

УДК 521:537

**ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ СЛЮДИСТЫХ МИНЕРАЛОВ
ОТ МЕЖСЛОЕВЫХ КАТИОНОВ**

© Гусейнов А.А.

Институт проблем геотермии ДНЦ РАН, г. Махачкала

Методом исследования геоэлектрических свойств высокоомных материалов изучена взаимосвязь между величиной удельной электропроводности σ слюдистых минералов и содержанием в них межслоевых катионов. Получены изотермы проводимости для биотитов, флогопитов и мусковитов при 200 и 950 °С соответственно. Для флогопитов и мусковитов установлено понижение проводимости при возрастании содержания натрия. Это обусловлено меньшим ионным радиусом натрия, чем калия, при этом происходит существенное сжатие межслоевого пространства вокруг натрия, что затрудняет миграцию ионов. Наличие калия в минерале приводит, как правило, к возрастанию проводимости. Сделан вывод, что соотношение между натрием и калием в слюдах, которое зависит от физико-химических условий их образования, приводит к формированию величины их проводимости.

Ключевые слова: биотит, флогопит, мусковит, удельная электропроводность, калий, натрий, температура.

Решение фундаментальных проблем и задач прикладного характера в науках о Земле требует всестороннего изучения физических свойств геоматериалов. Широкое применение электрических методов для определения вещественного состава и структуры земной коры и верхней мантии, распределения температуры и выявления петрофизической природы аномальных зон на разных глубинах, выяснения физической природы электрических предвестников землетрясений и т.д. обусловлено высокой чувствительностью электропроводности минералов и горных пород к изменению температуры, вещественного состава, к физико-химическим и фазовым превращениям. Знание электрических свойств минералов и горных пород также требуется для увеличения эффективности методов разведочной геофизики, горного дела и металлургии, для использования вычислительной техники при математическом и физическом моделировании процессов в горных породах – вот далеко не полный перечень проблем, требующих всестороннего и глубокого изучения электропроводности минерального вещества Земли.

Изучение зависимости между свойством вещества и его составом является фундаментальной проблемой науки. Подобные исследования для минерального вещества Земли представляют одну из важнейших задач петрофизики. В конкретном случае для выяснения физической природы закономерностей изменения электрических свойств горных пород при высоких термодинамических параметрах необходимы данные о зависимости электропроводности породообразующих минералов от их кристаллохимических особенностей. В работе [6] для целого ряда минеральных групп установлены характерные зависимости электропроводности от химического состава. В этом плане слюды оказались наименее изученными, хотя они являются весьма распространенными минералами земной коры, где общее их количество достигает около 3.8%. Нередко слюды являются породообразующими минералами многих изверженных, метаморфических и частично осадочных пород. Интерес исследователей к слюдам обусловлен как широким практическим применением, так и своеобразием их структуры.

В связи с разнообразием их применения данные по электропроводности минералов и горных пород приобретают особую актуальность. В работе [11] были исследованы особенности зависимости электропроводности слюд от содержания главных петрогенных элементов октаэдрического и тетраэдрического слоёв. Было установлено, что одинаковый характер изменения электропроводности в зависимости от химического состава указывает на определяющую роль дефектов, возникающих в минерале вследствие отклонения от стехиометрического состава.

Целью настоящей работы является исследование генетической связи между кристаллохимическими особенностями и электропроводностью минералов группы слюд - биотитов, флогопитов и мусковитов, а именно установление корреляционной зависимости удельной электропроводности σ этих минералов от содержания межслоевых катионов.

Краткая характеристика объектов и методики исследования

Электропроводность образцов минералов измерялась на постоянном токе, установка и методика исследования аналогична описанной в [13]. Малые геометрические размеры минеральных проб обусловили выбор методики приготовления образца диаметром 10 мм и толщиной порядка 1 мм из порошка минерала путем прессования. Изготовленный образец помещался в измерительную ячейку, расположенную в камере из кварцевого стекла, в которой создавался вакуум порядка 0.10 Па, что предотвращало окисление образца и блока электродов, а также устраняло, согласно [8], главную причину поверхностной проводимости – наличие сорбированной влаги. Электросопротивление измерялось тераометром Е6-13А и высокоомным мостом Р-4053 с погрешностью, не превышающей 3%. Нагрев образца в интервале 100-1000°С осуществлялся посредством трубчатой электропечи с бифилярной намоткой нагревателя, температура измерялась термопарой хромель-алюмель. Для получения надежных, воспроизводимых результатов измерения производились при

