

С. В. ФАРАДЖЯН

О ЗАКОНЕ СПАДА ВЫЗВАННЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

О природе вызванной поляризации (ВП) были предложены разные и противоречивые гипотезы. Из них оказывались более долгоживущими и выдерживали критику те, которые связывали это явление с электрохимическими процессами, протекающими в двойном электрическом слое при пропускании и после выключения электрического тока [1—5]. Но тем не менее, закон спада вызванной поляризации остается еще не установленным.

Цель этой статьи заключается в подборе подходящего аналитического выражения для функции ВП, которое выражало бы хоть основные закономерности этого явления.

Согласно современным представлениям электрохимии, при контакте твердых и жидких фаз на поверхности раздела возникает двойной электрический слой. Обкладка двойного слоя, находящаяся в жидкости, состоит из двух частей. Одна из них закреплена на поверхности раздела и обладает толщиной порядка размера молекул (плотная или неподвижная часть). Другая из-за теплового движения распространяется на некоторое расстояние вглубь раствора (диффузная часть) [6]. При пропускании электрического тока через такую систему, существующее подвижное равновесие между обкладками двойного слоя нарушается. Усиливается обмен зарядами растворимого и растворителя. Одновременно увеличивается толщина диффузной части двойного слоя по направлению к нормальной составляющей электрического поля. А под действием тангенциальной составляющей этого поля должно осуществляться электроосмотическое движение жидкости относительно твердой фазы. Этот поток жидкости смывает концентрационные изменения, происходящие в диффузной части двойного слоя*, благодаря чему будет снижаться значение поляризуемости (η).

Если частицу твердой фазы с обволакивающей влагой представить в виде сферы, то при пропускании тока ореол диффузионной части двойного слоя принимает асимметричную, вытянутую форму. После отключения электрического тока, во-первых, уменьшается обмен зарядами между твердой и жидкой фазами, в силу чего происходит падение потенциала в закрепленной части двойного слоя. Но так как отнимается сила, искажающая нормальный ореол диффузионной части двойного слоя вокруг твердой частицы, то со временем этот слой тоже должен принимать свою первоначальную форму. Сумма потенциалов, обусловленных этими

* Мы имеем в виду, что иногда толщина диффузной части двойного слоя возрастает и приближается к толщине диффузионного слоя, в котором и происходит изменение концентрации.

процессами, должна дать потенциал ВП, который со временем спадает до нуля. Но падение потенциала в первой части двойного слоя происходит очень быстро, а в диффузионной — постепенно. Вот почему вполне вероятно, что при измерении вызванных потенциалов современной аппаратурой, которая переключает цепь только спустя 0,1—0,5 сек. после выключения тока, мы можем не наблюдать эту скороспадающую составляющую или наблюдать ее частично. В основном нами регистрируется медленно спадающая часть ВП, обусловленная диффузионными процессами.

Полагая, что вызванные потенциалы обусловлены нестационарными процессами исчезновения диффузионной части двойного слоя, воспользуемся следующим аналитическим выражением [7]:

$$\frac{Y_{\text{дифф.}}}{Y} = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{l_0}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-y^2} dy, \quad (1)$$

где $\frac{Y_{\text{дифф.}}}{Y}$ можно заменить на $\frac{\Delta U_{\text{Вп}}}{\Delta U_{\text{пр}}} = \eta$,

l_0 — максимальная толщина диффузионного слоя (параметр впервые введен Л. С. Чантуришвили),

D — коэффициент диффузии,

t — время.

После некоторых преобразований из (1) получим:

$$\begin{aligned} \eta &= 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{l_0}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} l^{-y^2} dy = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} l^{-y^2} dy + \\ &+ \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{l_0}{2\sqrt{Dt}}} l^{-y^2} dy = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{l_0}{2\sqrt{Dt}}} l^{-y^2} dy \\ \eta &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{l_0}{2\sqrt{Dt}}} l^{-y^2} dy. \end{aligned} \quad (2)$$

Коэффициент поляризуемости связан с величиной $x = \frac{l_0}{2\sqrt{Dt}}$, значение которой зависит от влажности, концентрации, температуры, вязкости раствора, а также от ряда других величин при постоянном значении D и t .

l_0 — это новое понятие, оно может отражать изменение ряда других параметров, от которых зависит поляризуемость среды.

