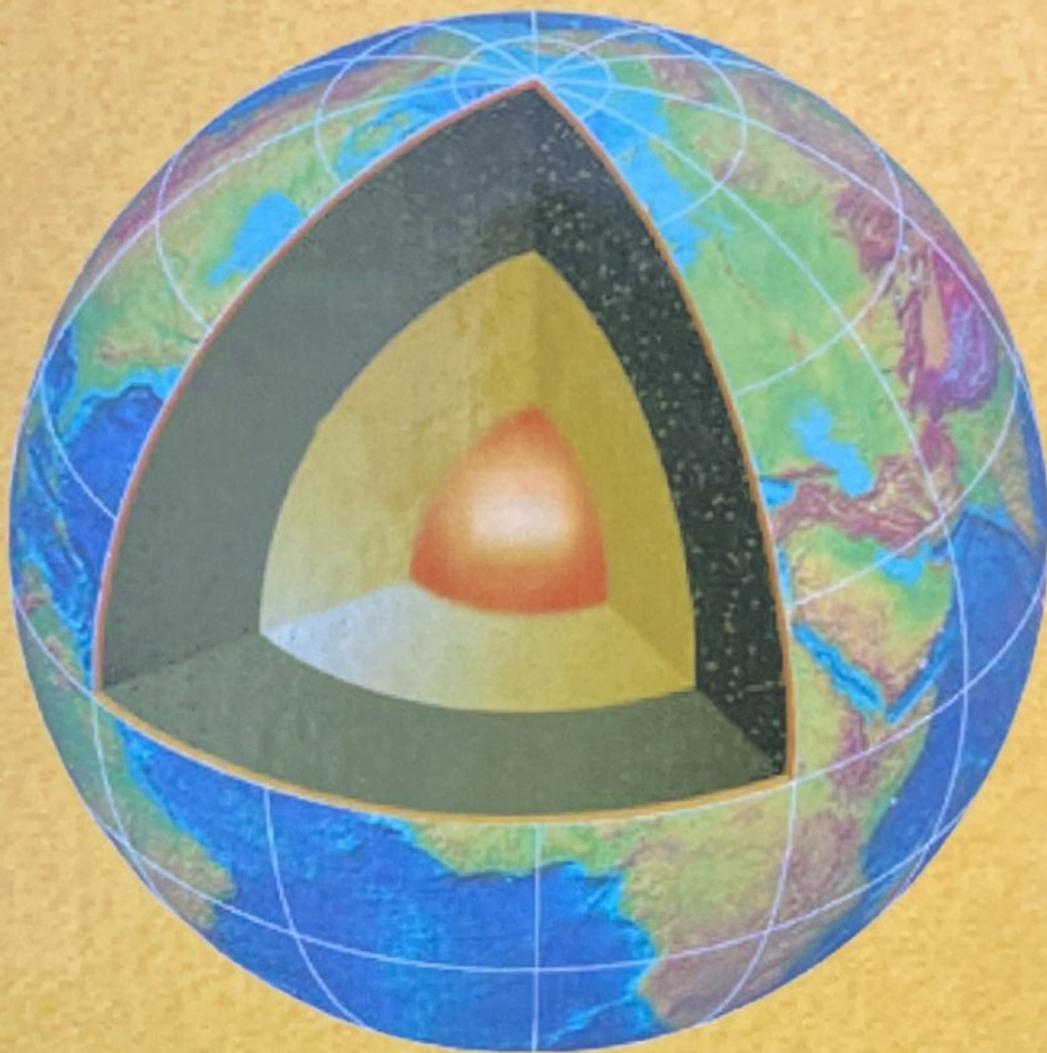


**А.Л. МАМЕДОВ**

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
МАГМАТИЧЕСКИХ ПОРОД ПРИ  
ВЫСОКИХ ТЕРМОБАРИЧЕСКИХ  
ПАРАМЕТРАХ**



**А.Л. МАМЕДОВ**

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
МАГМАТИЧЕСКИХ ПОРОД ПРИ ВЫСОКИХ  
ТЕРМОБАРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРАХ**

**БАКУ-2014**

Научный редактор: член кор. НАНА **К.М. Керимов**.

Рецензенты: проф., д.г.-м.н. **Ш.А. Балакишибейли**

проф., д.г.-м.н. **А.А. Халафли**

**А.Л.Мамедов. Электрические свойства магматических пород и образующих их минералов при высоких термобарических параметрах.** Монография. Баку, ТПП «Тахсил», 2014. Стр.210.

Монография посвящена методике и результатам многолетних экспериментальных исследований автором электрических параметров магматических пород и образующих их минералов применительно к проблемам физики Земли: электросопротивления и диэлектрической проницаемости в связи с их минеральным составом и петрофизическими особенностями, а также в зависимости от температуры и давления.

Каждая глава книги предваряется кратким и доступным для широкого круга читателей ретроспективным анализом затрагиваемого вопроса и завершается итоговыми выводами, что значительно облегчает усвоение экспериментального материала.

Книга предназначена для научных сотрудников и инженеров, работающих в области петрофизики в связи с задачами геофизики и геологии. Она может быть использована также в качестве учебного пособия студентами геофизических и геологических специальностей.

Автор выражает глубокую признательность коллективу лаборатории высоких давлений ИФЗ РАН, где выполнялась основная часть экспериментов, академику А.Д.Исмаилзаде за ценные советы и помощь в создании коллекции образцов горных пород, а так же К.Ибадовой за техническую помощь в оформлении данной книги.

A  $\frac{1804050000-56}{700122-14}$

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр.
ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1. Состояние изученности электрических свойств минералов и горных пород при высоких термодинамических условиях .....	9
1.1. О температурной зависимости электросопротивления твердых диэлектриков .....	9
1.2. Электросопротивление минералов и горных пород при высоких температурах.....	12
1.3. Влияние давления на электропроводность твердых диэлектриков .....	20
1.4. Электросопротивление минералов и горных пород при высоких давлениях.....	23
1.5. О температурной зависимости диэлектрической проницаемости минеральных веществ .....	30
ГЛАВА 2. Аппаратура и методика исследований .....	41
2.1. Установки высокого давления для исследования электрических свойств веществ .....	41
2.2. Установка высокого давления и методика исследования электросопротивления горных пород при давлениях до 2 ГПа и температурах до 1200°C.....	47
2.3. Установка и методика исследования электросопротивления при высоких температурах (до 1000°C) .....	64
2.4. Установка высокого давления и температуры для измерения сопротивления горных пород и минералов ( $p=2$ ГПа и $t=650^\circ\text{C}$ ).....	69
2.5. Установка высокого давления (500 МПа) и температур (300°C) для исследования низкопористых влагонасыщенных пород в условиях гидродинамически закрытой системы.....	

ГЛАВА 3. Электрические свойства породообразующих минералов основных и ультраосновных пород при высоких $p$ и $T$ условиях.....	72
3.1. Зависимость электросопротивления и диэлектрической проницаемости различных групп минералов от химического состава при высоких температурах и давлениях.....	73
3.2. Диэлектрическая проницаемость минералов при высоких температурах .....	88
3.3. Характер изменения электросопротивления гидрогетита при дегидратации в условиях высокого давления .....	90
Глава 4. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ свойства пород офиолитовой формации малого кавказа при высоких давлениях и температурах .....	107
4.1. Электрические свойства ультраосновных пород Малого Кавказа при температурах до $1000^{\circ}\text{C}$ .....	109
4.2. Электросопротивление ультраосновных пород при давлениях до 2 ГПа и температурах до $600^{\circ}\text{C}$ .....	120
ГЛАВА 5. Электрические свойства различных типов магматических пород при высоких термодинамических параметрах.....	
5.1. Роль вещественного состава в формировании электрических свойств базальтоидов в широком диапазоне температур.....	
5.2. Электрические свойства пород ряда гранит—диорит при высоких температурах.....	
5.3. Исследование соответствия лабораторных измерений электросопротивления горных пород их характеристикам <i>in situ</i> .....	
Глава 6. Электросопротивление ультраосновных пород и минералов при температурах до $1200^{\circ}\text{C}$ и давлениях до 1,5 ГПа.....	129
6.1. Влияние давления на электросопротивление перидотитов и некоторых минералов при температурах до $1200^{\circ}\text{C}$ .....	130

6.2. О возможности геофизического приложения полученных данных.....	144
ЛИТЕРАТУРА.....	151

*Данную монографию посвящаю светлой памяти моего научного наставника, Лауреата Государственной премии СССР, проф., д.ф.-м.н., Пархоменко Элеоноры Ивановны, внесшей огромный вклад в дело экспериментального изучения проблем физики Земли и давшей путевку в «большую» науку ученым из разных стран, в том числе и из Азербайджана*

## **ВВЕДЕНИЕ**

Одной из важных проблем наук о Земле является изучение глубинного строения и состава земной коры и верхней мантии /1-7/. В связи с этим большое значение приобретают экспериментальные исследования физических свойств минерального вещества при высоких термодинамических параметрах, которые дают сведения также для теоретического и экспериментального моделирования /8-17/. В частности, лабораторные данные по электрическим свойствам горных пород и минералов необходимы для интерпретации результатов наблюдений вариаций электромагнитного поля Земли, повышения точности определения глубинных геоэлектрических разрезов. Кроме того, они являются необходимым звеном в познании вещественного состава земных недр, а также физической природы проводящих слоев, наблюдаемых в различных частях земной коры и верхней мантии.

Реальные горные породы отличаются большим разнообразием по химическому и минеральному составу, а также структурным и текстурным особенностям, которые обуславливают существенные вариации электрических параметров даже однотипных горных пород различных месторождений. Поэтому, при построении региональных геоэлектрических разрезов, особенно в пределах земной коры, необходимо использование экспериментальных данных для горных пород, являющихся наиболее представительными для рассматриваемого региона. Кроме того, как указывалось выше, в различных частях земной коры и верхней мантии

обнаружены слои с аномально низким электросопротивлением, физическое объяснение которых не всегда однозначно.

В связи с указанным большой интерес представляет исследование при высоких давлениях ( $p$ ) и температурах ( $T$ ) электрических свойств альпинотипных гипербазитов, выходы которых имеются и на Малом Кавказе, а также минералов, встречающихся в основных и ультраосновных сериях пород.

Альпинотипные интрузии отличаются однообразием слагающих их пород, преобладающей разновидностью которых являются серпентинизированные гарцбургиты. При изменении тектонических условий, сопровождаемых изменением теплового режима на глубине, создаются условия для дегидратации минералов группы серпентина. Это может обусловить аномалию удельного электрического сопротивления ( $\rho$ ) в областях развития альпинотипных гипербазитов. Актуальность настоящего исследования заключается также в том, что для Малого Кавказа имеется весьма ограниченный полевой материал о распределении сопротивления с глубиной и почти отсутствуют экспериментальные данные об электрических свойствах наиболее типичных для рассматриваемого региона горных пород. Кроме того, экспериментальные данные представляют интерес для проблем физики очага землетрясения, так как фазовые превращения к которым условно можно отнести и процесс дегидратации сопровождаются значительными объемными эффектами и изменением прочностных свойств горных пород [18].

Для получения сведений о величине сопротивления в пределах верхней мантии представлялось важным исследовать также электрические свойства одного из возможных представителей мантийного вещества, а именно шпинелевых лерцолитов.

Экспериментальное моделирование термодинамических условий рассматриваемой оболочки Земли поставило перед необходимостью создания новой установки высокого давления и методики измерения

электрических свойств горных пород, так как температурный предел ранее разработанной установки /19/ ограничен  $650^{\circ}\text{C}$  при давлении до 2 ГПа.

В данное время мы не располагаем исчерпывающей информацией о влиянии давления на электросопротивление минерального вещества при температурах выше  $1000^{\circ}\text{C}$ . Имеющиеся в этом плане работы посвящены, в основном, изучению образцов, изготовленных из порошка /20-30/. Однако, известно /20/, что порошки по-сравнению с монолитными образцами могут обнаруживать пониженные значения электросопротивления из-за эффекта проводимости по границам зерен. Кроме того, экспериментальные данные /21/ показали необходимость учета фугитивности кислорода при исследовании электрических свойств железосодержащих образцов. В связи с перечисленным предстояло решить ряд методических задач, заключающихся в создании конструкции измерительной ячейки, позволяющей исследовать монолитные образцы горных пород и минералов в условиях, предотвращающих их окисление во время опыта.

Одновременно, для полноты картины наряду с исследованием электрических свойств обезвоженных пород необходимы знания о свойствах влагонасыщенных кристаллических пород.

Для решения этих вопросов автором в лаборатории высоких давлений Института Физики Земли РАН под руководством проф. Э.И. Пархоменко разработана конструкция установки высокого давления и измерительной ячейки, позволяющих исследовать сопротивление монолитных образцов при температурах до  $1200^{\circ}\text{C}$  и давлениях до 1,5 ГПа в среде, предотвращающей окисление образцов во время опыта /139,155,158,165,168/.

При указанных термодинамических параметрах получены новые данные по электросопротивлению шпинелевых лерцолитов и ряда минералов - пироба, авгита и геденбергита.

Изучена температурная зависимость  $\rho$  и  $\epsilon$  ранее не исследованных минералов из группы пироксенов, гранатов и амфиболов. Выявлена различная температура проявления высокотемпературной поляризации у пироксенов и амфиболов, которая объясняется влиянием процесса дегидратации последних.

Методом электросопротивления установлена температура начала процесса дегидратации серпентинизированных пород Малого Кавказа и выявлено слабое влияние на него давления до 1,5 ГПа. Для данных пород рассмотрены также факторы, определяющие их электрические свойства в области относительно низких ( $<500-600^\circ\text{C}$ ) и высоких ( $>700-800^\circ\text{C}$ ) температур.

Практическая ценность полученных результатов заключается в том, что экспериментальные данные по лерцолитам могут быть использованы для оценки величины  $\rho$  и  $T$  в верхней мантии при изучении состояния мантийного вещества в астеносферном слое. Установление температурной области, в пределах которой возможно проявление процесса дегидратации гидратированных фаз, необходимо для геологической интерпретации данных ГМТЗ и объяснения физической природы с аномально низким сопротивлением в пределах земной коры.

## Г Л А В А 1.

### Состояние изученности электрических свойств минералов и горных пород при высоких термодинамических условиях

#### 1.1 . О температурной зависимости электросопротивления твердых диэлектриков.

Твердые тела с неметаллической проводимостью подразделяются на два основных класса: диэлектрики и полу проводники . Теория ионной проводимости твердых тел и анализ экспериментальных данных подробно рассмотрены в работах А. Лидьярда / 31 / , Г. И. Сканави /32/ , Ж.Л. Богородицкого / 33 / и др .

Механизм электропроводности в ионных кристаллах , связывается с наличием в них дефектов в виде дислокаций<sub>t</sub> , стехиометрической несогласованности, примесей и т.д . Согласно теории Френкеля , в отдельных узлах решетки может отсутствовать ион или атом , перешедший из соответствующего узла решетки в междоузлие . В результате получается два дефекта: междоузельный ион и вакансия , которые называются дефектами по Френкелю . По Шотки ионы , покидающие узлы решетки за счет тепловых флуктуаций , образуют новые слои нормальной кристаллической решетки . Появляющиеся при этом анионные и катионные вакансии перемещаются внутрь кристалла и представляют собой дефект по Шотки . Независимо от типа дефекта электропроводность пропорциональна концентрации носителей заряда и их подвижности:  $\sigma = q \cdot n \cdot \mu$  , где  $q$  - заряд носителей тока;  $n$  - число дефектов в единице объема ;  $\mu$  - подвижность носителей.

Таким образом , ток в диэлектриках осуществляется за счет движения дефектов, которое под действием внешнего электрического поля становится упорядоченным. В отсутствии электрического поля слабо связанный ион может занимать два равновероятных положения, при этом частота его

перебросов при условии термодинамического равновесия описывается

$$\text{формулой: } W = Y \cdot e^{-\frac{U}{kT}}$$

Где  $Y$  - частота колебаний иона,  $U$  - высота потенциального барьера,  $T$  - абсолютная температура,  $k$  - постоянная Больцмана. При наложении электрического поля величина потенциальной энергии иона, имеющего заряд, изменится на величину  $qE\delta/2$  на расстоянии  $\delta/2$ . В результате общее число ионов, пересекающих единицу площади в единицу времени, равно разности перебросов в направлении поля  $W'$  и  $W''$  обратном, т. е.

$$W' - W'' = Y \left[ e^{-\frac{U - \frac{qE\delta}{2}}{kT}} - e^{-\frac{U + \frac{qE\delta}{2}}{kT}} \right] = Ye^{-\frac{U}{kT}} \left[ e^{\frac{qE\delta}{2kT}} - e^{-\frac{qE\delta}{2kT}} \right]$$

Разлагая в ряд  $e^{\frac{qE\delta}{2kT}}$  и ограничиваясь первым членом разложения получим:

$$W' - W'' = W \cdot \frac{qE\delta}{kT}$$

Скорость движения в этом случае будет выражаться:

$$v = (W' - W'')\delta = W \frac{qE\delta^2}{kT} = \frac{qE\delta^2 Y}{kT} e^{-\frac{U}{kT}}$$

Концентрация дефектов  $n_t$  при данной температуре определяется из соотношения  $n_t = n_0 \cdot e^{-\frac{U_g}{kT}}$ . Где  $n_0$  - общее число ионов в  $1 \text{ см}^3$ ,  $U_g$  - энергия дислокации, именуемая еще свободной термодинамической энергией образования дефекта по Френкелю или Шотки. Значения  $v$  и  $n_t$  подставляем в выражение для электропроводности  $\sigma = \frac{i}{E}$ , где  $i$  и  $E$  - соответственно ток и напряженность поля, и получим:

$$\sigma_t = \frac{nqv}{E} = \frac{n_0 q^2 \delta^2 v}{kT} e^{-\frac{U_g + U}{kT}} = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{E_0}{kT}}$$

где  $E_0$  - энергия активации токоносителей, которая равна сумме энергии, расходуемой на образование дефекта ( $U_g$ ) и энергии, расходуемой на его перемещение ( $U$ ),  $\sigma_0$  - предэкспоненциальная постоянная,  $\sigma_t$  - электропроводность при данной температуре; или

$$\sigma_t = \gamma BC \sqrt{N \cdot Ni} \cdot Ya^2 \frac{q}{kT} e^{-\frac{U}{kT}} \cdot e^{-\frac{1U_g}{2kT}}$$

где  $\gamma$  - учитывает изменение частоты колебани ионов в дефектном состоянии по отношению к идеальному положению,  $Ni$  - количество возможных дефектных состояний,  $N$ - плотность ионов,  $a$  - параметр решетки.

В области низких температур  $E_0$  невелика и значительно меньше, чем при высоких температурах, поскольку в первом случае равна энергии, необходимой лишь для миграции уже существующих токоносителей. При высоких же температурах собственные дефекты возникают в процессе повышения температуры, поэтому требуется добавочная энергия на их образование. При этом, температура перехода примесной к ионной проводимости зависит от молекулярной доли примесных ионов. В работе Эйтцеля и Маурера / 34 / дано объяснение механизма проводимости при низких температурах с учетом наличия «замороженных» дефектов или ионов с переменной валентностью. В общем случае уравнение ионной проводимости записывается в виде суперпозиции проводимостей в низкотемпературной и высокотемпературных областях:

$$\sigma = \sigma' \exp\left(-\frac{E_0'}{kT}\right) + \sigma'' \exp\left(-\frac{E_0''}{kT}\right)$$

Вторым классом твердых тел являются полупроводники. Согласно ионной теории твердого тела в полупроводниках наряду с валентными, целиком заполненными электронами, имеется и пустая зона. Под действием температуры электроны переходят из валентной в пустую зону проводимости, приобретая тем самым возможность участвовать в

электропроводности. Внешнее электрическое поле вызывает переход электронов на более высокие энергетические уровни, обуславливая последовательное смещение в обратном направлении "дырок". Таким образом, электропроводность полупроводников может осуществляться как электронами, так и «дырками», эквивалентными положительным носителям тока. Зависимость электронной проводимости от температуры описывается

выражением:

$$\sigma = 2|e| \cdot \left(\frac{2\pi kT}{h^2}\right) \cdot (m_e \cdot m_h)^{\frac{3}{4}} \cdot (\mu_e + \mu_h) \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right)$$

Где  $\mu_e$  и  $\mu_h$  - соответственно подвижности электронов и дырок,  $m_e$  и  $m_h$  - их эффективные массы,  $E_g$  - ширина запрещенной зоны. Обозначив через  $\sigma_0$  предэкспоненциальный член, получаем:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{2kT}\right)$$

Вышесказанное справедливо только для ионных кристаллов. В связи со сложным строением и большим разнообразием силикатов в настоящее время еще не разработана теория, объясняющая механизм переноса в них. Поэтому изучение электрических свойств пород, в основном, развивается в экспериментальном плане.

## 1.2. Электросопротивление минералов и горных пород при высоких температурах

Величина и зависимость электросопротивления горных пород от температуры в основном определяется электрическими свойствами составляющих их минералов. Поэтому рассмотрим сначала имеющийся материал по электросопротивлению минералов в температурном поле.

**Минералы.** Необходимо отметить, что наибольшее развитие экспериментальные исследования электросопротивления, а также диэлектрической проницаемости минералов при высоких температурах получили лишь в последние десятилетия. До этого наши представления об электрических свойствах этого класса материалов ограничивались

данными для некоторых типов слюд / 35 /, кварца / 36 / и минералов в виде окислов - корунда, периклаза и бромеллита /37 - 39/.

Кварц является породообразующим минералом широко распространенных в земной коре пород. Он характеризуется высоким сопротивлением в широком диапазоне температур и сильно выраженной анизотропией электрических параметров, которая с повышением температуры несколько сглаживается. Наиболее сильная анизотропия электросопротивления проявляется вдоль оптической и электрической осей. В работе /19/ у монокристалла кварца обнаружена дисперсия  $\rho$  в этих кристаллографических направлениях. Так вдоль оптической оси  $\rho$  оказалось на два порядка меньше. Эти результаты получили подтверждение в работе /40/. Кроме того, как известно  $\alpha$ -кварц при  $573^\circ\text{C}$  переходит в высокотемпературную модификацию  $\beta$ -кварц, а при  $870^\circ\text{C}$  наблюдается переход  $\beta$ -кварц -  $\beta$ -тридимит. Представлялось, что в связи со смещением центров кремнекислородных тетраэдров, происходящем при  $573^\circ\text{C}$  и значительным изменением объема при  $870^\circ\text{C}$  эти переходы должны сопровождаться скачкообразным изменением  $\rho$ . В работе / 40 / в монокристалле кварца методом электросопротивления зафиксированы переходы  $\alpha$ -кварц -  $\beta$ -кварц и  $\beta$ -кварц -  $\beta$ -тридимит. Однако отмечается, что величина скачка  $\rho$  при этом в различных кристаллографических направлениях неодинакова.

В то же время Э. П. Пархоменко / 19 / и А. Д. Слуцким / 41 / эти переходы не зафиксированы. Отсутствие влияния  $\alpha$ - $\beta$  перехода на  $\rho$  порошка кварца А. Б. Слуцкий объясняет тем, что из-за произвольной ориентации каждого кристалла интегральный эффект изменения  $\rho$  при превращении становится соизмерим с точностью измерений и поэтому не фиксируется.

Из минералов в виде окислов наиболее детально изучены, как указывалось выше, корунд -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , периклаз -  $\text{MgO}$  и бромеллит -  $\text{BeO}$  /37-39/. Все они относятся к классу самых высокоомных

материалов. Высокие изоляционные свойства данных минералов объясняются наличием в них ионных связей при малых ионных радиусах катионов, обладающих незначительной поляризуемостью. Понижение электросопротивления окислов с ростом поляризуемости обусловлено тем, что поляризуемость в значительной мере уменьшает величину энергии, необходимой для осуществления перехода из нормального состояния иона в междоузлие или в незанятый узел.

Впервые систематические исследования электрических свойств наиболее важных групп минералов в широком интервале температур начаты в конце пятидесятых годов в Институте физики Земли АН СССР Э. И. Пархоменко / 19 /. С целью выявления факторов, обуславливающих широкий спектр значений сопротивления силикатов из различных структурных групп, они разделены автором на три части. Первую составляют силикаты, в составе которых преобладают окислы  $MgO$ ,  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  (90-95%). Электросопротивление их в области примесной проводимости при  $300^\circ C$  выше  $10^8$  Ом.м, а в области собственной при  $t = 1000^\circ C$  не менее  $10^4$  Ом.м. Для минералов данной группы характерны также относительно высокие значения энергии активации, колеблющиеся в пределах 1,6 - 2,2 эв. Во вторую группу вошли минералы, в которых суммарное содержание окислов  $MgO$ ,  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  несколько меньше, чем в первой группе и составляет 80-85%. Остальное приходится на окислы  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $CaO$ ,  $FeO$  и  $Fe_2O_3$ .

К ним относятся нефелин, данбурит, роговая обманка, альмандин и др. Их электросопротивление при  $300^\circ C$  находится в пределах  $10^7 - 10^8$  Ом.м, а при  $1000^\circ C$  составляет менее  $10^4$  Ом.м. Энергия активации колеблется в пределах от 1,2 эв до 1,6 эв.

Третья группа минералов значительно отличается от предыдущих величиной электросопротивления в сторону резкого ее понижения во всем температурном диапазоне. Энергия активации для большинства минералов

(фаялит, жадеит, эвдиалит, эгирин, рибекит) до высокотемпературного излома на графиках составляет 0,1-0,7 эв. Большой диапазон значений  $\rho$  силикатов объясняется их химическим составом.

Согласно представлениям физики диэлектриков, в слабых электрических полях в переносе зарядов участвуют ионы, обладающие относительно большим ионным радиусом и поляризуемостью. В рассматриваемых силикатах это  $\text{Na}^{1+}$  и  $\text{K}^{1+}$ . Значительный вклад вносят катионы железа. Следовательно, количество окислов, образованных этими катионами в химическом составе минералов и определяет величину их сопротивления. Этим объясняется резкое выделение по величине  $\rho$  минералов третьей группы.

Авторы отмечают также особое влияние комплексного аниона  $(\text{OH})^{-1}$ . Удаление гидроксильной группы в процессе повышения температуры нарушает линейную зависимость  $\lg \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$  в соответствующем интервале температур.

В работе / 42 /, на основании полученной зависимости электросопротивления минералов от суммарного содержания в них проводящих окислов ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{O}$ ), для температуры  $200^\circ\text{C}$  делается оценка величины электросопротивления еще неизученных минералов из группы пироксенов и амфиболов.

Зарубежные работы по изучению электросопротивления минералов при высоких температурах и давлениях в основном направлены на исследование оливина, различного химического состава, как основного материала вещества верхней мантии. Целью этих исследований является построение геоэлектрических и геотермических разрезов верхней мантии. Здесь прежде всего следует отметить серию работ А.Дуба с соавторами /20-23/, Шенкланда /34,25/, а также ряд работ других авторов / 43-45 /, посвященных исследованию единичных объектов. Норитоми / 44 / наряду с горными породами исследовал оливины из различных месторождений. Полученное

различие в значениях  $\rho$  автор объясняет неодинаковым содержанием в них примесей. Отмечается также, что анизотропия  $\rho$ ,  $E_0$  и  $\rho_0$  для двух кристаллографических направлений параллельно и перпендикулярно оптической оси невелика. Норитом и другие /44-47/, анализируя свои экспериментальные данные и результаты предшествующих работ, считают, что в оливинах электросопротивление при  $600^\circ\text{C}$  соответствует примесной, в интервале  $600 - 1100^\circ\text{C}$  - полупроводниковой в сочетании с ионной, а при температуре выше  $1100^\circ\text{C}$  - ионной. Шенкланд /24 /, сопоставляя результаты собственных исследований монокристалла искусственного форстерита в нейтральной среде (аргон) с данными Хьюза / 43 / для перидота, отмечает различие в сопротивлении между ними на два порядка при температурах до  $1200^\circ\text{C}$ . Это объясняется меньшим количеством примесей в искусственных кристаллах, чем в поликристаллических агрегатах природного оливина, а также отсутствием эффекта границ зерен. В то же время исследованные образцы форстерита имеют между собой хорошую сходимость значений  $\rho$  во всем температурном диапазоне, несмотря на некоторое различие в содержании железа ( $\text{Fe}/\text{Mg} = 0,2\%$  и  $0,05\%$ ) / 24 /.

А. Дуба с соавторами / 15 / на основании исследований оливинов из различных месторождений отмечает различие в сопротивлении между ними на два и более порядков во всем температурном диапазоне. Это объясняется неодинаковым содержанием в оливинах трехвалентного железа, что подтверждается данными по их энергии активации. Установлено, что у оливинов содержащих катионы трехвалентного железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 0,05\%$ )  $E_0 < 1,0$  эв, а при отсутствии их или незначительном количестве ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,05\%$ )  $E_0 > 1,0$  эв.

В связи с существенным влиянием состояния железа на величину  $\rho$  Дуба совместно с Никольсом / 21 / были поставлены исследования по выявлению степени влияния фугитивности кислорода на электросопротивление при высоких температурах. Измерение  $\rho$

монокристалла оливина из Сан - Карлоса при температурах до 1500°C в газовой смеси CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> показало, что при 950°C сопротивление его на три порядка выше значений, полученных в открытой системе. Это объясняется авторами восстановлением железа в оливине, т. е. переходом Fe<sup>3+</sup> в Fe<sup>2+</sup>.

Согласно данной работе, при построении геотермических разрезов глубинных зон Земли на основании экспериментальных данных по сопротивлению, должна учитываться степень окисленности железа.

В работах / 22, 23 / при исследовании температурной зависимости  $\rho$  монокристаллов натуральных пироксенов (ромбических) до 1300 °C и 1500°C при различных  $f_{O_2}$  обнаружено увеличение сопротивления в диапазоне 750-850°C, связанное с дегидратацией талька, заполнявшего трещины образцов. После дегидратации при 1000°C сопротивление пироксена становится больше, чем оливина. К сожалению, в работе не указывается название пироксена, что весьма существенно, поскольку минералы из этой группы могут отличаться по величине  $\rho$  на шесть порядков. Авторами измерена зависимость  $\rho$  от  $f_{O_2}$  при 1000°C и обнаружен максимум при величине  $f_{O_2} \approx 10^{-9}$  атм. Следовательно, очень низкое  $f_{O_2}$  (до  $10^{-17}$  атм.), также как и окислительная среда, может оказывать понижающее влияние на величину  $\rho$  железосодержащих минералов. Поэтому при неточной оценке величины  $f_{O_2}$  в верхней мантии использование лабораторных данных при построении геоэлектрических разрезов может привести к ошибочным оценкам величины  $T$  на данных глубинах.

При измерении  $\rho$  монокристалла ортопироксена / 23 / до 1400°C в смеси - Ar-CO<sub>2</sub>-CO, отмечено, что анизотропия  $\rho$  неустойчива вследствие неравномерного распределения примесей. Нужно отметить, что в данных опытах высокотемпературный излом, а следовательно, и изменение энергии активации, наблюдается при температуре 1250°C. При этом  $E_0$  меняется от 0,98 эв до 1,78 эв.

Таким образом, изложенный выше материал показывает определяющее значение катионного состава в формировании величины сопротивления минералов в широком диапазоне температур, и важность учета фугитивности кислорода в опытах с железосодержащими минералами в области высоких температур. Следует отметить также недостаточную изученность анизотропии  $\rho$  минералов.

**Горные породы.** Прежде чем перейти к обзору работ по исследованию температурной зависимости  $\rho$  горных пород, проведенных в последнее время, следует отметить, что впервые измерение сопротивления отдельных горных пород при температурах до  $1000^{\circ}\text{C}$  было осуществлено В.А. Марининым /48/ и Костером /35/. Несколько исследований в этом плане проведено японскими учеными /44, 46, 47/. Интерес представляют результаты исследований основных групп горных пород, проведенных Э.И. Пархоменко и А. Т. Бондаренко /19/. Для ряда гранит - диорит отмечается зависимость  $\rho$  от содержания  $\text{SiO}_2$ , которая по мере повышения температуры сглаживается. Для группы базальтов выявлено влияние рудного минерала и аморфной фазы на величину  $\rho$  во всем интервале от  $200$  до  $1000^{\circ}\text{C}$ . Отмечается также понижающее влияние рудного минерала на  $\rho$  ультраосновного комплекса пород. Кроме того, анализируется электросопротивление эклогитов, щелочных и метаморфических пород.

Большой объем исследований горных пород территории Грузии в условиях нейтральной среды выполнен под руководством Т. Л. Челидзе /40/. Согласно полученным данным делается предположение, что для изученных пород температурный диапазон  $100$ -  $500^{\circ}\text{C}$  соответствует примесной проводимости, в то время, как ионная проводимость превалирует при температурах выше  $700^{\circ}\text{C}$ . По лабораторным данным авторами построен геоэлектрический разрез некоторых участков Кавказа до изотермы  $1000^{\circ}\text{C}$ .

В работах / 49 - 60 / исследовано влияние химического и минерального состава на сопротивление базальтов и эклогитов Чешского и некоторых регионов бывшего Советского Союза . Установлено , что наиболее сильно сопротивление базальтов понижает наличие рудного минерала, а в меньшей степени – авгит , повышенной железистости , нефелин , а также плагиоклаз анортитового состава . Согласно рассчитанным значениям коэффициента корреляции , изменение содержания от 0 до 24,5 % оказывает повышающее влияние на  $\rho$  базальтов . Причем, влияние рудного минерала наблюдается только в области примесной проводимости (до 600°C ) в то время , как в области собственной проводимости определяющая роль принадлежит породообразующим минералам, в том числе и оливину . Сопротивление эклогитов зависит от количества пироповой молекулы в гранатах и интенсивности развития вторичных процессов в минералах. Сопоставляя электросопротивление базальтов Чешского массива с данными по базальтам приведенных в работах / 19 , 51/, следует отметить, что из континентальных они являются наиболее высокопроводящими. Близкие к ним встречаются среди базальтов рифтовых зон Индийского океана и Прибайкалья, а наиболее проводящими являются базальты , отобранные со дна океана /52 /.

Электрические свойства пород другого крупного региона, а именно, приазовской части Украинского щита приведены в работах /53, 54/. Изученные породы отличаются пониженным электросопротивлением и повышенной диэлектрической проницаемостью. Для них получены корреляционные связи между сопротивлением и содержанием отдельных минералов , а также  $\rho$  и некоторыми компонентами химического состава . Отмечается также влияние процесса дегидратации и окисления железа на характер зависимости  $\lg \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$ . Авторами получены пределы изменения  $\rho$  для данного региона с глубиной и

установлено, что до 30 км  $\rho$  уменьшается более интенсивно по сравнению с диапазоном 30 - 60 км. Однако, следует отметить, что использование данных для сухих пород / 54 / при построении геоэлектрического разреза верхней части земной коры, считаю недостатком рассматриваемой работы.

Из серии опытов с ультраосновными породами Кольского полуострова / 55, 56 / следует также сильное влияние вторичных рудных минералов на их сопротивление.

Таким образом, в настоящее время имеется достаточно обширные материалы по температурной зависимости электросопротивления ОСНОВНЫХ типов горных пород. Но только для некоторых из них исследовано влияние химического и минерального состава на величину и характер температурной зависимости сопротивления.

### **1.3. Влияние давления на электропроводность твердых диэлектриков.**

Теория физики диэлектриков еще не позволяет рассчитывать при высоких термодинамических условиях электрические параметры таких систем как горная порода. Однако, наиболее общие положения о влиянии давления на электропроводность твердых диэлектриков и полупроводников могут быть использованы для физической интерпретации экспериментальных данных по горным породам.

Курник / 57 / показал, что проводимость AgBr с добавками CdBr определяется дефектами Френкеля. При этом он основывался на результаты вычисления активационных объемов. Автор пришел к заключению, что давление препятствует образованию дефектов Шоттки, так как для них требуется больший объем активации.

Продифференцировав по давлению уравнение для ионной проводимости (1), Лакам и Лаллеманд /58/ получили следующее выражение

для изотермического процесса: 
$$\left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln n}{\partial p}\right)_T + 2\left(\frac{\partial \ln a}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial p}\right)_T - \frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right);$$

$$\left(\frac{\partial \ln n}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial W}{\partial p}\right).$$

Из  $dW=Vdp-SdT$  следует  $\left(\frac{\partial \ln n}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{2kT} \Delta V$

Первый член правой части уравнения (2) учитывает изменение объема из-за влияния давления на число дефектов, а последний относится к энергии активации движения:  $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = \Delta V^*$

Где  $\Delta V^*$  - активационный объем, необходимый для переноса дефектов. Таким образом, зная зависимость проводимости от давления, можно определить  $\Delta V$  и  $\Delta V^*$ , а также тип дефекта и рассчитать их плотность в решетке.

В.Н.Жарков /59/ рассмотрел зависимость числа дефектов, подвижности и электропроводности от давления для случая ионной проводимости. В отличие от ранее проведенных работ, автором учтена также зависимость сжимаемости от давления. Для  $p=10$  ГПа предложена следующая формула:

$$\sigma_p = \sigma_0 \exp \left\{ -\frac{W_\infty}{2kT} \left[ 1 + \left| \frac{\partial \ln W_0}{\partial \ln V} \right| (\chi \cdot p) \right] - \frac{U_\infty}{kT} \left[ 1 + \left| \frac{\partial \ln U_0}{\partial \ln V} \right| (\chi \cdot p) \right] \right\}$$

Для давления до  $10^6$  атм, предположив:  $\frac{\partial \ln W_0}{\partial \ln V} \cong \frac{\partial \ln U_\infty}{\partial \ln V} \cong \frac{\partial \ln E_0}{\partial \ln V}$

где  $E_0 = \frac{1}{2} W_\infty + U_\infty$  для случая  $\left| \frac{\partial \ln E_0}{\partial \ln V} \right| (\chi \cdot p) \ll 1$

автор получил следующее уравнение для:  $\sigma_p = \sigma_0 \exp \left\{ -\frac{E_0 \left[ 1 + \left| \frac{\partial \ln E_0}{\partial \ln V} \right| (\chi \cdot p) \right]}{kT} \right\}$

В конечном итоге, основываясь на экспериментальные данные ПО ВЛИЯНИЮ температуры и давления на электропроводность перидота (в рамках «оливиновой гипотезы» о составе оболочки Земли), с учетом изменения сжимаемости с глубиной, определяемым по сейсмическим данным, В.Н.Жарковым получено значение ионной электропроводности в оболочке Земли.

В дальнейшем Норитоми / 44 / также была предпринята попытка теоретической оценки влияния давления на величину проводимости.

При этом, используя для оценки влияния давления на величину сжимаемости соотношение

$\chi = \chi_0 \cdot e^{-5\chi_0 p}$ , он получил следующее выражение:

$$\sigma_p = \sigma_0 \exp \left[ -\frac{E_0}{kT} \left\{ \exp \left( \frac{2}{5} \right) \right\} \left\{ \exp \left[ -\frac{2}{5} \exp(-5\chi_0 \cdot p) \right] - \exp \left( -\frac{2}{5} \right) \right\} \right]$$

где  $\sigma_0$  – проводимость при  $p = 0$ .

Теоретическим исследованиям влияния давления на электропроводность полупроводников посвящены работы Бардина /60/, Пола и Варшауэре /61/, В.Н. Жаркова /62/ и др. Так, разработанная Шокли и Бардиным /63/ теория деформационного потенциала учитывает влияние давления на ширину запрещенной зоны. При этом авторы пренебрегают эффектом давления на подвижность носителей заряда.

Однако, экспериментальные данные Самара и Джордини / 64 / по влиянию давления на проводимость Cd S, А.Б.Сдущкого /41/, исследовавшего электропроводность кварца, а также Смита /61/ указывают на зависимость подвижности носителей заряда от давления и необходимость его учета при теоретических расчетах.

В.Н. Жарковым / 62 / определено распределение электропроводности в слое D оболочки Земли и установлено, что электропроводность в рассматриваемом слое возрастает на два порядка. При этом автор учитывает влияние давления на подвижность и ширину запрещенной зоны. В работе отмечается, что в связи со сложностью энергетической структуры полупроводников, при невысоких давлениях связь между ними носит неоднозначный характер. Только по достижении достаточно высоких величин  $p$  (например для германия при  $p \geq 5$  ГПа) наблюдается стабильное уменьшение ширины запрещенной зоны, а следовательно, и сопротивления.

#### 1.4. Электросопротивление минералов и горных пород при высоких давлениях.

Имеющийся экспериментальный материал по электросопротивлению минералов и обезвоженных горных пород рассмотрим в порядке увеличения давления и температуры.

Большой объем экспериментальных данных по сопротивлению минералов и горных пород при термодинамических параметрах, соответствующих условиям земной коры и верхней мантии, представлен в работах / 19, 66-70 /.

Минералы в диапазоне квазигидростатического давления  $p = 0,1 - 2,0$  ГПа и температурах до  $650^{\circ}\text{C}$  по характеру зависимости  $\lg \rho = f(p, T)$  следует разделить на две группы / 19 /. Для одной (гранат, оливин, эвдиалит, рибекит, серпентин) в указанном диапазоне давлений и температур наблюдается лишь уменьшение значений  $\rho$ , для другой (полевые шпаты и кварц) характерна более сложная зависимость  $\rho$  от давления, вид которой зависит от температуры опыта и кристаллографического направления. Закономерность изменения  $\rho$  от давления авторы объясняют, исходя из анализа их физических параметров. Оказывается, что кварц и полевые шпаты обладают большим значением декремента объема, обусловленный их относительно рыхлой структурой. Поэтому, с ростом давления происходит интенсивное уплотнение, в результате которого может возрасти энергия кристаллической решетки. Кроме того, вследствие уменьшения расстояния между тетраэдрами  $\text{SiO}_2$  с ростом давления осложняется передвижение ионов с большим ионным радиусом  $\text{K}^{1+}$  и  $\text{Na}^{2+}$ , за счет которых осуществляется перенос заряда у данных минералов.

В оливине, диопсиде и гранате декремент объема несравненно меньше, следовательно, уплотнение в процессе повышения давления происходит незначительное и существенного влияния на величину электросопротивления не оказывает.

Зависимость  $\rho = f(p, T)$  горных пород в условиях квазигидростатического давления определяется не только микро-, но и макроструктурными изменениями в процессе повышения давления. Под микроструктурными изменениями подразумеваются изменения энергетического состояния и подвижности токоносителей. К макроструктурному фактору относится уменьшение пористости, улучшение контакта между зернами, в результате чего происходит увеличение числа токоносителей в единице объема. Гранитоиды с высоким содержанием кварца (40%), незатронутые вторичными процессами, аналогично микроклину и ряду других минералов, в интервале 200-650°C обнаруживают увеличение сопротивления с ростом давления /19/.

При исследовании интрузивных образований Казахстана Э.И. Пархоменко с соавторами / 68 / установили, что уменьшение  $\rho$  основных и ультраосновных разностей с давлением (до 2,0 ГПа) при  $t \leq 650^\circ\text{C}$  связано с превалирующим содержанием в них минералов, показывающих только уменьшение  $\rho$  с давлением. На интенсивность уменьшения  $\rho$ , как было установлено авторами для гранитов, габбро и др., существенное влияние оказывает их измененность и величина коэффициента пористости. Причем, определяющее значение имеет форма пор. В связи с этим поправка на давление у горных пород может колебаться в широких пределах. Эти результаты нашли подтверждение при исследовании изверженных пород других регионов /69,70 /.

Наиболее интересным и важным является изучение изменения электросопротивления при различных физико-химических процессах, в частности, при дегидратации, декарбонатизации минералов и горных пород. В работах / 65-67 / показано, что данные процессы сопровождаются существенным изменением электрических параметров.

При более высоких значениях параметров  $p$  и  $T$  исследовались главным образом минералы изоморфного ряда фаялит - форстерит и оливиновые породы / 43, 26-30 /.

По данным исследования перидота (Красное море) /48/ в изотермическом режиме при 1060, 1156 и 1240°С в интервале давлений от 0,05-1,0 ГПа наблюдается зависимость  $\lg \sigma$  от  $p$ , близкая к линейной, при этом  $\frac{\partial \ln \sigma}{\partial p} = -4,5 \cdot 10^{-5} \text{ бар}^{-1}$

Вычисленная Хьюзом величина энергии активации  $E_0=2,7$  эВ и предэкспоненциального члена  $\sigma_0 = 4,0 \cdot 10^{-3}$  Ом·м позволило ему предположить, что при температурах выше 1000°С проводимость перидота чисто ионная, а зависимость  $E_0$  от  $p$  положительная.

Брэдли, Джамиль и Мунро / 26 / измерили электросопротивление искусственного фаялита, форстерита и оливина при 770°С, но при более высоких давлениях (до 4,7 ГПа). Необходимо отметить принципиальное различие в изменении энергии активации с давлением для фаялита и форстерита. Первый обнаруживает уменьшение  $E_0$  от 0,72эВ до 0,53эВ. с увеличением давления с 1,18 ГПа до 4,7 ГПа. Для форстерита наоборот,  $E_0$  с давлением увеличивается с 1,1эВ при 1,18 ГПа до 2,97 эВ при 3,54 ГПа. В оливине с содержанием фаялита 1% , 10 % и 50 % наблюдается уменьшение  $E_0$  с давлением, а абсолютные значения  $E_0$  и  $\rho$  приближаются к значениям для чистого фаялита. На основании полученных результатов авторы приходят к заключению, что в данном температурном диапазоне проводимость фаялита и оливина обусловлена механизмом перезарядки катионов железа по схеме:  $\text{Fe}^{3+} + e \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ .

К аналогичному выводу пришли также Шулт и Шубер /27/, исследовавшие порошкообразные образцы природного оливина в интервале температур от 200 до 950°С и давлении до 4,2 ГПа. На графике  $\lg \rho = f(\frac{1}{T})$  они обнаруживают при 600°С излом, обусловленный изменением механизма проводимости. Ниже 600°С  $E_0$  проявляет сильную зависимость от давления, а именно уменьшается от 1,28 эВ при 0,6 ГПа до 0,68 эВ при 4,2 ГПа.

Влияние давления на  $\rho$  оливины при более высоких температурах рассматривается в работах /28-30/. Шубер /28/ измерил сопротивление монокристаллов и порошков натурального оливина при температурах до 1200°C и давлениях до 6 ГПа. Фугитивность кислорода контролировалась буфером Ni/NiO. Во всем температурном диапазоне наблюдается уменьшение  $\rho$  и  $E_0$  с давлением. Для определения механизма проводимости были измерены эффект Холла до 650°C (без давления) и термо- э.д.с. до 770°C при давлении 2 ГПа. Исходя из данных измерений, а также низких значений  $\rho$  автор предполагает электронную проводимость при температурах ниже 650°C и ионную проводимость при температурах выше 1300°C.

Несколько более слабый эффект давления на  $\rho$  отмечен в работе /29/. При исследовании электросопротивления монокристалла оливины (Fo 91) из Красного моря в среде аргона эффект давления в 0,8 ГПа в диапазоне 1270-1440°C соответствовал температурной неустойчивости в 5°C. Это несколько меньше, чем указывалось в работе /28/. Видимо, это связано с исследованием в работе /28/ образцов в виде порошка, которые обычно обнаруживают большую зависимость величины  $\rho$  от давления за счет их уплотнения, чем монокристаллы. Это осложняет выделение истинного эффекта давления на сопротивление минералов. Влияние порошков обнаружено не только на характер зависимости  $\rho$  от  $p$ , но и на абсолютные значения  $\rho$  и  $E_0$ , которое происходит за счет проводимости по границам зерен. Эффект поверхностной проводимости наблюдается также после предварительного спекания образцов при высоких давлениях. Поэтому при исследовании электрических свойств минералов предпочтение отдавалось монокристаллическим образцам. В то же время при построении геоэлектрических и геотермических разрезов должны быть использованы данные по поликристаллическим образцам, так как это соответствует естественным условиям их залегания.

Несколько иные результаты описаны в работе /30/. Авторами для проверки эффекта поверхностной проводимости измерено сопротивление

образцов оливина и пироксена, изготовленных из порошка, при температурах до 1200°C и давлениях от 2 до 5 ГПа. Сравнивая полученные значения  $\rho$  с данными Хьюза /43/ для монокристаллического оливина того же месторождения (Красное море), разницу в 0,5 порядка авторы объясняют эффектом отличного  $f_{O_2}$  в экспериментах. При этом считается, что при одинаковой  $f_{O_2}$  значения для монокристаллов и порошков будут совпадать. Исходя из этого, авторы приходят к заключению, что влияние поверхностной проводимости на сопротивление подразумеваемого вещества верхней мантии не существенно и при оценке температуры в этой зоне могут быть использованы данные также для монокристаллов. Однако, по моему мнению, использованные в данном случае аргументы, носят косвенный характер и не позволяют однозначно судить о роли поверхностной проводимости в глубинных частях Земли. Окончательное решение этого вопроса требует более детальных экспериментальных исследований. В работе /30/ для оливина отмечается уменьшение  $E_0$  от 1.17 эВ при 2 ГПа до 1 эВ при 5 ГПа, в то же время пироксен обнаруживает некоторое увеличение  $E_0$  с давлением. Так как отмеченные изменения величины  $E_0$  находятся в пределах точности эксперимента, авторы считают влияние давления на  $E_0$  и  $\rho$  исследованных минералов незначительным. В земной коре и мантии происходят непрерывные физико-химические процессы преобразования вещества. Наряду с этим отмечается скачкообразное изменение электросопротивления на определенных глубинах. Поэтому большой интерес представляет исследование влияния этих процессов на электрические свойства минерального вещества. В этом плане большие работы проводятся в Институте геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского /71-78, 41/. Остановимся лишь на некоторых работах этой школы. Работы /71, 41/ посвящены исследованию влияния плавления однокомпонентной (альбит) и многокомпонентной систем (базальт) при высоких давлениях на их сопротивление. Показано, что плавление альбита

сопровождается резким уменьшением сопротивления на 2 - 3 порядка. Это объясняется изменением структурных связей при переходе вещества из твердого в жидкое состояние. Причем, установлено, что с увеличением давления величина скачка сопротивления при плавлении уменьшается. Это, как предполагают авторы, связано с тем, что физические свойства жидкостей при больших давлениях приближаются к свойствам твердого тела. Для базальта установлено, что во всем интервале температур с увеличением давления  $\rho$  увеличивается. Особенно сильный эффект давления на  $\rho$  базальта в твердом состоянии проявляется в температурном интервале 1000 - 1200°C. При этом увеличение давления от 0,25 ГПа до 2,8 ГПа сопровождается увеличением сопротивления примерно в 10 раз. Величина скачка  $\rho$  при плавлении с давлением увеличивается. Полученные данные по электросопротивлению базальта использованы авторами для интерпретации результатов магнитотеллурического зондирования в районе Калифорнии.

