

УДК 552.1:53

ГЕОФИЗИКА

Э. И. Пархоменко, Т. В. Тоноян

**Исследование электрических свойств природного содалита
 в зависимости от давления и температуры**

(Представлено академиком АН Армянской ССР А. Г. Назаровым 22/V 1981)

Содалит встречается в виде двух разновидностей—хлорсодалита $\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{Cl}_2$ и гакманита или гидросодалита $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$, которые встречаются в природе преимущественно в щелочных эффузивных породах. Содалит обычно ассоциирует с нефелином, канкринитом и эвдиалитом. Он принадлежит к пентагонтритетраэдрическому классу кубической системы.

Синтетические содалиты изучались во многих работах (1-4). Физические свойства природного содалита изучены недостаточно. Однако с точки зрения исследований силикатов, входящих в состав земной коры, они представляют большой практический интерес.

Определенное значение для геологии и геофизики имеют электрические свойства природного содалита. Нами проведено комплексное изучение физических свойств содалита с Кольского полуострова (месторождение—оз. Лов). Образец содалита этого месторождения представляет собой агрегат серого цвета с многочисленными трещинами. Поскольку следы огранки отсутствовали, то образцы вырезались в произвольной системе координат. Исследования электрических свойств проводились методами, описанными в (5). Влияние давления и температуры на электрические свойства изучались как в изобарическом, так и изотермическом режимах.

Электропроводность природного содалита измерялась в интервале температур от комнатной до 900°C и при давлении до 20 кбар.

Ход зависимости электропроводности содалита от температуры при атмосферном давлении показан на рис. 1, откуда легко получается вычислением, что в области температур до $400-450^\circ$ электропроводность осуществляется токоносителями с $E_0=0,84$ эв. В интервале температур $400-700^\circ$ наблюдается нарушение линейной зависимости $\lg \rho$ от $1/T$. Этот факт дает основание предположить, что в этой области температур происходит фазовый переход второго рода. Температура

перехода находится в области 450—750°С и меняется от образца к образцу, поскольку зависит как от неоднородностей образцов, так и от режима нагрева. Выше 700—750°С наблюдается восстановление линейной зависимости. Энергия активации меняется от 0,6 до 4,5 эв для одного образца (рис. 1, а) и от 0,84 до 3,2 эв для другого (рис. 1, б).

