

Работа поддержана Программой Президиума РАН П-09 «Исследование вещества в экстремальных условиях» подпрограмма «Физика и механика сильносжатого вещества и проблемы внутреннего строения Земли и планет».

Литература

1. Флогопиты.
2. Г.В. Куколев. Химия кремния и физическая химия силикатов. М.: Высшая школа. 1966. 464 с.
3. Успенская А.Б. Температурные зависимости удельного электрического сопротивления жильного кварца оловорудных месторождений. В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1985, вып. №32, с. 145-154.
4. Батырмурзаев А.С., Гусейнов А.А., Алибеков Г.И. Некоторые физические свойства кварцевых песчаников Дагестана // ДАН, 1996. т.348, №5. С.641-643.

Исследование электрической проводимости известняка в зависимости от температуры

А.А.Гусейнов¹, А.Р.Юсупов²
¹ИПГ ДНЦ РАН, ²ИГ ДНЦ РАН

Лабораторные исследования электрических свойств минералов и горных пород при различных термодинамических условиях представляют интерес как для получения новых сведений о свойствах вещества Земли, так и в связи с широким применением электрических методов разведки в геофизике. Интерес к всестороннему изучению карбонатных пород обусловлен в значительной степени тем, что огромные нефтяные залежи открыты именно в породах этого типа [1]. Также необходимо отметить, что осадочные породы определяют формирование потоков гидротермальных флюидов. Сведения об электрических свойствах горных пород также крайне важны для развития методов прогнозирования сейсмических проявлений в тектонически активных областях земной коры [2].

Типоморфные особенности минералов, слагающих породы, определяются особенностями состава, структуры и проявлением особенностей их некоторых свойств, которые находятся в значительной зависимости от дефектов кристаллической структуры. Поэтому исследование ионной проводимости в минеральных системах, которая полностью определяется наличием вакантных узлов кристаллической решетки и примесными эффектами, является важной задачей.

В этой связи проведено исследование электропроводности образцов известняка. Карбонатные породы составляют около 20% от всех осадочных образований земной коры. Известняки привлекают внимание исследователей в силу их широкого научного и практического применения. Все известные известняки состоят прежде всего из карбоната кальция в форме минералов кальцита и арагонита. Нами исследованы параметры электропроводности пяти образцов известняка, представленные кальцитом, с различных мест Дагестана. Ниже приведены составы образцов (в весовых процентах).

1. Аркас: CaO – 50.46; MgO – 0.33-0.42; SO₃ – 0.20-0.42; R₂O₃ – 0.40-1.30; остальное – CO₂.
2. Ташкапур: CaO – 53.11; MgO – 0.76; R₂O₃ – 0.78; SiO₂ – 2.06; остальное – CO₂.
3. Цудахар: CaO – 49.09; MgO – 2.24; R₂O₃ – 2.08; SiO₂ – 9.22; остальное – CO₂.
4. Щунудаг: CaO – 33.31; MgO – 19.50; R₂O₃ – 1.40; остальное – CO₂.
5. Хаджалмахи: CaO – 54.02; R₂O₃ – 0.95; SO₃ – 0.16; остальное – CO₂.

Здесь R₂O₃ в основном составляет Fe₂O₃.

Электропроводность известняков исследовалась на постоянном токе в вакууме на установке и по методике, описанной в [3], в интервале 100-1000°C. Образцы для измерения вырезались из блока породы в виде дисков диаметром 10 мм и толщиной 1мм. Контроль вакуума в измерительной камере позволял следить за выходом газовых компонент в процессе нагревания породы.

Результатом лабораторного исследования электропроводности минеральных объектов являются значения электросопротивления R образца при соответствующих температурах t°C. Параметром, являющимся электрической характеристикой конкретного химического вещества является удельная электропроводность σ . Температурная зависимость удельной электропроводности минералов-диэлектриков изменяется по экспоненциальному закону

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E/kT), \quad (1)$$

где σ_0 – предэкспоненциальный множитель, E – энергия активации носителей зарядов, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Прологарифмировав выражение (1) получим:

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - E/kT, \quad (2)$$

или в десятичных логарифмах:

$$\lg \sigma = \lg \sigma_0 - 0.43 E/kT. \quad (3)$$

Полученное выражение есть уравнение прямой вида $y = a + bx$, где $y = \lg \sigma$, $x = 1/T$, угловой коэффициент $b = 0.43 E/k$; прямая проводимости отсекает на оси ординат отрезок, равный $\lg \sigma_0$, равный $\lg \sigma$ при $1/T = 0$. Определив из экспериментальной зависимости $\lg \sigma = f(1/T)$ угловой коэффициент b, можно вычислить важнейший параметр явления электропереноса в кристаллах – энергию активации E.

