

УДК 550.362

## ВЛИЯНИЕ КАТИОННОГО СОСТАВА НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБОНАТОВ

И. А. Ильин, Г. И. Петрунин, В. Г. Попов, В. М. Ладыгин

Изучено особое поведение теплопроводности и температуропроводности изоморфной серии карбонатов при нормальных условиях. Получена новая полумпирическая формула для зависимости теплопроводности изоморфных серий минералов от отношения массы металлического иона к массе аниона. Показано, что для карбонатной серии теплопроводность и температуропроводность уменьшаются по мере того, как их средний атомный вес (или масса металлического катиона) увеличивается.

Одной из важных задач, связанных с исследованием механизма теплопереноса в минералах, является изучение влияния изовалентного катионного замещения на тепловые свойства вещества. В качестве объекта исследований в настоящей работе выбраны минералы карбонатного ряда. Карбонаты входят в группу основных породообразующих минералов вещества верхней части литосферы Земли, непосредственно контактирующей с гидросферой и атмосферой, а следовательно, находящейся в процессе непрерывной эволюции. Образование пород, содержащих карбонаты, как правило, связано с осадконакоплением и преобразованием продуктов жизнедеятельности организмов. Таким образом, знание теплофизических свойств пород, содержащих карбонаты, а также минералов карбонатного ряда не только представляется важным для изучения теплового поля Земли и фундаментальных задач физики твердого тела, но может быть полезным и при решении некоторых экологических проблем.

Измерения тепловых свойств минералов были проведены на установке, разработанной на кафедре физики Земли физического факультета МГУ. Установка, предназначенная для комплексного изучения тепловых свойств горных пород и позволяющая при использовании специальной измерительной ячейки проводить эксперименты с жидкими и влагонасыщенными материалами [1], дает возможность получать одновременно такие характеристики вещества, как температуропроводность, теплоемкость и теплопроводность ( $a$ ,  $C_p$ ,  $\lambda$ ), при комнатной температуре и атмосферном давлении с достаточно высокой точностью: ( $\Delta a/a \sim 3\%$ ,  $\Delta C_p/C_p \sim 3\%$ ,  $\Delta \lambda/\lambda \sim 7\%$ ).

Экспериментально измеренные значения температуропроводности, теплопроводности и плотности исследованных минералов представлены в таблице.

Температуропроводность (коэффициент диффузии тепловой энергии) — важная теплофизическая характеристика вещества, непосредственно связанная с механизмом теплопередачи. Температуропроводность кристаллических диэлектриков, в которых перенос тепла осуществляется колебаниями решетки,

вычисляется по формуле  $a = (1/3)\bar{V}\bar{l}$ , где  $\bar{l}$  — средняя длина свободного пробега фонона, а  $\bar{V}$  — средняя скорость звука. Процесс теплопередачи в кристалле рассматривается как процесс обмена энергией между фононами, а теплопроводность представляется в виде  $\lambda = (1/3)C_v\bar{V}\bar{l} = C_v a$ , где  $C_v$  — теплоемкость единицы объема. В теории Дебая–Пайерлса  $\bar{V}$  принимается не зависящей от температуры и, следовательно, в классической температурной области, где  $C_v \approx \text{const}$ , коэффициент теплопроводности определяется исключительно средней длиной свободного пробега фонона, которая легко может быть вычислена из данных по температуропроводности. Знание величины  $\bar{l}$  в свою очередь позволяет оценить интенсивность фонон-фононных взаимодействий, т.е. процессы переброса и рассеяния фононов на несовершенствах структуры, к которым можно отнести и тяжелые металлические катионы в изоструктурных сериях породообразующих минералов. Однако данных по систематическому измерению температуропроводности минералов изоморфных рядов явно недостаточно, и результаты настоящей работы, в частности, помогут заполнить указанный пробел по карбонатному ряду.