Позже, Ватанабе / 74 / также определил влияние частичного плавления на сопротивление базальта. Им установлено, что полное плавление вызывает уменьшение сопротивления на 1 порядок, как при атмосферном давлении, так и при  $p = 2$  ГПа. Отмечается слабое влияние давления на  $\rho$  во всем интервале температур и даже незначительное его уменьшение с давлением. В опытах с неконтролируемым  $R_{H_2O}$  сопротивление базальта было меньше  $\rho$  обезвоженного образца. Наличие незначительного количества воды понизило температуру плавления базальта. Согласно полученных данных, автор приходит к заключению, что влияние воды на величину  $\rho$  базальта больше, чем частичного плавления и давления на твердую фазу. Для построения температурного разреза нижней части коры Западной Канады он использовал данные для водосодержащего базальта, так как в случае обезвоженного базальта, получались слишком высокие температуры для рассмотренных глубин.

Для объяснения резкого уменьшения  $\rho$  (на 3 порядка) на глубинах 200-900 км Акимото и Фуисава /75/ исследовали переход синтетического фаялита оливиновой структуры в шпинелевую при давлениях до 6,2 ГПа и температурах до 1200°C. На изобаре, соответствующей 5,95 ГПа отмечено, резкое уменьшение (на 2 порядка) сопротивления при температуре 630°C. Микроскопический анализ продуктов эксперимента подтвердил полный переход фаялита из оливиновой структуры в структуру шпинели. Авторы исследовали также обратное превращение шпинель—оливин, который сопровождался резким увеличением  $\rho$ . Полученные результаты объясняются тем, что энергия активации шпинелевой модификации значительно меньше оливиновой, поэтому перестройка структуры обуславливает скачкообразное изменение  $\rho$ .

#### **1.5. О температурной зависимости диэлектрической проницаемости минерального вещества.**

Важной характеристикой горных пород является их диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ). Знание ее величины, а также характера температурной зависимости облегчает понимание механизма переноса зарядов и поляризационных эффектов в диэлектриках. Ниже рассматриваются основные виды поляризации, определяющие величину  $\epsilon$ , а также экспериментальные работы по изучению характера зависимости  $\epsilon$  минерального вещества от температуры, как наиболее важном внешнем факторе.

Известно несколько видов поляризации диэлектриков, проявление которых является функцией частоты электрического поля и кристаллографических особенностей вещества (параметров элементарных частиц и структуры вещества). В горных породах, представляющих собой многофазные системы, не исключено проявление основных видов поляризации, осложняющих температурную зависимость  $\epsilon$ . Ниже приводятся различные типы поляризации диэлектриков (в том числе и жидких) по /76/.

**Поляризация электронного смещения** представляет упругое смещение электронов относительно ядра в атоме или ионе под действием

электрического поля. Под поляризуемостью атома или молекулы принимается коэффициент пропорциональности между их электрическим моментом  $\bar{m}$  и напряженностью поля  $\bar{E}$  в центре диполя,  $\bar{m} = \alpha E$ . У веществ, обладающих чисто электронной поляризацией, диэлектрическая проницаемость с повышением температуры, вследствие уменьшения плотности вещества, падает. Давление же оказывает обратное влияние.

В том случае, когда под действием электрического поля ион одного знака смещается относительно иона другого знака наблюдается **поляризация ионного смещения**. Если в твердых диэлектриках проявляются оба вида поляризации, повышение температуры с одной стороны вызывает уменьшение плотности вещества, а с другой-ослабление упругих связей. Поэтому, если второе явление превалирует над первым, то с повышением температуры  $\epsilon$  должна расти. Необходимо отметить, что время установления поляризаций электронного и ионного смещения очень мало и равно соответственно  $10^{-15}$  сек. и  $10^{-12} - 10^{-13}$  сек.

**Релаксационная поляризация** связана с наличием в диэлектрике диполей, слабозакрепленных ионов, а также возбужденных тепловой энергией избыточных “дефектных” электронов или “дырок”. В зависимости от типа частиц, вызывающих поляризацию, наблюдается несколько его разновидностей.

**Дипольно – релаксационная поляризация** заключается в ориентации диполей в направлении поля. В слабых полях полной ориентировке препятствуют тепловое движение молекул и их взаимные столкновения. Следовательно, поляризуемость частиц с повышением температуры должна уменьшаться. Зависимость поляризуемости  $\alpha_d$  молекул от температуры в этом случае выражается следующей формулой:  $\alpha_d = \frac{\mu}{3kT}$

где  $\mu$ - электрический момент полярной молекулы.

**Ионно – релаксационная поляризация** состоит в некотором упорядочении под действием электрического поля слабо закрепленных

ионов, совершающих хаотическое тепловое движение. С увеличением температуры возрастает интенсивность теплового движения ионов и поляризуемость частиц падает. Последняя вычисляется по формуле:

$$\alpha_i = \frac{q^2 \delta^2}{12kT}$$

где  $q$  - заряд иона,  $\delta$  - длина свободного пробега.

**Электронно – релаксационная поляризация** наблюдается в веществах с электронной или дырочной проводимостью и возникает за счет возведенных тепловой энергией избыточных “дефектных” электронов или “дырок”. Для ее температурного хода характерен максимум, который может наблюдаться при низких температурах.

При наличии в веществе проводящих и полупроводящих включений под воздействием электрического поля в отдельных областях происходит медленное накопление зарядов, обуславливающих высоковольтную поляризацию (структурная поляризация). С увеличением частоты электрического поля влияние высоковольтной поляризации уменьшается и диэлектрическая проницаемость падает. Время установления релаксационной поляризации значительно больше времени установления поляризации электронного смещения. Поэтому при ее наличии  $\epsilon$  обнаруживает дисперсию в определенном диапазоне частот. Релаксационная поляризация характеризуется временем релаксации  $\tau$ . Это время, в течение которого электрический момент единицы объема уменьшается в  $e$  раз после снятия поля. Он связан с энергией активации  $E_0$  температурой  $T$  и частотой собственных колебаний  $U$  релаксирующих групп уравнением:

$$\tau = \frac{1}{2U} e^{\frac{E_0}{kT}}$$

Таким образом,  $\tau$  уменьшается с увеличением частоты собственных колебаний и температуры, но увеличивается с ростом энергии активации релаксирующих частиц.

Диэлектрическая проницаемость горных пород может быть рассчитана теоретически по данным о вещественном составе и диэлектрической проницаемости составляющих ее компонент. Хорошо известны в этом плане, теоретические работы Релея, Лихтенеккера /76/, В.И. Оделевского /77/ и др.

Релеем /76/ выведено уравнение, в котором не делается предположений о малости включений и учитывается взаимодействие последних. Предложенная Лихтенеккером /76/ формула дает наилучшую сходимость расчетных данных с экспериментальными для системы, представляющей неупорядоченную смесь двух компонент. При значительном различии диэлектрических проницаемостей компонент смеси наиболее эффективна формула выведенная В.И. Оделевским /77/.

Из числа последних работ следует отметить обзор Рейнольдса и Хью /78/, в котором приводятся выведенные различными авторами формулы с учетом влияния формы ориентированных и неориентированных частиц на  $\epsilon$  дисперсных систем. К сожалению, нет полной ясности, какие из них являются более перспективными и в какой мере.

В ряде работ /79-81/ сделана попытка оценить  $\epsilon$  для случая включений в виде неоднородных частиц. Задача о многослойном диэлектрическом эллипсоиде, находящемся во внешнем электрическом поле, рассмотрена в работе /79/. Автором получены формулы для диэлектрической проницаемости среды, содержащей неоднородные эллипсоидальные включения. Специальным случаем неоднородного диэлектрика является диэлектрик с плавно распределенной по толщине образца неоднородностью. Эта задача рассматривается в работе /80/. В обзорной монографии Т.Л. Челидзе, А.И. Деревянко и О.Д. Куриленко /81/ излагается электрическая спектроскопия макроскопически неоднородных систем

Из проведенного выше краткого обзора видно, что в настоящее время имеется обширный теоретический материал по оценке довольно сложных смесей и матричных систем.

Реальные же горные породы отличаются большим разнообразием как по количеству включений, так и по их геометрии и взаимному расположению. Поэтому наряду с теоретическими необходимо иметь и экспериментальные значения  $\varepsilon$  для оценки возможного предела колебания этого параметра у горных пород и минералов, характерных для различных глубин и регионов.

Для того, чтобы представить характер изменения  $\varepsilon$  с глубиной необходимо знать ее зависимость от температуры, частоты тока, влажности, анизотропии и давления. Этим вопросам посвящены работы [81-88, 19, 40, 41, 76]. Однако, накопленный в настоящее время экспериментальный материал еще не достаточен для их однозначной интерпретации. Особенно слабо изучено влияние анизотропии горных пород, а из внешних факторов - давления на величину  $\varepsilon$ . Из термодинамических параметров наиболее важным для  $\varepsilon$  глубинных пород является температура, так как согласно работам [19, 82] влияние давления на  $\varepsilon$  незначительно. Согласно [89],  $\varepsilon$  горной породы, обусловленная как быстро, так и медленно устанавливающейся поляризацией описывается следующей формулой:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{4\pi\theta\sigma_{abc}}{1 + \omega^2\theta^2} = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2\theta^2} \quad (3)$$

где  $\theta$  - постоянная времени,  $\sigma_{abc}$  - начальная проводимость абсорбционного тока.

Как видно, в формулу (3) температура явно не входит, но в ней имеются величины, сильно зависящие от нее, а именно  $\theta$  и  $\sigma_{abc}$ . Если действующее электрическое поле положить равным среднему макроскопическому, то

$$\theta = \tau = \frac{1}{2U} e^{\frac{E_0}{kT}} = B_1 e^B \quad (4)$$

В случае релаксационной поляризации  $\sigma_{abc} \cdot \theta = \frac{n_0 q^2 \chi^2}{12kT} = \frac{A}{T}$ , (5)

где  $\chi$  - расстояние между двумя возможными положениями иона. Формула (3) при подстановке в нее выражений (4) и (5) приобретает такой вид:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{4\pi A}{T \left( 1 + \omega^2 B_1^2 \exp \frac{2B}{T} \right)}$$

Из данного выражения следует, что при больших температурах или малых частотах второе слагаемое уменьшается, а при относительно низких температурах или больших частотах второе слагаемое увеличивается с температурой, следовательно  $\varepsilon$  растет. Таким образом зависимость  $\varepsilon = f(t)$  должна характеризоваться наличием максимума, который физически объясняется уменьшением времени релаксации с температурой. Экспериментальные данные подтверждают вышесказанное.

Горные породы являются сложными агрегатами, состоящими из смеси различных минералов, поэтому необходимо знать характер температурной зависимости диэлектрической проницаемости породобразующих минералов.

Рядом авторов / 83, 90 / были исследованы диэлектрические свойства монокристаллов кварца вдоль , осей второго и третьего порядка в функции температуры и частоты. В результате выявлено значительное различие в характере зависимости  $\varepsilon$  от температуры для двух основных кристаллографических направлений. Вдоль электрической оси сохраняет практически постоянную величину в значительно более широком интервале температур , чем вдоль оптической оси ( $\varepsilon_z$ ) /90/.

С увеличением частоты кривые сдвигаются в область высоких температур. Позже В.Г. Зубову с соавторами /83/ удалось выявить влияние ионных примесей на температурный ход  $\varepsilon_z$ . Путем отсоса ионов наложением постоянного электрического поля, направленного вдоль оптической оси кварца

при  $t = 600-700^{\circ}\text{C}$ , был получен кварц различной чистоты. По мере удаления ионов примесей кривые выполаживаются и после третьего цикла очистки в температурном ходе проявляются особенности изменения  $\epsilon_z$ , обусловленные фазовым переходом. В неочищенных кристаллах они маскируются действием примесей. Таким образом, увеличение  $\epsilon_z$  при повышении температуры, установленное Стюартом / 90 / и А. Т. Бондаренко / 91 /, следует отнести за счет наличия примесей.

Имеются сведения о температурной зависимости  $\epsilon$  искусственного рутила /92/. Она сильно растет с увеличением температуры. Следует отметить, что свойства диэлектриков с решеткой типа рутила в значительной мере определяются количеством и химической природой примесей. Незначительное количество последних приводит к искажению кристаллической решетки, что способствует возникновению релаксационных процессов за счет слабо связанных ионов /92/.

Э.И. Пархоменко / 93 / была исследована температурная, зависимость  $\epsilon$  более широкого круга минералов - актинолита, микроклина, роговой обманки, сподумена и энстатита при фиксированной частоте 1 кгц. Данные минералы обнаруживают широкий диапазон значений  $\epsilon$ , но общим для всех является сначала плавное, а при некоторой предельной температуре ( $t_p$ ) резкое увеличение диэлектрической проницаемости.

В работе / 25 / изучен минерал - тремолит, который обнаруживает слабую зависимость от температуры.

Н.И. Хитаров и А.Б.Слущкий / 41 / использовали изменение диэлектрической проницаемости в качестве индикатора для определения температуры плавления альбита и базальта при высоких давлениях, поскольку в этом случае отмечалось скачкообразное увеличение  $\epsilon$ . Здесь уместно отметить различную интенсивность изменения  $\epsilon$  аморфной и кристаллической разновидностей с ростом давления до 2 ГПа. Более сильное изменение  $\epsilon$  аморфного альбита объясняется авторами большей сжимаемостью стекол с давлением по сравнению с кристаллами.

Рассмотрим экспериментальные работы по исследованию диэлектрической проницаемости горных пород. В бывшем СССР первые систематические исследования температурной зависимости  $\epsilon$  горных пород были начаты в лаборатории высоких давлений ИФЗ АН СССР /76,82,86, 88,89,91 и др./.

А.Т.Бондаренко /91/ исследовал зависимость  $\epsilon$  кварцита, гранита, песчаника, диабазы и сиенита от температуры (до 800°C) на частоте 5 кгц. Характер зависимости  $\epsilon = f(t)$  для кварцосодержащих пород совпадает с данными для монокристалла кварца с примесями /83/. Интенсивное увеличение  $\epsilon$  при этом лежит в области 250-600°C. В частности, для гранитов оно проявляется после 450°C. Здесь определяющую роль, по-видимому, играют имеющиеся в кварце примеси, так как диэлектрическая проницаемость слюд остается постоянной в широком интервале температур, а у полевых шпатов с температурой увеличивается незначительно. В этой же работе отмечается петля гистерезиса для серпентинита при обратном ходе температуры после аномального увеличения  $\epsilon$  на несколько порядков при повышении температуры до 700°C. Это, видимо, связано с наличием рудной компоненты, обладающей полупроводниковыми свойствами. Кроме того, нельзя исключить влияние необратимого фазового перехода в серпентините.

В работе / 89 / на основании исследования диэлектрической проницаемости представителей различных классов пород от кислых до ультраосновных пород в широком интервале температур (200-1000°C) и частот ( $3 \cdot 10^1 - 10^5$  гц) впервые отмечается сильная дисперсия энергии активации, линейный характер связи между

$\lg \epsilon$  и  $\frac{1}{T}$  и зависимость  $\epsilon$  от  $E_0$ . Построенные кривые распределения  $\epsilon$  с глубиной позволяют оценить возможные значения этого параметра в пределах земной коры.

Одновременное измерение  $\rho$  и  $\epsilon$  пород позволило установить связь между ними с высоким коэффициентом корреляции  $r = 0,7-0,9$  /84/. Исследование взаимосвязи электрических параметров горных пород в

температурном поле было продолжено на примере исследования пород Украинского щита /53,85 /. Установлены также высокие значения коэффициента корреляции для зависимостей  $\lg \varepsilon = f(\lg \rho)$  и  $\lg \varepsilon_T = f(\lg \rho_T)$ . Это позволило получить для них статистические выражения, при использовании которых, как считают авторы, можно с высокой достоверностью по измеренным при определенных температурах значениям  $\rho$  пород оценить величину их диэлектрической проницаемости в аналогичных условиях.

Т.Л.Челидзе с соавторами /40/ экспериментально изучена температурная зависимость  $\varepsilon$  различных типов горных пород (андезитов, долеритов, гранитов, базальтов и д.р.), типичных для некоторых регионов Кавказа. Основные выводы работы подтверждают ранее полученные результаты, а именно высокий коэффициент корреляции между  $\rho$  и  $\varepsilon$  ( $r=0,8-0,9$ ), прямолинейный характер зависимости  $\lg \varepsilon = f\left(\frac{1}{T}\right)$ , совпадение температуры изломов прямых на графиках

$$\lg \rho, \varepsilon = f\left(\frac{1}{T}\right).$$

Описанный выше экспериментальный материал показывает, что диэлектрические характеристики, особенно коэффициент диэлектрических потерь, менее полно изучены при высоких  $T$ , чем электросопротивление. Поэтому экспериментальные данные еще не позволяют полностью объяснить поляризационные явления в минералах, а также характер ее температурной зависимости и величины  $t_{\pi}$ . Хотя имеются некоторые данные о влиянии примесей, например, на температурную зависимость  $\varepsilon$  кварца /83/, но в целом влияние химического состава, а также структурного фактора на  $\varepsilon$  минералов изучены слабо.

Проведенный выше анализ состояния исследований электрических свойств горных пород и минералов при высоких термодинамических условиях, позволил выделить следующие главные положения:

1. Выявлена определяющая роль химического и минерального состава в формировании  $\rho$  пород в широком диапазоне температур .
2. Показана важность контролирования парциального давления кислорода во время измерения сопротивления железосодержащих минералов и горных пород.
3. Наблюдается принципиально одинаковый характер зависимости  $\rho$  от температуры для образцов в виде монокристаллов и порошков , но степень влияния поверхностной проводимости на абсолютные значения сопротивления исследована еще не достаточно .
4. С увеличением температуры влияние давления на величину  $\rho$  минерального вещества уменьшается . В области высоких температур относительно большее влияние давления на величину  $\rho$  отмечается во время фазовых и структурных превращений .

Кроме того, рассмотренный материал показывает, что слабая изученность диэлектрических характеристик при высоких  $T$  не позволяет полностью объяснить поляризационные явления в минералах, а также характер температурной зависимости  $\varepsilon$  и величины  $t_{\pi}$  . Необходимо также отметить малочисленность информации о температурной зависимости  $\rho$  минералов. Имеющиеся в этом плане работы направлены на изучение единичных объектов. Более полное изучение электрических свойств силикатов требует исследования широкого круга минералов данной группы.

В большинстве случаев проявляется широкий диапазон значений  $\rho$  у однотипных горных пород. Поэтому при построении региональных геоэлектрических разрезов необходимо использование экспериментальных данных для горных пород, являющихся наиболее представительными для рассматриваемого региона, полученных в условиях, максимально приближенных к естественным.

## ГЛАВА 2

### Аппаратура и методика исследований

В связи с задачей исследования электрических характеристик вероятного вещества верхней мантии и некоторых глубинных минералов, возникла необходимость в создании новой установки, позволяющей моделировать соответствующие термодинамические условия, т. е. сочетать давление в пределах 0,1-2 ГПа с температурой до 1200 °С. Это потребовало ознакомления с различными конструкциями установок высокого давления. Подробный анализ подобных установок приведен в работах (94-96), поэтому ниже приводится лишь краткая характеристика некоторых установок и методик, использованных при изучении электрических свойств твердого вещества.

#### **2.1 Современные установки высокого давления для исследования электрических свойств веществ.**

Установки высокого давления по способу создания давления подразделяются на два класса:

Гидростатические, в том числе газовые, и квазигидростатические. При изучении электрических свойств применяются оба вида установок. Отличительной чертой первых является использование в качестве среды, передающей давление, соответственно жидкостей и газов. Из-за сложности конструкции и сборки гидростатических установок применение их ограничено пределом давлений в 1-1,5 ГПа. Использование их для получения более высоких давлений, из-за технических трудностей, носит единичный характер.

Ко второму классу относятся установки, где средой, передающей давление, служат пластичные твердые тела (пирофиллит, тальк, нитрид бора и др.) с малыми модулями сдвига. Это приводит к возникновению в камере сил трения, вследствие чего генерируемое давление несколько отличается от гидростатического и является квазигидростатическим.

Бриджмен /94 /, используя принцип “массивной поддержки”, создал установку, позволяющую достигать давления 20 ГПа (наковальни Бриджмена). Установка состоит из двух пуансонов-наковален в виде усеченного конуса, которые устанавливаются между траверсами пресса. По существу это аппараты с двумерным рабочим объемом, поскольку под давлением ячейка с образцом сплющивается до отношения ее толщины к диаметру порядка 1:50.

В последствии Дрикамером и др. /96/ для измерения электросопротивления, а также оптических свойств, ядерного магнитного и мессбауэрского резонансов, была разработана камера за основу конструкции которой приняты наковальни Бриджмена. Отличие наковален Дрикамера заключается в изменении внешней поддержки их конусных поверхностей. Разработанная установка служила для измерения электросопротивления до давлений 50 ГПа.

Весьма плодотворной оказалась идея аппарата типа наковальня с лункой, разработанного в Институте физики высоких давлений АН СССР. Она нашла продолжение в серии аппаратов (например, наковальня - тороид), способных обеспечить интервал давлений до 15 ГПа при температурах до 2000 °С с полезными рабочими объемами 0,1 - 6 см<sup>3</sup> и более. Автором совместно с Ю.С. Геншафтом была предпринята попытка использовать данный тип установок для исследования электрических свойств высокоомных веществ. Однако, низкое шунтирующее сопротивление изоляции и отсутствие возможности его повышения (так как ввод измерительных электродов в камеру осуществлялся через стенки нагревателя) не позволили проведение данных исследований.

В работе /97/ описана ячейка твердофазового аппарата наковальня – тороид, которая использовалась для исследования методом электросопротивления фазовых превращений в металлах. Она имеет следующие конструктивные особенности. Образец (металл) с квадратным сечением со сторонами примерно 1 мм свернут в виде разомкнутого кольца, к концам которого подведены электровводы. Держателем образца, а также электроизолятором

служит литографский камень . Графитовый нагреватель расположен внутри кольца из исследуемого металла . Измерение электросопротивления осуществлялось потенциометрическим методом на постоянном токе . При этом максимальное различие температур вдоль металлического образца не превышало 30°C при температуре 1000°C и давлении до 8 ГПа . Следует отметить , что подобная конструкция ячейки затрудняет ее использование для исследования электрических свойств диэлектриков , так как , во-первых , образец имеет сложную конфигурацию , что затрудняет его изготовление из минералов и горных пород , во-вторых, относительно большая длина исследуемого образца , а также небольшое поперечное его сечение существенно увеличивают измеряемое сопротивление и тем самым повышается требование к качеству изоляции . Размеры поперечного сечения ограничиваются оптимальными значениями температурного градиента , который существенным образом влияет на точность измерений .

Акимото и Фуисава / 75 / использовали тетраэдрическую установку для изучения полиморфного перехода оливин - шпинель методом электросопротивления при температуре до 1200°C и давлении 6,2 ГПа . Особенность конструкции ячейки заключается в следующем . Образец в пиррофиллитовом держателе помещен в графитовый нагреватель , выполненный в виде полого цилиндра . Ток к нагревателю подводится через поршни , для чего последние изолируются друг от друга . Ввод измерительных проводов в камеру осуществляется через отверстие в пуансонах , а в измерительную ячейку - через стенки нагревателя . Последнее по мнению автора является не совсем удачным приемом , так как при этом существенно уменьшается сопротивление шунта , а это в свою очередь понижает предельную величину измеряемого сопротивления.

Банди, Холлом и др. /96/, а также Вильсоном /98/ предложены конструкции твердофазовых аппаратов типа “белт “ и “гердл” , соответственно . Эти установки занимают промежуточное положение между

наковальнями Бриджмена и аппаратами типа цилиндр - поршень, и также успешно используются для электрических измерений /28, 30/.

Распространенным типом твердофазовых аппаратов являются установки типа цилиндр – поршень. Одноступенчатый аппарат данного типа, предложенный Бойдом и Ингландом /99/, позволяет получать в твердом сжимаемом материале давление до 5 ГПа при температуре до 1500°C. Конструкция установки предусматривает поддержку камеры с торцов при помощи одного пресса, а давление в камере создается действием на поршень второго цресса. Поддержка поршня осуществляется посредством специальных колец.

Двухступенчатый аппарат /100/ позволяет получать давление до 10 ГПа, за счет осуществления поддержки поршня по всей его высоте. Различные типы двухступенчатых аппаратов типа цилиндр - поршень были предложены Джордини и др. /101/, а также Брэдли и др. /102/.

В настоящее время в лаборатории высоких давлений ИФЗ РАН используются различные модификации аппаратов данного типа для изучения упругих и плотностных свойств горных пород как при комнатной температуре /103, 104/, так и при температурах до 600°C /105, 106/.

Подробнее остановился на анализе установки и методике исследования электросопротивления горных пород, разработанном А. Б. Слущким /107/. Она позволяет получать давления в твердой фазе до 3,5 ГПа при температурах до 1500°C. В настоящее время конструкция ячейки этой установки является наиболее совершенной и позволяет с довольно высокой точностью измерять сопротивление и емкость высокоомных минералов и горных пород. Установка используется автором для изучения фазовых превращений в минеральном веществе непосредственно в процессе эксперимента. Главная особенность конструкции, схема которой приведена на рис. I, заключается в камере высокого давления, состоящей из двух частей, изолированных друг от друга уплотнением из

пирофиллита . Ток к внутреннему нагревателю подводится через корпус камеры . Наличие уплотнения из пирофиллита , между двумя частями установки облегчает ввод в камеру высокого давления нескольких боковых термопар для измерения температуры стенок нагревателя . Благодаря учету погрешности их показаний из - за утечки тепла по проводам термопар автору удалось измерить температуру образца с точностью  $\pm 1,5 \%$  . При этом вертикальный градиент составлял 20 - 25 град/мм . Внутри нагревателя помещена измерительная ячейка в виде коаксиального цилиндрического конденсатора . В зазор между оболочками конденсатора , изготовленных из платиновой фольги запрессовывается исследуемый порошкообразный образец . Внешняя оболочка конденсатора заземляется на нижнюю часть корпуса камеры, а к внутренней оболочке приварены платиновая и платинородиевая проволоки , которые одновременно используются в качестве термопары и измерительных проводов . Для работы с составной камерой создана установка высокого давления, состоящая из трех прессов с независимым перемещением штоков , имеющие прямой и обратный ход . Наличие такого пресса позволило автору использовать камеру , в отличие от конструкции Бойда и Ингланда /99/ с двумя подвижными поршнями , что способствует более симметричному распределению давления относительно горизонтальной оси установки .

Измерение сопротивления и емкости осуществлялось при помощи мостовой схемы переменного тока на частотах  $10^3$  и  $10^4$  гц . Обладая бесспорными преимуществами перед ранее используемыми установками данный аппарат не лишен некоторых недостатков . Во - первых , отличается сложностью сборки и монтажа ячейки , во-вторых , использование порошкообразных образцов исключает возможность изучения анизотропии электросопротивления монокристаллов и горных пород .

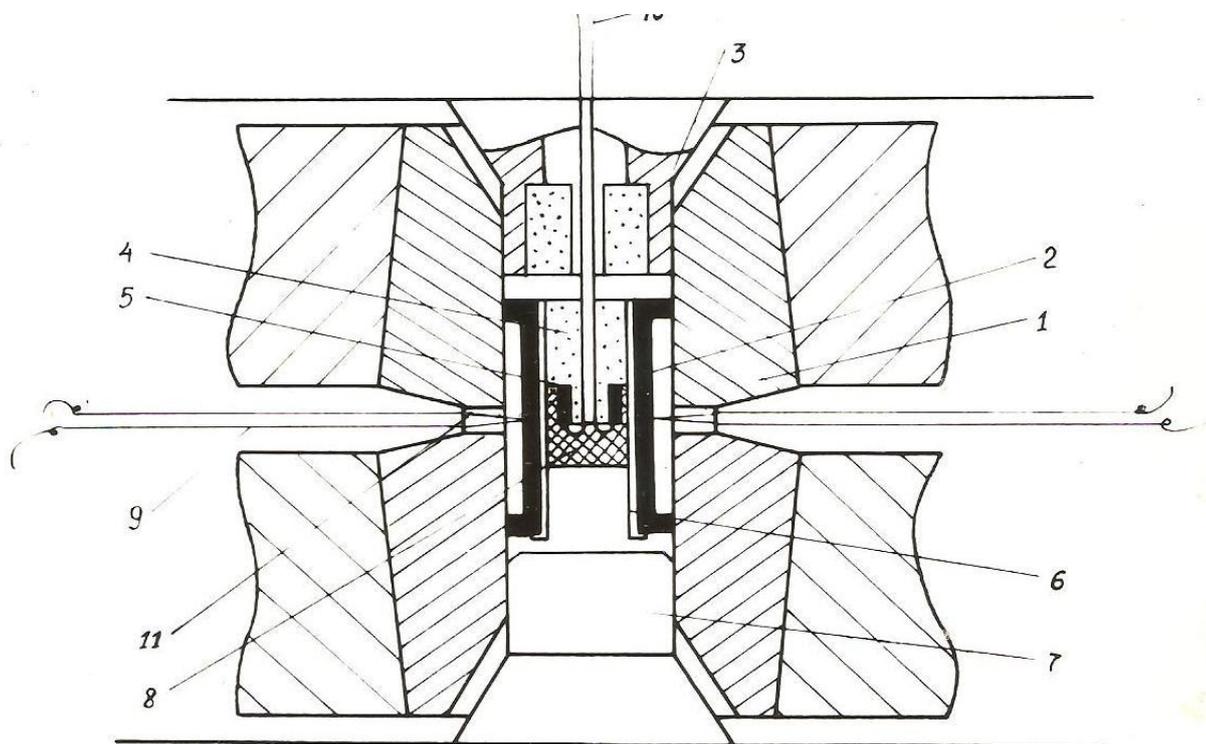


Рис.1. Схема камеры высокого давления /107/: 1-корпус камеры, 2-нагреватель, 3-поршень-электроввод, 4-изолятор из  $Al_2O_3$ , 5-внутренняя оболочка ячейки, 6-внешняя оболочка ячейки, 7-поршень, 8-образец, 9-боковая термопара, 10- центральная термопара, 11-уплотнение из

пирофиллита. Незаштрихованный объем заполнен средой, передающей давление (пирофиллит).

## **2.2 . Установка высокого давления и методика исследования электросопротивления горных пород при давлениях до 2 ГПа и температурах до 1200° С .**

В связи с тем , что камера высокого давления, ранее разработанная в лаборатории высоких давлений Института физики Земли и широко применяемая для исследования электрических свойств геологических объектов, ограничена пределом температуры в 650°С при давлениях до 2 ГПа /19/ , возникла необходимость в создании новой установки , позволяющей моделировать термодинамические условия , соответствующие большим глубинам/155,158,165/ .

Конструкция установки и измерительной ячейки, предназначенной для подобного рода исследований должна удовлетворять следующим требованиям :

1. Конструкция измерительной ячейки и качество электроизоляции должны позволить измерение электросопротивления высокоомных минералов и горных пород .
2. Для исключения эффекта поверхностной проводимости , осуществление исследований необходимо на монолитных образцах.
3. Создание в измерительной ячейке камеры минимально возможного температурного градиента .
4. Исключение диффузии графита в образец .
5. Предотвращение окисления железосодержащих образцов во время опыта .

Разработанная автором и отвечающая выше отмеченным требованиям установка высокого давления описана в работах [ 161, 164, 167 ], а также защищена рядом авторских свидетельств [ 165,168]. Ниже приводятся основные конструктивные особенности данной установки.

**Камера высокого давления.** Исходя из проведенного выше анализа, при выборе принципиальной схемы установки мы остановились на схемах, в которых осуществляется квазигидростатическое сжатие образца. Основой конструкции установки послужили квазигидростатические поршневые пьезометры, т. е. камеры типа цилиндр – поршень. Принципиальная схема и общий вид установки приведены соответственно на рис. 2 и 3. Камера представляет толстостенный многослойный сосуд, состоящий из рабочего цилиндра, двух оправок, служащих для боковой поддержки камеры и охранного кольца. Рабочий цилиндр изготовлен из сплава ВК-6. Боковые поддерживающие кольца 2 и 3 изготовлены из стали марки 45 ХМФА, термообработанной до твердости, соответственно  $R_c = 55$  и 43-45. Предварительный натяг деталей камеры достигался сопряжением их по коническим поверхностям под углом  $3^\circ$ . Запрессовка деталей камеры производилась в порядке от периферии к центру, а окончательная шлифовка рабочего канала осуществлена в собранном состоянии после запрессовки всех ее частей.

При выборе размеров рабочего канала исходили из условия достижения минимальных градиентов температуры в центре камеры без существенного при этом увеличения потерь давления на трение, а также обеспечения теплоизоляции стальных частей установки от нагревателя, для предотвращения их перегрева. При этом учитывалась необходимость создания надежной изоляции образца от диффузии графита. Для определения оптимальных размеров рабочего канала камеры, нагревателя и некоторых деталей установки была проведена серия методических опытов в двух камерах, отличающихся геометрией и размерами рабочего канала. В установках типа цилиндр - поршень самым слабым звеном, ограничивающим предел генерируемых давлений, является поршень. Определяющее влияние на прочность цилиндрического поршня наряду с материалом оказывают его размеры, а именно отношение диаметра ( $d$ ) к длине ( $l$ ), далее температура нагрева поршня во время опыта, а также

качества механической обработки его поверхностей . Учитывая данные , приведенные в работе / 41 / по оптимальному отношению  $\frac{d}{l}$  для поршней из твердого сплава нами выбраны размеры поршня из ВК – 20 с соотношением  $\frac{d}{l} \sim 1$ , как наиболее отвечающем требованию повышенной прочности. Давление в камере создавалось способом одностороннего сжатия под действием усилия пресса марки ДШБ – 200. Поршень и заглушка одновременно служили для ввода в камеру через отверстие в их центре термомпары и измерительного провода .

Подвод тока к графитовому нагревателю осуществлялся через заглушку и корпус камеры . Для контакта последнего с нагревателем использовалось стальное уплотнительное кольцо . Это позволило значительно понизить температуру подвижного поршня во время опытов .

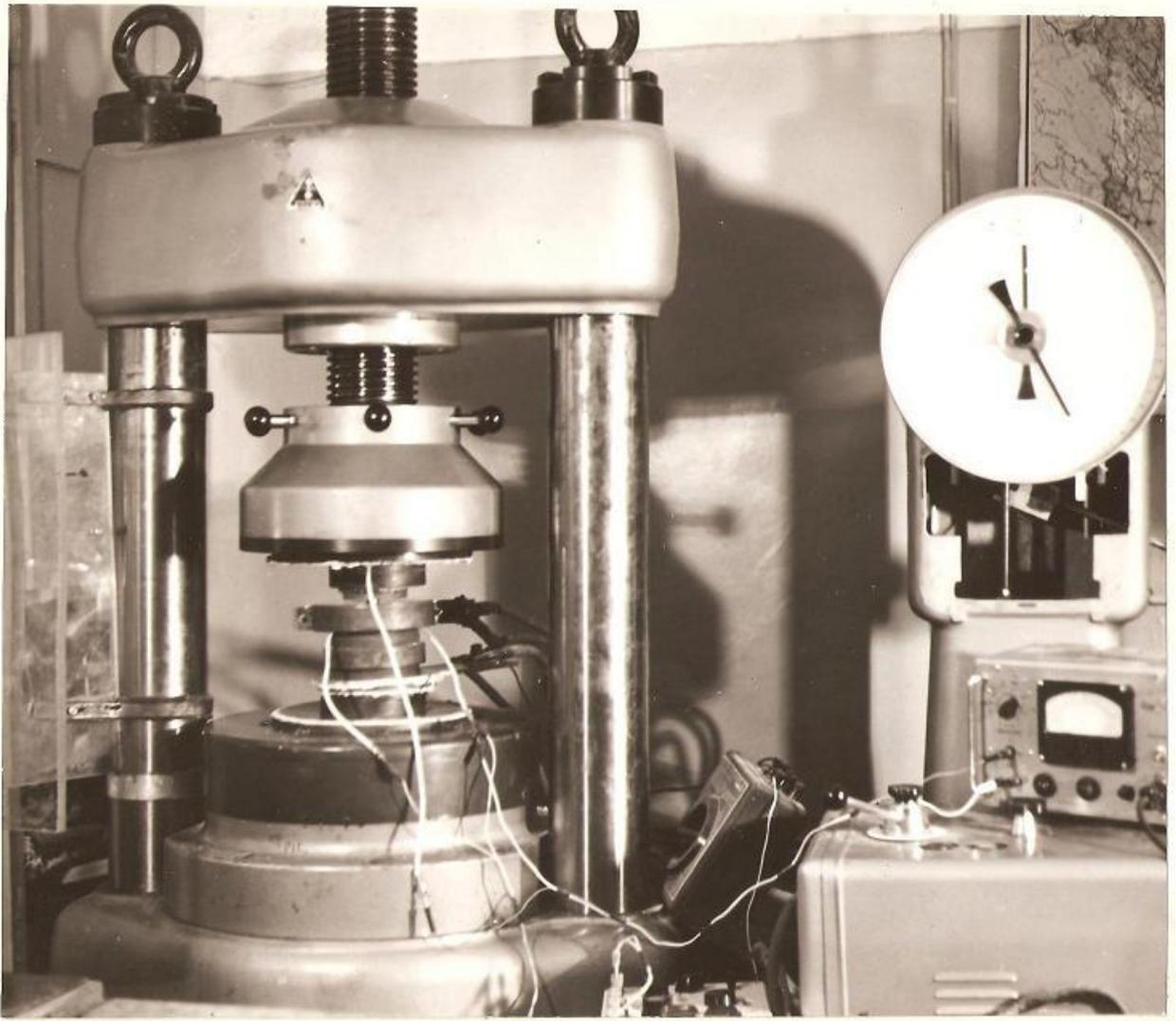


Рис. 2 Общий вид установки высокого давления.

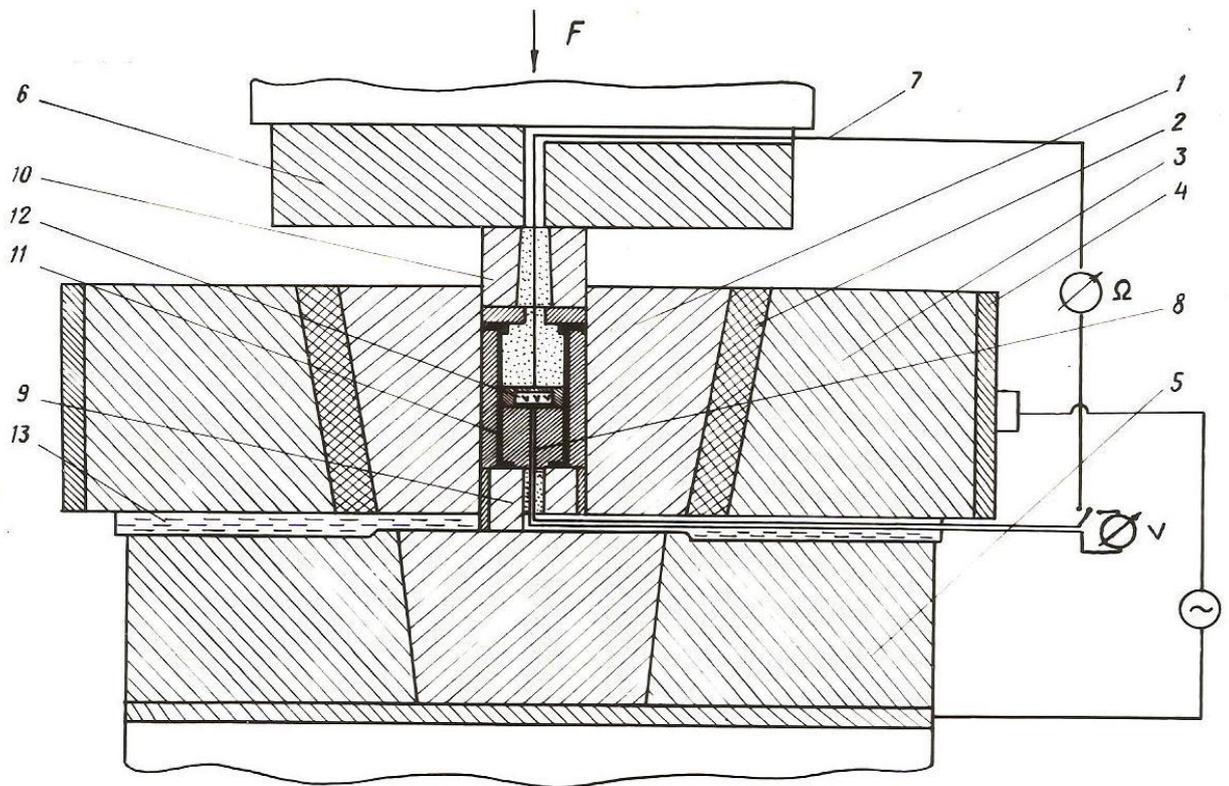


Рис.3. Принципиальная схема разработанной камеры и измерительной ячейки/165/: 1-рабочий цилиндр, 2 и 3-поддерживающие кольца, 4- охранный кольцо, 5 и 6-опорные плиты, 7-платиновый провод, 8-термопара, 9-заглушка, 10-поршень., 11- нагреватель, 12-образец, 13-изолятор из слюды.

Измерительная ячейка . При разработке конструкции измерительной ячейки (рис . 4 ) прежде всего были учтены требования , указанные выше . Оптимальные размеры отдельных ее деталей установлены экспериментальным путем .

За основу измерительной схемы принят двухэлектродный метод . Это позволило исследовать монолитные образцы относительно простой цилиндрической формы . В качестве электродов использовалась платиновая фольга толщиной 0,05 мм . Измерительными проводами служили термопара и платиновая проволока диаметром 0,3 мм . Средой , передающей давление и электроизолятором служили пиррофиллит и окись алюминия , соответственно . Образец изолировался от нагревателя кольцом из нитрида бора , а для предотвращения диффузии графита в образец через пиррофиллитовые детали , между ними помещен также слой из нитрида бора толщиной 1,5 мм .

При изучении влияния давления на сопротивление различных материалов необходимо , чтобы сопротивление изоляции (  $R_{\text{изол}}$  ) было на несколько порядков выше сопротивления исследуемого образца (  $R_{\text{обр}}$  ) , т . е .  $R_{\text{изол}} \geq R_{\text{обр}} \cdot 10^2$  . При измерении сопротивления высокоомных материалов ситуация несколько усложняется , так как сопротивление образца в этом случае часто соизмеримо с сопротивлением изоляции . Однако , условие  $R_{\text{обр}} \ll R_{\text{изол}}$  могло быть достигнуто путем снижения температуры поршня , а также использования для электроизоляции материалов с максимально большим удельным сопротивлением во всем интервале рабочих температур . Все это потребовало выполнения дополнительных опытов по опробованию различных материалов и внесения соответствующих конструктивных изменений . В результате было установлено , что пониженные значения  $R_{\text{изол}}$  , наблюдаемые в первых методических опытах , в интервале 200 -1200° С обусловлены , во-первых , недостаточно высоким сопротивлением между корпусом подвижного поршня и измерительным проводом . Кроме того , понижению

сопротивления изоляции способствовал перегрев поршня во время опыта . Во-вторых , обнаружено относительно низкое сопротивление между образцом и нагревателем . Отмеченные недостатки , были устранены путем использования в поршне изоляции из спеченой окиси алюминия диаметром 7,5 мм и понижения температуры поршня . Последнее было достигнуто, как уже указывалось выше , за счет подвода тока к нагревателю через корпус камеры и изоляции поршня от нагревателя диском из пиррофиллита толщиной 4 мм . В результате температура поршня во время опытов не превышала  $500^{\circ}\text{C}$  . Все это повысило величину  $R_{\text{изол}}$  примерно на 2,5 порядка . Причем , для предотвращения выжимания изоляции из отверстия в поршне их соприкасающимся поверхностям была придана коническая форма с углом в  $4^{\circ}$  . Увеличение толщины изоляционного кольца из нитрида бора до 2 мм повысило сопротивление между образцом и нагревателем , а следовательно , и величину  $R_{\text{изол}}$  , еще на пол-порядка .

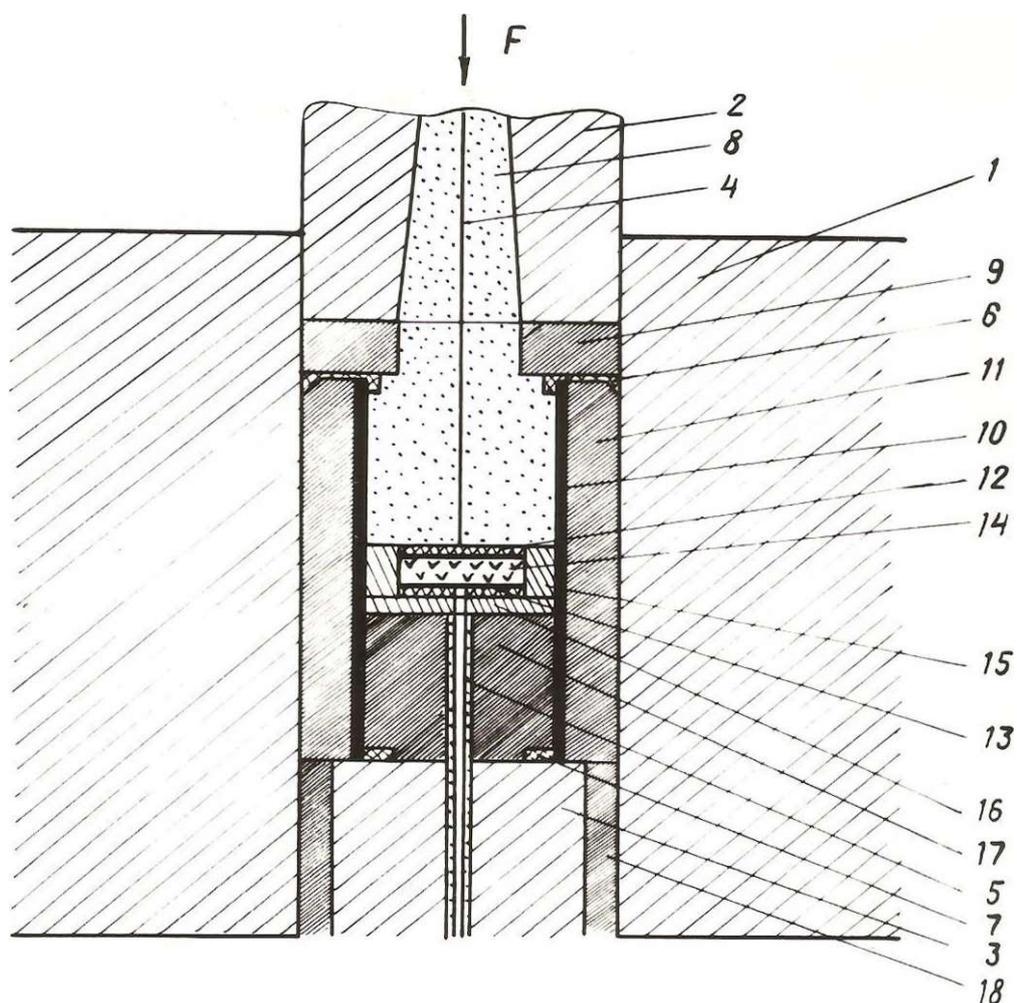


Рис.4. Схема измерительной ячейки/165/: 1-корпус камеры, 2- поршень, 3- заглушка, 4-измерительный платиновый провод, 5-термопара, 6-уплотнительное кольцо, 7-стальной контакт, 8-изолятор из  $Al_2O_3$ , 9-диск из пирофиллита, 10-нагреватель, 11-внешний пирофиллитовый цилиндр, 12-стальное кольцо, 13- электрод, 14-образец, 15-кольцо из нитрида бора, 16-диск из нитрида бора, 17-пирофиллитовый цилиндр, 18-пирофиллитовое кольцо.

Таким образом предложенная конструкция ячейки позволила исследовать породы с сопротивлением при  $1200^{\circ}C$  до  $10^5$  Ом.

В заключение остановимся на некоторых особенностях нагревателя. В первых методических опытах для предотвращения загрязнения образца были использованы составные нагреватели (графит – металл , графит – платина). Предел генерируемых температур при этом ограничивался  $750 - 800^{\circ}C$  , а в отдельных случаях  $900^{\circ}C$  , но во всех случаях нагреватель неизменно разрушался . Причина заключалась в резком ухудшении контакта

металл - графит даже при незначительной деформации ячейки во время опыта . Это способствовало разогреву контакта до температур, превышающих температуру плавления металла, что приводило к разрыву электрической цепи.

В связи с этим предпочтение было отдано чисто графитовому нагревателю. Загрязнение образца , наблюдаемое в первых опытах , было устранено предварительным отжигом всех деталей ячейки при температурах до  $1000^{\circ}\text{C}$  , а также , как отмечалось выше , увеличением толщины изоляции между нагревателем и образцом до 2 мм. Это потребовало увеличения внутреннего диаметра нагревателя до 12 мм , что в свою очередь не могло не отразиться на распределении температуры в камере . Отмеченный недостаток был частично скомпенсирован уменьшением оттока тепла через стенки камеры за счет увеличения толщины внешнего пиррофиллитового цилиндра до 3,3 мм .

Таким образом , проведенный выше краткий анализ всех деталей ячейки показал , что установленные экспериментальным путем их оптимальные размеры , предусматривают использование камеры с диаметром рабочего канала 20 мм . Использование графитового нагревателя с внутренним диаметром **12** мм и длиной 36 мм при толщине стенок 0,7 мм позволяет генерировать в центре камеры температуру до  $1200^{\circ}\text{C}$  . Эффективность его при этом составляет 0,8 Вт/град.

**Система электропитания.** Создание в камере высокой температуры короткозамкнутым нагревателем ( учитывая небольшое сопротивление последнего ) требует пропускания через него больших токов . Следовательно , электрическая схема должна предусмотреть трансформатор с высоким коэффициентом трансформации , а также обеспечивать плавное регулирование подводимого тока . Этим требованиям отвечает система питания , схема которой представлена на рис . 5. Получение рабочих температур до  $1200^{\circ}\text{C}$  потребовало подвода к нагревателю мощности в 1 кВт .

Автотрансформаторы Тр - 1 и Тр - 2 марки Е 10 – 250 , подключенные к сети с напряжением 220 в , позволяют плавно регулировать напряжение в первичной цепи основного силового трансформатора Тр - 3 марки ОСУ 20/05 , со вторичной обмотки которого питание подается на нагреватель . Амперметр  $A_1$  марки Д 553 служит для контроля равномерного нагружения трансформаторов Тр - I и Тр – 2 . Вольтметр V марки Ц 435 и амперметр  $A_2$  марки Д553 с трансформатором тока УТТ - бм служат для измерения , соответственно , падения напряжения во вторичной цепи трансформатора Тр – 3 и силы тока , потребляемого нагревателем .

**Определение температуры .** Высокая точность определения термодинамических параметров эксперимента при изучении физических свойств горных пород является главным условием лабораторных исследований . Несмотря на то, что в последнее время достигнут большой прогресс в решении этого вопроса , проблема точного измерения температуры и давления в установках квазигидростатического сжатия до конца не разрешена . Поэтому в работе уделено внимание решению данного вопроса .

Точность измерения температуры в реакционной зоне камеры определяется учетом влияния давления на э. д. с. термопар и утечкой тепла по термопарам .

