

Гусейнов Абдулла Алиевич

ЗАВИСИМОСТЬ ИОННОЙ  
ПРОВОДИМОСТИ  
МОНТМОРИЛЛОНИТА ОТ  
ТЕМПЕРАТУРНОГО И  
КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОГО  
ФАКТОРОВ

Как известно, тепло земных недр является главным энергетическим источником различных геодинамических процессов, также оно способствует протеканию ряда физико-химических процессов и изменению свойств различного вида минералов и горных пород в природных, в том числе в геотермальных, системах. Проблема неоднозначности оценок термодинамических условий в различных геосферах и протекающих там процессов требует постановки экспериментальных исследований изменения свойств геоматериалов, в которых вещество подвергается воздействию при контролируемых условиях.

В плане перспектив широкого применения геотермальных ресурсов для нужд человечества значительная роль принадлежит изучению свойств вещества земных недр и протекающих в них физико-химических процессов. Экспериментальные исследования различного вида минералов и горных пород показывают, что их электропроводность является одним из наиболее чувствительных индикаторов влияния температурного воздействия и происходящих при этом в них физико-химических процессов. Поэтому результаты таких исследований в связи с разнообразием их применения как для решения ряда фундаментальных проблем и задач прикладного характера в науках о Земле, так и в практических целях, приобретают особую актуальность.

Слоистые силикаты, в силу особенностей химического состава и большой устойчивости структуры, являются индикаторными минералами условий их генезиса и различного рода преобразований в многообразных условиях земных геосфер, начиная от дневной поверхности и вплоть до верхней мантии. Поэтому всестороннее исследование свойств этой группы минералов представляет значительный интерес, как в теоретическом, так и в практическом плане.

Монтмориллонит широко представлен в осадочных породах, встречается в морских осадках и в глинах различного происхождения, разнообразие условий существования делает его чутким индикатором разнообразных геологических, физических и химических процессов, имеющих место в экзосфере Земли [Дриц, Коссовская, 1990; Сергеева, 2004].

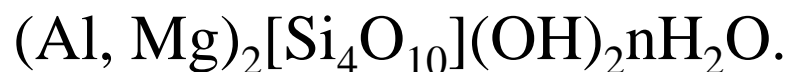
Данный минерал является предметом исследования для широкого круга ученых, на основе анализа научной литературы с 1931 г. авторы [Jesenak, Kuchta, 1998-1999] установили, что монтмориллонит является наиболее изучаемым глинистым минералом. Кроме факта широкого практического применения, дополнительный интерес к исследованию монтмориллонита обусловлен следующими причинами:

1. Монтмориллонит способен за счет активного межслоевого пространства поглощать ионы тяжелых металлов, что делает его перспективным материалом для использования в технологиях захоронения радиоактивных отходов [Takahashi, Imai, 1983; Royato et al., 1987; Kalinichenko et al., 2002]. Поэтому тот факт, что наблюдается миграция радионуклидов в почве под воздействием постоянного электрического поля [Вешев и др., 1996], делает крайне важным постановку исследований особенностей электропроводности монтмориллонитов в широком диапазоне температур.

2. Перспектива использования монтмориллонитов в качестве исходного материала для получения ионных сверхпроводников [Huang et al., 1992; Бутман и др, 2013] и использование монтмориллонитов как наноматериалов [Schonheydt, 2002].
3. Монтмориллонит, как и другие глинистые минералы, может играть важную роль в процессах субдукции благодаря постепенному выделению содержащейся в них воды [Tomschey, 1981], а при гипергенных процессах в земной коре монтмориллонит является источником происхождения возрождённой воды [Хитаров, Пугин, 1966; Карцев, 1972].
4. Также представляется интересным факт обнаружения нанокристаллов монтмориллонита в поверхностных слоях зеркала скольжения в зоне динамической подвижки [Соболев и др., 2012].

