

## О ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ НЕКОТОРЫХ ГОРНЫХ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ ОТ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И ВРЕМЕНИ

В. Н. САЛЬНИКОВ

(Представлена научным семинаром отдела ФГП НИИ РФ)

Данное исследование проведено с целью изучения электропроводности некоторых минералов и горных пород и изменения ее под воздействием геологических процессов и времени. Интересно, на наш взгляд, оценить, какова роль геологических процессов и времени в изменении энергии кристаллической решетки породообразующих минералов калиевого полевого шпата и мусковита, дающих информацию о возрасте методом определения их удельной электропроводности в области температур от 900—1000°С, когда в переносе зарядов играют роль собственные ионы кристаллической решетки.

Макензи и Мильн [3], проведя растирание мусковита совместно с солями *Ca*, *Al* и *Si*, установили, что количество в мусковите алюминия и кальция увеличилось, а кремния уменьшилось. Авторы других работ [4] подтвердили значительное поглощение кальция при одновременном выводе из решетки щелочных металлов, но результаты расходятся с Макензи и Мильном в отношении алюминия и кремния.

Изучая триклинность калиевых полевых шпатов (к. п. ш.) для решения вопросов генезиса пегматитов и гранитов, авторы [1] приходят к выводу, что присутствие бария в к. п. ш. оказывает тормозящее влияние на процессы упорядочения кристаллической решетки.

Естественно предположить, что распад  $K^{40}$  в кристаллической решетке калийсодержащих минералов и замена его на  $Ca^{40}$  приводит к потенциальной возможности высвобождения  $Si^{+4}$ , а вместе с тем и пая энергии, вносимого им в соединение при температуре, близкой к точке плавления (900—1000°С). Количество возможного высвобождения  $Si^{+4}$  зависит от времени и содержания в минерале калия, алюминия и трехвалентного железа, способных компенсировать нейтральность молекул в соединении. Эмпирическая зависимость электропроводности от содержания калия и возраста минералов была получена Ф. С. Закировой [2].

Для объяснения механизма изменения энергии активации и зависимости электросопротивления от геологических процессов и времени автор останавливается на предположении, что полиморфные превращения в минералах под действием нагрева могут непосредственно изменить значение электропроводности. Поэтому количество энергии для образования устойчивой в данных условиях симметрии будет зависеть от возраста минерала и содержания элементов, в том числе и  $K^{40}$ . Каждая полиморфная модификация характеризуется комплексом физических свойств. Пе-

реход из одной модификации в другую сопровождается скачкообразным изменением физических свойств и при постоянной температуре.

Образец слюды или горной породы нагревался линейно со скоростью  $10^\circ$  в минуту от  $20$  до  $1100^\circ\text{C}$  с последующим охлаждением. При первичном нагреве (рис. 1) до температуры  $1100^\circ\text{C}$  на кривой зависимости  $\lg\delta = f\left(\frac{1}{T}\right)$  в пределах температур ( $560$ — $850^\circ\text{C}$ ) изменение электро-

проводности вызвано дегидратацией слюды и соответственно поляризацией ее с последующим уменьшением числа носителей.

Участок прямой от  $870$  до  $970^\circ\text{C}$  с энергией активации  $0,8$  эв характеризует собственную проводимость минерала, где, по мнению автора, в проводимости участвуют катионы  $\text{Si}^{+4}$ , которые выше температуры  $870^\circ\text{C}$  высвобождаются из калишпатовой молекулы ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), частично компенсируя недостающий алюминий во вновь образованной анортитовой молекуле ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ). или, рекомбинируя с ионами кислорода, выделяются в виде кварца ( $\text{SiO}_2$ ), вследствие чего выше температуры  $970^\circ\text{C}$  энергия активации растет и равна  $1,6$  эв. При обратном ходе характерного излома при  $970^\circ\text{C}$  не наблюдается, и энергия активации становится неизменной ( $1,6$  эв), что указывает на хорошую упорядоченность кристаллической решетки. Последующий нагрев и охлаждение образца существенно не изменили энергии активации. Образцы горных пород, содержащие кварц и тридимит, в пределах температур  $870$ — $1000^\circ\text{C}$  дают такие же характерные изгибы, а это подтверждает, что носителями в данной области являются катионы  $\text{Si}^{+4}$  и их комплексы (рис. 1).

