

YANTU DIANHUAXUE DE LILUN JI SHIYAN YANJIU

岩土电化学的理论及试验研究

胡江春 著



煤炭工业出版社

岩土电化学的理论及试验研究

胡江春 著

煤炭工业出版社

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

岩土电化学的理论及试验研究/胡江春著. --北京:煤炭工业出版社, 2014

ISBN 978 - 7 - 5020 - 4416 - 9

I. ①岩… II. ①胡… III. ①岩土工程—电化学—研究
IV. ①TU4②O646

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 006294 号

煤炭工业出版社 出版
(北京市朝阳区芍药居 35 号 100029)
网址: www.cciph.com.cn
北京市郑庄宏伟印刷厂 印刷
新华书店北京发行所 发行

*

开本 $850\text{mm} \times 1168\text{mm}^{\frac{1}{32}}$ 印张 $7^{\frac{3}{8}}$
字数 184 千字 印数 1—1 000
2014 年 1 月第 1 版 2014 年 1 月第 1 次印刷
社内编号 7248 定价 20.00 元

版权所有 违者必究

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,本社负责调换

内 容 提 要

本书系统论述了岩土电化学的理论及试验研究。全书共分 8 章, 内容包括: 岩土地激发极化机理、激发极化模型、激发极化观察参数; 水泥土的激发极化特征; 岩石微裂纹的扩展机理、次级微裂纹对岩石力学性质的影响; 岩石阻抗谱界面特征、界面模型以及室内电化学阻抗谱试验; 岩石冻融损伤的电化学特征; 岩石阻抗谱的理论分析及拓扑结构。本书是作者近十年研究岩土电化学的总结, 内容丰富、资料翔实、方法先进、研究系统, 具有重要的理论价值和实践价值, 是国内外系统研究岩石阻抗谱特征和规律的专著。

本书可供煤炭、水利、矿山、铁道、交通、国防、冶金等系统的科技工作者及相关专业的高校师生、研究生学习参考。

前 言

岩土的电化学性质是从研究其电导率开始的,最初重点是研究直流电作用下的岩土电学性质,随着科学技术的发展及工程需要,逐渐开始研究变频电流下的岩土电化学响应。1912年,法国地球物理学家 Schlumberger 发现了激发极化现象并取得专利;1934年,Smith-Rose 观测到岩矿石的复电阻率性质;1941年,Cole 兄弟提出 Cole-Cole 模型,从此激发极化法走上定量研究的道路;1950年,I. S. Collett 和 H. O. Seigel 分别提出用不同频率交流电测量岩矿石激电的方法,激电法很快成为固体矿产勘探中主要的地球物理方法之一。

激电法在测试岩土激电特性时,采用发送电流和接收信号两部仪器组成。发送仪器将不同频率的电流向工程体供电,接收仪器接收不同频率的电位差,通过计算并显示视幅频率以及高低频电位差,并根据野外电极排列计算出高低频视电阻率。根据视幅频率和视电阻率,可以寻找矿产资源、地下水、查明工程构造或解决其他地质任务。激电法的好处是可以根据测量体的规模、电化学性质等调整供电电流和频率,使测量数据顺利完成,不足之处是漏掉很多有用的信息,达不到精细测量的要求。在此情况下,作者把电化学阻抗谱理论应用到岩土工程领域,利用电化学阻抗谱弛豫时间、等效电路元件等理论要点,测试分析岩土的电化学响应,研究岩土内部特征及变化规律,形成了岩土电化学的雏形。

本书的主要内容包括电化学基本理论,岩矿石的激发极化特性, Cole-Cole 模型,电化学阻抗谱理论,岩石界面特性及其阻抗谱代表的反应过程、表示方法、等效电路的理论分析及拓扑性

质及根据上述理论分别进行的水泥土激发极化、岩石电化学阻抗谱以及岩石冻融损伤阻抗谱测试。

本书对研究岩土材料内部特征及其变化有重要的现实意义,它可以弥补常规方法在检测岩土体内部结构上的不足,对分析检测岩土材料内部结构及变化、研究岩土工程的变形破坏以及岩土材料电化学改性方面都具有重要作用。