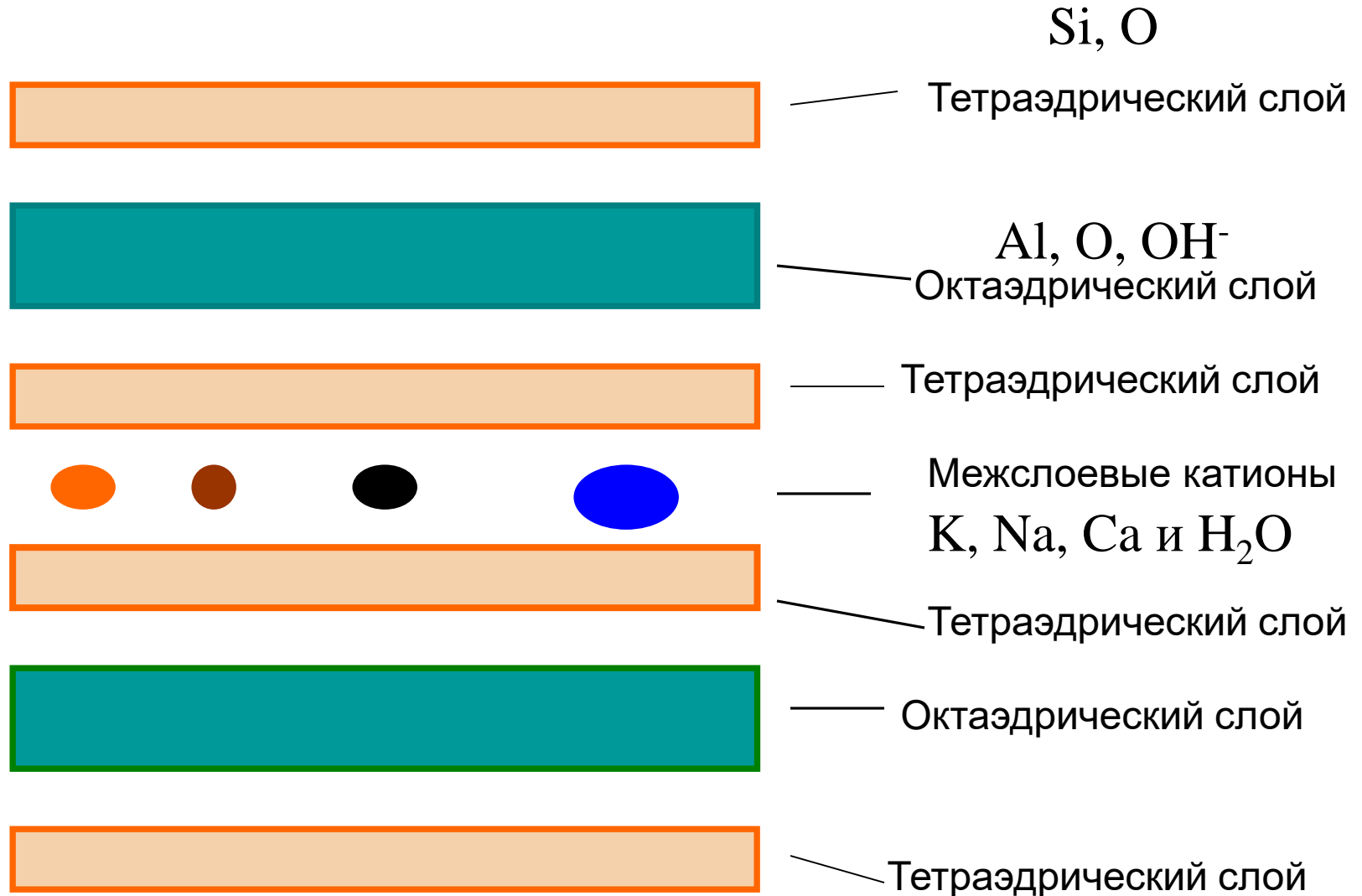
Для геотермии монтмориллонит представляет интерес во-первых, как один из главных источников происхождения подземных вод, так как при постседиментационных преобразованиях монтмориллонита на глубинах 2 км и более протекают процессы разрушения гидроксила  $\text{OH}^-$  и выделения межслоевой воды, что приводит к образованию так называемых возрождённых вод [2,15], и, во-вторых, как индикаторный минерал, способный отражать изменения термодинамических обстановок земных недр. Отмеченные термические процессы с участием структурного гидроксила  $\text{OH}^-$  в монтмориллонитах представляют интерес как источник формирования гидротермальной среды, так и своим вкладом в формирование температурного режима в земных недрах.