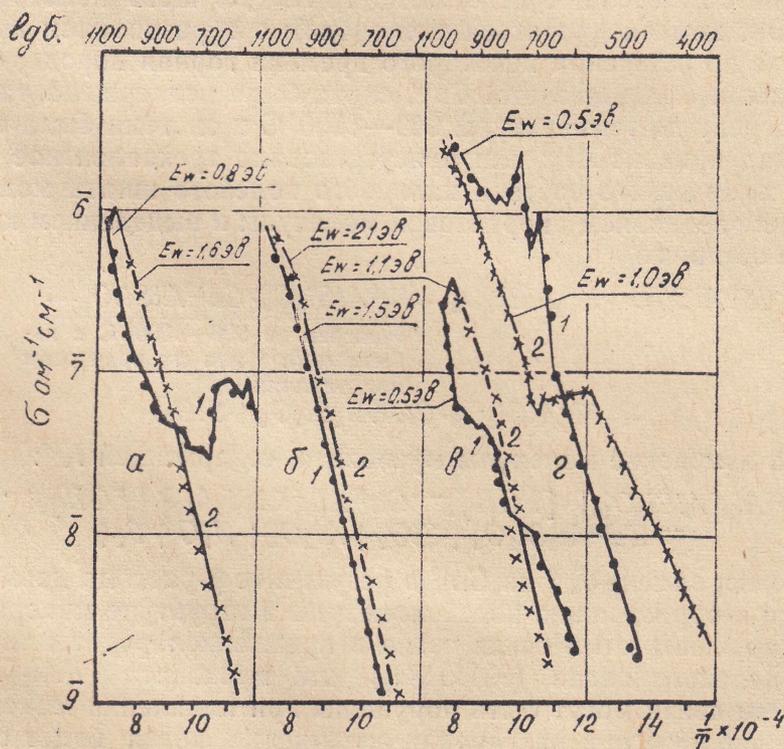
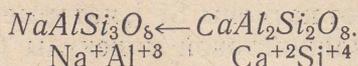


Рис. 1. Зависимость  $\delta = f\left(\frac{1}{T}\right)$  для мусковита (а, б, в) и кварцевого порфира (г): а) мусковит (Внутримонгольское м-ние), первичный нагрев (1) до  $1100^\circ\text{C}$  и охлаждение (2); б) вторичный нагрев (1) до  $1100^\circ\text{C}$  и охлаждение (2); в) мусковит (Ениское м-ние), нагрев (1) до  $1040^\circ\text{C}$  и охлаждение (2); г) кварцевый порфир, нагрев (1) до  $1040^\circ\text{C}$  и охлаждение (2)

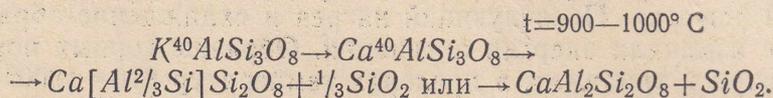
Очевидно, остается предположить, что только резкое, но закономерное изменение структуры и кристаллической формы в зависимости от закономерного изменения химического состава может повлиять на зависимость электропроводности от температуры. При этом сравниваются между собой две структуры одного и того же вещества в двух состояниях, отвечающих их различным термодинамическим условиям.

До тех пор, пока изменения условий невелики и не переходят известных границ, вещество остается изоморфным самому себе в первоначальном состоянии, но, как только граница дозволённых деформаций пройдена, происходит полиморфное превращение [5]. Примером может служить изоморфизм полевых шпатов



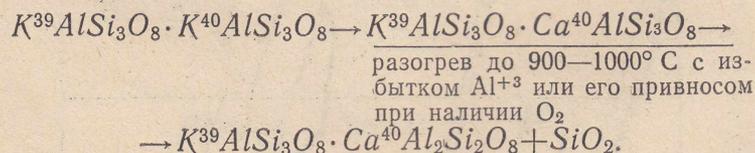
Процесс распада  $K^{40}$  и образования в решетке  $\text{Ca}^{40}$  можно также рассматривать как частный случай изоморфизма.

$K^{40}\text{AlSi}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{Ca}^{40}\text{AlSi}_3\text{O}_8$  (соединение неустойчивое). Чтобы компенсировать заряд, нужно вывести из соединения один ион  $\text{Si}^{+4}$  и ввести один ион  $\text{Al}^{+3}$ . Тогда соединение получит устойчивую форму

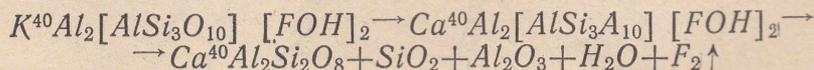


Но если система закрытая и не существует привноса  $\text{Al}^{+3}$ , а один ион  $\text{Si}^{+4}$  потерял связь в кремнекислородном тетраэдре, то часть этой связи может пойти на компенсацию недостающего  $\text{Al}^{+3}$ , а часть положительного заряда может компенсироваться кислородом с образованием кварца.

