

11. Zemtsov V.A., Savichev O.G. Resources, regime and quality of surface waters in the Ob River basin: history, current state and problems of research // International Journal of Environmental Studies. 2015. № 3. DOI:10.1080/00207233.2015.1019299.

ЭЛЕКТРОМАГНИТНАЯ ЭМИССИЯ ПРИ ДЕГИДРАТАЦИИ МИНЕРАЛОВ И ГОРНЫХ ПОРОД

В.Н. Сальников, В.К. Попов

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия,
E-mail: salnikov-40@mail.ru*

Аннотация. В статье рассмотрены закономерности генерирования электромагнитного излучения в широком диапазоне радиочастот минералов горных пород при нагревании образцов в вакууме от 20° С до 1000° С. Приведены примеры корреляции электромагнитной эмиссии с электропроводностью, термолюминесценцией, термографическим анализом при физико-химических процессах, развивающихся вследствие диагенеза, катагенеза и метagenеза.

Abstract. This article examines patterns of generating electromagnetic radiation in a wide range of radio frequencies, minerals rocks when heated in a vacuum samples from 20° with up to 1000° s. are examples of electromagnetic emission correlation with electric conductivity, termolûminescenciej, termografičeskim analysis in physical-chemical processes, developing as a result of diagenеза, katagenеза and metagenеза.

В 1970 г. при кафедре физики твердого тела электрофизического факультета (ФТТ ЭФФ) Томского политехнического института был сформирован геолого-физический отряд. Начальником был назначен ассистент кафедры ФТТ Сальников В.Н. В летнем полевом сезоне 1971 г., под руководством профессора А.А. Воробьева на Алтае и руднике «Коммунар» на переменных аномалиях естественного поля (ЕП) были проведены первые измерения импульсного электромагнитного поля Земли (ЕИЭПЗ). Установлено, что аномальным значением интенсивности электромагнитных импульсов (ЭМИ) обладают контакты горных пород, сульфидные зоны. Суточный ход естественного импульсного электромагнитного поля Земли имеет ряд минимумов и максимумов. Разряды в горных породах возникали в результате сейсмических колебаний, тектонических движений, камнепадов и при буровзрывных работах [3]. «Земное электричество производит бури, которые разрушают внутреннее строение нашей Земли точно так же, как в атмосфере приводят в беспорядок воздушное пространство...» - высказанная гипотеза была разработана Жоржем Дари в 1885 году и вновь возрождена А.А. Воробьевым в 1970 году.

Какие же физико-химические процессы, кроме образования трещин при разрушении горных пород, вследствие землетрясений, приводят к электромагнитной эмиссии в оболочках Земли? Такая задача была поставлена, и в 1971 году был составлен план лабораторных исследований, направленных на возможность установление электромагнитной эмиссии при нагревании горных пород и минералов вследствие возникновения в них физико-химических процессов. В лаборатории Физики диэлектриков и полупроводников (ЭДИП) Сальниковым В.Н. со студентами была собрана схема к уже функционирующей установке по электропроводности для измерения электромагнитного излучения при нагревании природных и искусственных диэлектриков в вакууме при температурах от 20°С до 1000°С синхронно с электропроводностью и отдельно. В настоящее время установки располагаются в лаборатории «Природно-техногенные электромагнитные системы» 1 корпуса Института природных ресурсов ТПУ. Методология и методы исследований

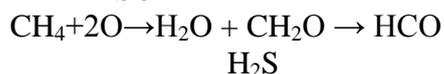
электрофизических свойств минералов и горных пород приведены в монографии [1]. Установлено влияние дегидратации, декрепитации, выделения накопленной энергии, полиморфных превращений и возраста на температурную зависимость электропроводности и электромагнитной эмиссии горных пород и некоторых минералов (рис. 1, 2, 3).

Получены экспериментальные результаты по измерению электропроводности образцов мусковита при нагревании и охлаждении в интервале от 20°С до 1000° С. Установлены колебания электропроводности и синхронно возникновения импульсного электромагнитного излучения в диапазоне радиочастот от 247,5 кГц до 35,8 мГц. Изменения электропроводности и максимумы электромагнитной эмиссии совпадают с температурами парообразования слабосвязанной воды около 100° С, электрической активностью центров на поверхности слюд (20-450° С), температурами кристаллизации мусковита в гидротермальном процессе от 480-160° С, фазовых переходов 550-590° С и выделением конституционной воды (780-800-1000° С) (рис. 2).

