- 3. Backus G. E. Geographical interpretation of measurements of average phase velocities over great circular and great semi-circular path.—Bull. Seism. Soc. Amer., 1964. v. 54, № 2, p. 571—610.
- 4. Dahlen F. A. The spectra of unresolved split normal mode multiplets.—Geophys I. R. astr Soc., 1979, v. 58, № 1, p. 1-33.
- 5. Dahlen F. A. The free oscillations of an unelastic aspherical Earth.—Geophys I. R. astr. soc., 1981, v. 66, № 1, p. 1—22.
- Dziewonski A. M. Mapping the lover mantle: Determination of lateral heterogeneity in P velocity up to degree and order -6.—J. Geophys. Res, 1984, v. 89, № 87, p. 5920—5952.
- 7. Gilbert F., Dziewonski A. M. An application of normal mode theory to the retrieval of structural parameters and source mechanisms from seismic spectra.— Phil. Trans. R. Soc. Lond., 1975, v. 279, p. 187—269.
- 8. Jordan T. H. A procedure for estimating lateral variations from low-frequency eigenspectra data.—Geophys. J. R. astr. soc., 1978, v. 52, № 3, p. 441-455.
- 9. Masters G., Gilbert F. Attenuation in the Earth .-- Phil. Trans. R. Soc. Lond. 1983, v. 308, p. 476-522.
- Masters G., Jordan T. H., Silver P. G., Gilbert F. Aspherical Earth structure from fundamental spheroidal mode data.—Nature, 1982, v. 298, № 12, p. 609— 613.
- Woodhouse J. H., Dziewonski A. M. Mapping the upper mantle: Three—dimensional modeling of Earth structure by inversion of seismic waveforms.—J. Geophys. Res., 1984, v. 89, № 37, p. 5953—5986.
- 12. Woodhouse J. H., Dahlen F. A. The effect of a general aspherical perturbation

on the free oscillations of the Earth.—Geophys J. R. astr. Soc., 1978, v. 53, Ne 3, p. 335-354.

Известия АН АрыССР, Науки о Земле, XLI, № 1, 56-59, 1988

краткие сообщения

УДК 550.84:543.25

А. В. ЗАХАРЯН

КАТОДНО-АНОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ МОЛИБДЕНИТА

Изучение поведения минералов при их катодно-анодной поляризации способствует выяснению природы сложных электрохимических процессов в земных недрах под действием естественных и искусственных электрических полей.

В настоящее время электрохимическое поведение некоторых сульфидных минералов изучено более или менее с достаточной полнотой. Однако для молибденита (MoS₂) подобные исследования имеют в основном несистематический характер. Имеющиеся некоторые данные, касающиеся определения потенциалов электрохиимеющиеся некоторые данные, касающиеся определения потенциалов электрохиимческих реакций, требуют уточнения [4]. С другой стороны, отсутствие подобной информации не позволяет выявить возможности применения прямых геоэлектрохимических методов разведки на медно-молибденовых месторождениях.

Результаты подобных исследований могут быть полезными также и при решении вопросов, связанных с электрохимической обработкой минералов.

В настоящей статье приводятся результаты лабораторных исследований, проведенных на образцах из молибденита при их катодно-анодной поляризации.

Методика изготовления плотного молибденитового образца, а также приемы пред-

варительной обработки его поверхности, с целью получения воспроизводимых результатов стационарных потенциалов, те же, что и в работе [2].

Первые же попытки снятия поляризационных кривых на MoS₂ показали, что при прохождении электрического тока на потенциал электрода, отражающий собственный электрохимический процесс, накладывается большое падение напряжения, связанное с большим удельным электрическим сопротивлением минерала. В результате катодные и анодные поляризационные кривые получались гладкими, прижатыми к оси потенциала, без характерных изгибов, отражающих переходы от одной электрохимической реакции к другой.

Обычно в подобных случаях для получения более точной поляризационной кривой применяют компенсационный способ регистрации контактной разности потенциа-

56

лов, при котором омические потери напряжения компенсируются генератором разности потенциалов [5]. Однако применение данного способа для MoS_2 приводит к ошибочным результатам. Как будет показано ниже, в течение снятия анодной поляризационной кривой на поверхности электрода в результате электрохимических реакций образуются пассивные пленки, резко изменяющие сопротивление электрода. Это требует постоянной корректировки сопротивления компенсации в процессе сиятия поляризационной кривой, что, очевидно, снижает достоверность полученных данных. Поэтому нами был применен косвенный (коммутаторный) метод измерения потенциала [1, 6], при котором потенциал электрода измеряется сразу после отключения поляризующего тока. Известно, что при этом омические потери папряжения исчезают практически мгновенно ($<10^{-12}c$), поэтому измеряемое значение потенциала отвечает действительному, соответствующему определенному зпачению поляризующего тока.