作者希望通过本书的出版,使更多的学者了解岩石的电化学性质,关注电化学阻抗谱法,把岩土电化学基础和应用技术的研究引向深入,并尽快把该方法推广应用。

本书的出版得到了国家自然科学基金(项目编号:51074196)、深部岩土力学与地下工程国家重点实验室开放基金(项目编号:SKLGDUEK0917)、河南省高校青年骨干教师资助计划项目(项目编号:2011GGJS-113)以及中原工学院学术专著出版基金的资助。

本书的撰写得到了中国矿业大学(北京)何满潮院士、孙晓明教授、杨晓杰教授的悉心指导和帮助,得到了国家自然科学基金委员会、深部岩土力学与地下工程国家重点实验室、中原工学院等单位的大力支持。郭志飏副教授、王炯博士、王红芳副教授,李晨、刘晓阳等硕士研究生为本书的编写提供了部分素材,在此向他们表示衷心感谢。

由于作者水平有限,加之有很多内容还需要今后进一步地深入研究探索,书中疏漏谬误之处在所难免,敬请读者不吝指正。

著 者

2013 年秋

目 录

1 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 岩石微裂纹的检测方法	2
1.3 岩土电化学的研究方法	11
2 岩土材料的激发极化特征	13
2.1 岩石的电磁性质	14
2.2 电化学基础	18
2.3 岩土的激发极化机理	28
2.4 岩土的激发极化模型	36
2.5 激发极化法的观测参数	43
2.6 水泥土的激发极化特征	47
2.7 本章小结	58
3 岩石裂纹的扩展机理	59
3.1 岩石裂纹的地质环境	60
3.2 岩石裂纹扩展的微观机制	71
3.3 岩石次级断裂裂纹的试验研究	78
3.4 岩石次级断裂裂纹的数值实验	87
3.5 本章小结	104
4 岩石电化学阻抗谱理论	105
4.1 电化学阻抗谱理论	105
4.2 多孔介质的阻抗谱研究	116
4.3 岩石微裂纹的电化学特征	126
4.4 本章小结	129

5	岩石电化学阻抗谱室内试验	130
5.1	试验装置	130
5.2	岩石的电化学阻抗谱特征	132
5.3	含隐性裂纹砂岩的电化学阻抗谱	140
5.4	含隐性裂纹泥岩的电化学阻抗谱	148
5.5	本章小结	158
6	岩石冻融损伤的电化学特征	159
6.1	岩石界面电现象	159
6.2	岩石冻融损伤的机理	161
6.3	砂岩冻融损伤的电化学特征	164
6.4	泥岩冻融损伤的电化学特征	182
6.5	本章小结	204
7	岩石阻抗谱的理论分析	205
7.1	岩石变频电流响应的物理模型	205
7.2	岩石变频电流响应的等效电路	205
7.3	岩石电化学阻抗谱体积弧的数学分析	209
7.4	本章小结	213
8	岩石电化学阻抗谱的拓扑性质	214
8.1	拓扑结构	214
8.2	拓扑等价	215
8.3	拓扑分离	216
8.4	本章小结	218
	参考文献	219

1 绪 论

1.1 引言

随着我国对矿产资源需求量的不断增长,矿石需求越来越大,矿井开采深度也逐渐增加,目前,我国已有大批矿井进入千米以下开采深度。随着开采深度的逐渐加深,深部岩体工程出现了很多不同于浅部工程的现象,如地应力复杂、应力水平高等。深部岩石次级裂纹和浅部岩石的次级裂纹相比,更容易影响到岩石的力学行为。这是因为处于深部环境的岩石在工程力扰动下,大的构造层次由于其裂缝宽、强度低,岩石首先在这一层次上开始变形破坏,在深部应力环境的持续作用下,低一级的构造层次也逐渐参与到岩石的变形破坏中。岩石埋藏越深,所处的应力环境越复杂,应力水平越高,参与岩石变形破坏的构造层次也越低。因此,研究深部岩石微裂纹及其对岩体工程变形破坏的影响,对解释深部岩体的力学特征具有重要意义。