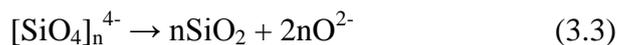
Кроме трех известных типов воды в кристаллах: конституционной, кристаллизационной и адсорбированной, Н.П. Ермаков (1972 г.) предлагает выделить четвертый тип, плененный или маточной воды, геометрически замкнутой в порах минералов. Удаление этой воды с помощью нагревания при разрушении включений (дегидратация) приводят к значительному снижению объемного веса минералов и к значительным потерям при прокаливании. Установлено, что электромагнитная эмиссия в нагреваемых образцах кварца, ортоклаза, слюд и горных породах, содержащих эти минералы, регистрируется вследствие отделения минералообразующих растворов. Отделения их приводят к возникновению в минералах объемного заряда, поляризации, импульсному изменению величины тока в интервалах температур минералообразования и рудообразования (рис. 3).

Эффекты самоорганизации, приводящие к образованию структур различной природы, упорядоченных во времени, возникают при протекании некоторых нелинейных химических реакций в литосфере при метасоматозе, метаморфизме и гидротермальном процессе. Здесь скорость образования продуктов реакции нелинейным образом зависит от концентраций реагирующих компонентов. При анализе гидрогеологических следствий катагенеза осадочных пород, особый интерес привлекает мезокатагенез (МК1-МК3). Это своеобразный природный «термический котел», в котором в интервале температур от 80 до 160° С происходят глубокие преобразования минеральных и органических веществ при активном участии водных растворов [2].

При изучении физико-химических условий рассматриваемой зоны катагенеза встает вопрос об источнике кислорода, необходимого для окисления органических веществ, например, по реакциям:



Важную роль в рассматриваемых физико-химических процессах играет кремнезем. Особое внимание привлекает тот факт, что в подземных водах нефтегазоносных бассейнов, контактирующих с нефтяными месторождениями, наблюдается резкий дефицит кремнезема, а вмещающие породы подвергаются окварцеванию. При региональном катагенезе пермских и каменноугольных отложений Кузбасса вторичный кварц появляется с этапом МК1-МК2 и широко развит для более поздних этапов катагенеза:



Так как одновременное протекание реакций 3.1-3.3 происходит с участием общего элемента – кислорода, и его выделение по реакции 3.3 способствует окислению рассеянного органического вещества (РОВ), то можно говорить о сопряженных реакциях, когда существует взаимообусловленность превращений в минеральных и органических веществах (уравнение 3.1, 3.2). Кремнекислородный тетраэдр превращается в уголковую молекулу SiO_2 , согласно механизму окварцевания горных пород, образуя геохимические барьеры для углеводородных газов. В процессе катагенеза силикатных пород возникает экзотермическая эмиссия, сопровождающаяся акустической эмиссией. Для описываемых условий катагенеза процессы взаимодействия углеводородов и силикатов выступают как главный фактор. В геохимии нефти и газа достаточно полно показано, что при термokatалитической деструкции органического вещества велика роль минеральных катализаторов, активность которых обусловлена присутствием ионов алюминия, железа, кремнезема и кислым характером межслоевой воды в минералах (Хант, 1982; Тихомиров, 1978; Динисенко, 1974 и др.).

С энергетической точки зрения возможность реакций взаимодействия углеводородов с силикатами обусловлена тем, что энергия разрыва связей Si-O и O-H соответственно равна 224 и 462 кДж/моль и эквивалентна энергетическому уровню преобразования углеводородов:

- $\text{CH}_3\text{—H}$ (453 кДж/моль),
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{—H}$ (407,4 кДж/моль),
- $\text{CH}_3\text{—R}$ (252 кДж/моль).

Физико-химический анализ показывает, что между углеводородами и породообразующими силикатами самопроизвольно протекают реакции, сопровождающиеся выделением тепла в пределах 4804,8 кДж/моль, по типу:



При осуществлении таких реакций интенсивно выносятся кислород до 10...20%. Одна тонна углеводородов может преобразовать около 10 м³ горных пород (Динисенко, 1974). Благодаря этому на путях миграции углеводородов происходит обеление пород, встречаемых в Кузбассе. Свежеосажденный кремнезем легко взаимодействует с водными растворами гидроксидов щелочных металлов с образованием вторичных силикатов на поздних этапах катагенеза.

