_2 = P_3$). Очевидно, что и в более общем случае объемного неравностороннего сжатия ($P_1 \neq P_2 \neq P_3$) или растяжения ($\sigma_1 \neq \sigma_2 \neq \sigma_3$) либо комбинаций деформаций сжатия и растяжения система из двух твердых фаз переменного состава будет в конечном счете переходить в стационарное состояние, в котором суммарные потоки J_1, J_2, J_3 скомпенсированы, т. е.

$$J_1 + J_2 + J_3 = 0, \qquad \text{(IV.98)}$$

а составы фаз α и β заключены между α_1 и α_3, β_1 и β_3. Под действием потоков J_1, J_2, J_3 форма зерен фаз α и β испытывает непрерывные изменения.

Состав фаз α и β в стационарном состоянии можно оценить следующим образом. Полагаем, что процесс перемешивания внутри зерен происходит намного быстрее, чем перенос через границы, что дает постоянный состав по всему объему зерен (очевидно, это условие может быть выполнено при небольших размерах зерен). В первом приближении можно принять

$$J_1 = D(C_1 - \overline{C}), \quad J_2 = D(C_2 - \overline{C}), \quad J_3 = D(C_3 - \overline{C}), \qquad \text{(IV.99)}$$

где D — коэффициент диффузии, принятый одинаковым для всех потоков, $\overline{C}$ — концентрация одного из компонентов в какой-либо фазе в стационарном состоянии, C_1, C_2, C_3 — концентрации того же компонента и в той же фазе при гидростатических давлениях P_1, P_2 и P_3 соответственно. Подставляя (IV.99) в (IV.98), получим

$$\overline{C} = \frac{1}{3}(C_1 + C_2 + C_3). \qquad \text{(IV.100)}$$

Таким образом, составы фаз α и β в стационарном состоянии находятся как среднеарифметические составов при давлениях P_1, P_2, P_3 на диаграмме гидростатическое давление — состав (см. рис. 46).

Если функциональная связь между составом фаз и гидростатическим давлением на диаграмме линейная, то среднему составу отвечает на этой диаграмме давление $\overline{P}$, равное среднеарифметическому из трех давлений — $\overline{P} = \frac{1}{3}(P_1 + P_2 + P_3)$, т. е. в этом случае состав фаз α и β должен быть примерно таким, как если бы эти фазы находились под гидростатическим давлением, равным среднему давлению.

Следует подчеркнуть, что изложенные результаты получены исходя из чисто термодинамических позиций, причем рассмотрены фа-

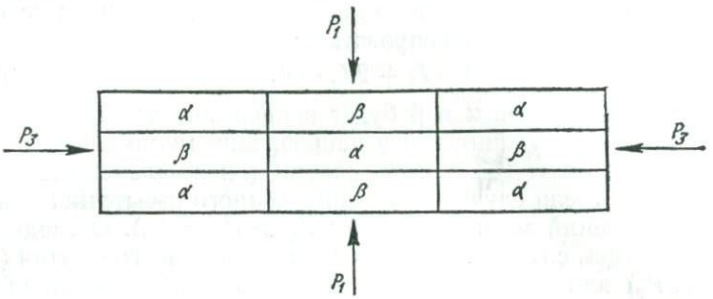

Рис. 47. Модель соприкасающихся уплощенных в направлении P_1 параллелепипедов, грани которых нормальны к P_1, P_2, P_3.

зовые переходы, сопровождающиеся существенным изменением объема, т. е. переходы первого рода. Кинетические условия процесса могут сильно исказить картину, предсказываемую на основе термодинамического анализа. Достижению стационарного состояния со средним значением концентраций особенно препятствуют малые скорости диффузии в твердых телах. Кроме того, нельзя также исключить и возможного неодинакового значения коэффициентов диффузии в разных сечениях, если в твердых телах имеются ориентированные плоскости нарушения сплошности или концентрации дефектов, вызванные пластической деформацией.

При сравнительно малой скорости диффузии картина усложнится также, если зерна фаз α и β не будут изометричными (чему отвечает рассмотренная модель кубиков), а будут существенно уплощенными или вытянутыми. Последнему случаю будет лучше удовлетворять модель соприкасающихся уплощенных или вытянутых параллелепипедов (рис. 47). Из рис. 47 следует, что в направлении P_1 состав фаз будет быстрее стремиться принять значения, отвечающие α_1 и β_1, чем значения, отвечающие α_3 и β_3 в направлении P_3, ввиду меньшего пути, совершаемого атомами при диффузионном перемешивании. В этом случае распределение концентраций в зернах при стационарном состоянии не будет постоянным по всему их объему, но в среднем состав будет приближаться к составу, отвечающему α_1 и β_1.

Таким образом, если при негидростатически напряженном со-

стоянии системы из фаз переменного состава скорость перемешивания в пределах объема зерен замедлена и существенную роль играет анизотропия коэффициента диффузии и скорости массообмена на граничных плоскостях с разной ориентировкой, то можно ожидать, учитывая к тому же колебания в размерах и форме зерен, широкого проявления непостоянства состава твердых фаз и в пределах одного зерна, и в разных зернах. Эти соображения, как и изложенные чисто термодинамические результаты, следует иметь в виду при изучении минералов переменного состава в породах, претерпевших деформацию в условиях существенной негидростатичности напряженного состояния.

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ЗАРОДЫШЕЙ

В предыдущих разделах при рассмотрении различных инкогерентных переходов широко использовалась исходная физическая модель в виде соприкасающихся фаз — кубиков или параллелепипедов (шахматная модель), в которой фазы в начальном состоянии находятся в одинаковом положении по отношению друг к другу. Однако при этом отмечался в определенной мере схематичный характер модели, так как в реальных условиях она далеко не всегда может быть осуществлена. Если зерна одной фазы со всех сторон окружены зернами другой фазы и объемная доля их невелика, то в состоянии разнонаправленного превращения они могут полностью заместиться второй фазой, хотя с точки зрения эволюции шахматной модели эта фаза относительно менее устойчива.

Фазы могут быть также пространственно разделены и практически не взаимодействовать друг с другом.

В тех случаях, когда исходное состояние представлено одной фазой, связанной инкогерентным переходом с другой, образование последней в пределах объема «старой» фазы должно проходить через стадию зародышеобразования. Вероятность образования зародышей и их дальнейший рост будут определять физическую устойчивость старой или новой фазы.

В этом разделе устанавливаются особенности термодинамики инкогерентного образования зародышей в негидростатически напряженной твердой среде. При этом вводится упрощающее допущение, что в процессе возникновения зародыша и дальнейшего изменения его массы поле напряжений остается неизменным. Это условие* может выполняться, если предположить скорее пластичное, нежели упругое, поведение твердого тела. Возникновение кристаллических зародышей в анизотропной упругой среде может сопровождаться существенным локальным увеличением упругой энергии деформации [76], которая влияет, как показал А. Л. Ройтбурд [140], на фазовый переход. Только в грубом приближении можно пренебречь

---

* Принимается и в других работах, например Дж. Парланжа [280].

энергией упругой деформации при образовании зародыша в упругой среде.

Мы достаточно подробно остановимся на возникновении зародышей одной фазы в другой, связанных между собой инкогерентными переходами первого рода. Однако устанавливаемый при этом принцип максимального выигрыша свободной энергии при образовании зародышей имеет общий характер и применим к другим инкогерентным переходам.

Как известно [170, 158], вероятность образования объемного зародыша, содержащего n частиц (W_n), определяется распределением Больцмана

$$W_n = A\exp(-\Delta G/kT), \qquad \text{(IV.101)}$$

где A — константа, ΔG — изменение свободной энергии Гиббса при образовании зародыша, складывающееся из двух частей — объемной (ΔG_v) и поверхностной (ΔG_s):

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s. \qquad \text{(IV.102)}$$

Пусть α — фаза высокого давления и низкой температуры по сравнению с β (см. рис. 24). Рассмотрим вначале образование зародышей α в объеме β для случая абсолютной устойчивости фазы α, чему отвечает положение трех главных сжимающих напряжений P_1, P_2, P_3 ($P_1 < P_2 < P_3$) в поле фазы α на PT-диаграмме (см. рис. 24).

Зародыш будем рассматривать в виде кубика, грани которого нормальны к P_1, P_2, P_3. Если возникает кубик-зародыш с ребром l, содержащий n молекул, то в условиях негидростатического напряжения величина ΔG_v будет существенно зависеть от того, в каком направлении относительно P_1, P_2, P_3 увеличивается его масса, так как локальные (одномерные) химические потенциалы, отвечающие массообмену в разных направлениях, будут различны согласно определению локального потенциала при граничной плоскости с нормальным напряжением P_i:

$$\mu^i = u - Ts + P_i v. \qquad \text{(IV.103)}$$

Данный химический потенциал будем относить к одной частице (атому, молекуле). На зависимость изменения общей свободной энергии Гиббса от направленности массообмена уже указывалось выше.

Поскольку вероятность образования зародыша данного размера тем больше, чем меньше ΔG_v, то следует найти такой способ увеличения массы его до размеров l, который приводит к наименьшему значению ΔG_v, т. е. дает максимальный выигрыш объемной свободной энергии. Очевидно, способ может быть основан на единственном принципе — наибольшее увеличение массы зародыша должно сопровождаться и наибольшим, в расчете на одну молекулу, выигрышем свободной энергии, равным $\Delta\mu^i_{\beta\to\alpha}$. Этот принцип может

быть удовлетворен, если образование зародыша идет по схеме

$$\left|\begin{matrix}\text{Одномерный зародыш}\\ \text{(ребро } l)\end{matrix}\right| \rightarrow \left|\begin{matrix}\text{Двумерный зародыш}\\ \text{(грань } l^2)\end{matrix}\right| \rightarrow$$

$$\rightarrow \left|\begin{matrix}\text{Трехмерный зародыш}\\ \text{(кубик } l^3)\end{matrix}\right|. \qquad \text{(IV.104)}$$

Согласно этой схеме сначала образуется одномерный длиной l зародыш (цепочка атомов) в результате группировки частиц в направлении одного экстремального напряжения с минимальным выигрышем (в расчете на одну молекулу) свободной энергии. Затем к одномерному зародышу присоединяются частицы в направлении промежуточного напряжения с соответственно промежуточным по значению выигрышем свободной энергии, образуя двумерный зародыш (слой атомов) l^2. И наконец, на двумерный зародыш наслаиваются частицы в направлении другого экстремального напряжения с максимальным выигрышем свободной энергии, образуя трехмерный зародыш l^3.

Обозначим изменения свободной энергии в расчете на одну молекулу при превращении $\beta \rightarrow \alpha$ в направлениях P_1, P_2, P_3 через $\Delta\mu^1_{\beta\rightarrow\alpha}$, $\Delta\mu^2_{\beta\rightarrow\alpha}$, $\Delta\mu^3_{\beta\rightarrow\alpha}$. Для рассматриваемого нами случая (см. рис. 24) возникновение зародыша фазы α в фазе β будет идти по схеме

$$\left|\begin{matrix}\text{Одномерный зародыш } (l)\\ \text{в направлении } P_1\end{matrix}\right| \rightarrow \left|\begin{matrix}\text{Двумерный зародыш } (l^2)\\ \text{в направлении } P_2\end{matrix}\right| \rightarrow$$

$$\rightarrow \left|\begin{matrix}\text{Трехмерный зародыш } (l^3)\\ \text{в направлении } P_3\end{matrix}\right|, \qquad \text{(IV.105)}$$

так как для отрицательных $\Delta\mu^i_{\beta\rightarrow\alpha}$ выполняется условие

$$\Delta\mu^1_{\beta\rightarrow\alpha} > \Delta\mu^2_{\beta\rightarrow\alpha} > \Delta\mu^3_{\beta\rightarrow\alpha}. \qquad \text{(IV.106)}$$

Пусть a — линейный размер молекулы. Тогда для возникновения одномерного зародыша требуется $\frac{l}{a}$ молекул, для дальнейшего присоединения до образования двумерного зародыша требуется $\frac{l}{a}\left(\frac{l}{a}-1\right)$ молекул и $\left(\frac{l}{a}\right)^2\left(\frac{l}{a}-1\right)$ молекул окончательно сформируют зародыш l^3 из n молекул. Мы получим

$$\Delta G_v = (\Delta\mu^1_{\beta\rightarrow\alpha} - \Delta\mu^2_{\beta\rightarrow\alpha})\left(\frac{l}{a}\right) + (\Delta\mu^2_{\beta\rightarrow\alpha} - \Delta\mu^3_{\beta\rightarrow\alpha})\left(\frac{l}{a}\right)^2 +$$

$$+ \Delta\mu^3_{\beta\rightarrow\alpha}\left(\frac{l}{a}\right)^3, \qquad \text{(IV.107)}$$

где первые два члена положительны в соответствии с условием (IV.106). Увеличение свободной поверхностной энергии

$$\Delta G_s = 6l^2\sigma, \qquad \text{(IV.108)}$$

где σ — свободная поверхностная энергия на 1 см^2, которую мы принимаем одинаковой для всех трех межфазных граничных плоскостей.

Таким образом, полное изменение свободной энергии при образовании зародыша фазы α

$$\Delta G^{\alpha} = (\Delta\mu_{\beta\to\alpha} - \Delta\mu^{2}_{\beta\to\alpha})\frac{l}{a} + (\Delta\mu^{2}_{\beta\to\alpha} - \Delta\mu^{3}_{\beta\to\alpha})\frac{l^2}{a^2} + \\ + \Delta\mu^{3}_{\beta\to\alpha}\frac{l^3}{a_3} + 6l^2\sigma, \qquad \text{(IV.109)}$$

или, поскольку $(l/a)^3 = n$,

$$\Delta G^{\alpha} = (\Delta\mu^{1}_{\beta\to\alpha} - \Delta\mu^{2}_{\beta\to\alpha})\, n^{\frac{1}{3}} + (\Delta\mu^{2}_{\beta\to\alpha} - \Delta\mu^{3}_{\beta\to\alpha})\, n^{\frac{2}{3}} + \\ + \Delta\mu^{3}_{\beta\to\alpha} n + 6a^2 n^{\frac{2}{3}}\sigma. \qquad \text{(IV.110)}$$

При переходе системы к состоянию гидростатического сжатия ($P_1 = P_2 = P_3$) $\Delta\mu^{1}_{\beta\to\alpha} = \Delta\mu^{2}_{\beta\to\alpha} = \Delta\mu^{3}_{\beta\to\alpha}$, и уравнения (IV.109) и (IV.110) приводятся к обычному виду гидростатических условий

$$\Delta G^{\alpha} = \Delta\mu_{\beta\to\alpha} n + 6a^2 n^{\frac{2}{3}}\sigma. \qquad \text{(IV.111)}$$

При фазовом переходе первого рода

$$\Delta\mu^{i}_{\beta\to\alpha} = \Delta u - T\Delta s + P_i\Delta v, \qquad \text{(IV.112)}$$

где Δu, Δs, Δv — изменение внутренней энергии, энтропии, объема при превращении $\beta \to \alpha$. Подставляя (IV.112) в (IV.110), получим

$$\Delta G^{\alpha} = [(P_1 - P_2)\, n^{\frac{1}{3}} + (P_2 - P_3)\, n^{\frac{2}{3}} + P_3 n]\,\Delta v + \\ + \Delta F n + 6a^2 n^{\frac{2}{3}}\sigma, \qquad \text{(IV.113)}$$

где $\Delta F = \Delta u - T\Delta s$. Нетрудно заметить, что

$$(P_1 - P_2)\, n^{\frac{1}{3}} + (P_2 - P_3)\, n^{\frac{2}{3}} + P_3 n > \frac{P_1 + P_2 + P_3}{3} n = \bar{P} n \qquad \text{(IV.114)}$$

уже начиная с $n \simeq 27$. Этим доказывается энергетическая выгодность указанной схемы образования зародыша по сравнению со схемой, при которой масса зародыша растет вследствие одинакового притока частиц одновременно в трех измерениях* параллельно P_1, P_2, P_3 (если масса твердого тела изменяется таким образом, то его химический потенциал определяется выражением $\mu = u - Ts + \bar{P}v$ и является абсолютным по смыслу).

---

* В этом случае начальным стадиям зародыша отвечают кубики меньшего размера.

Рассмотрим теперь образование трехмерных кубических зародышей (l^3) из n частиц в сложном состоянии разнонаправленного превращения. Пусть при этом фаза α относительно более устойчива, чему отвечает условие $\frac{1}{2}(P_1 + P_3) > P_*$, где P_* — равновесное давление на кривой PT (рис. 48), т. е. точка $\frac{1}{2}(P_1 + P_3)$ находится в поле фазы α. Основываясь опять на принципе максимального выигрыша объемной свободной энергии, приходим к заключению, что образование зародыша фазы α в фазе β должно идти по такой же схеме (IV.105) с той лишь существенной разницей, что на первой стадии одномерного зародыша изменение свободной энергии всегда положительно ($\Delta\mu^1_{\beta\to\alpha} > 0$). На стадии двумерного зародыша оно может быть как положительным, так и отрицательным (в зависимости от того, попадает P_2 в поле фазы β или α) либо равняться нулю (P_2 на линии PT-равновесия), т. е. в общем $\Delta\mu^2_{\beta\to\alpha} \gtreqless 0$. На стадии трехмерного зародыша изменение свободной энергии всегда отрицательно ($\Delta\mu^3_{\beta\to\alpha} < 0$).

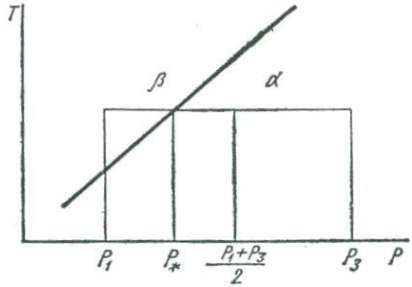

Рис. 48. PT-диаграмма полиморфного равновесия $\alpha \rightleftarrows \beta$. Соотношение P_1 и P_3 с гидростатическим давлением P_*.

Общее выражение ΔG^α определяется выражениями (IV.109) и (V.110) с дополнительными условиями $\Delta\mu^1_{\beta\to\alpha} > 0$, $\Delta\mu^2_{\beta\to\alpha} \gtreqless 0$, $\Delta\mu^3_{\beta\to\alpha} < 0$ и $\Delta\mu^1_{\beta\to\alpha} > \Delta\mu^2_{\beta\to\alpha} > \Delta\mu^3_{\beta\to\alpha}$.

Хотя образование одномерного, а также двумерного зародыша в случае $\Delta\mu^2_{\beta\to\alpha} \geqslant 0$ сопровождается поглощением, а не выделением объемной свободной энергии, эти процессы в соответствии с общей теорией гетерофазовых флюктуаций [170, 158] вполне вероятны. Особенно если учесть малое число частиц в одно- и двумерных зародышах. И если последние появятся, то они весьма эффективно дорастут до кубика с ребром l вследствие энергетически выгодного процесса увеличения массы в направлении P_3. Формулам (IV.109) и (IV.110) можно придать более удобный для оценок вид, если допустить, что характеризующие фазовый переход величины Δu, Δs, Δv при данной температуре практически не меняются с изменением гидростатического давления или поля напряжений P_1, P_2, P_3 (такое допущение оправдано для фазовых переходов первого рода).

В условиях равновесия при гидростатическом давлении P_* (см. рис. 48)

$$\Delta u - T\Delta s = -P_*\Delta v. \qquad \text{(IV.115)}$$

Тогда для некоторого гидростатического давления P'_*, отличного от равновесного P_*, и при той же температуре

$$\Delta\mu'_{\beta\to\alpha} = (P'_* - P_*)\,\Delta v, \qquad \text{(IV.116)}$$

и свободная энергия образования зародыша в гидростатических условиях выразится равенством

$$\Delta G^{\alpha}_{*} = n\Delta\mu'_{\beta\to\alpha} + 6a^2 n^{\frac{2}{3}}\sigma = (P'_* - P_*)\,\Delta vn + 6a^2 n^{\frac{2}{3}}\sigma. \qquad \text{(IV.117)}$$

Выражения $\Delta\mu^{i}_{\beta\to}$ можно представить следующим образом:

$$\Delta\mu^{i}_{\beta\to\alpha} = (P_i - P_*)\,\Delta v \qquad (i = 1,\ 2,\ 3) \qquad \text{(IV.118)}$$

и соответственно вместо (IV.109) для образования зародыша фазы α в условиях относительно большей устойчивости будет равенство

$$\Delta G^{\alpha} = [(P_1 - P_2)\,n^{\frac{1}{3}} + (P_2 - P_3)\,n^{\frac{2}{3}} + (P_3 - P_*)\,n]\,\Delta v + 6a^2 n^{\frac{2}{3}}\sigma. \qquad \text{(IV.119)}$$

Как видно, наиболее существенным при достаточно больших n является третий отрицательный член $(P_3 - P_*)\,n\Delta v$, тогда как остальные члены положительны (по условию $P_1 < P_2 < P_3$). В зависимости от того, приближается P_2 по значению к P_1 или P_3, увеличивается роль второго или третьего члена, а вследствие этого будет уменьшаться или увеличиваться выигрыш свободной энергии при образовании зародыша.

Если в состоянии разнонаправленного превращения мы рассматриваем образование зародыша фазы β в α, то свободная энергия образования зародыша будет

$$\Delta G^{\beta} = (\Delta\mu^{3}_{\alpha\to\beta} - \Delta\mu^{2}_{\alpha\to\beta})\,n^{\frac{1}{3}} + (\Delta\mu^{2}_{\alpha\to\beta} - \Delta\mu^{1}_{\alpha\to\beta})\,n^{\frac{2}{3}} + \\ + \Delta\mu^{1}_{\alpha\to\beta}n + 6a^2 n^{\frac{2}{3}}\sigma. \qquad \text{(IV.120)}$$

Сравнивая свободные энергии образования зародышей α и β, получим

$$\Delta G^{\alpha} - \Delta G^{\beta} = [(\Delta\mu^{3}_{\beta\to\alpha} - \Delta\mu^{1}_{\alpha\to\beta}) - 2\Delta\mu^{2}_{\beta\to\alpha}]\,n^{\frac{1}{3}}\,(1 - n^{\frac{2}{3}}) + \\ + (\Delta\mu^{3}_{\beta\to\alpha} - \Delta\mu^{1}_{\alpha\to\beta})\,n \qquad \text{(IV.121)}$$

или, используя (IV.118),

$$\Delta G^{\alpha} - \Delta G^{\beta} = 2\left[\frac{P_1 + P_3}{2} - P_2\right]\Delta vn^{\frac{1}{3}}\,(1 - n^{\frac{2}{3}}) + \\ + 2\left[\frac{P_1 + P_3}{2} - P_*\right]\Delta vn. \qquad \text{(IV.122)}$$

Из этих формул следует, что в условиях относительно большей устойчивости фазы α (когда $|\Delta\mu^3_{\beta\to\alpha}| > |\Delta\mu^1_{\alpha\to\beta}|$ или $\frac{P_1+P_3}{2} > P_*$) образование достаточно больших (n на один или более порядков больше $n^{\frac{2}{3}}$) зародышей фазы α более вероятно, так как $\Delta G^\alpha - \Delta G^\beta < 0$. При этом совершенно не обязательно, как нетрудно убедиться простыми расчетами, чтобы среднее давление $\frac{1}{3}(P_1 + P_2 + P_3)$ попадало в поле фазы α. Однако чем больше P_2, тем больше вероятность образования фазы α. Из (IV.121) и (IV.122) следует, что в особом случае, когда $\Delta\mu^3_{\beta\to\alpha} = \Delta\mu^1_{\alpha\to\beta}$ и $\Delta\mu^2_{\beta\to\alpha} = 0$, т. е. когда $\frac{P_1+P_3}{2} = P_*$ и $P_2 = P_*$, вероятности образования зародышей как фазы α в β, так и фазы β в α одинаковы при любом числе молекул (n) в зародыше. Это отвечает состоянию непрерывного превращения, когда две фазы, не находясь в равновесии друг с другом, могут сосуществовать. Из рассмотрения исходной шахматной модели соприкасающихся кубиков-фаз следует, как было показано, что положение P_2 на линии равновесия (условие $P_2 = P_*$) не обязательно для этого состояния. Достаточно условия $\Delta\mu^3_{\beta\to\alpha} = \Delta\mu^1_{\alpha\to\beta}$. В более общем случае условие одинаковой вероятности образования зародышей находится из равенства

$$\left(\frac{P_1+P_3}{2} - P_2\right)\Delta v n^{\frac{1}{3}}\left(1 - n^{\frac{1}{3}}\right) + \left(\frac{P_1+P_3}{2} - P_*\right)\Delta v n = 0,$$

из которого следует, что при больших n и при небольшом различии P_2 и P_* первым членом можно пренебречь, и условие равной вероятности образования зародышей практически определится равенством $\frac{P_1+P_3}{2} = P_*$.

В состоянии разнонаправленного превращения весьма легко должны возникать одно- или двумерные зародыши фаз, параллельные направлениям максимального выигрыша свободной энергии. Однако дальнейшее превращение их в трехмерные маловероятно. Они будут исчезать при обратном фазовом переходе в других направлениях. Поскольку трудно предположить, чтобы эти одно- или двумерные зародыши могли вызвать объемное фазовое превращение, то последнее следует, по-видимому, связывать с рассмотренным выше образованием трехмерных зародышей в форме кубиков, грани которых нормальны к главным напряжениям. Возникшие зародыши (размером более критического) в дальнейшем, в условиях разнонаправленного превращения, будут постепенно уменьшаться до нуля (принимая форму уплощенных или удлиненных параллелепипедов *),

* Длинное ребро этого параллелепипеда будет параллельно тому главному напряжению P_i, для которого разность локальных химических потенциалов фаз при граничной плоскости, нормальной к P_i, будет максимальной ($\Delta\mu^i = \max$).

если они далеко отстоят друг от друга (при этом на начальной стадии возможно даже некоторое увеличение их массы). Эволюция отдельного зародыша в этом случае отвечает рассматривавшемуся выше поведению фазы малого объема, окруженной большим объемом другой фазы (см. рис. 22). Отдельные зародыши будут непрерывно расти в трех измерениях (также принимая форму уплощенных или удлиненных параллелепипедов *), если возникшая фаза абсолютно устойчива.

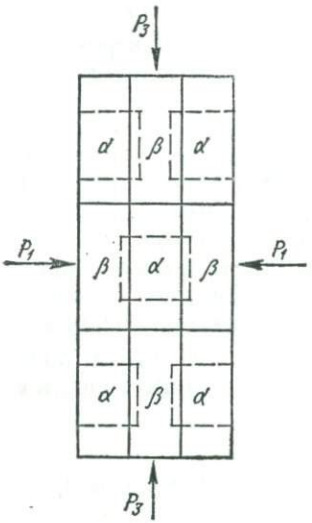

Рис. 49. Разрастание зародышей относительно более устойчивой фазы α в исходной фазе β.

Если трехмерные зародыши-кубики относительно более устойчивой фазы возникают в таком достаточно большом количестве **, равномерно распределяясь в объеме старой фазы, что они либо сразу, либо, что более вероятно, в процессе дальнейшего изменения массы придут в соприкосновение друг с другом по вершинам и ребрам, то образуется микрогетерогенная система соприкасающихся фаз-кубиков (параллелепипедов), грани которых перпендикулярны к главным напряжениям (рис. 49). Эта система должна перейти в соответствии с принципом максимального выигрыша общей свободной энергии в наиболее вероятное состояние, представленное относительно более устойчивой фазой.

Критический размер зародыша определяем, как обычно, из условия $\partial \Delta G/\partial l = 0$. Дифференцируя (IV.109), получим

$$\frac{\partial G^{\alpha}}{\partial l} = Cl^2 + Dl + E = 0, \qquad \text{(IV.123)}$$

где

$$C = \frac{3\Delta\mu^3_{\beta\to\alpha}}{a^3}; \quad D = \frac{2\left(\Delta\mu^2_{\beta\to\alpha} - \Delta\mu^3_{\beta\to\alpha}\right)}{a^2}; \quad E = \frac{\Delta\mu^1_{\beta\to\alpha} - \Delta\mu^2_{\beta\to\alpha}}{a}.$$

Из (IV.123) получаем величину критического размера

$$l = \frac{-D \pm \sqrt{D^2 - 4CE}}{2C}.$$

Полученные на примере фазовых переходов первого рода результаты, касающиеся схемы образования зародыша в негидростатически напряженной твердой фазе, а также перехода старой фазы в новую через стадию зародышеобразования, имеют достаточно общий характер и приложимы к другим инкогерентным фазовым переходам — первого рода, перекристаллизации анизотропных кристаллов и др.

* Длинное ребро параллельно P_i, для которого $\Delta\mu^i = \max$.

** Для этого вероятность образования зародышей данной фазы должна быть достаточно велика.

Эти результаты свидетельствуют, что абсолютно или относительно менее устойчивая фаза (одна из фаз первого или второго рода, анизотропный кристалл с некоторой кристаллографической ориентировкой в поле напряжений) должна перейти в абсолютно или относительно более устойчивую, где оценка устойчивости производится сравнением локальных разностей химических потенциалов в главных сечениях или другими способами, изложенными в этой главе при рассмотрении фазовых переходов.

При рассмотрении процесса зародышеобразования мы допускали, как обычно и делается, что зародыш имеет изометричную форму (в данном случае форму куба), для которой свободная поверхностная энергия минимальна. Учитывая, однако, что выигрыш свободной энергии (на 1 молекулу) может быть очень велик для разных направлений, а значение межфазной σ мало́ (соответственно и роль поверхностей энергии также незначительна), можно предположить, что образование зародыша будет сопровождаться бо́льшим выигрышем свободной энергии, если он будет иметь форму удлиненного параллелепипеда. Наибольшее ребро последнего будет параллельно главному напряжению, в направлении которого разность локальных химических потенциалов наибольшая. Схема (IV.105) образования зародыша фазы α в фазе β в этом случае примет более общий вид

$$\left|\begin{matrix}\text{Одномерный зародыш}\\(l_1)\text{ в направлении } P_1\end{matrix}\right| \to \left|\begin{matrix}\text{Двумерный зародыш}\\(l_1 l_2)\text{ в направлении } P_2\end{matrix}\right| \to \left|\begin{matrix}\text{Трехмерный зародыш}\\(l_1 l_2 l_3)\text{ в направлении } P_3\end{matrix}\right|,$$

где l_1, l_2, l_3 — ребра параллелепипеда, причем $l_1 < l_2 < l_3$. Соответственно сложнее будет и уравнение для свободной энергии

$$\Delta G^{\alpha} = (\Delta\mu^1_{\beta\to\alpha} - \Delta\mu^2_{\beta\to\alpha})\frac{l_1}{a} + (\Delta\mu^2_{\beta\to\alpha} - \Delta\mu^3_{\beta\to\alpha})\frac{l_1 l_2}{a^2} + \Delta\mu^3_{\beta\to\alpha}\frac{l_1 l_2 l_3}{a^3} + \\ + 2(l_1 l_2 + l_1 l_3 + l_2 l_3)\sigma.$$

Однако принципиальных различий между этой схемой и схемой (IV.105) не существует. Рассмотренный характер превращений $\beta \to \alpha$ (рис. 49) также, очевидно, не изменяется, если образовавшиеся зародыши будут иметь форму удлиненных параллелепипедов, а не кубиков.

ПРИМЕРЫ ИНКОГЕРЕНТНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

Фазовые переходы в системе SiO_2—Al_2O_3

Важнейшими минералами этой системы, образующимися при метаморфизме, а также в экспериментах, являются полиморфные модификации Al_2SiO_5 (андалузит, кианит, силлиманит), муллит и кварц. Равновесия андалузит — кианит, андалузит — силлиманит и силлиманит — кианит используются в петрологии для выяснения PT-условий метаморфизма. Построению PT-диаграммы этих равновесий и нахождению координат тройной точки андалузит — кианит — силлиманит посвящено много экспериментальных и теоретических

работ. Однако результаты этих исследований далеко не однозначны, как видно из приводимой на рис. 50 обзорной диаграммы [233, 209, 208, 194, 177, 223, 278, 279, 311, 247, 270, 185—187, 47, 129, 287—291, 128, 202, 246], и проблема построения истинной *PT*-диаграммы остается актуальной задачей экспериментальной минералогии.

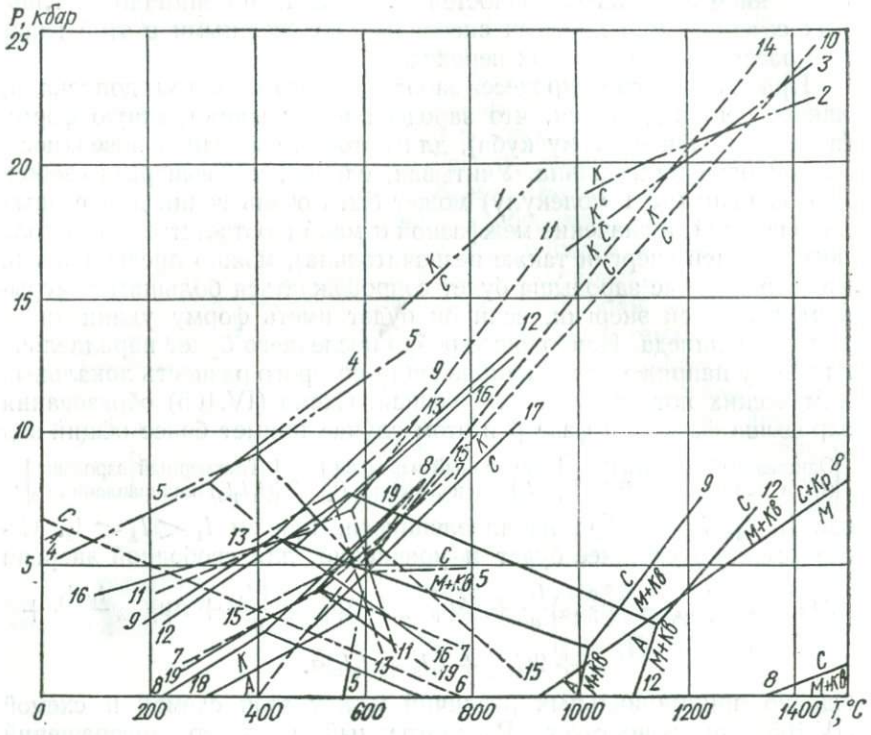

Рис. 50. Обзорная *PT*-диаграмма равновесий в системе SiO_2—Al_2O_3 по литературным данным:

1 — [233], *2* — [209], *3* — [208], *4* — [194], *5* — [177], *6* — [223], *7* — [278, 279], *8* — [311], *9* — [247], *10* — [270], *11* — [185, 186], *12* — [47], *13* — [129], *14* — [289], *15* — [287—291], *16* — [128], *17* — [187], *18* — [202], *19* — [246]. А — андалузит, К — кианит, М — муллит, С — силлиманит, Кв — кварц, Кр — корунд.

Знание истинного положения тройной точки на *PT*-диаграмме имеет важное значение и при рассмотрении влияния негидростатических напряжений в процессе метаморфизма на фазовые соотношения между андалузитом, силлиманитом и кианитом. Как отмечалось в гл. I, наибольшая степень негидростатичности поля напряжений, т. е. наибольшая разность между максимальным и минимальным главными напряжениями, может быть реализована лишь при сравнительно невысоких температурах — порядка 400—500° С, при которых степень текучести пород незначительна (по крайней мере, при сравнительно быстрых наложениях тектонических нагрузок). Линия равновесия (стабильный луч) андалузит — кианит проходит

через область наименьших температур (и давлений, как и линия андалузит — силлиманит). Поэтому можно сразу отметить, что превращение андалузит — кианит часто может протекать в условиях значительной неизотропности напряженного состояния метаморфических пород.

Стабильные лучи равновесий кианит — силлиманит и андалузит — силлиманит располагаются в области высоких температур. Поэтому если истинное положение тройной точки определяется сравнительно высокими значениями температуры и давления, то при превращениях андалузит — силлиманит и силлиманит — кианит степень негидростатичности метаморфической системы может быть невелика из-за повышенной пластичности и даже текучести метаморфических пород. Если же координаты тройной точки определяются небольшими значениями температуры и давления, то степень негидростатичности напряженного состояния метаморфической породы может быть велика и при переходах андалузит — силлиманит и силлиманит — кианит, особенно если при этом температура не слишком превышает температуру тройной точки.

Значительный разброс данных (рис. 50) требует, как отмечал У. Файф [225], выбора подходящего, т. е. по возможности более точного, метода для изучения равновесий в системе SiO_2 — Al_2O_3. Одним из таких методов является метод, основывающийся на определении свободных энергий Гиббса минералов из экспериментально находимых значений их растворимости в воде [112, 117—119, 277]. *PT*-кривые равновесий модификаций Al_2SiO_5 могут быть получены и по непосредственному соотношению величин их растворимости [202, 225].

Для определения свободных энергий минералов из данных их растворимости необходимо установить реакцию растворения данного минерала, получить количественные данные, и используя условия химического равновесия, найти связь между свободными энергиями минералов и величинами их растворимости [112, 117—119]. При этом для установления реакции растворения в опытах используются малые навески образца, чтобы зафиксировать исходный и конечный продукты в твердой фазе, а для получения количественных данных — большие навески.

Опыты показали [112, 118, 119], что андалузит, кианит, силлиманит и муллит растворяются в воде при температурах 400—530° С и давлениях 1300 бар резко инконгруэнтно с выносом в раствор кремнезема и образованием в твердом остатке глиноземной фазы — бемита (при $T = 400°$ С) или корунда (при $T > 400°$ С, а именно: при 420, 500 и 530° С). Следовательно, реакции растворения этих минералов при температурах 420—530° С можно записать так:

$$\underset{\text{андалузит, кианит, силлиманит}}{\underline{Al_2SiO_5}} \rightarrow \underset{\text{корунд}}{\underline{Al_2O_3}} + \underset{\text{раствор}}{\underline{SiO_2}},$$

$$\underset{\text{муллит}}{\underline{3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2}} \rightarrow \underset{\text{корунд}}{\underline{3Al_2O_3}} + \underset{\text{раствор}}{\underline{2SiO_2}}.$$

Определив условия химического равновесия для этих реакций и для реакции растворения кварца

$$\frac{SiO_2}{\text{кварц}} \rightarrow \frac{SiO_2}{\text{раствор}},$$

получим соотношения, связывающие свободные энергии образования минералов модификаций Al_2SiO_5 и муллита (из окислов) с содержаниями SiO_2 в растворе при растворении этих минералов и кварца [112, 118, 119]:

$$\Delta G_T^P (Al_2SiO_5) - \Delta G_T^P (\text{корунд}) - \Delta G_T^P (\text{кварц}) = RT \ln \frac{SiO_{2\,(Al_2SiO_5)}}{SiO_{2(\text{кварц})}},$$

$$\Delta G_T^P (\text{муллит}) - 3\Delta G_T^P (\text{корунд}) - 2\Delta G_T^P (\text{кварц}) = 2RT \ln \frac{SiO_{2(\text{муллит})}}{SiO_{2(\text{кварц})}}.$$

Были получены следующие значения содержаний кремнезема в воде при $P = 1300$ бар при растворении минералов [112, 118, 119], в г/л:

(SiO_2) (андалузит) = 0,84 при 500° С,

(SiO_2) (кианит) = 1,54 при 530° С,

(SiO_2) (силлиманит) = 0,98 при 530° С,

(SiO_2) (муллит) = 1,10 при 530° С.

