

岩石的物理—化学性质及其 在石油矿场地球物理中的应用

〔苏〕Д.А.沙皮罗 著

石油工业出版社

32783

岩石的物理-化学性质 及其在石油矿场地球 物理中的应用

〔苏〕 Д.А. 沙皮罗 著

姜恩承 金振武 译

石油工业出版社

前 言

矿场地球物理，像其它应用学科一样，是一门建立在一系列基础科学成就基础上的学科。在这些基础科学中，意义最大的有地质学、核物理学和物理化学中与岩石内离子吸附和扩散及颗粒表面存在离子双电层现象有关的部分。这些物理化学现象引起扩散-吸附电位和过滤电位的产生。这些电位是井内自然电位（CП）的基本组成部分，而测量井内自然电位则是应用最广的一种矿场地球物理方法。岩石中离子吸附和扩散及双电层的存在导致岩石表面电导率的产生。它们还影响岩石和固井水泥的含氯量（从而，影响它们的中子性质）、影响着决定地层中子参数随时间变化的离子扩散强度。最后，岩石和固井水泥吸附放射性杂质引起开发过程中地层放射性强度的变化。

因此，所研究的现象是建立在CП方法基础上，并且对其它基本的矿场地球物理方法（电阻率法、中子法、伽马法）的测量读数产生重要的影响。岩石中的离子扩散和吸附现象的理论研究和实验，对于研究决定各种地球物理方法测量读数的规律性和研制应用电子计算机解释矿场地球物理资料的处理方法以及用地球物理资料评价储集层性质和地层含油饱和度等都是非常必要的。在解释监察油层开采所测的矿场地球物理资料时，必须考虑吸附效应对于岩石中子参数的影响。

在本书中，论述了上述现象近似定量计算理论，并研究该理论在解决石油矿场地球物理中的实际应用问题。

目 录

前言

第一章 岩石中的离子双电层及离子平衡

第一节 离子双电层概念

一、双电层结构

二、岩石双电层的本性

三、岩石离子容

四、双电层的经典方程

五、关于外层离子迁移率及其结构

第二节 离子流方程和离子平衡方程

一、离子流

二、离子平衡

第三节 在不变内层和按林格缪尔定律形成双电层情况下的离子分布和离子平衡

一、关于林格缪尔定律的适用性

二、不变内层双电层的形成

三、可变内层双电层的形成

四、在一种电解质溶液饱和的岩石中离子分布和离子平衡与平衡浓度关系

五、林格缪尔参数的物理意义及更精确的林格缪尔离子方程

六、在带有同一种同号离子的两种电解质溶液饱和的岩石中离子分布和离子交换平衡

七、在带有同一种反号离子的两种电解质溶液饱和的岩石中离子分布

八 pH值对离子分布的影响

九、总浓度和可动离子浓度计算值的误差估价.....	44
第二章 扩散-吸附电位与井内自然电位	50
第一节 扩散电位.....	52
一、自由溶液的扩散电动势.....	52
二、扩散-吸附电动势微分方程	54
三、均质岩石中的扩散电动势及扩散电位.....	55
四、一种电解质溶液饱和的均质岩石中的扩散电位.....	57
五、不同种类离子平衡浓度间为线性关系情况及根得尔松 (Гендерсон)方程的推导	61
六、NaCl和CaCl ₂ 溶液饱和岩石中的扩散电位.....	62
第二节 边界电位或顿纳电位.....	64
第三节 扩散-吸附电位	69
一、在两种不平衡介质边界处的扩散-吸附电动势及扩散-吸 附电位.....	69
二、岩石与自由溶液边界处的电动势.....	71
三、薄膜电位.....	72
四、一种电解质溶液饱和岩石的扩散-吸附电动势	75
五、扩散-吸附电位与pH值关系	80
六、NaCl和CaCl ₂ 溶液饱和的岩石扩散-吸附电位	81
七、薄膜电位与岩样饱和溶液浓度关系.....	83
八、扩散-吸附电位与温度和压力关系	89
九、岩样与泥浆接触时的薄膜电位.....	91
十、扩散-吸附电位与浓度的理论关系及实验关系对比	91
第四节 井内自然电位 (СП)	93
一、井内СП电路电动势与СП幅度	93
二、一种电解质溶液的СП电路标准电动势	97
三、氯化钙水饱和岩石的СП电路电动势	99
四、岩石矿物成分对СП电路电动势的影响.....	103
五、СП电路电动势与岩石离子容、比面、温度及压力	

