### В.А.КОМАРОВ. ГЕОЭЛЕКТРОХИМИЯ.

Санкт-Петербург. Изд. СПб ун-та, 1994

Печатается по постановлению Редакционно-издательского совета Санкт-Петербургского университета

УДК 550.837(031) Комаров В. А. ГЕОЭЛЕКТРОХИМИЯ: Учебное пособие. СПб., 1994.136 с.

Учебное пособие отражает курс лекций, читаемый в Санкт-Петербургском университете с 1990 года студентам-геофизикам. Геоэлектрохимия представлена как новая наука. возникшая на стыке геологии, геофизики, электрохимии и коллоидной химии. Электрохимические процессы, происходящие в Земле, уже давно используются в ряде известных геофизических методов. Но их обобщенное изложение с единых позиций дается впервые.

Для студентов геофизической специальности вузов. Рецензенты, проф. Г.Б.Свешников (С. - Петерб. ун-т), проф. О.Ф.Путиков, доц. К.М.Ермохин (С. - Петерб. горный институт) В. А. Комаров, 1994

Комаров Владимир Александрович. Геоэлектрохимия. Учебное пособие. Зав. редакцией Г.Чередниченко Редактор Н.Теплякова Лицензия ЛР N O20361 от 27.12.91 г. Тирах 300 экз.

### Предисловие

Электрохимические процессы, происходящие в Земле, уже давно используются в ряде известных геофизических методов разведки. Этим методам посвящены многие статьи к монографии. Среди них можно отметить следующие: А.С.Семенов "Электроразведка методом естественного электрического поля" (4 издания, 1955-1980 гг.), Г.Б.Свешников "Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях" (1967), В.А.Комаров "Электроразведка методом вызванной поляризации" (2 издания, 1972 и 1980 гг.), Ю.С.Рысс "Геоэлектрохимические методы разведки" (1983), О.Ф.Путиков "Основы теории геоэлектрохимических методов" (1967).

Вместе с тем назрела необходимость описать геоэлектрохимию как единую науку, лежащую в основе упомянутых исследований и обладающую перспективами дальнейшего развития. Соответствующий курс лекций студентам-геофизикам геологического факультета СПбГУ автор читает с 1990 г., а теперь предлагает в виде учебного пособия, где стремится показать научные основы геоэлектрохимии и вместе с тем избежать пристрастия к тому или иному конкретному методу. Вместо детальных описаний технических приемов. которые можно найти в специальной литературе и учебниках, дана общая картина геоэлектрохимических идей, из которых пока далеко не все достигли своей практической реализации.

В учебном пособии профессора Санкт-Петербургского горного института О.Ф.Путикова "Геоэлектрохимические методы поисков и разведки" (1980) достаточно полно изложены вопросы, касающиеся электродных процессов. В данном пособии больше внимания уделено вопросам, относящимся к коллоидной химии, которую, к сожалению, студенты - геофизики отдельно не изучают. Соответственно и объем пособия существенно возрос.

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

<u>Электрохимия</u> - наука, изучающая физико-химические процессы, которые сопровождаются появлением электрического тока или, наоборот, возникают под действием электрического тока на химические соединения [Политехн, словарь, 1977].

Любая окислительно-восстановительная реакция, в принципе, может протекать двумя путями - химическим и электрохимическим, В первом случае происходит непосредственное столкновение реагирующих частиц и переход одного или нескольких электронов от восстановителя к окислителю. Во втором - реагирующие вещества пространственно разделены к передача электронов осуществляется при помощи металлического проводника [Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, 1983].

В электрохимии окисление понимается как процесс потери электронов. Окислитель - акцептор электронов. Напротив, восстановление есть присоединение электронов и восстановитель - донор электронов. Окислительно-восстановительные процессы протекают во всяком гальваническом элементе; окислительные - на аноде, восстановительные - на катоде.

Для электрохимического механизма важную роль играет строение границы раздела между металлическим проводником (электродом) и раствором, а также направленность потоков реагирования веществ к поверхности электрода, а продуктов реакции - от электрода в объем раствора. В электрохимических условиях большая часть химической анергии превращается в электрическую энергию, энергия обычной химической реакции - в тепловую.

Электрохимия как наука возникла на рубеже XIX в. благодаря открытиям итальянских ученых Луиджи Гальвани и Алессандро Вольта. Л. Гальвани в 1791 г., изучая физиологию лягушки, случайно реализовал электрохимическую цепь, А.Вольта в 1800 г. создал первый химический источник тока - "вольтов столб", не содержащий живых тканей. Источник тока состоял из кружочков серебра я олова (или меди я цинка), разделенных пористыми прокладками, смоченными раствором соля. В том же 1800 г. А. Карлейль и У. Никольсон с помощью "вольтова столба" осуществили электролиз воды. Русский ученый В.В.Петров построил в 1803 г. самый мощный в то время источник тока и открыл электрическую дугу. В 1807 г. Г.Дэви путем электролиза выделил металлические калий и натрий. В 1834 г. великий Майкл Фарадей сформулировал законы электролиза, входящие в число немногих научных правил, не знающих исключения.

В гальваническом элементе источником электрической энергии являются реакции между металлом и раствором. Вопрос о связи ЭДС с энергией химического процесса и тепловым эффектом был решен в работах Д.Гиббса (1873) и Г.Гельмгольца (1882). В 1889 г. В. Нернст вывел термодинамическую зависимость э.д.с. от концентрации ионов в растворе и дал представление равновесного потенциала. В итоге возникла термодинамика электрохимических цепей.

М. Фарадей ввел понятие диссоциации веществ и термины "анод", "катод", "анион", "катион", "электролит". С. Аррениус (1887) сформулировал законы электролитической диссоциации. В 1899 г. В. Нернст и Е. Бруннер ввели понятие перенапряжения, означающее отклонение потенциала электрода от равновесного значения при пропускании тока, вызванное изменением концентрации веществ у электрода, в 1905 г. И. Тафель установил линейное соотношение между потенциалом электрода (перенапряжением) и логарифмом плотности тока, проходящего через электрод.

В 1922-1925 гг. чешский ученый Я. Гейровский теоретически обосновал и блестяще осуществил на практике полярографический анализ ионного состава растворов, основанный на различном перенапряжении ионов. В 1924 г, сначала Дж. Батлер, затем Р. Одюберг развили идея замедленности электрохимической стадии перехода электрона через границу электрод-раствор.

В 1932 г. А.И. Фрумкин заложил основы теории кинетики электродных процессов. Его монография на эту тему, изданная в 1952 г. Московским университетом, стала классическим трудом по электрохимии.

К настоящему времени разработана квантово-механическая теория электродных реакций. Электрохимические методы широко применяются во многих областях науки и техники. Достаточно упомянуть электрометаллургию, гальванотехнику, электросинтез органических и неорганических соединений, производство химических источников тока и методы защиты металлов от коррозии.

<u>Геоэлектрохимия</u> - наука об электрохимических процессах в минералах, горных породах и вообще в геологических телах, т.е. в Земле.

Пока с определенностью можно говорить о процессах в верхних слоях земной коры, обладающих значительной пористостью и теми свойствами дисперсных систем, которые являются предметом коллоидной химии. В геоэлектрохимии электрохимические процессы понимаются в широком смысле слова так, как сформулировано в начале "Введения", хотя электрохимия и коллоидная химия из разделов физической химии уже превратились в самостоятельные науки.

Геоэлектрохимия возникла на стыке геоэлектрики как части геофизики, занимающейся электрическими явлениями в Земле, с одной стороны, минералогии и геохимии с другой, и физической химии с третьей.

Термин "геоэлектрохимия" в указанном смысле ввели Г.Б.Свешников и Ю.С. Рысс в 1949 г., когда начали регулярно заниматься соответствующими вопросами под руководством своего учителя профессора А.С.Семенова в Ленинградском университете.

Первые работы, касающиеся геоэлектрохимии, относятся к прошлому столетию. В 1830 г. Р.Фокс произвел наблюдения естественного электрического поля на сульфидном месторождении в Великобритании и тем самым положил начало изучению природных гальванических элементов. В 1870 г, новозеландский ученый В. Скей составил электрохимический ряд сульфидов и высказал идею об образовании некоторых минералов электрохимическим путем. В 1896 г. И. Берншельд установил анодное растворение и разложение сульфидов. В начале ХХ в. катодное Р.Уэллс обобщил предшественников и в результате собственных экспериментов пришел к выводу, что сульфиды ведут себя наподобие инертных платиновых электродов и их электродный потенциал является окислительно-восстановительным потенциалом Соответственно основным фактором возникновения естественного электрического поля вокруг рудной залежи Р. Уэллс (1914) считал вертикальное изменение химического состава природных вод, особенно - содержание кислорода.

К. Шлюмберже получил первые патенты на метод вызванной поляризации в 1912-1914 гг. и высказал блестящие идеи о геофизическом использовании электрохимических методов. Он провел удачные измерения естественного электрического поля в 1913 г. на сульфидном месторождении во Франции. Созданные им приемные неполяризующиеся электроды и электроразведочный потенциометр нашли широкое применение во многих странах, включая СССР, где в 30-е годы фирма Шлюмберже успешно проводила каротажные и наземные измерения естественной и вызванной поляризации. К тому же довоенному времени относятся весьма грамотные физико-химические исследования, организованные в Ленинграде сначала в Институте прикладной геофизики (А.А. Петровский, 1923), затем в геофизическом секторе ЦНИГРИ (в дальнейшем - геофизический сектор ВСЕГЕИ и Всесоюзный институт разведочной геофизики - ВИРГ), где плодотворно работали Н.И. Рагулин В.И. Сафронов, А.С. Семенов, Е.А. Сергеев и другие выдающиеся специалисты, заложившие основы многих геофизических и геохимических методов, предназначенных для поисков месторождений полезных ископаемых.

В середине 30-х годов Н.И. Сафронов заложил основы геохимических методов поисков рудных месторождений, сформулировал понятие об ореолах рассеяния энергии, в

том числе электрической, проявляющейся в виде естественного поля. Он организовал в ЦНИГРИ замечательные исследования вызванной поляризации рудных минералов (в них участвовали Н.Н. Рагулин и Е.А. Сергеев) и первым внедрил в геологическую практику полярографический анализ. Тогда же была выдвинута идея электрохимического извлечения металлов из земли и использования ион-селективных электродов (А.П.Соловов и Е.А.Сергеев). К сожалению, репрессии 1937 г. прервали эти перспективные работы, возобновившиеся лишь через 10-20 лет.

В послевоенные 50 - 60-е годы на общем фоне значительного подъема техники и методики геофизических работ завершилось становление метода естественного электрического поля (монография А.С.Семенова, 1965 г.). Метод вызванной поляризации (ВП) вышел на ведущую роль при поисках рудных месторождения (работы А.С.Полякова и В.А.Комарова в СССР, В.Бухгейма в Германии, А.Бранта в США, Г.Сигела и Ф.Халлофа в Канаде, Ф.Шуми в Югославии). Исследования ВП обломочных пород, начатые К.Шлюмберже и продолженные А.С.Семеновым в Ленинграде, В.Н.Дахновым в Москве, В.Вакье и другими в США привели к созданию варианта метода ВП, предназначенного для решения гидрогеологических и инженерно-геологических задач.

В это же время Г.Б.Свешников доказал существование электрохимического растворения сульфидных руд и образования таким путем гидрогеохимических ореолов. Его монография "Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях" (1967) крупным обобщающим трудом В области геоэлектрохимических процессов (Многие исторические сведения, приведенные ниже, заимствованы из этой книги). Ю.С. Рысс впервые осуществил в полевых условиях вольт-амперных поляризационных кривых (контактный поляризационных кривых - КСПК) и разработал методику наблюдений переноса ионов тяжелых металлов электрическим током (способ частичного извлечения металлов - ЧИМ).

Еще в 30-е годы академик С.С.Смирнов отмечал роль электрохимического минералообразования, и в дальнейшем многие видные минералоги и геохимики (А.А.Сауков, В.В.Щербина, Ф.В.Чухров, И.И.Гинзбург) уделяли внимание связи электрохимических процессов с метасоматозом, метаморфизмом, рудообразованием и окислением минералов.

К настоящему времени геоэлектрохимические исследования проводятся во многих научных центрах в Санкт-Петербургском университете (Г.Б.Свешников, Ю.Т.Ильин, В.А.Комаров), Санкт-Петербургском горном институте (О.Ф.Путиков), производственном объединении "Рудгеофизика" (Ю.С.Рысс, И.С.Гольдберг), Московском университете (М.С.Сахарова), Московском геологоразведочном институте (А.А.Рыжов), в Свердловске (В.В.Кормильцев), Чите (А.П.Карасев, В.И.Красников), (Р.С.Сейфуллин). Уфе (И.А.Хайретдинов), Тюмени (Б.И.Геннадинник) и др. Изданы Ю.С.Рысса (1983),И.А.Хайретдинова (1983),М.С.Сахаровой Ю.А.Батраковой (1986), О.Ф.Путикова (1987).

Тем не менее, многие вопросы остаются невыясненными и спорными. Электрохимики, проводя лабораторные или производственные работы, как правило, точно знают, с какими электродами и какими электролитами, с какими перенапряжениями и плотностями тока имеют дело. Геофизики, дистанционно изучающие тела, находящиеся подчас на значительной глубине, о вещественном составе природных сред и плотностях тока имеют лишь общее представление. Доступные им измерения и вариации напряжения и суммарного тока дают довольно ограниченную информацию, и сведения о минеральном или химическом составе, к примеру, рудных залежей достаются с большими ухищрениями. Разгорающиеся время от времени дискуссии о том или ином геоэлектрохимическом методе свидетельствуют, что развитие этих методов далеко от своего завершения. Но только они дают геофизикам реальные возможности и еще лучшие перспективы для суждений о вещественном составе обнаруживаемых при поисках и разведке залежей тех или иных полезных ископаемых.

#### 2. УСЛОВИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ЗЕМЛЕ

## 2.1. Электродные потенциалы минералов, обладающих электронной проводимостью. Роль полупроводниковых свойств.

Геологические тела гетерогенны и состоят из твердого минерального вещества, внутрипоровой жидкости и газа. В зависимости от электропроводности минералы резко делятся на две группы. Большинство породообразующих минералов: кварц, полевые шпаты, амфиболы, пироксена, слюды, хлориты, карбонаты и другие - относятся к диэлектрикам, их удельное сопротивление составляет  $10^8$ - $10^{14}$  Ом м. Многие рудные минералы: сульфиды (кроме реальгара и аурипигмента), арсениды, магнетит, пиролюзит, графит, антрацит и тем более самородные металлы - отличаются низким удельным сопротивлением ( $10^{-6}$  - $10^{-2}$  Ом м) и электронным характером проводимости. Строго говоря, электронными проводниками являются только металлы. Остальные минералы относятся к электронным или дырочным полупроводникам. Но на первом этапе рассмотрения поставленного вопроса это различие принципиального значения не имеет.

Для геоэлектрохимии определяющую роль играют процессы на границе твердой и жидкой фаз. На границе электронного и ионного проводников происходят ионный обмен, сорбция растворенных веществ и химические реакции, так или иначе направленные на выравнивание поверхностной энергии (свободной энергии, по Д.Гиббсу) соприкасающихся фаз. Равновесие достигается за счет постоянно протекающего обмена ионами, имеющими электрические заряды и потому создающими так называемый ток обмена (А.Н.Фрумкин и др., 1952).

Если ток обмена осуществляется только одним типом ионов, например, катионами металла (меди в растворе сульфата меди), то электронный проводник приобретает равновесный (обратимый) электродный потенциал первого пода (схема  $Me \leftrightarrow Me^+$ ), который может быть рассчитан, исходя из термодинамических условий. Он выражается уравнением, полученным немецким физиком В.Нернстом в 1889 г.:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{ZF} \cdot Ln A_K , \qquad (2.1)$$

где  $\phi$  - электрический (электродный) потенциал металла при заданной активности собственных катионов, равной  $A_K$ ;  $\phi_0$  - нормальный (стандартный) равновесный потенциал того же электрода при активности ионов, равной I; F - постоянная Фарадея, равная 96500 Кл/Моль; Z- валентность ионов металла, участвующих в электродной реакции; R - газовая постоянная, равная 8,31441 Дж/(моль K); T- абсолютная температура (K). Для одновалентных ионов при концентрации I моль и температуре I0°C I1°C I2°C I3°C I4°C I4

Активность ионов пропорциональна их концентрации Сі

$$A = \gamma^* C, \tag{2.2}$$

где  $\gamma$  - коэффициент активности, учитывающий различное состояние ионов в глубине раствора и вблизи поверхности электрода.

<u>Равновесный потенциал второго рода</u> образуется за счет обмена анионами и обратим по отношению к анионам. Примером служит каломельный электрод, потенциал которого определяется реакцией

$$2Hg + 2Cl \leftrightarrow Hg_2Cl_2 + 2e^{-} \tag{2.3}$$

В каломельном электроде ртуть соприкасается с раствором плохорастворимой в воде каломели. Насыщение раствора достигается при очень малой концентрации ионов ртути, и потенциал электрода определяется активностью аниона.

C увеличением активности  $A_a$  хлор - иона потенциал электрода сдвигается в отрицательную сторону по формуле

$$\varphi = \varphi_0 - \frac{RT}{ZF} \cdot Ln A_a \tag{2.4}$$

Если ток обмена осуществляется разными ионами, т.е. на электронном проводнике осаждается один, а в раствор переходит другой тип ионов, то потенциал электрода будет неравновесным (необратимым). Неравновесный потенциал может быть стационарным, если его значения относительно устойчивы, и нестационарным, если они с течением времени существенно изменяются.

Существуют инертные металлы, например платина, у которых обмен ионами с раствором не происходит. Тогда скачок потенциала характеризует равновесие какого-либо окислителя (ох) с его восстановленной формой (red) по схеме ох+е → red. Окислитель отнимает у инертного электрода электрон и смещает его потенциал в положительную сторону. Восстановитель, наоборот, отдает электрон электроду и смещает его потенциал в отрицательную сторону.

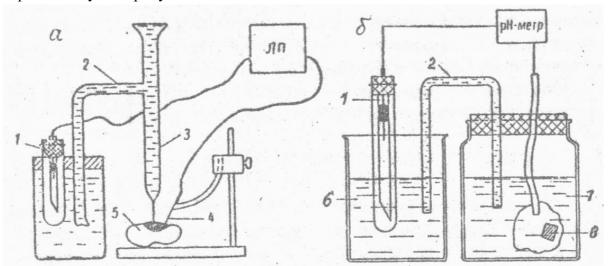


Рис.2.1. Схемы установок для измерения электродного потенциала: а - отдельных зерен минералов; б - минерала на отдельных участках образца. 1 - каломельный электрод; 2 - солевой мостик; 3 -капилляр с электролитом; 4 - металлическая игла; 5 - образец руды; 6 - раствор хлористого калия; 7 - рабочий раствор; 8 - сульфидный электрод.

Образующийся равновесный потенциал называют <u>окислительновосстановительным потенциалом</u> (ОВП) и выражают формулой

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{ZF} \cdot Ln \frac{A_{ox}}{A_{red}} , \qquad (2.5)$$

где  $\phi_0$  - ОВП при равенстве активностей окислителя и восстановителя (Aox=Ared). Примером образования ОВП служит поведение платины в растворе, содержащем двух- и трехвалентные катионы железа. Реакция на электроде протекает по формуле

$$Fe^{3+} + e^{-} \leftrightarrow Fe^{2+}. \tag{2.6}$$

В качестве окислителей и восстановителей могут служить газы, например кислород, водород, хлор. Тогда возникает газовый электрод, ОВП которого связан с реакциями типа

$$O_2 + 2 H_2 O + 4 e^- = 4 OH^-,$$
  
 $2 H^+ + 2 e^- = H_2,$   
 $CL_2 + 2 e^- = 2 CL^-,$  (2.7)

При этом  $O_2$ ,  $H^+$ ,  $Cl_2$  являются окислителями,  $OH^-$ ,  $H_2$ ,  $Cl^-$  - восстановителями.

Неравновесный стационарный потенциал минералов обусловлен разными реакциями, одна из которых, отличающаяся наибольшим током обмена, является преобладающей и соответственно определяющей тип электродного потенциала. Рассчитать электродный потенциал сложных химических соединений, которыми являются минерала, теоретически трудно. Главное место при их изучении пока занимают экспериментальные измерения.

Измерить непосредственно скачок потенциала на границе электронного и ионного проводников невозможно. В измерительной цепи всегда имеется второй электрод со своим скачком потенциала, и измеряемое напряжение всегда является суммарным. Схемы лабораторных установок, которые применял Г.Б.Свешников (1967), показаны на рис.2.1. В первой установке раствор к отдельным зернам минералов подводили с помощью стеклянного капилляра (диаметр 0,1-0,5 мм), который соединяли с измерительной схемой переходным солевым мостиком. Вторым контактом с образцом служила металлическая игла, установленная на том же зерне, что и капилляр. Во второй установке сульфидный электрод помещали в герметически закрытый сосуд с соответствующим раствором. Рабочая мономинеральная поверхность образца площадью не менее 25 мм образовывалась за счет покрытия остальной поверхности образца слоем изолятора - специального лака. Перед каждым измерением поверхность образца очищали этиловым спиртом и обрабатывали исследуемым раствором. Измерения производили милливольтметром с высоким входным сопротивлением (не менее 1 МОм) и заканчивали через час после

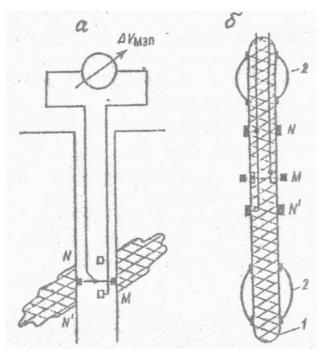


Рис.2.2. Схема измерений (а) и устройство зонда (б) электродных потенциалов (по М.И.Плюснину).

получения устойчивого значения напряжения. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный полуэлемент, имевший потенциал по отношению к нормальному водородному электроду +0,247 В.

Схема измерений и каротажный зонд для метода электродных потенциалов показаны рис.2.2. Зонд ΜЭΠ помещается в корпус из изоляционного снабженный материала (1),центрирующими фонарями (2). На корпусе шеточный размещены электрод скважины, скользящий ПО стенке электрод сравнения N, состоящий из двух соединенных между собой частей, которые не касаются стенки скважины. Электроды М и N изготовлены из одинакового металла (обычно цинка), электродный потенциал которого значительно отличается потенциалов минералов. рудных Измеряемая разность потенциалов при движении по безрудным породам мала.

При соприкосновении щеточного электрода с электронопроводящим минералом электрод М воспринимает потенциал этого минерала, и регистрируемая разность потенциалов увеличивается, достигая сотен милливольт. Сведения о технике и результатах применения метода электродных потенциалов имеются в монографии В.А.Мейера "Каротаж при разведке полиметаллических месторождений" (1960).

Обычно при измерениях ЭП стремятся за счет высокого входного сопротивления милливольтметра сделать электрический ток в цепи МN по возможности малым. Но можно к определению ЭП подойти иначе, как Ю.С. Рысс (1983), путем изучения на исследуемом электроде анодных и катодных процессов, подавая на него от внешнего источника положительный или отрицательный потенциал и соответственно нарушая ток обмена. Электродный потенциал отвечает условию равенства нулю внешнего тока и находится между потенциалами анодных и катодных реакций. Схемы лабораторных и полевых установок даны на рис.2.3.

Анализируя результаты опытов, Ю.С. Рысс (1983) пришел к выводу, что вблизи поверхности Земли, в условиях свободного доступа кислорода для всех минералов вблизи

нуля внешнего тока начальным катодным процессом является кислородная реакция, а анодным процессом -растворение сульфидов по схеме

анод 
$$MeS = Me^{2+} + S^{\circ} + 2e^{-},$$
 (2.8)

катод 
$$0_2 + 2 H_2 0 + 4 e^2 \implies 4 0 H^-$$
. (2.9)

Суммарный процесс

$$MeS + O_2 + 2 H_2O + 2 e^- \rightleftharpoons Me(OH)_2 + S^0 + 2 OH^-.$$
 (2.10)

Стационарный ЭП минералов Ю.С.Рысс представил в виде

$$\varphi = \varphi_0 + 2.3 \frac{RT}{2F} L_0 P_{02} -$$

$$-2.3 \frac{RT}{F} (pH) - 2.3 \frac{RT}{F} L_0 K_1$$
(2.11)

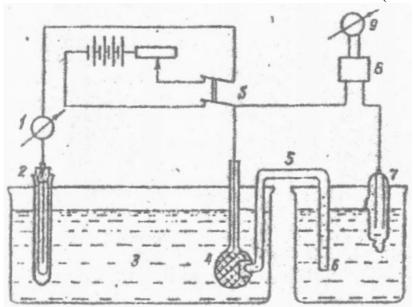


Рис.2.3. Схема лабораторной установки для изучения ВП электронных проводников: І- микроамперметр, Z - неполяризующийся медный электрод; 3 - исследуемый электролит;4 -исследуемый электронный проводник; 5 - электролитический ключ (из КСІ); 6 - насыщенный раствор КСІ; 7 - каломельный электрод; 8 - усилитель постоянного тока; 9 - гальванометр осциллографа; 5 - переключатель источника поляризующего тока.

парциальное где  $P_{02}$ давление кислорода, рН водородный показатель кислотности раствора, равный взятому с обратным десятичному знаком логарифму концентрации ионов водорода;  $Ki = 10^{-14}$  константа ионного произведения воды при 25° С (сумма концентраций ионов водорода и гидроксила ОН-). уменьшением парциального давления кислорода по формуле (2.9) прибавляется катодное преобразование сульфидов по схеме

меS + 
$$0_2$$
 +  $2$  H<sub>2</sub>0 + 6 e<sup>-</sup> ≠ Me<sup>0</sup> + S<sup>2</sup> + 4 ОН<sup>-</sup> (2.13) а стационарный электродный потенциал   
 $\Psi$  =  $\Psi$ <sub>0</sub> +  $2$ , 3 RT/nP ( Lg Po<sub>2</sub> - 4 Lg (OH<sup>-</sup>) – Lg (S<sup>2</sup> -) ) (2.14)

Согласно формуле (2.14), в щелочных и восстановительных средах на ЭП определенное влияние оказывает сульфид-ион  $S^{2-}$ , а влияние кислорода и рН ослабевает. С увеличением содержания кислорода и кислотности растворов анодные процессы усиливаются, а катодные ослабевают. Кроме того, усиливается прямое окисление кислородом и растворение в кислоте самих сульфидов и продуктов их анодного растворения, прибавляется анодный процесс окисления серн и ионов металлов, входящих в состав сульфидов. В итоге разложение сульфидов протекает по формуле

MeS + 4 H<sub>2</sub>0 
$$\stackrel{\text{de}}{=}$$
 Me<sup>5+</sup> + S0<sub>4</sub><sup>2-</sup> + 8 H<sup>+</sup> + 9 e<sup>--</sup> (2.15)

Соответственно электродный потенциал

$$\varphi = \varphi_0 + 2.3 \frac{RT}{9F} l_y(Me^{3+}) + 2.3 \frac{RT}{9F} l_y(SO_4^{2-}) - 2.3 \frac{8RT}{9F}(pH)$$
(2.16)

При этом утрачивается зависимость от содержания кислорода. В случае высокой плотности тока обмена равновесие определяется процессом  $Me^{2+} = Me^{5+} + e^- Me^{2+n} * Me^{*+} + e^-$ , а электродный потенциал совпадает с ОВП системы  $Me^{5+} / Me^{2+} Me^{-1} Me^{-1} V$  Ме ,измеряемым платиновым электродом. Этот вывод экспериментально подтвержден Г.Б.Свешниковым (1957).

Таким образом, факторами, определяющими ЭП сульфидов, являются кислород, рН, ионы металлов, сульфид - ионы. Воздействие рН происходит во всех средах, кислород больше влияет в нейтральных и щелочных растворах, ионы металлов - в кислых средах, а сульфид - ионы - в щелочных. Несмотря на потенциал-образующую роль кислорода, наибольшее влияние на ЭП сульфидов оказывает рН, в зависимости от которого находится и кислородный процесс. Согласно формуле (2.11), на каждую единицу рН электродный потенциал меняется на величину 2,3 RT/F, т.о. 58 мВ/рН.

Наряду с составом раствора, несомненную роль играет химический состав минералов. В одном и том же растворе минералы приобретают разный ЭП, который тем положительнее, чем больше ток обмена анодного процесса. Катодный кислородный процесс, по мнению Ю.С.Рысса, у минералов один и тот же.

В своих лабораторных исследованиях Г.Б.Свешников расположил минералы в следующем порядке убывания положительного ЭП:

(+) марказит  $\to$  пирит  $\to$  халькопирит  $\to$  арсенопирит  $\to$  борнит  $\to$  халькозин  $\to$  пирротин  $\to$  галенит  $\to$  пентландит  $\to$  молибденит  $\to$  сфалерит (-).

Ю.С.Рысс (1983), обобщив лабораторные и полевые наблюдения, дал сходный ряд: (+) пирит, пирротин → пентландит → галенит → халькопирит, халькозин → сфалерит (-). Через запятую обозначены минералы, положение которых относительно друг друга может меняться. Графит и магнетит имеют высокие положительные потенциалы анодных реакций и в приведенных рядах их надо ставить до сульфидов слева. Различие ЭП между соседними членами ряда составляет, в среднем, несколько десятков милливольт, а между крайними членами - около 500 мВ.

Минералы не имеют строго постоянного химического состава, соответствующего стехиометрической формуле. На их физические и электрохимические свойства большое влияние оказывают химические примеси и изменения кристаллической решетки, которые, в свою очередь, влияют на полупроводниковые параметры. Проведенные в ЗабНИИ (г. Чита) многочисленные измерения электропроводности, термоэлектродвижущей силы (ТЭДС) и постоянной Холла показали, что концентрация носителей электрических зарядов в сульфидах колеблется в пределах  $10^{15}$  -  $10^{19}$  см<sup>-3</sup>, т.е. минимум на три порядка меньше, чем в металлах. Многие минералы, особенно пирит, пирротин, арсенопирит, в зависимости от условий образования могут иметь как электронную, так и дырочную проводимость. При этом, например, пириты из промышленных полиметаллических залежей, образовавшиеся путем метасоматоза при температуре 250 ... 350°C, имеют избыток серы и недостаток железа, который компенсируется ионами мышьяка. Такие пириты обладают высоким положительным значением ТЭДС (до 600 мкВ/ град.), дырочной проводимостью и высоким положительным электродным потенциалом. Метаморфогенный пирит, образовавшийся при температуре 400 - 450°C, имеет недостаток серы, ТЭДС до - 600 мкВ/град, электронную проводимость и относительно низкие значения электродного потенциала.

Температура 370°С является идеальной для образования "чистого" пирита с равной концентрацией электронов и дырок и ТЭДС=0. В ходе гидротермального процесса происходит последовательная смена электронной разновидности пирита на дырочно-электронную, электронно-дырочную и дырочную. Эти разновидности можно обнаружить в срезе одного большого кристалла пирита.

Последовательность кристаллизации сульфидов из гидротермальных растворов отражается на значениях ЭП и ТЭДС. У более позднего по времени отложения минерала

всегда ниже ЭП и ТЭДС. Более поздние сульфиды, по мнению Р.С.Сейфуллина (1972), используют серу, входящую в избытке в состав ранних пиритов.

Установлено, что электронные и дырочные разновидности имеют также галенит, магнетит и другие минералы (Красников В.И. и др., 1983; Шуй Р.Г., 1979).

17

## 2.2. Мембранные потенциалы минералов-диэлектриков. Дзета - потенциал и электрокинетические явления

Все минералы, и тем более горные породы, обладают пористостью, т.е. часть их объема заполнена жидкостью или газом. Данные о пористости, заимствованные у В.Н.Кобрановой [9] приведены в табл. 2.1. Даже у кристаллов пористость достигает десятых долей процента. Того же порядка пористость у полнокристаллических невыветрелых магматических, метаморфических и хемогенных осадочных пород. У обломочных горных пород она возрастает до десятков процентов.

Размеры пор меняются в очень широких пределах. Очень тонкие поры диаметром менее 2 мкм установлены у цеолитов. Тонкие субкапиллярные поры, от 2 до 100 мкм - у глин, доломитов, микрокристаллических известняков, пепловых туфов и других пород. Капиллярные поры, от 100 мкм до 0,1 мм, характерны для мелкозернистых песков, песчаников и др. Крупные сверхкапиллярные поры диаметром более 0,1 мм имеют крупнозернистые пески, обломочные карбонатные образования, галечники и т.п. Таблица 2.1

Данные о пористости

Минералы	Пористость, %	Горные породы	Пористость, %
Авгит	1.2-2.0	Торф	80-95
Альбит	0.421	Илы, диатомиты	60-80
Амфибол	0.89	Пески, глины, мел	30-60
Биотит	1.56	Известковые туфы	30-40
Гроссуляр	0,095	Песчаники, аргиллиты,	
Диопсид	0,152	известняки, бокситы	15-30
Лабрадор	0,402	Бурые угли	15-20
Микроклин	0,622	Сланцы, доломиты,	
Мусковит	2,14	каменные угли	10-15
Нефелин	0,151	Кварцит, мартит	5-10
Олигоклаз	0,310	Филлиты, кремни,	
Пироп	0.232	доломиты, сидериты	2-5
Флогопит	1,65-3.17	Кварциты, парагнейсы,	
Эгирин	0.575	магнезиты	до 2

Только в крупных порах основная масса воды подчиняется действию силы тяжести, В тонких порах преобладающее значение имеют капиллярные - адсорбционные силы, характерные для дисперсионных систем, изучаемых в коллоидной химии. Собственно коллоидами, т.е. высокодисперсионными системами с размером частиц или пор от 0.001 до 0.1 мкм, по определению Д.А.Фридрихсберга [27], являются многие глины, но объектом изучения современной коллоидной химии являются не только коллоидные, но и грубодисперсные системы с размером пор или частиц до миллиметра и более. Поэтому многие электрохимические свойства, присущие минералам-диэлектрикам и горным породам, исследуются в коллоидной химии, которая, по словам академика П.А. Ребиндера, является физической химией дисперсных систем и поверхностных явлений.