Используя известные данные по растворимости кварца [259, 276, 80, 312], получим величины свободных энергий (из окислов), в ккал/моль:

ΔG_{773}^{1300} (андалузита) = — 2,005,

ΔG_{803}^{1300} (кианита) = — 1,310,

ΔG_{803}^{1300} (силлиманита) = — 2,031,

ΔG_{803}^{1300} (муллита) = — 3,700,

которые для стандартных условий будут равны (при пересчете использовались данные из [86]):

ΔG_{298}^{0} (андалузита) = — 2,074,

ΔG_{298}^{0} (кианита) = — 2,290,

ΔG_{298}^{0} (силлиманита) = — 1,793,

ΔG_{298}^{0} (муллита) = — 1,865.

Полученные величины свободных энергий модификаций Al_2SiO_5 хорошо согласуются с таковыми в работе Д. Вейла [311], в которой они установлены на основе экспериментального определения активности SiO_2 в расплавах системы Al_2O_3 — SiO_2 — Na_3AlF_6, а также с результатами Л. Андерсона и О. Клеппы [187].

Полученное значение свободной энергии муллита довольно близ-

ко к величине, приведенной в работе Д. Вальдбаума [308], в которой использовались экспериментальные определения активности кремнезема в силикатном расплаве [208].

Используя полученные значения свободных энергий и другие известные термодинамические константы минералов Al_2SiO_5 и муллита [86, 88, 298], получим PT-диаграмму системы SiO_2 — Al_2O_3, приведенную на рис. 51 [119]. С учетом погрешностей в величинах растворимости и соответственно ΔG_T^P, положение кривых андалу-

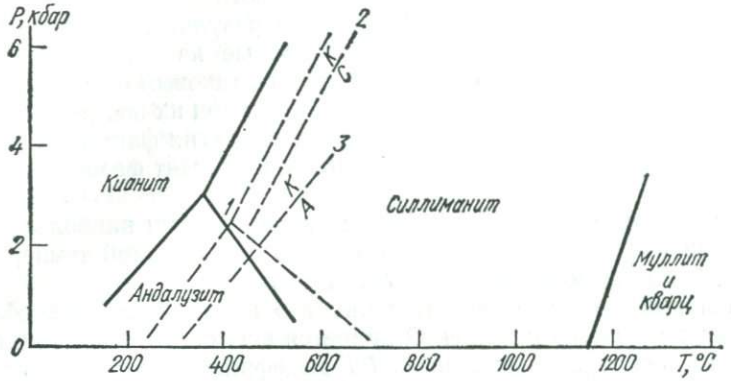

Рис. 51. PT-диаграмма систем SiO_2 — Al_2O_3 (по данным Г. Т. Остапенко и Л. П. Тимошковой [119]).

Штриховые линии по данным: *1* — Д. Вейла [311], *2* — П. Андерсона и О. Клеппы [187], *3* — Г. Брауна и У. Файфа [202]. К — кианит, А — андалузит, С — силлиманит.

зит — кианит и силлиманит — кианит определено с точностью примерно до 1 кбар, что дает неопределенность в положении тройной точки примерно $\pm 50°$ С. Положение линии андалузит — силлиманит может казаться более неопределенным из-за малых значений изменений энтропии и объема при этом переходе. Однако из величин растворимости непосредственно следует, что кривая равновесия андалузит — силлиманит должна проходить при $P = 1300$ бар через точку, близкую к $T = 500$—$530°$ С. Координаты тройной точки нонвариантного равновесия андалузит — силлиманит — кианит составляют $T \approx 350°$ С и $P = 3$ кбар, т. е. лежат в области сравнительно низких температур и давлений.

Полученная PT-диаграмма близка к диаграмме Д. Вейла [311], построенной также с помощью экспериментально найденных свободных энергий минералов. В области низких параметров располагается кривая кианит — андалузит, полученная Г. Брауном и У. Файфом [202] из сопоставления растворимостей этих минералов в воде, а также кривая кианит — силлиманит, рассчитанная по теплотам растворения П. Андерсоном и О. Клеппой [187] (рис. 50, 51).

Из экспериментальных кривых, построенных на основании непосредственного изучения фазового перехода, лучше всего согласуются с нашей диаграммой кривые кианит — силлиманит и

андалузит — кианит, установленные Р. Ньютоном [278, 279] и С. Матсушимой с соавторами [270] опытами при достаточно высоких температурах (700—800° С) и в присутствии водной фазы (рис. 50, 51).

Тройная точка нашей диаграммы расположена по давлению существенно ниже (на 4—6 кбар) тройных точек, определенных в экспериментах П. Белла [194], Н. И. Хитарова, В. А. Пугина и др. [177, 129, 128].

При существующих расхождениях в определении *PT*-диаграммы модификаций Al_2SiO_5 трудно отдать абсолютное предпочтение какому-либо одному результату или группе результатов. Однако следует отметить, что диаграммы, полученные из экспериментально найденных термодинамических констант (к таковым относится и наша диаграмма), имеют то преимущество, что при их построении отпадает необходимость учета кинетических и других факторов, влияющих на результаты опытов, в которых происходят фазовые превращения.

Из результатов опытов с фазовыми переходами наиболее достоверными представляются данные опытов при высокой температуре и гидростатическом давлении [278, 279, 270].

Изложенное выше свидетельствует в пользу того, что область низких температур и давлений является вполне реальной для положения моновариантных кривых *PT* модификаций Al_2SiO_5, установленных в нашей и других работах (анализ многих аспектов проблемы экспериментального изучения равновесий Al_2SiO_5 дается в работах [129, 246, 316, 237, 127]).

Поле муллит + кварц на нашей диаграмме граничит только с полем силлиманита, а равновесие андалузит = муллит + кварц, приводимое в некоторых работах [38, 188, 203, 112], отсутствует. Этот вывод, требующий, по мнению В. А. Пугина и Н. И. Хитарова [129], доказательства, согласуется с данными Е. Альтхауза [184]. Следует иметь в виду, что в тех экспериментах, в которых ассоциация муллит + кварц синтезируется из андалузита при относительно низких температурах (500—700° С) [38, 188, 203, 112], на основании чего на *PT*-диаграмме выделяется соответствующее равновесие, андалузит является не аналогом природного минерала, а так называемым *X*-андалузитом, свойства которого отличны от природного [188].

Положение тройной инвариантной точки в области сравнительно невысоких температур и давлений (рис. 51) согласуется и с некоторыми геологическими наблюдениями. Так, по данным А. Хитанен [244], все три модификации Al_2SiO_5 образуются в метаморфических сланцах при температуре ~400° С, в условиях проявления различных напряжений (стресса). На столь низкую температуру, близкую, по мнению А. Хитанен, к температуре тройного равновесия, указывает ассоциация в породах, содержащих эпидот и плагиоклаз (An_{36}). В работе М. С. Рапопорта [133] отмечается, что кианитовые алюмокварциты приурочены к экзоконтактам разгнейсованных и динамометаморфизованных плагиогранитов и формировались при температурах не выше альбит-эпидот-амфиболитовой фации

и литостатических давлениях до ~1,5 кбар (глубина до 5 км). Он приходит к выводу, что при образовании кианита не могли развиваться столь большие температуры и давления, которые следуют из некоторых экспериментальных данных. Ф. Тернер и Дж. Ферхуген [162], Х. Винклер [315] и Ф. Тернер [306] указывали, что кианит появляется при высокой температуре кварц-альбит-эпидот-альмандиновой субфации зеленосланцевой фации (т. е. раньше начала амфиболитовой фации) или же в биотитовой зоне фации зеленых сланцев.

Интересный пример формирования кианита при особенно низких параметрах *PT* дает А. Кронер [260]. Кианит встречается в слабо метаморфизованных филлитах в ассоциации с мусковитом, альбитом, гематитом, кварцем и каолинитом (последний является продуктом разложения мусковита). Температура и давление не достигали, по А. Кронеру, 360° С и 2 кбар. Этому исследователю удалось экспериментально синтезировать кианит из измельченной породы при комнатной температуре и однонаправленном давлении нагрузки 1,2—2,27 кбар.

О низких *PT*-условиях формирования кианита свидетельствуют и наблюдения М. Асертона и др. [190], согласно которым кианит образовывался в близповерхностных условиях в контактных ореолах при давлениях ниже 2—3 кбар.

Согласующееся с приведенными выше петрографическими исследованиями положение тройной инвариантной точки андалузит — силлиманит — кианит в области низких *PT*-параметров свидетельствует о том, что образование этих минералов может происходить в условиях резко выраженного негидростатического поля напряжений, достигающего нескольких килобар. Поэтому представляется весьма вероятной реализация рассмотренных неравновесных состояний одно- и разнонаправленного превращения между любыми двумя и, в особо сложных случаях, между тремя минералами, когда минимальное главное сжимающее напряжение лежит в поле андалузита, среднее — в поле силлиманита, а максимальное — в поле кианита. Из доказанной неприложимости в общем случае правила фаз (IV.85) — (IV.88) следует, что часто наблюдаемое совместное нахождение двух, а иногда и трех модификаций Al_2SiO_5 нельзя объяснить тем, что при некотором напряженном состоянии имело место фазовое равновесие.

Наблюдаемое иногда совместное нахождение двух или даже трех минералов Al_2SiO_5 в породе с явными признаками деформации можно объяснить, учитывая роль дополнительно наложенных кинетических факторов, действием при метаморфизме негидростатического поля напряжений, создающего условия разнонаправленного фазового превращения. Действие негидростатического поля напряжений может оказаться эффективным даже за сравнительно короткий интервал времени его существования в связи с доказанным экспериментально [214] каталитическим эффектом сдвиговых деформаций при фазовых переходах, в том числе и между модификация-

ми Al_2SiO_5. Все же кратковременное существование избыточных направленных давлений, по-видимому, не может сразу привести к полному фазовому переходу *. Меняющимися (во времени) этими давлениями в условиях данной температуры и глубины можно объяснить появление всех трех модификаций в породе. Так, если температура и литостатическое давление отвечают полю андалузита, то в «спокойной» тектонической обстановке должен быть устойчивым андалузит. Возникновение в породе максимального направленного давления P_{max}, попадающего (для данной температуры) в поле силлиманита или кианита, может вызвать превращения (не прошедшие, однако, до конца) андалузита в силлиманит или кианит, а также силлиманита в кианит.

Фазовый переход кальцит — арагонит

Согласно экспериментальным данным [252, 207, 266, см. также 141], кривая кальцит — арагонит располагается в области малых температур и высоких давлений, т. е. в условиях, при которых возможна реализация достаточно резко выраженного негидростатически напряженного состояния даже у сравнительно пластичных минералов, какими являются кальцит и арагонит.

Р. Колеман и Д. Ли [213] рассмотрели влияние избыточного однонаправленного негидростатического давления, возникающего при горообразовании, на равновесие кальцит — арагонит в прослоях и жилах карбоната кальция среди базальтовых пород в условиях фации глаукофановых сланцев. Основываясь на предполагаемом малом геотермическом градиенте под океанами, по Ф. Берчу, они приняли, что на глубинах 10 и 20 км, которым соответствуют литостатические давления 2,7 и 5,5 кбар, температуры составляют 140 и 290° С. Эти параметры отвечают полю устойчивости кальцита (рис. 52). Под действием горизонтально направленного тектонического избыточного давления P_{max} возникает негидростатическое поле напряжений с минимальным напряжением (P_{min}), ориентированным вертикально и равным литостатическому давлению (2,7 и 5,5 кбар), и промежуточным напряжением ($P_{пр}$), ориентированным, как и P_{max}, горизонтально. Величину $P_{пр}$ эти авторы условно принимают равной либо P_{min}**, либо P_{max}. Максимальная величина наибольшего главного напряжения P_{max} находится из условия $P_{max} - P_{min} = 2\tau_{max}$, где τ_{max} — максимальная прочность на сдвиг базальтов, принятая равной 3 кбар. Таким образом, наиболь-

---

* Помимо обычных кинетических особенностей фазового перехода, следует также учитывать, что процесс окончательного фазового превращения замедляется вследствие временного образования относительно менее устойчивой фазы в условиях разнонаправленного превращения (последняя со временем должна заместиться относительно более устойчивой).

** В связи с обычной линейной вытянутостью тектонических структур этот вариант представляется более реальным.

шая разность между P_{max} и P_{min} составляет 6 кбар (эта величина, однако, не кажется бесспорной для прослоев и жил кальцита в базальтовых слоях [141]), а сами значения P_{max}, равные для глубин 10 и 20 км соответственно 8,7 и 11,5 кбар, попадают в поле устойчивости арагонита (рис. 52). Термодинамическую устойчивость той или иной модификации Р. Колеман и Д. Ли оценивают величи-

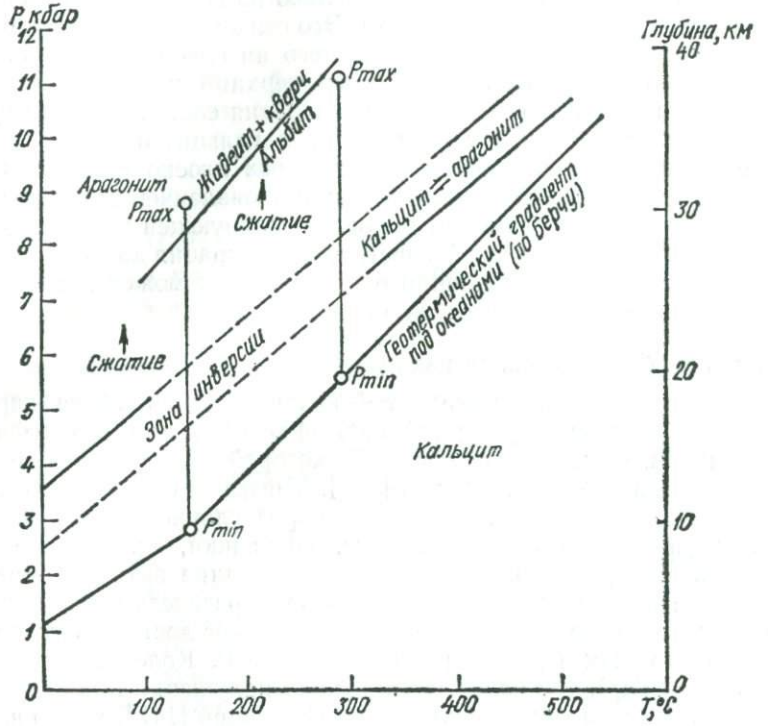

Рис. 52. Диаграмма равновесий кальцит — арагонит и альбит — жадеит + кварц [141].

ной среднего давления $\overline{P} = \frac{1}{3}(P_{min} + P_{пр} + P_{max})$, т. е. руководствуются фактически теорией абсолютного химического потенциала $\mu = u - Ts + \overline{P}v$. При $P_{пр} = P_{min}$ величины $\overline{P}$, равные 4,7 и 7,5 кбар для глубин 10 и 20 км, попадают либо на границу зоны перехода, либо в пределы последней (рис. 52), поэтому остается неясным, какая фаза устойчива. При $P_{пр} = P_{max}$ величины $\overline{P}$, равные соответственно 6,7 и 9,5 кбар, попадают в поле арагонита, и эти условия, согласно Р. Колеману и Д. Ли, отвечают устойчивости арагонита.

С позиций развиваемой в этой работе теории локального соотношения химических потенциалов негидростатическое поле напряжений, предполагаемое авторами [213], отвечает состоянию разнона-

правленного превращения

кальцит → арагонит в граничных плоскостях, нормальных к P_{max},
арагонит → кальцит в граничных плоскостях, нормальных к P_{min}.

Оценка относительно большей устойчивости производится по величине $\frac{1}{2}(P_{max} + P_{min})$, которая для глубин 10 и 20 км равна соответственно 5,7 и 8,5 кбар и попадает либо на верхнюю границу зоны перехода, либо в поле арагонита. Это свидетельствует об относительно большей устойчивости последнего на глубине 20 км и, вероятно, на глубине 10 км (учитывая верхний предел границы), хотя на этой глубине возможна и реализация состояния непрерывного превращения кальцит → арагонит → кальцит и т. д.

Если скорость массообмена в граничных плоскостях, нормальных к P_{max}, существенно выше в связи с проявлением здесь сдвиговой пластической деформации пород, активирующей твердые фазы (искажения кристаллической решетки, концентрация дефектов и др.), то состояния разнонаправленного превращения может и не быть, т. е. будет образовываться только арагонит.

Реакция альбит = жадеит + кварц

Образование ассоциации жадеит + кварц вместо альбита характерно для низкотемпературной (300—400° С) фации глаукофановых сланцев, отличительной чертой которой являются также высокие давления воды и нагрузки [162]. Учитывая столь низкие температуры и достаточно жесткий тип пород глаукофановой фации (метаморфизованные базальты, туфы, граувакки, кремнистые породы), вполне реально допустить существование высокой степени негидростатических состояний, при которых разность максимального и минимального главных напряжений может достигать нескольких килобар, как в рассмотренном примере Р. Колемана и Д. Ли (порядка 6 кбар), тем более что признаки нарушений в породе свидетельствуют о высокой скорости их деформаций [141], т. е. о высокой скорости приложения направленных сил. Линия равновесия альбит = жадеит + кварц располагается в области очень больших давлений [226, 196], ее с трудом могут «достигнуть» значения P_{max}, определенные в модели Р. Колемана и Д. Ли (рис. 52). Однако наличие в жадеите железа (акмитовая составляющая), характерное для глаукофановых сланцев, может сильно понизить давление, при котором образуется этот минерал [166, 212], в результате чего величина $\frac{1}{2}(P_{min} + P_{max})$, определяющая состояние относительно большей устойчивости, может попасть в поле ассоциации жадеит + + кварц.

Переход кварц — коэсит

При фазовых переходах степень негидростатичности напряженного состояния может быть значительной и при достаточно высоких температурах, если сами минеральные фазы имеют высокую механи-

ческую прочность. Так, переход кварц — коэсит в интервале температур 550°—1000° С может осуществляться в условиях большой разности между P_{max} и P_{min} — порядка 10 кбар. Так, при $T = 500°$ С и поддерживающем (боковом) давлении (P_{min}) 25 кбар максимальное значение ($P_{max} - P_{min}$) составляет 25 кбар [250]. На рис. 53 приведена кривая равновесия кварц — коэсит, по Ф. Бойду и Дж. Ингленду [198] и нанесены P_{min} и P_{max}, причем условно принято, что $P_{max} - P_{min} = 5$ кбар. Поскольку точка, соответствующая $\frac{1}{2}(P_{min} + P_{max})$, находится в поле коэсита, то случай, показанный на рис. 53, отвечает относительно более устойчивому состоянию коэсита.

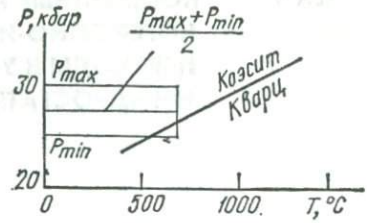

Рис. 53. *PT*-диаграмма равновесия кварц — коэсит, по Ф. Бойду и Дж. Ингленду [198].

Переходы орто- — клиноэнстатит, волластонит — псевдоволластонит, орто- — клинофферросилит

Эти переходы сопровождаются столь незначительными энтропийным и объемным эффектами, что формально близки к фазовым переходам второго рода. Р. Коу [210] предложил уравнение фазового равновесия в зависимости от сдвигового напряжения для перехода орто- — клиноэнстатит, рассматривая его как когерентный. Однако, несмотря на экспериментальные данные, свидетельствующие, что клиноэнстатит сравнительно часто образуется при действии сдвиговых деформаций на ортоэнстатит [234, 283, 284, 293], остается недоказанным когерентный и обратимый характер этого превращения. Согласно Дж. Смиту [299], наблюдаемое в опытах образование клиноэнстатита из ортоэнстатита при сдвиговых напряжениях и деформациях является следствием необратимого процесса. Поэтому реальным остается предположение об инкогерентности этого превращения. При рассмотрении инкогерентных переходов второго рода на примере изотропных тел было показано, что сдвиговое напряжение всегда смещает равновесие в сторону более жестких фаз. Если допустить, что в перечисленных выше парах минералов более жесткими являются клиноэнстатит, волластонит, клинофферросилит (мольные объемы их меньше, хотя и на крайне незначительную величину), то тогда эти минералы будут более устойчивы в условиях негидростатического напряжения.

ГЛАВА V КОГЕРЕНТНЫЕ И КОМБИНИРОВАННЫЕ КОГЕРЕНТНО-ИНКОГЕРЕНТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В УСЛОВИЯХ НЕГИДРОСТАТИЧЕСКОГО НАПРЯЖЕНИЯ

Как отмечалось выше, принципиальная особенность когерентного фазового перехода заключается в коллективном смещении частиц исходной кристаллической решетки, что приводит к образованию закономерно ориентированного (по элементам симметрии) монокристалла новой фазы на месте монокристалла старой фазы. Отсутствие резких межфазных границ и диффузионного переноса частиц через эти границы отличает когерентные переходы от инкогерентных, важнейшей особенностью которых является автономный межфазный обмен на различных поверхностях, ограничивающих твердое тело.

К классу когерентных фазовых превращений относится, как доказано экспериментально Р. Коу и М. Патерсоном [211], α-β-переход в кварце — важнейшем минерале земной коры. В связи с этим анализ термодинамических особенностей когерентных переходов в негидростатических условиях, часто реализуемых в земной коре, представляет определенный интерес для петрологии.

Мы ограничимся рассмотрением только когерентных полиморфных переходов и не будем затрагивать когерентные превращения другого характера, о которых упоминалось выше (см. последний раздел гл. III).

КОГЕРЕНТНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В МОНОКРИСТАЛЛЕ. УСЛОВИЕ РАВНОВЕСИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

На рис. 54 схематически показано когерентное превращение монокристалла α в монокристалл β в негидростатическом поле напряжений. В общем случае это превращение сопровождается изменением формы и объема, причем последний меняется неравномерно в трех направлениях. Изменение формы и объема, часто называемое деформацией превращения, приводит к совершению механической работы при переходе $\alpha \rightarrow \beta$ одновременно против всех сил негидростатического поля напряжений вследствие одновременного перемещения в пространстве границ твердого тела.

Зависимость между изменением температуры и изменениями компонентов тензора напряжений при когерентном переходе может быть совершенно строго установлена с помощью метода термодинамического цикла [165]. По аналогии с циклом, состоящим из двух изотермо-изобар и адиабат в условиях гидростатического давления [3],

рассматриваем цикл из двух изотерм (T и $T - \mathrm{d}T$) при фиксированных компонентах напряжения (σ_{ij} и $\sigma_{ij} + \mathrm{d}\sigma_{ij}$ соответственно) и двух адиабат. Этот цикл представляет собой изотермическое превращение $\alpha \to \beta$ (при T, σ_{ij}) и $\beta \to \alpha$ ($T - \mathrm{d}T, \sigma_{ij} + \mathrm{d}\sigma_{ij}$) и адиабатическое расширение и сжатие фаз β и α. Общее уравнение к. п. д. цикла с изотермами T и $T - \mathrm{d}T$ имеет, как известно, следующий вид:

$$\mathrm{d}T/T = \delta W/\Delta H, \tag{V.1}$$

где T — абсолютная температура, ΔH — изменение теплоты при фазовом переходе, δW — механическая работа при циклическом когерентном превращении $\alpha \to \beta \to \alpha$. Величина этой работы определяется выражением

$$\delta W = -v_\alpha u_{ij} \mathrm{d}\sigma_{ij}, \tag{V.2}$$

где по индексам i,j ($i,j = 1, 2, 3$) производится суммирование, т. е. равенство (V.2) представляет собой девятичленную сумму, u_{ij} — компоненты тензора деформации превращения $\alpha \to \beta$ (величина деформации превращения принимается крайне малой, что вполне соответствует когерентным переходам); σ_{ij} — компоненты тензора напряжений, v_α — мольный объем фазы α в точке перехода. Мольный объем фазы β в точке перехода

$$v_\beta = v_\alpha + v_\alpha (u_{11} + u_{22} + u_{33}).$$

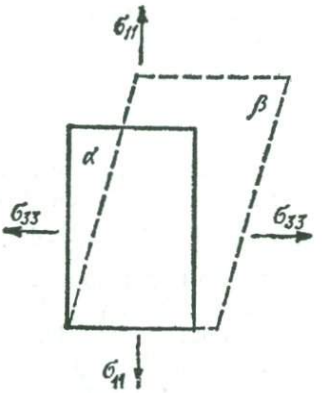

Рис. 54. Общий случай деформации превращения при когерентном переходе. Неизотропное расширение и сдвиг.

Подставляя (V.2) в (V.1) и принимая, что $\Delta H/T = \Delta s = s_\beta - s_\alpha$ (энтропия перехода), приходим к обобщенному уравнению Клаузиуса — Клапейрона

$$\mathrm{d}T = -\frac{1}{\Delta s} v_\alpha u_{ij} \mathrm{d}\sigma_{ij}. \tag{V.3}$$

Р. Коу и М. Патерсон [211], постулируя для твердой фазы следующее выражение химического потенциала:

$$\mu = u - Ts - v^0 \sigma_{ij} \varepsilon_{ij} + v^0 \overline{P} \tag{V.4}$$

и применяя общее условие равновесия $\mathrm{d}\mu_\alpha = \mathrm{d}\mu_\beta$, получили обобщенное уравнение Клаузиуса — Клапейрона вида

$$\mathrm{d}T = -\frac{1}{\Delta s} v_\alpha^0 \Delta\varepsilon_{ij} \mathrm{d}\sigma_{ij}. \tag{V.5}$$

В уравнениях (V.4) и (V.5) μ — химический потенциал твердой фазы; v^0 и v_α^0 — мольный объем твердой фазы, в частности фазы α, в некотором исходном состоянии (но не в точке перехода); ε_{ij} — компоненты тензора деформации, приводящей фазу α к состоянию

в точке перехода; $\Delta\varepsilon_{ij}$ — компоненты деформации превращения; $\overline{P}$ — среднее давление.

Уравнения (V.5) и (V.3) по численному значению практически совпадают, поскольку $u_{ij} = \Delta\varepsilon_{ij}$, а v_α практически равно v_α^0 из-за крайне малой деформации твердых тел. Следовательно, при конкретных расчетах можно пользоваться любым из этих уравнений. Однако в чисто термодинамическом отношении уравнение (V.3) представляется более строгим *, поскольку оно получено непосредственно из цикла, тогда как в основе вывода (V.5) лежит постулирование некоторой функции (V.4) как химического потенциала твердого тела. Интересно отметить, что благодаря малой величине члена $v^0\sigma_{ij}\varepsilon_{ij}$ значение этого потенциала весьма близко к значению не раз упоминавшегося выше среднего химического потенциала

$$\mu = u - Ts + v\overline{P}. \tag{V.6}$$

Однако полученное с помощью (V.4) уравнение перехода (V.5) существенно отличается ** от уравнения перехода, полученного на основе (V.6): $\mathrm{d}T = \frac{\Delta v}{\Delta s}\,\mathrm{d}\overline{P}$. Результаты совпадут только при условии, что деформация превращения сводится к изотропному расширению, при котором $\Delta\varepsilon_{11} = \Delta\varepsilon_{22} = \Delta\varepsilon_{33}$.

А. Маклеллен [274], недавно М. Патерсон [281], Р. Флетчер [224] и П. Робин [294] рассмотрели равновесие твердых тел, связанных когерентным превращением, исходя из условий химического равновесия по когерентной границе между фазами. Это условие определяется из более общего условия, в соответствии с которым виртуальное перемещение массы из одной фазы в другую через когерентную границу не приводит к изменению общей внутренней энергии и энтропии системы ($\Delta U = \Delta S = 0$), а также остаются неизменными общий объем и полная работа над системой ($\Delta V = \Delta W = 0$). Такой подход полностью аналогичен методу Дж. В. Гиббса для определения условий локального равновесия твердого тела с жидкостью по граничной поверхности.

Согласно М. Патерсону [281], условие когерентного равновесия имеет вид

$$\Delta F = \Delta u - T\Delta s - v_0\delta_{ij}\Delta\varepsilon_{ij} = 0.$$

Дифференцируя его по σ_{ij}, получим обобщенное уравнение Клаузиуса — Клапейрона (V.5) [281]. М. Патерсон отмечает, что этот результат аналогичен полученному ранее А. Маклелленом [274]:

$$\Delta F = \Delta u - T\Delta s - \sigma_{ij}\Delta v_{ij} = 0,$$

---

* Разница между (V.3) и (V.5) определяется членом более высокого порядка: $\frac{1}{\Delta s}\,v_\alpha^0(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33})\Delta\varepsilon_{ij}\mathrm{d}\sigma_{ij}$.

** Это достигается введением одинакового члена $v^0\overline{P}$ в выражение (V.4) для μ_α и μ_β [211].

где $\Delta v_{ij} = v_{ij}^{\alpha} - v_{ij}^{\beta}$ — разность объемных коэффициентов фаз α и β ($v_{ij} = v_0\varepsilon_{ij}$ для каждой фазы). Из последнего уравнения следует, по А. Маклеллену, равенство химических потенциалов при когерентном равновесии

$$\mu_\alpha = u_\alpha - Ts_\alpha - \sigma_{ij}v_{ij}^{\alpha} = u_\beta - Ts_\beta - \sigma_{ij}v_{ij}^{\beta} = \mu_\beta.$$

В этих определениях химического потенциала члены $\sigma_{ij}v_{ij}^{\alpha}$ и $\sigma_{ij}\ v_{ij}^{\beta}$ имеют меньший порядок по сравнению с членом типа Pv в выражении химического потенциала для гидростатического давления.

П. Робин [294] считает, что условия равновесия по когерентной границе, полученные А. Маклелленом [274], М. Патерсоном [281] и Р. Флетчером [224], справедливы только для когерентного перехода, сопровождающегося весьма малой деформацией превращения. Он детально рассматривает движение когерентной границы при фазовом переходе и приходит к условию равновесия (в принципе сходному с предыдущими), которое, как он считает, применимо и для переходов, сопровождающихся конечным изменением объема и формы фаз:

$$\Delta u - T\Delta s - P\varepsilon - \gamma_i\tau_i = 0,$$

где P и τ_j — нормальная и касательные компоненты силы, действующей на когерентную границу; ε и γ_i — нормальное и касательные смещения когерентной границы при переносе массы фазы через нее. При выборе состояния когерентного равновесия в качестве исходного условие равновесия принимает, согласно П. Робину [294], вид

$$\Delta u - T\Delta s + P\Delta v - \gamma_i\tau_i = 0$$

или

$$(u_\alpha - Ts_\alpha + Pv_\alpha) - (u_\beta - Ts_\beta + Pv_\beta) - \gamma_i\tau_i = 0,$$

где выражения в скобках не являются химическими потенциалами.

Р. Флетчер [224] считает, что при когерентном перемещении межфазной границы не должна нарушаться (макроскопически) сплошность по обе ее стороны и должны оставаться неизменными отрезки длины (в обоих кристаллах), параллельные плоскости когерентной границы. Это условие (выраженное в равенстве нулю трех из шести компонентов деформации превращения) требует, чтобы напряженное состояние в кристаллах, находящихся в когерентном равновесии, было различным. Такой результат не согласуется с общим подходом в работах [274, 281, 211], в которых обе равновесные фазы рассматриваются при одинаковом напряженном состоянии. Р. Флетчер приходит к заключению о зависимости условия когерентного равновесия от ориентировки когерентной границы в поле напряжений, подобно условию локального равновесия в теориях Дж. В. Гиббса, У. Кэмба и др. Следует, однако, заметить, что Р. Флетчер к когерентным переходам относит превращения, сопровождающиеся незначительной диффузией, например процессы рекристаллизации. В действительности же это типичные инкогерентные

переходы, и условия равновесия на той или иной границе фаз имеют локальный характер. Когерентные переходы, как они представляются в данной работе, а также в работах [211, 281], Р. Флетчер относит к разряду особых когерентных переходов, при которых превращение происходит одновременно во всем объеме фазы. Термодинамические особенности таких переходов он не рассматривает, однако отмечает, что в этом случае на компоненты деформации уже не накладываются дополнительные условия равенства нулю части из них.

Кратко резюмируя изложенные интересные работы [274, 281, 211, 294, 224], следует отметить, что использование понятия когерентной границы для анализа равновесия между фазами не всегда удобно. Не совсем ясно определение когерентности границы и условия равновесного ее смещения. Используемое авторами определение «перенос вещества через границу» носит формальный характер, так как переноса как такового нет. При детальном рассмотрении движения когерентной границы, вызванной «переносом массы», необходимо учитывать не только ее смещение в разных направлениях, но и возможное изменение ее площади.

Отмеченные трудности совершенно не возникают, когда мы определяем условие равновесия с помощью общего термодинамического метода — метода термодинамического цикла. Очевидно, что этот метод применим в равной мере к переходам, сопровождающимся бесконечно малой или конечной деформацией превращения.

Остановимся на выводе химического потенциала, отвечающего когерентным фазам (и когерентным превращениям) при негидростатическом напряжении [105] (определение химического потенциала другими авторами не является, как было показано, однозначным). Выражение химического потенциала можно получить чисто формально, исходя из обобщенного уравнения Клаузиуса — Клапейрона. Заметим, что формализм такого вывода оправдан спецификой когерентных превращений, при которых не происходит диффузионного переноса массы компонента через границу фаз, и изменение массы фазы означает возникновение некоторого объема новой фазы на месте старой (движение когерентной фазовой границы можно рассматривать и как возникновение некоторого небольшого объема новой фазы на месте объема старой, примыкающего к когерентной границе). Представление равновесия как равновесия динамического в смысле молекулярного обмена, очевидно, также неприемлемо для когерентных переходов.

Для получения выражения химического потенциала преобразуем уравнение (V.3)

$$\Delta s \mathrm{d}T = -v_\alpha (u_1 + u_2 + u_3) \frac{u_1 \mathrm{d}\sigma_1 + u_2 \mathrm{d}\sigma_2 + u_3 \mathrm{d}\sigma_3}{u_1 + u_2 + u_3} - \\ - v_\alpha (u_4 + u_5 + u_6) \frac{u_4 \mathrm{d}\sigma_4 + u_5 \mathrm{d}\sigma_5 + u_6 \mathrm{d}\sigma_6}{u_4 + u_5 + u_6}, \qquad (V.7)$$

где введены обозначения [286]: $u_i = u_{ii}$, $\sigma_i = \sigma_{ii}$ $(i = 1, 2, 3)$; $u_4 = u_{23} + u_{32}$, $u_5 = u_{31} + u_{13}$, $u_6 = u_{12} + u_{21}$, $\sigma_4 = \sigma_{23} = \sigma_{32}$; $\sigma_5 = \sigma_{31} = \sigma_{13}$; $\sigma_6 = \sigma_{12} = \sigma_{21}$.

Первый член правой части (V.7) представляет работу (совершенную за цикл), связанную с изменением объема (объемная работа), а второй член — работу, связанную с изменением формы (работа сдвига). Величина $v_\alpha (u_1 + u_2 + u_3)$ — изменение мольного объема (полное) при фазовом переходе будет

$$v_\alpha (u_1 + u_2 + u_3) = v_\alpha \frac{\Delta v}{v_\alpha} = \Delta v = v_\beta - v_\alpha.$$

По аналогии величину $v_\alpha (u_4 + u_5 + u_6)$ можно назвать полным изменением формы (полный сдвиг) при фазовом переходе и обозначить через $\Delta\Theta = \Theta_\beta - \Theta_\alpha$ (если принять, что в исходном состоянии нет поворота граней относительно осей координат, то $\Theta_\alpha = 0$ и $\Delta\Theta = \Theta_\beta$). Введем также обозначения: $\frac{u_r}{u_1 + u_2 + u_3} = \lambda_r$ $(r = 1, 2, 3)$; $\frac{u_s}{u_4 + u_5 + u_6} = \lambda_s$ $(s = 4, 5, 6)$, где λ_r (т. е. $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$) и λ_s (т. е. $\lambda_4, \lambda_5, \lambda_6$) — доли удлинения (относительного) и сдвига в трех разных направлениях, так что $\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 = 1$; $\lambda_4 + \lambda_5 + \lambda_6 = 1$.