При исследовании температурной зависимости электропроводности эксперименты показали, что экспоненциальная зависимость электропроводности от температуры в сложных соединениях, таких как минералы и горные породы, не соблюдается (рис. 1). Какие же причины приводят к несоблюдению температурной зависимости электропроводности минералов и горных пород.

Отклонение проводимости минералов и горных пород от экспоненциального закона, за счёт изменения числа носителей (n) и температуры (T) экзотермических и эндотермических реакций, может быть вызвано следующими причинами:

- Испарение слабосвязанной и полусвязанной воды (сушка) при 0-420° С;
- Дегидратация при более высоких температурах (отделение цеолитной и конституционной воды) $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]\times[\text{FOH}]_2 \rightarrow \text{AlSi}_3\text{O}_5$;

мусковит
муллит
- Разрушение газовой-жидких включений в минералах (декрепитация);
- Окислительно-восстановительные реакции, сопровождающиеся экзотермическими и эндотермическими эффектами;
- Явление пьезоэффекта, обуславливающее поляризацию диэлектрика;
- Полиморфные превращения, например, переход α -кварца в β -кварц при 573° С.

– Природное облучение, ведущее к накоплению энергии на дефектах минералов и выделение запасённой энергии при нагревании в виде света (ТЛ), тепла, импульсного электромагнитного излучения в радиодиапазоне частот. Дефекты по Шотки и Френелю;

– Искусственное облучение заряженными частицами, гамма, рентгеном и др. лучами ведущее к образованию электрентного состояния;

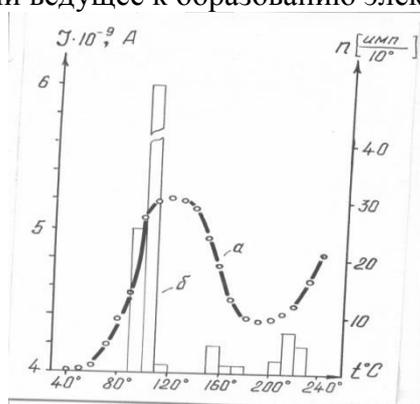


Рис. 1. Температурная зависимость интенсивности электромагнитных импульсов (а) и изменение величины тока (б) в интервале слабосвязанной воды (гранит, обр. 715-М, Шиндинский массив.

– Образование новой фазы в матрице гетерогенной системы диэлектрика, образование и распад твёрдых растворов, например, $\text{NaCl} + \text{KCl} + t = \text{твёрдый раствор}$.

Рассмотрим модельные ситуации появления аномалий проводимости на зависимости $\sigma = f(T^\circ)$ или $\lg \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Аномалии проводимости имеют место при нагревании диэлектриков, как в области примесной проводимости, так и собственной проводимости, обусловленной основными ионами кристаллической решетки. Напомним, что аналитически зависимость электропроводности от температуры записывается:

$$\sigma_v = A e^{-\frac{W}{kT}}, \text{ где } A = \frac{nq^2\delta^2}{6kT} v; \quad \sigma = \frac{nq^2\delta^2}{6kT} v \cdot e^{-\frac{W}{kT}}$$

При нагревании диэлектрика, в котором отсутствуют фазовые переходы первого и второго рода, заряд (q) – постоянный; подвижность ионов (параметр решетки) δ и их количество (n) незначительно изменяются с увеличением температуры (T); частота колебаний (v) частиц практически не меняется до температуры плавления.

Может измениться энергия активации при переходе от примесной проводимости к собственной (рис. 1). При фазовых переходах первого рода в диэлектрике может возникнуть ряд ситуаций, при которых количество носителей заряда (q) начинает расти или уменьшаться с ростом температуры по кривой, имеющей максимум или минимум. В то же время температура при экзо-, эндотермических реакциях может возрасти или уменьшиться в образце по кривой, имеющей точки экстремума на фоне общего роста температуры, регистрируемой по прибору от термопары, вмонтированной в нижний электрод или даже в сам образец, то есть температуры в предэкспоненциальном члене (обозначим ее T_1 и степенном члене (T_2) не равны и экспериментально такую «ошибку» в твердом теле замерить пока невозможно. Это удастся сделать только в расплавах при их затвердевании, когда термопара находится непосредственно в жидкой матрице, но при таком фазовом переходе температура вещества остается постоянной.