стабилизированной в течение 5-10 мин. температуре образца. Для устранения влияния поляризационных эффектов электропроводность исследуемых минералов определялась по двум значениям, полученным при прохождении тока в двух взаимно противоположных направлениях. Практика лабораторных исследований электропроводности показывает, что высоковольтная поляризация минерального вещества при температурах выше 300°C, как правило, не наблюдается, и поэтому при измерениях получают реальные величины сопротивления. Для проверки возможного прорастания материала электродов внутрь объема образца при высоких температурах были проведены измерения электропроводности одного и того же образца минерала при нескольких циклах нагрев – охлаждение. Увеличение электропроводности при этих измерениях, свидетельствующее об отмеченном прорастании, не наблюдалось.

Слюды относятся к слоистым алюмосиликатам. Их основной структурной единицей является слой, в котором сетка катионов в октаэдрической координации заключена между двумя сетками кремнекислородных тетраэдров. Атомы кислорода, находящиеся в вершинах тетраэдров, связываются с атомами октаэдрического слоя, это Al в случае мусковита и Fe или Mg в случае биотита или флогопита. Внутри октаэдрической сетки располагаются также группы гидроксила, связанные только с атомами Al, Mg или Fe. Благодаря такому размещению катионов в сетках получается двойной прочно связанный силикатный пакет, обе внешние поверхности которого представлены основаниями тетраэдров. В кремнекислородной сетке часть ионов кремния может замещаться на алюминий, вследствие чего в слое создается несбалансированный отрицательный электрический заряд.

Такие слои связываются между собой межслоевыми катионами K, Na, Ca и др., которые являются компенсаторами зарядов и выполняют функцию сохранения электронейтральности кристалла [1]. Силы, действующие внутри слоев, значительно сильнее, чем между ними, вследствие чего для слюд характерна совершенная спайность по плоскостям, параллельным слоям.

Благодаря однотипности строения все минеральные разновидности слюд имеют ряд общих свойств. Все они кристаллизуются в моноклинной системе и имеют гексагональный облик кристаллов. Они обладают малой твердостью и являются высокоомными диэлектриками.

Химический состав слюд достаточно сложен, в них широко проявлены изоморфные замещения, общий состав минералов группы слюд может быть выражен формулой $X_2Y_{2-4}Z_8O_{20}(OH,F)_4$. Тетраэдрическую группу Z составляют катионы Si и Al, октаэдрическую Y – Al, Mg, Fe, Li, межслоевыми катионами X являются K и Na. В общем случае заполнение октаэдрических позиций в слюдах меняется от двух до трех, на этом основано одно из наиболее общих разделений слюд на диоктаэдрические (мусковит, глауконит) и триоктаэдрические (биотит, флогопит).

Как породообразующие минералы в виде вкраплений слюды встречаются во многих магматических породах, в крупных кристаллах слюды чаще всего наблюдается в пегматитовых жилах.

Исследованные в работе слюды представлены образцами с различных месторождений (Урал, Сибирь, Байкал, Кольский п-ов, Алданский щит, Гималаи).

Результаты и их обсуждение

Слоистые силикаты (каолиниты, монтмориллониты, слюды, хлориты и др.) характеризуются структурами, в которых силы связи внутри слоев гораздо сильнее сил межслоевого взаимодействия, причем слабость сил, действующих между слоями, часто приводит к различным нарушениям структурного порядка. Подобные типы беспорядка характерны главным образом для структур, в которых слои связаны слабыми водородными (каолининовые и серпентиновые минералы, хлориты) или ван-дер-ваальсовыми (пиррофиллиты, тальки) связями. В меньшей степени беспорядок в наложении слоев проявляется в случае слюд, в структурах которых слои связаны сильным электростатическим взаимодействием посредством межслоевых катионов

калия и изоморфно его замещающих катионов натрия [9].

