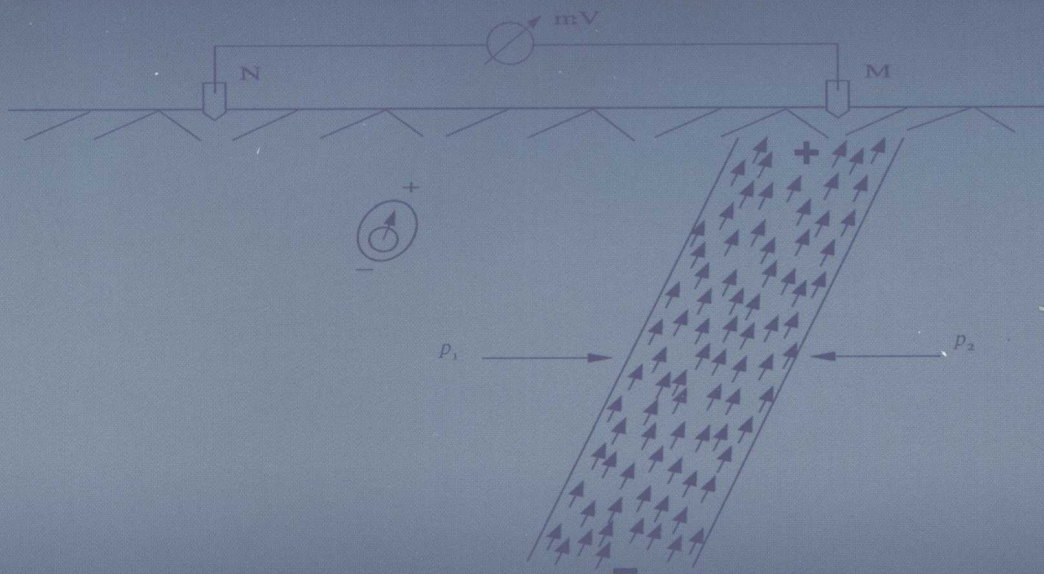
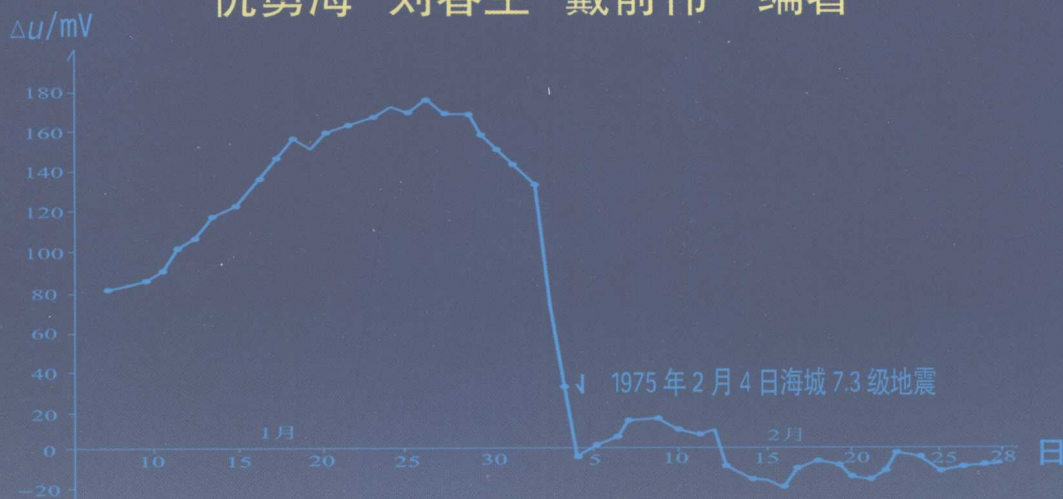


自然电场法预测地震

仇勇海 刘春生 戴前伟 编著



中南大学出版社
www.csupress.com.cn

自然电场法预测地震

仇勇海 刘春生 戴前伟 编著

中南大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

自然电场法预测地震/仇勇海等编著. —长沙:中南大学出版社,2008.9

ISBN 978-7-81105-651-8

I. 自... II. 仇... III. 自然电场法—应用—地震预报
IV. P631.3 P315.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 151924 号

自然电场法预测地震

仇勇海 刘春生 戴前伟 编著

☐责任编辑 刘 辉

☐责任印制 文桂武

☐出版发行 中南大学出版社

社址:长沙市麓山南路

邮编:410083

发行科电话:0731-8876770

传真:0731-8710482

☐印 装 长沙市华中印刷厂

☐开 本 787 × 1092 1/16 ☐印张 14.25 ☐字数 355 千字

☐版 次 2008 年 10 月第 1 版 ☐2008 年 10 月第 1 次印刷

☐书 号 ISBN 978-7-81105-651-8

☐定 价 32.00 元

图书出现印装问题,请与经销商调换

自然电场法预测地震

戊子秋

何建善题



前言

1. 地震预测预报

1966年邢台地震后,周恩来总理多次亲临地震现场,向地震工作者作出了“希望你们这一代能解决地震预报问题”的重要指示。1970年1月5日我国云南通海发生7.8级大地震,震情迅速报告给周恩来总理,周总理当即指示地震部门:“要密切注视,地震是有前兆的,是可以预测的,可以预防的,要解决这个问题……”

在周总理指示精神的鼓舞下,地震科技工作者经过长期艰苦探索,积累了大量的地震前兆观测资料和一系列震例经验,并通过对孕震过程中地震前兆的监测和分析研究,取得了多次成功预报的实例,如海城地震、松潘地震、盐源地震、龙陵地震都作出了成功预报。甘肃省文县地震局在2000年至2003年,预报了四川甘孜6.0级地震、四川盐源5.0级地震、云南大姚6.2级地震、青海昆仑山口西8.1级地震。另外,新疆和硕5.0级地震、云南丽江7.0级地震、云南孟连7.3级地震都观测到自然电位异常。

