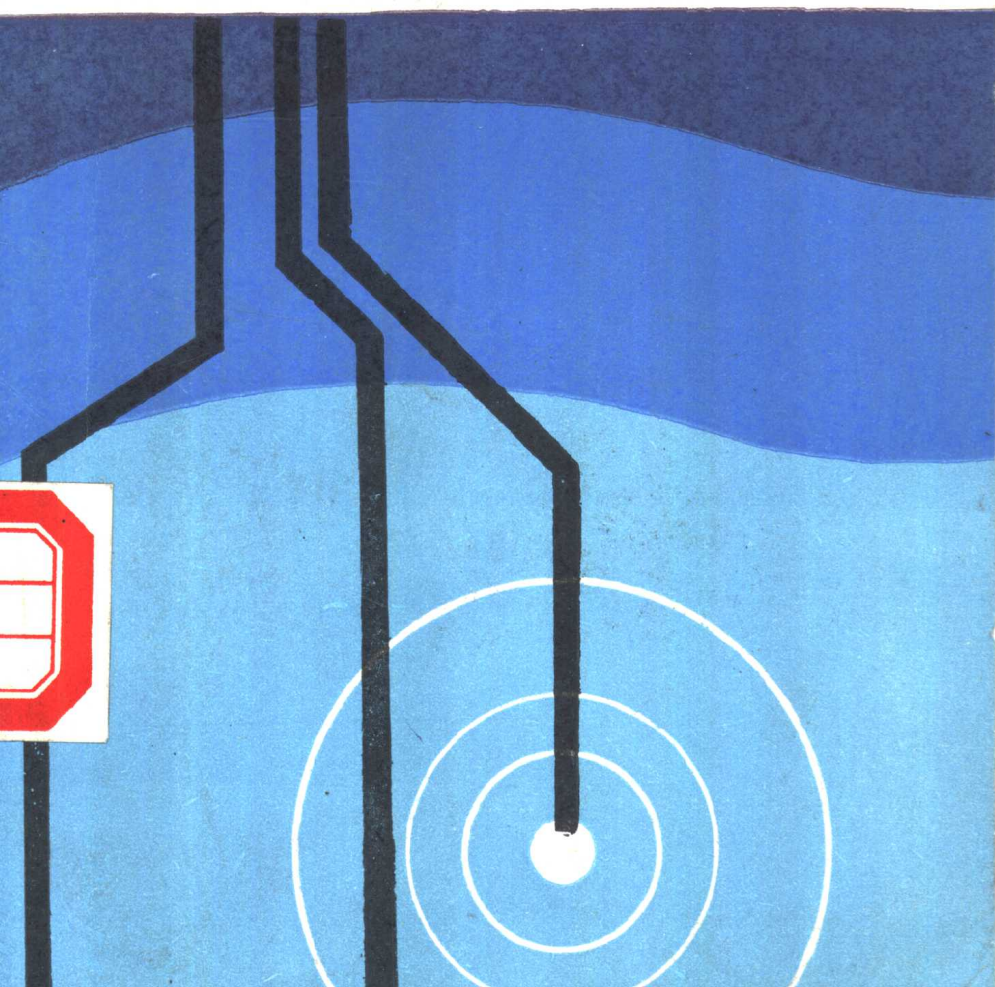


电法勘探中的电化学研究 译文集

何继善等 译



电法勘探中的电化学研究 译文集

何 继 善 等 译
责任编辑 肖梓高

中南工业大学出版社
一九八七年·长沙

内 容 提 要

此译文集刊载有：复杂电化学反应的交流阻抗；硫化矿的电化学；石墨表面的电化学研究；激发极化法化学本质的初步研究；用模型研究非线性电法勘探的问题；非线性电参数；非线性复电阻率测井等14篇文章，主要介绍激电效应机理与非线性激电效应，供国内同行参考。

