

利用正负极差法评价激电异常的理论 and 实验结果*

傅良魁

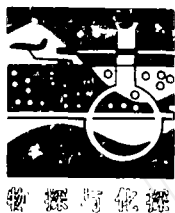
(中国地质大学·北京)

王 璟

(江西省分析测试研究所)

从电化学理论上讨论了阴极、阳极过电位与电流密度的关系。提出了极化柱体上极差电位的表达式,分析了影响极差电位的诸因素。从实验中得到了几种极化体的极差电位电流谱、时间谱及极差电位剖面曲线。表明正负极差法对激电异常的评价是有效的。

关键词 极差电位 阴极优势 阳极优势 电流谱 时间谱



激发极化异常评价是野外激电工作中经常遇到的难题之一。多年来,许多物探工作者在这方面作了大量的研究工作,至今已报道过多种评价激电异常的新方法、新理论。利用激电非线性特征的几种方法就是其中的一些。

极化电位与供电电流的非线性关系实际上包含两个现象:①阴极、阳极过电位与供电电流成非线性关系;②出现了极差效应。对极差效应的研究,前苏联的马尔库辛等人作了许多工作,首先提出了正负极化法。何裕盛对极差效应也作了有益的探讨^[1]。不过,由于过去受野外供电能力的限制,测量仪器的精度不够高,抗干扰能力不够强等因素,影响了对这一方法的深入研究。近年来,随着科学技术的进步,物探仪器和设备逐渐完善,同时由于对物探找矿工作的要求越来越高,我们认为有必要进一步研究正负极差法的理论及其评价激电异常的效果,以满足物探工作的需要。

理论基础

由电化学理论可知,电流流过电极与溶液界面时,主要产生以下 3 种极化:

1. 浓差极化

由能斯特公式导得浓差过电位为:

$$\Delta\epsilon' = \frac{RT^0}{nF} \ln \frac{c}{c^0} = \frac{RT^0}{nF} \ln \left(1 - \frac{2vj}{c^0 nF} \sqrt{\frac{T}{\pi D}} \right) \quad (1)$$

上式对阴极、阳极过程都成立,如果是阴极,则 $j > 0$, 如果是阳极,则 $j < 0$, 所以阴极、阳极过电位分别为:

$$\text{阴极} \quad \Delta\epsilon'_c(T) = \frac{RT^0}{nF} \ln \left(1 - \frac{2vj}{c^0 nF} \sqrt{\frac{T}{\pi D}} \right) \quad (2)$$

$$\text{阳极} \quad \Delta\epsilon'_a(T) = \frac{RT^0}{nF} \ln \left(1 + \frac{2vj}{c^0 nF} \sqrt{\frac{T}{\pi D}} \right) \quad (3)$$

* 国家自然科学基金资助项目。

本文 1992 年 9 月收到,戴午生编辑。

2. 电化学极化

巴特勒与伏尔默经研究得出电化学过电位与电流密度的关系为:

$$j = j^0 \left[e^{-\frac{n\beta F \Delta \varepsilon''}{RT^0}} - e^{\frac{n(1-\beta)F \Delta \varepsilon''}{RT^0}} \right] \quad (4)$$

当 $|\Delta \varepsilon|$ 值较大时, 由上式分别得阴极、阳极过电位为:

$$\Delta \varepsilon_c'' \approx \frac{RT^0}{n\beta F} \ln\left(\frac{j}{j^0}\right) \quad (5)$$

$$\Delta \varepsilon_a'' \approx \frac{RT^0}{n(1-\beta)F} \ln\left(-\frac{j}{j^0}\right) \quad (6)$$

3. 表面转化极化

对激发极化有影响的主要是由吸附、脱附步骤产生的极化。其过电位表达式为:

$$\Delta \varepsilon_c'''(T) = -\frac{RT^0}{F} \ln \left[\frac{A(A+1)e^{\frac{AT}{\tau}} - (A-1)}{(A+1)e^{\frac{AT}{\tau}} + (A-1)} \right] \quad (7)$$

$$\Delta \varepsilon_a'''(T) = -\frac{RT^0}{F} \ln \left[\frac{A'(A'+1)e^{\frac{A'T}{\tau}} - (A'-1)}{(A'+1)e^{\frac{A'T}{\tau}} + (A'-1)} \right] \quad (8)$$

