

Г. Т. ОСТАПЕНКО, А. Н. КОВАЛЕВСКИЙ,  
член-корреспондент АН СССР Н. И. ХИТАРОВ

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА ТЕОРИИ «АБСОЛЮТНОГО» ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА НЕГИДРОСТАТИЧЕСКИ НАПРЯЖЕННОГО ТВЕРДОГО ТЕЛА

В настоящее время существуют две диаметрально противоположные теории о химическом потенциале твердого тела в условиях негидростатического напряжения. Согласно первой теории, которую можно назвать теорией «абсолютного» химического потенциала, в негидростатически напряженном твердом теле (при однородной деформации) химический потенциал имеет одинаковое значение по всему объему и на ограничивающих его различно ориентированных поверхностях<sup>(1, 2)</sup>. В основе этой теории лежит предположение, что негидростатически напряженное твердое тело может быть охарактеризовано обобщенной свободной энергией Гиббса, относящейся ко всей фазе в целом<sup>(1, 3)</sup>, без учета особенностей массообмена на поверхностях, по-разному ориентированных относительно поля напряжений<sup>(9)</sup>. Другая теория, базирующаяся на развитой Гиббсом<sup>(4)</sup> теории равновесия упруго деформированного твердого тела с флюидом, утверждает, что в негидростатически напряженном твердом теле (при однородной деформации) химический потенциал имеет различные значения на поверхностях, по-разному ориентированных в поле напряжений. В отличие от первой, эта теория может быть названа теорией «локального» химического потенциала<sup>(4-8)</sup>. В<sup>(10)</sup> делается попытка увязать обе теории, однако метод<sup>(10)</sup> вызывает серьезные возражения<sup>(6, 7)</sup>.

Нами проведен опыт, состоящий в следующем. Кубический монокристалл галита с размером ребер 2 см помещали в прозрачную термостатированную кювету с водным раствором NaCl. Кристалл в кювете можно было подвергать одностороннему давлению на горизонтальные грани с помощью гидравлического пресса. Одну из вертикальных граней кристалла располагали перпендикулярно окнам кюветы, чтобы обеспечить наблюдение рефракции света в соприкасающемся с нею диффузионном слое раствора («дворике»). Наблюдение рефракции проводили методом<sup>(11, 12)</sup> с применением цветных светофильтров. В случае фазового равновесия рефракция отсутствует и изображение дворика на экране установки «погасает». В пересыщенном растворе изображение дворика около рассматриваемой грани окрашивается в красный цвет, а в ненасыщенном — в зеленый. В условиях нашего опыта можно было измерять температуру насыщения с точностью до 0,2° С\*.

В кювету с кристаллом наливали раствор при температуре на несколько градусов выше температуры насыщения. Раствор интенсивно перемешивали на протяжении всего опыта для устранения температурных и концентрационных градиентов. Наблюдая изображение дворика, раствору давали остыть до погасания дворика в момент достижения фазового равно-

\* Применение двойного термостатирования и тщательная юстировка кристалла значительно повышают чувствительность метода<sup>(12)</sup>, однако в нашем случае большая чувствительность и не требовалась.

весья (41,7°) и включали термостатирующее устройство. Затем кристалл подвергали одноосному сжатию. Давление нагрузки ( $P_1$ ) плавно увеличивали до появления многочисленных трещин по плоскостям спайности при 200 кГ/см<sup>2</sup> с получасовыми выдержками при давлениях 100 и 150 кГ/см<sup>2</sup>.

Ожидаемое появление дворика растворения у вертикальной грани не наблюдалось, т. е. изменение температуры фазового равновесия при достигнутых давлениях не было замечено.

Согласно теории абсолютного химического потенциала (1), однонаправленное давление  $P_1$  должно увеличить химический потенциал в любом участке кристалла, и в том числе на вертикальных гранях, на величину (с точностью до малых высшего порядка)

$$\Delta\mu = \frac{1}{3} \int_1^{P_1} V dP_1 \cong \frac{1}{3} V (P_1 - 1),$$

где  $V$  — мольный объем NaCl. Это должно привести к увеличению (при постоянной температуре) равновесной мольной доли ( $N$ ) растворенной соли:  $\Delta \ln N = \ln N'' / N' = 1/3 VP_1 / RT$ . При  $t = 41,7^\circ$  и атмосферном давлении  $N' = 0,1006$  (13), а при  $P_1 = 150$  кГ/см<sup>2</sup>,  $N'' = 0,1059$  и  $\Delta N' = 0,0053$ . Этому приращению концентрации отвечает  $\Delta\mu = 32$  кал/моль. Таким образом, при  $P_1 = 150$  кГ/см<sup>2</sup> должно было бы наблюдаться растворение вертикальных граней кристалла, а чтобы восстановить равновесие при постоянной концентрации раствора необходимо было бы понизить температуру системы на несколько десятков градусов в соответствии с температурной кривой растворимости NaCl (13).

