

# ПЕРКОЛЯЦИОННЫЕ МОДЕЛИ МЕЖЗЁРЕННОГО СМАЧИВАНИЯ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ

**Ф.А. Куликов-Костюшко\*, Я.В. Кучериненко\*\*, В.Ю. Траскин\***

*\*Химический и \*\*Геологический факультеты МГУ им.М.В. Ломоносова  
kuch@geol.msu.ru, kosciuszko@gmail.com, traskine@yahoo.com*

Теория перколяции и связанная с ней теория фракталов применимы к широкому кругу задач на системах, сильно различающихся по степени упорядоченности — от правильных кристаллических решёток до континуальных объектов. В науках о Земле перколяционно-фрактальный аппарат обычно используется для описания систем низкой степени пространственной упорядоченности. Можно упомянуть схемы разрушения горных пород, где перколяционные кластеры возникают как структуры слияния трещин и пор (Guéguen, 1997), а также работы по фрактальным свойствам рудных месторождений (Додис, Нифадьев, 2003) и геологических структур (Тверитинова, Курдин, 2005). Однако до сих пор не уделялось достаточно внимания особому классу ансамблей, обладающих гораздо большей регулярностью: идеализированным моделям поликристаллических пород, представленных разбиениями пространства на многогранники. Информация, позволяющая оценить степень связности элементов разбиения и структуру их агрегатов, часто бывает необходима для интерпретации или предсказания многих петрофизических и геохимических характеристик ансамбля в целом. Одна из конкретных задач подобного рода рассматривает в качестве структурных элементов грани, ребра и вершины, по которым соприкасаются два, три или четыре полиэдра соответственно. Реальный физический прообраз этой задачи — вопрос о путях распространения смачивающих флюидов, проникающих в поликристаллическую горную породу по участкам с повышенной межфазной энергией, связность которых имеет первостепенное значение. Общий подход к решению этой задачи, опирающийся на результаты компьютерного моделирования и лабораторных экспериментов на объектах различной природы (металлы, соли, горные породы) был разработан и продолжает развиваться в Лаборатории физико-химической механики химического факультета МГУ (Траскин, Скворцова, 2006), а также в последнее время в других научных центрах (Fragy, Schuh, 2004). В данном сообщении приводятся некоторые новые результаты, касающиеся межзеренного смачивания в полиминеральных горных породах.

Самопроизвольное внедрение жидкостей по границам зерен в поликристаллические твердые тела представляет собой крайний случай адсорбционного понижения прочности по механизму эффекта Ребиндера. Это явление наблюдается в системах, в которых межфазная энергия  $\gamma_{тж}$  на границе твердое тело — жидкость очень мала и для внедрения флюида может оказаться достаточно тех микронапряжений, которые всегда существуют на межзеренных границах вследствие разориентировки соседних кристаллитов и определяют величину межзеренной энергии  $\gamma_{гз}$ .

Условие образования жидкой межзеренной прослойки на индивидуальной межзеренной границе сформулировал Гиббс (Гиббс, 1982): два кристалла не срастутся, если это приведет к увеличению свободной поверхностной энергии системы, т.е. при условии  $\gamma_{гз} > 2\gamma_{тж}$ . Смит (Smith, 1948) распространил это условие на случай внедрения жидкой фазы по границам зерен в изначально компактный поликристалл.

Однако количественное описание поведения поликристаллического ансамбля в целом требует знания не только средних значений, но и статистических характеристик энергий границ зерен. Для оценки распределения величин межзеренных энергий поликристаллов был разработан метод, позволяющий получать параметры этого распределения из рассмотрения углов в тройных стыках (Траскин, Скворцова, 1997) и (зная хотя бы приближенное значение средней межзеренной энергии) строить кривую распределения границ зерен по энергиям. В работе (Traskine, 2000) условие Гиббса — Смита было распространено на тройные и четверные стыки

и сформулированы условия смачивания структурных элементов в поликристаллах: границ зерен (плоскостей), тройных стыков (ребер) и четверных стыков (вершин).

Вопрос о степени связности жидкой фазы, находящейся на границах, эффективно решается с помощью теории перколяции, которая позволяет оценить структурные, транспортные и механические свойства гетерофазного материала на основе представлений о топологии перколяционной сетки. Каждая граница рассматривается как элемент классической трехмерной перколяционной «задачи узлов». Параметр, который необходим при этом — координационное число границы зерна — зависит от формы его граней и для пяти- и шестиугольных зерен равен 10 или 12. Зная координационное число, можно найти порог перколяции — критическую концентрацию проводящих элементов (в нашем случае — смоченных границ зерен), начиная с которой образуется непрерывная сеть — бесконечный кластер смоченных границ. Два независимых метода оценки (сравнение с известными величинами для кубической объемноцентрированной и гексагональной кристаллических решеток и соотношение Шера — Заллена) показывают, что в данном случае критическая доля проводящих элементов составляет около 0,2. Другими словами, если доля высокоэнергетических границ, способных смачиваться жидкостью, превосходит 0,2, поликристалл окажется проницаемым с большой долей вероятности (Traskine, 2001a).

