

Роль электрических измерений при глубинном магнитотеллурическом зондировании Земли

© А. Н. Пристай¹, В. А. Проненко¹, В. Е. Корепанов¹, Б. Т. Ладановский², 2014

¹Львовский центр Института космических исследований НАН-ГКА Украины, Львов, Украина

²Карпатское отделение Института геофизики НАН Украины, Львов, Украина

Поступила 27 января 2014 г.

Представлено членом редколлегии Т. К. Бурахович

Вивчення глибинної будови Землі становить великий інтерес як для прикладних завдань (приміром, пошук корисних копалин), так і для фундаментальних наукових досліджень. Одним з найпоширеніших електромагнітних методів розвідки є магнитотеллуричне зондування (МТЗ) — пасивний метод дослідження, який використовує широкий спектр природних геомагнітних варіацій як потужне джерело електромагнітної індукції в Землі. Поліпшення якості МТЗ потребує постійного збільшення роздільної здатності і точності вимірювальної апаратури, зокрема електричних каналів. Наведено результати розробки нової схеми електрометра з підвищеним щодо відомих конструкцій рівнем параметрів, а також результати її натурних випробувань у складі довгоперіодної магнитотеллуричної станції LEMI-420.

Ключові слова: магнитотеллуричне зондування, електрометр.

Введение. Геофизическая разведка на сегодня — основной метод пополнения знаний о потенциальных залежах полезных ископаемых. Из всего разнообразия методов геофизической разведки электромагнитные методы наряду с сейсмическими наиболее результативны. К самым распространенным электромагнитным методам разведки можно отнести магнитотеллурическое зондирование (МТЗ), предложенное в 1950-х годах А. Тихоновым и Л. Каньяром. Этот метод использует естественные геомагнитные вариации как мощный источник элеткромагнитной индукции в Земле. Методика МТЗ заключается в измерении вариаций естественных электрических и магнитных полей в ортогональных направлениях на земной поверхности. На основе соотношений между их спектрами рассчитываются передаточные функции среды, интерпретация которых дает возможность определять структуру распределения электропроводимости в Земле и строить модели геоэлектрического разреза для глубин от нескольких десятков метров до нескольких сотен километров.

Как и каждый метод, МТЗ имеет ограничения. В частности, анализ 3D моделей, построенных на основании данных МТЗ, показывает, что распределение электрической проводимости в глубинных или приповерхностных структурах, содержащих проводящие включения, позволяет выделить разломы

на основании магнитотеллурических данных только при их большой протяженности. Кроме того, интерпретацию данных МТЗ усложняют приповерхностные 3D неоднородности. Зоны разломов с высокой электрической проводимостью вызывают вертикальное перераспределение теллурических токов, что, в свою очередь, приводит к возрастанию отклика магнитотеллурического поля от проводящих зон в земной коре и затрудняет интерпретацию. Представляется, что повышение точности измерения электрического поля, особенно при глубинных зондированиях, может существенно повысить качество данных МТЗ.

Известно, что именно измерение напряженности электрического поля при проведении МТЗ является наиболее сложной задачей. В то время как на современном этапе развития магнитометрии уже удается практически исключить влияние точности магнитных измерений на результаты МТЗ, электрические измерения, в особенности при глубинных исследованиях, когда требуется проводить измерения в течение длительного времени, представляют серьезную методологическую и аппаратурную проблему. Прежде всего, это связано с довольно небольшими значениями измеряемых вариаций электрического поля по сравнению с так называемой контактной разностью потенциалов, возникающих на поверхности раздела собственно контактного электрода, с помо-

щью которого производятся такие измерения, и окружающей среды. На рис. 1 приведена оценка уровня природных вариаций электрического и магнитного полей, взятая из работы [Serson, 1973], с которым ниже сравниваются известные величины контактной разности потенциалов.

Один из подходов к снижению влияния контактной разности потенциалов, т. е. увеличению соотношения сигнал/шум при электрических измерениях, заключается в увеличении расстояния между измерительными электродами (длины электрических линий). Такое решение дало положительный результат при проведении глубинных МТЗ, что позволило получить оценку электропроводности вплоть до мантии Земли [Egbert, Booker, 1992; Semenov et

al., 2008]. Однако оно не всегда применимо, в особенности при работах в населенных районах, где не удастся разложить длинные линии на необходимое длительное время. Другой подход — улучшение измерительных электродов и качества электрических каналов магнитотеллурических станций — уменьшение уровня их собственных шумов, увеличение чувствительности, повышение временной стабильности. Именно этому подходу и посвящена представленная статья.

Анализ, проектирование и реализация электрического измерительного канала. В связи со сложными электрохимическими реакциями, происходящими на поверхности раздела электрод—грунт, величина контактного потенциала и особенно его нестабильность