Растворение кристалла четко фиксируется при нагреве на 0,2° выше температуры равновесия или при прибавлении к насыщенному раствору (0,75 л) всего 0,2 мл чистой воды. Такие малые отклонения от равновесия приводят к очень малым  $\Delta N = 12 - 15 \cdot 10^{-6}$ , тем не менее скорость растворения уже становится достаточной для появления заметного дворика. Следовательно, чувствительность используемого метода позволила бы зафиксировать ожидаемый, согласно теории абсолютного химического потенциала эффект растворения вертикальных граней при  $P_1$  порядка нескольких кГ/см<sup>2</sup>, не говоря уже о давлении в 150—200 кГ/см<sup>2</sup>.

В соответствии же с теорией локального химического потенциала, при  $P_1 \neq 0$  на вертикальных гранях химический потенциал возрастает на очень малую величину (за счет накопления упругой энергии в кристалле):

$$\Delta\mu = - \int_1^{P_1} P_1 dV + \Delta V \cong VP_1^2/2E,$$

где модуль Юнга  $E = 1,28 \cdot 10^5$  бар (13). При  $P_1 = 150$  кГ/см<sup>2</sup>  $\Delta\mu = 0,058$  кал/моль, что на два порядка меньше эффекта, ожидаемого согласно теории абсолютного химического потенциала. Этому значению  $\Delta\mu$  соответствует  $\Delta N = 9 \cdot 10^{-6}$ . При столь малом изменении концентрации насыщенного раствора скорость растворения NaCl уже недостаточно велика для появления заметного дворика растворения.

Таким образом, проведенный эксперимент однозначно свидетельствует о нереальности теории абсолютного химического потенциала\* и в то же время он не противоречит теории локального химического потенциала. Можно считать, что эксперимент в принципе подтверждает справедливость последней теории, которая поэтому и должна лежать в основе термодинамического анализа природных процессов в системах с негидростатически напряженными твердыми фазами.

При геологических процессах негидростатические напряжения твердых тел могут проявляться как в микро- (отдельные зерна минералов), так и

\* О возможности выполнения теории абсолютного химического потенциала в особом гипотетическом случае см. в (8).

в макромасштабах (тектонические движения). Так, негидростатические напряжения в минеральных зернах возникают, если давление порового флюида (раствор, расплав) меньше давления, оказываемого друг на друга зернами, окружающими пору. В соответствии с теорией локального химического потенциала величина последнего должна быть различной для разных участков поверхности зерен. Это важно иметь в виду при обсуждении процессов растворения<sup>(5)</sup>, дегидратации и декарбонатизации<sup>(14)</sup> и начальных этапов плавления<sup>(15)</sup>. Поскольку эти процессы протекают на границе поровый флюид — твердая фаза, то из изложенного следует, что избыточное давление на твердые фазы, осуществляемое по типу «зерно на зерно», не может привести к значительному сдвигу реакций растворения, диссоциации и плавления в сторону более низких температур.

Важное значение принципа локального химического потенциала состоит и в том, что он может быть положен в основу теории полиморфных превращений и твердофазовых реакций при негидростатических напряжениях.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтеза минерального сырья  
Александров

Поступило  
2 VIII 1971

Институт геохимии и аналитической химии  
Академии наук СССР  
Москва

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. Verhoogen, *Am. Geophys. Un. Trans.*, **32**, № 2, 251 (1951). <sup>2</sup> В. В. Хлестов, Проблемы петрологии и генетической минералогии, **1**, «Наука», 1969, стр. 113. <sup>3</sup> G. J. F. McDonald, *Geol. Soc. Am. Mem.*, **79**, 1 (1960). <sup>4</sup> Дж. В. Гиббс, Термодинамические работы, Техтеориздат, 1950. <sup>5</sup> G. J. F. McDonald, *Am. J. Sci.*, **255**, № 2, 266 (1957). <sup>6</sup> A. G. McLellan, *J. Geophys. Res.*, **71**, № 18, 4341 (1966). <sup>7</sup> Y. Ida, *J. Geophys. Res.*, **74**, № 12, 3208 (1969). <sup>8</sup> Г. Т. Остапенко, Геохимия, № 5, 575 (1970). <sup>9</sup> Г. Т. Остапенко, В кн. Очерки физико-химической петрологии, **2**, «Наука», 1970, стр. 169. <sup>10</sup> M. Kumazawa, *J. Earth Sci. Nagoya Univ., Tokeyo*, **16**, 2, 145 (1963). <sup>11</sup> А. Н. Ковалевский, В кн. Рост кристаллов, **1**, Изд. АН СССР, 1957, стр. 337. <sup>12</sup> А. Н. Ковалевский, Тр. Всесоюз. н.-и. инст. синтеза мин. сырья, **12**, 58 (1970). <sup>13</sup> Справочник по растворимости солевых систем, **3**, 1961. <sup>14</sup> Г. Т. Остапенко, Геохимия, № 12, 1521 (1969). <sup>15</sup> Г. Т. Остапенко, Н. И. Хитаров, В кн. Идеи Е. С. Федорова в современной кристаллографии и минералогии, «Наука», 1970, стр. 225.