

Г. Т. ОСТАПЕНКО

**ТЕОРИЯ ЛОКАЛЬНОГО ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА  
И ПРОБЛЕМА ОРИЕНТИРОВКИ АНИЗОТРОПНЫХ МИНЕРАЛОВ  
В ПОЛЕ НАПРЯЖЕНИЙ ПРИ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ**

(Представлено академиком В. С. Соболевым 20 XI 1973)

В ряде теоретических работ (<sup>1-9</sup>) процесс рекристаллизации поликристаллического агрегата, состоящего из анизотропных кристаллов, в негидростатическом поле напряжений рассматривается как причина образования в этом агрегате предпочтительной кристаллографической ориентировки. Это — термодинамический способ создания ориентировки, в отличие от многих способов не термодинамического характера (<sup>10, 11</sup>).

В большинстве из указанных выше работ (<sup>1, 2, 4, 6, 9</sup>) и частично (<sup>5, 7</sup>) термодинамическая проблема формирования ориентировки рассматривается с позиций теории абсолютного химического потенциала негидростатически напряженного твердого тела (<sup>12</sup>). В настоящей статье, в отличие от такого подхода, предлагается метод термодинамического анализа, основанный на последовательном приложении теории локального химического потенциала, согласно которой химический потенциал соотносится с какой-либо его поверхностью, автономно обменивающейся массой (<sup>13</sup>). Теория локального химического потенциала в применении к инкогерентным (<sup>14-16</sup>) превращениям, к классу которых относится (по крайней мере в большинстве случаев) и процесс рекристаллизации, является некоторым обобщением теории Дж. В. Гиббса (<sup>17</sup>) о равновесии упругодеформированного твердого тела с флюидом. Она получила достаточное обоснование (<sup>3, 5, 6, 8, 13, 14, 18-20</sup>), а также экспериментальное подтверждение (<sup>21</sup>).

Рассмотрим сплошной поликристаллический агрегат (блок) из соприкасающихся между собой монокристаллических зерен с разной кристаллографической ориентировкой относительно поля напряжений. Монокристаллические зерна с разной ориентировкой можно считать разными фазами. Согласно теории локального химического потенциала, на граничных плоскостях с разной ориентировкой в поле напряжений при постоянной температуре невозможно осуществить равновесие (<sup>8, 13</sup>). А это означает, что в сечениях с разной ориентировкой возможны, в общем случае, процессы межфазного массопереноса (т. е. фазового перехода) в разных направлениях. Состояния такого разнонаправленного фазового превращения (<sup>22</sup>) в работе (<sup>8</sup>) были названы «сложными» и указаны как возможные при процессах рекристаллизации анизотропных кристаллов в поле напряжений.

Анализ процесса рекристаллизации требует учета межфазного массопереноса одновременно на границах зерен со всеми возможными ориентировками в поле напряжений. Однако эта трудность может быть легко обойдена, так как разнонаправленный (хаотический) массоперенос можно, очевидно, свести к переносу в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Эти направления в данном случае следует выбрать параллельными трем главным напряжениям  $P_1, P_2, P_3$ , где химические потенциалы принимают, наряду со средним, минимальное и максимальное значение. Следовательно, исследуемая модель может быть представлена в виде соприкасающихся зерен-кубиков, грани которых нормальны к главным напряжениям.

Как и при фазовых переходах (<sup>16, 22</sup>), задача термодинамического анализа такой модели состоит, очевидно, в определении абсолютно и относительно более устойчивых состояний. Если через  $\Delta\mu_{I-II}^{P_i}$  обозначить ло-

кальное изменение свободной энергии (химического потенциала) при переходе вещества из кристалла с ориентировкой I в кристалл с ориентировкой II на плоскости с нормальным напряжением  $P_i$  ( $i=1, 2, 3$ ), то условие абсолютной устойчивости ориентировки I из всех возможных ориентировок II, III и т. д. означает, что для  $P_i \Delta\mu_{II \rightarrow I}^{P_i} < 0$ ,  $\Delta\mu_{III \rightarrow I}^{P_i} < 0$  и т. д. При сложном состоянии разнонаправленного превращения (реализация таких состояний возможна для кристаллов любых сингоний, кроме кубической<sup>(8)</sup>) относительно большая устойчивость ориентировки I означает, что отрицательные величины  $\Delta\mu_{II \rightarrow I}^{P_k}$ ,  $\Delta\mu_{III \rightarrow I}^{P_k}$  и т. д. меньше отрицательных величин  $\Delta\mu_{I \rightarrow II}^{P_i}$ ,  $\Delta\mu_{I \rightarrow III}^{P_i}$  и т. д. ( $P_k \neq P_i$ ). Этими положениями следует руководствоваться в каждом конкретном случае.