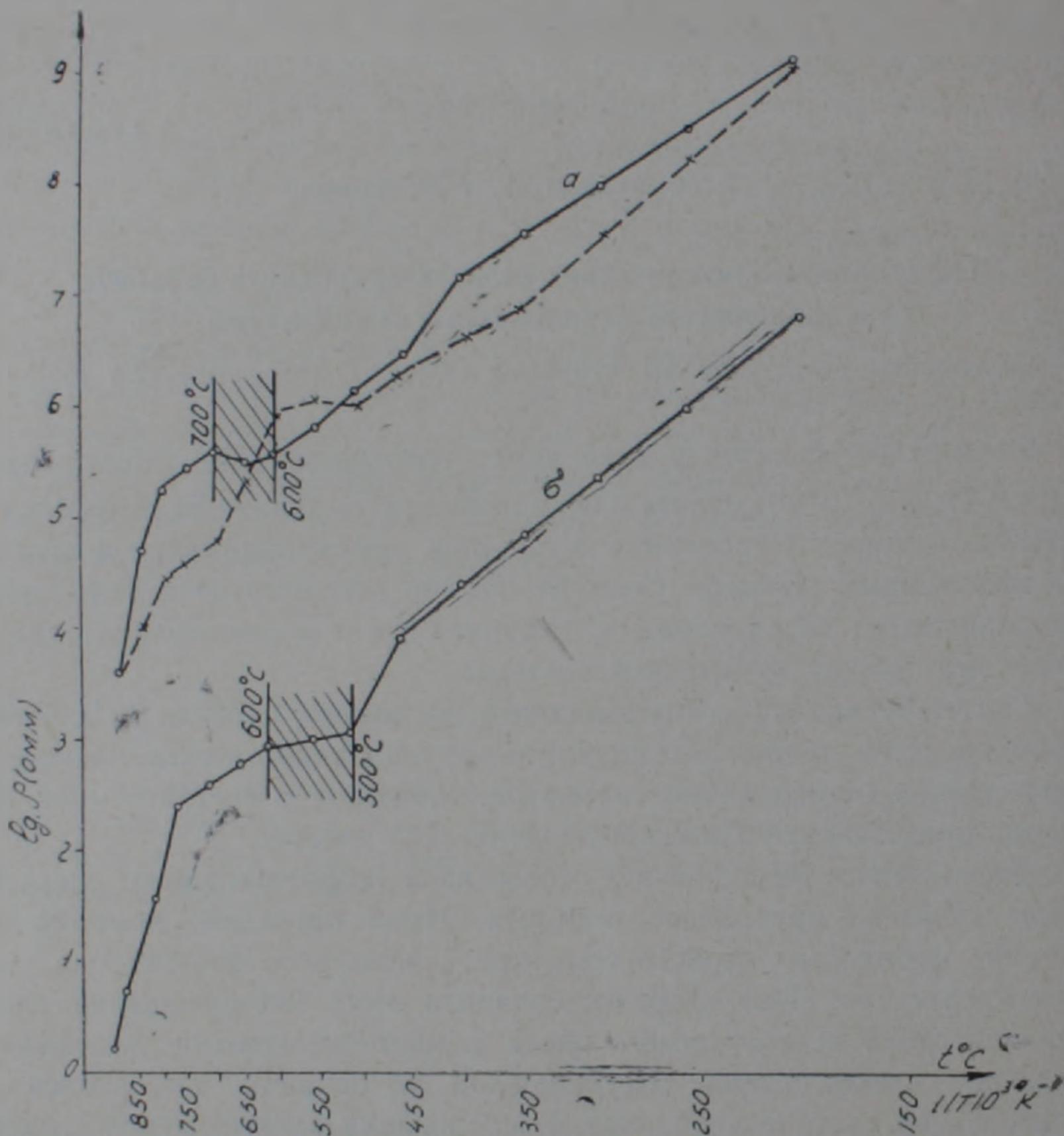


Рис. 1. Зависимость логарифма электросопротивления от температуры при атмосферном давлении для образца содалита 4491. а—прямой ход (сплошная кривая) и обратный ход (пунктирная кривая); б—прямой ход

Характер зависимости электропроводности содалита от давления при постоянной температуре изображен на рис. 2, а, откуда видно, что изменения ρ невелики по сравнению с температурными. Электропроводность с увеличением давления уменьшается, что объясняется уменьшением подвижности носителей тока за счет уменьшения структурных каналов, по которым происходит движение ионов натрия. Небольшое влияние давления на электропроводность можно видеть на рис. 3, где

показаны изобары при 5 и 10 кбар. Аномалия, вызванная фазовым переходом или другими причинами, на рис. 3 проявляется нечетко. Очевидно, это связано с тем, что под давлением первая точка излома смещается в сторону более высоких температур—около 500°С. А область собственной проводимости вообще не фиксируется из-за того, что камера высокого давления не выдерживает более высоких температур.