В настоящее время имеется несколько методов измерения температуры . В работах / 75 / и /101/ определение температуры в камере производится по величине мощности подводимого к нагрева телю тока , согласно результатам градуировки при сравнительно невысоком давлении. По данным Стронга / 108 / точность определения температуры по такому методу составляет 1 – 2 % , однако , в работе / 41 / показано , что при самом тщательном изготовлении нагревателей , точность измерения температуры при 1500°С составляет около 5 % .

Из анализа различных методических приемов наиболее приемлемым для квазигидростатических установок является измерение температуры термопарами. При этом имеется несколько различных способов ввода термопар в камеру / 99, 108, 109 /.

Учитывая конструктивные особенности разработанной установки, сочли наиболее приемлемым осуществить ввод термопар через отверстие в поршне.

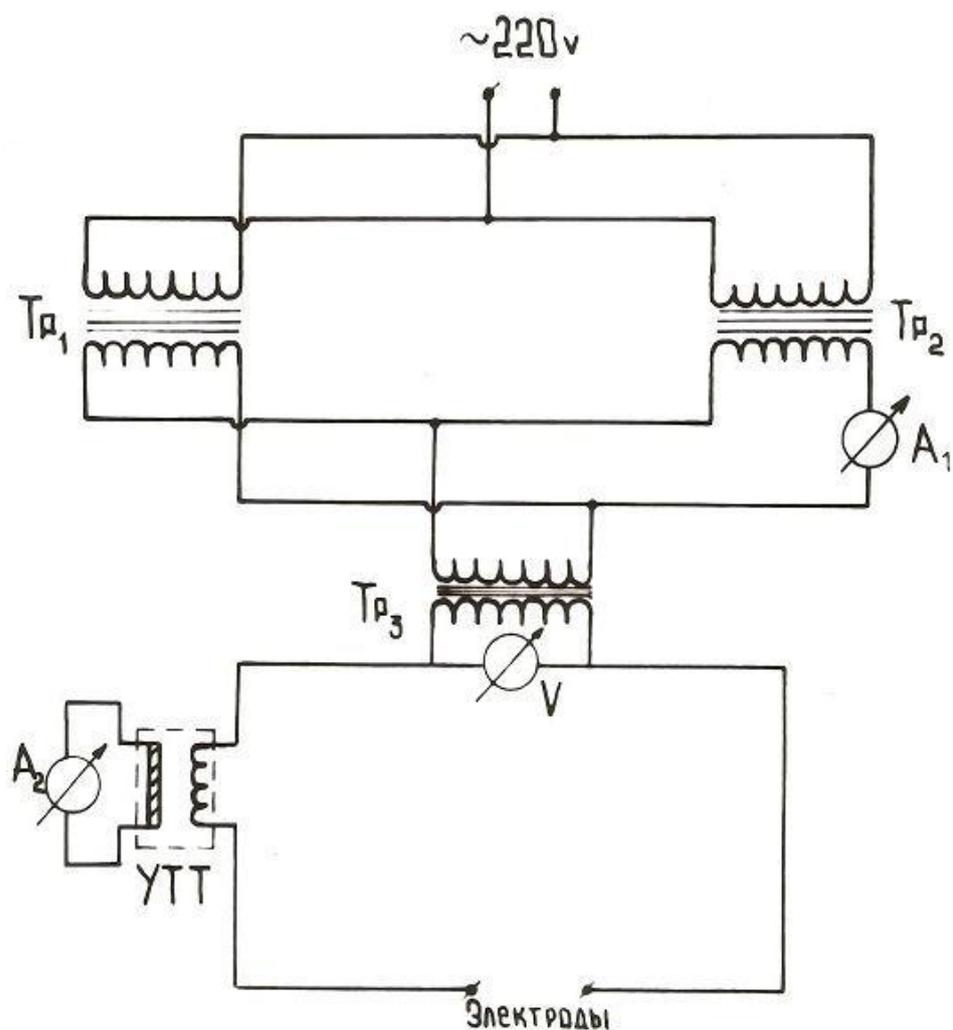


Рис 5. Схема электрическая нагревательной системы установки высокого давления.

При исследовании электрических свойств диэлектриков при высоких термодинамических параметрах необходимо, чтобы погрешность в измерении температуры не превышала  $\pm 1,5\%$ . Кроме требования точного измерения температуры следует также знать распределение температурного поля в камере, т. е. величину градиента температуры в образце. Для уменьшения оттока тепла по подводящим проводам измерение температуры в процессе эксперимента производилось одной термопарой, без горячего спая, путем замыкания цепи термопары через платиновый электрод. Нами использовалась термопара диаметром 0,3 мм из

Pt-Pt10%Rh. При этом, исходя из малого диаметра измерительных проводов, считали утечку тепла незначительной [41] и поэтому соответствующая поправка в измерения температуры не вводилась. Отсутствие контроля за температурным градиентом непосредственно во время эксперимента поставило нас перед необходимостью постановки специальных градуировочных опытов с целью определения температурного поля в объеме образца. Для ограничения при этом числа токовводов в камеру вертикальный и радиальный градиенты определялись в разных экспериментах. Градуировочные опыты проводились следующим образом. Сначала была определена максимально горячая точка вдоль вертикальной оси камеры. Затем были введены две термопары Pt-Pt10%Rh диаметром 0,3 мм, одна из которых помещена в указанную точку. При измерении вертикального градиента, спай другой термопары устанавливался сначала на расстоянии 1 мм, а затем 1,5 мм от спая центральной термопары вдоль вертикальной оси.

Горизонтальный градиент определялся также в двух точках, на расстоянии 2 мм, а затем 2,5 мм от центра по радиусу камеры при давлениях 0,5 и 1,2 ГПа. Градуировочные опыты показали, что при температуре 1200°С величина вертикального и горизонтального градиентов в центре камеры равны 15 град/мм и 11 град/мм, соответственно. Поскольку эти значения

температурных градиентов ограничивали размеры исследуемых образцов и исключали возможность изучения крупнозернистых пород, на платиновых электродах были установлены металлические шайбы толщиной 0,5 мм. Их высокая теплопроводность способствовала уменьшению вертикального и горизонтального градиентов до 7 и 5 град/мм, соответственно. Это позволило исследовать образцы диаметром 8 мм и высотой до 2 мм.

Другим фактором, понижающим точность измерения температуры в камере высокого давления, является влияние давления на термо-э.д.с. термопар. Впервые этот вопрос был исследован Бриджменом /96/ при давлениях до 1,2 ГПа и при температурах до 100°C. Затем Берч / 110 / выполнил опыты в изотермическом режиме при более высоких температурах ( $t = 100, 336, 470^\circ\text{C}$ ) и давлениях до 400 ГПа. Банди / 111 / провел исследование влияния давления на величину т.э.д.с. различных термопар при давлениях до  $10^4$  МПа, но только при одной разности температур  $\Delta t = 100^\circ\text{C}$  между горячим спаем термопар и электровводом. Попытка экстраполяции этих результатов на более высокие температуры не имела достаточных оснований. В связи с тем, что вопрос влияния давления на т.э.д.с. термопар до настоящего времени окончательно не решен, соответствующая поправка на показания термопар нами не вводилась.

**Определение давления.** Использование твердофазовых аппаратов для физических экспериментов при высоких давлениях и температурах выдвинуло ряд методических проблем, из которых вероятно наиболее сложной является определение давления при высокой температуре.

При комнатной температуре давление в камере определяется по результатам градуировки по реперным точкам переходов в  $V_i$ ,  $T_e$ ,  $V_a$  и др., установленных Бриджменом / 112 / и уточненных Кеннеди и Ламори / 113 /. Однако, при высоких температурах, вследствие изменения сжимаемости, вязкости и термического расширения передающей среды, давление в камере может превышать давление при комнатной температуре

на несколько десятков процентов. Различные методы оценки давления в камере при высоких температурах описаны в работах /41, 114-116/.

А. Б. Слуцким / 41 / для определения потерь на трение в камере при температуре до 1500°C предложен метод пережима. Суть его заключается в том, что камера устанавливается между двумя траверсами гидроагрегата, каждый из которых представляет собой отдельный пресс. При создании давления в камере только одним прессом, по показаниям манометра другого пресса определяется часть усилия, передаваемого на него. Допуская, что потери на трение в системе симметричны относительно центра камеры, поправка считается равной половине значения разности между показаниями обоих манометров. Поскольку такой пережим можно осуществить при любых температурах, этот метод позволяет определить потери на трение во всем рабочем диапазоне давлений и температур.

Л.Ф. Верещагин с сотрудниками / 115 /, используя метод свободного поршня, разработал прибор для измерения в камере давления до 10 ГПа при температуре до 2000° С. Измерительный поршень прибора помещается в отверстие пуансона. При помощи манометра, соединенного с измерительным поршнем, регистрируется сила воздействия передающей среды на него. Описанный прибор позволил авторам измерить давление с точностью до 1%.

Кроме рассмотренных выше "механических" способов в последнее время большое распространение получили реперные методы тарировки давления при высоких температурах. Наиболее хорошо изученной в этом отношении является температурная зависимость равновесий  $\alpha$ -кварц - коэсит и коэсит – стишовит / 116 / . Поскольку переход кварца в другие полиморфные модификации происходит при давлениях, превышающих диапазон наших исследований, использование его в данном случае оказалось нецелесообразным.

Наиболее приемлемым с этой точки зрения явилось использование кривой зависимости эвтектической температуры плавления смеси NaCl –NaF от

давления, определенной Ки – тай – кимом и др, / 117, 118 / . Тарировочные опыты нами были проведены в два этапа и описаны в работах [161,162,164,172] . На первом этапе приготовлена механическая смесь данных веществ, взятых в виде порошка в пропорциях : NaCl – 19,1391 г. и NaF -  $7,2432 \pm 0,0001$  г. Затем путем плавления и последующей закалки получена указанная выше эвтектическая смесь . Путем неоднократных измерений методом электросопротивления определялась температура плавления смеси при атмосферном давлении, которая оказалась равной  $680^\circ \pm 5^\circ \text{C}$  по / 117/ . Учитывая точность наших измерений ( $\pm 5^\circ \text{C}$ ), сходимость полученных результатов можно считать удовлетворительной .

Второй этап тарировочных опытов состоял в непосредственном определении давления в горячей камере . Точка плавления порошкообразного образца из приготовленной смеси фиксировалась по скачку электросопротивления при четырех значениях номинального давления  $p_n$  (давления поршня) - 0,5, 1,0, 1,5 и 2,0 ГПа . Конструкция ячейки при этом сохранялась прежней . После сборки и уплотнения всей системы при предельных нагрузках и понижения давления до 0,1 ГПа, оно вторично повышалось, но до 0,5 ГПа для получения данных при цикле нагружения . Далее осуществлялось медленное повышение температуры до момента плавления с последующим ее понижением на  $20^\circ - 30^\circ \text{C}$  и одновременным увеличением давления на 0,4 - 0,5 ГПа для кристаллизации расплава. Затем температура снова повышалась до первоначальной, а плавление фиксировалось уже в цикле понижения давления . Таким образом были определены точки плавления смеси для циклов нагрузки и разгрузки . Результаты опытов приведены в таблице 1 и на рис . 6. Поправка при  $t_{пл} = 1144^\circ \text{C}$  определялась по плавлению NaCl /117/ . Как видно, точки плавления определенные в режимах нагрузки и разгрузки несколько отличаются друг от друга .

№	t <sub>пл</sub> , °С	p <sub>ист</sub> , ГПа	При нагружении			При разгрузении		
			p <sub>н</sub> , ГПа	Δp, ГПа	Δp, %	p <sub>н</sub> , ГПа	Δp, ГПа	Δp, %
1.	760±15	0,458	0,5	0,042	8,5	0,415	0,043	10,0
2.	825±15	0,92	1,0	0,08	8,0	0,84	0,08	9,6
3.	880±15	1,39	1,5	0,11	7,4	1,276	0,114	8,9
4.	923±15	1,86	2,0	0,14	7,0	-	-	-
5.	1144±20	1,894	2,0	0,106	5,3	-	-	-

Таблица 1.

Действительно, давление на образец в аппаратах типа цилиндр - поршень определяется введением к номинальному давлению поправок на потери усилия по преодолению трения поршня и сжимаемой среды о стенки цилиндра, а также внутреннего трения передающей среды. В цикле нагрузки давление на образец равно давлению, развиваемому поршнем, минус поправки на трение. При обратном ходе поршня (разгрузке) часть усилия сжатой среды расходуется на преодоление собственного трения и трения о стенки цилиндра, т. е. давление на образец в этом случае больше номинального на величину потерь на трение. Следует отметить, что при высоких температурах определение соотношения между номинальным давлением и давлением на образец осложняется еще термическим расширением материалов оснастки, приводящим к увеличению и перераспределению давления в аппарате, величина же номинального давления приближается к истинному.

Таким образом, калибровка аппаратов цилиндр - поршень основана на допущении, что потери усилия на преодоление трения в циклах нагрузка - разгрузка равны. Отсюда разность между номинальными давлениями, соответствующими одному и тому же давлению на образец

, должны представлять собой двойную величину поправки на трение , т. е.  $\Delta p_{\text{нагр.}} = \Delta p_{\text{разгр.}}$  . Однако , как видно из таблицы 1, величины поправок в циклах нагрузки и разгрузки несколько отличаются . Эта разница и определяет точность измерения давления в камере при данной температуре в изотермическом режиме исследований . Однако , основная масса экспериментов была проведена в изобарическом режиме , поэтому погрешность определения давления увеличивалась до 3 % . При предельных давлениях в 1,5 ГПа она составляет менее 0,05 ГПа . Во всех градуировочных опытах монтаж ячейки , а также методика нагрева и создания давления были максимально приближены к условиям эксперимента .

**Методика проведения опыта.** Рассмотрим методику проведения опытов на разработанной установке , так как она также определяет достоверность получаемых результатов .

После монтажа ячейки , камера высокого давления устанавливается между траверсами прессы . Затем производится сжатие всей системы при усилии 3 – 4 т для получения надежного контакта между нагревателем и токовводами . После этого подается ток на нагреватель и осуществляется разогрев камеры до температуры 400° С для еще одного цикла просушки исследуемого образца и всех деталей ячейки . После просушки , которая контролировалась стабилизацией значений сопротивления при данных температурах во времени , производилось несколько циклов обжатия всей системы при предельных давлениях .

Дальнейший подъем температуры при фиксированном давлении осуществлялся со скоростью , обеспечивающей стабильность во времени измеряемых значений сопротивления . Измерения проводились на постоянном токе и начинались при температурах выше 400° С . В процессе опыта термопара , поочередно подключалась то к термометру марки Еб - 3 для измерения сопротивления , то к потенциометру марки ПП - 63 для измерения температуры . Точность измерения сопротивления в диапазоне

$10^4 - 10^9$  Ом составляла  $\pm 1,5 \%$ , а выше  $10^9 \pm 2,5 \%$ . Для предотвращения электролиза образца последний подключался к измерительной схеме лишь в момент снятия отсчета. При этом, для устранения поляризационных эффектов сопротивление определялось по его среднему значению, измеренному при прохождении тока в двух взаимно противоположных направлениях.

Эксперименты проводились либо при постоянном давлении и переменной температуре (изобарический режим), либо при фиксированной температуре и изменяющемся давлении (изотермический режим).

### **2.3. Установка и методика исследования электросопротивления при высоких температурах (до $1000^\circ\text{C}$ ).**

Для изучения электрических свойств минералов и горных пород при атмосферном давлении в температурном диапазоне  $150 - 1000^\circ\text{C}$  использовалась установка и методика, разработанная в ИФЗ РАН /19/. Схема установки дана на рис. 7а. Для нагревания применялась специально изготовленная электропечь. Спираль ее из нихромовой проволоки сопротивлением  $10-12$  Ом намотана бифилярно на кварцевую трубку диаметром  $40$  мм и высотой  $180$  мм. Тепловой изоляцией служил асбест толщиной  $50$  мм. Печь питалась от сети напряжением  $127$  В через трансформатор РНО-250-2. Максимальный ток при  $t = 1000^\circ\text{C}$  составлял  $5$  а.

В наших опытах в качестве электродов служила платиновая фольга толщиной  $0,05$  мм, которая прижималась к напыленной платиной поверхности образца усилием  $15-20$  кГ.

Образец горной породы с электродами монтировался горизонтально между двумя керамическими дисками, которые являлись изоляторами и одновременно служили для улучшения контакта между электродами и образцом. Платиновые электроды, изоляторы и образец монтировались между керамическими держателями в виде цилиндров диаметров  $25$  и длиной  $150$  мм. Образец вместе с держателями зажимался в кронштейн,

в верхней части которого находился стакан с пружиной для создания равномерной и постоянной в течение всего опыта нагрузки на образец. Для измерения температуры применялась платино - платинородиевая термопара, спай которой находился в отверстии керамического диска. Это позволило с достаточно высокой точностью ( $\pm 5^\circ\text{C}$ ) измерять температуру образца при помощи потенциометра марки ПП – 63.

Исследования проводились на образцах, вырезанных из блоков горных пород в виде дисков диаметром 20 - 30 мм и высотой от 3 до 5 мм. При этом размеры образца выбирались с таким расчетом, чтобы его высота в несколько раз превышала размеры зерен для исключения превалирующей роли отдельных минералов или их случайного сочетания, а также неоднородности структуры. Рабочие поверхности образцов шлифовались и расхождение в параллельности граней составляло не более  $\pm 0,01$  мм.

Для измерения электросопротивления использовались одновременно два метода: метод постоянного и переменного тока. Измерение сопротивления на постоянном токе проводились по методике, описанной в предыдущем разделе. Мостовая схема, используемая при измерениях на переменном токе, дана на рис. 7 б. Ввиду проявления частотной дисперсии электросопротивления горных пород, особенно заметной на частотах ( $f$ ) выше  $10^3$  гц, измерения проводились при  $f = 10^3$  гц. Это позволило исключить влияние высоковольтной поляризации на полученные результаты. Отсчет снимался компенсационным методом, при этом сопротивление образца рассчитывалось по формуле:

$$R_x = \frac{R_N \cdot R_{N'}}{R_N - R_{N'}}$$

Расчет  $\varepsilon$  в случае цилиндрических образцов производился по следующей формуле:

$$\varepsilon = \frac{14,4 \cdot h}{d^2} C_x$$

где  $C_x$ ,  $h$ ,  $d$  - соответственно емкость, высота и диаметр образца.

Для равномерного распределения температуры образец выдерживался при постоянной температуре от 5 до 15 минут в зависимости от его размера, а перед началом измерения для полного удаления влаги выдержка образца при температурах 120 – 140°С составляла несколько часов.

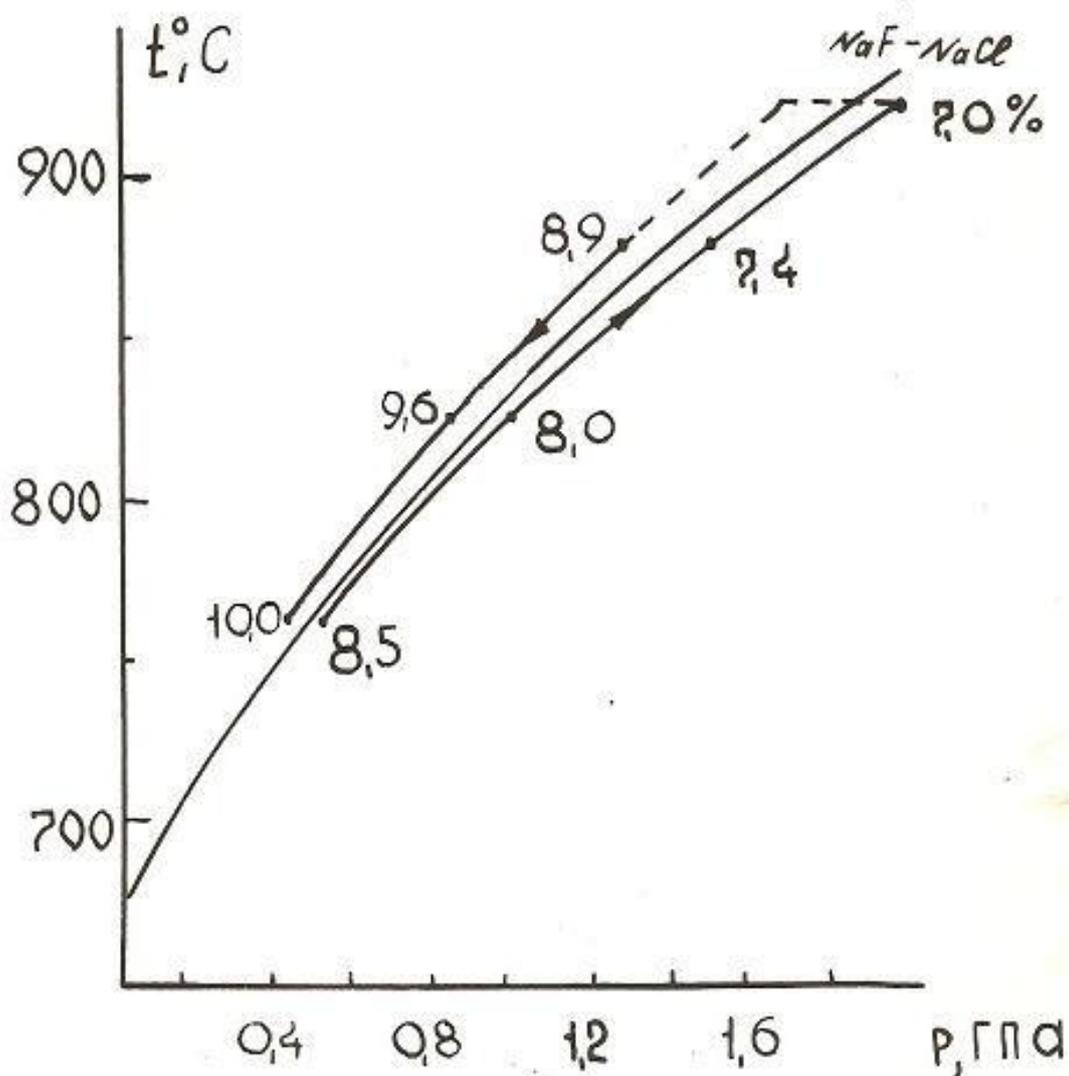


Рис. 6. Зависимость температуры плавления эвтектической смеси NaF-NaCl от давления /117/ и величина поправки к номинальному давлению в циклах нагрузка-загрузка.

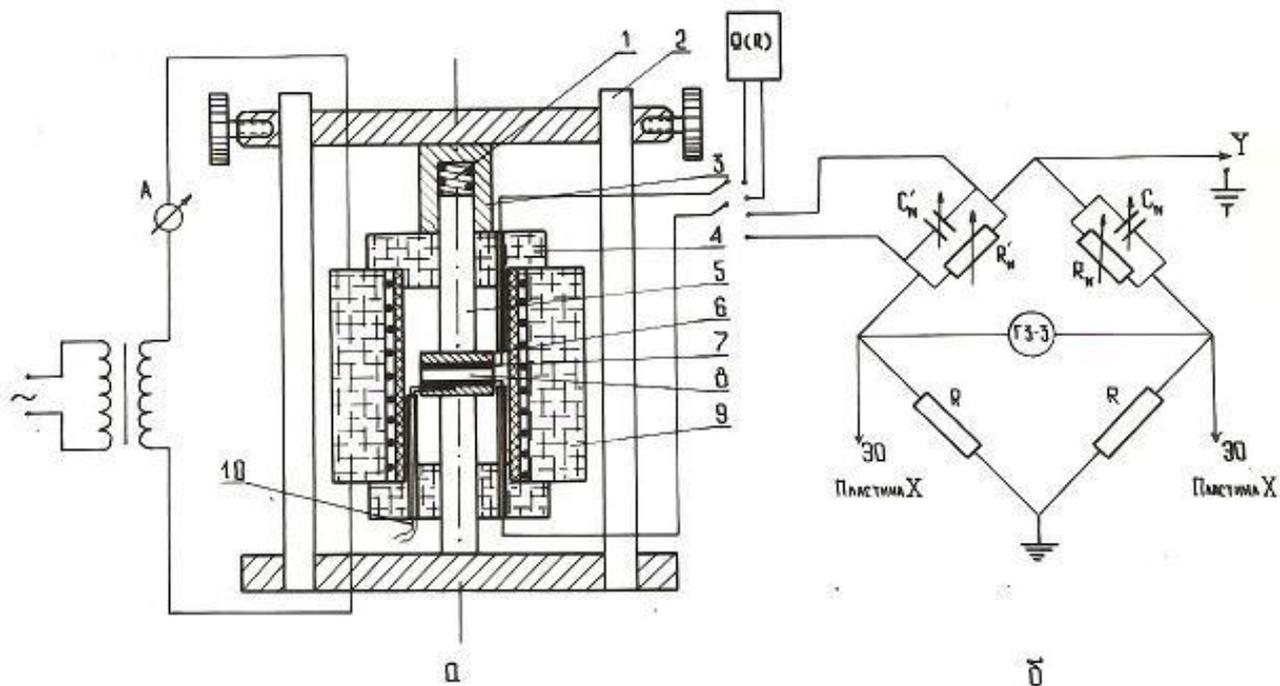


Рис. 7. Схема установки для измерения электрических свойств горных пород при температурах до 1000°C/19/: 1-пружина, 2- стальной кронштейн, 3- стальной цилиндр, 4- керамическая втулка, 5- цилиндр из керамики, 6- диск из керамики, 7- электрод из платины, 8- образец, 9- печь, 10 – термопара.

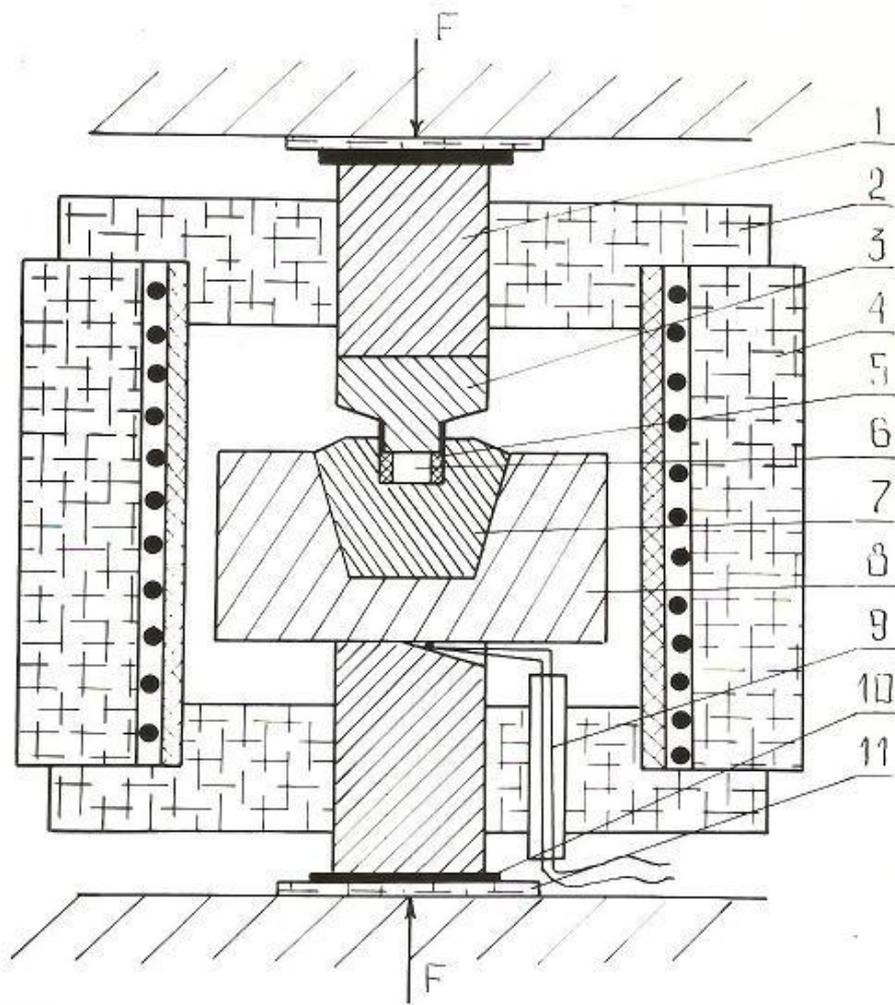


Рис.8. Схема установки высокого давления для исследования электрических свойств горных пород при давлениях до 2 ГПа и температурах до 650°C/19%: 1-металлический цилиндр, 2- керамическая втулка, 3- пуансон, 4- печь, 5- пиррофиллитовое кольцо, 6 – образец, 7- матрица, 8- поддерживающее кольцо, 9 – термопара, 10 – электрод, 11 – электроизолятор из слюды.

## **2.4. Установка высокого давления и температур для измерения сопротивления горных пород и минералов ( $p = 2$ ГПа и $t = 650^\circ\text{C}$ ).**

Для исследования электросопротивления горных пород при давлениях до 2,0 ГПа и температурах до  $650^\circ\text{C}$  нами использовалась установка, также разработанная в ИФЗ / 19 /. Принципиальная схема ее дана на рис. 8. Установка представляет собой модернизированные наковальни Бриджмена и состоит из четырех основных деталей: пуансона, матрицы и двух поддерживающих оправок. Пуансон и матрица изготавливаются из инструментальной стали Р-18, термически обработанной до твердости  $R_c = 61\div 63$ , поддерживающие оправки из легированной стали 40Х или 35ХГСА. Их твердость после термической обработки по шкале Роквелла не превышает 40. Верхняя часть установки служит одним электродом, а нижняя - другим. В связи с этим они электрически изолируются друг от друга. Электроизоляция достигается помещением в зазор между пуансоном и матрицей кольца из высокоомного материала: флогопита, фторопласта или эбонита, в зависимости от предельной величины температуры в опыте. Толщина изоляции достигает 0,15 - 0,2 мм. Средой, передающей давление при измерении сухих пород служит пиррофиллит. Толщина стенок пиррофиллитового кольца при этом достигает 1 мм. Давление пуансона передается не только на образец, но и на уплотнительное кольцо, за счет чего возникает сжатие, близкое к гидростатическому, поскольку трение между пуансоном и матрицей практически отсутствует, а трение образца о вмещающую среду невелико из-за малой высоты (3-4мм). Градуировка установки при пиррофиллитовой упаковке показала, что полиморфный переход  $V_i 1 - V_i 2$  происходит при давлении очень близком к рассчитанному по отношению усилия, снятого с показания индикатора прессы к эффективной площади пуансона, а именно, при номинальном давлении 2,7 - 2,8 ГПа. Таким образом, разность между номинальным и

истинным давлением при комнатных температурах составляла 0,2 - 0,3 ГПа.

Осевое усилие создавалось гидравлической универсальной испытательной машиной, рассчитанной на 30.

При проведении опытов при высоких температурах вся установка помещается в вертикальную антимагнитную печь высотой 20 см. Цилиндр печи, на который наматывалась бифилярно нихромовая проволока, изготовлен из кварцевой трубки диаметром 70 мм. Для передачи давления от пресса на пуансон применялись дополнительные поршни диаметром 40 мм, изготовленные из стали Р - 18 ( $R_c = 40 \div 45$ ).

Температура измерялась платино-платинородиевой термопарой с точностью  $\pm 5^\circ\text{C}$ , которая была вмонтирована в металлический корпус установки. Большая металлическая масса установки обеспечивала равномерный разогрев образца. Таким образом, описанная установка позволяет создавать давление на образец до  $2,0 \div 0,2$  ГПа при температурах до  $650 \pm 5^\circ\text{C}$ .

В опытах при высоких давлениях и температурах измерение сопротивления осуществлялось на постоянном токе по методике, описанной в 2.2 настоящей главы.

## **2.5. Установка высокого давления (500 МПа) и температур ( $300^\circ\text{C}$ ) для исследования низкопористых влагонасыщенных пород в условиях гидродинамически закрытой системы**

Схема данной установки, предназначенной для исследования электрических свойств влагосодержащих магматических пород в условиях гидродинамически закрытой системы при давлениях до 500 МПа и температурах до  $300^\circ\text{C}$  дана на рис.9/ 149,170,171,173 /.

Основу конструкции установки составляют модернизированные наковальни Бриджмена [18], отличительной чертой которой является увеличенный рабочий объем камеры (рис.9, матрица-11) и использование в

качестве контейнера (рис.9, контейнер-8) и среды, передающей давление, специального гидро- и электроизоляционного материала.

Установка позволяет проведение опытов с влагонасыщенными кристаллическими породами в условиях изобарического и изотермического режимов.

Условия закрытой системы контролировались посредством взвешивания образцов до и после испытания, а также отсутствием гистерезиса на графиках температурной зависимости сопротивления ( $\rho$ ), в циклах нагрев-охлаждение, осуществляемых в изобарическом режиме.

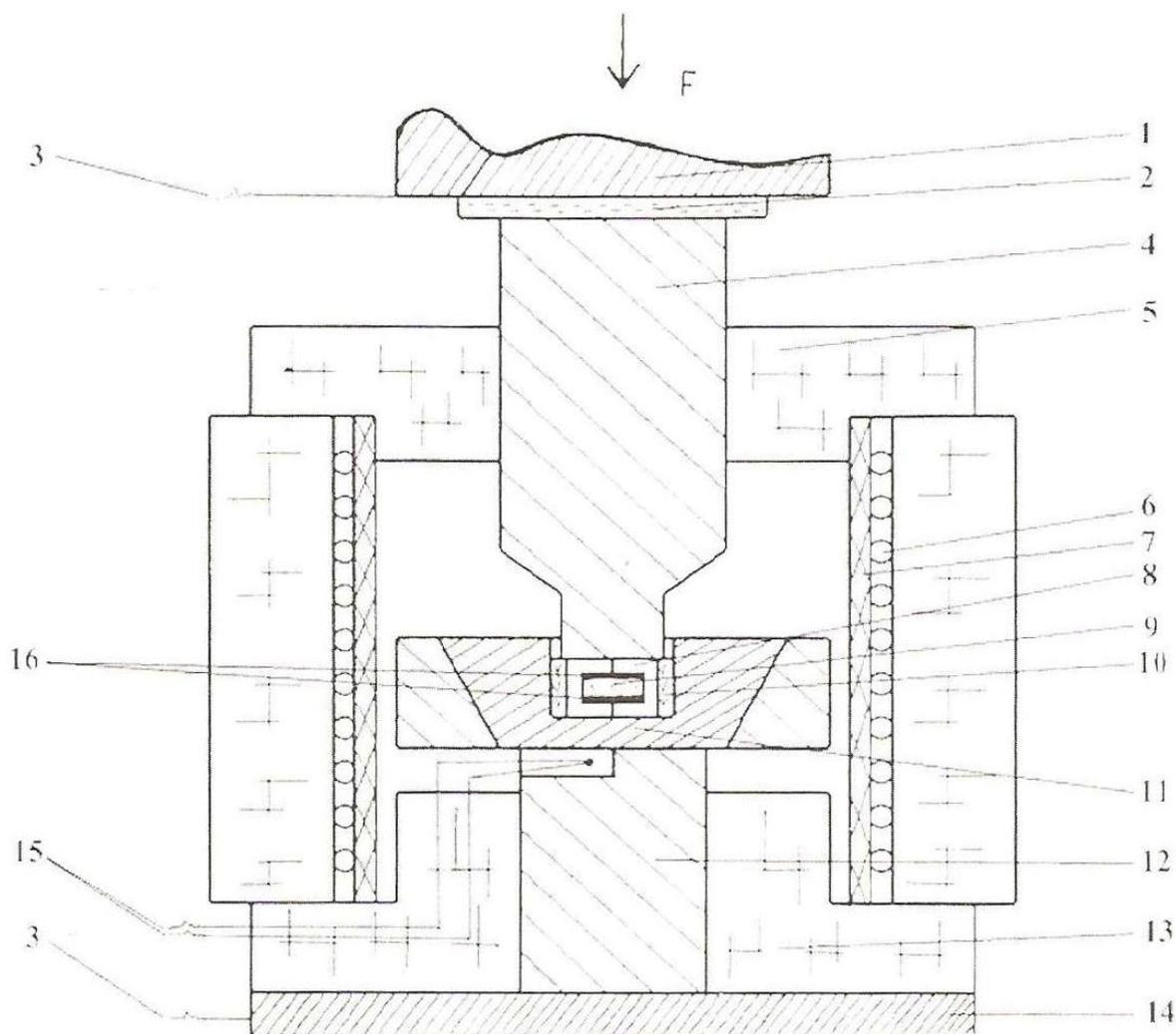


Рис.9. Схема установки высокого давления (500 МПа) и температуры (300°C)/172/.

1 - подвижный траверс прессы; 2 - асбестовая электроизоляционная прокладка; 3 - выводы электродов; 4 - пуассон; 5,13 – тепло- и электроизоляционные футляры; 6 - обмотка нагревателя; 7 - кварцевая трубка; 8 - контейнер; 9 - образец; 10 - пиррофиллитовое кольцо; 11 - матрица; 12 - опорный цилиндр; 14 - опорная плита; 15- выводы термопары; 16 - электроды.

Таким образом, при разработке методики эксперимента при температурах до 1200°C и давлениях до 2 ГПа предложена схема камеры и измерительной ячейки, позволяющие исследовать электрические свойства высокоомных материалов. Важной особенностью данной установки, в отличие от аналогичных, является возможность изучения монолитных образцов минералов и горных пород. Другая особенность предложенной установки заключается в предотвращении окисления железосодержащих образцов и их загрязнения графитом во время опыта. Кроме того был значительно уменьшен температурный градиент в центре камеры без существенного изменения размеров исследуемого образца. Указанное было достигнуто применением некоторых технических приемов, а именно: использования контейнера, сочетающего комбинацию нескольких материалов; изоляции подвижного поршня от нагревателя; расположения стальных шайб на торцах исследуемого образца и др. Таким образом разработанная установка позволяет создавать высокие термодинамические параметры, соответствующие верхней мантии и исследовать образцы в условиях близких к их естественному залеганию. Для исследования минералов и горных пород в условиях, доминирующих в земной коре, освоены методики / 19 / исследования температурной зависимости  $\rho$  и  $\epsilon$  минералов и горных пород, как при атмосферном давлении, так и давлениях до 2 ГПа.

Кроме того, разработана установка высокого давления и температур позволяющая исследовать электрические свойства влагонасыщенных низкопористых пород в условиях гидродинамически закрытой системы, т.е. соответствующей условиям земной коры.

## ГЛАВА 3

### **Электрические свойства породообразующих минералов основных и ультраосновных пород при высоких $p$ и $T$ .**

Важным звеном в области изучения физических свойств минерального вещества являются данные об электрических характеристиках минералов при высоких термодинамических параметрах. Ввиду необычайного разнообразия минерального вещества особое значение приобретает установление характера зависимости любого физического параметра минерала от его химического состава и кристаллической структуры. Поэтому, для лучшего понимания особенностей электрических свойств ультраосновных пород М.Кавказа, представлялось необходимым исследовать при высоких термодинамических параметрах основные породообразующие минералы этого класса пород - пироксены, гранаты и амфиболы.

Кроме того, в земной коре, как известно, широко развиты процессы гидратации и дегидратации. Представление о кинетике этих процессов у различных минералов необходимо как в аспекте изучения физики очага землетрясения, так и для выяснения возможности, образования высокопроводящих объемов горных пород в земной коре. Поэтому, учитывая содержание гидроокислов железа в измененных разностях ультраосновных пород офиолитовой формации Кавказа, а также специфическое влияние окислов железа на электросопротивление геологических объектов, был выполнен цикл исследований с гидрогетитом.

#### **3.1. 0 зависимости электросопротивления и диэлектрической проницаемости различных групп минералов от химического состава при высоких температурах и давлениях.**

Химический состав минералов играет определяющую роль в формировании их электрических свойств в данных термодинамических условиях [42, 140, 141]. Исследование этого вопроса на минералах из различных структурных групп и на крайних членах изоморфных рядов, учитывая большое их разнообразие, позволит, кроме вышесказанного,

также оценить сопротивление еще не изученных минералов. В связи с этим автором исследовались минералы из группы пироксенов, гранатов и амфиболов.

### **Электросопротивление минералов при высоких температурах.**

Амфиболы представляют интерес, как минералы, широко развитые в магматических горных породах. Из данной группы впервые исследовались родусит  $\text{Na}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{Al}_2[\text{Si}_{14}\text{O}_{11}](\text{OH}, \text{F})_2$ , жедрит  $(\text{Mg}, \text{Fe})_6(\text{Al}, \text{Fe}) \cdot (\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$  и антофиллит  $(\text{Mg}, \text{Fe})_7[\text{Si}_{14}\text{O}_{11}]_2(\text{OH}, \text{F})_2$ , кроме того, для сравнения с ранее изученным - рибекит  $\text{Na}_2\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH}, \text{F})_2$ .

Они являются крайними членами изоморфного ряда антофиллит - жедрит и рибекит – родусит. Это позволяет оценить также влияние изоморфизма на электрические свойства минералов. Результаты исследований приведены на рис. 10 /140/. Указанные минералы на графике

$$\lg \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

образуют широкий диапазон значений удельного электрического сопротивления. Обладая идентичной структурой они, как известно, отличаются друг от друга по химическому составу.

Самым высоким сопротивлением обладает антофиллит, часто присутствующий в измененных ультраосновных породах и характеризующийся кремне-магнезиальным составом и не высоким содержанием окислов FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CaO. Ниже антофиллита располагаются данные для жедрита, который является его алюминий содержащей разновидностью. Сопротивление жедрита во всем интервале температур на 1,5-2 порядка меньше, чем антофиллита. Это обусловлено большим количеством в его составе катионов железа.

Нижнее крайнее положение занимает щелочно-железистый амфиболрибекит, характерный для кислых и щелочных эффузивных пород. Его электрические параметры незначительно отличаются от ранее исследованного рибекита

(рис.10, кривая 4<sup>1</sup> ), низкое сопротивление которого объяснялось наличием Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , FeO и Na<sub>2</sub>O. Окись натрия находилась в количестве примерно 8%, а в нашем случае – 3,31 %.

Промежуточное положение в этой группе минералов занимает родусит, что также объясняется его химическим составом. Родусит–это магнийсодержащий рибекит, в котором часть катионов железа замещена магнием. Катионы магния по сравнению с Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> дают существенно меньший вклад в электропроводность минералов.

Общим для всех амфиболов является аномальный характер зависимости  $\lg \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$  в некотором интервале температур, связанный, как показали дальнейшие исследования, с процессом дегидратации. У жедрита он выражен лишь в уменьшении наклона кривой, что по-видимому, объясняется малым содержанием H<sub>2</sub>O ≈ 0,83 % в сочетании с относительно невысоким количеством окислов железа.

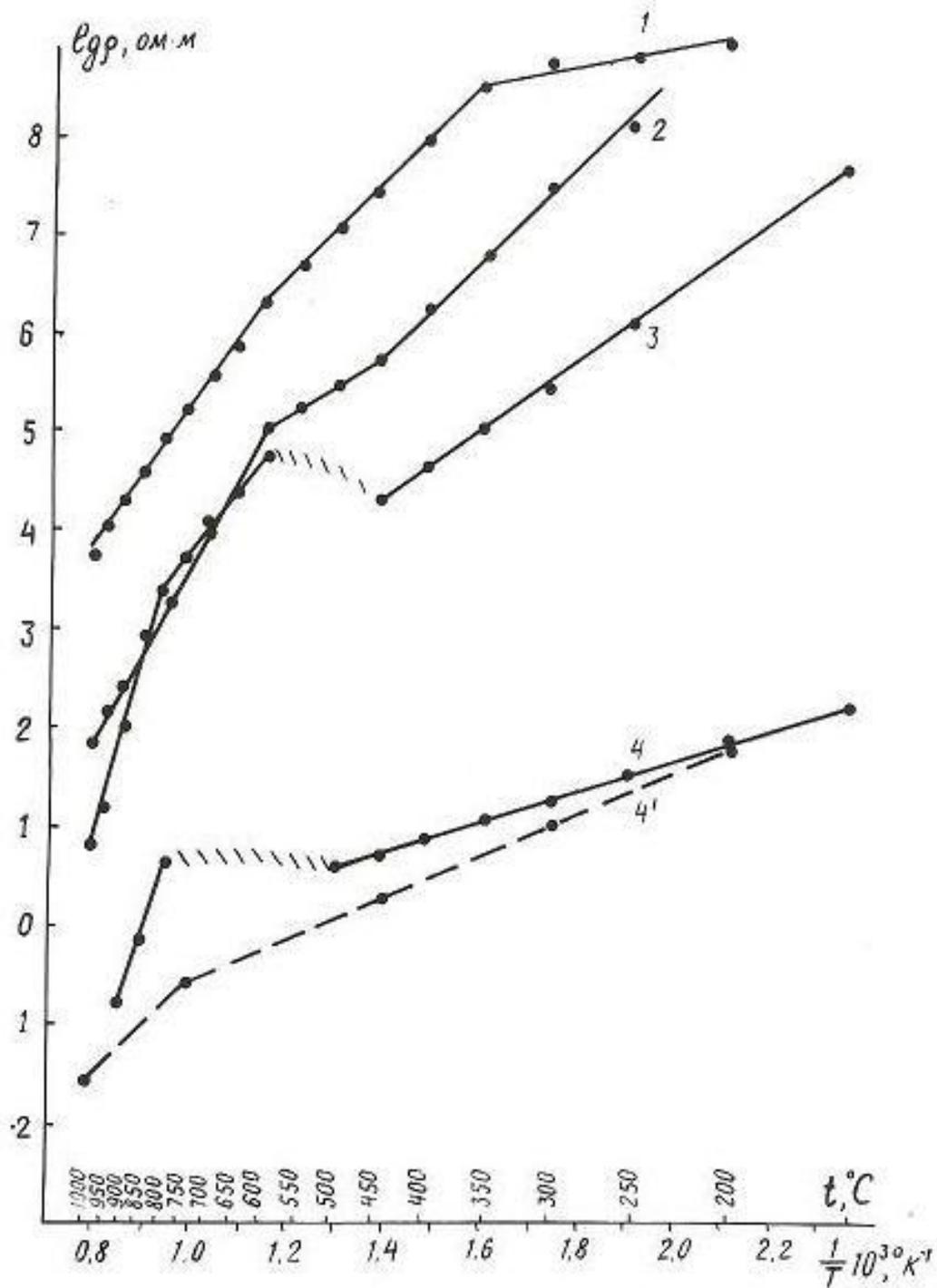


Рис 10. Зависимость  $\lg \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$  минералов из группы амфиболов: 1- антофиллит, 2- жедрит, 3-родусит, 4 и 4<sup>1</sup> рибекит, (последний по /19/).

У рибекита при небольшом разбросе точек сопротивление в интервале 500-750°C практически сохраняется постоянным. Родусит же при повышении температуры от 450 до 600°C, т.е. в области проявления процесса дегидратации, обнаруживает уменьшение сопротивления. Излом на графике зависимости  $\lg \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$ , наблюдаемый при 750-800°C, обусловлен распадом структуры амфибола и ограничивает температурную область его устойчивости. Выше 800°C родусит распадается на оливин и эгирин. У рибекита подобный излом не фиксируется из-за наложения процесса дегидратации, который в данном случае протекает в более широкой температурной области (500-750°C). Вновь образованными фазами при этом являются эгири и кристобалит. Эти данные согласуются с результатами И Л. Лапидеса и др. / 119 /. Авторами у рибекита отмечается аномалия  $\rho$ , но в более низкой температурной области 500-600°C. Они также объясняют ее фазовым переходом в рибеките на основании измерений объема элементарной ячейки в этой области температур. Нами также обнаружено незначительное увеличение веса образца рибекита при 750-800°C, связанное с окончательным окислением железа. Однако, на характере линейной зависимости  $\lg \rho$  от  $\frac{1}{T}$  оно не отразилось. Для рибекита и родусита экспериментальные точки, полученные при цикле охлаждения, хорошо совпадают с высокотемпературной частью графиков, полученных при прямом ходе. Это указывает на необратимость произошедших изменений и на их полное завершение при температурах ниже 800°C. Результаты аналитического взвешивания после двух циклов нагрева до  $t = 450^\circ$  и  $600^\circ$  С показали, что наибольшее количество конституционной воды находится у рибекита и родусита (1,3 и 1,0% соответственно), а наименьшее у антофиллита и жедрита. Это еще раз подтверждает связь интенсивности проявления аномалии электросопротивления с количеством химически связанной воды.

Минералы из группы пироксенов ( геденбергит  $\text{CaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ , эгирин  $\text{NaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ , авгит  $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})[(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6]$  и жадеит  $\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$  , изучались в основном с целью сопоставления с ранее полученными данными для одноименных минералов. Температурная зависимость электрического сопротивления исследованных минералов представлена на рис. 11. Образцы геденбергита разных месторождений обнаружили хорошее совпадение значений  $\rho$ ,  $\rho_0$  и  $E_0$ . Несколько иная картина получена для эгирина , который образует с авгитом непрерывную изоморфную серию. Между сопротивлением исследованного эгирина и описанного в работе /19 / наблюдается расхождение до 1,5 порядков . Отличие проявляется и в других параметрах (  $E_0$  и  $\rho_0$ ). Жадеит характеризуется большей стабильностью электрических параметров, чем эгирин . Для него расхождение между крайними кривыми в области относительно невысоких температур на графике зависимости  $\lg \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$  не превышает одного порядка , а в области 800 - 1000°C это различие становится еще меньше. Расположение авгита на рис.11 ниже кривой  $\lg \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$  для жадеита обусловлено наличием в первом катионов железа. Суммарное содержание окислов  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в авгите равно 11,04 % в сочетании с относительно высоким количеством  $\text{CaO}$  ( 20 , 16 % ) . Все это приводит к пониженному его сопротивлению по сравнению с жадеитом, у которого содержание этих окислов достигает всего 3, 2 4 и 8, 8 4 % соответственно.

Объектом изучения в группе гранатов явились андрадит  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]_3$ , гроссуляр  $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$  и альмандин  $\text{Fe}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$  , которые часто встречаются в гидротермально измененных габбро и ультраосновных горных породах (андрадит) и серпентинитах (гроссуляр). Поскольку гранатаы отличаются от пироксенов и амфиболов более

плотной упаковкой кристаллической решетки, вследствие чего катионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  обладают большим координационным числом ( $n=8$ ), представлялось важным проверить на сколько это отражается на электрических свойствах гранатов. Порядок расположения кривых  $\lg \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$  исследованных минералов на рис. 12 соответствует возрастанию в них суммарного содержания окислов железа и натрия. В этой же последовательности в них убывает энергия активации, а именно, от  $E_0 = 1,3$  эв у гроссуляра до 0,45 эв у альмандина. Для всех минералов, кроме альмандина (кривая 4<sup>1</sup> на рис. 12), в интервале 300 - 900°C зависимость между  $\lg \rho$  и  $\frac{1}{T}$  выражены одной прямой. Из данной группы ранее исследовались пироп и альмандин [19]. Сопоставление экспериментальных данных показывает, что в интервале 200-1000°C альмандин, в связи с неодинаковым количеством в нем пироповой молекулы может характеризоваться широкой областью значений  $\rho$ . Он обнаруживает изломы кривой  $\lg \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$ , соответствующие температурам 700 – 900 °C с увеличением при этом энергии активации от 0,64 до 1,07 эв. Температура первого излома близка к предельной температуре его устойчивости (785°C), полученной Йодером [120] путем экстраполяции экспериментальных данных при давлениях к атмосферному. Разложение при этом идет согласно следующей реакции: 5 альмандин  $\leftrightarrow$  2 железистый кордиерит + 5 фаялит + герцинит. Но, ввиду того, что скорость реакции, по данным того же автора, при понижении давления уменьшается и при 0,1 ГПа практически равна нулю, то данная реакция не может протекать при атмосферном давлении, а излом при 700°C скорее всего связан с изменением механизма проводимости. Излом при 900°C обусловлен началом плавления альмандина, на что указывает наличие петли гистерезиса в цикле охлаждения, а также аморфной фазы, обнаруженной в образце после эксперимента.