В этой связи рассмотрим взаимосвязь между электропроводностью биотитов и содержанием в них калия. Эта зависимость для двух температур 200 и 950 °С не показывает конкретной взаимосвязи между вариациями количества K_2O в образцах биотитов и величиной их проводимости, хотя ионы калия считаются главными носителями зарядов в слюдах [2]. Свидетельством относительно высокой подвижности калия в биотитах является реакция хлоритизации биотитов, при этом происходит вынос калия, а Ti, Si, Al, Fe, Mg остаются на месте [10]. Можно полагать, что при таких значительных концентрациях калия его количество значительно превосходит концентрацию дефектов кристаллической решетки, обеспечивающих вакансионный механизм ионной проводимости в рассматриваемых кристаллах, поэтому только малая часть из содержащихся в биотитах ионов калия участвует в переносе зарядов, что и приводит к наблюдаемой картине. Для ионных кристаллов характерная величина начальной относительной концентрации вакансий n/N составляет величину порядка 10^{-6} (здесь n – количество вакансий и N – количество ионов в единице объема) [4].

Анализ взаимосвязи между содержанием Na_2O и электропроводностью биотитов показывает наличие некоторой положительной корреляции, хотя разброс точек вокруг средней линии весьма значителен, что придает этой зависимости весьма расплывчатый характер. Изотермы проводимости при 200 и 950 °С соответственно описываются выражениями:

$$\lg \sigma = -9.83 + 1.36(Na_2O) \text{ и } \lg \sigma = -4.25 + 0.74(Na_2O).$$

Как будет показано в дальнейшем, во флогопитах и мусковитах зависимость $\lg \sigma$ от содержания Na_2O имеет прямо противоположный характер, то есть с ростом Na_2O проводимость имеет тенденцию к уменьшению. Причины этого явления будут проанализированы при рассмотрении флогопитов и мусковитов.

Для полученных результатов по характеру влияния межслоевых катионов калия и натрия на проводимость биотитов предлагается следующее объяснение. Сравнение результатов исследования электропроводности биотитов и монтмориллонитов [12, 13] показало их близкие значения при температуре 1000 °С. Это величина порядка $10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, хотя имеются значительные различия в строении их межслоевых промежутков. Как известно, монтмориллонит является трехслойным минералом, то есть в его решетке на два тетраэдрических кремнекислородных слоя приходится один алюмо-кислородно-гидроксильный слой, что аналогично структуре биотита. Состав этих слоев вследствие изоморфных замещений не постоянен. Результирующий отрицательный заряд слоев компенсируется обменными катионами K, Na, H, Ca и др., расположенными между ними. Монтмориллониты характеризуются большим содержанием межслоевой воды, благодаря чему межплоскостное пространство по мере гидратации увеличивается [5]. Таким образом, решетка монтмориллонита является подвижной. Эта особенность межслоевого пространства, динамический характер межслоевых катионов, является отличительной особенностью монтмориллонитов, по сравнению с биотитами, что, тем не менее, не приводит к существенным различиям в величине их электропроводности.

Приведенный материал позволяет сделать вывод, что в формировании механизма проводящих свойств слоистых силикатов определяющая роль принадлежит ионам октаэдрического и тетраэдрического слоев, что наглядно демонстрируется рассматриваемыми графиками зависимости электропроводности от состава минералов. Более динамический характер межслоевого пространства в монтмориллонитах, по сравнению с биотитами, не приводит к радикальному изменению величины электропроводности. Наблюдаемое различие в величине электропроводности между биотитами и каолинитами можно объяснить с позиций того факта, что при каолинизации биотитов происходит, согласно [7], уменьшение содержания K, Fe и увеличение Al и Si.

