

超长时间激发下不同类型 极化体激发极化场的非线性研究^{*}

邹桂高

(中国航空工业勘察设计研究院, 北京, 100086)

摘 要 针对非线性极化条件下矿体的电化学过程的特点, 从电极化和电极阻抗的角度, 阐述了电化学反应对极化体充电过程的影响。对于离子导电岩石, 极化率与岩石构造参数 γ , ϕ 密切相关, 对于电子导电的极化体, 极化强弱与金属-电解液界面的电极阻抗有关。实验表明, 非线性极化条件下, 极化体在充电一段时间后会 出现一个激电场的极大值, 而且不同类型的极化体激电场极大值出现的时间不同, 这为区分激电异常源的性质提供了可能。

关键词 地电化学; 激发极化; 充电场; 电扩散; 电极阻抗

中图分类号 P631.324; P632

传统的激发极化工作是在小电流 ($I < 10 \text{ mA/m}$) 短时间线性极化条件下进行的, 对其极化场的认识也较为深入。近年来, 由于电法工作的需要, 非线性极化 (大电流、长时间供电) 场的研究逐渐为电法工作者所重视, 相继开展了这方面的理论及实验研究, 并取得了不少有意义的成果^[1~3], 但对极化体在外电场作用下的研究最多也只局限于十几分钟的极化过程, 而且极化电流也不是很大, 对于更长时间、更大电流供电 (如电提取供电) 情况的极化场的研究还比较少见。针对电提取供电特点, 对矿体在这一特定极化条件下的极化场进行了大量的实验研究, 应用电化学理论对其充电过程的特征进行了解释。

1 非线性极化的基本电化学过程

线性极化 (供电电量 $< 50 \mu\text{C}$) 条件下, 构成矿物的原子其结构只发生电子的加速运动及核重心偏移, 同时在矿物颗粒的孔隙溶液中相继发生带电质点 (离子) 的电迁移, 这样就在金属和溶液的固-液相界面形成双电层, 这一过程的实质是电迁移物质在金属与围岩之间建立物理极化场^[2]。

供电电量增大后, 多元素矿物 (或同元素的不同价态) 处于一种被陆续激发的过程, 当一种元素尚处于激发能状态时, 另一种矿物元素的外层电子已得到足够的所需能量, 而在加速运动中被抛出并参与新的化学反应, 于是电化学作用开始, 之后, 随着供电电量增

1995年11月2日收稿, 1996年2月8日改回。

作者简介: 邹桂高, 男, 1968年出生, 硕士, 工程师, 应用地球物理专业。

^{*} 国家自然科学基金资助项目 (项目号: 48970212)。

大, 将发生反应粒子在液相中传递, 粒子在液层中作前置转化, 金属表面得失电子, 反应产物的转化, 气泡及固相物的最终生成等系列电化学反应; 由于这一过程的存在, 必然会引起矿体的结构、构造、成分及矿物含量的变化, 而这正是影响矿体极化特性的重要因素^[1]。显然, 电化学反应的快慢与供电量及矿物元素的激发能状态有关。

2 离子导电岩石的极化

岩石颗粒间很小的孔隙可以看成为“毛细管”, 这样的孔隙是阳离子的选择带, 对于阴离子而言, 导电孔隙是被阻塞的。长时间电场作用下(图1), 趋向1面的电解液带电离子和反向扩散电流之间达到平衡, 在由细和粗的毛细管组成的每个微小地段上, 电压降为^[4]:

$$\Delta U = \frac{A_1 l_1 + A_2 l_2}{C_1 - C_2} \ln \frac{C_1}{C_2}$$
$$A_1 = I / (\alpha_1 \lambda S_1), \quad A_2 = I / (\alpha_2 \lambda S_2)$$

(1)

式中: I 为毛细管中的电流强度; α_1, α_2 为考虑到双电层离子导电性的活动系数; λ 为溶液的等效电导率; S_1, S_2 为细、粗毛细管的横截面积; l_1, l_2 为毛细管的长度; C_1, C_2 为毛细管端(图中1面和2面)的溶液浓度。

