

石墨矿的激发极化电化学机理^①

仇勇海 陈白珍

(中南工业大学, 长沙 410083)

摘 要 根据岩矿石标本的内电流、充放电时间特性曲线、分解电势等实验数据资料, 论证了石墨矿固液相界面反应电阻充分大。在野外常规的稳定直流电场作用下, 固液相界面的极化电势不过数百毫伏, 未能达到析出氢气、氧气的分解电势值, 石墨矿体内部传导电流很小, 因而在稳态极化电流场中, 起到了排斥电流的作用, 它可与高阻地质体等效。

关键词 激发极化法 石墨矿 微电流场

当通过 A 、 B 供电电极向大地输入稳定的直流电时, 位于隐伏天然电子导电矿体上方的 M 、 N 测量电极之间可测到随时间变化的充放电曲线。人们通常用岩矿石固液相界面的超电热来解释这种激发极化效应, 这无疑是正确的; 但某些教程、专著中讨论欧姆极化时, 则认为是阴极析出氢气、阳极析出氧气, 该观点值得探讨。此外, 岩矿石的激发极化电化学机理也需进一步研究。本文将根据岩矿石标本的内电流、充放电曲线及分解电势等实验数据, 重点探讨石墨矿的激发极化法电化学机理。

1 极化体中内电流的测定

在激发极化法的电化学机理研究中, 可以把隐伏的电子导电矿体与置于离子导体表面、在人工电场作用下测量电流的 C 、 D 电极系的电极极化行为作类比, 如图 1 所示。

矿体有一定的内阻, 与 R 相当; 矿体(电极)内由电子传导电流, 围岩(溶液)中的电荷载体则是水化离子。无论是矿体还是电极, 总是在电流的流入端形成阴极、流出端成为阳极。测量电流的 C 、 D 电极系或矿体, 在人工电场中既不是原电池, 也不是电解池, 只起由电子导体传导电流的作用。正因为电极极化,

电子导体与离子导体固液相界面的电化学反应电阻增大, 导致了矿体(电极)内电流减小, 才使得围岩(溶液)中电流增大。

在实验室的有机玻璃槽中, 以普通自来水作介质, 将 C 、 D 两个同名电极置于槽中, 用 X - Y 函数记录仪记录采样电阻(R)上的电势

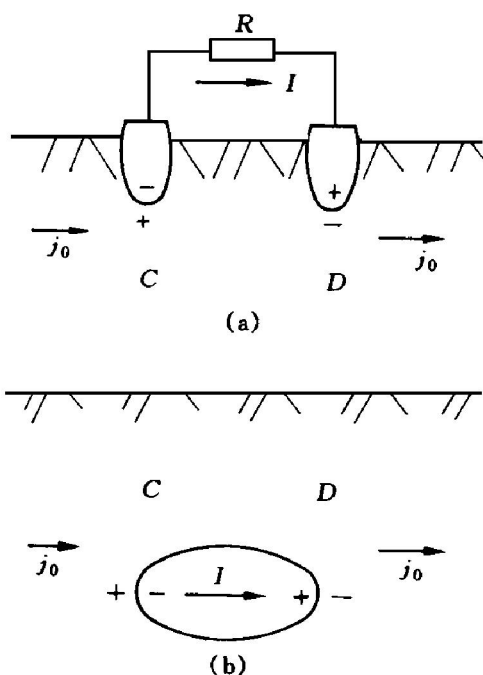


图1 测量内电流的 C 、 D 电极系与
激发极化场中矿体类比示意图
(a) — 内电流电极系; (b) — 激发极化场

差,并换算成电流值。在供电电流、测量条件大体相同的条件下,在供电、断电时两个同名电极之间的电流波形如图2所示。由此可见:

(1) 石墨电极对接近于理想的极化电极,反应电流远小于充电电流。根据文献,铂电极对、银电极对所测结果与石墨矿电极对类似;惰性电极对中实测的反应电流由水溶液中微量的游离氧等物质所产生。

(2) 黄铜矿电极对为普通极化电极,反应电流与充电电流相差不多,类似的实验曲线有黄铁矿电极对、磁黄铁矿电极对及金属铜电极对等。

(3) 在铜-硫酸铜电极对的实验中,反应电流远大于充电电流,其电流几乎全部用于电极反应;铜-硫酸铜电极可以作为不极化电极,但理想的不极化电极是不存在的,只是极化程度有所差异,因而铜-硫酸铜电极对中产生了微小的充电电流。