Рассмотрим в качестве примера процесс рекристаллизации гексагональных кристаллов в несколько упрощенных условиях однонаправленного избыточного давления  $P_3$  при равных боковых давлениях  $P_1$  и  $P_2$ , т. е. поле напряжений определяется условием  $P_3 > P_1 = P_2$ . Пусть ориентировка  $\theta$  отвечает углу  $\theta$  между направлением максимального давления  $P_3$  и кристаллографической осью  $OX_3$  ( $0 \leq \theta \leq 90^\circ$ ). Обозначим через  $\Delta\mu_{\theta \rightarrow 0}^{P_i}$  и

$\Delta\mu_{\theta \rightarrow 0}^{P_3}$  изменение свободной энергии при переносе массы с зерна с ориентировкой  $\theta \neq 0$  на зерно с ориентировкой  $\theta = 0$  в граничных плоскостях, нормальных к  $P_1$  и  $P_3$ . С помощью формул, приведенных в (5), величины

$\Delta\mu_{\theta \rightarrow 0}^{P_3}$  и  $\Delta\mu_{\theta \rightarrow 0}^{P_i}$  определяются, как функции  $\theta$ , во всем интервале  $0 \leq \theta \leq 90^\circ$ .

Используя их, в отличие от (5), совместно, можно получить полное представление об устойчивости кристаллов с той или иной ориентировкой. Для

этого функции  $\Delta\mu_{\theta \rightarrow 0}^{P_3}$  и  $\Delta\mu_{\theta \rightarrow 0}^{P_i}$  удобно представить совместно на одном

графике. Приведены кривые этих функций для биотита\*, необходимые для расчета податливости ( $s_{ij}$ ), взяты из работы (23). Как видно из рис. 1, зерна, в которых кристаллографическая ось параллельна направлению  $P_3$ , будут абсолютно устойчивы в сравнении с зернами, кристаллографическая ось которых наклонена к  $P_3$  под углами — от  $>0$  до  $75^\circ$ , причем менее всего устойчивы ориентировки с углами  $\theta = 30-70^\circ$  (особенно с  $\theta = 45^\circ$ ). Ориентировки с углами  $\theta = 75-85^\circ$  будут уже относительно менее устойчивы в сравнении с ориентировкой  $\theta = 0$ , а зерна, в которых кристаллографическая ось перпендикулярна направлению максимального сжатия ( $\theta = 90^\circ$ ) находятся практически в состоянии «непрерывного превращения» (22) с зернами, ось которых параллельна направлению максимального сжатия, т. е. эти две взаимно перпендикулярные ориентировки оказываются равновероятными (в этом случае отрицательные величины

$\Delta\mu_{\theta \rightarrow 0}^{P_3}$  и  $\Delta\mu_{\theta \rightarrow 0}^{P_i}$  практически равны между собой). При помощи кривых

функций  $\Delta\mu_{\theta \rightarrow 0}^{P_i}$  легко можно найти изменение свободной энергии на

границе разноориентированных зерен ( $\Delta\mu_{\theta_1 \rightarrow \theta_2}^{P_i}$ ), так как  $\Delta\mu_{\theta_1 \rightarrow \theta_2}^{P_i} = \mu_{\theta_2}^{P_i} - \mu_{\theta_1}^{P_i} =$

$= \Delta\mu_{\theta_1 \rightarrow 0}^{P_i} - \Delta\mu_{\theta_2 \rightarrow 0}^{P_i}$ . Из последнего уравнения, в частности, следует, что

ориентировка с  $\theta = 90^\circ$  является, как и ориентировка с  $\theta = 0$ , более устойчивой по сравнению с промежуточными ориентировками при  $0 < \theta < 90^\circ$ . Это свидетельствует о равноправности двух взаимно перпендикулярных ориентировок.

Таким образом, в процессе перекристаллизации разноориентированных кристаллов биотита в условиях избыточного направленного давления

\* Уругие коэффициенты для псевдогексагональных след рассчитываются как для гексагональных кристаллов (23).

должна увеличиваться относительная доля кристаллов, в которых кристаллографическая ось параллельна  $P_3$ , и в то же время должны сохраняться кристаллы, в которых кристаллографическая ось нормальна к  $P_3$ .

Сходные результаты имеют место и для ряда других анизотропных минералов, например, для моноклинических роговых обманок.