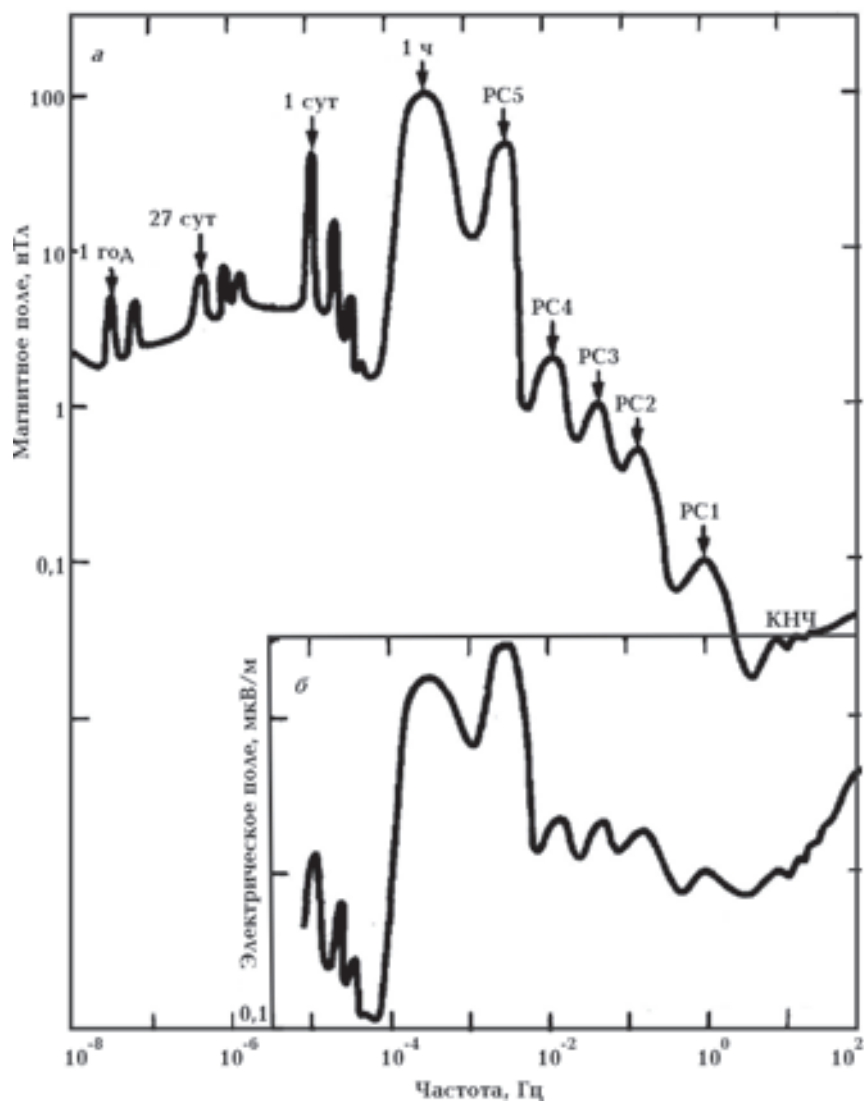


Рис. 1. Оценка уровня природных вариаций электрического и магнитного полей [Serson, 1973].

существенно зависят от физико-химических процессов в среде и влияют на качество магнитотеллурических данных. В геофизике применяются так называемые неполяризующиеся электроды — предполагается, что они химически не взаимодействуют с окружающей средой и обеспечивают малый дрейф при длительных измерениях электрического поля. На самом же деле эффект поляризации — наличие контактной разности потенциалов между электродом и средой — есть всегда. Анализу электрохимического взаимодействия электрода с окружающей средой посвящено большое количество специальной литературы (например: [Корепанов и Свенсон, 2007; Фрумкин и др., 1952; Copway, 1965; Yu, Ji, 1993]), и нами этот вопрос не рассматривается.

Обычно неполяризующиеся электроды строятся на основе металла, погруженного в его соль, которая и контактирует с грунтом. Неполяризующиеся электроды производятся на основе различных металлов и их солей; среди них наиболее распространены электроды следующих изготовителей: GMC (Ag-AgCl), Phoenix Geophysics (Pb-PbCl), GISCO (Cu-CuSO₄) и BGP (Pb-PbCl). Был проведен эксперимент по определению контактной разности потенциалов при погружении электродов в проводящую среду, имитирующую влажный грунт (табл. 1). Как видно из данных табл. 1, особой разницы между электродами различных изготовителей нет. Однако эти данные не так существенны, поскольку для МТЗ собственно контактная разность потенциалов значения не имеет, лишь бы она была в пределах динамического диапазона измерителя. Главный параметр — изменение разности потенциалов во времени и с температурой. Именно эта величина определяет качество электродов, и от нее зависит точность измерений и качество интерпретации.

К сожалению, рассматриваемая величина никогда не приводится в технической доку-

Т а б л и ц а 1. Параметры электродов, погруженных в проводящую среду, имитирующую влажный грунт

Тип электрода	Разность потенциалов, мВ	Сопротивление, кОм
GMC	0,86	30,0
Phoenix	1,72	1,9
GISCO	0,88	1,3
BGP	3,30	1,04

ментации на имеющиеся на рынке электроды; опубликованные данные найдены только в работе [Petiau, 2000]. Для описанных в ней электродов на базе свинца и его соли (Pb-PbCl) временной дрейф составил ~1 мВ/мес. Это вызывает необходимость раскладывать электрические линии длиной до 1000 м для получения того же порядка амплитуды дневных вариаций (см. рис. 1), что, как уже упоминалось, трудно реализуемо на практике.