胡锦涛总书记在2008年6月23日中国科学院中国工程院院士大会上的讲话中专门讲了防灾减灾问题。胡总书记指出:“我们必须把自然灾害预测预报工作作为关系经济社会发展全局的一项重大工作进一步抓紧抓好。一是要加强对自然灾害孕育、发生、发展、演变、时空分布等规律和致灾机理的研究,为科学预测和预防自然灾害提供理论依据;二是要加强自然灾害监测和预警能力建设,在完善有气象、水文、地震、海洋、环境等监测站网的基础上,增加监测密度,提升监测水平,构建自然灾害立体监测体系,建立灾害监测—研究—预警预报网络体系。”

胡锦涛总书记的重要讲话给我们的地震预测研究工作指明了方向。

目前地震观测台站地震仪所记录到的异常曲线,对于确定地震发生的时间、地点、深度、强度是有效的,但它未能提前作出预报。

国外有些地震地质工作者认为地震不可能预测,是因为他们对于地球物理场的了解不那么清楚,对于地下水和自然电位临震异常场之间的关系尚未进行深入研究。地震(地质)工作者,对地震有关的地质现象进行研究,但由于地震前后地下所发生的情况看不见、摸不着,地震周期比较长,各个地震区的地质情况多变复杂,因此,地震预测预报成为世界性科学难题,至今尚未解决。

2. 地球物理异常场

仇勇海同志对地球物理勘探中的自然电场法进行了长期、深入的研究。1989年,仇勇海率领大学本科生,曾对与地震预报有关的“土地电”机理进行了初步探索,1995年发表了两篇有关自然电位与地震预测的论文。1995年7月22日甘肃永登发生5.8级地震以后,在甘肃白银有色金属公司地质队现场进行了自然电位预测地震的观测工作。

中国已经积累的地震资料比任何国家都丰富,把这些宝贵的地震资料开发并利用起来,建立具有中国特色的地震学、地形变、地下水、自然电位、地应力综合预测预报观测系统,完全可能解决地震预测预警预报问题。

在地球物理勘探中,由于磁黄铁矿、磁铁矿含有磁性,因此,可以采用磁法勘探方法来寻找这一类磁性矿体;磁力仪,实质上是一个高灵敏度的磁秤,在磁性地质体产生磁场的作用下,磁针就发生偏转,我们可以从磁针的偏转程度确定磁异常,从而解决地下磁性地质体的埋深、规模及产状等问题。

由于钛铁矿密度比较高,而石棉矿的密度比较低,因此,利用勘探对象与围岩的密度差异,采用重力勘探可以寻找钛铁矿、石棉矿。由于重力异常中蕴含着较多的地质内容,这一特点使重力资料在地质工作中得到广泛的应用,特别是对于了解钻探所达不到的深部地壳结构,重力资料具有特殊的意义。结晶基岩的密度通常为 $2.7 \sim 2.8 \text{ g/cm}^3$,而沉积岩的密度为 $2.5 \sim 2.7 \text{ g/cm}^3$ 。在基底密度较为均匀的条件下,根据重力资料可以圈定基底的隆起或坳陷。我国的松辽盆地、华北平原覆盖层的厚度都可以通过重力异常来确定。

导线中靠电子移动传导电流,只要导线两端存在电位差,在接通电源的一瞬间,导线中就产生了传导电流。由于金属硫化矿(半导体)的导电性良好,所以采用电法勘探中的激发极化法或电阻率法,可以寻找多金属硫化矿体。岩石孔隙、裂隙中的水溶液是离子导体,当断层破碎带中地下水含量比较丰富时,也可以产生电阻率法低阻异常。

在地质找矿中,特别是寻找覆盖层下的隐伏矿体,对于地质人员来说,同样是非常困难的。地下矿体看不见、摸不着,但是采用上述地球物理勘探方法,通过地球物理场的观测,完全有可能解决覆盖层下隐伏矿体的找矿问题。

地震地球物理工作者,则是通过地球物理场的研究分析来预测预报地震。

据有关报道,汶川地震后形成的断裂破碎带长度达到 300km,深度有 30km,局部地形最大高差可以达到正负 5m,相对于从地表到地下几十公里的地壳深处所有的密度不均匀体产生的重力异常而言,地震发生前后重力异常的变化实在太小了。唐山、海城等许多地震资料已经说明,由于地形形变产生的重力异常不过几十纳特,因地形变化产生的磁异常不过几十纳特,电阻率法在地震发生以前,通常情况下没有观测到明显的临震异常。

地震预测的实践已经证明,从地球物理探矿方法中移植到地震预测中的重力、地磁、电阻率等前兆观测方法,在地震发生以前并没有获得具有临震意义的异常,主要原因是地震发生以前地下岩石的“密度”、“磁性”、“电阻率”等岩石物理性质没有发生质的变化,而数量上的变化也极其微弱。因此,采用重力、地磁、电阻率等前兆方法来预测地震,仍然是相当困难的。能否取得比较好的效果,需要看在地震前后岩石是否存在显著的物理性质差异。