Кроме гранатов, в эту группу включен также вилуит  $\text{Ca}_{10}(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Al}_4[(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)_5(\text{OH}, \text{F})_4]$ , который тесно ассоциирует с ними в природе. Структура вилуита аналогична структуре гранатов, однако, кроме изолированных кремнекислородных тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$ , содержит группу  $[\text{Si}_2\text{O}_7]$  /121/. Он обладает самым высоким сопротивлением из исследованных гранатов, что вполне согласуется с его химическим составом (табл. 2). Вилуит может иметь в своем составе  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{F}$  соответственно до 1,35 и 1,4%. Потеря воды в вилуите по литературным данным /121/ происходит в широком интервале температур 572-845°C. У исследованного монокристалла в данном температурном диапазоне явной аномалии  $\rho$  не наблюдалось. Температурный ход его сопротивления имеет два излома при 300 и 900°C. Последний излом связан с началом плавления минерала, так как температура его полного плавления соответствует 1040°C. На это указывает также наличие стекловатого материала, обнаруженного на поверхности образца после опыта.

Общим для всех трех групп минералов является расположение кривых  $\lg \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$  в последовательности, соответствующей процентному

содержанию в них окислов железа и одного из окислов, дающего существенный вклад в электропроводность минералов (табл. 2). В связи с этим представлялось важным уточнить какой из катионов железа ( $\text{Fe}^{2+}$  или  $\text{Fe}^{3+}$ ) оказывает более сильное влияние на сопротивление и энергию активации минералов в области примесной и собственной проводимости. С этой целью были нанесены значения  $\rho_{200^\circ}$  и  $\rho_{900-1000^\circ}$  в зависимости от содержания как  $\text{FeO}$ , так и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . В обоих случаях четкой связи между значениями  $\lg \rho$  и содержанием одного из окислов железа не обнаружено (рис. 13а). Это является следствием того, что в каждом минерале наряду с преобладающим содержанием  $\text{Fe}^{2+}$  имеются катионы  $\text{Fe}^{3+}$  и наоборот. Кроме того в ряде минералов значительный

процент падает на катионы  $\text{Na}^{1+}$  или  $\text{Ca}^{2+}$ , которые также вносят существенный вклад в их электропроводность.

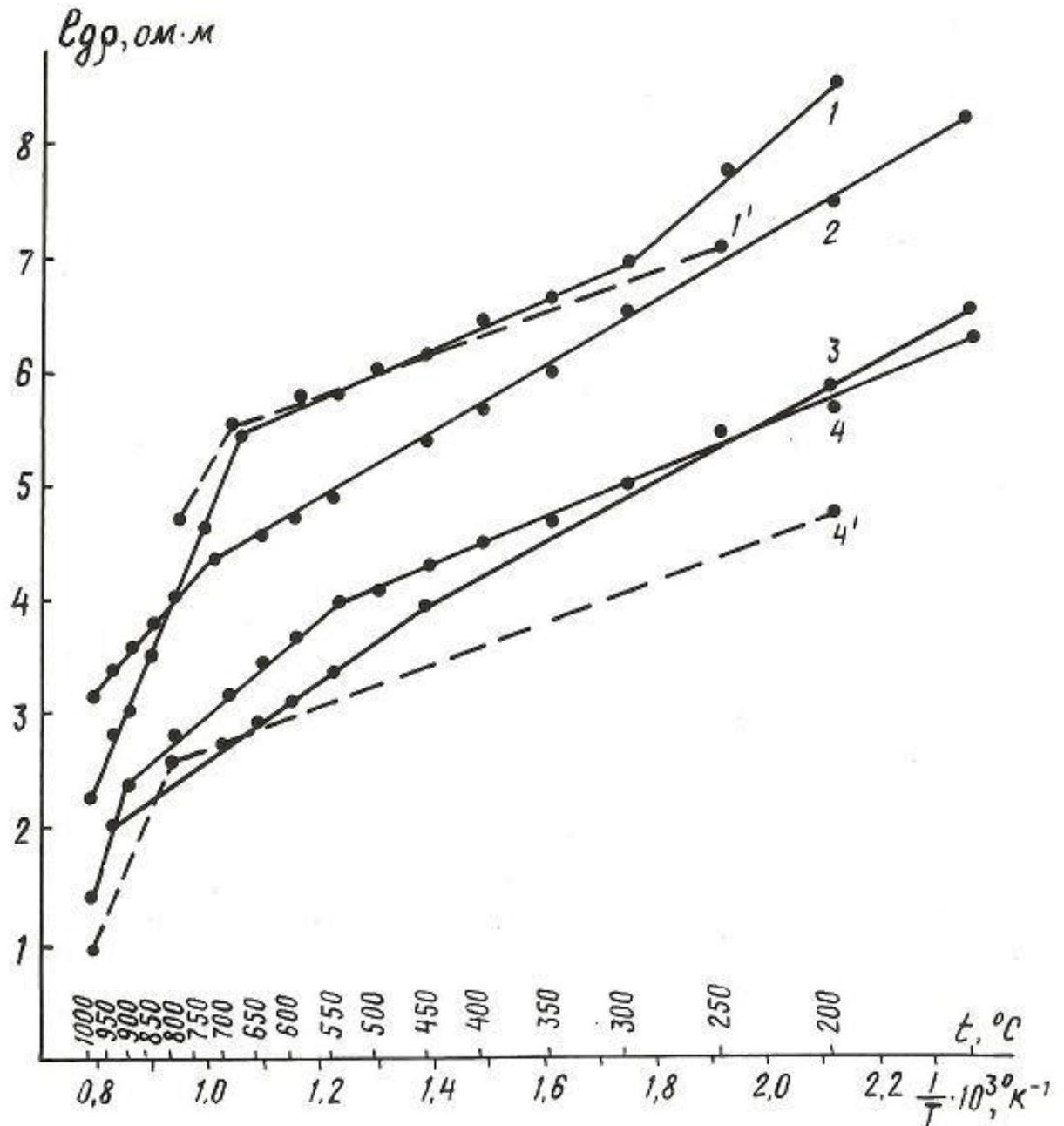


Рис 11. Зависимость  $\lg \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$  минералов из группы пироксенов: 1 и 1<sup>1</sup>-жадеит, 2- аврит, 3-геденбергит, 4 и 4<sup>1</sup> эгирин, (1<sup>1</sup> и 4<sup>1</sup> по /19/).

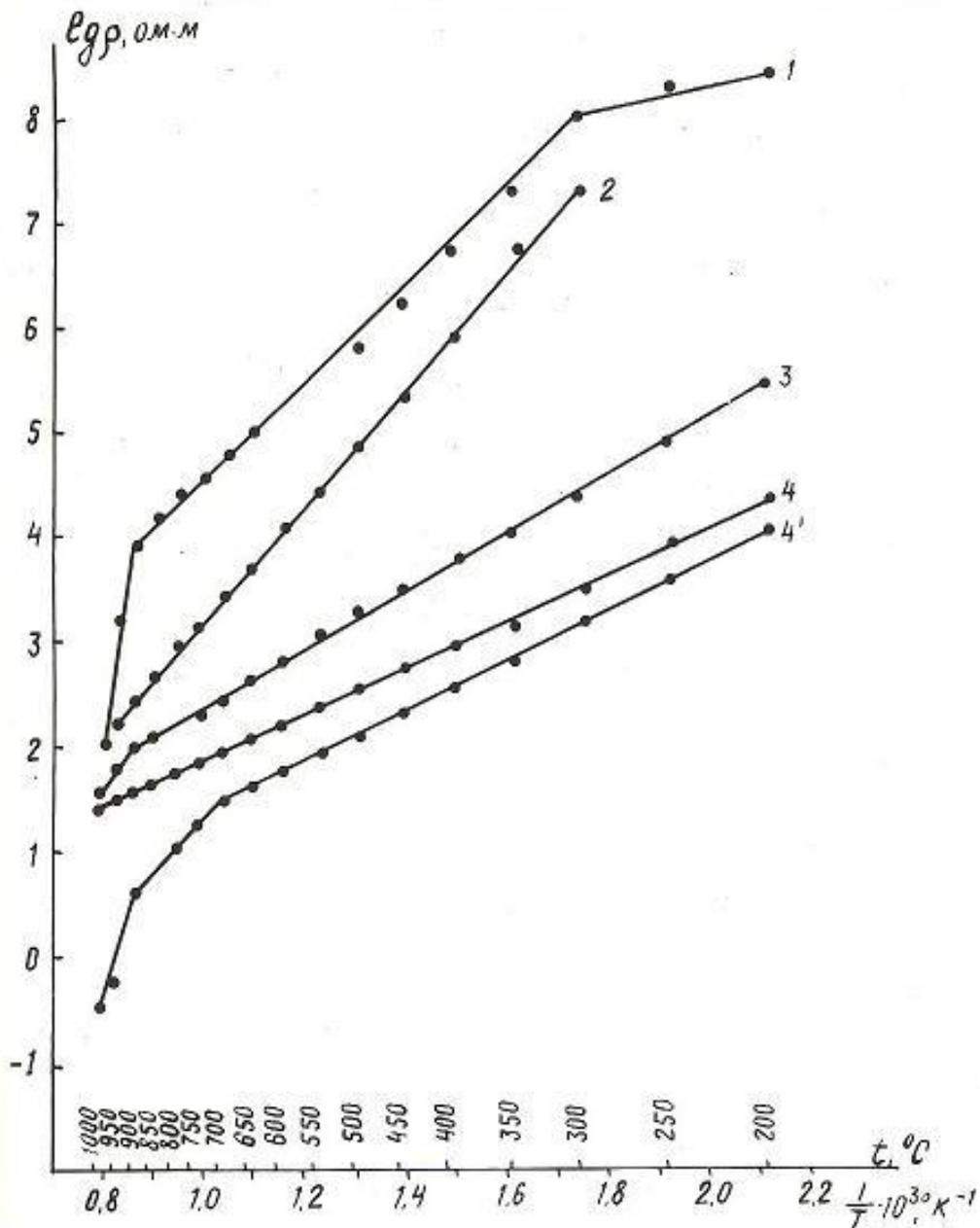


Рис 12. Зависимость  $\lg \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$  минералов из группы гранатов: 1- вилуит, 2- гроссуляр, 3- андрадит, 4 и 4<sup>1</sup> альмандин (два разных монокристалла).

Таблица 2.

№ Обр .	Название минералов	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O
4447	Рибекит	49,94	0,56	4,68	18,76	13,05	3,3	1,04	1,04	3,31
4452	Жедрит	48,87	0,22	17,34	4,32	13,29	0,09	9,76	0,7	1,34
4455	Антофиллит	55,81	0,07	4,8	0,0	1,15	0,09	31,22	3,79	0,31
4456	Родусит	53,36	0,21	0,0	15,5	7,9	0,08	11,1	0,98	6,0
4467	Гроссуляр	40,01	0,41	15,89	4,19	2,69	0,19	0,88	33,69	0,24
4468	Андралит	37,24	0,69	9,85	10,98	5,03	0,26	0,85	32,81	0,16
4442	Геденбергит	46,76	0,07	3,07	1,42	19,54	2,46	1,54	22,93	0,18
4461	Жадеит	55,5	0,18	14,53	1,08	2,16	0,12	6,0	8,84	8,8
4471	Эгирин	49,46	1,88	1,32	9,61	7,54	0,55	7,18	14,45	4,98
4470	Авгит	48,32	0,9	4,08	3,16	7,88	0,16	14,6	20,16	0,4

В то же время на графиках  $lg\rho = f(\Sigma Fe_2O_3, FeO)$  эта закономерность прослеживается уже яснее, за исключением трех минералов - рибекита, альмандина и геденбергита. Если же учесть еще содержание Na<sub>2</sub>O или CaO, в зависимости от наличия их в химической формуле минерала, то характер закономерности при низких температурах улучшается (рис. 13 б). В данном случае выпадает только рибекит. Низкое сопротивление рибекита, который содержит примерно одинаковое с эгирином, суммарное количество окислов, стимулирующих повышение электропроводности, объясняется наличием в нем в соизмеримых количествах FeO(18,76%) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (13,05%). Это приводит к существенно

большому развитию перескокового меха низа электропроводности в рибеките по сравнению с другими минералами.

В высокотемпературной области (900-1000°C) корреляционная связь между  $\lg \rho$  и  $\sum \text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MeO}$  несколько ухудшается. Это, видимо, связано с преимущественно ионным механизмом проводимости в данной температурной области, хотя значения, отложенные на оси абсцисс, учитывают и примесные окислы. В частности, из общей закономерности наиболее явно выпадают андрадит и альмандин. Относительно большая величина их сопротивления скорее всего связана с присущим для гранатов более высоким координационным числом катионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ , а именно  $n=8$ . Другой причиной может быть высокий процент  $\text{CaO}$ , который в меньшей степени понижает сопротивление минералов, чем присутствие окислов железа. Рибекит в данной температурной области, в отличие от низкотемпературной, хорошо вписывается в общую картину. Это объясняется спецификой исследования железосодержащих минералов и горных пород в условиях открытой системы, при которой вклад перескокового механизма в общую электропроводность при температурах выше  $\sim 700^\circ\text{C}$  исключается из-за окисления в процессе эксперимента закисного железа. Следует также отметить, что сохранение нами названия амфиболов при температурах выше области их стабильности (выше  $\sim 800^\circ\text{C}$ ) принято чисто условно.

Разрушение кристаллической структуры всех амфиболов сопровождается одновременным выделением рудного минерала в виде гематита и образованием кремнезема. Кроме того антофиллит разлагается с образованием энстатита, а жедрит – гиперстена.

Характер зависимости  $\lg \rho = f(p, t)$ . В условия квазигидростатического давления и высоких температур следует отметить различный вид закономерности изменения сопротивления минералов с ростом давления. На

рис. 14 для примера приводятся два наиболее типичных случая различного характера зависимости  $\lg\rho=f(p)$ . Если для минералов-рибекита, жедрита, родусита, эгирина, геденбергита андрадита во всем диапазоне (0,1-2 ГПа) наблюдается примерно одинаковая величина  $\frac{d\lg\rho}{dp}$  (рис. 14а), то для гроссуляра, жадеита, антофиллита и вилуита четко выделяются две области давления, резко отличающиеся по интенсивности изменения  $\rho$  (рис. 14б). Первая область до  $p = 0,5 - 0,8$  ГПа, как видно, характеризуется интенсивным уменьшением  $\rho$ . Во второй области изотермы ложатся почти параллельно оси абсцисс, что свидетельствует о слабой зависимости  $\rho$  от давления. Более резкое изменение  $\rho$  в первой области может быть обусловлено частично контактными эффектами, образованием трещин и рядом других эффектов. Жадеит, в противоположность описанному в работе / 66 /, до  $500^\circ\text{C}$  показывает не минимум  $\rho$ , а лишь уменьшение сопротивления с ростом давления и только изотермы  $\rho_{500^\circ}$  и  $\rho_{600^\circ}$  проявляют обратную закономерность, т.е. наблюдается увеличение  $\rho$  при повышении давления. На рис. 15 даны изобары для минералов из группы пироксена при давлении 0,1 и 2 ГПа. Последовательность расположения, кривых согласуется с их химическим составом. Для сравнения приведены изобары для ранее исследованных образцов эгирина и геденбергита. В верхней части графика расположен жадеит. Причем в области температур  $550-600^\circ\text{C}$  изобары при 0,1 и 2 ГПа выполаживаются, обуславливая аномальный характер изменения  $\rho$ . Следует отметить, что при  $p = 2$  ГПа он выражен более резко, чем при 0,1 ГПа. Аналогичное явление отмечается в работе / 66 /. Образцы геденбергита из разных месторождений обнаруживают хорошую сходимость всех электрических параметров. Для эгирина же разброс в значениях  $\rho$  при атмосферном давлении (рис. 11, кривые 4 и 4<sup>1</sup>) сохраняется и при высоких давлениях.

Интерес представляет исследование механизма проводимости в различных температурных областях. Эффект Холла и термо - э.д.с. имеет место в полупроводниках и проводниках. Знак его позволяет судить о типе проводимости, а величина о концентрации носителей тока. Вильсон / 25 / и Шенкланд / 122 /, хотя и не смогли обнаружить эффекта Холла в синтетических монокристаллах форстерита, вычислили верхние пределы подвижности токоносителей для комнатной температуры и 725°C, которая равна соответственно  $10^{-2} \text{ см}^2 \text{ в}^{-1} \text{ сек}^{-1}$  и  $10^2 \text{ см}^2 \text{ в}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ . Шубер / 28 / в полукристаллическом оливине горячей спрессовки с 9 % фаялита измерил отрицательный эффект Холла в диапазоне 200-600°C. Подвижность при 400°C была равна  $10^{-2} \text{ см}^2 \text{ в}^{-1} \text{ сек}^{-1}$  и увеличивалась с температурой.

Отрицательная термо-э.д.с., полученная Вильсоном / 25 /, в спеченном синтетическом форстерите, Шубером / 28 / при температуре выше 600°C в спеченном оливине и Брэдли и др. / 26 / в спеченном фаялите при 200-400°C указывает на отрицательные носители. Вильсон не смог измерить т.э.д.с. в монокристаллическом форстерите, что подтверждает сомнения относительно сходства механизмов проводимости в спеченных и монокристаллических образцах.

Из проведенного выше анализа видно, что экспериментальные исследования механизма проводимости в минералах ограничены несколькими работами. Это связано с экспериментальными трудностями подобного рода исследований. Поэтому судить о механизме проводимости приходится по косвенным признакам, т.е. по характеру влияния давления на величину  $E_0$  в различных температурных областях. Следует отметить, что это дает нам лишь качественную оценку механизма проводимости и не может служить основанием для однозначной интерпретации результатов. Энергия активации исследованных нами минералов в интервале температур 200-600°C, как видно из таблицы 3, с повышением давления от 0,1 до 2 ГПа в

пределах точности ее измерения, не меняется, за исключением жадеита, что может быть обусловлено его аномальным поведением.

Под действием квазигидростатического давления и высоких температур почти все изученные минералы проявляют уменьшение сопротивления. В группе амфиболов наибольшее уменьшение  $\rho$  обнаруживает рибекит, что согласуется с ранее полученными данными [10], в группе пироксенов - геденбергит и эгирин, а среди гранатов - альмандин и андрадит. Таким образом, наибольшую интенсивность изменения с увеличением давления проявляют минералы с высоким содержанием окислов железа (табл.3).

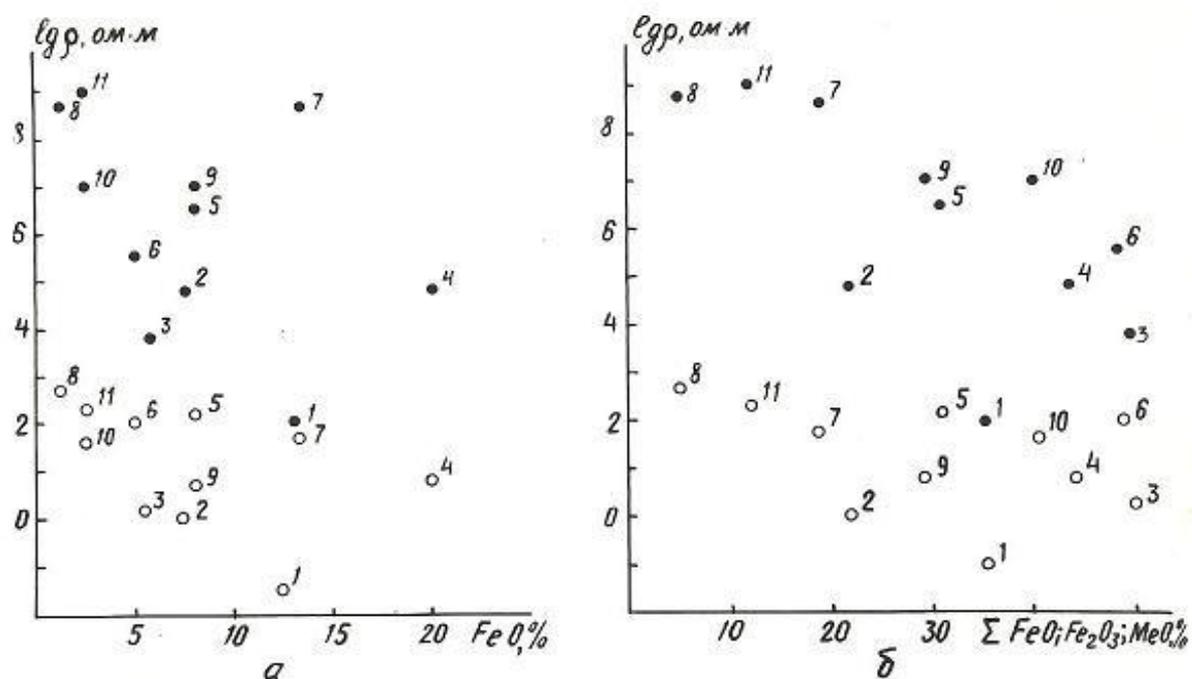


Рис 13. Влияние содержание FeO (а) и  $\sum \text{FeO Fe}_2\text{O}_3, \text{MeO}$  (б) на величину удельного электрического сопротивление минералов 1-рибекит, 2-эгирин, 3-альмандин, 4-геденбергит, 5-родусит, 6-андралит, 7-жедрит, 8-антофиллит, 9-авгит, 10-гроссуляр, 11-жадеит. Белыми и черными кружками обозначены значения соответственно при 1000° и 200 °С.

Таблица 3.

№ Обр.	Наименование и месторождение минералов	t, °С	ρ Ом·м при p, ГПА		Δρ, %	E <sub>0</sub> (0,1 ГПА)
			0,1	2		E <sub>0</sub> (2 ГПА)
<b>Амфиболы</b>						
4447	Рибекит, Каз. СССР	200	14,5 · 10 <sup>1</sup>	1,6 · 10 <sup>1</sup>	89	0,33
		600	2,4	3,7 · 10 <sup>-1</sup>	85	0,33
4456	Родусит, Хакасская АССР	200	2,3 · 10 <sup>5</sup>	8,8 · 10 <sup>4</sup>	62	0,7
		600	2,5 · 10 <sup>3</sup>	1,2 · 10 <sup>3</sup>	49	0,7
4455	Антофиллит, Памир	300	4,56 · 10 <sup>7</sup>	4,35 · 10 <sup>7</sup>	5	1,04
		600	3,44 · 10 <sup>4</sup>	1,48 · 10 <sup>4</sup>	57	1,04
4452	Жедрит, Кольский п-ов	200	6,5 · 10 <sup>7</sup>	5,0 · 10 <sup>7</sup>	26	
		600	4,6 · 10 <sup>3</sup>	1,4 · 10 <sup>3</sup>	69	
<b>Пироксены</b>						
4442	Геденбергит Прим.край	200	5,4 · 10 <sup>3</sup>	2,2 · 10 <sup>3</sup>	59	0,6
		500	2,16 · 10 <sup>1</sup>	9,8	55	0,6
4471	Эгирин, Кольский п-ов	200	11,7 · 10 <sup>3</sup>	4,5 · 10 <sup>3</sup>	61	0,58
		600	2,7 · 10 <sup>1</sup>	1,2 · 10 <sup>1</sup>	54	0,58
4461	Жадеит	300	1,33 · 10 <sup>4</sup>	5,8 · 10 <sup>3</sup>	56	0,72
		600	6,08 · 10 <sup>1</sup>	8,05 · 10 <sup>1</sup>	33	0,64
<b>Гранаты</b>						
4469	Алмандин Азерб. СССР	200	18,6 · 10 <sup>3</sup>	5,6 · 10 <sup>3</sup>	70	0,45
		600	10,6 · 10 <sup>1</sup>	3,1 · 10 <sup>1</sup>	70,4	0,45
4468	Андралит Якутская АССР	200	6,5 · 10 <sup>5</sup>	2,0 · 10 <sup>5</sup>	68	0,6
		600	5,6 · 10 <sup>2</sup>	2,5 · 10 <sup>2</sup>	56	0,6
4467	Гроссуляр Якутская АССР	300	2,2 · 10 <sup>7</sup>	1,2 · 10 <sup>7</sup>	44	1,3
		600	4,0 · 10 <sup>3</sup>	2,5 · 10 <sup>3</sup>	36	1,3
4467	Гроссуляр Якутская АССР	300	3,6 · 10 <sup>7</sup>	1,3 · 10 <sup>7</sup>	58	1,34
		600	4,3 · 10 <sup>3</sup>	3,3 · 10 <sup>3</sup>	28	1,3

4443	Виулит	300	$2,2 \cdot 10^7$	$1,2 \cdot 10^7$	44	0,87
	Якутская АССР	600	$11,0 \cdot 10^4$	$2,3 \cdot 10^4$	78,8	0,87

Последнее, а также результаты, вытекающие из рис. 13 и значений  $\rho$  до  $1000^\circ\text{C}$  позволяют предположить, что для всех исследованных минералов в температурной области ниже  $600^\circ\text{C}$  присущ электронный механизм проводимости, а выше  $800^\circ\text{C}$  - преимущественно ионный, хотя полное исключение подупроводникового механизма при высоких температурах было бы не верным.

### **3. 2. Диэлектрическая проницаемость минералов при высоких температурах.**

Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  при высоких температурах на частоте  $10^3$  гц измерялась у жедрита, родусита, рибекита, геденбергита, эгирина, альмандина и андрагита. Полученный экспериментальный материал (рис. 16) позволяет отметить следующую общую закономерность для всех минералов, а именно, резкое увеличение  $\epsilon$  при некоторой предельной температуре  $t_p$ . Аналогичная картина наблюдалась и для горных пород / 89 /. Эта температура, как видно из представленного материала, неодинакова для различных минералов. Если для пироксенов она находится в области  $300 - 400^\circ\text{C}$ , то для амфиболов составляет примерно  $650^\circ\text{C}$ . Это отличие в значениях  $\epsilon$  соответствует области температур ( $400-600^\circ\text{C}$ ), в которой происходит выделение химически связанной воды. Кроме того, родусит, в составе которого химически связанной воды значительно больше (1,8 %), чем у жедрита (0,8 %), обнаруживает минимум  $\epsilon$ . Отмеченное позволяет отнести наблюдаемый ход диэлектрической проницаемости амфиболов с температурой за счет специфического влияния химически связанной воды в условиях открытой системы и атмосферного давления. Наличие и выделение конституционной воды, по-видимому, в какой-то степени задерживает развитие высокотемпературной поляризации, что в свою очередь отражается на характере изменения  $\epsilon$  с ростом температуры.

Для анализа электрических свойств геологических объектов в широком интервале температур представляет интерес зависимость диэлектрической проницаемости от их сопротивления. Известно [31], что уменьшение энергии решетки приводит к увеличению  $\epsilon$ , а следовательно, к уменьшению сопротивления. График зависимости  $\lg \rho$  от  $\lg \epsilon$  для исследованных силикатов (рис. 17) представляет собой ряд ломанных линий, сконцентрированных в одной сравнительно узкой полосе. Изломы кривых  $\lg \rho = f(\lg \epsilon)$  примерно совпадают с резким увеличением энергии активации, т.е. изменением механизма проводимости. Интересно, что в области примесной проводимости интенсивное уменьшение сопротивления соответствует слабому росту  $\epsilon$ . В области высоких температур ( $t > 600^\circ\text{C}$ ) наблюдается обратное явление - интенсивное увеличение  $\epsilon$  и более слабое уменьшение сопротивления. Такое изменение в соотношении двух параметров можно объяснить следующим. Интенсивный рост сопротивления в области примесной проводимости, наблюдаемый, главным образом, за счет увеличения числа примесных токоносителей с малой энергией активации, не может оказывать существенного влияния на энергетическое состояние кристаллической решетки, а следовательно, и на поляризуемость элементарных частиц. В области же собственной проводимости, по-видимому, резко изменяется энергетическое состояние кристаллической решетки, вследствие участия основных ионов вещества в переносе тока. Это в свою очередь должно повысить величину поляризуемости элементарных частиц. В результате мы фиксируем интенсивное увеличение  $\epsilon$  при менее сильном уменьшении  $\rho$ .

Диэлектрическая проницаемость, измеренная при  $200^\circ\text{C}$ , как видно из рис. 18, находится в обратной зависимости от энергии активации, определенной в интервале  $200-600^\circ\text{C}$ . Из общей закономерности, полученной для семи минералов, выпадает только геденбергит. Таким образом, эта закономерность еще раз указывает на тесную связь величины диэлектрической проницаемости с энергетическим состоянием токоносителей.

### 3.3. Характер изменения электросопротивления гидрогетита при дегидратации в условиях высокого давления.

Учитывая содержание гидроокислов железа в измененных разностях ультраосновных пород офиолитовой зоны Малого Кавказа, а также специфическое влияние окислов железа на электрические свойства геологических объектов, был проведен цикл исследований с гидрогетитом/132/. При этом представлялось важным определить температурную область (с поправкой на давление), в которой данный минерал мог определять электрические свойства пород рассматриваемого региона.

Образцы гидрогетита ( $\alpha$ -  $\text{FeO} \cdot \text{OH} \cdot 0,12 \div 0,09 \text{ H}_2\text{O}$ ) представляли собой поликристаллические агрегаты из Бакальского месторождения, имеющие следующий химический состав (вес. %) :  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -84,5;  $\text{SiO}_2$ -0,5;  $\text{MnO}$ -0,69;  $\text{TiO}_2$ -0,35;  $\text{MgO}$ -0,52;  $\text{CaO}$ -0,28;  $\text{Na}_2\text{O}$ -0,15.

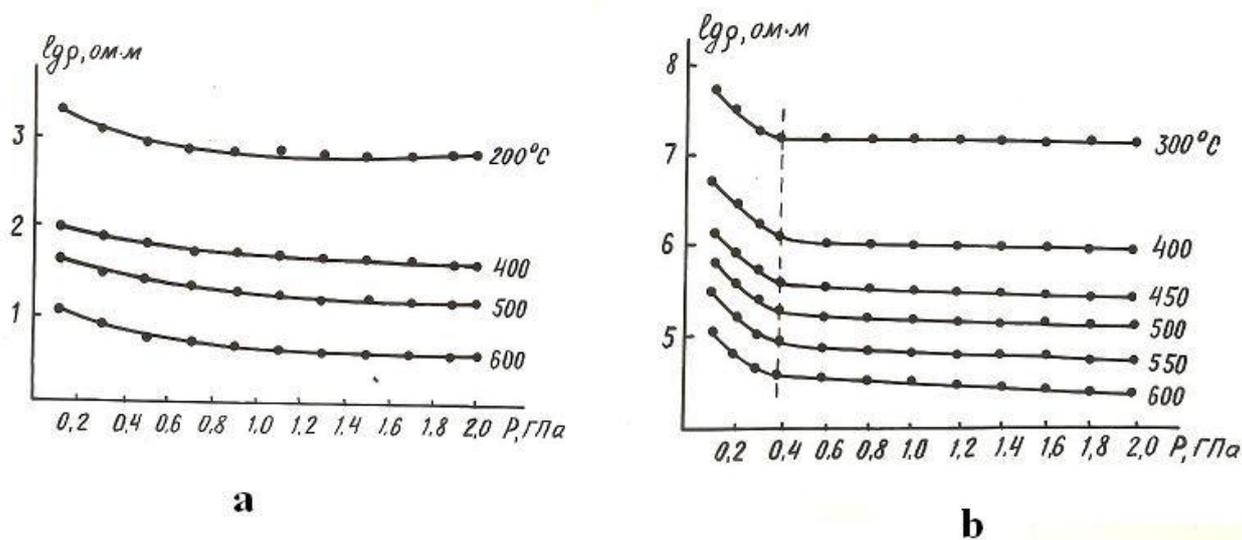


Рис 14. Зависимость  $\lg \rho = f(p)$  альмандина (а) и вилуита (б).



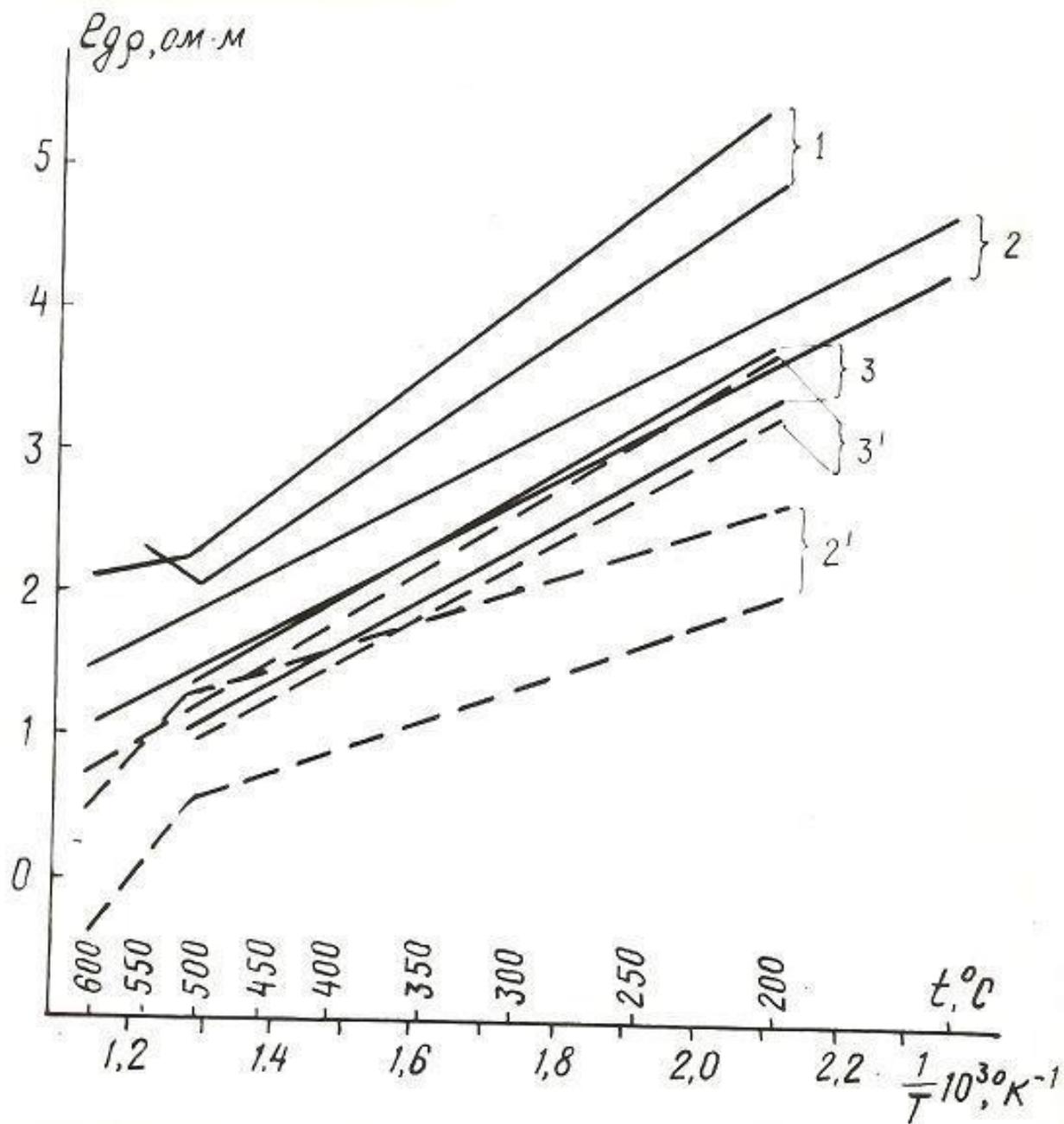


Рис 15. Изобары электросопротивления минералов из группы пироксенов при 0,1 и 2 ГПа: 1-жадеит, 2 и 2<sup>1</sup> – эгирин, 3 и 3<sup>1</sup> геденбергит (2<sup>1</sup> и 3<sup>1</sup> по /19/)

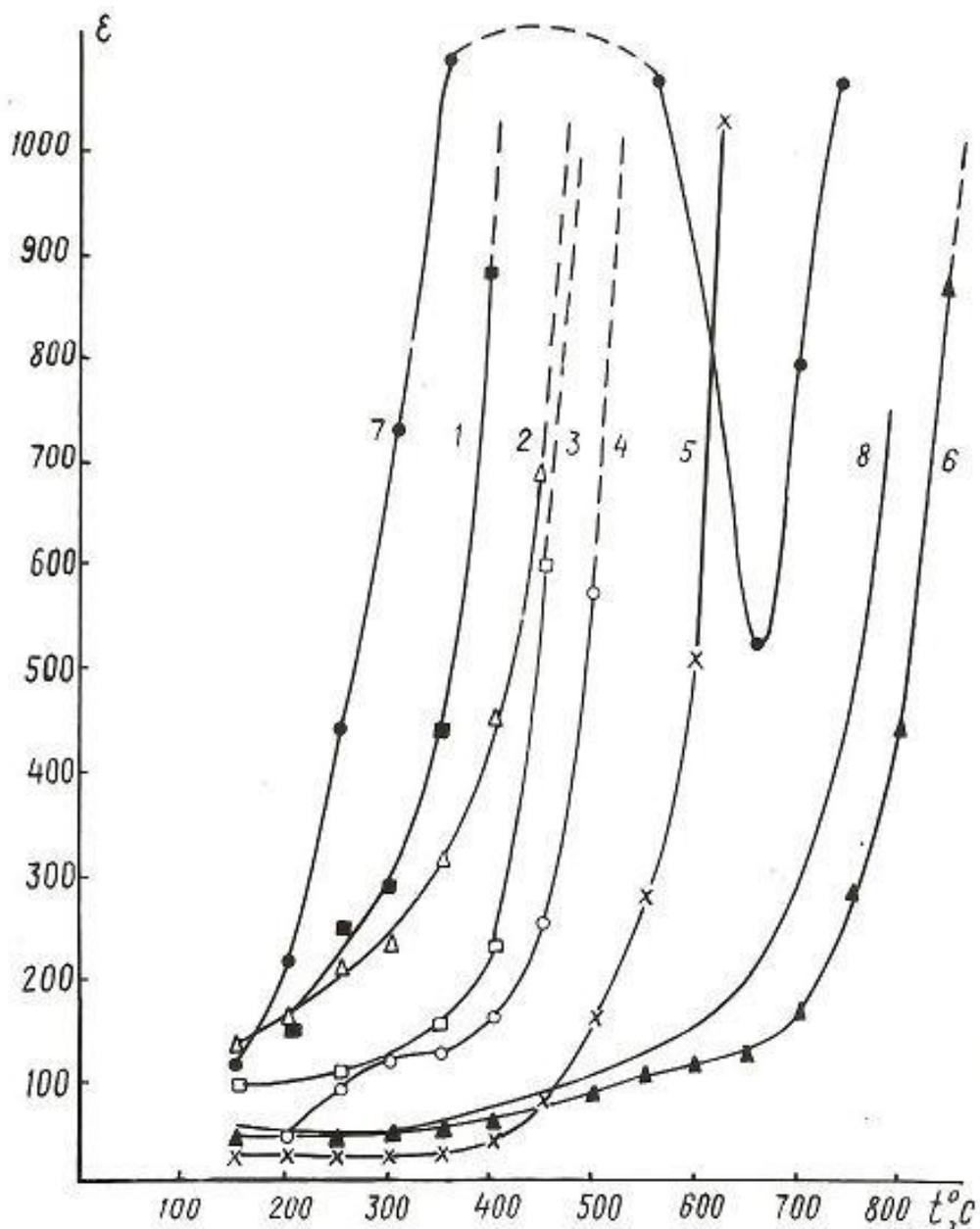


Рис. 16. Зависимость диэлектрической проницаемости минералов от температура: 1- андрадит, 2- эгирин, 3- геденбергит, 4- жадеит, 5- альмандин, 6- жедрит, 7-родусит, 8-рибекит.

Для исключения влияния адсорбированной влаги на исследуемые параметры, образцы предварительно высушивались в течение двух часов при температуре

110°C. Исследования осуществлялись в условиях открытой системы при атмосферном давлении в температурном диапазоне от 100 до 800°C. Кроме того, изучалось влияние квазигидростатического давления на скорость и начальную температуру процесса дегидратации гидрогетита в полужакрытой системе.

Предполагалось исследовать влияние выделения конституционной и кристаллизационной воды на сопротивление гидрогетита. Удаление кристаллизационной воды обуславливает переход гидрогетита в гетит. В виду того, что наличие H<sub>2</sub>O в кристаллической решетке минерала приводит к увеличению степени ковалентности соединений, что в свою очередь обуславливает уменьшение сил обменного взаимодействия, то разрыв этих связей должен происходить при не очень высоких температурах.

Исследование характера зависимости  $\lg \rho$  от  $\frac{1}{T}$  температурном диапазоне до 250°C при скорости нагрева 3,5 град/мин. не показало какого-либо нарушения в температурном ходе  $\rho$ , хотя результаты аналитического взвешивания указывают на потерю веса в этом температурном диапазоне. Это объясняется во-первых, относительно меньшим содержанием кристаллизационной воды в структуре минерала (потеря веса при 100°C равна 0,4% , а при 250°C - 1,3 % ), во-вторых, не скачкообразным, а равномерным ее выделением в довольно широком интервале температур от 100 до 250°C.

Исследование магнитных характеристик Бакальского гидрогетита, выполненное В.А.Багиным / 122 /, показало, что хотя основной объем вещества минерала обладает антиферромагнитными свойствами, измерение значений параметров насыщения при отжиге образцов до 200°C указывает на появление в температурном диапазоне 100-200°C новой ферромагнитной фазы с точкой Кюри при 120°C. Появление слабого ферромагнетизма гетита связывалось с наличием примесей или дефектов структуры, нарушающих компенсацию магнитных моментов /124/. Автор же / 122 / объясняет природу

последнего возникновением неоднородностей в кристаллической решетке за счет более быстрой дегидратации, чем в естественных условиях. В силу того, что выделение кристаллизационной воды, из-за малого ее содержания, при скорости нагрева 7 и 3,5 град/мин. не были зафиксированы методом электросопротивления, то в дальнейшем главное внимание было уделено исследованию второй стадии дегидратации, т. е. влиянию выделения гидроксильной группы на сопротивление гетита. Данный процесс представляет большой интерес, поскольку на него приходится значительный процент химически связанной воды. Температурный ход электросопротивления гидрогетита в системе координат  $\lg \rho$  и  $\frac{1}{T}$  дан на рис. 19. Видно, что в диапазоне 260-450°C наблюдается аномалия с максимумом  $\rho$  при 350°C. Энергия активации  $E_0$  токоносителей после выполаживания кривой в диапазоне 450-750°C равна 1,1 эв. Проведение ряда измерений  $\rho$ , сопровождающихся контролированием потери веса образцами, показало, что начало процесса дегидратации фиксируется по излому прямой  $\lg \rho$  при 250°C. Сам же процесс сопровождается интенсивным уменьшением сопротивления и только при выделении последней части химически связанной воды наблюдается обратное явление, т.е. рост сопротивления. Повышение сопротивления в области 350-450°C объясняется уменьшением токоносителей в виде  $(OH)^-$  и завершением структурного перехода гетита в гематит. На завершение превращения гетит-гематит указывает совпадение величины энергии активации вновь образованной фазы (1,1 эв) с данными для гематита, энергия активации которого колеблется в пределах 1,0-1,1 эв / 1 /. Хорошее совпадение значений  $\rho$  (рис. 19) при прямом и обратном ходе температуры, т.е. при нагревании и охлаждении образца в диапазоне 450-750°C, также указывает на завершение данного превращения при 450°C.

Кроме того, по подученным автором данным ДТА и ТГА, приведенным на рис. 20, видно, что при температурах 280-420°C у гетита наблюдается ярко выраженный эндотермический эффект с пиком при 370°C, сопровождающийся интенсивной потерей веса в температурном диапазоне 300-390°C. Это также подтверждает, что данная температурная область соответствует процессу дегидратации гетита с одновременным структурным переходом гетит – гематит.

Данные о потере веса образцами гетита при ступеньчатом нагреве с поциклическим аналитическим взвешиванием при скорости нагрева 3,5 град /мин приведены в таблице 4. Как видно, при данной скорости нагрева максимум потери веса соответствует 325°C. Температурный диапазон и характер зависимости потери веса от температуры по данным аналитического взвешивания (табл. 4) обнаруживают хорошую сходимость с данными для гидрогетита, приведенными в работе /122/.

Таблица 4.

№	t, °C	Потеря веса в %		t, °C	Потеря веса в %	
		Обр.1.	Обр.2.		Обр.1.	Обр.2.
1.	200	0,9	-	350	10,6	11,2
2.	250	1,1	1,1	375	-	11,4
3.	275	1,35	1,3	400	-	11,6
4.	290	2,2	2,0	450	11,1	11,7
5.	300	3,6	3,0	1000	11,3	-
6.	325	8,5	8,0	-	-	-

Важное значение при исследовании процесса дегидратации имеет временной фактор. В данном случае его влияние резко увеличивается при температурах выше 250°C. Например, при выдержке 4 часа при 270°C потеря веса составляет 5%, а при 290°C процесс дегидратации фактически завершается, в то время как при пятиминутной выдержке при 290°C потеря веса составила около 2%.

При воздействии квазигидростатического давления на гидрогетит, когда мы имеем преимущественно давление на твердую фазу, наблюдается следующее. В изотермическом режиме при проявлении дегидратации фиксируется петля гистерезиса (рис. 21). Ее ширина свидетельствует об интенсивности этого процесса - при 250°C - начало, а при 280°C реакция достигает наибольшей интенсивности. Отсутствие гистерезиса при 300°C указывает на завершение процесса. Таким образом, в условиях давлений (до 2 ГПа) процесс дегидратации завершается при более низких температурах, чем при атмосферном давлении. Особенно отчетливо видно стимулирующее действие квазигидростатического давления на процесс дегидратации в изобарическом режиме исследования, осуществляемого в каждом опыте с одинаковой скоростью нагрева.

Наиболее характерные кривые зависимости  $\lg \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$

при давлениях 0,1, 0,5 и 1,5 ГПа представлены на рис. 22. Видно, что изобары представляют собой прямые линии, излом которых обусловлен началом процесса дегидратации. Причем, с повышением давления опыта точка излома соответственно смещается в сторону низких температур (255, 230 и 200°C). Хотя изломы и соответствуют началу дегидратации, но основная масса химически связанной воды, выделяется в области 300-350°C. Давление также оказывает влияние и на энергию активации токоносителей в температурной области, соответствующей процессу дегидратации.

С увеличением давления  $E_0$  уменьшается от 3,8 эв при 0,1 ГПа до 2 эв при 0,5 ГПа и 1,4 эв при 1,5 ГПа.

Необходимо отметить специфическое влияние катионов железа не только на величину удельного электросопротивления минералов, но и на кинетику некоторых физикохимических явлений - дегидратацию и декарбонатизацию как в условиях атмосферного, так и высокого давлений. Достаточно четко влияние железа на начальную температуру дегидратации проявляется у

минералов ряда куммингтонит  $/(Fe, Mg)_7Si_8O_{22}(OH)_2/$  - грюнерит  $/Fe_7Si_8O_{22}(OH)_{22}/$  (из группы амфиболов), характеризующихся изменением в их составе содержания катионов железа / 125 /. Отмечается, что с увеличением содержания катионов железа в химической формуле указанного ряда минералов процесс дегидратации сдвигается в сторону низких температур. По-видимому, увеличение содержания железа делает структуру минерала менее прочной и поэтому выделение конституционной воды происходит при более низкой температуре.

Сравнивая гетит с бруситом, видим, что температура начала дегидратации последнего несколько выше, чем гетита и составляет  $390^{\circ}C$ . Наиболее важным моментом является определенное воздействие катионов железа на характер изменения температуры дегидратации  $t_H$  в условиях высоких давлений. Так у брусита в диапазоне давлений 0,5-2 ГПа  $t_H$  повышается, согласно же изложенным выше экспериментальным данным начальная температура дегидратации гетита под действием давления понижается (рис. 23). Понижающее влияние катионов железа на  $t_H$  декарбонатизации в условиях высоких давлений наблюдается в ряду сидерит ( $FeCO_3$ ) - магнезит ( $MgCO_3$ ). У первого под действием давлений в 1 ГПа  $t_H$  понижается на  $210^{\circ}C$ , а у второго - на  $100^{\circ}C$  / 67 / .