电法勘探中的电化学研究

何 继 善 等 译

责任编辑 肖梓高

*

中南工业大学出版社出版发行

湘潭东平印刷厂印刷

湖南省新华书店经销

*

开本：787×1092 1/32 印张：8.1875 字数：190千字

1987年3月第一版 1987年3月第一次印刷

印数：0001—1500

*

ISBN 7-81020-024-0/P·003

统一书号：13442·016 定价：2.00

前 言

二十多年来, 常规激发极化法在我国找金属矿的实践中, 已取得了显著效果。但也和其它物探方法一样, 存在有矿与非矿异常的区分问题。近年来, 人们为寻找区分或部分地区分常规激电异常的途径, 十分关注激电效应机理的研究和尚未被利用的新激电效应的探讨。为有助于国内同行在开展有关研究时, 借鉴国外前人工作的基础。这里特把几年来在国外发表的有关激电效应机理的文章(其中部分是发表在电化学刊物上的)及非线性激电效应的文章收集在一起, 编译成此文集, 供同行参考。本译文集由何继善、张赛珍、税蔚梅等译。

译 者

一九八六年十二月

目 录

复杂电化学反应的交流阻抗·····	(1)
测量岩石电极动力学性质的一种方法·····	(33)
硫化矿的电化学·····	(46)
石墨表面的电化学研究·····	(70)
激发极化法化学本质的初步研究·····	(82)
浸染状硫化矿体激发极化现象的一种电化学模型·····	(116)
电法勘探中矿石的化学反应——关于采用电流扫描法而 得的黄铁矿的极化曲线·····	(158)
电法勘探中矿石的电化学研究——关于黄铁矿的反应 电位·····	(172)
关于将岩石的非线性导电效应用于电法勘探的问题·····	(185)
用模型研究非线性电法勘探的问题·····	(195)
关于利用浸染状硫化矿暴露部分非线性导电效应·····	(202)
借助于非线性导电性效应实验划分硫化矿和石墨·····	(211)
非线性电参数·····	(219)
非线性复电阻率测井·····	(236)

复杂电化学反应的交流阻抗

Armstrong, R.D. 等

摘 要

讨论了含有一种中间产物的反应的交流阻抗，并将它与这一领域内的其他成果进行比较。

引 言

许多作者已描述过复杂电化学反应的交流阻抗，对这些反应，简单的Randles回路（相当于伴随着所加交变能斯特电位的一级单步反应）已不再适用。于是，Gerischer研究了与电荷迁移过程有关的均匀化学反应，而且还研究了上述化学反应仅能在电极表面发生的情况。Lorenz按照Gerischer的近似处理，研究了由金属沉积物中吸附原子产生的阻抗，但没有考虑溶液中的扩散。后来Lorenz又以近似方法研究了这个问题，而Rangarajan, Fleischmann和Thirsk对此进行了精确的研究。

Gerischer和Mehl研究了氢逸出反应中吸附中间产物的阻抗，但他们对质量传递效应未作任何考虑。Epelboin后来把这种处理方法扩展到与过渡金属溶解有关的体系。

根据许多“快速”金属离子—金属汞齐电极与简单Randles回路显示有偏差这一事实，Delahay认为存在电活性物质的特性吸附，法拉第和非法拉第过程必需偶合起来。以此为基础，Delahay推导了无限和有限交换电流的表达式。

在本研究工作中，我们考察了以下反应在复阻抗平面内产生的一般模型。



式中A和C是溶液中的物质种类，B是(i)被吸附的中间物；(ii)溶液可溶中间物。然后将这些模型和由上面讨论的理论产生的模型相比较，试图表明那些理论上的可能性是可以用实验互相区分的。我们始终用稳态条件下的泰勒级数展开式为基础的近似法，它最初用于电极上有机物的吸附。这样，产生的模型与(i)吸附等温线和(ii)特定的反应级次无关，只与除了总反应的平衡电位外的电位有关。如果在吸附中间物情况下 n_1 和 n_2 不被看成是整数，部分电荷迁移到中间物的可能性是有待解决的。

对于本文提出的复阻抗平面模拟，我们忽略了工作电极和辅助电极间几何电容 C_g 的存在。这个假设是合理的，因为已经证明在水溶液中电解液浓度 $> M/10$ 时，以及在此所考虑的频率范围内， C_g 引起的电容变化很小。为了避免复平面上高频和低频型时间常数的相互作用，已令无限大频率的偶层电容 C_∞ 为零。这种作法不会影响低频类型，而高频类型（这种场合下电极阻抗简化为一个与电荷迁移电阻并联的偶层电容）在本文中以虚线表示。给出的复平面模拟也忽略了溶液电阻。本文始终假设交流扩散层比能斯特扩散层小得多。若两个层变得大小可以相比且是相互作用的，则正如Epelboin等所证明的那样，必