Чтобы убедиться, что вышеуказанное аналитическое выражение соответствует экспериментальным значениям поляризуемости и отражает

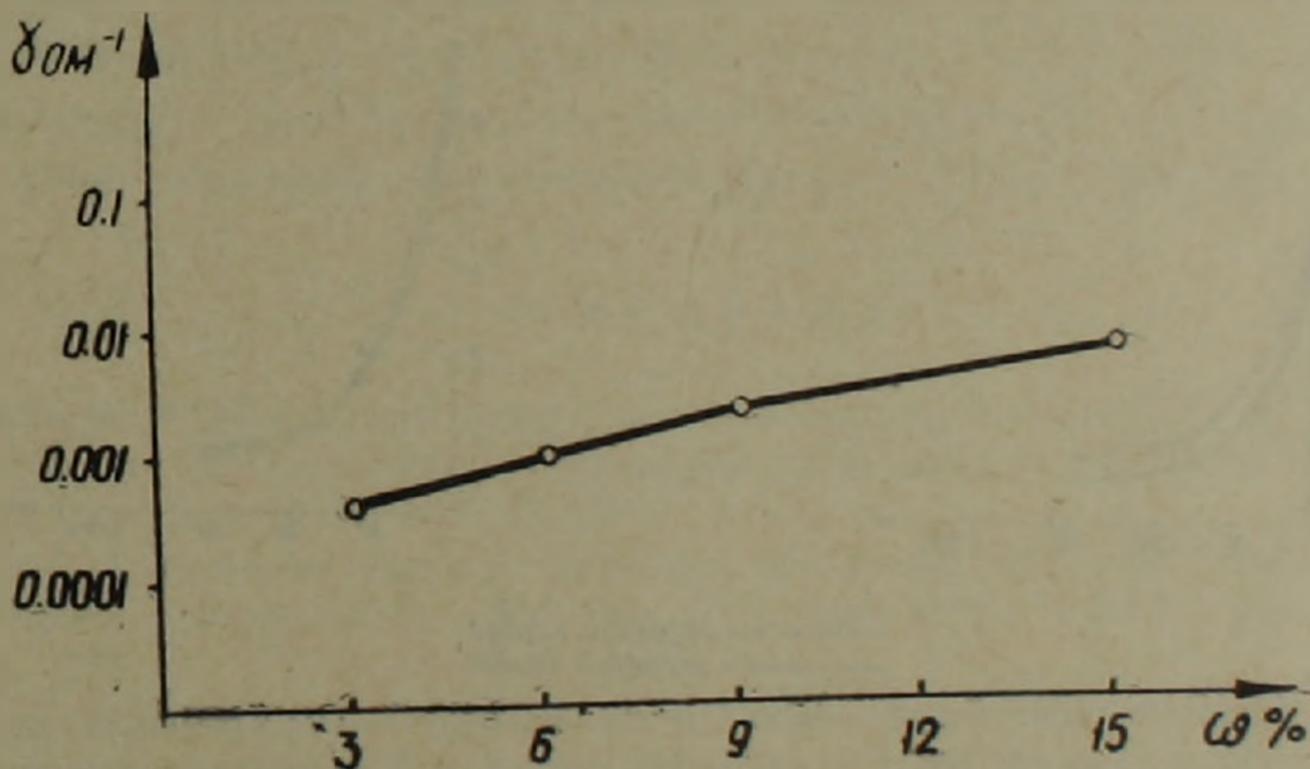
характер спада ВП, мы сопоставляли теоретические кривые с экспериментальными для различных значений l_0 . Измерения были проведены на кварцевом песке. Песок был помещен в стеклянную ячейку, которая надежно защищалась от загрязнения. Во избежание искажения результатов, песок тщательно был вымыт в дистиллированной воде, после чего подвергся просушиванию до постоянного веса. В дальнейшем сухой песок был помещен в стеклянную ячейку и был увлажнен соответствующим раствором.

Опыты проводились при увлажнении песка растворами солей: NaCl, KCl, CaCl₂, Na₂HPO₄, Ca₃(PO₄)₂, AlPO₄·3H₂O, K₂SO₄, (NH)₄SO₄, CuSO₄, CaSO₄·2H₂O.

Для каждого раствора взяты семь положений. Первоначально была сохранена постоянная концентрация раствора (c) и изменялась влажность (ω), а затем при одной и той же влажности изменялась концентрация. Эти соотношения следующие:

$$c=1\%, \quad c=1\%, \quad c=1\%, \quad c=1\%, \quad c=5\%, \quad c=10\%, \quad c=15\%, \\ \omega=3\% \quad \omega=6\%, \quad \omega=9\%, \quad \omega=15\%, \quad \omega=15\%, \quad \omega=15\%, \quad \omega=15\%.$$

При лабораторных измерениях регистрировались значения ВП через 0,5, 15, 30, 60, 90, 120 сек. после выключения тока до полного спада. Измерения проводили аппаратурой станции ВП-59 с использованием неполяризуемых каломельных электродов.