式中, $A = \sqrt{1 + \frac{j}{j^0}}$; $A' = \sqrt{1 - \frac{j}{j^0}}$ 。

当充电时间 $T \rightarrow \infty$ 时, 上两式成为:

$$\Delta \varepsilon_c'''(\infty) = -\frac{RT^0}{F} \ln A = -\frac{RT^0}{2F} \ln\left(1 + \frac{j}{j^0}\right) \quad (9)$$

$$\Delta \varepsilon_a'''(\infty) = -\frac{RT^0}{F} \ln A' = -\frac{RT^0}{2F} \ln\left(1 + \frac{j}{j^0}\right) \quad (10)$$

从上述可知, 过电位与流过电极的电流密度、供电时间都有关。当 j 较小时, 过电位与 j 成线性关系, 且 $|\Delta \varepsilon_c| \approx |\Delta \varepsilon_a|$; 当 j 较大时, 过电位与 j 成非线性关系, 且一般 $|\Delta \varepsilon_c| \neq |\Delta \varepsilon_a|$ 。浓差极化为阴极优势, 即 $|\Delta \varepsilon_c'| > |\Delta \varepsilon_a'|$; 表面转化极化为阳极优势, 即 $|\Delta \varepsilon_c'''| > |\Delta \varepsilon_a'''|$; 而电化学极化的极化优势由对称系数 β 决定, 如果 $\beta > 0.5$, 则 $|\Delta \varepsilon_c''| > |\Delta \varepsilon_a''|$, 反之 $|\Delta \varepsilon_c''| < |\Delta \varepsilon_a''|$ 。

当极化体出现非线性极化时, 求出极化场的空间分布是非常困难的。但是若对极化情况作近似简化, 便可求出非线性极化体的近似解。在文献[1]和其他文献中已推导出了非线性极化球体上的表达式, 利用其假定条件, 在此推导水平圆柱非线性面极化体的解析式。

假定界面任一点的极化系数为

$$\lambda = \frac{\lambda_c + \lambda_a}{2} - \frac{\lambda_c - \lambda_a}{2} \cos \theta \quad (11)$$

式中, λ_c 为阴极表面法向电流密度最大点 (即 $\theta = \pi$) 上的极化系数, λ_a 为阳极表面法向电流密度最大点 ($\theta = 0$) 上的极化系数 (图 1)。

界面上电位不连续的边界条件为

$$\Delta U = U^{(1)}|_{r=a} - U^{(2)}|_{r=a} = \left(\frac{\lambda_c + \lambda_a}{2} - \frac{\lambda_c - \lambda_a}{2} \cos \theta \right) \frac{\partial U^{(1)}}{\partial n} \Big|_{r=a} \quad (12)$$

电流密度法向分量连续

$$\frac{1}{\rho_1} \cdot \frac{\partial U^{(1)}}{\partial n} \Big|_{r=a} = \frac{1}{\rho_2} \cdot \frac{\partial U^{(2)}}{\partial n} \Big|_{r=a} \quad (13)$$

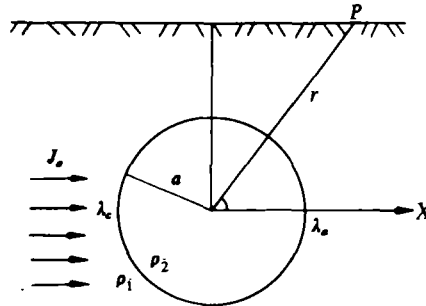


图1 水平圆柱体坐标示意图

柱体外、柱体内电位通解分别为:

$$U^{(1)} = -j_0 \rho_1 \gamma \cos \theta + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{B_n}{\gamma^n} \cos n \theta \quad (14)$$

$$U^{(2)} = -j_0 \rho_1 \gamma \cos \theta + \sum_{n=1}^{\infty} A_n \gamma^n \cos n \theta \quad (15)$$

将以上两式代入边界条件(12)、(13)式得:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{B_n}{A^n} \cos n \theta - \sum_{n=1}^{\infty} A_n a^n \cos n \theta = \left(\frac{\lambda_c + \lambda_a}{2} - \frac{\lambda_c - \lambda_a}{2} \right) \cos \theta \cdot (-j_0 \rho_1 \cos \theta - \sum_{n=1}^{\infty} n \frac{B_n}{a^{n+1}} \cos n \theta) \quad (16)$$

$$\frac{1}{\rho_1} (-j_0 \rho_1 \cos \theta - \sum_{n=1}^{\infty} n \frac{B_n}{a^{n+1}} \cos n \theta) = \frac{1}{\rho_2} (-j_0 \rho_1 \cos \theta + \sum_{n=1}^{\infty} n A_n a^{n-1} \cos n \theta) \quad (17)$$