检测岩石微裂纹特征的方法很多,但大多都局限于对岩石主断裂裂纹的检测和判断,不能检测次级裂纹或者不连通裂纹的特征,缺乏对这些裂纹扩展、连通的检测与实时监测。由于缺乏对岩石次级裂纹和不连通裂纹的研究,会影响深部岩石工程变形破坏的全面分析判断,从而使深部岩石工程的耐久性、长期稳定性缺乏分析判断的直接证据,由此引入电化学阻抗谱法研究岩石微裂纹特征。电化学阻抗谱技术是交流阻抗法的一种,是在某一直流极化条件下,以小振幅的正弦波电位(或电流)为扰动信号,研究电化学系统的交流阻抗随频率的变化关系。电化学阻抗谱法是频率域谱激电法的一个特例,其优势在于该技术小振幅的扰动

与体系响应之间近似成线性关系，对体系的影响很小，可以进行高精度测量。

电化学阻抗谱作为一种频率域的测量方法，可以测量得到频率范围很宽的阻抗谱，这比其他常规的电化学方法能得到更多的动力学信息和电极界面结构的信息。即使对于简单的系统，也可以从测得一个时间常数的阻抗谱中，在不同的频率范围得到有关从参比电极到工作电极之间的溶液电阻、电双层电容以及电极反应电阻的信息。

岩土电化学的基本思路是根据岩土材料的交流电响应特征，按照介质内部不同材料及其组成结构的交流电响应特征及其弛豫时间，建立物理模型，简化成为电学模型，进而建立起等效电路，数值模拟出整个电路的阻抗曲线，和实测曲线进行反复拟合和校正，最终得出符合材料真实特性的电学模型。依据实测结果计算出各个电学元件的参数和变化规律，按照各个电学元件代表的含义，得出岩土的内部特征及其变化规律。

1.2 岩石微裂纹的检测方法

材料损伤是引起材料微结构和某些宏观物理性能变化的原因，因此可以从微观和宏观两方面选择度量损伤的基准。微观方面可以选用孔隙数目、密度、面积、体积等；宏观方面可以选用弹性系数、屈服应力、伸长率、密度、电阻、超声波速和声发射率等，相对应这些度量损伤的基准，各种检测技术也蓬勃发展起来。总结现有的检测技术，岩石损伤的检测方法分直接检测法和间接检测法。

1.2.1 直接检测法

直接检测法中最直接的方法就是用金相学的方法直接检测岩石中各种损伤缺陷的数目、形状大小、分布形态、方位取向、裂纹特性以及各类损伤缺陷所占比例。

1. 显微镜切片法

1936年,何作霖把费氏旋转台介绍到中国以来,显微镜切片法作为金相学最基本的手段,广泛应用在岩土定名和微观成分、结构的鉴定中。显微镜切片法研究岩石的组构和岩石的宏观力学性质相结合在20世纪很长一段时间内仅限于构造地质学的范畴,局限于解释矿物的应力变形、韧性剪切带和韧性变形、古应力、岩石流变性等。摩尔圆在显微镜切片法中的成功应用,使该方法测量结论和岩石宏观力学性质联系日益紧密(刘瑞珣,2002)。

孟召平等(2000)基于沉积岩特征,在显微镜下对陆源碎屑岩的成分、碎屑颗粒粒径、胶结作用和胶结类型等进行定量统计,建立了微观结构与宏观力学性质之间的定量关系,认为碎屑岩中随着粒径大于0.03 mm(或小于 5ϕ)的碎屑颗粒含量的增加,岩石力学性质“包络线”上的值存在二次明显变化,表现为岩石力学性质跃变。同时,随着 ϕ 值的增大(或粒径减少),岩石力学性质包络线上的值逐渐增大到峰值强度和峰值刚度(粒径为 2.5ϕ)。达到峰值后,随着 ϕ 值的增大,岩石力学性质逐渐降低,呈现“粒径软化”特性,最后产生残余流动。

也有学者(苏现波等,2003)利用光学显微镜和扫描电镜,结合手标本和井下宏观观测,研究了煤体的脆-韧性变形标志,发现煤体在构造应力的作用下先后经历了脆性、脆-韧性和韧性变形阶段。脆性变形阶段以煤体破裂为主要特征,初期以格里菲斯裂隙为主,后期以剪性裂隙为主,偶尔见张性裂隙。处于脆-韧性变形阶段的煤体脆性和韧性变形的标志共存。典型韧性变形主要集中在糜棱煤中。或者(袁俊平等,2003)利用远距光学显微镜对膨胀土的裂隙进行定量分析,观测的图像经图像处理软件进行合适的灰度处理,计量裂隙所造成的暗色区域所占面积比例或灰度熵。认为裂隙图像的灰度熵可以较好地表征裂隙的发育发展程度,土体裂隙不发育,其灰度熵小,反之,土体裂隙越发育,其灰度熵越大。