Надо сказать, что глины, трепелы, туфовые пеплы, некоторые бокситы и другие тонкозернистые породы, преобладающий размер частиц которых составляет 0,1-200 мкм, являются типичными природными адсорбентами. Их объемная удельная поверхность достигает 25-1000 тыс.  $\text{м}^2$  на  $1~\text{м}^3$  породы. И хотя у средне- и грубообломочных пород, включая нефтегазоносные коллекторы, удельная поверхность на 1-2 порядка меньше, чем у глин, она остается весьма высокой, и поверхностные явления играют значительную роль.

Поверхностные явления обусловливаются соотношениями потенциалов контактирующих фаз. Под фазой в данном случае понимается "гомогенная часть системы, однородная по свойствам во всех точках в отсутствие полей" [21]. В гомогенной фазе химический потенциал µ<sub>i</sub>; любого і -компонента в равновесном состоянии имеет постоянную величину во всем объеме фазы:

$$\mu_i = \mu_{0i} + RT \ln C_i$$
, (2.17)

где R – газовая постоянная; Т - абсолютная температура; С<sub>і</sub> - концентрация компонента; µ<sub>0i</sub> - некоторая постоянная для данного компонента величина, соответствующая C=1.

В разных фазах и при разных концентрацию одного и того же компонента, ц; имеет разные значения. На границе соприкосновения двух фаз в силу термодинамических законов происходит переход компонентов на фазы с более высоким значением химического потенциала в фазу с меньшим значением  $\mu_i$ . Если растворы, различающиеся по составу и концентрации ионов, разделены перегородкой - мембраной, состоящей из пористого твердого вещества, то различие химических потенциалов по обе стороны перегородки приводит к разности электрических потенциалов, называемой мембранной и обусловленной выравниванием концентраций вследствие теплового движения частиц вещества, т.е. путем диффузии.

Диффузия - процесс самопроизвольного выравнивания концентраций в системе, приводящий к установлению одинакового химического потенциала каждого компонента во всех элементах объема системы. Коэффициент, согласно знаменитой формуле А. Эйнштейна, есть коэффициент пропорциональности между квадратом среднего смещения соответствующих частиц  $\Delta x^2$  и временем t:

$$\Delta x^2 = D t \qquad (2.18)$$

 $\Delta x^2$ =D t (2.18) Для обычных молекул и ионов D имеет порядок 10<sup>-5</sup> см²/с, для коллоидных частиц  $10^{-7} \dots 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{c}$ , т.е. на 2-4 порядка меньше.

В случав разбавленных растворов, когда концентрации  $C_2$  и  $C_1$  относительно невелики и переносом веществ за счет диффузии можно пренебречь, мембранная разность потенциалов представляет собой концентрационный элемент, э.д.с. которого

$$\Delta \varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_2}{C_1} \tag{2.19}$$

В случае концентрированных растворов определяющую роль играет перенос вещества под действием градиента концентрации, появляется диффузионная разность потенциалов

$$\Delta \varphi = \frac{u_{+} - u_{-}}{u_{+} + u_{-}} \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{2}}{C_{1}}$$
 (2.20)

где  $u_+$ ,  $u_-$  - подвижности катионов и анионов, определяемые как скорости соответствующих ионов в электрическом поле единичной напряженности (обычно подвижности имеют порядок  $10^{-6} \text{ m}^2/(\text{B c})$ , т.е. при напряженности 1 B/cm скорость ионов около 1 см/ч).

Если мембрана разделяет два различных электролита, то выражения потенциалов значительно усложняются и учитывают различия концентраций, коэффициентов диффузии и валентности ионов [30].

В практике электрохимических анализов растворов используют мембранные электроды, у которых одна рабочая поверхность соприкасается с исследуемым раствором, а вторая находится в каком-либо стандартном растворе, Измеряемое напряжение активности) потенциалопределяющих функция концентрации (точнее, исследуемого раствора. В качестве перегородок - мембран использовали мусковит, флогопит, монтмориллонит, бейделлит, бентонит и другие минералы, обладающие очень тонкими порами, проницаемыми для одних ионов и непроницаемыми для других. Полупроницаемые минеральные перегородки широко применяются для разделения

веществ, в том числе для очистки сточных вод. В последнее время для тех же целей используют специальные ионообменные смолы, проницаемые только для катионов или для анионов.

Переход заряженных компонентов (ионов, электронов) приводит к образованию электрического заряда в одной фазе и равного, но противоположного по знаку заряда - в другой. Дальнейший переход вещества из одной фазы в другую задерживается возрастающей разностью электрических потенциалов а у, равной работе переноса единичного положительного заряда через границу раздела фаз. В равновесном состоянии работа, произведенная при переходе 1 моля против электрических сил, равна уменьшению химического потенциала того же компонента:

$$\Delta\mu_i + Z_i \cdot F \cdot \Delta\varphi = 0, \qquad (2.21)$$

где и  $Z_i$  - валентность i -го компонента; F - число Фарадея.

Противоположные по знаку заряды, удерживаемые на границе раздела фаз благодаря кулоновскому притяжению, образуют двойной электрический слой (ДЭС). Вероятность начального равенства химических потенциалов всех общих компонентов в двух фазах в момент их соприкосновения чрезвычайно мала, а ДЭС образуется практически всегда. Как подчеркивает Д.А. Фридрихсберг [27], во всех случаях возникновение ДЭС - явление адсорбционное, поскольку равновесные концентрации ионов в ДЭС отличаются от таковых в объеме раствора, и мы имеем дело с поверхностными избытками заряженных компонентов.

Существование ДЭС предопределяет многие геоэлектрохимические явления, поэтому остановимся на строении и свойствах его. На границе изолятора и электролита ДЭС возникает за счет перехода ионов из твердой фазы в жидкую или наоборот. В первом случае происходят поверхностная диссоциация вещества твердой фазы и избирательный переход в жидкость катионов (реже – анионов). Например, взаимодействие кварца (SiO<sub>2</sub>) с водой приводит к образованию на его поверхности силанольной группы - ИОМ по реакции

$$2(-SiOH) + H_2O \rightarrow 2(-SiOH),$$

Возникшее поверхностное соединение - поликремнекислота - способно к частичной диссоциации в воде по кислотному типу:

$$- SiOH \rightarrow SiO^{-} + H^{+}$$

Образующиеся ионы  $H^+$  (фактически  $H_2O^+$ ) переходят в жидкую фазу и вследствие кулоновского взаимодействия с ионами  $SiO^-$  образуют внешнюю обкладку ДЭС в растворе у поверхности твердой фазы. Внутренняя обкладка, определяющая отрицательный знак  $\Delta \phi$ , состоит из принадлежащих твердой фазе ионов -  $SiOH^-$ , Схема образования такого, ионного вида ДЭС, характерного для минералов-силикатов следующая:

22

твердой фазе находятся потенциалопределяющие ионы, влияющие на степень диссоциации SiOH -групп, а именно H<sup>+</sup> и ОН-, активности которых связаны величиной ионного произведения воды. Ионы OHспособствуют диссоциации, Н+ - подавляют ее. Поэтому увеличение рН раствора приводит к увеличению отрицательного заряда поверхности и значения - Ф. Находящиеся в жидкой фазе гидратированные ионы, в данном случае Н<sup>+</sup>, называются противоионами. Они удерживаются в пограничном слое электрическим полем

избыточных зарядов поверхностного слоя твердой фазы. Однако тепловое движение молекул жидкости размывает внешнюю оболочку ДЭС. Если заряды внутренней обкладки

неподвижны, то ионы внешней обкладки образуют неподвижную часть ее, образуемую слоем ионов, непосредственно контактирующих с твердой фазой, и подвижную диффузную часть.

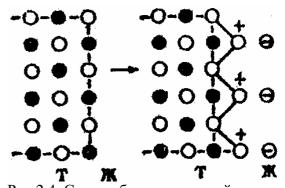
Гидроокиси алюминия, железа и олова обладают амфотерными свойствами. Уменьшение рН раствора уменьшает отрицательный заряд поверхности твердой фазы, и в кислых растворах заряд становится положительным.

Состояние, когда скачок потенциала  $\Delta \varphi$  при переходе через границу фаз равен нулю, называют изоэлектрической точкой (ИЭТ). В рассматриваемом случае ИЭТ определяется равенством нулю скачка химического потенциала Ди для обоих потенциалопределяющих ионов  $H^{+}$ OH, концентрации ЭТОМ потенциалопределяющих ионов могут быть неодинаковыми.

Второй, адсорбционный вид ДЭС образуется за счет избирательной адсорбции ионов электролита на поверхности твердого вещества, обладающей избыточной энергией свободной поверхностной энергии Гиббса), обусловленной называемой нереализованными электрическими связями ионов кристаллической решетки на поверхности раздела фаз. Адсорбируется тот ион электролита, который имеет большую валентность и меньший гидратный радиус. Оп ближе подходит к адсорбенту и прочнее удерживается силами межмолекулярного взаимодействия. Ионы электролита. приближаясь к твердой фазе, деформируют и поляризуют поверхностные ионы адсорбента. Структура ДЭС адсорбированного вида мало отличается от ионного ДЭС, но адсорбированные потенциалопределяющие ионы и противоионы находятся в электролите. Схема образования ДЭС в процессе первичной адсорбции (по Д.А.Фридрихсбергу) приведена на рис.2.4.

Адсорбция ионов, образующих внутреннюю обкладку ДЭС, носит специфический характер. Чтобы прочно удерживаться на поверхности твердой фазы, они должны либо достраивать кристаллическую решетку, т.е. быть ионами ее составляющими или либо образовывать с ионами кристаллической изоморфными, решетки трудно Д.А.Фридрихсберг растворимые соединения. Эту специфическую адсорбцию рассматривает как типичную хемосорбцию, тогда как адсорбция противоионов внешней обкладки имеет электростатический характер [27].

ориентационный, формируется из дипольных молекул воды. Часть из них ориентируется и удерживается довольно прочно у поверхности твердой фазы, образуя слой прочносвязанной воды, отличающейся повышенными значениями плотности (1,2 - 2,0 г/см<sup>3</sup>), вязкости и упругости. Прочносвязанная вода в каолините замерзает при температуре -20°С, а в монтмориллоните - при -193°С [9]. Чем меньше размер частиц и пор, тем труднее в них вода. При Рис.2.4. Схема образования двойного замерзает находящаяся образовании прочносвязанной воды выделяется электрического слоя в процессе значительное количество тепла. Она



не первичной адсорбции.

растворяет ни солей, ни сахара, на чем основано определение ее объема в горных породах.

Другая часть молекул воды удерживается вблизи твердой фазы остаточными электростатическими силами и образует рыхлосвязанный слой, свойства которого близки к таковым у свободной ("гравитационной") воды. В частности, температура ее замерзания равна -1,5°C.

24

Следует обратить внимание на принципиальную разницу ионов внутренней и внешней обкладок ДЭС. Первые характеризуются химической определенностью, они образуют кристаллическую решетку или изоморфны с ней, прочно связанны с каркасом

решетки химическими связями. Ионы внешней обкладки могут быть любыми по своей природе, поскольку кулоновские силы не специфичны, и единственным требованием является электронейтральность всей системы в целом. Энергия взаимодействия этих ионов с твердой фазой значительно меньше, чем энергия химических связей в твердых телах. Она имеет порядок единиц ккал/ноль. Поэтому противоионы не только обладают значительной подвижностью, но и непрерывно обмениваются с ионами, находящимися в растворе. Любые изменения ионного состава и концентрации раствора приводят к процессам обмена ионов и изменениям состава внешней обкладки ДЭС, т.е. к вторичным адсорбционным процессам, означающим эквивалентный обмен противоионов.

При первичной адсорбции электролита из раствора в поверхностный слой переходят молекулы в целом, хотя при этом диссоциируют, образуя внутреннюю и внешнюю обкладки ДЭС.  $\stackrel{\bullet}{=}$   $\stackrel{\circ}{\circ}$   $\stackrel{\circ}{$ При первичной адсорбции электролита из Вторичный процесс - ионный обмен отличается тем, что из раствора в ДЭС уходит лишь один из

ионов, и одновременно происходит десорбция эквивалентного количества других ионов в раствор. Практически обмен ионов идет, как подчеркивает Д.А.Фридрихсберг, на любой твердой поверхности, находящейся в растворе электролита, поскольку все твердые тела в той или иной степени гетерополярны. Даже типично неполярный адсорбент – уголь при взаимодействии c кислородом воздуха или водой образует поверхностные (хемосорбционные) соединения - окислы, способные диссоциировать по основному или кислотному типу согласно следующим схемам.

В первом случае поверхность приобретает положительный заряд, во втором отрицательный. В обоих случаях возникнет ДЭС с внешней обкладкой, способной к обмену ионов, называемому в этом случае гидролитической адсорбцией, поскольку в результате обмена происходит, как при гидролизе, изменение рН среды [27]. Самородный углерод в виде угля, графита и других модификаций широко распространен в природе и, вероятно, по указанной причине играет значительную роль в процессах метасоматоза.

Адсорбционная способность определяется вытеснением рассматриваемым ионом (в эквивалентном количестве) противоионов из ДЭС. Еще в начале XX в. К.К.Гедройц установил, что в почвах и грунтах обмен катионов происходит в определенном порядке, и поместил катионы по адсорбционной способности в следующий ряд:

$$Fe^{3+}>Al^{3+}>Ba^{2+}>Ca^{2+}>Mn^{2+}>Mg^{2+}>K^{+}>NH_4^{+}>Na^{+}>Li^{+}$$

Адсорбционная способность увеличивается с возрастанием заряда иона, т.е. его валентности, а для равнозарядных ионов - с уменьшением радиуса гидратированного иона. При этом надо иметь в виду, что собственные радиусы ионов располагаются, по сравнению с гидратным радиусом, в обратном порядке.

Ион Н+ не занимает определенного места в ряду. Для почв, грунтов и многих других объектов он стоит перед  $Al^{3+}$ , тогда как для других ионитов он располагается в конце ряда. Дело в том, что в почвах и грунтах обменный комплекс образуется за счет диссоциации слабых кислот (поликремниевых, гуминовых), характеризующихся прочной связью кислотного остатка с Н (водородной связью). В то же время соли этих кислот обычно хорошо диссоциированы. Поэтому Н легко вытесняет все остальные катионы из внешней обкладки ДЭС и в почвах (при рН = 6,5) занимает около половины мест в обменном комплексе. Для ионитов сильнокислотного типа  $H^+$  не обладает высокой энергией связи и расположен в конце ряда среди одновалентных катионов. [27].

Ряд анионов следующий:

$$PO_4^{3-} > SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^-$$

И здесь ОН имеет особые свойства. Для слабоосновных ионитов ОН стоит в начале ряда (выше  $SO_4^{2-}$ ), тогда как для сильноосновных ионитов - в конце ряда. 26

Обменную способность пород характеризуют <u>емкостями обмена</u>: массовой, объемной и приведенной. <u>Массовая емкость</u> обмена — это число миллиграмм-эквивалентов обменных ионов на 0,1 кг сухой породы. Она меняется от 10 до 1500 мг-экв./кг. Обменная емкость - это число мг-экв. обменных ионов на 1 м<sup>3</sup> породы, а приведенная — отношение объемной емкости к коэффициенту пористости. Последняя меняется для песчано-алевритовых пород от 2 до 140 мг-экв./м<sup>3</sup> [9].

При натриевом обмене глины разбухают, монтмориллонитовые глины восьмикратно к первоначальному объему.

Емкость обмена в известной мере характеризует агротехническую ценность почвы. Для бедных подзолов она примерно на порядок меньше, чем для чернозема, отличающегося также тем, что в нем противоионами являются  ${\rm Ca}^{2+}$  и  ${\rm Mg}^{2+}$ . Торф обладает большой емкостью обмена, но в нем преобладают ионы  ${\rm H}^+$ , не представляющие интереса для растений, поскольку они сами его вырабатывают в процессе жизнедеятельности. Чтобы ввести катионы  ${\rm Ca}^{2+}$  и  ${\rm Mg}^{2+}$ , торф известкуют и обрабатывают аммиачной водой.

Гидротермальные растворы, несущие ионы тяжелых металлов из глубинных зон к поверхности Земли, встречаясь с алюмосиликатными породами, обменивают эти ионы, обладающие более высокой адсорбционной способностью, на ионы легких металлов. В результате породы обогащаются тяжелыми металлами [27].

Схема строения ДЭС, соответствующая современным теоретическим представлениям, развитым в 1910 г. в работах Ж.Гуи и Д.Чепмена, показана на рис, 2.5. Распределение ионов внешней обкладки определяется двумя противоположными тенденциями: электростатическим притяжением, удерживающим противоионы у поверхности твердой фазы, и тепловым движением этих ионов, выравнивающим их Устанавливающееся равновесное распределение характеризуется убыванием плотности электрических зарядов с удалением от границы фаз. Равновесные концентрации катионов и анионов, показанные на рис.2.5, соответствуют отрицательно заряженной поверхности. Слой раствора с меняющейся концентрацией ионов, прилегающих к поверхности, называется диффузным. Его толщина в зависимости от концентрации раствора и других причин меняется от десятых долей до сотен микрометров.

Вплотную к поверхности твердой фазы расположен плотный слой ионов, строение которого зависит от того, сохранилась ли гидратная оболочка ионов при их адсорбции или нет. Толщину плотного слоя d определяют как расстояние от поверхности (точнее, от центра тяжести зарядов внутренней обкладки) до плоскости, проходящей через центры ближайших к поверхности противоионов. Эту плоскость называют плоскостью наибольшего приближения ионов. Толщина d имеет порядок единиц ангстрем.

Потенциал  $\psi$  во внешней обкладке, отсчитанный от нулевого уровня, отвечающего глубине раствора, в плотном слов меняется линейно, а в диффузионном слое - экспоненциально. Если  $\psi_0$  - потенциал на поверхности твердой фазы,  $\psi_1$  - потенциал плоскости наибольшего приближения ионов, то в плотном слое

$$\Psi = \Psi_0 - (\Psi_0 - \Psi_1) \cdot x / d$$
,  $0 \le x \le d$ , (2.22) В диффузионном слое



ионов на различных расстояниях от

 $\Gamma$  –

поверхности;

потенциала.

$$\Psi = \Psi_1 e^{-x/\delta} \,, \tag{2.23}$$

распределение

при этом x расстояние от поверхности твердой фазы  $\delta$  - приведенная толщина диффузионного слоя.

При малых значениях  $\Psi_1$ , ДЭС ведет себя как плоский конденсатор с расстоянием между пластинами, равным  $\delta$ . Емкость такого конденсатора равна емкости реального диффузного слоя. Для величины  $\delta$  Д.А. Фридрихсберг дает выражение:

$$\delta = \frac{1}{ZF} \sqrt{\frac{\varepsilon RT}{8\pi C}} \qquad \delta = \frac{1}{2F} \sqrt{\frac{\varepsilon RT}{8\pi C}}$$
 (2.24)

из которого следует, что  $\delta$  зависит от заряда ионов и концентрации электролита С. При Z=1 и T=300°K толщина диффузного слоя составляет около 1 нм для C=0,1 моль/л; 10 нм для C=0,01 моль/л; 100 нм для C=10<sup>-5</sup> моль/л и около 1 мкм для чистой воды (C=10<sup>-7</sup> моль/л).

В разбавленных растворах диффузный слой простирается на расстояния порядка тысяч ионных радиусов в глубину раствора. В неводных, особенно в неполярных средах, где концентрации ионов ничтожны, значения δ могут достигать сотни и даже тысячи микрометров (для высокоочищенных углеводородов).

С ростом концентрации электролита потенциал  $\Psi_1$  уменьшается, и тем сильнее, чем выше валентность ионов Z. При этом происходит сжатие диффузного слоя. В пределе весь скачок потенциала приходится на плотный слой, тогда как, за его пределами, в растворе, свободный заряд диффузного слоя отсутствует. Тогда ДЭС приобретает структуру слоя Гельмгольца, в свое время (1879 г.) разработавшего первую количественную теорию ДЭС.

Непосредственно измерить потенциал  $\Psi_1$  технически невозможно. Зато доступны измерения другой, но близкой к  $\Psi_1$  величины электро-кинетического потенциала  $\xi$ , называемого кратко дзета-потенциалом. Об этой величине судят, наблюдая электрокинетические явления, происходящие при движении фаз относительно друг друга вдоль поверхности их раздела. Они обусловлены внешним электрическим полем или приводят к возникновению электрического поля. Дзета-потенциал определяют как потенциал границы скольжения фаз, отсчитываемый от уровня в жидкой фазе, достаточно удаленного от границы раздела. С теоретической точки зрения  $\xi$ -потенциал всегда меньше, чем  $\Psi_1$  -потенциал, но различие между ними невелико, особенно в разбавленных растворах.

Изучение электрокинетических явлений началось с открытия в  $1808\,$  г. профессором Московского университета Ф.Ф. Рейссом электроосмоса. т.е. переноса жидкости под действием постоянного электрического тока. Тогда же ученый обнаружил электрофорез - перемещение частиц дисперсной фазы в электрическом поле. Схемы его опытов показаны на рис. $2.6.\,$ В первом из них в средней части V -образного электролизера находился толченый кварц. Приложение к электродам напряжения (примерно  $100\,$  В) привело к перемещению воды в сторону отрицательного полюса. Разница уровней жидкости достигала  $20\,$ см. После выключения тока уровни становились одинаковыми.

Во втором опыте Ф.Ф.Рейсс погрузил во влажную глину две стеклянные трубочки, заполнил их водой и поместил в них электроды. После включения электрического тока наблюдалось .движение отрывающихся частичек глины в направлении положительного полюса.

ительного полюса. Рис.2.6. Схемы опытов Рейсса по электроосмосу Позже, во второй половине XIX (а) и электрофорезу (б) (по Д.А.Фридрихсбергу).

в., Г.Квинке обнаружил, что при фильтрации воды через пористую диафрагму возникает разность электрических потенциалов между двумя ее сторонами. Подобная разность потенциалов наблюдается между концами одиночного капилляра при протекании через него воды. Это явление,

обратное электрооомосу, получило название <u>потенциалов течения,</u> или <u>потенциалов</u> фильтрации.

Четвертое явление, обратное электрофорезу, открыл Ф. Дорн(1880). При оседании частиц кварца в воде регистрировалась разность потенциалов между двумя электродами, расположенными на разной высоте (рис.2.7). Это явление названо потенциалом оседания или потенциалом седиментации. Подобный эффект наблюдается и при центрифугировании суспензии.

По физическому смыслу, величина  $\xi$  - потенциала не должна зависеть от структурных параметров, включая размеры капилляров (до тех пор, пока радиус кривизны капилляра значительно превышает толщину диффузного слоя).

Для электроосмоса, согласно формуле Гельмгольца-Смолуховского, в системе единиц СГСЕ,

$$\zeta = \frac{4\pi \eta 6 \cdot v}{\epsilon \cdot J} = \frac{4\pi \eta \cdot v}{\epsilon \cdot \epsilon}$$
 (2.25)

где  $\eta$  - динамическая вязкость жидкости;  $\nu$  - ее объемная скорость;  $\epsilon$  - диэлектрическая проницаемость; E - напряженность внешнего электрического поля; J - сила тока;  $\sigma$  -

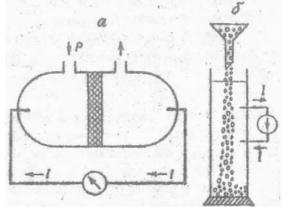


Рис.2.7. Схема возникновения токов и потенциалов течения (а) и оседания (б) (по Д.А. Фридрихсбергу)

электропроводность раствора; S - суммарная эффективная площадь поперечного сечения капиллярной системы. Объемная скорость жидкости связана с ее линейной скоростью W: v=w\*S.

Вывод формулы основан на следующих рассуждениях. Непосредственной причиной электроосмотического движения жидкости является напряженность электрического поля E, действующего вдоль границы раздела фаз.  $E = \Delta U/L$  где  $\Delta U$  - приложенная разность потенциалов между концами капилляра или сторонами диафрагмы; L - длина капилляра или толщина диафрагмы.

Линейная скорость жидкости пропорциональна напряженности поля E и обратно пропорциональна коэффициенту вязкости жидкости η. Отсюда

Коэффициент пропорциональности в последней формуле равен  $4\pi / \epsilon$ , так как потенциал U и объемный заряд q связаны тем же коэффициентом в уравнении Пуассона

$$\nabla^2 V = 4\pi q/\epsilon$$
. Таким образом,

и подставляют его значение в предыдущую формулу. В итоге получают формулу (2.25). 31

Аналогично выводится формула для потенциалов фильтрации. Они должны быть тем больше, чем больше ионов диффузного слоя вынесено из капилляра, т.е. чем больше  $\xi$  -потенциал и объемная скорость жидкости v. Кроме того, потенциалы фильтрации должны быть тем больше, чем больше приложенное давление P и меньше коэффициент вязкости жидкости  $\eta$ , а также чем меньше встречный электрический ток, пропорциональный электропроводности раствора  $\sigma$ . Значит,

Вновь вводя коэффициент пропорциональности  $4\pi/\epsilon$ , получаем уравнение Гельмгольца-Смолуховского для потенциала фильтрации:

$$\mathcal{L} = \frac{4\pi \Delta V \delta \cdot q}{8P} \tag{2.26}$$

Фактически удельная электропроводность в порах  $\sigma$  отличается от электропроводности в свободном растворе  $\sigma_v$  на величину поверхностной проводимости  $\sigma_s$ , так что в формулах (2.25) и (2.26) следует использовать значение

$$G = G_v + G_s \tag{2.27}$$

О природе поверхностной проводимости будет сказано далее.

<u>Электрофоретическая подвижность</u>, т.е. путь, который проходят частицы за 1 с при напряженности поля в 1 В/см,

$$u = \frac{86}{4\pi\eta}$$
 или  $f = \frac{4\pi \cdot p \cdot u}{8}$  (2.28)

Обычно и лежит в пределах 2-4 мкм/с.

Уравнение, описывающее <u>потенциалы оседания</u>, получают из формулы (2.26), считая, что Р представляет собой силу тяжести, действующую на частицы, взвешенные в жидкости. При сферической форме частиц сила

где d - плотность частиц;  $d_0$  - плотность жидкости;  $\nu$  - число частиц в единице объема; l - высота столба между электродами. В итоге уравнение Смолуховского имеет вид

$$\frac{\mathcal{L}}{\mathcal{L}} = \frac{3 \cdot \mathcal{L} \cdot p \sigma}{\mathcal{L} \cdot (d - d_0) g y}$$
(2.29)

Значения  $\xi$ , найденные различными методами, в общем, хорошо согласуются между собой. Для силикатных горных пород характерны положительные значения  $\xi$  -потенциалов, возрастающие с уменьшением концентрации раствора от 30 до 100 мВ. В специальных опытах И.И. Рокитянский, вводя в раствор четырехвалентные катионы тория, добивался изменения знака  $\xi$  -потенциала во влагонасыщенном кварцевом песке в пределах - 90... + 80 мВ [21]. Для карбонатных пород характерны отрицательные значения  $\xi$  -потенциала, в среднем, примерно -35 мВ.

Изменения потенциалов ДЭС обусловлены процессами во внутренней или во внешней обкладке. Первый случай рассмотрен выше при обсуждении адсорбционного вида ДЭС. Второй связан с возможностью сверхэквивалентной (специфической) адсорбции противоионов во внешней обкладке под действием дополнительных вандерваальсовых (не кулоновских) сил.

Такой способностью обладают, например, многовалентные катионы алюминия и железа, поляризующие твердую фазу. При этом ДЭС приобретает сложную трехслойную структуру, показанную на рис.2.5.

Поверхностная проводимость возникает в капиллярных системах вследствие того, что в результате адсорбции ионов суммарная их концентрация в подвижной часта ДЭС превышает таковую в свободном растворе. Как подчеркивает Д.А.Фридрихсберг [27], поверхностная проводимость не является удельной электропроводностью поверхностного слоя, а представляет собой избыток электропроводности, обусловленный избытком противоионов и как бы размазанный по всему объему капилляров.

В высокодисперсных системах, заполненных разбавленным раствором, коэффициент эффективности, равный отношению  $\sigma/\sigma_v$ , во многих случаях достигает

высоких значений - до 100 и более. Поверхностная проводимость играет большую роль в горных породах. Ею можно объяснять сохранение заметной электропроводности мерзлыми грунтами.

В постоянном электрическом поле происходит направленный перенос ионов. Доля общего тока, приходящаяся на тот или иной вид ионов, характеризует их числа переноса, т.е. парциальную долю тока. Сумма чисел переноса всех ионов, находящихся в растворе, очевидно, равна единице. Если ионы внешней обкладки ДЭС составляют заметную долю от всех ионов в капиллярной системе, то в этой системе наблюдаем изменение чисел переноса по сравнению со свободным раствором, обусловленное неравным участием ионов ДЭС в переносе электричества. Диафрагмы, изменяющие числа переноса ионов, называются электрохимически активными или ионоселективными. Прохождение тока через такие диафрагмы приводит к изменению концентрации ионов и концентрации раствора по обе стороны диафрагмы, принимающей противоионы, наблюдается увеличение концентрации раствора, а с анодной стороны, посылающей противоионы - уменьшение концентрации. Это явление используется для процесса электродиализа, т.е. для очистки коллоидных растворов от электролитов и опреснения соленой воды с помощью электрического тока.

Изменение концентрации электролита в результате прохождения тока через капиллярную систему порождает концентрационную поляризацию этой системы, вследствие чего возникает вторичная э.д.с., довольно медленно спадающая после выключения первичного поля. Эта э.д.с., называемая мембранным потенциалом, создает вторичное поле, направленное против первичного поля и выравнивающее ионные потоки. Таков, вероятно, основной механизм электрохимической поляризации горных пород, используемой в геофизическом методе вызванной поляризации [10].

Изменения чисел переноса свойственны не только диафрагмам с жестким каркасом, но и суспензиям, золям и эмульсиям, т.е. всем дисперсным системам.

Дробление и истирание твердых пород под действием сил морского прибоя, ледников, текучих вод и ветра, раскалывание пород по трещинам при замерзании находящейся в них воды - все это приводит к накоплению обломочными горными породами свободной поверхностной энергии за счет внешней механической работы указанных сил и к интенсивному проявлению в них коллоидных свойств. Высокодисперсными включениями различных примесей характеризуются многие минералы. Например, рубин представляет собой коллоидный раствор хрома или золота в окиси алюминия. Размер включений часто влияет на цвет минерала. Включения золота размером 50 нм дают синий цвет, размером 20 нм - красный.

Капиллярное поднятие воды в грунтах и почвах обеспечивает существование растительного покрова на Земле. Высота подъема воды зависит от радиуса капилляров. Д.А.Фридрихсберг приводит следующие данные.

 Радиус капилляров......
 1 мм
 1 мкм
 0,1 мкм
 1 нм

 Высота подъема воды.....
 1,5 см
 15 м
 150 м
 15 км

Как было отмечено выше, многие минералы и породы характеризуются весьма тонкими порами и ярким проявлением капиллярных свойств. С другой стороны, разрушение капилляров, например, при пахоте и бороновании почв, предохраняет нижние слои почв от высыхания.

Фильтрация воды через горные порода порождает значительные электрические поля - десятки мВ/м. Фильтрация нефти и газа, по причине их очень низкой электропроводности, - к полям на много порядков интенсивнее (при сопоставимом давлении). Отстаивание нефтяных эмульсий приводит иногда к напряжениям в тысячи вольт, и в результате - к пожарам и взрывам. Потенциалы оседания являются одной из

причин грозовых разрядов в атмосфере и, вероятно, играют определенную роль в седиментации осадков и образовании горных пород.

34

### 2.3. Потенциалы растворения и кристаллизации минералов

Эти явления изучены пока слабо. О том, какой может быть кристаллизационная разность потенциалов (КРП), говорят опыты, выполненные А.М.Мельниковой [16]. Она изучала КРП, возникающую при кристаллизации воды. Одним электродом служил охлаждаемый металлический блок, на котором начиналась кристаллизация воды. Другой электрод, массивный или ив проволоки, свернутой спиралью, помещался в верхней части сосуда с замораживаемым раствором. Кристалл рос снизу вверх со скоростью, обратно пропорциональной квадратному корню из времени, прошедшего с начала кристаллизации льда. Измеряли напряжения между электродами или ток, протекающий через внешнее сопротивление (рис.2.8). Опыты показали следующее.