断电后, 在微小地段上由于浓度变化形成的扩散电位差为:

$$\Delta U_2 = 2 \Delta n RT / F \cdot \ln(C_1 / C_2)$$

(2)

式中: R —气体常数; T —绝对温度; F —法拉第常数; Δn —粗和细毛细管中迁移数之差。由(1)、(2)两式, 极化率(η)可表示为:

$$\eta = 2 \Delta n RT (C_1 - C_2) / [F(A_1 l_1 + A_2 l_2)]$$

(3)

当考虑到毛细管断面和长度不同时, (3) 式中应包括某些有平均意义的“有效”构造参数, 所以, 上式可改写为:

$$\eta = 4 \alpha_1 \alpha_2 \varphi (\Delta n)^2 / [(1 + \varphi)(\alpha_1 + \alpha_2 \varphi)] = 4 \gamma \varphi (\Delta n)^2 / [(1 + \varphi)(\gamma + \varphi)]$$

(4)

式中: $\gamma = \alpha_1 / \alpha_2 = \sigma_1 / \sigma_2$; $\varphi = S_2 l_1 / (S_1 l_2)$; σ_1, σ_2 分别为粗、细毛细管中溶液的电导率。

可见, 电扩散理论把极化率与岩石的构造参数及电解液的电导率联系起来了。

2.1 η 与 γ 的关系

(4) 式两边对 γ 求偏导数, 有:

$$\partial \eta / \partial \gamma = 4 \varphi^2 (\Delta n)^2 / [(1 + \varphi)(\gamma + \varphi)^2]$$

(5)

由于 $\varphi > 0$, 上式大于零, 且是 γ 的递减函数, 如图2, 当 $\gamma \rightarrow \infty$ 时, $\partial \eta / \partial \gamma \rightarrow 0$, η 趋于一渐近值。

2.2 η 与 φ 的关系

(4) 式对 φ 求偏导数, 有:

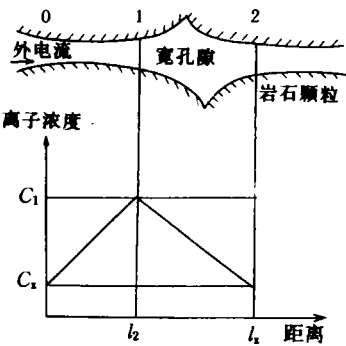


图1 电流流过宽窄不同的孔隙时形成离子浓度的变化

Fig. 1 The change of ion density by the electron current flowing through variable hole

$$\partial \eta / \partial \varphi = 4 \gamma^2 (\Delta n)^2 (\gamma - \varphi^2) / [(1 + \varphi)^2 (\gamma + \varphi)^2] \tag{6}$$

图3反应了 η 与 φ 的关系。当 φ 增大到 $\sqrt{\gamma}$ 时,极化率也相应变大并达到一极大值,之后,随着 φ 的增大,极化率则逐渐减小, $\varphi \rightarrow \infty$ 时, $\eta \rightarrow 0$ 。

