Записки Ленинградского ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции
и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г.В.Плеханова,
1987, т. 113

УДК 550.84.082.75

ОСОБЕННОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛЯРИЗУЕМЫХ ТЕЛ ПРИ ИХ ИЗУЧЕНИИ БЕСКОНТАКТНЫМ СПОСОБОМ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ КРИВЫХ

А.А.БЕССОНОВ, Ю.С.РЫСС

Исследования бесконтактным способом поляризационных кривых (БСПК) характеризуются возбуждением на поверхности рудных тел катодных электрохимических реакций в зоне входа тока в оруденение и анодных – в зоне выхода [1-3]. Распределение реакций на поверхности рудных тел определяется их формой, положением и ориентацией относительно питающей линии.

В статье рассмотрена качественная сторона происходящих событий. Для характеристики явлений был избран экспериментальный путь с изучением электрохимической поляризации в наиболее простой физико-химической системе. Наблюдения велись в баке размером 50 х 50 х 30 см. В качестве моделей электрохимических реакций использовалось катодное восстановление ионов меди, протекающее при потенциале $\pm$0,05 В по хлор-серебряному электроду, затем катодное восстановление ионов водорода, идущее при потенциале -0,55$\pm$0,05 В в кислой среде, и анодное растворение меди ($\pm$0,05 В). Названные реакции протекают на металлической меди в подкисленном растворе медного купороса. Поэтому в качестве модели рудного объекта использовались медные пластинки, сделанные для большинства экспериментов из одного листа длиной по простиранию ℓ_1 = 2-15 см и толщиной ℓ_3 = 0,4 см. Длина пластинок по падению ℓ_2 составляла в разных опытах 2, 5, 10, 15 и 21 см. Кроме названных использовались и другие пластинки шириной до 2 см, а также некоторые тела другой формы: куб, эллипсоид и т.д. Вмещающей средой для пластинок служил сантинормальный раствор медного купороса.

Питающая линия длиной L ориентировалась вдоль простирания вертикально расположенных медных пластинок и размещалась на поверхности раствора при симметричном положении пластинок между электродами, которыми служили отрезки медной проволоки, погруженные в раствор на 2 мм.

Для принятой физико-химической модели с катодной стороны пластинок протекали две реакции, с анодной – одна. Благодаря этому катодные поляризационные кривые состояли из двух более или менее вертикальных отрезков, соединенных областью перехода от первой медной реакции ко второй – водородной. Чтобы проследить распределение катодных реакций вдоль реагирующей поверхности, удобно измерять контактную разность потенциалов, присоединяя один электрод к медной пластинке, а другой располагая во вме-