а) При кристаллизации разбавленных водных растворов электролитов возникает КРП, достигающая десятков вольт (табл.2.2). В чистой воде с удельный сопротивлением не менее  $10^5$  Ом м, а также в растворах щелочей и кислот подобный эффект не наблюдался. 35

Таблица 2.2 Максимальные значения кристаллизационной разности потенциалов (по А.М. Мельниковой)

Примесь	Концентрация исходного раствора, моль/я		Δ Ψ <sub>max</sub> , B
(NH <sub>4</sub> )2003	I,5·10 <sup>-5</sup>		+214
Na2804	5.10-2		+22
NaHSO4	-"-		+8
K2804	-"-,		+8
ZnF2	-"- '		-28
NiF	_"-		-32
KF	-4-		-40
NaF	-"-		-44
Na2003	-"-		-70
Концентрация в исходном растворе, 10-6 моль/л	Концентрация ионов в кристалле, 10-6 моль/л		ΔΨ <sub>Max, B</sub>
	K+	P-	max, D
20	5,6	10	-40
200	43	50	-15
2000	880	80	-3
рН исходного раствора NaF с концентрацией 2-10 <sup>-5</sup> моль/л	Добавка, моль/л	рН расплав- ленного льда	Δ Ψ <sub>мах, В</sub>
7,68	10-5 NaOH	6,17	-90
5,62	нет	5,38	-46
5,07	10 <sup>-5</sup> HF	5,10	-14
4,82	2-10 <sup>-5</sup> HJF	4,82	-6

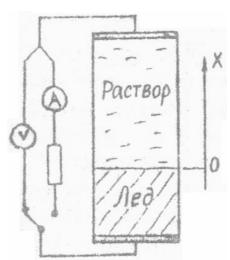


Рис.2.8. Схема измерительной ячейки для исследования кристаллизационной разности потенциалов (по А.М.Мельниковой)

36

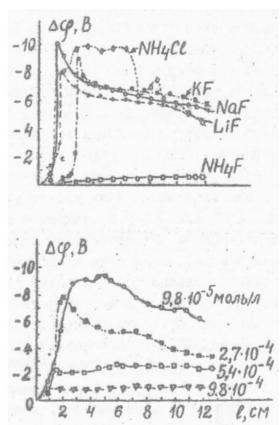
б) С началом кристаллизации напряжение в течение нескольких десятков минут (примерно до часа) возрастало, пока толщина кристалле льда не достигала 1-2 см, затем довольно

медленно спадало (рис.2.9).

- в) Максимальное значение и знак КПР зависели от состава ионной примеси в исходном растворе (табл.2.2.) и коррелировали с разностью концентраций катиона и аниона примеси во льду.
- г) Концентрации примеси, оптимальные для КРП, составляют, в зависимости от состава электролита, от  $10^{-5}$  (для фтористого, хлористого, бромистого и йодистого аммония) до  $10^{-5}$

<sup>3</sup> моль/л (для тех же галогенидов лития, натрия, калия, цезия). При меньшей концентрации примеси число носителей электрического заряда, участвующих в создании КРП, слишком мало, а при большей концентрации количество примеси, поступающей в кристалл, вскоре после начала кристаллизации превосходит предел растворимости этой примеси во льду, кристалл портится, приобретая ячеистую структуру, и условия отбора ионов, приводящих и формированию КРП, нарушается.

- д) Оптимальная скорость кристаллизации находится в пределах  $10^{-4}$  ...  $10^{-2}$  см/с. При малой скорости роста КРП возрастает очень медленно и не достигает максимального значения, когда замерзает почти весь раствор в сосуде. При слишком большой скорости начинается дендритный рост, кристалл растет мутным.
- е) Толщина заряженного слоя в кристаллизующемся расплаве оценивается А.М.Мельниковой в несколько сотых сантиметра, ж) Концентрация катионов и анионов примеси в кристалле меньше, чем в исходном растворе; при относительно малой концентрации примеси содержание в кристалле катионов К<sup>+</sup> меньше, чем анионов А<sup>-</sup>, а при большой концентрации примеси, наоборот, катионов К<sup>+</sup> больше, чем анионов А<sup>-</sup>.
- з) Уменьшение рН исходного раствора и расплавленного льда приводят к уменьшению абсолютного значения КРП (знак ее в использованном растворе NaF был отрицательным).



Изменение Рис.2.9. разности потенциалов между фазами Δφ c увеличением толщины кристалла 1, при постоянной скорости  $v = 5 \cdot 10^{-4}$  см/с: а для растворов различных фторидов, концентрация исходного раствора  $C=2.5\ 10^{-4}\ \text{моль/л};\ б- для растворов$ при разных значениях C (по А.М.Мельниковой)

Таким образом, КРП обязана своим появлением перераспределению носителей зарядов, прежде всего ионов воды Н<sup>+</sup> и ОН<sup>-</sup>, а также ионов примеси. Система, содержащая 4 иона, сложна для теоретических расчетов. Вычисленные А.М.Мельниковой значения КРП оказались на два порядка меньше, чем полученные в опытах. Ясно только, что на КРП влияют посторонние частицы, находящиеся в расплаве перед фронтом роста кристалла. Заряд, захваченный в твердую фазу в начале кристаллизации, перемещается вслед за фронтом роста кристалла и образует в нем диффузный электрический слой толщиной порядка сотых долей сантиметра. Максимальные значения КРП достигаются, когда толщина кристалла достигает I см, а стационарные значения - когда толщина составляет несколько десятков сантиметров и когда в кристалле достигнуто стационарное распределение примеси.

Известно, что расплавы диэлектриков содержат ионы, которые не включаются непосредственно в структуру кристалла, а предварительно испытывают те или иные преобразования. Но встречаются и такие ионы, которые захватываются кристаллом целиком, приводя к нарушению стехиометрии кристалла и к дефектам его структуры. В любом случае, обнаруженные КРП означают существование в кристалле макрополя напряженностью в тысячи вольт на сантиметр. Стационарное распределение зарядов и электрического поля, соответствующее текущей концентрации ионов около фонта роста

кристалла, расчетам А.М.Мельниковой, примерно равно c. 1 Вместе c тем, стационарное распределение примеси в диффузном слое, и тем более во всем кристалле, достигается примерно за 10000 с, таков же порядок времени действия КРП.

Разность потенциалов растворения солей изучал И.А.Хайретдинов [29]. Электродами служили платиновые сетки в форме чашек. В одну из них помещали 0,1 г исследуемой соли. Между электродами находилась полоска фильтровальной из бумаги, смачивали которую дистиллированной водой. Измерения проводили в течение 3-4 ч с помощью высокоомного вольтметра (c входным сопротивлением 100 МОм или 1 ГОм). Электроды промывали в чистой воде и чистили в крепкой азотной кислоте. добиваясь, собственных чтобы разность

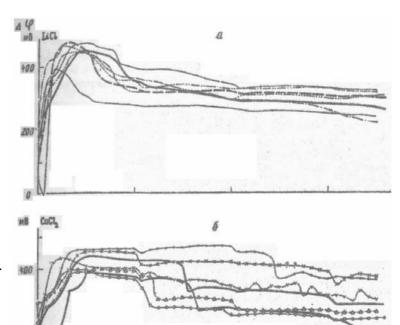


Рис.2.10. Зависимость разности потенциалов растворения от времени для хлоридов относительно воды (по И.А.Хайретдинову): а - для LiCl аналогичные зависимости для NaCl (300-400 мВ) и КСL (200-300 мВ); б - для CaCl<sub>2</sub>; аналогичные зависимости для BaCl<sub>2</sub>,CuCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, MnCl<sub>2</sub>

потенциалов электродов не превышала 10 мВ. Исследовали хлориды лития, калия, натрия, рубидия, цезия, кальция, стронция, бария, меди, цинка, никеля, кобальта, марганца, железа, олова и ряд других соединений. При растворении солей разности потенциалов между электродами превышали 50 мВ, чаще всего составляли 200-300 мВ, а иногда достигали 840 и даже 930 мВ (для  $Na_2S$  и  $K_2Cr_2O_7$ ). Характерные временные зависимости (в данном случае для NaCl) по нескольким повторным измерениям показаны на рио.2.10. Как и в случае кристаллизации, разность потенциалов растворения сначала возрастает, достигает максимума (через 20-30 мин), а затем медленно спадает. Разброс значений от опыта к опыту обычно составлял 20-30 мВ.

Кроме того, измеряли ревности потенциалов между парами растворяющихся солей, помещенных в две платиновые сетки-электрода. Эти разности потенциалов менялись от - 1520 MB для пары  $PbO_2 - Na_2S$  до +1240 MB для пары  $Na_2S - CuCl_2$ .

Полученные данные еще не вполне ясны. Говоря словами автора, "электрохимические процессы на поверхности твердых тел, на их границе, с водным раствором, сложны, и их трудно охарактеризовать однозначно" [29, с.42].. 40

#### 2.4. Потенциалопределяющая роль природных вод

Изменения химического состава и циркуляция подземных вод являются одним из главных условий возникновения и существования естественных электрических полей на сульфидных и других рудных месторождениях. Э.д.с. рудного тела образуется в результате воздействия на него потенциалопределяющих факторов, ведущими из которых служат концентрации водородных и сульфидных ионов, а также ионов буферных окислительно-восстановительных систем. Значение э.д.с. определяется диапазоном

изменения потенциалопределяющих факторов в пределах залегания рудного тела, т.е. градиентом изменения факторов и размерами тела.

Значения рН для природных вод колеблются от 0,45 до 8-11,5 [24]. Наиболее низкие значения рН (до 3) связаны с присутствием свободной серной кислоты. Понижение рН до 6,5 может быть обусловлено органическими кислотами и углекислым газом. Для нейтральных вод (рН=6.5 ... 8.5) характерно присутствие гидрокарбоната кальция  $Ca(HCO_3)_2$ . Присутствие соды ( $Na_2CO_3$  или  $NaHCO_3$ ) повышает рН до 8,5...10,5, Наиболее высокие значения рН (до 11,5) встречены в некоторых термальных водах.

Сероводород (ионы HS<sup>-</sup>) в подземных подах накапливается, главным образом, в результате процессов восстановления сульфатов и биохимических процессов. Сульфидные ионы образуются также в результате взаимодействия разбавленной серной кислоты с первичными рудами и за счет растворения сульфидов в бескислотной обстановке. Растворимость сульфидов в водных растворах возрастает с увеличением температуры (например, у пирита примерно в 10 раз при температуре 25 и 350°С). Большую роль при этом играют значения рН и ионный состав растворов.

Окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) подземных вод определяется, главным образом, присутствием ионов, способных менять свою валентность, и концентрацией растворенного кислорода. Двух- и трехвалентными могут быть катионы железа, никеля, кобальта. Катионы марганца могут быть двух-, трех-, четырехвалентными, хрома - трех-, шестивалентными, ванадия - трех-, четырех-, пятивалентными, титана - трех-, четырехвалентными, молибдена - пяти-, шестивалентными, урана - четырех-, шестивалентными, меди - одно-, двухвалентными, свинца - двух-, четырехвалентными. Особую роль играют ионы серы, валентность которых может быть равной  $2^-$ , 0,  $6^+$ , и мышьяка с возможной валентностью  $3^-$ ,  $3^+$ ,  $5^+$ .

В водах сульфидных месторождений основное значение имеют системы

а также концентрация кислорода.

ОВП в природных водах изменяется в относительно небольших пределах, определяемых величиной рН (В. Латимер, 1954):

Среда	Реакции	ОВП, В
Кислая	$2H_20 = 0_2 + 4H^+ + 4e^-$ $2H^+ + 2e^- = H_2$	+1,229
Нейтральная	$2H_2O = 0_2 + 4H^+ + 4e^-$ $2H^+ + 2e^- = H_2$	+0,815
<b>РЕМИРОК</b>	$40H^{-} = 0_{2} + 2H_{2}0 + 4e^{-}$ $H_{2} + 20H^{-} = 2H_{2}0 + 2e^{-}$	

Значения ОВП выше или ниже приведенных невозможны, иначе должно происходить разложение воды.

Результаты измерений электродного потенциала на границе рудного тела и вмещающей среды (график I) и ОВП (Eh) в подземных водах, которые провел Е.А.Сергеев в 1936 г. на Зыряновском полиметаллическом месторождении, показаны на рис.2.11. Наибольшее изменение обеих величин происходит на глубине 150-190 м, отвечающей верхней области первичных сульфидных руд. Оба потенциала меняются примерно на 0,2 В.

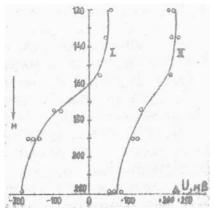


Рис.2.11. Изменения скачка потенциала на границе рудного тела (I) и окислительновосстановительного потенциала (II) в зависимости от глубины (по E.A.Сергееву).

Зависимость ОВП от рН М.Сато [24] выразил в виде двух предельных формул:

Eh\* 0,859 - 0,0591 pH, Eh» 0,221 - 0,0591 pH.

На практике значения ОВП [24] составляют: для кавказских минеральных вод -0,185 ... +0,33 B, для тбилисских термальных вод -0,077 ... +0,368 B, для подземных вод Средней Азии -0,48 ... +0,55 B, для вод месторождений Рудного Алтая +0,2 ... +0,65 B.

Величина ОВП прямо пропорциональна концентрации растворенного в воде кислорода, причем, по данным А.В.Щербакова [24], коэффициент пропорциональности равен 0,75 В/(мг/л). Кислород, благодаря непрерывной циркуляция вод, проникает на значительную глубину, ниже верхнего уровня подземных вод. Нижняя граница зоны окисления характеризуется значением Eh = +0.25 В и средним содержанием кислорода (3,5 мг/л).

Сероводород, в зависимости от pH, в подземных водах присутствует в виде растворенного газа  $H^2S$  или

сульфидных ионов HS $^-$ , При pH <7 основной формой является молекулярные газ, а при pH > 7 -гидросульфидные ионы. Уменьшение концентрации этих ионов от 45 до 1,6 мг/л приводит к изменение OBП с -0,16 до +0,435 В [24].

Зависимость ОВП от содержания сероводорода C, исходя из данных A.B. Щербакова, можно аппроксимировать формулой:

$$Eh = -0.15 + \frac{25}{1 + 0.1 - C}$$

где Eh выражен в вольтах, C - в мг/л. Потенциалу Eh=0 соответствует концентрация сероводорода, равная 7 мг/л. При C=0, Eh=0,1 B; тогда OBП определяется другими факторами.

Концентрация ионов железа меняется в широких пределах. При низких значениях pH ( < 2) содержание Fe<sup>3+</sup> достигает 14 г/л, а ионов Fe<sup>2+</sup>47 г/л. При pH=2 ... 2,7 начинается осаждение гидрата окиси железа, и при больших значениях pH встречаются лишь микроколичеотва железа в растворе. Судя по расчетам Б.Мезона [24], концентрация ионов Fe<sup>3+</sup> составляет  $10^{+14}$  моль/л при pH =7. Ионы Fe<sup>2+</sup> могут находиться в воде в более значительных количествах до pH < 7. При pH > 7 они осаждаются в виде гидратов закиси железа.

Зависимость  $OB\Pi$  от содержания железа и pH раствора при температуре  $I8^{\circ}C$  выражается формулой:

Для децинормального раствора закисного железа ОВП составляет +0,492 В при рН = 3,5 и -0,020 В при рН=6,12.

Присутствие посторонних ионов влияет на ОВП системы  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ . При отношении концентраций ионов железа, близком к единице, увеличение концентрации серной кислоты от 0,5 до 10 моль/л приводит и увеличению ОВП от +0,679 до 0,699 В. При таком же изменении содержания соляной кислоты ОВП меняется от +0,71 до +0,63 В.

Исследования химического состава вод колчеданных месторождений Урала показали наличие в них свободной серной кислоты и катионов закисного железа, окисного железа, алюминия, меди и др. Нижний предел рН составляет 0,45. Содержание  $\mathrm{Fe}^{3+}$  достигает 14 г/л,  $\mathrm{Fe}^{2+}$  60 г/л,  $\mathrm{S0_4}^{2-}$  - 133 г/л. Правда, подобный состав характерен лишь для зоны окисления. В глубинных водах рН возрастает до 8-9 и возможно накопление

сероводородных ионов до 1-10 мг/л. Максимальные значения ОВП в зонах окисления достигают +0.86 B, а минимальные в глубинных зонах -0.5 B.

Потенциалопределяющее значение могут иметь концентрации тяжелых металлов в воде. Полученное в зоне окисления медноколчеданных месторождений максимальное содержание меди в кислых водах достигло 6,6 г/л. Его достаточно, чтобы определять потенциал сульфидов в кислой среде. В щелочной среде содержание меди не может быть большим и влияющим на электродный потенциал сульфидных руд.

<u>На полиметаллических месторождениях</u>, сложенных галенитом, сфалеритом, пиритом, халькопиритом и другими более редкими минералами, химический состав вод формируется в результате процессов химического окисления сульфидов и электрохимического растворения электроотрицательных минералов (см. ряд электродных потенциалов сульфидов), слагающих руды.

При химическом окислении галенита на поверхности кристаллов образуется пленка из плохорастворимого сульфата свинца (англезита):

которая предохраняет галенит от дальнейшего окисления и делает его роль в формировании состава вод незначительной.

Сфалерит, напротив, легко окисляется и обогащает вода ионами цинка и  ${\rm SO_4}^2$ .

Окисление халькопирита и пирита в присутствии галенита и сфалерита происходит степени, на медноколчеданных месторождениях, чем электрохимических причин, которые будут рассмотрены в разд.4. По тем же причинам растворение (и окисление) сфалерита и галенита ускоряется. Свободная серная кислота на полиметаллических месторождениях почти не образуется, и значения рН остаются сравнительно высокими: от 3,0 до 8,35. Содержание ионов железа не превышает единиц мг/л. Поэтому буферные окислительно-восстановительные системы, как правило, не образуются, и ОВП не превышает +0,56 В. Содержание ионов меди и свинца не превышает единиц мг/л. Напротив, концентрация ионов цинка может быть значительной до 3,5 г/л и существенно влиять на электродный потенциал руд. В глубинных зонах условия на полиметаллических месторождениях примерно такие же, что и на медноколчеданных.

На меднопорфировых месторождениях, представленных пиритом, халькопиритом и молибденом, подземные воды в зоне окисления обогащаются серной кислотой, понижающей значение pH, катионами меди и железа и анионами  ${\rm MoO_4}^{2^-}$  На месторождениях Коунрад, Бощекуль, Бесшокы-Южное нижний предел pH вод составляет 2,5-2,9. Он соответствует участкам с преобладающей пиритовой минерализацией. Содержание железа в водах составляет сотни, а меди - единицы и десятки мг/л. Здесь действуют те же потенциалопределяющие факторы, что и на медноколчеданных месторождениях.

На сульфидных медно-никелевых месторождениях действуют процессы химического окисления и электрохимического растворения пирротина, халькопирита, пентландита и пирита. Воды обогащаются сульфатами железа, никеля и меди, а иногда свободной серной кислотой. В зоне окисления месторождений Кольского полуострова и Норильска воды имеют малую минерализацию (до 0,3 г/л) и слабокислую реакцию (рН от 4 до 7). Максимальные концентрации меди достигают 0,24 мг/л, никеля - 2,27 мг/л. Электрохимические процессы ускоряют растворение пирротина и пентландита, но замедляют окисление халькопирита и пирита. Содержание железа в водах составляет обычно сотые-десятые доли мг/л, а ионов  $SO_4^{2-}$ - до 80...1000 мг/л. Здесь потенциалопределяющими факторами являются рН и концентрация сульфидных ионов. Окислительно-восстановительные системы типа  $Fe^{2+}$ /  $Fe^{3+}$  не образуются. Содержание

ионов меди и железа слишком мало, чтобы практически влиять на потенциал сульфидных руд.

45

На мышьяково-колчеданных месторождениях химический состав вод связан с окислением арсенопирита, пирита и пирротина. Большое значение имеет также химическое окисление и электрохимическое растворение шмальтина, леллингита и раммельсбергита (арсениды железа, никеля и кобальта). В результате понижается рН вод и возрастает содержание в воде свободной серной кислоты и ионов мышьяка, железа, кобальта и никеля. В присутствии шмальтина и раммельсбергита растворение пирита и, возможно, арсенопирита замедляется. Мышьяк накапливается в воде в форме ионов  $HAsO_4^{2-}$  и  $HAsO_3^{2-}$ . Его концентрации достигают 0,5 мг/л и более. Содержание железа, меди, кобальта  $\pi$  никеля составляет десятые и сотые доли мг/л. Значения рН - от 6,2 до 7,7. Пониженные значения рН (до 3) встречаются лишь там, где в рудах пирит преобладает над арсенопиритом.

Таким образом, в близповерхностных условиях основным потенциалопределяющим фактором является значение рН. В глубинных условиях возможно существование сложной окислительно-восстановительной системы, состоящей из ионов серы и мышьяка различной валентности (мышьяк может быть представлен ионами  $\operatorname{As}^{3-}$ ,  $\operatorname{As}^{3+}$ ,  $\operatorname{As}^{5+}$ ).

<u>На сульфидно-касситеритовых месторождениях</u> в состав руд входят галенит, сфалерит, пирит, арсенопирит, халькопирит, пирротин, касситерит, станнин и другие минералы. Электрохимическое растворение галенита и сфалерита в некоторой степени сдерживает окисление пирита и других электроположительных минералов. Значения рН относительно устойчивы (6,4...7,6). Содержание меди, цинка и железа, в среднем, составляет десятые доли - единицы мг/л. Ведущими факторами являются значения рН в зоне окисления и концентрация сульфидных ионов в нижних зонах месторождений.

Для месторождений всех типов распределение потенциалопределяющих ионов - в зависимости от климата, геоморфологических условий, трещиноватости и химической активности рудовмещающих пород, В более теплых районах окисление происходит быстрее, чем в холодных. При высоком уровне подземных вод окисление сульфидов замедляется. Но и в особо засушливых районах, где уровень подземных руд находится на большой глубине, часто отсутствует ионная среда, необходимая для электрохимических процессов. При относительно небольшой скорости водообмена зона выветривания обогащается продуктами окисления первичных руд и по составу вод значительно отличается от нижних горизонтов месторождений. При высокой скорости водообмена продукты окисления сульфидов не успевают накапливаться, и вертикальная изменчивость состава вод оказывается небольшой.

В условиях очень слабой скорости водообмена формируются воды с высокой минерализацией, при которой растворы становятся буферными. Роль продуктов окисления сульфидов при этом снижается.

Большое значение имеет динамика кислорода и подземных вод. В зоне аэрации, расположенной выше уровня грунтовых вод, преобладает вертикальное капиллярное движение воды и свободное проникновение кислорода к рудным телам. Скорость движения вод составляет 1...25 м/сутки. Воды обычно нейтральные, слабо минерализованы и имеют гидрокарбонатный состав (до 10...14 мг/л). Значения ОВП превышают +0,3 В. Здесь сильно развиты процессы физического и химического выветривания, однако высокая скорость циркуляции вод приводит к выравниванию химического состава и потенциалопределяющих факторов в пределах рудных тел.

В зоне грунтовых вод, расположенной выше местного базиса эрозии, происходит интенсивная циркуляция подземных вод как пластового, так и трещинного типов в горизонтальном и вертикальном направлениях (скорость воды составляет 5...80, а иногда

до 250 м/сутки). Воды этой зоны, соответствующей геохимической зоне окисления месторождений, обычно слабо минерализованы и обогащены кислородом. Характерными ионами являются  $HCO_3^-$ , в меньшей степени  $-SO_4^{2-}$  и СГ, ОВП превышает +0,25 В. На состав вод значительно влияет окисление сульфидов.

Глубинные воды имеют относительно стабильный состав. Содержание кислорода здесь невелико, окисление сульфидов не происходит. Химический состав формируется за счет химического и электрохимического растворения первичных руд, которое приводит к увеличению содержания ионов металлов и серы низкой валентности ( $HS^-$ ,  $S^2$ -,  $S^0$ ). Здесь вода имеет восстановительные свойства.

Высокому градиенту электрохимического потенциала способствуют вмещающие породы силикатного состава. Напротив, магматические и осадочные породы, содержащие хотя бы прожилки карбонатного состава, и тем более карбонатнокальциевые породы, нивелируют химический состав циркулирующих в них подземных вод и снижают изменчивость электродного потенциале находящихся в них руд.

Присутствие графитизированных пород уменьшает ОВП подземных вод.

# 2.5. Формальная теория геоэлектрохимических явлений. Системы дифференциальных уравнений и граничных условий

Теоретическая геоэлектрохимия увязывает между собой теорию электромагнитных полей и теорию электрохимических процессов на контактах электролитов с электронными проводниками и с изоляторами. В отличие от классической физической химии, объектом исследований которой являются среды, в которых происходят электрохимические процессы, в геоэлектрохимии, помимо таких процессов в дисперсных геологических средах, рассматриваются электрические и иногда магнитные поля, возникающие в пространстве, окружающем поверхности или объемы, содержащие электродвижущие силы.

В теоретической геоэлектрохимии объединяются уравнения электромагнитного поля Максвелла, уравнения массопереноса и уравнения электрохимической кинетики [3; 13; 20]. Устанавливается количественная взаимосвязь измеряемых электрических параметров (напряжения и силы тока) с вещественным составом и геометрическими, иногда также механическими, характеристиками геологических тел. Используемые при этом параметры до определенных пор носят несколько абстрактный "феноменологический" характер и лишь изредка доходят до отображения конкретных химических реакций.

Теоретическая геоэлектрохимия - это теория первичных электрических полей, порождаемых естественными электрохимическими процессами в геологических средах, и одновременно теория вторичных электрических полей, порождаемых взаимодействием первичных электрических токов с теми же геологическими средами. Процессы взаимодействия бесконечно сложны, так же как сложны сами природные вещества и их электрохимические преобразования. Решение даже относительно простых прямых задач наталкивается на значительные математические трудности. Но еще сложнее обратные задачи, например, химическое истолкование наблюдаемых электрических явлений.

В зависимости от измеряемых величин геоэлектрохимические методы можно разделить на электрические и геохимические. В первых непосредственно регистрируют только электрические параметры, по которым судят о вещественном (минеральном или химическом) составе и строении геологических тел. Среди них:

- а) метод естественной поляризации или естественного электрического поля (ЕП),
- б) метод вызванной поляризации (ВП),

47

в) метод поляризационных кривых (ПК) или вольт-амперных характеристик.

Во второй группе методов регистрируют концентрацию тех или иных веществ, возникавших или перемещаемых под действием природных или искусственно создаваемых электрических токов:

- а) метод гальванического растворения сульфидов и образования гидрогеохимических ореолов тяжелых металлов,
- б) метод частичного извлечения металлов (ЧИМ). являющийся частным случаем метода <u>геоэлектрохимического извлечения металлов</u> (ГИМ), разрабатывающийся Ю.С.Рыссом в качестве средства добычи металлов из земных недр.

Электрические поля определяются положением и временным поведением их источника (электрических зарядов или диполей), а также электрическими свойствами окружающего пространства. Электрические свойства описываются прежде всего величиной электропроводности среды образованием образ

$$S = P \sum_{i=1}^{N} \left( \mathbb{E}_{i\kappa} u_{i\kappa}^{C} c_{i\kappa} + \mathbb{E}_{ia} u_{ia}^{C} c_{ia} \right)$$
(2.30)

где Z - валентность; u - подвижность; c - концентрация катионов (индекс к) и анионов (индекс а ) или каждого i-компонента среды; N - общее число рассматриваемых компонентов.

Электропроводность зависит от электрохимических параметров. И с этой точки зрения, широко распространенный геофизический метод сопротивления тоже можно отнести к числу геоэлектрических.

На границе фаз, имеющих разные свойства, как отмечено в п.2.2, возникает двойной электрический слой (ДЭС), который численно характеризуют плотностью дипольных электрических моментов на единицу поверхности раздела фаз  $M_S$ . Переход через границу фаз сопровождается скачком потенциала  $dU_S$ , который связан с  $M_S$  простым соотношением (в СИ):

$$\Delta V_{s} = M_{s}/\mathcal{E}_{o} \tag{2.31}$$

где  $\epsilon_0$  - электрическая постоянная (диэлектрическая проницаемость вакуума), равная 8,85  $10^{-12}~\Phi/\mathrm{M}$ ,

Скачок потенциала создается под влиянием внешних естественных физикохимических воздействий, формально объединяемых в некоторый потенциалобразующий фактор  $\beta$ , так что

$$\Delta U_{S} = \mathcal{B} \tag{2.32}$$

Если этот фактор есть величина постоянная для всей граничной поверхности, то ДЭС имеет постоянную плотность дипольных моментов и внешнего электрического поля не создает (теорема Гаусса). Если потенциалобразующий фактор меняется в пределах граничной поверхности, так что имеется некоторый отличный от нуля его пространственный градиент, то возникающая разность скачков потенциала становится электродвижущей силой ЕП, порождающей в окружающем проводящем пространстве внешнее электрическое поле с напряженностью  $\vec{E}_{EII}$  (и электрический ток с плотностью, согласно закону Ома,  $\vec{J} = \boldsymbol{\sigma} \cdot \vec{E}_{EII}$ .

Электрическое поле в земле можно также создать искусственно, подключив специально сделанные заземления (электроды) к генератору постоянного или переменного тока. Тогда возникает электрическое поле  $\vec{E}$ , вектор которого, очевидно, равен сумме векторов естественного и искусственного полей. В свою очередь, искусственное поле состоит из первичного поля  $\vec{E}_0$ , созданного заземлениями сразу после

подключения к ним генератора, и вторичного поля ВП  $\vec{E}_{B\Pi}$ , созданного в среде за счет электрохимических процессов:

$$\vec{E} = \vec{E}_{en} + \vec{E}_{e} + \vec{E}_{an}$$

$$\vec{j} = \vec{\sigma} \vec{E} + P \sum_{i=1}^{N} (Z_{iK} D_{iK} gradC_{iK} - Z_{ia} D_{ia} gradC_{ia})$$
(2.33)

Кроме того, движение ионов может происходить за счет их их механической или тепловой конвекции, т.е. под влиянием градиентов механических сил и температур. 50

Электропроводность  $\sigma$  задана формулой (2.30). Миграция катионов в электрическом поле направлена вдоль вектора поля, а анионов - в противоположном направлении. Градиенты концентраций тех или иных компонентов, согласно формуле (2.33), порождают электрический ток при отсутствии внешнего поля  $\vec{E}$ , причем направления токов, обусловленных движением катионов и анионов, взаимно противоположны.

<u>На границе фаз</u> протекание тока имеет особенности, различные для минералов - электронных проводников и изоляторов. Нормальная к поверхности раздела фаз составляющая плотности тока практически отсутствует на границе изолятора и проводника-электролита, ток как бы скользит по раствору вдоль границы с изолятором, при этом происходят явления объемной вызванной поляризации, рассмотренные в п.5.2.

Если электропроводности граничных фаз соизмеримы между собой, что характерно для рудных минералов и природных растворов, то ток переходит из одной фазы в другую. При этом на границе проводников первого и второго рода (электронных и ионных), в принципе, должен происходить электролиз (закон Фарадея). Однако это утверждение вполне справедливо только для установившегося режима тока. Между ттм протеканию электрического тока через границу фаз, обусловленного электрохимическими реакциями (его называют фарадеевским током,), предшествует ток заряжения емкости ДЭС и псевдоемкости адсорбции [4; 5]. Все указанные процессы так или иначе изменяют исходное распределение концентрации ионов. Соответственно должно меняться распределение потенциалобразующих факторов в направлении тока. На границе фаз возникает дополнительный скачок потенциала, связанный с плотностью и временем протекания тока. В геофизической литературе об этом говорят как о вызванной поляризации электронных проводников, объединяя в этом термине все довольно многочисленные и разнообразные электрохимические процессы, приводящие к возникновению вторичной электродвижущей силы, существующей определенное время после выключения первичного тока. Надо подчеркнуть, что э.д.с. ВП всегда стремится препятствовать протеканию первичного тока через границу фаз, и ток ВП на границе фаз всегда противоположен по направлению первичному току.

Вызванная поляризация обусловлена конечной скоростью электрохимических процессов и обладает специфическими частотно-временными и токовыми зависимостями. Функциональные зависимости э.д.с. ВП  $\epsilon_{\rm B\Pi}$  от плотности тока через границу фаз в электрохимии называют поляризационными кривыми. 51

В теоретической электрохимии [4] любой электродный процесс представляют в виде ряда последовательных стадий. Реагирующее вещество сначала должно подойти к

электроду, затем должна произойти собственно электрохимическая стадия, связанная с переносом электронов или ионов через границу фаз (стадия разряда-ионизации). Наконец, образовавшиеся продукты реакции должны отойти от поверхности электрода, чтобы освободить место для новых порций реагирующего вещества. Это - стадия массопереноса. Стадии массопереноса и разряда-ионизации присутствуют во всех без исключения электродных процессах. Помимо них могут присутствовать другие процессы на поверхности электрода или в объеме раствора. В частности, в ходе электрохимического процесса может происходить перемещение частиц по поверхности электрода (стадия поверхностной диффузии) от мест, где идет разряд, до некоторых других, где продукту реакции находиться энергетически наиболее выгодно (узлы кристаллической решетки). Если поверхность электрода несет электрический заряд, одинаковый по знаку с зарядом реагирующей частицы, то электрическое поле ДЭС препятствует адсорбции частицы и необходимо учитывать стадию вхождения частицы в ДЭС.

<u>Массоперенос</u> совершается по трем механизмам. Первый – молекулярная диффузия, т.е. перемещение частиц под действием градиента концентрации. Согласно первому закону Фика, поток диффузии

$$\mathbf{j_d} = -\mathbf{D} \frac{\partial \mathbf{C}}{\partial \mathbf{x}} \tag{2.34}$$

Если все вещество, подошедшее к электроду, сразу же вступает в электрохимическую реакции, то, в соответствия с законом Фарадея, возникает электрический ток с плотностью

$$j = -XP \left(j_d\right)_{X=0} = ZPD \left(\frac{\partial C}{\partial X}\right)_{X=0}$$
 (2.35)

где х - расстояние от границы фаз внутрь раствора; Z - валентность (зарядовое число) реагирующих частиц; F - число Фарадея. Уравнение (2.35) называет первым основным уравнением диффузионной кинетики. Оно связывает скорость электродного процесса с распределением концентрации ионов вблизи поверхности электрода в условиях, когда лимитирующей является стадия массопереноса.

