

Н. П. ЕРМАКОВ, С. В. КОЛОДИЕВА, Э. М. ТАШКЕР,
Б. А. ДОРогоВИЧ, А. А. ФОТЧЕНКОВ

ГОМОГЕНИЗАЦИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ-ДИЭЛЕКТРИКОВ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 29 XII 1971)

Среди различных дефектов в кристаллах особо важное место занимают газово-жидкие включения, представляющие собой большей частью субмикроскопические полости — вакуоли, заполненные минералообразующими растворами. Фазовый состав и соотношение фаз включений отличаются значительным разнообразием, что обуславливает большой интервал температур их гомогенизации, которые с учетом соответствующих поправок характеризуют температуры минералообразования ⁽¹⁾.

Газово-жидкие включения оказывают существенное влияние на различные физические свойства минералов и должны учитываться, например, при исследовании их электрических свойств.

В процессе изучения электропроводности (σ) изверженных горных пород некоторые исследователи ⁽²⁻⁶⁾ наблюдали ее аномальное изменение с температурой. Эти аномалии выражались в уменьшении энергии активации токоносителей в граните при температуре 1250° и диабазе при ~870°, наличии минимумов электропроводности в серпентините, в базальте, обсидиане и других эффузивах при 600—700°, а также низкотемпературных (100—200°) минимумов электропроводности в некоторых разновидностях гранитов. Аномальные изменения электропроводности горных пород кислого состава в области высоких (600—1250°) температур авторы ⁽²⁻⁶⁾ связывают с полиморфными превращениями минералов и частичным переплавлением пород, а в интервале 100—200° — с испарением содержащейся в них влаги.

При изучении электрических свойств многочисленных минералов-диэлектриков нами установлено, что температурный коэффициент удельного объемного сопротивления ($\rho_v = \sigma_v^{-1}$) при определенных температурах уменьшается, а в некоторых случаях приобретает нулевое и положительное значение, что выражается на графиках $\ln \rho_v = f(T^{-1})$ в виде «ступенек» и максимумов, т. е. аномалий, аналогичных описанным для горных пород. Выявленные ступеньки не могут быть объяснены процессами формовки ⁽⁷⁾, поскольку измерения $\rho_v(T)$ проводились в режиме ⁽⁸⁾. Обращает на себя внимание тот факт, что температурные области ступенек оказались близкими температурам гомогенизации включений, обнаруженных в тех же кристаллах. С позиций ответственности процесса гомогенизации включений за «аномальное» выполаживание и максимумы кривых $\ln \rho_v(T^{-1})$ понятна аналогия в поведении минералов и горных пород, поскольку и в тех, и в других неизбежно наличие первичных и вторичных газово-жидких, существенно газовых или расплавных включений.

Для проверки этой гипотезы были исследованы кристаллы кварца Центрального Казахстана, Южной Якутии, Памира, искусственного кварца, искусственного кальцита и берилла Волыни. Из близко расположенных участков этих кристаллов были приготовлены образцы для измерения $\rho_v(T)$ и для наблюдения температур гомогенизации выявленных