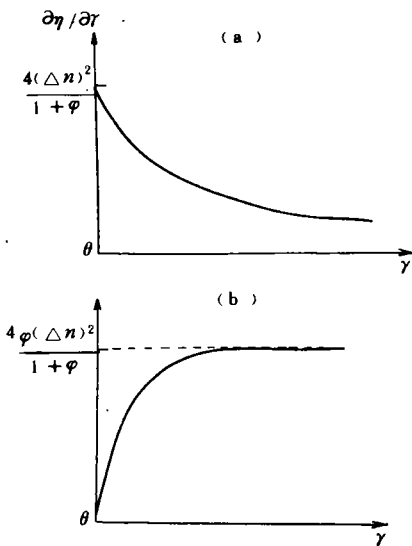


图2 η 与 γ 的关系

Fig. 2 The relationship between η and γ

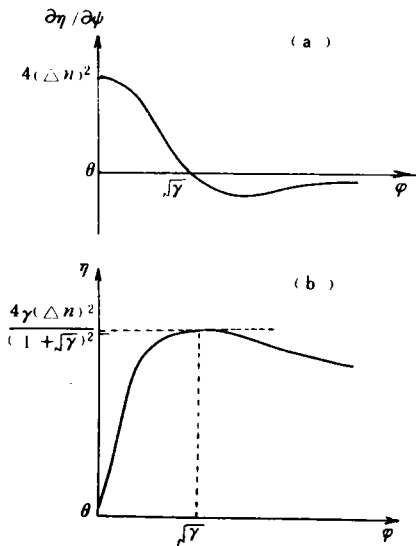


图3 η 与 φ 的关系

Fig. 3 The relationship between η and φ

事实上,极化率的变化是受参数 γ 和 φ 的综合影响。在长时间电场作用下,矿体和电解液界面将发生复杂的阴极和阳极电化学过程,使得孔隙(主要是窄孔隙)中离子浓度增加,离子浓度的增加一方面导致窄孔隙中孔隙液的电导率增加,另一方面由于离子在孔隙中的聚集,从而相对地减小了窄孔隙的横截面积,窄孔隙中电导率的增大及其横截面的减小,直接导致 γ 的减小和 φ 的增大,从而使得极化率 η 减小。

这一规律为区分咸水层和淡水层提供了可能。对于咸水层,由于其含盐份高、离子浓度大,随着供电时间的增加,孔隙中的离子浓度及浓度梯度将进一步加大,极化率的非线性特征表现得更为明显。

3 电子导电体的极化

金属-电解液界面本身对电解液介质中离子和金属中电子起阻碍作用,只有在一种电化学反应如氧化-还原反应发生时,越过界面的电荷转移反应才能发生,因此金属-电解液界面具有阻抗,它取决于电化学反应和参加这些反应的活化离子的转移,若上述与电子传递相伴随的电化学反应速度极快,则在电子导体和溶液之间电流可以“畅通无阻”,便不会形成过电位。实际上,电极过程是有限的,电子导体和溶液之间不是畅通的,故形成过电位。

对于简单的金属沉积-溶解反应为: $M^{+}+2e\longleftrightarrow M_{(a)}$ (7)
其中, M^{+} 是溶液中一种金属离子, $M_{(a)}$ 是金属点阵中一个金属原子,称为吸附原子,假设吸附原子浓度不变,在未受扰动条件下,活化离子浓度不变,上述过程的反应电流*i*为⁽⁵⁾:

$$i=i_0\{\exp[e\Phi/(2\kappa T)]-\exp[-e\Phi/(2\kappa T)]\} \tag{8}$$

式中: i_0 为平衡交换电流浓度; Φ 为电流过电位; κ 为波尔兹曼常数; T 为绝对温度。

(8) 式表明, 通过金属-电解液界面的反应电流是界面两端过电位的非线性函数。对于小的 Φ 值, 可对指数作近似得到:

$$i=i_0\mathrm{e}^{\Phi/\kappa T}$$

(9)

由此看来, 增加电压和电流密度就非线性地减少了直流界面的阻抗, 因而减弱了 IP 效应。如果电化学反应速度很大, 则界面变得几乎不可极化, 成为理想导体。

4 实验结果

实验是在三维土槽中进行的, 采用与模型长边垂直且位于模型中心正上方的“线源”(由 15 个相距 5 cm 共剖面的点源近似, 每道电流 10 mA) 供电, 选择多种类型的极化体进行实验。为说明问题, 下面仅给出硫化矿、铜板和石墨模型上的实验结果(图 4、5、6)。为反映非线性极化场的