关系	103
六、CП电路电动势与地层油气饱和度关系	105
七、CП电路电动势和岩石孔隙度	107
八、CП电路电动势和岩石渗透率	117
九、利用自然电位曲线划分储集层	121
十、在同一地层内地层水矿化度不同的单个小层CП曲线 形状	125
第五节 歪曲CП曲线的各种影响因素	126
一、岩石表面层与井液间的离子不平衡	127
二、膨胀的扩径泥岩	128
三、泥饼	130
四、扩径和漏层的水泥封堵	131
五、油层靠井壁区内含油饱和度和水含盐度的分布特性	133
六、井筒内井液的不均匀性	134
第三章 过滤电位和表面电导率	140
第一节 表面电导率和迁移数	141
一、表面电导率	141
二、pH值对表面电导率的影响	145
三、迁移数	145
第二节 动电位	150
一、 ξ -电位和电荷的体积密度	150
二、 ξ -电位和水力可动层按电位的平均厚度	153
三、双电层水力可动部分的充填程度	155
四、 δ_{Σ} 值与孔隙大小的关系	157
五、动电位方程和它与溶液浓度以及岩石分散度的关系	159
第三节 过滤电位	163
一、格尔姆戈尔茨公式	163
二、剩余反号离子的移动速度和水力可动层按速度的平均厚 度	164

三、格尔姆戈尔茨公式的综合	167
四、 δ_n 值与孔隙大小的关系	169
五、过滤电动势方程, 过滤电动势与溶液浓度和岩石分散度的关系	170
六、介质不均匀性对过滤电动势的影响	174
七、用泥浆钻井时的过滤电动势	176
第四章 岩石和固井水泥的吸附性质对地层中子参数及其在地层中扩散过程的影响, 以及关于微量元素的吸附作用	179
第一节 岩石和固井水泥的吸附性质对地层中子参数的影响	179
一、岩石中的钠含量及其人工放射性	179
二、岩石的氯含量和中子参数	181
三、固井水泥的氯含量和中子性质	182
第二节 岩石中的离子扩散	184
一、离子扩散流和扩散系数	185
二、饱和一种电解质溶液岩石中的离子扩散	186
三、饱和两种电解质溶液岩石中的离子扩散和负扩散	190
第三节 井眼附近地层中离子的扩散作用和固井水泥的盐化	195
一、含水地层	196
二、不渗透地层	197
三、含油地层	198
四、管外水流	199
五、水泥氯含量及其中子性质随时间变化的实例	199
第四节 少量混杂离子的吸附和扩散	204
一、在岩石和固井水泥中少量混杂离子的吸附	204
二、少量混杂离子的扩散	206
结束语	208
附录 符号标记	212
参考文献	220

第一章 岩石中的离子双电层及离子平衡

离子双电层结构、离子双电层各不同部位与其外部的内自由水溶液之间的离子分布、岩石与其相接触的外自由水溶液之间的扩散平衡，都是许多学者的研究课题。离子双电层的概念是1859年Г.克温格提出来的，后来又为Г.格尔姆戈尔茨（1879年）、Г.古依（1910年）、Д.车普敏（1913年）、О.斯坦（1924年）、Й.比克尔曼（1932年）等人所发展。他们都是在半径远大于离子双电层厚度的大毛细管内研究离子分布的。

后来，许多学者把研究双电层内离子分布与研究离子吸附和毛细管系统内动电现象联系起来。应当指出，还有И.И.茹科夫、О.Н.格里戈罗夫、Д.А.弗里得里斯别尔格等人〔74〕在实验研究方面，С.Р.德格劳特和П.马祖尔〔27〕、Б.В.德里亚金、С.С.都黑〔28,31〕、Г.А.马尔德诺夫、А.Л.姆列尔〔42,43〕等人在理论研究方面都做了许多工作。

对于不变内层、不存在吸附层以及离子特殊吸附等情况，这些学者和其它研究者都得到了有关在毛细管中离子分布问题相当严格的解。他们给出的关系式适用于当动电效应最明显时，一种电解质、且非常稀释的溶液情况（浓度低于0.01N，1N=1克当量/升）。