当 $n > 2$ 时, 近似地认为 $A_n = B_n = 0$ 。并将上两式中的 $\cos 2\theta$ 化为 $2\cos^2\theta - 1$, 比较式中两边 $\cos^n\theta$ 的系数, 从而确定 A_1 、 A_2 和 B_1 、 B_2 。解得

$$B_1 = \frac{j_0 \rho_1 a^2 (1 + \frac{\rho_2}{\rho_1} + \frac{\lambda_c + \lambda_a}{a}) \cdot (1 - \frac{\rho_2}{\rho_1} - \frac{\lambda_c + \lambda_a}{2a}) - (\frac{\lambda_c - \lambda_a}{2})^2 j_0 \rho_1}{(1 + \frac{\rho_2}{\rho_1} + \frac{\lambda_c + \lambda_a}{a}) \cdot (1 + \frac{\rho_2}{\rho_1} + \frac{\lambda_c + \lambda_a}{2a}) + \frac{1}{a^2} (\frac{\lambda_c - \lambda_a}{2})^2} \quad (18)$$

$$B_2 = \frac{j_0 \rho_1 a^2 (\lambda_c - \lambda_a)}{2(1 + \frac{\rho_2}{\rho_1} + \frac{\lambda_c + \lambda_a}{a}) \cdot (1 + \frac{\rho_2}{\rho_1} + \frac{\lambda_c + \lambda_a}{2a}) + \frac{2}{a^2} (\frac{\lambda_c - \lambda_a}{2})^2} \quad (19)$$

$$\text{故} \quad U^{(1)} = -j_0 \rho_1 \gamma \cos \theta + \frac{B_1}{\gamma} \cos \theta + \frac{B_2}{\gamma^2} \cos 2\theta \quad (20)$$

当 $\lambda_c = \lambda_a = 0$ 时, $B_2 = 0$, $B_1 = \frac{j_0 \rho_1 a^2 (\rho_1 - \rho_2)}{(\rho_1 + \rho_2)}$, 所以一次电位表达式为:

$$U_1 = \frac{j_0 \rho_1 (\rho_1 - \rho_2) a^2}{(\rho_1 + \rho_2)} \cdot \frac{\cos \theta}{\gamma} - j_0 \rho_1 \gamma \cos \theta \quad (21)$$

则二次电位表达式为:

$$U_2 = U - U_1 = \left[B_1 - \frac{j_0 \rho_1 (\rho_1 - \rho_2) a^2}{\rho_1 + \rho_2} \right] \frac{\cos \theta}{\gamma} + \frac{B_2}{\gamma^2} \cos 2\theta \quad (22)$$

前一项近似为无极差效应的二次电位表达式, 后一项为极差电位表达式:

$$U'_2 = \left[B_1 - \frac{j_0 \rho_1 (\rho_1 - \rho_2) a^2}{(\rho_1 + \rho_2)} \right] \frac{\cos \theta}{\gamma} = \left[B_1 - \frac{j_0 \rho_1 (\rho_1 - \rho_2) a^2}{\rho_1 + \rho_2} \right] \frac{x}{x^2 + h^2} \quad (23)$$

$$U_{\text{极}} = \frac{B_2}{\gamma^2} \cos 2\theta = B_2 \frac{x^2 - h^2}{(x^2 + h^2)^2} \quad (24)$$

由(23)、(24)式可知, U'_2 为奇函数, $U_{\text{极}}$ 为偶函数, 则有 $U_2(x) + U_2(-x) = 2U_{\text{极}}$, 这样便可从 U_2 中分离 $U_{\text{极}}$ 。实际工作中为了获得 $U_{\text{极}}$, 可先在某点上测量正向供电的 $U_2^{\text{正}}$, 再在该点测量反向供电的 $U_2^{\text{反}}$, 则 $U_2^{\text{正}} = 2U_{\text{极}}$ 。

将(24)式对 x 求导, 便可得极差电场强度:

$$E_{\text{极}} = -\frac{\partial U_{\text{极}}}{\partial x} = 2B_2 \frac{(x^2 - 3h^2)x}{(x^2 + h^2)^3} \quad (25)$$

$E_{\text{极}}$ 为奇函数, 因此 $E_{\text{极}}$ 对极化体的反映不如 $U_{\text{极}}$ 直观, 我们认为对极差场的分析以采用电位测量为宜。