3. 自然电场法

地球物理勘探中的自然电场法是最简单的物探方法。自然电场法不需要供电,采用导线把两个不极化电极、电位差计连接起来,就可以观测到由于地下水迁移而产生的自然电位异常。

在地热资源的勘探中自然电场法已经得到成功应用,地热田正负异常中心相距 8km,说明异常源的深度是比较大的,在热泉上方观测到正自然电位异常。

我国著名地质学家李四光先生生前非常关心地震预报问题,发表了一系列讲话,他始终认为地震是可以预测预报的。

地球物理勘探的老前辈顾功叙先生很早就指出,在微弱应力作用下,地下水就要发生迁移。实践已经证明,几乎每次地震都有强烈的地下水活动。

现代深部钻探已经达到 12km,证明深部有地下水。地震通常发生在深大断裂带或其附

近,因为深大断裂带的岩石比较破碎,并且充满了地下水。

(1) 双电层形变形成流动电位。

绝大部分岩石具有负胶体性质。岩石表面吸附负离子,构成了紧密双电层,而正离子分布在扩散双电层中。地下水通过具有负胶体性质的岩石颗粒时,固液相界面的双电层发生形变,分布在扩散双电层中的正水化离子发生位移,形成了一个微电偶极子,无数的电偶极子微电场叠加的结果,形成了流动电位。对于微裂隙、孔隙而言,其固相可以看作许多岩石颗粒的集合体,因而地下水的迁移,使得固相表面分散层中的正水化离子位移,同样形成了无数的电偶极子。

正如导线传导电流那样,由于电子导体中有无数的自由电子,只要导线两端存在电位差,那么接通电源的瞬间就产生了传导电流,并不是导体一端的自由电子移动到导体的另一端;在裂隙、孔隙中的地下水,只要存在水的压力差,无数条无限长的地下水“管道”中的离子导体要定向迁移,因而,人们在地面观测到的脉冲自然电位临震异常,是地下水受微弱应力作用的结果。地下水在微弱应力作用下发生迁移,地表观测到的临震自然电位异常与深部微弱应力变化密切相关。所以,自然电位临震异常灵敏度特别高。

(2) 岩层局部破裂或构造力变化使岩层发生弹性回跳。

地壳物质和其物理性质研究结果表明,在地下 5~10km 的地方,围压为 1.3~2.7kPa,温度为 200~350℃。在地下几公里深度的地下水,在构造压力的作用下,该深度上的地下水可以通过裂隙流向地表。

地震中弹性回跳学说的基本概念是:由于地壳的运动,使得岩层中积累应力,产生形变。

在高温、高压的情况下,岩石已经不像在地表那样容易破碎,而成为半柔性物质。在地震孕育初期,岩块、岩层发生弹性形变,就是当应力去掉时,物体立即恢复它原来的形状和大小。每个物体都有一个应力极限,称为弹性极限,在此极限内,形变与应力成正比。

当弹性应力积累到超过岩石的强度时,岩块、岩层就会发生破裂。这时,受力形变的岩块、岩层迅速弹回平衡位置,地层中积累的能量以弹性波形式释放出来,引起地壳振动,可见,是断裂错动引起了地震。

地层中积累的能量以弹性波形式释放出来,并不是一次完成的。当弹性应力积累到足够高的强度,但是还没有超过岩石的全面破裂强度时,由于在某种因素的作用下,岩层发生局部破裂或者外力(构造力)发生变化。岩块、岩层局部破裂或在外力减小的情况下,岩块、岩层中积累的应力释放出一部分,发生弹性回跳,在该情况下,对地震比较敏感的地应力、地下水位、自然电位等地震前兆物理观测参数就会发生急剧变化,因此,人们可以在地震发生之前观测到一大二跳脉冲形状的地应力、地下水位、自然电位临震异常曲线。

(3) 地下水强烈活动诱发地震。

距广东省河源市仅 6km 的新丰江水库大坝高 124m,1959 年开始蓄水,1962 年 3 月 19 日发生 6.1 级地震(水位高 110.5m),震中位置在大坝下游 1.1km,震源深度约 5km。1967 年 12 月 11 日,印度的柯依纳水库发生 6.5 级地震,水库大坝高 103m,震中位置在大坝南 3km,震源深度约 5km,1962 年开始蓄水后已经发生 450 次地震。赞比亚卡里巴水库 1963 年发生 6.1 级地震。希腊克里马斯塔水库 1966 年发生 6.3 级地震。

向地下注水而引发的地震,被称为注水地震。20 世纪 60 年代美国科罗拉多州丹佛附近的洛杉矶兵工厂向 3 614m 的深井注入废水,发生了 5.5 级地震,当停止注水,井孔附近的地

震活动停止了。

水库蓄水或向地下注水后,地壳重力均衡被破坏,不仅增大了岩块、岩层的应力,而且会有水渗透到水库或注水点附近的断层裂缝中。对于新鲜断裂面而言,水是润滑剂,水的存在使得断层面的摩擦力降低,从而诱发地震。

由于外力变化导致岩层应力变化,岩块、岩层发生弹性回跳是地下水及自然电位临震脉冲异常的成因;由于在孕震晚期震源处的岩块、岩层于不稳定状态,而地下水活动可以诱发地震,因此,地下水的活动确实有可能对地震的发生起了触发作用。

4. 地震预报指日可待

在海城、唐山、松潘、盐源、道孚、龙陵等地震前都观测到了一大二跳脉冲形态的自然电位临震异常曲线。临震脉冲形态的自然电位(自然电流)异常,在海城、松潘、盐源、龙陵等地震预报中发挥了积极作用。特别是在许多次地震发生前几天及前几个小时的临震异常对于地震预报具有指导意义。