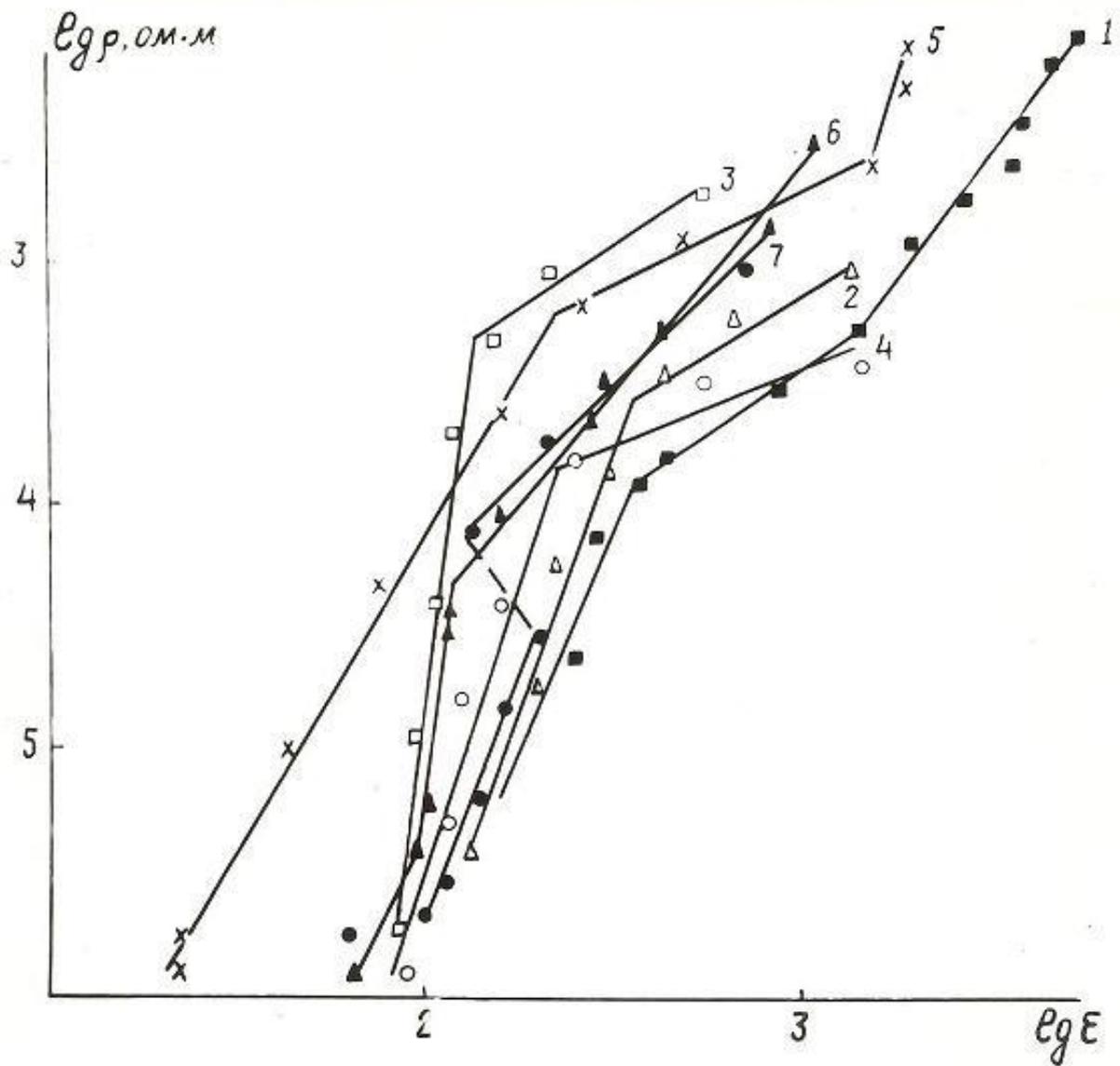


Рис. 17. Зависимость  $\lg r$  от  $\lg E$  минералов (обозначения даны на рис.16)

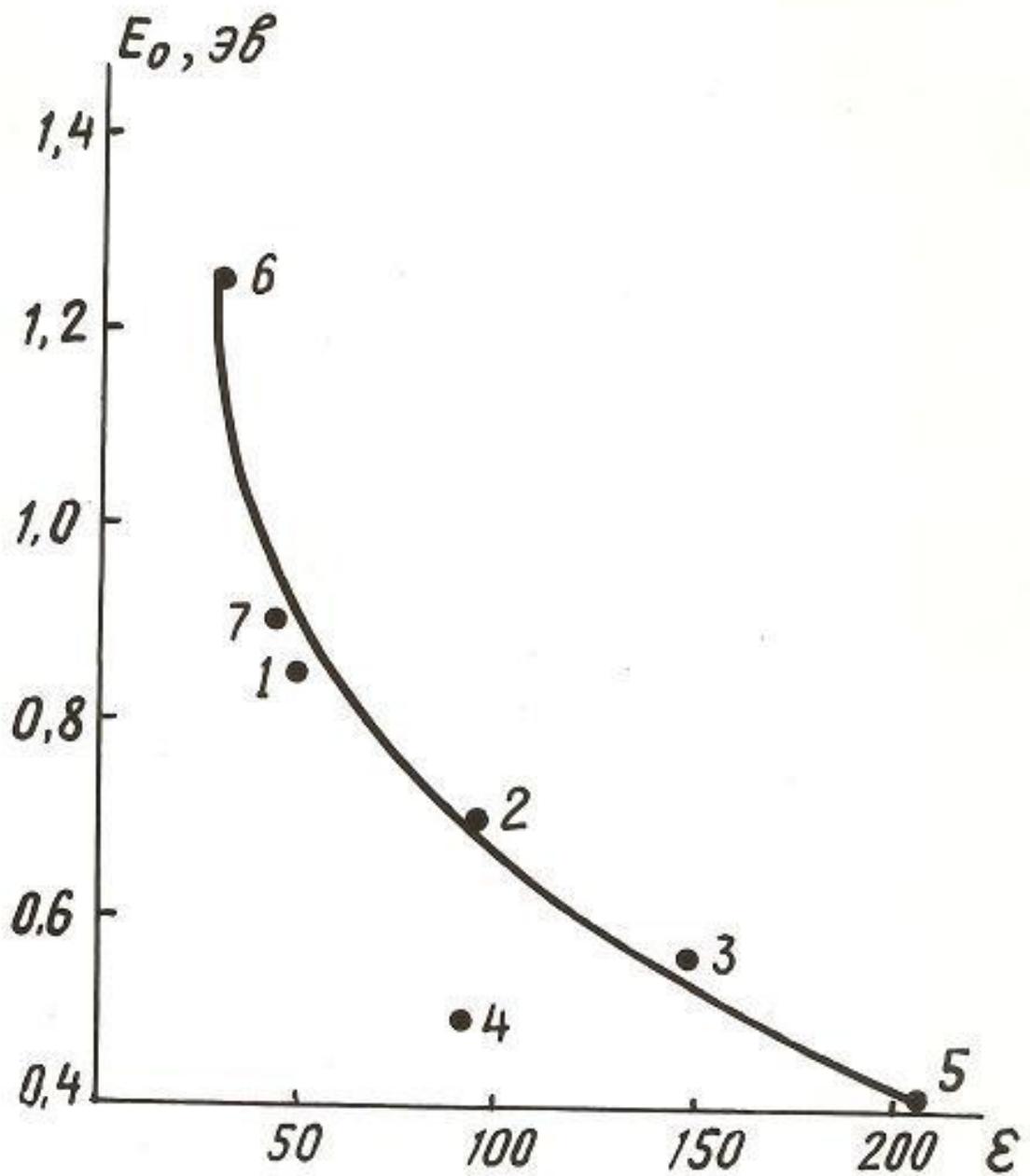


Рис. 18. Зависимость  $\epsilon_{200^\circ\text{C}}$  от энергии активации (значения  $E_0$  соответствуют температурной области до  $500^\circ\text{C}$ ).

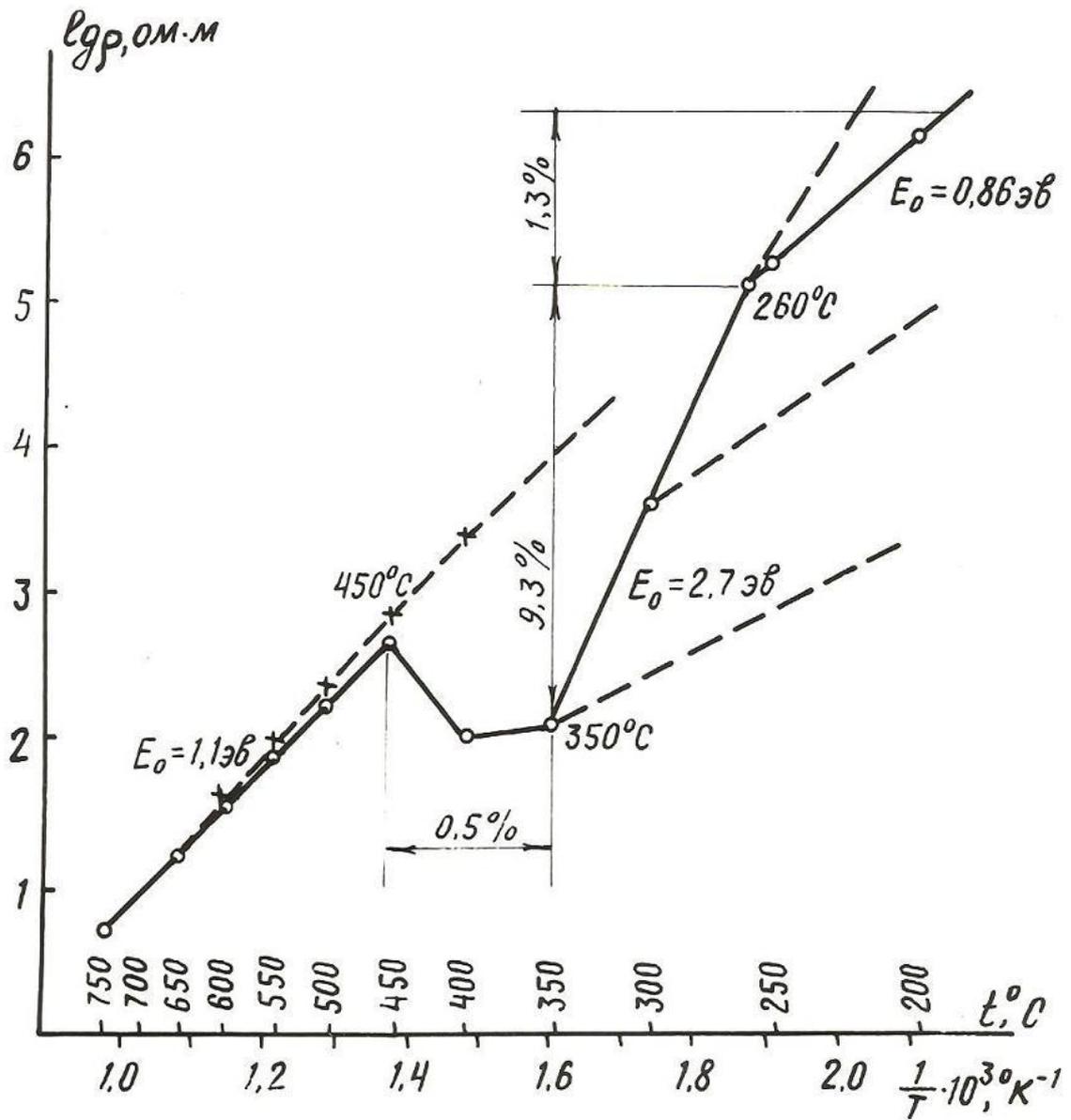


Рис19. Характер изменения  $\rho$ ,  $E_0$  и потеря веса образцом гидрогетита в температурном диапазоне от 200 до 750°C при скорости нагрева 7 град/мин.

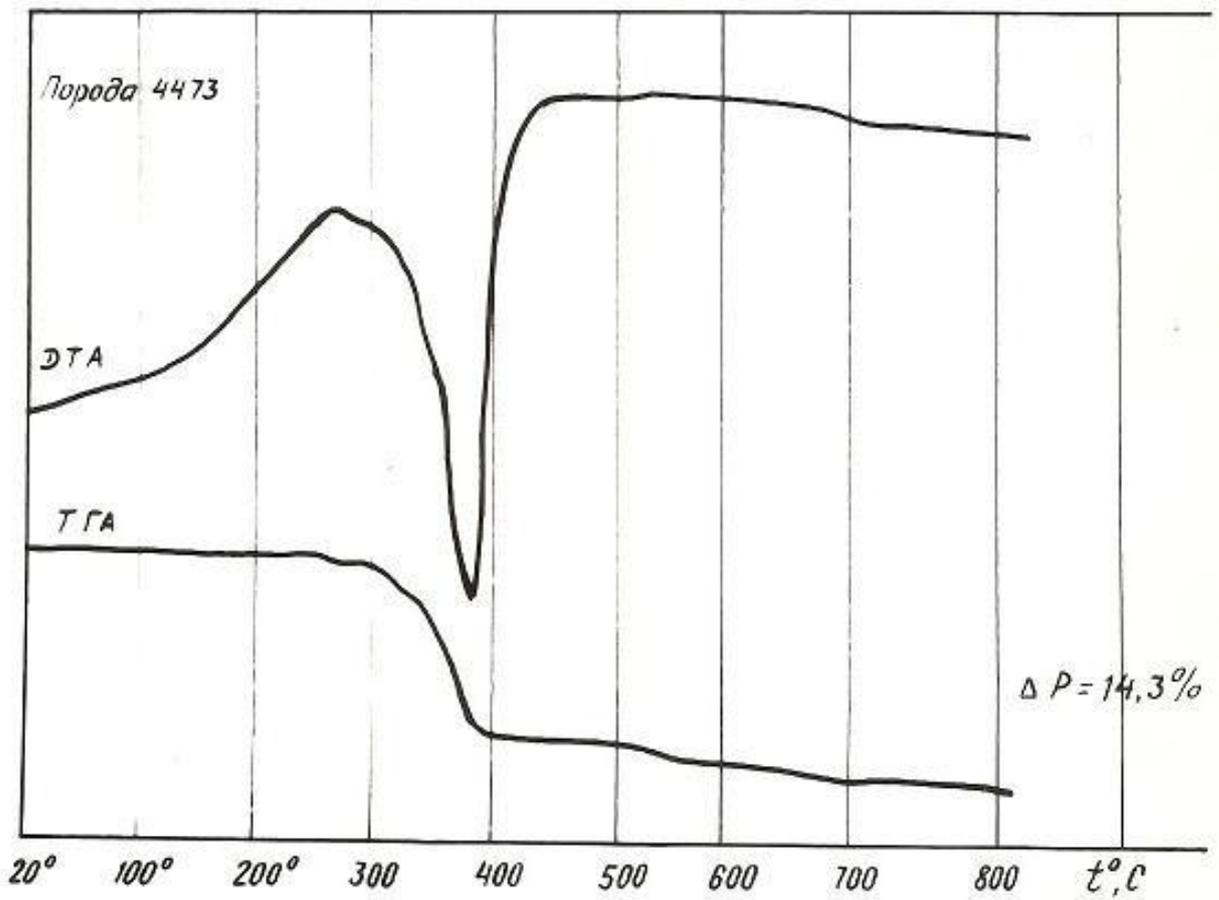


Рис20. Кривые ДТА, ТГА и потеря веса ( $\Delta P$ ), полученные для гидрогетита.

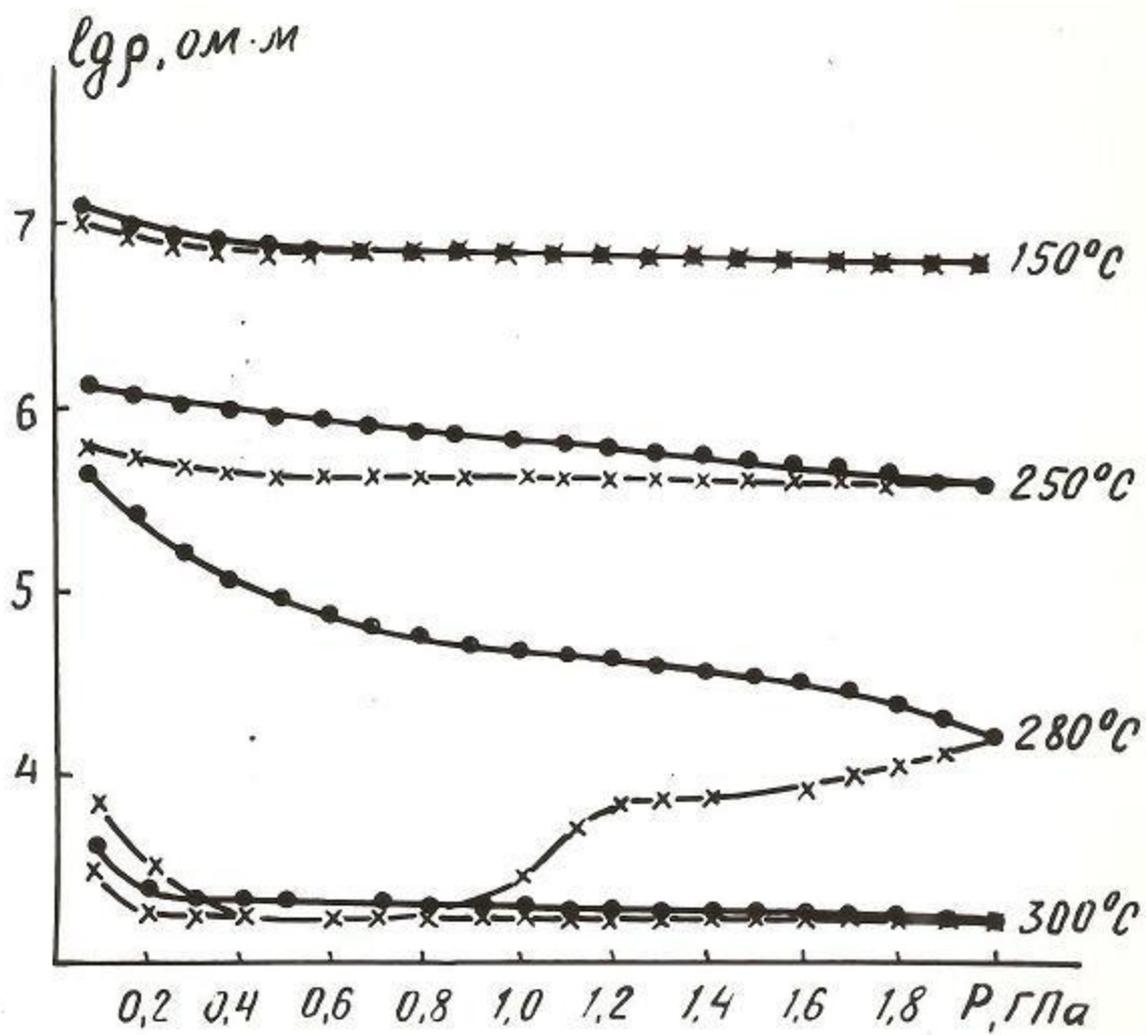


Рис. 21. Зависимость  $r$  гидрогетита от давления при различных температурах.

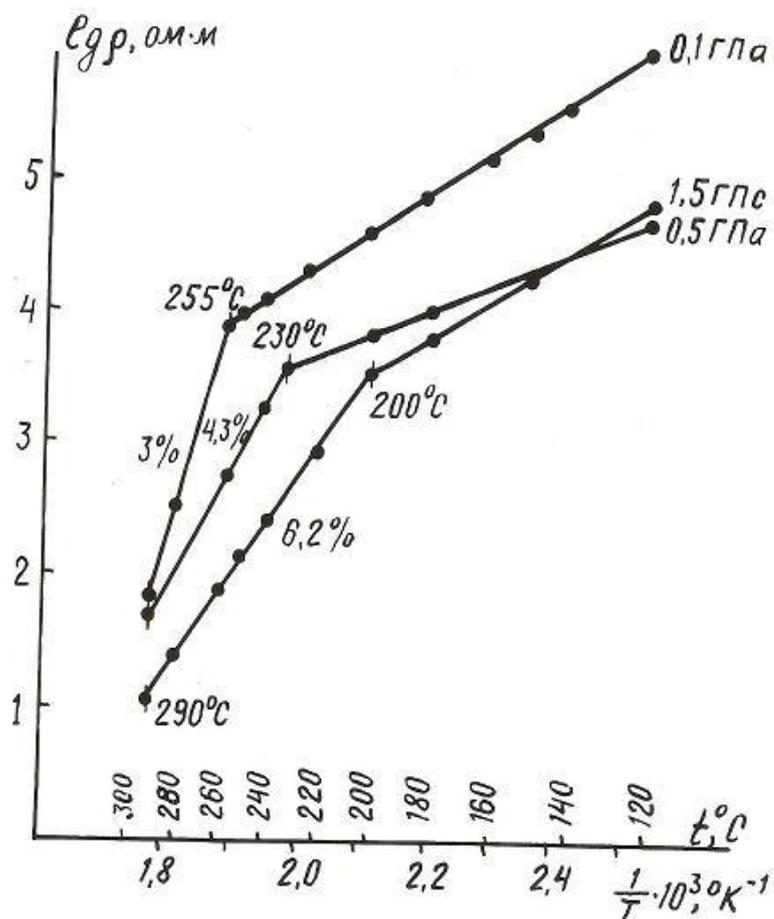


Рис. 22. Зависимость  $l_{gr}$  гидрогелита от  $1/T$  в изобарическом режиме и потеря веса при 290°C

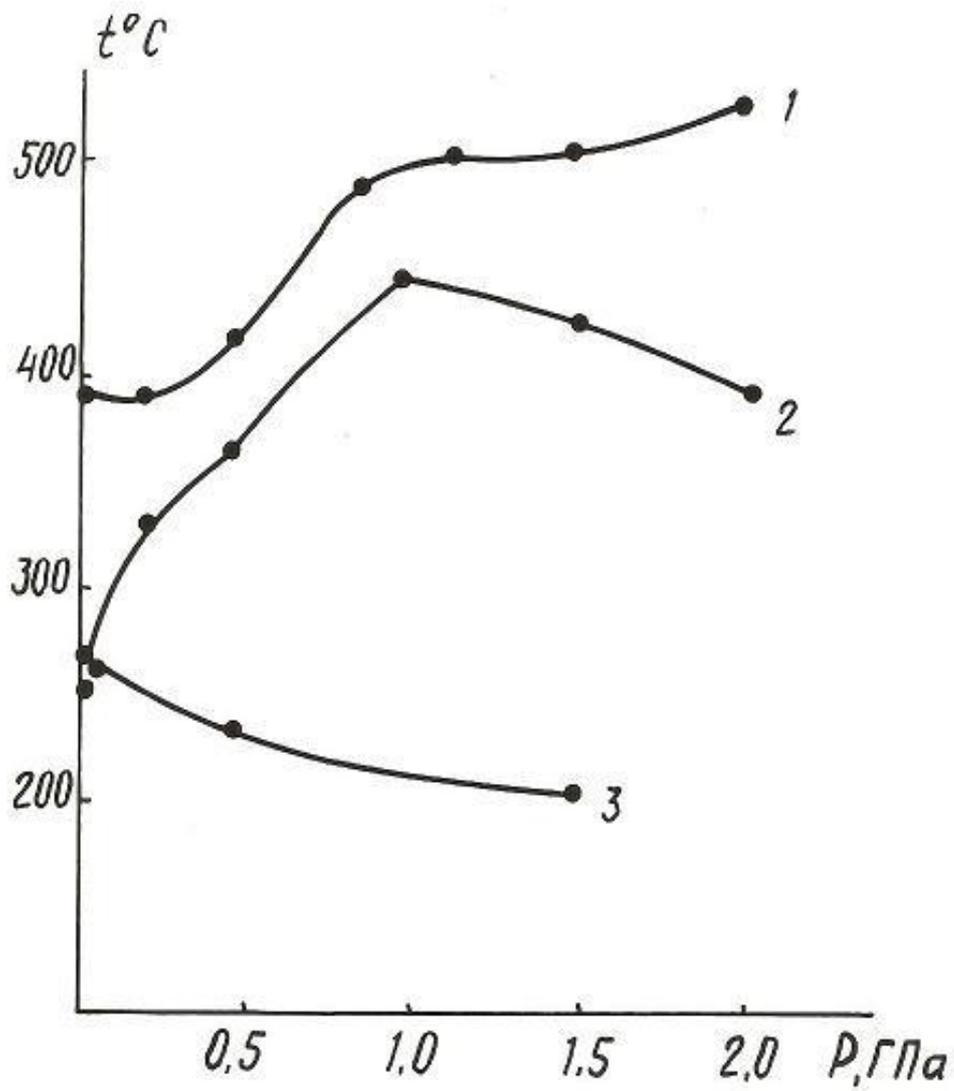


Рис. 23. Диаграмма дегидратации: 1- брусита / $Mg(OH)_2$ /, 2- натролита / $Na_2Al_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O$ /, 3-гетита / $FeO \cdot OH$ / по данным электросопротивления.

Проведенные исследования позволяют прийти к следующему заключению:

1. Установлено в широком интервале температур определяющее значение катионного состава в формировании электропроводности исследованных минералов из группы амфиболов, пироксенов и гранатов, в частности, величина сопротивления минералов определяется не процентным содержанием одного из окислов железа ( $\text{FeO}$  или  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), а их совокупностью. При этом существенное значение имеет наличие  $\text{Na}_2\text{O}$  или  $\text{CaO}$ , которые также дают значительный вклад в общую электропроводность.

2. Вскрыты аномалии  $\rho$  в температурной области  $450-600^\circ\text{C}$  у минералов группы амфиболов, связанные с процессом дегидратации. Установлена связь интенсивности проявления аномалии сопротивления с количеством содержащейся в минералах конституционной воды.

3. Исследован впервые характер температурной зависимости диэлектрической проницаемости ряда минералов. Выявлено различие в значениях предельной температуры ( $t_n$ ) для минералов из группы пироксенов и амфиболов. Установлено, что наличие в структуре минералов гидроксильной группы ( $\text{OH}^-$ ) повышает предельную температуру интенсивного роста диэлектрической проницаемости амфиболов.

4. Выявлен характер связи между  $\rho$  и  $\epsilon$  для ряда минералов, который согласуется с ранее полученным для некоторых типов пород.

5. Переход гидрогетита из антиферромагнитного состояния в ферромагнитное с точкой Кюри при  $120^\circ\text{C}$ , а также выделение кристаллизационной воды из - за малого ее содержания в структуре минерала, т.е. переход гидрогетит - гетит методом электросопротивления при скорости нагрева  $3,5$  град / мин. не зафиксирован.

6. Начальная температура дегидратации гетита, установленная по излому

прямой  $\lg \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$

соответствует 260°C. При повышении давления на твердую фазу в полужакрытой системе от 0,1 до 2 ГПа начало процесса сдвигается в область низких температур на 55°C.

7. Анализ полученных данных по гетиту и изложенных в работах / 65, 67, 125 / указывает на существенное влияние катионов железа на процессы дегидратации и декарбонатизации, как в условиях атмосферного, так и высокого давлений.

#### ГЛАВА 4

Электрические свойства пород офиолитовой формации малого кавказа при высоких давлениях и температурах.

В связи расширением работ по изучению глубинного строения Земли возросло значение лабораторных исследований петрофизических свойств ультраосновных пород различных регионов. Многие исследователи считают, что массивы альпинотипных гипербазитов, выходы которых имеются и на М. Кавказе, представляют собой блоки мантийного вещества, выведенные на поверхность в твердом состоянии / 126 /. Поэтому они служат одним из немногочисленных источников информации о вещественном составе верхней мантии.

Основной разновидностью альпинотипных интрузий являются сильно серпентинизированные герцбургиты, обогащенные оливином. В настоящее время имеется несколько точек зрения относительно генезиса альпинотипных гипербазитов, которые сводятся к выявлению верхнего температурного предела устойчивости минералов группы серпентина. Так, многочисленные экспериментальные исследования показали, что реакция серпентинизации ультраосновных пород должна проходить при температурах, не превышающих 550°C /10 /. При более высоких температурах образующаяся ассоциация минералов содержит тальк. При температурах выше 700°C ассоциация форстерит- тальк замещается энстатитом и водой. С повышением давления температурная область существования гидратированной фазы уменьшается.

Так как в природе ассоциация форстерит – тальк не встречается, авторы работ /10/ приходят к выводу, что процессы серпентинизации ультраосновных пород протекают при температурах ниже 500-550°C. Однако, в отличие от синтетических серпентинов, природные содержат железо, при этом процесс серпентинизации возможен при температурах ниже 300-350°C.

В то же время дифференциальные кривые нагревания серпентинов показывают эндотермический пик, связанный с выделением структурной воды при значительно более высоких температурах /11/ Так, для антигорита этот пик приходится на температуру в интервале 750-780°C. При температуре 800-820°C наблюдается экзотермическая реакция образования оливина / 130 /. Таким образом, реакция распада серпентина начинается на границе его устойчивого образования (при температуре 500°C) и протекает в широком интервале температур (300°C) /11/. Так или иначе дегидратация серпентинитов , вызванная' изменением теплового режима на глубине, может обусловить возникновение проводящих слоев в областях развития альпинотипных гипербазитов. . Имеется ряд работ / 127, 128 , 134 /, посвященных изучению влияния процесса серпентинизации на электрические и упругие параметры ультраосновных пород при высоких давлениях и температурах, но накопленный в настоящее время экспериментальный материал еще не достаточен для однозначной интерпретации полевых геофизических наблюдений. Поэтому вопросы петрохимического состава и глубинного строения Земли все еще страдает большой неопределенностью. Задачей настоящего исследования явилось изучение влияния петрохимических особенностей пород офиолитовой формации на электрические свойства в условиях высоких температур и давлений . Это должно внести определенный вклад не только в познание природы аномалий геофизических полей , наблюдаемых в недрах Земли, но и поможет предсказать их .

#### **4. 1 . Электрические свойства ультраосновных пород Малого Кавказа при температурах до 1000°C .**

Исследована температурная зависимость удельного электрического сопротивления и диэлектрической проницаемости ультраосновных пород до 1000°C при атмосферном давлении/156,157,159,160,163,166,167,169/. В условиях квазигидростатического давления до 2 ГПа верхний температурный предел достигал 650°C. Исследованные образцы были представлены гарцбургитами (NN 4583, 4586, 4584, 4585 , 4587 ) с различной степенью серпентинизации, а также оливиновым пироксенитом ( 4589 ) и серпентинитом ( 4588) . В процессе исследования были использованы данные химического , петрографического, термогравиметрического (ТГА) и дифференциально - термического (ДТА) анализов , а так же результаты поциклического аналитического взвешивания образцов через каждые 50 ° .

Из экспериментальных данных , полученных в широком диапазоне температур при атмосферном давлении и представленных на рис. 24,

видно, что зависимость  $\lg \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$  имеет довольно сложный характер , т.е. наблюдается область как аномальной , так и линейной зависимости между  $\lg \rho$  и  $\frac{1}{T}$ . Кроме того, отмечено значительное расхождение в значениях  $\rho$  до 500-550°C .

С повышением температуры , а именно в интервале 800-1000°C дисперсия  $\rho$  резко уменьшается. Рассмотрим петрофизическую природу отмеченных особенностей температурного хода электросопротивления исследованных пород.

Самым высоким сопротивлением до 600°C характеризуется слабо серпентинизированный гарцбургит 4583. По данным химического анализа, приведенных в табл. 5, 85 % его составляют высокоомные окислы SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MgO. Остальные 15 % в основном приходятся на химически связанную воду и окислы железа.



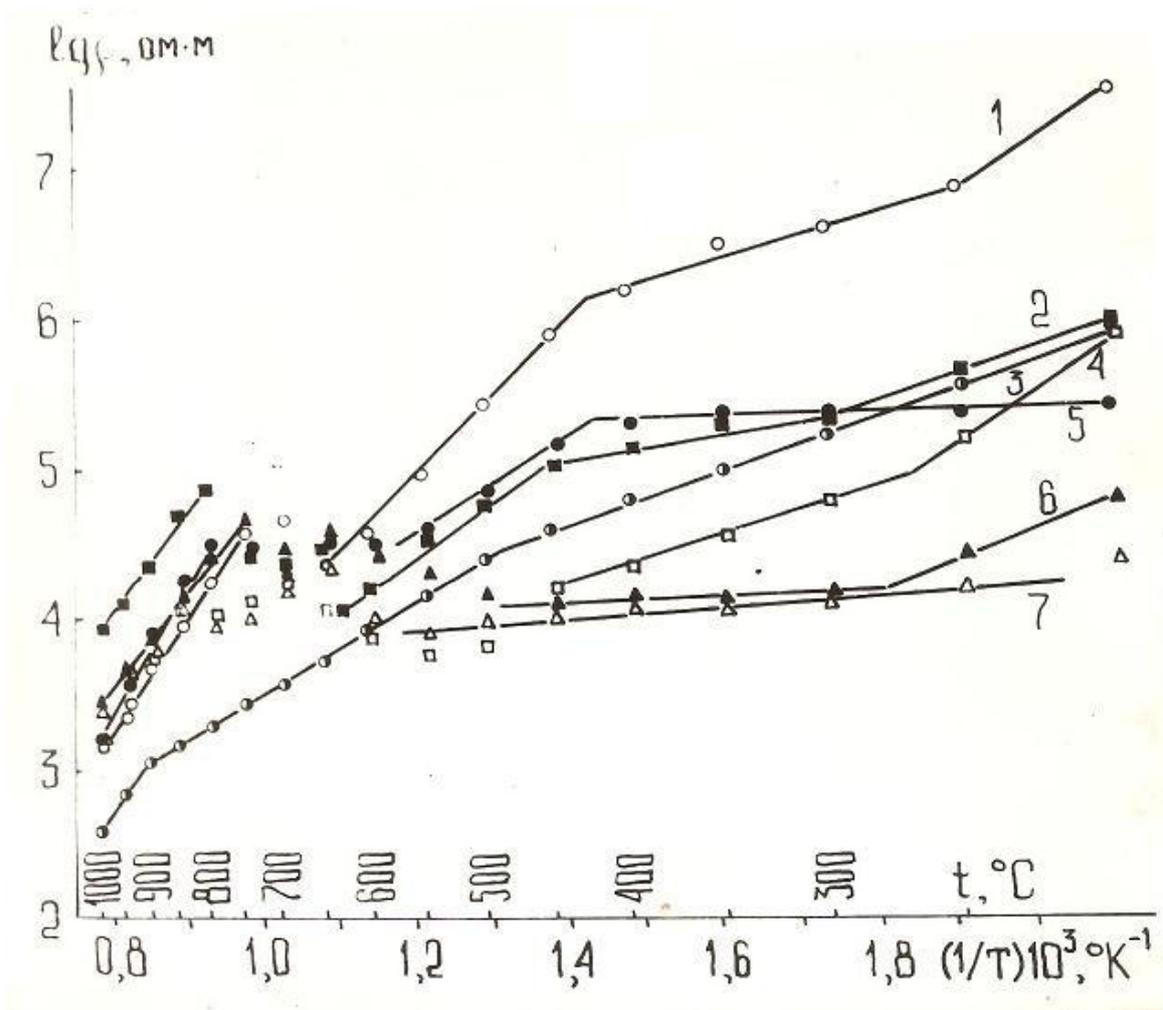


Рис. 24. Зависимость  $\lg \rho = f \frac{1}{T}$  ультраосновных пород Мало Кавказа: 1- гарцбургит №4583, 2- серпентинит №4588, 3- пироксенит №4589, 4- гарцбургит №4585, 5- гарцбургит №4584, 6- гарцбургит №4586, гарцбургит №4587.

Таблица 5.

№ Обр.	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	TiO <sub>2</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
4587	39,28	38,72	1,75	3,51	4,42	0,17	2,22	0,07	0,10
4586	39,18	40,00	0,82	Сумма 7,77	-	0,09	1,34	Не опр.	Не опр.
4583	42,40	40,80	0,82	Сумма 8,24	-	0,02	1,11	0,12	0,04
4589	46,88	5,12	19,31	Сумма 7,45	-	0,86	11,20	3,27	1,45

При этом окислов железа содержится 8,24 %, что незначительно превышает их содержание в других породах. Следовательно, повышенное сопротивление данной породы можно объяснить как малым содержанием TiO<sub>2</sub>, поскольку вхождение титана даже в незначительном количестве в состав магнетита резко понижает его сопротивление, так и тем, что при практически одинаковом количестве во всех гарцбургитах окислов железа (табл.5) основная их масса в образце 4583 присутствует не в виде магнетита (или гетита), а в виде составной компоненты химического состава оливина. Ромбический пироксен в нем представлен энстатитом - 25-30 %, а оливина и серпентина содержится 45 - 50 и 20 - 25 %, соответственно. В соответствии с ранее полученными данными порода подобного минерального и химического состава должна обладать еще более высоким сопротивлением. Фактором, понижающим ее сопротивление является, по-видимому, сеть трещин в пироксене, выполненных серпентином.

В противоположность рассмотренной горной породе образцы 4587 и 4586, занимающие верхнее положение на рис. 24, содержат примерно на 5 % меньше высокоомных окислов и от 3 до 8 раз больше TiO<sub>2</sub>. Однако, несколько большее содержание CaO и меньшее содержание  $\sum \text{FeO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$

(на 0,16 - 0,5 %), как показывают исследования / 49 /, не отражаются на поведении и значении  $\rho$ .

Как видно, химический состав уже указывает на возможность проявления у этих пород более высокой электропроводности. По данным микроскопического анализа образцы 4587 и 4586 в большей степени серпентинизированы и содержат более высокий процент магнетита, который как правило, расположен по границам зерен или вдоль трещин, т. е. имеет благоприятную форму выделения для образования токопроводящих каналов, что по-видимому, является главной причиной повышенной электропроводности рассматриваемых гарцбургитов в области примесной проводимости. Образцы 4585 и 4584 по своим петрографическим особенностям и сопротивлению занимают промежуточное положение.

Таким образом, широкий диапазон значений  $\rho$  для исследованного ряда гарцбургитов в области примесной проводимости (до 500-550°C) можно объяснить вхождением железа в состав породообразующих минералов, т. е. в образцах № 4587 и 4586 они образуют в большей степени магнетит, а в образце 4583 являются составной компонентой химического состава оливина. В области собственной проводимости увеличивается вклад катионов породообразующих минералов. Это подтверждается и высокими значениями энергии активации в этой температурной области (табл. 6). Вследствие этого дисперсия  $\rho$  при температурах 800 - 1000°C существенно меньше.

Остановимся еще на двух породах - серпентините 4583 и пироксените 4589. Серпентинит, как следует из рис. 24, по значениям  $\rho$  до 600°C близок к породам 4589, 4584, 4585. При температурах выше 800°C он обладает самым высоким сопротивлением. Максимальное сопротивление он обнаруживает и при цикле охлаждения (рис. 25). По-видимому, здесь существенное значение имеет тип рудного минерала, а именно, наличие

хромита в количестве, примерно, 10 % , при содержании магнетита не более 5 %.

Таблица 6.

Наименование и № пород	Обл. эндот. эффекта t, °C	Потеря веса, %	$\rho$ , 200° C	$\rho$ , 1000 °C	$\epsilon$ , 200° C	$\epsilon$ , 950° C	Интервал температур, t, °C	$E_0$ , ЭВ	$\rho_0$ , Ом·м
Сл. Серпентин Гарцбургит 4583	615-755	4,3	$2,4 \cdot 10^7$	$1,7 \cdot 10^3$	27	1100	150-200 750-1000	0,63 1,4	$1,3 \cdot 10^0$ $1,0 \cdot 10^{-3}$
Сл. Серпентин Гарцбургит 4585	610-730	6,0	$5,5 \cdot 10^5$	$1,6 \cdot 10^3$	63	765	150-270 850-1000	0,68 1,4	$3,1 \cdot 10^{-1}$ $1,0 \cdot 10^{-3}$
Сл. Серпентин. гарцбургит 4584	615-740	8,7	$2,0 \cdot 10^5$	$1,6 \cdot 10^3$	104	700	150-200 800-1000	0,6 1,46	$1,6 \cdot 10^{-1}$ $3,1 \cdot 10^{-3}$
Сл. Серпентин. гарцбургит 4586	600-720	10,7	$4,7 \cdot 10^4$	$2,6 \cdot 10^3$	360	990	150-280 750-1000	0,4 1,2	$3,1 \cdot 10^0$ $3,1 \cdot 10^{-1}$
Сл. Серпентин. гарцбургит 4587	-	9,5	$1,8 \cdot 10^4$	$2,4 \cdot 10^3$	477	900	150-220 850-1000	0,4 1,2	$1,1 \cdot 10^0$ $5,6 \cdot 10^{-1}$
Серпентинит 4588	650-750	13,0	$7,2 \cdot 10^5$	$8,4 \cdot 10^3$	64	550	200-300 800-1000	0,4 1,2	$1,6 \cdot 10^2$ $2,0 \cdot 10^{-1}$
Оливиновый пироксенит 4589	-	1,7	$8,5 \cdot 10^5$	$2,8 \cdot 10^2$	70	1200	150-500 900-1000	0,4 1,28	$1,0 \cdot 10^2$ $1,0 \cdot 10^3$

Особое место в группе исследованных пород занимает оливиновый пироксенит 4589.

Он не обнаруживает аномалии  $\rho$  и обладает минимальным сопротивлением в области собственной проводимости. Данная порода сложена энстатитом - 20 % и авгитом - 60 %; оливина и серпентина в нем 6-8 % и 10-12 % , соответственно. Трещины породы заполнены серпентином, по которым наблюдаются точечные выделения магнетита и гетита. Данные химического анализа показывают в образце 4589 высокое процентное содержание  $\text{CaO}$ -11,15% и  $\text{Na}_2\text{O}$  - 3,27 %, что может обусловить более высокую электропроводность этой породы по сравнению с остальными. Однако, влияние проводящих окислов, содержащихся в основных породообразующих минералах данных пород на величину сопротивления наблюдается при температурах выше 800°C. Из графика, построенного по значениям  $\rho$  при обратном ходе температуры ( рис. 25 ), видно, что точки для гарцбургитов ложатся на одну прямую и имеют близкие значения  $\rho$  в области собственной проводимости ( рис. 24 ). Это объясняется их близким химическим составом.

В противоположность им пироксенит 4589 и серпентинит 4588 в высокотемпературной области занимают два крайних положения, вследствие неодинакового содержания высокоомных окислов.

Из приведенного выше анализа вытекает, что дисперсия  $\rho$  пород обусловлена как петрографическими их особенностями, так и химическим составом. Причем роль последнего является доминирующим при температурах, соответствующих области собственной проводимости (800-1000°C).

Отметим, что описанные результаты согласуются с данными аналогичных исследований серпентинизированных дунитов / 19,131 /. Авторами установлено, что при низких температурах сопротивление дунитов в основном, определяется не степенью их измененности, а количеством и формой выделения рудной компоненты. В нашем случае степень

изменности пород (кроме 4589 и 4588) хорошо коррелируется с количеством выделенного рудного минерала.

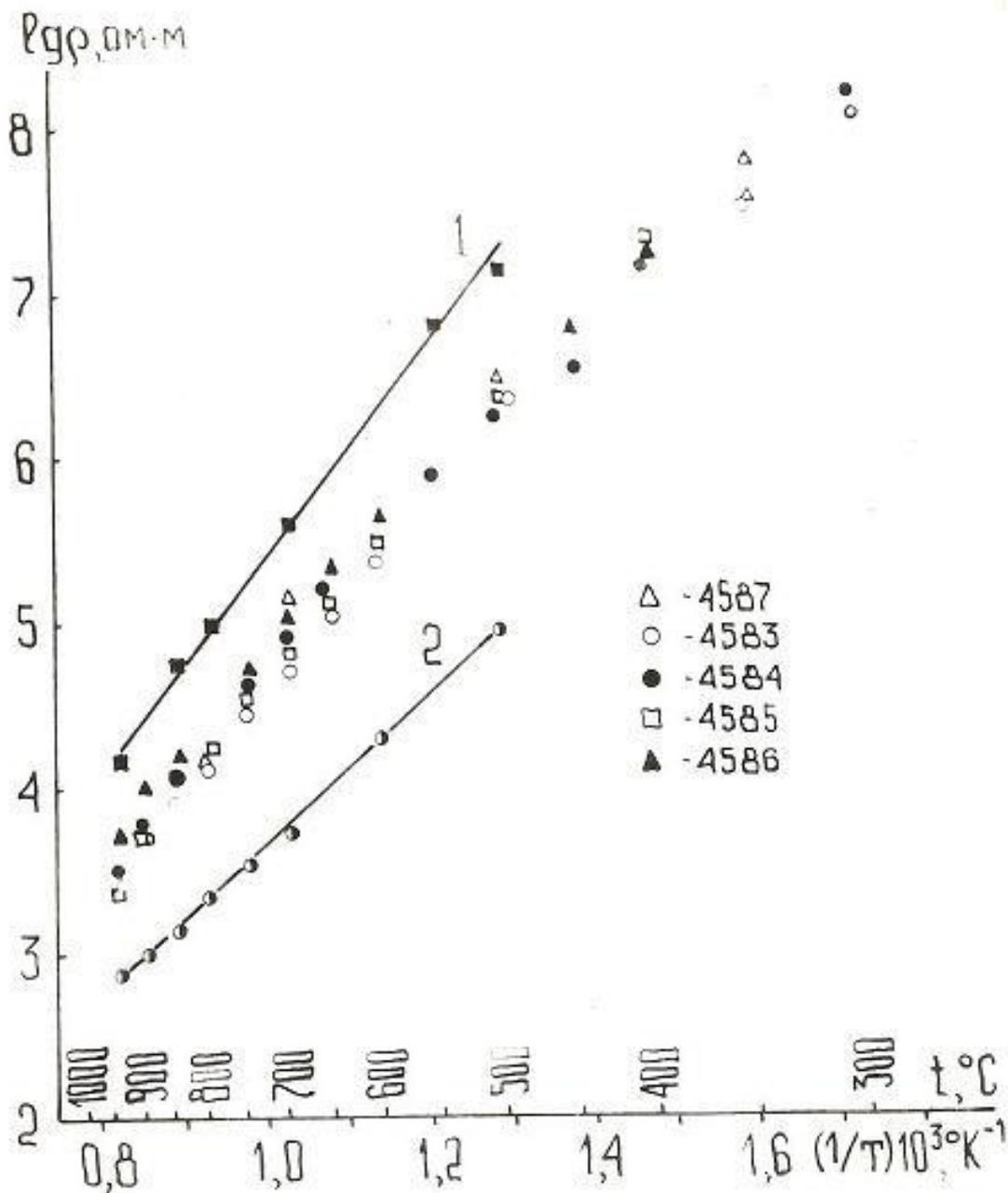


Рис. 25. Зависимость  $\lg \rho = f \frac{1}{T}$  ультраосновных пород в цикле охлаждения: 1- серпентинит №4588, 2- пироксенит №4589.

Как видно из рис. 24 для всех образцов, кроме пироксенита, характерна область аномалии  $\rho$  при температурах 600 - 800°C. Для выяснения ее природы были привлечены данные, проведенных автором исследований

методами ДТА и ТГА, приведенные на рис. 26. Образцы в указанной температурной области обнаруживают четкий эндотермический пик, сопровождающийся резким уменьшением веса. Следовательно, аномалия  $\rho$  обусловлена процессом дегидратации, т. е. потерей токоносителей в виде  $\text{ОН}^-$ . Результаты поциклического аналитического взвешивания образцов через каждые  $50^\circ\text{C}$ , приведенные на рис. 27 для образца 4583, наглядно показывают связь между областью аномалии  $\rho$  и интенсивностью потери веса при нагревании.

Согласно данным ТГА (табл.6), количество содержащейся в породах конституционной воды полностью характеризует степень их серпентинизации и является индикатором измененности пород исследованного ряда. Отсутствие аномалии  $\rho$  у пироксенита объясняется малым содержанием конституционной воды, достигающим всего 1,3 -- 1,7%. В температурной области  $810 - 830^\circ\text{C}$  на термограммах наблюдается слабый экзотермический пик с максимумом при  $820^\circ\text{C}$ , обусловленный перестройкой структуры серпентина в структуру оливина [130]. На графике зависимости  $\lg\rho$  от  $\frac{1}{T}$  разделить завершение процесса дегидратации от перехода серпентина в ОЛИВИН не представлялось возможным из-за близких температур их проявления ( $700-750^\circ$  и  $800-830^\circ\text{C}$ , соответственно).

Известно, что диэлектрическая проницаемость является хорошим индикатором различных полиморфных и фазовых превращений, протекающих в минералах и горных породах. Поэтому для более полного представления о механизме влияния этих процессов на электрические параметры горных пород, проведено измерение диэлектрической проницаемости в температурном поле до  $1000^\circ\text{C}$ . График температурной зависимости  $\epsilon$  приведен на рис. 28. Видно, что он также имеет сложный характер. При  $150^\circ\text{C}$  образцы по значениям  $\epsilon$  расположены в той же последовательности, что и на рис. 24, т.е. по

степени их измененности. Образцы 4587, 4586 и частично 4584 обнаруживают область низкотемпературного (250-300°C) проявления максимума  $\epsilon$ , обусловленного, видимо, дегидратацией гетита. Максимумы у образцов 4585, 4586, 4587 и 4588 в диапазоне 450-600°C обусловлены началом процесса дегидратации серпентина и совпадает с областью аномалии  $\rho$  (рис.24). Все породы исследуемого ряда, за исключением наименее серпентинизированных 4583 и 4584, обнаруживают на рис. 28 два минимума.

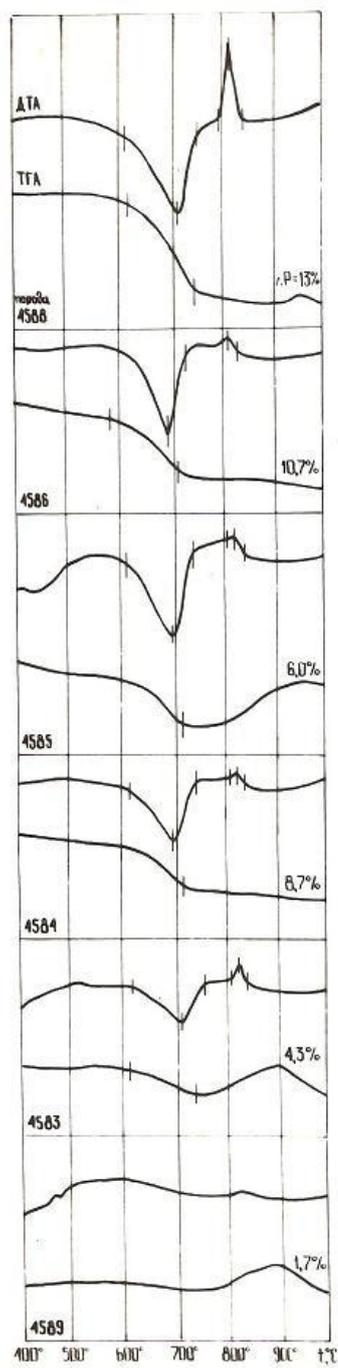


Рис. 26. Кривые ДТА и ТГА ультраосновных пород Малого Кавказа.

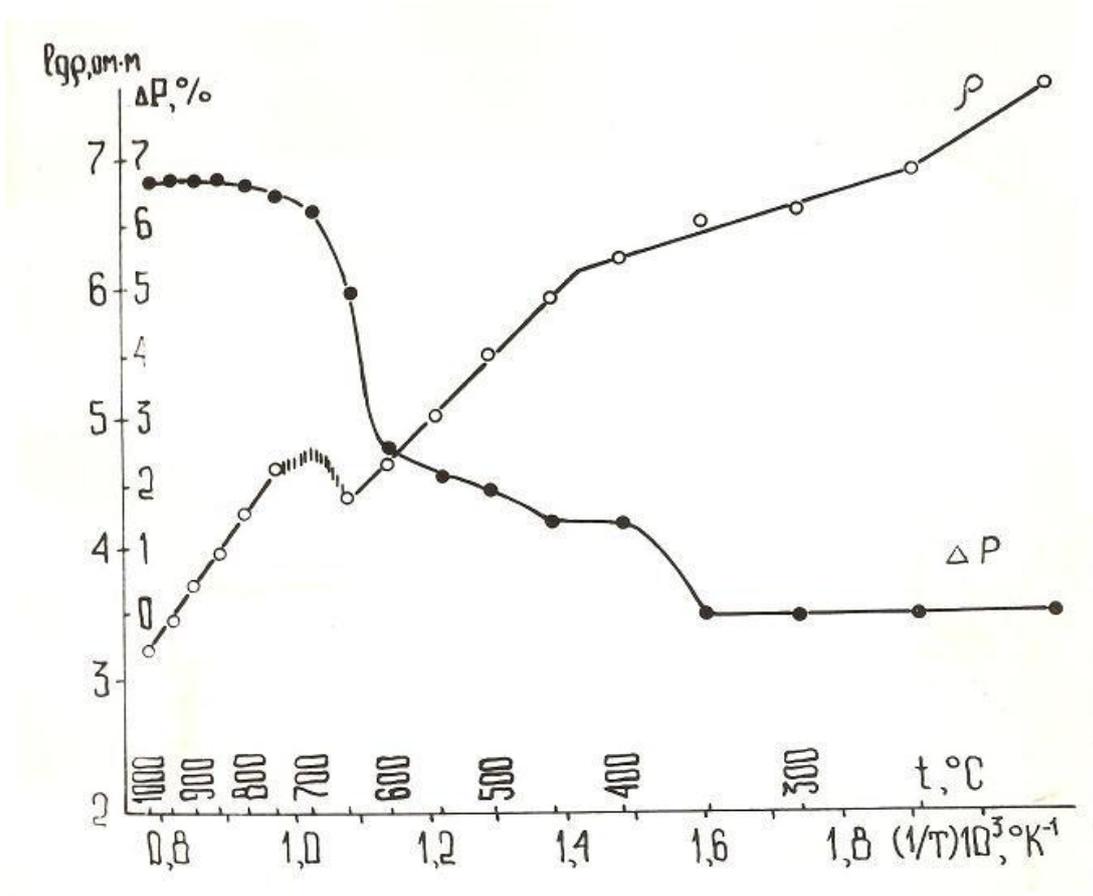


Рис. 27. Зависимость  $lg \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$  и потеря веса ( $\Delta P$ ) гарцбургитом №4583 по данным аналитического взвешивания через каждые 50°C.