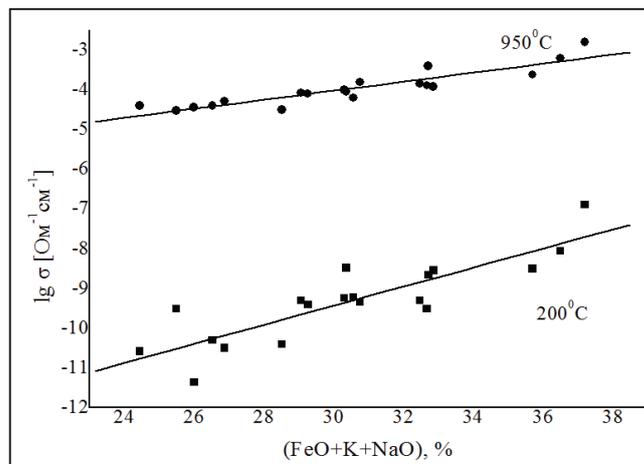


Рис. 1. Зависимость $\lg \sigma$ биотитов от содержания $(\text{FeO}+\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})$

Тем не менее, стимулирующая электропроводность ряда силикатов роль ионов калия и натрия активно проявляется при их сочетании с ионами железа [6]. Анализ экспериментальных результатов также показывает зависимость электропроводности от содержания суммы оксидов щелочных металлов и железа. На рис. 1 представлена зависимость $\lg \sigma$ от суммарного содержания FeO, Na₂O и K₂O в биотитах. Прослеживается довольно четкая взаимосвязь между увеличением содержания этих оксидов и ростом электропроводности в области примесной проводимости (200 °C). Эта закономерность для собственной проводимости (950 °C) становится более отчетливой. Влияние щелочных катионов Na⁺ и K⁺ на повышение электропроводности объясняется их относительно небольшим ионным радиусом и высокой поляризуемостью при небольшом заряде. Это в сумме приводит к значительному уменьшению энергии их закрепления в узлах кристаллической решетки. Согласно полученным результатам, интегральное влияние ионов железа, калия и натрия на электропроводность биотитов проявляется как повышение коэффициентов корреляции R для зависимости $\lg \sigma = f(\text{FeO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ (при 200 °C R = 0.86 и при 950 °C R = 0.98) по сравнению с зависимостью $\lg \sigma = f(\text{FeO})$ (при 200 °C и 950 °C R соответственно равны 0.84 и 0.78) [11].

Характерной чертой взаимосвязи между содержанием натрия и электропроводностью во флогопитах, представленной на рис. 2, является некоторое снижение $\lg \sigma$ при возрастании Na₂O, при этом наблюдается достаточно значительный разброс точек относительно средней линии. Усредняющие линии описываются следующими выражениями соответственно при 200 и 950 °C :

$$\lg \sigma = -11.57 - 0.82(\text{Na}_2\text{O}) \text{ и } \lg \sigma = -5.06 - 1.06(\text{Na}_2\text{O}).$$

Этот результат, на первый взгляд, является несколько неожиданным, так как считается, что натрий повышает проводимость силикатных минералов [6]. Анализ результатов нашего исследования и литературных данных позволяет сделать следующие выводы по данному вопросу. Как известно, Na⁺ изоморфно замещает K⁺ в межслоевом пространстве в слюдах. Так как ионный радиус у натрия меньше, чем у калия, происходит сжатие структуры минерала в локальных областях распространения Na⁺. Это сжатие приводит к повышению энергии кристаллической решетки кристалла, поэтому с увеличением содержания натрия мы наблюдаем некоторое снижение электропроводности флогопитов.

Здесь естественно возникает вопрос, почему этот механизм не действует в биотитах, так как в них наблюдается, как показано выше, рост проводимости при повышении содержания натрия. Этому можно дать следующее объяснение. Как известно, в биотитах октаэдрические позиции занимают крупные, по сравнению с Mg²⁺

во флогопитах, катионы Fe^{2+} . Поэтому в биотитах ионы Fe^{2+} несколько расширяют кристаллическую решетку, компенсируя её сжатие в областях вхождения Na^+ .