须进行校正。使用有复数装置的IBM360—67计算机来计算和分离阻抗的实部和虚部。

吸附中间物阻抗的推导

我们研究电化学反应式(1)并用一般近似法推导电极阻抗。在反应式(1)中, A和C是溶液中的物质, B是吸附中间物。令由A形成B和B消失形成C的净速率分别是 v_1 和 v_2 ($\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$) 在稳定状态 $v_1 = v_2 = v_0$ 。如果 Γ 是B在电极表面上的浓度, 则:

$$d\Gamma/dt = v_1 - v_2 \quad (2)$$

把 v_1 和 v_2 写成 E , C_A , Γ 和 C_C 的泰勒级数展开式, 得出反应类型(1)对一个正弦扰动电位的响应。 v_1 和 v_2 的泰勒级数如下:

$$v_1 = v_0 + \left(\frac{\partial v_1}{\partial E} \right)_{C_A, \Gamma} \Delta E \exp(j\omega t) + \left(\frac{\partial v_1}{\partial \Gamma} \right)_{E, C_A} \Delta \Gamma \exp(j\omega t) + \left(\frac{\partial v_1}{\partial C_A} \right)_{E, \Gamma} \Delta C_A^S \exp(j\omega t) \quad (3)$$

$$v_2 = v_0 + \left(\frac{\partial v_2}{\partial E} \right)_{C_C, \Gamma} \Delta E \exp(j\omega t) + \left(\frac{\partial v_2}{\partial \Gamma} \right)_{E, C_C} \Delta \Gamma \exp(j\omega t) + \left(\frac{\partial v_2}{\partial C_C} \right)_{E, \Gamma} \Delta C_C^S \exp(j\omega t) \quad (4)$$

式中 ΔC_A^S , $\Delta \Gamma$, ΔC_C^S 是由于加上正弦电压 $\Delta E \exp(j\omega t)$ (假定 $\Delta E \leq 5 \text{ mV}$), 由A, B, C的表面浓度 C_A^S , Γ , C_C^S 分别产生的波动幅值。

我们也可以使反应速度等于电极表面上的通量, 即:

$$v_1 - v_0 = -D_A(\mu_A/\nu_A)\Delta c_A^S \exp(j\omega t) \quad (5)$$

$$v_2 - v_0 = D_C(\mu_C/\nu_C)\Delta c_C^S \exp(j\omega t) \quad (6)$$

其中

$$\mu_A = (j\omega/D_A)^{\frac{1}{2}} \text{ 和 } \mu_C = (j\omega/D_C)^{\frac{1}{2}}$$

解方程(2), (3)和(4), 并重新整理得出:

$$\Delta \Gamma = \frac{\left[\left(\frac{\partial v_1}{\partial E} \right)_r - \left(\frac{\partial v_2}{\partial E} \right)_r \right] \Delta E}{\left[j\omega - \frac{1}{\alpha_1} \left(\frac{\partial v_1}{\partial \Gamma} \right)_E + \frac{1}{\alpha_2} \left(\frac{\partial v_2}{\partial \Gamma} \right)_E \right]} \quad (7)$$

其中

$$\alpha_1 = 1 + \frac{\nu_A}{D_A^{\frac{1}{2}}(j\omega)^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{\partial v_1}{\partial c_A} \right)_{E,r} \quad (8)$$

$$\alpha_2 = 1 - \frac{\nu_C}{D_C^{\frac{1}{2}}(j\omega)^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{\partial v_2}{\partial c_C} \right)_{E,r} \quad (9)$$

根据(7)式, 松弛时间可确定为:

$$\tau = [(\partial v_2 / \partial \Gamma)_E - (\partial v_1 / \partial \Gamma)_E]^{-1} \quad (10)$$