С учетом всех указанных обозначений представим обобщенное уравнение Клаузиуса — Клапейрона (V.7) в следующем виде:

$$(s_\beta - s_\alpha)\, dT = -(v_\beta - v_\alpha)\, \lambda_r d\sigma_r - (\Theta_\beta - \Theta_\alpha)\, \lambda_s d\sigma_s, \qquad (V.8)$$

где по индексам r $(r = 1, 2, 3)$ и s $(s = 4, 5, 6)$ производится суммирование. Переписав это уравнение следующим образом:

$$-s_\alpha dT - v_\alpha \lambda_r d\sigma_r - \Theta_\alpha \lambda_s d\sigma_s = -s_\beta dT - v_\beta \lambda_r d\sigma_r - \Theta_\beta \lambda_s d\sigma_s,$$

полагаем, что оно выражает условие равновесия в виде $d\mu_\alpha = d\mu_\beta$. Тогда левая и правая части этого равенства равны соответственно $d\mu_\alpha$ и $d\mu_\beta$, т. е. в общем случае для когерентной фазы имеем

$$d\mu = -s dT - v\lambda_r d\sigma_r - \Theta\lambda_s d\sigma_s, \qquad (V.9)$$

из чего следует выражение химического потенциала

$$\mu = u - Ts - v\lambda_r \sigma_r - \Theta\lambda_s \sigma_s. \qquad (V.10)$$

Из общего определения химического потенциала легко получаются различные частные его выражения, характеризующие конкретный когерентный переход. Так, если при переходе деформация сдвига отсутствует ($\lambda_s = 0$), т. е. происходит только неизотропное (неравностороннее) расширение (или сжатие), то

$$\mu = u - Ts - v(\lambda_1\sigma_1 + \lambda_2\sigma_2 + \lambda_3\sigma_3). \qquad (V.11)$$

К переходам такого рода относится $\alpha \rightleftarrows \beta$-переход в кварце [211]. В этом случае относительное удлинение в направлении оптической оси кварца равно 0,0012, а в направлениях, перпендикулярных к оси,— 0,0027, т. е. примерно в два раза больше. Если монокристалл кварца ориентирован оптической осью параллельно σ_1, то $u_1 = 0{,}0012$, $u_2 = u_3 = 0{,}027$, а если ось монокристалла параллельна σ_2, то $u_2 = 0{,}0012$, $u_1 = u_3 = 0{,}027$. Из этих данных следует, что при первом варианте ориентировки кварца его химический

потенциал

$$\mu_\alpha = u_\alpha - Ts_\alpha - v_\alpha (0{,}18\sigma_1 + 0{,}41\sigma_2 + 0{,}41\sigma_3), \qquad (V.12)$$

а при второй ориентировке —

$$\mu_\alpha = u_\alpha - Ts_\alpha - v_\alpha (0{,}41\sigma_1 + 0{,}18\sigma_2 + 0{,}41\sigma_3). \qquad (V.13)$$

Если напряжения являются сжимающими, т. е. $P_1 = -\sigma_1$, $P_2 = -\sigma_2$, $P_3 = -\sigma_3$, то вместо (V.11) будем иметь

$$\mu = u - Ts + v(\lambda_1 P_1 + \lambda_2 P_2 + \lambda_3 P_3) \qquad (V.14)$$

и, в частности, вместо (V.12) —

$$\mu_\alpha = u_\alpha - Ts_\alpha + v_\alpha (0{,}18P_1 + 0{,}41P_2 + 0{,}41P_3). \qquad (V.15)$$

Заметим также, что уравнение (V.11) выполняется и в случае перпендикулярности граней элементарного параллелепипеда к главным напряжениям. Если расширение при фазовом переходе является изотропным, т. е. одинаковым в трех направлениях, то $u_1 = u_2 = u_3$ и

$$\mu = u - Ts - \frac{1}{3}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)\, v = u - Ts + \overline{P}v, \qquad (V.16)$$

где $\overline{P}$ — среднее давление: $\overline{P} = -\frac{1}{3}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) = \frac{1}{3}(P_1 + P_2 + P_3)$.

Относительно приведенного определения химического потенциала для когерентной фазы — уравнение (V.10) и следующие из него частные случаи (V.11), (V.16) и др.— следует подчеркнуть, что этот потенциал относится ко всему твердому телу и в этом смысле является абсолютным. Величина его зависит, с одной стороны, от ориентировки монокристалла и, с другой — от характера деформации превращения. Абсолютный характер химического потенциала при когерентном превращении — главное его отличие от локального характера химического потенциала при инкогерентном превращении. В последнем случае величина химического потенциала должна быть соотнесена с поверхностью, по которой совершается массообмен, и зависит от ориентировки этой поверхности в поле напряжений.

Из обобщенного уравнения Клаузиуса — Клапейрона (V.3), (V.8), а также из (V.5) легко получаются частные случаи при изменении какого-либо одного напряжения из всех σ_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$). Так,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \sigma_{22}}\right)_{\sigma_{ij}\ (i,j \neq 2)} = -\frac{v_\alpha u_{22}}{\Delta s} = -\frac{\Delta v}{\Delta s}\lambda_2 \cong -\frac{v_\alpha^0 \Delta\varepsilon_{22}}{\Delta s}. \qquad (V.17)$$

Применив уравнения $\frac{\partial T}{\partial \sigma_{ii}} \cong -\frac{v_\alpha^0 \Delta\varepsilon_{ii}}{\Delta s}$ к $\alpha \to \beta$-переходу в кварце, Р. Коу и М. Патерсон [211] нашли, что при сжатии параллельно оптической оси $\partial T/\partial P_1 \cong 5$ град/кбар, а перпендикулярно к ней — ~ 10 град/кбар, что совпало с результатами проведенного ими

эксперимента. В тщательно выполненных ими экспериментах [211] разность между максимальным и минимальным сжимающими напряжениями достигла 11 кбар (опыты проводились в условиях однонаправленного избыточного сжатия при сравнительно небольших боковых давлениях — 1—3 кбар, создаваемых газом). Монокристаллы кварца при этом не разрушались. В то же время существует точка зрения, основывающаяся на других, более ранних экспериментальных данных, что в точке $\alpha \to \beta$-перехода прочность

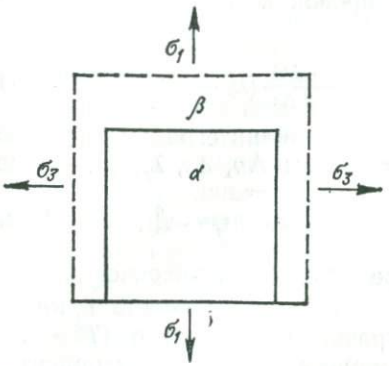

Рис. 55. Неизотропное расширение при когерентном переходе $\alpha \to \beta$.

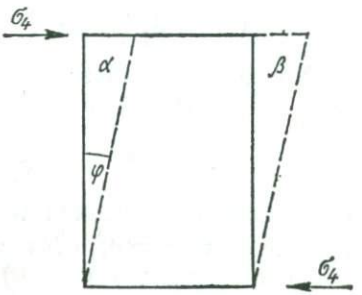

Рис. 56. Сдвиговая деформация превращения при когерентном переходе $\alpha \to \beta$.

кварца резко ослаблена [62]. Эти расхождения требуют проведения дальнейших экспериментальных исследований. В данной работе мы придерживаемся, в соответствии с недавно полученными результатами Р. Коу и М. Патерсона, мнения о значительной прочности монокристалла кварца в точке $\alpha \to \beta$-перехода.

Уравнение Клаузиса — Клапейрона в случае неизотропного расширения (рис. 55) имеет вид

$$(s_\beta - s_\alpha)\,\mathrm{d}T = -(v_\beta - v_\alpha)(\lambda_1 \mathrm{d}\sigma_1 + \lambda_2 \mathrm{d}\sigma_2 + \lambda_3 \mathrm{d}\sigma_3), \qquad (V.18)$$

а при изотропном расширении

$$(s_\beta - s_\alpha)\,\mathrm{d}T = -\frac{1}{3}(v_\beta - v_\alpha)(\mathrm{d}\sigma_1 + \mathrm{d}\sigma_2 + \mathrm{d}\sigma_3) =$$

$$= (v_\beta - v_\alpha)\,\mathrm{d}\overline{P}. \qquad (V.19)$$

Если же переход сопровождается только сдвиговой обратимой деформацией, причем в одном направлении (рис. 56), то

$$(s_\beta - s_\alpha)\,\mathrm{d}T = -(\Theta_\beta - \Theta_\alpha)\,\mathrm{d}\sigma_4 = -v_\alpha u_4 \mathrm{d}\sigma_4 = -v_\alpha \operatorname{tg}\varphi \mathrm{d}\sigma_4. \quad (V.20)$$

С помощью (V.20) Р. Коу [210] рассмотрел переход орто- — клиноэнстатит. Однако, согласно Дж. Смиту [299], сдвиговая деформация не может обратимо трансформировать решетку клиноэнстатита, т. е. нет оснований рассматривать этот переход как когерентный.

При когерентных переходах, сопровождаемых сложной деформацией превращения (неизотропное расширение или сдвиговая деформация, либо и то и другое), приращение температуры при одних и тех же приращениях компонентов напряжения будет различным для разных ориентировок монокристалла относительно данного поля напряжений. Для двух ориентировок λ_r', λ_s' и λ_r'', λ_s'' разница приращений будет

$$dT'' - dT' = -\frac{\Delta v}{\Delta s}(\lambda_r'' - \lambda_r')\,d\sigma_r - \frac{\Delta\Theta}{\Delta s}(\lambda_s'' - \lambda_s')\,d\sigma_s. \qquad (V.21)$$

Уравнение Клаузиуса — Клапейрона в интегральной форме можно представить, пренебрегая изменением Δv, Δs, λ_r, λ_s, в виде

$$T' - T^0 = -\frac{\Delta v}{\Delta s}\lambda(\sigma_r - \sigma_r^0) - \frac{\Delta\Theta}{\Delta s}\lambda_s(\sigma_s - \sigma_s^0), \qquad (V.22)$$

где некоторой начальной температуре T^0 отвечает исходное напряженное состояние σ_r^0, σ_s^0 (в частности, за исходное можно принять состояние при $\sigma_r = \sigma_s = 0$). Тогда разница температур $(T'' - T')$ обратимого перехода для двух монокристаллов с разной ориентировкой (λ_r', λ_s' и λ_r'', λ_s'') будет

$$T'' - T' = -\frac{\Delta v}{\Delta s}(\lambda_r'' - \lambda_r')\,\sigma_r - \frac{\Delta\Theta}{\Delta s}(\lambda_s'' - \lambda_s')\,\sigma_s. \qquad (V.23)$$

Из уравнения (V.23) следует, что в поликристаллическом твердом теле с хаотической ориентировкой (по элементам симметрии) отдельных монокристаллических зерен в данном поле напряжений температура обратимого когерентного перехода будет разной для разных зерен. Поэтому при постепенном повышении температуры когерентный фазовый переход произойдет сначала в одних зернах (имеющих наиболее благоприятную ориентировку), затем в других и т. д., пока постепенно все зерна не претерпят фазовое превращение.

Таким образом, в отличие от превращения в монокристалле полный когерентный переход в поликристаллическом твердом теле (с хаотической ориентировкой зерен-монокристаллов) совершается не при определенной температуре, а в температурном интервале * $\Delta T = T'' - T'$. Ширина этого интервала определяется из функции (V.23) как максимальное значение разности T'' и T':

$$\Delta T = T'' - T' = f(\sigma_r, \sigma_s, \lambda_r, \lambda_s) = \max.$$

В чисто геометрическом плане когерентное превращение поликристаллического агрегата носит мозаичный или пятнистый характер: в агрегате зерен исходной фазы превращение охватывает часть зерен, в общем равномерно распределенных по всему объему. Прибавляющиеся по мере повышения температуры зерна новой фазы,

* При постоянной температуре переход совершается в некотором интервале напряжений.

очевидно, также равномерно распределены в пространстве. В зависимости от того, полностью хаотична или в какой-то мере предпочтительна ориентировка исходных зерен, приращение зерен новой фазы в пределах температурного интервала будет равномерным или неравномерным.

Условие постоянства негидростатического поля напряжений в момент фазового перехода в поликристаллическом агрегате означает, что перемещению границ зерен, претерпевающих когерентный переход, нет препятствия, которое могло бы вызвать локальное повышение контактного напряжения. Поликристаллический блок в этом случае либо ведет себя достаточно пластично, либо весь находится в пластической среде, а силы межзернового сцепления сравнительно невелики. Однако если состояние поликристаллического тела весьма упругое и жесткое с большими силами межзернового сцепления, то движение границ зерен, претерпевающих когерентный переход, может быть либо существенно заторможено, либо совершаться (особенно на начальных этапах превращения) только при упругом сжатии окружающей среды. Все это неизбежно приведет к появлению и росту локальных контактных напряжений, которые будут повышать температуру перехода, что должно привести к задержке (по температуре) фазового перехода. Рост локальных контактных напряжений будет, по-видимому, влиять и на физико-механические (прочностные) свойства поликристаллического блока (это, в частности, относится и к рассматриваемому ниже поведению кварцита в негидростатических условиях).

СЛОЖНЫЕ СОСТОЯНИЯ С КОГЕРЕНТНО-ИНКОГЕРЕНТНЫМИ ПРЕВРАЩЕНИЯМИ

Возникновение в условиях негидростатического напряжения двухфазной ассоциации в пределах когерентного температурного интервала приводит к тому, что на границе фаз α и β становится возможным инкогерентный переход в результате межфазного диффузионного массообмена, совершающегося автономно для каждой поверхности, ограничивающей фазу. Особенности термодинамики таких переходов подробно рассмотрены в гл. IV на основе теории локального химического потенциала. Было показано, что в негидростатической системе из двух фаз, связанных переходом первого рода, условие абсолютной или относительной большей устойчивости определяется соотношением между максимальным и минимальным напряжениями, с одной стороны, и PT-кривой гидростатического равновесия, с другой.

Будем, ради определенности, считать все главные напряжения P_1, P_2, P_3 сжимающими, причем $P_1 < P_2 < P_3$. Пусть температура T поликристаллического блока находится в интервале превращения, т. е. между T' и T'' ($T' < T < T''$). В соответствии с (V.22), если в начальном состоянии при T_0 система была под гидростатиче-

ским давлением P_0, разность температур составит (при $\lambda_s = 0$):

$$T - T^0 = \frac{\Delta v}{\Delta s}[\lambda_1(P_1 - P_0) + \lambda_2(P_2 - P_0) + \lambda_3(P_3 - P_0)]. \quad (V.24)$$

Но, с другой стороны, для той же температуры T

$$T - T^0 = \frac{\Delta v^*}{\Delta s^*}(P - P_0),$$

где P — гидростатическое давление при температуре T. Принимая, что $\Delta v = \Delta v^*$, $\Delta s = \Delta s^*$, получим

$$P = \lambda_1 P_1 + \lambda_2 P_2 + \lambda_3 P_3. \quad (V.25)$$

Из уравнения (V.25) следует, что обратимому когерентному переходу $\alpha \rightleftarrows \beta$ при данной температуре в условиях негидростатического напряжения отвечает множество значений P_1, P_2, P_3, связанных этим уравнением и дополнительным условием $P_1 < P_2 < P_3$.

Нетрудно показать, используя (V.25) и равенство $\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 = 1$, что гидростатическое давление P всегда заключено между минимальным и максимальным давлениями:

$$P_1 < P < P_3, \quad (V.26)$$

причем P не может равняться ни одному из них. Условие (V.26) отвечает состоянию с разнонаправленным инкогерентным превращением. Это состояние реализуется для данных P_1, P_2, P_3 в пределах всего интервала $(T'' - T')$ когерентного перехода, поскольку в начальной и конечной точках интервала, которым отвечают температуры и гидростатические давления T', P' и T'', P'': $P' = \lambda_1' P_1 + \lambda_2' P_2 + \lambda_3' P_3$; $P'' = \lambda_1'' P_1 + \lambda_2'' P_2 + \lambda_3'' P_3$; $\lambda_1' + \lambda_2' + \lambda_3' = \lambda_1'' + \lambda_2'' + \lambda_3'' = 1$ и, следовательно, выполняется (как и внутри интервала) условие (V.26) : $P_1 < P' < P_3$; $P_1 < P'' < P_3$.

Пусть фаза β более высокотемпературная и менее плотная, чем α. Тогда при

$$P > \frac{1}{2}(P_1 + P_3), \text{ или } \lambda_1 P_1 + \lambda_2 P_2 + \lambda_3 P_3 > \frac{1}{2}(P_1 + P_3) \quad (V.27)$$

относительно более устойчивой будет фаза α, а при

$$P < \frac{1}{2}(P_1 + P_3), \text{ или } \lambda_1 P_1 + \lambda_2 P_2 + \lambda_3 P_3 < \frac{1}{2}(P_1 + P_3) \quad (V.28)$$

относительно более устойчивой будет фаза β. Равенство

$$P = \frac{1}{2}(P_1 + P_3), \text{ или } \lambda_1 P_1 + \lambda_2 P_2 + \lambda_3 P_3 = \frac{1}{2}(P_1 + P_3) \quad (V.29)$$

характеризует состояние непрерывного превращения $\alpha \to \beta \to \alpha$.

Следует отметить, что инкогерентные превращения в пределах когерентного интервала приводят к изменению кристаллографической ориентировки в поликристаллическом блоке, так как в ходе этих превращений увеличивается масса одних зерен и уменьшается (до нуля) масса других, имеющих отличную кристаллографическую

ориентировку. Само по себе увеличение массы зерен одной фазы (за счет зерен другой фазы) роднит инкогерентное превращение с процессом рекристаллизации.

Если учитывать возможность появления зародышей фазы β инкогерентным путем, то инкогерентное превращение $\alpha \rightarrow \beta$ может начаться независимо от когерентного. Однако когерентные превращения, идущие несравненно быстрее инкогерентных, должны уничтожить ранее (т. е. до достижения нижней температуры T когерентного интервала) появившиеся кристаллы фазы β.

КОГЕРЕНТНЫЙ ИНТЕРВАЛ И СЛОЖНЫЕ КОГЕРЕНТНО-ИНКОГЕРЕНТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В КВАРЦСОДЕРЖАЩЕЙ ПОРОДЕ

Рассмотрим сложное когерентно-инкогерентное состояние на примере перехода в поликристаллическом кварцевом блоке, которому в природе отвечают кварциты, а также другие богатые кварцем породы*. При некоторой температуре T и заданном поле главных напряжений P_1, P_2, P_3 ($P_1 < P_2 < P_3$) двухфазная ассоциация может быть представлена схемой (рис. 57). Штриховкой в квадратных сечениях фаз показано направление оптической оси кварца. Как видно, когерентное превращение $\alpha \rightarrow \beta$ претерпели в первую очередь те зерна, оптические оси которых параллельны или составляют небольшой угол с направлением максимального давления P_3. Зерна же с перпендикулярной (или близкой к ней) ориентировкой остались неизмененными, т. е. представлены α-кварцем.

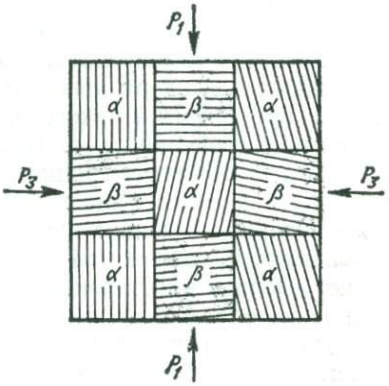

Рис. 57. Зерна α- и β-кварца в пределах когерентного интервала превращения.

Начальной температуре T' когерентного интервала превращения отвечает уравнение

$$T' - T_0 = \frac{\Delta v}{\Delta s}\,[0{,}41\,(P_1 - P_0) + 0{,}41\,(P_2 - P_0) + 0{,}18\,(P_3 - P_0)]. \qquad (V.30)$$

Начавшееся в зернах, оптическая ось которых параллельна максимальному давлению P_3, когерентное превращение по мере роста

* При малом содержании зерен кварца в породе последние уже не соприкасаются, располагаясь изолированно друг от друга. В этом случае наиболее вероятны только когерентные α — β-переходы в отдельных зернах. В принципе возможны также инкогерентные переходы между зернами-фазами α и β в соответствии со второй моделью У. Кэмба, примененной к фазовым переходам (см. гл. VI).

температуры будет захватывать (при тех же P_1, P_2, P_3) новые зерна с ориентировкой, все более отклоняющейся от начальной; последними претерпевают превращение зерна, оптическая ось которых нормальна к P_3 и параллельна P_1. Температура (T''), отвечающая этой конечной точке когерентного интервала, определяется из уравнения

$$T'' - T_0 = \frac{\Delta v}{\Delta s}\,[0{,}18\,(P_1 - P_0) + 0{,}41\,(P_2 - P_0) + \\ + 0{,}41\,(P_3 - P_0)]. \qquad (V.31)$$

Следовательно, температурный интервал когерентного перехода в поликристаллическом кварцевом агрегате

$$T'' - T' = 0{,}23\,\frac{\Delta v}{\Delta s}\,(P_3 - P_1). \qquad (V.32)$$

Если, например, $P_3 - P_1 = 10$ кбар, то, поскольку $\Delta v/\Delta s = 26$ град/кбар, $T'' - T' = 60°$ С.

Для кварца характерны легко протекающие процессы рекристаллизации — перенос кремнезема с одного зерна на другое. Поэтому нет оснований не допускать, что двухфазная ассоциация (см. рис. 57), возникшая благодаря когерентному переходу в отдельных зернах, начнет претерпевать инкогерентное фазовое превращение при межфазном массообмене, т. е. при потоке частиц с зерен одной фазы на зерна другой через граничные поверхности. Процесс инкогерентного превращения существенно более длительный, чем когерентного. Однако медленное прохождение когерентного интервала (что, по-видимому, чаще всего реализуется в геологических условиях) может сделать инкогерентные переходы достаточно эффективными или даже определяющими.

Для начала и конца интервала когерентного перехода в кварцевом агрегате соответственно будет

$$P' = 0{,}41P_1 + 0{,}41P_2 + 0{,}18P_3, \qquad (V.33)$$

$$P'' = 0{,}18P_1 + 0{,}41P_2 + 0{,}41P_3, \qquad (V.34)$$

где P' и P'' — гидростатические давления, отвечающие температурам T' и T'' на PT-кривой $\alpha \to \beta$-перехода в кварце. Из уравнений (V.33) и (V.34) легко прийти к следующим выводам:

I. Если $P_2 = P_1$, то P' и P'' меньше $\frac{P_1 + P_3}{2}$ (рис. 58, *а*), т. е. на всем когерентном интервале относительно более устойчивой будет низкотемпературная фаза α. Инкогерентное превращение, таким образом, уничтожит результаты когерентного $\alpha \to \beta$-перехода. В процессе когерентно-инкогерентного превращения при плавном росте температуры увеличиваются размеры, а также доля зерен α-кварца, оптическая ось которых параллельна или составляет небольшой угол с направлением минимального сжатия P_1.

II. Если $P_2 = P_3$, то P' и P'' больше $\frac{P_1 + P_3}{2}$ (рис. 58, *б*), т. е. на всем протяжении когерентного интервала относительно более

устойчивой будет высокотемпературная фаза β. Инкогерентное превращение ускорит $\alpha \rightarrow \beta$-переход. Так, уже при начальных температурах когерентного интервала α-кварц может полностью исчезнуть вследствие инкогерентного превращения $\alpha \rightarrow \beta$. При этом должно образоваться небольшое количество крупных монокристаллических зерен β-кварца, оптическая ось которых параллельна или составляет небольшой угол с направлением максимального сжатия P_3.

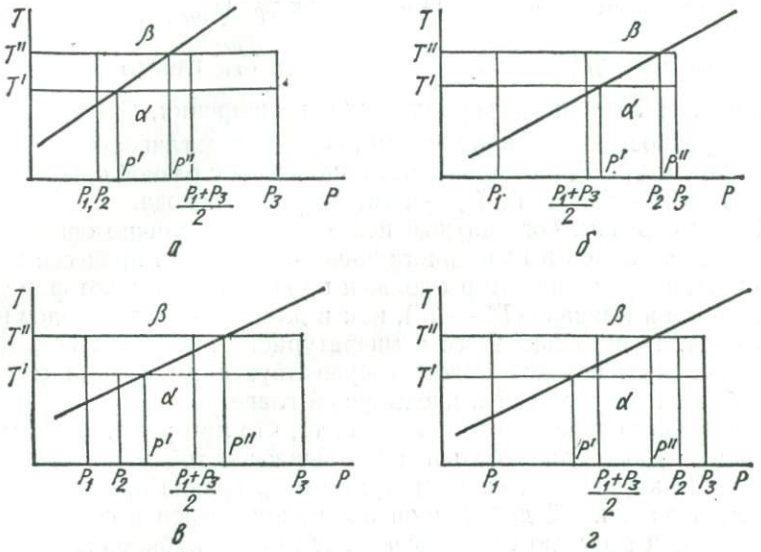

Рис. 58. Условия относительно большей устойчивости отдельных фаз в пределах когерентного интервала превращения:

а — фаза α относительно более устойчива; *б* — фаза β относительно более устойчива; *в,г* — инверсия инкогерентного превращения в пределах когерентного интервала.

III. Если $P_2 \leqslant P'$, то в начале интервала $P' < \frac{P_1 + P_3}{2}$, т. е. относительно более устойчивым будет α-кварц. Однако в конце интервала (или во второй его части) относительно более устойчивым может стать β-кварц (рис. 58, *в*), т. е. возможна инверсия инкогерентного превращения.

IV. Если $P_2 \geqslant P'$, то в конце интервала будет относительно более устойчивой фаза β. Однако в начале интервала, а также в первой его части относительно более устойчивым может стать α-кварц (рис. 58, *г*).

Мы достаточно подробно рассмотрели комбинированные когерентно-инкогерентные состояния с фазами, связанными фазовыми переходами первого рода. При этом допускалось, в том числе на примере с кварцем, что P_iT-кривая локального равновесия практически совпадает с PT-кривой при гидростатическом давлении (это

допущение вполне оправдано, как указывалось ранее, для фазовых переходов первого рода). В поликристаллических агрегатах из зерен-фаз, связанных переходом второго рода, также могут возникнуть аналогичные когерентно-инкогерентные состояния. Действительно, температура когерентного перехода для анизотропных кристаллов с разной ориентировкой в поле напряжений будет различной. Это следует из обобщенных асимптотических соотношений Пиппарда, определяющих линию фазового равновесия в координатах температура — поле напряжений [211]: $v_{\alpha_{kl}} \to \frac{C_\sigma}{T}\left(\frac{\partial T_\lambda}{\partial \sigma_{kl}}\right)_{\sigma \neq \alpha_{kl}}$ при $T \to T_\lambda$ и $S^T_{ijkl} \to \alpha_{ij}\left(\frac{\partial T_\lambda}{\partial \sigma_{kl}}\right)_{\sigma \neq \sigma_{kl}}$ при $T \to T_\lambda$, где α_{kl} и α_{ij} — коэффициенты линейного термического расширения, C_σ — теплоемкость при постоянном напряжении, S^T_{ijkl} — податливости при данной температуре T, различные для кристаллов с разной ориентировкой в поле напряжений, T_λ — температура перехода.

Таким образом, когерентный переход всех различно ориентированных кристаллов в поликристаллическом блоке в процессе плавного повышения температуры должен происходить в некотором температурном интервале ($T'' - T'$), как и для фазовых переходов первого рода. В пределах этого температурного интервала возможен инкогерентный переход между сосуществующими фазами α и β, подробно рассмотренный в предыдущей главе.

Необходимо обратить внимание на то, что при устанавливаемых условиях относительно большей устойчивости той или иной фазы в пределах когерентного температурного интервала предполагается эволюция возникшей двухфазной ассоциации зерен в соответствии с физической моделью соприкасающихся фаз — кубиков или параллелепипедов (см. рис. 16). Для приближения к такой модели реальной системы зерен фаз α и β в поликристаллическом агрегате необходимо, чтобы количество зерен высокотемпературной фазы β было достаточно велико. Это может быть достигнуто, если:

1) распределение по кристаллографической ориентировке исходных зерен низкотемпературной фазы α не хаотично. Тогда при достижении определенной температуры появится достаточно большое количество зерен фазы β, которые сразу или при дальнейшей эволюции придут в соприкосновение друг с другом, образуя модель такого типа, как показано на рис. 16. Например, в кварцевом агрегате (кварцит) появится сразу много зерен β-кварца, если в исходном состоянии оптическая ось многих зерен α-кварца составляла небольшой угол с направлением максимального давления;

2) возможны инкогерентное образование и дальнейшее разрастание зародышей с новой ориентировкой, способствующей увеличению числа зерен фазы β.

Если же ориентировка исходных зерен фазы α полностью хаотична, а эффективность зародышеобразования весьма мала, то достаточно большое количество зерен новой фазы β образуется только

при прохождении примерно половины когерентного интервала, что, очевидно, возможно при условии достаточной замедленности процесса инкогерентного превращения. Отвечающий этому случаю кварцевый агрегат будет представлен примерно в одинаковом количестве зернами α- и β-кварца, оптические оси которых составляют угол соответственно 90—45° и 1—45° с направлением максимального давления; таким образом, образование относительно более устойчивой фазы приведет только к некоторой предпочтительной (а не резкой) кристаллографической ориентировке.

Если при полной хаотичности исходной ориентировки зерен процесс инкогерентного превращения идет очень быстро, а прохождение когерентного интервала совершается очень медленно, то появляющиеся отдельные «рассеянные» зерна фазы β должны исчезать (как зерна «внутренней» фазы, окруженные зернами «внешней» фазы α). Если предположить, что такое исчезновение новой фазы происходит на каждом этапе когерентного температурного интервала, то после прохождения всего интервала поликристаллический агрегат должен быть представлен крупными кристаллами фазы β, ориентировка которых отвечает максимальной температуре когерентного перехода. Так, кварцевый агрегат в этом случае будет представлен сравнительно крупными кристаллами β-кварца с оптической осью, перпендикулярной к направлению наибольшего сжимающего напряжения.

В другом крайнем случае — при малой скорости инкогерентного межфазного массопереноса и быстром прохождении когерентного интервала — инкогерентного превращения практически не будет и поэтому распределение зерен по ориентировке останется неизмененным.

Как видно, процесс когерентно-инкогерентного преобразования агрегата является достаточно сложным, и конечный результат его (после прохождения когерентного интервала) зависит от таких факторов, как пространственное расположение зерен, распределение зерен по кристаллографической ориентировке, скорость межфазного массопереноса, время прохождения когерентного интервала, образование зародышей.

ГЛАВА VI

ПРЕВРАЩЕНИЯ НА ГРАНИЦЕ НЕГИДРОСТАТИЧЕСКИ НАПРЯЖЕННОЕ ТВЕРДОЕ ТЕЛО — ПОРОВЫЙ ФЛЮИД И ВАЖНЕЙШИЕ МЕТАМОРФИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Инкогерентные превращения на границе негидростатически напряженное твердое тело — поровый флюид лежат в основе таких важных метаморфических и геохимических процессов, как растворение минералов поровыми или жильными растворами (непосредственно в порах или на стенках трещин), появление первых порций расплавов, заполняющих породы, реакции с выделением и поглощением летучих компонентов, главным образом воды и углекислоты. Основные термодинамические аспекты этих процессов рассматриваются в данной главе.

Специфика метаморфических процессов, как известно, состоит в том, что минеральные превращения происходят в твердом состоянии и в присутствии поровых флюидов. Литостатическое давление нагрузки или тектоническое давление передается каждому минеральному зерну через соседние, соприкасающиеся с ним зерна. Это давление на твердые фазы, обозначаемое через P_s. Давление порового флюида (P_f) определяется его концентрацией в поровом объеме. Между P_s и P_f в современной петрологии допускаются самые разные соотношения: $P_s > P_f$, $P_s = P_f$, $P_s < P_f$. Чаще всего предполагается реализация первых двух условий.

Многие исследователи [254, 5, 163, 71, 38, 265, 215, 49] вполне обоснованно допускают, что метаморфические процессы часто могут идти в условиях, когда давление флюидной фазы P_f существенно меньше давления на твердые фазы (P_s). В пользу этого предположения А. А. Маракушевым [71] приводится тот факт, что для метаморфических пород характерны большие колебания содержаний H_2O, CO_2 и других компонентов, свидетельствующие о широкой фильтрации природных флюидов через горные породы, что возможно лишь при $P_f < P_s$.

Обычно предполагается, что либо флюид может иметь произвольное давление (P_f), либо же P_f может быть функционально связано с P_s [265, 163, 38, 49]:

$$P_f = \frac{1}{2{,}7} P_s. \qquad \text{(VI.1)}$$

Поровый флюид может быть представлен одним (H_2O или CO_2), двумя (H_2O, CO_2) или бо́льшим числом летучих компонентов. Характерные соотношения между содержаниями воды и углекислоты для разных фаций метаморфизма были даны В. С. Соболевым, Н. Л. Добрецовым и В. В. Хлестовым [153, 152].

Весьма сложной является проблема оценки парциальных давлений воды и углекислоты (важнейших компонентов поровых флюидов при метаморфизме) [38]. Попытка такой оценки недавно была предпринята В. А. Жариковым, И. П. Ивановым и В. И. Фонаревым [38]. Эти авторы основывались на известной гипотезе Д. С. Коржинского [52] о разной зависимости реакций гидратации и карбонатизации с глубиной, на приведенном выше соотношении между P_f и P_s и физико-химическом состоянии водноуглекислого раствора. Они пришли к выводу, что при температурах до критической можно пренебречь растворимостью CO_2 в воде и принимать, что давление воды практически равно давлению флюида ($P_{H_2O} = P_f$). При температурах же выше критической необходимо обязательно учитывать сложный состав флюида.

А. А. Маракушев [71], основываясь, с одной стороны, на экспериментальных данных по плавлению базальта, гранита и кристаллизации роговой обманки из базальта и, с другой — на петрографических наблюдениях, указывающих на магматическое происхождение роговой обманки в породах, более кислых, чем базальты (габбродиориты и диориты), приходит к заключению, что для условий метаморфизма парциальное давление воды (P_{H_2O}) можно принять с хорошим приближением, близким к некоторой средней умеренной величине ~ 1 кбар. В зонах средней глубинности оно может быть несколько выше 1 кбар, а в зонах малой и очень большой глубинности — ниже 1 кбар. Модель А. А. Маракушева очень удобна для петрологического изучения метаморфических реакций дегидратации. Она не исключает также существенных отклонений величины P_{H_2O} от среднего значения ~ 1 кбар.

МЕТАМОРФИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ С ВЫДЕЛЕНИЕМ ЛЕТУЧЕГО КОМПОНЕНТА (ДЕГИДРАТАЦИЯ, ДЕКАРБОНАТИЗАЦИЯ) В УСЛОВИЯХ $P_f < P_s$

Термодинамический анализ

Обычно приводимый в литературе термодинамический анализ метаморфических реакций дегидратации или декарбонатизации в условиях неравного давления (при $P_f < P_s$) на твердые (P_s) и газовую (P_f) фазы базируется на формальном применении известных уравнений термодинамики для систем с неравным давлением на разные фазы [254, 5, 161, 71, 38, 215, 49]. Для реакции с выделением летучего компонента

$$A_{тв} = B_{тв} + nF_{газ}, \qquad (VI.2)$$

где $A_{тв}$ и $B_{тв}$ — исходные и конечные твердые фазы, n — число молей выделившегося газа (H_2O, CO_2), эти уравнения следуют из общего условия равновесия

$$-s_A + v_A dP_s = -s_B dT + v_B dP_s - ns_F\, dT + nv_F dP_f. \qquad (VI.3)$$

Из этого условия получаем следующие основные уравнения:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P_s}\right)_{P_f} = \frac{\Delta v_s}{\Delta s}, \tag{VI.4}$$

$$\left(\frac{\partial P_f}{\partial P_s}\right)_T = -\frac{\Delta v_s}{n v_F}. \tag{VI.5}$$

Если P_f и P_s функционально связаны, например, линейной связью типа (VI.1) : $P_f = kP_s$, то тогда $dP_f = kdP_s$ и вместо (VI.4) будем иметь

$$\frac{dT}{dP_s} = \frac{\Delta v_s + n v_F k}{\Delta s}. \tag{VI.6}$$

В этих уравнениях Δs и Δv_s — изменение энтропии и объема твердых фаз при реакции, причем Δs обычно положительно, а Δv_s — отрицательно. Поэтому из уравнений (VI.4) и (VI.6) следует, что с увеличением давления на твердые фазы температура реакций дегидратации и декарбонатизации понижается при постоянном давлении летучего компонента, а также если P_f составляет часть от P_s (величина $n v_F k$ в этом случае по абсолютному значению меньше, чем Δv_s). Из уравнения (VI.5) следует, что при постоянной температуре с увеличением давления на твердые фазы возрастает давление летучего компонента. Можно предположить и такой вариант, когда избыточное давление P_s действует только на твердые фазы, находящиеся в одной части реакции (VI.2) [78], например на $A_{тв}$ или $B_{тв}$. В этом случае эффект действия P_s будет очень велик, что, в применении к геологическим процессам, не отвечает реальным соотношениям фаз [78].

Смещение равновесия дегидратации под действием избыточного давления на твердые фазы было рассмотрено в соответствии с общим принципом (VI.3) Г. Макдональдом [265] на примере равновесия

$$\text{гипс} = \text{ангидрит} + \text{вода}. \tag{VI.7}$$

Полагая, что на кристаллы гипса и ангидрита действует литостатическое давление P_s, равное весу вышележащего столба пород с плотностью $\rho = 2{,}4$ г/см^3, а давление воды в порах на этой же глубине равно давлению водяного столба такой же высоты с плотностью $\rho = 1$ г/см^3, получим, согласно Г. Макдональду, для равновесия (VI.7) соотношение (VI.6) в виде

$$\frac{dT}{dP_s} = \frac{\Delta v_s + v_{H_2O}/2{,}4}{\Delta s} \cong -0{,}025 \text{ град/бар (при 40°C)}. \tag{VI.8}$$

Эффект литостатического давления нагрузки оказывается согласно полученному соотношению достаточно существенным. Так, при $P_s = 500$ бар, что отвечает глубине около 2 км, температура равновесия понижается на $\sim 13°$ С. При $P_s = P_{H_2O} = 1$ атм температура равновесия гипса с ангидритом равна 40° С [265, 35]. Значит, при $P_s \cong 500$ бар она в соответствии с (VI.8) составит 27° С [265]. Если же предположить, что давление воды остается неизменным, то эффект

действия P_s будет значительно большим:

$$\left(\frac{dT}{dP_s}\right)_{P_{H_2O}} = \frac{\Delta v_s}{\Delta s} = -0{,}055 \text{ град/бар (при } 40^\circ \text{ C)}. \qquad \text{(VI.9)}$$

В этом случае при $P_s = 500$ бар равновесная температура составит 17° С, а при 1000 бар — (—15)° С.

Соотношения (VI.4) — (VI.6) широко используются [71, 38] для установления парагенезиса минералов, образующихся при реакциях гидратации и карбонатизации.

Важные термодинамические соотношения (VI.4), (VI.5) подвергались экспериментальной проверке. Было убедительно показано, что они выполняются более или менее строго, когда избыточное давление на твердые фазы P_s создается другим газом (помимо имеющегося летучего компонента), не участвующим в реакции [57, 238, 230, 309]. Р. Харкер [238] изучал систему $MgO—CO_2—Ar$. Экспериментально установленное им смещение PT-кривой равновесия

$$\text{магнезит} = \text{периклаз} + CO_2\,(\text{газ})$$

хорошо совпало с расчетами, выполненными по уравнениям (VI.4) и (VI.5). Х. Гринвуд [230] изучал равновесие

$$\underset{\text{Анальцим}}{\underline{2NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O}} = \underset{\text{Альбит}}{\underline{NaAlSi_3O_8}} + \underset{\text{Нефелин}}{\underline{NaAlSiO_4}} + \underset{\text{Пар}}{\underline{2H_2O}}$$

в присутствии чистой воды и смесей вода — аргон. При одном и том же давлении температура равновесия ниже в опытах со смесью вода — аргон, т. е. в опытах с избыточным давлением аргона на твердые фазы. Л. Вальтер, П. Вилли и О. Таттл [309] изучали системы $MgO—CO_2—H_2O$, $MgO—CO_2—H_2O—Ar$. Они показали, что пары воды и углекислый газ (главные летучие компоненты в породах) часто могут играть роль инертного газа по отношению друг к другу, а именно: пары воды — в реакциях декарбонатизации, а углекислый газ — в реакциях дегидратации. В опытах этих исследователей пары воды оказывали такое же действие на равновесие магнезит $\rightleftarrows$ периклаз (смещая его в область более низких температур), как и аргон. Лишь когда газовая фаза содержала свыше 94% (по весу) H_2O и температура не превышала 635° С, между магнезитом и водой протекала реакция с образованием брусита. Результаты этих опытов имеют важное значение для петрологии, поскольку при метаморфизме поровые флюиды очень часто представляют собой смесь из H_2O и CO_2 [153, 152]. Следовательно, когда общее давление на минералы создается смесью H_2O и CO_2, можно в первом приближении с помощью (VI.4) — (VI.6) оценить эффект избыточного давления P_s, создаваемого «инертным» газом (пары воды при декарбонатизации или углекислый газ при дегидратации).