<u>Вторым</u> является <u>уравнение Нернста</u>, которое сохраняет силу при протекании электрического тока, так как само электродное равновесие при этом не нарушается. Неравновесным в условиях лимитирующей стадии массопереноса оказывается некоторый слой раствора вблизи поверхности электрода, в котором концентрация реагирующих веществ изменяется от значения  $C_0$  в объеме раствора до  $C_S$  у поверхности. Это так называемый диффузионный слой, который следует отличать от диффузной части ДЭС.

Чтобы определить потенциал электрода при протекании тока, в уравнение Нернста подставляют концентрацию реагирующего вещества  $C_S$  у поверхности электрода. Тогда на электроде первого рода, например, в системе $Cu/CuSO_4$ 

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{zP} \ln c_s \qquad (2.36)$$

Различие концентраций  $C_S$  и  $C_0$  вызывает сдвиг потенциала от его равновесного значения  $\phi_P$ . Поэтому для электрода первого рода

$$\mathcal{E}_{gg} = \Delta \varphi = \varphi - \varphi_p = \frac{RT}{2F} \ln G_g/C_o$$
 (2.37)

Такую поляризацию в условиях лимитирующей стадии массопереноса называют концентрационной поляризацией. Строго говоря, происходящее под действием тока изменение состава раствора приводит к изменению равновесного потенциала. В теории ВП при относительно небольших плотностях тока и времени его пропускания этим эффектом обычно пренебрегают.

Для нахождения величины  $C_s$  необходимо знать распределение концентрации реагирующих веществ в растворе. Чтобы найти его, решают дифференциальное уравнение, выражающее второй закон диффузии Фика:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \nabla^2 C \tag{2.38}$$

где  $\nabla^2$  - оператор Лапласа; D - коэффициент диффузии. Для плоского электрода

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{2.38*}$$

Это уравнение при лимитирующей стадии массопереноса играет роль третьего основного уравнения диффузионной кинетики. Решение уравнения надо искать для каждого компонента раствора. При этом необходимо задать одно начальное и два граничных условия, которые получают из экспериментальных данных. Первое условие контролирует зависимость поверхностной концентрации компонента от времени: функция  $C_S(0, t)$ . Второе граничное условие, соответствующее  $x \to \infty$ , определяется заданными исходными концентрациями реагирующих веществ  $C_0 = C(\infty, t)$ . С учетом этих двух условий в результате решения уравнения (2.38\*) получают зависимость C(x,t). Дифференцированием ее по х находят градиент концентрации  $\partial C/\partial x$ , а затем его частное значение  $(\partial C/\partial x)_{x\to 0}$ . После этого по уравнению (2.35) можно рассчитать плотность тока ј. С другой стороны, получив  $C=C_S(0,t)$  и используя уравнение (2.37), рассчитывают э.д.с. концентрационной поляризации.

Аналогично поступают, когда электродный процесс типа Ox+Ze<sup>-</sup>=Red сопровождается образованием продукта R, диффундирующего вглубь раствора, и

$$\varphi - \varphi_0 + \frac{RT}{ZP} \ln[c_s^{(0)}/c_s^{(R)}]$$
(2.39)

Стационарная диффузия предполагает, что dC/dt = const. Следовательно, в уравнении (2.38<sup>x</sup>)  $\partial^2 C/\partial x^2 = 0$  и

$$\frac{\partial C}{\partial x} - Const = \frac{C_0 - C_3}{\delta}$$
(2.40)

где  $\delta$  - толщина диффузионного слоя, т.е. расстояние, на котором происходят заметные изменения концентрации реагирующих ионов под действием тока.

Используя уравнения (2.35) и (2.40), получаем

$$j = 2PD \frac{C_s - C_s}{8} \tag{2.41}$$

Отсюда следует, что катодный ток может расти лишь до некоторого предела, когда концентрация  $C_S$  обращается в нуль. Это <u>предельный диффузионный ток</u>.

$$j_{np} = ZFDC_0/\delta$$
 (2.42)

Делением уравнения (2.41) на (2.42) получаем формулу, связывающую концентрацию реагирующего вещества с током:

$$\frac{C_s}{C_o} = 1 - \frac{j}{J_{np}} \tag{2.43}$$

Подстановка отношения концентрации в уравнение (2.37) дает выражение концентрационной поляризации:

$$\mathcal{E}_{an} = \Delta \varphi = \frac{RT}{2F} \cdot \ln\left(1 - \frac{j}{j_{np}}\right) \frac{RT}{j_{np}} - \frac{RT}{2F} \frac{j}{j_{np}}$$
(2.44)

Из последней формулы можно подучить зависимость тока от поданного на электрод потенциала:

Тогда связь тока и напряжения оказывается линейной.

При больших положительных значениях  $\Delta \varphi$ , согласно уравнению (2.45), можно ожидать неограниченного экспоненциального роста анодного тока. По условию выбора знаков анодный ток соответствует отрицательным значениям ј. Безграничное увеличение анодного тока означает безграничный рост поверхностной концентрации ионов металла  $C_S$  в процессе анодного растворения электрода. Однако в реальных условиях рост анодного тока ограничен насыщением раствора продуктами электролиза. Установление стационарного состояния при отсутствии конвекции раствора происходит довольно медленно, иногда - в течение нескольких часов.

Второй механизм массопереноса - миграция - связан с перемещением заряженных частиц под действием электрического поля, которое создается за счет омического падения потенциала при прохождении тока через раствор. Миграция ускоряет доставку к поверхности электрода катионов и замедляет доставку анионов. Чтобы исключить влияние миграции, в лабораторных условиях в растворе создают избыток постороннего индифферентного электролита (фона), резко уменьшающий омическое напряжение.

Третий механизм - конвекция, т.е. перенос вещества вместе с потоком двигающейся жидкости. Искусственную конвекцию создают перемешиванием электролита или вращением электрода. Но конвекция не может полностью устранить диффузию, так как вблизи электрода скорость движения жидкости падает, а градиент концентрация раствора возрастает.

Если лимитирующей является стадия разряда - ионизация, то, согласно основному уравнению кинетики элементарной электрохимической реакции, называемому уравнением Фрумкина-Фольмера, измеряемый внешний ток имеет на электроде плотность

$$j - j_{05} \left[ \exp\left(\frac{\alpha \zeta_{RT}^{2F}}{RT} \Delta \varphi\right) - \exp\left(-\frac{\alpha \zeta_{RT}^{2F}}{RT} \Delta \varphi\right) \right]$$
 (2.47)

где  $J_{OB}$  - плотность тока обмена;  $\Delta \varphi = \varepsilon_{BH}$  - перенапряжение;  $\alpha_{\kappa}$  - коэффициент переноса, характеризующий доля тока, переносимого из электрода в раствор (прямой катодный ток);  $\alpha_{a}$  - коэффициент переноса для обратного анодного тока. Всегда  $\alpha_{\kappa} + \alpha_{a} = 1$ .

Если  $\Delta \phi \to 0$  ,  $\alpha_{\kappa}=\alpha_a=0.5$ . Тогда первый член суммы характеризует прямой ток  $\vec{J}$  , а второй - обратный ток  $\vec{J}$  в отсутствие внешнего тока. Напомним, что ток обмена

При J=0 прямой и обратный ток связаны с равновесным потенциалом. Например, прямой ток

$$\vec{J} = \vec{J}_{06} \exp(\frac{zF}{2RT} \Delta \varphi)$$
 (2.48)

При малом перенапряжения, когда  $\Delta \varphi << 25$  мВ, ограничившись в формуле (2.47) двумя первыми членами разложения экспонент в степенные ряды, получим

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_{08} \mathbf{k}_{1}^{2F} \mathbf{A} \varphi$$

или

 $\mathbf{\mathcal{E}}_{8n} = -\Delta \psi = -\frac{\mathbf{R}^{T}}{2F} \mathbf{j}_{06} = -\mathbf{R}_{n} \mathbf{j}$ 

(2.49)

56

Величину  $R_{\rm n} = RT/ZFJ_{\rm OB}$  называют поляризационным сопротивлением стадии разряда - ионизации.

Линейная зависимость  $\Delta \varphi$  от J в начальный период стадии сопровождается экспоненциальной зависимостью от времени. После включения тока

$$\Delta \varphi = \Delta \varphi_0 \left( 1 - \exp(-t/L) \right) \tag{2.51}$$

причем время релаксации  $\tau$  (постоянная времена ВП) составляет обычно 2-10 мс, а после выключения поляризующего импульса длительностью хотя бы 50-100 мс перенапряжение подчиняется закону

$$\Delta \varphi - \Delta \varphi_{\text{exp}}(-t/l)$$
 (2.52)

Используя логарифмический масштаб перенапряжения и линейный масштаб времени, получаем прямую линию, экстраполяция которой к t=0 дает значение  $\Delta \varphi_0$ , а угол наклона - значение  $1/\tau$ . В свою очередь,  $\tau$  представляет собой произведение

сопротивления 
$$R_n$$
 на емкость двойного слоя  $C_{\rm ДЭС}$ ,

Для металлов  $C_{ДЭС}$  составляет 0,2-0,4  $\Phi/m^2$ , для минералов - 0,01-0,04  $\Phi/m^2$ . Несколько позже, со временем релаксации 100-200 мс и емкостью 0,75-3  $\Phi/m$ , проявляется псевдоемкость адсорбции, обусловленная накоплением на поверхности электрода промежуточных продуктов электрохимических реакций, иногда называемых полупродуктами реакций [12].

Перенапряжение тем меньше, чем больше ток обмена. Поэтому электроды сравнения изготавливают на основе систем с большим током обмена (пример - медь в насыщенном растворе сульфата меди). В пределе при  $j_{OB} \to \infty$  имеем идеально неполяризуемый электрод, потенциал которого практически не смещается при пропускании через него тока. Электроды, для которых  $j_{OB} \to 0$  называют идеально поляризуемыми, их наготавливают из инертных металлов, чаще всего из платины.

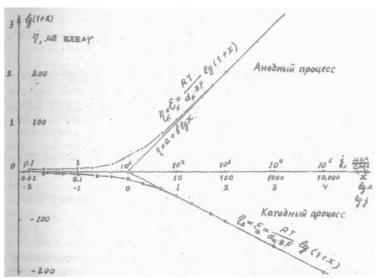
При большом перенапряжении, когда  $\Delta \phi >> 25$  мВ, можно пренебречь вторым слагаемым в уравнении (2.47), тогда

$$j = j_{05} \exp(\frac{\alpha_{K}^{2F}}{RT} \Delta \phi)$$
 (2.53)  
 $\Delta \phi = -\frac{2.3 \cdot RT}{\alpha_{K}^{2F}} \lg j_{05} + \frac{2.3 \cdot RT}{\alpha_{K}^{2F}} \lg j = a + b \cdot \lg j$  (2.54)

Уравнение (2.54) впервые было получено И. Тафелем и названо его именем.

Таким образом, перенапряжение вначале пропорционально току, а затем логарифму тока. Соответственно экспериментальной кривой можно определить сначала Rn, затем по параметрами а и b, а также по экстраполяции правой части прямой до оси абсцисс найти  $j_{OE}$  и  $\alpha_{\kappa}$ . В примере на рис.2.12  $R_n=5$  Om.m<sup>2</sup>,  $\alpha_{\kappa}=0.58$ ,  $j_{OB}=0.01$  $A/M^{2}$ , Z=1.

В сложном растворе последовательное происходит концентрационной поляризации в плотности тока форме вогнутой кривой, то



преимущественное проявление то Рис. 2.12. Зависимость перенапряжения от логарифма

перенапряжения в форме выпуклой кривой. В итоге поляризационные кривые имеют волнообразную (лучше сказать, ступенеобразную) форму (рис. 2.13). Точка перегиба кривой характеризует так называемый потенциал полуволны, принимаемый за потенциал соответствующей электрохимической реакции. Смена реакций сопровождается изменением их потенциала и предельного тока. В качестве примера на рис.2.14 приведена поляризационные кривые для галенита. Реакции на аноде имеют потенциалы +0.3 и +1.7 В,

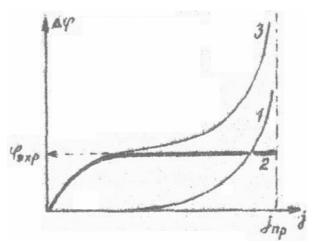


Рис.2.13. Типы поляризационных кривых: -1 - концентрационная поляризация (јпр плотность тока): предельная перенапряжение потенциал Фэхр электрохимической реакции; 3 - суммарная поляризационная кривая относительно каломельного электрода сравнения.

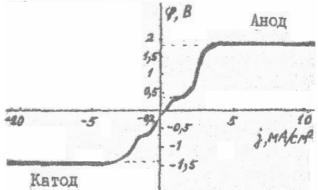


Рис.2.14. Поляризационная галенита в нейтральном растворе натрия (по Ю.С.Рыссу). электрохимических реакций (В): - первой и второй анодных (+0,3; +1,7), таких же катодных (-0,7;-1,4). на катоде -0,7 и -1,4 В. Равновесный потенциал равен -0,2 6. Потенциалы даны

Ступенеобразную форму могут иметь временные зависимости ВП, тоже отражающие последовательность электрохимических реакций (рис. 2.15).

Поляризационное сопротивление в определенной мере пропорционально удельному сопротивлению электролита, так что

Rn-Apa (2.55) где  $\lambda$  - коэффициент поверхностной ВП, имеющий размерность длины и пропорциональный плотности дипольных моментов ВП  $M_B^{B\Pi}$ , приведенной к единице нормальной составляющей напряженности поля в электролите  $E_{\gamma}^{(1)}$ 

$$\lambda = -\frac{M_s^{6\Pi}}{\mathcal{E}_s^{2\Pi}} \tag{2.56}$$

Отсюда

$$\mathcal{E}_{an} \frac{M_s^{an}}{\mathcal{E}_o} = -\lambda \, \mathcal{E}_{y}^{(i)} - \lambda \, \frac{\partial \mathcal{U}^{(i)}}{\partial y} \tag{2.57}$$

Знак минус означает, что вызванная поляризация препятствует прохождению внешнего тока через электронный проводник. При времени пропускания поляризующего тока, равном 1 мин., рудные минералы, в среднем, имеют значение  $\lambda$ = 10 см.

Естественная И вызванная поляризация электронных проводников довольно сложным образом взаимодействуют между собой. Теоретический подход к решению задач и ВП покажем на примере сферического проводника с радиусом а, электропроводностью  $\sigma_2$ коэффициентом ВП д. Сфера помещена в первично-однородное вертикальное электрическое поле с напряженностью Вмещающую  $E_0$ . среду наделим электропроводностью  $\sigma_1$  и постоянным вертикальным градиентом потенциалфакторов. Последнее определяющих означает, что в пределах тела при отсутствии ВП скачок потенциала ЕП меняется с глубиной z по линейному закону: β=β<sub>0</sub>-dz. Порождающая внешнее толе э.д.с. ВП связана только

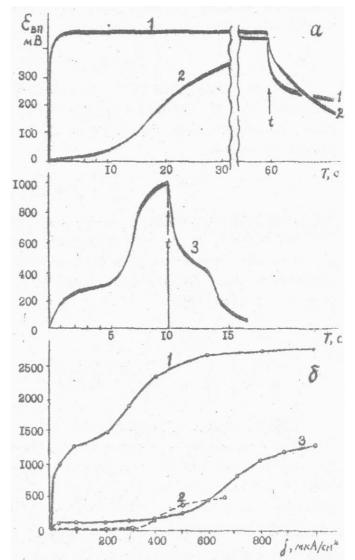


Рис.2.15. Временные зависимости (а) катодного напряжения ВП для магнетита в водопроводной воде (осциллограмма 1), при  $j=4,5\,$  мкА/см², меди в сантимолярном растворе медного купороса (2) при  $j=670\,$  мкА/см² и магнетита в сантимолярном растворе серной кислоты (3) при  $j=800\,$  мкА/см², а также токовые зависимости ВП тех же образцов (б) при зарядке 2 мин, разрядке 0,2 с (t - момент выключения тока).

переменной частью скачка потенциала на границе фаз, поэтому 60

$$\mathcal{E}_{E\Pi} = \Delta V_{E\Pi} = -d \cdot Z \tag{2.58}$$

Скачок потенциала ВП подчиняется уравнению (2.57). Суммарное действие ЕП и ВП определяет скачок потенциала  $\Delta V$  на поверхности тела при переходе из электролита (1) в электронный проводник (2) следующим образом:

$$\Delta U = V^{(1)} - V^{(2)} = -d \cdot Z + \lambda \cdot \frac{\partial V^{(1)}}{\partial y}$$
 (2.58)

Это <u>первое граничное условие</u> на поверхности тела при r = a.

Для начала будем считать процесс поляризации установившейся. Это означает, что изменения заряда на поверхности проводника прекратились и нормальная составляющая

непрерывна при переходе через границу фаз:

$$j''_{n} - j''_{n}$$
 (2.60)  
 $6 \frac{\partial y''}{\partial r} - 6 \frac{\partial y''}{\partial r}$ 

Это второе граничное условие задачи.

В пространстве вне поверхности раздела фаз, где нет источников тока, потенциал удовлетворяет уравнению Лапласа:

$$\nabla^2 V = 0 \tag{2.61}$$

Решение задачи удобно искать в сферической системе координат, начало которой совпадает с центром сферы (рис.2.16). Тогда -где r - расстояние от центра сферы до точки наблюдения;  $\theta$  - полярный угол.

Нормальный потенциал первичного поля внешнего источника тока

$$U_0 = -E_0 Z = -E_0 r. Cos \theta$$
 (262)

Аномальный потенциал в заданной системе координат с учетом однородности нормального первичного поля имеет вид:

где A и B - некоторые постоянные, которые предстоит найти с помощью граничных условий.

Аномальный потенциал вне сферы не должен уходить в бесконечность с удалением от сферы, т.е. при  $r \to \infty$ . Это первое предельное условие задачи, в силу которого для точек наблюдения вне сферы B=0 и

Аномальный потенциал внутри сферы тоже должен оставаться конечным, в том числе и при  $r \to 0$ . Это второе предельное условие, в силу которого для точек наблюдения внутри сферы A=0 и

$$U_{\alpha H}^{(2)} = 8 \cdot r \cdot \cos \theta \qquad (2.65)$$

Полный потенциал вне и внутри сферы представляет собой сумму нормального и аномального потенциалов (правило суперпозиции), так что вне сферы 62

ά +

(2.63)

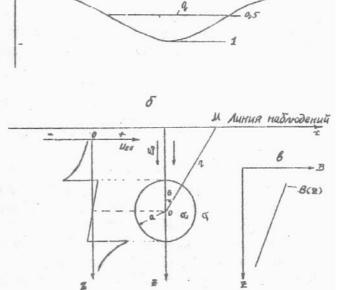


Рис.2.16. Электронопроводящая сфера в однородном вертикальном поле потенциалобразующих факторов: а - график потенциала ЕП на наземном профиле; б - график потенциала ЕП на вертикальном профиле, проходящем через центр сферы; в -распределение потенциалопределяющих факторов.

На поверхности сферы при r=a потенциал должен удовлетворять граничным условиям, заданным формулами (2.59) и (2.60). Решив соответствующую систему из двух уравнений, найдем значения A и B:

где  $p=\sigma_1/\sigma_2$ .

Подставив значения A и B в формулы (2.66) и (2.67), получим искомые выражения полного потенциала вне и внутри сферы во время действия первичного поля E<sub>0</sub>.

Величина А характеризует момент вертикального электрического диполя, математически отображающего однородную естественную и вызванную поляризацию сферы вкупе с аномальным эффектом первичного поля, обусловленным различием  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ .

Величина В характеризует напряженность полного поля внутри сферы. Это поле в условиях задачи остается однородным.

Если положим  $E_0$ =0, то получим потенциал  $E\Pi$  с учетом  $B\Pi$  при отсутствии внешнего источника тока. Тогда момент диполя  $E\Pi$ 

$$m_{gn} = -\frac{d\cdot a^s}{1+2p+2\lambda/a} \qquad (2.70)$$

откуда видно, что эффект ВП играет значительную роль и уменьшает момент диполя ЕП тем сильнее, чем больше  $\lambda$  и меньше радиус сферы.

Поэтому вкрапленные руды, сложенные небольшими по размерам электронопроводящими включениями, не могут создать большие поля ЕП.

Если положим d=0 и  $\lambda=0$ , то получим известное решение задачи о поле постоянного тока без учета ЕП и ВП. Соответствующая аномалия первичного поля характеризуется моментом диполя

$$m_{p} = \frac{(1-p) \cdot E_{0} a^{3}}{1 + 2p}$$
 (2.71)

Если из полного потенциала вычтем потенциал первичного поля, то получим сумму потенциалов ЕП и ВП, которую можно непосредственно наблюдать после выключения внешнего источника тока. Дипольный момент ВП

$$m_{BR} = A - m_{BR} - m_o = -\frac{3 \lambda E_o a^2}{(1+2p)(1+2p+2\lambda/a)}$$
 (2.72)

а отношение моментов ВП и ЕП, показывающее соотношение внешних полей ВП и ЕП,

$$\frac{m_{B0}}{m_{E0}} = \frac{v_{B0}^{(1)}}{v_{E0}^{(1)}} = \frac{3 \lambda E_0}{da(1+2p)}$$
(2.73)

откуда видно, что с уменьшением размера сферы относительная интенсивность поля ВП возрастает. Эта закономерность сохраняет значение для суммарных объемных моментов

ВП и ЕП, создаваемых многочисленными электронопроводящими включениями, слагающими вкрапленные руды. Поэтому при поисках вкрапленных руд возможности метода ВП предпочтительнее. Параметры объемной ВП будут рассмотрены в разд.5.

Возвращаясь к формуле (2.59), отметим, что в условиях задачи суммарный скачок потенциалов  $E\Pi$  и  $B\Pi$ 

$$\Delta V = \mathcal{E}_{aff} + \mathcal{E}_{aff} = -\frac{da(1+2p) + 3 \lambda E_0}{1+2p+2 \lambda/A}$$
 Созб При  $E_0 = 0$  имеем (2.74)

$$C_{e\bar{n}} = \frac{da(1+2p)}{1+2p+2\lambda/a} \cos \theta$$
 (2.75)

которая, как и следовало ожидать, зависит от параметра ВП  $\lambda$  и радиуса сферы. Если принять  $\lambda=0$ , то получим известное решение задачи ЕП [26] без учета ВП. При  $\theta=0$  и при  $\theta=\pi$  имеют место экстремальные значения э.д.с. ЕП. Если потенциалопределяющий фактор, например, концентрация кислорода в природных водах, уменьшатся с глубиной z, то в верхней части сферы ( $\theta=0$ ) э.д.с. ЕП отрицательна, а в нижней части ( $\theta=\pi$ ) положительна.

64

При d = 0 имеем дело с э.д.с. ВП:

$$\mathcal{E}_{BR} = -\frac{3:\lambda E_{o} \cdot \cos \theta}{1+2p+2\lambda/A}, (2.76)$$

которая по отношению к знаку поляризующего поля всегда отрицательна и при  $\lambda <<$ а теряет зависимость от радиуса сферы, а при  $\lambda >>$ а не зависит от  $\lambda$  и определяется падением напряжения первичного поля на интервале, равном 3a/2.

Формула (2.76) описывает установившееся значение э.д.с. ВП для любой частоты  $\omega$  первичного тока. От частоты зависит только  $\lambda$ , а точнее - электродвижущая сила ВП, заданная формулой (2.57). Вид частотной зависимости можно получить из решения соответствующей теоретической задачи или из экспериментальных данных. В наиболее общем виде эту зависимость сформулировали двое английских электрохимиков по фамилии Коул [35]. В применении к ВП формулу Коул-Коул запишем в следующей виде:

$$\lambda(\omega) = \frac{\lambda_o}{1 + (1\omega T_o)^{1/n}} \tag{2.77}$$

где  $\lambda_0$  - приведенное к единице поляризующего поля асимптотическое значение э.д.с. ВП на плоской границе электронного и ионного проводников при  $\omega \to 0$ ;  $\omega$  - частота первичного тока, рад/с;  $T_0$  - постоянная времени ВП ;  $i = \sqrt{-1}$  - мнимая единица; n - некоторое число, равное или превышающее единицу; оно служит показателем скорости электрохимической реакции.

Если э.д.с. ВП пропорциональна поляризующему полю - случай линейной ВП, отображаемый формулами (2.46) и (2.50), то, чтобы получить зависимость от времени Т после включения постоянного поляризующего тока, достаточно применить к формуле (2.77) прямое преобразование Лапласа - Карсона [13] . В итоге имеем формулу Миттага - Лефлера:

$$\lambda(r) = -\lambda_0 \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^{j} (T/T_0)^{j/n}}{T'(1+j/n)}$$
 (2.78)

где  $\Gamma(1+j/n)$  - гамма-функция аргумента 1+j/n.

С позиций опыта изучения ВП, среди многочисленных значений параметра n двум мы придаем главную роль. Первое из них (n=1) означает экспоненциальную временную зависимость ВП:

$$\lambda_1(T) = \lambda_0 [1 - \exp(-T/T_0)]$$
(2.79)

реализуемую в начальной стадии поляризационного процесса, когда происходит зарядка емкости и псевдоемкости ДЭС. Тогда  $T_0$  порядок единиц-десятков миллисекунд.

Второе значение (n =2) означает временную зависимость

$$\lambda_2(T) = \lambda_0 [1 - \exp(x) \cdot \operatorname{erfc}(VX')]$$
(2.80)

где  $x = T/T_0\sqrt{\pi}$  и erfc означает error function complement - дополнение интеграла вероятности ошибок Гаусса:

Второй вариант реализуется в поздней стадии ВП, когда преобладает диффузные процессы концентрационной поляризации и перенапряжения. При этом  $T_0$  имеет порядок от единиц до тысяч секунд.

Постоянная времени  $T_0$  в частотной и временной областях одна и та же. Частотные и временные зависимости, вообще говоря, отличаются друг от друга. Но в приближении, достаточном для многих практических задач, можно считать [10],

что при n=1 
$$T_{\omega} = 1$$
 (2.82)  
а при n = 2  $T_{\omega} = 0,67.$  (2.83)

Различие между формулами (2.83) и (2.84) достаточно невелико, и обычно можно считать, что замена T на  $1/\omega$  переводит функцию из временной области в частотную и, наоборот, замена  $\omega$  на 1/T переводит функцию из частотной области во временную.

Конкретный вид частотной зависимости э.д.с. ВП и дипольного момента ВП сферы получим, подставив значение  $\lambda(\omega)$  из формулы (2.78) в формулу (2.76).

Полученная с помощью преобразования Лапласа - Карсона временная зависимость ВП сферы имеет вид:

$$\mathcal{E}_{BR} = \frac{3 \cdot \lambda_{0} \cdot E_{0} \cdot \cos \theta}{1 + 2 p + 2 \lambda_{0} / a} \operatorname{Fn}(T/T_{M})$$
(2.84)

66

где Fn - переходная характеристика ВП сферы, постоянная времени которой  $T_{\scriptscriptstyle M}$  связана с  $T_0$  соотношениями:

при n = 1 
$$\frac{T_{M}}{T_{0}} = \frac{1+2\rho}{1+2\rho+2\lambda_{0}/a}$$
 (2.85) 
$$\frac{T_{M}}{T_{0}} = \left(\frac{1+2\rho}{1+2\rho+2\lambda_{0}/a}\right)^{2}$$
 (2.86)

Постоянные времени  $T_0$  и  $T_M$  равны аргументу максимума производной  $\varepsilon_{\text{вп}}$  по логарифму времени T. Но  $T_0$  соответствует плоскому электроду (тогда  $a \to \infty$ ), а  $T_M$  - сферической поверхности электронного проводника при произвольном радиусе а.

В методе частичного извлечения металлов к питающим электродам прикладывают постоянное напряжение, и в земле создают электрическое поле Е, под действием которого ионы, в том числе катионы исследуемых тяжелых металлов, мигрируют с определенной скоростью к электродам. Для накопления катионов в приэлектродной зоне используют специальные элементоприемники, представляющие собой цилиндрические пористые сосуды, содержащие кислый раствор, внутри которого помещен металлический электрод. Состав раствора исследуют с помощью того или иного метода химического анализа.

Перенос ионов металла через пористую перегородку (диафрагму) элементоприемника обусловлен не только внешним электрическим полем, но и диффузией ионов из-за различия их концентрации внутри и вне элементоприемника. Для концентрации ионов в элементоприемнике О.Ф.Путиков [20] дает следующее дифференциальное уравнение:

$$\frac{dc_2}{dt} = -k_2 (c_2 - c_2') \left| x - 0^{+} \frac{u_2^{*} E^{*} c_2'}{h} \right| x = 0$$
(2.87)

где  $C_2$  - концентрация ионов металла в элементоприемнике;  $C_2$  - во вмещающей среде у

поверхности диафрагмы; эффективные значения коэффициента диффузии и подвижности ионов металла в диафрагме; L - толщина диафрагмы; h - высота слоя раствора в элементоприемнике; E\*- напряженность электрического поля в диафрагме.

В выражении  $E^*$  учитывают не только внешнее поле  $E_0$ , но и напряженность поля двойного слоя  $E_{\rm дэc}$ , связанного с диффузией ионов водорода через диафрагму:

$$E'' = E_0 + E_{gac}$$

Решение уравнения (2.87) даже при нескольких упрощающих допущениях имеет довольно сложный вид. Здесь мы ограничимся главными выводами, к которым пришел О.Ф.Путиков [20].

Накопленная в элементоприемнике масса металла  $m_2$  зависит от проходящего через диафрагму тока нелинейно. При  $j \rightarrow 0$  накопление металла происходит только вследствие диффузии и подчиняется уравнению бестокового ЧИМа:

$$m_2 = C_2'(0) \cdot V \left[ 1 - \exp(-K_2 t) \right]$$
 (2.88)

где  $C_2(0)$  - исходная концентрация ионов во вмещающей среде на контакте с элементоприемником; V - объем элементоприемника; t- время с момента погружения элементоприемника в среду;  $K_2$  - коэффициент скорости диффузии, входящий в первое слагаемое уравнения (2.87). Зависимость накопленного в элементоприемнике металла от времени называют <u>геоэлектрохимическим годографом</u>. В данном случае он имеет экспоненциальную форму с постоянной (временем релаксации), пропорциональной толщине диафрагмы и обратно пропорциональной коэффициенту диффузии:

$$\overline{L} = \frac{1}{k_2} = \frac{hL}{D^m}$$

При возрастании плотности тока и времени его действия увеличивается вклад второго слагаемого в формуле (2.87). Возрастание поля Е приводит к увеличению скорости миграции ионов металлов. Одновременно уменьшается концентрация ионов водорода во вмещающей среде и увеличивается число переноса ионов металлов. В конечном итоге, пренебрегая диффузионным слагаемым, имеем уравнение годографа токового ЧИМа:

$$m_{2} = c_{2} V \cdot \frac{P_{n} j \cdot u_{2} c_{2}(0) \cdot V \cdot t}{h^{p} [N_{c} + u_{2} z_{2} c_{2}(0) + 2B_{1} c_{1}(0) / L j]}$$
(2.89)

где j=I/S, причем I- сила тока, текущего через диафрагму; S – площадь ее поверхности; V - объем элементоприемника; h - высота слоя раствора в элементоприемнике;  $\sigma$ - электропроводность раствора, насыщающего поры порода;  $P_{\pi}$  - параметр пористости

породы; - подвижность, валентность и концентрация ионов металла во вмещающей среде;  $u_1$ ,  $C_1(0)$  - подвижность и концентрация ионов водорода во

вмещающей среде в начальный момент времени; , F - число Фарадея,

Уравнение (2.89) дает линейную зависимость от времени, соответствующую оптимальному режиму работы элементоприемника при изучении ионов металлов,

находящихся в ближайшей окрестности элементоприемника, обычно в поверхностном слое пород. Подвижности ионов мала, она составляет  $0.01 \dots 1 \text{ cm}^2/\text{ (B ч)}$ , так что при E=1 В/см скорость ионов составляет  $0.01 \dots 1 \text{ см/ч}$ .

Для получения на годографе "волны" прихода дальних ионов из рудных тел необходимо значительное время пропускания тока, а также допущение анодного растворения сульфидов под действием тока. Для анодного растворения галенита, халькопирита и других минералов требуется предварительное создание на границе фаз напряжения ВП 300...700 мВ. Реальность такого процесса при существующих технических и геоэлектрических условиях пока остается предметом научных споров.

41

#### 3. ЕСТЕСТВЕННЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОЛЯ

# 3.1. Естественные поля гальванического происхождения. Факторы, определяющие работу природного гальванического элемента

Сульфидные рудные тела и другие электронопроводящие природные образования при определенных условиях создают довольно интенсивные электрические поля. Рудное тело и окружающая его среда образуют своего рода гальванический элемент, внешней цепью которого является само тело, а внутренней - окружающая его ионная среда [26].

Опыт полевых наблюдений показывает, что, как правило, над рудными телами электрический потенциал имеет отрицательный знак и значения от десятков до сотен милливольт, в отдельных случаях до одного вольта и несколько выше. Минеральный состав тел и зональность распределения минералов могут быть различными, как и их электродные потенциалы по отношению друг к другу. Но не играют главную роль. Она принадлежит вмещающей среде, имеющей устойчивую тенденцию вертикального изменения потенциалопределяющих факторов. Эта тенденция, по мнению Ю.С. Рысса [22], соответствует распределению кислорода, поступающего из атмосферы в горные порода и определяющего положительные значения электродных потенциалов рудного тела в его верхней части и отрицательные значения в нижней части. Распределению электродных потенциалов соответствует основной гальванический элемент всей рудной залежи о катодным полюсом наверху и анодным внизу.