Глинистый минерал монтмориллонит относится к слоистым силикатам, содержащим в своей структуре гидроксильную группу и межслоевую воду, широко распространен в осадочных породах как аутигенный и терригенный минерал. Монтмориллонит является трехслойным минералом, в его кристаллической решетке на два тетраэдрических кремнекислородных слоя приходится один алюмо-кислородно-гидроксильный слой. Состав этих слоев вследствие изоморфных замещений не постоянен. Результирующий отрицательный заряд слоев компенсируется обменными катионами K, Na, H, Ca и др., расположенными между этими слоями. Монтмориллониты характеризуются большим содержанием межслоевой воды, благодаря чему межплоскостное пространство по мере гидратации увеличивается, поэтому эти минералы, в отличие от слюд и каолинитов, обладают способностью набухать при смачивании. Состав монтмориллонита отображается формулой:

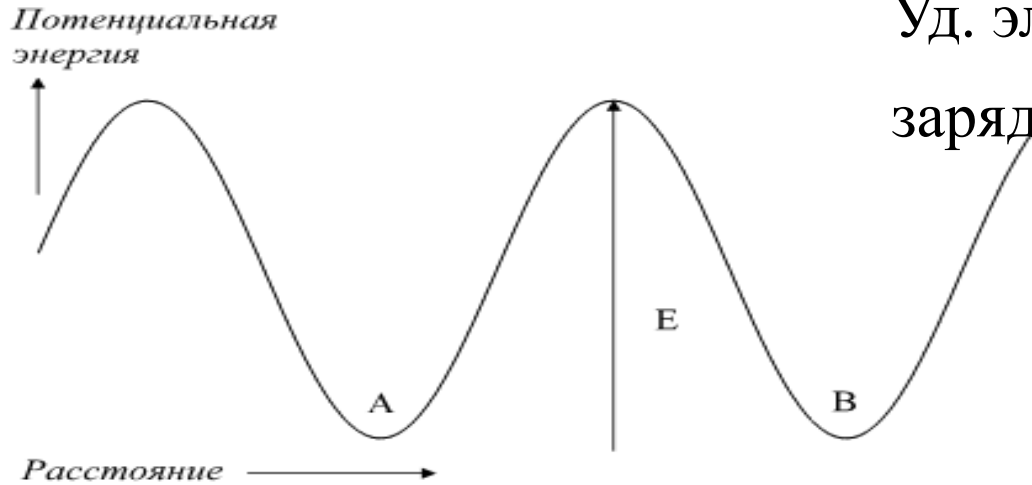




# Схематическое строение структуры МОНТМОРИЛЛОНИТА



# НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ДИЭЛЕКТРИКОВ



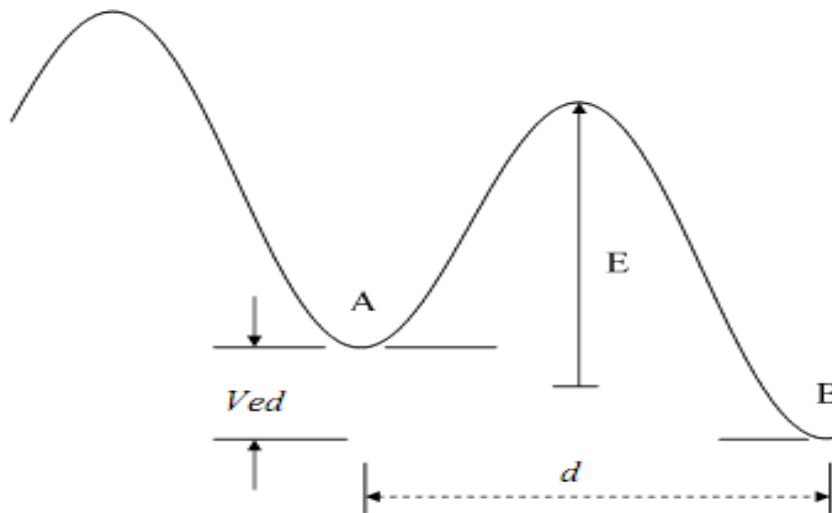
Уд. эл-сть  $\sigma = ne\mu$ , где  $e, n, \mu$  - заряд, конентр. и подвижн.носит.

$$n = n_0 \exp(-E_1 / kT)$$

$$\mu = \mu_0 \exp(-E_2 / kT),$$

где  $n_0, \mu_0$  - предэкспонц. множ.