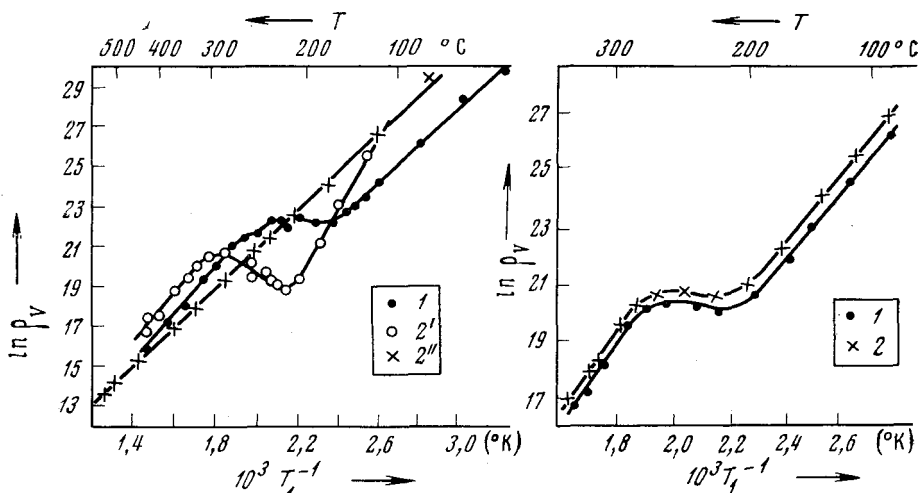


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость ρ_v кварца Казахстана (1) и Памира (2) (2' — кристалл в процессе нагревания, 2'' — тот же кристалл в режиме охлаждения после отжига при $T \approx 540^\circ$ в течение 6 час.)

Рис. 2. Температурная зависимость ρ_v кварца Южной Якутии. 1 — образец без видимых включений, 2 — образец с макровключениями

в кристаллах газовой-жидких включений. Измерение $\rho_v(T)$ проводилось электрометрическим методом в режиме (⁸); для определения температур гомогенизации включений использовались метод и установка, описанные ранее одним из авторов (¹).

В кристаллах кварца из Казахстана включения были овальной формы, величиной от 0,003 до 0,09 мм в поперечнике, с различным соотношением фаз газ — жидкий раствор. Гомогенизируются они при $130-220^\circ$. Включения в кристаллах кварца Южной Якутии гомогенизируются в более широком интервале температур: от 160 до 285° , а при 290° начинается их интенсивное вскрытие (декрепитация). Практически температуры гомогенизации включений находятся в полном соответствии с областями ступенек, что видно из рис. 1 и 2. Необходимо отметить, что характер зависимости $\ln \rho_v(T^{-1})$, наблюдающийся для образцов с видимыми включениями, сохраняется и для визуально бездефектных (контрольных) образцов (см. рис. 2). Этот факт подтверждает правильность наших представлений (¹) о наличии микроскопических включений минералообразующей среды во всех минералах кристаллического строения.

Жидкие включения в кристаллах кварца с Памира в отличие от описанных выше характеризуются более сложным фазовым составом. Наблюдаются включения двухфазовые, трехфазовые с жидкой углекислотой и многофазовые с минералами-узниками — галитом, сильвином, карбонатом (?). Сложный и разнообразный фазовый и химический состав включений обуславливает широкую область температур их гомогенизации: $180-310^\circ$ — для кристалла № 4 и $140-210^\circ$ — для кристалла № 5. При этом с 200° начинаются гомогенизация включений с твердыми фазами и вскрытие включений с жидкой углекислотой. По-видимому, в связи с этими явлениями примерно с 200° наблюдается также и возрастание ρ_v , что приводит к возникновению на графике $\ln \rho_v(T^{-1})$ широкого максимума, граничные точки которого оказались соответствующими начальным и конечным температурам гомогенизации включений.

В исследованных кристаллах искусственного кварца двухфазовые газовой-жидкие включения четко фиксируют поверхности затравочной пластины. Гомогенизируются они в очень узком интервале температур: $318-325^\circ$. На кривой $\ln \rho_v(T^{-1})$ при 318° наблюдается скачкообразное (на 0,3 порядка величины) изменение ρ_v .

Включения в кристалле берилла — как газожидкие, так и более высокотемпературные существенно газовые. Все они имеют трубчатую форму, длина их достигает 0,09 мм и гомогенизируются они в области температур 350—490°, почти идентичной температурному интервалу ступеньки (350—500°).

На графиках видно, что наблюдаемые ступеньки различаются по виду в зависимости от фазового и химического состава, а также типа гомогенизации включений.

Результаты проведенных измерений показывают, что аномальный ход $\ln \rho_v(T^{-1})$ при охлаждении воспроизводится, если в процессе нагревания образца мы не достигаем температур декрепитации включений, обусловивших ступеньку (рис. 3 и 4). Естественно, что нагревание образцов выше температур декрепитации необратимо изменяет внутреннюю природу кристаллов, что приводит к прямолинейному (без ступеньки) ходу $\ln \rho_v(T^{-1})$ при охлаждении и повторном нагревании образца (см. рис. 1). Такое объяснение различий в ходе $\ln \rho_v(T^{-1})$ при нагревании и охлаждении представляется нам пригодным и для горных пород, при исследовании которых отмечались те же закономерности изменения ρ_v с температурой (4, 5).