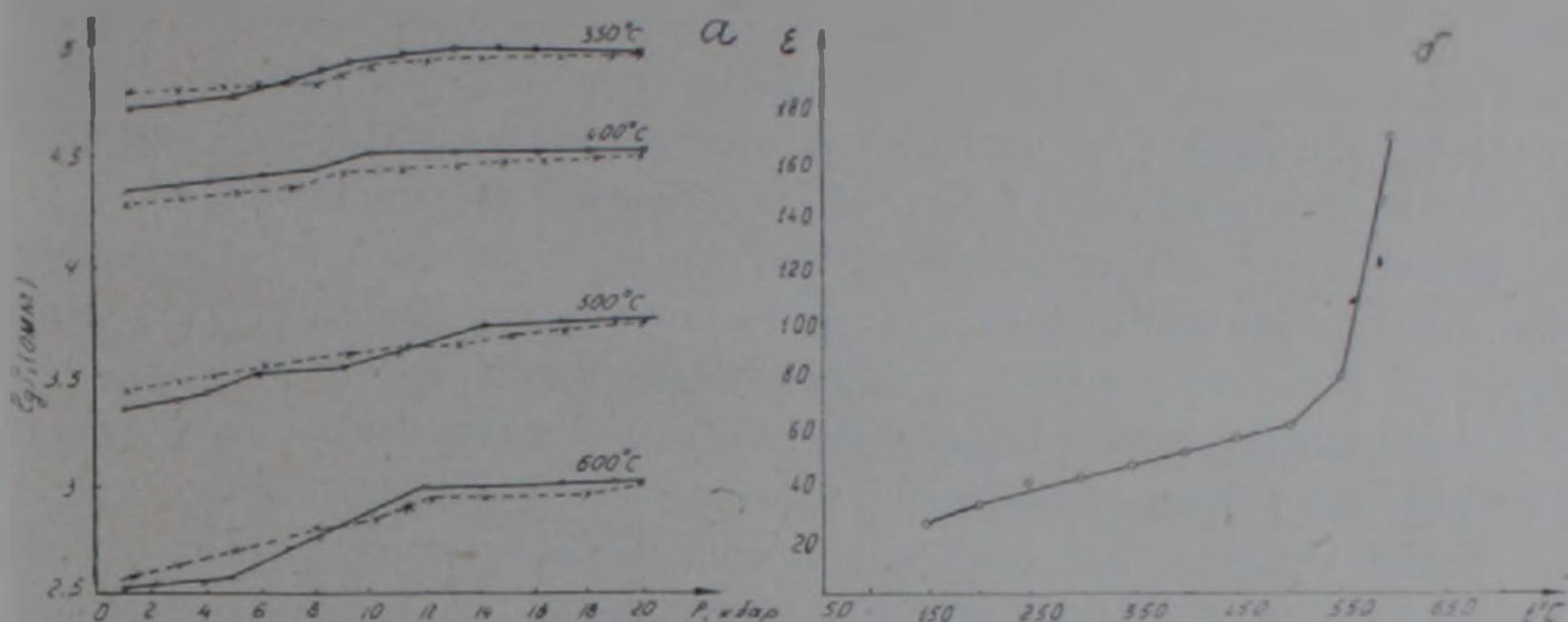


Рис. 2. а—Изотермы логарифма электросопротивления. б—Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры при атмосферном давлении