Инертность газов, и в частности CO_2 и H_2O, по отношению друг к другу является понятием весьма относительным. Она зависит от физических свойств газов, а также от температуры и общего давления газовой системы, уменьшаясь с ростом последнего. Подробно эти вопросы разбираются в книге И. Р. Кричевского [57].

Уравнения (VI.4) и (VI.5) вполне строго выражают закон Дальтона — Гиббса [57], касающийся испарения твердых тел в сжатых инертных газах, при этом в уравнениях (VI.4) и (VI.5) $\Delta v_s = -v_s$. Согласно указанному закону, давление инертного газа увеличивает химический потенциал твердого тела на величину $\int v_s dP_s$, с другой стороны, инертный газ, оказывающий давление на твердое тело, рассматривается как вакуум для паров твердого тела. Инертный газ в этом случае можно считать идеально проницаемым поршнем, оказывающим давление на конденсированную фазу (твердые тела и жидкости) и в то же время совершенно не препятствующим выходу молекул из нее со всей поверхности, на которую действует давление [243, 57]. Согласно К. Герцфельду [243], повышение упругости пара жидкости (или твердого тела), на которую давит проницаемый поршень, объясняется тем, что «при испарении моля жидкости поршень, производящий давление на жидкость, опускается и сообщает вследствие этого движения повышенную скорость молекулам жидкости, отражающимся от него, так что благодаря энергии давления возникает количество теплоты $P_s v_s$, которое вычитается из подводимой теплоты испарения», в результате чего при постоянной температуре упругость пара возрастает.

Основываясь на этих соображениях К. Герцфельда, рассмотрим более подробно вопрос о влиянии давления инертного газа на теплоту испарения твердого тела [97]. Предположим, что у нас имеется замкнутая система, состоящая из двух фаз — твердого тела и его пара (рис. 59). Давление пара (P'_G) уравновешивается полупроницаемым поршнем *1*, который не проницаем для молекул пара и проницаем для инертного газа. Давление инертного газа (P_s), когда он вводится в систему, поддерживается непроницаемым поршнем (рис. 59).

Сравним теплоты испарения твердого тела для первого случая, когда в системе нет инертного газа (т. е. $P_s = 0$), и второго, когда этот газ имеется и оказывает давление P_s на твердую фазу. Будем соответственно иметь (по первому началу термодинамики) при испарении 1 моля твердого тела

$$\lambda' = \Delta u' + W' = \Delta u' + P'_G (v_G - v'_s), \qquad \text{(VI.10)}$$

$$\lambda'' = \Delta u'' + W'' = \Delta u'' + P'_G v_G - (P_s + P'_G) v''_s, \qquad \text{(VI.11)}$$

где λ и w — теплота и работа при испарении; Δu — изменение внутренней энергии; v_G и v_s — мольные объемы пара и твердого тела; штрихи $'$ и $''$ относят величины к первому ($P_s = 0$) и второму ($P_s \neq 0$) случаям. Из (VI.10) и (VI.11) получаем, что изменение теплоты испарения твердого тела при воздействии на него добавочного давления инертного газа P_s будет:

$$\Delta\lambda = \lambda'' - \lambda' = -\Delta u_s - [(P_s + P'_G) v''_s - P'_G v'_s], \qquad \text{(IV.12)}$$

где Δu_s — изменение внутренней энергии твердого тела вследствие его сжатия давлением P_s (положительная величина); положительная величина $[(P_s + P'_G)\ v''_s - P'_G v'_s]$, равная практически $P_s v''_s$ — это

уменьшение работы расширения пара вследствие произведенной над системой работы поршня при испарении твердого тела. Таким образом, избыточное давление инертного газа (или идеально проницаемого поршня) на твердую фазу приводит к уменьшению теплоты испарения $\lambda = \lambda'' - \lambda' < 0$ и, следовательно, если в системе при действии этого давления упругость пара P'_G остается неизменной, то происходит полное испарение твердого тела. В этом случае нарушен энергетический баланс процессов испарения и конденсации. Испаре-

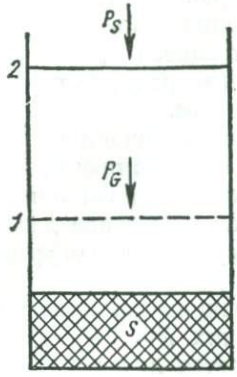

Рис. 59. Система твердое тело (S) — пар в присутствии инертного газа.

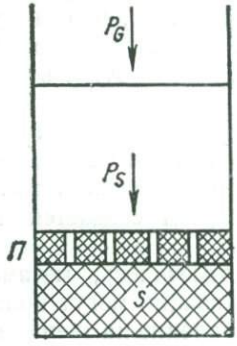

Рис. 60. Система твердое тело (S) — пар в условиях избыточного давления на твердое тело твердого поршня ($П$) с отверстиями.

ние является энергетически более выгодным, так как оно сопровождается смещением поршня *2* (рис. 59) под действием давления P_s, что приводит к уменьшению потенциальной энергии системы.

Так как Δu_s по абсолютному значению весьма мало́ по сравнению с $P_s v_s$, то приближенно

$$\Delta\lambda \cong -P_s v''_s. \qquad \text{(VI.13)}$$

Аналогичный результат был получен и в другой нашей работе [92] при рассмотрении реакции дегидратации. Таким образом, изложенное выше утверждение К. Герцфельда следует считать приближенным, хотя и выполняющимся с большой точностью.

Если на поверхность твердого тела, находящегося в равновесии с собственным паром, вместо инертного газа оказывать давление будет поршень из твердого материала с отверстиями (твердый поршень, рис. 60), то эффект этого давления, равного по величине значению P_s, скажется весьма незначительно на упругости пара. В отличие от модели с инертным газом (или модели с идеально проницаемым поршнем), в этом случае (при достаточно большом давлении твердого поршня) испарение твердого тела возможно, очевидно, лишь с тех его участков, которые находятся против отверстия поршня. Поэтому

при испарении твердого тела такой поршень не смещается и, следовательно, выигрыша в потенциальной энергии системы не происходит. Изменение теплоты испарения от действия такого поршня

$$\Delta\lambda = \lambda'' - \lambda' = -\Delta u_s - P_G'(v_s'' - v_s'), \qquad \text{(VI.14)}$$

где P_G — равновесное давление пара, Δu_s — изменение упругой энергии на поверхностных участках твердого тела, находящихся против отверстий твердого поршня, т. е. оно практически на $P_s v_s''$ меньше, чем в случае, когда на твердое тело давит инертный газ (VI.12). Поэтому увеличение давления пара твердого тела (вследствие того, что его участки, находящиеся против отверстий поршня, получат некоторый запас упругой энергии, рассеивающейся в паровой фазе) будет весьма незначительным.

Приведенный термодинамический анализ свидетельствует, согласуясь с указанными экспериментальными данными, что полученные из (VI.3) основные термодинамические уравнения (VI.4) — (VI.6) выполняются в том случае, когда избыточное давление на твердые фазы создается некоторым инертным (индифферентным) газом.

Как отмечалось, метаморфические реакции дегидратации и декарбонатизации могут протекать в условиях $P_f < P_s$, когда избыточное давление на твердые фазы P_s создается литостатическим или тектоническим давлением нагрузки и передается данному минеральному зерну соседними, граничащими с ним зернами. Такое давление P_s может быть названо давлением типа зерно на зерно, а также для краткости «твердым» давлением. Обычно предполагается [5, 163, 71, 38, 265], что соотношения (VI.4) — (VI.6) выполняются независимо от того, является избыточное давление на твердую фазу P_s давлением газа* или «твердым» давлением (в этом отношении был приведен весьма характерный пример термодинамического анализа дегидратации Г. Макдональдом).

Однако более детальное рассмотрение пористой структуры породы, когда разграничиваются участки непосредственного соприкосновения минеральных зерен и участки зерен, где последние соприкасаются с поровым флюидом (т. е. стенки пор), позволяет по-другому подойти к термодинамической оценке влияния избыточного давления P_s (являющегося давлением типа зерно на зерно) на метаморфические процессы с выделением летучего компонента (дегидратация, декарбонатизация) [93, 95]. Обратимся к схематической модели поры и околопорового пространства, показанной на рис. 2. В участках непосредственного соприкосновения зерен (aa' и cc', см. рис. 2) избыточные давления P_s вызовут существенное изменение химического потенциала на величину, практически равную $v_s P_s$ (точнее, $v_s P_2$ для участка aa' и $v_s P_1$ для участка cc' в соответствии с определением локального химического потенциала), однако здесь совер-

* Роль инертного газа в определенной мере может выполнять не только газ, но и более плотный флюид.

шенно не выполняются условия, при которых летучий компонент или флюид не подвергался бы также давлению P_s. Участки непосредственного соприкосновения зерен являются, в сущности, закрытыми системами, не содержащими флюидной фазы как таковой*. Если здесь начнет образовываться газовая фаза, то она сразу же окажется под действием того же давления P_s (твердые тела можно считать средами, практически не проницаемыми для летучего компонента, в которых последний не может растворяться). Поэтому зависимость между температурой реакции и P_s в участках непосредственного контакта должна подчиняться не уравнениям (VI.4) и (VI.6), а обычному уравнению Клаузиуса — Клапейрона $dT/dP_s = \Delta v/\Delta s$, где Δv — изменение объема при реакции ($\Delta v > 0$).

В участках, являющихся стенками пор (поверхность *abcd* на рис. 2), где нет препятствия выделению летучего компонента при разложении минерала**, действие избыточных давлений P_s (P_1, P_2, P_3) сказывается крайне незначительно на величине химического потенциала твердых фаз (минералов) в соответствии с подтвержденной экспериментом теорией локального химического потенциала. Оно сводится только к накоплению упругой энергии и к работе, совершенной давлением флюида при деформации кристалла под действием P_s:

$$\Delta\mu^{P_f} = \mu_2^{P_f} - \mu_1^{P_f} = (u_2 - Ts_2 + P_f v_2) - (u_1 - Ts_1 + P_f v_1) = \\ = \Delta u - T\Delta s + P_f \Delta v = \Delta W_{\text{упр}} + P_f \Delta v, \qquad \text{(VI.15)}$$

где $\Delta W_{\text{упр}}$ — упругая энергия, равная изменению свободной энергии Гельмгольца. Величина $\Delta\mu^{P_f}$, определяемая уравнением (VI.15), крайне мала по сравнению с тем изменением химического потенциала твердого тела, равного $v_1 P_s$, которое определяется в соответствии с уравнением (VI.3) ($v_1 P_s \cong \int v_1 dP_s$).

Так как реакции с выделением летучих компонентов (дегидратация, декарбонатизация) в природных системах соприкасающиеся между собой минеральные зерна (сжатые давлением P_s) — межзерновой поровый флюид должны совершаться при ($P_s > P_f$) на гра-

---

* Конечно, нельзя отрицать возможность присутствия компонентов порового флюида на границе непосредственного соприкосновения сдавленных (давлением P_s) зерен. Однако при достаточно высоких температурах и значительных превышениях P_s над P_f вряд ли будет реальным предположение о том, что эти компоненты могут образовать нечто подобное по своим физическим свойствам флюидной (жидкой) пленке. Скорее всего в участках непосредственного контакта сдавленных зерен может находиться только сравнительно небольшое количество молекул флюида, которые прочно связываются с кристаллической решеткой силами химической адсорбции. В связи со сказанным кажется нереальным предположение о том, что при достаточно большой (порядка нескольких килобар) разности между P_s и P_f ($P_s > P_f$) участки контакта сдавленных зерен (давлениями P_1, P_2, P_3) можно рассматривать как локальные системы твердое тело — флюид под общими давлениями $P_f' = P_1$, $P_f'' = P_2$, $P_f''' = P_3$.

** Выделяющийся летучий компонент не преодолевает давления P_s.

нице твердая фаза — флюид, т. е. на стенках пор, то влияние избыточного давления P_s на смещение равновесия будет крайне незначительным [253] и им можно пренебречь.

Если стать на позицию теории абсолютного химического потенциала [307, 162], то величина химического потенциала на стенках пор будет определяться [104] не давлением флюида (P_f), а средним давлением, которое для элементарных объемов, примыкающих к стенкам пор (см. рис. 2), с разной ориентировкой относительно главных напряжений, будет $\frac{1}{3}(P_1 + P_2 + P_f)$, $\frac{1}{3}(P_1 + P_3 + P_f)$, $\frac{1}{3}(P_2 + P_3 + P_f)$, или, если принять, что $P_1 = P_2 = P_3 = P_s$, среднее давление равно $\frac{1}{3}(2P_s + P_f)$.

Таким образом, среднее давление по значению может приближаться к P_s, и его эффект может быть значительным [104]. Однако, как выше было доказано теоретически и экспериментально, теория абсолютного химического потенциала не может быть использована при анализе инкогерентных превращений, к классу которых относятся и метаморфические реакции с выделением летучего компонента.

Приведенный термодинамический анализ свидетельствует, что в том случае, когда избыточное давление в породе P_s является «твердым» давлением типа зерно на зерно, оно не может вызвать заметного смещения равновесия дегидратации или декарбонатизации в область более низких температур в соответствии с уравнениями (VI.4) — (VI.6), и, в частности, подобно рассмотренному Г. Макдональдом [265] примеру смещения равновесия гипс = ангидрит + + вода, о котором говорилось выше.

Экспериментальные данные. Сопоставление с теорией

Рассмотрим сравнительно немногочисленные экспериментальные исследования, моделирующие, хотя бы в какой-то мере, реакции дегидратации в условиях действия избыточного «твердого» давления P_s. Ю. А. Розанов [139] подвергал сжатию гипс в формах из мягкой стали. Давление достигало 15 000 атм. Гипс при комнатной температуре оставался устойчивым, «возникали лишь своеобразные волоконца и иголочки, похожие на те, которые возникают при переходе гипса в полугидрат» [139]. Л. Д. Лифшиц, Ю. С. Геншафт и Ю. К. Рябинин [64] изучали диссоциацию кристаллогидрата при высоком давлении в ячейке типа цилиндр — поршень. Они высказали предположение, что давление способствует удалению воды из кристаллогидрата (вода в этих опытах удалялась через зазор между поршнем и цилиндром). Э. И. Пархоменко и С. А. Мкртчян [123] исследовали декарбонатизацию сидерита, магнезита и арагонита методом электропроводности. На основании своих опытов, сравнительно кратковременных, Э. И. Пархоменко и С. А. Мкртчян

констатируют, что при давлении нагрузки до 20 кбар температура декарбонатизации сидерита понижается на 40—140° С, а магнезита — на 30° С, причем температура диссоциации зависит от того, статический или динамический характер имели давления нагрузки. Авторы [123] предполагают, что понижение температуры реакции диссоциации сидерита и магнезита объясняется превышением давления на кристаллическую фазу по сравнению с давлением газа в порах, поскольку образец в опытах представлял собой полузакрытую систему.

Результаты опытов Э. И. Пархоменко и С. А. Мкртчяна [123], равно как и отмеченные предположения в [139, 64], не согласуются с приводимыми ниже результатами экспериментов по дегидратации и декарбонатизации в условиях избыточного «твердого» P_s. Так, Г. Дуглас и Н. Гудман [220] проводили длительные опыты по сжатию гипса при комнатной температуре. Гипс сжимался в цилиндрах с тонкими отверстиями в боковых стенках. Кроме того, в некоторых опытах образцы гипса, завернутые в фильтровальную бумагу, а затем жидконепроницаемую пленку, подвергались гидравлическому сжатию в жидкости. Максимальная величина давления составляла 3000 атм, а продолжительность опытов достигала 20 дней. Результат опытов был один — гипс не терял воды. Поэтому Г. Дуглас и Н. Гудман подвергли критике известную среди геологов точку зрения, согласно которой давление вышележащих толщ способствует «выжиманию» воды из гипсовых слоев.

Весьма длительные опыты по сжатию гипса при комнатной температуре и возможности выхода воды из образца были проведены В. И. Манихиным [70]. Образец сжимался в цилиндрической матрице. Давления нагрузки и отвечающая им продолжительность опытов составляли:

P_s, кГ/см²	Время
500	1 ч
1000	1 сут
1000	10 сут
3000	10 сут
5000	10 сут
5000	1 мес
10000	1 мес
10000	6 мес

Несмотря на столь длительную выдержку во времени при больших P_s, гипс не терял кристаллизационную воду и оставался неизмененным. Происходила лишь небольшая (0,1—0,3%) потеря гигроскопической влаги. В. И. Манихин отмечает, что эти опыты «говорят о невозможности при обычных температурах дегидратации гипса и перехода его в ангидрит вопреки имевшимся представлениям, базирующимся только на одних термодинамических расчетах». Результаты опытов Г. Дугласа, Н. Гудмана [220] и В. И. Манихина [70] совершенно не согласуются с указанной выше расчетной кривой дегидратации гипса в условиях $P_s > P_{H_2O}$, полученной Г. Макдональдом, и особенно с оценкой смещения равновесия по уравнению

(VI.9), так как для условий опыта следует принять $P_{H_2O} = \text{const} = 1$ атм. Эти опыты, несомненно, дают основание для утверждения, что давление нагрузки (литостатическое) не способствует выделению воды из гипса.

Опыты по сжатию гипса избыточным «твердым» давлением P_s, но при бо́льших температурах, чем комнатная, были проведены нами. Сжатие таблетки (массой 1 г) из измельченного порошка гипса осуществлялось в стальной цилиндрической матрице стальным поршнем (рис. 61). Давление на образец передавалось через проницаемую прокладку, состоящую из 5—10 слоев тонкоячеистой металлической сетки (размер ячеек 0,075 мм). Вода могла уходить через всю торцовую поверхность таблетки и далее через зазор между поршнем и цилиндром (иногда применялся поршень с дополнительным отверстием, что, однако, не сказывалось на результате). Температура в таблетке гипса определялась по термопаре (рис. 61) с соответственно найденной поправкой. Были проведены три опыта при температуре 77 ± 2° С. Выбор температуры объяснялся тем,

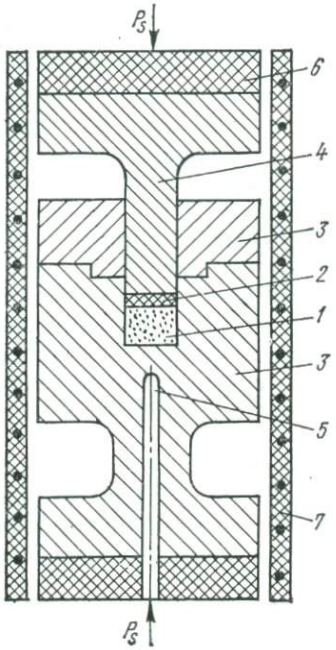

Рис. 61. Ячейка для проведения опытов по дегидратации гипса в условиях давления нагрузки:

1 — таблетка спрессованного порошка гипса, *2* — проницаемая прокладка, *3* — стальная матрица, *4* — стальной поршень, *5* — канал для термопары, *6* — прокладки из теплоизолятора, *7* — электропечь.

что Д. С. Белянкин и К. М. Феодотьев [11] экспериментально показали — в течение сравнительно длительного интервала времени дегидратация гипса осуществляется при гораздо меньших температурах, чем в опытах с быстрым нагревом. Д. С. Белянкин и К. М. Феодотьев установили, что первая реакция разложения гипса

$$\underset{\text{Гипс}}{CaSO_4 \cdot 2H_2O} = \underset{\text{Полугидрат}}{CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O} + 1{,}5H_2O \qquad \text{(VI.16)}$$

протекает при температуре ~ 65° С и выше, а вторая реакция (разложение полугидрата)

$$\underset{\text{Полугидрат}}{CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O} = \underset{\text{Ангидрит}}{CaSO_4} + 0{,}5H_2O$$

протекает при $T \sim 87°$ С и выше. Таким образом, при $T \sim 77°$ С с заметной скоростью должна идти первая реакция дегидратации (VI.16) с образованием полугидрата.

Образцы после опытов детально изучались рентгенографически.

Дифрактограммы снимались непосредственно с торцов таблетки, а также с соскобленных тонких слоев. Результаты трех опытов при давлениях нагрузки (P_s), равных 0, 4000 и 8000 атм, представлены в табл. 1. Опыты однозначно свидетельствуют, что избыточное давление нагрузки P_s весьма сильно препятствует процессу дегидратации гипса. При $P_s = 0$ дегидратация захватывает весь объем таблетки, а при $P_s = 4000$ и особенно 8000 атм она за большее время захватывает только самый верхний слой, граничащий с проницаемой прокладкой.

Таблица 1

Результаты опытов по дегидратации гипса при температуре 77 ± 2° С и давлении нагрузки P_s (исходная навеска 1 г)

Давление нагрузки P_s, атм	Продолжительность, ч	Результат
0 (Перед опытом таблетка спрессована при $P_s = 500$ атм)	37	Образец представлен смесью полугидрата и гипса. Полугидрата особенно много в верхнем слое таблетки (толщиной около 1 мм). С глубиной содержание полугидрата уменьшается
4000	42	Верхний слой толщиной 0,8 мм представлен смесью полугидрата и гипса, нижний — гипсом
8000	74	Верхний слой толщиной 0,1 мм представлен смесью полугидрата и гипса, нижний — гипсом

Конечно, приложение «твердого» давления нагрузки P_s должно тормозить процесс дегидратации в связи с уменьшением проницаемости. Но, с другой стороны, если бы в условиях его действия действительно могло увеличиваться сродство реакции на величину $v_s P_s$ (в соответствии с формальным применением уравнений термодинамики систем с неравным давлением на твердую фазу и газ), то тогда эффект уменьшения проницаемости мог бы быть сильно уменьшен ускорением процесса вследствие увеличения сродства (т. е. уменьшения свободной энергии реакции). Величина сродства реакции (VI.16) при $T = 77°$ С и $P_s = P_{H_2O} = 1$ атм невелика — менее 1 ккал/моль. Предполагаемое увеличение ее при $P_s = 4000$ атм и $P_s = 8000$ атм составит ~ 2 и 4 ккал/моль, т. е. должно быть весьма значительным. Если бы указанные увеличения сродства действительно могли ускорять процесс дегидратации, то, повидимому, не наблюдалось бы столь сильного его торможения при $P_s = 8000$ атм по сравнению со скоростью при $P_s = 4000$ атм, так как состояния деформации и проницаемости образца при столь больших давлениях не сильно различаются. Таким образом, наиболее реальным кажется предположение, что роль твердого избыточного давления P_s при дегидратации сводится к уменьшению в образце

проницаемости и площади границы твердое тело — флюид. В области непосредственного контакта сдавленных зерен дегидратации не происходит, и разность химических потенциалов на локальной границе твердое тело — флюид практически не изменяется. Кроме того, нельзя исключить возможности механической активации минеральных зерен вследствие их пластической деформации и разрушения под действием P_s. Это может стать причиной смещения реакции дегидратации в область более низких температур.

Сделанный вывод находит свое подтверждение и в ранее выполненных нами экспериментах по дегидратации гипса и декарбонатизации смитсонита ($ZnCO_3$) в условиях плавного повышения температуры [92, 96, 93]. Процесс диссоциации в этих опытах изучался главным образом методом дифференциально-термального анализа (ДТА). Интервалы давлений охватывали 0—4500 атм для гипса и 0—10 000 атм для смитсонита. Образцы вместе с эталоном и горячими спаями термопар сжимались поршнями в цилиндрической матрице. Летучий компонент (H_2O, CO_2) уходил в атмосферу через зазоры между поршнем и цилиндром и зазоры в каналах поршней, подводящих термопары.

Таблетка спрессованного порошка смитсонита в опытах [96] представляла собой хороший пример открытой или частично открытой системы с прочным «каркасом» из зерен минералов *. Пористость составляла 6—8% и являлась в значительной мере эффективной, так как процесс диссоциации начинался и далее развивался одновременно во всем объеме таблетки. Диссоциация начиналась при той же температуре, как и в случае нагревания при атмосферном давлении. По крайней мере на начальном этапе разложение протекает с одинаковой скоростью по всему объему таблетки. Отдельные зерна смитсонита замещаются агрегатом микроскопических кристалликов цинкита с поверхности, а также вдоль трещинок, т. е. на участках, являющихся стенками пор. Отмечаемое некоторое уменьшение скорости разложения смитсонита при $P_s = 10\,000$ атм вызвано торможением локальных процессов диссоциации в местах непосредственного контакта зерен, в результате чего площадь реагирующей поверхности в образце уменьшена. В начальный период разложения ($T = 345$—$375°$ C) равновесное давление CO_2 составляет ~ 1000 атм, т. е. оно намного меньше 10 000 атм. Поэтому в области непосредственного контакта диссоциация не может осуществляться. Все же благодаря достаточно хорошей пористости и проницаемости процесс активно развивается на границе зерен с поровым пространством. В этом отношении диссоциация под давлением нагрузки в таблетке смитсонита существенно отличается от рассматриваемой ниже дегидратации гипса, которая из-за малой пористости и проницаемости может достаточно быстро протекать только при условии $P_f = P_{H_2O} \gg P_s$.

---

* Смитсонит — наиболее твердый из карбонатов (твердость 5 по шкале Мооса).

Опыты однозначно свидетельствуют, что температура декарбонатизации смитсонита при действии «твердого» давления P_s не снижается, и в этом отношении результат их противоположен данным [123]*. Можно, следовательно, полагать, что действие P_s не приводит к существенному росту химического потенциала твердого тела на границе с газом.

Диссоциация в спрессованной таблетке гипса, являющегося в отличие от смитсонита весьма пластичным материалом, имеет несколько иной характер. Она начинается у поверхности таблетки около «открытых» мест (зазоры между поршнем и цилиндром, зазоры в каналах, подводящих термопары) и далее распространяется в виде довольно четкого фронта замещения в глубь таблетки. Поскольку в сжатом при больших P_s пластичном материале (гипсе) пористость и проницаемость крайне малы, то скорость дегидратации в условиях $P_s > P_f$ будет также крайне малой, так как из-за малой пористости будет малой и площадь границы твердое тело — флюид, где протекает реакция, а с малой проницаемостью связан медленный уход летучего компонента. Следовательно, сравнительно быстрая дегидратация гипса, описываемая ДТА-кривой, может осуществляться лишь при условии, что равновесное для данной температуры давление воды велико и равно или даже превышает твердое давление нагрузки ($P_f \geqslant P_s$). Тогда диссоциация возможна и на контакте сдавленных зерен, так как образующаяся здесь флюидная фаза может «раздвинуть» зерна, совершив работу против контактного давления P_s, а также сил внутреннего трения.

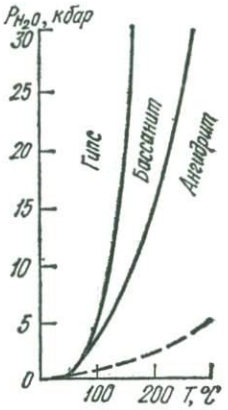

Рис. 62. Диаграмма $CaSO_4$ — H_2O, по данным Х. Ямамото и Г. Кеннеди [251].

Гипс в обычных условиях разлагается с достаточно большой скоростью по реакции (VI.16) при температуре ~110° С. Этой температуре отвечает, как показали экспериментальные исследования Х. Ямамото и Г. Кеннеди [251] (рис. 62), равновесное давление жидкой воды ~ 5 кбар. Следовательно, при P_s до 4500 атм (при $T \geqslant$ $\geqslant$ 110° С) выделяющаяся вода из кристаллов гипса способна достаточно быстро преодолеть контактное давление P_s, «раздвинув» зерна, что обусловливает эффективное течение процесса дегидратации. Очевидно также, что в интервале давлений 0—5 кбар не должно смещаться начало температуры «быстрого» процесса дегидратации, фиксируемого кривой ДТА или другим способом. Это предположение согласуется с нашими ранее проведенными экспериментами [92, 93] и с новыми опытами, в которых дегидратация гипса

* Следует указать на близость температур разложения смитсонита и сидерита на воздухе, а также на небольшое различие их механических свойств.

при плавном повышении температуры фиксировалась по усадке образца. Эти опыты были проведены в описанной выше ячейке (см. рис. 61). Усадка фиксировалась индикатором часового типа с точностью 0,005 мм. Нагревание велось очень медленно: сначала за 40—60 мин температура повышалась от комнатной до $\sim 100°$ С, а затем скорость нагрева была еще более медленной и составляла 0,11—0,16 град/мин. Достигнутая температура, при которой начиналась усадка, вызванная дегидратацией, оставалась затем неизменной, т. е. процесс дегидратационной усадки совершался изотермически. Результаты отдельных опытов приведены в табл. 2,

Таблица 2

Результаты опытов по усадке гипса при дегидратации

Номер опыта	P_s, атм	Температура начала усадки, °С	Величина усадки, число делений индикатора	Время усадки, мин	Исходная навеска, г
5	500	110 ± 2	25	40	1,150
16	500	110 ± 2	20	40	1,150
4	1000	110 ± 2	100	50	1,150
19	2000	110 ± 2	180	120	1,150
7	2000	110 ± 2	200	140	1,150
6	4000	110 ± 2	280	170	1,150
20	4000	110 ± 2	250	160	1,150
36	8000	138 ± 2	220	25	1,000
37	8000	138 ± 2	210	25	1,000

из которой видно, что температура усадки, обусловленной дегидратацией, при изменении P_s от 500 до 4000 атм практически не меняется и совпадает с температурой начала дегидратации ($\sim 110°$ С), определенной в опытах методом ДТА [92, 93]. Бо́льшая усадка при бо́льших P_s связана, по-видимому, с преодолением сил внутреннего трения при этом процессе, а увеличение времени усадки при больших P_s можно объяснить меньшей скоростью удаления воды (вследствие меньшей проницаемости). При $P_s = 8000$ атм температура усадки, вызванной дегидратацией, заметно повышается — на 28° и составляет $\sim 138°$ С, что несколько превышает равновесное значение, равное $\sim 120°$ С при $P_{H_2O} = 8000$ атм [251]. Этот результат особенно подчеркивает высказанные выше соображения, что для сравнительно быстрого течения процесса дегидратации в пластической среде (со слабой пористостью и проницаемостью) давление летучего компонента (P_f) на контакте зерен должно быть не меньше «твердого» давления нагрузки P_s и, скорее, даже несколько превышать его. Заметим, что при $P_s = 8000$ атм и $T \approx 138°$ С дегидратация идет сравнительно быстро, что связано, по-видимому, с ростом коэффициента диффузии (или проницаемости) воды при увеличении температуры.

В описанных опытах по диссоциации гипса и смитсонита давление летучего компонента (H_2O, CO_2) не задавалось. Вода и углекислота в процессе опыта удалялись из образца в атмосферу. Нами была предпринята попытка экспериментально осуществить модель системы с избыточным «твердым» давлением (P_s) и заданным давлением летучего компонента (P_f) на примере диссоциации порошка церуссита ($PbCO_3$) [95]. «Твердое» давление P_s в таблетке из порошка церуссита, помещенной в цилиндрическую матрицу, создавалось стальными поршнями. Ячейка с таблеткой находилась в бомбе, в которой задавалось требуемое давление CO_2 (P_{CO_2}). Газ попадал в таблетки через зазор между поршнем и цилиндром и зазоры в каналах, подводящих термопары. Температура и P_{CO_2} в бомбе отвечали дивариантным полям равновесия

$$3\,[PbCO_3] = [2PbCO_3 \cdot PbO] + CO_2, \qquad \text{(VI.18)}$$

изученного Д. Грисаффом и У. Уайтом [235] и подтвержденным данными наших экспериментов [95] (рис. 63). Опыты проводились при температурах 372—375° С и давлениях CO_2 16—20 атм (поле фазы $2\,PbCO_3 \cdot PbO$ на рис. 63) и 53—64 атм (поле церуссита). Наиболее длительные опыты были проведены при $P_s = 3000$ атм и $P_{CO_2} = 53$ атм (28 суток) и $P_s = 8000$ атм и $P_{CO_2} = 54$ атм (25 суток). При этом P_{CO_2} лишь незначительно, примерно на 4—5 атм, превышало равновесное давление реакции (VI.18). Несмотря на столь длительную выдержку во времени, диссоциации не было (ее можно было предполагать на основании уравнения (VI.5)). В то же время в опытах при $P_{CO_2} = 16$ атм (поле фазы $2\,PbCO_3 \times PbO$) и $P_s = 3500$ атм (продолжительность 6,5 суток) и $P_s = 2500$ атм (продолжительность 11 суток) по потере веса образцов после опыта устанавливается незначительная степень диссоциации. Рентгенографически зафиксировать фазу $2\,PbCO_3 \cdot PbO$ в этих образцах не удалось, а под микроскопом можно было заметить лишь относительную замутненность зерен церуссита. То, что новую фазу не удалось обнаружить рентгенографически, можно объяснить слабым развитием процесса диссоциации (малое количество фазы $2PbCO_3 \cdot PbO$ и ее тонкодисперсность). Все же результаты диагностики, полученные только одним методом потери веса, дают основание для критического к ним отношения [72].

Проведенные опыты, таким образом, не обнаружили эффекта сдвига равновесия (VI.18) под действием избыточного «твердого» P_s в сторону более высоких P_{CO_2} (при постоянной температуре) в соответствии с уравнением (VI.5), хотя температура опытов была высока, чтобы обеспечить достаточно большую скорость реакции.

Реакция дегидратации

$$\text{пирофиллит} = \text{андалузит} + 3\ \text{кварц} + \text{вода} \qquad \text{(VI.19)}$$

в условиях избыточного твердого давления изучалась И. П. Ивановым [42]. И. П. Иванов и др. [43] разработали также конструкции ячеек для проведения опытов в условиях $P_f < P_s$. В опытах И. П. Иванова [42] образец (в ампуле с отверстиями) находился в окружении буфера (серпентин-тальк-форстеритового и анальцим-

альбит-нефелинового) и вместе с ним сжимался в матрице «твердым» давлением нагрузки P_s. Предполагалось, что в соответствии с теоретическими представлениями [71], т. е. в соответствии с уравнениями (VI.4) и (VI.5), буфер фиксирует в системе нужное давление паров воды при данных температуре и P_s. Кроме того, как следует из детального описания методики [43], в реакционной камере задавалось (и точно измерялось) требуемое давление воды из внешнего источника. Для равновесия (VI.19) при $P_{H_2O} = P_s = 3000$ кГ/см² была установлена температура, равная 544° С. А при $P_s = 3000$ кГ/см² и $P_{H_2O} = 1000$ кГ/см² установленная равновесная температура реакции (VI.19) составила 484 ± 10° С.

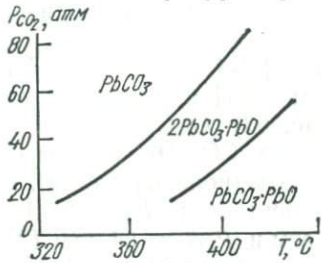

Рис. 63. Участок диаграммы $T - P_{CO_2}$ системы PbO — CO_2, по Д. Грисаффу и У. Уайту [235].

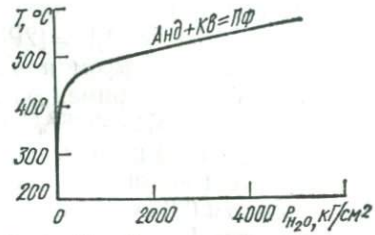

Рис. 64. Диаграмма равновесия пирофиллит = андалузит + кварц + + вода, по И. П. Иванову [43].

И. П. Иванов делает вывод, что «температура равновесия понижается на 60° С за счет того, что давление паров воды составляет 1/3 от общего давления в системе (при прочих равных условиях)»[42]. В опытах И. П. Иванова температура равновесия при $P_s = 3000$ кГ/см² и $P_{H_2O} = 1000$ кГ/см² практически отвечает температуре равновесия при давлении только одной воды $P_{H_2O} = 1000$ кГ/см² (рис. 64). Следовательно, избыточное «твердое» давление, равное 2000 кГ/см², не приводит к дополнительному смещению равновесия (VI.19) к более низкой температуре в соответствии с уравнением (VI.4) или к более высокому давлению воды при постоянной температуре в соответствии с уравнением (VI.5) *.

Резюмируя описанные экспериментальные работы, можно сказать, что в большинстве они свидетельствуют о невозможности применения уравнений термодинамики систем с разным давлением на твердую и газовую фазы (VI.3) — (VI.6), когда избыточное давление на твердые фазы является «твердым» по типу зерно на зерно. Результаты экспериментов согласуются с подробно изложенным термодинамическим анализом метаморфических реакций с выделением летучего компонента, основанном на подтвержденной экспериментом теории локального химического потенциала (и локального равнове-

* В этом случае равновесное P_{H_2O} реакции (VI.19) должно было бы равняться в соответствии с (VI.15) 1460 кГ/см², т. е. реакция (VI.19) при $P_{H_2O} = 1000$ кГ/см² должна была бы быть смещена вправо.

сия). Избыточное твердое давление препятствует выделению летучего компонента в участках непосредственного контакта сдавленных зерен и практически не изменяет химический потенциал минералов на их границе с поровым флюидом, т. е. не влияет на равновесие или скорость течения реакций диссоциации в поровом пространстве. Последнее справедливо, конечно, если избыточное твердое давление не приводит к механической активации твердых тел при их пластической деформации, искажению кристаллической решетки и концентрации дефектов [76]. Возможно, что изложенные экспериментальные результаты [123], а также предположения [139, 64] связаны именно с этим эффектом «твердого» P_s.