在1976年发生松潘—平武地震以前,位于松潘—平武南部160 km的汶川及茂汶、宝兴、芦山、成都等地观测到了土地电中长期异常;在距离松潘—平武地震震中360 km的康定中学及南坪县、绵竹、理县、邛崃、彭县等地观测到了土地电短期异常;在眉山、绵竹、大邑、邛崃、温江等地观测到了土地电临震异常。

有资料表明,2008年发生汶川地震之前一个月,江油县武都镇白衣乡多次出现井水突然升高或突然降低等情况;在汶川地震发生之前几个小时,当地的居民在涪江中游泳,曾经感觉到涪江江水忽凉忽热。

在实验室条件下已经观测到流动电位。大地是天然的实验室,几乎所有的地震都伴随地下水强烈活动,根据临震自然电位异常曲线,结合地应力、地下水等其他前兆观测资料,预测预报地震是完全可能的。

由于地块周围断裂、断层中地下水的迁移,形成了流动电位,人们在地震发生之前观测到的自然电位与地下水的迁移密切相关,而断裂、断层是地下水的迁移的通道。因此,人们在地表观测到的自然电位异常与地下断裂、断层所受到的应力有关,即与地震有关,它们绝不是没有规律的“电扰动”。理论分析是否正确有待实践检验,但根据自然电位曲线临震脉冲异常特征来预测地震是可行的,地震预报指日可待。

本书重点介绍了海城、唐山、松潘、盐源等地震前后地震地质工作者预测预报地震的经验或教训,详细介绍了在许多次地震中的土地电实际观测资料;进一步引用了地块、断裂、断层、地下水等地震地质资料;探讨了与地震有关的自然电场形成机理,并对自然电场法预测地震的方法技术、若干问题和科学价值作了讨论。

在汶川地震发生后编写《自然电场法预测地震》一书不是马后炮,目的是希望在我国华北、西北、西南、台湾等地震频发地区,尽早采用自然电场法进行地震预测,因为自然电场法对于深部地下水的迁移非常敏感,有可能在地震发生以前取得短期异常和临震异常,进而结合地下水位、地应力等综合资料,用于预测地震发生的时间和地点。

承蒙中南大学信息物理工程学院何继善教授(中国工程院院士),温佩琳教授,程方道教授,地学与环境工程学院戴塔根教授的指导和支持,在此表示衷心感谢。

仇勇海

目 录

1 自然电场法	(1)
1.1 基础理论	(1)
1.1.1 导体	(1)
1.1.2 流动电位	(4)
1.2 自然电场法	(9)
1.2.1 电子导体的自然极化机理	(9)
1.2.2 离子导体的自然极化机理	(10)
1.2.3 随时间变化的自然电场	(13)
2 地震预测实例	(16)
2.1 海城地震	(16)
2.1.1 地震危险性的估计	(17)
2.1.2 中期地震趋势的研究	(18)
2.1.3 短期地震趋势的判断	(19)
2.1.4 临震预报	(21)
2.1.5 自然电位异常场	(22)
2.2 唐山地震	(29)
2.2.1 历史回顾	(29)
2.2.2 自然电位异常场	(30)
2.3 松潘地震	(34)
2.3.1 地震区地质构造条件和地震活动	(34)
2.3.2 地震预报情况	(38)
2.3.3 地震前兆特征	(42)
2.3.4 自然电位异常场	(44)
2.4 盐源地震土地电异常	(49)
2.5 龙陵地震土地电异常	(51)
2.6 道孚地震土地电异常	(58)
2.7 异常的可靠性	(60)
3 临震自然电位异常的解释	(66)
3.1 构造块体与活动断裂	(66)

3.1.1	西南地区	(66)
3.1.2	华北地区	(79)
3.2	地壳形变	(86)
3.2.1	唐山地震区	(86)
3.2.2	邢台地震区	(88)
3.3	断层与地裂缝	(90)
3.3.1	断层	(90)
3.3.2	地裂缝	(91)
3.4	地下水	(99)
3.4.1	唐山地震区	(99)
3.4.2	海城地震区	(114)
3.5	临震自然电位异常的解释	(122)
3.5.1	地震预报	(122)
3.5.2	地震频发带与成矿带	(123)
3.5.3	临震自然电位异常的成因	(129)
4	自然电位观测技术	(138)
4.1	布设台址	(138)
4.2	观测自然电位	(139)
4.3	问题讨论	(143)
5	科学价值	(146)
5.1	地应力	(147)
5.2	地震活动性	(150)
5.3	地壳形变	(153)
5.4	重力	(154)
5.5	地磁	(158)
5.6	电阻率	(162)
5.7	自然电位	(177)
后 记		(199)
参考文献		(201)
附录一	地震预报管理条例	(204)
附录二	有关地震的早期文献索引	(207)
附录三	关于地震预报的评论	(212)

1. 自然电场法

1.1 基础理论

1.1.1 导体

能导电的物质称为导体。进行自然电场研究时必然涉及到导体,因此,在讨论自然电场之前,应当首先对导体的类别和性质有所了解。

有些导体依靠其中的电子传送电流,可称之为电子导体或第一类导体。金属、石墨、大部分金属硫化物和部分金属氧化物都属于电子导体。半导体可以分为依靠电子导电的N型半导体与依靠空穴导电的P型半导体。对于P型半导体,表面看来,似乎是荷正电的空穴在移动着以传导电流,但其实质仍然是电子的移动。所以说,金属硫化物和某些氧化物,虽具有半导体性质,但也属于电子导体。