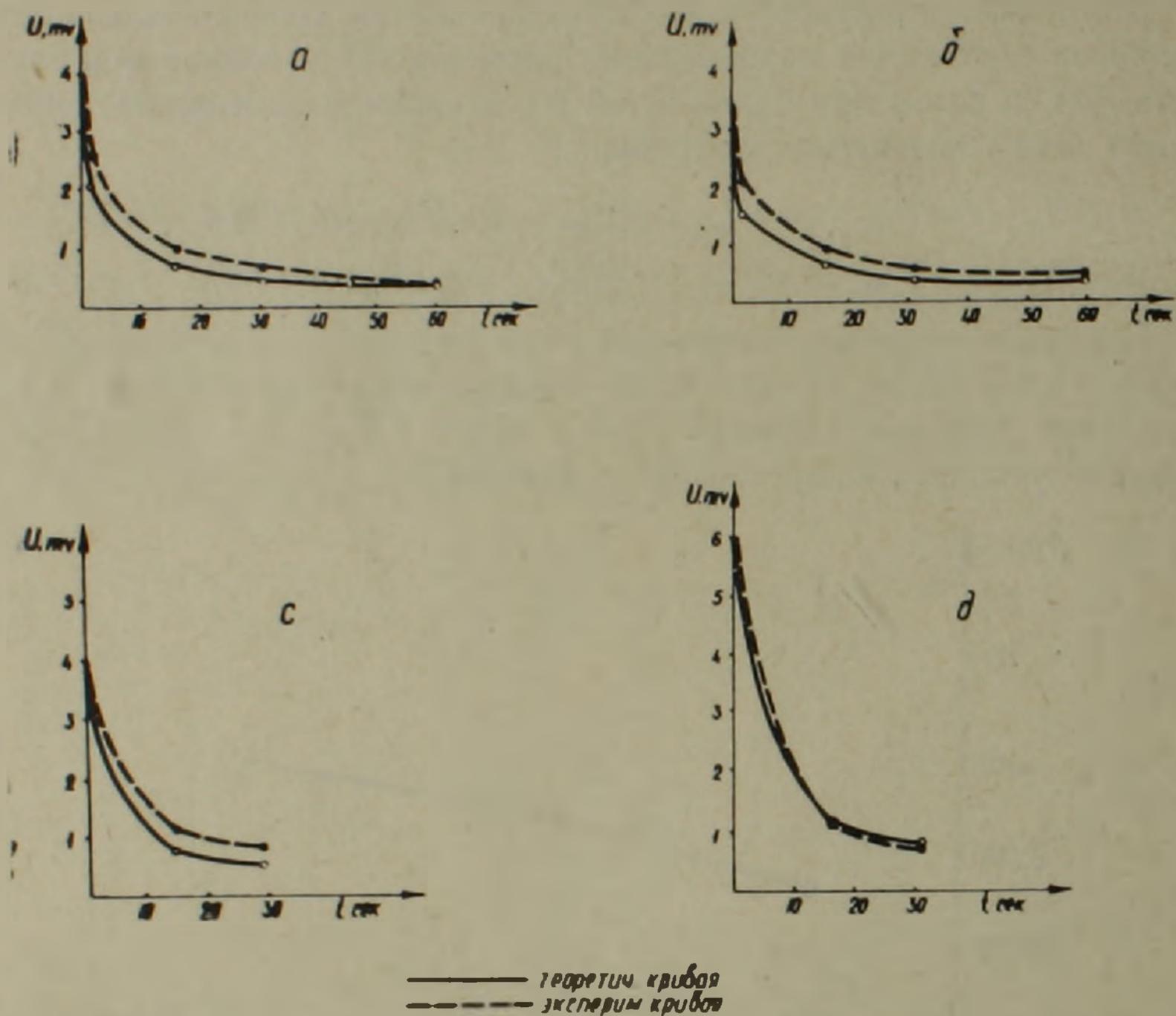


Фиг. 1. Связь между проводимостью и влажностью песка.

На фиг. 1 дана связь проводимости увлажненного песка с влажностью. Как видно из фигуры, проводимость среды прямо пропорциональна влажности (проводимость в присутствии песка увеличивается при увеличении влажности так же, как и в гомогенном растворе). Поэтому можно считать, что подвижность ионов, а также коэффициент диффузии последних в присутствии песка не изменяется. Следовательно, для всех ионов коэффициент диффузии будет $D=10^{-5}$ см²/сек.