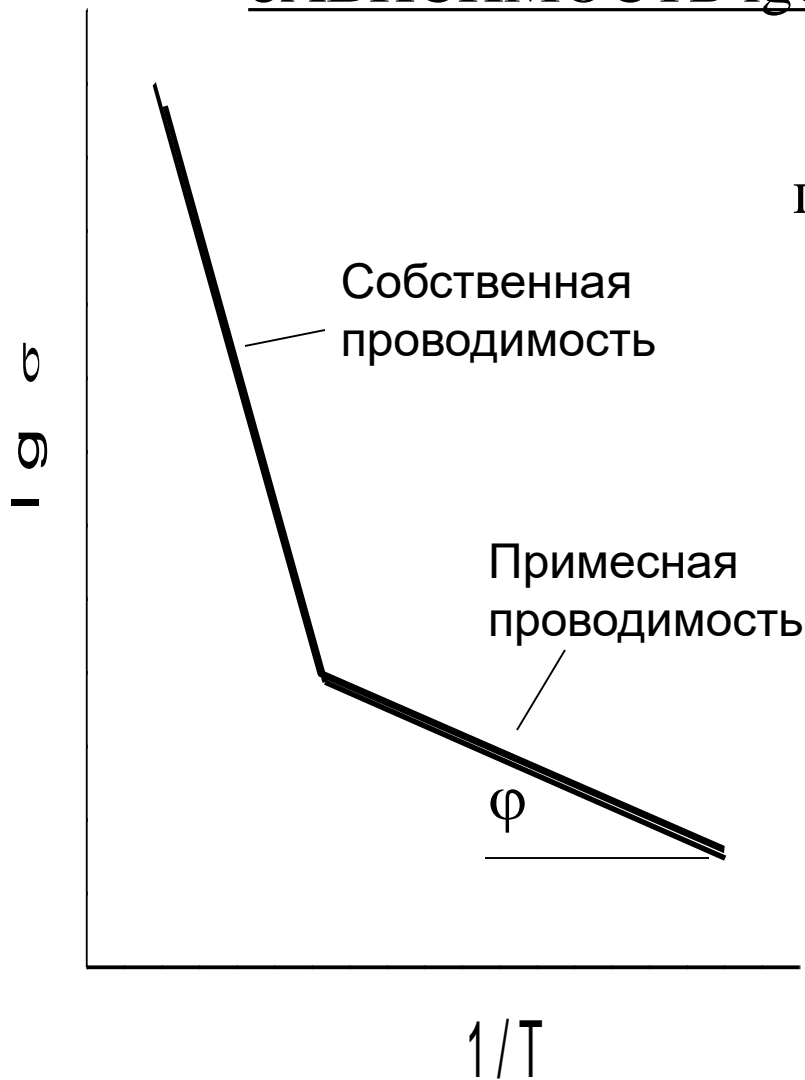
$E_1$  и  $E_2$  - эн. обр. дефекта и дв. иона



$$\sigma = en_0\mu_0 \exp[-(E_1 + E_2) / k T] = \underline{\sigma_0 \exp(-E_0 / kT)}, \quad (1)$$

где  $\sigma_0 = e\mu_0 n_0, E_0$  - эн. активации электропроводности

## ЗАВИСИМОСТЬ $\lg \sigma = f(1/T)$ (общая картина)



логарифмируя  $\sigma_0 \exp(-E_0/kT)$  (1)  
получим:  $\ln \sigma = \ln \sigma_0 - E_0/kT$  или