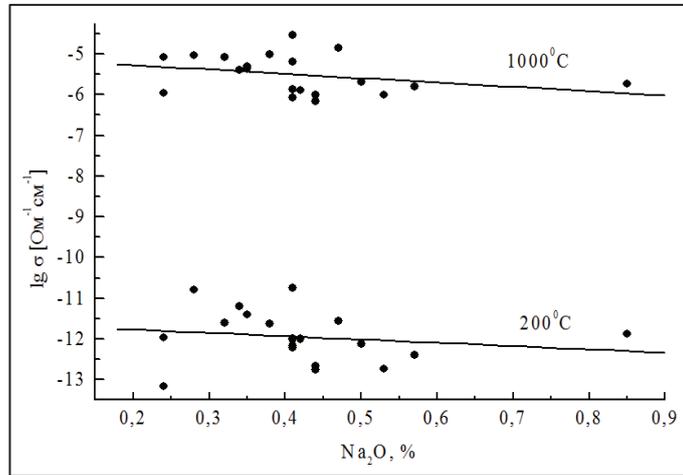


Рис. 2. Зависимость $\lg \sigma$ флогопитов от содержания Na_2O

Результаты исследования показывают очень слабую прямую взаимосвязь между величиной $\lg \sigma$ и содержанием ионов K^+ в мусковитах при низких и особенно при высоких температурах. Аналогичный характер влияния калия на электропроводность наблюдается и в биотитах и флогопитах, причины этого явления нами проанализированы выше при рассмотрении этих минералов.

Анализ влияния ионов натрия на электропроводность мусковитов показал, как и во флогопитах, что наблюдается достаточно закономерная тенденция к понижению проводимости образцов при возрастании содержания катионов Na^+ , которая значительно четче выражена для низкотемпературной области (рис. 3). График зависимости $\lg \sigma = f(\text{Na}_2\text{O})$ при 200°C описывается выражением:

$$\lg \sigma = -9.89 - 2.88 (\text{Na}_2\text{O}),$$

с коэффициентом корреляции $R = -0,75$.

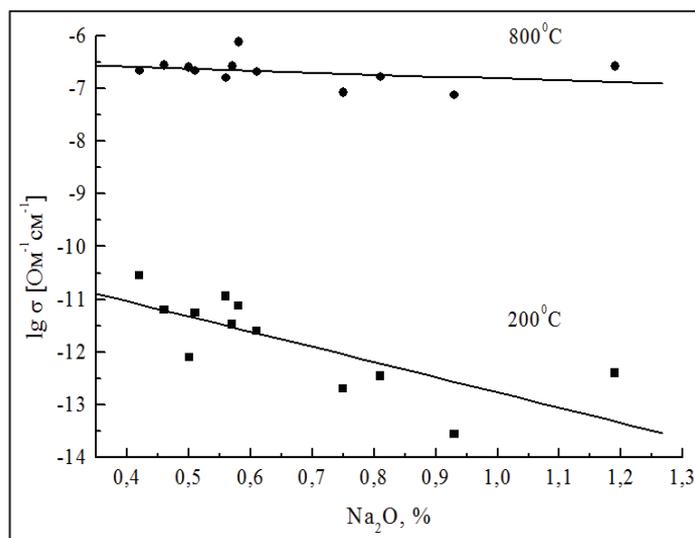


Рис. 3. Зависимость $\lg \sigma$ мусковитов от содержания Na_2O

Проанализируем полученный результат. Прежде всего, отметим, что при замещении калия на натрий образуется родственный мусковиту минерал парагонит. Поэтому, при наличии натрия в виде изоморфной примеси, мусковиты часто содержат существенную примесь парагонитовой компоненты, в зависимости от физико-химических условий их образования [15]. В диоктаэдрических слюдах высота межслоевого промежутка определяется главным образом только природой межслоевого катиона, например, в парагоните слои существенно сближены по сравнению с мусковитами из-за малого ионного радиуса катиона натрия, так как небольшой по размеру по сравнению с K^+ межслоевой катион Na^+ , притягивая атомы O тетраэдрической сетки, создает вокруг себя компактное октаэдрическое окружение [14]. Поэтому можно полагать, что отмеченные изменения структурных особенностей затрудняют движение ионов в кристаллической решетке, чем и обусловлено наблюдаемое понижение электропроводности мусковитов вследствие повышения содержания натрия.

При высоких температурах (800 °C) рассматриваемая зависимость $\lg \sigma = f(Na_2O)$ в мусковитах сохраняет тенденцию к уменьшению электропроводности при росте содержания натрия, как и при 200 °C, но угол наклона усредняющей линии, имеющей вид:

$$\lg \sigma = -6.56 - 0.20(Na_2O),$$

значительно меньше, чем при 200 °C. Это уменьшение влияния натрия на проводимость может быть обусловлено развитием в мусковитах при этих условиях разного рода термических процессов.