在微观检测方面,葛修润等(2000)研制了岩石细观力学加载仪(YXJY-5T)。该仪器设备配装在光学体视显微镜下,可以观察岩样在加载过程中4个平面(岩石试样为长方形柱体)变形破坏的全过程,并获得岩样的应力-应变曲线和相对应的细观结构变化图像。

通过显微镜下岩石薄片的显微观测可知,岩石中的裂纹表面实际上是凸凹不平的,在围压增加引起裂纹闭合过程中一条裂纹可以变成几个,长度成倍减小但宽度变化不大,所以在垂直于层理面的方向 c/a (a 为硬币形裂纹半长轴的长度, c 为其半宽度)比值随围压增加而增大,另两个方向上的变化则明显不同。通过同时测量纵、横波速度,计算 c/a 比值,对样品中微裂纹的几何形态及空间分布方式作出定性和半定量的了解(刘斌等,2001)。在岩石动荷载下的微观结构研究方面,采用Hopkinson冲击装置(SHTB)进行了岩石的动态拉伸强度、动态拉伸断裂、静态拉伸强度、静态拉伸断裂情况下的拉伸破坏试验,并将这4种实验条件下的拉伸破坏试样沿纵剖面剖开,利用光学显微镜观察岩石纵剖面的破坏特征,得知岩石拉伸破坏所消耗的能量与岩石破坏时所形成的内部损伤有着十分密切的联系(喻勇等,1998)。也有采用带有微型加载装置的光学显微镜对砂岩进行了不同加载阶段的损伤裂纹分析(许江等,1986)。

虽然如此,但光学显微镜切片法是一种有害的检测方法,它的制样加剧了岩石的损伤,对最终结果造成影响。

2. 扫描电镜技术

直接检测法使用最多的是扫描电镜技术。自从将扫描电镜技术引入岩石损伤检测研究以来(Sprunt & Brace, 1974),已有许多这方面的研究报道。有利用扫描电镜检测花岗岩中应力诱发的裂纹扩展(Tappanier & Brace, 1976),也有研究花岗岩蠕变损伤过程中裂纹的生长和发展、损伤裂纹和应力间的相互关系等(Krang, 1980)。在国内,有对岩石在加载条件下的损伤断口进

行电镜分析（谢和平，1989），也有采用带有微型加载装置的扫描电镜分析了岩石微损伤的扩展机理（赵永红，1993；孙钧和凌建明，1992）。

这些研究有力地推动着岩石损伤检测的发展，特别是对解释岩石损伤机理起到了积极的推动作用。近期，随着计算机图像处理技术的发展，扫描电镜和计算机图像处理技术相结合，有可能使岩石损伤的电镜分析从定性向定量方向发展。

在研究岩石材料由于外力而引起的微观破坏时，获取与外力相关的微裂纹发展资料是至关重要的一步。由于直接用扫描电镜技术来精确得到这些信息至今仍然遇到不少困难，这使得间接的方法，如染色法（Alber M et al, 1999）、荧光显示法（Changsheng Liu et al, 2003；Xuli Fu et al, 1997）和表面复型法（刘国飞等，1999；李炼等，2002）等得到推广和应用。

3. 激光共聚焦扫描显微镜

激光共聚焦扫描显微镜（Laser Confocal Scanning Microscope）分析技术是20世纪80年代末90年代初兴起的一项新的光学显微测试方法。它具有放大倍数高（可达1万多倍）、分辨率高（为普通光学显微镜的1.4倍，可以获得高清晰度、高分辨率的直观像图）、制样要求低（由于采用共聚焦原理，凹凸不平的、薄厚不一的样品都可以做镜下观测分析，不仅可以清晰地观察到样品表面精细的结构，而且具有一定深度的穿透力，可深入观察到样品内部深层次的结构、构造，进行分层扫描和三维立体图像重建）等优点。已经被国内外广泛地应用于生物学、医学等科学领域，取得了极大的成功。