另一类导体是依靠离子的移动来完成其导电任务的,它们被称为离子导体或第二类导体,例如水及以水为溶剂的电解质溶液、熔融电解质和固体电解质等。

在地震地质条件下,围岩中的传导电流主要是以围岩孔隙、裂隙中的水溶液电解质为载体。因而了解电解质及水的基本性质及其导电机理是有必要的^[1]。

能在溶液中形成可以自由移动的离子的物质称为电解质溶液。

根据电解质溶液的性质,通常将它们分为两类。除了水溶液电解质之外,熔盐也叫做液态电解质。水溶液是常温下稳定的液体,熔盐是高温下的电解质溶液。

当两种外壳层电子状态截然不同的粒子充分接近时,例如电离能很小的碱金属和碱土金属原子和电子亲和能很大的非金属卤族或氧族的原子相接近时,由于电子移动,非满壳层结构的中性原子变成了满壳层结构的离子,形成了离子化合物,如NaCl。

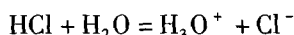
在离子化合物中,正负离子之间有很强的静电引力,所以要使离子能够自由移动,就必须施加外力。

对离子晶体加热时,加剧了离子的热振动。当离子的热振动超过了晶体中离子之间的相互作用力时,离子的有规则排列被破坏,晶体被熔化。离子化合物在高温下熔化后,就存在大量能自由移动的离子,所以成为电的良好导体。

如果把离子化合物置于介电常数很大的极性溶剂之中,例如水的介电常数约为80,且水是极性分子,由于正负离子之间的吸引力在水中可以减小80倍,因而由于其本身的热振动和极性水分子的吸引,离子化合物极易溶解于水而成为正负水化离子。毫无疑问,NaCl等水溶液导电性良好。

对于非金属单质的分子和由元素电负性相差较小的物质所形成的分子,由于共用电子对的存在而形成了共价化合价,如HCl、SiO₂,共价化合物在固态时都形成分子晶体,在原子晶

格的结点上都排列着中性原子,原子间以共价键相联系。HCl 系共价化合物,具有较大偶极矩,在它与水相互作用后也可形成离子:



SiO_2 水解形成硅酸,进一步电离为 H^+ 、 HSiO_3^- 、 SiO_3^{2-} 离子。

目前应用最广泛的离子导体是电解质水溶液。

根据电解质溶液理论,电解质在溶液中所处的状态,可分为缔合式和非缔合式电解质两类。在溶液中的溶质全部以单个的自由离子形式存在时称为非缔合式电解质;在溶液中的溶质除了单个的自由离子之外,还存在着以化学键结合的未电离的分子,或者是由两个或两个以上的离子靠静电作用而形成的离子对,该电解质称为缔合式电解质。

溶于水的碱土金属、碱金属的卤化物和无机酸的稀溶液都属于非缔合式电解质。缔合式与非缔合式电解质的划分并无截然界限。NaCl 水溶液在浓度很稀时是非缔合电解质,在 $0.1 \sim 1 \text{ mol/L}$ 的浓度范围内,约有 20% 的正负离子呈离子对的形式出现,因而在浓溶液中就列为缔合式电解质。

根据溶质与溶剂形成溶液时溶质电离度的大小,电解质又分为强电解质与弱电解质。一般电离度大于 30% 的电解质为强电解质,电离度小于 3% 者为弱电解质。但这种分类法,只是为了讨论问题方便,并不能反映出电解质的本质。因为同一电解质在不同的溶剂及不同浓度的溶质中,其性质可能发生较大的变化。例如:稀硫酸是强电解质,浓硫酸是弱电解质;盐酸在水中是强电解质,在有机溶剂中是弱电解质。

在实际的地电条件下,由于水溶液中的离子浓度较稀,因而强酸、强碱、盐类的稀溶液可视为强电解质,而弱酸、弱碱则形成弱电解质。有机溶剂的影响可不予考虑。

在化学中重点讨论的电解质溶液的性质主要有两类:一类是静态的,它涉及许多热力学函数的变化,如电化学位等问题,另一类是动态的,如离子的扩散、电导等,这主要与离子在溶液中运动的性质有关。如果在宏观上确实出现了离子从一处转移到另一处的现象,则形成了离子流。由于离子既有质量又有电荷,那么这种流动必将产生一个重要的效应,即引起物质的转移又发生电荷的迁移。这两种变化均是我们十分关注的问题。

在外电场的作用下,溶液中的离子在电场力的推动下进行的运动称为电迁移。正离子向阴极迁移,负离子向阳极迁移,因为负离子向阳极电迁移所起的导电作用与正离子向阴极的电迁移相当,它们的导电效果相同。

离子是带电实体,水是极性分子,带电离子与偶极水分子之间必然要发生作用。

离子进入水中后,破坏了原有的液态水结构。一定数量的偶极分子在离子周围定向排列,使得自由的水分子减少了。紧靠离子的一部分水分子能与离子一起移动,相应也增大了离子的体积。从而改变了电解质的静态性质(如活度系数)和动态性质(如电导)。通常将这种由于离子在水中的出现而引起的结构上的总变化称为离子水化。离子周围存在着一个对水分子有明显电场作用的空间,在这个空间内含有的水分子数称为离子水化数。

溶液中紧靠着离子的第一层水分子与离子结合得比较牢固,由于离子和水偶极子之间存在强大的电场作用力,因而第一层水分子失去平动自由度,在外电场作用下,这一层水分子和离子一起移动,水分子的数目不受温度影响,这种水化作用称为化学水化或原水化。