Исследование зависимости $\lg \sigma = f(Na_2O)$ и предложенная нами интерпретация механизма влияния катионов Na^+ на проводимость мусковитов представляет интерес в плане развития методов оценки физико-химических условий образования минералов, отражающих изменения их структурных особенностей.

Такое резкое различие влияния K и Na на электропроводность мусковитов является дополнительным подтверждением установленного в [3] весьма ограниченного изоморфизма K и Na в мусковитах, обусловленного резким различием структур калиевой и натриевой разновидностей этой слюды.

Выводы

1. Не наблюдается четкое влияние содержания калия на увеличение электропроводности слюдистых минералов, так как при таких значительных концентрациях калия его количество значительно превосходит концентрацию дефектов кристаллической решетки, обеспечивающих вакансионный механизм ионной проводимости в рассматриваемых кристаллах, поэтому только малая часть из содержащихся в биотитах ионов калия участвует в переносе зарядов.

2. Понижение электропроводности во флогопитах и мусковитах при росте содержания натрия является своеобразным отзывом кристаллической решетки минерала на процесс изоморфного замещения калия натрием в межслоевом пространстве, обусловленное сжатием кристалла в областях расположения ионов натрия, вследствие меньшего значения его ионного радиуса по сравнению с калием. Указанный эффект может служить индикатором условий, при которых происходил процесс изоморфного замещения калия натрием.

Литература

1. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976. 334 с.
2. Закирова Ф.С. Изменение удельной электропроводности минералов и горных пород с их возрастом // Докл. АН СССР, 1964. Т. 5. № 6. С. 1325-1327.
3. Кудрявцев А.С. О совместном нахождении парагонита и мусковита на сурьмяном месторождении // Геол. критерии оценки ртутн. и сурьмян. оруденения. М., 1979. С. 39-44.

4. *Лидьярд А.* Ионная проводимость кристаллов. М.: Изд-во иностр. литературы. 1962. 220 с.
5. Минералы / Под ред. *Ф.В. Чухрова*. Том 4. Вып. 1. Москва: Наука, 1992. 599 с.
6. *Пархоменко Э.И.* Геоэлектрические свойства минералов и горных пород при высоких давлениях и температурах. М.: Наука. 1989. 198 с.
7. *Ahn J.H. and Peacor D.R.* Kaolinitization of biotite: TEM data and implications for an alteration mechanism // *Amer. Miner.* 1987. V. 72. № 3-4. P. 353-356.
8. *Bernard J., Houivet D., Elfallah J. and Haussonne J.-M.* Effect of hygrometry on dielectric materials // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2004. V. 24. № 6. P. 1509-1511.
9. *Brindley G.W.* Varieties of order and disorder in layer silicates // *Bull. Miner.* 1980. V. 103. № 3-4. P. 395-403.
10. *Eggleton R.A. and Banfield J.F.* The alteration of granitic biotite to chlorite // *Amer. Miner.* 1985. V.70. № 9-10. P. 902-910.
11. *Guseinov A.A.* Dependence of the electrical conductivity of micas on their crystallochemical properties // *Izvestiya. Physics of the Solid Earth.* 1998. V. 48. № 5. P. 382-389.
12. *Guseinov A.A.* Study of electric conductivity of biotite at high temperatures // *Izvestiya, Physics of Solid Earth.* 1999. V. 35. № 11. P. 947-953.
13. *Guseinov A.A.* Electrical Properties of Montmorillonite Studied Together with the Processes Occurring under Thermal Activation // *Izvestiya, Physics of the Solid Earth*, 2017, Vol. 53, No. 6, pp. 845–854.
14. *Lin Cheng-Yi and Bailey S.W.* The crystal structure of paragonite-2M₁ // *Amer. Miner.*, 1984. V. 69. № 1-2. P. 122-127.
15. *Naef U., Stern W.B.* Some critical remarks on the analysis of phengite and paragonite components in muscovite by X-ray diffractometry // *Contrib. Miner. and Petrol.* 1982. V. 79. № 4. P. 355-360.