Теплофизические свойства исследованных карбонатов

| Минерал  | Формула                             | Система       | $\langle M \rangle$ | $\rho$ ,<br>кг/м <sup>3</sup> | $a \cdot 10^7$ ,<br>м <sup>2</sup> /с | $\lambda$ ,<br>Вт/(м·К) |
|----------|-------------------------------------|---------------|---------------------|-------------------------------|---------------------------------------|-------------------------|
| Магнезит | MgCO <sub>3</sub>                   | Тригональная  | 16,86               | 2895                          | 25,0                                  | 5,57                    |
| Доломит  | CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | —             | 18,44               | 2711                          | 22,2                                  | 4,63                    |
| Кальцит  | CaCO <sub>3</sub>                   | —             | 20,02               | 2648                          | 17,3                                  | 3,52                    |
| Сидерит  | FeCO <sub>3</sub>                   | —             | 23,17               | 3591                          | 11,9                                  | 3,23                    |
| Арагонит | CaCO <sub>3</sub>                   | Ортогональная | 20,02               | 2662                          | 12,7                                  | 2,60                    |

Зависимости температуропроводности и теплопроводности исследованных карбонатов от среднего атомного веса представлены на рис. 1, 2.

Нетрудно видеть, что оба параметра уменьшаются по мере роста среднего атомного веса карбонатного

соединения, но в отличие от температуропроводности изменение теплопроводности носит нелинейный характер.

На рис. 2 наряду с данными настоящей работы приведены результаты, полученные Хорай [2], который впервые провел систематическое исследование теплопроводности различных изоморфных серий природных минералов, в том числе и карбонатов тригональной системы, и сделал вывод, что теплопроводность минералов, входящих в ряды изовалентного замещения, линейно уменьшается с ростом среднего атомного веса. Он объяснил это тем, что в изоморфных сериях минералов при изовалентном замещении легких катионов на более тяжелые эффективность рассеивания фононов увеличивается. В целях более детального изучения этого явления на кафедре физики Земли МГУ Г. И. Петруниным и В. Г. Поповым [3] были исследованы серии искусственных гранатов с известными составом и концентрацией дефектов. Проведенные исследования также показали, что как температуропроводность, так и теплопроводность простых гранатов практически линейно уменьшаются с увеличением массы замещаемого катиона. Было замечено одно интересное явление, а именно то, что среднее время жизни фонона, рассчитанное по значениям температуропроводности и средней скорости звука, оказалось одним и тем же для всех простых гранатов с точностью до 1–2% ( $\tau = 5,64 \cdot 10^{-13}$  с) [3]. Это означает, что уменьшение температуропроводности и теплопроводности связано в данном случае только с уменьшением эффективной скорости распространения фононов, а не с увеличением интенсивности рассеяния, как предполагал Хорай.

Экспериментальные данные, полученные в настоящей работе, подтверждают, что средняя длина свободного пробега фононов уменьшается с увеличением среднего атомного веса [2], однако недостаток данных по скоростям звука не дает возможности проанализировать этот эффект более детально. Что касается нелинейной зависимости теплопроводности карбонатов от среднего атомного веса, то в данном случае она обязана в основном аналогичному поведению объемной теплоемкости  $C_v = C_p \rho$  и не связана с нелинейным изменением времени жизни фононов или скорости их распространения. Тем не менее не исключено влияние и этих факторов, особенно в широком диапазоне изменения средних атомных весов карбонатов. Так, анализ литературных данных по теплопроводности галогенидов щелочных металлов [4] дает основание предположить, что зависимость теплопроводности веществ с изовалентным замещением от среднего атомного веса может носить особый нелинейный характер и иметь максимум при равенстве масс катиона и аниона. Так, по данным [4], теплопроводность RbBr составляет 4,0 Вт/(м·К), что существенно выше теплопроводности NaBr (2,6 Вт/(м·К)), хотя средний атомный вес

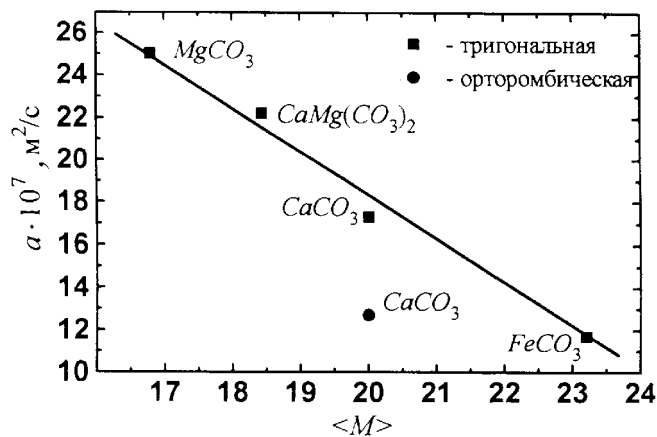


Рис. 1. Температуропроводность карбонатов тригональной и орторомбической систем в зависимости от среднего атомного веса