(4) 无论何种电极对,断电后其内电流方向与充电电流方向相反。

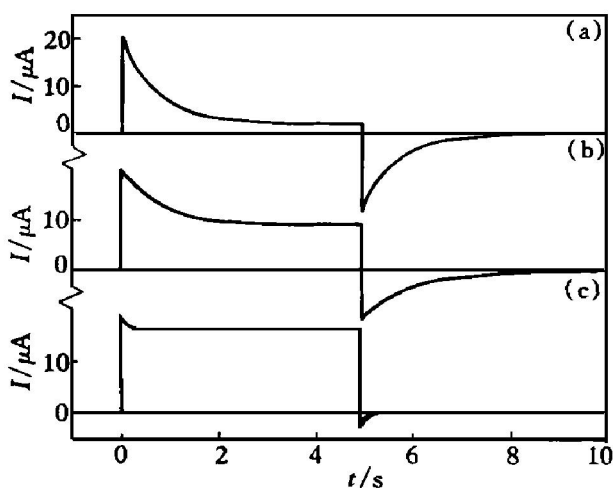


图2 不同电极对实测 $I-t$ 曲线

(a) —石墨电极对; (b) —黄铜矿电极对;
(c) —铜-硫酸铜电极对

2 水槽模型实验

对于隐伏的电子导电矿体来说,在外电场作用下,阴极极化电势变负,阳极极化电势变正,其极化作用类似于电解池的极化。

在长 150 cm 、宽 115 cm 、水深 35 cm 的塑料水槽中用天然石墨矿标本进行了开放体系阴极电势、阳极电势与端电势的观测。在刚供电的瞬间,石墨矿标本两侧端电势仅为 100 mV ;供电 1 min 后,端电势接近 500 mV ,如图3所示。

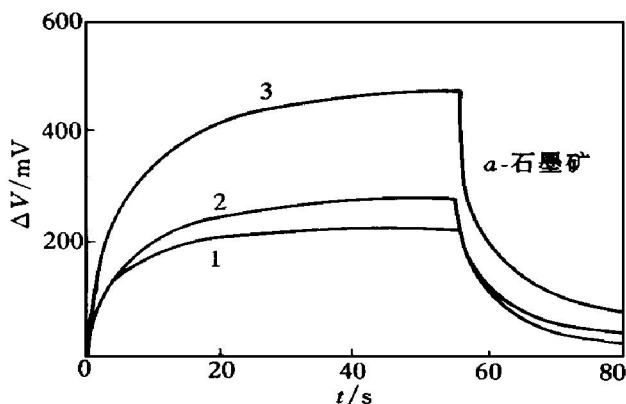


图3 石墨矿体水槽模型极化电势与端电势 $\Delta V-t$ 实测曲线(开放体系)

1—阴极极化电势; 2—阳极极化电势; 3—端电势

水槽模型实验结果证实,石墨矿阳极极化电势高于阴极极化电势,固液相界面的极化电势与端电势均随时间延长,呈指数形式增大并最后趋于某一稳定值。在实验室进行水槽岩矿石充放电电流-时间特性曲线的观测时,水溶液电解质中的平均电流密度已近 10 mA/cm^2 ,而矿体模型的端电势和极化电势也不过数百毫伏。

事实上,在 1 mA/cm^2 的电流密度作用下,阴极超电势与阳极超电势就存在差异,通电 1 min ,断电 0.2 s ,在 0.005 mol 的 Na_2SO_4 溶液中石墨矿电极阳、阴极超电势分别为 250 mV 、 195 mV ^[1]。作者有关黄铜矿标本极化电势测定结果还表明,随水溶液电解质中氧化剂、还原剂含量减少,其极化电势迅速增大。在自来水、蒸馏水介质中黄铜矿标本的阴极、阳极超电势达极大值^[2]。

3 氢、氧的分解电势

在普通水溶液中,进行三电极极化曲线测

量,把石墨矿电极作为研究电极,当电流密度大于 100 mA/cm^2 以后,石墨矿作为阴极,电极表面可释放氢气;石墨矿作为阳极,电极表面可释放氧气,与文献[3]的实验结果完全相同。

在 Na_2SO_4 溶液中石墨矿标本阴极析出氢气、阳极析出氧气的反应电势分别为 -1.31 V 、 1.74 V ($j > 2 \text{ mA/cm}^2$, 相对于 SHE)^[4]。文献[5]测定极化曲线的条件有所变化,但实验的结果比较吻合,阴极析氢、阳极析氧的反应电势分别为 -1.26 V 、 1.78 V ($j > 3 \text{ mA/cm}^2$, 相对于 SHE)。

文献[6]极化曲线测定的实际结果表明,石墨矿标本在 1 mol 的 CuSO_4 溶液中阴极极化电势仅为 0.13 V (相对于 SHE)。

作者在进行废铜电解液的脱铜实验时(强酸性溶液),当溶液中铜含量小于 0.05 g/L 后,阴极电势变负,此时铜、砷、锑、铋共同析出,当阴极电势进一步变负以后才可能析出氢气。各种离子的析出,完全是有序的。

实验室水槽岩矿石标本内电流与石墨矿标本阴极电势、阳极电势、端电势、分解电势等实验数据充分说明:由于石墨矿固液相界面的容抗特别大,因而以充电电流为主,该电流仅改变了双电层的结构;虽然阴极极化电势变负、阳极极化电势变正,但不足以达到氢气、氧气的析出电势值,也就是说,对于 H^+ 、 OH^- 离子而言,石墨矿固液相界面的反应电阻大得多。