对于所要达到的稳定状态, τ 必须永远为正。

法拉第电流在任何时候都由下式给出:

$$i_f = n_1 F v_1 + n_2 F v_2, \quad (11)$$

式中 n_1 是生成一个B分子时, 从电极向A迁移的电子数。 n_2 是它消失时涉及的电子数。

将(3)、(4)和(7)式代入(11)式, 并用(8)和(9)式加以简化的基础上, 法拉第导纳由下式给出:

$$Y_f = \frac{n_1 E}{\alpha_1} \left(\frac{\partial v_1}{\partial E} \right)_{r, c_A} + \frac{n_2 E}{\alpha_2} \left(\frac{\partial v_2}{\partial E} \right)_{r, c_C} +$$

$$\frac{\left[\frac{n_1 E}{\alpha_1} \left(\frac{\partial v_1}{\partial \Gamma} \right)_{E, c_A} + \frac{n_2 E}{\alpha_2} \left(\frac{\partial v_2}{\partial \Gamma} \right)_{E, c_C} \right] \left[\left(\frac{\partial v_1}{\partial E} \right)_{r, c_A} \frac{1}{\alpha_1} - \left(\frac{\partial v_2}{\partial E} \right)_{r, c_C} \frac{1}{\alpha_2} \right]}{\left[j\omega - \left(\frac{\partial v_1}{\partial \Gamma} \right)_{E, c_A} \frac{1}{\alpha_1} + \left(\frac{\partial v_2}{\partial \Gamma} \right)_{E, c_C} \frac{1}{\alpha_2} \right]} \quad (12)$$

吸附中间物的复平面特性

1、溶液中没有扩散 当扩散不重要时，法拉第导纳 Y_f 的表达式：

$$Y_f = \frac{1}{R_\infty} + \frac{1}{R_0(1 + \omega^2 \tau^2)} - \frac{j\omega \tau}{R_0(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (13)$$

并且松弛时间 τ 由(10)给出。 R_∞ 和 R_0 分别定义为频率无穷大和频率为零时的电荷迁移电阻：

$$\frac{1}{R_\infty} = \left[n_1 F \left(\frac{\partial v_1}{\partial E} \right)_r + n_2 F \left(\frac{\partial v_2}{\partial E} \right)_r \right] \quad (14)$$

$$\frac{1}{R_0} = \tau \left[n_1 F \left(\frac{\partial v_1}{\partial \Gamma} \right)_E + n_2 F \left(\frac{\partial v_2}{\partial \Gamma} \right)_E \right] \left[\left(\frac{\partial v_1}{\partial E} \right)_r - \left(\frac{\partial v_2}{\partial E} \right)_r \right] \quad (15)$$

图1表示了复平面内由 $Y_f + j\omega C_\infty$ (Y_f 由(13)式给出)可能产生的三种普遍形状，在其它文献中已经详细进行了讨论。在所有三种情况下，复平面上都产生了两个半圆，一个是在高频 $[\omega \geq (C_\infty R_\infty)^{-1}]$ ，另一个是在低频 $\left(\omega \leq \frac{1}{\tau} \right)$ 。

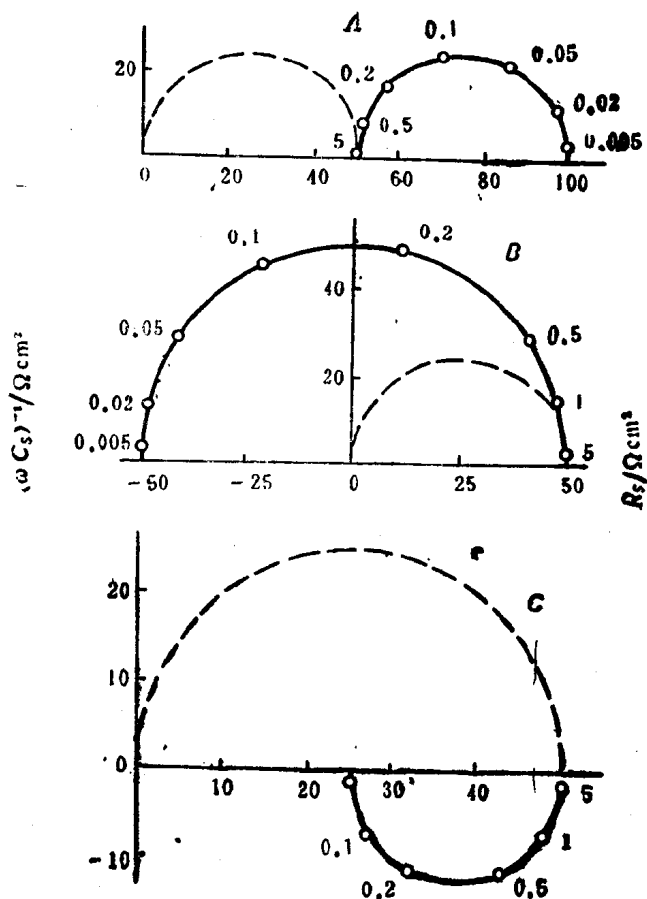


图 1 没有扩散时吸附中间物的复阻抗平面模拟。点上的数字表示频率Hz

A, $R_{\infty}=50\Omega\text{cm}^2$; $R_0=-100\Omega\text{cm}^2$; $\tau=1\text{s}$