Другой экспериментальной особенностью при снятии поляризационных кривых на молибдените является трудность выбора вспомогательного электрода. Дело в том, что из-за наблюдаемых больших значений омических потерь напряжения на MoS₂, сильно поляризуется и вспомогательный электрод. В результате этого ток, протекающий в цепи, может быть обусловлен электрохимическими процессами не на испытуемом, а на вспомогательном электроде. Во избежание этого нами был использован графитовый электрод с достаточно развитой поберхностью, который в зависимости от характера снятия предусмотрениой поляризационной кривой предварительно подвергался сильной анодной или катодной поляризации в гечение нескольких минут при потенциалах выделения водорода или кислорода. Затем отключали ток и выдерживали электрод до наступления стационарного состояния. После таких операций, при снятии поляризационной кривой, потенциал графитового электрода в течение всего опыта изменялся очень мало.

В процессе снятия катодно-анодных поляризационных кривых, при каждом значенин ступенчато изменяющегося потенциала, электрод поляризовали в течение З мин, что было достаточно для стабилизации тока. Затем при помощи специальной релейной цепи выключали ток и измеряли значение обесточенного электрода.

Рабочим раствором во всех опытах служил U, I N раствор Na₂SO₄.

Все значения электродных потенциалов приведены относительно насыщенного каломельного электрода.

В ранее проведенных исследованиях было указано на наличие одного катодного процесса при потенциале—1,25 В. Однако, как следует из рис. 1, на катодной потенциодинамической поляризационной кривой довольно четко можно выделить три электрохимических процесса: первый, при потенциале—0,18 В, соответствует восстановлению кислорода

$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$

второй—электрохимического растворения MoS₂ при потенциале—0,55В. В интервале $\varphi = -0.55 \div -1.3$ В у поверхности электрода наблюдалось выделение продуктов растворения минерала в виде голубых образований, медленно спадающих на дно ячейки .Третий процесс—выделение водорода при истенциалах—1,35÷—1,4 В.

При сравнении потещиалов электрохимических реакций на молибдените с потенциалами других сульфидных минералов можно заметить, что на нем восстановление кислорода происходит при более низких потенциалах. Что касается процесса выде-

10

8

6



57

3.0

20

Рис. :. Катодная потенциодинамическая ризационные кривые для молибденита в поляризационная кривая для молибполяризационная кривая для молибденита в 0,1 N растворе Na₂SO₄. 0,1 N растворе Na₂SO₄ при начальном (1) и при повторном (2) снятии. ления водорода на MoS₂, он протекает примерно с таким перенапряжением, которое наблюдалось для магнетита, прирротина, пирита и халькопирита.

Важной характерной особенностью катодной поляризации молибденита является его электрохимическое растворение, что обычно свойственно металлам и другим сульфидным минералам при их анодной поляризации.

Для более детального изучения катодной поляризации молибденита в области потенциалов его электрохимического растворения необходима идентификация полученных образований.

Анодное поведение молибденита резко отличается от остальных сульфидных минералов. Как было показано ранее, MoS_2 , несмотря на его более электроотрицательный стационарный потенциал, как при его анодном поляризации, так и при созда ими гальванической пары с другими сульфидными минералами, не растворяется [3], что связывают с образованием защитной пленки на поверхности минерала. Такое поведение молибденита находит свое отражение и на анодных потенциодинамических поляризационных кривых, полученных нами (график I на рис. 2). Он имеет типичный вид поляризационной кривой для металла, способного пассивироваться. Молибденит до потенциала пассивации $\varphi = 0.25$ В находится в активном состоянии, затем переходит в пассивное состояние. В интервале $\varphi = 0.5 \div 0.9$ В происходит пассивация минерала, которому следует область выделения кислорода при $\varphi = 1,1$ В.

Следует отметить, что для молибденита отсутствует область перепассивации. При повторном снятии анодной поляризационной кривой сразу после первой (график 2, рис. 2) на нем исчезает область активного состояния, значения плотностей тока уменьшаются и кривая прижимается к оси абсцисс. Такое явление связано с тем, что образованная пассивная пленка довольно устойчива при больших анодных потенциалах. Возможно также его утолщение и превращение в присутствии выделившегося кислорода, что может привести к увеличению удельного электрического сопротивления электрода.

Для проверки такого предположения нами расчетным путем определен характер изменения удельного электрического сопротивления электрода в зависимости от потенциала (рис. 3). Для этого были использованы значения падения напряжения и поляризующего тока. Как видно из кривой, при изменении потенциала от 0 до 0,25*В* удельное электрическое сопротивление электрода почти не меняется. Затем, по мере яассивации молибденита, значения р увеличиваются, что продолжается до очень больших значений анодного потенциала (когда следовало бы ожидать перенассивацию минерала).



Таким образом в результате полученных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

1. Наблюдавшиеся большие значения падения напряжения на молибдените несколько сужают возможности применения прямых геоэлектрохимических методов при поиске и разведке молибденитовых месторождений.