Если же по истечении некоторого времени горная порода, содержащая накопленный радиогенный  $\text{Ca}^{40}$ , снова была подвержена расплавлению или нагреву до температуры 900—1000°С и система была открытая (существовал привнос  $\text{Al}^{+3}$  или присутствовало трехвалентное железо), изменение химического состава калиевого полевого шпата могло пойти до конца с образованием анортитовой молекулы и выделением кварца на 2/3 больше обычного



Аналогично изменение молекулы мусковита, содержащей  $K^{40}$ :

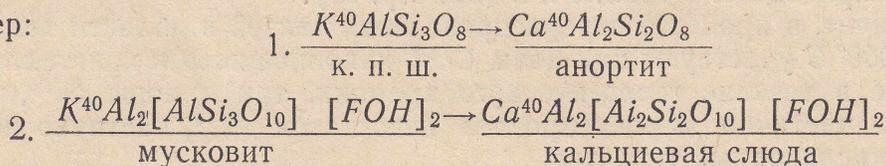


Следовательно, замена  $K^{40}$  на  $\text{Ca}^{40}$  в результате  $\beta$ -распада должна была бы привести к образованию новой молекулы в структуре минерала, если были бы нарушены химические связи в кремнекислородных тетраэдрах калиевого полевого шпата ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) или мусковита ( $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}][\text{FOH}]_2$ ). Эти связи могут быть нарушены при плавлении минерала или частично ослаблены при нагревании соединения, когда будет сообщена энергия ( $E_w$ ), необходимая для образования и дрейфа (направленный перенос) собственного иона кристаллической решетки. Чтобы количественно определить величину энергии образования кристаллической решетки минерала и изменение её в течение геологического времени, нами произведен расчет энергии решетки на модели.

Для показательного расчета возьмем модель соединения (мусковит и к. п. ш.), которая должна отвечать следующим требованиям:

1. Первоначальное соединение отвечает написанной химической формуле для к. п. ш. ( $KAlSi_3O_8$ ) для мусковита ( $KAl_2[AlSi_3O_{10}] \cdot [FOH]_2$ ).
2. Соединение в настоящее время содержит  $K^{40}$  0,0119% от всего калия.
3. Соединение образовалось  $\tau$  млн. лет назад.
4. Условно представим, что в течение  $\tau$  млн. лет при каждом акте  $\beta$ -распада  $K^{40}$  и образовании атома  $Ca^{40}$  образуется молекула соответствующего соединения.

Пример:



Итак, в течение геологического времени в первоначальном соединении (в первом случае к. п. ш.) происходит накопление  $Ca^{40}$ , стремящегося об-

Таблица 1

**Накопление  $Ca^{40}$  в течение геологического времени в калиевом полевом шпате и потенциальная возможность высвобождения  $Si^{+4}$ , а вместе с тем и части энергии, вносимой им в соединение**

$\tau \times 10^6$ лет	$\frac{Ca^{40}}{K^{40}}$	Накопление атомов $Ca^{40}$ или кремния в $1 \text{ см}^3$ к. п. ш.	$E$ дж.	$\frac{1}{E} 10^{-3}$ , дж $^{-1}$	$\sigma \times 10^{-8}$ ом $^{-1}$ мм $^{-1}$
0		$x \cdot 10^{18}$			
100	0,048	0,3	4,6	21,8	13,2
200	0,101	0,6	9,16	10,9	7,1
300	0,152	0,9	13,75	7,26	4,0
400	0,209	1,3	19,80	5,05	3,0
500	0,268	1,7	26,0	3,84	2,5
600	0,323	2,1	32,0	3,03	2,2
700	0,398	2,6	39,7	2,53	2,1
800	0,451	2,9	44,4	2,25	2,0
900	0,532	3,3	50,4	1,98	1,9
1000	0,609	4,0	61,3	1,64	1,8
2000	1,158	6,0	92,0	1,09	1,2
3000	3,150	20,1	309,0	0,31	?