Кроме того, в последнее время нормативные акты в странах Европы требуют исключения свинца и его сплавов из употребления, что заставило возобновить изучение других возможных материалов и конструкций электродов. На основании проведенных исследований в качестве отправной точки был принят электрод на основе меди и сульфата меди (Cu-CuSO₄). Изучены его недостатки и разработана новая улучшенная конструкция неполяризующегося электрода типа LEMI-701 на основе комбинации Cu-CuSO₄ [Корепанов, Свенсон, 2007]. Геофизические электроды LEMI-701 кроме экологической безопасности (соли меди применяют как удобрения) также обладают существенными преимуществами по сравнению со свинцовыми электродами. Например, измеренный шум случайно выбранных пар электродов LEMI-701 составляет ~20 нВ на 1 Гц против 0,4 мкВ для Pb-PbCl [Petiau, 2000]. После тарирования и проведения специально разработанной процедуры отбора, включенных в процесс изготовления, для подобранных пар электродов экспериментально измеренный средний дрейф составил 50—60 мкВ за 4 мес (рис. 2) против 1 мВ/мес для Pb-PbCl [Petiau, 2000].

В повышении качества измерения напряженности электрического поля важную роль играют и параметры используемой аппаратуры, основное назначение которой — с высокой точностью измерять разность потенциалов между двумя электродами и при этом вносить как можно меньшее влияние в электрохимическое равновесие на границе раздела электрод—среда. При создании такой аппаратуры следует учитывать специальные требования, поскольку в полевых условиях она должна измерять сигналы с периодами от долей секунды до примерно 100,000 с с минимальной ошибкой при достаточно больших перепадах температуры. Самое опасное — появление токов во входных цепях, протекающих через систему электродов и нарушающих упомянутое электрохимическое равновесие. Необходимость одновременного

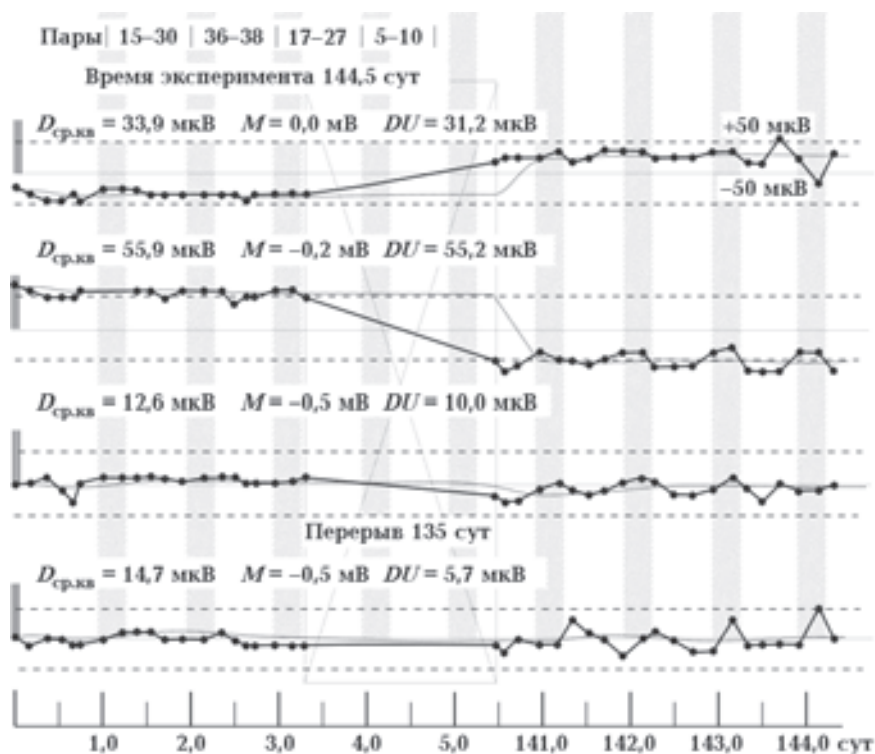


Рис. 2. Долговременный дрейф разности потенциалов подобранных пар электродов.

выполнения требований минимизации этих токов и пропускания сигналов практически постоянного тока значительно усложняет задачу построения таких измерителей. Прежде всего, нельзя использовать фильтр верхних частот на входе, что позволило бы исключить протекание токов через электроды. Приходится применять сложную технологию гальванического разделения входных цепей в условиях выполнения требования высокого входного сопротивления. Необходим высокий уровень чувствительности электрометра, который можно вычислить на основании модели входных сигналов (см. рис. 1).

Обычно длина измерительной линии выбирается в пределах от 100 до 200 м, что дает минимальный уровень входного сигнала $\sim 10 \text{ мкВ}$. Отсюда для обеспечения достаточной точности измерений порог чувствительности электрометра не должен превышать $0,1 \text{ мкВ}$. При этом сопротивление грунта может достигать значений до нескольких сотен килоом (для мерзлых грунтов). Максимальный уровень входного сигнала, в зависимости от сопротивления грунта и качества электродов, может достигать сотен милливольт; прием с запасом максимальное значение, равное 1 В . Важным требованием яв-

ляется как можно более низкое потребление энергии.

Известны различные схемы построения такого измерителя-электрометра, более или менее успешно выполняющего перечисленные требования. Исходя из них на первом этапе была разработана функциональная схема электрометра (рис. 3), обеспечивающая следующие параметры:

- входное сопротивление $> 10 \text{ МОм}$;
- диапазон измерения $\pm 1 \text{ В}$;
- порог чувствительности $0,1 \text{ мкВ}$;
- потребление $< 200 \text{ мВт}$.