1847年，法国地质学家Delesse证明矿物在岩石中的体积密度可以从岩石的二维样本中来推估，即可由确定矿物质在岩石表面的相对面积来完成。根据以上理论，可以通过测量岩石二维平面的面孔率值，用以替代三维的孔隙度值。为了保证试验数据的真实性和正确性，选取孔隙分布均匀或较均匀的样品作为试验对

象,经过洗油处理后,并一样两送做氮孔隙度测定和铸体薄片的视孔隙度测定。该理论使激光共聚焦扫描显微镜在岩石微裂纹检测上发挥更大的作用。

该技术集显微技术、高速激光扫描和图像处理技术为一体,具有放大倍数较高、制样要求低、有一定深度的穿透力等特性。用于研究储集岩的孔隙结构,可以获得高清晰度、高分辨率的直观像图。通过利用激光共聚焦扫描显微镜,对铸入荧光充填剂的砂岩薄片、光片进行二维扫描,从而获取岩石中孔隙分布的二维图像,并用随机的图像分析软件,对图像的不同灰度进行定量的统计和计算,最终获得岩石孔隙结构的二维孔隙结构图像及面孔率值,为了区别于孔隙度和面孔率值,称之为视孔隙度。

该技术具有以下优点:

(1) 样品用量较少(如岩屑)。

(2) 可直观地显示孔隙的形态、分布特征,并直接进行相关孔隙参数的精确测量、统计。

(3) 用铸体薄片样品就可以得到相近的孔隙度值,优于肉眼面孔率值的测定,尤其在微孔隙的测定上显出其独特的优势。

4. 激光全息干涉法

激光全息干涉法是利用光学原理,将记录过程的全息底片原位显影,定影处理后,就得到具体有振幅透射率的全息图。用原参考光和原物光分别照射全息图与物体全息图的衍射虚像将与物体完全重合,此时不出现任何干涉条纹。若物体产生微小变形,则在再现像上出现一组因物体的形变或位移引起的干涉条纹。因此,采用改变岩石的受力状态使实时干涉条纹发生变化来研究岩石的变形和破坏特征。

将实时激光全息干涉光路布置与岩石力学压剪加载装置组构成光学-力学最优匹配测量系统,通过数据图像采集系统,实时动态捕获了压剪应力作用下花岗岩岩样压剪耦合破坏全过程的实时全息干涉图(刘冬梅等,2003,2004);根据全息干涉条纹解

释原理和图像处理计算, 试样表面动态干涉条纹的分布与移动规律高精度直观地揭示了岩石压剪耦合破坏过程中局部变形场分布、微破裂微裂纹的演化路径与速率以及岩石失稳破裂的力学性状。

虽然直接检测法可以直观、形象地显示和检测岩土等固体材料的损伤状态, 但是这种方法仅限于平面测量, 不能有效地检测材料的三维损伤情况, 在应用中受到诸多限制。

1.2.2 间接检测法

间接检测法是通过一定的物理假设去建立岩石的宏观物理量与损伤变量之间的关系。

1. 质量密度变化检测法

密度和容重的变化可以从某种程度上反映材料的损伤, 所以可从材料质量密度的变化寻求损伤材料密度变化和损伤变量的关系。

损伤变量和质量密度有如下关系

$$D = (1 - \rho'/\rho)^{2/3} \quad (1-1)$$

式中, D 为损伤变量; ρ 为无损状态时材料的质量密度; ρ' 为损伤状态时材料的质量密度。质量密度变化检测法的原理比较简单, 但主要的技术困难在于密度变化实际上是很小的量, 必须使用精密的数字天平测量, 此外还要防温度、湿度等因素的影响。对于某些材料 (如岩石), 密度变化检测法很难考虑闭合效应的影响。

2. 弹模变化检测法

为了使材料的本构方程在考虑了损伤因素后不至于太复杂, 法国学者 Lemaitre 提出了等效应变假设, 将全应力换成有效应力, 所获得无损材料的应变与全应力作用于有损材料产生的应变等价。经过推导得出基于弹性模量的损伤变量表达式

$$D = 1 - E'/E \quad (1-2)$$

式中, E 为无损材料的弹性模量; E' 为损伤材料的弹性模量。

这种与宏观力学行为有关的损伤变量应用比较方便，但有其局限性，因为在实际的工程中很多材料都存在初始损伤。以岩石为例，岩石是一种天然损伤的材料，真正无损的岩石几乎是不存在的，所以对岩石类的天然损伤材料，上式中的无损材料弹性模量较难测量。