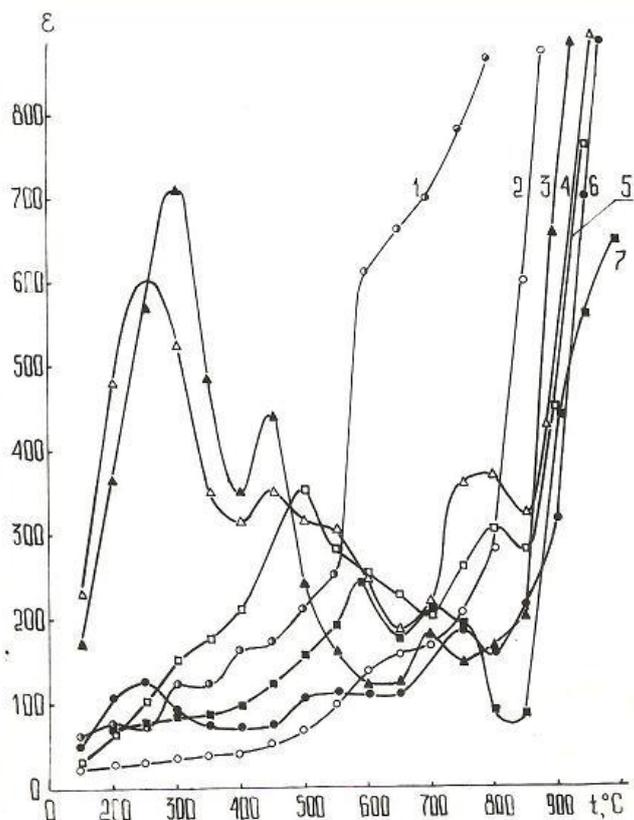


Рис. 28. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ультраосновных пород: 1- №4583, 2- №4586, 3-№4586, 4- №4587, 5-№4585, 6- №4584, 7-№4588

Первый в области 650-700°C соответствует температуре эндотермического эффекта и обусловлен завершением процесса дегидратации, а второй при 800-850°C совпадает с областью экзотермического эффекта (810-830°C) и связан переходом серпентина в оливин. Иначе ведет себя пироксенит. При 500-550°C он обнаруживает резкий скачок  $\epsilon$  и  $\rho$ , сопровождающийся увеличением энергии активации при этих температурах (рис. 24).

#### 4. 2. Электросопротивление ультраосновных пород при давлениях до 2 ГПа и температурах до 600°С.

Рассмотренные выше породы исследовались при высоких давлениях как в изобарическом, так и в изотермическом режимах/148,150-154/. Анализ экспериментального материала, полученного в изотермическом режиме, позволил выявить некоторые особенности в характере изменения сопротивления пород с давлением. Все образцы в интервале 200-300°С показывают незначительное линейное изменение  $\rho$  с давлением и отсутствие или слабое проявление гистерезиса. При 200°С для большинства пород экспериментальные точки ложатся параллельно оси давления. Выше 450°С разница в значениях  $\rho$ , полученных в циклах нагрузка - разгрузка, возрастает и в зависимости от петрографических особенностей породы в интервале 550-600°С достигает максимальной величины и обусловлен процессом дегидратации (рис. 29). Эти результаты хорошо согласуются с данными ДТА и ТГА. Согласно данным ТГА, наиболее интенсивная потеря веса образцами происходит в интервале 585-710°С. Фактором, стимулирующим интенсификацию процесса возможно является трещинообразование в области низких давлений.

Изотермы пироксенита 4589, в отличие от вышерассмотренных пород, характеризуются интенсивным изменением  $\rho$  в диапазоне давлений 0,1 - 0,6 ГПа. Он характеризуется областью начальных давлений, в которой нарушается линейная зависимость между  $\rho$  и  $p$  и происходит наибольшее уменьшение сопротивления. При этом максимальное изменение  $\rho$  с давлением наблюдается при 500°С с незначительным гистерезисом. Аналогичный характер изменения отмечался и ранее для пироксенитов и, по-видимому, обусловлен значительным вкладом в суммарную электропроводность механизма перезарядки катионов железа. Исследуемый пироксенит содержит авгит. Поэтому, в связи с наличием в нем катионов

двух- и трехвалентного железа, механизм электропроводности за счет изменения их валентности исключить нельзя.

На рис. 30 и 31 представлены результаты измерения в изобарическом режиме при давлениях 0,5 и 1,5 ГПа. Следует отметить, что в области относительно низких давлений диапазон значений электросопротивления и порядок расположения пород по величине  $\rho$  соответствует данным, полученным при атмосферном давлении. При этом у относительно высокоомных пород наблюдаются четко выраженные

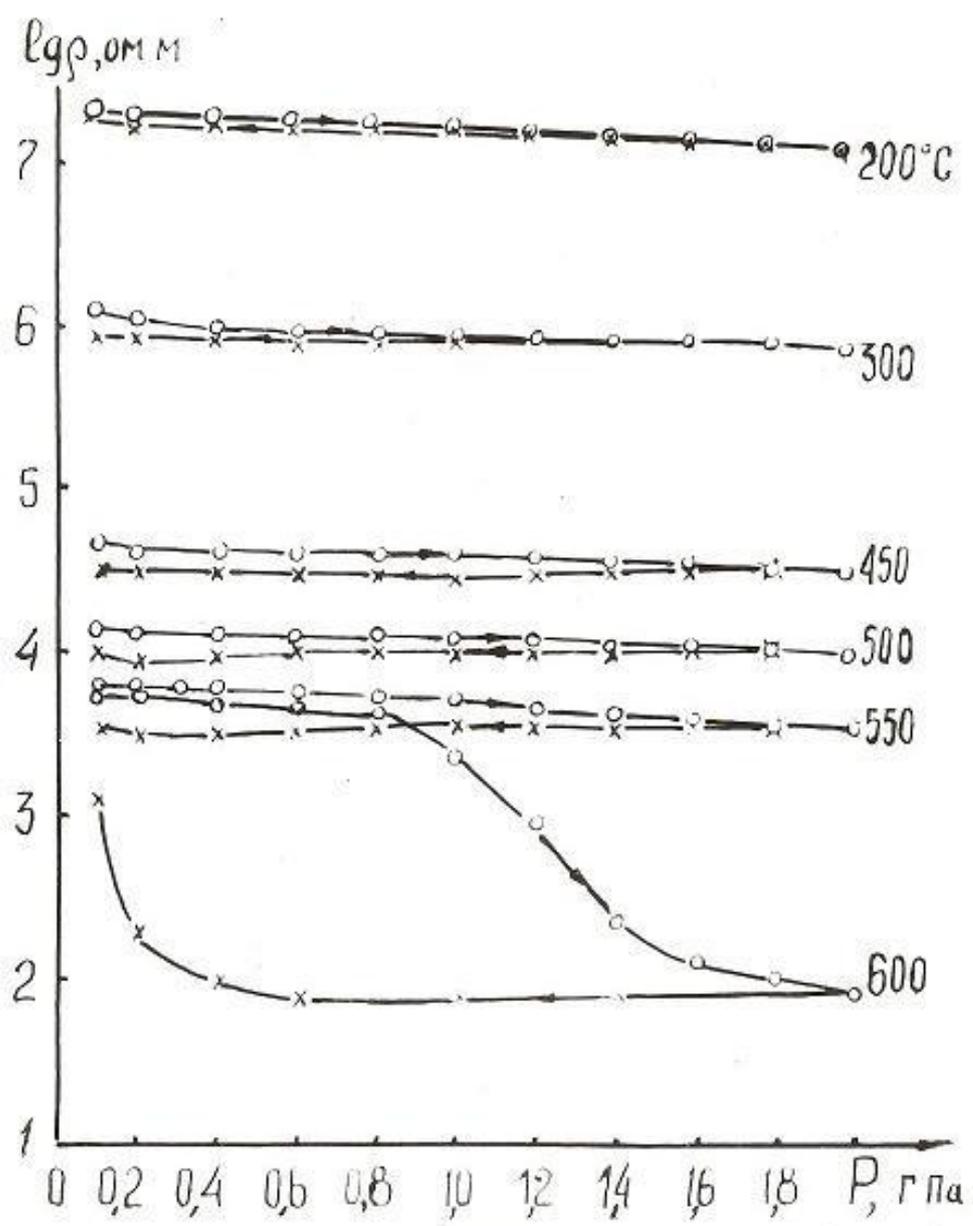


Рис. 29. Зависимость  $\lg \rho = f(\rho)$  серпентинита №4588 при различных температурах.

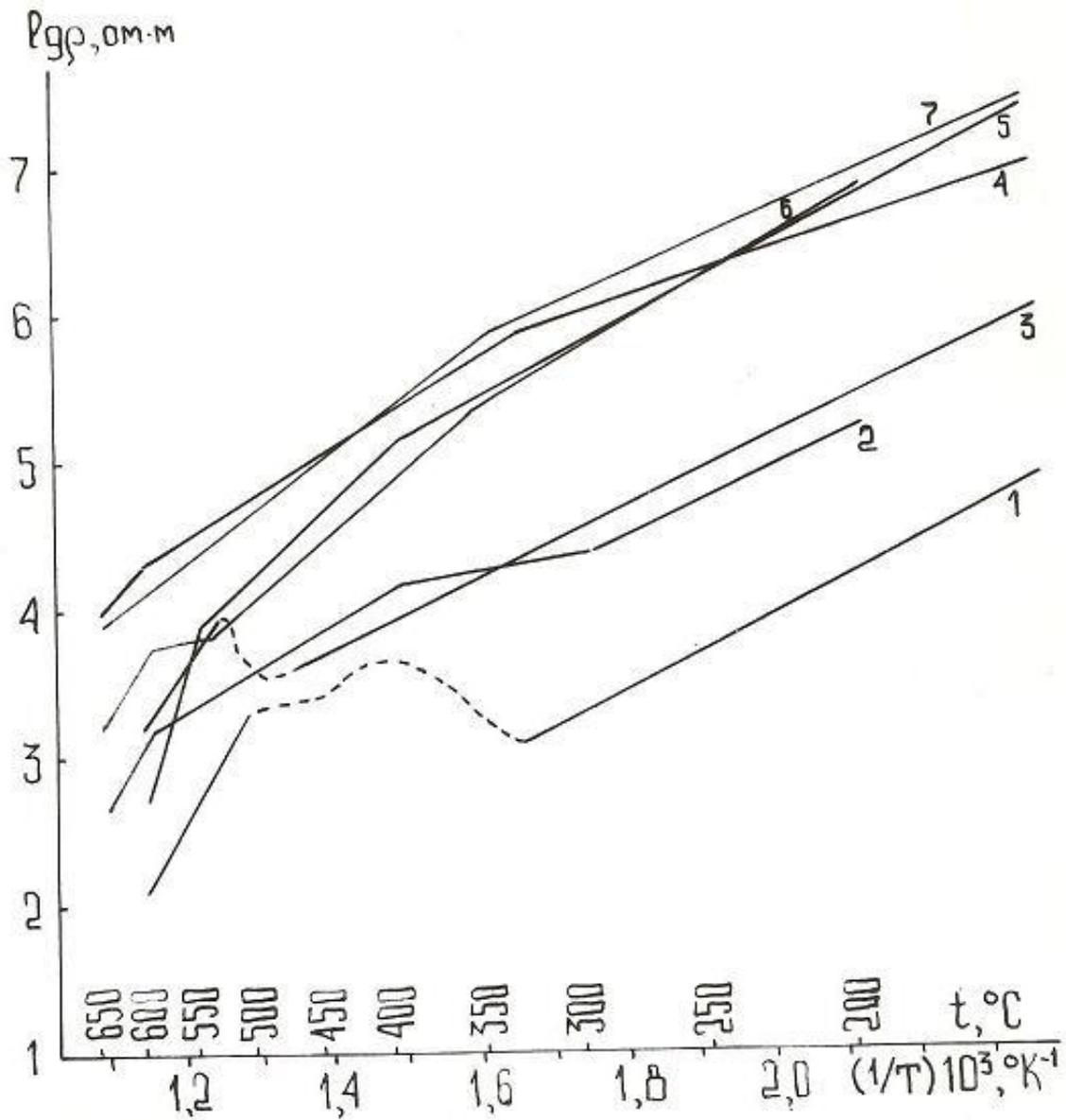


Рис. 30. Изобары сопротивления ультраосновных пород при давлениях 0,5 ГПа: 1- №4587, 2- №4589, 3- №4586, 4- №4585, 5- №4588, 6- №4583, 7- №4584.

изломы, а у более проводящих – области температур аномального изменения  $\rho$  / 4587, 4586, 4589 /. При давлении 1,5 ГПа прямые  $\lg \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$  ложатся более скученно, но с сохранением порядка в расположении по величине  $\rho$ . Это показывает, что роль петрофизических свойств этих пород, как и следовало ожидать, остается определяющим фактором в формировании  $\rho$  в данном температурном диапазоне.

В отличие от дунитов / 19 /, для гарцбургитов не наблюдается смещение изломов с давлением в сторону низких температур (рис.30 и 31). С увеличением давления, отмеченные для гарцбургитов изломы в области 300-400°С сглаживаются. Это можно объяснить определенным влиянием макроструктурного фактора на электропроводность пород исследованного ряда. Изобары, построенные по данным измерений в изотермическом режиме, характеризуются наличием более резко выраженных изломов при указанных температурах.

Для более точной интерпретации полученных результатов нами проведено поцикличное взвешивание образцов серпентинита 4588 через каждые 50°С при давлениях 0,5 и 1,5 ГПа. Результаты приведены на рис. 32. Видно, что при атмосферном давлении начало процесса соответствует 350°С (дегидратация гетита), а интенсификация его происходит при 600°С, которая обусловлена дегидратацией серпентина. График потери веса при атмосферном давлении, построенный для остальных пород, имеет аналогичный вид.

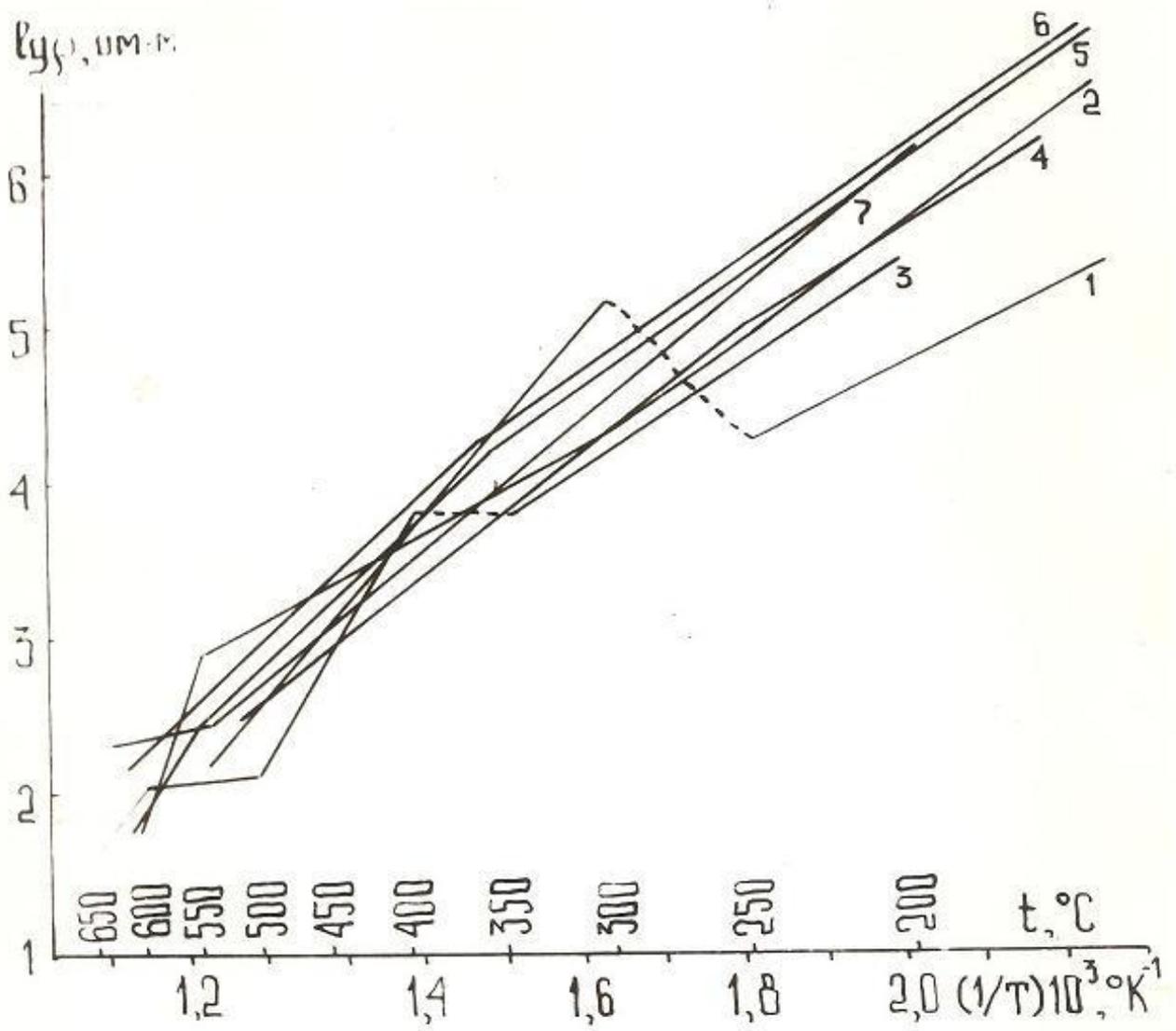


Рис. 31. Изобары сопротивления ультраосновных пород при давлениях 1,5 ГПа: (обозначения даны на рис.30.)

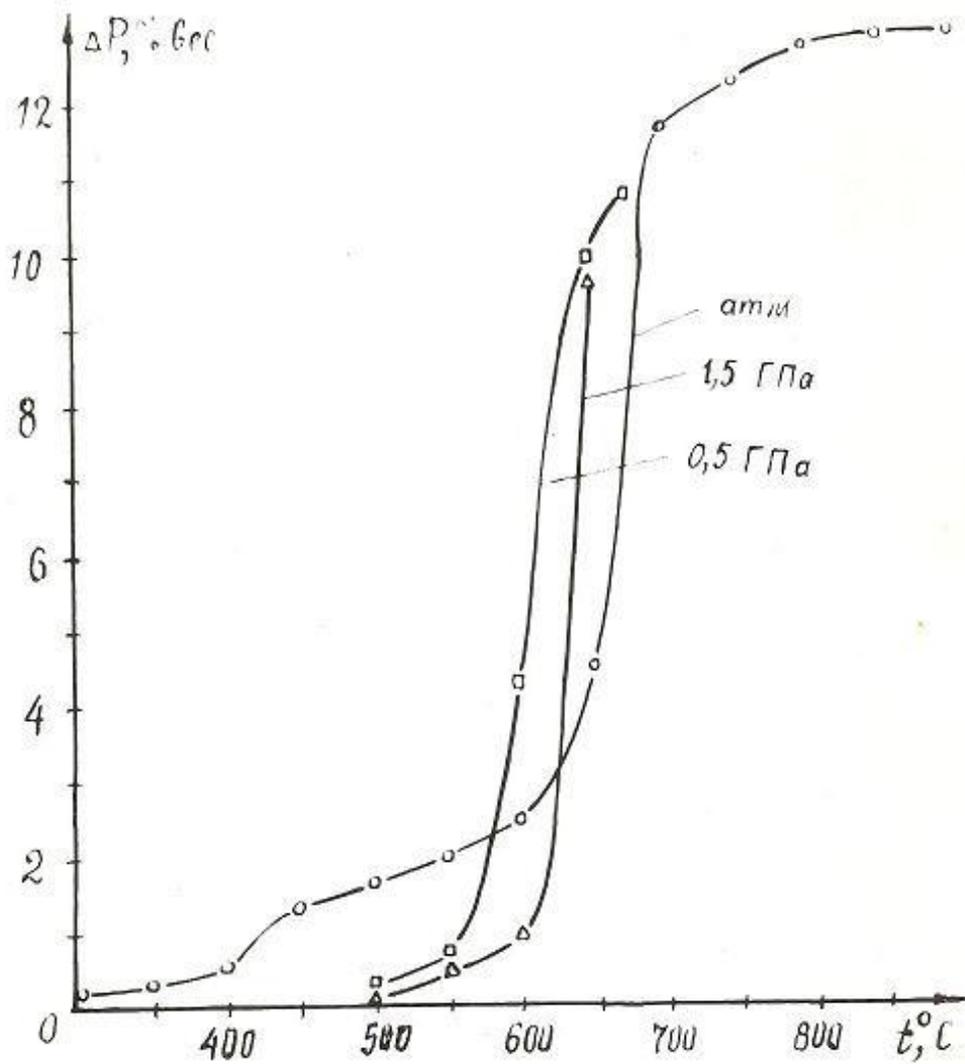


Рис. 32. Потеря веса ( $\Delta P$ ) серпентинита №4588 при различных давлениях.

Давление не оказывает существенного влияния на начало процесса дегидратации серпентина. В то же время на графике зависимости потери веса от давления дегидратация гетита не проявилась. Это, видимо, связано с тем, что при высоких давлениях точность определения потери веса несколько ниже, чем при нормальном давлении и соизмеримо с потерей веса, обусловленной дегидратацией гетита (~1,5 %). Однако, согласно данным, приведенным в предыдущей главе начало дегидратации гетита должно сдвинуться с давлением в область более низких температур.

Таким образом, в отличие от чисто магнезиальной разности серпентина /10 /, которая обнаруживает с давлением смещение верхней температурной границы стабильности от ~400°C до ~450°C, влияние давления на смещение процесса дегидратации исследованных автором гарцбургитов в область высоких температур не обнаружено. Последнее, видимо, связано со специфическим влиянием окислов железа, которое рассмотрено автором в предыдущей главе и работе /132 /.

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы :

1. Широкий диапазон значений  $\rho$  при низких температурах и его уменьшение в области собственной проводимости при близком химическом составе гарцбургитов, указывает на то, что в области температур ниже 550°C сопротивление определяется количеством и формой выделения рудного минерала, в то время, как при температурах выше 800°C главным фактором является химический состав пород. Большой интервал значений  $\rho$  сохраняющийся при давлениях 0,1 - 0,5 ГПа и несколько суживающийся при 1,5 ГПа, указывает на возможно широкий диапазон значений  $\rho$  данных пород в пределах земной коры.
2. Установлено, что процесс дегидратации, обуславливающий при атмосферном давлении изломы  $\rho$  и  $\epsilon$  при температурах 300-400°C и их аномалию при 600-750°C, протекает в две ступени, соответствующие вышеуказанным температурным областям и связан с дегидратацией в гарцбургитах соответственно гетита и серпентина.

3. Разрушения структуры серпентина и переход его в оливин по данным измерения температурной зависимости  $\varepsilon$ , а также по данным ДТА, происходит при 820-830°C и обуславливает аномалию  $\varepsilon$  при этих температурах.

4. Исследованные автором гарцбургиты, в отличие от чисто магнезиальных разновидностей серпентина, не обнаруживают смещения процесса дегидратации в область высоких температур при приложении давления до 1,5 ГПа.

## **ГЛАВА 5. Электрические свойства различных типов магматических пород при высоких термодинамических параметрах**

### **5.1. Роль вещественного состава в формировании электрических свойств базальтоидов в широком диапазоне температур**

Лабораторные исследования электрических свойств горных пород при высоких термодинамических условиях наряду с упругими, деформационными и другими физическими параметрами, в комплексе с полевыми геофизическими данными служат для объяснения характера изменения геофизических полей с глубиной и играют существенную роль в определении вещественного состава земной коры и верхней мантии. Так как горные породы, даже одноименные, отличаются большим разнообразием химического и минерального состава, необходимо иметь сведения об электрических свойствах пород различных регионов. Поэтому целью проведенных автором исследований было установление роли отдельных минеральных фаз и формы их распределения в формировании электрических свойств некоторых изверженных пород Талыша при температурах до 1000°C.

Исследованные породы отобраны из обнажений в пределах Талышского антиклинория, входящего в Талыш-Вандамскую структурно-формационную зону. Коллекция представлена базальтоидами с различным содержанием оливина и рудных минералов, а также троктолитами и перидотитом.

Общим для трахидолеритов и трахибазальтов (табл. 7), по данным описания прозрачных шлифов, является порфировая структура. Фенокристаллы

представлены основным плагиоклазом, оливином и клино- пироксеном. Имеются вкрапленники иллингита. Рудный минерал представлен, в основном, титаномагнетитом, который встречается в виде средних и мелких зерен неправильной формы. В трахидолеритах № 2,3,4 увеличение порядкового номера соответствует повышению в них содержания оливина. В образце № 4. например, максимальное содержание высокоомной фазы — оливина сочетается с наличием незначительного количества рудной компоненты. Трахибазальты № 5 и 7 обладают довольно близким минеральным составом. Вариации в них содержания рудных минералов и оливина незначительны. Структура основной массы образца № 7 — пилотокситовая. Для троктолитов № 1 и 6, в отличие от вышерассмотренных пород, характерна равномернoзернистая структура. Состоят из основного плагиоклаза, ромбического и моноклинного пироксена. Отличаются наибольшим содержанием рудных минералов. Содержание оливина незначительно. Перидотит состоит из серпентинизированного оливина и клинопироксена. Вторичные минералы представлены магнетитом, мусковитом и пренитом. Структура породы порфировидная.

Исходя из приведенного описания пород и сравнения особенностей их минерального состава и строения, можно предположить, что троктолиты должны обладать более низкими значениями сопротивления, обусловленными наличием и взаимным расположением низкоомных минералов.

Измерение сопротивления осуществлялось на постоянном токе в температурном диапазоне 200—1000°C по методике, описанной в [18].

На рис. 33 приведен график температурной зависимости сопротивления шести исследованных пород. Порядок расположения их на графике в сторону уменьшения сопротивления, согласно данным химического анализа и петрографического описания шлифов, находится в прямой зависимости от количества рудного минерала (магнетит, титаномагнетит) и обратной от содержания высокоомных минералов, в частности оливина. Самым низким сопротивлением во всем температурном диапазоне обладают близкие по петрохимическим характеристикам троктолиты. Отличает указанные породы от трахидолерита № 4 и перидотита,

занимающих на графике (рис. 33) крайнее верхнее положение, большее содержание в первых титаномагнетита при незначительном количестве оливина. Причем в троктолитах оливин присутствует в виде единичных относительно крупных зерен, однако подобное распределение высокоомной фазы в горных породах обычно не оказывает существенного влияния на величину их сопротивления.

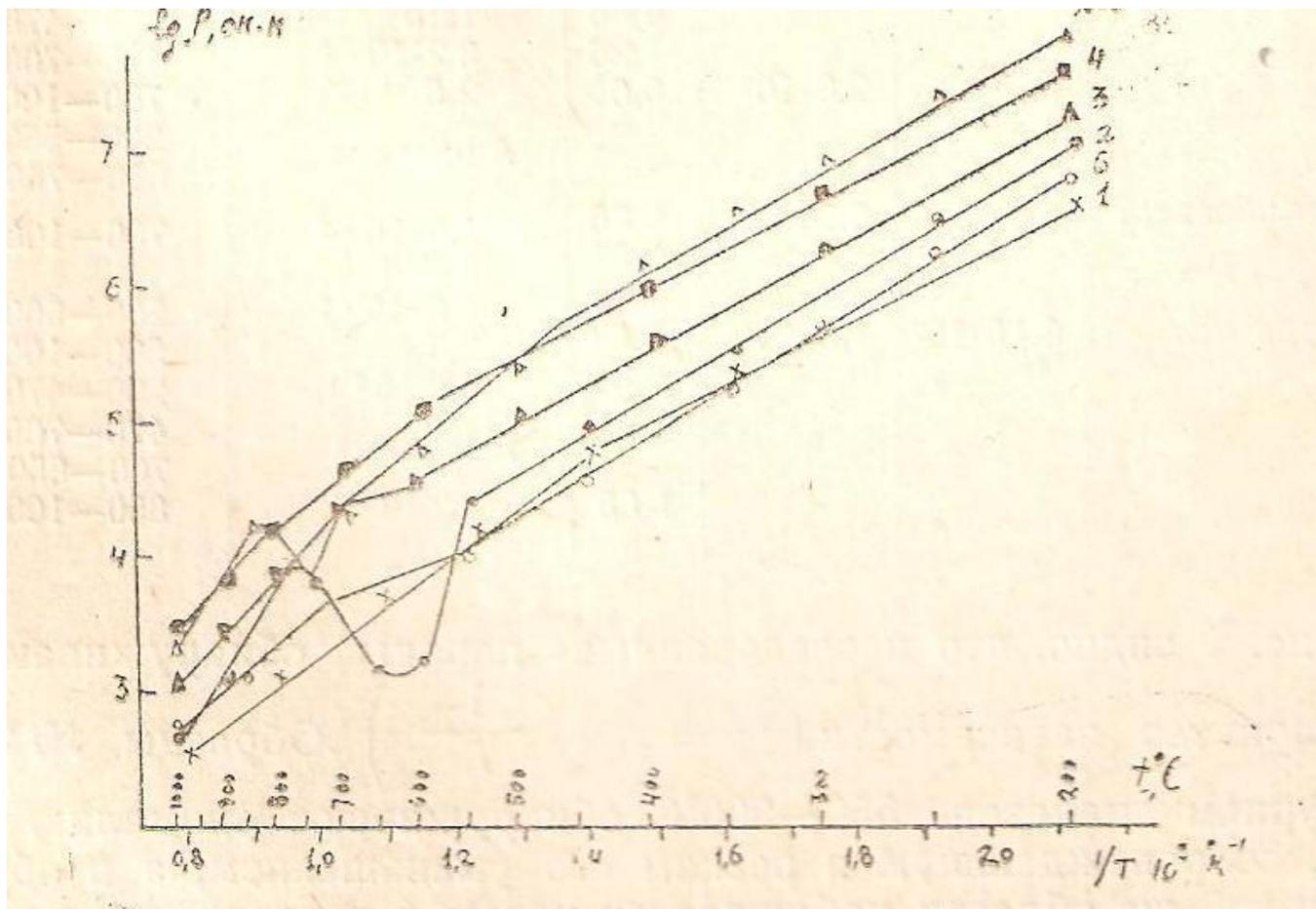


Рис. 33. Зависимость электросопротивления изверженных пород Тальша от температуры.

Остальные породы, в том числе и образцы № 5 и 7, занимают промежуточное положение (во избежание усложнения графика данные для образцов № 5 и 7 приведены в табл.7).

Из рис. 33 видно что исследование породы обнаруживают различный характер зависимости  $\lg\rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$

**Значения удельного электросопротивления ( $\rho$ ) энергии активации ( $E_0$ ) и предэкспоненциального члена  $\rho_0$  изверженных пород Талыша при различных температурах.**

**Таблица 7.**

№ Обр.	Порода	$\rho$ , Ом·м		$E_0$ ,	$\rho_0$ ,	Температурный интервал  t°C
		200°C	800°C	ЭВ	Ом·м	
1.	Троктолит	$4,0 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^3$	0,48	$2,5 \cdot 10^1$	200-450
2.	Трахидолерит	$1,65 \cdot 10^7$	$3,3 \cdot 10^3$	0,77	$4,0 \cdot 10^1$	450-1000
				0,58	$5,6 \cdot 10^9$	150-550
3.	Трахидолерит	$1,0 \cdot 10^7$	$5,0 \cdot 10^3$	1,6	$6,3 \cdot 10^{-5}$	800-1000
				0,44	$3,2 \cdot 10^1$	200-600
					аномалия	550-800
					аномалия	600-650

4.	Трахидолерит	$5,0 \cdot 10^7$	$1,7 \cdot 10^4$	1,12	$5,6 \cdot 10^{-2}$	650-1000
				0,51	$1,25 \cdot 10^2$	
				0,76	4,0	200-600
				1,06	$3,2 \cdot 10^{-1}$	600-800
5.	Трахибазальт	$3,5 \cdot 10^7$	$5,5 \cdot 10^3$	0,46	$4,0 \cdot 10^2$	800-1000
				0,83	1,25	200-470
				1,26	$3,2 \cdot 10^{-3}$	470-700
6.	Троктолит	$5,3 \cdot 10^6$	$2,8 \cdot 10^3$	0,61	2,5	700-1000
					аномалия	550-750
7.	Трахибазальт	$6,0 \cdot 10^7$	$3,16 \cdot 10^3$	0,86	$1,0 \cdot 10^{-2}$	750-1000
				0,57	$8 \cdot 10^1$	
				1,12	$1,6 \cdot 10^1$	200-500
8.	Перидотит	$3,15 \cdot 10^7$	$1,6 \cdot 10^4$	0,58	2,0	500-1000
				0,84	$3,0 \cdot 10^{-1}$	200-470

					аномалия	700-850
				1 55	$3,2 \cdot 10^{-3}$	850-1000

Образцы № 2 и 8 в температурном диапазоне 550—800°C обнаруживают аномалию сопротивления, сопровождающуюся резким его уменьшением, а в образцах № 3 и 6 в той же области наблюдается излом с последующим выполаживанием кривых. Дополнительные исследования показали, что это связано с дегидратацией слюд (мусковит, биотит), серпентина и пренита. Интенсивность проявления данного процесса находится в прямой зависимости от количества конституционной воды в породах [49, 145]. По данным поциклического аналитического взвешивания, потеря веса образцами № 2, 8, 6 и 3 равна соответственно — 6,8; 5,1; 3,3 и 2,8%. Изменение веса образцов рассчитывалось относительно их веса после выдержки в течение нескольких часов при температурах 120—130°C. Резкое увеличение сопротивления после завершения процесса дегидратации связано с удалением токоносителей в виде  $\text{OH}^{-1}$ . На необратимый фазовый переход в отмеченных минералах указывает и петля гистерезиса, особенно четко проявляющаяся при температурах ниже 800°C в цикле охлаждения. Кроме того, исследование некоторых образцов (№ 4, 7), предварительно нагретых до 1000°C, показало, что они подвержены по отношению к исходным разностям некоторым изменениям, макроскопически проявляющимся в увеличении количества объемных пор и трещин, а также в изменении цвета (покраснение). По данным микроскопических исследований, наблюдаются выделения ильменита, обусловленные частичным окислением титаномагнетита. Обнаружены также незначительные мелкодисперсные выделения рудной компоненты по вновь образованным трещинам, которые ранее не наблюдались. Это, по-видимому, связано с частичным окислением также основных породообразующих минералов. В целом же, несмотря на

режим открытого доступа кислорода во время экспериментов, степень измененности пород при высоких температурах ниже ожидаемого, что обусловлено ограничением продолжительности эксперимента. Тем не менее, нельзя исключить также влияние на величину электрических параметров и петли гистерезиса отмеченных выше термохимических превращений железа.

Важную роль в изучении механизма проводимости горных пород играет знание величины энергии активации и предэкспоненциального члена ( $\rho_0$ ). Анализ экспериментальных данных, приведенных в таблице 7 показал, что величины  $E_0$  в 1 эв соответствуют в основном температурам ниже  $\sim 800^\circ\text{C}$ , в то время как в диапазоне  $800\text{—}1000^\circ\text{C}$   $E_0 > 1\text{эв}$ . Данная температурная область отличается также более низкими значениями  $\rho_0$ .

Одна из причин подобного поведения  $E_0$  в низкотемпературной области заключается в существенной зависимости электрических свойств горных пород в данном диапазоне от наличия рудного минерала. При высоких температурах возрастает вклад катионов породообразующих минералов с более высокими значениями энергии активации. Следовательно, можно предположить, что для исследованной группы пород температурный интервал  $600\text{—}800^\circ\text{C}$  является граничным между областью примесной и собственной проводимости.

На рис. 34 приведены пределы значений  $\rho$  континентальных базальтов различных регионов. Видно, что базальты Талыша обладают большим сопротивлением и обнаруживают относительно слабую дисперсию  $\rho$  во всей температурной области. Первое, согласно сказанному, связано с химическим и минеральным составом пород. Слабая дисперсия  $\rho$  по мнению автора, обусловлена структурным фактором, а именно, в базальтах Чешского массива и Малого Кавказа рудный минерал встречается в виде мелкодисперсных зерен, равномерно распределенных по всему объему. Такая форма распределения обычно стимулирует процесс электропереноса в горных породах. В то же время в исследованных образцах Талыша магнетит и титаномагнетит встречаются в виде единичных, изолированных друг от

друга зерен. В этом случае сопротивление породы менее чувствительно к вариациям количества высокопроводящих фаз. Отмеченные структурные различия являются одной из причин, обуславливающих слабую дисперсию сопротивления тальшских базальтов во всем температурном диапазоне, и наряду с особенностями их химического и минерального состава могут объяснить более высокие значения  $\rho$ . Кроме того, понижающее влияние на сопротивление пород оказывает наличие аморфной фазы. Последнее в большей степени характерно для базальтов Чешского массива.

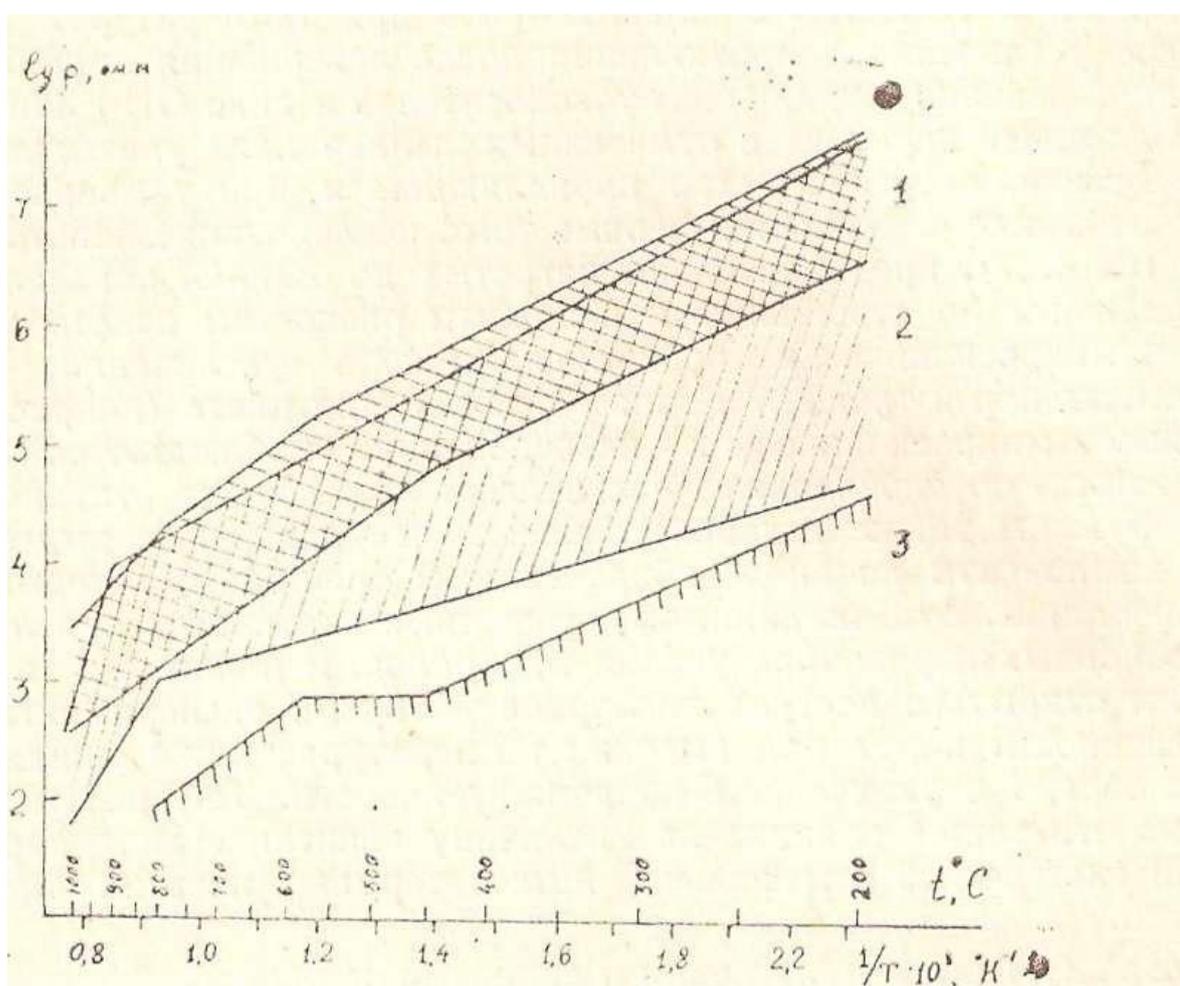


Рис. 34. Предел изменения сопротивления континентальных базальтов в температурном диапазоне 200—1000°C: 1- Тальша; 2 - Малого Кавказа (Гегамское нагорье); — Чешского массива.

Таким образом из проведенные исследования позволяют сделать следующее заключение:

1. Ведущее место в формировании электрических свойств изверженных пород Талыша занимает их химический и минеральный состав, который обуславливает высокое сопротивление базальтоидов Талыша относительно континентальных базальтов других регионов (Кавказа и Чешского массива).

2. Узкий диапазон значений  $\rho$ , пород рассматриваемого региона объясняется особенностью их структуры, т. е. формой распределения рудных и высокоомных минералов, а именно титаномагнетита и оливина соответственно.

3. Процесс дегидратации слюд и серпентина может обусловить скачок проводимости на соответствующих геотермах (550—800°C) рассматриваемого региона в условиях прогрессивного эпигенеза в несколько раз.

4. Установлено, что для исследованного ряда пород при  $t \leq 600^\circ\text{C}$  характерна примесная проводимость. Температурный диапазон выше 800°C соответствует области преимущественно собственной проводимости.

## **5.2. Электрические свойства пород ряда гранит—диорит при высоких температурах**

В настоящем разделе приведены данные по экспериментальному изучению электрических свойств гранитоидов при температурах до 1000°C, представленных тремя разновидностями: гранодиоритами, кварцевыми

диоритами и диоритами, отобранными из Кедабекского, Шамхорского и Дашкесанского интрузивных массивов. Опыты проводились на модернизированном варианте установки и по методике, описанной в работе [19].

**Гранодиориты.** На рис. 35 представлен график температурной зависимости электросопротивления ( $\rho$ ) семи исследованных пород данной группы. Видно, что они обнаруживают дисперсию сопротивления, которая уменьшается с температурой ( $t$ ). Вариация величины  $\rho$  между крайними кривыми (обр. 8116 и 812) при  $t = 400^\circ\text{C}$  составляет около одного порядка, а при  $t = 900^\circ\text{C}$  уменьшается до полпорядка. Таким образом, исследованные гранодиориты обнаруживают относительно узкий диапазон изменения величины  $\rho$ , который объясняется в первую очередь их близким минеральным и химическим составом. Действительно, содержание плагиоклаза в образцах находится в пределах 40—50 об.%, а калиевого полевого шпата — 5-16%.

Учитывая близкие значения сопротивления указанных минералов, представленных соответственно андезитом и ортоклазом, можно пренебречь вариациями каждой из этих фаз в породе при постоянном их суммарном содержании в 60—65%. Содержание кварца при этом меняется в пределах 10—15% за исключением образца 812, содержащего 20—28% кварца. Однако влияние последнего в данном случае компенсируется большим содержанием роговой обманки, являющейся наиболее проводящей из отмеченных выше минеральных фаз. Это подтверждается также близкими значениями  $\rho$  данного образца с породой 818, содержащей, как и все остальные породы данной группы, 10—15% кварца. При этом содержание роговой обманки и биотита меняется от 5 до 10 и от 3 до 7, соответственно. Следовательно, с учетом почти полного отсутствия рудных минералов (магнетита) можно считать минеральный состав исследованных гранодиоритов идентичным. Более детальные исследования обнаружили прямую корреляционную связь между величиной  $\rho$  и степенью их измененности.

Подобный характер связи отличается от имеющихся в настоящее время экспериментальных данных по изверженным породам других регионов [19], но имеет вполне реальное объяснение, которое заключается в следующем.

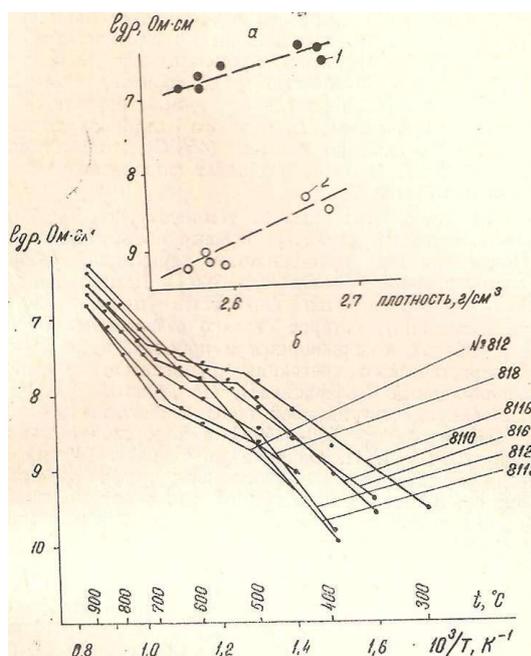


Рис. 35. Зависимость электросопротивления ( $\rho$ ) гранодиоритов от плотности (а) и температуры (б): 1 — при 450°C, 2 — при 900°C

Как известно, электрические свойства пород, в различной степени подверженных процессам метаморфизма, при близком минеральном составе, определяются, особенно в области примесной проводимости, в первую очередь количеством и формой выделения рудных минералов [145]. С другой стороны, с увеличением степени подверженности пород вторичным процессам часто наблюдается их разуплотнение, что способствует увеличению  $\rho$ , т. е. проявляется обратный эффект. При отсутствии же электронно-проводящих минералов (так как другие вторичные фазы — биотит, кальцит, апатит, серицит относительно высокоомны и их незначительные вариации не могут существенно влиять на величину  $\rho$  пород) определяющую роль могут играть плотностные характеристики пород, что имеет место в нашем случае,

Действительно, крайнее верхнее положение на графике (см. рис. 35б) занимает наиболее свежий и плотный гранодиорит 8116 ( $2,049 \text{ г/см}^3$ ). Самый высокоомный образец 812 обладает наименьшей плотностью ( $2,571 \text{ г/см}^3$ ). Остальные породы по плотностным характеристикам и величине  $\rho$  занимают промежуточное положение. Связь между величиной  $\rho$  и плотностью гранодиоритов, измеренных при давлении 100МПа, наиболее наглядно демонстрируется на рис. 35а. Видно, что за исключением небольшого разброса точки ложатся вдоль одной прямой как при низких ( $450^\circ\text{C}$ ), так и при высоких температурах ( $900^\circ\text{C}$ ). Это подтверждает справедливость предположения, изложенного выше.

Из рис. 35 видно, что график температурной зависимости  $\rho$  имеет довольно сложный характер. Кривые обнаруживают несколько изломов. Почти для всех гранодиоритов характерно выполаживание кривых в температурной области  $500\text{—}700^\circ\text{C}$ . Дальнейшие исследования показали, что это является фиктивным уменьшением величины  $E_0$  (энергия активации), которое связано с фазовыми переходами в амфиболах и слюдах, содержащихся в породах, и не характеризует истинного энергетического состояния токоносителей и значений  $\rho_0$  (предэкспоненциальный коэффициент). По данным Э. И. Пархоменко [19], удаление конституционной воды в биотите наиболее интенсивно протекает в области  $500\text{—}650^\circ\text{C}$ , а в роговой обманке ограничивается  $600\text{—}700^\circ\text{C}$ . Л. Н. Овчинников с соавт. [146] на основании термического, химического и рентгеноструктурного исследований роговой обманки пришли к заключению, что около половины конституционной воды в них выделяется в более широком температурном интервале  $400\text{—}800^\circ\text{C}$ . Нельзя исключить также влияние полиморфного перехода  $\alpha$ -кварца в более высокотемпературную модификацию  $\beta$ -кварц, который наблюдается при  $t=573^\circ\text{C}$ . Как видим, все рассмотренные процессы происходят в отмеченной выше аномальной области и могут обусловить его. Из рис. 35б, где на примере образцов 8112 и 8238 приведены наиболее типичные кривые температурной зависимости  $\rho$  соответственно гранодиоритов и диоритов,

видно отличие значений  $\rho$  в циклах нагрева и охлаждения при температурах ниже  $700^{\circ}\text{C}$ . Наблюдаемая петля гистерезиса, а также данные по потере веса образцами во время эксперимента (от 0,6 до 2,7%) указывают на необратимые изменения в данных породах в цикле нагрева.

В заключение следует отметить, что по значениям  $\rho_0$  и  $E_0$  данный тип гранитоидов какой-либо четкой дифференциации не обнаруживает. В области примесной проводимости ( $\leq 500^{\circ}\text{C}$ ) среднее значение энергии активации составляет около 0,9 эВ, в высокотемпературной области ( $700\text{—}900^{\circ}\text{C}$ ) величина ее увеличивается на 0,3 эВ. Такое слабое увеличение энергии активации в довольно широком температурном диапазоне ( $300\text{—}900^{\circ}\text{C}$ ) объясняется значительным вкладом порообразующих минералов в формирование их электрических свойств и отсутствием рудной фазы.

**Кварцевые диориты.** Указанный тип пород обнаруживает широкий спектр значений  $\rho$  (рис. 37), который устойчив во всем диапазоне температур. Анализ особенностей минерального состава пород позволил выявить связь величины  $\rho$  с содержанием цветных минералов, а именно роговой обманкой и рудных минералов.