Метод определения температур гомогенизации включений в минералах и горных породах по температурным зависимостям удельного объемного сопротивления при первичном нагревании можно считать перспективным,

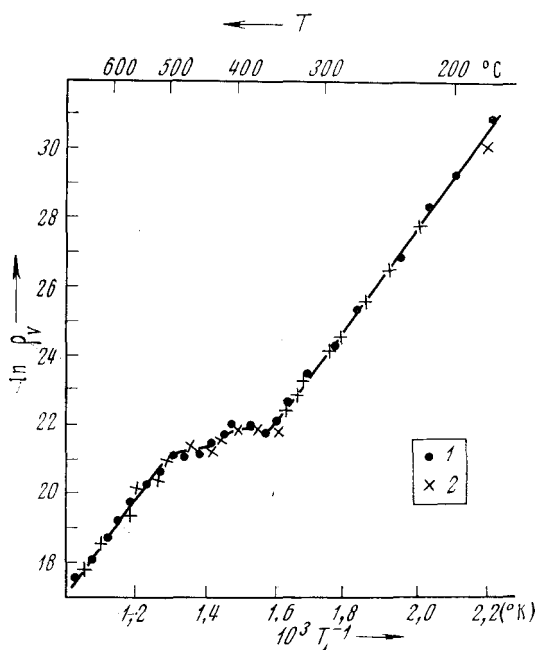


Рис. 3. Температурная зависимость ρ_v берилла Вольпы. 1 — в процессе нагревания, 2 — в процессе последующего охлаждения

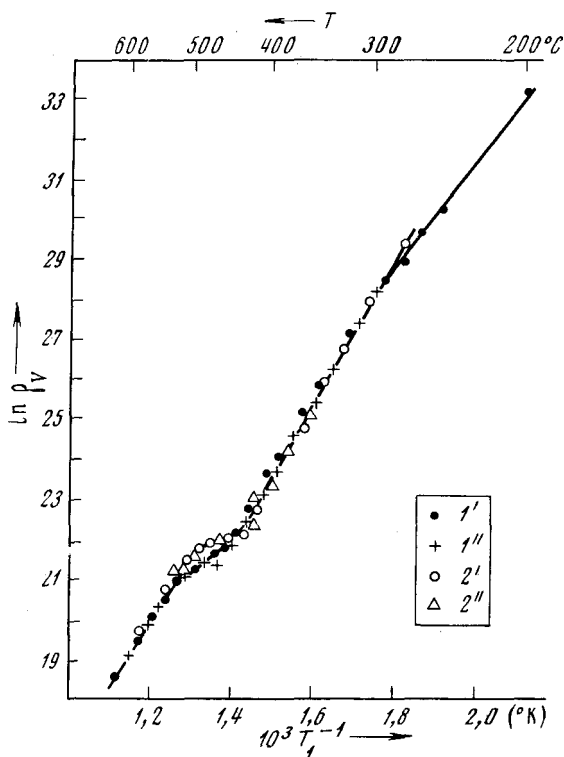


Рис. 4. Температурная зависимость ρ_v алмаза трубки «Мир»: (образцы 1 и 2). 1', 2' — в процессе нагревания; 1'', 2'' — в процессе охлаждения образца

поскольку из-за чрезвычайно высокой чувствительности параметра ρ_v к химическому составу и строению образцов этот метод позволяет фиксировать процессы гомогенизации и декрепитации для очень мелких включений, не диагностируемых при просмотре их под микроскопом.

В этой связи интересно отметить, что по зависимости $\ln \rho_v(T^{-1})$ нами впервые было установлено наличие низкотемпературных (426—500°) включений для некоторых кристаллов алмаза трубки «Мир», после чего существование в алмазах вторичных жидко-газовых включений языковидной формы, гомогенизирующихся при температурах ~430°, было подтверждено прямым визуальным методом. Этот же факт говорит о том, что косвенный метод определения температур гомогенизации включений по кривым $\ln \rho_v(T^{-1})$ может дать интересные результаты только в случае использования его в тесной совокупности с прямым термометрическим анализом включений.