3. 压汞测试

压汞测试一直是岩石等孔隙结构研究的重要手段。压汞毛管压力曲线反映了岩样中孔喉的大小及分布，人们通过毛管压力曲线形态分析获取了大量定性和定量特征参数，从不同角度表征岩样的孔隙结构特征。

4. 压注伍德合金

对应压汞曲线的是伍德合金（即铅、锡、镉、铋的合金，熔点 70°C ）的压注曲线。由于熔化的伍德合金可在任意压注压力下冷却并结晶，人们可采用不同的技术来评估由伍德合金充填的孔隙形态。

Wanson (1977) 使用带有加热盘管和伍德合金的孔隙度仪来形象说明不同压力下非润湿相的分布情况。在低压下注入，冷却且结晶的伍德合金在岩石中呈斑点状分布。随着注入压力增加，非润湿相进入更小的孔隙，伍德合金的体积也变大。最终伍德合金充填了整个主孔隙系统内的孔隙。

5. 核磁共振法

核磁共振的机理表明，氢核在孔隙中做横向弛豫运动时，会与孔隙壁产生碰撞作用。碰撞过程造成氢核的能量损失，使氢核从高能态回到低能态，即氢核的横向弛豫过程。碰撞越频繁，氢核的能量损失也越快，也就是加快了氢核的横向弛豫过程。很显然，孔隙的大小决定了氢核与孔隙壁碰撞过程的多少，孔隙越小，则氢核在做横向弛豫的过程中，与孔隙壁的碰撞概率越大。由此得出孔隙的大小与氢核的弛豫率成反比关系（即孔隙越小，氢核的横向弛豫率越高），这就是应用核磁共振谱（ T_2 谱）研

究岩石孔隙结构的理论基础。

6. 超声波法

超声波法用于材料损伤检测是以超声波为媒介, 获得物质内部信息的一种方法。在介质中传播的超声波振动方式有纵波、横波和表面波。这 3 种波中, 纵波的传播速度最快, 所以超声波主要是利用纵波在损伤材料和无损材料中的传播速度不同来探测岩石的损伤程度。

波速和弹性模量有如下关系

$$V_p = \sqrt{\frac{E(1-\mu)}{\rho(1+\mu)(1-2\mu)}} \quad (1-3)$$

$$V_s = \sqrt{\frac{E}{2\rho(1+\mu)}} \quad (1-4)$$

式中, V_p 为纵波波速; V_s 为横波波速; μ 为泊松比; ρ 为岩体密度。

由式 (1-3) 或式 (1-4) 可解出

$$E = \frac{V_p^2 \rho (1+\mu)(1-2\mu)}{1+\mu} \quad (1-5)$$

$$E = \frac{V_s^2 \rho (3V_p^2 - 4V_s^2)}{V_p^2 - V_s^2} \quad (1-6)$$

$$\text{或} \quad E = 2V_s^2 \rho (1+\mu) \quad (1-7)$$

把野外现场岩体波速代入上式, 可求得损伤状态岩体的 E^* ; 把室内完整的岩块的波速代入上式, 可求得无损伤状态岩体的 E , 则损伤参量 D 可由下面任一公式解出。

$$D = \frac{(V_{p0}^2 - V_{s0}^2) V_s^2 \rho (3V_p^2 - 4V_s^2)}{V_{s0}^2 \rho_0 (3V_{p0}^2 - 4V_{s0}^2) (V_p^2 - V_s^2)} \quad (1-8)$$

式中, V_p 、 V_s 为损伤岩体纵、横波速; V_{p0} 、 V_{s0} 为无损伤岩体纵、横波速; D 为岩体损伤参量。

$$D = 1 - \frac{V_p^2 \rho (1+\mu)(1-2\mu)(1-\mu_0)}{(1-\mu) V_{p0}^2 \rho_0 (1+\mu_0)(1-2\mu_0)} \quad (1-9)$$