Этот электрометр был включен в состав магнитотеллурической станции (МТС) типа ЛЕМ-418. Такая конструкция прибора удовлетворяла практически всем предъявляемым требованиям, за исключением довольно высокого потребления энергии и высокой стоимости комплектации.

При проектировании МТС следующего поколения для снижения потребляемой мощности гальваническое разделение было перенесено в цифровую часть, на входе электрометра использованы инструментальные усилители и в каждый канал введен свой аналого-цифровой преобразователь (АЦП). Структурная схема та-

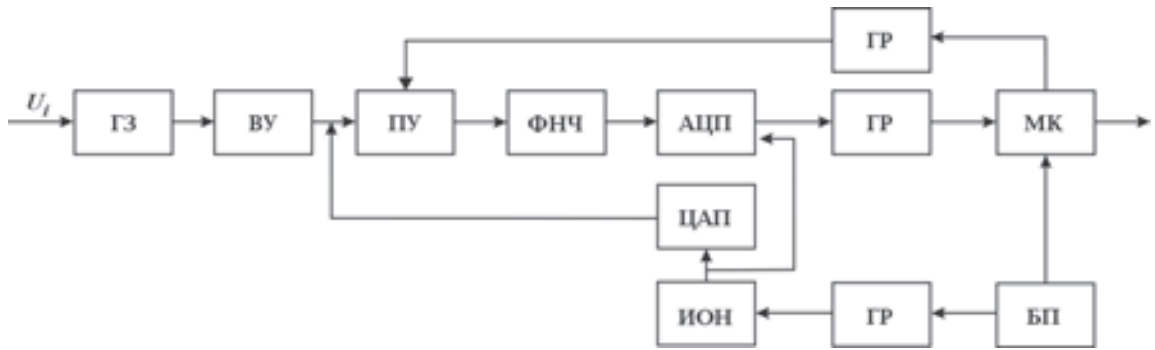


Рис. 3. Функциональная схема одного канала электрометра МТС LEMI-418: U_i — входное напряжение; ГЗ — схема защиты от грозных разрядов и подачи большого напряжения на вход; ВУ — входной усилитель; ПУ — промежуточный усилитель с управляемым коэффициентом усиления; ФНЧ — фильтр нижних частот; АЦП — аналого-цифровой преобразователь; ЦАП — цифро-аналоговый преобразователь для компенсации начального смещения; ИОН — источник опорного напряжения; ГР — гальваническое разделение; МК — микроконтроллер для управления АЦП и ЦАП; БП — блок питания.

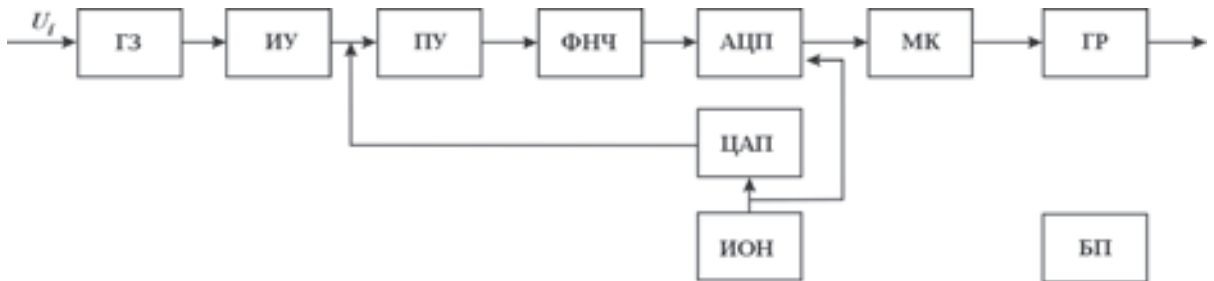


Рис. 4. Функциональная схема одного канала электрометра МТС LEMI-417: ИУ — инструментальный усилитель с программируемым коэффициентом усиления. Остальные условные обозначения см. на рис. 3.

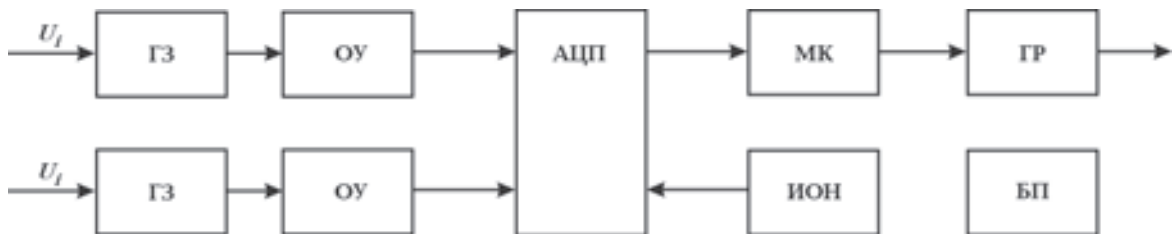


Рис. 5. Структурная схема одного канала электрометра МТС LEMI-420: ОУ — операционный усилитель. Остальные условные обозначения см. на рис. 3.

кого электрометра показана на рис. 4. Им укомплектована МТС типа LEMI-417 — на сегодня самый распространенный прибор данного типа. Преимущество такого варианта построения электрометра заключается в том, что количество блоков гальванического разделения не зависит от количества измерительных каналов.