На рис.1 представлены результаты исследования зависимости удельной электропроводности σ образцов известняка от абсолютной температуры T в системе координатах $\lg \sigma = f(1/T)$, представляющие

собой семейство прямых, проявляющих изломы при определенных температурах. Прямолинейный характер зависимостей $\lg \sigma = f(1/T)$ на каждом из температурных участков свидетельствует об ионном механизме проводимости, подчиняющемся экспоненциальной зависимости вида (1). Ионный механизм проводимости реализуется в минералах-диэлектриках с преобладающим ионным характером межатомных связей. Правомерность этого результата для составляющего известняк минерала кальцита следует из анализа структуры. Структуру кальцита можно представить как производную от несколько деформированной структуры минерала галита NaCl, типичного ионного кристалла, поместив на место Na^+ ионы Ca^{2+} , а на место Cl^- – комплексный анион $[\text{CO}_3]^{2-}$ [4].

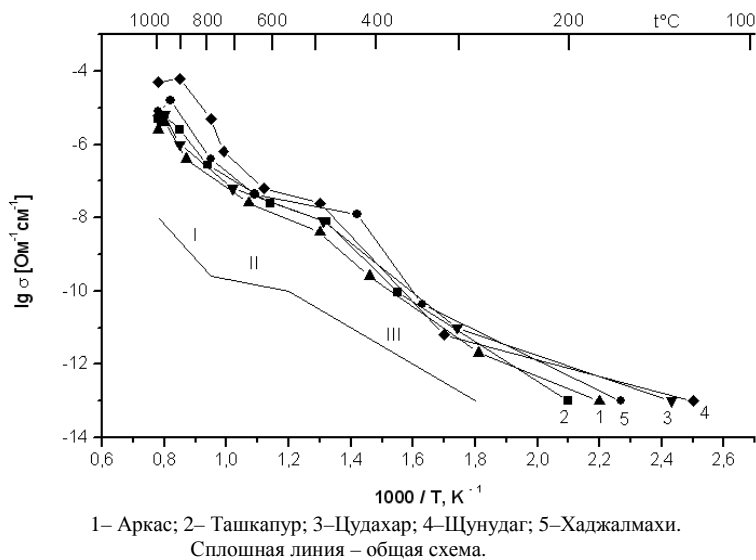


Рис.1. Температурная зависимость электрической проводимости известняков.

Как видно из рис.1, в рассматриваемом диапазоне температур проводимость известняков возрастает почти на восемь порядков. Дифференциация величины проводимости для разных образцов максимальная в низкотемпературной области 150-200°C. При более высоких температурах проводимости известняков имеют довольно близкие значения, что является свидетельством однотипности их кристаллического строения и относительно однородного химического состава. Исключение составляет образец № 4, проводимость которого после 500°C имеет более высокие значения. Согласно данным химического состава для этого образца характерно заметно повышенное содержание магния. Видимо наличие доломитовой компоненты в этом известняке стимулирует образование дополнительных вакансий в кристаллической решетке минерала, которые являются основой механизма ионной проводимости в кристаллах.

Анализ экспериментальных результатов показывает наличие общих закономерностей изменения температурной зависимости электропроводности для всех исследованных известняков – это наличие трех основных областей на зависимостях $\lg \sigma = f(1/T)$, которые характеризуются своими значениями предэкспоненциального множителя σ_0 и энергии активации E (области I, II и III на общей схеме рис.1). Такая картина температурной зависимости электропроводности является типичной для реальных кристаллов с ионным характером межатомных связей [5].

Низкотемпературные прямолинейные участки на графике рис.1 связаны с примесным механизмом проводимости. При этих температурах концентрация вакансий в кристаллической решетке минералов, необходимых для реализации ионного механизма проводимости, обусловлена главным образом присутствием в кристаллах иновалентной примеси и общей дефектностью кристаллической решетки минерала; число вакансий, возникающих при этих температурах вследствие тепловой активации, крайне мало.

Анализ экспериментальных результатов показывает наличие общих закономерностей изменения температурной зависимости электропроводности для всех исследованных известняков – это наличие трех основных областей на зависимостях $\lg \sigma = f(1/T)$, которые характеризуются своими значениями предэкспоненциального множителя σ_0 и энергии активации E (области I, II и III на общей схеме рис.1). Такая картина температурной зависимости электропроводности является типичной для реальных кристаллов с ионным характером межатомных связей [5].

Низкотемпературные области II и III на графике рис.1 связаны с так называемым примесным механизмом проводимости. При этих температурах концентрация вакансий в кристаллической решетке минералов, необходимых для реализации ионного механизма проводимости, обусловлена главным образом присутствием в кристаллах иновалентной примеси и общей дефектностью кристаллической решетки минерала; число вакансий, возникающих при этих температурах вследствие тепловой активации, крайне мало. На участке II энергия активации для всех образцов составляет величину около 0.50 эВ, которая характеризует энергию движения вакансий при тепловой активации. При более низких температурах, на участке III, все вакансии ассоциированы в парные комплексы с ионами примеси и другими дефектами

структуры. Поэтому для осуществления движения транспорта ионов, то есть для движения вакансий, необходимо затратить энергию как на диссоциацию такого комплекса, так и на движение вакансии, поэтому энергия активации E на участке III имеет большее значение (в среднем около 1.20 эВ), чем на участке II. Отмеченные комплексы играют большую роль при процессах метаморфизма в горных породах, поэтому знание кинетических параметров, энергии активации E и предэкспоненциального множителя σ_0 имеет большое значение.