关于毛细管系统与外自由溶液间的离子平衡问题，Г.顿纳（1911年）曾做了研究，并以他的名字命名为顿纳离子平衡。后来，Г.П.格列高尔〔76〕、А.卡查利斯基〔78〕、Ф.格利

费里赫^[17]和其它许多人,深入研究了有机质离子交换树脂的离子平衡理论。这种树脂与岩石不同之处在于它的孔隙尺寸仅相当于水化离子直径,比扩散层的正常厚度小得多。他们的研究仅限于不变内层和不存在吸附层,而离子交换剂是含有一种电解质且很稀释的溶液的情况。

上述问题尽管做了大量研究工作,而对于孔隙空间、毛细管形状以及饱和溶液矿化度均有较大变化的实际岩石(还有土壤、陶瓷、隔膜等),双电层内离子分布和岩石与一种或数种电解质溶液间的离子平衡问题,还没有得到最普遍的和严格的解。这是因为采用波尔兹曼和泊松方程的经典方法时,在数学处理上有很大困难。因此,作者只好寻求近似的处理方法来研究这些问题^[61、62、66]。

为了避免严重的数学困难,提出两个假设作为建立以后一些理论概念的基础。第一,应用离子扩散过程的和产生岩石扩散—吸附电动势的分子动力模型。在这种情况下,对于任意种电解质溶液可以得到岩石扩散—吸附电位微分方程和离子扩散方程。这些方程是根得尔松和爱尔斯特—普兰克自由水溶液方程的概括形式。在扩散平衡情况下,这种模型就可使岩石中与两种符号自由离子浓度及与它处于平衡状态的外自由溶液浓度有关的质量作用定律形式达到归一化。第二,应用林格缪尔定律描述可变内层和吸附层的形成。

采用这种模型可以得到在岩石毛细管中及双电层不同部位的离子浓度与平衡溶液成分,以及岩石离子容相关的近似关系。这样,就确定了建立以后各章节中岩石各种电化学现象定量研究的理论基础。

作者所利用的这两种假设,在一般情况下是不确切的,但从研究结果可看出,这种假设所引起的误差对于溶液浓度

大于 0.01H （电阻率小于 10欧姆米 ）和孔径远大于水化离子截面的情况则不超过容许数值，对于大部分油田的地质-地球物理实践来说，它的精度是足够的了。

第一节 离子双电层概念

一、双电层结构

岩石是多孔介质或毛细管系统的一种形式（广义来说是一种离子交换剂）〔17、74〕。像其它毛细管系统一样，在岩石骨架与孔隙中电解质溶液界面处产生离子双电层。紧靠固相表面是它的不动内层。内层的离子及溶液中与其同符号的离子叫同号离子。对于大部分岩石，这种离子是阴离子（溶液中同号离子通常是氯离子）。下面所有同号离子的数值用标号“ a ”表示。

由于内层离子的静电引力，与同号离子符号相反的离子——反号离子形成双电层的外层。在岩石中，这种反号离子通常是阳离子（一般是钠和钙）。反号离子的数值用标号“ κ ”表示。仅一部分外层离子进入它的不动吸附层内，由于热运动的缘故，其余的外层离子在靠近自由水溶液的体积内保持自己的迁移率，并组成离子扩散层。吸附层和扩散层离子的总电荷等于内层电荷，在总体上双电层是电中性的。外层两部分的反号离子可进行离子交换。

岩石外部（比如，井内）溶液称为外自由水溶液；岩石毛细管中心部分、双电层外的溶液称为内自由水溶液。假设岩石与外自由水溶液（例如，地层同泥浆滤液）处于扩散平衡状态。由于双电层的电场对双电层外部没有影响，在这种情况下，在内自由水溶液和外自由水溶液内，电位 φ 和离子浓

度都是一样的。我们用 c_0 表示自由水的总浓度，其单位为克当量/升；用 c_{0ij} 表示自由水溶液中不同类型的离子浓度；用 $\bar{c}_0$ 表示 c_{0ij} 浓度的总和浓度（ i 代表不同符号的离子， j 代表不同类型的离子）。

在孔隙半径很小和溶液矿化度较低情况下，扩散层能够占据整个毛细管空间，在孔隙内就不存在内自由水溶液了。由此，这里作者采用的“自由水浓度（咸度、矿化度）”或“平衡浓度”专用名词（ c_0 、 $\bar{c}_0$ ）应理解为同岩石处于平衡状态时的外自由水离子浓度或离子总和浓度〔62〕。