Кроме основного возможны дополнительные гальванические элементы с полюсами в разных зонах, различающихся содержанием кислорода *я* значениями электродных потенциалов, При этом катодные процессы сосредоточены в местах, наиболее доступных кислороду, а анодные - там, где его доступ затруднен. Поэтому значительную роль играют трещины и ослабленные зоны, по которым проникает кислород.

Вместе с тем, как подчеркивает Г.Б.Свешников (24), непосредственное влияние растворенных в воде газов, в том числе кислорода, на потенциал сульфидов сравнительно невелико я составляет всего 10-50 мВ. Главную роль в слабокислых я нейтральных растворах играет значение рН, изменение которого на 1 единицу меняет электродный потенциал на 52 мВ, см. формулу (2.16). На колчеданных месторождениях, как показано в подразделе 2.4, вертикальные изменения рН могут достигать 8 единиц и соответствующие изменения электродных потенциалов 400 мВ. Правда, само уменьшение рН в верхней части рудной залежи обусловлено окислением сульфидов и появлением в растворах свободной серной кислоты.

Присутствие в нижней зоне ионов  $HS^-$  резко снижает потенциал и тем самым увеличивает э.д.с. природного элемента.

Если в водах зоны окисления концентрация ионов железа превышает  $0.5~\rm F/\pi$ , а в водах зоны первичных руд имеется повышенное содержание ионов  $HS^-$  и значения рН высокие, то на электродный потенциал дополнительно влияет окислительновосстановительная система  $Fe^{2^+}/Fe^{3^+}$ . В итоге э.д.с. природного элемента, по оценке  $\Gamma$ .Б.Свешникова, может достигать  $540...940~\rm MB$ , максимум  $1200~\rm MB$ .

Внешнее поле рудной залежи, как вытекает из формулы (2.70), существенно зависит от величины р - отношения электропроводностей вмещающей среды и залежи: поде достигает наибольших значений, когда электропроводность залежи достаточно велика. Кроме того, поле пропорционально градиенту потенциалопределяющих факторов (величине d), а также вертикальному размеру залежи.

Те же закономерности действуют на полиметаллических, сульфиднокасситеритовых, золоторудных и редкометалльных месторождениях. Но общее содержание сульфидов на этих месторождениях меньше, чем на медноколчеданных и колчеданных (пиритовых), выщелачивание сульфидов и снижение значений рН тоже меньше. Уменьшению внешнего поля способствует также относительно невысокая средняя электропроводность рудных залежей. Э.д.с. ЕП при отсутствии пирита не превышает 200 мВ.

Графитистые и углистые породы по электрохимическим свойствам существенно отличаются от сульфидных руд. Графит, как и другие разновидности самородного углерода, довольно стоек в химическом отношении, и процессы окисления не являются главной причиной образования э.д.с. графитовых залежей. Их можно считать инертными электродами, а их э.д.с. - разностью окислительно-восстановительного потенциала вод в верхней и нижней частях графитовых залежей. Здесь непосредственную роль играет изменение концентрации кислорода, так что графитовую или угольную залежь, по словам Г.Б.Свешникова, можно рассматривать в первом приближении как кислородный элемент. Изменение Еh пропорционально концентрации кислорода. При возрастании последней от 0 до 10 мг/л Eh возрастает до 800 мВ, а предельное значение э.д.с. оценивают в 1000...1200 мВ.

На угольных (антрацитовых) месторождениях изменения химического состава подземных вод на разных глубинах относительно невелики. Каменные угля понижают рН вод и сдвигают Еh в положительную сторону (иногда до +300 мВ), это вызывает уменьшение амплитуды изменений рН я Еh и связанной с нами интенсивности ЕП.

Магнетитовые и марганцевые (пиролюзитовые я псиломелановые) залежи ведут себя как инертные электроды. Их электродный потенциал определяется содержанием кислорода и солей марганца в растворах. Э.Д.С. ЕП достигает 500...600 мВ.

Длительность существования основного гальванического элемента зависит, главным образом, от катодного процесса в верхней части оруденения, где лимитирующим фактором, по мнению Ю.С.Рысса, является ограниченное количество сорбированного кислорода. Масса сульфидов достаточно велика, чтобы их анодное растворение не было лимитирующим фактором.

Участки хорошего снабжения залежи кислородом являются местами длительно сохраняющихся катодных процессов. Они также способствуют возникновению локальных гальванических элементов, составленных из различных минералов. Работа этих элементов приводит к накоплению ионов  $H^+$  и металлов. Последние взаимодействуют с  $OH^-$ , возникающим за счет катодного восстановления кислорода в основном гальваническом элементе, и нейтрализуют гидроксил путем образования молекул воды или гидратов окислов металлов. Таким образом, работа локальных гальванических пар стимулирует развитие основного гальванического элемента [22].

Напротив, работа основного элемента подавляет деятельность локальных пар. Внутренний приток электронов в верхнюю часть оруденения препятствует перетеканию электронов от минералов-анодов к минералам-катодам и заставляет минералы-аноды отключаться от гальванической деятельности. В зависимости от кислородного питания верхней части оруденения, между стимулирующим действием локальных пар на процессы в основном гальваническом элементе и обратным угнетающим воздействием основного элемента деятельность пар устанавливается определенное на Гальваническая деятельность основного элемента направлена на сохранение рудных минералов, но она нередко уступает кислородной атаке, связанное с существованием кислородной атмосферы. Тектонические, климатические и другие периодические процессы способствовать разрушению месторождений или, затруднив проникновение кислорода, законсервировать оруденение на какой-либо стадии его гипергенного преобразования [22].

Структура естественного поля рудных залежей, характеризуемая существованием катода наверху и анода внизу, в первом приближении описывается полем электрического диполя. При этом, чем больше линейные размеры залежи по вертикали, тем больше

различие электродных потенциалов катода и анода и тем больше внешнее естественное поле. Наибольшее различие электродных потенциалов соответствует наибольшему различию химической обстановки, достигаемому, когда верхняя часть залежи находится выше уровня грунтовых вод в зоне аэрации и периодического увлажнения, а нижняя ниже уровня грунтовых вод. Проведенные Ю.С. Рыссом режимные наблюдения ЕП показали, что понижение уровня вод в зимний и, особенно, в засушливый летний периоды приводит к увеличению ЕП. Наоборот, повышение зеркала вод весной и осенью сопровождается ослаблением ЕП.

Строительство карьеров при разработке месторождений увеличивает доступ кислорода и, как наблюдали на Рудном Алтае, может оказаться причиной появления градиента концентрации кислорода в горизонтальном направлении и соответствующего наклонения оси диполя ЕП.

Определенной переполюсовки диполя ЕП можно также добиться путем пропускания электрического тока через рудную залежь. При внешней катодной поляризации (в КСПК и методе ВП) первой реакцией является восстановление кислорода до гидроксила. При достижении предельной силы тока кислородной реакции деятельность катода ЕП приостанавливается. После выключения внешнего тока проникновение кислорода к поверхности оруденения восстанавливает сорбированный слой кислорода и деятельность ЕП.

Расход кислорода на катоде диполя ЕП лишь постепенно компенсируется притоком кислорода извне. Поэтому на многих месторождениях при опробовании почвенного воздуха отмечены отрицательные аномалии в содержании кислорода (до 3% и более). Кислородные депрессии отмечены над месторождениями, где нет выраженной зоны окисления и потребления кислорода в результате прямого химического окисления минералов.

В истории земной коры, как отметил Ю.С.Рысс, существование естественного поля рудных залежей стало возможным только после возникновения кислородной атмосферы Земли, В продуктах деятельности природных гальванических элементов некоторым образом отражена история развития земной коры.

## 3.2. Естественные поля электрокинетического происхождения

Среди природных электрокинетических явлений по значению и изученности на первом месте находятся электрические поля, обусловленные фильтрацией воды через горные порода и снега [26]. В п.2.2 описаны электрокинетические явления и, в частности, дана формула (2.26) для отдельного капилляра. В ней нет структурных параметров, и она применима для горных пород, представляющих собой капиллярные системы. Соответственно разность потенциалов фильтрации (в СГС)

$$\Delta V_{a} = \frac{g_{a}\rho}{4\pi \eta} \Delta P \tag{3.1}$$

где, напоминаем,  $\epsilon$  - диэлектрическая проницаемость раствора,  $\rho$  -удельное сопротивление раствора,  $\xi$  - дзета-потенциал,  $\eta$  - вязкость,  $\Delta p$  - разность давлений на том же расстоянии L, что и  $\Delta U$ .

$$\mathbf{E}_{\mathbf{A}} = \frac{\mathbf{A}\mathbf{U}}{\mathbf{L}} = \frac{\mathbf{S} \, \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{U} \cdot \mathbf{P}}{\mathbf{N}} + \mathbf{L}$$
 (3.1\*)

Тогда  $\Delta V_a$  и  $\xi$  выражены в вольтах или милливольтах,  $\rho$  - в Ом метрах,  $\Delta P$  - в паскалях,  $\eta$  - в паскаль-секундах;  $\epsilon_{OTH} = \epsilon$ .

Для водных растворов  $\varepsilon$  =80;  $\eta$  = 0,01 пуаза (в СГС) или 0,1 Па.с;  $\xi$  - потенциал для силикатных пород, в среднем, составляет +(20...50) мВ; удельное сопротивление меняется в широких пределах: от 0,1 до 100 Ом.м и более.

Вместо давления на практике удобнее использовать скорость движения жидкости. Средняя скорость в капилляре по формуле Пуайзеля

$$V = \frac{r^2}{8\pi p} \left(-\text{grad } P\right) \tag{3.2}$$

где r - радиус капилляра. Тогда взамен (3.1) имеем

Фильтрационное поле прямо пропорционально скорости движения воды в породах и удельному сопротивлению воды. Одновременно оно обратно пропорционально квадрату радиуса пор, т.е. площади сечения капилляров.

Значения  $\xi$  различны для равных минералов. Радиус пор меняется в довольно широких пределах (см. 2.2). Кроме  $\epsilon$  и  $\eta$ , обладавших относительной устойчивостью значений, остальные величины в формуле (3.3) следует характеризовать некоторыми средними, точнее эффективными значениями, которые можно определить в природных условиях.

Увеличение скорости движения воды может быть обусловлено не повышением градиента давления, а увеличением размера пор. В таком случае интенсивность фильтрационного поля не увеличится. 74

Все вышеприведенные формулы характеризуют непосредственно пористую систему, в которой происходят фильтрация и перенос электрических зарядов потоком жидкости, т.е. применительно к геологическим условиям - активный пласт. Этот пласт может залегать среди других, пассивных, пластов, каждый из которых обладает электропроводностью  $\sigma_i$  и мощностью  $h_i$ . В стационарном режиме фильтрации, согласно закону сохранения зарядов, общее количестве зарядов, переносимых в активном пласте с электропроводностью  $\sigma_0$ , и мощностью  $h_0$ , должно равняться зарядам, переносимым возникающим электрическим полем в противоположном направления. Иными словами, суммарный электрический ток, обусловленный фильтрацией, равен суммарному электрическому току, проходящему в обратном направлении через все пласты - активный и пассивные. Поэтому наблюдаемая разность потенциалов

$$\Delta U = \frac{S_0}{S_N + S_0} - \Delta U_A$$
 (3.4) или  $E = \frac{S_0}{S_N + S_0} - E_A$ 

где  $S_0 = \sigma_0 \cdot h_0$  - продольная проводимость активного пласта;  $S_N = \sum_{i=1}^N \sigma_i \cdot h_i$  - суммарная

продольная проводимость всех пластов его окружающих;  $\Delta U_a$  - разность потенциалов, вычисленная по формуле (3.1) или (3.3) для активного пласта, электрически изолированного от окружающей среды.

Из формулы (3.4) следует, что наблюдаемое электрическое поле тем выше и ближе к полю в активном пласте, чем меньше мощность и больше удельное сопротивление перекрывающих пластов и чем ближе к активному пласту "изолирующее основание", в

качестве которого, например, выступают плохо проводящие коренные породы. Активный пласт часто представляет собой находящуюся на склоне горы осыпь (элювий и делювий), сверху прикрытую слоем почвы и потому закрепленную. В подобных условиях в Приморье, где летом дожди идут чуть ли не ежедневно, фильтрационное поле составляет 1...10 мВ/м. Того же порядка поля в зоне таяния горных снегов [26].

В других районах и иных условиях поле слабее - порядка десятых долей мВ/м, т.е. сотен милливольт на километр [26]. 75

Дзета - потенциал в горных породах имеет обычно положительный знак фильтрационного электрического поля - определяется, главным образом, направлением течения подземных вод. В пласте, по которому течет вода, положительный потенциал возрастает в направлении движения воды. Поэтому вершина горы отмечается отрицательным потенциалом, а ее подножие - положительным (рис.3.1).

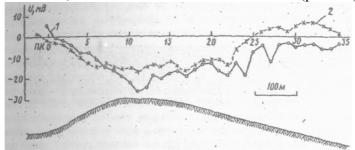


Рис.3.1. Кривые потенциала фильтрационного поля; 1 - в конце июля; 2 - в середине августа (по В.В. Бродовому).

В долине реки потенциал обычно возрастает в направлении ее течения. Градиент потенциала достигает десятков и первых сотен милливольт на километр. В прирусловой части поперек реки потенциал возрастает в направлении к реке, если подземные воды дренируют к реке и подпитывают ее. И наоборот, потенциал убивает в направлении к реке, если вода из русла фильтруется во вмещающие породы. Градиент потенциала в прирусловых местах иногда достигает единиц милливольт на метр [26].

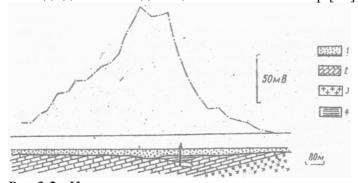


Рис.3.2. Кривая потенциала естественного поля над карстовой воронкой (по А.А.Северьяновой): 1 - наносы; 2 - известняки; 3 - изверженные порода; 4 - карстовая воронка.

Вертикальное движение фильтрационных потоков, например, в карстовых воронках, отмечается локальными аномалиями потенциала интенсивностью до десятков и первых сотен милливольт (рис.3.2).

Фильтрационные аномалии возникают в местах утечки воды из водохранилищ. Ими отмечаются зоны трещиноватости и возможного прорыва воды в дамбах. С фильтрационными процессами связаны также слабые электрические поля, иногда наблюдаемые в местах оползней.

В последние годы естественные электрические поля довольно широко используют для решения задач мелиоративного строительства [2]. При этом удается выявлять и

оконтуривать участки разгрузки напорных вод, а также оценивать относительную величину действующих напоров, обнаруживать места утечек воды из водохранилищ и прудов, устанавливать направление фильтрационного потока на болотах грунтовонапорного питания, уточнять места расположения скважин вертикального дренажа и размеры депрессионных воронок.

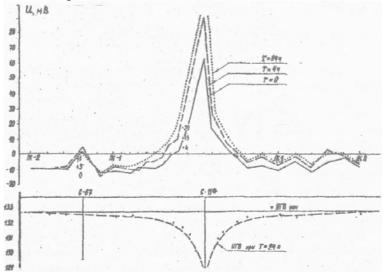


Рис.3.3. Изменения потенциала ЕП над депрессионной воронкой (Полесская мелиоративная станция).

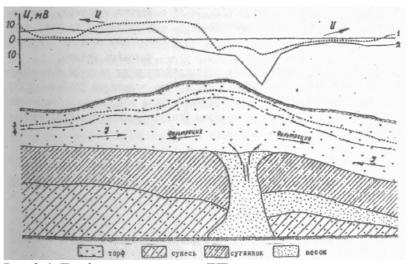


Рис.3.4. Графики потенциала ЕП и уровни грунтовых вод: 1, 4 - в ноябре, 2, 3 - в июне 1977 г. (объект "Досовичи").

Сеть наблюдений ЕП составляет 20x5 или 50x10 м со сгущением в местах резкого изменения потенциала. При изучении депрессионных воронок максимальное удаление от скважины вертикального дренажа составляет 100-200 м. Измерения ЕП производятся перед началом и в процессе откачки в течение всего периода стабилизации дебита и динамического уровня грунтовых вод. Разность потенциалов ЕП во время откачки и до нее характеризует интенсивность и направление повышенной фильтрации вод до откачки во время нее. Характерный пример результатов наблюдения ЕП дан на рис.3.3. Положительный потенциал ЕП возле скважины вертикального дренажа достигает 100 мВ и заметно возрастает по мере углубления депрессионной воронки. Естественные электрические поля сопутствуют выходам напорных подземных вод через "литологические окна". Примером служит рис.3.4. Участки с локальными отрицательными значениями потенциала ЕП (-10...-50 мВ) в условиях Белоруссии обычно приурочены к торфяным буграм, под которыми верхние моренные отложения (водоупоры) размыты и происходит разгрузка напорных вод. Чем больше напор вод,

тем выше абсолютное значение аномального потенциала на поверхности земли. Такие участки встречаются как непосредственно в пойме, так и на склонах возвышенностей.

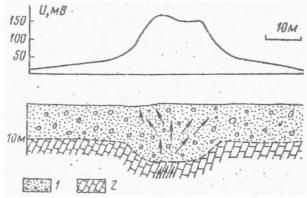


Рис.3.5. Фильтрационное поле в источнике карстовых вод (по Н.Ковачевичу) 1 - тонкозернистый кварцевый песок; 2 - доломитовый известняк.

78

В Югославии, где широко распространены карстовые явления в карбонатных толщах, Н.Ковачевич использовал метод ЕП для поисков источников карстовых вод [26]. На рис.3.5 показан график потенциала ЕП над источником с дебитом 250 л/с. Вода поступает из карстовой воронки в покрывающий слой тонкозернистого песка мощностью 10...15 м. Аномалия достигает +150 мВ, ее высокой интенсивности способствует низкая минерализация воды: удельное сопротивление воды составляет 25,2 Ом-м. На других участках, где минерализация больше, аномальный потенциал ЕП значительно меньше.

<u>Диффузионно-адсорбционные естественные поля</u> связаны с мембранными потенциалами, описанными в п.2.2. Там приведены формулы (2.19) и (2.20), характеризующие концентрационные и диффузионные разности потенциалов. Не вдаваясь в различие этих потенциалов, здесь приведем общую формулу для них:

$$\Delta V_{En} = bLg \frac{\chi_1 C_2}{\chi_2 C_1}$$
 (3.5)

где  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  - коэффициенты активности, учитывающие адсорбционные явления в горных породах, различающихся по концентрации  $C_1$  и  $C_2$  раствора в их породах, b - некоторый коэффициент пропорциональности, зависящий от подвижности анионов и катионов, с предельным значением 58 мВ. Этот коэффициент, согласно формуле (2.20), имеет положительный знак, если подвижность катионов больше, чем анионов, и отрицательный знак, если подвижность катионов меньше, чем анионов.

В простейшем случае при сравнительно малых концентрациях  $C_1$  и  $C_2$  и равных коэффициентах активности ( $\gamma_1$ = $\gamma_2$ ) для раствора NaC1 при температуре 18°C разность диффузионных потенциалов, выраженная в милливольтах

$$\Delta V_A = -11,6 \text{ Lg } \frac{C_2}{C_1} \tag{3.6}$$

В тех же условиях удельное сопротивление раствора обратно пропорционально его концентрации, так что

$$\Delta V_{A} = -11,6 \text{ Lg } \frac{\rho_4}{\rho_a} \tag{3.7}$$

В сложных по составу растворах теоретические расчеты разности потенциалов представляют определенные трудности, m в любом случае можно допустить, что мембранная разность потенциалов пропорциональна логарифму отношения удельного сопротивления сравниваемых участков Земли, т.е.

$$\Delta V_{ER} - V_{ER}^{(M)} - V_{ER}^{(N)} = b \cdot Lg (p^{(M)}/p^{(N)})$$
(3.8)

Судя по практическому опыту автора, коэффициент пропорциональности b мало меняется в пределах однородных по составу участков пород, но в разных районах составляет -250... +50 мВ. Причины и закономерности столь больших изменений параметра b следует изучить специально. При этом необходимо учитывать, что в полевых условиях мы измеряем кажущееся удельное сопротивление, которое в обычных неоднородных средах сложным образом зависит от распределения истинного удельного сопротивления, входящего в формулу (3.8).

Согласно формуле (3.6), различие концентраций в 100-1000 раз приводит к различию диффузионных потенциалов хлористого натрия в 23-35 мВ. Практические измерения дают нередко гораздо большие различия потенциалов. В связи с этим, А. С. Семенов подчеркивает [26], что диффузия ионов в водах горных пород за отдельными исключениями не подчиняется законам, установленным для свободных жидкостей. При этом упоминается опыт В.Н.Дахнова, проведенный с глиной, которую насыщали раствором NaCl разной концентрации. Между глиной, имевшей концентрацию в 10 раз больше, и свободным раствором наблюдали разность потенциалов +30 мВ, между тем, если судить по формуле (3.6), разность потенциалов должна составлять -11,6 мВ (знак отнесен к среде с меньшей концентрацией NaCl). В.Н.Дахнов и В.Н.Кобранова [6] измеряли разность потенциалов между растворами, разделенными различными горными породами, и установили, что эти разности потенциалов отличаются от диффузионных во много раз, а по абсолютному значению до 100 мВ как в положительную, так и в отрицательную сторону. Такой эффект относительно велик в тонкопористых глинистых средах и меньше в крупнозернистых песках, его можно сопоставить с ионообменной способностью пород и соответствующими адсорбционными явлениями. В.Н.Дахнов даже ввел термин "диффузионно-адсорбционная активность пород", который используют при интерпретации каротажных диаграмм естественного поля. 80

Признаком, по которому можно выделять диффузионно-адсорбционные потенциалы, на наш взгляд, является корреляция ЕП с логарифмом удельного сопротивления по формуле (3.8).

В качестве примеров подобных потенциалов А.С.Семенов указывает скачки потенциала ЕП на границе берега и воды, которые, по его наблюдениям, достигают десятков милливольт и иногда 100 мВ и более. Того же происхождения, вероятно, аномалии ЕП, наблюдаемые на солончаках (рис.3.6), над пегматитовыми и кварцевыми жилами, где аномалии ЕП достигают +(10...40) мВ. Фактором, влияющим на результаты измерений ЕП, является также контакт неполяризующего электрода, точнее - пористого сосуда, с почвой, состав которой и влажность меняются вдоль профиля наблюдений. А.С.Семенов этот фактор называет "неидентичностью условий заземлений".

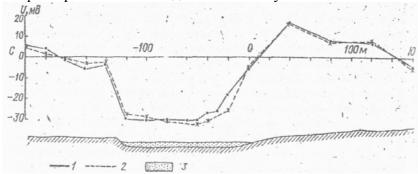


Рис.3.6. Кривые потенциала естественного поля по профилю, пересекающему солончак (по О.К.Владимирову): 1, 2 - кривые при прямом и обратном ходе; 3 - солончак.

Взаимодействие электролита электрода с почвой пока изучено недостаточно. Несомненно, что во влажной и более однородной почве этот фактор оказывается меньше, чем в сухой почве и переходе на обнажения коренных пород.

Но на обнажениях, особенно на выходах гидротермально измененных и окварцованных пород имеется еще один вид ЕП, обнаруженный А С Семеновым в 1951 г. и названный им "меняющимся во времени естественным полем". В подобных местах сначала на Рудном Алтае, а затем во многих других районах обнаружили значительные суточные колебания ЕП, которые удалось согласовать с изменениями температуры и влажности приповерхностного слоя горных пород. Обычно максимальным значениям температуры соответствует минимум потенциала ЕП и наоборот, причем кривая температуры воздуха несколько опережает кривую температуры почвы и минимум потенциала (рис.3.7). Специальные измерения в скважинах показали, что минимум потенциала ЕП находится на глубине 5...10 см при температуре 25...26°C, которая достигается в конце дня (18 ч). Утренняя температура в тот же день составляла 18°C. В жаркие дни суточные изменения потенциала достигали 250 мВ и более, в пасмурные - не превышали 10-20 мВ. Специальные наблюдения на том же месте зимой при температуре -

20...-30°С показали, что потенциал ЕП имеет устойчивые положительные значения 50...70 мВ.

Таким образом, существует не только суточный, но и годовой ход ЕП, связанный с температурой и влажностью пород. Изменения ЕП велики на окварцованных плохопроводящих породах и немного меньше на песчаноглинистых хорошопроводящих породах. 82

Природу меняющихся со временем полей А.С.Семенов связал с движением капиллярной и пленочной

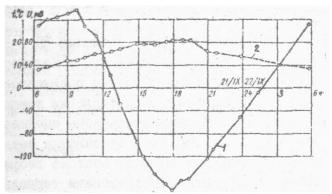


Рис.3.7. Графики суточного изменения потенциала  $Е\Pi(1)$  и температуры воздуха (2).

воды в пористой породе. При достаточно большой влажности приповерхностного слоя и его нагревании солнечными лучами вода испаряется и по капиллярам поднимается вверх, о время влажность постепенно уменьшается, температура почвы возрастает и

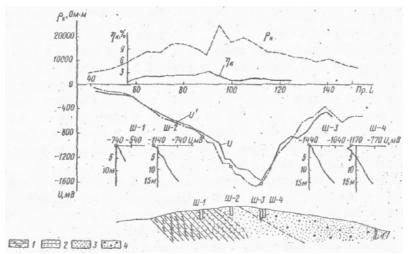


Рис.3.8. Результаты наблюдений методом естественного поля(U, U'), вызванной поляризации ( $\eta_{\kappa}$ ) и профилирования ( $\rho_{\kappa}$ ) на Малоиликтинском участке (по В.Т.Ильину): 1 - глинистые сланцы; 2 -кварциты; 3, 4 - кварцевые пески.

пропорционально возрастает потенциал ЕП. С высыханием породы состояния, когда капиллярный подъем прекращается, проявляться начинают свойства пленочной вода. Сила сцепления пленочной воды с веществом твердым увеличением температуры ослабевает, И обусловливает движение воды в область низких температур, т.е. вниз. С охлаждением тех же пород наблюдается обратная картина. В местах, откуда вода уходит, потенциал ЕП понижается, куда приходит - повышается, в соответствии со знаком дзета - потенциала.

Определенная связь аномалий ЕП с температурой выявлена в геотермальных зонах. Например, в Калифорнии (США) хорошо изученная зона отмечается значительным понижением удельного сопротивления пород: до 10 Ом.м при сопротивлении вмещающих пород 450...1000 Ом-м. Вертикальную протяженность зоны оценивают в 2-3 км, горизонтальную - в 8...10 км. Зона отмечается четкой отрицательной аномалией ЕП до -800 мВ. Ее природу местные геофизики предположительно связывают с вертикальным движением термальных вод.

Устойчивые отрицательные аномалии КП, интенсивность которых выходит за пределы допустимых природных гальванических элементов, обнаружены в Андах (Перу) и Восточной Сибири. В первом случае потенциал ЕП достигал -1842 мВ, во втором - до -2850 мВ. Аномалию в Западном Прибайкалье специально изучал Ю.Т.Ильин. Она имеет протяженность до 10...15 км при ширине в 1 км и более, приурочена к полосе кварцитов и кварцевых песчаников, залегающих среди доломитов, известняков и глинистых сланцев. В приповерхностной зоне кварциты разрушены до состояния кварцевого песка. Мощность коры выветривания достигает 60 м. По данным метода ВП электронных проводников здесь нет (использовали срединный градиент и вертикальное зондирование с разносом АВ до 300 м). Кажущееся удельное сопротивление возрастает до 15...20 тыс. Ом.м. Измерения ЕП в шурфах и канавах показали возрастание потенциала ЕП с глубиной (рис.3.8). Вопрос о природе аномалии ЕП остался открытым.

### 3.3. Роль электрических токов в эндогенном и гипергенном образовании минералов

Прежде всего речь идет о работе основного гальванического элемента. Протекание электрического тока через контакты электронопроводящего тела с ионопроводящей вмещающей средой немыслимо без электролиза. В верхней катодной гальванического элемента происходит восстановление растворенного в воде кислорода и образовании анионов гидроксила ОН-. Кроме того, к катоду мигрируют имеющиеся в растворе. Взаимодействие гидроксила с этими катионами приводит к образованию гидратов окислов. Высокая интенсивность процессов химического окисления сульфидов приводит, как отмечено в п.2.4, к повышению кислотности и концентрации ионов металлов в поровых водах. Это означает нейтрализацию гидроксила и сохранение катионов металлов. Отсутствие гидроксила способствует выносу хлоридных, карбонатных и сульфатных анионов из катодной части оруденения, а понижение рН увеличивает потенциал катода и приводит к реакциям катодного преобразования минералов с возникновением ковеллина, халькозина, самородных металлов и других соединений [22]. По наблюдениям Ю.С.Рысса, Г.Б.Свешникова и других исследователей и к выводу, что в образовании зон вторичного обогащения меди на колчеданных месторождениях значительную роль играют обсуждаемые электрохимические процессы на катоде природного гальванического элемента. Например, катодное преобразование халькопирита сопровождается образованием борнита, ковеллина и халькозина в следующей последовательности: 84

Разрушение халькопирита сопровождается высвобождением железа, чаще всего в виде лимонита и гематита, а иногда - в виде магнетита. Кроме того, выделяется сера в виде сульфидного аниона:

Сульфид-ионы выносятся из катодной зоны электрическим током и диффузией и в бескислородной среде самопроизвольно окисляются вплоть до сульфат-иона. Присутствие последнего давно замечено на сульфидных месторождениях и используется в гидрохимических съемках.

Сульфид-ионы, двигаясь навстречу катионам металлов, могут вступить с ними в химическую реакцию и образовать вторичные сульфиды меди и других металлов на некотором удалении от катода, особенно в местах, не доступных для свободного проникновения в них атмосферного кислорода. В результате вторичные сульфиды образуют ореолы вкрапленников, окружающие первичные сульфидные руда.

Пирротин и пентландит, в электрохимическом отношении сходные с халькопиритом, подвергаются аналогичным катодным преобразованиям. Их разрушение происходит при потенциалах, близких к потенциалам восстановления кислорода. Пирротин замещается пиритом. Преобразование пентландита Ю.С.Рысс отображает следующей схемой:

Преобразования пирротина и пентландита интенсивно происходят в верхних частях месторождений, приуроченных к тектоническим нарушениям и ослабленным зонам, доступным для проникновения в них кислорода.

Таким образом, на сульфидных медно-никелевых месторождениях медь и никель накапливаются в виде сульфидов в зонах вторичного обогащения, а высвободившееся железо превращается в лимонит, гематит или магнетит.

Наблюдения на медно-никелевых месторождениях в Воронежской области привели Ю.С.Рысса к выводу, что область развития пирита и магнетита соответствует зоне отрицательного потенциала ЕП, измеряемого в скважинах. Смена знака потенциала ЕП означает смену катодного процесса на анодный и иные преобразования минералов, изучение которых ждет своих исследователей.

На полиметаллических месторождениях в катодной части оруденения галенит и сфалерит не претерпевают заметных изменений. На месторождении Гульшад, где оруденение приурочено к карбонатным породам, анодное растворение сфалерита, сопровождаемое образованием катионов цинка, приводит к образованию карбоната цинка - смитсонита. Аналогичные преобразования пирита, т.е. возникновение катионов железа и анионов  $\mathrm{CO_3}^2$ , приводит к образованию сидерита.

Определенную роль играют размеры электронопроводящих тел по вертикали. Чем протяженнее тело, тем больше разность потенциалов катода (вверху) и анода (внизу). Соответственно на колчеданных месторождениях электрохимические процессы, включая новообразование минералов, происходят интенсивнее, чем на относительно небольших по размерам электронных проводниках полиметаллических месторождений.

Специального изучения требует выяснение роли графитизация рудоносных пород, которая часто выражается в виде весьма протяженных проводящих тел, внутри которых оказываются полиметаллические, золоторудные и редкометалльные залежи.

#### 4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОБРАЗОВАНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ОРЕОЛОВ

Выше отмечена роль основного гальванического элемента в анодном и катодном растворении сульфидов. Кроме того, образованию солевых ореолов рассеяния вокруг рудных залежей немало способствуют локальные гальванические пары, создаваемые контактами электронопроводящих минералов, имеющих различные электродные потенциалы относительно окружающих их растворов.

Образование солевых ореолов ранее связывали только с химическим окислением сульфидных руд". Действительно, окисление руд сопровождается переходом в растворы

ионов меди, железа, цинка и, в меньшей степени, свинца. Воды в окрестности месторождений приобретают существенно сульфатный состав, пониженные значения рН и повышенные значения ОВП.

Г.Б.Свешников [24] показал, что существеннее значение, особенно на полиметаллических, медно-никелевых, медно-молибденовых и других месторождениях, имеют электрохимические процессы. Ореолы химического происхождения характерны для месторождений, имеющих хорошо развитую зону окисления. Ореолы электрохимического происхождения развиваются в областях глубокого залегания сульфидных руд в условиях высокого стояния подземных вод, присущих северным районам СССР с многолетней мерзлотой.

поверхности многоминеральных рудных тел образуются локальные гальванические пары и соответствующие электрические токи во вмешаюшей ионопроводящей среде. Эти токи приводят к электрохимическому растворению электроотрицательных минералов и обогащению растворов ионами тяжелых металлов, входящих в состав рудных минералов. Циркуляция подземных вод способствует работе гальванических пар и разносит ионы в окружающем пространстве. В рудниках и других источниках подземных вод в процессе гидрогеохимических съемок обнаруживают ионы металлов, принадлежащих рудным телам, залегающим на глубине в десятки и даже сотни метров.