При химических же реакциях мы имеем дело с автоколебательным процессом, обусловленным количеством реагирующего вещества во времени, то есть интенсивность реакции со временем или ростом температуры нарастает, затем, переходя через экстремум, убывает. Температура изменяется в зависимости от того, идет ли реакция с поглощением тепла или с выделением. Перераспределение тепла в образцах, дополнительно к нагреваемым печам или наоборот его поглощение системой, идет также по кривой или с максимумом, или с минимумом. Поэтому в формулу

электропроводности, согласно тому или иному физико-химическому процессу (относящемуся к фазовому переходу первого рода), целесообразно подставить вместо n или T_1 в предэкспоненциальном члене нормальный или Гауссов закон распределения (Рытов С.М. Введение в статистическую радиофизику. Часть I. Случайные процессы. М.:Наука, 1978. – 494 с.).

Речь идет о модельных ситуациях электропроводности, а реальная ситуация может быть сложнее и не подчиняться Гауссову закону распределения в момент фазового перехода. В математической схеме задачи Бернулли имеется ряд конкретных вопросов, которые могут служить модельными ситуациями при описании электропроводности в отрезок времени проявления фазового перехода I-го рода: дробовой эффект в вакууме; случайные блуждания; флуктуации интенсивности.

Девять случаев отклонения температурной зависимости электропроводности от экспоненциального закона впервые были представлены В.Н. Сальниковым в работе [1].

Рассмотрим ряд ситуаций, характерных для фазовых переходов 1-го и 2-го рода с учетом нормального распределения, исходя из задачи по дробовому эффекту в вакууме. Следует отметить, что кроме двух переменных n и T , записанных через функцию $f(x)$, в реальной ситуации идёт смена энергии активации носителей заряда (W) и изменение параметра решётки (δ):

$$\sigma = \frac{ng^2 \cdot \delta^2}{6kT} v \cdot e^{-\frac{W}{kT}}$$

В интервалах физико-химических процессов возникает интенсивная поляризация вследствие накопления объёмного заряда в образце и образования электретного состояния. Эксперименты позволили полагать, что релаксация объёмного заряда в результате проводимости осуществляется по трём законам одновременно:

1. $\sigma_0 = Ae^{-\frac{W}{kT}}$, проводимость по закону Ома в слабых внутренних полях между скоплением дефектов;

2. $\sigma_{\Pi} = \sigma_0 e^{\alpha E}$, по закону Пуля в полях средней напряженности;

3. $\sigma_{\Phi} = \sigma_0 e^{\beta \sqrt{E}}$, по закону Френкеля в полях высокой напряжённости.

При нагревании диэлектрика в постоянном слабом электрическом поле или даже без приложенного напряжения реализуются все три закона в разном процентном соотношении в зависимости от флуктуации дефектов: $\sigma_d = \sigma_0 + \sigma_{\Pi} + \sigma_{\Phi}$. После преобразования получим:

$$\sigma_d = Ae^{-\frac{W}{kT}} * (1 + e^{\alpha E} + e^{\beta \sqrt{E}})$$

Выражение в скобках является ответственным за генерацию импульсного электромагнитного излучения при релаксации объёмного заряда в возбуждённом минерале.

σ_d – проводимость диэлектрика; A – коэффициент (предэкспоненциальный член); α – коэффициент Пуля; β – коэффициент Френкеля; W – энергия образования и дрейфа дефекта (энергия активации); E – напряжённость внутреннего электрического поля в диэлектрике между скоплением дефектов. При стремлении второго и третьего членов к нулю, интенсивность электромагнитного излучения минимальна. Вследствие роста объёмного заряда второй и третьей члены увеличиваются до бесконечности. В этом случае интенсивность ЭМИ максимальна.

Образование и разрушение комплексов дефектов всегда сопровождается нейтрализацией определённого количества зарядов ΔQx в образце диэлектрика при его нагревании.