На последнем этапе усовершенствования электрометра были использованы усилители с низковольтным однополярным питанием, что позволило в 2 раза уменьшить количество применяемых дискретных элементов — резисторов и конденсаторов. Преимущество схемы — пониженный угол подъема спектра шумов в сторону низких частотах, характер-

ный для низковольтных усилителей. Появление 32-битных дельта-сигма АЦП фирмы Texas Instruments дало возможность улучшить характеристики электрометра. Дополнительное преимущество этих АЦП — наличие встроенного фильтра нижних частот, что дало возможность упростить структурную схему электрометра с одновременным повышением уровня его параметров.

На рис. 5 показана структурная схема электрометра, созданного для МТС следующего поколения LEMI-420. Такой электрометр имеет расширенный диапазон измерения входного сигнала до ± 2500 мВ, при этом пороговая чувствительность снижена до 0,08 мкВ, а по-

Т а б л и ц а 2. Сравнительная таблица характеристик магнитотеллурических станций ведущих производителей

Параметр	Станция				
	LEMI-420	LEMI-417	NIMS	ADU-07e	MTU серии
Количество каналов	7	7	5	10	5
Тип измерителя магнитного поля	ФЗД	ФЗД	ФЗД	ФЗД	ИЗ
Полоса частот, Гц	DC—0,5	DC—0,3	$3 \cdot 10^{-5}$ —0,5	$2 \cdot 10^{-5}$ —1000	$2 \cdot 10^{-4}$ —1000
Шум магнитометра на частоте 1 Гц, пкТл/Гц ^{1/2}	7	10	10	10	0,1
Диапазон измерения электрометра, мВ	±2500	±600	±250, ±25	130*	±600
Разрядность АЦП, бит	32	24	24	24	24
Шум электрометра на частоте 1 Гц	<80 нВ скз	<1 мкВ скз	<0,11 мкВ скз	Нет данных	<1 мкВ скз
Частота отсчетов, Гц	1	1	8	4096	2400 или 3072
Объем памяти, Гб	32	2	4	32	512**
Напряжение питания, В	5—28	+12 ⁺⁶ ₋₃	+12	+12	+12
Потребление мощности, Вт	<1	<1,2	<1,3	3—10 (НЧ)	9
Масса, кг:					
датчик с кабелем	1,8	1,8	Нет данных	6,2	8,2×3
блок электроники	2,0	2,0	» »	7,1	4

* В децибелах.

** В мегабайтах.

ребление мощности уменьшилось до уровня <110 мВт. Кроме того, появилась возможность управлять амплитудно-частотной характеристикой электрометра по желанию пользователя или делать выбор из предварительно запрограммированных ее видов, что создало дополнительные преимущества новой МТС типа LEMI-420.

В табл. 2 приведены сравнительные значения МТС основных производителей на мировом рынке. Можно отметить преимущества новой станции практически по всем параметрам (низкий порог чувствительности по магнитному полю МТС типа MTU объясняется тем, что на входе использованы индукционные зонды, а не магнитометр постоянного тока).

Результаты полевых испытаний. Для подтверждения преимуществ МТС LEMI-420 были проведены ее сравнительные натурные испытания со станцией LEMI-417 на полигоне в районе с. Кобаки, Ивано-Франковская обл. На этом полигоне в 1997—2000 г. Западно-Украинская геологоразведочная экспедиция (ЗУГРЭ) выполнила полевые работы с первым

вариантом низкочастотной МТС типа LEMI-404, имеются экспериментальные данные по профилю РП4А [Ладанівський та ін., 2005]. Для обработки временных рядов данных, полученных новыми станциями LEMI-417 и LEMI-420, а также МТС LEMI-404, использовался новый робастный алгоритм LEMIMT, среди ключевых особенностей которого упомянем следующие. Расчет передаточных функций проводится в спектральной области. Алгоритм базируется на спектральном методе Велча [Марпл, 1990]. Временные ряды данных опционально могут подвергаться обработке отбеливающими фильтрами первых порядков или авторегрессионными низкого порядка. Для статистической оценки передаточных функций могут быть использованы как стандартный классический алгоритм наименьших квадратов, так и робастный, не чувствительный к умеренному количеству «плохих данных» [Хьюбер, 1984]. Может быть задействован алгоритм сортировки спектров по критерию когерентности. Для того чтобы получить результат на более длинных периодах, при наличии достаточно-