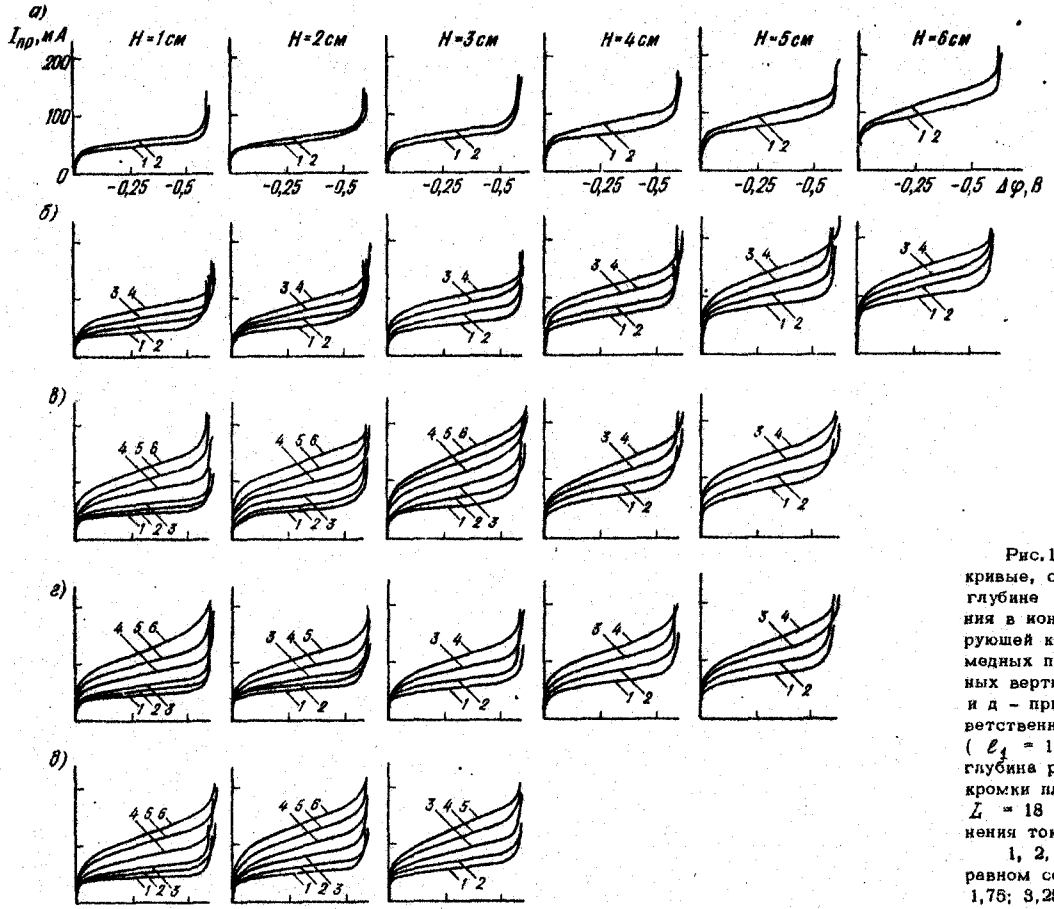


Рис. 1. Поляризационные кривые, снятые при разной глубине h электрода сравнения в ионной среде у реагирующей катодной поверхности медных пластинок, расположенных вертикально: а, б, в, г и д – при l_2, равном соответственно 2, 5, 10, 15 и 21 (l_1 = 11 см, l_3 = 0,4 см, глубина расположения верхней кромки пластинки H = 1–6 см, L = 18 см, скорость изменения тока dI/dt = 0,1 мА/с)

1, 2, 3, 4, 5 и 6 – при h, равном соответственно 0,25; 1,75; 3,25; 4,75; 6,25 и 7,75 см

шающей среде возле твердой фазы. Перемещая последний, можно снять для каждой точки реагирующей поверхности поляризационные кривые и установить, как происходит на ней развитие электрохимических реакций.

В качестве электрода сравнения, перемещающегося во вмещающей среде, использовалась тонкая медная проволока, которая в растворе с медным купоросом сама образует хорошую неполяризующуюся систему. Положение электрода сравнения, или место измерения контактной разности потенциалов, фиксировалось измерением расстояния h от верхней кромки соответствующей вертикальной пластинки.

Для возбуждения и регистрации реакций в форме поляризационных кривых была собрана установка, включающая источник тока в виде потенциостата и измеритель потенциалов, соединенный с двухкоординатным самописцем. Сила тока определялась по падению напряжения на калиброванном сопротивлении, включенном в питающую цепь.

На кривых (рис.I,а) отражены катодный процесс восстановления ионов меди при потенциале 0,08 В и процесс восстановления ионов водорода при потенциале -0,58 В. Между линейными участками кривых, отвечающими названным процессам и отсекающими на оси абсцисс потенциалы их реакций, наблюдается зона перехода. Кривая 2 расположена выше кривой I, что указывает на некоторое увеличение значения предельного тока $I_{пр}$. Однако различия эти невелики. В рассматриваемом варианте бесконтактного возбуждения по аналогии с контактным искомое значение предельной силы тока соответствует середине зоны перехода (точке перегиба поляризационных кривых).