ИЗБЫТОЧНОЕ ДАВЛЕНИЕ НА ТВЕРДЫЕ ФАЗЫ, ВОЗНИКАЮЩЕЕ ПРИ РЕАКЦИЯХ ГИДРАТАЦИИ. УСЛОВИЕ ПРОТЕКАНИЯ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ГИДРАТАЦИИ ПРИ $P_f < P_s$

К ранее известным в литературе экспериментальным работам, имеющим отношение к процессам гидратации при $P_f < P_s$, относятся работы Х. Гринвуда [230] и В. И. Павлишина и др. [122]. В. И. Павлишиным и др. [122] показано, что при метасоматическом замещении флогопита вермикулитом возникает небольшое избыточное давление на твердую фазу, равное 25 кГ/см². Работа Х. Гринвуда [230] будет рассмотрена ниже.

Экспериментальные результаты по гидратации полуводного гипса и извести

Опыты сводились к следующему (рис. 65). В цилиндрическую стальную ячейку (диаметр внутреннего отверстия 7,6 мм) запрессовывались таблетки из порошков полуводного гипса $CaSO_4 \cdot 0{,}5\ H_2O$ (1 сорт по ГОСТ 12570, размер частичек 0,003—0,004 мм) и извести CaO (2 сорт по ГОСТ 9179—70, размер частичек $\sim$ 0,003 мм). В зависимости от давления запрессовки таблетки имели пористость $\sim$ 30% и $\sim$ 3—6%. Цилиндр с запрессованной в него таблеткой и нижним поршнем ставились в стакан, который находился на нижней плите механического пресса. На таблетку ложился кружочек из тонкой металлической сетки (размер ячеек 0,075 мм), и вводился верхний поршень с тонким осевым отверстием, расширяющимся кверху, где было просверлено дополнительное отверстие для поступления воды в таблетку (вода поступала также через зазор между поршнем и цилиндром). После этого в стакан наливалась вода так, чтобы уровень ее был выше отверстий в верхнем поршне. Затем поршень быстро вынимался и вставлялся обратно, чтобы ликвидировать воздушную пробку в зазорах между ним и цилиндром и в отверстии поршня, и сразу же на него задавалось определенное давление нагрузки. Движение верхнего поршня со штоком фиксировалось индикатором часового типа с точностью 0,001 мм.

На основании проведенных экспериментов были построены кривые увеличения высоты таблеток (т. е. подъема поршня с грузом) при разных давлениях нагрузки [121] (увеличение высоты таблеток было обусловлено существенным увеличением объема твердой фазы при гидратации). Из этих кривых следует, что с ростом давления нагрузки скорость процесса гидратации резко замедляется. Несмотря на достаточно длительную выдержку во времени (до двух суток), он не идет до конца. При этом скорость гидратации уменьшается в каждом опыте с течением времени (выполаживание кривых), хотя в самом начальном этапе возможно некоторое ускорение. Начальный подъем поршня (примерно на 0,006 мм) происходит через некоторое время после момента смачивания водой и приложения нагрузки. Это время, которое можно назвать индукционным периодом реакции, пропорционально величине давления нагрузки.

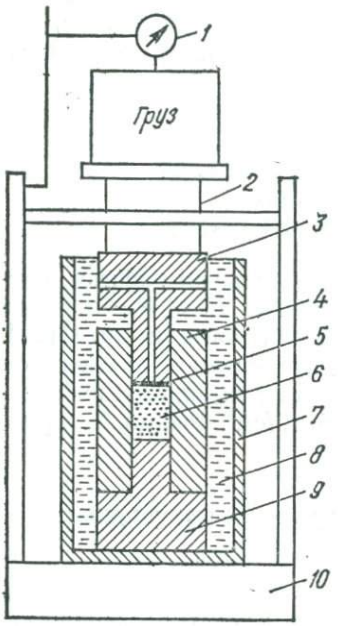

Рис. 65. Схема опытной установки:

1 — индикатор часового типа, *2* — шток пресса, *3* — верхний поршень, *4* — цилиндрическая ячейка, *5* — сетка, *6* — образец, *7* — стакан, *8* — вода, *9* — нижний поршень, *10* — нижняя плита пресса.

Графики (в координатах скорость подъема груза — обратная величина подъема груза) указывают, что скорость расширения достаточно хорошо подчиняется закону Яндера [18], который характерен для твердофазовых реакций с образованием оболочки продукта реакции (в данном случае гипса и гидроокиси кальция) вокруг зерен или же слоя продукта фронтально по всей массе исходной фазы. В наших опытах образование продукта реакции шло, очевидно, как фронтально, по мере поступления воды в таблетку, так и вокруг зерен в более глубоких частях таблетки. Это подтверждается более высокой скоростью подъема более высоких таблеток, как показали специальные опыты.

Поршень с грузом практически не поднимается при давлениях нагрузки 30 и 50 кГ/см² для таблеток полуводного гипса с пористостью 30 и 3—6% соответственно и 370 и 500 кГ/см для таблеток извести с соответствующими величинами пористости. Если учесть, что пористость 30% соответственно на 30% уменьшает площадь поверхности кристаллов под поршнем, то величина удельного максимального давления нагрузки, приходящегося на поверхность межзернового контакта, в обоих случаях одинакова и может быть принятой для реакции гидратации полуводного гипса ~50 кГ/см², а для реакции гидратации извести ~500 кГ/см², т. е. в 10 раз боль-

ше. Эти предельные значения максимальных давлений нагрузок можно считать максимальными избыточными давлениями на твердую фазу, возникающими при гидратации полуводного гипса (полугидрата) и извести. Обозначим их через ΔP_s^{max}. Очевидно, что ΔP_s^{max}, передаваемое поршню с нагрузкой, действует и на контакте зерен, т.е. оно относится к «твердому» давлению типа зерно на зерно.

Всегда можно предположить, что интенсивность процесса тем больше, чем больше его сродство A ($A = -\Delta G$, где ΔG — свободная энергия Гиббса). Для реакций гидратации полугидрата и извести

$$CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O + 1{,}5H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O, \qquad (VI.20)$$

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 \qquad (VI.21)$$

при стандартных условиях величины сродства соответственно равны 1,37 и 13,24 ккал/моль [88, 2]*. Как видно, для реакции гидратации извести они значительно больше, при этом развивается и намного большее избыточное давление гидратации ΔP_s^{max}. Таким образом, можно считать, что движущая сила процесса гидратации, идущего в условиях преодоления избыточного давления нагрузки $P_s (P_s > P_{H_2O})$, определяется сродством реакции. Чем оно больше, тем большее давление нагрузки может быть преодолено.

При сравнении величин сродства (свободных энергий) реакций гидратации нужно относить их к одному молю воды. Тогда для реакций (VI.20) и (VI.21) будем иметь значения сродства, равные соответственно 0,91 и 13,24 ккал/моль H_2O. Учитывая в определенной мере приближенный характер оценок сродства, можно считать, что сродство реакции гидратации полуводного гипса (в расчете на один моль воды) примерно в 10 раз меньше сродства реакции гидратации извести. С другой стороны, эксперименты свидетельствуют, что ΔP_s^{max} при гидратации полуводного гипса также примерно в 10 раз меньше, чем при гидратации извести. Поэтому в первом приближении можно считать, что максимальное избыточное давление на твердые фазы, развивающееся при гидратации, пропорционально величине сродства реакции:

$$\Delta P_s^{max} \cong \lambda A, \qquad (VI.22)$$

где λ — коэффициент пропорциональности, равный, как следует из опытов, примерно 0,04—0,06 кГ/см²·кал.

Экспериментальные результаты по гидратации периклаза

Экспериментальная оценка избыточного давления на твердую фазу, возникающего при реакции гидратации периклаза

$$MgO \text{ (периклаз)} + H_2O \text{ (пар)} \rightarrow Mg(OH)_2 \text{ (брусит)}, \qquad (VI.23)$$

* При оценке ΔG^0_{298} реакции необходимо учитывать дисперсность, а также дефектность исходных фаз [76]. При реакциях гидратаций полуводного гипса и извести в первом приближении можно считать, что характер дисперсности исходных и конечных фаз примерно одинаков, так как высокая дисперсность исходного материала компенсируется процессом химического диспергирования возникающих кристаллогидратов, в соответствии со взглядами А. А. Байкова, П. А. Ребиндера и др. [17, 91].

получена для достаточно широкого интервала температур 100—530° С и давлений водяного пара (P_{H_2O}) 1—3000 бар, т. е. для условий, отвечающих низкой и средней степеням метаморфизма. Эксперименты велись таким образом, что растущие в стесненных условиях кристаллы брусита, замещающие исходный периклаз, вынуждены были преодолевать некоторое избыточное давление на твердые фазы ΔP_s, являющееся давлением типа зерно на зерно.

Экспериментальное изучение реакции гидратации периклаза в условиях избыточного механического давления на твердые фазы (т. е. давления типа зерно на зерно) предпринималось Х. Гринвудом [230]. Как утверждается в работе [230], порошок периклаза помещался в золотую ампулу, к которой припаивался капилляр, соединенный с сосудом с заданным давлением паров воды. Ампула, находясь в бомбе, подвергалась давлению снаружи, равному 1500 бар, и выдерживалась при 500° С. Давление водяного пара в капилляре, связанном с ампулой, было меньше 1500 бар (Х. Гринвуд [230] не указывает конкретных значений). Достаточно продол-

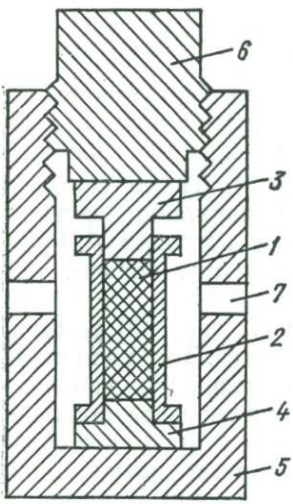

Рис. 66. Ячейка, помещаемая в автоклав:

1 — сплошной цилиндр периклаза, *2* — тонкостенный цилиндр из стали марки Х18Н9Т, *3,4* — поршни, фиксирующие положение торцовых поверхностей образца, *5* — наружный цилиндр, *6* — гайка, *7* — отверстие в наружном цилиндре.

жительные (от одной до четырех недель) опыты показали, что периклаз «вблизи источника воды», т. е., как можно предполагать, у места соединения капилляра с ампулой, гидратировался в брусит, давая «резкий диффузионный фронт между бруситом и непрореагировавшим периклазом» [230]. По мнению Х. Гринвуда, вода диффундировала через брусит (вдоль границ зерен и через дефекты) и реагировала с периклазом, образуя брусит, который рос, преодолевая внешнее давление на ампулу. Однако детальное фактическое подтверждение последнего вывода и количественные данные в работе [230] не приводятся, а указанные исследования расцениваются только как предварительные.

В наших опытах была применена следующая методика. В автоклав, в котором создавались требуемые температура и давление паров воды, помещалась специальная ячейка с периклазом (рис. 66). В этой ячейке сплошной цилиндр диаметром 5 мм и высотой 16 мм из крупнокристаллического синтетического периклаза находился в тонкостенном цилиндре из нержавеющей стали марки Х18Н9Т. Внутренний диаметр цилиндра 5,4 мм, а величина наружного в разных опытах менялась от 5,6 до 8,2 мм. Торцовые концы цилиндра были утолщены. Столбик периклаза находился между торцовыми

утолщениями, упираясь в стальные поршни. Поршни в процессе опыта сохраняли фиксированное положение за счет упора в дно и гайку наружного цилиндра, в котором имелись отверстия для свободного проникновения воды. Столбик периклаза перед вставлением в тонкостенный цилиндр обворачивался слоем тонкой сетки (размер ячейки 0,07 мм) из нержавеющей проволоки. Кружки из тонкой сетки находились также между поршнями и торцами столбика периклаза.

Замещение в процессе опыта периклаза бруситом начиналось по наружной поверхности столбика и многочисленным трещинкам внутри него. Увеличение массы брусита, сопровождаемое более чем двукратным увеличением мольного объема твердой фазы, могло осуществляться лишь при условии, что образующаяся твердая фаза преодолеет после заполнения свободного порового пространства реакцию боковых стенок цилиндра, если они оказываются достаточно тонкими, раздувая или даже разрывая их. При этом возникает избыточное давление на твердые фазы (ΔP_s), которое действует на границе кристаллических зерен периклаза и брусита и поэтому относится к давлению типа зерно на зерно.

Величина максимального избыточного давления при гидратации (ΔP_s^{max}), вызывающего разрыв цилиндра ($P_{разр}$), может быть оценена по формулам А. М. Розена и М. Н. Ефремова (VI.24) и С. Н. Соколова (VI.25) [179]:

$$\Delta P_s^{max} = P_{разр} = \frac{2}{\sqrt{3}} \bar{\sigma} \ln D_0/D_0', \qquad (VI.24)$$

$$\Delta P_s^{max} = P_{разр} = \sigma_b \ln D_0/D_0', \qquad (VI.25)$$

где σ_b — предел прочности материала, $\bar{\sigma}$ — напряжение, промежуточное между пределами текучести (σ_s) и прочности:

$$\sigma_s \leqslant \bar{\sigma} \leqslant \sigma_b, \qquad (VI.26)$$

D_0' и D_0 — исходные внутренний и наружный диаметры стального цилиндра.

Оценки ΔP_s^{max} по разрывам цилиндров в известной мере не определены из-за условия (VI.26). Хотя формула (VI.25) и более определенная по сравнению с (VI.24), однако нет рекомендации предпочтительности ее использования во всех случаях.

Чтобы добиться большей определенности, максимальные избыточные давления, развиваемые при гидратации, следует определять для состояния пластической деформации цилиндра, так как тогда в формуле (VI.24) $\bar{\sigma} = \sigma_s$. С этой целью необходимо выполнить эксперименты с цилиндрами с D_0, превышающими диаметр разрыва, и определить максимальный исходный наружный диаметр (D_0^{max}), при котором только начинается пластический раздув цилиндра. При ограниченном числе экспериментов для нахождения D_0^{max} требуется построить кривые относительного утолщения $\Delta D/D_0 = f(D_0)$

и найти их пересечения с осью D_0. Зная D_0^{max}, находим ΔP_s^{max} по формуле

$$\Delta P_s^{max} = \frac{2}{\sqrt{3}} \sigma_s \ln D_0^{max}/D_0. \qquad \text{(VI.27)}$$

Достаточно простая и доступная методика эксперимента, не требующая двух источников давления и довольно сложных ячеек для помещения образцов, позволяет широко использовать ее для систематических исследований процессов, сопровождающихся увеличением объема твердой фазы: реакций гидратации и карбонатизации, кристаллизации, метасоматического замещения и др. При этом вместо цилиндров могут быть использованы контейнеры и другого типа, например в виде двух пластин, обжимающих образец и фиксированных по краям. Для изучения кристаллизационного давления (при росте кристаллов в условиях высоких температур и давлений) можно рекомендовать ячейку, показанную на рис. 67. Ячейка помещается в автоклав или другой реактор. В этом случае растущий кристалл, имеющий в начальном состоянии форму пластинки, давит на поршни и растягивает или разрывает проволочку. Зная σ_b и σ_s проволоки и меняя ее толщину, можно найти ΔP_s^{max} при росте кристаллов в данных условиях. Конечно, этим способом можно изучать и другие процессы, сопровождающиеся увеличением объема твердой фазы, если исходный образец имеет форму пластинки. Предлагаемые простые методы позволяют проводить широкие экспериментальные исследования процессов, которые до настоящего времени изучены очень слабо или совсем не изучены.

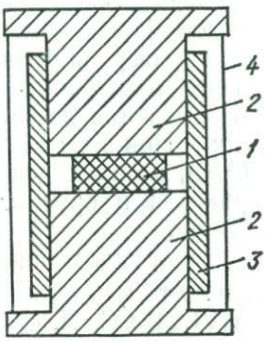

Рис. 67. Ячейка для изучения кристаллизационного давления:

1 — пластинка растущего кристалла, *2* — поршни, оказывающие давление на растущие грани кристалла, *3* — цилиндрическая матрица, *4* — проволока с известными механическими свойствами.

Заметим также, что факт разрыва (или раздува) контейнера с образцом может быть использован при экспериментах для фиксирования процессов в тех случаях, когда другими методами, например закалкой, сделать это или очень трудно, или невозможно. Это относится, в частности, и к изучению P_{H_2O} T-кривой дегидратации брусита.

Продолжительность почти всех опытов была довольно велика (15 суток), и, как показали несколько более кратковременных опытов, вполне достаточна для достижения предельных («равновесных») значений избыточных давлений при гидратации (ΔP_s^{max}) в интервале температур 530—200° С. При температурах 530—300° С процесс гидратации практически завершается за 5—6 сут, а при 200° С десяти суток уже было достаточно для того, чтобы избы-

точное давление достигло максимального значения. По-видимому, предельные значения ΔP_s^{max} были достигнуты за 15 сут при $T = 100°$ С.

Судя по довольно быстрому завершению процесса (всего за несколько дней), при проведении очень длительных опытов (порядка нескольких месяцев или года) вряд ли будут получены заметно бо́льшие значения ΔP_s^{max}. Большой экспериментальный материал подробно изложен в специальной статье автора [111]. Здесь мы остановимся на анализе установленных значений ΔP_s^{max} (табл. 3). Из таблицы видно, что избыточные давления при гидратации периклаза значительны — от нескольких сотен до более 1000 кГ/см² — и могут достигать 1500—2000 кГ/см². По экспериментальным данным, при $T = 530°$ С ΔP_s^{max} составляет 400 кГ/см² уже при сравнительно небольшом давлении паров воды — 550 бар, что всего лишь примерно на 220 бар превышает равновесное давление [88], и затем довольно слабо увеличивается с ростом P_{H_2O} (при $P_{H_2O} = 3000$ бар $\Delta P_s^{max} = 800$—900 кГ/см²) (рис. 68). Наибольшая кривизна наблюдается на начальном участке кривой $\Delta P_s^{max} = f(P_{H_2O})$, из которой также

Таблица 3

Вычисленные по формулам (VI. 24), (VI. 25) и (VI. 27) значения ΔP_s^{max} с использованием D_0 разрыва и D_0^{max}, кГ/см²

P_{H_2O}	Формула	T, °С					
		530	500	400	300	200	100
1,013	VI.27	—	—	—	—	—	850—1100
110	VI.27	—	—	~830	—	—	—
550	VI.24	215—475	—	—	—	—	—
	VI.25	410	—	—	—	—	—
700	VI.24	285—650	—	—	—	—	—
	VI.25	560	—	—	—	—	—
	VI.27	550 ± 50	595 ± 50	—	—	—	—
1400	VI.24	335—765	355—805 *	—	600—1240	770—1565	—
	VI.25	660	700 *	—	1080	1355	—
	VI.27	600—700	660 ± 50	~1080	1285 ± 50	~1855	—
3000	VI.24	415—940	—	—	—	—	—
	VI.25	820	—	—	—	—	—
	VI.27	910 ± 50	—	—	—	—	—

* Эти значения ΔP_s^{max} рассчитаны по диаметру разрыва $D_0 = 6{,}35$ мм, как и в опыте при $T = 530°$ С, на основании того, что в опытах при 530 и 500° С утолщения цилиндров практически одинаковы. Полученные результаты, хорошо согласующиеся с общей тенденцией роста ΔP_s^{max} с понижением температуры, следует считать более правильными по сравнению со значениями 300—680 и 595 кГ/см², рассчитанными исходя из диаметра разрыва $D_0 = 6{,}20$ мм.

следует, что ΔP_s^{max} резко стремится к нулю начиная с $P_{H_2O} = 550$ бар, когда P_{H_2O} стремится к равновесному значению ($\sim$ 330 бар). В области $P_{H_2O} = 1000—3000$ бар зависимость ΔP_s^{max} от P_{H_2O} близка к линейной (рис. 68), однако при $P_{H_2O} > 3000$ бар кривая должна выполаживаться, а зависимость ΔP_s^{max} от P_{H_2O} — уменьшаться. Можно также заметить, что для опытов при $T = 530°$ С существует близкая к экспоненциальной зависимость между ΔP_s^{max} и γP_{H_2O} (близкая к линейной связь между ΔP_s^{max} и $\lg \gamma P_{H_2O}$).

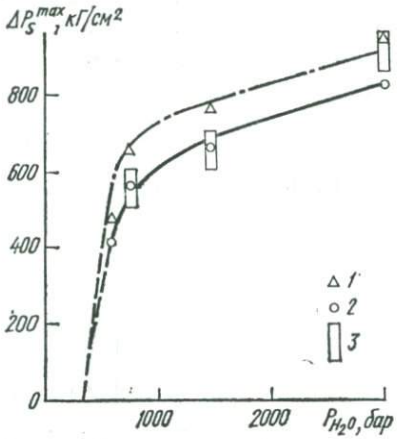

Рис. 68. Зависимость избыточного давления при гидратации (ΔP_s^{max}) от P_{H_2O} при 530°С. Расчеты сделаны по формулам *1* — (VI.24), *2* — (VI.25), *3* — (VI.27).

При сравнительно невысоких температурах (300—200° С) зависимость ΔP_s^{max} от P_{H_2O} выражена чрезвычайно слабо и практически не улавливается экспериментом.

На рис. 69 показана связь ΔP_s^{max} и температуры при $P_{H_2O} = 1400$ бар, а также намечены начальные положения кривых при 550, 700 и 3000 бар. При температуре 300° С и ниже эти кривые должны сближаться и практически сливаться друг с другом. Кривые (рис. 69) однозначно свидетельствуют о росте ΔP_s^{max} с уменьшением температуры до 200° С. При более низкой температуре ΔP_s^{max} с уменьшением температуры тоже уменьшается. По расположению точек видно, что кривизна кривых в интервале 530—200° С незначительна, т. е. в первом приближении их можно считать прямыми линиями.

Увеличение ΔP_s^{max} с ростом P_{H_2O} и уменьшением температуры однозначно свидетельствует, что избыточное давление при гидратации тем больше, чем больше PT-условия гидратации отклоняются от равновесных, т. е. чем больше сродство

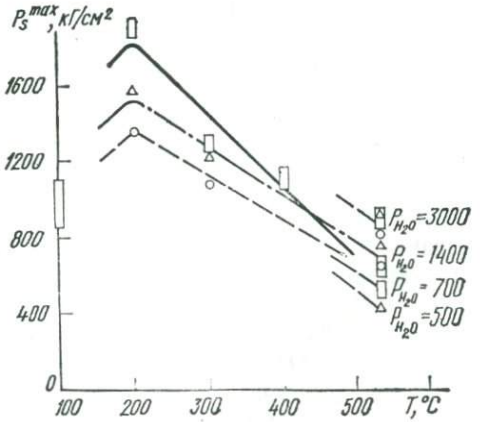

Рис. 69. Зависимость ΔP_s^{max} от температуры при $P_{H_2O} = 1400$ бар.
Условные обозначения см. рис. 68.

реакции (A):

$$A = -\Delta G_T^{P_{H_2O}} = \Delta G_T^0 + \int_1^{P_{H_2O}} \Delta v_s dP_{H_2O} - RT \ln \gamma P_{H_2O}, \quad (VI.28)$$

где $\Delta G_T^{P_{H_2O}}$ и ΔG_T^0 — свободные энергии Гиббса реакции гидратации периклаза; Δv_s — разность мольных объемов брусита и пери-

Таблица 4

Сродство реакции гидратации периклаза

P_{H_2O}, бар	T, °C	A, кал/моль	P_{H_2O}, бар	T, °C	A, кал/моль
1,013	100	5749	700	500	1108
1,013	25	8500	1400	530	1080
15,5	200	4565	1400	500	1432
86	300	3223	1400	400	2660
110	400	1450	1400	300	3635
350	300	3400	1400	200	4758
550	530	510	1400	100	5918
700	530	688	3000	530	1550

клаза (13,08 см³/моль [270]); γ — коэффициент активности (летучести) воды, значения которого можно найти в [88, 77].

Воспользуемся для расчета термодинамическими константами, приведенными в книге В. А. Николаева и В. В. Доливо-Добровольского [88]. Расчетная кривая равновесия брусит — периклаз в [88] близка к экспериментальным кривым [77, 20]. Мы получим значения сродства реакции гидратации периклаза, приведенные в табл. 4. Как видно из этой таблицы, относительное увеличение сродства реакции с ростом давления велико только при

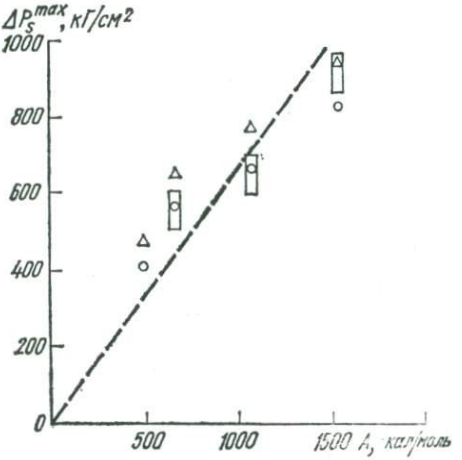

Рис. 70. Зависимость ΔP_s^{max} от сродства реакции (A) при T = = 530° С.

Условные обозначения см. рис. 68.

высоких температурах (500—530°С) и сравнительно невысоких давлениях паров воды (550—700 бар), тогда как при низких температурах (300 и особенно 200 и 100° С) оно незначительно. Этим, по-видимому, объясняется сильное изменение ΔP_s^{max}, связанное с P_{H_2O}, при высоких температурах и крайне незначительное — при низких температурах.

На рис. 70 и 71 показана зависимость максимального избыточного давления от сродства. Как видно из этих рисунков, тенденция роста ΔP_s^{max} с увеличением сродства в интервале температур 200—530° С проявляется очень четко, независимо от того, увеличивается сродство в процессе роста давления или в процессе понижения температуры. В известной мере можно говорить о пропорциональности между ΔP_s^{max} и A, по крайней мере на отдельных интервалах, т. е. принять

$$\Delta P_s^{max} \cong \lambda A, \qquad \text{(VI.29)}$$

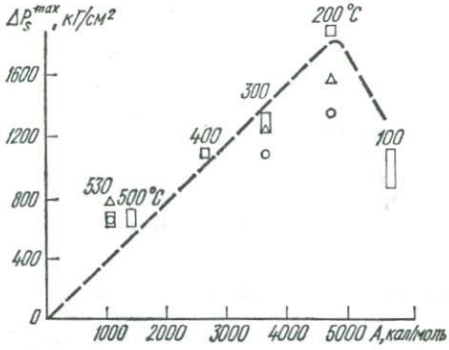

Рис. 71. Зависимость ΔP_s^{max} от сродства реакции при $P_{H_2O} = 1400$ бар.

Условные обозначения см. рис. 68.

где λ — коэффициент пропорциональности, устанавливаемый из эксперимента. Значение его, полученное по кривым рис. 70 и 71, составляет $\sim$ 0,4—0,6 кГ/см² · кал. Оцениваемая в первом приближении как линейная, зависимость между ΔP_s^{max} и температурой, с одной стороны, и между ΔP_s^{max} и сродством, с другой стороны, в интервале 200—530° С не случайна, поскольку существует линейная связь между сродством и температурой.

В связи с тем, что при температурах свыше 200° С λ меняется с температурой незначительно или вообще не меняется, а наибольшие изменения (в сторону уменьшения) претерпевает при низких температурах (менее 200° С)*, то для общих оценок удобно коэффициент пропорциональности представить в виде произведения

$$\lambda = \lambda(T)\,\lambda_0, \qquad \text{(VI.30)}$$

где $\lambda(T)$ — зависящий от температуры численный безразмерный коэффициент, равный единице при некоторой температуре T^* (в наших опытах $T^* \approx 200°$ С) и меньший единицы при температурах, меньших T^*, т. е.

$$\lambda(T) \left| \begin{array}{l} < 1 \text{ при } T < T^*, \\ = 1 \text{ при } T \geqslant T^*. \end{array} \right.$$

О том, что $\lambda(T)$ существенно меньше единицы при низких температурах, можно судить не только по резкому уменьшению ΔP_s^{max} при 100° С, хотя сродство реакции гидратации периклаза при этом весьма велико, но и по результатам приведенного выше исследования гидратации полуводного гипса и извести при 25° С и $P_{H_2O} =$

* При температуре 100° С $\lambda = 0{,}15 - 0{,}19$ кГ/см² · кал, а при 25° С $\lambda = 0{,}04 - 0{,}06$ кГ/см² · кал, согласно экспериментам по гидратации полуводного гипса и извести.

$= 1$ атм. Сродство реакции гидратации полуводного гипса в этих условиях составляет 1300 кал/моль, и при этом развивается $\Delta P_s^{max} \approx \approx 50$ кГ/см², что примерно на порядок ниже значений ΔP_s^{max}, устанавливаемых для высоких температур гидратации периклаза при близких значениях сродства. С другой стороны, сродство реакции гидратации извести при $T = 25°$ С и $P_{H_2O} = 1$ атм очень велико — 13 000 кал/моль. Однако развиваемое $\Delta P_s^{max} \approx 500$ кГ/см² в несколько раз меньше максимальных значений ΔP_s^{max}, устанавливаемых для периклаза, хотя сродство при этом в несколько раз меньше 13 000 кал.

Одним из важных фактов, однозначно определяемых экспериментом, является то, что при высоких температурах (около 400° С и выше) ΔP_s^{max} не зависит непосредственно от плотности водной паровой фазы, т. е. плотность не влияет на ΔP_s^{max}. Так, в опытах с $T = 530°$ С ΔP_s^{max} при $P_{H_2O} = 3000$ бар (~ 900 кГ/см²) более чем в два раза превышает ΔP_s^{max} при $P_{H_2O} = 550$ бар (~ 400 кГ/см²), что с учетом возможных ошибок согласуется с почти трехкратным отношением значений сродства (1550 и 510 кал/моль при 3000 и 550 бар). Плотность водяного пара при давлении 3000 бар (0,74 г/см³) в три раза превышает плотность водяного пара при давлении 550 бар (0,25 г/см³). Однако это не приводит к большему различию между значениями ΔP_s^{max}, чем то, которое обусловлено разницей в сродстве процесса.

Еще более отчетливо независимость ΔP_s^{max} непосредственно от плотности водной фазы видна из опытов при $T = 400°$ С и $P_{H_2O} = = 1400$ и 110 бар. Приближенные оценки ΔP_s^{max} для этих параметров равны соответственно ~ 1080 и ~ 830 кГ/см², и им отвечают значения сродства 2668 и 1442 кал/моль, т. е. в первом приближении менее чем двукратному отношению значений ΔP_s^{max} отвечает и менее чем двукратное отношение значений сродства. В то же время плотность водяного пара при $P_{H_2O} = 110$ бар (0,042 г/см³) в 17,6 раза меньше плотности при $P_{H_2O} = 1400$ бар (0,741 г/см³). И если бы ΔP_s^{max} заметно зависело непосредственно от плотности водной фазы, такая большая разность в плотности несомненно сказывалась бы дополнительно на результате.

Интересен сам характер процесса гидратации цилиндрических образцов периклаза. В шлифе, сделанном по плоскости, проходящей через цилиндрическую ось (рис. 72), видно, что брусит образуется не только по наружной оболочке цилиндра MgO, но и внутри его. Брусит образует многочисленные, в виде густой сетки, жилки, большей частью с ровными краями, охватывающие неизмененные участки зерен периклаза. Структура в какой-то мере напоминает шнуровую (петельчатую) структуру серпентинитов.

Строение самих бруситовых жилок параллельно тонковолокнистое. Кристаллические волокна брусита ориентированы большей

частью нормально к границе брусит — периклаз. Волокна часто изогнуты, очевидно при деформации, вызванной ростом избыточного давления.

Несколько опытов с крупнокристаллическим периклазом, из которого изготавливались цилиндрические образцы, показали, что при гидратации периклаз распадается на большое количество многогранников — в виде четырехгранных пирамид (усеченных и неусеченных), табличек, представляющих собой комбинацию простых форм (два моноэдра + два диэдра), и др. По-видимому, это объясняется быстрым проникновением воды в периклаз по тончайшим трещинкам спайности, почти одновременным образованием в них брусита и разрывом кусочка под действием развивающегося избыточного давления.

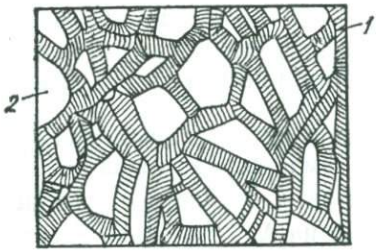

Рис. 72. Гидратация периклаза (зарисовка участка шлифа):
1 — жилки тонковолокнистого брусита, 2 — периклаз.

Таким образом, процесс гидратации монолитного образца периклаза, заключенного в стальной цилиндр, начинается с разрыва его на микроблоки многочисленными трещинками, которые одновременно заполняются бруситом. В дальнейшем вода поступает в образовавшиеся жилки (полоски) брусита и, взаимодействуя с периклазом (по контактам), приводит к их утолщению и увеличению объема твердой фазы.

О физико-химическом механизме гидратации в условиях действия избыточного давления на твердые фазы

Из опытов с периклазом следует, что реакция гидратации протекает на всех поверхностях, ограничивающих его зерна или микроблоки, в том числе и на граничных поверхностях, где они непосредственно соприкасаются друг с другом (нет пор) и где действует, постепенно возрастая, избыточное давление ΔP_s. Образование здесь нового слоя кристаллогидрата сопровождается увеличением объема твердой фазы и совершением работы против ΔP_s. Наблюдаемое в опытах с периклазом утолщение диаметра стальной цилиндрической ячейки по всей ее высоте свидетельствует, очевидно, об одинаковой толщине образующегося слоя кристаллогидрата по всей высоте исходного цилиндра периклаза (как по наружной, так и по внутренней его поверхностям, возникающим при растрескивании). В связи с этим можно предположить, что вода очень быстро проникает к наружной и внутренней поверхностям исходной твердой фазы и ее химический потенциал вблизи поверхностей все время остается одинаковым. Это первая сравнительно быстрая стадия процесса. Затем вода диффундирует через некоторый слой продукта

реакции $Mg(OH)_2$ к границе раздела брусит — периклаз, где она взаимодействует с периклазом, образуя новые слои брусита. Это вторая, более медленная и поэтому лимитирующая, стадия процесса.

Первая стадия осуществляется, очевидно, в результате сравнительно быстрой поверхностной диффузии молекул воды по границе твердая фаза — стенка цилиндра и границам зерен вдоль жилок брусита.

Вторая стадия включает помимо диффузионного переноса к границе раздела фаз взаимодействие молекул воды с поверхностью периклаза и образование нового слоя кристаллогидрата. Причем в условиях преодоления избыточного давления граница исходной и новой фаз должна быть достаточно плотной (пригнанной), т. е. без пор, так как последние в первую очередь должны быть заполнены продуктом реакции гидратации.

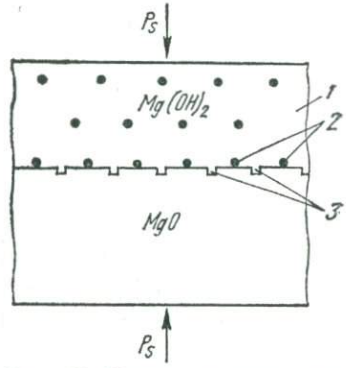

Рис. 73. Модель процесса гидратации на границе фаз (первая гипотеза):

1 — молекулы воды в решетке брусита, *2* — молекулы воды у границы раздела, *3* — молекулярные островки брусита.

Проникновение молекул воды непосредственно на границу раздела фаз и взаимодействие их с поверхностью исходной фазы (периклазом) является наиболее труднообъяснимым моментом процесса гидратации в условиях действия ΔP_s. Рассмотрим две предлагаемые гипотезы, объясняющие это явление.

Согласно первой гипотезе, диффузия молекул воды непосредственно к границе раздела фаз $MgO—Mg(OH)_2$ осуществляется некоторым рассеянным потоком частиц через слой продукта реакции — твердую фазу $Mg(OH)_2$ (рис. 73). Более подробно эта гипотеза, как и вторая, разбирается в [111]. По-видимому, главнейшим критерием ее истинности служит максимальная величина избыточного давления (ΔP_s^{max}). Поскольку химический потенциал растворенной воды в решетке брусита должен равняться химическому потенциалу воды в паровой фазе, то предельное избыточное давление (ΔP_s^{max}) определяется формальным термодинамическим уравнением для случая с неравным давлением на твердые и газовую фазы

$$\int_0^{\Delta P_s^*} \Delta v_s \mathrm{d}P_s + \Delta G_T^{P_{H_2O}} = 0. \qquad \text{(VI.31)}$$

С помощью (VI.31) находим расчетные равновесные избыточные давления ΔP_s^* для гидратации периклаза (табл. 5). Как видно, значения ΔP_s^*, которые согласно (VI.31) могут воспрепятствовать

реакции гидратации, весьма велики и намного превышают экспериментальные. При высоких температурах (500—530° С) ΔP_s^* превышает ΔP_s^{max} в четыре раза (при относительно малых P_{H_2O} = 550—

Таблица 5

Расчетные равновесные избыточные давления, кГ/см²

T, °С	P_{H_2O}, бар				
	1	550	700	1400	3000
530	—	1662	2242	3520	5052
500	—	—	3611	4660	—
400	—	—	—	8670	—
300	—	—	—	11 521	—
200	—	—	—	15 507	—
100	19 288	—	—	—	—

700 бар) и в шесть раз (при относительно высоких P_{H_2O} = 1400—3000 бар). При более низких температурах (400—200° С) ΔP_s^* превышает ΔP_s^{max} в 7—10 раз, а при 100° С почти в 17 раз. При комнатной температуре в реакциях гидратации полуводного гипса и извести ΔP_s^* превышает ΔP_s^{max} примерно в 60 раз (ΔP_s^* соответственно равны 2700 и 3400 кГ/см²). Таким образом, не подтверждается предположение, что в условиях действия избыточного твердого давления на твердые фазы может быть реализована система с неравным давлением на твердые и газовую фазы, описываемая уравнением (V.31).

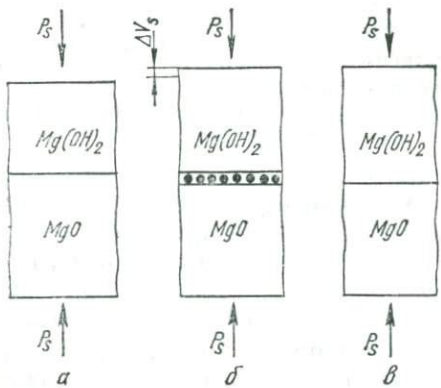

Рис. 74. Модель процесса гидратации на границе фаз (вторая гипотеза):

а — перед внедрением адсорбированного монослоя молекул воды, *б* — раздвигание зерен, *в* — образование нового слоя брусита.