4 石墨矿激电异常的成因

假设天然电子导电矿体的电阻率较围岩低 $2\sim 3$ 个数量级,即流经电子导电矿体的电流密度将增大,但隐伏矿具有一定埋深,所以在通常地电条件下,流经矿体表面的电流密度小于 1 mA/cm^2 ,即使在大功率激发极化法中,充其量电流密度为 10 mA/cm^2 左右。

石墨是低阻良导矿物。在通电的瞬间,石墨矿体内流过的电流很大,在阴极固相表面积

累了自由电子,在阳极固相表面积累了空穴,在阴极区、阳极区的液相中分别积累了正、负水化离子,即电极发生了极化。

在外电场的作用下,随供电时间延长,由于矿体的内电场与外电场方向相反,使得石墨矿体内的电流进一步下降。因为固液相界面尚未发生显著的电化学反应,因此,矿体的内电场及积累电荷的电量随时间逐步增大。

稳定极化电流场建立后,内电场与外电场方向相反^[2],它们的迭加场数值取决于围岩(溶液)中氧化剂、还原剂的数量。在一般的地质条件下,重金属离子含量较少,因此矿体内只形成了微小的传导电流(反应电流)。

在稳定电流场中,电流既不能无中生有,也不会自行消灭,自阳极(A)流出的电流必流回阴极(B),电源、导线、 A 、 B 供电电极与大地构成了一个电的串联回路。

大地好比是并联的电阻网络,若赋存有隐伏的低阻良导体,电流向深部穿透。在稳定极化场中,石墨矿体内的电流减小,围岩(溶液)中的电流便增大,这便是激发极化的起因。

因断电后双电层电容放电,所以能观察到断电后的电位衰减曲线。

5 讨论

(1) 岩矿石固液相界面发生电化学反应是需要能量的,该能量只可能由外电场提供。反应活化能较高的某些粒子(游离氧、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 等离子)优先参加了电极反应,因此产生了微小的残余电流。反应活化能较小的 H^+ 、 OH^- 离子,只有固液相界面电场(超电势)达到其析出电势以后,才可能发生电化学反应。

(2) 在一般的地质条件下,石墨矿体在围岩(溶液)中传导电流的主要载体是 H^+ 、 OH^- 离子。由于它们在比较高的极化电势下才可能参加电极反应,而激发极化场是微电流场,因此 H^+ 、 OH^- 离子不可能成为电极反应的主要粒子。

(3) 在稳定极化电场建立后,石墨矿体的

阴极、阳极液相中积累电荷符号与电阻率法中高阻体界面的积累电荷符号一致, 因此, 两者可以等效。从而, 利用视极化电阻率参数有可能区分金属硫化矿体与石墨矿体的激电异常。石墨矿的视极化电阻率有可能产生高阻异常。

(4) 黄铜矿等金属硫化矿物因为自身阳极溶解, 因此阳极超电势小于阴极超电势。人们在地表观测到的极化电场是岩矿石固液相界面的阳极超电势与阴极超电势的综合作用。金属硫化矿体通常存在矿体分带, 正反向供电时的阴、阳极超电势综合作用存在差异, 应用正负激发极化法与差异激电法需作进一步研究。

弄清各种矿物的极化机理, 有助于研究和利用激发极化特性以区分激电异常。

参考文献

- 1 杨马罗夫 B A (著), 阎立光等(译). 激发极化法电法勘探. 北京: 地质出版社, 1983: 26,
- 2 仇勇海等. 中南工业大学学报, 1997: 28(2): 106- 108.
- 3 傅良魁. 激发极化法. 北京: 地质出版社, 1982: 22, 24.
- 4 雷斯 IO C(著), 张肇元等(译). 地电化学勘探法. 北京: 地质出版社, 1982: 22, 28.
- 5 黄兴万. 成都地质学院学报, 1989, 16(2): 113- 120.
- 6 温佩琳. 见: 傅良魁(主编), 电法勘探文集. 北京: 地质出版社, 1986: 196- 204.

ELECTROCHEMISTRY MECHANISM OF INDUCED POLARIZATION OF GRAPHITE ORE

Qiu Yonghai, Chen Baizhen

Central South University of Technology, Changsha 410083

ABSTRACT Based on laboratory data, such as, the internal current, feature curve of charge and discharge current versus time, and decomposition potential of rock sample, the reaction resistance of the interface between solidstate graphite ore and liquid phase has proved to be very high; so that when an ordinary stable direct electric field was applied, the current of eletrochemistry reaction is tending towards zero, and the polarization voltage over the interface between solidstate and liquid-phase is less than hundred millivolts which is too small to reach the decomposition voltage for hydrogen and oxygen separation. The internal current of graphite ore is tending little, so that it plays a role of excluding current within a stable polarization electric field, and it is equivarlent to a high resistivity body.

Key words induced polarization graphite ore microelectric field

(编辑 何学锋)