决定圆柱体极差电位幅值的系数 B_2 是与 j_0 、 $\lambda_c - \lambda_a$ 、 a 、 $\frac{\rho_2}{\rho_1}$ 、 $\frac{\lambda_c + \lambda_a}{2}$ 等都有关系的变数。图 2 是根据 (19) 式计算的 B_2 变化曲线。从中可以看出, $(\lambda_c - \lambda_a)$ (极差系数) 越大, B_2 越大; $\frac{\lambda_c + \lambda_a}{2}$ (平均极化系数) 越大, B_2 反而逐渐减小; a 越大, $\frac{\rho_2}{\rho_1}$ 越小, 而 B_2 越大。

因此, 对一些极化系数不大, 但极差系数较大的极化体, $U_{\text{极}}$ 反映明显, 而对于极化系数较大、极差系数不大的极化体, $U_{\text{极}}$ 反映则不明显。另外, 如果极化体为阴极优势 ($\lambda_c > \lambda_a$), 则在圆柱的中心上 $U_{\text{极}}$ 为负极值, 如果是阳极优势, 则 $U_{\text{极}}$ 为正极值。

对(23)式求导, 便得 E'_2 :

$$E''_2 = -\frac{\partial U'_2}{\partial x} = \left[B_1 - \frac{\rho_1 (\rho_1 - \rho_2)}{(\rho_1 + \rho_2)} j_0 a^2 \right] \cdot \frac{x^2 - h^2}{(x^2 + h^2)^2} \quad (26)$$

将(26)式与(24)式相比较, 可见无极差的二次电场与 $U_{\text{极}}$ 曲线形态完全相同。因此, 用于二次电场的分析和资料处理技术也适应于 $U_{\text{极}}$ 。

实验结果

以上从理论上讨论了极差效应的存在及其与供电电流、供电时间的关系及圆柱体上极差电位的空间分布。以上理论是否正确, 哪些极化体是阴极优势, 哪些是阳极优势, 以及利用该方法评价激电异常的效果如何, 等等, 这些实际问题只有从实践中找答案。因此, 围绕这些问题

我们做了一些实验，试图从中得出一些有益的结论。

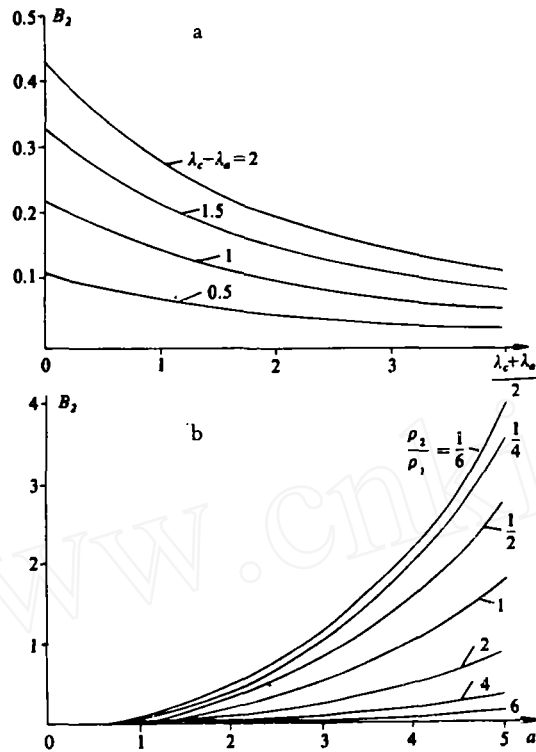


图 2 B_2 函数曲线

(a) B_2 随 $(\lambda_c - \lambda_a)$ 和 $\frac{\lambda_c + \lambda_a}{2}$ 的变化曲线 ($a=2$, $j_0=1$, $\rho_1=1$, $\rho_2=0.5$); (b) B_2 随 a 和 $\frac{\rho_2}{\rho_1}$ 的变化曲线 ($\lambda_c - \lambda_a$