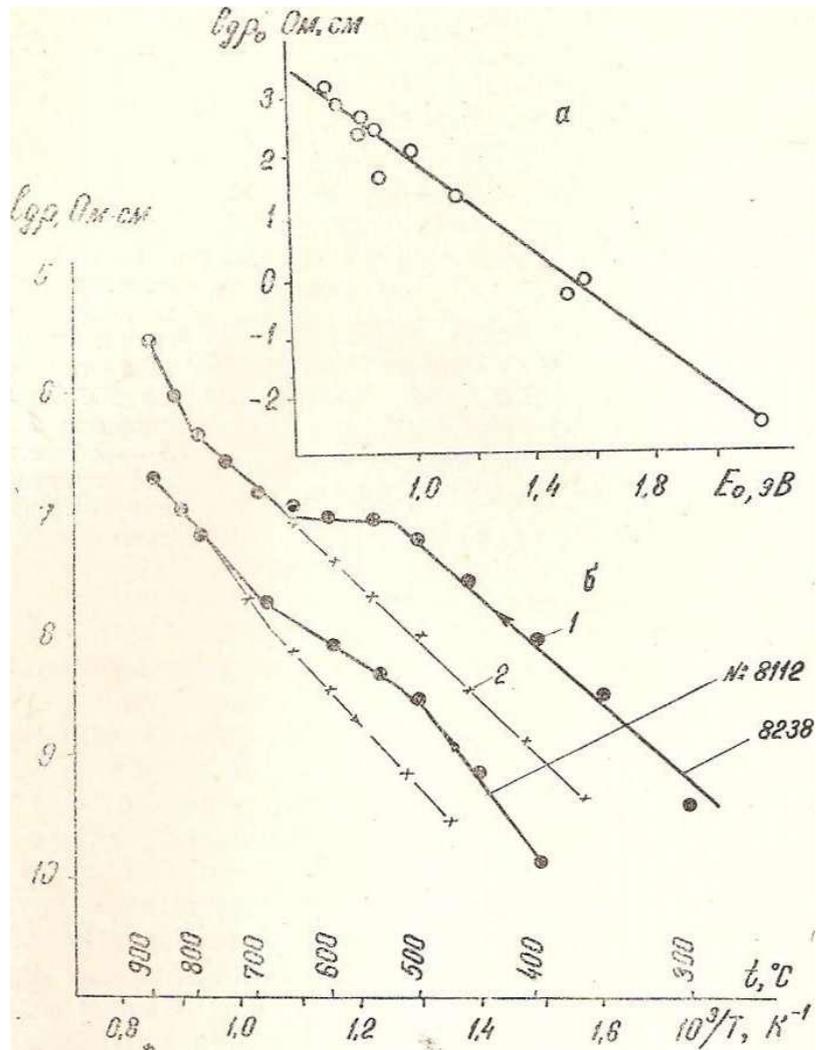


Рис. 36. Зависимость  $\lg \rho_n$  от  $E_0(a)$ ; температурная зависимость электросопротивления гранодиорита (№ 8112) и диорита (№ 8238) (б): 1 - цикл нагрева; 2- цикл охлаждения.

Сильный эффект последнего в данном случае проблематичен, так как суммарное содержание магнетита и пирита, являющихся хорошими проводниками, варьирует в пределах 4—6%. Картина еще более проясняется, если при этом учитывать слабые изменения содержания в породах кварца (в пределах 8—10%) и суммарного содержания плагиоклаза и калиевого полевого шпата (60—65%). Наиболее низкоомные образцы 8119 и 8211 ( $\rho=1 \cdot 10^8$  Ом·см при 400°C;  $9,5 \cdot 10^5$  при 900°C) отличаются наибольшим содержанием амфиболов (26 и 22%, соответственно). В самых же

высокоомных породах 8120 и 8218, сопротивление которых при 400 и 900°C равно соответственно  $6,3 \cdot 10^9$  и  $4,8 \cdot 10^6$  Ом·см, количество роговой обманки достигает всего 4—5%. Остальные породы занимают промежуточное положение как по величине  $\rho$ , так и по содержанию в них указанного минерала.

Была предпринята попытка установления связи между  $\rho$  и плотностью кварцевых диоритов.

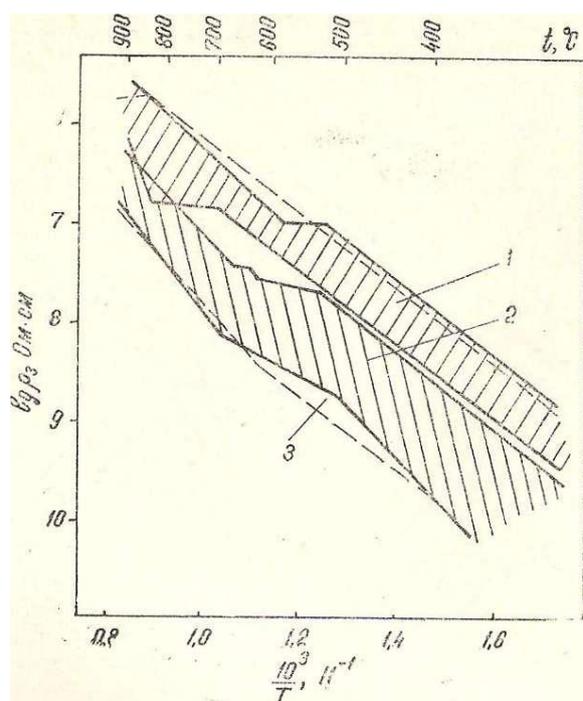


Рис.37. Пределы изменения электросопротивления пород ряда гранит-диорит в диапазоне температур от 300 до 950°C: 2- гранодиориты; 1- диориты; 3 - область, ограниченная пунктирными линиями - кварцевые диориты

В рассматриваемой группе пород четкой корреляции между этими двумя параметрами не обнаружено, хотя плотность их меняется в относительно широких пределах от 2,558 до 2,779 г/см<sup>3</sup>. Это объясняется тем, что в изверженных породах минеральный и химический состав является определяющим фактором в формировании их электрических свойств [19]. Часть образцов в температурной области 600—800°C обнаруживает аномалию сопротивления. Это согласуется с полученными данными по

потере веса образцами и объясняется в первую очередь процессом дегидратации роговой обманки, биотита и эпидота.

Исследованный ряд пород обнаруживает также широкий спектр значений  $E_0$  и  $\rho_0$  как в низкотемпературной, так и в высокотемпературной областях. Среднее значение  $E_0$  в указанных областях равно соответственно 0,9 и 1,26 эв. Эти величины совпадают с данными по гранодиоритам.

**Диориты.** Породы группы диоритов обнаруживают слабую дисперсию сопротивления во всем диапазоне температур (см. рис. 37). Хотя в подобных случаях затруднено объяснение наблюдаемой закономерности в формировании электрических свойств отдельных образцов, однако отмечается их связь с минеральным составом пород. Так, в указанных породах суммарное содержание плагиоклаза и калиевых полевых шпатов стабильно и во всех породах равно ~70%. Количество кварца варьирует в пределах 5%. Содержание рудных минералов достигает 9—10%, а амфиболов меняется от 10 до 30%.

Таким образом, переменной фазой в составе пород является амфибол. Причем по мере уменьшения количества амфиболов в образцах 8238, 8213, 8234 и 828 от 30 до 26, 20 и 10%, соответственно, их сопротивление уменьшается. Особенности минерального состава объясняются также относительно низкие значения  $E_0$ . На рис. 36 приводится наиболее характерная кривая температурной зависимости  $\rho$  диоритов. Видно, что в области 500—750°C они аналогично рассмотренным ранее двум группам пород обнаруживают аномалию сопротивления, обусловленную процессом дегидратации. Это подтверждается теми же критериями, которые имели место в случае с гранодиоритами и кварцевыми диоритами.

Рассмотренные выше гранитоиды в пределах отдельных групп отличаются относительно стабильным содержанием главных породообразующих и рудных минералов. В этом случае, как показано на примере гранодиоритов, ведущим фактором, обуславливающим дисперсию  $\rho$ , могут быть плотностные свойства пород. Дисперсия сопротивления кварцевых

диоритов, а также диоритов хорошо коррелируется с соответствующей вариацией в их составе роговой обманки. На рис. 37 дана область изменения величины  $\rho$  всех трех групп гранитоидов - гранодиоритов, диоритов и кварцевых диоритов. Видно, что первые две группы дифференцируются по значениям  $\rho$ , а кварцевые диориты занимают промежуточное положение. Следует отметить, что диориты и гранодиориты обнаруживают узкий диапазон значений  $\rho$ , обусловленный относительной стабильностью их минерального и химического составов. В то же время отличает эти две группы пород различное содержание амфиболов и рудных минералов. Максимальное содержание амфиболов в гранодиоритах достигает 8—10%, а рудные минералы практически отсутствуют. В диоритах содержание указанных минералов достигает 20—30 и 8—10%, соответственно. Кроме того, содержание кварца в диоритах незначительно (до 5%), в то время как в гранодиоритах его содержание доходит до 10—15%. Таким образом, выявленная дифференциация пород ряда гранит — диорит по электрическим свойствам объясняется их минеральным составом (содержанием амфиболов, рудной фазой и кварца).

Изменение петрохимического состава пород серии гранит — диорит оказывает влияние также на величину  $E_0$  и  $\rho_0$ . Согласно полученным данным большинство гранодиоритов в температурной области до 500°C характеризуются энергией активации 0,9 эВ, а в интервале 700—900°C - 1,2—1,3 эВ. В диоритах энергия активации в низкотемпературной области меньше и равна 0,75 эВ. Уменьшение величины  $E_0$  в ряду гранит—диорит связано с наличием в последних рудной фазы, которая в гранодиоритах отсутствует.

Выше рассмотрены факторы, объясняющие отличие электрических свойств гранитоидов. Общими для указанных пород являются линейная зависимость между  $\lg \rho_0$  и  $E_0$  всех трех групп пород, которую особенно четко обнаруживают диориты (см. рис. 36а) и наличие температурной области (500—700°C) аномального изменения величины  $\rho$ , связанного, как

отмечалось выше, с процессом дегидратации. В заключение следует отметить, что в условиях естественного залегания на соответствующих, геотермах этот процесс может обусловить наличие слоя с аномально высокой проводимостью, что следует учесть при интерпретации материалов ГМТЗ.

### **5.3. Исследование соответствия лабораторных измерений электросопротивления горных пород их характеристикам *in situ***

Вопрос о степени соответствия лабораторных параметрических измерений физических свойств горных пород их характеристикам *in situ* до настоящего времени остается актуальным. Затруднения, возникающие при его решении, объясняются как сложностью исследуемого объекта, так и интегральным характером геофизической информации о свойствах вещества недр Земли. Расширение сети глубоких и сверхглубоких скважин в совокупности с постановкой геофизических полевых и лабораторных исследований открывают новые возможности в оценке правомерности количественного использования лабораторного материала при интерпретации данных полевых наблюдений.

Цель настоящей работы - исследование соответствия данных лабораторного моделирования электрических характеристик с учетом термобарических условий залегания кернового материала данным бокового электрокаротажа (на примере Саатлинской СГ-1).

Решение данной задачи предусматривало создание специальной установки, позволяющей в лабораторных условиях наиболее точно имитировать пластовые, т.е. проведение исследований при высоких давлениях ( $p$ ) и температурах ( $T$ ) с учетом гидродинамического режима залегания пород.

Известно, что экспериментальная петрофизика развивается в двух главных направлениях. Одно направление связано с решением задач промысловой, другое - «большой» геофизики. В первом случае

осуществляется исследование коллекторских свойств осадочных пород и их влияние на физические параметры горных пород под действием давлений и температур.

Это предусматривает исследование флюидсодержащих пород, моделирование литостатического и пластового давлений. Для этого используется гидростатический метод передачи давления на испытуемый флюидсодержащий образец, что позволяет контролировать во время опытов поровое давление,

Предел генерируемых термодинамических параметров обычно ограничивается 250 МПа (всестороннее давление) и 100 МПа (норовое давление) при температуре 250-300°C.

При моделировании глубинных условий залегания пород (в основном магматических), применительно к проблемам «большой» геофизики, используются квазигидростатические установки высокого давления, где передающей давление средой является твердое тело (пирофиллит, литографский камень и т. д.). Этот тип установок предусматривает исследование «сухих» горных пород.

Учитывая специфику геологического разреза Саатлинской сверхглубокой скважины, предусматривалось исследование влагосодержащих вулканогенных пород, что исключало использование отмеченных выше типов установок и требовало создания новой установки высокого давления.

Действительно, при исследованиях на гидростатических установках влагонасыщенных пород осадочного комплекса наличие норového давления обеспечивает изучения влияния последнего на их физические свойства.

Механизм отмеченного эффекта заключается в том, что при высоких пластовых давлениях происходит частичное уплотнение твёрдого скелета коллекторов, а следовательно и увеличение порового пространства. Уменьшение объёма твердого скелета породы в свою очередь способствует уменьшению их электросопротивления и скоростей упругих волн.

Правильная оценка соотношения литостатического и пластового давлений при лабораторных исследованиях, с учётом конкретной глубины отбора kernового материала, позволяет значительно увеличить эффективность методов электро- и акустического каротажа.

В отличие от высокопористых коллекторов, исследованные вулканогенные породы обладают общей пористостью в несколько процентов [ $n \leq 3\%$ ]. Поэтому их влияние на твёрдый скелет при имитации глубин в 5-7 км ничтожно мало. Следовательно, при исследовании физических свойств вулканогенных пород определяющим является наличие флюида в породе, а не его давление в поровом пространстве.

Таким образом, для указанных целей использование громоздких и трудоёмких ^ гидростатических установок мало эффективно, а квазигидростатические установки не герметичны, вследствие чего не предназначены для исследования влагосодержащих пород при высоких температурах.

Для достижения цели, отмеченной выше, возникла, необходимость разработки новой установки высокого давления и температуры, которая описана в главе 2.

Исследовано 12 образцов преимущественно андезитового и базальтового составов, представляющих интервал глубин 4700—7000 м. Измерения проводились в изобарическом режиме ( $p=150$  МПа,  $T=20-250^\circ\text{C}$ ). Оптимальное значение давления определялось для глубины 6000 м из расчета величины его градиента  $0,025$  МПа/м и принималось средним для рассматриваемого интервала глубин. Первоначально образцы насыщались 20%-ным раствором хлористого натрия, сопротивление которого при комнатной температуре  $\rho_{\phi} = 0,5$  Ом-м. Последнее хорошо согласуется с данными других авторов [147]. На рисунке 38 дана диаграмма изменения  $\lg \rho$  с глубиной, построенная по данным лабораторных исследований ( $\rho_{\pi}$ ) с учетом температур на соответствующих глубинах. Из сравнения диаграммы с аналогичной кривой изменения кажущегося сопротивления ( $\rho_{\kappa}$ ),

построенной по данным бокового электрокаротажа, видна хорошая их количественная сходимость в интервале глубин 4700—6000 м. Ниже 6000 м характер кривых идентичен, однако наблюдаются определенные расхождения в абсолютных значениях сопротивления, т. е. сходимость всего лишь качественная. Если считать данные бокового каротажа одинаково надежными во всем отмеченном интервале глубин, в том числе и ниже 6000 м, то причиной отмеченных расхождений могли быть: более высокие градиенты давления вдоль ствола скважины, чем принятые; более низкая концентрация порового флюида в естественных условиях; либо частичное обезвоживание пород с возможным замещением воды высокоомной газовой фазой. Следует отметить, что рассматриваемый интервал глубин совпадает с границей перехода от основных вулканитов к кислым. Но в связи со слабым влиянием химического и минерального составов высокоомного скелета пород на их электрические свойства в условиях насыщения флюидом, отмеченный фактор не может обусловить наблюдаемое расхождение кривых  $\rho_k$  и  $\rho_n$ .

В связи с вышесказанным возникла необходимость в постановке дополнительных опытов с учетом отмеченных эффектов или же различных их сочетаний, не противоречащих реальным условиям залегания пород. Эти вопросы были изучены на примере образца 5765 (интервал глубин 6958—6970). Уменьшение концентрации раствора хлористого натрия от 20 до 0,3%, при прочих идентичных термодинамических условиях, привело к увеличению сопротивления при 132°C, соответствующем глубине отбора данного керна, примерно на 25% от разности  $\lg \rho_k - \lg \rho_n$  в данной точке. Дальнейшее повышение давления от 150 до 200 МПа привело к увеличению  $\lg \rho_n$ , еще на ~20%. Таким образом, интегральное влияние изменения концентрации насыщающего флюида и внешнего давления на сопротивление пород, представленных на рисунке в виде горизонтальных стрелок на крайней нижней точке кривой  $\rho_n$  при максимально благоприятных условиях, лишь на 40—45% сближает кривые  $\rho_n$  и  $\rho_k$ .

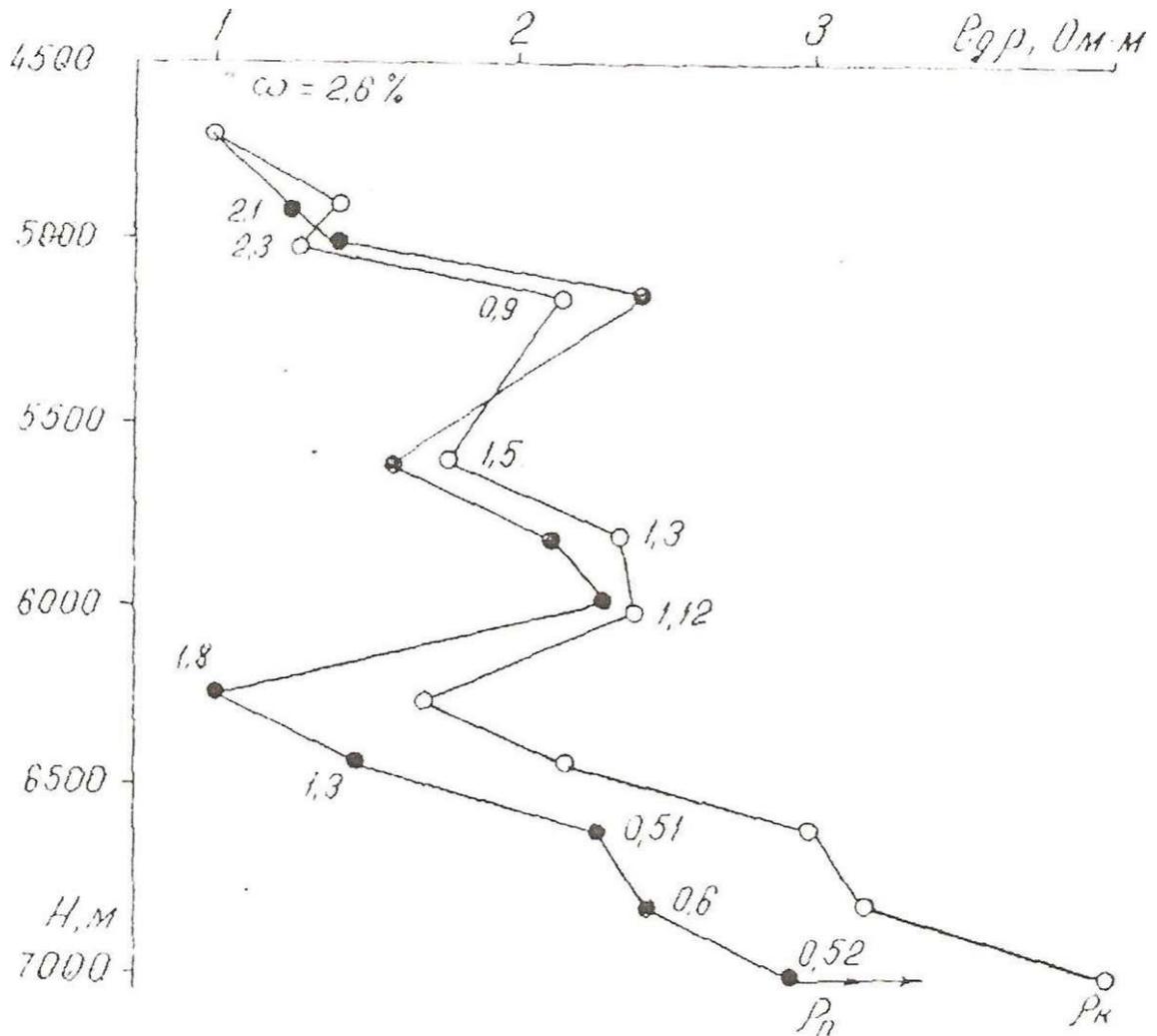


Рис. 38. Распределение удельного электрического сопротивления ( $\rho$ ) с глубиной ( $H$ ) вдоль ствола Саатлинской СГ-1 по данным лабораторных исследований (кр.  $\rho_{п}$ ) и бокового электрокаротажа (кр.  $\rho_{к}$ ),  $\omega$ -влажность, вес. %.

При этом слабая зависимость сопротивления от концентрации порового раствора объясняется тем, что в условиях низкой пористости существенный вклад в электроперенос влагонасыщенных пород может внести механизм поверхностной проводимости, проявляющий аналогичную зависимость от концентрации раствора.

Наиболее вероятной причиной наблюдаемого расхождения кривых  $\rho_{п}$  и  $\rho_{к}$  может быть частичное обезвоживание пород в условиях естественного

залегания, с возможным замещением влаги высокоомной газовой фазой. Это может привести к существенному повышению сопротивления на рассматриваемых глубинах. Отмеченное может быть обусловлено двумя процессами. Первый - частичным растворением воды в процессе гидротермального метаморфизма. Известно что последнее свойственно явлениям метасоматоза при контактовом метаморфизме или афтометаморфизме и является результатом химической активности магматогенных растворов. Второй — процесс частичного «высушивания» пород под действием температуры, что предполагает наличие условий, соответствующих полузакрытой системе. В последнем случае на основе экспериментальных данных можно допустить, что начало процесса удаления влаги будет смещено в область высоких температур и соответствовать 120 °С (значение температуры на глубине 6000 м). При этом конец рассматриваемого процесса десорбции будет также смещен в область более высоких температур, нижняя граница которой находится в интервале 150-160 °С.

Таким образом, интервал 120-160°С может определять наиболее вероятный температурный предел зоны перехода от «влажной» к «сухой» литосфере. Следовательно, увеличение сопротивления в пределах консолидированной коры, вызванное возможным обезвоживанием пород, может продолжаться до глубин, соответствующих температурам 160°С и выше. Причем, чем уже температурный интервал проявления этого процесса, тем больше амплитуда скачка  $\rho$ , т.к. сопротивление обезвоженных магматических пород при температурах 105°С равно порядка  $10^7$  Ом·м, [145] что по сравнению с величиной  $\rho$  влагонасыщенной породы № 5765, равной  $10^4$  Ом·м., значительно больше.

Полученные данные ставят перед необходимостью различного подхода к геолого-геофизической интерпретации электроразведочных материалов в условиях «влажносодержащей» и «сухой» литосферы, поскольку в первом случае электрические параметры определяются главным образом свойствами

насыщающего флюида, структурными и текстурными особенностями пород,  
а во-втором - их минеральным и химическим составом.

## ГЛАВА 6

### **Электросопротивление пород и минералов при температурах до 1200°С и давлениях до 1,5 гпа.**

Имеющиеся в настоящее время работы по исследованию влияния давления на сопротивление минерального вещества посвящены в основном изучению образцов, изготовленных из порошка. Однако, известно / 28 /, что за счет эффекта поверхностной проводимости порошки могут обнаруживать меньшие значения  $\rho$ , относительно монолитных разностей.

Кроме того, различные модели химического состава верхней мантии Земли / 133 / учитывают наличие  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  до 2 вес.%, при содержании  $\text{FeO}$  от 7 до 9 % . Наличие катионов двух - и трехвалентного железа, как указывалось в предыдущих разделах, играет немаловажную роль в формировании электрических свойств мантийного вещества, так как способствует развитию механизма проводимости, обусловленного перезарядкой  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$ .

Поэтому задача исследований, приведенных в настоящей главе состоит в следующем :

- изучить электросопротивление железосодержащих пород и минералов в условиях, предотвращающих их окисление во время опыта;
- получить сведения о влиянии давления на величину  $\rho$  и  $E_0$  при температурах до 1200°С.

Представлялось также необходимым рассмотреть полученные экспериментальные данные в свете их геофизического приложения.

#### **6. 1. Влияние давления на электросопротивление**

##### **перидотитов и некоторых минералов при температурах до 1200°С.**

Из перидотитов интерес представляли шпинелевые лерцолиты ( любезно предоставленные проф. Ю.С.Геншафтом и проф. А.Я.Салтыковским), которые залегают на глубинах, расположенных ниже границы Мохоровичича,

но выше области перехода к гранатовым гипербазитам / 135 / и могут характеризовать свойства глубин, соответствующих верхней части мантии.

Кроме того исследовались монокристалл пиропы, вырезанный в произвольном направлении, а также поликристаллический геденбергит с содержанием окислов двух- и трехвалентного железа соответственно 19,94 % и 1,42 % и монокристалл авгита ( $\text{FeO}=7,88\%$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 3,16\%$ ), вырезанный в произвольном направлении.

Исследования проводились на разработанной автором установке высокого давления / /, описанной в главе 2. Согласно вышесказанного в нашу задачу входило предотвращение окисления образцов во время опыта, т.е. сохранение в нем исходного соотношения  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ . .Посредством тарировочных опытов удалось установить оптимальную скорость нагрева и время выдержки образца при каждой температуре, не допуская при этом окисления железа. Возможное проявление окисления железа контролировалось во время опыта сравнением значений  $\rho$  в циклах нагрев - охлаждение.

На рис. 39 дана зависимость  $\lg \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$  гранат-пиропы при давлениях 0,5 и 1,5 ГПа. Наблюдаемый на графике излом при  $t=1020^\circ\text{C}$  связан с изменением механизма проводимости, на что указывает хорошая сходимость результатов, полученных в циклах нагревания и охлаждения. При этом величина  $E_0$  при давлении 0,5 ГПа увеличивается от 0,78 до 1,2 эв. Излом при  $1100^\circ\text{C}$  связан с началом плавления минерала, на что указывает гистерезис при обратном ходе температуры и смещение излома с давлением в область высоких температур ( $1170^\circ\text{C}$ ). Микронзондовые и рентгеноструктурные исследования продуктов закалки подтвердили распад пиропы с образованием новых фаз - шпинели, гиперстена, оливина и клинопироксена (?). В связи с тем, что исследование плавления

минералов является специальным вопросом и не входило в нашу задачу, то более подробных исследований в этом плане не проводилось.

Интерес представляет исследование влияния давления на величину  $\rho$  и  $E_0$  данного минерала с целью сравнения с результатами, приведенными в работе / 19 / для более магнезиальной разности пироба при температурах до  $700^\circ\text{C}$  и давлениях до 2 ГПа. Авторами установлена слабая зависимость  $E_0$  от давления (табл.8). Так, увеличение давления от 0,05 ГПа до 2 ГПа приводит к уменьшению энергии активации от 1,06 до 0,96 эв. Исследованный нами гранат, как видно, из таблицы 8, в данной температурной области также обнаруживает слабую зависимость  $\rho_0$  и  $E_0$  от давления во всем температурном диапазоне /139/. По величине энергии активации он занимает промежуточное положение между пиробом / 19 / и альмандином, энергия активации которых равна соответственно 1,06 и 0,45 эв. Это хорошо согласуется с химическим составом гранатов, т.е. количеством катионов железа. Таким образом, понижающее влияние катионов железа на величину  $E_0$ , полученное на оливинах, справедливо и для других минералов, в частности, для пироба. Следовательно, наличие в последних альмандиновой молекулы, обязательной фазы всех природных пиробов, идентично роли фаялита в формировании электрических свойств оливина. Это в свою очередь определяет характер зависимости электрических параметров данных минералов от давления. Однако, из-за указанных выше необратимых изменений (плавлением), приведенные на рис. 39 изобары были получены не во время одного опыта, а в разных экспериментах. Поэтому не удалось четко выделить влияние давления на величину  $\rho$  в высокотемпературной области от неоднородности химического состава исследованных монокристаллов пироба. В то же время известно, что при проведении экспериментов под высоким квазигидростатическим давлением особое значение имеет повторяемость результатов от опыта к опыту. Полученная автором величина воспроизводимости в пределах 15 % не позволила однозначно определить влияние давления на величину  $\rho$  граната при температурах выше  $1000^\circ\text{C}$ .

Следовательно, если эффект давления в 1 ГПа и имеется, то в области собственной проводимости не превышает для данного минерала 15 %.

На рис. 40 приведена зависимость  $\lg \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$  монокристалла авгита при давлениях 0,5 и 1,5 ГПа. Для сравнения приведены результаты при 1 атм, полученные в открытой системе. Излом, наблюдаемый на графике при  $t = 1030^\circ\text{C}$ , обусловлен изменением механизма проводимости, на что указывает хорошая сходимости значений при прямом и обратном ходе температуры. Данные рентгено-структурного микрозондового анализа образцов после эксперимента не обнаружили появления каких-либо новых фаз. Как видно, в низкотемпературной области авгит обнаруживает большую зависимость  $\rho$  и  $E_0$  от давления. При  $t > 1030^\circ\text{C}$  интенсивность изменения этих параметров с давлением уменьшается, но превышает точность измерений. Данная закономерность повторяется и при исследованиях в изотермическом режиме, результаты которых приведены на рис. 41.

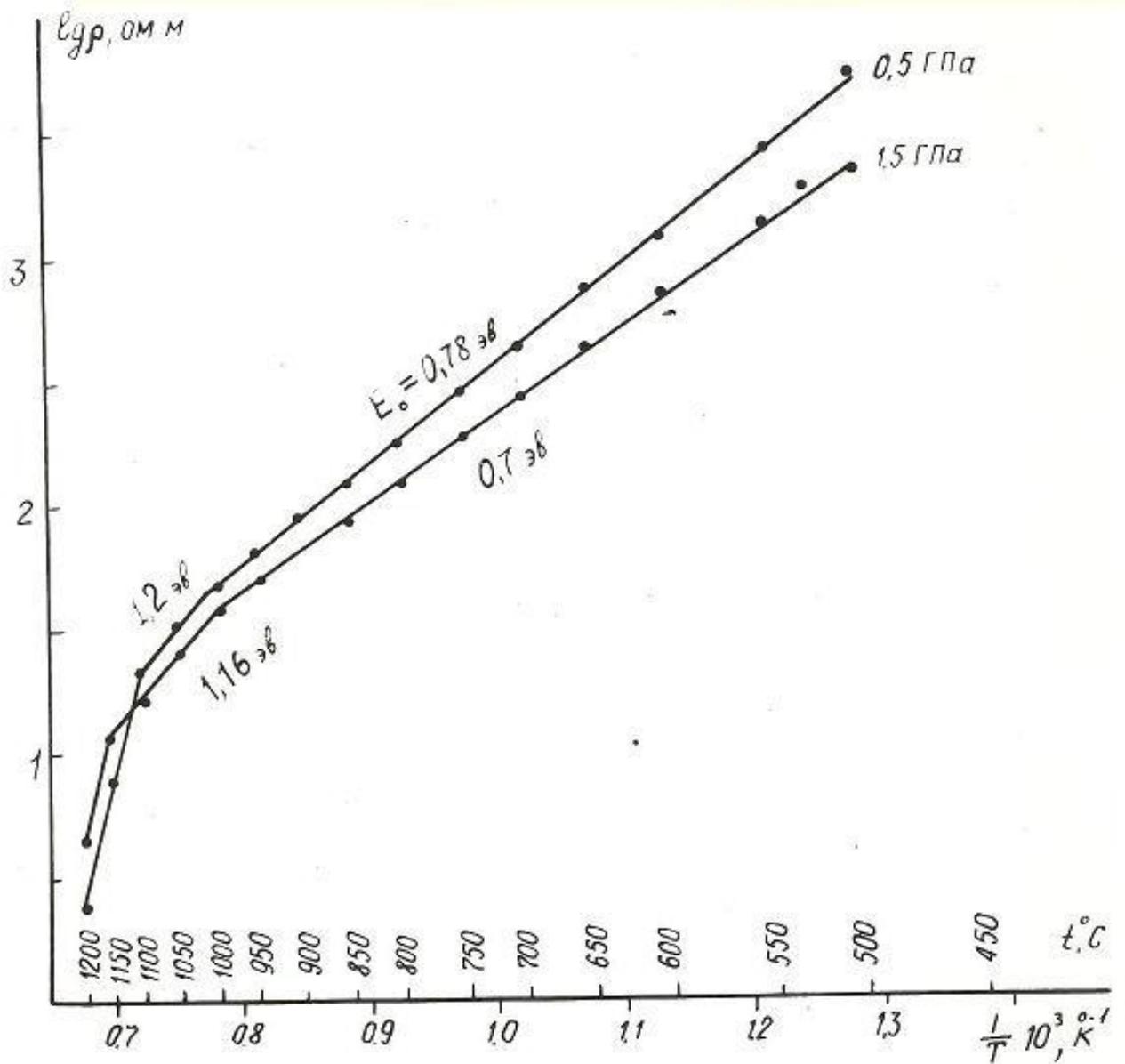


Рис. 39. Зависимость электросопротивления пиропса от температуры.

Таблица 8.

Значения  $E_0$  и  $\lg \rho_0$  минералов и горных пород при различных температурах и давлениях.

№	Название породы или минерала	$p$ , ГПа	Интервал температур, $t^{\circ}C$	$E_0$ , эВ	$\lg \rho_0$ , Ом·м
---	------------------------------	-----------	-----------------------------------	------------	---------------------

1.	2.	3.	4.	5.	6.
1.	Гранат-пирон /19/	0,05	150-700	1,06	2,3
		2	150-700	0,96	2,2
2.	Гранат-пирон	0,5	500-1000 1000-1100	0,78 1,2	-1,5 -3,5
		1,5	500-980 980-1150	0,7 1,16	-1,75 -3
3.	Гранат-альмандин /19/	0,1	150-400 400-650	0,3 0,9	3,7 -2,7
		0,5	150-400 400-650	0,22 0,76	3,8 -0,7
		2	150-400 400-600	0,2 0,66	2,2 -0,6
4.	Гранат-альмандин	0,1	200-600	0,45	
		2	200-600	0,45	
5.	Геденбергит	0,4	400-800	0,45	-2,25
		1,45	400-850	0,34	-1,75
6.	Авгит	0,5	500-1050 1050-1150	0,76 1,12	-0,75 -2,5
		1,5	500-1020 1020-1150	0,6 0,91	-1 -2
7.	Шпинелевый лерцолит № 210	атм.	450-1000	0,8	-0,5
		0,3	450-850	0,74	-0,3
			850-1050	0,92	-1,4
			1050-1200	1,4	-3,5
1,5	500-830	0,5	0,1		
	830-1020	0,84	-1,1		
	1020-1200	1,22	-2,25		
8.	Шпинелевый лерцолит № 120	атм.	400-1000	1,04	-1
		0,3	450-1100	0,87	-1,25
			1100-1200	1,54	-4,5
1,5	500-1060	0,68 1,3	-0,3 -3,5		
9.	Шпинелевый лерцолит № Z-9 /129/	атм.	400-750	0,09	-
			750-1200	1,72	-4,25

Относительно низкие значения  $E_0$  и уменьшение параметров  $\rho$  и  $E_0$  с давлением в температурной области выше  $1030^\circ\text{C}$  позволяет предположить, что при данных температурах электропернос в авгите усложняется наложением механизма, обусловленного перезарядкой  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$ .

Таблица 9.

Данные рентгеноспектрального микроанализа породообразующих минералов исследованных лерцолитов.

№	Гранат-пирон	Лерцолит № 210				Лерцолит № 120			
SiO <sub>2</sub>	40,93	40,30	53,79	51,59	-	40,30	54,20	52,10	-
TiO <sub>2</sub>	0,52	-	0,10	0,61	-	-	0,04	0,39	0,04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,86	-	3,86	6,96	62,52	-	3,32	5,82	59,56
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	н/об	-	0,20	0,70	7,82	-	0,26	0,68	10,53
FeO	16,61	10,76	7,16	2,60	10,97	9,30	6,22	2,21	10,48
MnO	0,36	0,08	0,12	0,06	0,15	0,14	0,12	0,01	0,11
MgO	13,62	47,16	32,58	14,58	19,49	49,72	34,41	15,78	20,23
CaO	5,27	-	0,50	19,56	-	-	0,38	20,06	-
Na <sub>2</sub> O	н/об	-	0,05	1,74	-	-	-	1,51	-
				-					

В табл. 9 приведены результаты рентгеноспектрального микроанализа породообразующих минералов, исследованных включений шпинелевых лерцолитов 210 и 120. Основным породообразующим их минералом является оливин (около 80 %) с содержанием фаялита соответственно 11,5 и 9,4 мол.%. Ортопироксены относятся к группе алюмоэнстатита, а клинопироксены – к эндиопсидам / 135 /.

На рис. 42 и 43 представлены результаты измерения температурной зависимости сопротивления данных пород при давлениях 0,3 и 1,5 ГПа. Видно, что графики состоят из нескольких прямолинейных участков. Исследование образцов после эксперимента показало отсутствие каких-либо изменений и полное сохранение исходных фаз. Следовательно, изломы на графиках скорее всего обусловлены изменением механизма переноса зарядов.

Сравнение изобар, соответствующих 0,3 в 1,5 ГПа показывает, что во всем интервале температур сопротивление исследованных лерцолитов с увеличением давления уменьшается. Наиболее сильный эффект давления

проявляется при температурах ниже  $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ . Изотермы породы 210, соответствующие  $500$ ,  $900$  и  $1100^{\circ}\text{C}$  (рис. 41) находятся в хорошем согласии с данными, приведенными на рис.42, и подтверждают вышесказанное.

Сравнение полученных кривых для авгита и лерцолита 210 с результатами измерений в условиях открытой системы (рис.40 и 42) при нормальном давлении показало качественно различный характер

зависимости  $lgr$  от  $\frac{1}{T}$ , который особенно сильно проявляется при температурах выше  $750^{\circ}\text{C}$ . Это видимо, связано с окислением железа, которое наблюдается при исследовании железосодержащих пород в условиях открытой системы и указывает на необходимость учета влияния  $f\text{O}_2$  на сопротивление горных пород. Только в этом случае экспериментальные данные, могут быть использованы при построении геоэлектрических разрезов до глубин, соответствующих температурам до  $1200^{\circ}\text{C}$ .

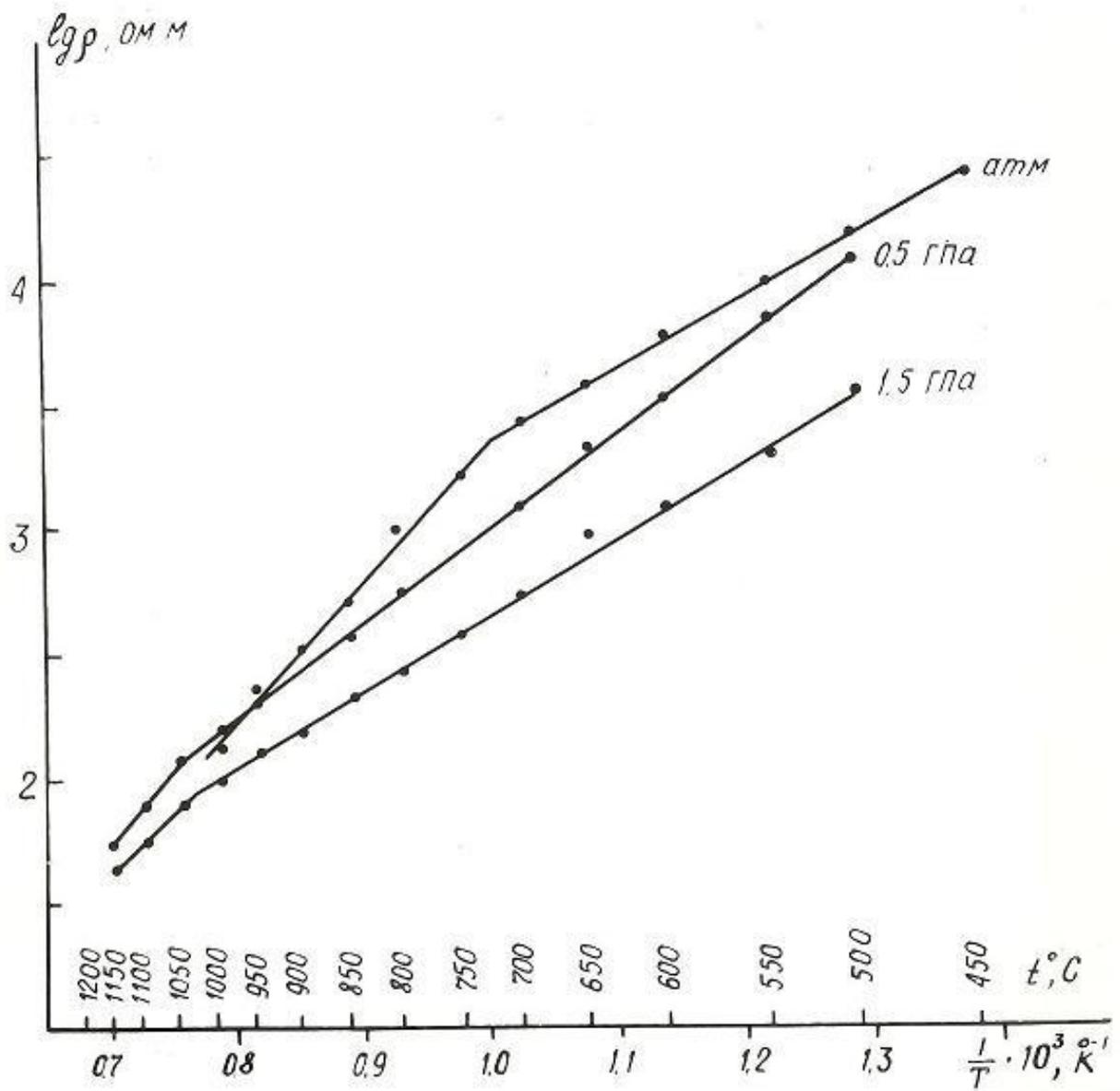


Рис. 40. Зависимость электросопротивления монокристалла авгита от температуры.

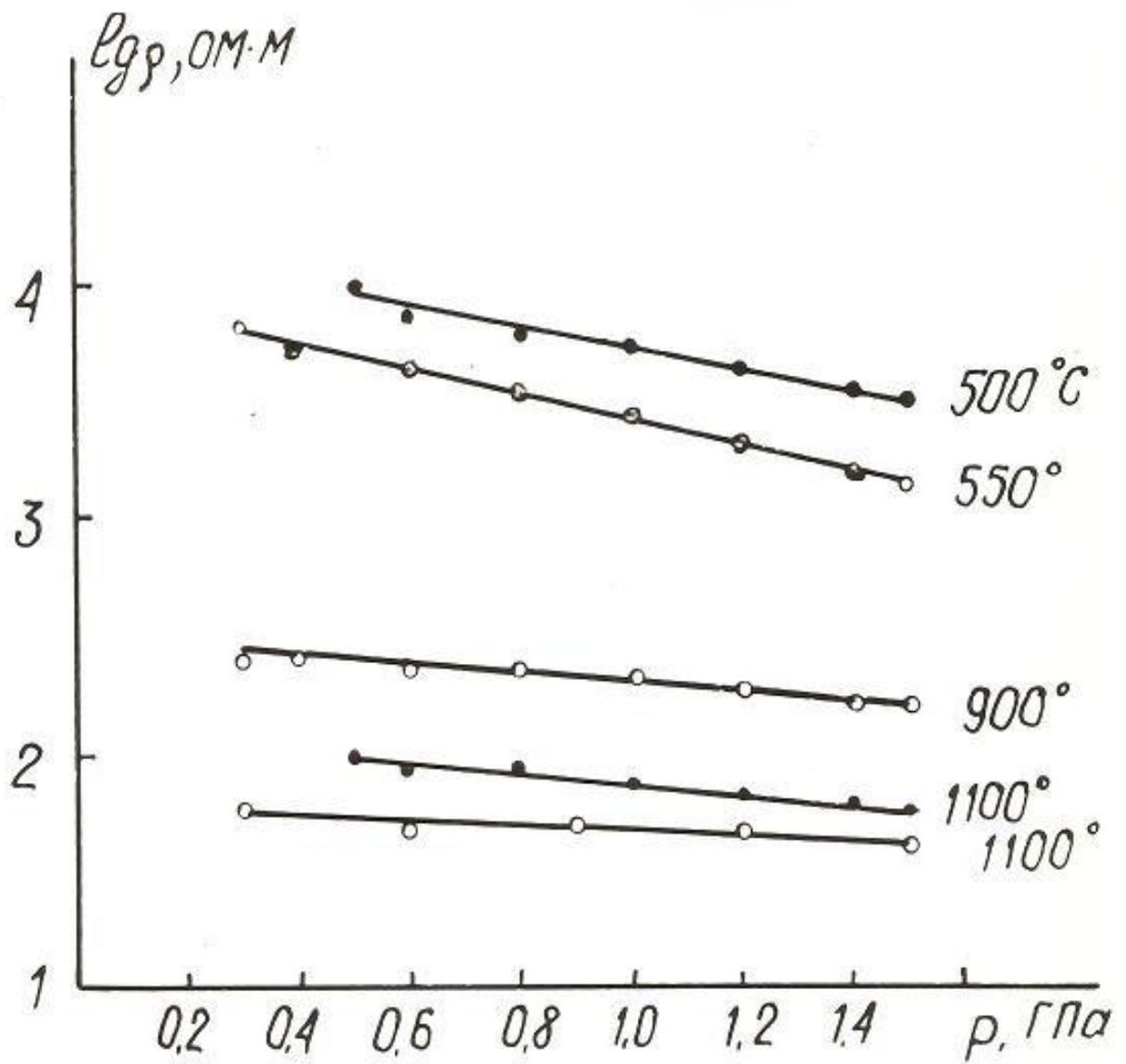


Рис. 41. Зависимость электросопротивления авгита (черные кружки) и лерцолита №210 (белые кружки) от давления.

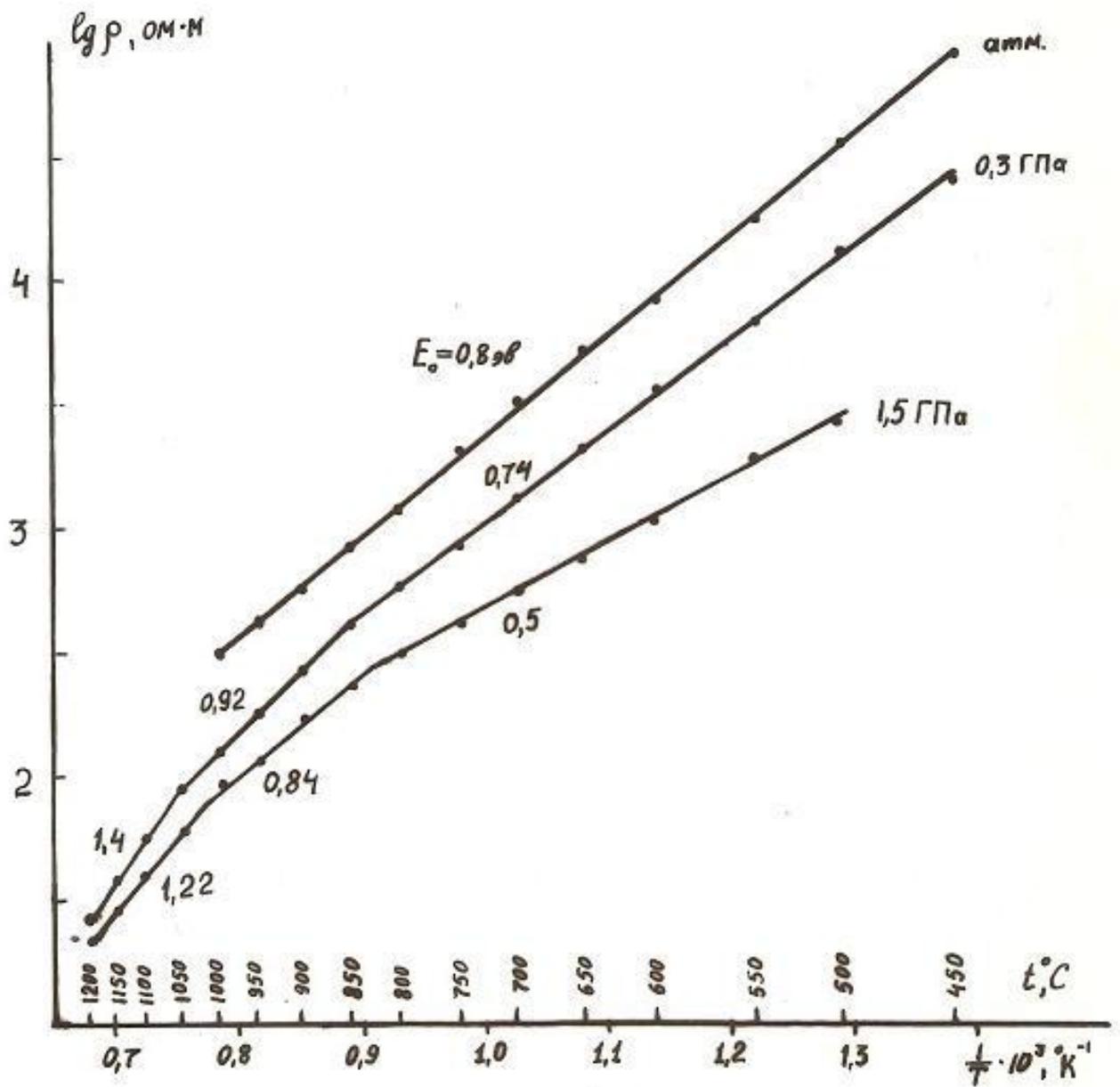


Рис. 42. Зависимость  $\lg \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$  лерцолита №210 при различных давлениях.

На рис.43 приведены данные для шпинелевого лерцолита, полученные Реем и Мангнани / 129 / в среде, контролируемой газовой смесью  $\text{CO}_2/\text{H}$  ( $p = 1 \text{ атм.}$ ), обнаруживающими при  $t \geq 1100^\circ\text{C}$  хорошую сходимость с нашими данными. При более низких температурах сходимость резко

ухудшается. Различие проявляется также в значениях энергии активации и точке излома графика, которая для породы Z – 3 смещена несколько вниз и соответствует 750°C. Неодинаковое низкотемпературное поведение  $\rho$  лерцолитов Z - 3 и 120 при близком их химизме, по нашему мнению объясняется различной методикой экспериментов. Так, авторы / 129 / исследовали образцы, которые с целью гомогенизации предварительно прошли цикл плавления и кристаллизации. Это способствует уменьшению количества дефектов (залечивание дефектов), что в свою очередь уменьшает температурный диапазон, соответствующий области примесной проводимости. Таким образом наблюдаемое различие в значениях  $\rho$  и  $E_0$  образцов Z - 3 и 120 при температурах ниже 1000°C объясняется в первую очередь различным содержанием примесей, которые определяют электрические свойства исследованных нами лерцолитов в данной области температур.

В таблице 8 приведены значения  $E_0$  и  $lg\rho_0$  при различных давлениях и температурах. Видно, что наибольшим значением  $E_0$  обладают железосодержащие минералы (альмандин и геденбергит). Причем влияние катионов железа на величину  $E_0$  и  $\rho_0$  проявляется и в области собственной проводимости.

Следует отметить, что большее содержание фаялита в лерцолите 210 (Fa – 11,5%) относительно породы 120 (Fa - 9,4 %) объясняет несколько пониженное значение сопротивления и энергии активации первого, проявляющийся во всем температурном диапазоне.