Согласно второй гипотезе, кажущейся более реальной, молекулы воды попадают непосредственно на границу фаз, где действует избыточное давление ΔP_s, не вследствие рассеянной диффузии через твердую фазу, а в процессе, который можно условно назвать адсорбционным всасыванием. Сущность этого процесса состоит в том, что молекулы воды, подойдя (после диффузии по межзерновым границам и дефектам решетки $Mg(OH)_2$) к границе фаз, по которой последние сжаты избыточным давлением ΔP_s, далее внедряются по этой границе между зернами, формируя адсорбционный межзер-

новой слой, скорее всего мономолекулярный*, с определенной концентрацией молекул воды на единицу поверхности (рис. 74). При этом происходит раздвигание зерен, т. е. увеличение объема системы с совершением работы против ΔP_s. В дальнейшем молекулы адсорбированного слоя взаимодействуют с поверхностью исходной фазы, образуя слой кристаллогидрата.

Адсорбционное всасывание по контакту исходной фазы и кристаллогидрата может быть обусловлено, с одной стороны, сродством реакции, с чем связано эффективное действие силового поля, притягивающего молекулы воды к поверхности исходной фазы вдоль контакта, а с другой — тем, что в течение некоторого малого промежутка времени молекулы воды не полностью взаимодействуют и закрепляются в кристаллической решетке. Находясь в полусвязанном адсорбированном состоянии, они способны быстро мигрировать по граничной поверхности, в результате чего и образуется межзерновой (или контактный) адсорбированный слой.

Избыточное давление ΔP_s, сжимающее зерна по поверхности контакта, должно препятствовать формированию адсорбированного слоя. Поэтому максимальное избыточное давление ΔP_s^{max} может рассматриваться как такое, при котором практически прекращается адсорбционное всасывание, а вместе с ним и существование подвижного адсорбированного слоя воды вдоль контакта.

Реальность предположения о возможности адсорбированного всасывания по контакту зерен при гидратации в определенной мере подтверждается данными о возможности существования межзерновых адсорбированных слоев воды и водного раствора в условиях существенных контактных давлений [173, 50, 79, 216]. Адсорбционное всасывание с образованием межзернового контактного слоя (или адсорбированной пленки) воды наиболее вероятно при низких температурах, когда скорость диффузии отдельных молекул воды через кристаллическую решетку крайне мала. Так, в опытах по гидратации полуводного гипса и извести при комнатных температурах и периклаза при 100—300° С скорее всего имело место адсорбционное всасывание.

Избыточное давление при гидратации и геологические процессы

Многие метаморфические реакции гидратации сопровождаются существенным увеличением объема твердой фазы. Неравновесное протекание этих реакций в условиях малой пористости и стесненного объема ведет к возникновению в породе избыточного давления на твердую фазу (минералы) ΔP_s, в результате чего напряжение в породе возрастает:

$$P_s' = P_f + \Delta P_s. \qquad \text{(VI.32)}$$

* Вследствие действия контактного давления ΔP_s.

Напряжение P_s' может быть как направленным, так и гидростатическим. При достижении им максимального значения гидратация прекращается.

При этом условно выделяются два случая, разобранные в [111]:

1. Гидратирующийся объем породы примыкает к трещине, заполненной флюидом с давлением P_f.

2. Гидратирующийся объем породы со всех сторон окружен породой.

Рассмотрим подробнее один из наиболее интересных процессов гидратации — процесс серпентинизации [168, 5, 71, 174, 1, 63, 146]. Серпентиниты и серпентинизированные гипербазиты в виде силлов, пластовых залежей, даек, некков и небольших тел широко развиты в горных системах альпийского типа, островных дугах и подводных хребтах, образуя протяженные пояса, а также встречаются на щитах. Известна гипотеза Х. Хесса о формировании серпентинитового слоя в верхах мантии, а также вместо базальтового слоя океанической коры [174, 146, 297, 285, 16, 168].

Согласно общепринятой точке зрения, серпентиниты являются следствием гидратации ультраосновных пород, причем основная масса воды поглощается из вмещающих пород* [1, 168]. Серпентинизация происходит, таким образом, чаще всего на небольших глубинах в условиях относительно малых давлений воды до 1 кбар, т. е. в условиях неравного давления на твердые фазы и флюид ($P_f < P_s$) [71], хотя существуют мнения и о серпентинизации при $P_{H_2O} = P_s$ [69].

При серпентинизации ультраосновного тела либо вышележащая толща пород должна быть приподнята, либо порода, окружающая серпентинит, должна частично пластически вытечь из своего первоначально занимаемого объема **.

Если допустить, что давление порового флюида (P_f) уменьшает действие литостатического давления нагрузки (P_s) или наименьшего из главных напряжений (P_s'), то для данных значений P_f и P_s (или P_s') температура серпентинизации должна быть такой, чтобы выполнялось условие

$$\left.\begin{aligned} P_f + \Delta P_s^{max} &\geqslant P_s \\ \text{или} \quad P_f + \Delta P_s^{max} &\geqslant P_s'. \end{aligned}\right\} \qquad \text{(VI.33)}$$

Эта температура должна быть ниже той, которая отвечает при данном P_{H_2O} кривой $P_{H_2O}T$ реакции серпентинизации.

Важнейшими реакциями образования серпентина при темпера-

* Растворимость воды в ультраосновных расплавах крайне мала при небольших и средних давлениях [44].

** Многие исследователи [71, 168] допускают существенное увеличение объема твердой фазы при серпентинизации, хотя высказываются соображения и о метасоматическом характере этого процесса при постоянном объеме [168]. Существенное увеличение объема твердой фазы (на 45%) в основную стадию серпентинизации (лизардитизации) на примере конкретного серпентинитового массива установлено, например, В. Р. Артемовым [1].

турах не выше ~400—500° С являются следующие [71, 1, 69, 195, 176, 130, 60] (для каждой реакции указано увеличение объема твердой фазы, в %):

$$2For + 3H_2O = Sp + Brs\,(\Delta V_s = 52\%), \qquad (VI.34)$$

$$6For + Tal + 9H_2O = 5Sp\,(\Delta V_s = 36\%), \qquad (VI.35)$$

$$For + Ens + 2H_2O = Sp\,(\Delta V_s = 45\%), \qquad (VI.36)$$

$$6Ens + 3H_2O = Sp + Tal\,(\Delta V_s = 30\%), \qquad (VI.37)$$

$$3For + SiO_2\ (\text{раствор}) + 4H_2O = 2Sp\,(\Delta V_s = 65\%), \qquad (VI.38)$$

Таблица 6

Сродство реакций серпентинизации, ккал/моль

P_{H_2O}, бар	Реакция	T, °C			
		200	300	400	500
1400	(VI.34)	2,4	1,8	0,5	—0,4
	(VI.35)	3,4	2,8	1,3	0,4
	(VI.36)	3,7	3,2	1,9	0,8
	(VI.37)	5,6	4,4	3,0	2,0
	(VI.38)	4,3	3,7	2,3	1,1
	(VI.39)	9,0	6,8	6,4	4,3
700	(VI.34)	2,3	1,6	0,2	—1,0
	(VI.35)	3,3	2,7	1,2	0,2
	(VI.36)	3,6	3,1	1,1	0,6
	(VI.37)	5,6	4,3	2,9	1,8
	(VI.38)	3,9	3,7	2,2	0,9
	(VI.39)	9,0	6,7	6,3	4,2

где *For* — форстерит, *Sp* — серпентин, *Brs* — брусит, *Tal* — тальк, *Ens* — энстатит.

Максимальная температура устойчивости талька (~ 760° С) определяется стабильной реакцией [60]

$$5Ens + H_2O = For + Tal\,(\Delta V_s = 14\%). \qquad (VI.39)$$

Приведенные реакции образования серпентина и талька характеризуются существенными значениями сродства (A), особенно при сравнительно низких температурах — 200—300° С (табл. 6), при которых, по данным экспериментов [1, 53], процесс серпентинизации может идти достаточно интенсивно. Значения сродства в табл. 6, рассчитанные по данным [275], отнесены к одному молю воды, чтобы иметь возможность сравнить их с приведенными в табл. 4.

Если допустить, что коэффициент пропорциональности λ будет иметь для реакций (VI.34) — (VI.39) примерно те же значения, что и для реакции гидратации периклаза, то ΔP_s^{max} при реакциях серпентинизации и образования талька может быть легко оценено при

соответствующих $P_{H_2O}T$-условиях. Так, в случае реакции (VI.34) ΔP_s^{max} будет примерно в два раза меньше, а при реакциях (VI.37) и (VI.39) примерно в 1,2 и два раза больше, чем ΔP_s^{max} при гидратации периклаза.

Таким образом, можно предположить возникновение значительных избыточных давлений при серпентинизации, особенно при температурах ~200—300° С (≈ 1,5—2,5 и даже 2,5—4 кбар) (VI.39). Такие большие, как указывалось выше, значения ΔP_s^{max} должны эффективно способствовать процессу серпентинизации.

Концепция значительных ΔP_s^{max} при серпентинизации может быть использована при рассмотрении формирования мощных серпентинитовых слоев в верхах мантии или в участках океанической коры, сложенной предположительно мантийными гипербазитами, оттеснившими базальтовый слой [174, 297, 159]. Зная T и P_{H_2O}, можно на основании значений ΔP_s^{max} установить, какой мощности толща ультраосновных пород будет подвержена серпентинизации. Предположим, например, что серпентинизация развивается вследствие воздействия океанической воды на прогретые гипербазиты, залегающие на дне или несколько ниже дна океана. Пусть температура до глубины ~10 км ниже дна океана не превышает 300° С. Процесс будет происходить при давлении воды примерно 0,5—1,0 кбар, т. е. в резко необратимых условиях. Если основная реакция серпентинизации— (VI.34), то ΔP_s^{max} в соответствии с изложенными допущениями может достигать примерно 1,0—1,2 кбар. Это значит, что серпентинизация в данном случае проникает на глубину ~ 3 км, поскольку $\Delta P_s^{max} = \rho q h$, где h — глубина, ρ — плотность пород.

Если же основными реакциями серпентинизации будут (VI.35) и (V.36), то ΔP_s^{max} может достичь 1,4—1,8 кбар, что дает возможность проникнуть серпентинизации на глубину 4—6 км. А в случае реакции (VI.37) толщина слоя серпентинита достигает 7—9 км ($\Delta P_s^{max} =$ = 2,2—2,8 кбар).

Возникновение значительных избыточных давлений при серпентинизации может способствовать формированию в окружающих породах минералов высокого давления при температурах, отвечающих низкой ступени метаморфизма.

К метаморфическим процессам гидратации с существенным увеличением объема твердой фазы (до 20—40%), идущим часто в условиях $P_f < P_s$, относятся и такие широко проявляющиеся процессы, как хлоритизация и цеолитизация [71, 148]. Определив значения сродства этих реакций, можно, используя то же допущение о равенстве коэффициентов λ, оценить величины ΔP_s^{max} для данных реакций. По значению ΔP_s^{max} можно судить об интенсивности процессов хлоритизации и цеолитизации, равно как и других процессов гидратации, в условиях действия литостатического давления нагрузки.

Для примера рассмотрим реакцию образования анальцима

$$\frac{NaAlSi_3O_8}{\text{Низкий альбит}} + \frac{H_2O}{\text{Жидкость}} \rightarrow \frac{NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O}{\text{Анальцим}} + \frac{SiO_2}{\text{Кварц}}, \qquad (VI.40)$$

детально разобранную Э. Э. Сендеровым [147]. Увеличение объема твердой фазы при этой реакции составляет 20%. Сродство реакции (VI.40) невелико и составляет примерно 400, 270, 160 и 0 кал/моль H_2O при температурах 25, 100, 150 и 175° С [147]. Поэтому невелики будут и значения ΔP_s^{max} в соответствии с результатами экспериментов по гидратации полуводного гипса и извести при комнатной температуре и периклаза при 100—200° С. Из данных этих опытов следует, как было выше показано, что при $T = 25$, 100 и 150° С коэффициенты равны соответственно 0,04—0,06; 0,15—0,19 и 0,28—0,42 кГ/см² · кал. Отсюда определяем ΔP_s^{max} в (кГ/см²) при $P_{H_2O} \simeq \simeq 1$ атм: 16—24 — при 25° С, 40—50 — при 100, 45—67 — при 150, 0 — при 175° С. Из этих значений видно, что если реакция (VI.40) протекает при $P_s \geqslant P_f$ (такие процессы допускаются при цеолитизации [148]), то она может иметь место только в приповерхностных условиях на глубинах до 200—300 м, причем максимальные глубины достигаются в случае слабой концентрации солей. Сродство реакции (VI.40) сильно уменьшается вследствие понижения активности воды [147], в результате чего уменьшится и ΔP_s^{max}.

Сродства реакций цеолитизации в большинстве случаев невелики, а следовательно, невелики и значения их ΔP_s^{max}. Поэтому процессы интенсивной цеолитизации, при которых образуются иногда целые слои и пласты, замещающие исходную породу [148], могут совершаться только на очень малых глубинах (порядка первых сотен метров), если они сопровождаются увеличением объема минералов. Если же интенсивный процесс цеолитизации идет на значительно больших глубинах, то он должен носить метасоматический характер (замещение «объем на объем»). В этом случае при гидратации не совершается работа в данном пласте породы против давления нагрузки P_s.

Эксперименты с полуводным гипсом показывают, что гидратация ангидритовых пластов может вызвать подъем вышележащей толщи, если ангидритовые пласты залегают на небольшой глубине ($\sim$ 100 м). Действительно, сродство реакции

$$\frac{CaSO_4}{\text{Ангидрит}} + \frac{2H_2O}{\text{Жидкость}} \rightarrow \frac{CaSO_4 \cdot 2H_2O}{\text{Гипс}} \qquad (VI.41)$$

составляет $\sim$ 0,3 ккал/моль H_2O [2]. Если для гидратации полугидрата при $A = 0{,}91$ ккал/моль H_2O $\Delta P_s^{max} = 50$ кГ/см², что отвечает глубине $\simeq$ 200 м, то для гидратации ангидрита $\Delta P_s^{max} = = 20$ кГ/см², что отвечает глубине приблизительно 100 м. Возможно, следуемая из термодинамических расчетов достаточно заметная разница между значениями сродства реакций гидратации полуводного гипса и извести в действительности (из-за ошибок в определении

ΔG) не так велика. В таком случае ΔP_s^{max} этих реакций тоже могут быть близки между собой и предельную глубину гидратации ангидритовых пластов с увеличением объема твердой фазы можно считать равной примерно 150—200 м. Полученный на основании экспериментальных данных вывод о предельных глубинах широко развитого процесса образования гипса за счет ангидрита согласуется с полевыми наблюдениями [14]. Кроме того, с действием избыточного давления ΔP_s^{max} связаны, очевидно, характерные для гипсовых толщ сложные местные нарушения в условиях залегания [14].

ПРОЦЕСС РАСТВОРЕНИЯ В ОБЛАСТИ КОНТАКТА МИНЕРАЛЬНЫХ ЗЕРЕН, СДАВЛЕННЫХ ИЗБЫТОЧНЫМ «ТВЕРДЫМ» ДАВЛЕНИЕМ P_s

Процесс растворения в области контакта минералов, прижатых друг к другу избыточным давлением нагрузки P_s*, давно интересует геологов и не раз обсуждался в литературе. Обзоры по этому вопросу можно найти в недавно опубликованных работах М. Патерсона [281] и Р. Де Бура [216].

Наиболее распространенное объяснение растворения сжатых минералов по площади их контакта известно в геологической литературе как принцип Рикке, и сводится оно к тому, что на участках контакта сдавленных зерен минералы растворяются вследствие высоких химических потенциалов, определяемых уравнением

$$\mu_s = u + Ts + P_n v, \qquad \text{(VI.42)}$$

где P_n — нормальное давление на контакте. Растворенный материал затем может осаждаться на участках, где нормальное напряжение (P_n') меньше, или на стенках пор, где оно равно P_f. На этих участках поверхности твердого тела химические потенциалы равны соответственно

$$\mu_s' = u' - Ts' + P_n' v', \qquad \text{(VI.43)}$$

$$\mu_s'' = u'' - Ts'' + P_f v'' \qquad \text{(VI.44)}$$

(разница между u, u' и u''; s, s' и s''; v, v' и v'' очень мала и ею можно пренебречь). Как видно, эта гипотеза** основывается на теории локального химического потенциала (и локального равновесия).

Существуют экспериментальные доказательства того, что на участках контакта, где развиваются наибольшие давления, минералы действительно растворяются и часто кристаллизуются на поверхностях, граничащих с флюидом [295, 167, 271, 216]. Дискуссионными и неясными остаются вопросы о непосредственной причине

* Обычно предполагается упругое негидростатически напряженное состояние твердого тела.

** А. И. Чередниченко [180] указывал на такую трудность осуществления принципа Рикке при метаморфизме, как практически полное отсутствие межзерновых пустот, куда могло бы переноситься растворенное вещество минерала.

растворения их в области контакта и о транспортировке вещества из этой области. Предположим, что граничная поверхность между зернами является «пригнанной», т. е. без макроскопических пор. Будем считать ее плоской с некоторым нормальным напряжением P_n. Согласно гипотезе П. Вейля [310], на таких контактных границах может существовать адсорбированный слой воды и в нем будет растворяться вещество кристаллов. Таким образом, отправным моментом гипотезы растворения минералов в области сжатого контакта является вопрос о существовании граничной (контактной) адсорбированной пленки (слоя) водного раствора и ее способности растворять и транспортировать вещество минералов. По данным экспериментов, моделирующих кристаллизационное давление [171, 173], на плоской границе кристалла с другим телом может существовать жидкая пленка, в которой переносится и кристаллизуется вещество твердого тела лишь при сравнительно небольших давлениях—максимум до 100 кГ/см². Очевидно, давление в этой жидкой контактной пленке будет равно давлению на контакте твердых тел (P_n), т. е. будет превышать давление жидкости в порах. Величина химического потенциала растворенного в ней вещества твердого тела определится формулой (VI.38) (свойства межконтактной пленки отличаются от свойств объемной фазы). При больших P_n межконтактная пленка теряет функции «питающего слоя» [171, 173], т. е. в сущности теряет свойства флюидной фазы. Если при увеличении P_n свободная поверхностная энергия уменьшается, то, согласно Я. И. Френкелю и Б. В. Дерягину [172], межграничная пленка будет вообще вытеснена из области контакта твердых тел.

В интересных опытах Г. Рассела [295] стальной поршень диаметром 1,5 мм под нагрузкой 50 кГ/см² постепенно вдавливался в поверхность водорастворимого кристалла, а удаляемое вещество кристаллизовалось на поверхности, не подверженной действию нагрузки. Значения P_n в этих экспериментах согласуются с величинами кристаллизационного давления в отмеченных выше опытах. Не исключено, однако, что в опытах Г. Рассела растворение под поршнем происходило, как и в опытах Ф. В. Сыромятникова и Г. В. Румянцевой, вследствие концентрации дефектов и микронарушений, вызванных в свою очередь концентрацией напряжений по наружному контуру площади поршня.

Таким образом, на основании экспериментов по кристаллизационному давлению можно предполагать, что процесс растворения по контакту сжатых кристаллов осуществляется только при сравнительно небольших P_n — порядка $\sim$ 100 кГ/см² (роль адсорбированного межзернового контактного слоя, пленки, как растворителя и среды диффузионного переноса вещества одинакова как при кристаллизации, так и при растворении на контакте сжатых кристаллов). Предполагаемая некоторыми авторами [216] возможность существования адсорбированного мономолекулярного слоя воды при контактных давлениях P_n примерно 5 кбар и более кажется весьма проб-

лематичной. Кроме того, само существование слоя адсорбированных молекул воды при столь больших давлениях еще не означает, что этот слой может выполнять роль растворителя и среды переноса. Аргументированная выше гипотеза существования адсорбированных слоев на контакте зерен при гидратации в условиях достаточно больших P_n (адсорбционное всасывание) может быть реализована только при больших значениях сродства на границе твердое тело — водная фаза. На поверхности же минералов, которые не вступают в химическую реакцию с водой, энергия связи невелика и определяется только силами физической адсорбции.

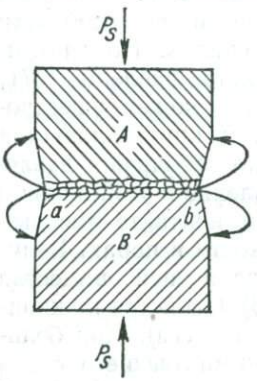

Рис. 75. Зерна минералов (*A*, *B*) в условиях одностороннего давления, приводящего к возникновению зонки микродробления (*ab*).

В природных условиях диагенеза и метаморфизма избыточное «твердое» давление на контакте сдавленных зерен составляет от *n* 100 до *n* 1000 кГ/см². Поэтому в таких условиях трудно представить существование между сдавливаемыми плоскостями кристаллических зерен флюидных пленок (адсорбированных слоев), способных растворять вещество кристаллов и быть средой его переноса и отложения. Более естественно объяснить уплощение минеральных зерен пластической деформацией [67, 165].

При сравнительно низких температурах в условиях проявления упруго-хрупких деформаций повышенное растворение на контакте зерен можно объяснить формированием здесь под действием высоких локальных контактных напряжений зонок микродробления [271, 94] (рис. 75). Зоны микродробления, состоящие из мелких кристаллических зерен, обладают избыточной свободной энергией, слагающейся из избыточной свободной поверхностной энергии (малый радиус зерен) и свободной энергии, связанной с искажениями и концентрацией дефектов в кристаллической решетке зерен. Кроме того, зонки микродробления в определенной мере пористы [94]. Поэтому зерна минералов в этих зонах будут растворяться, а растворенное вещество, вынесенное в более крупные поры, может осаждаться на ненарушенных участках кристаллов.

Рассмотрим влияние избыточного давления P_n на увеличение растворимости в зонках микродробления, обусловленное только уменьшением в них размера зерен [94]. Очевидно, что с увеличением одностороннего давления на зерна (P_n) возрастают и контактные напряжения, причем одновременно резко увеличивается неоднородность распределения этих напряжений из-за неровностей граничащих друг с другом зерен. А рост контактных напряжений и неравномерность их распределения должны приводить к образованию более густой сети трещинок, вызывающих микродробление в поверхностных участках зерен в зоне контакта. Отсюда естественно предположить, что средний радиус (*r*) зерен в зонках микродроб-

ления тем меньше, чем больше давление нагрузки P_n:

$$r = k\left(\frac{1}{P_n}\right)^m, \tag{VI.45}$$

где k — коэффициент пропорциональности, m — положительное число, которое можно установить лишь с помощью специальных опытов.

В первом приближении средний радиус зерен в зонках дробления обратно пропорционален давлению P_n:

$$r = k\frac{1}{P_n}. \tag{VI.46}$$

Используем уравнение Оствальда — Фрейндлиха

$$\ln\frac{C_r}{C_\infty} = \frac{2\sigma M}{\rho RT}\cdot\frac{1}{r}, \tag{VI.47}$$

где C_r и C_∞ — равновесные активности над сферической частицей радиуса r и над плоской гранью кристалла ($r = \infty$); T — абсолютная температура; M и ρ — молекулярный вес и плотность кристалла; σ — свободная поверхностная энергия кристалла на границе с раствором; R — газовая постоянная.

Из (VI.46) и (VI.47) найдем, что активность растворенного вещества в зонке микродробления определится выражением

$$\ln\frac{C_{str}}{C_0} = \frac{2\sigma M P_n}{k\rho RT}, \tag{VI.48}$$

где C_{str} и C_0 — равновесные активности в зонке микродробления (область контактных напряжений) и над свободной поверхностью зерна ($C_{str} = C_r$ и $C_0 = C_\infty$).

Из (VI.48) получаем

$$\frac{\mathrm{d}\ln C_{str}}{\mathrm{d}P_n} = \frac{2\sigma}{k}\frac{M}{\rho RT}. \tag{VI.49}$$

Уравнение (VI.49) отличается лишь множителем $2\sigma/k$ от уравнения

$$\frac{\mathrm{d}\ln C_{str}}{\mathrm{d}P_n} = \frac{M}{\rho RT}, \tag{VI.50}$$

к которому нетрудно прийти на основе термодинамики систем с неравным давлением на твердые фазы и флюид [228].

Основываясь на уравнении (VI.50), а также на достаточно очевидном предположении, что скорость процесса рекристаллизации в условиях стресса пропорциональна перепаду концентраций между участками зерен, где стресс действует и где не действует, Р. Горансон [228] приходит к следующему соотношению между величиной стресса и скоростью рекристаллизации:

$$P_n'' - P_n' = B\ln\frac{u_2}{u_1}, \tag{VI.51}$$

где u_1 и u_2 — скорости рекристаллизации при P_n' и P_n'' соответственно; B — константа.

К такому же соотношению, отличающемуся лишь значением константы B, мы придем, если вместо (VI.50) воспользуемся уравнением (VI.49). Помимо изложенной гипотезы существует также еще одна гипотеза о растворении на контакте сжатых твердых тел, в которой не используется концепция контактного флюида. Эта гипотеза была предложена Р. Басурстом [192, 216]. Сущность ее состоит в том, что при сжатых зернах растворение начинается и развивается по внешнему контуру граничной плоскости (рис. 76), где существуют малые сдвиговые напряжения. В результате этого площадь контакта зерен постепенно уменьшается, и наступает момент, когда небольшой по площади контактный островок под действием нагрузки разрушится. Зерна снова придут в соприкосновение друг с другом, и процесс повторится. По этой гипотезе, в сущности, предполагается увеличение растворимости в области контакта, обусловленное увеличением химического потенциала (вызванным только концентрацией напряжений), до стадии макроскопического разрушения, т. е. до стадии формирования зонки микродробления. В определенной мере она согласуется с рассмотренными экспериментами Ф. В. Сыромятникова и Г. В. Румянцевой, в которых происходит растворение в краевых частях торцовых граней сжатых кварцевых призм (см. рис. 10).

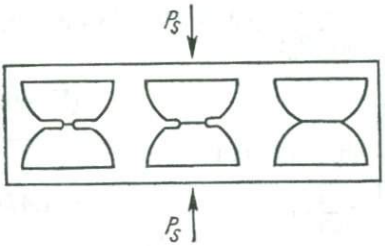

Рис. 76. Развитие процесса растворения на контакте сжатых зерен, согласно гипотезе Р. Басурста [192, 216].

О ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМ МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ СТИЛОЛИТОВ

Формирование стилолитовых межзерновых сочленений тесно связано с контактным растворением минералов, сжатых избыточным давлением на твердую фазу (P_s).

Стилолитами называются, как известно, шиповидные сочленения слоев (или блоков) породы и отдельных зерен. Форма шипов чаще всего конусная (зубчатая), бугорчатая, реже столбчатая и др. [181, 21, 191] (рис. 77).

По данным многочисленных исследований [181, 157, 51, 21, 161, 65, 55, 300, 222, 201, 191, 25], стилолитовые сочленения слоев и отдельных зерен (микростилолиты) чаще всего образуются при эпигенезе и раннем метаморфизме пород, но могут также образовываться при диагенезе и даже сингенезе осадков и при высоких ступенях метаморфизма.

Доказано, что образование стилолитов возможно лишь на контакте твердых сред и сопровождается обычно выносом наиболее растворимых минералов породы (например, кальцита) или вообще основной части отдельных зерен (при образовании микростилолитов). Извилистые поверхности стилолитовых швов в целом нормаль-

ны к направлению наибольшего сжатия (рис. 77). Отсюда делается вывод, приводимый в подавляющем большинстве работ по стилолитам, что стилолитовые швы образуются в результате растворения участков соприкосновения слоев, блоков породы или отдельных зерен в местах относительно наибольшего сжатия в соответствии с принципом Рикке.

Однако такое объяснение нельзя считать полным, так как оно не раскрывает тех деталей процесса, в результате которых формируется характерная извилистая структура стилолитовых швов (зубчатая, столбчатая и подобные им формы сочленения). Использование принципа Рикке следует признать неудачным по следующим, не зависящим друг от друга причинам [106]:

1. Растворение по принципу Рикке неровных соприкасающихся поверхностей должно неизбежно вести к выравниванию граничной поверхности контакта, а не к образованию выступов стилолитового сочленения. Действительно, представим в общем случае исходный неровный контакт между кристаллическими зернами (рис. 78) в присутствии порового межзернового раствора. Очевидно, что в местах непосредственного контакта, где достигается максимальное напряжение, должно быть, согласно принципу Рикке, и наибольшее растворение, причем в равной мере на контактных площадках обоих зерен. Это приведет к неизбежному выравниванию поверхности контакта, к смыканию твердых тел по слабо волнистой поверхности. В то же время для объяснения образования стилолитового шва следует предположить такой крайне искусственный процесс контактного растворения, когда периодически располагающиеся площадки контакта на обоих зернах растворяются с разной скоростью, причем распределение скорости растворения по границе соприкосновения имеет периодический характер для каждого зерна (рис. 79).

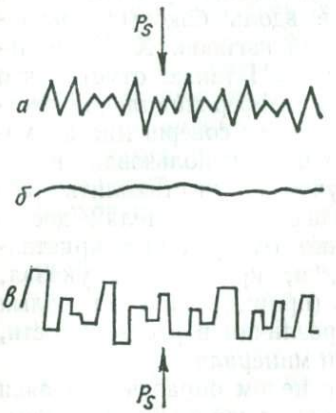

Рис. 77. Характернейшие профили стилолитовых сочленений:
а — зубчатые, *б* — бугорчатые, *в* — столбчатые.

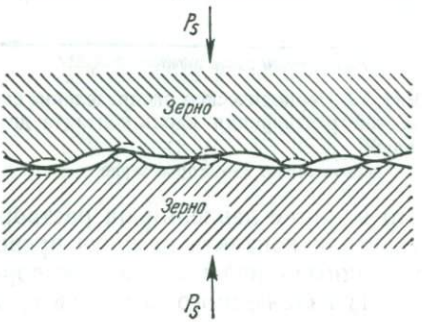

Рис. 78. Контакт двух зерен по неровной поверхности.
Штрихами показаны участки непосредственного контакта в обоих зернах, в которых происходит растворение по принципу Рикке.

Попытка объяснить механизм образования стилолитов была предпринята П. Стокдэйлом [300]. Используя принцип Рикке, он полагал, что формирование извилистого стилолитового сочленения из первоначально слабо волнистого контакта происходит в результате дифференциальной растворимости соприкасающихся слоев или зерен, сущность которой формально отражена на рис. 79. Против реальности такого процесса вполне обоснованно возражал Х. Даннингтон [222]. Он указал, что растворение в участках максимального давления — на гребнях и впадинах первоначально слабо волнистой поверхности контакта — уменьшит контактное давление и в дальнейшем последнее начнет увеличиваться уже вдоль боковых поверхностей изгибов. Х. Даннингтон [222] также отметил, что идея дифференциальной растворимости совершенно не может быть использована в том случае, когда стилолиты наблюдаются в пределах достаточно однородного кристалла, и, кроме того, указал, что влияние давления на растворимость (принцип Рикке) в малых участках контакта намного превышает различия в растворимости, связанные с неоднородностью породы или минерала.

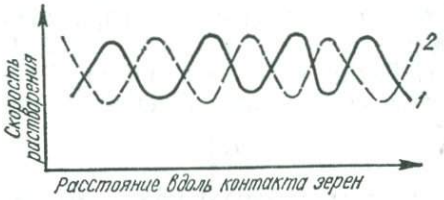

Рис. 79. Периодическое распределение скоростей растворения вдоль контакта двух зерен:
1 — первое зерно, 2 — второе зерно.

Из изложенного выше следует, что в целом оправдывающаяся гипотеза растворения в участках повышенного давления не раскрывает механизма образования извилистых стилолитовых сочленений (на это обращалось внимание и в [222]). В этой связи необходимо указать на тот факт, обычно остающийся без внимания, что развитие извилистой границы между твердыми телами только вследствие контактного растворения без проявления дополнительных воздействий энергетически невыгодно, так как ведет к увеличению свободной поверхностной энергии системы.

2. В соответствии с изложенными выше данными опытов по кристаллизационному давлению контактное растворение во флюидной пленке между плоскостями соприкасающихся твердых тел возможно только при небольших (примерно n 10 кГ/см²) давлениях на этих плоскостях. Реализация модели с неравными давлениями на твердую (P_s) и жидкую (P_f) фазы при $P_s > P_f$ в области контакта вообще невозможна.

3. Не учитывается рассмотренное выше механическое разрушение на границе сдавленных твердых (и хрупких) зерен, в то время как геологические наблюдения [65, 197] и эксперименты [271, 197, 183] свидетельствуют о широком проявлении хрупких разрушений в процессе уплотнения осадочных пород.

Рассмотрим область контакта твердых упруго-хрупких тел, возникшую при сближении и соприкосновении неровных поверх-

ностей [106]. Именно так образуются области контакта между зернами кварца и других минералов, а также между участками пород по слоям или трещинам при их уплотнении или тектоническом напряжении. В этом случае максимальные напряжения возникают на точечных площадках соприкосновения, что приводит к локальному разрушению этих площадок и прилегающих к ним участков. Микроразрушения (с образованием новой поверхности раздела), а также области микронарушений с большой концентрацией дефектов кристаллической решетки распространяются, постепенно затухая, на некоторую глубину от поверхности зерен. Росту контактных напряжений и соответственно локальному разрушению и концентрации дефектов способствует не в меньшей мере, чем сжатие, почти всегда имеющий место сдвиг зерен (или блоков породы) относительно друг друга. Таким образом, в результате сжатия и межзернового скольжения на границе твердых тел с первоначально неровными поверхностями возникают указанные зоны микродробления — микронарушения. Структуру этих зон можно в первом приближении представить в виде основного срединного слоя раздробленного материала и отходящих от этого слоя (большей частью в примерно нормальном к нему направлении) боковых ответвлений — областей микронарушений, заходящих на некоторую глубину в контактирующие зерна (рис. 80). Очевидно, наиболее вероятная форма этих ответвлений — грубо конусовидная или столбчатая. Зоны микродробления в отличие от плоского или «пригнанного» контакта пористы и проницаемы, а составляющие их обломки характеризуются как механически активированные твердые тела [76] повышенным химическим потенциалом. Максимальное увеличение химического потенциала тонкораздробленного материала может достигать 10 ккал/моль [76]. Таким образом, материал зоны микродробления обладает заметно повышенной растворимостью по сравнению с ненарушенными участками зерен, а благодаря пористости и проницаемости процесс растворения здесь достаточно легко реализуется в присутствии поровых флюидов. Повышенную проницаемость, по-видимому, следует иногда считать самостоятельным фактором, способствующим (в сочетании с предлагаемым некоторыми исследователями [65, 240] каталитическим эффектом

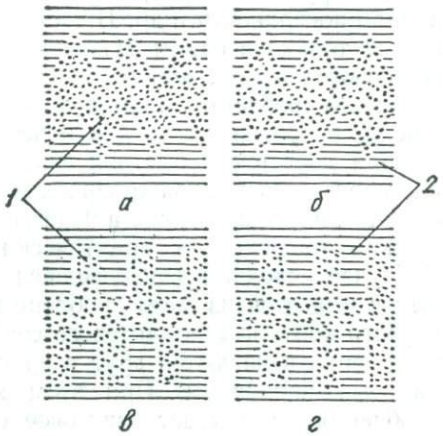

Рис. 80. Схематическая структура зон микродробления:

1 — зоны микродробления, *2* — ненарушенные участки твердых тел; боковые ответвления: *а*, *в* — чередуются друг с другом, *б*, *г* — располагаются напротив друг друга.

глинистых и других минералов) растворению и выносу вещества из зоны дробления. Заметим также, что отмечаемый иногда дополнительный поровый объем и полости в стилолитовых швах [68] легко объяснить существованием пористой и проницаемой зоны дробления и трудно — наличием плотного и «пригнанного» контакта, требующегося по гипотезе «растворение под давлением».

Характер расположения ответвлений от срединной зоны является случайным и зависит от многих условий — микротвердости контактирующих зерен, их относительного смещения, формы исходной поверхности и др. В частности, ответвления могут образоваться только в одном из контактирующих зерен. Если ответвления образуются в двух зернах, то с равной вероятностью могут возникать зоны дробления, в которых боковые ответвления располагаются как друг против друга, так и чередуясь друг с другом (рис. 80).

При достаточно быстрой фильтрации недосыщенного порового раствора через зону микродробления (особенно если фильтрующийся поток идет не по зоне, а пересекает ее) растворение ее материала должно происходить практически одновременно по всей зоне. В случае исходной чередующейся структуры типа *а* и *b* (рис. 80) вынос вещества из зоны дробления сразу приведет к образованию грубого контура стилолитового сочленения, поскольку по мере выноса зерна вдвигаются друг в друга своими ненарушенными извилистыми контурами. При этом кристаллообломочный материал дробления испытывает сдвиговое смещение, что, по-видимому, и является причиной полос скольжения (штриховка на боковых поверхностях стилолитов) и может служить причиной возникновения часто наблюдаемой [201, 191] предпочтительной ориентировки аутигенного кварца. Вдвигание зерен может сопровождаться дальнейшим развитием процесса стилолитообразования. По-видимому, при вдвигании конических выступов в конические углубления в вершинах последних возникают дополнительные разрушения, вызванные концентрацией здесь напряжений.

Вынос вещества из зоны дробления типа *б* и *г* (рис. 80) должен вести к новому микродроблению и, следовательно, к дополнительному растворению и выносу вещества.

В общем случае скорость фильтрации порового раствора может быть самой различной, в том числе и крайне медленной или равной нулю. При нулевой скорости фильтрации вынос вещества из зоны дробления осуществляется только диффузией и может не захватывать отдаленных от области стока участков. В этом случае может играть существенную (или даже основную) роль другой способ образования стилолитов, главным образом микростилолитов, при котором вещество не выносится за пределы зоны микродробления. Представим зону микродробления схематически в виде системы изолиний химического потенциала (исходя из вполне реального предположения, что наибольшее дробление и соответственно наибольшее увеличение химического потенциала наблюдаются в срединной части зоны микродробления). Так, для зоны типа *а* (см.