Таблица 2

**Накопление  $Ca^{40}$  в течение геологического времени в мусковите и потенциальная возможность высвобождения  $Si^{+4}$ , а вместе с тем и части энергии, вносимой им в соединение**

$\tau \times 10^6$ лет	$\frac{Ca^{40}}{K^{40}}$	Накопление атомов $Ca^{40}$ или кремния в $1 \text{ см}^3$ мусковита	$E$ дж.	$\frac{1}{E} 10^{-3}$ дж $^{-1}$	$\sigma \times 10^{-8}$ ом $^{-1}$ мм $^{-1}$
0		$x \cdot 10^{18}$			
100	0,048	0,2	3,6	27,8	13,2
200	0,101	0,4	7,2	13,5	7,1
300	0,152	0,7	11,1	9,0	4,0
400	0,209	1,0	16,6	6,0	3,0
500	0,262	1,2	18,8	5,3	2,5
600	0,323	1,5	23,7	4,2	2,2
700	0,398	1,9	29,2	3,4	2,1
800	0,451	2,1	33,2	3,0	2,0
900	0,532	2,5	39,3	2,5	1,9
1000	0,609	2,9	44,6	2,2	1,8
2000	1,158	5,5	85,0	1,1	1,2
3000	3,150	14,9	214,0	0,45	?

разовать анортитовую молекулу с высвобождением из связей кремнекислородных тетраэдров ионов  $Si^{+4}$  и привнесом  $Al^{+3}$  или его компенсации за счет  $2/3$  ионов  $Si^{+4}$ . Автором произведен расчет энергии кристаллической решетки первозданного ортоклаза и мусковита по формуле Ферсмана  $U=256,1 \cdot (a \cdot \mathcal{E}K_1 + b \cdot \mathcal{E}K_2 \dots)$  и изменение ее в течение геологического времени в результате накопления  $Ca^{40}$  и образования анортитовых молекул при нагревании образца до  $1000^\circ C$  в настоящее время. Расчетные данные приведены в табл. 1 и 2 (см. стр. 81).

Значит, в процессе перераспределения связей в области температур  $900-1000^\circ C$  участвуют как ионы  $Ca^{40}$ , накопившиеся в кристаллической решетке в течение геологического времени, так и ионы  $Si^{+4}$ , которые должны частично компенсировать недостаток  $Al^{+3}$ , частично покинуть кремнекислородный тетраэдр.

Зависимость электросопротивления от времени образования калий-содержащих пород и минералов при температурах  $900-1000^\circ C$  обуславливается высвобождением определенного количества ионов  $Si^{+4}$  из соединения, а изменение энергии активации связано с перераспределением ионов  $Si^{+4}$  и  $Ca^{+2}$  в кристаллической решетке минерала в тот момент, когда его кристаллическая структура займет наиболее выгодное энергетическое состояние, т. е. произойдет перестройка некоторой части молекулы из калиевошпатовой в анортитовую. При охлаждении этот процесс идет