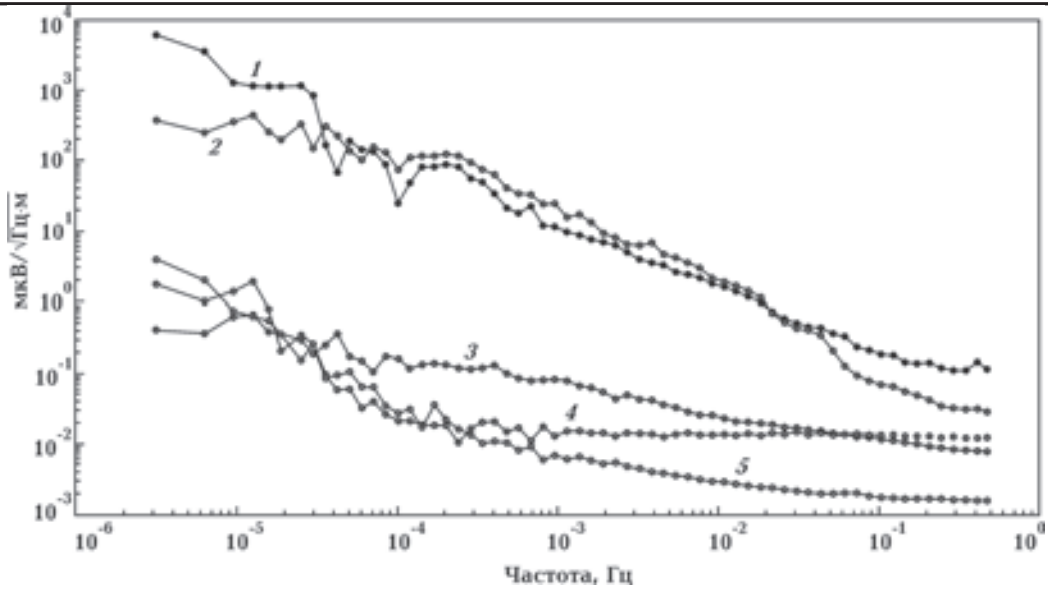


Рис. 6. Спектр природных сигналов, записанных электрическими каналами X (1) и Y (2) МТС LEM1-420, и спектр шумов МТС LEM1-417 (3), LEM1-417М (4) и LEM1-420 (5) с закороченными электрическими каналами.

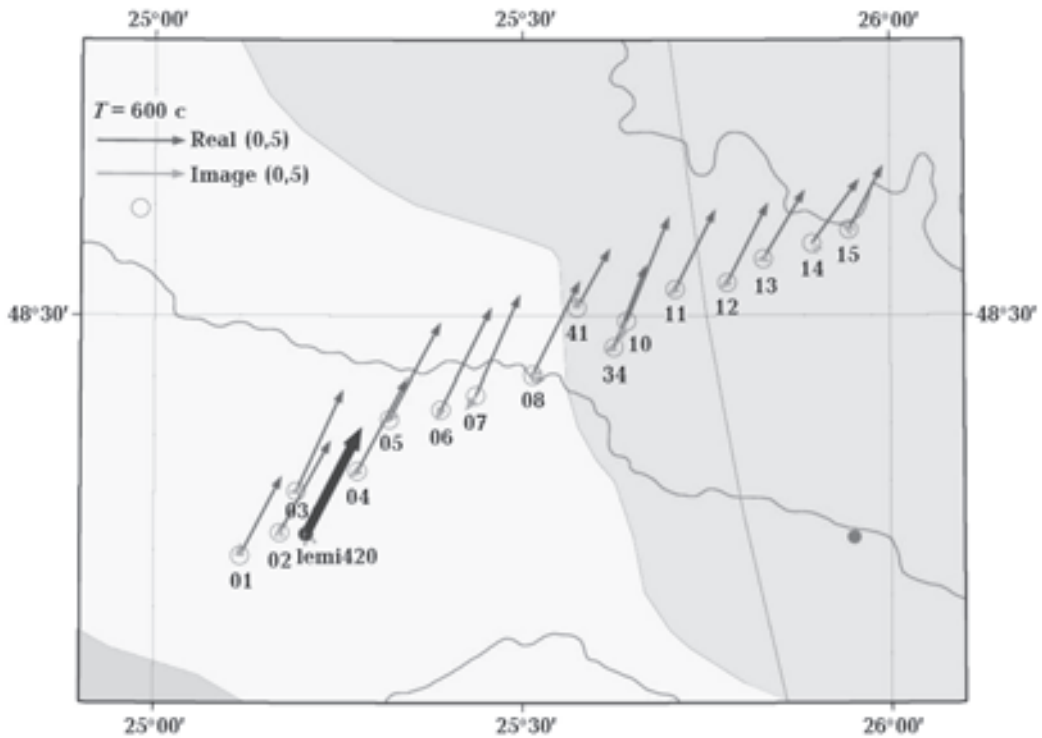


Рис. 7. Размещение точки установки МТС LEM1-420 (жирная стрелка) по отношению к точкам профиля РП4А.

го количества данных выполняется каскадная децимация временных рядов, что приводит к снижению частоты дискретизации данных.

Полученные спектры шумов различных модификаций станций показаны на рис. 6. В эксперименте по измерению шумов все МТС

работали с закороченным входом, при построении спектров их выходные сигналы были разделены на длину линии, которая использовалась для записи кривых 1 и 2.

Далее в этом районе было проведено МТЗ. На рис. 7 показано размещение МТС LEM1-420