рис. 80) схема изолиний имеет вид, показанный на рис. 81, *а*. Как видно, градиенты химического потенциала могут вызвать массоперенос, сопровождаемый рекристаллизацией, в направлении, нормальном к направлению срединного слоя. Максимальный градиент химического потенциала будет в местах, где ненарушенные участки зерен примыкают к срединной части зоны микродробления, а минимальный — в боковых ответвлениях этой зоны (рис. 81, *а*). Поэтому вещество зоны переносится на ненарушенные участки и кристаллизуется весьма интенсивно, если скорости элементарных актов

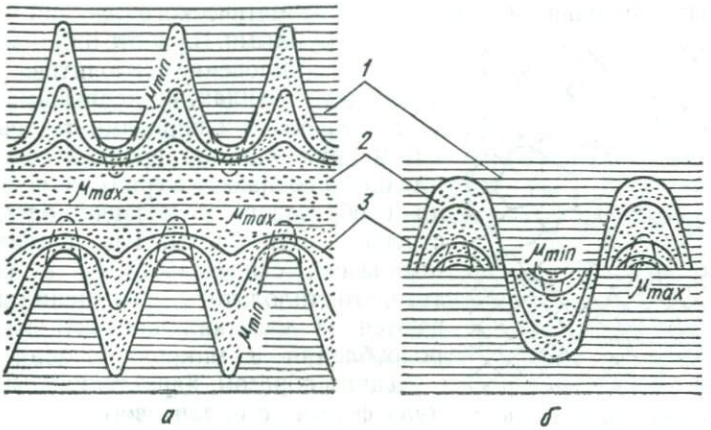

Рис. 81. Зоны микродробления с изолиниями химического потенциала:

1 — ненарушенные участки зерен, *2* — зоны микродробления, *3* — изолинии химического потенциала.

растворения и кристаллизации соизмеримы. При этом границы ненарушенных участков непрерывно перемещаются и в виде выступов постепенно выпячиваются, поглощая раздробленный материал (если он еще не вынесен за пределы контакта), в среднюю часть зоны, а затем в боковые ответвления. В результате этого образуется стилолитовое сочленение, но уже при частичном выносе или вообще без выноса вещества из зоны микродробления. Легко представить различные варианты зон микродробления с чередующимися боковыми ответвлениями и соответственно различные типы стилолитовых сочленений, возникающие при такой рекристаллизации. В частности, микростилолитовое сочленение может возникнуть и тогда, когда срединной части зоны микродробления нет (рис. 81, *б*).

Особенно тонкоизвилистое сочленение может образоваться при рекристаллизации в зонах дробления без боковых ответвлений. В этом случае при постепенном исчезновении обломков, прилегающих к ненарушенным границам зерен, зона микродробления постепенно сужается, и в конце концов образуется извилистая граница, геометрия которой определяется контурами зерен зоны дробления (рис. 82).

Постепенные переходы между зонами микродробления и микростилолитовыми сочленениями кварцевых зерен, образованных, по-видимому, таким способом, наблюдал автор в некоторых деформированных кварцевых жилах Приазовья. На существование аналогичных структур и постепенные переходы между ними указывается также в работе [59], в которой, однако, образование извилистых межзерновых границ объясняется не переносом вещества из кристаллообломков и нарушенных участков на ненарушенные части крупных зерен с соответствующим перемещением межзерновых границ, а связывается с неким процессом метасоматического слияния мелких зерен с крупными. В работе [56] отмечается, что возникновение стилолитовых швов в кварцевых жилах, претерпевших вместе с вмещающими породами тектонические напряжения, по времени совпадает или почти совпадает с грануляцией кварца и образованием мозаично-блокового строения. Эти факты, как и приведенные выше, свидетельствуют в пользу того, что стилолитовые сочленения развиваются на участках контактного микродробления и микронарушения.

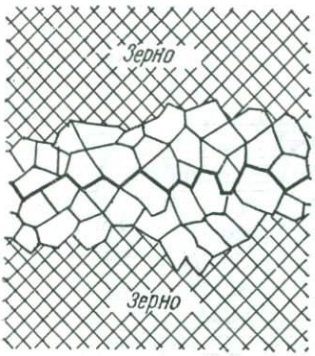

Рис. 82. Один из возможных вариантов микростилолитового сочленения (жирная ломаная линия).

Таким образом, характерная извилистая форма стилолитового сочленения может быть образована либо в процессе выноса вещества из зоны микродробления, либо вследствие переноса вещества этой зоны на примыкающие к ней ненарушенные участки соприкасающихся зерен, либо посредством комбинации этих двух способов (при частичном выносе вещества за пределы контакта). Первый способ превалирует в условиях фильтрации поровых растворов, а также при быстром диффузионном выносе (диагенез, эпигенез). Второй способ играет существенную роль при слабом диффузионном выносе растворенного вещества и большой скорости кристаллизации. По-видимому, он часто проявляется в условиях изохимического метаморфизма, сопровождаемого тектоническими напряжениями, ведущими к созданию контактных зон микродробления (микростилолитовые сочленения зерен могут образовываться даже при таких высоких температурах метаморфизма, как температура гранулитовой фации [55]). Однако в относительно спокойных тектонических условиях и при повышенных температурах стилолитовые контуры межзерновых границ должны со временем исчезать в соответствии с принципом уменьшения свободной поверхностной энергии. Например, в работе [73] приводятся наблюдения, показывающие, что стилолиты в карбонатных породах исчезают при их перекристаллизации.

О ПЛАВЛЕНИИ В УСЛОВИЯХ ИЗБЫТОЧНОГО ДАВЛЕНИЯ НА ТВЕРДЫЕ ФАЗЫ И РАСПЛАВ

Уравнение (VI.4) термодинамики систем с неравным давлением на твердую и флюидную фазы применялось Дж. Пойнтингом и Дж. Джонстоном для оценки понижения температуры плавления твердого тела, сжатого избыточным давлением [200]. Применительно к случаю равновесия твердое тело — расплав уравнение (VI.4) принимает вид

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P_s}\right)_{P_f} = -\frac{v_s}{\Delta s}, \qquad \text{(VI.52)}$$

где v_s — мольный объем твердого тела. Из этого уравнения следует, что влияние P_s на понижение температуры плавления весьма значительно. В. А. Николаев [87] использовал это уравнение, полагая, что избыточное давление нагрузки (P_s) может привести к плавлению пород в земной коре при сравнительно низких температурах.

Однако могут быть выдвинуты серьезные возражения против применения уравнения (VI.52) к равновесию твердое тело — жидкость. Если в применении к реакциям с выделением летучего компонента, а также процессам испарения твердых тел уравнения типа (VI.4) и (VI.5) могут быть, как показано выше, использованы в случае, когда избыточное давление на твердые фазы создается давлением инертного газа, то в применении к процессу плавления в аналогичных условиях эти уравнения уже не могут быть использованы, так как инертный газ будет оказывать давление и на жидкость (расплав). Рассмотренная модель с идеально проницаемым поршнем, оказывающим давление только на твердую фазу, по-видимому, вообще не может быть реализована для равновесий конденсированных фаз, к которым относится и равновесие твердое тело — расплав. На необоснованность применения уравнений (VI.4) и (VI.5) при анализе процессов плавления указывал П. Бриджмен [200]. Рассматривая теорию Пойнтинга — Джонстона, П. Бриджмен отмечал, что по этой теории наиболее трудно представить существование такой фиктивной мембраны, которая, оказывая давление на твердое тело, в то же время позволяла бы свободно вытекать жидкости, образующейся при плавлении. Мембрана типа твердого тела с отверстиями (см. рис. 60), очевидно, совершенно неприемлема по той же причине, что и для рассмотренного выше равновесия твердое тело — пар.

Рассмотрим процесс плавления в породе, на которую действует избыточное «твердое» давление P_s по типу зерно на зерно. Как и при анализе реакций с выделением летучего компонента, растворения и испарения, в этом случае необходимо выделять участки зерен на контакте друг с другом и участки зерен, являющиеся стенками пор. На участках контакта действующее здесь P_s будет препятствовать расплавлению минералов, так как при фазовом переходе

твердое тело → расплав локальные химические потенциалы твердого тела и образующейся жидкости будут определяться одним и тем же давлением P_s (фазовый переход сопровождается работой против P_s). На участках зерен, являющихся стенками пор и граничащих с поровым флюидом (или расплавом), локальные химические потенциалы определяются давлением флюида P_f. Эффект P_s проявляется крайне незначительно. Поэтому первые порции расплава должны появиться за счет расплавления стенок пор. Дальнейшее развитие процесса плавления, сопровождающееся понижением порового давления летучего компонента, приведет к образованию капель расплава, занимающих несколько больший объем, чем исходный объем поры [120, 45]. Разность давлений P_s и P_f может со временем снивелироваться. Следует отметить, что некоторыми авторами [138] температура плавления на образующихся стенках трещин в глубоких зонах земной коры и в верхней мантии определяется величиной среднего напряжения $\frac{1}{3}(P_1 + P_2 + P_3)$. Такой подход равносилен предположению, что химический потенциал твердого тела на стенке трещины определяется средним напряжением (равным давлению жидкости, появляющейся при плавлении)

$$\mu = u - Ts + \frac{1}{3}(P_1 + P_2 + P_3),$$

что, как неоднократно выше указывалось, противоречит теории локального химического потенциала (и локального равновесия твердое тело — жидкость), подтвержденной экспериментом.

Если расплав, возникающий в негидростатически напряженной твердой породе, имеет достаточно большой объем и если вмещающая расплав порода испытывает пластическую деформацию, то давление расплава P_f уже не может быть независимым от напряженного состояния породы. Поскольку текучесть расплава существенно превышает текучесть твердой породы, можно предположить, что давление расплава по величине приближается к максимальному сжимающему напряжению в породе, т. е. $P_f \to P_{max}$. Тогда температура ($T_{пл}$), при которой может расплавиться некоторый внутренний объем пластически деформирующейся породы, должна определяться величиной P_{max} в породе. В первом приближении $T_{пл} = T_0 + \frac{\Delta v}{\Delta s}(P_{max} - P_0)$.

По условию $P_f \to P_{max}$ объем расплава должен более интенсивно, в сравнении с таким же объемом породы, «растекаться» в направлении минимального главного напряжения и «утончаться» в направлении P_{max}, образуя уплощенные тела.

1. Геотектонические, геофизические, петрологические и экспериментальные данные многих исследователей свидетельствуют о возможности длительного существования в земной коре негидростатически напряженных состояний. При рассмотрении твердофазовых превращений породу с известным приближением можно считать сплошной средой с одинаковыми напряженными состояниями в каждой точке. Состояния с резко выраженным негидростатическим напряжением могут сохраняться по крайней мере в течение сравнительно непродолжительного времени, достаточного, тем не менее, чтобы в породе совершились фазовые превращения.

При анализе таких важных метаморфических процессов, как растворение, плавление, реакции с выделением и поглощением летучего компонента, необходимо рассматривать локальные участки зерен, являющиеся стенками пор или областью непосредственного межзернового контакта. Эти локальные участки в породе при определенных условиях (неравные давления на твердые фазы и поровый флюид, неравные напряжения в области контакта зерен) также могут находиться в негидростатически напряженном состоянии.

2. При термодинамическом анализе фазовых превращений в системах с негидростатически напряженными твердыми фазами необходимо учитывать существование двух принципиально различных классов фазовых переходов — инкогерентных и когерентных. Важнейшей особенностью инкогерентных превращений является автономный характер изменения массы твердого тела на ограничивающих его поверхностях. Из известных в настоящее время основных, противоречащих друг другу теоретических представлений о химическом потенциале негидростатически напряженного твердого тела — теории локального (одномерного) и абсолютного химических потенциалов — только первая, являющаяся некоторым обобщением теории Гиббса, может быть применена при термодинамическом анализе инкогерентных превращений. Идея же абсолютного химического потенциала может быть использована при анализе когерентных превращений и особого, сугубо теоретического, характера изменения массы твердого тела. В пользу теории локального химического потенциала приводятся дополнительные теоретические обоснования (дан вывод химического потенциала как производной внутренней энергии по массе, автономно изменяющейся на данной граничной плоскости) и результаты специальных экспериментов.

3. В проведенном термодинамическом анализе инкогерентных

превращений в негидростатически напряженной сплошной твердой среде учитываются локальные соотношения химических потенциалов (и соответственно локальный массообмен — фазовый переход) одновременно на всех граничных плоскостях фаз. Обосновываются физическая модель соприкасающихся фаз и принцип максимального выигрыша общей свободной энергии, с помощью которого оцениваются условия устойчивости фаз. Указанные принципы положены в основу анализа таких инкогерентных превращений, совершающихся при метаморфизме в условиях негидростатического поля напряжений, как полиморфные переходы и твердофазовые реакции, процесс рекристаллизации анизотропных минералов, сосуществование твердых фаз переменного состава, образование зародышей твердых фаз. Рассмотрены вопросы о равновесии и приложении правила фаз. Конечные выводы по возможности конкретизируются и приводятся к виду, позволяющему использовать их для оценок устойчивости фаз, а также состава фаз при метаморфизме в негидростатической обстановке. Так, при фазовых переходах первого рода условия устойчивости фаз определяются из соотношения между минимальными и максимальными напряжениями, с одной стороны, PT-кривой равновесия фаз — с другой. Это позволяет при известном минимальном напряжении восстановить значение максимального напряжения в породе, в которой фазовый переход совершался при негидростатическом напряжении.

4. Подробно анализируются фазовые соотношения между модификациями Al_2SiO_5 и муллитом. Рассмотрены и другие примеры инкогерентных фазовых переходов. На основании полученных экспериментальных данных по растворимости андалузита, кианита, силлиманита и муллита в воде при повышенных температурах и давлениях определены энергии Гиббса этих минералов и построена PT-диаграмма их равновесий. Обосновывается положение о том, что тройная точка андалузит — кианит — силлиманит располагается в области сравнительно низких температур и давлений. Поэтому инкогерентные превращения между всеми этими минералами могут протекать в резко негидростатических условиях.

5. Условия равновесия при когерентных фазовых переходах при негидростатическом напряжении определяются методом термодинамического цикла. Полученные с помощью этого метода выводы представляются наиболее строго доказанными. Выводится обобщенное уравнение Клаузиуса — Клапейрона, на основании которого получено выражение абсолютного химического потенциала для твердого тела, испытывающего когерентный переход. Величина потенциала определяется деформацией превращения и ориентировкой кристалла в поле напряжений. Рассматривается когерентный переход в поликристаллическом агрегате. Вводится понятие комбинированных когерентно-инкогерентных превращений. Устанавливающиеся для них особенности использованы при детальном рассмотрении $\alpha \rightleftarrows \beta$ перехода в породах, богатых кварцем (кварциты и др.).

6. С привлечением теории локального химического потенциала

и многочисленных экспериментальных результатов автора и других исследователей рассмотрены общие закономерности метаморфических реакций с выделением летучего компонента (дегидратация, декарбонатизация) в условиях неравного давления на твердые (P_s) и флюидные (P_f) фазы. При избыточном «твердом» давлении типа зерно на зерно ($P_s > P_f$) реакции заторможены в участках контакта зерен, и эффект P_s практически не сказывается на смещении равновесия в участках минеральных зерен, граничащих с поровым флюидом, т. е. являющихся стенками пор. Известные уравнения термодинамики систем с неравным давлением на твердые и газовую фазы могут быть использованы только в том случае, когда избыточное давление на твердые фазы создается добавочным газовым компонентом, не участвующим в реакции. Эти уравнения не могут быть приложимы к равновесию кристалл — расплав. Процесс плавления при избыточном твердом давлении (P_s) протекает на границе кристалл — расплав, где эффект P_s практически не сказывается на смещении равновесия.

7. С помощью разработанной экспериментальной методики выполнено детальное исследование процесса гидратации в условиях «стесненного объема», т. е. в условиях избыточного «твердого» давления. Определены величины максимального избыточного давления на твердые фазы (ΔP_s^{max}) при гидратации полуводного гипса, извести и периклаза в интервале температур 25—530° С и давлений воды 1—3000 бар. Из термодинамического анализа экспериментальных данных следует, что ΔP_s^{max} пропорционально сродству реакции, причем коэффициент пропорциональности не зависит от температуры при $T \geqslant 200°$ С и уменьшается с уменьшением температуры при $T < 200°$ С. Рассмотрены физико-химические аспекты указанного процесса гидратации и показано приложение полученных количественных закономерностей к некоторым метаморфическим процессам гидратации (серпентинизации, цеолитизации и др.).

Разработанная экспериментальная методика может быть успешно применена для изучения при высоких температурах и давлениях процессов карбонатизации в условиях избыточного «твердого» давления, кристаллизационного давления и др.

8. Причиной растворения на контакте упруго-хрупких минеральных зерен, сжатых избыточным давлением нагрузки, может служить образование здесь зонок микродробления и микронарушения. Предложенная количественная обработка этой гипотезы растворения учитывает степень измельчения кристаллического вещества в зонках микродробления.

Образование зонок микродробления и микронарушения разной структуры и характер растворения и кристаллизации вещества в них положены в основу физико-химической гипотезы формирования стилолитовых межзерновых сочленений. В соответствии с этой гипотезой стилолитовые структуры в породе указывают на то, что минеральные зерна претерпели хрупкую и неоднородную деформацию.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Артемов В. Р.* Серпентиниты и их генезис. Автореф. докт. дис. Л., 1969.
2. *Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П.* Термодинамика силикатов. М., Стройиздат, 1965.
3. *Базаров И. П.* Термодинамика, М., Физматиздат, 1961.
4. *Бакли Г.* Рост кристаллов. М., Изд-во иностр. лит., 1954.
5. *Барт Т.* Теоретическая петрология. М., Изд-во иностр. лит., 1956.
6. *Башкиров Б. Г.* Анизотропия литосферы и ее роль в геологических процессах.— Механика литосферы (тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. совещ.). М., 1974.
7. *Безухов Н. И.* Основы теории упругости, пластичности и ползучести. М., «Высшая школа», 1961.
8. *Беликов Б. П., Александров К. С., Рыжова Т. В.* Упругие свойства породообразующих минералов и горных пород. М., «Наука», 1970.
9. *Белоусов В. В.* Земная кора и верхняя мантия материков. М., «Наука», 1966.
10. *Беляев Г. М.* Роль давления и механических напряжений в процессах анатектического и реоморфического гранитообразования.— В кн.: Давление и механические напряжения в развитии состава, структуры и рельефа литосферы. Л., 1969.
11. *Белянкин Д. С., Феодотьев К. М.* К вопросу о дегидратации гипса.— В кн.: Академику Фр. Ю. Левинсон-Лессингу к пятидесятилетию научной деятельности. Л., 1934.
12. *Берч Ф.* Физика земной коры.— В кн.: Земная кора. М., 1957.
13. *Берч Ф., Шерер Дж., Спайсер Г.* Справочник для геологов по физическим константам. М., Изд-во иностр. лит., 1949.
14. *Бетехтин А. Г.* Курс минералогии. М., Госгеолиздат, 1956.
15. *Бленд Д.* Теория линейной вязко-упругости. М., «Мир», 1965.
16. *Ботт М.* Внутреннее строение земли. М., «Мир», 1974.
17. *Будников П. П.* Неорганические материалы. М., «Наука», 1968.
18. *Будников П. П., Гинстлинг А. М.* Реакции в смесях твердых веществ. М., Стройиздат, 1965.
19. *Булин Н. К.* О современном состоянии верхних участков консолидированной земной коры.— В кн.: Давление и механические напряжения в развитии состава, структуры и рельефа литосферы. Л., 1969.
20. *Бутт Ю. М., Рашкович Л. Н.* Твердые вяжущие при повышенных температурах. М., Стройиздат, 1965.
21. *Бушинский Г. И.* О стилолитах.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1961, № 8.
22. *Бюргер М. Дж.* Фазовые переходы.— Кристаллография, 1971, т. 16, вып. 6.
23. *Введенская Н. В.* Зоны планетарно-тектонических напряжений в литосфере.— Механика литосферы (тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. совещ.). М., 1974.
24. *Венинг Мейнец Ф. А.* Пластическое впячивание земной коры.— В кн.: Земная кора. М., 1959.
25. *Гадиева Т. М., Боровская Ю. Б.* Стилолитовые швы в карбонатных породах меловых отложений Юго-Восточного Кавказа.— ДАН Аз ССР, 1971, т. 27, № 8.
26. *Гзовский М. В., Григорьев А. С., Гущенко О. И., Михайлова А. В., Никонов А. А., Осокина Д. Н.* Вопросы тектонофизической характеристики напряжений, деформаций и разрывов в земной коре и механизмов ее деформирования.— Изв. АН СССР. Физика земли, 1973, № 12.
27. *Гиббс Дж. В.* Термодинамические работы. М.— Л., Техтеориздат, 1950.

28. *Гневушев М. А.* О влиянии ориентированного давления на форму кристаллов алмаза.— В кн.: Давление и механические напряжения в развитии состава, структуры и рельефа литосферы. Л., 1969.
29. *Горбушина Л. В., Тыминский В. Г., Спиридонов А. И.* К вопросу о механизме образования радиогидрологических аномалий в сейсмоактивном районе и их значение при прогнозировании землетрясений.— Сов. геол., 1972, № 1.
30. *Гутенберг Б.* Физика земных недр. М., Изд-во иностр. лит., 1963.
31. *Делицын И. С.* Оптическая ориентировка искусственного кварцевого тектонита.— ДАН СССР, 1962, т. 146, № 4.
32. *Делицын И. С.* Развитие термодинамически устойчивых структур метаморфических горных пород (по экспериментальным данным).— Изв. АН СССР, Сер. геол., 1973, № 1.
33. *Делицын И. С.* Особенности пластической деформации кварца.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1974, № 3.
34. *Делицын И. С., Майоров Н. А., Левушкин Л. Н., Зверев И. В.* Ориентированное строение рекристаллизованных структур кварцита (по данным эксперимента).— ДАН СССР, 1974, т. 215, № 1.
35. *Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж.* Породообразующие минералы. Т. 5. М., «Мир», 1966.
36. *Егер Дж. К.* Упругость, прочность и текучесть, М., Машгиз, 1961.
37. *Елисеев Н. А.* Структурная петрология. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1953.
38. *Жариков В. А., Иванов И. П., Фонарев В. И.* Минеральные равновесия в системе K_2O — Al_2O_3 — SiO_2 — H_2O. М., «Наука», 1972.
39. *Жданов Г. С.* Физика твердого тела. М., Изд-во Моск. ун-та, 1961.
40. *Звягинцев Л. И., Томашевская И. С., Хамидуллин Я. Н.* Образование трещинных структур в кристаллических породах в условиях неравномерного сжатия.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1974, № 3.
41. *Иванов Б. А.* Ориентировка напряжений и движения блоков земной коры на контакте континентов и северной части Тихого океана.— В кн.: Давление и механические напряжения в развитии состава, структуры и рельефа литосферы. Л., 1969.
42. *Иванов И. П.* Проблемы экспериментального изучения минеральных равновесий метаморфических и метасоматических процессов. М., Изд. Ин-та физики твердого тела АН СССР, 1970.
43. *Иванов И. П., Митирев П. А.* Гидротермальная установка с разным давлением на твердые фазы и водяной пар.— В кн.: Очерки физико-химической петрологии, вып. 5. М., 1975.
44. *Кадик А. А., Лебедев Е. Б., Хитаров Н. И.* Вода в магматических расплавах. М., «Наука», 1971.
45. *Кадик А. А., Остапенко Г. Т., Френкель М. Я.* Давление паров воды при кристаллизации магмы в камере постоянного объема.— Геохимия, 1975, № 6.
46. *Казаков А. Н.* О правиле фаз для условий негидростатического давления.— Термодинамический режим метаморфизма (тез. докл. Всесоюз. симпозиума). Л., 1974.
47. *Карпов И. К.* Термодинамический расчет *PT*-диаграммы полиморфных модификаций Al_2SiO_5 — ДАН СССР, 1967, т. 174, № 2.
48. *Качанов Л. М.* Основы теории пластичности. М., «Наука», 1969.
49. *Керн Р., Вайсброд А.* Основы термодинамики для минералогов, петрографов и геологов. М., «Мир», 1966.
50. *Клюев Ю. А.* О поведении связанной воды в микропористом стекле под высоким давлением.— Труды VIII Совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. М., 1971.
51. *Копелиович А. В.* Процессы растворения и минерализации в последней стадии эпигенеза.— Бюл. Моск. о-ва испытателей природы. Отд. геол., 1958, т. 33, вып. 4.
52. *Коржинский Д. С.* Факторы минеральных равновесий и минералогические фации глубинности. М., Изд-во АН СССР, 1940. (Труды Ин-та геол. наук АН СССР, вып. 12).
53. *Корыткова Э. Н., Макарова Т. А.* Экспериментальное изучение процесса серпентинизации оливина.— ДАН СССР, 1971, т. 196, № 4.

54. *Корытов Ф. Я.* О критических уровнях механических напряжений в литосфере.— Механика литосферы (тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. совещ.). М., 1974.
55. *Кренделев Ф. П.* Условия образования стилолитов в породах разного состава.— ДАН СССР, 1968, т. 182, № 1.
56. *Кренделев Ф. П., Злобин В. А.* Стилолиты с рудным выполнением в кварцевых жилах Южно-Енисейской тайги.— Геол. и геофизика, 1972, № 12.
57. *Кричевский И. Р.* Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. М.—Л., Химиздат, 1952.
58. *Кудрявцев В. Е.* Радиальные поднятия как одна из вероятных причин возникновения растягивающих напряжений в земной коре.— В кн.: Давление и механические напряжения в развитии состава, структуры и рельефа литосферы. Л., 1969.
59. *Кунцев Ю. С.* О происхождении цементной, зубчатой и родственных им структур.— Бюл. Моск. о-ва испытателей природы. Отд. геол., 1972, т. 47, № 4.
60. *Кусков О. Л., Пугин В. А., Хитаров Н. И.* Исследование равновесных превращений в системе MgO — SiO_2 — H_2O при высоких температурах и давлениях по термодинамическим данным.— Геохимия, 1970, № 12.
61. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Теория упругости. М., «Наука», 1965.
62. *Летников Ф. А.* Гранитоиды глыбовых областей. Автореф. докт. дис. Иркутск, 1972.
63. *Лик Б.* Основные и ультраосновные интрузивы Коннемары.— В кн.: Механизм интрузии магмы. М., 1972.
64. *Лифшиц Л. Д., Геншафт Ю. С., Рябинин Ю. К.* Фазовая диаграмма кристаллогидратов $MgSO_4$ при высоких давлениях.— Журн. неорг. химии, 1963, т. 8., вып. 6.
65. *Логвиненко Н. В.* Постдиагенетические изменения осадочных пород. Л., «Наука», 1968.
66. *Лучицкий И. В., Бондаренко П. М.* О механизме образования концентрических структур.— Механика литосферы (тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. совещ.). М., 1974.
67. *Магницкий В. А.* Внутреннее строение и физика Земли. М., «Недра», 1965.
68. *Максимович Г. А., Быков В. Н., Эсмонтович М. А.* К методике морфологического изучения стилолитов.— Труды Пермск. науч.-исслед. и проектного ин-та нефт. пром-сти, 1971, вып. 6.
69. *Малахов И. А.* Термодинамические условия серпентинизации ультраосновных пород.— ДАН СССР, 1971, т. 200, № 1.
70. *Манихин В. И.* Влияние давления на равновесие в системах минералов мирабилит — тенардит и гипс-ангидрит. Автореф. канд. дис. Ростов-на-Дону, 1967.
71. *Маракушев А. А.* Термодинамика метаморфической гидратации минералов. М., «Наука», 1968.
72. *Маракушев А. А., Федькин В. В.* К термодинамике процессов карбонатизации.— Геохимия, 1969, № 12.
73. *Махфуд М. М., Ташлиев М. Ш.* О номенклатуре и происхождении стилолитов.— Изв. АН ТССР. Сер. физ.-техн., хим. и геол. наук, 1972, № 3.
74. *Межвилк А. А.* Зависимость дислокаций на Сибирской платформе от планетарных напряжений.— В кн.: Давление и механические напряжения в развитии состава, структуры и рельефа литосферы. Л., 1969.
75. *Межвилк А. А.* Зависимость ориентировки тектонических структур от тангенциального сжатия в литосфере.— Механика литосферы (тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. совещ.) М., 1974.
76. *Мейер К.* Физико-химическая кристаллография. М., «Металлургия», 1972.
77. *Мельник Ю. П.* Термодинамические константы для анализа условий образования железистых руд. Справочник. К., «Наук. думка», 1972.
78. *Мельник Ю. П.* Физико-химические условия образования железистых кварцитов. К., «Наук. думка», 1973.
79. *Мицюк Б. М.* Взаимодействие кремнезема с водой в гидротермальных условиях. К., «Наук. думка», 1974.
80. *Мозебах Р.* Гидротермальная растворимость кварца с точки зрения гетеро-

генного равновесия.— В кн.: Термодинамика геохимических процессов. М., 1960.
81. *Московченко Н. И., Глебовицкий В. А., Дагелайский В. Б.* Некоторые проблемы петрологии процессов метаморфизма в свете основных положений термодинамики негидростатического поля напряжений.— Термодинамический режим метаморфизма (тез. докл. Всесоюз. симпозиума). Л., 1974.
82. *Надаи А.* Пластичность и разрушение твердых тел. М., Изд-во иностр. лит. 1954.
83. *Нагайцев Ю. В.* О давлении при метаморфизме.— В кн.: Термодинамический режим метаморфизма (тез. докл. Всесоюз. симпозиума), Л., 1974.
84. *Най Дж.* Физические свойства кристаллов и их описание при помощи тензоров и матриц. М., «Мир», 1967.
85. *Наумов В. П.* Об избыточном давлении при метаморфизме.— В кн.: Давление и механические напряжения в развитии состава, структуры и рельефа литосферы. Л., 1969.
86. *Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л.* Справочник термодинамических величин. М., Атомиздат, 1971.
87. *Николаев В. А.* О петрогенетическом значении процессов при неравном давлении на фазы природных систем.— В кн.: Магматизм и связь с ним полезных ископаемых. М., Госгеолтехиздат, 1960.
88. *Николаев В. А., Доливо-Добровольский В. В.* Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. М., Госгеолтехиздат, 1961.
89. *Николаевский В. Н., Басниев К. С., Горбунов А. Т., Зотов Г. А.* Механика насыщенных пористых сред. М., «Недра», 1970.
90. *Никольский С. С.* Термодинамика механо-химических процессов в упругих телах.— Журн. физ. химии, 1973, т. 47, № 4.
91. *Осин Б. В.* Негашеная известь. М., Промстройиздат, 1954.
92. *Остапенко Г. Т.* Некоторые результаты изучения диссоциации гипса под давлением и их возможное значение для петрологии.— Геохимия, 1966, № 8.
93. *Остапенко Г. Т.* Исследование дегидратации и декарбонатизации в условиях, отвечающих процессам метаморфизма. Автореф. канд. дис. М., 1967.
94. *Остапенко Г. Т.* Рекристаллизация минералов в условиях стресса.— Геохимия, 1968, № 2.
95. *Остапенко Г. Т.* О влиянии литостатического давления на метаморфические реакции дегидратации и декарбонатизации.— Геохимия, 1968, № 11.
96. *Остапенко Г. Т.* Изучение диссоциации смитсонита в условиях давления до 10000 атм методом дифференциально-термического анализа.— Труды Всесоюз. науч.-исслед. ин-та синтеза минерального сырья, М., 1969, т. 10.
97. *Остапенко Г. Т.* О химическом равновесии упруго-деформированного твердого тела с флюидом.— В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М., 1970, т. 2.
98. *Остапенко Г. Т.* Химический потенциал твердого тела в условиях негидростатического напряжения и фазовые равновесия.— Геохимия, 1970, № 5.
99. *Остапенко Г. Т.* К термодинамике фазовых переходов первого рода в условиях негидростатического напряжения.— Геохимия, 1971, № 10.
100. *Остапенко Г. Т.* Особенности термодинамики фазовых переходов второго рода в условиях негидростатического напряжения.— Геохимия, 1973, № 2.
101. *Остапенко Г. Т.* Негидростатические напряжения в земной коре и термодинамика рекристаллизации анизотропных минералов с образованием ориентированной структуры породы.— Механика литосферы (тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. освещ.). М., 1974.
102. *Остапенко Г. Т.* Теория локального химического потенциала и проблема ориентировки анизотропных минералов в поле напряжений при рекристаллизации.— ДАН СССР, 1974, т. 218, № 6.
103. *Остапенко Г. Т.* Общая свободная энергия системы и направленность фазового превращения в условиях негидростатического напряжения.— Геохимия, 1974, № 7.
104. *Остапенко Г. Т.* О термодинамическом анализе систем с неравным давлением на твердые фазы и поровый флюид в петрологии.— Термодинамический режим метаморфизма (тез. докл. Всесоюз. симпозиума). Л., 1974.

105. *Остапенко Г. Т.* Когерентные и сложные когерентно-инкогерентные фазовые переходы при негидростатическом напряжении.— Геохимия, 1974, № 3.
106. *Остапенко Г. Т.* О физико-химическом механизме образования стилолитов.— Геохимия, 1975, № 2.
107. *Остапенко Г. Т.* Теория локального и абсолютного химического потенциала, их экспериментальная проверка и приложение правила фаз к системам с негидростатически напряженными твердыми фазами.— Геохимия, 1975, № 3.
108. *Остапенко Г. Т.* Термодинамика кристаллографической ориентировки анизотропных минералов в условиях негидростатического напряжения.— Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1975, ч. 104, вып. 1.
109. *Остапенко Г. Т.* Термодинамические особенности систем с негидростатически напряженными твердыми фазами и некоторые геохимические процессы.— В кн.: Физико-химические проблемы гидротермальных и магматических процессов. М., 1975.
110. *Остапенко Г. Т.* Особенности термодинамики сосуществующих фаз переменного состава в негидростатическом поле напряжений.— В кн.: Кристаллохимические аспекты изоморфизма, К., 1976.
111. *Остапенко Г. Т.* Об избыточном давлении на твердые фазы, возникающем при реакциях гидратации (по экспериментальным данным гидратации периклаза).— Геохимия, 1976, № 6.
112. *Остапенко Г. Т., Арапова М. А.* Растворимость андалузита и дистена в воде при 420—500° С и 1300 бар и термодинамические константы этих минералов.— Геохимия, 1971, № 11.
113. *Остапенко Г. Т., Горогоцкая Л. И., Тимошкова Л. П., Растрененко А. И.* Некоторые реакции минералообразования в системе Al_2O_3 — SiO_2 — H_2O при 420—600° С и водном давлении 1100 атм.— Геохимия, 1974, № 5.
114. *Остапенко Г. Т., Гончаров Ю. И., Хаджи И. П., Коваленко В. С.* Экспериментальное моделирование процесса минералообразования в условиях пластического течения при негидростатическом напряжении.— ДАН СССР, 1973, т. 210, № 6.
115. *Остапенко Г. Т., Ермолаев К. Ф.* О распределении концентраций компонентов в поровом растворе при диффузионном и инфильтрационном метасоматозе.— В кн.: Магматизм, геохимия и металлогения Рудного Алтая. Алма-Ата, 1966.
116. *Остапенко Г. Т., Ковалевский А. Н., Хитаров Н. И.* Экспериментальная проверка теории «абсолютного» химического потенциала негидростатически напряженного твердого тела.— ДАН СССР, 1972, 203, № 2.
117. *Остапенко Г. Т., Тимошкова Л. П., Горогоцкая Л. И.* Реакция растворения пирофиллита в воде при 445—500° С и 1100 атм.— Геохимия, 1974, № 9.
118. *Остапенко Г. Т., Тимошкова Л. П., Гончаров Ю. И.* Свободная энтальпия образования муллита по данным его растворимости в воде при 530° С и 1300 бар.— Геохимия, 1975, № 5.
119. *Остапенко Г. Т., Тимошкова Л. П.* О соотношении между андалузитом, кианитом, силлиманитом и муллитом в зависимости от температуры и давления.— В кн.: Региональная и генетическая минералогия. К., 1977.
120. *Остапенко Г. Т., Хитаров Н. И.* О механизме возникновения гранитного расплава при процессах гранитизации песчано-сланцевых пород.— В кн.: Идеи Е. С. Федорова в современной кристаллографии и минералогии. Л., 1970.
121. *Остапенко Г. Т., Ярошенко Н. С.* Избыточное давление на твердые фазы, возникающее при реакциях гидратации (экспериментальные данные по гидратации полуводного гипса и извести).— Геохимия, 1975, № 1.
122. *Павлишин В. И., Хвостенков С. И., Маковчук В. П., Шандрик Л. Л.* О роли ориентировки кристаллов и внешнего давления в превращении флогопита в вермикулит.— ДАН СССР, 1971, т. 202 № 2.
123. *Пархоменко Э. И., Мкртчян С. А.* Исследование процесса декарбонатизации сидерита, магнезита и арагонита методом электросопротивления при высоких давлениях.— Геохимия, 1975, № 6.
124. *Паталаха Е. И., Полякоз А. И.* О возможной природе и величине тек-

тонических перегрузок.— Термодинамический режим метаморфизма (тез. докл. Всесоюз. симпозиума). Л., 1974.
125. *Пирогов В. А.* Прогноз времени возникновения землетрясений.— Изв. Забайкальск. фил. Геогр. об-ва СССР, 1969, т. 5, № 1.
126. *Питчер У. С.* Полиморфные модификации силиката алюминия.— В кн.: Природа метаморфизма, М., «Мир», 1967.
127. *Пугин В. А.* Равновесия между кианитом, силлиманитом и андалузитом.— В кн.: Физико-химические проблемы гидротермальных и магматических процессов. М., «Наука», 1975.
128. *Пугин В. А., Кусков О. Л.* *PT*-равновесия в системе Al_2O_3 — SiO_2 по термодинамическим данным.— Геохимия, 1968, № 8.
129. *Пугин В. А., Хитаров Н. И.* Система Al_2O_3 — SiO_2 в условиях повышенных температур и давлений.— Геохимия, 1968, № 2.
130. *Пугин В. А., Хитаров Н. И., Слуцкий А. Б., Ревин Н. И., Кусков О. Л.* Реакции серпентинизации и десерпентинизации.— Геохимия, 1969, № 10.
131. *Пэк А. А.* О динамике ювенильных растворов. М., «Наука», 1968.
132. *Работнов Ю. Н.* Ползучесть элементов конструкций. М., «Наука», 1966.
133. *Рапопорт М. С.* Кианитовые алюмокварциты восточного склона Среднего Урала и роль кислотного выщелачивания в их образовании.— В кн.: Метаморфизм горных пород. Свердловск, 1970.
134. *Ревердатто В. В., Слободский Р. М.* Метаморфизм пород в связи с интрузивным магматизмом при повышенных давлениях.— В кн.: Давление и механические напряжения в развитии состава, структуры и рельефа литосферы. Л., 1969.
135. *Рейнер М.* Десять лекций по теоретической реологии. М.— Л., ОГИЗ, 1947.
136. *Рейнер М.* Реология, М., «Наука», 1965.
137. *Реутин Ю. В.* Типы деформаций и метаморфизма в ходе развития долгоживущего разлома в Алданском районе.— В кн.: Давление и механические напряжения в развитии состава, структуры и рельефа литосферы. Л., 1969.
138. *Робертс Дж.* Внедрение магмы в хрупкие породы.— В кн.: Механизм интрузий магмы. М., «Мир», 1972.
139. *Розанов Ю. А.* Экспериментальные исследования деформаций горных пород при высоких давлениях и температуре до 200° С. М., Изд-во АН СССР, 1962.
140. *Ройтбурд А. Л.* О равновесии кристаллов, образующихся в твердой фазе — ДАН СССР, 1971, т. 197, № 5.
141. *Рутланд Р. У.* Избыточное тектоническое давление.— В кн.: Природа метаморфизма. М., 1967.
142. *Рыбин А. И.* Теория глубинного гравитационного тектогенеза.— ДАН СССР, 1970, т. 195, № 4.
143. *Рыбин А. И.* Причины движения земной коры. По поводу статьи П. Н. Кропоткина «Проблема дрейфа» материков (мобилизма).— Изв. АН СССР. Физика земли, 1971, № 8.
144. *Свелин Р. А.* Термодинамика твердого состояния. М., «Металлургия», 1968.
145. *Семененко Н. П.* Метаморфизм подвижных зон. К., «Наук. думка», 1963.
146. *Семененко Н. П.* Континентальная кора, К., «Наук. думка», 1975.
147. *Сендеров Э. Э.* Состав растворов и равновесия минералов цеолитовой фации.— В кн.: Физико-химические проблемы гидротермальных и магматических процессов. М., 1975.
148. *Сендеров Э. Э., Хитаров Н. И.* Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. М., «Наука», 1970.
149. *Смыслов А. А.* Термоупругие напряжения, их эволюция и роль в геологическом развитии земной коры.— В кн.: Давление и механические напряжения в развитии состава, структуры и рельефа литосферы. Л., 1969.
150. *Соболев В. С.* Об условиях минералообразования при ориентированном давлении.— Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, 1957, № 11.
151. *Соболев В. С.* О давлении при процессах метаморфизма.— В кн.: Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд. Т. 1. М., 1961.
152. *Соболев В. С. (ред).* Фации метаморфизма. М., «Недра», 1970.
153. *Соболев В. С., Добрецов Н. Л., Хлестов В. В.* Режим H_2O и CO_2 при прогрессивном региональном метаморфизме.— ДАН СССР, 1966, т. 166, № 2.