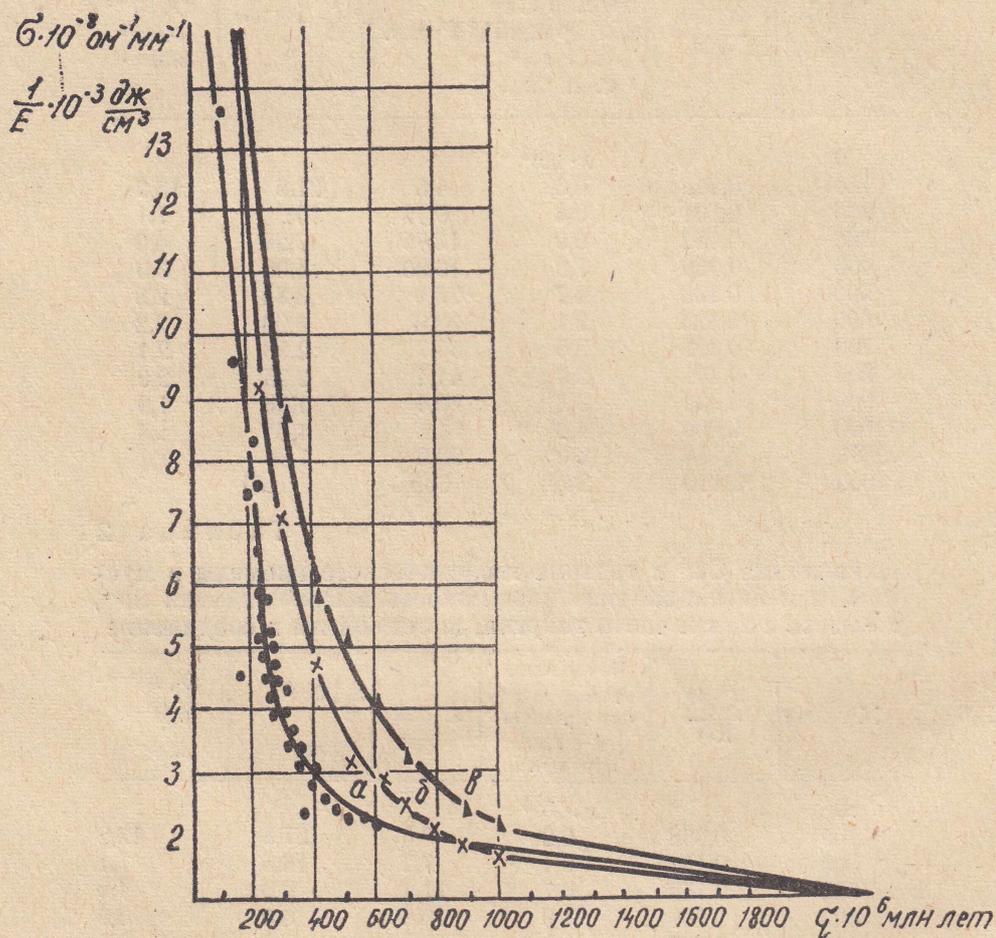


Рис. 2. Зависимость  $\sigma=f(\tau)$  (а) и  $\frac{1}{E}=f(\tau)$  для к. п. ш. (б) и мусковита (в):

- а) экспериментальная кривая зависимости электропроводности от возраста минерала (по Ф. С. Закировой); б) потенциальная возможность выделения энергии из  $1 \text{ см}^3$  калиевого полевого шпата при доведении его до температуры плавления; в) то же для  $1 \text{ см}^3$  мусковита

в обратном порядке, энергия поглощается и кристаллическая структура вновь приобретает свое первоначальное состояние, устойчивое при нормальных температурах. Процесс повторяется до тех пор, пока не разрушится кристаллическая решетка минерала или температура нагрева образца будет выше критической, при которой обратный переход невозможен.

Построив зависимость энергии, освобожденной при удалении из соединения в области температур 900—1000°, от времени и сравнив с кривой зависимости удельной электропроводности от времени (полученной Ф. С. Закировой экспериментально), можно заметить, что кривые подчиняются одному и тому же закону радиоактивного распада  $K^{40}$  (рис. 2).

Из расчетов можно сделать выводы:

1. По мере накопления в решетке  $Ca^{40}$  происходит накопление ионов  $Si^{+4}$  (вакансий), и система стремится к наименьшему энергетическому состоянию, которое может быть осуществлено в пределах температур от 800 до 1000°С, когда ослабевают связи в кристаллической решетке минерала.

2. Значение электросопротивления во второй точке перегиба кривой в области температур 900—1000°С зависит от количества освобожденных из соединения ионов кремния, участвовавших в переносе заряда.

3. На точность определения абсолютного возраста методом электропроводности будет влиять метасоматический привнос алюминия и трехвалентного железа, а также механическое разрушение кристаллической решетки, способствующее обмену катионов в кремнекислородных тетраэдрах.

4. Образование в течение геологического времени молекулы более основного плагиоклаза и освобождение  $Si^{+4}$ , соединение его с  $O_2$  с образованием  $SiO_2$  дает нам еще один механизм разделения магмы на кислую и основную в результате радиоактивного распада  $K^{40}$ . С этой точки зрения можно объяснить образование письменной структуры в пегматитовых жилах путем метаморфизма и явления метаморфогенного окварцевания.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Г. Афонина, Б. Н. Шмакин, ДАН, 195, № 4 (1970).
2. Ф. С. Закирова. Изучение некоторых физических свойств калиевых минералов и пород в целях разработки нового метода абсолютной геохронологии. Автореф. канд. дисс., Томск, 1966.
3. R. C. Mackenzie, а, A. A. Milne. The effect of grinding on micas. Min. mag. 30, № 222, 1953.
4. А. Н. Цветков и Е. П. Вальяшихина. Материалы по термическому исследованию слюд. АН СССР, 1956.
5. А. Е. Ферсман. Геохимия, т. I—IV. Избр. труды. Т. III—V. Изд-во АН СССР, 1955, 1958, 1959.