$$\lg \sigma = \lg \sigma_0 - 0.43 E_0/kT \quad (2)$$

$$0.43 E_0/k = \operatorname{tg} \varphi \quad (3)$$

Тогда в системе координат

$$\lg \sigma = f(1/T)$$

определяя из (3)  $\operatorname{tg} \varphi$  имеем

$$E_0 \text{ (эВ)} = 0.2 \operatorname{tg} \varphi.$$

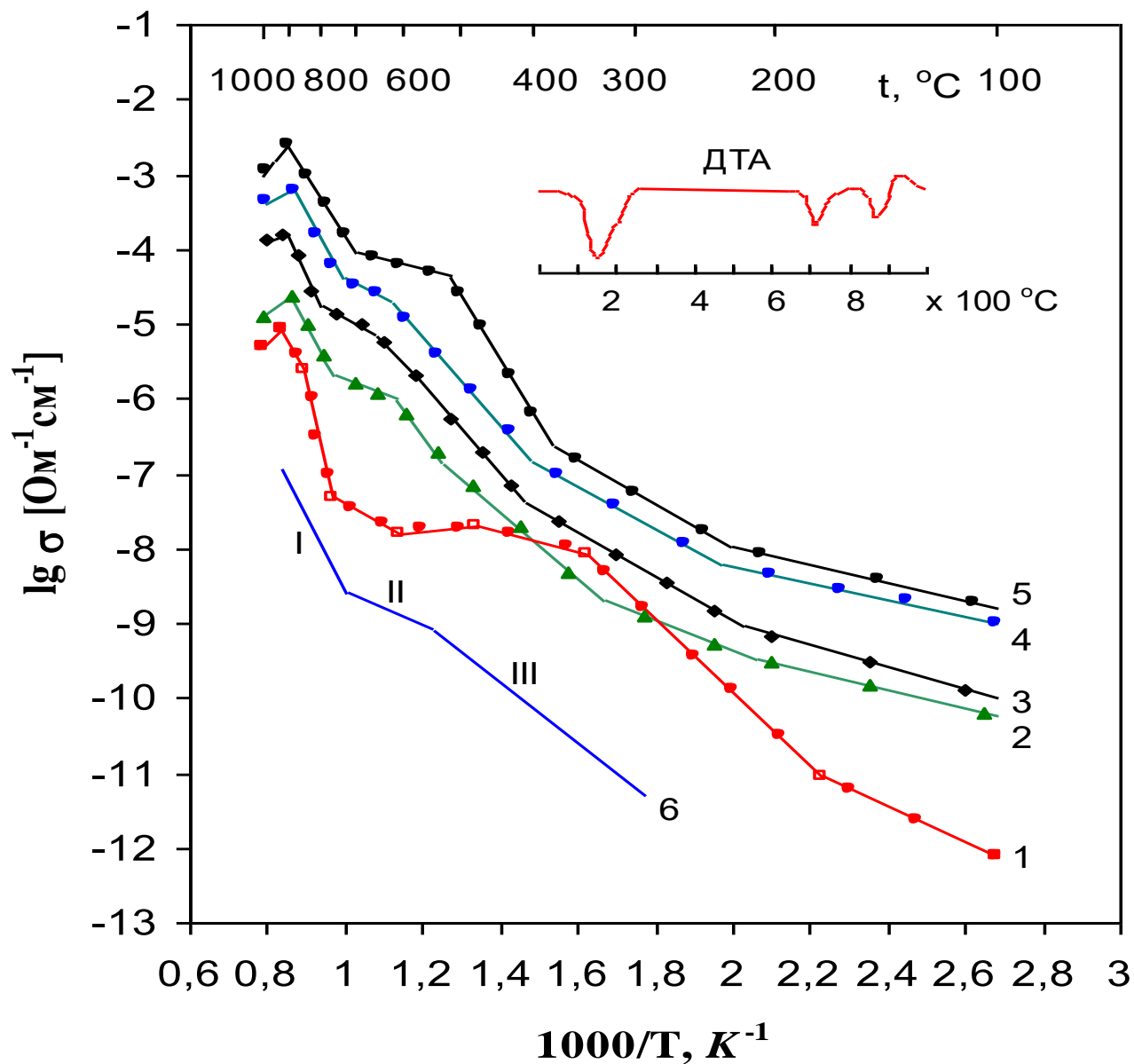
$$\sigma = \sigma_0 \text{ при } T \rightarrow \infty$$