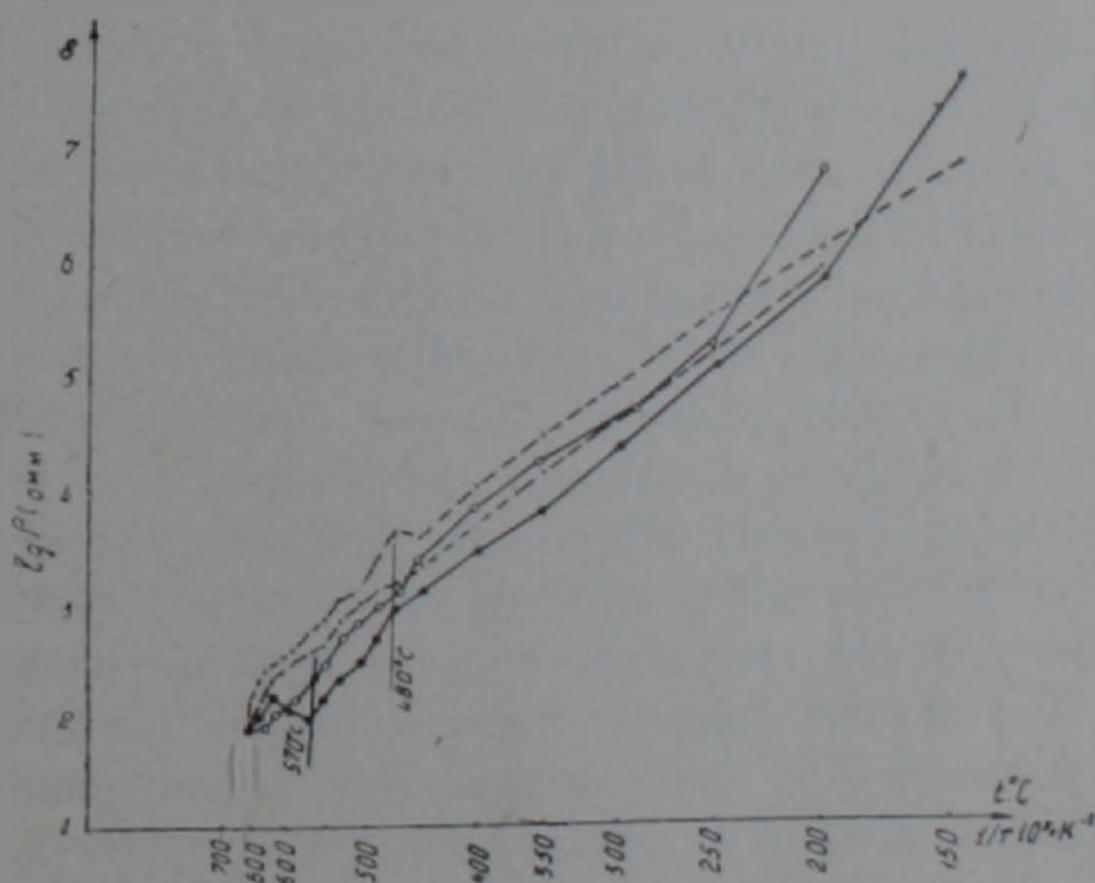


Рис. 3. Изобары логарифма электросопротивления при 5 и 10 кбар, верхняя и нижняя кривые соответственно

При измерении диэлектрической проницаемости было наблюдеено равномерное увеличение до температуры 450—500°С. Выше этой температуры начинается резкое увеличение ϵ (рис. 2, б). При температуре 600°С ϵ достигает предельного значения измерительной аппаратуры.

Установка для измерения ϵ описана в работе (5). Для измерения использовали ток частотой 1 кГц и мостовую схему, в которой индикатором служила электронно-лучевая трубка осциллографа С1—1. Выше температуры 550°С измерение ϵ осложнялось вследствие возникновения фигуры Лисажу. Это указывает на то, что кроме основного тока частотой 1 кГц протекает ток, кратный этой частоте. По этим фигурам легко устанавливается появление удвоенной частоты, которая может быть обусловлена электрострикцией. Поскольку образец является пьезоэлектрическим, то электрострикционные колебания приводят к появлению тока с удвоенной частотой за счет пьезоэлектрического эффекта. При низких температурах ток, обусловленный электрострикцией, мал по сравнению с действующим током, однако при высоких температурах, соответствующих предполагаемому фазовому переходу, электрострикция резко возрастает, а пьезоэлектрический эффект одновременно резко убывает, тогда токи ω и 2ω становятся сравнимыми по величине в результате компенсации токов частоты ω в мостовой схеме.

Таким образом, при изучении диэлектрической проницаемости было обнаружено не только резкое увеличение ϵ , но и электрострикционного эффекта, что также свидетельствует о фазовом переходе около 500°С.