B, $R_{\infty}=50\Omega\text{cm}^2$; $R_0=-25\Omega\text{cm}^2$; $\tau=1\text{s}$

C, $R_{\infty}=50\Omega\text{cm}^2$; $R_0=50\Omega\text{cm}^2$; $\tau=1\text{s}$

根据低频半圆最大值处的频率 ω^* ，可用下式估算出 τ 值：

$$\tau = \frac{1}{\omega^*} \left(\frac{R_0 + R_\infty}{R_0} \right) \quad (16)$$

另一方面，由于根据实验结果来确定 ω^* 可能是困难的，人们可以根据阻抗频谱来估算 R_∞ 、 R_0 和 C_P ，这时 τ 由下式表示：

$$\tau = -C_P R_\infty^2 / R \quad (17)$$

图1A和1C属于低频极限 $(1/R_\infty + 1/R_0)^{-1} > 0$ 的情况，图1B属于 $(1/R_\infty + 1/R_0)^{-1} < 0$ 的情况。

2、溶液中有扩散 为说明A和C的扩散，考虑复平面中由 $(Y_f + j\omega C_\infty)$ (Y_f 由(12)式给出)所产生的各种形状；可以看到引入项在法拉第导纳中的影响。图2，3和4表示了由上节所研究的情况中的一种所产生的形状。类似的研究也适合于其它一些情况，显然没有在这里进行讨论。

三种可能产生的一般情况是 (i) A 和 C 的扩散都重要；(ii) 仅A 或C的扩散重要；(iii) A 和C 的扩散都重要，而且反应具有负的级次。在所有三种情况下，在高频都产生一个半圆。为了进行模拟，改写(8)式和(9)式给出的 α_1 和 α_2 为：

$$\alpha_1 = 1 + (\omega_1^* / j\omega)^{\frac{1}{2}} \quad (18)$$

$$\alpha_2 = 1 - (\omega_2^* / j\omega)^{\frac{1}{2}} \quad (19)$$

式中：

$$\omega_1^* = \left(\frac{\partial v_1}{\partial c_A} \right)_{E, r} \frac{v_A^2}{D_A} \quad \text{和} \quad \omega_2^* = \left(\frac{\partial v_2}{\partial c_C} \right)_{E, r} \frac{v_C^2}{D_C}$$

对于具有正级次的反应， $\omega_1^{*\frac{1}{2}}$ 为正， $\omega_2^{*\frac{1}{2}}$ 为负，而对于具有负级次的反应，则 $\omega_1^{*\frac{1}{2}}$ 为负， $\omega_2^{*\frac{1}{2}}$ 为正。

当A和C的扩散都显著时的模拟如图2所示，是使用 $f_1^* = f_2^*$ 来进行模拟的($\omega^* = 2\pi f^*$)，复平面图以几种方式受到扩散的影响：(i)当扩散效应非常不显著时($f_1^* = f_2^* = 10^{-5}\text{Hz}$)，产生的形状是一个低频半圆，在较低的频率跟随有一条斜率为1的直线，它相当于一个瓦尔堡阻抗；(ii)当扩散变得比较重要时($f_1^* = f_2^* = 0.01\text{Hz}$)，低频半圆受到严重的畸变，在较低的频率产生一条斜率为1的直线，它把($Z'' = 0$)推到 $R_\infty <$