Необходимо помнить, что все оценки, следующие из теории перколяции, строго применимы лишь к бесконечным или полубесконечным системам (Aharony, Stauffer, 1992). Переход от бесконечных к конечным (экспериментально наблюдаемым) системам требует внесения определенных поправок, которые найдены для ряда конкретных случаев и могут служить основой для прямого сопоставления результатов теоретических расчетов или компьютерного моделирования и данных, получаемых в ходе физических экспериментов (Traskine, 2005). Продолжение этих исследований представляется исключительно важным для геологических приложений, так как правильный учет масштабного фактора необходим для корректной экстраполяции данных, полученных в лаборатории, на свойства пород в условиях залегания.

Наиболее просто устроены модели мономинеральных горных пород, в которых все зерна принимаются равными друг другу по составу и химическим свойствам. Однако существует много полиминеральных пород и других поликристаллических материалов, зерна которых отличаются друг от друга не только ориентацией, но и составом. В связи с этим представляет особый интерес исследование перколяционного поведения в системах, состоящих из зерен нескольких (минимум двух) сортов, где существует более одного вида межзеренных границ.

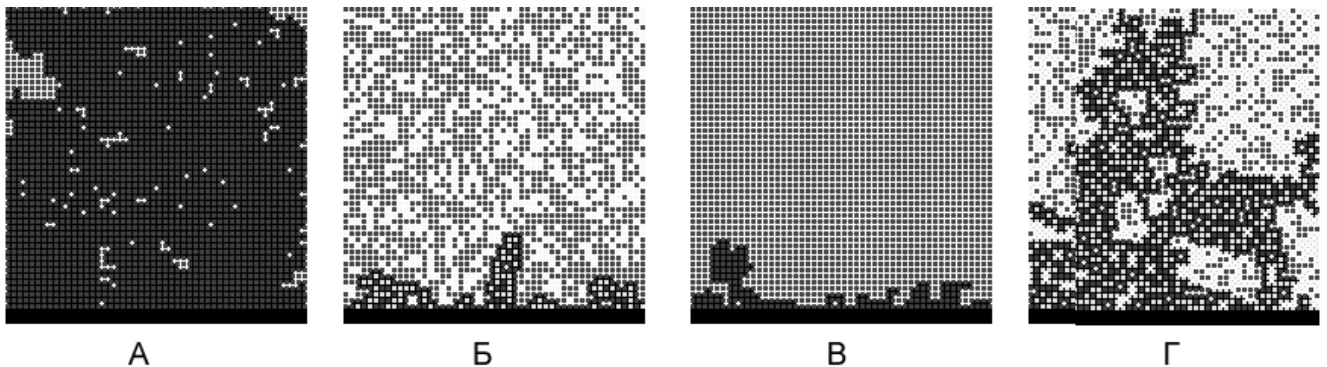
Описанная выше схема предполагает, что свойства межзеренных границ, включая их смачиваемость, пространственно некоррелированы (смачиваемость любой границы не зависит от окружения). Для реальных систем это, вообще говоря, неверно, в связи с чем возникает необходимость учета влияния окружения межзеренных границ на их смачиваемость и свойства системы в целом, такие как порог перколяции (так называемый эффект корреляции).

В мономинеральных системах основной причиной появления эффекта корреляции является отсутствие полной независимости во взаимной ориентации зерен, начиная с тройных стыков; следовательно, энергии межзеренных границ, зависящие от взаимной ориентации зерен, также оказываются взаимосвязанными. Компьютерное моделирование показывает, что учет подобного рода зависимости оправдан только для двухмерных систем, где изменение порога перколяции по сравнению с некоррелированным случаем может составить величины  $p_c - p_c^0 \sim -0,01$  для гексагональной решетки. В трехмерном случае зависимостями во взаимной ориентации зерен можно пренебречь (Traskine, 2001a).