Все исследованные образцы обнаруживают уменьшение энергии активации с давлением во всем интервале температур. С увеличением железистости интенсивность изменения  $E_0$  увеличивается. Так наибольшую зависимость  $E_0$  от давления в высокотемпературной области обнаруживает авгит и лерцолит.

Нужно отметить, что электросопротивление исследованных железосодержащих минералов и горных пород было измерено до

температуры 1000°C также в нейтральной среде (аргон). Хотя полученные данные были искажены вследствие некачественного покрытия образцов платиной и использование их в настоящей работе не представлялось возможным, однако показали некоторое различие в значениях  $\rho$  с данными, полученными в условиях открытой системы.

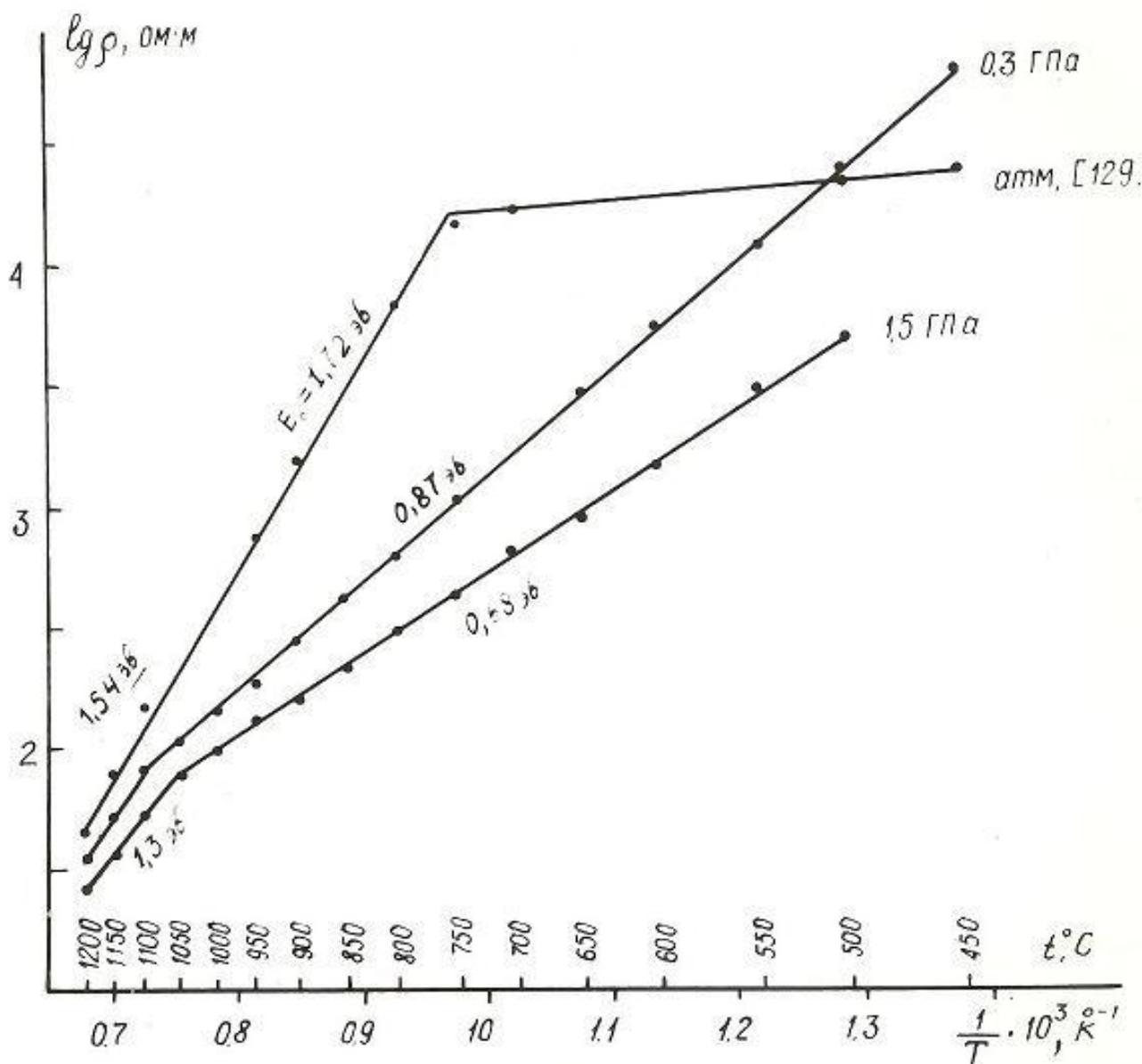


Рис. 43. Зависимость  $\lg \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$  перцолита №210 и Z-3 (в восстановительной среде) /129/.

Таким образом, приведенные выше данные позволяют сделать следующие выводы :

1. Установлено, что в изоморфном ряду пироп - альмандин влияние последнего идентично роли фаялита в формировании электрических свойств оливина. Увеличение в пиропе количества альмандиновой молекулы обуславливает более низкие значения параметров  $E_0$  и  $\rho$
2. Исследовано влияние давления на температуру плавления пироба. Получено, что повышение давления от 0,3 до 1,5 ГПа приводит к смещению начала плавления минерала в область высоких температур на  $70^\circ\text{C}$ .

3. Знак производных  $\frac{\partial \lg \rho}{\partial p}$  и  $\frac{\partial E_0}{\partial p}$  при высоких температурах у образцов, содержащих наряду с катионами  $\text{Fe}^{2+}$  также катионы  $\text{Fe}^{3+}$  (авгит), показывает, что при температурах выше  $1000^\circ\text{C}$  механизм перезарядки катионов железа также имеет место, хотя его роль при этом несколько уменьшается.

## **6.2. 0 возможности геофизического приложения полученных данных.**

В настоящее время в пределах земной коры и верхней мантии в различных регионах по данным МТЗ обнаружены слои с повышенной электропроводностью. Наличие этих слоев обычно связывается с фазовыми превращениями в минеральном веществе, а именно, дегидратацией, частичным плавлением и др. Электропроводность модели верхней мантии с учетом частичного плавления на основе экспериментальных данных предложена в работе / 136 /. Последнее может быть обусловлено как повышенным температурным потоком, так и пониженной температурой плавления вещества за счет минерального состава и наличия воды. Некоторые авторы / 137 / рассматривают процесс дегидратации амфиболов как один из возможных механизмов образования астеносферного слоя.

Более сложной является трактовка физической природы проводящего слоя в пределах земной коры. В настоящее время это объясняется как частичным плавлением, так и процессом дегидратации / 138 /. Первый процесс может проявляться лишь при сочетании местного разогрева с соответствующим вещественным составом, а второй требует наличия гидратированного объема пород. В пределах земной коры существенную роль в понижении сопротивления может играть также диссоциация ожелезненных карбонатов / 67 /. Все приведенные гипотезы требуют более глубокого изучения.

В свете приведенных выше предположений по мнению автора наиболее удачной является попытка интерпретации аномалии  $\rho$ , наблюдаемых в пределах земной коры в Якутии / 138 /. Установленный авторами в Вилуйской синеклизе и на склоне Алданской антиклизы по данным МТЗ проводящий слой, приуроченный к поверхности Конрада (17-20 км), объясняется ими дегидратацией метаморфизованных пород (возможно также серпентинитов), которая способствует образованию активного насыщенного надкритического раствора с высокой электропроводностью. Оценка авторами / 138 / температуры на рассматриваемой

глубине в 600-700°C, указывает на реальность данной интерпретации. В этом плане для возникновения проводящего слоя наиболее благоприятным является офиолитовая зона Малого Кавказа.

Как известно / 142, 143 /, временное положение АЛЬПИНОТИПНЫХ гипербазитов, являющихся магматической формацией ранней стадии геосинклинального развития, в тектонических структурах позволяет полагать, что первоначальное залегание ультраосновных пород сильно усложнено последующими деформациями, сопровождающимися изменением теплового режима. При выполнении последнего условия, в свою очередь, изменение теплового режима на глубине, согласно приведенным нами экспериментальным данным, может способствовать образованию на геотермах, соответствующих 300-400°C и 600-750°C, слоев с повышенной проводимостью, обусловленные процессом дегидратации соответственно гидроокислов железа (гетита) и серпентинита, содержащихся в породах офиолитовой формации Малого Кавказа. При этом следует отметить, что полученные результаты могут быть применены при интерпретации полевых геофизических данных лишь в пределах земной коры.

Следует отметить, что влияние квазигидростатического давления на процесс дегидратации серпентинита, как показали экспериментальные данные, приведенные в последней главе, незначительно. Однако, давление несколько снижает температурную область устойчивости гидроокислов железа, дегидратация которых может обусловить аномалию  $\rho$  при более низких температурах. В то же время в работе / 11 / на примере исследования антигорита, показано, что температура экзотермической реакции, соответствующая образованию оливина ( $t = 820^\circ\text{C}$  при  $p = 1 \text{ атм}$ ), с давлением смещается в область высоких температур, в частности, при давлении 3 ГПа она соответствует 1100 - 1200°C. Таким образом, выявленное нами влияние данного перехода на диэлектрическую проницаемость горных пород при температурах 800-850°C в реальных

геологических условиях с поправкой на давление может наблюдаться при температурах до 1100-1200°C. В этом случае процесс перекристаллизации серпентина в оливин может вызвать также изменение величины  $\rho$ , обусловленное различием энергий решетки исходной и вновь образованной фаз.

Следует отметить, что изучение процесса дегидратации ультраосновных пород и минералов важно не только с точки зрения установления природы проводящих слоев, но и для изучения механизма подготовки землетрясения. Так в работе / 19 / указывается на возможность участия фазовых превращении (дегидратация) в возникновении землетрясений при резком изменении термодинамического режима на данной глубине, так как последнее сопровождается как объемными эффектами, так и резким уменьшением прочностных свойств горных пород.

Сравнение абсолютных значений  $\rho$  ультраосновных пород Малого Кавказа с аналогичными породами других регионов показало, что они обладают повышенной проводимостью. Это, согласно результатам настоящего исследования, связано со структурными и текстурными особенностями серпентинизированных пород. Но из-за отсутствия достоверных полевых данных о распределении  $\rho$  с глубиной в районе Малого Кавказа, интерпретация полученных экспериментальных данных в пределах рассматриваемого региона в настоящее время не представлялось возможной.

Однако, приведенные в работе результаты позволяют сделать некоторые предположения о возможном поведении различных геофизических полей в зоне развития альпинотипных гипербазитов. Так, сильно серпентинизированные породы по указанным выше причинам будут резко выделяться из общего фона повышенной электропроводностью. Кроме того, согласно /128/, данные породы обладают пониженными значениями прочностных и упругих параметров. Поэтому они могут отбиваться также

сейсмическими и гравиметрическими методами. Следует отметить, что полученные экспериментальные данные могут быть использованы при интерпретации геофизических данных в других регионах, где широко развиты процессы метаморфизма изверженных горных пород.

В работе /10/ указывается на лерцолиты, как на наиболее вероятное вещество верхней мантии, так как в отличие от других перидотитов (дуниты, верлиты и др.) они могут служить источником базальтовых магм. Поэтому, с целью получения данных для оценки величины  $\rho$  до геотермы  $1200^{\circ}\text{C}$ , т. е. в пределах верхней мантии, нами исследовались также данные породы. На рис.44 сравниваются результаты для лерцолита 210 (кривая 15) с данными разных авторов, полученных для оливина с различным содержанием фаялита /144/. Видно, что значения  $\rho$  и  $E_0$  лерцолита при температурах выше  $800^{\circ}\text{C}$  находятся в хорошем согласии с данными для чистого форстерита (кривая 12), полученных Хьюзом. Относительно низкое сопротивление данного образца форстерита объясняется видимо влиянием поверхностной проводимости, проявляющийся при исследовании образцов в виде порошков. Наряду с этим исследованный лерцолит по величине  $\rho$  занимает промежуточное положение между данными для монокристалла оливина ( $F_0 90$ ) из Сан-Карлоса /144/, полученными в условиях контролирования  $f_{O_2}$  и свободного доступа воздуха. Одной из причин отмеченного расхождения видимо является неодинаковая фугитивность кислорода в указанных случаях. Не смотря на это, полученные результаты позволяют считать, что лерцолитовая мантия по величине  $\rho$  не должна существенно отличаться от чисто оливиновой и с некоторым приближением также может характеризовать электрические свойства минерального вещества до глубины 100 - 150 км.

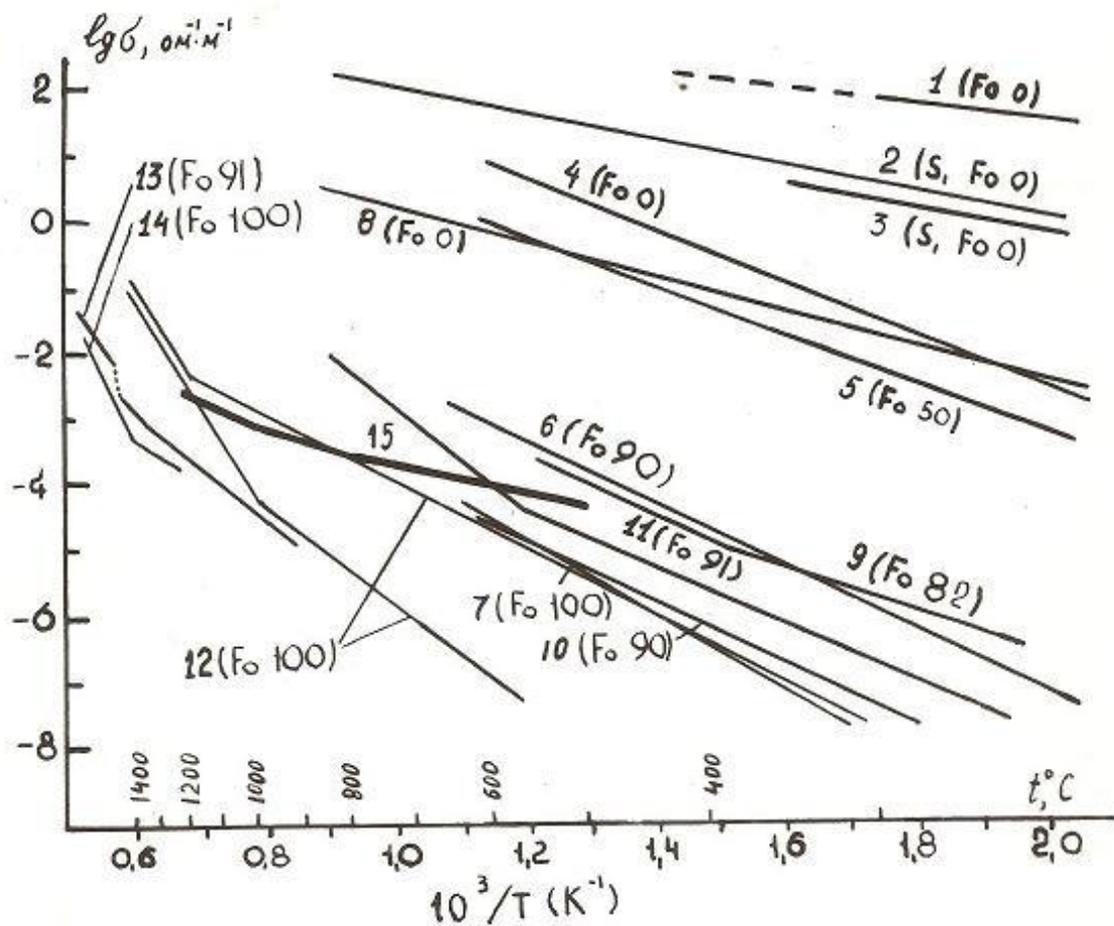


Рис. 37. Температурная зависимость электропроводности ( $\sigma$ ) оливинов и шпинелевого лерцолита № 210  $p=1,5$  ГПа). Фаза и состав даны в скобках. S - относится к проводимости шпинелевой модификации оливина. Все измерения сделаны на порошковых образцах за исключением 13 и 15. Кривая I-Мао и Белл , 2,8-Акимото и Фуиеава , 3-Бредли и др., 4-7-Бредли и др., 9 и 10- Гамильтон, 11-Шулт и Щубер, 12-Хьюз , 13-Дуба м др., 14-Плушкел и Энгель.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Садовский М.А. Предвестники сейсмических ударов и предсказание землетрясений. - Вестник АН СССР, 1971, N 11, с. 11-17.
2. Магницкий В. А. Внутреннее строение и физика Земли. - М., Наука, 1965, - 379 с.
3. Белоусов В. В. Земная кора и верхняя мантия материков. - М.: Наука, 1966. - 123 с.
4. Соболев Г.А., Демин В.М. Механоэлектрические явления в Земле. - М.: Наука, 1960. - 215 с.
5. Воларович М.П., Соболев Г. А. Пьезоэлектрический метод геофизической разведки кварцевых и пегматитовых жил. - М.: Наука, 1969. - 131 с.
6. Воларович М.П. Исследования физико-механических свойств горных пород при различных давлениях. - Труды I Всесоюзного тектонофизического совещания (1957). - И.: Госгеолтехиздат, 1960. - с.9-37.
7. Земная кора и верхняя мантия. /Под общ.ред. Й.Харта. - М.: Мир, 1972. - 640 с.
8. Жарков В.Н., Калинин В.А. Уравнение состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. - Изв. АН СССР, Физика Земли, 1968, N 12, с. 3-19.
9. Жарков В. Н. Внутреннее строение Земли и планет. - Н.: Наука, 1978. - с.191.
10. Пугин В.А., Хитаров Н. И. Экспериментальная петрология глубинного магматизма. - М.: Наука, 1978. - 175 с.

11. Генштафт Ю.С. Экспериментальные исследования в области глубинной минералогии и петрологии. -М.: Наука, 1977.- 208 с .
12. В о л а р о в и ч М.П. Исследования физических свойств горных пород и минералов при высоких давлениях и температурах. - Изв. АН СССР, Физика Земли, 1978, N 10, с. 21-33.
13. Р ж е в с к в и й В. В. , Новик Г.Я. Основы физики горных пород. - М.: Недра, 1979. - 388 с.
14. Volarovich M. P. and Parkhomenko E.I. Electrical properties of rocks at high temperatures and pressures.- Ceoelectric and. Geother mal studies KAPG geophysical monograph (editor-in-chief A. Adam), Akademiai Kiado, Budapest, 1976, pp.321-369.
15. Volarovich M. P. , Parkhomenko E.I. and Bondarenko A. T. Die elektrische Leitfahigkeit der Gesteine bei hohen Drucken und Temperaturen.-Vortrage des; simposiums "Gemeinschaftliche untersuchung der geoelektrischen konstanten der Erdkruste und des Obermantel". 18-20 november, 1970, Leningrad,1970,pp.1-16.
16. Volarovich M.P. Geophysical aspects of the problems of elastic and electrical properties of rocks at pressures up to tens of kilobars.- Geophysical monograph (American Geophysical Union), 1968, N12, pp. 517-522.
17. Любимова Е.А. Термика Земли и Луны. - М.: Наука, 1968. - 279 с.
18. Лившиц Л. Д. , Рябинин Ю.Н. О ВОЗМОЖНОМ участии фазовых превращений в процессах в очаге землетрясения. – В кн.: Физические основания поисков методов прогноза землетрясений. /Под общ. ред. М. А. Садовского/. -М., 1970, с. 28-37.
19. П а р х о м е н к о Э.И., Бондаренко А.Т. Электропроводность горных пород при высоких давлениях и температурах. М.: Наука, 1972 - 279 с.

20. Duba A. , Jamieson J. and Ito J. The effect of ferric iron on the electrical conductivity of olivine. –Earth and planetary science letters, 1973, v.18, N 2, pp. 279-284.
21. Duba A. and Nicholls I.A. The influence of oxidation state on the electrical conductivity of olivine.- Earth and planetary science letters, 1973, v.18 ,N 1, pp.59-64.
22. Duba A., Boland J.N. and Kingwood A.B. The electrical conductivity of pyroxene.- Geological notes, 1973,v.81, N 6, pp. 727-735.
23. Duba A., Heard N. C. and School N.R. Electrical conductivity of orthopyroxene to 1400°C and the resulting selenotherm.-Proc. Lunar. Sci. Conf. 7 th , 1976, pp. 3173-3181.
24. Shankland T. J. Transport properties of olivine. - Edited The application of modern physics to the Earth and planetary interiors, 1969, pp. 175-190.
25. Shankland T.J. Electrical conductivity in rocks and minerals: parameters for interpretation.- Phys, of the Earth and planetary interiors, 1975, v.10, pp. 209-219.
26. Bradley R.S., Jamil A. K. and Elunro B.C. The electrical conductivity of olivine at high temperatures and pressures.- *Geochemica et cosmochemica Acta*, 1964, v.28, pp.1669-1678.
27. Schult A. and Schuber E. Measurement of electrical conductivity of natural olivine at temperatures up to 950°C and pressures up to 42 kbar.- *Zeitschrift Fur Geofisik*, 1969 . v.35, N 2, pp.105-112.
28. Schober M. The electrical conductivity of some samples of natural olivine at high temperatures and pressures.-*Zeitschrift fur Geofisik*, 1971, v.37, N 2, pp. 203-292.
29. Duba A., Heard H.C. and School, R.N. Electrical conductivity of olivine at high pressure and under controlled oxygen fugacity.- *J.Geophys.Res.*, 1974, v.79, N 11, pp.1667-1673.

30. Schock R.H., Buba A., Heard H.C., Stromberg H.C. The electrical conductivity of polycrystalline olivine and pyroxene under pressure. -High-Pressure Research (Applications in Geophysics),1977, pp.39-57.
31. Лидьярд А. Ионная проводимость кристаллов. - М., ИЛ., 1962, - 222 с.
32. Сканава Г. И. Физика диэлектриков (область слабых полей). - Гостехтеоретиздат, 1949 - 500 с.
33. Богородицкий Н. Л., Водокобинский Ю.М., Воробьева А. А. и Тареев Б.М. Теория диэлектриков. - М.-Л.: Энергия, 1965. - 314 с.
34. Eitzel H.W., Maurer R.J. The concentration and mobility of vacancies in sodium chloride.-J.Chem. Phys. ,1950, v. 18, pp. 1003-1008.
35. Coster H. P.The electrical conductivity of rocks at high temperatures.-Monthly notices of Roy, Astron. Soc., 1948, v.5,N6, pp.193-199.
36. Желудев И.С. Физика кристаллических диэлектриков. - М.: Наука, 1968. - 463 с.
37. Черепанов А.М., Тресвятский С. Т. Высокоогнеупорные материалы и изделия из окислов. - Металлургия, 1964. - 128с.
38. Орешкин П. Т. Электропроводность огнеупоров и релаксационные явления на барьерных слоях . Металлургия, 1965.-150 с.
39. Yamaka E., Sawamoto K. Electrical conductivity of magnesium oxide of single crystals. – Phys. Rev., 1954 , v. 95 , pp. 848-850.
40. Челидзе Т.Л., Челишвили М.Л., Тогонидзе Д. А., Хатиашвили З. В. Электрические и магнитные свойства горных пород при повышенных температурах и давлениях. - Тбилиси: Мецниереба, 1979. - 270 с.
41. Слуцкий А. Б. Исследование электропроводности минералов и горных пород в условиях высоких температур и давлений - /Дис. ....канд. физ. мат. Наук. – Москва , 1987,-141 с.

42. Пархоменко Э. И. Химический состав как определяющий фактор электропроводности минералов при высоких давлениях (1-20 кбар) и температурах (200-650°C). -Изв. АН СССР, Физика Земли, 1974, N12, с. 46-58.
43. Hughes H. The pressure effect on electrical conductivity of peridot .- J.Geophys. Res., 1955, v. 60, N 2., p. 107.
44. Noritomi K. The electrical conductivity of rock and the determination of the electrical conductivity of the Earth 's interior.- J.Mining Coll. Akita Univ., Ser. A,1961,v.11,pp. 27-59 .
45. Runcom S. K, Tozer D.C. The electrical conductivity of olivine at high temperatures and pressures.- Ann. Geophys., 1955, v.11, N 1, pp.93-102.
46. Horitomi K. Studies on the change of electrical conductivity with temperature of a few minerals.-Sci. Reports Tohoku Univ., ser.5, Geophys. 1955, v.6, N2, pp. 119-126.
47. Horitomi K. , Acada A. Studies on the electrical conductivity of a few samples of granite and andesite.-Sci. Reports Soholm Univ., ser.5, Geophys. , 1956 , v.7, N3, pp.201-207.
48. М а р и н и н В.А. Поведение горных пород в постоянном электрическом поле. - /Дисс.....канд. физ.- мат.наук. -Ленинград, 1938. - 43 с.
49. Лаштовичкова М., Пархоменко Э.И. Электрические свойства базальтов Чешского массива при высоких термодинамических параметрах. – Geofisikalni sbornik, 1976, 24, N64, с. 289-304.
50. Пархоменко Э.И., Лаштовичкова М. О влиянии химического и минерального состава на электрическое сопротивление базальтов и эглогитов. - Изв. АН СССР, Физика Земли, 1978, T11, с. 79-85.
51. Бондаренко А.Т., Галдин Н.Е. О физико-механических свойствах базальтов при высоких давлениях и температурах.- Изв. АН СССР, Физика Земли, 1972 г., N 5, с. 28-43.

52. Hyndman R.D. , Ade-Hall J. M. Electrical conductivity of basalts from D.S..D.P.- LeG 26. TransAGU, 1973, 54, p. 1025.
53. Л е б е д е в Т.С., Пархоменко Э.И., Шепель С.И. Температурные изменения электрических свойств пород щелочных массивов приазовской части УЩ. - Геофизический сборник, 1976, вып.71, с. 63-75.
54. Ш е п е л ь С.И. Электрические свойства пород повышенной проводимости Украинского щита в условиях высоких РТ параметров: Автореф. Дисс. канд. геол.-мин. наук, 1980. - 192 с.
55. Тюремнов В. А. Мирошников В. П. Исследование электропроводности, упругих и магнитных свойств пород щелочно-ультраосновных интрузий Кольского полуострова при высоких термодинамических параметрах. - В кн.: Физические свойства горных пород при высоких термодинамических параметрах, Баку, Элм, 1978, с.196-197.
56. П а в л о в с к и й В.И., Жамалетдинов А.А, Мирошников В.П. Электропроводность горных пород при высоких термодинамических параметрах в связи с интерпретацией глубинных электрических зондирований в северо-западной части Кольского полуострова. – В кн.: Физические свойства горных пород при высоких термодинамических параметрах, Баку, Элм., 1978 , с. 270-271.
57. Kurnick S.W. The effect of hydrostatic pressure on ionic conductivity of AgBr.-J.Chem. Phys., ,1952, v.20, p. 218.
58. Lacam A. ,Lallemand M. Influence de la pression la conductivity electrique des solids.-J.de Phys.,, 1964, v.55, N 4, pp. 402-404.
59. Жарков В. Н. Об электропроводности и температуре оболочек Земли. - Изв. АН СССР, Геофизика, 1958, N 4, с.458-470.
60. Bardeen J. Pressure change of resistance of tellurium. Phys. Rev. 1949, v.75, pp. 1777-1778.

61. Пол В. , Варшауэр Д. Роль давления при исследовании полупроводников. В кн.: Твердые тела под высоким давлением, - 1966, с.320.
62. Ж а р к о в В.Н. Об электропроводности нижней мантии. Изв. АН СССР, Физика Земли, 1966г. N 9, с. 3-11.
63. Shockley W., Bardeen J. Deformation potentials and mobilities in non-polar crystals.- Phys. Rev., 1950, 80, pp.72-80.
64. Samara G.A. Giardini A. A. Compressibility and electrical conductivity of cadmium sulfate at high pressures.-Phys. Rev., 1965, v.140, N 1, pp.388-396.
65. Пархоменко Э.И. и др. О характере изменения электропроводности натролита и бруслита в процессе дегидратации при давлении до 20 кбар. - В кн.: Физические свойства горных пород и минералов при высоких давлениях и температурах. М., 1978г. с.177-184.
66. Пархоменко Э.И. Электропроводность жадеита при фазовом превращении. – В кн.: Физические свойства горных пород при высоких давлениях и температурах. - Тбилиси, 1974. с.137-139.
67. П а р х о м е н к о Э.И. - Исследование процесса декарбонатизации сидерита, магнезита и арагонита методом электропроводности при высоких давлениях. - Изв. АН СССР, Геохимия, 1975, N6, с. 829-834.
68. Пархоменко Э.И., Уразаев Б.М. , Курскеев А.К., Дауылбаев А.Е. Влияние вещественного состава горных пород на электропроводность при высоких давлениях и температурах. - Изв. АН СССР, Физика Земли, 1973, N4, с. 103-109.
69. Пархоменко Э.И., Индутный Ф. В. Связь электрического сопротивления вулканогенных пород Украины с их петрохимическими характеристиками. - В кн.: Физические свойства горных пород и минералов при высоких давлениях и температурах. М., 1978, с. 188-196.
70. Пархоменко Э.И., Индутный Ф.В. Электрические свойства пород кристаллического фундамента днепровско-донецкой впадины при

высоких давлениях и температурах. - Геофизический сборник АН Укр. ССР, 1979, вып 89, с. 21-30.

71. Хитаров Н. И., Слуцкий А. Б. Влияние давления на температуру плавления альбита и базальта (по данным измерения электропроводности). - Изв. АН СССР. Геохимия, 1965, N 2, с.1395- 1403.

72. Слуцкий А.Б. Изменение электропроводности при полиморфном превращении кианит-силлиманит в условиях высоких р и Т. - Докл. АН СССР, Геология, 1966, т. 179, N 4, с.963-965.

73. Лебедев Е.Б., Хитаров Н.И. Начало плавления гранита и электропроводность его расплава в зависимости от высокого давления паров воды. - Изв. АН СССР, Геохимия, 1964, N3, с. 195-201.

74. Watanabe H. Measurements of electrical conductivity of basalts at temperatures up to 1500 °C and pressures to about 20 kilobars.-Special contributions. Geophysical Institute, Kyoto Univ., 1970 , N 10, pp.159-170.

75. Akimoto S. and Fujisawa H. Demonstration of the electrical conductivity jump produced by the olivine - spinel transition.-J.Geophys. Res, 1965, v.70, N 2, pp.443-449.

76. Пархоменко Э.И. Электрические свойства горных пород. - М.: Наука, 1965. - 164 с.

77. Оделевский В. И. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем. - ЖТФ, 1951, т. 21, вып. 6, с. 667-685.

78. Reynolds J. A., Hough J.M. Formulae for dielectric constant of mixtures.- Proc. Phys. Sec., 1957, v.70, p.8, N 452 B, pp. 769-775.

79. Степин Л.Д. Диэлектрическая проницаемость среды с неоднородными включениями эллипсоидальной формы. - ЖТФ, 1965, т.35, N6, с. 996-1003.

80. Панков Ю.Д. К вопросу о дисперсии диэлектрической проницаемости неоднородного диэлектрика. - Изв. вузов., Физика, 1966, 13, с. 44-47.
81. Ч е л и д з е Т.Л., Деревянко А.И., Куриленко О. Д. Электрическая спектроскопия гетерогенных систем. 1977. - 232 с.
82. Бондаренко А. Т. Исследование диэлектрической проницаемости горных пород при давлениях до 60000 кГ/см и температурах до 400°C. - Изв. АН СССР, Геофизика, 1964, N 5, с. 739-741.
83. З у б о в В. Г., Фирсова М. М., Молокова Т. М. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости кристаллического и плавленного кварца. - Кристаллография, 1963, т.8, N I, с. 112-114.
84. Пархоменко Э. И. О корреляционной связи электропроводности и диэлектрической проницаемости некоторых горных пород при высоких температурах. – В кн.: Физические свойства горных пород и минералов при высоких давлениях и температурах, Тбилиси, 1974, с. 134-136.
85. Ш е п е л ь С.И., Лебедев Т. С., Пархоменко Э.И., Орищенко И.В. Корреляционные связи электрических параметров пород Украинского Щита при высоких температурах. - Геофизический сборник, АН Укр. ССР, 1979, вып. 85, с. 65-72.
86. В о л а р о в и ч М. П., Тарасов О.А., Бондаренко А. Т. Исследование диэлектрической проницаемости образцов горных пород при атмосферном, одностороннем и всестороннем (до 5000 кГ/см<sup>2</sup>) давлениях. - Изв. АН СССР, Геофизика, 1961 г, N 7, с. 1004-1008.
87. Черняк Г.Я. Диэлектрические методы определения влажности грунтов. - М.: Недра, 1964. - 118 с.
88. Воларович М. П., Бондаренко А.Т., Пархоменко Э.И. Влияние давления на электрические свойства горных пород. - В кн.: Физические свойства горных пород при высоких давлениях, 1962, с. 80-91.

89. Пархоменко Э.И., Дворжак З.О. О зависимости электрических параметров изверженных горных пород от температуры и частоты электрического поля. - Изв. АН СССР, Физика Земли, 1971, N 5, с. 79-88.
90. Stuarts M. Dielectric constants of quartz as a function of frequency and temperature.- J.Appl.Phys., 1955, v 26, N 12, pp. 1018-1021.
91. Бондаренко А. Т. Исследование температурной зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь горных пород на различных частотах. - Изв. АН СССР, Геофизика, 1963, N 3, с.455-463.
92. Скнави Г. И., Ксендзов Я.М., Трегубенков В.А., Прохвятилов В.Г. Релаксационная поляризация и потери в несегнетоэлектрических диэлектриках. - ЖЭТФ, 1957, т. 33, 1 2, с. 320-334.
93. Справочник по физическим свойствам минералов и горных пород при высоких термодинамических параметрах, /под общ. ред. М.П. Воларовича. - М.: Недра, 1978. - 236 с.
94. Бриджмен П. В. Физика высоких давлений. М.-Л.: ОНТИ, 1935. - 402 с.
95. Циклис Д. С. Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях. - М.: Химия, 1965. – 415 с.
96. Врэдли К. Применение техники высоких давлений при исследованиях твердого тела. - М.: 1972.- 231 с,
97. Бутыленко А. К., Соколовский В.Н., Гажа Г.П. Ячейка твердофазового аппарата Наковальня – тороид для исследования электропроводности материалов до 8 ГПа. - ПТЭ, 1978, N 6, с. 148-149.
98. Wilson W. B. Device for ultra- high- pressure high – temperature research.- Rev. Sci. Instr., 1960, v.31, N3, pp.331-333.

99. Boyd F.R. , England J. L. Apparatus for phase equilibrium measurement at pressures up to 50 kbars and temperatures up to 1750 °C.-J. Geophys. Res.,1960, v. 65, N 741, pp.714-718.
100. Boyd F.R. Modern very high pressure techniques, Mentor R.H., ed., Butterworths.--Lond., 1962, p.151.
101. Giardini A. A., Sidings J. E., Levin S. B. A very high pressure-high temperature research apparatus and the synthesis of diamond.- Amer. Mineral., 1960, v.45, pp. 217-221.
102. Bradly R. S. , Munro D.C., Whitfield M. Modified stepped- piston device for ultra – high pressures. - J. Sci. Instr.,1965, v.42, N 9, pp.714-715.
103. Воларович М.П., Левыкин А. И. Измерение скоростей упругих продольных волн в образцах горных пород при высоких давлениях до 40000 кг/см<sup>2</sup>. - Докл. АН СССР, Серия мат. , физ., 1965, N6, с. 1287-1269.
104. Воларович М.П., Левыкин А.И., Галдин Н. Е. Изучение скоростей продольных волн в образцах горных пород при давлениях до 20000 кг/см<sup>2</sup>. - В кн.: Физико-механические свойства горных пород верхней части земной коры. М., 1968, с.127-129.
105. Воларович М.П., и др. Исследование скоростей продольных волн и их поглощения в горных породах и минералах при давлениях до 15 кбар и температурах до 600°C. - Изв. АН СССР, Физика Земли, 1977, N 7, с. 82-90 .
106. Л е в ы к и н А. И., Вавакин В. В. Исследование скоростей упругих волн и плотности горных пород и минералов при давлениях до 20 кбар и температурах до 500°C. - Изв. АН СССР, Физика Земли, 1978, N 5, с.42-51.
107. С л уцкий А.Б. Камера для исследования влияния давлений до 35 кбар и температур до 1500°C на электропроводность твердых диэлектриков. - ПТЭ; 1969, N 6, с. 183-185.

108. Стронг Г.М. Высокотемпературные методы при высоких давлениях. - В кн.: Современная техника сверхвысоких давлений. /Под общ. ред. В. Пола и Д. Варшауэра. М., 1964, с.154-189.
109. Hall H.T. Some high-pressure, high-temperature apparatus design considerations: equipment for use at 100 000 atm. and 3 000°C.- Rev.Sci. Instr., 1958, N 29, pp. 267-275.
110. Birch F. Thermoelectric measurements on high temperatures in pressure apparatus.-Rev. Sci. Instr., 1939, N 10, pp. 137-140.
111. Ванди Ф. Влияние давления на электродвижущую силу термопар. - В кн: Свенсона К. Физика Высоких давлений, М., 1963, 313 с.
112. Bridgman P.W. The electrical resistance of 72 elements alloys and compounds to 100 000 kg/sm.-Proc. Am. Acad. Arte., Sci., 1952, N81, pp.165-251.
113. Kennedy G. C., La Mori P.N. The pressure of some solid-solid transition.-J. Geophys. Res., 1962, N67, pp.851-856.
114. Генштафт Ю.С. Некоторые физико-химические исследования при  $p, T$  - условиях коры и подкорового слоя Земли. - /Дисс. ....канд. физ. мат. наук. - Москва, 1966. - 187 с.
115. Верещагин Л.Ф., Зубова Е.В., Коняев Ю.С., Довбия А.В., Измерение высокого давления в горячих камерах. - ПТЭ, 1969, N 6, с.185-187.
116. Островский И.А. Расчет высокотемпературных равновесий плотных модификаций кремнекислоты и выводы для геологии и сейсмологии. Изв. АН СССР, Геология, 1971, N 10, с.12-16.
- 117.Ki-Tae-Kim, Viadya S.U. and Kennedy G. C. Effect of pressure on the temperature of the eutectic minimums in two binary systems: NaF-NaCl and CsCl-NaCl., - J.Geoph. Res. ,1972, v7,N 35, pp. 6934-6989.
- 118.Ki-Tae-Kim. Analysis of pressures generated in a piston-cylinder type apparatus.- J. Geoph.Res., 1974,v.79, N 23, pp. 3325-3333.

- 119.Ла п и д е с И.Л., Коваленко В.И., Брандт С.Б. Термические эффекты в щелочных амфиболах. – В кн: Экспериментальное исследование минералообразования. М., 1971, с.91-95.
- 120.Д и р У .А. Хауи Р.А., Зуссман Дж. Породообразующие минералы. - М.: Мир, т.1, 1965. - 370 с.
- 121.К о с т о в И. Минералогия. - М.: Мир, 1971. - 584 с
- 122.Shankland J. In: S. K. Runcorn (editor). The application of modern physics to the Earth and Planetary interiors.- Willey- interscience, New York, N4, pp. 175-190.
- 123.Б а г и н Б.И., Гендлер Т.С., Кузьмин Р.Н., Рыбак Р.С, Уразаева Т.К. О слабом ферромагнетизме природных гидрогетитов. Изв. АН СССР, Физика Земли, 1976, N 5, с. 71-82.
- 124.Hedley J.G. The weak ferromagnetism of goethite.- Zeitschrift fur Geofizik, 1971, В 7, N 3, pp. 409-420.
- 125.Ершова З.П. Термоаналитическое исследование минералов серии куммингтонит-грюнерит. - В кн.: Экспериментальное исследование минералообразования, М., 1971, с. 96-101.
- 126.Пейве А.В. Океаническая кора геологического прошлого. - Изв. АН СССР, Геотектоника, 1969, N 4, с. 5-23.
- 127.К а ш к а й М.А., Пархоменко Э.И. Салехли. Об особенностях электрических свойств листвинитов при высоких температурах и давлениях. - Докл. АН СССР, 1974, т.218, N 4, с. 928-930 .
- 128.Б а ю к Е.И., Воларович М.П., Пархоменко Э.И., Салехли Т.М. Влияние процессов серпентинизации на упругие и электрические свойства при высоких давлениях ультраосновных пород зоны офиолитовой формации Малого Кавказа.- В кн.: Физические свойства горных пород и минералов при высоких давлениях и температурах. - М., 1978, с. 48-58.
- 129.Rai C.S. and Manghnani. Electrical conductivity of ultramafic rocks to 1820 Kelvin.-Phys. of the Earth and Planet. Inter., 1978, v. 17, N 1, pp.6-13.

130. Д и р У.А., Хауи Р.А., Зуссман Дж. Породообразующие минералы. - М., Мир, 1969, т.3, - 260 с.
131. Пархоменко Э.И., Беликов Б.П., Дворжак Э. Влияние серпентинизации на упругие и электрические свойства горных пород. - Изв. АН СССР, Физика Земли, 1973, N8, с. 101-108.
132. М а м е д о в А.Л., Пархоменко Э. И. Характер изменения электросопротивления гидротетита при дегидратации в условиях высокого давления. - Изв. АН СССР, Физика Земли, 1979, N 10, с.108-111 .
133. Rhodes J.M., Davson I.B. Major and trace element chemistry of peridotite inclusion from the Lashaine volcano, Tanzania.- Phys. Chem.Earth. 1975, v.9 ,pp.578-582.
134. Балакишиев Ш. А. , Воларович М.П., Салехли Т.М. Скорости продольных волн при высоких давлениях в образцах изверженных пород Азербайджана. - Геоф. сб., 1971 , N 42, с. 24-30.
135. Салтыковский А.Я., Геншафт Ю. С., Каминский Ф. В. , Сандомирская С.М. Гранатовые включения в базальтах Монголии - индикаторы состава и состояния глубоких горизонтов верхней мантии.- В кн.: Особенности внутриконтинентального базитового магматизма, М.: 1960, с. 69-98.
136. Слущкий А. Б. Электропроводность модели верхней мантии с учетом частичного плавления. - Изв. АН СССР, Физика Земли, 1978, N 5, с. 83-84.
137. Hingwood A . E. Mineralogy of mantle.- In: Advances in Earth Science. Cambridge, 1966, pp. 357-399.
138. Бердичевский М. Н., Борисова В. П., Бубнов В. П. и др. Аномалия электропроводности земной коры в Якутии. - Изв. АН СССР, Физика Земли, 1969, N 10, с. 43-49.
139. Пархоменко Э.И., Мамедов А. Л. Электрические свойства минералов и горных пород при давлениях до 15 кбар и температурах до 1200°C. – В кн: Комплексные исследования физических свойств горных пород и

- процессов. - /Тезисы докладов У11 Всесоюзной научной конференции вузов СССР с участием научно-исследовательских институтов, Москва, 1981, с. 21.
140. Пархоменко Э.И., Мамедов А. Л. Об электропроводности минералов, образующих ультраосновные породы, при высоких температурах. – В кн: Физические свойства горных пород при высоких термодинамических параметрах, Баку, Элм, 1978, с. 194-195,
141. Пархоменко Э.И. Мамедов А. Л. О зависимости электросопротивления и диэлектрической проницаемости минералов от химического состава при высоких давлениях и температурах. - Изв. АН СССР, 1979, N 7, с. 93-102.
142. Шинкарев Н.Ф. Происхождение магматических формаций. - Л.: Недра, 1978. - 304 с.
143. Шихалибейли Э.Ш. Геологическое строение и история тектонического развития восточной части Малого Кавказа ( в пределах Азербайджана). - Баку: изд. АН Азерб.ССР, 1964, т.1, 307 с.
144. Buba A. A review of the relevance of laboratory electrical conductivity data to the Earth. Lawrence Livermore laboratory, University of California, 1976, Preprint UCRL- 78275.
145. Пархоменко Э.И., Мамедов А.Л., Балакишиев Ш.А., Исмаил-заде А.Д. Электрические свойства пород офиолитовой формации Малого Кавказа при высоких давлениях и температурах. - В кн. Процессы и свойства вещества Земли. - М., 1981, с. 130-152.
146. Овчинников О.Д. и др. –Термоаналитическое изучение амфиболов из некоторых скарновых зон Урала. -Труды конф. По термографии. - Казань., 1999., 126 с.
147. Балакишиев Ш.А., Мамедов А.Л., Гасанов А.Г. Вариации упругих и электрических свойств пород щелочно-базальтовой формации Талыша при высоких  $p, T$  – режимах в связи с петрохимическим составом. - Geophysik. - Leipzig 92, 1983, p.p. 471-478.

148. Мамедов А.Л., Новрузов А.Г. Экспериментальные исследования роли физико-химических процессов в формировании глубокофокусной сейсмичности. «Девятые геофизические чтения имени В.В. Федынского» 1-3 марта Москва 2007, с.78-79.
149. Мамедов А.Л., и др. Исследование соответствия лабораторных измерений электросопротивления пород их характеристикам. Bakı Universitetinin xəbərləri, Təbiət elmləri seriyası, 2010. N 1. Səh.-137-143
150. Новрузов А.К., Асланов Б.С., Мамедов А.Л. Керимов К.М. Некоторые особенности неотектоники юго-западной части Средней Азии и прилегающей полосы Альпийского складчатого пояса. Проблемы сейсмологии в Узбекистане 2010, Тон 1, N-7, С. 195-198.
151. Мамедов А.Л., Новрузов А.К., Р.Х.Пириев. Экспериментальные исследования влияния физико-химических явлений на сейсмогенные процессы. Материалы IX международной конференции «физико-химические и петрофизические исследования в науках о земле» 2011 С. 114-118
152. Мамедов А.Л., Новрузов А.К. Перспективность применения результатов нано исследований в геодинамике. BDU-nun 90 illik yubileyinə həsr olunmuş “Azərbaycanın faydalı qazıntıları” mövzulu konfransı (tezislər) Bakı 2009. Səh. 520.
153. Мамедов А.Л.и др. Связь различных моделей землетрясения с аномалиями геофизических полей “Azərbaycan geologiyası” mövzulu Respublika elmi konfransı (tezislər) Bakı 2010. Səh. 85-87.
154. Мамедов А.Л., К.М. Керимов, П.Е.Заболестани, С.Н.Данешвар. Глубинное Строение центральной части Альпийско-Гималайской Системы Складчатостей в Геофизических полях. Bakı Universitetinin xəbərləri, Təbiət elmləri seriyası, N-4, 2012.
155. Мамедов А.Л., Пархоменко Э.И. Установка высокого давления для исследования электрических свойств минерального вещества Земли. В кн. Процессы и свойства вещества Земли. Москва, Наука. 1981, с.79-84.

156. Мамедов А.Л., Пархоменко Э.И. и др. Электрические свойства пород офиолитовой формации Малого Кавказа при высоких давлениях и температурах. В кн. Процессы и свойства вещества Земли. Москва, Наука. 1981.
157. Мамедов А.Л., Балакишиев Ш.А. Электросопротивление некоторых ультраосновных пород Талыша в широком поле температур. В книге физ. свойства горных пород при высоких давлениях и температурах для задач сейсмологии. (Материалы Всесоюз.совещ.) Ташкент, 1981, с. 120-123.
158. Мамедов А.Л., Пархоменко Э.И. Электросопротивление минералов и горных пород при температурах до 1200°С и давлениях до 1,5 ГПа. В книге физ. свойства горных пород при высоких давлениях и температурах для задач сейсмологии. (Материалы VI Всесоюз.совещ.) Ташкент, 1981, с.131-133.
159. Мамедов А.Л., Салехли Т.М. Об электрических свойствах габброидов и ультрамафитов левчайского интрузивного массива при высоких температурах. Тез.докл. VI респ.науч.конф.геофиз. Азербай. Баку, 1982, с.142.
160. Мамедов А.Л., Балакишиев Ш.А. Роль вещественного состава в формировании электрических свойств базальтоидов Талыша в широком диапазоне температур. Изв.АН Азерб. ССР, Серия Наук о Земле, 1983. №4, с.50-54.
161. Мамедов А.Л., Пархоменко Э.И. Определение давления в камере типа цилиндр –поршень при высоких температурах. В книге Новые методы, аппар. и результаты экспер. исслед. физ. свойств минералов и горных пород при выс.термобарических реж.(матер.сов.проекта КАПГ). ВНР.
162. Мамедов А.Л., Салехли Т.М. Электрические свойства вулканогенных пород вскрытых Саатлинской СГ-1 при различных термических условиях. В книге физ. свойства горных пород при высоких давлениях и температурах. (Тез.докл. VII Всесоюз.совещ.) Е-н, 1985. с. 144-145.
163. Мамедов А.Л. Электрические характеристики гранитоидов Малого Кавказа при температурах до 1000°С. В книге физ. свойства горных пород

при высоких давлениях и температурах. (Тез.докл. УП Всесоюз.совещ.) Е-н, 1985. с. 138-139.

164. Мамедов А.Л. Определение давления в твердофазовых аппаратах при высоких температурах. Геофизический журнал, АН УКР. ССР, 1985 т.7, с.44-48.

165. Мамедов А.Л., Пархоменко Э.И., Салехли Т.М. Устройство для измерения электропроводности материалов при высоких давлениях и температурах. СССР, авторское свидетельство № 1203422 Б.И. №1, 1986.

166. Электрические свойства пород ряда гранит-диорит при высоких температурах. Изв.АН Азерб. ССР Серия Наук о Земле, 1987. №1, с.76-82.

167. Мамедов А.Л., Пархоменко Э.И. Электрические свойства ультраосновных пород и глубинных минералов при температурах до 1200°C и давлениях до 1,5 ГПа. Итог.симпоз.КАПГ-проект 3.(тезисы, ГДР, г. Потсдам, ЦИФЗ) 6-11 июня 1988.

168. Мамедов А.Л., Сафаров И.Б., Кулиев Р.Д. Установка для исследования твердых материалов. А.С. №1415128 А1 40 №3/18, 1988.

169. Мамедов А.Л., Салехли Т.М. Электрические характеристики ультраосновных пород и образующих их минералов при высоких термодинамических параметрах. Деп.ВИНИТИ №7371-В88 от 13.10.1988.

170. Мамедов А.Л., Пархоменко Э.И., Салехли Т.М. Распределение электросопротивления с глубиной по лабораторным измерениям и электрокаротажу. Изв.АН ССР, Серия Физика Земли, 1989, 6, с.65-68.

171. Мамедов А.Л., Пархоменко Э.И., Салехли Т.М. Особенности изменения электропроводности изверженных пород в разрезе Саатлинской СГ-1 с учетом термодинамических факторов. ДАН Азерб. ССР, т.45, 1989, №9, с. 27-30.

172. Мамедов А.Л. Устройство для измерения электропроводности материалов при высоких давлениях и температурах. ИЛ, АзНИТИ. 1991

173. Мамедов А.Л., Салехли Т.М. Петрофизическая характеристика пород по стволу Саатлинской сверхглубокой скважины (СГ-1) при высоких

термодинамических условиях. Межд.Конф.(тезисы.) «Геодин.Черном-  
Касп.сегмента Альп-пояса» Баку, 106-107, 9-10 июня 1999 г.