我们用 c 表示在岩石毛细管内按溶液全部体积平均的离子（包括内自由水溶液和双电层内全部离子）总和浓度；用 c_{ij} 表示 c 中不同类型的离子浓度；用 $\bar{c}$ 表示 c_{ij} 值的总和。由于离子吸附， c 值可能远大于 c_0 值。 c_{ij} 与 c_{0ij} 间关系可由实验确定， c_{ij} 可由离子交换和离子吸附方法测得〔16、17等〕，而 c_{0ij} 可从水的化学分析资料中得到。 c 和 c_0 的关系，下面进行研究。

当给定点越是靠近孔壁，在给定点周围反号离子的局部浓度 $c_{r,i}$ 越高，同号离子浓度 $c_{r,a}$ 越低。在双电层的内层里， $c_{r,i}$ 突然降为零， $c_{r,a}$ 突然升高。在双电层范围内，电位 φ 是逐点变化的（相对平衡自由水溶液）。在固相表面处，双电层内层具有它的电位，其符号与它的电荷符号相同。由于外层离子的屏蔽作用，电位的平均绝对值 $|\varphi|$ 向毛细管轴心方向逐渐降低。根据波尔兹曼方程， φ 与 $c_{r,i}$ 的数值关系为

$$c_{r,i} = c_{0ij} \exp(\mp n_{ij} F |\varphi| / RT) \quad (1)$$

式中 R ——气体常数；

F ——法拉弟常数；

T ——绝对温度；

n_{ij} ——离子价（负号对应于反号离子，正号对应于同

号离子)。

对于岩石孔隙体积大于单个毛细管体积的情况, 电位 φ 只能是按整个体积平均的电位。平均后的电位值 φ 叫做顿纳 (Доннан) 电位或叫边界电位 E_{rp} (41、62)。

根据式(1), 在每个小毛细管体积内, 对任何符号相反的离子对, 有

$$c_{r\alpha j}^{1/n_{\alpha j}} c_{rxj}^{1/n_{xj}} = c_{0\alpha j}^{1/n_{\alpha j}} c_{0xj}^{1/n_{xj}} \quad (2)$$

对于符号相同的任意离子对, 按式(1)则有

$$c_{rlij}^{1/n_{lj}} / c_{rxij}^{1/n_{xj}} = c_{0lij}^{1/n_{lj}} / c_{0rixj}^{1/n_{xj}} \quad (l \neq j) \quad (3)$$

根据式(1), 不同类型的、按内自由水溶液和扩散层体积平均的可动同号离子和可动反号离子浓度 c'_a 和 c'_k 为

$$c'_{ij} = \frac{c_{0ij}}{V} \int_V \exp\left(\mp \frac{n_{ij}F}{RT} |\varphi|\right) dV \quad (4)$$

根据电中性的要求, 有

$$c''_a + c'_a = c''_k + c'_k = c \quad (5)$$

式中

$$c'_i = \sum_{j=1}^{R_i} c'_{ij}, \quad c''_i = \sum_{j=1}^{R_i} c''_{ij}, \quad c''_{ij} + c'_{ij} = c_{ij} \quad (6)$$

c''_a 和 c''_k 分别为岩石孔隙中双电层内层和吸附层单位溶液体积 V 内阴、阳离子数; R_i (R_a 和 R_k)为溶液中同号离子和反号离子的不同种类数。

可动同号离子处在内自由水溶液中, 其中少部分处于扩散层中。因为这两部分的离子迁移率可一级近似相等, 这并

不影响我们的结论。从式(4)可得出,由于内层电场排斥自由同号离子结果,使得 $c'_a < c_0$ 。

按式(4),同样可得 $c'_a > c_0$ 。可动反号离子的总量可分为两部分。第一部分为“自由反号离子”,它的总电荷等于可动同号离子电荷,如同号离子一样,它们基本上集中在内自由水溶液中,少量分布在扩散层内;第二部分为扩散层离子。让未被吸附层反号离子中和的内层离子电荷等于它的总电荷(虽然扩散层内离子实际数量要多些)。