В многофазных поликристаллических системах возможны намного более сильные проявления эффекта корреляции, поскольку различие в смачиваемости межзеренных границ разных видов может приводить к существенному изменению локальных конфигураций смоченных границ,

исключению некоторых их видов. Например, если в двумерной двухфазной системе из гексагональных зерен смачиваются только границы между зёрнами одного конкретного сорта, то в такой системе из тройного стыка может исходить либо одна смоченная граница, либо три, но не две. Следовательно, при исследовании многофазных поликристаллических систем нельзя ограничиваться только определением средней доли смачиваемых границ по образцу и обобщенным учетом пространственной структуры (среднее координационное число зерен) и нужно рассматривать конкретные структурные модели. Ограничиваясь случаем двухфазных систем с фиксированным пространственным расположением зерен, можно исследовать все фазовое пространство  $(c_2, p_{11}, p_{12}, p_{22})$  такой системы, где  $c_2$  — доля зерен сорта 2, а  $p_{11}, p_{12}, p_{22}$  — вероятности того, что межзеренная граница соответствующего типа будет смачиваемой. Важнейшей характеристикой, получаемой в ходе исследования таких систем, является положение критической поверхности, отвечающей нахождению системы на пороге перколяции и разделяющей области, находящиеся ниже и выше этого порога. Если доля зерен одного сорта  $c_2$  и вероятности смачивания произвольных двух из трех видов межзеренных границ, например  $p_{11}$  и  $p_{22}$ , заданы, то при нахождении системы на пороге перколяции вероятность смачивания третьего типа межзеренных границ (соответственно  $p_{12}$ ), а следовательно и средняя по образцу вероятность смачивания  $p_c = (1 - c_2)^2 p_{11} + 2c_2(1 - c_2)p_{12} + c_2^2 p_{22}$  будут вполне определенными величинами, которые можно найти из результатов моделирования.

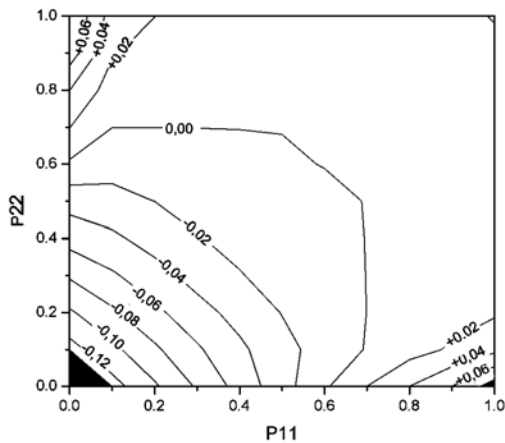
В случае, когда  $p_{11} = p_{12} = p_{22} = p$ , либо  $c_2 = 0$  или  $c_2 = 1$ , задача вырождается в однофазный случай, когда  $p_c = p_c^0$ , где  $p_c^0$  — порог перколяции для обычной, некоррелированной задачи на соответствующей системе. Однако если вероятности смачивания границ разных типов сильно отличаются, ситуация может сильно изменяться. На рис. 3 приведены два примера для перколяции в системе на квадратной решетке ( $p_c^0 = 0,500$ ). Видно, что по сравнению с однофазной системой порог перколяции может как повышаться, так и понижаться.



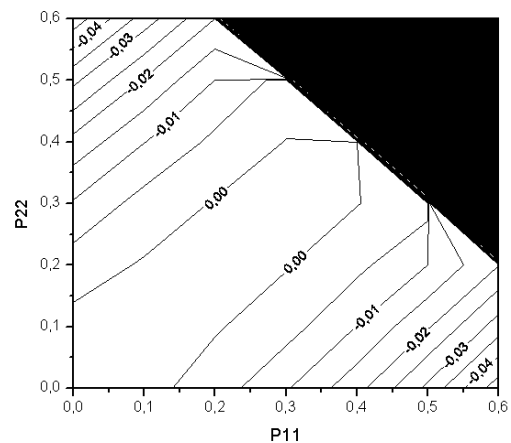
**Рис. 3.** Перколяционное моделирование на квадратной решетке ( $p_c^0 = 0,500$ ) (задача краевого смачивания).  
 А: однофазная система,  $p = 0,58$ , выше порога перколяции.  
 Б: двухфазная система,  $p = 0,58$  ( $c_2 = 0,65, p_{11} = 1, p_{12} = 1, p_{22} = 0$ ), ниже порога перколяции;  
 В: однофазная система,  $p = 0,48$ , ниже порога перколяции;  
 Г: двухфазная система,  $p = 0,48$  ( $c_2 = 0,5, p_{11} = 0, p_{12} = 0,95, p_{22} = 0$ ), выше порога перколяции.