Поэтому потенциал f между разноимёнными дефектами и их комплексами падает на Δf и для его восстановления требуется дополнительный заряд ΔQx . Значение

напряжённости внутреннего электрического поля между комплексами дефектов достигает -106 В/см.

Для единственного акта нейтрализации:

$$\Delta f = \frac{\Delta Q_x}{C_x}, \quad \text{где } C = \frac{\epsilon_0 \epsilon S}{d}$$

C_x – ёмкость двух пластин слюды или граней кристалла или образца с дефектами; S – площадь пластин; d – расстояние между пластинами; ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость среды; E_0 – диэлектрическая постоянная.

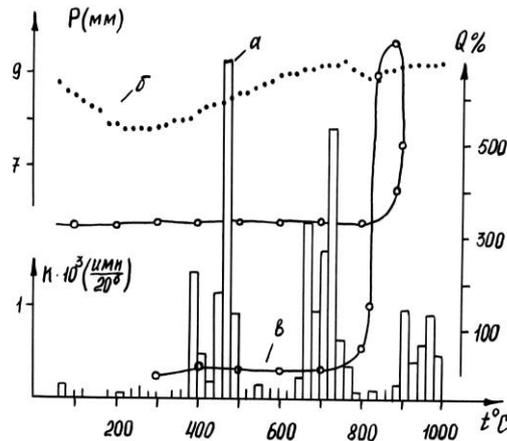


Рис. 2. Температурная зависимость интенсивности электромагнитных импульсов (ЭМИ) слюды мусковита месторождения Согдиодон: а - интенсивность ЭМИ; б - изменение вакуума в системе при измерении ЭМИ, (по работам Сальникова В.Н.); в - всучивание слюды при потере цеолитной и конституционной воды по данным работы Е.К. Лашева, 1948

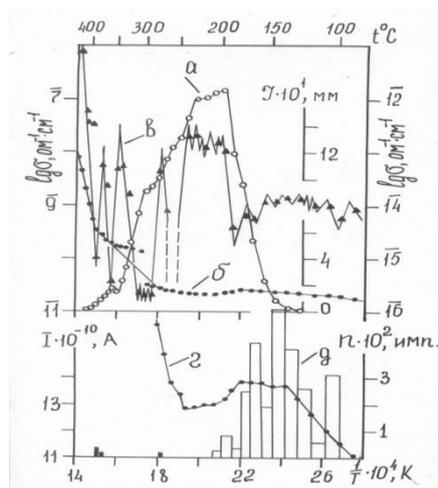


Рис. 3. Взаимосвязь электропроводности с термолюминесценцией образцов микроклина. а – термолюминесценция; б – зависимость электропроводности при нагревании; в – то же при охлаждении после нагревания до 800°C ; г – изменение тока проводимости при нагревании; д – интенсивность электромагнитных импульсов в диапазоне частот 0,15-30МГц

Так, например, в мусковите при нейтрализации происходит мгновенное увеличение ёмкости C_x между электродами, в которых находится диэлектрик (рис. 2). При вспучивании слюды во время отделения конституционной воды, при расщеплении её происходит уменьшение ёмкости C_x между пластинами слюды и увеличение потенциала f и напряжённости электрического поля (E).

Предполагается, что напряжённость внутреннего поля ($E_{ВП}$), созданная адсорбированными на дефектах зарядами, изменяется согласно выражению:

$$E_{ВН} = E_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

E_0 – напряжённость внутреннего поля, созданная адсорбированными зарядами в зазоре между дефектами или противоположными поверхностями пор в момент прекращения эмиссии (разряда); t – время разряда (эмиссии или квантовой диффузии); τ – постоянная времени стекания адсорбированных на дефектах зарядов, то есть Максвелловское время диэлектрической релаксации.

Время диэлектрической релаксации зависит от удельного объёмного сопротивления ρ_v и диэлектрической проницаемости ϵ : $\tau = \rho_v \epsilon$ или $\tau \frac{\epsilon}{\sigma_v}$

Формула показывает, что время релаксации объёмного заряда (то есть время удерживания его диэлектриком) тем больше, чем меньше электропроводность и больше диэлектрическая проницаемость, которая равна отношению ёмкости конденсатора, заполненного диэлектриком C к ёмкости конденсатора C_0 , между пластинами которого находится вакуум. Тогда формула имеет вид: $\tau = \frac{C}{C_0 \sigma_v}$

Релаксация объёмного заряда может протекать как за счёт медленного рассасывания вследствие проводимости, так и вследствие быстрой релаксации, которая сопровождается электрическим пробоем, холодной эмиссией, индуцированной эмиссией, генерацией электромагнитных сигналов (рис. 4, 5).