$$\sigma_{\text{пр}} = \sigma_{01} \exp(-E_{01}/kT)$$

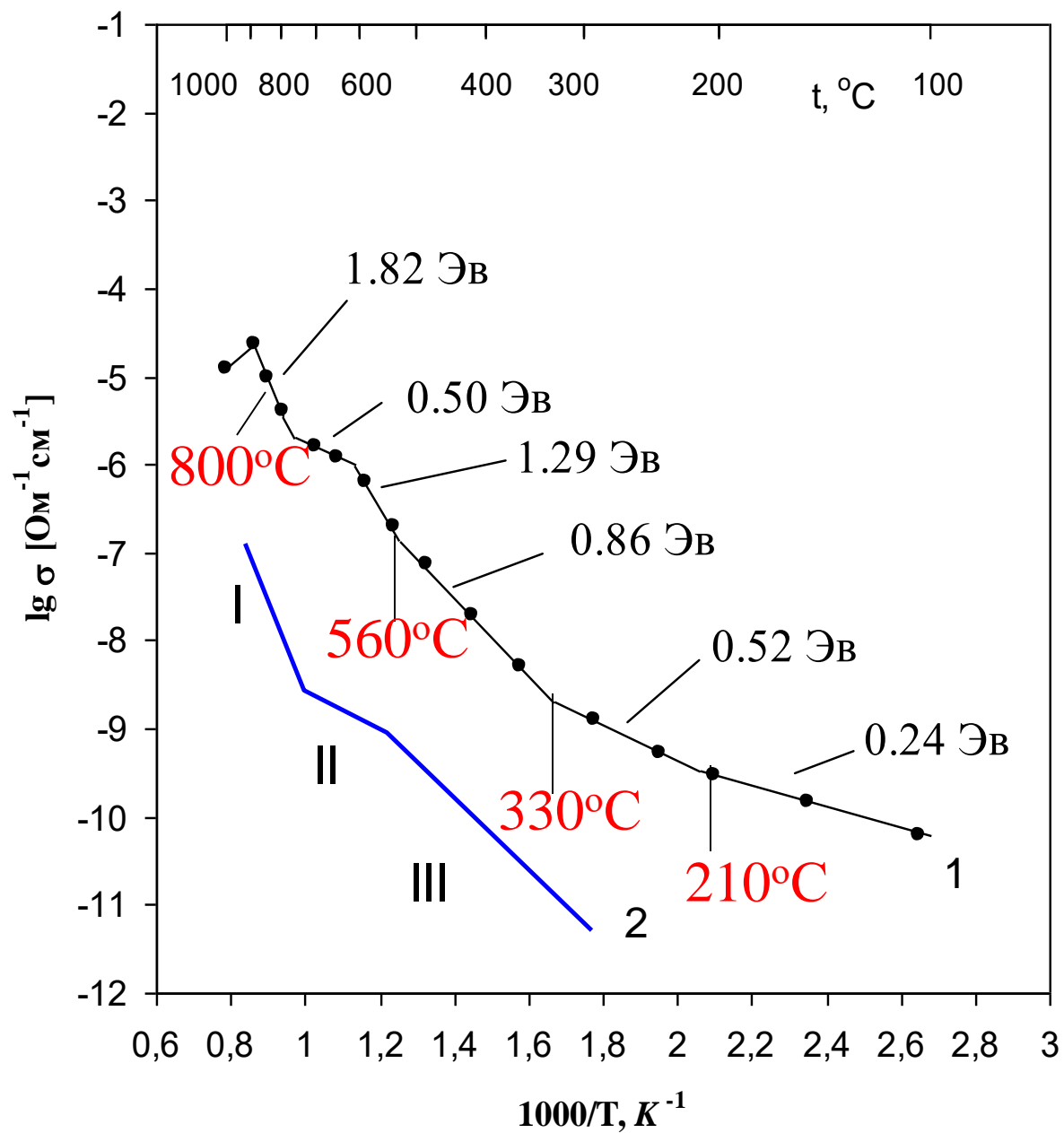
$$\sigma_{\text{соб}} = \sigma_{02} \exp(-E_{02}/kT)$$

# Зависимость уд. электропроводности ( $\sigma$ ) от абс. температуры $T$

12



Исследованные монтмориллониты представлены образцами из различных месторождений осадочных пород Дагестана.