Миграция ионов нередко приводит к их накоплению в глинистых близповерхностных отложениях и к соответствующим литогеохимическим аномалиям,

В электрохимическом ряде сфалерит и халькозин имеют наиболее отрицательный электродный потенциал, а пирит - положительный. Галенит имеет низкий электродный потенциал и легко разлагается, но образующиеся при этом карбонат свинца (церуссит) и сульфат свинца (англезит) имеют низкую растворимость и низкую электропроводность, их пленки предохраняют галенит от дальнейшего разрушения. Сходный процесс происходит в сфалерите, но карбонат цинка (смитсонит), проникает по плоскостям спайности даже внутрь кристаллов сфалерита и делает их плохопроводящими. Поэтому в условиях, когда состав вод благоприятен для образования указанных пленок, концентрация ионов свинца и цинка в природных водах относительно невелика. Таковы условия в зоне окисления.

В глубинных зонах условий для образования англезита, церуссита и смитсонита нет, там галенит и сфалерит подвергаются электрохимическому растворению, а воды обогащаются ионами свинца и цинка.

Величина рН контролирует содержание тяжелых металлов в подземных водах. По мере возрастания рН соли металлов выпадают в осадок и содержание в них металлов уменьшается. Вследствие этого в кислых водах концентрация металлов выше, чем в нейтральных и щелочных. Наряду с этим величина рН определяет электродный потенциал сульфидов и тем самым влияет на электрохимическое растворение их. Полиминеральные руда подвергаются электрохимическому растворению больше в нейтральных и щелочных растворах, чем в кислых. Поэтому и водные ореолы электрохимического происхождения легче выявлять в нейтральных и щелочных средах. В кислых растворах фиксируются химические и смешанные ореолы.

Величина ОВП, как и рН, контролирует содержание тяжелых металлов в водах. При наличии в растворах буферной окислительно-восстановительной системы электрохимического растворения минералов не происходит, так как ОВП оказывается одинаковым для контактирующих сульфидов и выравнивает их электродные потенциалы. В глубинных зонах образованию микрогальванических пар может препятствовать высокая концентрация ионов серы и сероводорода, содержащая окислительно-восстановительные системы вида  $S^{2-}/S^{4+}$  или  $S^{2-}/S^{6+}$ .

Растворенный в подземных водах кислород мало влияет непосредственно на электродный потенциал сульфидов, но является мощным стимулятором

электрохимического растворения минералов. Эксперименты Г.Б.Свешникова показали, что свободный доступ воздуха увеличивает в 5-10 раз концентрацию ионов металлов в растворах. Кислород служит деполяризатором микрогальванических элементов, возникающих на поверхности сульфидных руд. Он связывает ионы серы, выделяющиеся

при электрохимических реакциях типа , в результате чего металлы свободно переходят в раствор. С другой стороны, как отмечено выше, под действием кислорода могут образовываться плохорастворимые окисные пленки, которые предохраняют сульфида от дальнейшего растворения. Поэтому стимулирующее действие кислорода проявляется главным образом при малых его концентрациях, а тормозящее - при больших. На больших глубинах концентрация кислорода невелика, и он является стимулятором электрохимического растворения сульфидов, а в зоне окисления - консервантом.

88

Минерализация подземных вод, с одной стороны, увеличивает электропроводность растворов и электрические токи при постоянных электродных потенциалах сульфидов. Но с другой стороны, ионы, например  ${\rm Cl}^-$  и  ${\rm SO_4}^{2^-}$ , уменьшают защитные свойства пленок и тем самым способствуют росту скорости электрохимического растворения. С дальнейшим ростом минерализации растворов растворимость кислорода - деполяризатора микрогальванических элементов заметно уменьшается и скорость растворения падает.

Деполяризующим фактором является скорость циркуляции вод на границе рудной залежи. Особое значение этот фактор приобретает в местах движения бескислородных вод. При большой скорости вод скорость электрохимического растворения становится предельной, но одновременно ионы металлов разносятся на большие расстояния и их концентрация вблизи месторождений оказывается относительно небольшой. Наиболее благоприятными для формирования электрохимических ореолов являются умеренные скорости циркуляции вод.

Электрический ток основного гальванического элемента рудной залежи в верхней катодной зоне затрудняет работу микрогальванических элементов локальных пар (эффект катодной защиты применяется при борьбе с коррозией металлов). В результате солевые ореолы рассеяния тяжелых металлов электрохимического происхождения на месторождениях, отличающихся высокой интенсивностью естественного электрического поля, не образуются.

В нижней анодной зоне рудной залежи работа микрогальванических элементов тоже затруднена. Формирование солевых ореолов происходит, главным образом, за счет анодного растворения сульфидных руд в масштабе всей залежи под влиянием основного гальванического элемента.

Существенным отличием ореолов электрохимического происхождения от химических является несоответствие содержания металлов в водах и в рудах. На полиметаллических месторождениях возникают ореолы свинца и цинка, на сульфидноникелевых - никеля и кобальта, на медно-молибденовых - молибдена. Медь и железо имеют подчиненное значение, содержание сульфат-иона невелико, общий химический состав вод и значение рН относительно стабильны.

Электрохимические ореолы могут формироваться в глубинных зонах и служить признаком для поисков глубокозалегающих "слепых" рудных тел.

# 5. ИСКУССТВЕННОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ЗЕМЛЕ

<u>Электрические методы</u> основаны на изучении поляризационных явлений, обусловленных воздействием электрического тока на горные породы и руды. Разделение этих методов довольно условно и имеет не столько принципиальный, сколько исторический характер.

<u>В методе вызванной поляризации (ВП)</u> исследуют, главным образом, пространственные и временные особенности вторичного электрического поля в условиях, когда источники тока - питающие электроды удалены от искомых тел на значительное расстояние (обычно сотни и даже тысячи метров). При этом плотность поляризующего тока, как правило, не превышает микроамперов на квадратный сантиметр поверхности рудных минералов и поляризационные параметры Rn и  $\lambda$  не зависят от плотности тока. Иными словами, теоретическую основу метода  $B\Pi$  составляет предположение о линейности вольт-амперной характеристики контакта электронного и ионного проводников.

В контактном способе поляризационных кривых (КСПК) исследуют вольтамперные характеристики указанного контакта в условиях, когда один из питающих электродов находится в непосредственном контакте с рудным телом, так что последнее само служит электродом. Этот питающий электрод одновременно является приемным. Второй приемный электрод находится во вмещающей среде, и измеряется напряжение на участке электрической цепи, включающем в себя контакт рудного тела с вмещающей средой. Плотность поляризующего тока, как правило, достигает единиц, а иногда десятков миллиампер на квадратный сантиметр, т.е. в тысячи раз больше, чем в методе ВП. Смысл КСПК - в изучении нелинейных особенностей вольт-амперных характеристик.

Метод ВП решает преимущественно поисковые задачи, КСПК - разведочные.

Между ними находятся метод нелинейной вызванной поляризации (НВП) и бесконтактный способ поляризационных кривых (БСПК). В первом проявляется стремление выделить нелинейную составляющую ВП, обусловленную различием анодных и катодных процессов даже при относительно малых плотностях тока. При этом используют те изменения пространственной структуры поля ВП, которые происходят при изменении направления тока в питающей линии (разделяют дипольную и квадрупольную составляющие поля ВП). В последнее время появились идеи использования токовременных особенностей НВП при малых плотностях тока.

В БСПК стремятся обнаружить нелинейные вольт-амперные характеристики в условиях, когда питающие электроды не имеют прямого контакта с исследуемым рудным телом и соответственно плотность поляризующего тока резко падает по сравнению с КСПК. Кроме того, в КСПК можно легко изучить анодные и катодные процессы порознь. В БСПК такой возможности нет: в исследуемом электрическом поле анодные и катодные электрохимические реакции проявляются одновременно.

Метод ВП рассчитан на изучение объемной поляризации горных пород и руд, КСПК - поверхностной поляризации отдельного электронопроводящего тела.

В методе ВП обычно используют прямоугольные импульсы поляризующего тока. В КСПК и БСПК измерения напряжения производят при линейном возрастании тока с временем (т.е. используют треугольные импульсы тока).

#### 5.1. Вызванная поляризация электронопроводящих минералов

С помощью лабораторной установки, принципиальная схема которой дана на рис.2.3, изучены токо-временные зависимости ВП многих рудных минералов [10]. На рис.5.1, 5,2 показан типичный пример такой зависимости. Использован двойной логарифмический масштаб. По вертикальной оси отложены значения напряжения (э.д.с.) ВП, по горизонтальной - произведения плотности тока на время его пропускания, т.е. значения количества электричества на единицу поверхности минерала.

В начальной части угловой коэффициент зависимости равен единице, токовая и временная зависимости линейны, различия анодной и катодной поляризации нет. Это время зарядки емкости ДЭС и псевдоемкости адсорбции, отображаемой экспоненциальной переходной характеристикой по формуле (2.80).

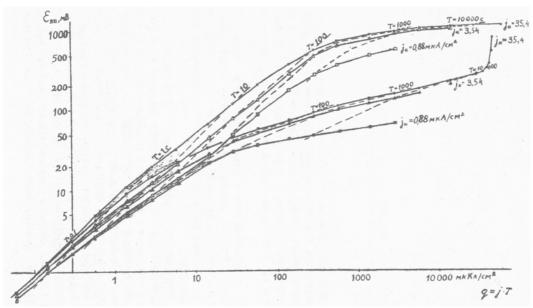


Рис.5.1. Временные (сплошные линии) и токовые (пунктирные) зависимости анодной и катодной вызванной поляризации графита.

Когда напряжение ВП превысит 10 ... 15 мВ, угловой коэффициент временной зависимости уменьшается до 0,5, появляются различия между токовой и временной зависимостями и между анодной к катодной поляризациями. Токовая зависимость еще остается примерно линейной. Это - время диффузионно-концентрационной поляризации, отображаемой переходной характеристикой по формуле (2.81).

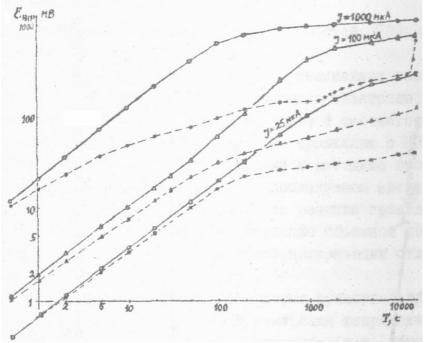


Рис. 5.2. Временные зависимости анодной (сплошные линии) и катодной (пунктирные) поляризаций графита при разном токе, образец - шар диаметром 3 см.

Третья часть токовременной зависимости означает приближение временной кривой примерно постоянному (асимптотическому) уровню напряжения ВП и к параметру  $\lambda_0$ . Токовая зависимость становится нелинейной и отображается уравнением Тафеля формуле (2.54). Различие анодной катодной поляризаций достигает предела, характеризующего НВП.

Дальнейшее возрастание тока и времени приведет к появлению второй "ступеньки", а затем, возможно, и третьей на поляризационной кривой,

т.е. к чередованию перенапряжения и концентрационной поляризации, как показано на рис.2.13 и 2.14. Но рассмотрение этих кривых - область КСПК.

Опыт полевых работ по методу ВП показал, что на практике зависимость напряжения ВП от тока можно считать линейной, а от времени - иногда экспоненциальной (область ранней стадии ВП), но чаще всего - удовлетворяющей формуле (2.81). Для любого линейного по отношению к току процесса ВП применимо правило суперпозиции токо-временных зависимостей. Оно, в частности, означает, что если известна переходная

характеристика напряжения ВП, соответствующая одиночной ступеньке тока, т.е. функция F(T), то спад напряжения ВП после прямоугольного импульса тока, т.е. функция f(t), есть разность двух одинаковых переходных характеристик, сдвинутых относительно друг друга на время  $t_3$ , равное длительности импульса тока:

$$f(t) = F(T+t_3) - F(T) = AF$$
(5.1)

где T - время, отсчитанное от момента включения тока (переднего фронта импульса);  $t_c$  - время, отсчитанное от момента включения тока (заднего фронта импульса).

В пределе, при , где 
$$g(t)$$
 - импульсная характеристика ВП, (5.2)

Переходная характеристика ВП содержит значительный диапазон линейной зависимости напряжения ВП от логарифма времени Т. Поэтому отношение

означающее дифференцирование напряжения ВП по логарифму времени, принято за наиболее удобную форму представления временной характеристики ВП.

Практически дело сводится к построению переходной характеристики с логарифмическим масштабом времени и последующему дифференцированию по выбранному аргументу. В качестве примера на рис.5.3 показаны переходная и дифференциальная характеристики ВП образца пирита. На дифференциальной кривой видны два максимума на времени 40 мс и 6 с. Третий подъем производной намечается через 30 мин после включения поляризующего тока. Первый максимум, охватывающий интервал времени в две декады  $(10^{-3} \dots 10^{-1} \text{ c})$ , отражает экспоненциальную временную характеристику зарядки емкости ДЭС. Второй максимум охватывает интервал времени в четыре декады  $(3-10^{-1} \dots 3-10^2 \text{ c})$  и отражает диффузионно-концентрационную

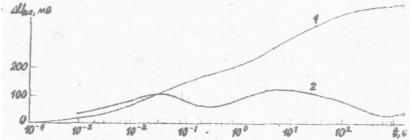


Рис.5.3. Временная зависимость ВП образца пирита из полиметаллической руда. Размер образца 45x30x10 мм.  $1-\Delta U_{B\Pi}$ ;  $2-\Delta U_{B\Pi}/\Delta LgT$ .

поляризацию пирита на стадии первой электрохимической реакции.

измерения Если напряжения ВΠ производятся момент В времени t после достаточно импульса короткого длительностью  $t_3$ TO ДЛЯ получения производной

достаточно измеренное напряжение поделить на коэффициент времени Р, равный приращению аргумент в формуле (5.1):

$$P = \Delta \log T = \log \frac{t+t}{t} - \log(1 + \frac{t}{t})$$

$$\tilde{\epsilon}_{8n} = \Delta \tilde{\epsilon}_{8n} / P \qquad (5.5)$$

Аргументом  $\widetilde{\varepsilon}_{B\Pi}$  при использовании конечных разностей  $\Delta \epsilon_{B\Pi}$  и  $\Delta LogT$  следует считать среднее геометрическое время

Формулы (5.4)...(5,6) широко используются при обработке полевых данных метода ВП.

Постоянная времени зарядки емкости ДЭС, по данным А.П.Карасева [8], для разных металлов меняется следующим образом (значения  $T_{MAKC}$  выражены в миллисекундах - мс):

Алюминий	Цинк	Кобальт	Медь	Серебро	Платина
0.3	0.4	0.7	2.2	4	100

Та же постоянная времени составляет: для пирита - 27,5 мс, для галенита - 13 мс, для графита - 50 мс.

Постоянная времени зарядки псевдоемкости адсорбции в несколько раз больше, чем ДЭС.

Постоянная времени диффузионно-концентрационной ВП для рудных минералов в лабораторных условиях составляет, в среднем, десятки секунд, а в полевых - сотни и тысячи. Это различие можно объяснить тем, что в лабораторных условиях плотность поляризующего тока намного больше, чем в полевых.

Амплитудную характеристику ВП выражают через значения э.д.с. ВП при времени пропускания тока, обычно равном 1 мин. Соответствующие значения ВП для разных минералов при плотности тока 1 мкА/см² и времени после выключения тока 0,2 с приведены в табл. 5.1 для нейтрального децинормального раствора сульфата натрия и в табл. 5.2 для кислого, нейтрального и щелочного растворов.

Характерно, что при рH = 7 у сульфидов и магнетита катодная поляризация превышает анодную, а у графита, наоборот, анодная - катодную. Для всех минералов характерно некоторое уменьшение ВП с ростом концентрации сульфата натрия. Зависимость ВП от рH маскируется более важными зависимостями от состава и концентрации раствора.

95

Таблица 5.1 Поляризация минералов в 0,1 н. растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

1		мВ
Минерал	Анод	Катод
Пирит Пирротин Халькопирит Галенит Магнетит Графит	66 4,39 64 20,5 78 159	75 4,33 100 25 99 141

Таблица 5.2 Поляризация минералов в разных растворах

		Ean , MB					
Раствор	pН	Пирит		Галенит		Графит	
		Анод	Катод	Анод	Катод	Анод	Катод
O,OI H. NAHSO	3	62	74	21	38	290	250
0,01 H. Na. SO4	7	II3	151	25	58	250	195
0, I H. Na. SO.	17	66	75	20	25	150	141
0,01 H. Na CO3	9	32	50	56	64	II6	I35

Таблица 5.3 Зависимость поляризации меди от удельного сопротивления электролита

Р., Ом.м	j= 5 MKA/CM <sup>2</sup>	Rn. OM·M2	E . B/M	λ, μ
21,0	940	18,8	1,05	0,90
11,0	515	10,3	0,55	0,94
5,8	348	6,96	0,29	1,20
3,7	240	4,80	0,18	1,30
2,4	131	2,62	0,12	1,09

96

Приведенные в табл, 5.1 и 5.2 значения э.д.с. ВП можно также рассматривать как значения поляризационного сопротивления при малой плотности тока. Значения  $R_n$ , выраженные в Ом  $M^2$ , в 10 раз меньше приведенных значений э.д.с. ВП, выраженных в милливольтах при плотности тока 1 мкА/см.

Изменения концентрации раствора за счет ионов, не участвующих в электрохимической реакции, приводят к изменениям  $R_n$  пропорциональным удельному сопротивлению раствора. При этом параметр  $\lambda$ , введенный в формулу (2.55), оказывается устойчивым. О последнем можно судить по исследованиям ВП меди и раствора, содержащем различные добавки силикатного клея (табл.5.3).

При увеличении плотности поляризующего тока до десятков мкА/см<sup>2</sup> токовая зависимость ВП становится нелинейной, и для ее изучения надо использовать уравнение (2.47). Приведенное выше правило суперпозиции токо-временных зависимостей, строго говоря, справедливо только для линейных процессов, а для НВП нуждается в теоретической и экспериментальной проверке и, вероятно, в уточнениях. Последнее также означает, что для НВП связь временных и частотных характеристик, которую выразили формулами (2.78) и (2.79), теряет основание.

#### 5.2. Вызванная поляризация вкрапленных руд

В подразделе 2.5 дано решение задачи о ВП электронопроводящего сферического тела, находящегося в однородном внешнем поле  $E_0$ . Получено выражение момента электрического диполя, отображающего внешнее поле ВП сферического тела, формула (2.72).

Теперь положим, что однородная ионопроводящая среда с удельным сопротивлением  $\rho_1$ , содержит сферические электронопроводящие включения, имеющие радиус а, удельное сопротивление  $\rho_2$  и параметр поверхностной ВП  $\lambda_0$ . Примем, что в единичном объеме среда, достаточно малом, чтобы считать все включения находящимися в одинаковых, условиях, имеется п таких включений. Тогда суммарный дипольный момент единицы объема среды

$$M_V = n \, \bar{m} = -\frac{3n \, \lambda_0 E_0 \, a^2}{(1+2\bar{p}) \cdot (1+2\bar{p}+2 \, \lambda_0/a)}$$
 (5.7)

где в отличие от формулы (2.72) учтено, что присутствие включений меняет среднюю электропроводность среды  $\sigma$  так, что

$$p = \overline{G} / G_{\underline{a}} = p \cdot \overline{G} / G_{\underline{a}}$$
 (5.8)

Одновременно меняется и среднее значение внешнего поля E, в котором находится каждое из включений. Если среднее поле BП, обусловленное поляризацией включений, в системе СГС,

$$\mathbf{E}_{\mathbf{B}\mathbf{I}}^{\mathbf{A}} = 4\pi \mathbf{M}_{\mathbf{V}} \tag{5.9}$$

то суммарное поле

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_{\mathbf{B}\Pi}^* \tag{5.10}$$

Доля объема, занимаемого включениями, т.е. их объемная концентрация  $\xi$ , равна произведению объема одного включения на их число в единице объема:

$$\xi = \frac{4}{3} \pi a^3 \cdot n$$
 (5.11)

Параметром, характеризующим объемную ВП, служит поляризуемость  $\eta^*$ , равная дипольному моменту ВП единицы объема при единичном поляризующем поле и одновременно равная отношению поля ВП к поляризующему полю; в СГС:

Объединив формулы (5.7)...(5.12), получим

где β - поляризационная электрическая восприимчивость рудных включений

$$\beta = \frac{9 \, \lambda_0 / a}{(1 + 2\bar{p}) \cdot (1 + 2\bar{p} + 2 \, \lambda_0 / a)}$$
(5.14)

Величины 2, 3, 5 не имеют размерности и сохраняют свои значения при переходе от СГС к СИ. Дипольный момент меняет размерность при переходе СГС к СИ; в СИ: 98

$$v^* = \frac{E_{a0}}{E} = \frac{Mv}{\epsilon \cdot E}$$
 (5.12\*)

Формула (5.14) дает асимптотическое значение  $\beta$ i, соответствующее достаточно длительному пропусканию тока через поляризуемую среду. Для учета времени Т надо ввести множитель F(r), характеризующий переходную характеристику ВП, как это сделано в формуле (2.84), а для учета времени спада t использовать .формулу (5.1).

Для вычислений зависимости σ от ξ можно прибегнуть к формуле В.Р.Бурсиана [1]:

$$\vec{\sigma}/\vec{\sigma}_{i} = \vec{p}/\vec{p} = 1 + \frac{3\xi(1-p)}{1+2p-\xi(1-p)}$$
(5.15)

(5.15)

Объемная концентрация сферических включений одинакового размера при самой плотной упаковке не превышает 0,74. Приведенный расчет предполагает разобщенность включений. Поэтому значение  $\xi=0.3$  можно принять за границу практической применимости формулы (5.13).

Обычно электронопроводящие минералы имеют электропроводность на несколько порядков выше, чем вмещающие породы, и можно считать, что р <<1 тогда

$$\beta = \frac{9}{2 + a/\lambda_0} \tag{5.16}$$

Если включения имеют небольшой размер, так что  $\beta$  , то  $\beta$  , т.е. 1% объема породы, занимаемый включениями рудных минералов, способен увеличить поляризуемость на 4,5%. Как будет показано выше, поляризуемость "пустых" ионопроводящих пород в 2-3 и более раз меньше этого значения.

Расчеты Б.И.Геннадиника [3], а также [10] для включений сфероидальной формы показали, что сильно сплюснутые дискообразные и сильно вытянутые веретенообразные включения при их высокой электропроводности характеризуются значениями В, превышающими 10.

По практическим наблюдениям, при  $t_3=1$  мин, t=0.5 с среднее значение  $\beta$  для разнообразных вкрапленных руд составляет 2,6.

Метод ВП обладает уникальной среди геофизических методов чувствительностью к вкрапленности рудных минералов, Эго предопределяет его широкое применение для поисков разнообразных месторождений полезных ископаемых. Он служит практически прямым средством обнаружения медно-порфировых месторождений, по запасам меди занимающим первое место в мире. С помощью метода ВП удается выявить электронные проводники и тем самым выделять рудные залежи среди хорошо проводящих глинистых кор выветривания, тектонических зон и других ионопроводящих объектов. Эту задачу метод ВП. решает вполне уверенно.

Кроме того, метод ВП находит эффективное применение для косвенных поисков глубоко залегающих рудных тел по ореолам окружающих их вкрапленности сульфидов или сопутствующей графитизации. Опыт полевых работ показал, что сульфидные ореолы, отмечаемые методом ВП, имеются на пегматитовых, кварцевых и других месторождениях, где само полезное ископаемое не является электронным проводником и характеризуется низкой поляризуемостью. На апатитовых месторождениях аномалии ВП обусловлены вкрапленностью титаномагнетита и отчасти сульфидов. На бокситовых и фосфоритовых месторождениях - вкрапленностью электронопроводящей разновидности гематита.

В последние годы успех сопутствует методу ВП на нефтяных и газовых месторождениях. Установлено, что вертикальное движение углеводородов и сероводорода, выделяющихся из нефтегазовых залежей. приводит к образование значительных зон пиритовой и марказитовой вкрапленности над месторождениями.

В п.2.5 на основании теоретических расчетов, формул (2.85)...(2.86), показано, что постоянная времени ВП рудных включений находится в резкой зависимости от размера включений. Ha практике наблюдаются изменения времени дифференциальной поляризуемости от 1 мс до тысяч секунд, т.е. в миллионы раз. Поэтому использование временных особенностей ВП позволяет различать рудные объекты в зависимости от размера электронопроводящих включений и их текстуры.

Рудные включения, имеющие вытянутую форму, отличаются от изометричных изменениями амплитудных и временных параметров поляризуемости в зависимости от ориентировки приложенного поля, т.е. имеется анизотропия ВП, тоже связанная с текстурой включений.

5.3. Вызванная поляризация ионопроводящих горных пород

Как показывает практический опыт, все горные породы подвержены поляризации под действием электрического тока. Среди многочисленных гипотез о происхождении ВП пород предпочтительнее выглядит та, которая увязывает ВП с мембранными потенциалами, сопутствующими локальным изменениям концентрации раствора на стыках минералов-изоляторов. Основное внимание уделяется изменению чисел переноса анионов и катионов в капиллярах разного сечения [19; 28]. В узких капиллярах, т.е. на стыке твердых частии, когда радиус капилляров соизмерим с толщиной ДЭС (порядка 0.1 мкм), имеется избыток противоионов, принадлежащих диффузной части внешней обкладки ДЭС. Напротив, в широких капиллярах, где роль ДЭС относительно мала, концентрация анионов и катионов примерно одинакова, и их числа переноса  $n_a$  и  $n_\kappa$  равны 0,5. В узком "активном" капилляре, если дзетапотенциал имеет положительный знак, число переноса для катионов окажется больше, чем для анионов. Соответственно доля тока, переносимого катионами, в узком капилляре больше, чей в широком, и наоборот, доля тока, переносимого анионами, в узком капилляре меньше, чем в широком. Таким образом, при переходе электрического тока от узкого к широкому капилляру происходит изменение числа переноса на величину

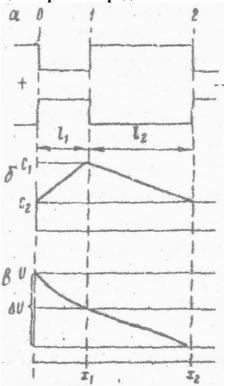


Рис. 5.4. Модель капиллярной системы (а) и распределение в ней концентрации электролита (б) и электрического потенциала (в) после длительного пропускания тока.

где -числа переноса катионов в узком и широком капиллярах; -числа переноса анионов в тех же капиллярах .

В рассматриваемых условиях, как показано на рис.5.4, прохождение тока слева направо приведет к росту концентрации раствора у плоскости 1 и уменьшению ее у плоскости 2. Если до пропускания тока концентрации раствора на пути тока была постоянной, то по мере пропускания тока она возрастает в месте выхода из узкого капилляра в широкий. После длительного пропускания тока, когда будет достигнуто равновесие между привносом электролита к плоскости 1 и обратным потоком диффузии, на каждом макроучастке среды, состоящим из узкого и широкого капилляров, возникает разность потенциалов, по расчетам Д.А.Фридрихсберга,

$$\Delta V_{np} = \frac{A_1 L_1 + A_2 L_2}{C_1 - C_2} \ln \frac{C_1}{C_2}$$
 (5.17)

где , I - сила тока в капиллярах;  $S_1$ ,  $S_2$  поперечное сечение узкого и широкого капилляров;  $L_1$ ,  $L_2$  -длина капилляров;  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  - коэффициенты эффективности, учитывающие проводимость ионов двойного слоя (см. п.2.2);  $\sigma$  - общая электропроводность раствора;  $C_1$ ,  $C_2$  - концентрация раствора на концах капилляров (и плоскостях 1 и 2 на рис.5.3).

После выключения тока возникшие в капиллярах диффузионные потенциалы создают на рассматриваемом) участке э.д.с. ВП

$$\Delta V_{BR} = 2 \operatorname{an} \frac{RT}{F} \operatorname{Ln} \frac{C_4}{C_2}$$
 (5.18)

где R - газовая постоянная; T - абсолютная температура; F - число Фарадея;  $\Delta n$  - разность чисел переноса в узком и широком капиллярах.

Поляризуемость равна отношению разностей потенциалов, описанных уравнениями (5.18) и (5.17):

$$7 = \frac{2\Delta n \cdot RT \left(C_1 - C_2\right)}{F(A_1 L_1 + A_2 L_2)}$$
(5.19)

Знак  $\Delta n$  и  $\Delta C = C_1$  -  $C_2$  всегда одинаков, поэтому поляризуемость имеет положительный знак.

В среде, содержащей множество сужений и расширений капилляров, происходит суммирование э.д.с. ВП и омического падения напряжения по всему объему, но величина отношения напряжений, описываемого формулой (5,19), сохранится, если свойства капилляров останутся без изменений. При разнообразных сечениях и длинах капилляров в величину поляризуемости, очевидно, войдут средние "эффективные" параметры среды. Автор формулы (5.19) Д.А.Фридрихсберг преобразовал ее в следующую: 102

где  $6^{-\alpha_4/\alpha_2}$  (5.20) - электропроводности раствора в узком и широком капиллярах с учетом их поверхностной проводимости); ф -структурный параметр, равный отношению 32 4/3, 42

Выведенное уравнение связывает поляризуемость с электрическими параметрами коэффициентами эффективности и изменениями чисел переноса в капиллярах, связанными со строением ДЭС. Достоинство уравнения в том, что входящие в него параметры можно определить экспериментально. М.П.Сидорова [28] проверила суммирование диффузионных потенциалов на модели, состоящей из последовательно соединенных ячеек с чередованием  $1*10^{-3}$  н. и  $3*10^{-3}$  н. растворов КСІ и коллодиевых мембран, а затем измерила поляризуемость на модели, состоящей из чередующихся целлофановых (активных) и коллодиевых (пассивных) мембран. Для той же модели были определены входящие в правую часть формулы (5.20) параметры и вычислена поляризуемость, оказавшаяся равной 4,9%. Измеренное значение и составляло 5,5%.

На порошковых диафрагмах (кварцевый песок, стеклянный бисер) М.П. Сидорова обнаружила монотонное увеличение чисел переноса катионов по мере уменьшения влажности диафрагм. Поляризуемость при атом сначала возрастала, затем при влажности менее 3% уменьшалась. Последнее М.П.Сидорова объяснила тем, что хотя  $\Delta$ n продолжает расти, различие в электрохимической активности капилляров уменьшается.

Американские исследователи [36; 37] важную роль в возникновении ВП придали "пробкам", образуемым в сужениях капилляров глинистыми частицами. При этом ВП объяснили электродиализом глины, обладающей большой емкостью ионного обмена. Присутствие глины, судя по данным советских ученых [12, 15; 18], действительно влияет на значение поляризуемости, но поляризуемость, как было отмечено, имеется и у хорошо без глинистых включений кварцевого песка. Поэтому Д.А. Фридрихсберга представляется более общей и верной.

Надо также отметить, что специальные опыты И.И.Рокитянского [21] показали, что изменения дзета-потенциала влажного кварцевого песка от -90 до +80 мВ, достигнутые за счет введения в раствор четырехвалентных катионов тория (вводился нитрат тория),

сопровождались **уменьшением** поляризуемости. Удельное сопротивление песка поддерживали постоянным (1340 Ом-м) путем введения в раствор добавки нитрата натрия, слабо влияющего на дзетазначения потенциал. Низкие поляризуемости (примерно 0.05%) сохранились при нулевом положительном дзета-потенциале, а при отрицательном достигали 0,3%. Причину асимметричной связи между поляризуемостью и дзета-потенциалом выяснить не удалось. Несомненно только, что эта связь не столь проста, как в электрокинетических явлениях. 104

Экспериментальные исследования, выполненные в 1954-1956 гг. в ВИТРе при участии автора, были одними из первых и предопределили последующую методику измерений ВП. На первой стадии опытов исследуемый кварцевый песок помещали в большую кварцевую трубку (длина 200, диаметр 10 см), на концах которой находились питающие электроды А и В, а в середине - приемные электродам М и N 5.5). Вскоре убедились, измеряемое значение  $\Delta V_{B\Pi}$  зависит только от свойств того объема песка, который находится между М и N. Поэтому в дальнейшем исследуемую порцию песка с заданными свойствами (влажность, состав и концентрация раствора, размер частиц песка, добавки глины и др.) помещали в небольшую стеклянную трубку, которую вставляли между приемными электродами отделяли ОТ остального песка целлофановой пленкой. Измерительные электроды были неполяризующимися медными в опытах с раствором сульфата меди и каломельными в опытах хлористым калием. Для проверки исключения влияния электродов в части опытов питающие и приемные электроды были отделены от исследуемого песка и соединялись ним через электролитические ключи 5.4). (рис. осуществляли с помощью Измерения шлейфного осциллографа и записи на фотопленку.