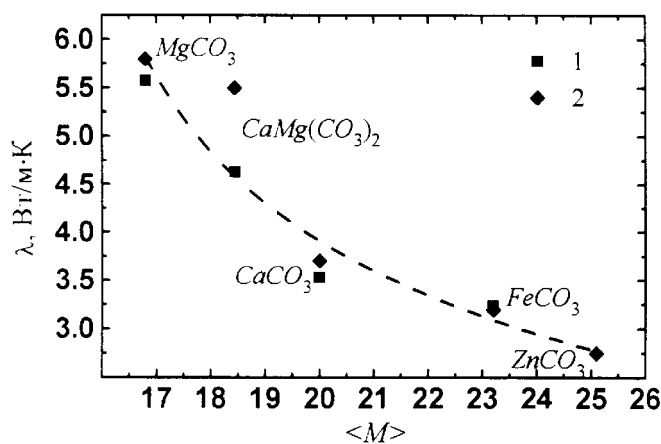


Рис. 2. Зависимость теплопроводности мономинеральных карбонатов от среднего атомного веса: 1 — данные авторов, 2 — [2]

RbBr (82,67) намного больше среднего атомного веса NaBr (51,45). Из этого можно сделать вывод, прямо противоположный выводу Хорай. Более высокую теплопроводность RbBr можно объяснить в этом случае тем, что уменьшение разности осциллирующих масс при приближении отношения масс катион/анион к единице гораздо более влияет на рост средней длины свободного пробега фононов, чем увеличение межатомного расстояния (фактор, уменьшающий теплопроводность).

Анализ теплопроводности других галогенидов (например, хлоридов) [5], у которых масса катиона больше массы аниона, приводит к выводу, что по мере возрастания среднего атомного веса (KCl, RbCl, CsCl) теплосопrotivление растет одновременно с увеличением отношения масс катиона и аниона.

В свете последних предположений становится понятным вывод Хорай о поведении теплопроводности при увеличении атомного веса карбонатного соединения. Самый меньший средний атомный вес среди карбонатов, исследованных в его экспериментах, равно как и в наших, был у магнезита ( $\text{MgCO}_3$ ). Но атом-

ный вес магния (24,31) превышает средний атомный вес группы  $\text{CO}_3$  (15,0), не говоря уже о других карбонатах. То есть проведенный им эксперимент касался только той части кривой теплопроводности, где уменьшение последней связано с ростом «дефектности» структуры, который вызван увеличением флуктуаций масс в кристаллическом пространстве. Сказанное выше дает направление для более детального изучения влияния разности масс катиона и аниона на теплофизические свойства породообразующих минералов и других веществ сложного атомного состава.

Для объяснения полученных результатов можно рассмотреть задачу колебания связанных систем двух тел с массами  $m_1$  и  $m_2$  (рис. 3).

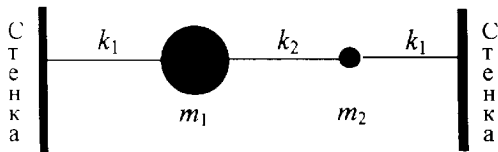


Рис. 3. Система двух тел с упругими связями  $k_1$  и  $k_2$  и массами  $m_1$  и  $m_2$

Чем выше температура, тем больше в спектре коротковолновых фононов. Фактически это означает, что средняя разность фаз колебаний соседних атомов растет с температурой. Если частота колебаний атомов соответствует длине волны, равной удвоенному расстоянию между атомами, то они совершают колебания в противофазе.