Пьезоэлектрические свойства были изучены на образцах размером 20×20×20 мм. Температурную зависимость пьезоэлектрического эффекта исследовали до 800°С. Методика и техника экспериментов описаны в (6). Для оценки величины пьезоэлектрической активности использовали обратный пьезоэлектрический эффект, который по сравнению с прямым пьезоэлектрическим эффектом оказался более помехоустойчивым. Во время измерений питание нагревателя не выключали, что дало возможность избежать неравномерного нагрева образца. Электрическое поле создавали между платиновым электродом и землей. Частоту питающего генератора 3Г—33 выбирали таким образом, чтобы получить первый продольный резонанс образца. Эти колебания передавали через цилиндр из плавленого кварца к приемнику упругих продольных волн с собственной частотой 500 кГц. От приемника электрический сигнал поступал на электронно-лучевой осциллограф типа С1—17, тем самым контролировали амплитуду упругих продольных волн.

На рис. 4 показаны зависимости потенциалов на выходе приемника упругих колебаний от температуры. Как видно, пики напряжений несистематические и никакой повторяемости от опыта к опыту не отмечается.

Имеющиеся литературные данные о зависимости пьезоэлектрических модулей от температуры различных пьезоэлектриков не позволяют объяснить наблюдаемое явление. Из кривых рис. 4 видно, что начиная с некоторой температуры в интервале 450—550° эти пики исчезают, вместе с ними резко уменьшаются пьезоэлектрические свойства, однако они не исчезают полностью. Таким образом, характер изменения пьезоэлектрических свойств также подтверждает наличие фазового перехода в этом интервале температур.

По поводу генерируемых электрических пиков можно сделать некоторые предположения, например, связать их появление с вынужденной акустической эмиссией.