Для окончательной оценки установки измерения производили, когда в

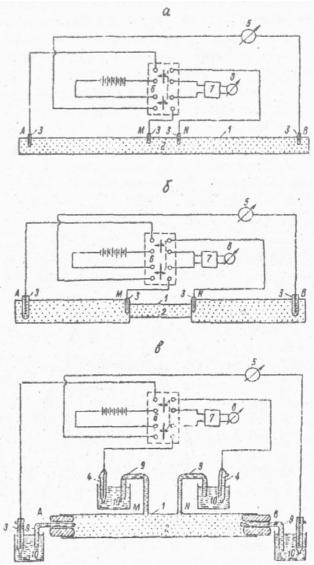


Рис. 5. 5. Схемы лабораторных установок для изучения ВП: а - для не разделенного на фракции смоченного песка, раствором медного купороса (AB=100 см; MN=20 см; поперечное сечение трубки -  $78 \text{ cm}^2$ ); б - для разделенного на фракции песка, смоченного раствором медного купороса, и песка с вкрапленностью электронопроводящих частиц (AB=50 см; MN=20 см; сечение трубки между измерительными электродами  $-19 \text{ cm}^2$ ), в - для разделенного на фракции песка, смоченного раствором хлористого калия (AB=20 см; MN=5 см; поперечное сечение трубки  $4,9 \text{ cm}^2$ ). 1 -стеклянная трубка; исследуемый образец; неполяризующийся медный электрод; 4 каломельный электрод; 5 - микроамперметр; 6 - пакетный переключатель; 7 - усилитель -гальванометр постоянного тока; 8 осциллографа; 9 - электролитический ключ; 10 - раствор хлористого калия.

трубке вместо песка была вода, не создающая эффекта ВП. Шумы в аппаратуре прекращались через 0,1 с после переключения тока, для надежных измерений было выбрано время спада, равное 0,25 с.

Опыты показали, что поляризуемость не зависит от плотности поляризующего тока в интервале  $0, 5... 250 \ \text{мкA/cm}^2$  в расчете на поперечное сечение трубки. Насыщение ВП достигалось примерно через  $2 \ \text{мин}$ , и это время зарядки соответствует приводимым ниже значениям поляризуемости.

Изменения массовой влажности от 0,01 до 0,25 привели к уменьшению удельного сопротивления песка, отображаемого степенной зависимостью с изломом при влажности 0, 0.02...0,05 (рис. 5.6). Поляризуемость при этом сначала возрастала, на изломе удельного сопротивления достигала максимума, а затем уменьшалась. Соответственно на зависимости поляризуемости от удельного сопротивления песка тоже имеется максимум, когда поляризуемость достигает 2-3%, причем максимальное значение тем меньше, чем больше концентрация раствора (рис.5.7 и табл.5.1).

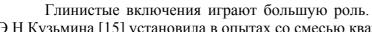
Таблица 5.1 Зависимость поляризуемости кварцевого песка от концентрации раствора KCl

Концентрация, н. КСІ	7. %	P. 0M·M	
0,001	3,9	IIISO	
0,01	3,6	800	
0,1	2,5	380	
I	0,I	200	

Песок фракции 100 меш, влажность 0.02,  $t_3$ =2 мин, t=0.25 с

При высокой влажности и соответственно небольшом **удельном** сопротивлении поляризуемости И удельного сопротивления примерно линейная. Это обнаружил А.С.Семенов в 1938 г. [10] и подтвердили многие исследователи, изучавшие ВП песчано-глинистых пород. Но при малой влажности и высоком удельном сопротивлении, когда толщина пленки воды, Обволакивающей поверхность твердых минералов, соизмерима с толщиной двойного слоя, поляризуемость достигает некоторого предельного значения, характерного для всех ионопроводящих пород.

Зависимость поляризуемости от радиуса пор и соответственно от проницаемости песка сходна с зависимостью от влажности. Максимум поляризуемости наблюдается при радиусе пор в 8...10 мкм, того же порядка и толщина пленки воды [21; 27]. Состав раствора для одно- и двухвалентных ионов существенного значения не имеет.



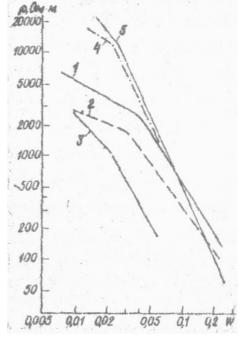


Рис. 5.6. Зависимость удельного сопротивления от влажности для не разделенного на фракции кварцевого песка, смоченного раствором  $CuSO_4$ , (сплошные линии), и песка фракции 100 меш, смоченного раствором KCl (штриховые линии). Концентрации раствора;  $CuSO_4$ , H: 1-0.001, 2-0.01, 3-0,7, KCl. H: 4-0,001, 5-0,01.

Э.Н.Кузьмина [15] установила в опытах со смесью кварцевого песка о монтмориллонитом, что даже 1%-ная примесь монтмориллонита повышает поляризуемость в 5 раз по сравнению с чистым песком. Максимум поляризуемости в 2,5% обнаружен при содержании глины от 3 до 10%. В чистой влагонасыщенной монтмориллонитовой глине поляризуемость составляла 0,1%, т.е. была меньше в 25 раз.

По данным Л.Андерсона и Дж. Келлера [34], максимум поляризуемости наступает

при объемном содержании монтмориллонита 0,1...0,4%, а каолина, имеющего большую емкость ионного обмена, - при 3 - 12%. С ростом концентрации внутрипорового раствора объемное содержание глинистых минералов, соответствующее максимуму поляризуемости, увеличивается.

В природных условиях породы находятся преимущественно во влагонасыщенном состоянии. Поэтому и лабораторные опыты обычно проводятся с влажными образцами. С установкой, схема которой показана на рис.5.8, сначала в ВИТРе, затем во многих других научно-исследовательских и производственных организациях измерена поляризуемость тысяч образцов различных пород. Не вдаваясь в подробности, описанные специальной отметим лишь, литературе [10; 33], магматические, метаморфические и осадочные плотной текстурой породы малой влажностью имеет примерно одну и ту же поляризуемость в 1...2%. Разрушение пород, влекущее за собой повышение пористости и влажности, приводит уменьшению

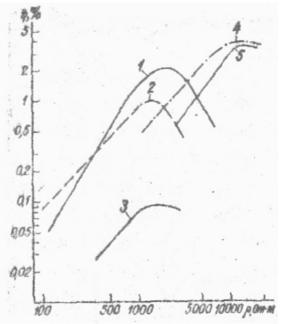


Рис. 5.7. Зависимость поляризуемости кварцевого песка от удельного сопротивления, изменяемого за счет влажности (обозначения те же, см. рис.5.5).

поляризуемости и 10...100 раз. Наименьшей поляризуемостью (до 0,01%) обладают глины морского происхождения, имеющие высокую концентрацию внутрипорового раствора и удельное сопротивление менее 1 Ом.м.

Дифференциальная поляризуемость ионопроводящих пород, как правило, не превышает 1%. Максимум ее наблюдается при времени Т от десятков микросекунд у глин до сотен миллисекунд у крупнозернистых песков и плотных пород. Временные характеристики ВП существенно зависят от структуры капилляров и могут быть использованы не только для расчленения обломочных горных пород, но и для оценки водопроницаемости - важнейшего параметра при решении гидрогеологических задач и изучении коллекторских свойств пород. В этой области возможности метода ВП больше любого другого геофизического метода. Современная аппаратура обеспечивает достаточно простое измерение дифференциальной поляризуемости интервале времени от 100 мкс до десятков минут.

#### 5.4. Общая теория полей ВП

На практике приходится иметь дело с большими объемами горных пород и вкрапленных руд, по сравнению с которыми размеры отдельных минеральных зерен весьма малы. Соответственно необходимо, как основной параметр ВП, использовать

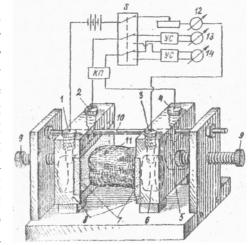


Рис. 5.8. Схема установки для измерений поляризуемости образцов горных пород: 1-4 • измерительные электроды; 5, 6 - полости измерительных и токовых электродов для растворов CuS04;7 - керамические пластинки; 8 - блоки электродов: 9 -зажимные винты, 10 -стержень; 11 - образец; 12 - микроамперметр; 13, 14 - гальванометры  $\Delta U_{\Pi P}$  и  $\Delta U_{B\Pi}$ .

объемную поляризуемость  $\eta$ , заданную формулой (5.12). При этом следует иметь в виду, что поляризуемость породы, содержащей включения рудных электронопроводящих минералов о объемной концентрацией  $\xi$ ,

$$p = p_0 (1-\xi) + p^*$$
(5.21)

где  $\eta_0$  - поляризуемость вмещающей порода;  $\eta^*$  - поляризуемость рудных включений. 108

Расчеты поля ВП сводятся к определении полного поля в поляризуемой среде E, вычислению первичного поля  $E_0$  (при равенстве нулю параметров ВП  $\lambda$  и  $\eta$ ) и их разности. В соответствии с формулой (5.10),

$$\mathbf{E}_{\mathbf{B}\mathbf{n}} = \mathbf{E} - \mathbf{E}_{\mathbf{n}} \tag{5.22}$$

Ход вычислений для поверхностной поляризации электронопроводящей сферы приведен в п.2.5.

Для объемной поляризации вычисления полного поля основаны на следующих рассуждениях. Первичное поле  $E_0$  при постоянном токе I должно быть тоже постоянным. Наблюдаемое изменение полного поля E обусловлено  $B\Pi$  среды. Если среда однородна, то в соответствии с формулой (5.22)

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{\mathbf{0}}/(\mathbf{I} - \eta) \tag{5.23}$$

где  $\eta = E_{B\Pi}/E$  - поляризуемость среды. Поскольку ток и положение всех электродов неизменны, последнюю формулу можно представить в виде эффективного удельного сопротивления среды:

$$\rho^* = \rho / (1 - \gamma)$$
, (5.24)

которое возрастает по мере пропускания тока и увеличения поляризуемости. В неоднородной среде вместо истинных в формулу (5.24) надо ввести кажущееся значения удельного сопротивления и поляризуемости, так что кажущаяся поляризуемость

$$7 \kappa - \frac{\rho_{\kappa}^* - \rho_{\kappa}}{\rho_{\kappa}^*} \tag{5.25}$$

и представляет собой относительное изменение кажущегося удельного сопротивления  $\rho_K^*$  за заданный интервал времени пропускания постоянного тока. Для учета времени зарядки  $t_3$  и спада t применительно  $\kappa$  прямым измерениям  $E_{B\Pi}$  после импульса постоянного тока надо использовать коэффициент времени P по формуле (5.4), чтобы получить дифференциальную кажущуюся поляризуемость

соответствующую времени переходного процесса  $T_{cp}$ , вычисляемого по формуле (5.6). 109

Если решение задачи о  $\rho_{\kappa}$  для заданной теоретической модели известно, то для получения кажущейся поляризуемости по формуле (5.25) достаточно:

- а) заменить все удельные сопротивления на их эффективные значения с учетом поляризуемости по формуле (5.24),
- б) вычислить приращение эффективного кажущегося удельного сопротивления и его отношение к  $\rho_{\kappa}$ \*.

Точно так же можно поступить для вычисления дифференциальной кажущейся поляризуемости по заданным значениям истинной дифференциальной поляризуемости и удельного сопротивления всех компонентов рассматриваемой неоднородной среды.

Таким образом, нетрудно все известные решения задач о  $\rho_{\kappa}$  распространить на метод ВП.

Если поляризуемость компонентов среды не превышает 10-20%, то в формуле (5.25) полное приращение до можно заменить дифференциалом  $\Delta \rho_{\kappa}$ , который для функции нескольких переменных равен сумме дифференциалов этой функции по всем переменным, так что

$$\gamma_{\mathbf{k}} = \frac{\mathbf{d} \rho_{\mathbf{k}}}{\rho_{\mathbf{k}}} = \frac{\mathbf{d} \rho_{\mathbf{k}}}{\rho_{\mathbf{k}}} = \mathbf{d} \rho_{\mathbf{k}} = \mathbf{d} \rho_{\mathbf{k}}$$
 (5.27) где N - число компонентов среды;  $\mathbf{d} \rho_{\mathbf{i}} = \rho \mathbf{i}^* \eta_{\mathbf{i}}$  и (5.28)

Величина  $B_i$  характеризует относительную чувствительность измерительной установки к тому или иному компоненту среды и имеет большое теоретическое значение. Кажущееся удельное сопротивление является однородной функцией удельных сопротивлений компонентов среды и в соответствии с формулой Эйлера

$$\sum_{i=1}^{N} B_i = 1$$

В однородной по поляризуемости среде, когда  $\eta_i$ = $\eta$ =const, тогда  $\eta_{\kappa}$ = $\eta$  независимо от неоднородности среды по удельному сопротивлению, вида измерительной установки, рельефа местности и других факторов, влияющих на  $\rho_{\kappa}$ . Поэтому фоновая поляризуемость, соответствующая вмещающим ионопроводящим породам, обладает исключительной устойчивостью. Превышения кажущейся поляризуемости над фоновой служат надежным признаком для выявления электронных проводников, представленных даже редкой вкрапленностью рудных минералов.

Крупные электронопроводящие тела, размер которых не мал по сравнению с параметром  $\lambda$ , надо рассматривать с позиций поверхностной поляризации. При этом в поле  $E_{\rm B\Pi}$  можно обнаружить особенности, связанные с различием анодной и катодной поляризаций и появлением квадрупольной пространственной составляющей ВП, которую удается измерять с помощью особого расположения приемных электродов на линиях равного потенциала ВП. Если при одном направлении поляризующего тока достигнуто равенство нулю измеряемого напряжения ВП, то при смене направления тока наблюдается напряжение ВП, обусловленное нелинейностью ВП, т.е. отклонением коэффициента переноса  $\alpha$  от 0,5 в формуле (2.47). Кроме того, в методе НВП используется зависимость параметра  $\lambda$  от абсолютного значения плотности поляризующего тока, когда э.д.с. ВП на поверхности рудного тела превышает 10-20 мВ.

#### 5.5. Лабораторная полярография

Полярография изобретена в 1922 г, чешским ученым Я.Гейровским и является распространенным методом анализа жидкостей и расплавов. Предложенная Я.Гейровским схема установки показана на рис.5.9. В исследуемую жидкость 2 погружен индикаторный поляризуемый электрод 3, представляющий собой заполненную ртутную пипетку, из которой ртуть капает на дно 1. Дно служит вторым, вспомогательным, электродом, имеющим большую поверхность по сравнению с отверстием пипетки, поэтому на нем плотность тока мала и его поляризацией пренебрегают.

Для записи поляризационной кривой используют два основных метода:

а) потенциодинамический, когда меняют со временем потенциал поляризуемого тела (аргумент) и регистрируют силу тока (функцию);

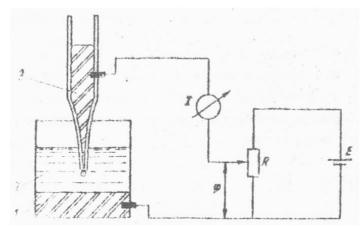


Рис.5.9. Схема установки для полярографического анализа. Е - источник постоянного тока; I - регистратор силы тока; R - реостат; φ - напряжение, подаваемое на электроды.

б) гальванодинамический, когда задают линейно возрастающий со временем ток (аргумент) и регистрируют напряжение между электродами (функцию).

В практику геофизических исследований О.Ф.Путиков ввел потенциодинамический метод [20], общепринятого отличающийся ОТ отсутствием специально выбираемого "фона", т.е. добавки в исследуемый индифферентного электролита высокой концентрации литр). (десятки-сотни грамм на "фона" Использование резко уменьшает напряженность

электрического поля в растворе и соответственно скорость миграции ионов под действием этого поля, а целенаправленный выбор "фона" (для этого имеются специальные справочники) способствует более выразительному выявлению регистрируемого компонента раствора.

Рис. 5. 10. К записи полярограмм потенциодинамическим способом: а - развертка потенциала по времени; б - вид полярограммы; в - распределение концентрации реагирующего иона у электрода при его различной начальной концентрации  $C_0$ .

Потенциал электрода меняют линейно:  $\varphi = K \cdot t$ , где t - время; K - коэффициент, характеризующий скорость роста потенциала (обычно порядка миллиампер в секунду).

Осциллограмма тока имеет ступенеобразный характер (рис.5.10). Аргумент ф в точке перегиба кривой соответствует разряду на ртутном капельном

электроде (РКЭ) определенного иона, а соответствующее приращение тока  $\Delta J_i$ , называемое высотой полярографической волны, определяется концентрацией этого иона.

В условиях удачного "фона" концентрация реагирующих ионов удовлетворяет уравнению диффузионной кинетики (2.38\*). Плотность предельного тока  $j_{\Pi P}$  на поверхности ртутной капли находят из уравнения (2.35); полный предельный ток для каждого компонента раствора 112

$$\Delta I_{i} = j_{np}^{(i)} \cdot 4\pi r_{o}^{2} \tag{5.30}$$

где  $r_0$  - радиус капли. Вычисления показывают, что при постоянных условиях измерения регистрируемое приращение тока пропорционально концентрация компонента раствора:

$$\Delta I_i = b \cdot c_i \tag{5.31}$$

где b - постоянная, которую определяют экспериментальным путем.

Различают анодные и катодные полярограммы. В первом случае потенциал РКЭ больше, чем ртутного "дна", во втором случае меньше (т. е. отрицательный).

При отсутствии "фона" на вид полярограмм влияют общий состав и минерализация исследуемых вод. Последняя определяет удельное сопротивление раствора и омическое падение напряжения между приемными электродами, которое можно скомпенсировать

Рис.5.11. Катодные полярограммы минеральных вод из различных источников: 1 - витаустас; 2 - джермук, 3 - смирновская; 4 - скури; 5 - полюстрово.

О.Ф.Путиков изучил полярограммы многих типов природных вод. На рис. 5.11 и 5.12 приведены основные типы катодных и анодных кривых для питьевых минеральных католных подпрограммах выделяются реакции при трех потенциалах: 1) -0,1...-0,2 B, 2) -0,9...-1,3 B, 3) -2,1...-2,5 B.

В первой области на кривых 2-5 наблюдается так называемый "полярографический максимум первого рода", характерный для растворов с низкой концентрацией и связанный с движением ртутной капли в электрическом поле. С увеличением общей минерализации воды (кривая 1) максимум исчезает.

По мнению О.Ф.Путикова, первая электрохимическая реакция связана восстановлением растворенного газообразного кислорода перекиси водорода:

специальным устройством.

Применение бесфоновой полярографии требует знания общего состава и примерной концентрации раствора. Минерализация М природных вод колеблется от 10...30 мг/л (атмосферные осадки) до 500...650 (рассолы в глубоких скважинах). Выделяют группы пресных вод (М<1 г/л), соленых вод  $(M = 1...35 \Gamma/\pi)$  и рассолов  $(M>35\Gamma/\pi)$ . С глубиной минерализация обычно возрастает, а состав от гидрокарбонатного меняется до хлоридного. Концентрация тяжелых металлов (марганец, цинк, медь, свинец, никель) в подземных водах считается нормальной в пределах 0,2...100 мкг/л и аномальной в пределах 3...5000 и более мкг/л.

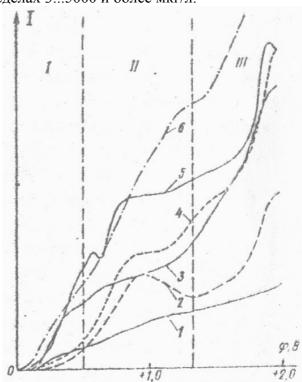


Рис.5.12. Анодные полярограммы минеральных вод из различных источников: 1 - полюстрово; 2 - трускавецкая; 3 -арзни; 4 - лужанская; 5 - смирновская; 6 - скури.

Вторая реакция соответствует дальнейшему восстановлению перекиси водорода до воды: . H202 + 2H+ + 2e- 2H20

Специальные опыты подтвердили, что высота полярографических пропорциональна содержанию кислорода в воде.

Третья реакция при отрицательном потенциале -2,1 В и ниже характеризуется выделением газообразного водорода в результате восстановления катионов водорода:

В этой же третьей области находятся потенциалы восстановления катионов натрия, кальция и магния. Разделение их реакций представляет большие трудности.

На кривой 5 для зоны "Полюстрово" имеется четвертая волна при потенциале около -1,8 В, связанная с повышением содержания в воде двухвалентного железа. В этой же области наблюдаются в определенных условиях реакции катодного восстановления других тяжелых металлов.

На анодных полярограммах выделяются реакции при следующих потенциалах: 1) +0,1...0,3 B, 2) 0,4...1,2 B, 3) свыше 1,5 B.

Первая реакция соответствует разряду ионов хлора:  $2Cl \rightarrow Cl_2 + 2e^T$ . Подтверждением тому служит отсутствие такой реакции на полярограммах для вод "Лужанская N 1" и "Трускавец", имеющих наименьшее содержаний хлора.

Вторая реакция, вероятно, связана с образованием катионов ртути , имеющих малую растворимость и затрудняющих дальнейшее растворение ртути (эффект пассивизации).

Рост напряжения на РКЭ свыше 1,5 В приводит к "пробою" пассивированного слоя. Соответствующий рост тока может быть обусловлен как анодным растворением ртути, так и разрядкой гидроксила  $OH^-$ :

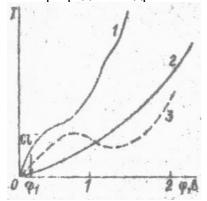


Рис.5.13. Типичный вид анодных полярограмм для хлоридных (1), гидрокарбонатных (2) и сульфатногидрокарбонатных (3) природных вод. гидрокарбонатные (рис.5.13).

40H -- 02 + 2H20 + 46

Таким образом, бесфоновая полярография вод разработанной О.Ф.Путиковым, обеспечивает определение

содержания кислорода и (3) природных вод двухвалентного железа при катодной поляризации И хлор-иона при анодной поляризации. Кроме того, возможно выделение катиона марганца, а в глубинных водах, где нет кислорода, двухвалентных катионов цинка и меди, иногда никеля и свинца. Порог чувствительности методики к указанным металлам - около 500. мкг/л, что отвечает аномальным содержаниям их в природных водах некоторых месторождений.

По анодным кривым довольно просто различить типы минеральных вод: хлоридные, гидрокарбонатные и сульфатно-

# 5.6. Полярографический каротаж

Разработан под руководством О.Ф.Путикова в Ленинградском горном институте. Предназначен для исследования состава природных вод непосредственно в скважинах, т.е. без отбора проб.

Скважинный снаряд (рис.5.14) содержит ртутный капельный электрод с устройством для электро- и гидроизоляции ртути. Отработанная ртуть стекает в специальный сборник. Ртутные электроды подсоединяются к измерительной цепи с помощью платиновых контактов. Диаметр скважинного снаряда 46 мм, длина 0,8 м.



Рис.5.14

Рис. 5.14. Схема скважинного снаряда для полярографического каротажа: 1 - сборник отработанной ртути; 2,6- платиновые контакты; 4 - ртутный капающий электрод; 3 - вспомогательный свинцовый электрод; 5 - защитный кожух.

Для доступа исследуемой воды к РКЭ кожух снаряда имеет отверстия внизу и на боковой поверхности несколько выше РКЭ. Наземный пульт содержит источник поляризующего напряжения и самописец для регистрации полярограмм.

Каротаж выполняется при спуске снаряда непрерывно или поточечно. В последнем случае снаряд останавливают на заданной глубине и полностью записывают катодные я анодные кривые. При непрерывном спуске ведут запись силы предельного тока одной определенной реакции при постоянном напряжении. Стабильность аппаратуры контролируют записью полярограмм в эталонном растворе, например NaCl, до каротажа и после него.

С помощью полярографического каротажа при гидрохимических исследованиях можно выявить вертикальную зональность химических типов вод (по анодным полярограммам), измеряя концентрацию растворенного кислорода, картировать зону окисления, а при его отсутствии - определять концентрацию некоторых тяжелых металлов (см. 5.5). Закачивая в одну из скважин раствор-индикатор и выполняя каротаж в соседних скважинах, можно устанавливать гидравлическую связь между скважинами.

На ряде сельскохозяйственных объектов установлено увеличение содержания хлорид-иона и уменьшение содержания кислорода из-за влияния органических

загрязнителей природных вод.

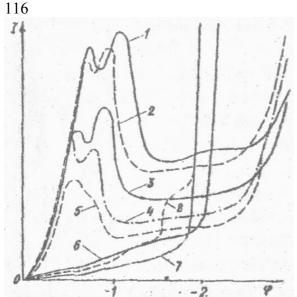


Рис. 5.15. Каротажные катодные полярограммы при глубине исследования, м: 1 - 100; 2 -160; 3-240; 4-260; 5 - 300; 6 - 320; 7 - 340; 8-360.

О возможностях полярографического каротажа при поисках рудных месторождений можно судить по катодным полярограммам, полученным на разной глубине в скважине, расположенной на Карельском перешейке и

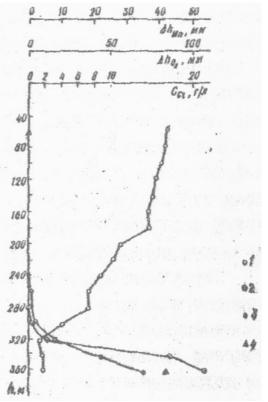


Рис. 5.16. Графики изменения высот полярографических волн  $O_2$  (1),  $Mn^{2+}$  (2),  $Cl^-$  (3) по данным каротажа и концентрации хлора по данным химического анализа проб воды (4)

пересекающей докембрийские гнейсы, гранито-гнейсы и сланцы [20]. На глубине 300 м четко фиксируются две кислородные волны с потенциалами -0,2 и -1,0 В (рис.5,15, кривая 5). На меньшей глубине первая кислородная волна осложнена полярографическим максимумом 1 рода, связанным с низкой минерализацией воды на верхних горизонтах. Высота этой волны уменьшается с глубиной; это свидетельствует об уменьшении содержания кислорода. На глубине 320 и 340 м (кривые 7 и 8) появляется полярографическая волна с потенциалом около -1,6 В, которая принадлежит катиону Mn<sup>2+</sup> а также волна с потенциалов -1,1 В, принадлежащая цинку.

На рис.5.16 приведены графики высот волн  $O_2$  и  $Mn^{2+}$ , которые дают представление об изменении содержания этих компонентов с глубиной. Содержание хлорит-иона проявляется в той же скважине на анодных подпрограммах, реакция имеет потенциал около +0.15 В. Высота ее с глубиной растет соответственно росту концентрации хлоридиона. Химический анализ проб воды, взятых на разной глубине, подтвердил данные полиграфии.

В связи со строительством дамбы в восточной части Финского залива и изучением состава и загрязненности воды был выполнен полярографический каротаж в комплексе с резистивометрией. Пресные вода Невы имеют высокое удельное сопротивление по сравнению с солеными водами залива, а повышенная концентрация хлорид-иона и пониженная концентрация кислорода свидетельствуют о загрязнении невской воды, По изменениям указанных параметров можно судить о количественных соотношениях речных и морских вод в зоне их смешивания.

На месторождении в Казахстане, где разработка медных руд ведется методом подземного выщелачивания, с помощью полярографического каротажа определялось содержание меди в диапазоне 0,5-5 г/л, а также содержание серной кислоты, которое достигало 10 г/л [20].

#### 5.7. Контактный способ поляризационных кривых

При работе КСПК в качестве рабочего электрода служит рудное тело, которое должно иметь хорошую электронную проводимость. Второй питающий электрод относят в "бесконечность" и делают его сопротивление примерно таким же, как у рабочего. Поляризационную кривую записывают как зависимость силы тока в цепи питающих электродов АВ от скачка потенциала (напряжения) между приемными электродами, один из которых (N) совмещен с рабочим электродом А, второй (М) находится на поверхности земли неподалеку от устья исследуемой скважины.

Автор КСПК Ю.С.Рысс исходит из убеждения, что поляризационные кривые относительно мало зависят от состава и концентрации растворов, контактирующих с рудным телом, и практически полностью определяются размером и минеральным составом поверхности рудного тела.

Таблица 5.4 Потенциалы элект	рохимических	реакций (	(в вольтах)	)

Минералы	Анодные реакции		Катодные реакции	
	Первая	Вторая	Первая	Вторая
Магнетит	$+1.60\pm0,10$	-	Иногда -0,70	-1.45±0,10
Пирротин	$0,60\pm0,10$	$+0,90\pm0,05$	$-0,50\pm0,05$	$-1,50\pm0,10$
Пирит	$0,60\pm0,05$	0,90+1,20	$-0,50\pm0,10$	$-1,30\pm0,10$
Халькопирит	$0,15\pm0,10$	$0,70\pm0,10$	$-0,60\pm0,10$	$-1,40\pm0,10$
Халькозин	$0,15\pm0,10$	-	$-0,60\pm0,05$	$-1,00\pm0,05$
Сфалерит	$0,05\pm0,10$	$2,30\pm0,10$	$-1,20\pm0.10$	$-2,10\pm0,10$
Галенит	$0.3 \pm 0.1$	$1,70\pm0,10$	$-0,75\pm0,10$	$-1,50\pm0.10$
Пентландит	$0,40\pm0,05$	-	$-0.35\pm0.05$	$-1,10\pm0,05$
Молибденит	$0,60\pm0,05$	-	$-1,25\pm0,05$	-
Графит	$1,50\pm0,05$	-	$-1,55\pm0,05$	-

Примечания [22]. 1. Значения потенциалов приведены по отношению  $\kappa$  насыщенному каломельному электроду. 2. Потенциалы реакций на магнетите и молибдене требуют уточнения.

При этом потенциалы полярографических волн и соответствующих им электрохимических реакций характеризуют минералы, а предельные токи, пересчитанные в плотности их, - долю поверхности тела, занимаемую тем или иным минералом.

Эталонный перечень потенциалов реакций на основных рудных минералах приведен в табл. 5.4.

Специальные исследования показали, что первая катодная реакция, как правило, лежит в интервале -0,3... -1,2 В. Для сульфидов она отражает процесс катодного осаждения металлов:

Вторая катодная реакция лежит в интервале -1,3... -1,5 В и соответствует выделению водорода:

одновременно могут происходить преобразования вещества минералов.

Для анодных процессов также характерны две поляризационные волны. Первая соответствует анодному разложению сульфидов и переходу в раствор ионов металлов:

Вторая анодная реакция отражает дальнейшее окисление серы и, например, для галенита происходит по схеме

Приращения силы тока при потенциалах определенных реакций, т.е. высот поляризационных волн, связывают с предельной плотностью тока этих реакций через поверхность Si, занимаемую соответствующим минералом на общей поверхности рудного тела S

$$\Delta I_{np}^{(i)} = j_{np}^{(i)} S_1$$
 (5.32)

Долю поверхности тела, занимаемую тем или иным минералом, принимают за содержание этого минерала в теле:

$$S_i = C_i S_o \tag{5.33}$$

Отсюда следует, что поверхность, на которой происходят все электрохимические реакции,

$$\mathbf{S}_{o} = \Delta \mathbf{I}_{np}^{(i)} / \mathbf{j}_{np}^{(i)} \mathbf{c}_{i}$$
 (5.34)

Однако надо иметь в виду, что электрохимические реакции протекают на той части поверхности рудного тела, которая соприкасается с электролитом:

$$S_0 = W.S$$
 (5.35)

120

где W - объемная влажность рудовмещающих пород, составляющая, в среднем, десятые доли - первые единицы процентов; S - полная поверхность тела.

Судя по лабораторным данный, предельная плотность реакции, как правило, находится в пределах  $5...50~{\rm A/m^2}$ . Применительно к полевым условиям наблюдаемые предельные токи

$$j_{np.}^{(\dagger)} = \frac{\Delta I_{np}^{(\dagger)}}{S_{i}W} = \frac{\Delta I_{np}^{(\dagger)}}{C_{i} \cdot W \cdot S}$$
(5.36)

Соответственно кажущаяся предельная плотность тока, равная произведению  $\mathbf{j}_{np}^{(i)}$ , должна быть порядка 0,005...0,5  $A/m^2$ . Но при малой влажности количество

электролита, приходящееся на единицу поверхности тела, невелико. Продукты электрохимических реакций накапливаются на поверхности тела и затрудняют дальнейшие процессы. Вероятно, поэтому, судя по опыту применения КСПК, наблюдаемая кажущаяся предельная плотность тока находится в пределах наименьших значений указанного интервала.

Вместо кажущейся предельной плотности тока Ю.С.Рысс [33] ввел обратную ей величину, названную коэффициентом  $K_{100}$ . Для катодных процессов  $K_{100} \approx 500$  м²/А. Для анодных процессов в обводненных скважинах при рН воды менее 5  $K_{100} \approx 100$  м²/А, а в засушливых районах при рН более 5  $K_{100} \approx 200$  м²/А. По мнению Ю.С.Рысса, приведенные значения  $K_{100}$  обеспечивают определения S и C по величинам  $\Delta I_{\Pi P}$  с погрешностью, обычно не превышающей несколько десятков процентов.

Для полиминеральных рудных тел их поверхность S должна быть одной и той же для всех электрохимических реакций. Поэтому

$$s = \Delta I_{np}^{(1)} K_{100}^{(1)} / C_{-\Delta}^{(1)} I_{np}^{(2)} K_{100}^{(2)} / C_{-\ldots}^{(2)} = \Delta I_{np}^{(n)} K_{100}^{(n)} / C_{-\alpha}^{(n)}$$
(5.37)

где (1), (2), ... (n) - индексы минералов,  $K_{100}^{(n)}$  - экспериментальные коэффициенты;  $\Delta I_{\Pi P}^{(n)}$  - предельные токи,  $C^{(n)}$  - концентрации соответствующих минералов.

Запись полярограмм в КСПК производится гальванодинамическим способом: сила тока I, протекающего через рудное тело, линейно возрастает со временем;

$$\mathbf{I} = \mathbf{X}^{\mathbf{I}} \tag{5.38}$$

В качестве стандартной принята скорость  $\gamma$ =16 мA/с.