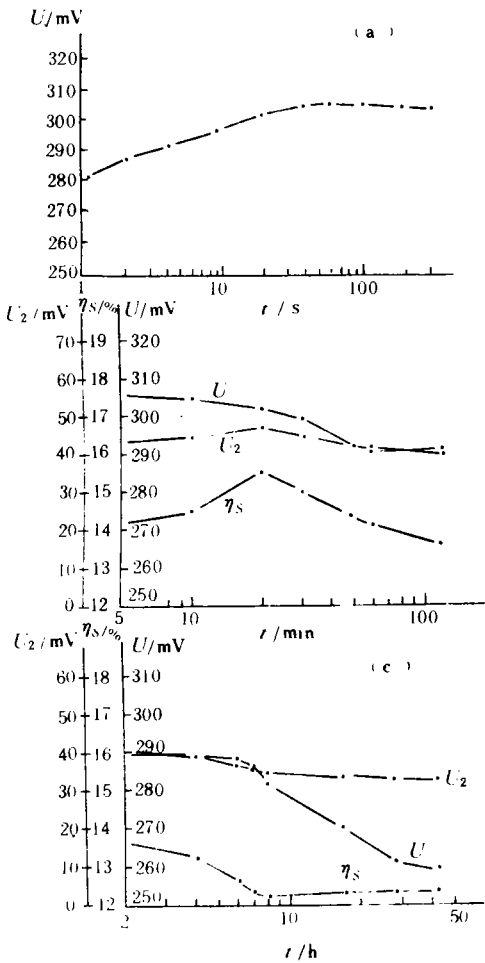


图 4 铜板的充电时间谱

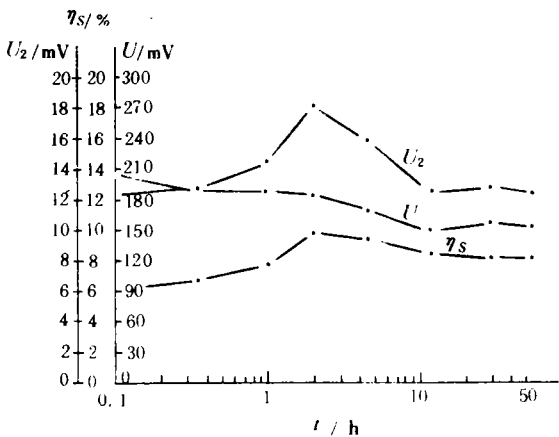


图 5 硫化矿的充电时间谱

Fig. 4 The charge time spectrum of copper plate

Fig. 5 The charge time spectrum of vulcanized ore

特点, 图中时间轴以对数坐标表示。模型标本尺寸为, 铜板: 40 cm× 20 cm× 0.3 cm, 硫化矿: 28 cm× 10 cm× 10 cm, 石墨板: 30 cm× 20 cm× 3 cm, 模型中心埋深均为 10 cm。

在上述极化条件下, 铜板在充电 20 min 时, 激电场出现极大值, 硫化矿和石墨板大约在 2 h 时, 激电场出现极大值, 随后激电场减小, 并趋于平缓, 这与电极阻抗理论是一致的。

非线性极化的充电场与线性极化充电场有着明显的区别, 长时间大电流激发下, 由于极化体构造参数的改变以及反应电流的影响, 无论是离子导体, 还是电子导体, 激电场都有明显的极大值出现, 实验结果表明, 不同类型的极化体, 其极大值出现的时间是不同的, 这便为区分激电异常源性质提供了可能。

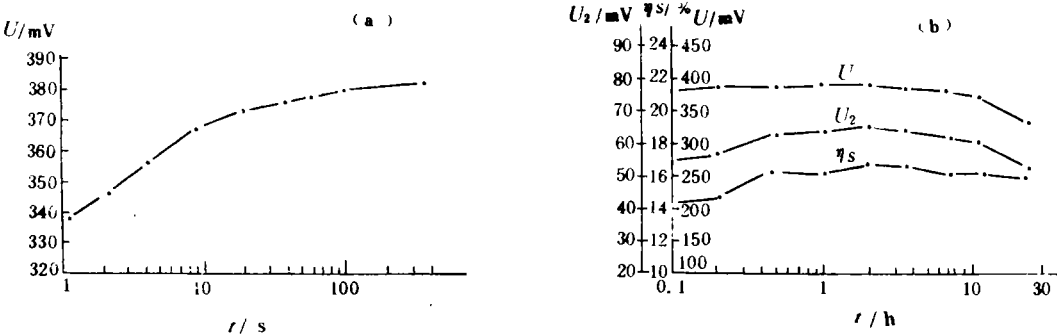


图 6 石墨板的充电时间谱
Fig. 6 The charge time spectrum of graphite plate

参 考 文 献

1 IO. C 雷斯.地电化学勘探法.北京:地质出版社,1986.90~109,165~221
2 屈大祥.地电化学电量谱勘探法简介.国外地质勘探技术,1991,(4):210~216
3 石昆法,莫焰玉.对激电二次场时间特性影响因素的实验研究.地质与勘探,1980,(1):57~59
4 B.A 柯马罗夫著.激发极化法电法勘探.阎立光译.北京:地质出版社,1983.57~59
5 Wong J著.电法勘探中电化研究译文集.何继善等译.长沙:中南工业大学出版社,1987.116~157