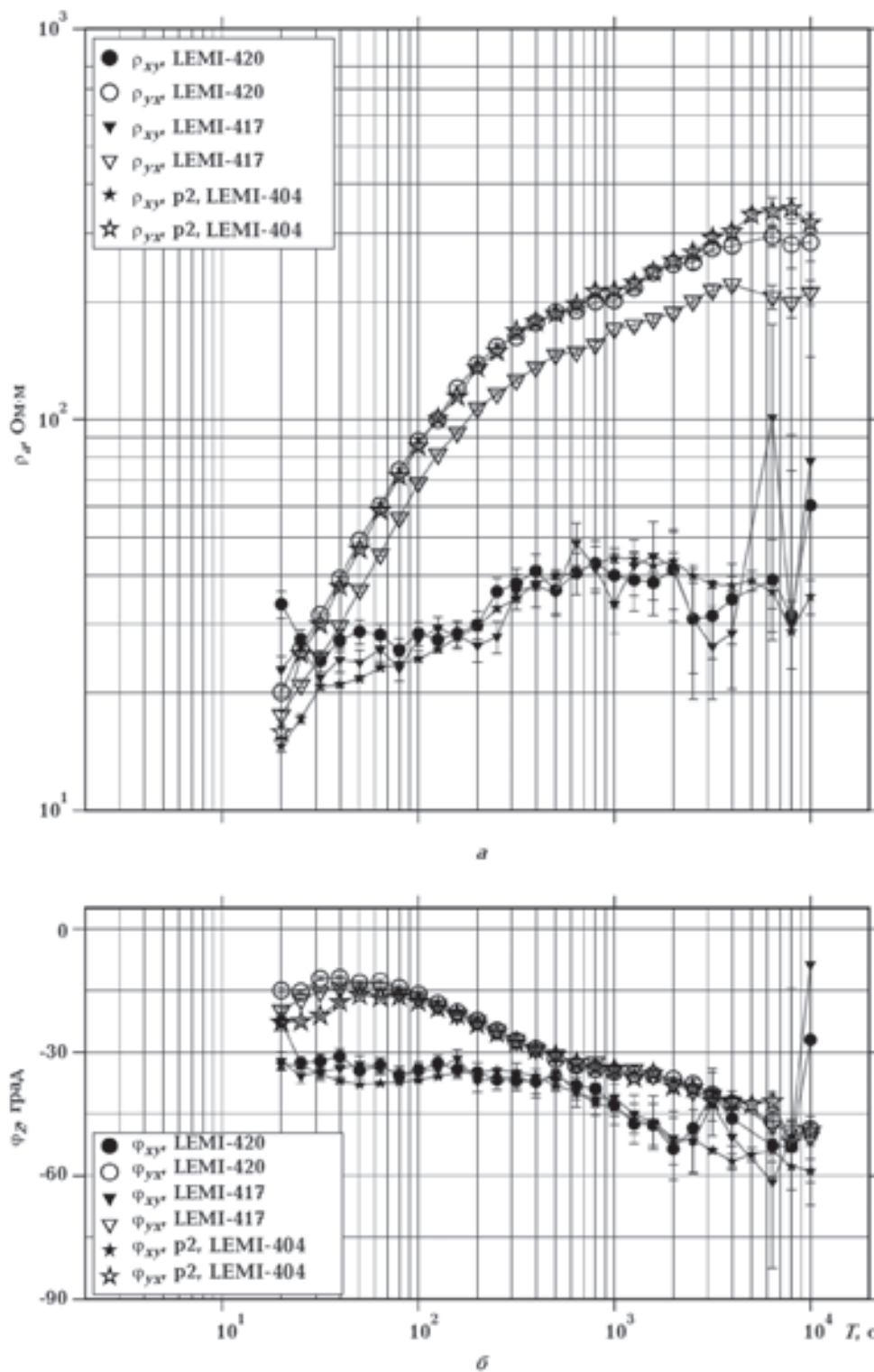


Рис. 8. Кривые кажущегося сопротивления (а) и фаз импеданса (б), полученные в окрестностях одной и той же точки (см. рис. 7) различными приборами.

по отношению к точкам профиля РП4А. Стрелками на рис. 7 показаны величины и направле-

ния индукционных векторов в точках наблюдений на периоде 600 с. Значения, полученные

новой станцией (жирная стрелка), хорошо согласуются со значениями, полученными ранее в близлежащих точках.

На рис. 8 на одном графике приведены кривые кажущегося сопротивления и фазы импеданса, рассчитанные на основе данных станций LEMI-420, LEMI-417 и LEMI-404. Видно, что эти значения практически совпадают, хотя наблюдения проводились в разное время и не совсем в той же самой точке. Некоторое уменьшение значений ρ_{yx} (незалитые треугольники) во всем диапазоне периодов, полученное МТС LEMI-417, скорее всего можно объяснить неточным измерением длины электрических линий в направлении запад—восток во время проведения натуральных испытаний — ввиду сложности рельефа в этом направлении кратчайшее расстояние между двумя точками установки электродов и расстояние, измеренное по поверхности, могут различаться. Дополнительно можно объяснить некоторое смещение кривых локальными 3D неоднородностями (гальванический шифт-эффект), поскольку наблюдения новыми станциями проведены хоть и достаточно близко, но все же в другой точке, где локальные условия могут быть другие.

Выводы. Развитие электромагнитных методов исследования Земли требует постоянного повышения разрешающей способности

и точности измерительной аппаратуры для улучшения качества интерпретации полевых материалов. В работе показано, что основным сдерживающим фактором улучшения качества МТЗ является низкая точность измерения электрических каналов. Предложена новая конструкция неполяризующихся электродов, уровень шумов которых значительно ниже, чем у имеющихся аналогов свинца и его солей. С использованием современной элементной базы разработана новая схема электрометра с повышенным по отношению к известным конструкциям уровнем параметров. Новый вариант электрометра включен в состав длиннопериодной МТС LEMI-420. Для подтверждения преимуществ этой станции по результатам натуральных испытаний выполнено сравнение амплитудных и фазовых кривых МТЗ, рассчитанных по данным, которые зарегистрированы станциями LEMI-417 и LEMI-420 в 2013 г., а также станцией LEMI-404 в 1997 г. в окрестностях одной и той же точки. Сравнение подтвердило низкий уровень шумов нового варианта МТС и показало хорошее совпадение соответствующих кривых МТЗ, полученных всеми тремя приборами.