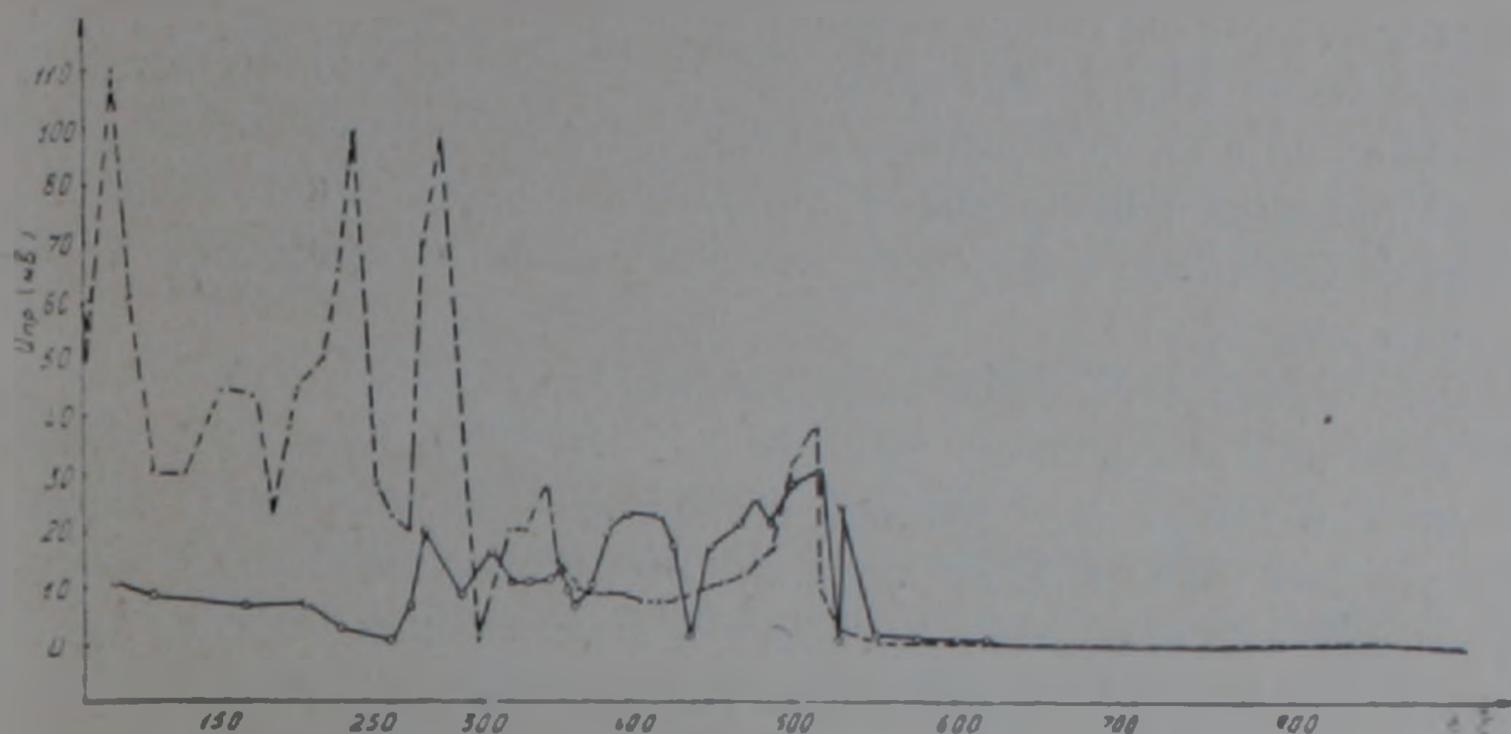


Рис. 4. Зависимость амплитуды синусоидального напряжения на выходе приемника упругих волн, генерируемых образцами природного содалита

Акустическая эмиссия твердых тел в температурном поле может быть вызвана следующими причинами. Во-первых, резкое изменение потока тепла через граничную поверхность может вызвать упругие волны, поскольку резкое изменение температуры твердого тела приводит к резкому сжатию или растяжению последнего. Такую генерацию звука называют термоупругой, поскольку этот эффект проявляется за счет связи между температурными и упругими полями.

Данный тип генерации звука обсуждается в работе (7), в которой рассматриваемое явление получается радиочастотным излучением и пучком электронов. Оба они приводят к внезапному изменению температуры поверхности тела и, следовательно, к возбуждению звука.

В пьезоэлектрических твердых телах проявляется тройная связь между упругими, температурными и электрическими полями (8). Эта связь приводит к тому, что источник тепла, концентрированные силы и заряды, накопленные в одной точке для пьезоэлектрических твердых тел, взаимно заменяемы. Таким образом, вторым механизмом возникновения акустической эмиссии в пьезоэлектрических телах является излучение упругих волн заряженными неоднородностями, которые могут появляться в теле вокруг трещин и дефектов структуры за счет термоупругой связи.

Имея в виду вышесказанное, пики на рис. 4 можно объяснить следующим образом. Поскольку образцы содалита находятся почти в однородном тепловом поле, то генерация звука за счет температурного градиента мала. Однако образцы обладают многочисленными трещинами. При распространении теплового потока в образец возникает скачок температуры на границах трещин, что приводит к напряженному

состоянию вблизи трещины, а это в свою очередь приводит к пространственному связанному заряду вокруг них. Электромагнитное поле, в котором находится образец, взаимодействуя с этим зарядом, вызывает диссипацию энергии последнего в виде упругих волн, частота которых совпадает с частотой вынуждающего поля.

Диссипация энергии трещины происходит не только на вынужденной частоте, но и на собственной, но так как собственные частоты очень высокие (порядка 1 мгц и выше), то приемная часть аппаратуры не регистрирует эти волны ввиду того, что они сильно поглощаются на акустических контактах.

Выше температуры 550°C скачкообразное изменение амплитуды упругих волн не наблюдается. Это еще раз подтверждает, что эмиссия звука происходит за счет тройной связи пьезоэлектрических, термических и упругих свойств. Если даже при отсутствии пьезоэлектрического эффекта термоупругая связь приводит к акустической эмиссии на собственных частотах, то их амплитуда настолько мала, что при данной чувствительности аппаратуры они не регистрируются.

Таким образом, все изученные физические свойства природного содалита указывают на наличие фазового перехода при температуре около 500°C.