Для регистрации подпрограмм КСПК используют двухкоординатный планшетный потенциометр. Одной координат служит сила тока І, второй -Приемные напряжение  $\Delta V$ . электроды находятся на значительном расстоянии друг от друга, и большую часть напряжения составляет омическое напряжение  $\Delta V_0$ , а также напряжение ВП -  $\Delta V_{BП}$ , создаваемое рудовмещающими породами:

(5.39)

где  $\phi$  - скачок потенциала на контакте рудного тела с вмещающей средой (полезный сигнал);  $R_0$  - омическое сопротивление (постоянная величина). 121

Выделение ф основано на вычитании из суммарного напряжения  $\Delta V_{MN}$  той его части, которая прямо пропорциональна току Для этого служит специальный компенсатор: c сопротивления, последовательно включенного в питающую линию (шунта), напряжение поступает в приемную линию co знаком, противоположным  $\Delta V_{MN}$ . знаку Соответственно, на регистратор поступает

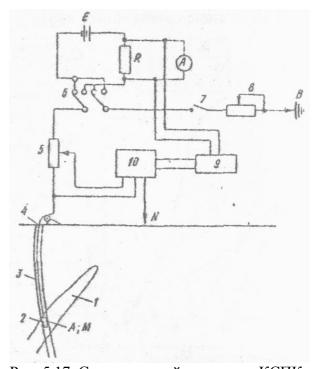


Рис. 5.17. Схема полевой установки КСПК (по Ю.С.Рыссу): 1 -рудное тело; 2 - электрод-снаряд; 3 - скважина; 4 - лебедка с кабелем; 5 - сопротивление для снятая напряжения компенсации; 6 - переключатель полярности тока; 7 - выключатель тока; 8 - сопротивление балласта; 9 - самописец; 10 - измеритель напряжения. В - вспомогательный питающий электрод; N - вспомогательный приемный электрод.

разностное напряжение (рис.5.17).

$$\Delta V_{\text{MSM}} - \Delta V_{\text{MN}} - \Delta V_{\text{KOMN}} = \varphi + (R_0 - R_{\text{RI}}) \cdot I + \Delta V_{\text{BN}}$$
(5.40)

где  $R_{\rm m}$  - сопротивление активной части шунта. Если  $R_{\rm m}$ = $R_0$ , то записывают только поляризационное напряжение, включая ВП вмещающих пород.

При достаточно медленном изменении тока по сравнению со скоростью ВП пород роль ВП выразится через некоторое поляризационное сопротивление  $R_{\rm B\Pi}$ ;

$$\Delta V_{gh} = R_{gh} \cdot I \tag{5.41}$$

которое тоже можно скомпенсировать, взяв . Такие условия могут встретиться, когда рудное тело находится среди пород, не содержащих прожилков и вкрапленности электронопроводящих минералов. Но чаще всего такие минералы присутствуют в блоке пород между приемными электродами. Их роль в современном КСПК не учитывают, что вызывает определенные споры.

Кроме того, в КСПК существенным является предположение, что электропроводность рудного тела достаточно велика по сравнению с вмещающими породами, чтобы считать тело эквипотенциальным. Только в этом случае реакции на поверхности тела могут происходить синхронно. Однако реальные условия далеко не всегда соответствуют этому предположению. В этом еще одна трудность практического применения КСПК.

Для осуществления КСПК разработана станция поляризационных кривых СПК, смонтированная на трех автомобилях. На одном из них находится генераторная установка мощностью 30 кВт, допускающая максимальный ток 160 А и напряжение 150 или 300 В. На втором - измерительная аппаратура, рассчитанная на регистрацию напряжения в диапазоне 0,5...50 В. На третьем - каротажная лебедка с кабелем длиной 1000 м. Станции можно использовать в гальванодинамическом и потенциодинамическом вариантах КСПК.

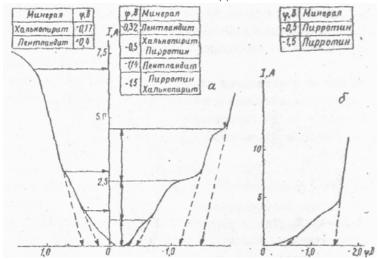


Рис.5.18. Поляризационные кривые, снятые на медноникелевом (а) и пирротиновом (б) рудных телах.

Примеры результатов КСПК даны на рис.5.18. На левой части рисунка показана кривые, снятые медно-никелевом на теле на Кольском рудном полуострове, на правой - кривая на пирротиновой залежи в том же районе. На пирротиновой залежи видны две реакции потенциалами -0,5 и -1,5 В (они указаны пунктирными стрелками), на медно-никелевом теле - четыре катодные реакции, характерные для пентландита, пирротина и халькопирита, и две анодные реакции. Полиминеральный

состав тела отражается в виде усложнения поляророграмм и появления дополнительных "волн" с потенциалами, присущими пентландиту и халькопириту.

На рис.5.19 показаны кривые, полученные на полиметаллическом теле в Восточном Казахстане. Использованы два уровня компенсации линейного напряжения. На обеих парах анодных и катодных кривых видны полярографические "волны", соответствующие пириту, халькопириту,, галениту и сфалериту.

КСПК нашел практическое применение при поисках и разведке рудных месторождений, представленных телами хорошо проводящих тел и вскрытых скважинам или горными выработками.

В отсутствие возможности осуществить прямой контакт питающей линии с рудным телом делают попытки обнаружить полярографические "волны" с помощью бесконтактного способа поляризационных кривых (БСПК). При этом рассчитывают на достаточно крупные электронопроводящие тела,

Минерал ф.в Минерал -0,04 Пирип Сфалерит 017 Халькопирим 0,64 Халькопирим -0.36 Га пенит 080 Галенит .0,68 Nupum 117 Сфалерит Калькопивил Nupum 500

Рис.5.19. Поляризационные кривые, снятые на полиметаллической линзе А.

нижняя поверхность которых находится на значительной глубине, так что ее влиянием можно пренебречь. На верхней поверхности возбуждают электрохимические реакции под действием тока, создаваемого питающим электродом, помещенным над телом, по возможности вблизи него. Характер реакций определяется знаком потенциала питающего

электрода. При положительном знаке на поверхности тела происходят катодные реакции, при отрицательном - анодные. При поисковых работах расстояние до тел является одной из задач исследований и обычно неизвестно, поэтому даже при обнаружении нелинейной поляризационной кривой дать оценку предельной плотности тока довольно сложно. Количественная интерпретация данных БСПК представляет очевидные трудности, поскольку надежный метод определения потенциалов электрохимических реакций в БСПК пока еще не разработан. 124

# **5.8.** Метод частичного извлечения металлов

Метод частичного извлечения металлов (ЧИМ) основан на растворении минералов, горных пород и руд под действием электрического тока, перемещении растворенных заряженных компонентов в поле электрического тока и накоплении элементов в точках наблюдения [22; 33]

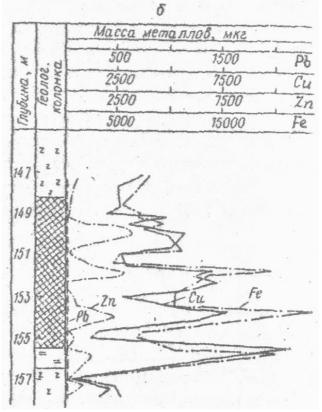
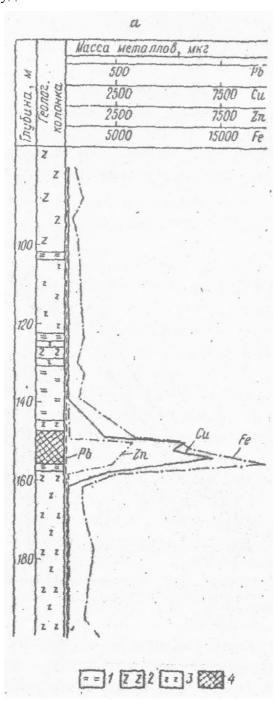


Рис. 5.20. Результаты каротажа методом ЧИМ сплошных и прожилковых руд (по И.С. Гольдбергу): а - выделение рудного интервала по скважине; б -детализация рудного интервала. 1 -алевролиты; 2 - диабазы; 3 - диабазовые порфириты; 4 - медно-цинковые колчеданные руды.

Относительно прост и бесспорен каротажный вариант ЧИМ, когда электрод, подключенный к отрицательному полюсу источника постоянного тока, находится в растворе в непосредственной близости от электропроводящих минералов в стенке скважины. Для анодного растворения минералов и перехода содержащихся в них меди, цинка, свинца никеля и других исследуемых металлов в катионную форму необходимо создать контактную разность потенциалов ВП на границе минералов и растворов около +0,6 В. Именно таков электрохимический потенциал растворения пирита и пирротина, который больше чем у халькопирита, галенита и других минералов. Плотность поляризующего тока на контакте раствора с минералами должна быть около 10 мА/см². При такой плотности тока нужного эффекта можно достичь за время воздействия на минералы порядка первых десятков минут. Тогда все рудные минералы будут участвовать в процессе анодного растворения и вблизи питающего электрода - катода будут накапливаться металлы в количествах, примерно пропорциональных их содержанию в рудах.



Электрод-катод изготовлен виде специального элементоприемника  $(\Im \Pi \Pi P)$ , представляющего собой сосуд с металлическим электродом, помешенным в определенный раствор. сосуде имеется пористая перегородка из пергамента, проницаемая для электрического тока и вместе с тем отделяющая ЭлПР от вмещающей среды. Электрод и раствор не должны иметь в своем исходном Обычно составе исследуемых элементов. делают ИЗ титана, раствор приготавливают из бидистиллята с очищенной азотной кислотой, рН раствора поддерживается в пределах 1...2. Азотная кислота, с одной стороны, препятствует накоплению в ЭлПР гидроксила ОН-, образующегося в результате катодного разложения воды, с другой стороны, образует со многими катионами тяжелых металлов хорошо растворимые соли. Иногда, например, при извлечении меди и никеля, используют также серную кислоту, а при каротаже - уксусную.

Накапливающиеся компоненты в ЭлПР могут быть в растворе, в виде осадка (на дне сосуда) или на поверхности электрода. Для химического анализа берется раствор и смыв крепкой кислотой стенок сосуда, пористой перегородки и металлического стержняэлектрода. Чувствительность анализа достигает 0,5...І мкг/мл, а для некоторых элементов 0.02...0,05 мгк/мл.

Все варианты ЧИМ реализуют с помощью станции ЧИМ-К, смонтированной на двух автомобилях и снабженной электростанцией мощностью 10 кВт с выходным напряжением 20...400 В.

При каротаже допускается

одновременное использование 19 ЭлПР, рассчитанных на скважины диаметром 46-112 мм с глубиной до 1000 м. Оптимальная длительность пропускания тока - 1-2 ч. Максимальный ток через все ЭлПР - 20 А. Длина ЭлПР - 20 см.

В химической лаборатории, размещенной на одном из автомобилей станция ЧИМ-К, имеется оборудование для анализа (химического, полярографического и др.) на все исследуемые элементы.

Результаты каротажа методом ЧИМ показаны на рис.5.20. Расстояние между ЭлПР составляло сначала 2 м, затем, при детализации рудного интервала, 25 см. По данным химического анализа керна, содержание меди в руде достигает 3,6%. Содержание меди в ЭлПР - до 7 мг. Допуская, что в аналогичных условиях коэффициент пропорциональности К между массой металла в ЭлПР М и содержанием того же металла в руде С. остается постоянным (в данном примере около 2мг/%) можно по данным ЧИМ оценивать содержание металлов: C = M/K.

Значения К различаются для сплошных, прожилковых, прожилково-вкрапленных и бедных вкрапленных руд. Их определяют экспериментальным путем. О текстуре руд можно судить по данным каротажа методами электродных потенциалов, скользящих контактов и другими. Погрешность определения содержания элементов методом ЧИМ Ю.С.Рысс оценивает в 100% [22].

<u>Ореольный вариант</u> ЧИМ предназначен для геохимических поисков рудных тел по вторичным гипергенным ореолам рассеяния тяжелых металлов и заключается в изучении геоэлектрохимических годографов и оценке содержания тех или иных элементов вблизи ЭлПР. Концентрация металлов в ЭлПР зависит от их концентраций вблизи ЭлПР, напряженности возникающего вокруг ЭлПР электрического поля, подвижности ионов металлов и времени действия электрического поля (см. 2.5, с.66-68).

При наземных работах методом ЧИМ используют ту же станцию ЧИМ-К, элементоприемники общим числом до 40 располагают на профиле на расстоянии друг от друга чаще всего 20 м. Опыт работ на полиметаллических месторождениях Рудного Алтая и медно-никелевых месторождениях Кольского полуострова привел к выводу, что удовлетворительным является время пропускания тока 40-50 ч при напряженности поля 0,1...1 В/см на расстоянии 20 см от ЭлПР. Подвижность ионов, в среднем составляет около 0,1 см $^2$ /(В.ч). Соответственно в рассматриваемых условиях скорость движения ионов не превышает 0,01...1 см/ч и их средний пробег за 50 ч 0,5...5,0 см. Правда, Ю.С. Рысс допускает, что за счет пока еще не выясненных причин реальная подвижность ионов в горных породах может быть до 5...25 см $^2$ /(В.ч), но и тогда предельный радиус действия ЭлПР не превысит 25...1250 см.

Для получения годографов содержимое ЭлПР анализируют, например, с интервалом в сутки. В специальных опытах длительностью до 300-500 ч получили годографы, особенностью которых является излом на времени 150-250 ч. Первая линейная часть годографа соответствует обсужденному выше ореольному варианту ЧИМ. Вторая, тоже линейная часть, но с большим угловым коэффициентом, соответствует основному варианту ЧИМ, предназначенному для обнаружения относительно глубоко залегающих рудных тел. Допускается, что вторая часть годографа обусловлена приходом в ЭлПР ионов, образовавшихся путем растворения рудных минералов под влиянием электрического тока.

128

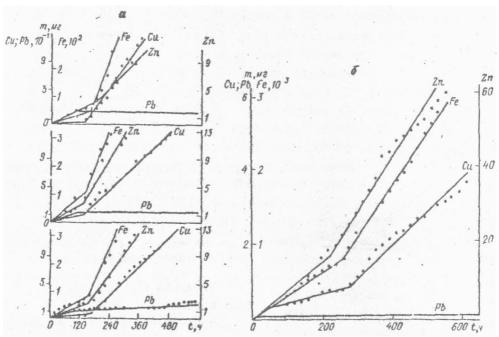


Рис.5.21. Геоэлектрохимические годографы над полиметаллический оруденением, снятые для разных положений элементоприемников в 1973 г. при токе 6,7 A (а) и в 1974 г. при токе 4,3 A (б).

В показанном на рис.5.21 примере элементоприемники были расположены над круто падающим полиметаллическим телом, перекрытым покровом молодых пород мощностью 5-6 м. Глубина оруденения 30 м. В составе руды преобладали цинк, медь и железо. Содержание свинца невелико. Как видим из рисунка, годографы для цинка, меди и железа имеют характерный излом, для свинца он неразличим. Время прихода разных ионов в ЭлПР примерно одинаково и при токе 6,7 А меньше, чем при токе 4,3 А.

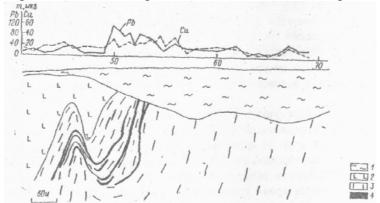


Рис. 5.22. Результаты наблюдений методом ЧИМ на полиметаллическом месторождении Рудного Алтая, выходящим под покров рыхлых отложений (по И.С.Гольдбергу): 1 - рыхлые отложения; 2 - гранодиориты; 3 - туфо-сланцевая толща; 4 - рудные тела.

Результаты применения ореольного варианта ЧИМ над полиметаллическим месторождением даны на рис.5.22. Оруденение перекрыто рыхлыми отложениями мощностью 60...70 м. Оно отмечается увеличением массы извлеченного из ЭлПР свинца до 100 мкг по отношению к 20...40 мкг на удалении от оруденения. Масса мели достигает 40...50 мкг при фоне 20...25 мкг.

### 6. СЕЙСМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

Сейсмоэлектрическими называют явления, когда в результате воздействия упругих колебаний в среде возникают электромагнитные волны. В методе, названном пьезоэлектрическим, помимо возбуждения упругих волн с помощью небольших взрывов или механических ударов, регистрируют в заземленной приемной линии электрические сигналы или в индукционной катушке переменное магнитное поле. Авторы метода (М.П.Воларович, Н.М.Нейштадт, Л.Д.Селезнев) объясняют возникновение электромагнитных волн пьезоэлектрическим эффектом в горных породах, обусловленным главным образом кварцем, а также турмалином, сфалеритом, нефелином и другими более редкими минералами - пьезоэлектриками. Однако сейсмоэлектрические явления наблюдают и в рудах, обладающих слабой пьезоэлектризацией. При этом электрические сигналы резко возрастают, если на среду воздействовать не только упругими колебаниями, но и предварительно электрическим током. Явление обнаружил в 1977 г. С.А.Назарный. Он назвал его вызванной сейсмоэлектрической поляризацией (ВСЭП). Эффект ВСЭП неучен на образцах руд и металлов в лабораториях условиях, а также на ряде рудных месторождений [17].

Наибольший эффект возникает, когда электронопроводящий образец служит одним из электродов в токовой линии АВ. При этом анодные и катодные сигнала, соответствующие подключение образца к положительному иди отрицательному полюсу источника постоянного тока, различны. Схема лабораторной установки показана на рис.6.1. С ее помощью одновременно регистрировали упругие колебания, создаваемые ударами силуминового шара, напряжение низкочастотной составляющей электрического поля в приемной линии МN во время пропускания электрического тока через образец и

после его выключения, напряжение высокочастотной составляющей ВСЭП, а также отметку момента возбуждения упругих колебаний.

Пример получаемых осциллограмм для анодной и катодной поляризации пирита дан на рис.6.2, а зависимость ВСЭП от плотности поляризующего тока для рудных минералов и меди - на рис.6.3. Время пропускания тока - не менее 3 мин. Время упругого воздействия выключения тока: для минералов - 0,045 с, для меди - 0,225 с. Образцы минералов имели форму пластин площадью около 40 см, ток - 1...15 мА. Приведенные значения амплитуды напряжения ВСЭП отнесены к единице ускорения упругих колебаний, которое в условиях опытов составляло, в среднем,  $50 \text{ м/c}^2$ . 131

Были также изучены зависимости ВСЭП от интенсивности упругих колебаний, положения электродов относительно образца и др.

Анализируя экспериментальные данные, С.А.Назарный пришел к выводу о следующих отличительных признаках ВСЭП:

1) при одинаковом упругом воздействии

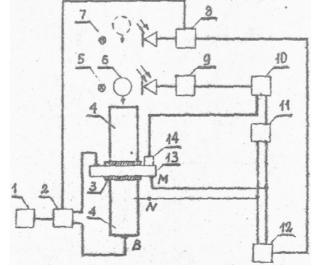


Рис. 6.1. Схема лабораторной установки для исследования ВСЭП 1 - источник поляризующего тока; 2 - коммутатор; 3 - слабополяризующаяся уплотнительная прокладка; 4 - бетонные полублоки; 5 - фотодатчик запуска развертки электроннолучевых осциллографов; 6 - силуминовый шар для возбуждения упругих колебаний; 7 - фотодатчик выключения тока; ни; - от 8 и 9 - синхроблоки верхнего и нижнего фотодатчиков; 10 и 12 - осциллографы С8-17; II - усилитель сигналов ВСЭП; 13 - исследуемый образец; 14 - сейсмоприемник. А, В - питающие электроды; М, N - приемные электроды.

напряжение ВСЭП линейно возрастает пропорционально плотности тока при ее значениях до 30-50 мкА/см<sup>2</sup> для рудных минералов и до 100 мкА/см<sup>2</sup> для металлов; при дальнейшем увеличении плотности тока зависимость становится нелинейной (рис.6.3);

- 2) в большинстве случаев ВСЭП на аноде больше, чем на катоде: для рудных минералов в 1,2...1,3 раза, для металлов в 1,5...2 раза;
- 3) фазы первых вступлений и последующих колебаний при анодной и катодной ВСЭП отличаются на 180°, (рис.6.2);
- 4) изменение силы поляризующего тока меняет только амплитуду сигналов ВСЭП; форма колебаний воспроизводится при многократных повторениях электрического и упругого возбуждений образцов;
- 5) ВСЭП зависит от вещественного состава образцов (рис.6,3);
- 6) при постоянной плотности тока сигналы ВСЭП прямо пропорциональны амплитуде упругих волн при ускорении смещения частиц среды до измеренных 70-80 м/с $^{15}$  (плотность тока в опытах составляла 3 мкA/ см $^{2}$ ; 132
- 7) увеличение задержки упругого воздействия от  $0{,}045$  до  $200{-}300$  с приводит к уменьшению сигналов ВСЭП по логарифмическому закону, т.е. пропорционально спаду напряжения ВП;
- 8) частота сигналов ВСЭП меняется для разных образцов от 2 до 4 к $\Gamma$ ц и составляет 0,8...0,9 частоты упругих колебаний;
- 9) интенсивность ВСЭП прямо пропорциональна электрической вызванной поляризации и составляет 0,1... 0,3% ВП.

Исследования в бетонных блоках, имитировавших однородную ионопроводящую породу при отсутствии в ней электронных проводников, к обнаружению ВСЭП не привели.

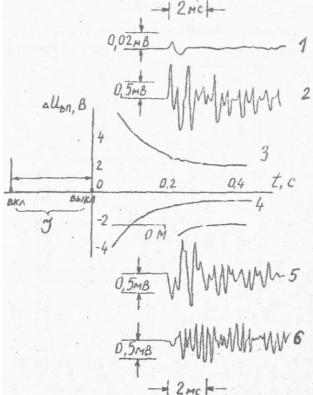


Рис. 6.2. Осциллограммы электрических и упругих сигналов на образце иврита: 1 - без пропускания тока; 2 и 3 -ВСЭП и ВП после анодной поляризации; 4 и 5 - ВП и ВСЭП после катодной поляризации; 6 - упругие колебания; ОМ - отметка момента возбуждения упругих колебаний.

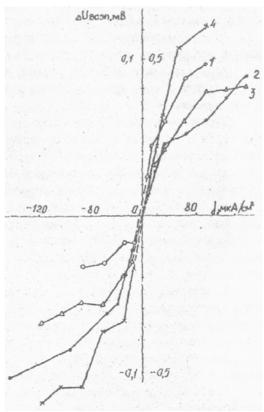


Рис.6.3. Вольт-амперные характеристики ВСЭП меди (левая шкала) и рудных минералов: 1 - галенит; 2 -халькопирит; 3 - магнетит; 4 - медь.

Экспериментальные данные показывают, что ВСЭП и ВП имеют общие черты и отражают процессы в двойном слое на границе электролита с электронным проводником. Электрическое поле ВСЭП можно представить как порождаемое изменениями момента электрических диполей, образованных ионами двойного электрического слоя, под действием упругих колебаний внешней (обращенной  $\kappa$  электролиту) обкладки ДЭС. Это поле, так же как поле диполя Герца, пропорционально второй производной изменений момента диполей со временем. Однако в случае ВСЭП изменения момента происходят за счет изменения расстояния между зарядами, а не самих зарядов.

В качестве параметра ВСЭП, характеризующего процессы на границе электронного и ионного проводников, выступает амплитуда колебаний электрического поля, приведенная к единице плотности поляризующего тока и к единице ускорения смещения частип ЛЭС.

Совместное использование упругого и электрического полей на основе ВСЭП открывает новое направление в прикладной геоэлектрохимии. Связь ВСЭП с электрохимическими процессами создает перспективу определения состава рудных тел. С другой стороны, измерение времени прохождения упругой волны от заданного источника колебание до рудного тела, когда появляются электрические сигналы, позволяет с относительно высокой точностью определять расстояние до тела с помощью сейсмоэлектрического годографа.

В методе ВП измеряемые параметры определяются интегральным эффектом поляризации большого объема пород и руд вокруг источника поля. В методе ВСЭП в начальный момент распространения упругих колебаний происходит поляризация только ближней зоны. Размер зоны расширяется с относительно небольшой скоростью упругих волн. В момент встречи упругой волны с рудным телом возникает электромагнитная волна, распространяющаяся практически мгновенно. Форма тела играет подчиненную роль. Произведение времени прихода сейсмоэлектрической волны на скорость упругой волны дает расстояние до рудного тела. В итоге резко упрощается интерпретация полевых наблюдений.

133

Для практической реализации метода ВСЭП необходимо измерение довольно слабых электрических сигналов. При расстоянии от рудного тела до точки наблюдения в 30-50 м, как показывает опыт, они составляют единицы микровольт. Это объясняется небольшим коэффициентом электромеханической связи ионов ДЭС и небольшими размерами активной зоны формирования ВСЭП. Требуется специальная разработка высокочувствительной избирательной аппаратуры.

#### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В данном пособии лишь затронуты многие аспекты геоэлектрохимии. Главное внимание уделено геофизической стороне, поскольку геофизические методы, использующие электрохимические процессы, уже нашли широкое практическое применение. Геофизики, которым, казалось бы, доступны измерения только электрических величин и иногда, как в ЧИМе, химические анализы приэлектродных зон, успешно решают множество геологических задач.

Менее определенно можно пока судить о роли геоэлектрохимических процессов в образовании минералов и вообще в геохимическом круговороте веществ в истории Земли, хотя появляющиеся публикации [23; 29] обещают скорый практический выход и в этом области.

Геоэлектрохимия - очень молодая перспективная наука. Ее становление еще не завершено, а темпы развития будут зависеть от того интереса, который проявят к ней молодые исследователи.

133

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИИ СПИСОК

- 1. Бурсиан В.Р. Теория электромагнитных полей, применяемых в электроразведке. Л.: Недра, 1972. 268 с.
- 2. Временные рекомендации по применению геофизических методов при изысканиях для мелиоративного строительства в условиях БССР/ А.М.Мурашко, В.И.Хасеневич, П.И. Фирисюк. Минск, БелНИИМВХ, 1981. 51 с.
- **3.** Геннадиник Б.И. Теория явления вызванной поляризации. Новосибирск: Наука, 1985. 280 с.
- 4. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Основы теоретической электрохимии.: Высшая школа, 1978. 238 с.
- 5. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1983. 400 с.
- 6. Дахнов В.Н. Интерпретация результатов геофизических исследований разрезов скважин. М.: Гостоптехиздат, 1955. 492 с.
- 7. Измерение параметров электрических и магнитных полей с электроразведочной аппаратурой ЭИН-204 при поисках рудных месторождений: Методические рекомендации / науч. ред. В.Ф.Сарбаш. Алма-Ата: НПО "Рудгеофиэика"; Казфилиал ВИРГ, 1990. 225 с.
- 8. Карасев А.П., Бумагин О.В. Экспериментальное изучение переходных характеристик ранней стадии вызванной поляризации. Методы разведочной геофизики // Вопр. электроразведки рудных месторождений. Л.: НПО "Геофизика", 1977. С.11-21.
- 9. Кобранова В.Н. Петрофизика. М,: Недра, 1986. 392 с.
- 10. Комаров В.А, Электроразведка методом вызванной поляризации. Л.: Недра, 1980. 391 с.
- 11. Комаров В.А., Петров А.А. О взаимодействии естественной и вызванной поляризации электронных проводников н Земле // Вестн. Ленингр. ун-та. 1983. N18. C.80-94
- 12. Кормильцев В.В. Переходные процессы при вызванной поляризации. М.: Наука, 1980. 112 с.
- 13. Кормильцев В.В., Мезенцев А.Н. Электроразведка в поляризующихся средах. Свердловск: УРО АН СССР, 1989. 125 с.
- 14. Красников В.И., Фаворов В.А., Сычугов В.С. и др. Методические рекомендации по использованию электрических свойств рудных минералов для изучения и оценки эндогенных месторождений. Л.: Недра, 1983, 91 с. (ЗабНИИ Мингео СССР).
- 15. Кузьмина Э.Н. Некоторые результаты изучения связи вызванной поляризации образцов карбонатных пород с их плотностными и водноколлекторскими свойствами // Вестн. Моск. ун-та. 1964. N 5. C.89-95.
- 16. Мельникова А.М. Захват посторонних частиц и разделение зарядов при росте кристаллов из расплава: Дисс. канд. физ.- мат. наук. М.: Ин-т кристаллографии им. Л.З.Шубникова, 1982. 147 с.
- 17. Назарный С.А., Комаров В.А., Михайлов Г.Н. и др. Вызванная сейсмоэлектрическая поляризация // Поляризационные электроразведочные методы. Ереван: АН Арм. ССР, 1989. С.47-53.
- 18. Поздняков М.В. Изучение скорости спада вызванных потенциалов для целей гидрогеологии и рудных поисков: Дисс. канд. геол.- мин. наук. Свердловск: Горн. ин-т им.В.В.Вахрушева,1980. 150 с.
- 19. Постельников А.Ф. К вопросу о природе вызванной поляризации в осадочных горных породах // Изв. вузов. Сер. Геология и разведка. 1959. N 2. C.126-136.
- 20. Путиков О.Ф. Геоэлектрохимические методы поисков и разведки: Уч. пос. Л.: ЛГИ, 1980. 58 с.
- 20 . Путиков О.Ф. Основы теории геоэлектрохимических методов разведки. Л.; Изд-во Ленингр. ун-та, 1987. 176 с.
- 21. Рокитянский И.И. Лабораторное изучение вызванной поляризации осадочных пород // Изв. АН СССР. Сер. геофиз., 1959. N 7. C.1055-.1060.

- 22. Рысс Ю.С. Геоэлектрохимические методы разведки (Введение в геоэлектрохимию) Л.: Недра, 1983. 255 с.
- 22. Рысс Ю.С. Поиски и разведка рудных тел контактным способом поляризационных кривых. Л.: Недра, 1973. 168 с.
- 23. Сахарова М.С., Батракова Ю.А. Электрохимические методы исследования природного минералообразования. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. 116 с.
- 24. Свешников Г.Б. Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1967. 159 с.
- 25. Сейфуллин Р.С. Вопросы геоэлектрохимии и электрохимические методы электроразведки при поисках и разведке эндогенных месторождений в Восточном Забайкалье: Дисс. д-ра геол. мин. наук. М.: ЗабНИИ МГРИ, 1972.
- 26. Семенов А.С. Электроразведка методом естественного электрического поля. Л.: Недра, 1980. 446 с.
- 27. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1974. 353 с.
- 28. Фридрихсберг Д.А., Сидорова М.П. Исследования связи явления вызванной поляризации с электрокинетическими свойствами капиллярных систем // Вестн. Ленингр. ун-та. 1961. N 4. C.57-69.
- 28. Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С. Иофа З.А., Кабанов В.Н. Кинетика электродных процессов, М.: Изд-во Моск. ун-та, 1952.
- 29. Хайретдинов И.А. Основы электрогеохимии магматических и метаморфических процессов. М.: Наука, 1990. 228 с.
- 30, Шаталов А.Я. Введение в электрохимическую термодинамику. М.: Высшая школа, 1984. 215 с.
- 31. Шлюмберже К. Подземная электрическая разведка. М.; Л.: Гос. научно-техн. горное изд-во, 1932. 84 с.
- 32. Шуй Р.Г. Полупроводниковые рудные минералы. Л.: Недра, 1979. 288 с.
- 33. Электроразведка: Справочник геофизика. Кн.2. М.: Недра, 1989. 378 с.
- 34. Anderson L., Keller G. A study of induced polarization // Geophys. Prosp. 1964. Vol.29. N 5. P. 848-864.
- 35. Cole K.S., Cole R.H. Dispersion and adsorption in dielectrics, 1. Alternating current field // J. Chem. Physics 1941.Vol.9. P. 341.
- 36. Schufle J. Cation exchange and electrical polarisation // Geophysics. 1959. Vol. 24. N 5. P 547-565.
- 37. Vacquier V. Holmes C., Kintzinger P. Prospecting for groundwater by induced electrical polarization // Geophysics. 1957. Vol. 22. N 3. P, 16-67

#### ОГЛАВЛЕНИЕ

 Предисловие
 3 (1)

 1. Введение
 4 (2)

- 2. УСЛОВИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ЗЕМЛЕ. 9 (5)
- 2.1. Электродные потенциалы минералов, обладающих электронной проводимостью. Роль полупроводниковых свойств. 9 (5)
- 2.2. Мембранные потенциалы минералов диэлектриков. Дзета потенциал и электрокинетические явления 17 (10)
- 2.3. Потенциалы растворения и кристаллизации минералов 34 (20)
- 2.4. Потенциалопределяющая роль природных вод 39 (22)
- 2.5. Формальная теория геоэлектрохимических явлений. Системы дифференциальных уравнений и граничных условий 47 (27)
- 3. ЕСТЕСТВЕННЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОЛЯ 68 (42)
- 3,1. Естественные поля гальванического происхождения. Факторы, определяющие работу природного гальванического элемента 68 (42)
- 3.2. Естественные поля электрокинетического происхождения 72 (44)

3.3. Роль электрических токов в эндогенном и гипергенном образовании минералов 83

## 4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОБРАЗОВАНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ОРЕОЛОВ. 85 (52)

5. ИСКУССТВЕННОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕ	ЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В
ЗЕМЛЕ	89 (54)
5.1. Вызванная поляризация электронопроводящих минералов	90 (55)
	0.6 (70)

5.1. Вызванная поляризация электронопроводящих минералов	90 (55)
5,2. Вызванная поляризация вкрапленных руд	96 (59)
5.3. Вызванная поляризация ионопроводящих горных пород.	100 (62)
5.4. Общая теория полей ВП	107 (66)
5.5. Лабораторная полярография	110 (68)
5.6. Полярографический каротаж	115 (71)
5.7. Контактный способ поляризационных кривых	117 (73)
5.8. Метод частичного извлечения металлов	124 (77)
6, СЕЙСМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ	129 (81)
Библиографический список	133 (84)