Состояние непрерывного превращения возможно и для кристаллов низкотемпературного  $\alpha$ -кварца с ориентировкой  $\theta=0$  и  $\theta \cong 85^\circ$ . Однако в целом наиболее устойчивыми (абсолютно или относительно) являются те зерна  $\alpha$ -кварца, в которых оптическая ось наклонена под углом  $45^\circ$  к направлению  $P_3$ . У кристаллов высокотемпературного  $\beta$ -кварца наиболее предпочтительная ориентировка отвечает перпендикулярности оптических осей к максимальному давлению  $P_3$ . При этом состояние разнонаправленного превращения не реализуется, либо роль их совершенно незначительна.

Движущая сила процесса, ведущего к переориентации разноориентированных зерен в условиях негидростатического напряжения, крайне мала. Она пропорциональна разности потенциалов  $\Delta\mu_{I \rightarrow II}^{P_i}$  или, при сложных состояниях, разности разностей потенциалов для разных граничных поверхностей  $\{|\Delta\mu_{I \rightarrow II}^{P_i}|-|\Delta\mu_{II \rightarrow I}^{P_k}|\}$ . Это очень малые величины (порядка упругой энергии кристалла и менее). Кроме того, как было показано выше, в ряде случаев могут быть практически равновероятными взаимно перпендикулярные ориентировки, т. е. достижение единой ориентировки представляется мало вероятным. Все это вынуждает не придавать большого значения процессу рекристаллизации в возникновении кристаллографической ориентировки минералов в породах.

Петрологическое значение других, не термодинамических способов создания предпочтительной ориентировки минералов, по-видимому, несравненно выше, особенно если учесть, что в негидростатически напряженных участках в земной коре породы большей частью испытывают пластические деформации.

Имеющиеся экспериментальные работы не дают однозначного доказательства того, что возникновение предпочтительной ориентировки происходит вследствие рекристаллизации, поскольку материал в процессе опытов обычно претерпевает существенную пластическую деформацию.

Институт геохимии и физики минералов  
Академии наук УССР  
Киев

Поступило  
23 X 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. С. Соболев, Минералогич. сборн. Львовск. геол. общ., № 11 (1957). <sup>2</sup> В. С. Соболев, В. В. Хлестов, К. Б. Кележинская, ДАН, т. 154, № 6 (1964). <sup>3</sup> G. I. F. McDonald, Am. J. Sci., v. 255, № 2 (1957). <sup>4</sup> G. I. F. McDonald, Geol. Soc. Am. Mem., v. 79, № 1 (1960). <sup>5</sup> W. B. Kamb, J. Geol., v. 67, № 2 (1959). <sup>6</sup> К. Ито, J. Faculty Sci., v. 16, 347 (1966). <sup>7</sup> M. Kumazawa, J. Earth. Sci., Nagoya Univ., v. 11, 145 (1963). <sup>8</sup> Y. Ida, J. Geophys. Res., v. 74, № 12 (1969). <sup>9</sup> В. В. Хлестов, Проблемы петрологии и генетической минералогии, т. 1, «Наука», 1969, стр. 113. <sup>10</sup> Н. А. Елисеев, Структурная петрология, Л., 1953. <sup>11</sup> Д. Флинн, Природа метаморфизма, 1967, стр. 49. <sup>12</sup> J. Verhoogen, Am. Geophys. Un. Trans., v. 32, № 2 (1951). <sup>13</sup> Г. Т. Остапенко, Геохимия, № 5 (1970). <sup>14</sup> A. G. McLellan, Proc. Roy. Soc., A, v. 307, № 1488 (1968). <sup>15</sup> R. S. Coe, M. S. Peterson, J. Geophys. Res., v. 74, № 20 (1969). <sup>16</sup> Г. Т. Остапенко, Геохимия, № 2 (1973). <sup>17</sup> Дж. В. Гиббс, Термодинамические работы, 1950. <sup>18</sup> W. B. Kamb, J. Geophys. Res., v. 66, № 8 (1961). <sup>19</sup> A. G. McLellan, J. Geophys. Res., v. 71, № 18 (1966). <sup>20</sup> Г. Т. Остапенко, Очерки физико-химической петрологии, т. 2, 1970, стр. 169. <sup>21</sup> Г. Т. Остапенко, А. Н. Ковалевский, Н. Н. Хитаров, ДАН, т. 203, № 2 (1972). <sup>22</sup> Г. Т. Остапенко, Геохимия, № 10 (1971). <sup>23</sup> В. П. Беликов, К. С. Александров, Т. В. Рыжова, Упругие свойства породообразующих минералов и горных пород, «Наука», 1970.

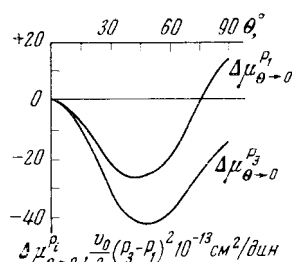


Рис. 1