В заключение следует отметить, что описанные аномалии зависимостей $\ln \rho_v(T^{-1})$, которые, как здесь было показано, могут использоваться для определения температур гомогенизации включений не отражают нового физического явления, выходящего за рамки классической теории поля Максвелла⁽⁹⁾, а, напротив, следуют из нее для любых реальных диэлектриков, макро- или, по крайней мере, микрогетерогенность которых не нуждается в доказательствах. Не касаясь вопроса о сложности геохимических систем включений, возникших в кристалле или породе, отметим лишь, что для всех диэлектриков не как исключение, а как правило выполняется условие: $\epsilon_1\sigma_2 \neq \epsilon_2\sigma_1$ (ϵ, σ — диэлектрическая проницаемость и проводимость; 1 — основной матрицы, 2 — включений), необходимое для возникновения межповерхностной поляризации. Такая поляризация приводит в случае воздействия на образец электрического поля к прилипанию носителей тока на поверхности раздела фаз, за счет чего возникает электрическое поле объемного заряда, направленное против приложенного поля и потому ослабляющее действие последнего. Теория межповерхностной поляризации, впервые разработанная Максвеллом для двухслойного диэлектрика, была далее подробно развита для непроводящих сред с проводящими и непроводящими включениями различной формы⁽¹⁰⁻¹²⁾. Поэтому нет нужды в данной работе приводить подробное теоретическое рассмотрение вопроса. Заметим лишь, что даже в наиболее простом приближении двухслойного диэлектрика полный ток i , протекающий через образец площади S при воздействии на него потенциала U_0 , равен:

$$i = \frac{\epsilon_1\sigma_2 S U_0}{d_1\sigma_2 + d_2\sigma_1} + \frac{(\epsilon_1\sigma_2 - \epsilon_2\sigma_1)^2 d_1 d_2 S U_0}{(d_1\epsilon_2 + d_2\epsilon_1)^2 (d_1\sigma_2 + d_2\sigma_1)} \cdot e^{-t/\tau},$$

где ϵ и σ определены выше, d — толщина слоев, t — время, истекшее с момента замыкания электродов, τ — постоянная времени диэлектрика.

Поскольку ток через образец, как видно из формулы, зависит от электрических и размерных параметров слоев или фаз, то температура начала ступеньки соответствует минимальной температуре гомогенизации включений, вызывающей изменение объемов заключенных во вмещающих вакуолях фаз, а также параметров ϵ и σ .

Поступило
24 XII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. П. Ермаков, Исследования минералообразующих растворов, Харьков, 1950.
- ² Е. Б. Лебедев, Н. И. Хитаров, Геохимия, № 3 (1964).
- ³ Э. И. Пархоменко, Электрические свойства горных пород, М., 1965.
- ⁴ K. Noritomi, J. Mining, Coll. Akita Univ. Ser. A, 1, (1961).
- ⁵ T. Murase, J. Fac. Sci. Hokkaido Univ. Ser. VI, 1, № 6 (1962).
- ⁶ А. П. Дмитриев, Л. С. Кузнецов и др., Физические свойства горных пород при высоких температурах, М., 1969.
- ⁷ И. С. Желудев, Л. В. Берман, Н. А. Тихомирова, Тр. Всесоюз. н.-и. инст. пьезооптич. мин. сырья, 6, 195 (1962).
- ⁸ С. В. Колодиева, М. М. Фирсова, Кристаллография, 13, 4 (1968).
- ⁹ J. C. Maxwell, Lehrbuch der Elektrizität u. d. Magnetismus, 1, Berlin, 1883.
- ¹⁰ K. W. Wagner, Arch. f. Elektrotechn., 2, 9, 371 (1914).
- ¹¹ R. W. Sillars, Inst. Elec. Eng., 80, 378 (1937).
- ¹² R. Goffaux, Bull. Sci. Assoc. Ing. Electr. sort. Inst. electrotechn. Montefiore, 83, 1, 15 (1970).