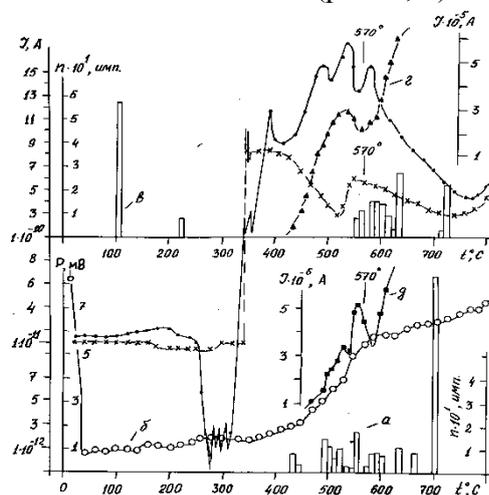


Рис. 4. Температурная зависимость электромагнитной эмиссии, тока проводимости и термостимулированного тока (ТСТ) при нагревании и охлаждении образца кварца.

Примечание: -·-·- - изменение ТСТ при нагревании образца; -х-х-х- - изменение ТСТ при охлаждении; а – ЭМИ при нагревании; б – интенсивность газоотделения при нагревании; в – ЭМИ при охлаждении; г – изменение тока проводимости при нагревании образца кварца в области α - β -перехода; д – изменения тока проводимости при охлаждении.

Месторождение Сора (Хакасия)

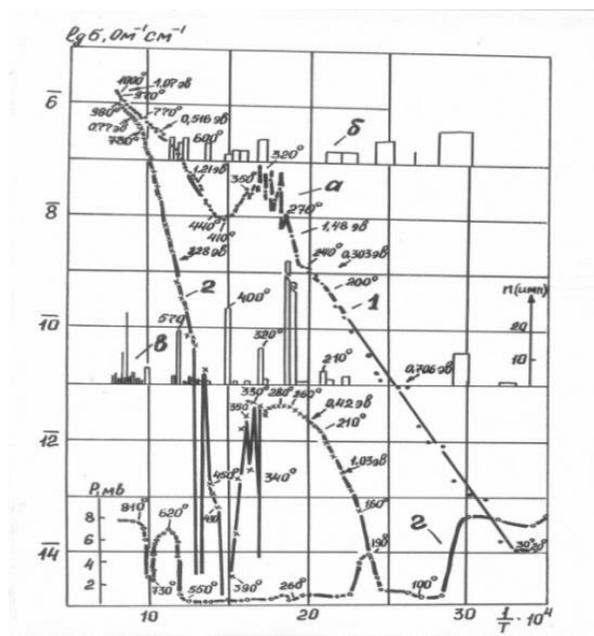


Рис. 5. Взаимосвязь электрофизических характеристик кварца, облученного электронами 1 час, $E=1,5$ МэВ, $j=0,2$ МкА/см²: а – электропроводность при нагревании (1) и охлаждении (2); б – декрептоактивность; в – температурная зависимость интенсивности ЭМИ; г – изменение вакуума в системе при газоотделении образца (Сорский карьер)

На основании экспериментов по электропроводности, электромагнитному излучению и дифференциального термического анализа (ДТА) карбонатных пород Янгояхинского рудного поля и палеозойских отложений газонефтяных месторождений Томской области нами установлена стадийность процесса декарбонатизации, которая также может быть использована для определения условий минералообразования и диагенеза. На кривых ДТА известняков наблюдается один минимум при 960°C, обусловленный распадом CaCO_3 на CaO и CO_2 . Для доломита характерны два минимума: первый, связанный с распадом твердого раствора $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ на CaCO_3 и MgCO_3 , который, в свою очередь, распадается на MgO и CO_2 (780 °C); второй возникает за счет распада CaCO_3 на CaO и CO_2 (рис. 6).