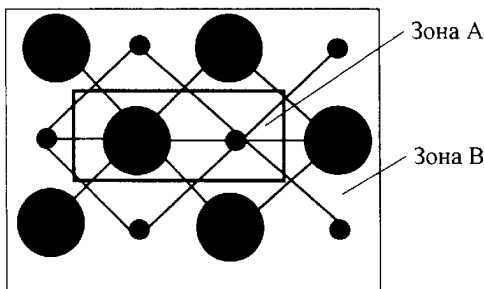


Рис. 4. Идеализированная схема размещения атомов в кристалле

Роль «стенок» в случае кристаллической решетки играют соседние атомы по отношению к рассматриваемым (рис. 4). Здесь зона А — это рассматриваемая зона передачи энергии между двумя атомами, зона В — атомы, колеблющиеся по отношению к рассматриваемым с большим сдвигом фаз и поэтому (в среднем) выполняющие роль «держателей»-стенок. Для простоты выкладок положим  $k_1 = k_2 = k$ , где  $k$  — коэффициент силы упругой связи. Рассмотрим линейное приближение и запишем уравнения движения такой связанной системы:

$$\begin{cases} m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} = -k_1 x_1 + k_2 (x_2 - x_1), \\ m_2 \frac{d^2 x_2}{dt^2} = -k_1 x_2 - k_2 (x_2 - x_1) \end{cases}$$

или

$$\begin{cases} \frac{d^2 x_1}{dt^2} + \omega_{11}^2 x_1 - \omega_{12}^2 x_2 = 0, \\ \frac{d^2 x_2}{dt^2} + \omega_{22}^2 x_2 - \omega_{21}^2 x_1 = 0, \end{cases}$$

где  $\omega_{11}^2 = (k_1 + k_2)/m_1 = 2k/m_1$ ;  $\omega_{12}^2 = k_2/m_1 = k/m_1$ ;  $\omega_{22}^2 = (k_1 + k_2)/m_2 = 2k/m_2$ ;  $\omega_{21}^2 = k_2/m_2 = k/m_2$ .

Делая подстановку  $x_1 = A_1 e^{i\omega t}$ ,  $x_2 = A_2 e^{i\omega t}$ , находим собственные частоты колебаний и соотношения коэффициентов для каждой частоты:

$$\omega_1^2 = \frac{k}{\mu} \left[ 1 + \frac{1}{1 + \eta} \xi \right], \quad A_{21} = A_{11} (1 - \eta - \xi), \quad (1)$$

$$\omega_2^2 = \frac{k}{\mu} \left[ 1 - \frac{1}{1 + \eta} \xi \right], \quad A_{22} = A_{12} (1 - \eta + \xi), \quad (2)$$

где  $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$  — приведенная масса,  $\eta = m_1 / m_2$ ,  $\xi = \sqrt{1 - \eta + \eta^2}$ .

Тогда решение запишется в виде

$$x_1 = a_1 \sin(\omega_1 t + \varphi_1) + a_2 \sin(\omega_2 t + \varphi_2),$$

$$x_2 = a_1 (1 - \eta - \xi) \sin(\omega_1 t + \varphi_1) + a_2 (1 - \eta + \xi) \sin(\omega_2 t + \varphi_2),$$

$a_1, a_2$  — произвольные константы.

Зададим начальные условия. Пусть при  $t = 0$ ,  $x_1 = x_2 = 0$ ,  $dx_1/dt = V$ ,  $dx_2/dt = 0$ . Найдя выражения для коэффициентов и начальных фаз, получаем

$$x_1 = \frac{V}{\omega_1} \frac{1 - \eta + \xi}{2\xi} \sin(\omega_1 t) - \frac{V}{\omega_2} \frac{1 - \eta - \xi}{2\xi} \sin(\omega_2 t),$$

$$x_2 = -\frac{V}{\omega_1} \frac{\eta}{2\xi} \sin(\omega_1 t) + \frac{V}{\omega_2} \frac{\eta}{2\xi} \sin(\omega_2 t).$$

Для кинетической энергии тела массы  $m_2$  будем иметь

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} m_2 \left( \frac{dx_2}{dt} \right)^2 &= \\ &= \frac{m_2 V^2}{2} \frac{\eta^2}{\xi^2} \sin^2 \left( \frac{\omega_1 - \omega_2}{2} t \right) \sin^2 \left( \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} t \right). \end{aligned}$$

Такие колебания, как известно, носят характер биений. Амплитуда полной энергии (кинетическая плюс потенциальная) будет меняться по закону

$$E = \frac{m_2 V^2}{2} \frac{\eta^2}{\xi^2} \sin^2 \left( \frac{\omega_1 - \omega_2}{2} t \right). \quad (3)$$

Если  $m_2 = m_1$ , то выражение для полной энергии имеет вид

$$E_0 = \frac{m_1 V^2}{2} \sin^2 \left( \frac{\omega_1^0 - \omega_2^0}{2} t \right). \quad (4)$$