$$=1, \frac{\lambda_c + \lambda_a}{2}=2, j_0=1, \rho_1=1)$$

实验用的测量仪器为 192 型可编程数字多用表，溶液是浓度为 0.0025M 的硫酸铜，采用电位装置测量。

图 3 为 6 种极化体极差电位电流谱实验结果，测点在极化体中点上方 ($x=0$)。当延时为 0.03s 时 (图 3a)。6 种极化体在所测的电流范围内均为阴极优势，极差电位的绝对值大小依次为：黄铜矿 > 黄铁矿 > 方铅矿 > 石墨 > 赤铁矿 > 体极化石墨 (由石墨、砂子、水泥混合组成)，在 $I=34\text{mA}$ 处，黄铜矿的 $|U_{\text{极}}|$ 为石墨的 6.5 倍。而当延时为 0.63s 时 (图 3b)，黄铜矿、黄铁矿、方铅矿、赤铁矿仍为阴极优势，但石墨和体极化石墨转而为阳极优势。在 $I=34\text{mA}$ 处，石墨的 $|U_{\text{极}}|$ 为黄铜矿的 2 倍多。我们知道，激发极化法在寻找浸染型金属矿方面有独特之处，但是由于激电法在石墨化地质体上同样有异常显示，使得异常评价变得困难。从图 3 的实验结果可见，在较大的供电条件下，利用正负极差法进行 $U_{\text{极}}$ 断电早期测量，有可能减小石墨产生的异常，突出矿异常。

图 4 是在既有石墨又有金属黄铜上剖面测量结果。由二次电场曲线可见，石墨所产生的异常非常突出，在石墨的顶部有极大值，黄铜柱的顶部上有次级极大值，石墨上的极值近于黄铜上极值的 4 倍。但在极差电位曲线上异常完全不同，只在黄铜柱上有一个突出的阳极优势异

常, 峰值正好在黄铜中点上部, 石墨上基本没有什么反映。由此说明, 石墨就是那类极化系数较大, 而极差系数较小的极化体, 从而初步验证了极差电位剖面测量确实可以压抑石墨的干扰, 具有评价激电异常的能力。

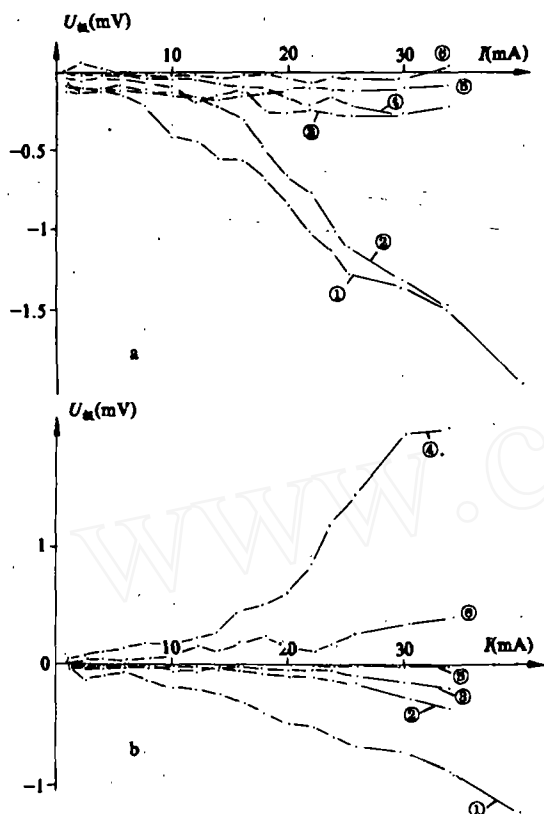


图3 6种极化体极差电位电流谱

(供电电极距为 40cm, 极化体顶面深均 2cm)

- ①黄铜矿, $9.3 \times 4.7 \times 4.5 \text{cm}^3$; ②黄铁矿, $7.7 \times 5.2 \times 3.4 \text{cm}^3$;
③方铅矿, $8.8 \times 5.6 \times 4.2 \text{cm}^3$; ④致密石墨, $13.2 \times 3 \times 1.5 \text{cm}^3$;
⑤赤铁矿, $9.2 \times 5.6 \times 4.5 \text{cm}^3$; ⑥体极化石墨, $3.1^2 \times 2 \times 20 \text{cm}^3$; (a)为延时 $t = 0.03 \text{s}$ 情况; (b)为延时 $t = 0.63 \text{s}$ 情况