2. При катодной поляризации на молибдените протекают три электрохимических процесса: а) катодное восстановление кислорода, б) электрохимическое растворение минерала; в) выделение водорода. Из перечисленных процессов диагностирующим для выявления молибденитовых проявлений в особых условиях может быть первый. З. При анодной поляризации молибденита на его поверхности образуются довольно устойчивые пассивные пленки, нерастворимые даже при больших значениях анодного потенциала.

Институт геофизики и инженерной сейсмологии АН АрмССР

58

Поступила 10. ХП. 1986.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Егер Э., Залкинд А. Методы измерения в электрохимии. Том I, М.: Мир. 1977, 585 с.
- 2. Захарян А. В. О природе электрохимических процессов на молибдените. Тезисы докладов Всесоюзного совещания по поляризационным электроразведочным методам. Ереван: Изд. АН АрмССР, 1985, с. 38—39.
- 3. Михайлов А. С. Экспериментальное исследование электрохимического окисления и растворения молибденита. Геохимия, № 9, 1962, с. 818-825.
- 4. Рысс Ю. С. Геоэлектрохимические методы разведки. Л.: Недра. 1983, 255 с.
- 5. Рысс Ю. С. Поиски и разведка рудных тел контактным способом поляризационных кривых. Л.: Недра, 1973, 168 с.
- 6. Юферева Л. П. Способ геоэлектроразведки. Авторское свидетельство СССР, № 857896, кл G 01 V 3/02, 1981.

Известия АН АрмССР, Науки о Земле, XLI, № 1, 59-62, 1988.

УДК: 550.834

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

С. С. СИМОНЯН

ВЛИЯНИЕ ТРЕЩИНОВАТОСТИ НА ВЕЛИЧИНУ СЕЙСМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА

Тектонические напряжения и их вариацич в связи с сейсмической активностью вызывают появление электрических потенциалов течения. Результаты, полученные путем прямых измерений потенциалов течения в горных породах, с достаточной точностью совпадают с коэффициентом электрофильтрационной активности, вычисленным теоретически [1].

При наблюдениях в буровых скважниах выявляется, что изменение гидростатического давления, возникающее вследствие тектонических напряжений в зонах подготовки землетрясений, достаточно для ожидания потенциалов течения в объеме Земли, поддающихся регистрации. Динамическим проявлением потенциалов течения является сейсмоэлектрический эффект второго рода. Изучение поведения этого эффекта в сейсмоактивных районах полезно для интерпретации возникающих геофизических полей в период подготовки землетрясения и после него там, где классические методы малоэффективны.

В формуле Френкеля Я. И., определяющей сейсмоэлектрический эффект, наряду с учетом ряда явлений, связанных с динамикой распространения упругих воли в среде, учитывается также степень пористости самой среды [4]:

 $E = i \frac{4\epsilon \zeta \lambda f^2}{\pi \sigma_3 f^2 \eta_{\mathcal{K}}} mP\left(\frac{k}{\rho} \frac{\beta}{\beta_1} \frac{1}{w_0^2} - 1\right) L_{\mathcal{K}}$

где $I = \sqrt{-1}$; L_x - смещение частиц почвы; є-диэлектрическая проницаемость жидкой фазы; ζ -электрокинетический потенциал; λ -коэффициент проницаемости; fчастота колебаний; σ_3 -удельная электропроводность жидкости; г-раднус пор; $\eta_{\rm ж}$ вязкость жидкости; m-коэффициент пористости; $\rho = j/m$; j-средняя плотность жидкости в макроскопически малой области, содержащей большое число пор; P-плот ность жидкости; k-модуль сжимаемости жидкости; w скорость распространенияпродольной волны; $\mu_1 = 1 + (\beta - 1)k/k_0$; $\beta = 1/f(1 + \alpha)$, α -параметр, характеризующий механические свойства системы; k_0 -истинный модуль сжимаемости твердой фазы.

Предполагается, что при деформировании и разрушении образцов горных пород трещины, образующиеся в них, увеличивают поверхность соприкосновения твердой

и жидкой фаз [3]. Именно количество трещан глявным образом влияет на величину сейсмоэлектрического эффекта, который возбуждается в деформируемом образце. Методика измерения сейсмоэлектрического эффекта при одноосном сжатки подробно описана в работе [2]. Отличие данной установки от предыдущей состоит в том, что прием акустического и сейсмоэлектрического сигнала осуществляется при помощи ляти приемников, расположенных на поверхи от образца. Такое расположение приемников дает возможность изучить неоднородности проявления сейсмоэлектрического эффекта в различных частях образца. С помощью данного приемника осуществляется прием измеряющих параметров сейсмоэлектрического (Е) и акустического (1) сигналов сразу по всем пяти каналам или по каждому каналу отдельно. Сейсмоэлектрический эффект в образце возбуждается упругой волной частотой 10 кГц. Эксперименты выполнены на кубических образцах базальта размерами 0,04 м,

с коэффициентом пористости К п = 0.08-0.14.

59