Возьмем отношение энергий за четверть периода колебаний, соответствующего частоте  $(\omega_1^0 - \omega_2^0)/2$ :

$$f(\eta) = \frac{E}{E_0} = \frac{\eta^2}{\xi^2} \frac{m_2}{m_1} \sin^2 \left( \frac{\pi}{2} \frac{\omega_1 - \omega_2}{\omega_1^0 - \omega_2^0} \right).$$

Подставляя в функцию  $\sin^2 \left( \frac{\pi}{2} \frac{\omega_1 - \omega_2}{\omega_1^0 - \omega_2^0} \right)$  выражения для частот (1), (2), легко убедиться, что на интервале значений  $\eta = 1, 62 \div 3, 73$ , характерном для исследованных карбонатов, эта функция близка к единице и, следовательно, выражение  $f(\eta)$  можно записать в виде

$$f(\eta) = \frac{E}{E_0} = \frac{\eta^2}{\xi^2} \frac{m_2}{m_1} = \frac{\eta}{\xi^2}. \quad (5)$$

Данная функция (рис. 5) имеет максимум при  $\eta = m_1/m_2 = 1$  и симметрична относительно подстановки  $\gamma = 1/\eta$ , т. е.  $f(\eta) = f(1/\eta)$ . Это означает, что процесс передачи энергии зависит только от соотношения этих масс и не зависит от того, какая масса передает или принимает энергию.

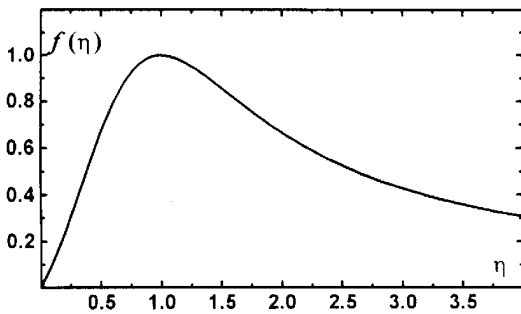


Рис. 5. График функции  $f(\eta) = \frac{\eta}{1 - \eta + \eta^2}$

Предполагая, что теплопроводность веществ с изовалентным замещением пропорциональна данной функции, запишем

$$\lambda = \lambda_0 f(\eta), \quad (6)$$

где  $\lambda$  — теплопроводность исследуемого вещества,  $\lambda_0$  — некая константа, имеющая смысл теплопроводности вещества, массы катиона и аниона которого равны. Мы получили выражение (6) исходя из предположения, что на высоких частотах энергия от атома к атому передается не упругими волнами, а колебаниями по типу биений. Реальное поведение теплопроводности рядов изовалентного замещения достаточно хорошо описывается выведенным соотношением. На рис. 2 представлена расчетная кривая (6), где  $\lambda_0 = 6,7$  Вт/(м·К), с заменой аргумента  $\eta \rightarrow \frac{p\bar{M}}{m_a} - 1$ ,  $p$  — количество атомов в соединении,  $\bar{M}$  — средний атомный вес,  $m_a$  — масса аниона.

Необходимо изучить и другой фактор, влияющий на теплопроводность, а именно изменение констант межатомного взаимодействия вследствие изменения расстояний как между атомами внутри элементарной ячейки, так и между самими анионными остовами. Особого внимания требует вопрос о влиянии структурных изменений на величину теплопроводности. Например, температуропроводность арагонита существенно ниже температуропроводности кальцита (см. рис. 1), хотя химический состав их идентичен, а плотность арагонита даже больше плотности кальцита.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 96-05-65131 и 97-05-64199).

#### Литература

1. Петрунин Г.И., Попов В.Г. // Физика Земли. 1994. № 11. С. 78.
2. Horai K. // J. Geophys. Res. 1971. 76. P. 1278.
3. Петрунин Г.И., Попов В.Г., Тимошечкин М.И. // Препринт физ. ф-та МГУ. 1989, № 22.
4. Поваренных А.С., Продайвода Г.Т., Серга А.Ю. // Минералогический сборник Львовского гос. ун-та. 1972. № 26. С. 46.
5. Таблицы физических величин: Справочник / Под ред. И. К. Кикоина. М., 1976. С. 271.