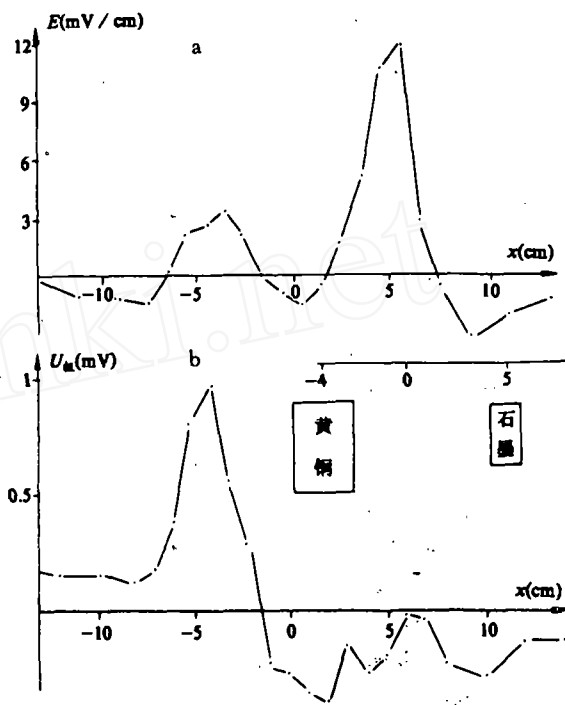


图4 二次电场及极差电位之剖面曲线

(a)为二次电场剖面曲线; (b)为极差电位剖面曲线

$AB=44 \text{cm}$; $I=20 \text{mA}$; $T=10 \text{s}$; $t=0.03 \text{s}$

极差电位时间谱, 也可能用于激电异常的评价。由图 5 可见, 黄铜矿、黄铁矿、方铅矿基本上为正常时间谱, 衰减从慢到快依次为黄铜矿→方铅矿→黄铁矿。致密石墨和体极化石墨为异常时间谱, 在断电后的 0.03s 为一很小的负值, 随着 t 的增加, $U_{\text{极}}$ 增至正极大值, 再衰减趋于零。因此, 无论面极化石墨还是体极化石墨, 在断电初期, 阴极极化略大于阳极极化, 但由于阳极的过电位衰减比阴极过电位慢, 故出现异常谱。所以我们从极差电位时间谱的形态中可将金属矿和石墨区分开。

上述只是对极差电位时间谱用于异常评价的初步探讨, 是在单个对称极化体中点上测得的结果。由于过电位的放电情况是复杂的^[2], 对于其他物质成分的极化体、不对称极化体、多个极化体的组合, 不同的测点等情况, 极差电位时间谱是否仍能适用于异常评价, 还有待进一步研究。

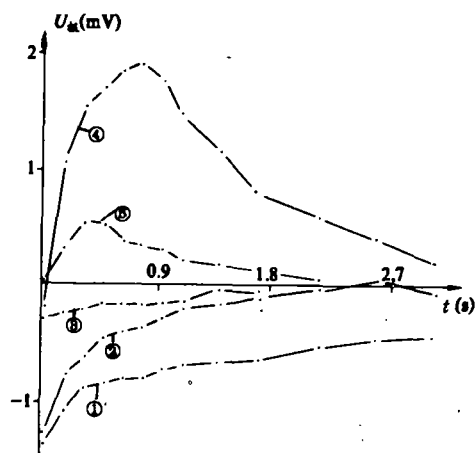


图5 5种极化体极差电位时间谱

①黄铜矿；②黄铁矿；③方铅矿；④石墨；⑤体极化石墨

综上所述，正负极差法，的确具有评价激电异常的能力。但是正负极差法也有一些缺点。最大的缺点是极差电位信号很小，因而干扰相对较大。图4反映的实验中，测得二次电位极大值为24.3mV，而极差电位极大值只有0.92mV， $U_{\text{极}}$ 极大值只有 U_2 极大值的3.8%，只要测量中有百分之几的误差，便可能造成 $U_{\text{极}}$ 假异常，影响测量结果的可信度。其次，为得到 $U_{\text{极}}$ ，必须在同一测点上进行正、反向供电两次测量，这不仅工作效率低，花费时间长，而且引入测量误差的可能性较大。另外供电电流也需较大，使得供电设备笨重许多。

参考文献

- [1] 何裕盛，《激发极化法和电磁法文集》，地质出版社，1980年。
- [2] 傅良魁等，地质与勘探，1980年，第8期。

The Theory and Experiment Results on Applying Positive and Negative Polarization Difference Method to Evaluate IP Anomaly

Fu Liangkui Wang Jing

The authors discussed the relationship that the overvoltage of cathode and anode are varied with the current density in terms of the electrochemistry. The solution of polarization difference potential (PDP) on a polarizable cylindric body is put up. Some experiment results are got. It will be seen from this that positive and negative polarization difference method is efficient on evaluating IP anomaly.