Чтобы подобрать для каждого положения соответствующее l_0 , использовалось уравнение (2), которое представляет функцию распреде-

ления вероятностей. Она табулирована [8]. Следовательно, из таблицы всегда можно взять верхний изменяющийся предел этого интеграла — $x = \frac{l_0}{2\sqrt{Dt}}$, соответствующий данной поляризуемости (экспериментальное значение). После подбора l_0 с помощью этого же интеграла можно построить теоретическую кривую для отмеченных интервалов времени*. Результаты сопоставления теоретических и экспериментальных кривых даны на фиг. 2 (всего сопоставлено сорок теоретических и экспериментальных кривых). Вполне удовлетворительное совпадение кривых свидетельствует о том, что аналитическое выражение для спада вызванных потенциалов соответствует действительности.



Фиг. 2. Сопоставление теоретических и экспериментальных кривых: а) при увлажнении песка раствором Na_2HPO_4 ($c = 1\%$; $\omega = 15\%$), б) при увлажнении раствором $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($c = 5\%$; $\omega = 15\%$), в) при увлажнении песка раствором $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($c = 1\%$; $\omega = 5\%$); г) при увлажнении песка раствором Na_2HPO_4 ($c = 1\%$; $\omega = 6\%$).

Как видно из выражения (2), между поляризуемостью и толщиной диффузионного слоя существует прямое соотношение. При увеличении толщины диффузионного слоя поляризуемость увеличивается, и — наоборот. Вот ключ, дающий возможность исследовать зависимость поляризуемости от влажности, концентрации, рН раствора, температуры и от

* Значения, полученные для l_0 колеблются в пределах 10^{-3} см — 10^{-5} см.

дзета-потенциала. Когда $l_0 \rightarrow 0$, τ тоже должен стремиться к нулю. Если в диффузионном слое анионы и катионы изменяют свои направления, а это бывает, когда заряд поверхности твердого тела, проходя через нулевую точку, перезаряжается противоположно, вызванная поляризация должна изменить свое направление. Это явление очень часто наблюдается как в лабораторных, так и в полевых условиях. Изменению знака ВП почти всегда предшествует увеличение силы тока, которая, по-видимому, стимулирует усиление адсорбции H^+ ионов со стороны поверхности твердого тела.

Институт геофизики и инженерной сейсмологии
АН Армянской ССР

Поступила 26.II.1968.

Ս. Վ. ՅԱՐԱԶՅԱՆ

ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ՊՈՏԵՆՑԻԱԼՆԵՐԻ ԱՆԿՄԱՆ ՕՐԵՆՔԻ ՄԱՍԻՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հոդվածում տրվում է հարուցված պոտենցիալների անկման օրենքի անալիտիկ արտահայտությունը: Տեսական և փորձնական կորերի համադրման ճանապարհով ստուգվում է տեսության և փորձի համապատասխանությունը: Հաստատվում է ուղիղ համեմատական կապ դիֆֆուզիոն շերտի հզորության և բենոացման գործակցի միջև: Հոդվածում մի անգամ ևս ճշտվում է այն դրույթը, որ հարուցված պոտենցիալները պայմանավորված են լուծույթում տեղի ունեցող կոնցենտրացիոն փոփոխություններով և ունեն դիֆֆուզիոն բնույթ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Вендельштейн Б. Ю. О связи между параметрами двойного электрического слоя на поверхности частиц породы и диффузионно-адсорбционной э. д. с. Труды Московского нефтяного ин-та, вып. 22, 1958.
2. Кринари Г. А. К теории одного из процессов, обуславливающих ВП систем минерал-электролит. «Аппаратура — методика и интерпретация наблюдений». Казанск. у-нт, 1965.
3. Henkel Y. H., Collins T. C. Induced Polarization in electrolyte saturated earth plugs. „Geophysics“, 1961, 26, № 2.
4. Постельников А. Ф. О природе и механизме образования ВП на образцах электронно-проводящих пород. Труды ЦНИ Горноразведочного ин-та, Вып. 59, 1964.
5. Winsawer W. O., Cardell W. M. Ionic doublelayer conductivity in reservoir rock. Petrol. Technol., 1953, 5, № 5.
6. Фрумкин А. Н. Кинетика электродных процессов. Изд. Моск. У-та, 1952.
7. Чантуришвили Л. С. О природе вызванной поляризации. Сообщения АН Гр. ССР, XXXIV, 2, 1964.
8. Таблицы вероятных функций. Том. I. Вычислительный центр АН СССР, М., 1958.