Благодарности. Авторы признательны В. И. Трегубенко за содействие в проведении полевых испытаний и обсуждение результатов.

Список литературы

- Корепанов В. Е., Свенсон А. Н. Высокоточные неполяризующиеся электроды для наземной геофизической разведки. Киев: Наук. думка, 2007. 96 с.
- Лаганівський Б. Т., Ляшук Д. Н., Сажук Я. С., Чибан В. Д. Геоелектрична модель зони зчленування Передкарпатського прогину та Східноєвропейської платформи вздовж профіля РП-4а Косів — Мельниця-Подільська. *Доп. НАН України*. 2005. № 5. С. 99—104.
- Марпл С. Л. мл. Цифровой спектральный анализ и его приложения. Москва: Мир, 1990. 584 с.
- Хьюбер П. Робастность в статистике. Москва: Мир, 1984. 304 с.
- Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов В. Н. Кинетика электродных процессов. Москва: Изд-во Моск. ун-та, 1952. 319 с.
- Conway B. E., 1965. Theory and Principles of electrode processes. New York: The Ronald Press, 303 p.
- Egbert G. D., Booker J. R., 1992. Very long period magnetotellurics at Tucson Observatory: Implications for mantle conductivity. *J. Geophys. Res.* 97, 15099—15112.
- Petiau G., 2000. Second generation of lead-lead chloride electrodes for geophysical applications. *Pure Appl. Geophys.*, 157 (3), 351—382.
- Petiau G., 2000. Second generation of lead-lead chloride electrodes for geophysical applications. *Pure Appl. Geophys.*, 157 (3), 351—382.
- Semenov V., Pek J., Adam A., Józwiak W., Laganivskyy B., Logvinov I. M., Pushkarev P., Vozar J., and Experimental Team of CEMES Project, 2008. Electrical Structure of the Upper Mantle Beneath Central Europe: Results of the CEMES Project. *Acta Geophysica* 56, 957—981. doi: 10.2478/s11600-008-0058-2.
- Serson P. H., 1973. Instrumentation for induction studies on land. *Phys. Earth Planet. Int.* 7, 313—322.
- Yu T. R., Ji G. L., 1993. *Electrochemical methods in soil and water research*. Oxford: Pergamon Press, 462 p.

Analysis and realization of electric measuring channel during magneto-telluric studies

© A. N. Prystay, V. A. Pronenko, V. E. Korepanov, B. T. Ladanivskiy, 2014

The study of deep structure of the Earth is of great interest for both applied (e. g., mineral exploration) and scientific research. The most common method of the electromagnetic (EM) exploration is magnetotelluric sounding (MTS). This method is a passive method of research, which uses a wide range of natural geomagnetic variations as a powerful source of EM induction in the Earth. We believe that the increase of the accuracy of the electric field measurement can significantly improve the quality of magnetotelluric data. The results of the development of new version of the instrument for the measurements of electric field at MTS, with increased relative to the known instruments parameters level are described in the paper and the results of experimental tests of these electrometer as part of the long-period magnetotelluric station LEMI-420 are given.

Key words: magnetotelluric sounding, electrometers.

References

- Korepanov V. E., Svenson A. N., 2007. High precision non-polarized electrodes for field geophysical prospecting. Kiev: Naukova Dumka, 96 p. (in Russian).
- Ladanivskyy B. T., Lyashchuk D. N., Sapuzhak Ya. S., Cheban V. D., 2005. Geoelectrical model of the articulation zone between the Carpathian foredeep and Eastern European platform along the profile of RP-4a Kosiv — Melnytsia-Podilska. *Dopovidi NAN Ukraine* (5), 99—104 (in Ukrainian).
- Marple Jr. S. L., 1990. Digital spectral analysis and its applications. Moscow: Mir, 584 p. (in Russian).
- Hewber P., 1984. Robustness in statistics. Moscow: Mir, 304 p. (in Russian).
- Frumkin A. N., Bagotskyy V. S., Yofa Z. A., Kabanov V. N., 1952. Kinetics of electrode processes. Moscow: Publ. House of Moscow University, 319 p. (in Russian).
- Conway B. E., 1965. Theory and Principles of electrode processes. New York: The Ronald Press, 303 p.
- Egbert G. D., Booker J. R., 1992. Very long period magnetotellurics at Tucson Observatory: Implications for mantle conductivity. *J. Geophys. Res.* 97, 15099—15112.
- Petiau G., 2000. Second generation of lead-lead chloride electrodes for geophysical applications. *Pure Appl. Geophys.*, 157 (3), 351—382.
- Semenov V., Pek J., Adam A., Józwiak W., Ladanivskyy B., Logvinov I. M., Pushkarev P., Vozar J., and Experimental Team of CEMES Project, 2008. Electrical Structure of the Upper Mantle Beneath Central Europe: Results of the CEMES Project. *Acta Geophysica* 56, 957—981. doi: 10.2478/s11600-008-0058-2.
- Serson P. H., 1973. Instrumentation for induction studies on land. *Phys. Earth Planet. Int.* 7, 313—322.
- Yu T. R., Ji G. L., 1993. *Electrochemical methods in soil and water research*. Oxford: Pergamon Press, 462 p.