Хотя и небольшое, но тем не менее заметное увеличение предельного тока первой реакции с ростом глубины регистрации протекающих процессов отражает постепенное распространение зоны второй (водородной) реакции от верхней кромки пластинки книзу. Небольшие различия в значениях $I_{пр}$ указывают на сравнительно быстрое распространение реакций, которое, по-видимому, можно рассматривать как одновременное. Однако важно отметить, что с увеличением глубины H растут значения предельного тока и их разность для разных глубин регистрации. Если первое вполне естественно из-за ухудшения условий втекания тока внутрь пластинки, то второе указывает на одновременное увеличение затруднений распространения реакций по падению пластинки (оруденения) с увеличением глубины залегания.

На поляризационных кривых (рис.I,б), как и прежде, отчетливо видны два катодных процесса с теми же потенциалами реакций. Кривые I и 2 практически идентичны для пластинок длиной 2 и 5 см (рис.I,а и б). Кривые 3 и 4 (рис.I,б) располагаются выше, чем кривые для меньшей глубины регистрации. Предельные токи медной реакции растут с ростом h. Они также увеличиваются с ростом глубины верхней кромки пластинки.

У пластинок с ℓ_2, равной I0, I5 и 2I см (рис.I,в,г,д) наблюдаются те же закономерности. Вместе с тем для h = 7,75 см и больше при использованных значениях силы тока регистрация второго процесса либо только намечается, либо не достигнута и фиксируется только растянутая область перехода. С увеличением глубины верхней кромки пластинок увеличивается

ток медной реакции и расхождения его для разных глубин регистрации процессов. Кривые для одних и тех же глубин практически совпадают между собой.

Результаты наблюдений указывают на то, что электрохимические реакции при рассматриваемом взаимном положении пластинок (оруденения) относительно питающей линии начинаются у верхней кромки и постепенно распространяются вглубь. Характер распространения реакций для фиксированной глубины пластинок практически не зависит от их длины по падению. Вместе с тем, с увеличением глубины верхней кромки пластинок рост расхождений предельного тока по их падению количественно меняется и становится тем больше, чем больше длина пластинок по падению. Действительно, для H = I см и $h < 3{,}25$ см расхождения в предельном токе меньше, чем при h = 3,25 см. В то же время для H = 5 см расхождения в предельном токе сразу заметны. При промежуточных значениях H указанные различия постепенно нарастают.

Особенности распространения электрохимических реакций по падению проводников лучше всего видны на графиках зависимости значений предельной силы тока реакций $I_{пр}$, снятых с поляризационных кривых, от глубины регистрации h контактной разности потенциалов (рис.2). При глубине верхней кромки пластинки H = I см (рис.2,а) рассматриваемая зависимость близка к ломаной с увеличенным углом наклона второго отрезка по сравнению с первым. Такой вид зависимости отражает отмеченное выше более резкое увеличение предельной силы тока реакций при больших глубинах точки регистрации, нежели возле верхней кромки пластинки. Это, в свою очередь, указывает на то, что некоторая область возле верхней кромки пластинки характеризуется более быстрым распространением реакций, нежели их глубинная часть. Границей области является длина пластинки по падению ℓ_2, равная глубине регистрации кривых h_0, соответствующей точке излома зависимости $I_{пр}(h)$. Иначе говоря, когда верхняя часть поверхности пластинки длиной h_0 уже охвачена первой и второй реакциями и по ней протекает ток больший, чем предельный ток первой реакции, то ниже продолжает идти только первая реакция при токах, ниже предельного. Присоединение в этой зоне второй, а также последующих реакций происходят существенно медленнее, а следовательно,

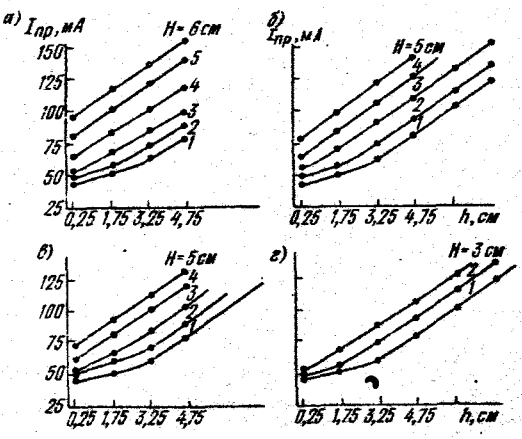


Рис.2. Зависимости предельного тока первой медной реакции от глубины регистрации поляризационных кривых (см. рис.1): а – ℓ_2 = 5 см; б – ℓ_2 = 10 см; в – ℓ_2 = 15 см; г – ℓ_2 = 21 см

энергетически менее выгодно, нежели в верхней части пластинки.