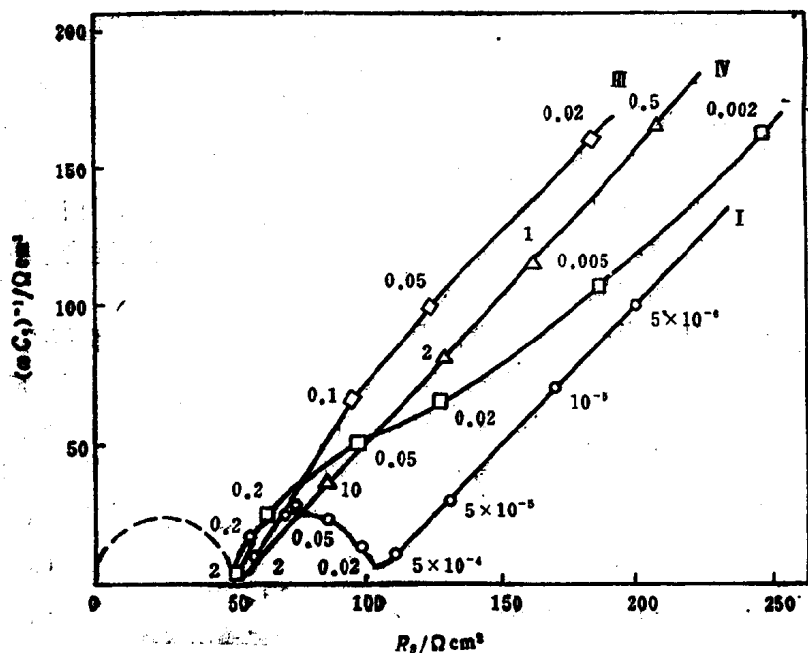


图2 当A和C的扩散都重要时，吸附中间物的复阻抗平面模拟

$$R_\infty = 50 \Omega \text{cm}^2; R_0 = -100 \Omega \text{cm}^2; \tau = 0.01 \text{s}$$

$$\text{I, } f_1^* = f_2^* = 10^{-5} \text{Hz} \quad \text{II, } f_1^* = f_2^* = 0.01 \text{Hz}$$

$$\text{III, } f_1^* = f_2^* = 0.1 \text{Hz} \quad \text{IV, } f_1^* = f_2^* = 10 \text{Hz}$$

$Z' < [1/R_0 + 1/R_\infty]^{-1}$, (iii) 当扩散变得重要时($f_1^* = f_2^* = 0.1\text{Hz}$), 低频半圆整个不存在, 代之产生一条曲线, 它在低频有等于 1 的斜率, 并外推到 $0 < Z' < R_\infty$; (iv) 最后, 当扩散非常重要时($f_1^* = f_2^* = 10\text{Hz}$) 产生一条对应于高频瓦尔堡阻抗的斜率为 1 的直线。在较低频率上此线弯曲, 并且斜率大于 1。

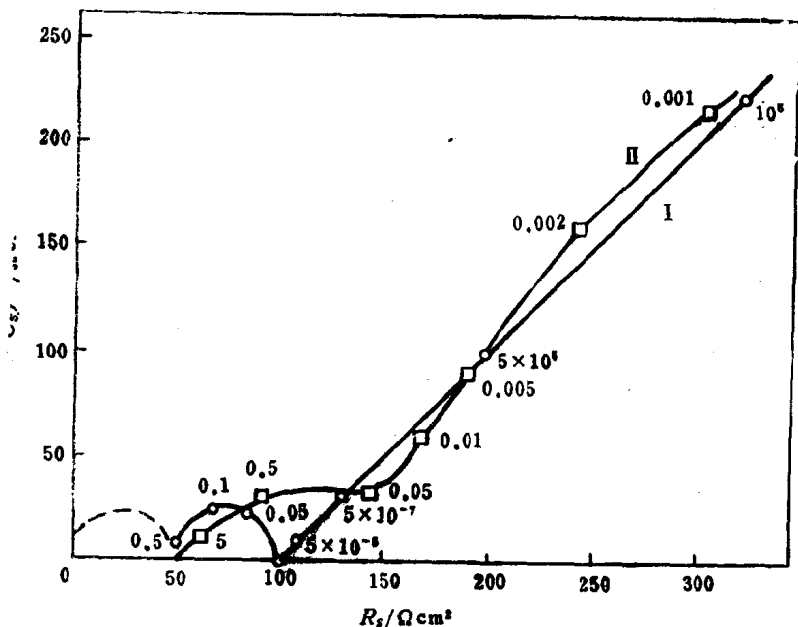


图3 仅A的扩散重要时, 吸附中间物的复阻抗平面模拟

$$R_\infty = 50 \Omega \text{cm}^2; R_0 = -100 \Omega \text{cm}^2; \tau = 1\text{s}; \quad z = 1;$$