По результатам исследования установлено, что для всех образцов синтетического и природного кварца, мусковита, а также у топаза, флюорита и касситерита при приближении к температуре $T=100^\circ\text{C}$ регистрируется электромагнитная эмиссия с интенсивностью импульсов $N_{\text{РЭМИ}}=10^2\div 10^3$ имп. Данный эффект, обнаруженный при нагревании мусковита и горных пород, объяснялся отделением слабосвязанной (адсорбционной), цеолитной и конституционной воды. В качестве механизмов, ответственных за электромагнитное излучение в этом случае, авторы предлагают трещинообразование при разрыве адгезионных и когезионных связей и флуктуации дефектов: вакансий, междоузельных ионов, центров окраски, дислокаций, пустот, границ зерен и пр.

Прежде всего, при изучении температурных изменений интенсивностей электромагнитной эмиссии и акустической эмиссии в интервале отделения адсорбционной воды, важно отметить отсутствие акустического сигнала. Данный факт свидетельствует в пользу механизма генерирования электромагнитной эмиссии за счет электронно-дырочных процессов вследствие разрушения адсорбционных центров на основе продуктов диссоциации воды. Методами оптической и ЭПР спектроскопии установлена значительная роль ионов H^+ и группы OH^- в образовании таких

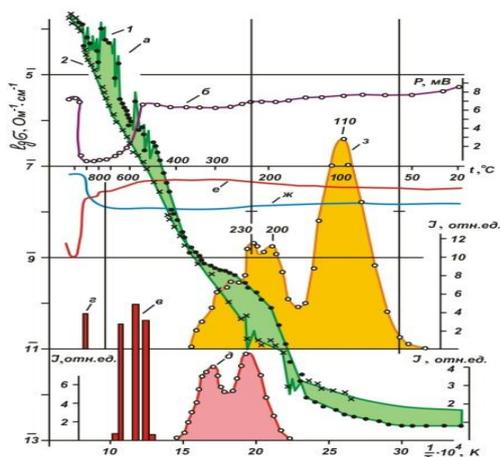


Рис. 6. Температурная зависимость электропроводности образца известняка (а): 1) нагревание; 2) охлаждение; изменение вакуума в системе (б); электромагнитные импульсы при нагревании (в); электромагнитные импульсы при охлаждении (г); природная термолюминесценция (д); дифференциальный термографический анализ (е); дифференциальный термографический анализ потери веса (ж); гамма-термолюминесценция (обр. 1052) (з)

электронно-дырочных центров в кварце, как E_2 с предцентром $-\text{Si}-\text{NH}-\text{O}-\text{Si}-$ и центра дымчатой окраски AlO_4^{4-} с предцентром AlO_4^{5-} (H^+), где H^+ выступает в роли иона компенсатора и не диффундирует к электронным ловушкам при радиационном разрушении или термическом преобразовании предцентра, изменяя зарядовое состояние микрообъема. На данный эффект может оказывать влияние преобразование структуры кварца за счет низкотемпературных фазовых переходов S_1 и S_2 модификаций β_1 тридимита, содержащегося в малых количествах в матрице α -кварца. Температура устойчивости S_1 -модификации $60-75^\circ \text{C}$, а $S_2 - 115^\circ \text{C}$.

Применение электрофизических методов позволяет уточнить кинетику процесса распада твердых растворов и рекомендовать новый способ определения температур геологических процессов. Комплексный анализ электрофизических свойств карбонатных пород, определения различных стадий и этапов литогенеза позволят расшифровать историю образования и преобразования пород. Выявление закономерностей эволюции карбонатного вещества при воздействии теплового и электрических полей при помощи электрофизических методов можно использовать для разделения и корреляции карбонатных толщ палеозоя нефтегазовых месторождений.

Литература

1. Арефьев К.П., Заверткин С.Д., Сальников В.Н. Термостимулированные электромагнитные явления в кристаллах и гетерогенных материалах/Под ред.М.В. Кабанова. - Томск: STT, 2001.- 400с.
2. Попов В.К. Геохимия подземных вод юго-восточного обрамления Западно-Сибирского мегабассейна: автореф. дисс. докт.геол.-мин. наук. – Тюмень, 1998. – 192 с.
3. Сальников В.Н. Физика твердого тела на службе геологии / Материалы научно-практ. конфер. Том II- История становления Сибирской геол. школы и геологических исследований. - Томск: Изд-во ТПУ.-2008.-С.402-410.