154. *Соболев В. С., Хлестов В. В., Кепежинскас К. Б.* Об использовании ориентировки кварца для оценки температур минералообразования.— ДАН СССР, 1964, т. 154, № 6.
155. *Справочник* по растворимости солевых систем. Т.3. М., Химиздат, 1961.
156. *Справочник* физических констант горных пород. Под редакцией С. Кларка. М., «Мир», 1969.
157. *Страхов Н. М.* Основы теории литогенеза Т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1962.
158. *Стрикленд-Констебл Р. Ф.* Кинетика и механизм кристаллизации. Л., «Недра», 1971.
159. *Субботин С. И., Наумчик Г. Л., Рахимова И. Ш.* Мантия Земли и тектогенез. К. «Наук. думка», 1968.
160. *Сыромятников Ф. В., Румянцева Г. В.* О влиянии механического напряжения на растворимость кварца в воде при повышенных температурах и давлениях.— В кн.: Метаморфогенное рудообразование. Ч.1. К., 1972.
161. *Теодорович Г. И.* О суторо-стилолитовых поверхностях и образованиях «конус в конус».— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1963, №11.
162. *Тернер Ф., Ферхуген Дж.* Петрология изверженных и метаморфических пород. М., Изд-во иностр. лит., 1961.
163. *Томпсон Дж. Б.* Термодинамические основы теории минеральных фаций — В кн.: Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии. М., 1963.
164. *Турчанинов И. А., Марков Г. А., Иванов В. И.* Закономерности распределения тектонических напряжений по данным непосредственных измерений в горных выработках.— В кн.: Давление и механические напряжения в развитии состава, структуры и рельефа литосферы. Л., 1969.
165. *Файф У.* Несколько мыслей о гранитных магмах.— В кн.: Механизм интрузий магмы. М., 1972.
166. *Файф У., Тернер Ф., Ферхуген Дж.* Метаморфические реакции и метаморфические фации. М., Изд-во иностр. лит., 1962.
167. *Фернберн Г. В.* Синтетический кварцит.— В кн.: Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования. М., 1954.
168. *Ферхуген Дж., Тернер Ф., Вейс Л., Вархафтиг К., Файф У.* Земля. Введение в общую геологию. Т. 1. М., «Мир», 1974.
169. *Флинн Д.* Деформация при метаморфизме.— В кн.: Природа метаморфизма. М., 1967.
170. *Френкель Я. И.* Введение в теорию металлов. М., Физматиздат, 1958.
171. *Хаимов-Мальков В. Я.* К вопросу экспериментального определения величины кристаллизационного давления.— В кн.: Рост кристаллов. Т. 2. М., 1959.
172. *Хаимов-Мальков В. Я.* К термодинамике кристаллизационного давления.— В кн.: Рост кристаллов. Т. 2. М., 1959.
173. *Хаимов-Мальков В. Я.* Условия роста кристаллов, соприкасающихся с микропрепятствием.— В кн.: Рост кристаллов. Т. 2. М., 1959.
174. *Хесс Х. Х.* Серпентиниты, орогенез и эпейрогенез.— В кн.: Земная кора. М., 1957.
175. *Хитаров Н. И.* Вопросы формирования гидротермальных растворов.— Труды Лабор. вулканологии АН СССР, 1961, вып. 19.
176. *Хитаров Н. И., Леонидов В. Я., Пугин В. А.* Процесс серпентинизации и связанные с ним вопросы.— В кн.: Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного минералообразования. Л., 1967.
177. *Хитаров Н. И., Пугин В. А., Чжао-Бин, Слуцкий А. Б.* Соотношения между андалузитом, кианитом, силлиманитом в условиях умеренных температур и давлений.— Геохимия, 1963, № 3.
178. *Хлестов В. В.* Значение неравносторонних давлений при метаморфизме.— В кн.: Проблемы петрологии и генетической минералогии, Новосибирск, 1969.
179. *Циклис Д. С.* Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях. М., «Химия», 1965.
180. *Чередниченко А. И.* Тектоно-физические условия минеральных преобразований в твердых горных породах. К., «Наук. думка», 1964.
181. *Швецов М. С.* Петрография осадочных пород. М.— Л., Госгеолиздат, 1948.

182. *Шейдеггер А. Э.* Физика течения жидкостей через пористые среды. М., Гостоптехиздат, 1960.
183. *Якушев В. П., Шрейнер А. А.* Прочность каркаса пористых кварцевых песчаных коллекторов нефти и газа в условиях всестороннего сжатия.— В кн.: Физико-механические свойства горных пород верхней части земной коры. М., 1968.
184. *Althaus E.* Die Phasengrenze Andalusit — Sillimanit.— Naturwissenschaften, 1966, Bd 53, N 5.
185. *Althaus E.* The triple point andalusite — sillimanite — kyanite. An experimental and petrologic study.— Contribs. Mineral. and Petrol., 1967, vol. 16, N 1.
186. *Althaus E.* Experimental evidence that the reaction of kyanite to form sillimanite is at least bivariant.— Amer. J. Sci., 1969, vol. 267, N 3.
187. *Anderson P. A. M., Kleppa O. J.* The thermochemistry of the kyanite-sillimanite eguilibrium.— Amer. J. Sci, 1969, vol. 267, N 3.
188. *Aramaky S., Roy R.* A new polymorph of Al_2SiO_5 and further studies in the system Al_2O_3 — SiO_2 — H_2O.— Amer. Mineralogist, 1963, vol. 48, N 11—12.
189. *Armstrong B. H.* Acoustic emission prior to rockbusts and earthquakes.— Bull. Seismol. Soc. America, 1969, vol. 59, N 3.
190. *Atherton M. P., Naggar M. H., Pitcher W.* Kyanite in some thermal aureoles. — Amer. J. Sci., 1975, vol. 275, N 4.
191. *Amstutz G. C., Park W. C.* Stylolites of diagenetic age and their role in the interpretation of the Southern Illinois fluorspur deposits.— Mineral. deposite, 1967, vol. 2, N 1.
192. *Bathurst R. C. G.* Diagenetic fabrics in some British Dinantian limestones.— Liverpool and Manchester Geol. J., 1958, vol. 2, N 11.
193. *Beck A. E.* Energy requirements of an expanding Earth.— J. Geophys. Research, 1961, vol. 66, N 5.
194. *Bell P. M.* Aluminuim silicate system: experimental determination of the triple point.— Science, 1963, vol. 139, N 3539.
195. *Bennington K. O.* Role of shearing stress and pressure in differention as illustrated by some mineral reactions in the system MgO — SiO_2 — H_2O.— J. Geol., 1956, vol. 64, N 6.
196. *Berch F., Le Compte P.* Temperature pressure plane for albite composition.— Amer. J. Sci., 1960, vol., 258, N 3.
197. *Borg J., Friedman M., Handin J., Higgs D. V.* Experimental deformation of St. Peter Sand: A study of cataclastic flow.— Geol. Soc. Amer. Mem., 1960, vol. 79, N 1.
198. *Boyd F. R., England J. L.* The quartz-coesite transition.—J. Geophys. Research, 1960, vol. 65, N 4.
199. *Brace W. F.* Orientation of anisotropic minerals in a stress field.— Geol. Soc. Amer. Mem., 1960, vol. 79, N 1.
200. *Bridgman P. W.* On the effect of general mechanical stress on the temperature of transition of two phases, with a discussion of plasticity.— Phys. Rev., 1916, vol. 7, N 2.
201. *Brown W. W.* The origin of stylolites in the light of petrofabric study.— J. Sediment. Petrol., 1959, vol. 29, N 2.
202. *Brown G. C., Fyfe W. S.* Kyanite — andalusite equilibrium.— Contr. Mineral. and Petrol., 1971, vol. 33, N 3.
203. *Carr R. M., Fyfe W. S.* Synthesis fields of some aluminiun silicates.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1963, vol. 27, N 2.
204. *Carter N. L., Christie J. M., Griggs D. T.* Experimental deformation and recrystallization of quartz.— J. Geol., 1964, vol. 72, N 6.
205. *Christie J. M., Griggs D. T., Carter N. L.* Experimental evidence of basal slip in quartz.— J. Geol., 1964, vol. 72, N 6.
206. *Clark B. R.* Mechanical development of preferred orientations in clays.— Tr. Amer. Geophys. Union, 1969, vol. 50, N 4.
207. *Clark S. P.* A note on the calcite — aragonite equilibrium.— Amer. Mineral., 1957, vol. 42, N 3—4.

208. *Clark S. P.* A redetermination of equilibrium relations between kyanite and sillimanite.— Amer. J. Sci., 1961, vol. 259, N 9.
209. *Clark S. P., Robertson E. C., Birch F.* Experimental determination of kyanite — sillimanite equilibrium relations at high temperatures and pressures.— Amer. J. Sci., 1957, vol. 255, N 9.
210. *Coe R. S.* The thermodynamic effect of shear stress on the ortho-clino inversion in enstatite and other coherent phase iransitions characterized by finite simple shear.— Contr. Mineral. and Petrol., 1970, vol. 26, N 3.
211. *Coe R. S., Paterson M. S.* The $\alpha - \beta$ inversion in quartz: a coherent phase transition under nonhydrostatic stress.— J. Geophys. Research., 1969, vol. 74, N 20.
212. *Coleman R. G.* Jadeite deposits of the Clear Creek Area, New Idria District, Sun Benito Country, California.— J. Petrol., 1961, vol. 2, N 2.
213. *Coleman R. G., Lee D. E.* Metamorphic aragonite in the glaucophane schists of Cazadero, California.— Amer. J. Sci., 1962, vol. 260, N 8.
214. *Dachille F., Roy R.* Influence of displacive shearing stresses on the kinetics of reconstructive transformations affected by pressure in the ranger 0 — 100 000 bars.— In: Proc. Int. Symp. Reactivity of solids. Amsterdam, 1961.
215. *Danielsson A.* Das Calcit — Wollastonitgleichgewicht.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1950, vol. 1, N 1.
216. *De Boer R. B.* Influence of pore solutions on rock strength (with emphasis on pressure solution). Dis. 1975.
217. *De Vore G. W.* Elastic strain energy and mineral recrystallization: A Commentary on rock deformation.— Contrib. Geol., 1966, vol. 5, N 1.
218. *De Vore G. W.* Elastic strain and preferred orientation in monoclinic crystals.— Lithos., 1969, vol. 2, N 1.
219. *De Vore G. W.* Preferred mineral distributions of polymineralic rocks related to nonhydrostatic stresses as expressions of mechanical equilibria.— J. Geol., 1969, vol. 77, N 1.
220. *Doyglas G. V., Goudman N. R.* The deposition of gypsum and anhydryte.— Econ. Geol., 1957, vol. 52, N 7.
221. *Dreyer W.* Regelungseigenschaften monomineralischer Gesteine bei gerichteter Beanspruchung.— In: Experimental and Natural Rock Deformation, New York, 1970.
222. *Dunnington H. V.* Stylolite development post-dates rock induration.— J. Sediment. Petrol., 1954, vol. 24, N 1.
223. *Evans B. W.* Application of a reaction rate method to the breakdown equilibria of muscovite and muscovite plus quartz.—Amer. J. Sci, 1965, vol. 253, N 2.
224. *Fletcher R. C.* Propagation of a coherent interface between two nonhydrostatically stressed crystals.— J. Geophys. Research., 1973, vol. 78, N 32.
225. *Fyfe W. S.* Some second thougths on Al_2O_3— SiO_2.— Amer. J. Sci., 1969, vol. 267. N 3.
226. *Fyfe W. S., Valpy G. W.* The analcime — jadeite phase boundary: some indirect deductions.— Amer. J. Sci., 1959, vol. 257, N 4.
227. *Goranson R. W.* Thermodynamic relation in multi-component system. Washington, 1930.
228. *Goranson R.* «Flow» in stressed solids: an interpretation.— Bull. Geol. Soc. Amer., 1940, vol. 51, N 1.
229. *Green H. W.* Quartz: Extreme preferred orientation produced by annealing.— Science, 1967, vol. 157, N 3795.
230. *Greenwood H. J.* Water pressure and total pressure in metamorphic rocks.— Year book Carn. Inst., Washington, 1960, vol. 59.
231. *Griggs D.* Weaking of quartz and other silicates.— Geophys. J. Roy. Astron. Soc., 1967, vol. 14, N 1—4.
232. *Griggs D., Bell. J. F.* Experiments bearing on the orientation of quartz in deformed rocks.— Bull Geol. Soc. Amer., 1938, vol. 49, N 11.
233. *Griggs D. T., Kennedy G. C.* A simple apparatus for high pressures and temperatures.— Amer. J. Sci., 1956, vol. 254, N 10.
234. *Griggs D. T., Turner F. J., Heard H. C.* Deformation of rocks at 500 to 800° C.— Geol. Soc. Amer. Mem., 1960, vol. 79, N 1.

235. *Grisaff D. A., White W. B.* Phase relations in the system PbO — CO_2 and the decomposition of cerussite.— Amer. Mineralogist, 1964, vol. 49, N 9—10.
236. *Hanyga A.* Nonhydrostatic thermodynamics.— Acta Geophys. Polonica, 1971, vol. 19, N 3.
237. *Hariya J., Dollase W. A., Kennedy G. C.* An experimental investigation of the relationship of mullite to sillimanite.— Amer. Mineralogist, 1969, vol. 54, N 9—10.
238. *Harker R. I.* The system MgO — CO_2 — A and the effect of inert pressure on certain types of hydrothermal reactions.— Amer. J. Sci., 1958, vol. 256, N 4.
239. *Hast N.* The state of stresses in the upper part of the earth's crust.— Engineering Geology, 1967, vol. 2, N 1.
240. *Heald M. T.* Significance of stylolites in permeable sandstones.— J. Sediment. Petrol., 1959, vol. 21, N 2.
241. *Heard H. C.* Effect of large changes in strain rate in the experimental deformation of Yule Marble.— J. Geol. 1963, vol. 71, N 2.
242. *Heard H. C., Rybey W.* Tectonic implications of gypsum dehidratation.— Geol. Soc. Amer. Bull., 1966, vol. 77, N 6.
243. *Herzfeld K. F.* Thermodynamische und Kenetische Betrachtungen über das Zustandekommen der Dampfruckerniedrigung von Losungen.— Phys. Z., 1937, N 1.
244. *Hietanen A.* Kyanite, andalusite and sillimanite in the schist in Boehls Butte Quadrangle, Idaho.— Amer. Mineralogist, 1956, vol. 41, N 1.
245. *Hoffer A.* Discussion of paper by W. B. Kamb «Thermodynamic theory of nonhydrostatically stressed solids».— J. Geophys. Res., 1961, vol. 66, N 8.
246. *Holdway M. J.* Stabillity of andalusite and aluminium silicate phase diagram.— Amer. J. Sci., 1971, vol. 271, N 2.
247. *Holm J. L., Kleppa O. J.* The thermodynamic properties of the aluminium silicates.— Amer. Mineralogist, 1966, vol. 51, N 11—12.
248. *Hubbert M. K., Rybey W. W.* Role of fluid pressure in mechanics of overthrust faulting. Pt. I. Mechanics of fluid — filled porous solids and its application to overthrust faulting.— Geol. Soc. Amer. Bull., 1959, vol. 70, N 1.
249. *Ida Y.* Thermodynamics of nonhydrostatically stressed solid involving finite strain.— J. Geophys. Research., 1969, vol. 74, N 12.
250. *Ito K.* Thermodynamics of nonhydrostatically stressed solids with geologic applications.— J. Faculty Sci., Univ., Tokyo, 1966, vol. 16, N 4.
251. *Jamamoto H., Kennedy G. C.* Stability relations in the system $CaSO_4$ — H_2O at high temperatures and pressures.— Amer. J. Sci., 1969, vol. 267A
252. *Jamison J. C.* Phase equilibrium in the system calcite aragonite.— J. Chem. Phys., 1953, vol. 21, N 10.
253. *Jeffreys H.* The Earth. Cambridge New York, 1963.
254. *Johnston J., Niggli P.* The general principles underlying metamorphic processes.— J. Geol., 1913, vol. 21, N 2.
255. *Kamb W. B.* Theory of prefferred crystal orientation develop by crystallization under stress.— J. Geol., 1959, vol. 67, N 2.
256. *Kamb W. B.* The thermodynamic theory of nonhydrostatically stressed solids.— J. Geophys. Research, 1961, vol. 66, N 1.
257. *Kamb W. B.* Author's reply to discussion of the paper «The thermodynamic theory of nonhydrostatically stressed solids»,— J. Geophys. Res., 1961, vol. 66, N 11.
258. *Kay D. A. R. Taylor J.* Activities of silica in the lime — alumina — silica system.— Trans. Faraday. Soc., 1960, vol. 56.
259. *Kennedy G. C.* A portion of the system silica — water.— Econ. Geol., 1950, vol. 45, N 7.
260. *Kröner A.* A preliminary account on the growth of kyanite under conditions of very low temperature and pressure.— Neuss Jahrb. Mineral. Monatsh, 1971, N 8.
261. *Kumazawa A.* A note on the thermodynamic theory of nonhydrostatically stressed solids.— J. Geophys. Res., 1961, vol. 66, N 11.
262. *Kumazawa M.* A fundamental thermodinamic theory on nonhydrostatic field and the stability of mineral orientation and phase equilibrium . — J. Earth. Sci., Nagoya Univ., 1963, vol. 11, N 2.

263. *Kumazawa M., Shimazu Y.* Preferred mineral orientation by recrystallization under nonhydrostatic stress and geotectonic stress in upper Mantle.— Geophys. J. Roy. Astron. Soc., 1967, vol. 14, N 1—4.
264. *Li J. C. M., Oriani R. A., Darken L. S.* The thermodynamics of stressed solids.— Z. Phys. Chem. N. F., 1966, Bd 49, N 3/5.
265. *MacDonald G. J. F.* Anhydrite — Gypsum equilibrium relations.— Amer. J. Sci., 1953, vol. 251, N 11.
266. *MacDonald G. J.* Experimental determination of calcite — aragonite equilibrium relations at elevated temperatures and pressures.— Amer. Mineral., 1956, vol. 41, N 5—6.
267. *MacDonald G. J. F.* Thermodynamics of solids under nonhydrostatic stress with geologic application.— Amer. J. Sci., 1957, vol. 255, N 4.
268. *MacDonald G. J. F.* Orientation of anisotropic minerals in a stressed field.— Geol. Soc. Amer. Mem., 1960, vol. 79, N 1.
269. *MacDonald G. J. F.* Discussion of paper by W. Barcly Kamb «The thermodynamic theory of nonhydrostatically stressed solids».— J. Geophys. Res., 1961, vol. 66, N 8.
270. *Matsushima S., Kennedy G. C., Akella J., Haygarth J.* A study of equilibrium relations in the system Al_2O_3 — H_2O and Al_2O_3 — SiO_2 — H_2O.— Amer. J. Sci., 1967, vol. 265, N 1.
271. *Maxwell J. C.* Experiments on compaction and cementation of sand.— Geol. Soc. Amer. Mem., 1960, v. 79, N 1.
272. *McLellan A. G.* A thermodynamical theory of systems under nonhydrostatic stresses.— J. Geophys. Research., 1966, vol. 71, N 18.
273. *McLellan A. G.* The chemical potential in thermodynamic system under nonhydrostatic stresses.— Proc. Roy. Soc., 1968, A., vol. 307, N 1488.
274. *McLellan A. G.* Nonhydrostatic thermodynamics of chemical systems.— Proc. Roy. Soc. London, 1970, Ser. A, vol. 314, N 1518.
275. *McLellan A. G.* Thermodynamic stability of the α — β quartz transition.— Phil. Mag., 1973, vol. 28, N 5.
276. *Mory G. W., Hesselgesser J. M.* The solubility of some minerals in superheated stream at high pressures.— Econ. Geol., 1951, vol. 46, N 8.
277. *Mueller R. E.* Aqueous solubility data bearing on the stability of silicates.— J. Geol., 1967, vol. 75, N 1.
278. *Newton R. C.* Kyanite — sillimanite equilibrium at 750° C.— Science, 1966. vol. 151. N 3715.
279. *Newton R. C.* Kyanite — andalusite equilibrium from 700° C to 800° C.— Science, 1966, vol. 153, N 3732.
280. *Parlange J. Y.* Orientation of nuclei produced under nonhydrostatic stress.— Science, 1968, vol. 162, N 3851.
281. *Paterson M. S.* Nonhydrostatic thermodynamics and its geologic applications.— Rev. Geophys. and Space Phys., 1973, vol. 11, N 2.
282. *Raleigh B. C.* Crystallization and recrystallization of quartz in a simple piston-cylindre device.— J. Geol., 1965, vol. 73, N 2.
283. *Raleigh B. C.* Glide mechanisms in experimentally deformed minerals.— Science, 1965, vol. 150, p. 739—741.
284. *Raleigh C. B.* Plastic deformation of upper mantle silicate minerals.— Geophys. J., 1967, vol. 14, N 1—4.
285. *Raleigh C. B., Paterson M. C.* Experimental deformation of serpentinite and its tectonic implications.— J. Geophys. Res., 1965, vol. 70, N 5.
286. *Rice G.* The conditions of internal and external equilibrium for solids in contact with fluids with regard to all possible state of strain of the solids.— In: A commentary on the scientific writings of J. W. Gibbs. vol. 1. New Haven, 1936.
287. *Richardson S. W., Gilbert M. C., Bell P. M.* Further experiment with kyanite and sillimanite (abs).— Amer. Geophys. Union. Trans., 1967, vol. 48, N 1.
288. *Richardson S. W., Bell P. M., Gilbert M. C.* Kyanite — sillimanite relations.— Carnegie Inst. Washington Y. Book, 1967, vol. 65.
289. *Richardson S. W., Bell P. M., Gilbert M. C.* Intersection of kyanite — andalusite and kyanite — sillimanitecurves (abst.).— Amer. Geophys. Union Trans., 1968, vol. 49, N 1.

290. *Richardson S. W., Bell P. M. Gilbert M. C.* Kyanite — sillimanite equilibrium between 700° C to 1500° C.— Amer. J. Sci., 1968, vol. 266, N 7.
291. *Richardson S. W., Gilbert M. C. Bell P. M.* Experimental determination of kyanite — andalusite and andalusite — sillimanite equilibria; the aluminium sillicate triple point.— Amer. J. Sci., 1969, vol. 267, N 3.
292. *Riecke E.* Über das Gleichgewichtzwischeneinem festen homogen deformierten Koerper und einer flüssigen Phase eisbesondere über die Depression des Schmeltzpunktes durch einseitige Spannung.— Annal. Phys. Chem., 1895, vol. 54, p. 731.
293. *Riecker R. E., Rooney T. P.* Deformation and polymorphism of enstatite under shear stress.— Geol. Soc. Amer. Bulletin., 1967, vol. 78, N 8.
294. *Robin P.— Y. F.* Thermodynamic equilibrium across a coherent interface in a stressed crystall.— Amer. Mineral. 1974, vol. 59, N 11/12.
295. *Russel G. A.* Crystal growth in solution under local stress.— Amer. Mineralogist, 1935, vol. 20, N 10.
296. *Scheidegger A. E.* Principles of geodynamics. Berlin — Gottingen — Heidelberg, 1963.
297. *Schuiling R. D.* Serpentinization as a possible cause of high heat-flow values in and near the Oceanic Ridges.— Nature, vol. 201, 1964, N 4921.
298. *Skinner B. J., Clark S. P., Appleman D. E.* Molar volumes and thermal expansions of andalusite, kyanite and sillimanite.— Amer. J. Sci., 1961, vol. 259, N 9.
299. *Smith J. V.* Crystal structure and stability of the Mg, Fe — pyroxenes.— Mineral. Soc. Amer. Spec. Paper., 1969, vol. 2, N 1.
300. *Stockdale P. B.* Stylolites, primiary or secondary?— J. Sediment. Petrol., 1943, vol. 13, N 1.
301. *Thomas L. A., Wooster W. A.* Piezocrescence — the growth of Dauphine twinnig in quartz under stress.— Proc. Roy. Soc., A., 1951, vol. 208, N 1092.
302. *Thomson J.* On crystallization and liquefaction as influenced by stresses tending to change of form in the crystals.— Proc. Roy. Soc. London 1960/1962, vol. 11, p. 473.
303. *Tullis J.* Qurtz: Preferred orientation in rocks produced by Dauphine twinning.— Science, 1970, vol. 168, N 3937.
304. *Tullis J., Christie J. M. Griggs D. T.* Microstructures and preferred orientations of experimentally deformed quartzites.— Bull. Geol. Soc. Amer., 1973, vol. 84, N 1.
305. *Turner F. J.* Nature and dynamic interpretation of lamellae in calcite of three marbles.— Amer. J. Sci., 1953, vol. 251, N 4.
306. *Turner F. J.* Metamorphic petrology. McGrow — Hill, 1968.
307. *Verhoogen J.* The chemical potential of stressed solid.— Amer. Geophys. Union, Trans, 1951, vol. 32, N 2.
308. *Waldbaum D. R.* Thermodynamic properties of mullite, andalusite, kyanite and sillimanite.— The Amer. Mineralogist, 1965, vol. 50, N 1—2.
309. *Walter L. S., Wyllie P. J., Tuttle O. F.* The system $MgO — CO_2 — H_2O$ at high pressures and temperatures.— J. Petrol., 1962, vol. 3. N 1.
310. *Weil P. K.* Pressure solution and the force of crystallization. A phenomenological theory.— Geophys. Res., 1959, vol. 64, N 7.
311. *Weil D. F.* Stability relations in the $Al_2O_3 — SiO_2$ system calculated from solubilities in the $Al_2O_3 — SiO_2 — Na_3AlF_6$ system.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1966, vol. 30, N 2.
312. *Weil D. F., Fyfe W. S.* The solubillity of quartz in H_2O in the range 1000—4000 bars and 400—550° C.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1964, vol. 28, N 8.
313. *Wenk H. R., Venkitasubramanyan C. S., Baker D. W., Turner F. J.* Preferred orientation in experimentally deformed limestons.— Contrib. Mineral. Petrol., 1973, vol. 38, N 2.
314. *Williamson E. D.* The effect of strain on heterogeneous equilibrium.— Phys. Rev., 1917, vol. 10, N 3.
315. *Winkler H. G. F.* Petrogenesis of metamorphic rocks. Springer — Verlag, 1967.
316. Zen E — an. The stability relations of the polymorphs of aluminium silicate: a survey and some comments.— Amer. J. Sci., 1969, vol. 267, N 3.

THERMODYNAMICS OF NONHYDROSTATIC SYSTEMS AND ITS APPLICATION TO THE THEORY OF METAMORPHISM

SUMMARY

The existence of two types of phase transition, incoherent and coherent, should be taken into account when performing a thermodynamical analysis of systems with nonhydrostatical stressed solid phases.

A theoretical analysis and an experiment shows that the thermodynamical analysis of the incoherent transition should be based on the theory of the local chemical potential of a nonhydrostatically stressed solid. When considering the first and second order phase transitions, recrystallization of anisotropic minerals, coexistence of solid solutions, it is necessary to take into account local relations of the chemical potential on all interfaces of solids simultaneously.

A simple model of contacting phases and principle of the maximum gain in Gibbs's energy for nonhydrostatic systems are substantiated and used in the thermodynamical analysis of phase transitions. Variants are possible when: a) the transition trend on different interfaces is the same (the case of absolute stability of a certain phase); b) the transition trend on different interfaces is opposite ($\alpha \longrightarrow \beta$ and $\beta \longrightarrow \alpha$) and a relative stability of the phase may be judged of by the energy gain of a transition on a certain interface. Incoherent nucleation and phase equilibrium conditions are also dealt with.

The incoherent transitions are considered as exemplified by phase relations between Al_2SiO_5 polymorphic modifications and other minerals.

For coherent phase transitions under conditions of nonhydrostatic stress a generalized Clausius-Clapeyron equation is obtained on the basis of which the determination of the chemical potential is given. The existence of a temperature range (for the given stress field) at a coherent transformation in the polycrystalline block is shown. The existence of two phases within this range creates premises for incoherent transformation. The peculiarities of coherent-incoherent states are established. The α-β-transformation in quartz-containing rocks is considered as an example.

General regularities are considered for metamorphic processes of dehydration, decarbonatization, melting and dissolution (which are examples of incoherent transformations) under unequal pressures upon solid and fluid phases ($P_s > P_f$). The experimentals results and a theoretical consideration of the problem give reason to conclude that the well-known phase equilibrium equations of thermodynamics for systems with unequal pressure upon different phases cannot be used when P_s is "solid" pressure of the "grain upon grain" type. The "solid" P_s delayes the processes in grain contacts and practically does not displace equilibrium in grain-fluid contacts.

The hydration process under conditions of excess "solid" pressure was studied experimentally. The values were obtained for maximum excess pressure ($\triangle P_s^{max}$) in hydration of semihydrous gypsum, lime and periclase within a temperature range of 25-530° C and water pressure of 1-3000 bar. $\triangle P_s^{max}$ in the first approximation is in proportion to the affinity of the reaction. Physicochemical aspects of the above-mentioned hydration process and the role of $\triangle P_s^{max}$ during metamorphic processes of hydration are considered. It is shown, for example, that high $\triangle P_s^{max}$ values may be expected during serpentinization.

A hypothesis of "pressure dissolution" is discussed. It is shown that crushing and lattice distorsion in grain contacts may be an effective reason of mineral dissolution and forming of stylolites.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Адсорбционное всасывание 202
Давление идеального проницаемого поршня 176
— «твердое» (типа зерно на зерно) 177, 178
— эффективное межзерновое 17
Контактная флюидная пленка 210
Модель Гиббса 23, 40
— зернисто-поровой структуры 16
— Кэмба 93, 120
— Маракушева 173
— негидростатической системы 68
— порового флюида 14
— соприкасающихся уплощенных зерен 136
— состояния с разнонаправленным превращением 67, 75
— Хлестова 40
Принцип Рикке 208, 209
Правило фаз 108, 109, 111
Структура деформационная 132
— рекристаллизационная 132
— зоны микродробления 215, 218
Уравнение Гиббса 21—23, 52
— Клаузиуса — Клапейрона 30, 52, 64, 83, 84, 91, 95, 107, 157, 161—166
— равновесия когерентного 157, 160
— — локального твердое — твердое 25—27, 82—84, 96, 107
— — — твердое — флюид 22, 23, 52, 53
— — при неравном давлении на фазы 173—175, 219
Уравнения, связывающие свободные энергии минералов с их растворимостями 148
Фазовое превращение инкогерентное 37, 51, 66
— — — однонаправленное 71
— — — разнонаправленное 67, 71, 74
— — когерентное 38, 156
— — комбинированное когерентно-инкогерентное 167
Формула активности растворенного вещества в зоне микродробления 211
— избыточного давления при гидратации 191, 198, 201
— напряжения в пористой твердой фазе с флюидом 16
— понижения теплоты испарения и дегидратации 176—178
— состава фаз в стационарном состоянии 135
— Чаплыгина — Садовского 60
— эффективного межзернового давления 17
Функции Кумазавы 28
Химический потенциал абсолютный 32—34, 36, 50, 56, 157, 161, 162
— — локальный 25—27, 42, 44—47, 57, 98, 102
— — при смещении граничной поверхности в некотором направлении 62, 65

ОГЛАВЛЕНИЕ

От редактора 3

Глава 1. **Системы с негидростатически напряженными твердыми фазами в геохимии и петрологии** 7

Породы как сплошные негидростатически напряженные среды 8

Участки зерен минералов на контакте с поровым флюидом 13

Области контакта сдавливаемых упруго-хрупких минеральных зерен как локальные участки концентрации и разрядки упругих напряжений 18

Глава II. **Химический потенциал негидростатически напряженного твердого тела и проблема равновесия (обзор). Два класса фазовых переходов** 20

Теория Гиббса о равновесии упруго-деформированного твердого тела с флюидом 20

Введение понятия локального (одномерного) химического потенциала 23

Теории абсолютного химического потенциала 31

Два основных класса фазовых переходов 37

Глава III. **Химический потенциал негидростатически напряженного твердого тела при инкогерентных фазовых превращениях** 40

Химический потенциал негидростатически напряженного твердого тела, масса которого меняется независимо по граничной плоскости с фиксированным положением в поле напряжений 40

Общая свободная энергия Гиббса для упруго-деформированного твердого тела, обменивающегося массой по некоторой поверхности 48

Химический потенциал твердого тела, масса которого изменяется одновременно и пропорционально на всех ограничивающих его плоскостях. Определение абсолютного химического потенциала 49

Равновесие негидростатически напряженного твердого тела с жидкостью (флюидом) с позиций теорий локального и абсолютного потенциалов 51

Экспериментальная проверка теорий локального и абсолютного химического потенциалов 54

Химический потенциал негидростатически напряженного твердого тела, граничная поверхность которого смещается в определенном направлении 61

Глава IV. **Термодинамика инкогерентных фазовых переходов в негидростатически напряженной твердой среде** 66

Невозможность равновесия в негидростатической системе в общем случае. Физическая модель для термодинамического анализа 66

Изменение общей свободной энергии Гиббса и направленность фазового превращения в негидростатической системе 69

Фазовые переходы первого рода 82
О соотношении взаимодействующих фаз, пространственно разделенных другими твердыми фазами 93
Фазовые переходы второго рода 95
О случаях фазового равновесия и приложении правила фаз 106
Особо сложные состояния разнонаправленного превращения при инкогерентных фазовых переходах первого рода . . . 113
Термодинамика кристаллографической ориентировки анизотропных кристаллов 114
О сосуществующих фазах переменного состава в поле напряжений 133
Особенности термодинамики образования зародышей . . . 137
Примеры инкогерентных фазовых переходов 145
Фазовые переходы в системе SiO_2 — Al_2O_3 145
Фазовый переход кальцит — арагонит 152
Реакция альбит = жадеит + кварц 154
Переход кварц — коэсит 154
Переходы орто- — клиноэнстатит, волластонит — псевдоволластонит, орто- —клиноферросилит 155

Глава V. **Когерентные и комбинированные когерентно-инкогерентные фазовые переходы в условиях негидростатического напряжения** 156
Когерентный фазовый переход в монокристалле. Условие равновесия и определение химического потенциала . . . 156
Когерентные переходы в поликристаллических телах . . . 164
Сложные состояния с когерентно-инкогерентными превращениями 165
Когерентный интервал и сложные когерентно-инкогерентные превращения в кварцсодержащей породе 167

Глава VI. **Превращения на границе негидростатически напряженное твердое тело — поровый флюид и важнейшие метаморфические процессы** 172
Метаморфические процессы с выделением летучего компонента (дегидратация, декарбонатизация) в условиях $P_f < P_s$ 173
Термодинамический анализ 173
Экспериментальные данные. Сопоставление с теорией . . . 180
Избыточное давление на твердые фазы, возникающее при реакциях гидратации. Условие протекания метаморфических процессов гидратации при $P_f < P_s$ 189
Экспериментальные результаты по гидратации полуводного гипса и извести 189
Экспериментальные результаты по гидратации периклаза 191
О физико-химическом механизме гидратации в условиях действия избыточного давления на твердые фазы 200
Избыточное давление при гидратации и геологические процессы 203
Процесс растворения в области контакта минеральных зерен, сдавленных избыточным «твердым» давлением P_s 208
О физико-химическом механизме образования стилолитов 212
О плавлении в условиях избыточного давления на твердые фазы и расплав 219

Заключение 221

Литература 224

Summary 236

Предметный указатель 237

ГЕОРГИЙ ТИХОНОВИЧ ОСТАПЕНКО

ТЕРМОДИНАМИКА НЕГИДРОСТАТИЧЕСКИХ СИСТЕМ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ В ТЕОРИИ МЕТАМОРФИЗМА

Печатается по постановлению ученого совета Института геохимии и физики минералов Академии наук УССР

Редактор *С. А. Свердлова*
Оформление художника *Л. А. Дикарева*
Художественный редактор *Н. Ю. Слепцова*
Технический редактор *А. М. Капустина*
Корректор *Л. А. Пекурэвская*

Информ. бланк № 1077.

БФ 04822. Сдано в набор 19.X 1976 г. Подписано в печать 18.III 1977 г. Формат 60×90¹/₁₆. Бумага типограф. № 1. Усл. печ. л. 15,0. Учетно-изд. л. 15,61. Тираж 1000. Изд. № 154. Заказ № 7-172. Цена 2 руб. 51 коп.

Издательство «Наукова думка». 252 601, Киев-601, ГСП, ул. Репина, 3.

Книжная фабрика «Коммунист» РПО «Полиграфкнига» Госкомиздата УССР, Харьков, ул. Энгельса, 11.

2 руб. 51 коп.

2210

„Наукова думка“