Для подтверждения этого факта был проведен дифференциально-термический анализ. Однако фазовый переход данным методом не фиксировался. Отсутствие заметного изменения теплоемкости может быть результатом одновременного существования как экзогенных, так и эндогенных процессов, которые приводят к тому, что фазовый переход дифференциально-термическим анализом не выделяется. Следовательно, отсутствие фазового перехода на кривой дифференциально-термического анализа указывает лишь на необходимость дополнительных исследований, которые на данном этапе не входили в нашу задачу. Однако нами был проведен опыт, подтверждающий тот факт, что в температурном поле внутри образцов содалита образуются многочисленные трещины. Для этой цели была измерена скорость продольной волны до и после нагрева образца. Скорость изменилась от 4,5 до 3,4 км/сек. Это свидетельствует о том, что за счет трещин, которые образовались в температурном поле, скорость волны резко уменьшилась. Указанный факт может служить косвенным подтверждением того, что впервые наблюдаемые резкие пики излучения упругих волн природным содалитом, находящиеся одновременно в температурном и переменном электромагнитном полях, являются следствием вынужденного акустического излучения трещинами.

Институт физики Земли Академии наук СССР
Институт геофизики и инженерной
сейсмологии Академии наук Армянской ССР

Բնական սողալիտի էլեկտրական հատկությունների ուսումնասիրությունը կախված ջերմաստիճանից և ճնշումից

Հողվածում շարադրված են Կոլալի թերակղզու բնական սողալիտների էլեկտրական հատկությունների ուսումնասիրման արդյունքները կախված ջերմաստիճանից և ճնշումից: Ուսումնասիրությունից պարզվել է, որ սողալիտի էլեկտրահաղորդականությունը խիստ կախված է ջերմաստիճանից և քիչ է կախված ճնշումից:

Ինչ էլեկտրիկ թափանցելիությունը աճում է ջերմաստիճանի աճմանը զուգընթաց և 450°C մոտ նկատվում է շատ արագ աճ: Հավանաբար, այդ ջերմաստիճանի մոտ խիստ աճում են էլեկտրաստրիկցիոն հատկությունները:

Պիեզոէլեկտրական հատկությունների ուսումնասիրությունը ցույց է տվել, որ 450°C — 550°C միջակայքում տեղի է ունենում նրանց խիստ նվազում: Մինչև 450°C — 550°C ջերմաստիճանային և փոփոխական էլեկտրական դաշտում գրտնըվող նմուշները առաքում են ալիքներ, որոնց ամպլիտուդան շատ խիստ փոփոխական է: Ենթադրվում է, որ այդ փոփոխությունները պայմանավորված են լիցքավորված ճաքճքվածների հարուցված ճառագայթմամբ: Ուսումնասիրված ֆիզիկական հատկությունները թույլ են տալիս ենթադրել, որ 450°C կետի շրջակայքում տեղի է ունենում երկրորդ կարգի ֆազային անցում:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ И. Р. Иванов, В. Ю. Галицкий, Кристаллография, т. 18, вып. 6 (1973). ² В. В. Гладкий, В. А. Кириков, А. Н. Лобачев и др., ДАН СССР, т. 238, № 1 (1978). ³ А. Н. Лобачев, Л. М. Беляев, И. М. Сильвестрова и др. Кристаллография, т. 19, № 1 (1974). ⁴ R. S. Bredly, J. P. Clark, D. C. Munro a. o., Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 36, 471—480 (1972). ⁵ Э. И. Пархоменко, А. Т. Бондаренко, Электропроводность горных пород при высоких давлениях и температурах, Наука, М., 1972. ⁶ Э. И. Пархоменко, Явление электризации в горных породах, Наука, М., 1968. ⁷ R. M. White, J. Appl. Phys., vol. 34, 3559—3567 (1963). ⁸ W. Nowacki, Proceedings of vibration problems, vol. 1, № 6 (1965).