$$\text{I, } f_1^* = 10^{-5} \text{Hz}; \quad \text{II, } f_1^* = 1 \text{Hz}$$

选择 $f_2^* = 1$ 时, 复平面图模拟了当 A 的扩散显著而 C 的扩散不显著的情况。可能产生的形状如图3所示, 其受扩散的影响如下: (i) 如果扩散效应小($f_1^* = 10^{-5} \text{Hz}$), 则低频半圆受到的畸变很小。当外推回到 $Z' = [1/R_0 + 1/R_\infty]^{-1}$ 时, 在较低频率产生一条斜率为1的直线; (ii) 当扩散变得更重要时($f_1^* = 1 \text{Hz}$), 低频半圆显著畸变, 在较低频率, 再次产生斜率为1的直线, 这条直线可外推回 $R_\infty < Z' < [1/R_0 + 1/R_\infty]^{-1}$ 。

对于 A 和 C 的扩散都重要, 并且反应级次为负的情况, 使 $f_1^* = f_2^*$ 进行模拟。复平面中产生的形状如图4所示, 并以下列方式受扩散的影响: (i) 如果扩散是不重要的($f_1^* = f_2^* = 0^{+5} \text{Hz}$), 产生的形状是一个低频半圆, 在较低频率跟随有一条斜率为1的直线; (ii) 当扩散变得更重要时($f_1^* = f_2^* = 0.01 \text{Hz}$), 低频半圆受到严重畸变, 在较低频率上产生一条斜率为1的直线, 这条直线外推到 $R_0 < Z' < [1/R_0 + 1/R_\infty]^{-1}$; (iii) 当扩散变得十分重要时($f_1^* = f_2^* = 0.1 \text{Hz}$), 低频半圆不存在。在它的位置上产生一条复杂的曲线, 图4中的插图表明了这种特性。在低频, 产生一条斜率为1的直线, 这条直线外推到 $R_\infty < Z' < [1/R_0 + 1/R_\infty]^{-1}$; (iv) 最后, 当扩散非常重要时($f_1^* = f_2^* = 10 \text{Hz}$), 产生一条斜率为1的直线, 相当于一个高频瓦尔堡阻抗。在较低频率, 此线弯曲, 并且斜率小于1。