В общем виде полученные результаты можно изображать в виде трехмерных диаграмм или их проекций. Для каждого выбранного значения  $c_2$  строится диаграмма, в которой по осям абсцисс и ординат откладываются значения  $p_{11}$  и  $p_{12}$ , а по оси аппликат — значение  $\delta = p_c - p_c^0$ , отвечающее отклонению порога перколяции от значения, наблюдаемого в однофазной системе, в точке критической поверхности с соответствующими величинами.

Пример такой диаграммы для смачивания в системе, состоящей из шестиугольных зерен изображен на рис. 4а, а для смачивания в системе, состоящей из кубооктаэдрических зерен — на рис. 4б. Зачерненные области отвечают таким значениям  $p_{11}, p_{22}$ , при которых ни при каком значении  $p_{12}$  система не находится на пороге перколяции.



**Рис. 4а.** Смачивание поликристаллического материала с шестиугольными зёрнами (двухмерная задача). Отклонение порога перколяции от значения, наблюдаемого в однофазной системе ( $p_c^0 = 0,653$ ), при  $c_2 = 0,5$ .



**Рис. 4б.** Смачивание поликристаллического материала с кубооктаэдрическими зёрнами (трехмерная задача). Отклонение порога перколяции от значения, наблюдаемого в однофазной системе ( $p_c^0 = 0,219$ ), при  $c_2 = 0,5$ .

Как видно, сила проявления корреляционного эффекта зависит главным образом от того, насколько сильно различаются вероятности протекания для различных типов границ: независимо от типа системы и структуры связей наиболее сильные отклонения порога перколяции от среднего значения наблюдаются в областях контрастирующих вероятностей протекания. Для двухмерных систем кратко это можно описать следующим образом. Если протекают только границы между разнородными зёрнами ( $p_{12} \gg p_{11}, p_{22}$ ), то порог перколяции в той или иной степени снижается. Напротив, если межзеренные границы между зёрнами одного данного вида являются несмачиваемыми, а два других вида границ зёрен — смачиваемыми, то порог перколяции повышается. В трехмерном случае корреляционный эффект проявляется в целом слабее, чем в двухмерном, и «работает» только в одном направлении, то есть возможно понижение порога перколяции, но не его повышение.

#### Список литературы

- Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982.
- Додис Я.М., Ницадзе В.И. О фрактальной структуре оруденения штокверковых месторождений // Вестник КРСУ, 2003, №2.
- Тверитинова Т.Ю., Курдин Н.Н. Разрывные нарушения как фрактальные динамические системы // Тезисы конференции «Ломоносовские чтения», секция «Геология», 2005.
- Траскин В.Ю., Скворцова З.Н., Модельные исследования и экспериментальные данные о транспорте жидкости по границам зёрен поликристаллов // Коллоидный журнал, 1997, т.59, № 6, с.827–832.
- Траскин В.Ю., Скворцова З.Н., Эффект Ребиндера в геодинамических процессах // В сб.: Флюиды и геодинамика. М., Наука, 2006, с.47–164.
- Aharony A., Stauffer D., Introduction to percolation theory. London: Taylor and Francis, 1992.
- Frary M., Schuh C.A. Percolation and statistical properties of low- and high-angle interface networks in polycrystalline ensembles // Phys. Rev., 2004, vol.B 69, 134115.
- Guéguen Y., Chelidze T., Le Ravalec M. Microstructures, percolation thresholds, and rock physical properties // Tectonophysics, 1997, vol.279, p.23–35.
- Smith C.S. Grains, phases and interfaces: interpretation of microstructure // Trans. Metall. Soc. AIME, 1948, vol.175, p.15–51.
- Traskine V., Protsenko P., Skvortsova Z., Volovitch P. Grain boundary wetting in polycrystals: wettability of structure elements and liquid phase connectivity // Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2000, vol.166, p.261–268.
- Traskine V., Volovitch P., Protsenko P., Kucherinenko Ya., Botchenkov S. Percolation approach to grain boundary wetting: theory, computer simulation and experiment // Trans. JWRI, 2001, vol.30, Special iss., p.21–26.
- Traskine V., Volovitch P., Skvortsova Z. Scaling behaviour of grain boundaries arrays in polycrystal rocks: theory, computer modelling and experiment // 26<sup>th</sup> General Assembly of European Geophysical Society, Geophysical Research Abst., 2001, vol.3, p.361.
- Traskine V., Volovitch P., Barrallier L., Kucherinenko Ya., Protsenko P., Skvortsova Z. Finite size scaling in grain boundary wetting // Jour. of Material Sci., 2005, vol. 40., p.35–39.