Анализ  
 электропроводности  
 монтмориллонитов  
 на примере образца 2

## ТЕРМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ НА ГРАФИКЕ ПРОВОДИМОСТИ

$E = 0,24$  эВ – выход  $H_2O$  из первой энергетической позиции ( $E$  терм. =  $0,25$  эВ).

$E = 0,52$  эВ – выход  $H_2O$  из второй энергетической позиции ( $E$  терм. =  $0,56$  эВ).

$E = 0,86$  эВ – соединение 2-х ОН-групп в октаэдрах и выход в виде  $H_2O$ .

Излом при  $800^\circ C$  – выход оставшихся ОН-групп путём миграции их в вакантные положения октаэдрической сетки и образования молекул  $H_2O$ .

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ОБЛАСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

$$\text{обл. I } \sigma(\text{соб.}) = \sigma_0 \exp \left( -\left( E_{\text{дв}} + E_{\text{обр}}/2 \right) / kT \right)$$

$$\text{обл. II } \sigma(\text{пр.}) = \sigma_0 \exp \left( -E_{\text{дв}} / kT \right)$$

$$\text{обл. III } \sigma(\text{пр.}) = \sigma_0 \exp \left( -\left( E_{\text{дв}} + Ea/2 \right) / kT \right),$$

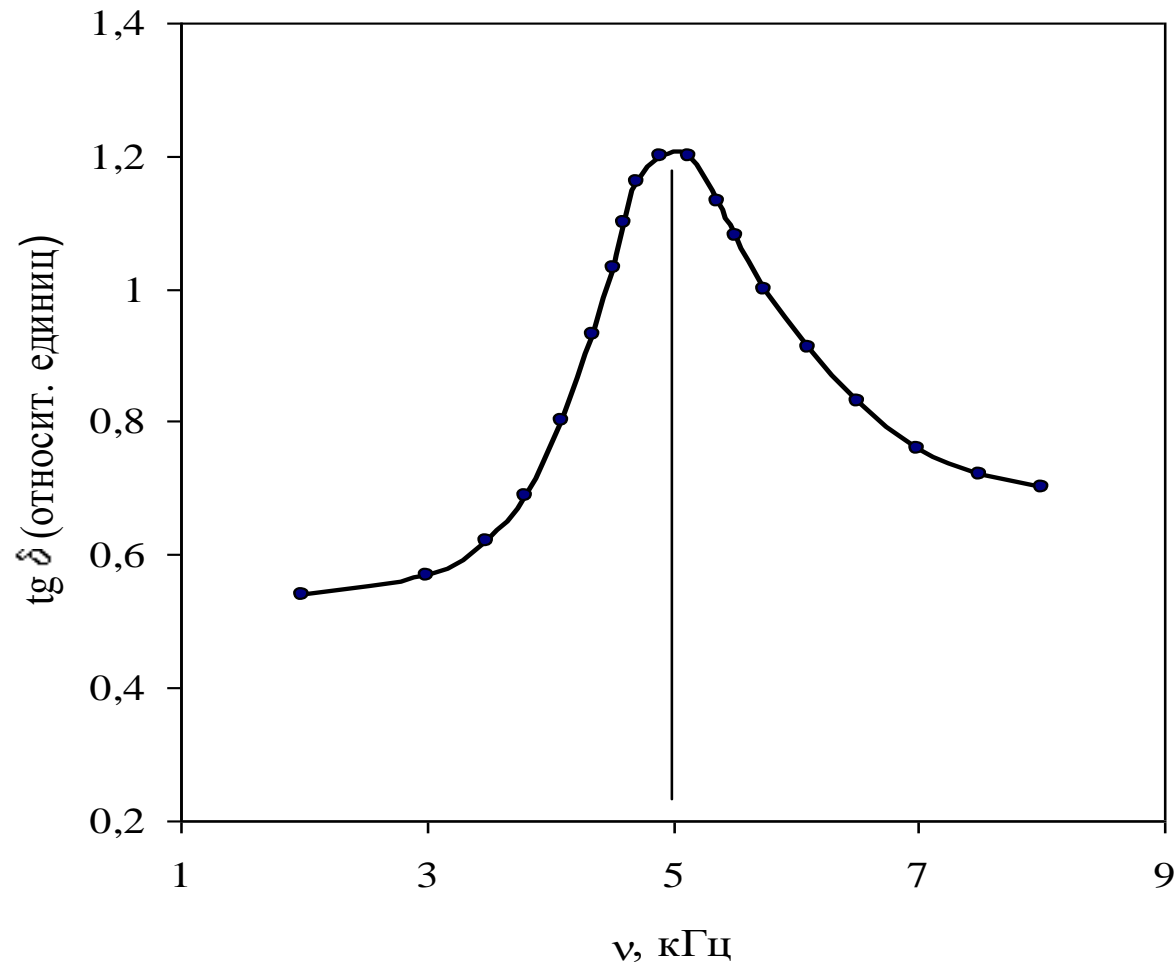
## Образец с аномалией электропроводности