第一层以外的水分子也受到离子的吸引作用。使水的原有结构遭到破坏。由于离子与水分子之间的距离增大,引力减小,因而与离子之间的联系比较松懈。这部分水分子的水化作

用称为物理水化或二级水化。对于物理水化来说, 温度对它的影响较大, 因而水化数是变化的。

由于物理水化的数目是可以变化的。所以通常所说的离子水化数都是指与离子紧密结合、并有随离子一起移动的有效水分子数, 即第一层水分子的原水化数。

从概念上讲, 人们常把离子水化的总结果形象地用水化膜来表示。由于离子的热运动, 使得它在某些水分子附近停留的时间并不长, 即离子每到一处都要建立新的水化膜。因此水化数是一个动态特征, 其中的水分子是可能变换的。

表 1-1 列出了不同实验和理论计算所得出的某些离子的水化数资料。

通过水化离子的介绍, 水溶液中 H^+ , OH^- 离子的反常电导可以得到解释。

各种离子在水溶液中都是以水化离子的形式存在的。水中的 H^+ 总是以 H_3O^+ 和 $H_9O_4^+$ 的形式出现。光秃的 H^+ 离子出现的几率仅约 10^{-150} 。

在外电场作用下, H_3O^+ 向阴极迁移, 其运动的方式是 H^+ 离子从一个 H_3O^+ 水化离子向邻近的水分子转移(图 1-1)。由于水分子中 $H-O-H$ 三个原子不在一条直线上, 而是成 105° 的角, 所以 H_3O^+ 失去氢离子成为水分子后, 必须旋转一定角度, 才能再次接纳 H^+ 离子而形成 H_3O^+ 水化离子, H^+ 离子的转移和水分子的旋转机理, 使 H^+ 离子能很迅速地被传递而前进, 所以 H^+ 离子的淌度比其他离子大得多。

OH^- 离子的淌度较其他离子淌度也大得多。由于 OH^- 离子高度水化, 在外电场作用下, 发生类似 H^+ 离子的电迁移过程, 因而在碱性水溶液体系中其导电性良好。

表 1-1 不同方法测定及计算的离子水化数

离 子	压缩系数法	淌度法	水化熵法	理论计算
Li^+	5 ~ 6	6	5	6
Na^+	6 ~ 7	2 ~ 4	4	5
Mg^{2+}	16	14	13	
Ca^{2+}	7.5 ~ 10.5	10		
Zn^{2+}		10 ~ 12.5	12	
Cd^{2+}		10 ~ 12.5	11	
Fe^{2+}		10 ~ 12.5	12	
Cu^{2+}		10 ~ 12.5	12	
Pb^{2+}		4 ~ 7.5	8	
K^+	6 ~ 7		3	3
F^-	2		5	5
Cl^-	0.1	0.9	3	3
Br^-	0	0.6	2	2
I^-	0	0.2	1	0

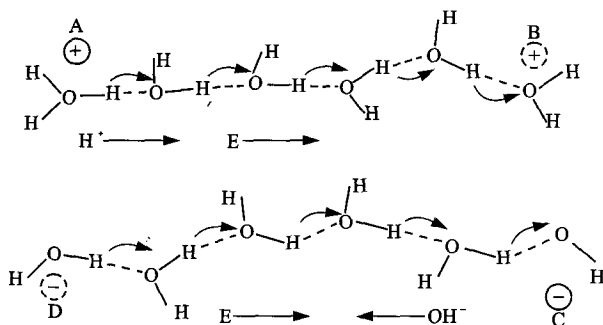


图 1-1 H^+ 离子(A→B)和 OH^- 离子(C→D)的导电机理示意图

1.1.2 流动电位

当固相与液相发生相对运动时,会引起一些有趣的电现象,例如电渗、电泳、流动电位、沉降电位,它们统称为电动现象,电渗、流动电位在物探中获得了广泛应用。

1. 电动现象

电渗和电泳现象是俄国科学家列依斯于 19 世纪初发现的。它的实验装置如图 1-2 所示。列依斯将两根玻璃管插到很潮湿的粘土里,玻璃管中装入洗净的细砂,然后注入水并插上 A、B 电极。接通电源一段时间后,发现插入 B 极的玻璃管中水面上升,而粘土微粒朝正极的 A 极方向移动, A 极下部的水层变得混浊。后来的实验证明,不仅粘土,在多孔瓷片、毛细管中也可能观察到类似的现象。

在外电场作用下,液体介质通过固定不动的多孔固体作定向运动的现象叫电渗。在图 1-2 中,由于水溶液中的水化正、负离子在电场作用下进行电迁移,通常阳离子的水化能力比阴离子大得多,所以水化 H^+ 离子在 B 极发生还原反应之前必须脱去水分子,因而 B 极的玻璃管中液面上升。

在外电场作用下,溶胶中的带电固体微粒在液体介质中向带异性电荷的电极定向运动的现象叫电泳。电泳现象说明悬浮在液体中的胶体粒子带电。例如,图 1-2 中粘土微粒向电源正极迁移,说明粘土胶粒带负电荷。

电渗和电泳都是在电场作用下,相接触的固体与液体间发生相对运动的电现象,只不过电泳中观察到的是固体胶粒的运动,在电渗中则是固体不动而液体运动。

电动现象产生的实质在于固体粒子与水溶液的固液相界面形成了双电层结构,固相表面吸附的离子与扩散层中的离子所带电荷符号相反,因而在电场作用下表现出了电渗或电泳现象。

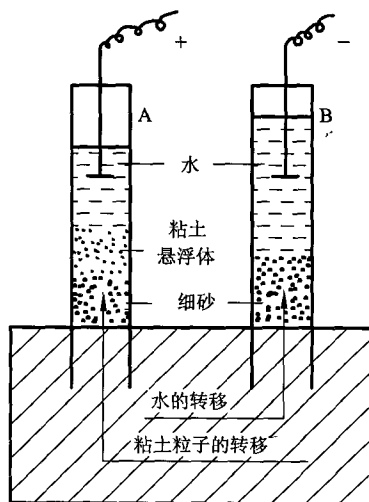
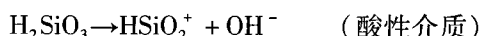
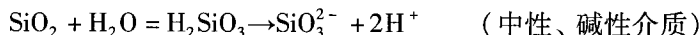