С увеличением глубины верхней кромки пластинки от I до 6 см вид зависимости $I_{пр}(h)$ меняется. При H = 2 см можно видеть два отрезка ломаной с теми же углами наклона, что и при H = I см, но точка r излома смещается от h = 3,25 см в сторону к h = I,75 см и находится почти посередине между этими значениями. При H = 5 см и H = 6 см первый отрезок ломаной зависимости $I_{пр}(h)$ отсутствует и остается только второй отрезок с большим углом наклона к оси абсцисс. При H, равном 3 и 4 см, точка излома смещается к h = 0,25 см. Иначе говоря, граница областей с менее и более резким увеличением предельной силы тока в верхней и нижней частях пластинки смещается к ее верхней кромке, тем больше, чем глубже положение самой пластинки. Это равносильно тому, что плотность тока внутри пластинки (оруденения) концентрируется у ее верхней кромки. Здесь наиболее быстро происходит присоединение последующих электрохимических реакций к первой, в то время как ниже такое присоединение замедлено и может вообще полностью не проявиться за время развития у верхней кромки пластинки всех реакций, возможных в данной физико-химической системе.

Сравнивая зависимости для разных длин пластинок ℓ_2, можно заметить, что они имеют одинаковый характер и по значениям предельной силы тока, и по углу излома, и по положению точек излома с изменением H. Таким образом, можно констатировать, что для вертикальных пластинок (оруденения) электрохимические реакции соответственно плотности тока распространяются от верхней кромки оруденения вниз неравномерно, образуя две, а при большем числе реакций возможно и больше зон: с более быстрым в верхней части пластинок, с более медленным охватом поверхности в нижней. Длина пластинок по вертикали не влияет на размещение реакций.

Наблюдаемые особенности распространения реакций эквивалентны неэквипотенциальному поведению пластинок (оруденения) при бесконтактном возбуждении процессов, несмотря на высокую электропроводность медных пластинок, обеспечивающую их эквипотенциальность при непосредственном контакте с источником тока. Благодаря отмеченному явлению последовательное присоединение всех реакций, возможных в конкретной физико-химической системе, реализуется полностью лишь в верхней зоне пластинок (оруденения). С увеличением общего тока можно достичь постепенного прибавления реакций и в нижней зоне, однако в это время наверху, начиная с некоторого значения тока, начнутся новые явления (разогрев среды и пр.), способные разрушить рассматриваемую систему.

Устанавливаемая вертикальная зональность в распределении электрохимических реакций и последовательное смещение зон их распространения сверху вниз непосредственно отражается в форме поляризационных кривых, регистрируемых при бесконтактном способе поляризационных кривых. Действительно, как только у верхней кромки пластинки (оруденения) наступает предельный ток первой реакции, на бесконтактной поляризационной кривой начинается нелинейное увеличение регистрируемой разности потенциалов на величину $\Delta\varphi_к$, обеспеченную расстоянием от точек наблюдения до реагирующей поверхности и ее

площадью, где произошло присоединение второй реакции к первой. По мере смещения границы зон с разным размещением реакций вниз и соответствующим увеличением площади верхней зоны увеличивается и смещение $\Delta\varphi_k$, однако замедленно, поскольку увеличивается расстояние между точкой наблюдения и реагирующей поверхностью. Как только верхняя зона глубиной h_0 будет охвачена обеими реакциями, а в нижней присоединение второй реакции станет само по себе медленным, это, в свою очередь, замедлит смещение $\Delta\varphi_k$, и на бесконтактной поляризационной кривой появится отрезок, близкий к вертикальному. Легко видеть, что если разница в распространении реакции до достижения h_0 значительная, то и указанный отрезок будет ближе к вертикали и отсечет на оси абсцисс значение $\Delta\varphi_k$, соответствующее или приближающееся к $\Delta\varphi_k$ – разности кажущихся потенциалов соседних реакций, регистрируемой на «бесконтактной" кривой и являющейся одним из определяемых параметров при осуществлении метода БСПК [3]. При этом размеры реагирующей поверхности характеризуются величиной h_0.