THE NON-LINEAR STUDY ON THE POLARIZATION
FIELD OF SEVERAL TYPE POLARIZABLE BODY IN
THE CONDITION OF OVERTIME INDUCING

Zou Guigao

(China Aviation Industry Institute of Geotechnics Investigation & Surveying & Design, Beijing)

Abstract According to the properties of ore electrochemical effect in the condition of non-linear polarization, this paper has explained an influence on charge curve by electrochemical reaction from the angle of electro-polarization and electrode resistance. The

polarizability of electric conduction ore by ion is relative to γ and ϕ which are ore's structural parameters, and the polarization of electric conduction polarizable body by electron is relative to electrode resistance in the surface of metal-electroliquid. Experiment indicates that an extreme big value will appear after a while when polarizable body was recharged. The times of extreme big value of polarization field are variable to several type polarizable bodies, it gives the possibility to distinguish the property of polarization anomaly source.

Key words induced polarization; charge field; electro-spreading; electrode resistance

学术刊物人为定格的负面影响

近几年来在职称评定、评优及科研成果的统计等方面,科研和人事等部门往往把学术刊物分为“中央级”、“省部级”、“地市级”等等,杂志上这种给学术刊物定格标级做法,有一定的合理性,但在实践中也带来了一些负面效应。

其一,简单地按行政级别给刊物定级,不利于学术研究的充分发展和文化事业的繁荣。由于科研和人事部门以在某个级别的学术刊物上发表文章的数量作为统计标准和职称晋升的重要条件,作者看重的自然也是那些所谓“级别”高的刊物,相应地把自己的上乘之作纷纷投寄到这些刊物,排队等待发表,使这些刊物的稿源过分充足,大量来稿被积压,尤其是会使具有创新观点的文章失去了最佳的发表时机,人为地造成了成果及劳动的空耗。另一方面,作为地方所办的学术刊物,由于不被看重,则相对地出现稿源严重不足,高质量的学术论文难以选择,刊物的经营陷入困境,有的被迫延期出版,或二期合成一期出版。可见,这种不科学的政策干预,对于出版业尤其是学术刊物的冲击甚大。

其二,简单地按行政级别给刊物定级,不利于学术研究的“百花齐放”,甚至影响地方学术文化事业的健康发展。应当说,中央、地方是个行政名词,所创办的学术杂志,都是根据科研的需要,以反映某行业某领域科研成果为主,目的是活跃和推进科研学术活动的发展繁荣。它们相互之间起着一种调节的互补作用,共同促进着不同地区学术活动和出版活动的秩序化、规范化发展。但人为地给学术刊物定格分级,就有可能造成一种人为褒抑的倾向,致使地方学术刊物天然处于劣势,而难于发展。

其三,简单地按行政级别给刊物定级,使评价学术刊物及学术论文优劣的社会客观标准发生偏向。似乎凡是在所谓“中央级”、“国家级”、“权威性”杂志上发表的学术论文,都是高质量的,甚至是代表了国家级水平的,因而也得到关注,获得认可和奖励。而在地方所办的学术杂志上所发表的学术论文却是平庸的,因而得不到应有的重视和奖励。我们不可否认在所谓“国家级”刊物上发表的学术论文有许多上乘之作,但同时还应注意这样的事实,在地方所办的刊物上发表的学术论文,被各种报刊文摘选用的也很多,其社会反响也是很大的。因此,客观地、公正地评价学术论文的质量应以社会效益和经济效益为标准,以社会反响的大小,被摘引率的多少作为评价尺度。只有这样从实际出发,实事求是制定政策,才有利于学术文化事业和出版业的发展。

摘自《新闻出版报》