图 1-2 列依斯试验示意图

2. 界面双电层的形成

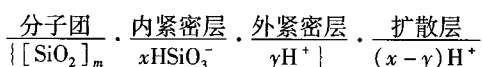
在自然界中,胶体矿物很普遍。蛋白石、褐铁矿、孔雀石、硅孔雀石、石英、软锰矿、萤石、方解石、菱镁矿、大多数硫化矿物、粘土矿物、腐植质等等都是胶体。Si, Al, Fe, Ti, Mn 等元素所形成的硅酸盐及其他化合物,在水中的溶解度都很小,都比较容易形成胶体矿物。

胶体的主要性质之一是胶体带电,带电的直接原因是胶体具有吸附特性。胶体是由许多正、负离子组成的,它本身含有可离解的基团。 SiO_2 在通常情况下具有负胶体性质。 SiO_2 水解可形成 H_2SiO_3 , 它可以进一步电离成 H^+ , HSiO_3^- 等:



如果 SiO_2 吸附了 HSiO_3^- , 则它表面带负电, H^+ 分布在紧密层与扩散层中; 如果 SiO_2 吸附了 HSiO_2^+ , 则它表面带正电, OH^- 分布在紧密层与扩散层中。胶体粒子吸附离子的选择性尚不清楚, 但胶体往往吸附与它有共同元素或性质相似的离子。

SiO_2 的双电层结构与 As_2S_3 的双电层结构一样, 可用以下通式及图 1-3 表示。



胶体粒子由成千上万个阴、阳离子组成。固相表面的离子与其内部离子所受到的作用力不同。表面上的离子有剩余价力存在, 具有过剩的能量, 即表面能, 因而固液相接触时, 它就要吸附液相中的离子到其表面以降低其表面能。

岩石主要由许多种硅酸盐矿物、硅铝酸盐矿物和石英等组成。造岩矿物固液相界面所形成的吸附双电层的成因是多种多样的, 但是矿物的离解、水解、置换、选择性吸附是双电层形成的主要原因。胶体带电的原因归结如下:

(1) 胶体质粒的表面离解出一种离子而留下另一种离子所带的电荷, 如硅胶表面的 H_2SiO_3 离解出 H^+ , 余下 HSiO_3^- 或 SiO_3^{2-} 带负电。

(2) 许多无机胶体的质点是晶质的, 表面键性未饱和, 因而有过剩的正电荷或负电荷, 如 CaCO_3 。

(3) 异价类质同象置换的结果产生了过剩的负电荷, 如粘土矿物。

(4) 胶核因要降低其表面能而选择吸附与其本身有共同元素或性质相近的离子, 例如 As_2S_3 吸附 S^{2-} , HS^- 而带负电。

吸附阳离子的称为正胶体, 吸附阴离子的称为负胶体。

在电动现象中, 当固液相发生相对运动时, 分散层电位通常用 ζ 表示, ζ 为电动电位。

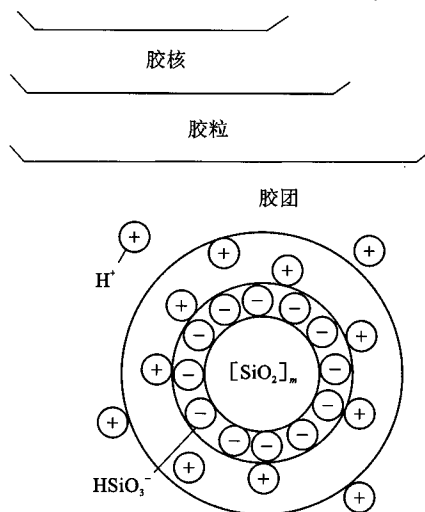


图 1-3 SiO_2 胶团示意图

电渗的公式为：

$$Q = \frac{\varepsilon I \zeta}{4\pi\eta\lambda}$$

式中 Q 为液体流过毛细管的流量， I 为通过二电极间的电流， η 为液体的粘度， λ 系液体介质的电导率， ε 为液体介质介电常数。流过毛细管的流量 Q 可以根据玻璃管中液面移动速度 v 和玻璃管中截面 A 求得：

$$Q = vA \quad (\text{cm}^3/\text{s})$$

因而 ζ 电位为

$$\zeta = \frac{4\pi\eta\lambda vA}{\varepsilon I}$$

于是，由液体的流量，电导率、粘度、电流可求出 ζ 电位。大多数造岩矿物的 ζ 电位都在几十毫伏的范围。

实验证实，胶体粒子的电泳速度与普通水溶液中离子的电迁移速度的数量级基本相同。由此可知，由于胶粒的质量和体积比普通离子大得多，因此胶粒必定带有大量的电荷。

3. 流动电位与沉降电位

造岩矿物固液相界面形成了吸附双电层，在电场作用下产生了电泳和电渗的电动现象。那么，在外力作用下使固液相发生相对运动，能形成电场吗？产生了电流吗？前者的结论是肯定的，后者的情况比较复杂。

奎克在 1861 年发现，若用压力将液体挤过毛细管或粉末压成的多孔塞，则在毛细管或塞的两端产生了电位差，此即电渗的反过程，称为流动电位。1880 年他又发现电泳的反过程，粉末（胶粒）在液相中下坠，可以在液体中产生电势降，此即沉降电位，或称多恩效应。