$$c_D = c''_a - c''_k = c'_k - c'_a \quad (7)$$

扩散层离子建立了可动反号离子的剩余电荷(与可动同号离子相比),并产生了各种电化学效应。

下面, c 、 c''_a 、 c''_k 、 c'_a 、 c'_k 、 c_D 值将表示相应的离子浓度。

二、岩石双电层的本性

在岩石颗粒表面产生双电层的原因是多种多样的〔17、21、74等〕。我们只研究其中几个最普及的原因。

在许多情况下,双电层的内层是由造岩矿物分子结构形成的。比如,在各种沸石(方沸石 $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]\text{H}_2\text{O}$,菱沸石 $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}]\text{H}_2\text{O}$,交沸石 $\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}]\text{H}_2\text{O}$,片沸石 $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}]\text{H}_2\text{O}$,钠沸石 $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]\text{H}_2\text{O}$),中粉砂和砂岩的细粒组分,它们晶格中的部分 Si^{+4} 离子被 Al^{+3} 所置换。此时,还有一个负电荷未被补偿,于是就成为双电层内层的离子〔17〕。在碱金属和碱土金属的晶格中,未被固结在确定位置上的离子很容易转移到扩散层里去,并同其它阳离子交换形成反号离子。显然,双电层内层离子数是固定不变的,并且与电解质的组分无关。在这种情况下(以及多

数其它情况)下,内层离子与溶液中的同号离子是不同的,对下面导出的定量规律是没有意义的。

另一种形成内层的原因是岩石矿物的水解。比如,含有硅酸铝的铝氧化物在碱性介质中水解方程为

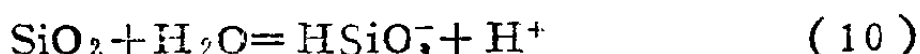


在酸性介质中则为



第一种情况, H_2AlO_3^- 形成内层离子, H^+ 形成外层离子,通常被 Na^+ 离子取代。这是一种最有意义的情况。硅酸铝的水解程度及内层离子的符号取决于 pH 值。把 H^+ 离子(或 OH^-)作为溶液中反号离子一种形式,而未离解的分子 H_2AlO_3 作为具有很强吸附能的内层离子——反号离子的离子对,并可认为是双电层的内层,在这种情况下,它是固定不变的。

在氧化硅颗粒表面形成双电层与式(8)相似



但氧化硅的氢氧化合物是没有两性性质的。虽然它的离解取决于介质的 pH 值,用降低 pH 值方法改变内层符号却未获得成功。

现在来研究在多孔的方解石中,比如在被 CaCl_2 盐溶液饱和的石灰岩中双电层的形成[18、74、21、36]。这里,在 CaCO_3 晶格中含有多余的 Ca^{2+} 离子。由此,产生正的内层。如果电解质含有碳酸盐(表面水), CaCO_3 晶格中含有多余的 CO_3^{2-} 离子,那么内层则是负的。在这两种情况下,内层离子分布的面密度完全取决于 Ca^{2+} 或 CO_3^{2-} 的浓度。但当这两种离子浓度不大时,通常内层已处于填满状态。在这种情况下,内层的充填很少与电解质中其它盐分,比如 NaCl 有关。在 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 浓度较高时,与上面各种情况一样,它

的内层离子面密度是固定不变的。正的内层产生在被氯化钙水溶液饱和的石灰岩及固井水泥中。

最后,双电层也可能由于某些电中性的矿物表面具有“特殊的”吸附或“电位确定的离子吸附”而形成。这种吸附决定于范德华或隆顿的色散力。而这些力的大小又取决于岩石表面原子被溶液离子极化程度和自身的离子极化程度。在这种情况下,首先被吸附的是多电荷离子。在电荷相等的情况下,最容易被吸附的是那些电子层最易发生形变的离子。内层的充填程度与孔隙中电解质浓度有直接关系。因此,作者将它称为“可变的”。这种内层形成机理可能发生在被低浓度的 Ca^{2+} 或 CO_3^{2-} 溶液所饱和的石灰岩中⁽³⁶⁾。一般来说,这种情况的实例是很少见的,也未曾研究过。

岩石矿物结构,特别是由表面积很大的细粒所组成的矿物结构是有很大大意义的。大多数矿物,双电层是发生在单个颗粒表面上的。在这些双电层中,吸附层厚度 δ_a 和水化离子的尺寸是远小于毛细管半径 r_a ($\delta_a \ll r_a$) 的。只有在满足这一条件下,下面所得到的、与我们感兴趣的参数有关的关系式才是有效的。