法拉第过程和非法拉第过程的偶合

实验已经表明, 许多“快速”金属离子-金属汞齐电极[即 $\text{Tl(I)}-\text{Tl(Hg)}$]与简单的Randes回路有偏差。这一观察

图 A和C的

扩散都重要，
并且反应具有
负的级次时，
吸附中间物的
复阻抗平面模

拟

$$R_{\infty} = 50 \Omega \text{cm}^2;$$

$$R_0 = -100 \Omega \text{cm}^2;$$

$$\tau = 1 \text{s}$$

$$\text{I, } f_1^* = f_2^* =$$

$$10^{-5} \text{Hz}$$

$$\text{II, } f_1^* = f_2^* =$$

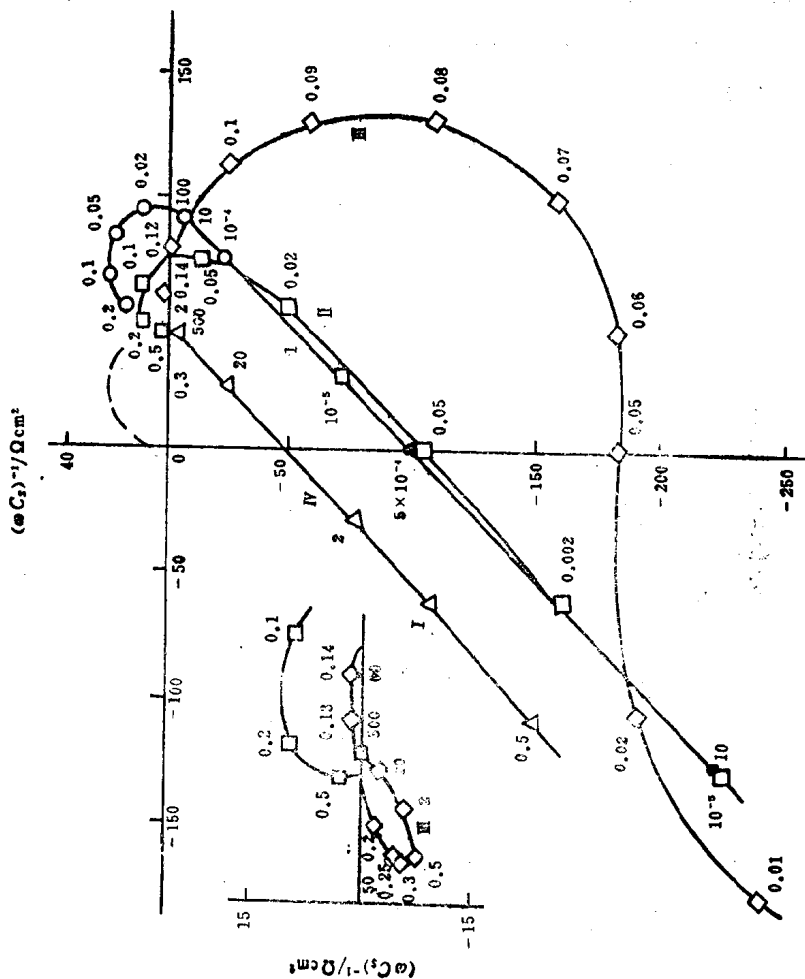
$$0.01 \text{Hz}$$

$$\text{III, } f_1^* = f_2^* =$$

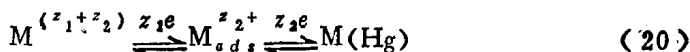
$$0.1 \text{Hz}$$

$$\text{IV, } f_1^* = f_2^* =$$

$$10 \text{Hz}$$

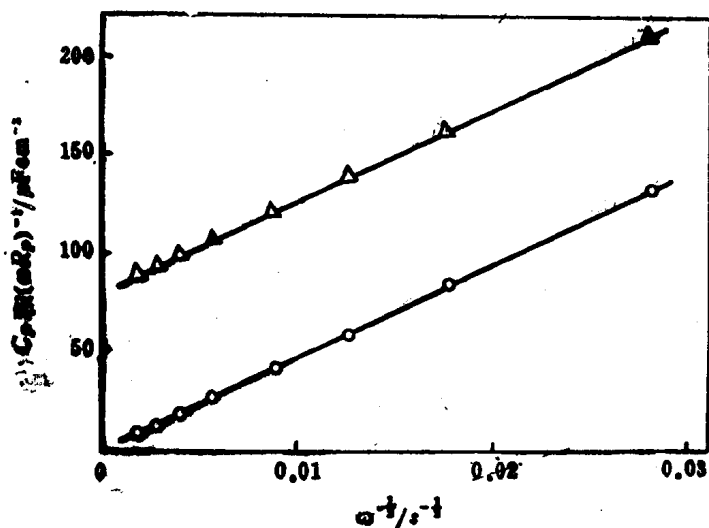


结果使得Delahay提出,此时,存在电活性物质的特性吸附,即:



法拉第和非法拉第过程必需是偶合起来的。利用吸附速度和电荷迁移速度都非常快这个条件, Delahay推导出电极导纳的表达式, 此式可改写成下面的最简单形式:

$$Y = \frac{1}{2\sigma\omega^{-\frac{1}{2}}} + \omega(C_{LF} - C_{HF}) \frac{u}{2+2u+u^2} + j \left[\frac{1}{2\sigma\omega^{-\frac{1}{2}}} + \omega(C_{LF} - C_{HF}) \frac{2+u}{2+2u+u^2} + \omega C_{H_2} \right] \quad (21)$$



方程(12)具有:

$$n_1 F (\partial v_1 / \partial E)_{\Gamma, E_A} = 10^9 \Omega^{-1} cm^{-2},$$

$$n_2 F (\partial v_2 / \partial E)_{\Gamma, C_C} = 2 \times 10^9 \Omega^{-1} cm^{-2}$$

$$(\partial v_1 / \partial \Gamma)_{E, C_A} = -2 \times 10^{13} s^{-1},$$

$$(\partial v_2 / \partial \Gamma)_{E, C_C} = 2.5 \times 10^{13} s^{-1}, \quad f_1^* = 10^{23} Hz, \quad f_2^* = 0$$