На участке III во всех образцах в области 300°C наблюдаются промежуточные изломы, отражающие происходящие изменения в известняках при термическом воздействии, природа которых пока еще не ясна.

Высокотемпературная область I представляет собой так называемую область собственной проводимости кристаллов, проводимость главным образом осуществляется за счет вакансий, возникающих в кристаллической решетке под действием температуры. Для этой области характерны самые высокие значения энергии активации, например в образце № 5 $E = 2.61$ эВ. Эта энергия складывается из энергии создания вакансии и энергии ее движения в кристалле. Таким образом, мы получаем важную информацию, характеризующую энергетическую картину преобразования минералов.

Изломы в области 700°C сопряжены с началом значительного уменьшения вакуума измерительной камере вследствие начала довольно интенсивного газовыделения. Видимо это связано с началом процесса декарбонатизации известняка и выделением CO_2 .

Согласно данным термического анализа максимум пика ДТА приходится примерно на 950°C, которому соответствуют изломы на кривых проводимости.

Эти результаты показывают, что метод электропроводности фиксирует начало разложения карбонатов на более ранних стадиях, чем дифференциальный термический анализ.

Работа поддержана Программой Президиума РАН П-09 «Исследование вещества в экстремальных условиях» подпрограмма «Физика и механика сильносжатого вещества и проблемы внутреннего строения Земли и планет».

Литература

1. Карбонатные породы. Генезис, распространение, классификация. М.: Мир, 1970. Т.1. 396 с.
2. Соболев. Г.А. Основы прогноза землетрясений. М: Наука. 1993. 313 с.
3. Гесейнов А.А., Батырмурзаев А.С., Гаргацев И.О. Установка для исследования температурной зависимости электрических свойств твердых диэлектриков // Заводская лаб. 1983. №6. С.64-65.
4. Годовиков А.А. Минералогия. М: Недра. 1975. 520 с.
5. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. М.: Мир.1988. Ч.2. 336 с.

Электропроводность и реологические характеристики дайковых пород Южного Дагестана

А. А. Гусейнов¹, М.-П. Б. Айтеков²
ИПГ ДНЦ РАН¹, ИГ ДНЦ РАН²

Исследованные образцы магматических пород являются материалом из даек сложного строения (Южный Дагестан), представленные в центральной части гранит-порфирами, а в краевых частях – диабазами. Локализация таких магматических пород приурочена к зоне многочисленных рудопроявлений в зоне Главного Кавказского (Ахтычайского) разлома. Вмещающие породы представлены глинистыми сланцами. Такие дайки являются индикаторами возникновения системы трещин в земной коре и сравнительно быстрого их заполнения магматическим расплавом [1]. В этой связи исследование геоэлектрических свойств таких пород представляет значительный интерес.

Исследовано 5 образцов гранит-порфира и 5 образцов диабаза. Гранит-порфир: образцы 51-5, 51-6, 51-7, 57-11 и 51-12; минералогический состав породы (в процентах): полевой шпат – 60, кварц – 30, хлорит – 5, серицит – 3, мусковит – 2. Диабаз: образцы 51-3, 51-4, 51-8, 51-9, 51-10; минералогический состав (%): плагиоклаз – 60, кварц – 12, хлорит – 25, рудные минералы – 3. Химический состав образцов приведен в работе [2].

Методика подготовки образца для исследования электропроводности предполагала распиловку горной породы на плоскопараллельную пластину толщиной 1-2 мм, из которой вырезался диск диаметром 10 мм, с последующей шлифовкой поверхностей. Изготовленный образец помещался в измерительную ячейку, измерения в заданном интервале температур проводились по методу [3].

Результаты исследования удельной электропроводности σ гранит-порфиров и диабазов от абсолютной температуры T в виде зависимостей $\lg \sigma = f(1/T)$ приведены на рис.1 (чтобы не загромождать график приведена только часть образцов). Полученные зависимости представляют собой семейство прямых, проявляющих изломы при характерных температурах. Прямолинейный характер зависимостей $\lg \sigma = f(1/T)$ свидетельствует о выполнении экспоненциального закона температурной зависимости удельной проводимости пород: $\sigma = \sigma_0 \exp(-E/kT)$, где σ_0 – предэкспоненциальный множитель, E – энергия активации электропроводности, k – постоянная Больцмана.

В среднем проводимость гранит-порфиров меняется от $10^{12} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 200°C до $4 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 1000°C, то есть изменение σ составляет 8 порядков. Общим для всех образцов в низкотемпературной