四种电动现象有如下关系：

外电场引起运动 $\left\{ \begin{array}{lll} \text{电渗} & \text{质点静止液体流动} & \text{流动电位} \\ \text{电泳} & \text{质点运动介质静止} & \text{沉降电位} \end{array} \right\} \text{运动产生电场}$

观测流动电位的实验室装置如图 1-4 所示。在直径为 10cm、长为 100cm 的圆柱筒内装有矿样，如细砂、粘土、石灰石矿粉等。实验前先从下部进水口进水，这样有利于除掉矿粉空隙中的空气；使矿样完全湿润；排除空气后从下部进水；测量两甘汞电极之间的电位差^[1]。

电渗和流动电位可以用同一公式来描述：

$$\frac{Q}{I} = \frac{u}{p} = \frac{\varepsilon \zeta}{4\pi\eta\lambda}$$

单位电流强度产生的电渗流量（电渗时）与单位压力强度产生的电位差（反电渗时）相当。因而：

$$u = \frac{\varepsilon p \zeta}{4\pi\eta\lambda}$$

知道了有关参数后，可以求出 ζ 电位：

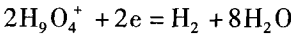
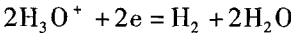
$$\zeta = \frac{4\pi\eta\lambda u}{\varepsilon p}$$

用湘江中细砂所测实验结果表明砂子具有负胶体性质，扩散层中的正水化离子随水流向上位移，由于下端部的甘汞电极电位是零电位，因而观测到正异常。

该实验结果说明，在 10min 至半个小时的时间里，电场已趋于稳定，即积累电荷不会无限地增多。当停止供水后，在几分钟之内就衰减为零。因此，观测到的稳定的流动电位，是压力 p

与电场作用力 E 动态平衡的结果。

如果用细砂子(负胶体)作试样, A 接电源正极, B 接电源负极, 接通直流电源后, 水溶液中的正水化离子在电场作用下向负极迁移, 并在阴极发生还原反应:



所以 B 极处水越来越多。由于外电源的作用, 构成了电路, 电极反应把电能转化成了化学能, 如图 1-5(a) 所示。

如果用压力将液体挤过多孔介质, 如图 1-5(b) 所示, 液流使胶粒扩散层中的反电离子位移, 即胶粒的双电层发生形变。与此同时, 在液流的流入端与流出端分别积累了负、正积累电荷, 它们所建立的电场与液流方向相反, 当电场产生的作用力 E 和水压力 p 达到动态平衡时, 毛细管两端的电位差即称为流动电位。

对于多孔介质中的水化离子来说, 例如 H_3O^+ 或者 H_9O_4^+ 在达到动态平衡时, 液流压力 p 使 H_3O^+ 向下运动, 而电场 E 则使 H^+ 离子向上运动, 所以, H_3O^+ 中的水分子可以调换, 但整个体系中的带点质点都有一定的体分布。因此, 我们不能只注意到电场作用力的存在, 也应该注意到压力 p 的作用。如果逆流而上

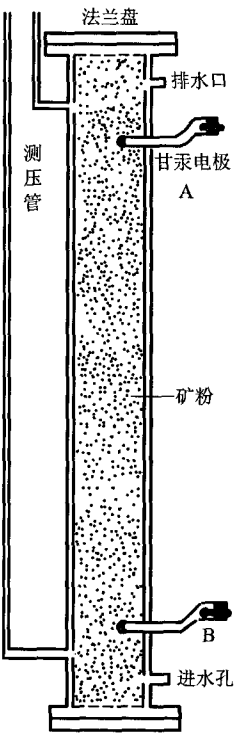


图 1-4 流动电位测量装置

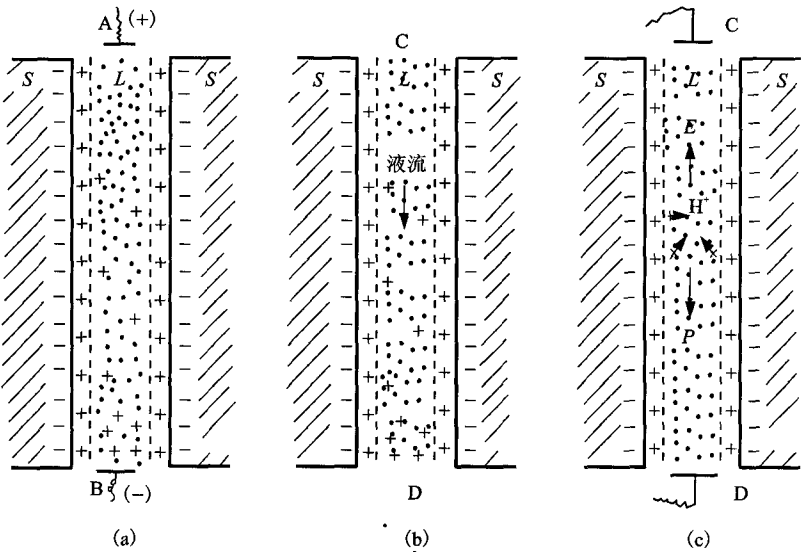


图 1-5 电渗与反电渗示意图

的船只, 当其向上游开的速度与水流向下游流动的速度相当时, 该船相对于岸来说, 处于静止状态。 H_3O^+ 或者 H_9O_4^+ 可以用 $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}^+$ 或者 $4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}^+$ 表示。

如果我们在图 1-5(c) 的 C、D 位置插上两根铜电极, 加入一些 CuSO_4 溶液, 用导线与微