泥质矿物(蒙脱石、拜韦石等)具有片状晶格。在这种晶格中含有按式(8)、(9)或(10)形成的内层离子⁽¹⁷⁾。反号离子含在片间空间内。在多数情况下,片间距离是相当大的,特别是膨胀粘土,可近似取为 $r_a \gg \delta_a$ 。

对于沸石则是另一种情形⁽⁷⁵⁾。它的晶格内穿透着微细的孔网,它们的尺寸稍大于非水化的反号离子尺寸。可认为反号离子处于晶体中。在个别离子晶格间的“孔隙”内,非水化反号离子的迁移率是非常小的,而自由同号离子一般是进不去的。因此,当沸石被一种电解质溶液饱和时,集聚于晶

体内的同号离子和反号离子可不予考虑，将它们作为晶格中一般的不动离子看待，而双电层仅在沸石的单个颗粒表面形成，和其它矿物是一样的。但是，当在溶液中有几种反号离子同时存在时，这种见解则不能令人满意，因为晶体内的反号离子也参加离子交换。另外，在沸石中进行离子交换时，可能出现不同的反号离子吸附能量与表面邻近部分吸附层的充填特性有关的现象〔75、17〕。

三、岩石离子容

岩石的吸附性质用它的离子容 α 来表征。岩石离子容是在单位体积孔隙溶液中，已完全形成双电层的一层最大离子数（克当量/升）〔61、62〕。

对于均质岩石

$$\alpha = \frac{AS_0}{k_s} = \frac{AS}{mk_s} = \frac{AS}{m(1-k_s)} = \frac{AS'(1-m)}{mk_s} \quad (11)$$

式中 S' —— 岩石固相单位体积表面率。

对于不变内层，在 $\text{pH} \geq 9$ 情况下，当内层吸附 H^+ 离子可忽略时，确切地说，它的分子反组合可忽略时， A 值等于在岩石颗粒表面上内层离子分布密度，其单位为克当量/厘米²。对于可变内层， A 值等于岩石单位颗粒表面的“活性位置”（也就是等于具有吸附溶液离子能力的晶格原子价数）。换言之，当内层已完全形成， A 值等于内层离子分布最大密度。它的数值约为 $10^{-12} \sim 10^{-10}$ 克当量/厘米²〔16、7〕。蒙脱石具有最大的 A 值。

离子容有着浓度的量纲。它基本上与岩石的分散度有关。另外，它还与孔隙度、油气饱和度、并且通过 A 还与矿物成

分有关。

从式(11)和 A 的定义可看出,对于不变内层和相当高的pH值,离子容是表征单位体积孔隙溶液内双电层离子的数量($c_a''=\alpha$)。由此,按式(5)有

$$c_a'=c-\alpha \quad (12)$$

对于可变内层,离子容是当内层完全形成和浓度达到相当高时的 c_a'' 的极大值。

实验测定的吸收容,或按我们的术语被叫做有效离子容的为

$$\alpha_s=c_a''-c_H'' \quad (13)$$

式中 c_H'' ——被吸附的 H^+ 离子浓度。当pH值和 c_0 足够高时,不论是可变内层还是不变内层, α_s 值趋近于 α 。

α 值的变化范围是很大的,它可从0变化到几个克当量/升[7、17、59],并可用离子吸收容数值实验来确定[16、17]等。

四、双电层的经典方程

双电层的概念是Г.克文克(1859年)提出的,由Г.格爾姆戈爾茨(1879年)发展的。他们认为双电层是由不动的内层和可动的单层的外层组成。当时,电解质电离理论尚未建立,对双电层中电荷本性的认识还不清楚。

后来,Г.古依(1910年)和П.车普敏(1913年)提出了关于双电层外层是由液相中扩散分布的离子形成的概念。从波尔兹曼方程(1)和泊松方程出发,Г.古依得到了扩散层方程[16]及其平均厚度[17]。

1924年,О.斯坦提出了关于外层是由不动的吸附层和可动的扩散层两部分组成的概念,而内层则采用稳定不变的。利用泊松和波尔兹曼方程,并认为反号离子转入吸附层是由