Из сказанного следует, что на бесконтактных поляризационных кривых область перехода от регистрации предыдущей реакции к последующей всегда «размазана" и выделение на них процессов менее рельефно, нежели на контактных поляризационных кривых. Четкость проявления процессов теряется за счет уменьшения отвечающих им прямолинейных отрезков, более или менее параллельных оси тока, наряду с тем, что увеличивается длина отрезков, относящихся к области перехода в регистрации реакций. Кроме того, сами прямолинейные участки оказываются наклонными к оси потенциалов тем больше, чем меньше скорость распространения реакций вдоль по падению объекта. Это, в свою очередь, может явиться источником ошибок в определении $\Delta\varphi_k$ и, соответственно, минерального состава объекта и величины его реагирующей поверхности.

Таким образом, на бесконтактных поляризационных кривых отражается с соответствующими особенностями смена электрохимических реакций в первой верхней зоне вертикального оруденения, где охват реакциями поверхности оказывается наиболее быстрым. Именно эта часть оруденения и характеризуется методом БСПК. Глубинная часть оруденения проявляется в усложнении поляризационных кривых за счет их «размазанности". Это мешает четкому выявлению процессов в верхней зоне оруденения до глубины h_0, и для своей собственной характеристики требует специальных мер по выделению соответствующих эффектов.

Легко заметить, что в зависимости от соотношения длины оруденения по падению ℓ_2 и размера зоны h_0, а также скоростей распространения реакций в каждой зоне возможны разные типы регистрации бесконтактных поляризационных кривых. Если $h_0 = \ell_2$, то на всем протяжении оруденения имеется одна верхняя зона последовательной смены реакций, в соответствии со скоростью распространения которых будет фиксироваться большая или меньшая «размазанность" кривых и четкость регистрации отдельных процессов.[x] Снимаемые поля-

[x] В случае больших значений скоростей электрических реакций оруденение ведет себя как эквипотенциальное и в особом рассмотрении не нуждается.

ризационные кривые характеризуют все оруденение в целом. В случае $h_0 < \ell_2$ на поверхности оруденения выделяются две зоны последовательной смены реакций с большей скоростью вверху и меньшей внизу. При заметной разности скоростей, независимо от размеров верхней зоны, на поляризационных кривых отражаются процессы, отвечающие этой зоне и характеризующие только верхнюю часть оруденения. При слабом различии скоростей и их небольшой величине эффекты от разных процессов складываются, что резко усложняет поляризационные кривые.

Сопоставляя уменьшение размеров зоны h_0 верхней части пластинки с ее погружением H, можно заметить, что с увеличением H также уменьшается h_0, т.е. $H + h_0 = const$. Таким образом, с ростом глубины верхней кромки пластинки зона быстрого распространения реакций уменьшается, превращаясь при больших глубинах в тонкий поверхностный слой. При небольших глубинах верхней кромки пластинок глубина границы зон с повышенной и пониженной скоростями распространения процессов становится постоянной. С погружением пластинки эта граница как бы скользит по поляризуемому объекту к его верхней части. С достижением предела возле верхней кромки дальнейшее погружение пластинки не меняет соотношение размеров верхней и нижней зон, поскольку размеры верхней зоны утончаются до листа.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.с. № 270120 (СССР).

2. А.с. № 360830 (СССР).

3. Рысс Ю.С. Геоэлектрохимические методы разведки (Введение в геоэлектрохимию). Л., Недра, 1983. 225 с.