На основании анализ экспериментального и литературного материала сделан вывод, что в результате постседиментационных преобразований на больших глубинах, высоких температурах и давлениях в этом образце появилась гидромусковитая компонента. Ранее нами было показано, что механизм этой аномалии заключается в термохимическом процессе с участием наноразмерных группировок атомов Al и гидроксильных групп в октаэдрическом слое минерала и имеет экзотермическую природу, что делает возможным его вклад в формирование температурного режима в определенных участках земной коры.



# Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ (тангенс угла диэлектрических потерь) от

## частоты приложенного электрического поля



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Определены кинетические параметры ионной проводимости  $\sigma_0$  и  $E_0$  монтмориллонитов, которые являются определяющими геофизическими константами (для каждого вещества) в интервале температур до 1000 °С, что соответствует температурным режимам во всём разрезе земной коры.
2. Установлено, что характер изменения зависимости электропроводности монтмориллонитов с ростом температуры полностью отражает последовательные этапы дегидроксиляции и дегидратации из различных энергетически неэквивалентных позиций кристаллической решётки минерала. Энергии активации электропроводности на температурных интервалах дегидроксиляции и дегидратации соответствуют энергетическим характеристикам этих процессов, определённых термохимическими методами. Эти результаты позволяют рассматривать в данном случае исследование электропроводности как новый метод определения энергетики термических процессов в слоистых силикатах.

3. Отмеченные термические процессы с участием структурного гидроксила ОН– и межслоевой воды в слюдах представляют интерес как источник формирования гидротермальной среды, образования так называемой возрождённой воды, количество которой может на порядок превышать содержание воды в близлежащих коллекторах.
4. Сделан вывод, что возрастание энергии активации электропроводности при протекании отмеченных термических процессов обусловлено сужением межслоевых промежутков в минерале при выходе гидроксила и воды. Эти процессы, сопровождающиеся выделением избытка энергии, могут быть одной из составных частей источников геотермального тепла. Исследование таких процессов в минералах представляет значительный интерес, так как известно, что фазовые превращения в термических условиях земной коры, реализующиеся в сравнительно небольшом объёме горной породы, могут отвечать за макромасштабные геодинамические проявления.

5. Аномальный эффект электропроводности в некоторых образцах может служить для диагностики генетических особенностей монтмориллонита методом электропроводности, в частности может служить репером границ гидрослюдизации монтмориллонита и главной фазы условий нефтеобразования.

Установлена экзотермическая природа аномального эффекта, что делает возможным его вклад в формирование температурного режима в определенных участках земной коры.

6. Установлен наиболее общий характер зависимости электропроводности монтмориллонитов от температуры, обусловленный существованием ассоциированных в комплексы элементарных дефектов кристаллической решетки, играющих важную роль в кинетических процессах. Экспериментально доказано существование таких комплексов. Термоактивированный процесс диссоциации этих комплексов может служить одним из факторов геодинамических проявлений в земной коре.

7. Так как поведение радиоактивных элементов предопределяется поведением главных петрогенных элементов в минералах и горных породах, а в основе исследуемой нами ионной проводимости и диффузии в кристаллах лежат одни и те же элементарные процессы, то полученные кинетические параметры представляют интерес при создании и эксплуатации инженерных барьеров в хранилищах радиоактивных и других техногенных отходов, где изолирующей средой обычно являются глины.