

doi: 10.11720/wtyht.2020.0011

刘长胜,马金发,朱文杰,等.深井电场测量不极化电极特性研究[J].物探与化探,2020,44(4):816–819.http://doi.org/10.11720/wtyht.2020.0011

Liu C S, Ma J F, Zhu W J, et al. A study of the characteristics of non-polarized electrode in deep well electric field measurement[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2020, 44(4): 816–819. http://doi.org/10.11720/wtyht.2020.0011

深井电场测量不极化电极特性研究

刘长胜^{1,2}, 马金发^{1,2}, 朱文杰^{1,2}, 周海根^{1,2}

(1. 吉林大学 地球信息探测仪器教育部重点实验室, 长春 130061; 2. 吉林大学 仪器科学与电气工程学院, 长春 130061)

摘 要: 深井自然电场观测是监测地球深部地质活动的有效手段,对预防地震灾害、深部资源探测有着重要意义。地电场信号一般为 mV 级甚至 μV 级的微弱电信号,作为电场传感器的不极化电极,其性能会对测量结果产生重要影响。现有不极化电极主要依靠电化学原理进行工作,按照电化学相关理论,深井中的高温、酸性腐蚀等因素会对不极化电极性能产生严重影响。为检验深井高温及酸性环境对不极化电极的影响情况和电化学原理的不极化电极是否适用于深井测量,进行了相关实验,选取 3 种电极——Cu-CuSO₄ 固体不极化电极、铅电极、石墨电极,在模拟深井环境下进行了实验测试。结果表明:常规不极化电极并不适合于深井环境下的电场测量,而石墨电极表现稳定,石墨材料适合作为深井电极制作材料。

关键词: 深井观测; 电场测量; 不极化电极

中图分类号: P319.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-8918(2020)04-0816-04

0 引言

随着地球资源勘探开发由浅层走向深部及深井钻探技术的成熟,深井观测技术已经引起各国普遍重视。深井观测的主要优点,一是在深井之中减小了地面人为活动产生的工业游离及宇宙空间引起的电磁场影响,电磁环境噪声相对较低;二是在井中搭建测试平台,可以进一步增大测量深度;三是可在井中不同位置直接获取对应深度的大地电位信息。深井测量在发掘地球深部资源、监测深部地质活动、预防地震灾害等方面有重要意义。目前,国际上将大地电位变化作为地震前兆的相关研究较为广泛,在日本、希腊等地质活动频繁的地区均有台站进行长期观测,并获得了大量相关数据和经验积累,为地震预测发挥了重要作用^[1-4]。我国在 20 世纪 70 年代开始了相关研究,在海城、松潘、龙陵、盐源等 7 级地震的短临预报实践中,地电场观测曾起过重要作用^[5]。

地球物理测量方法中,自然电场法是直接测量地质活动产生的自然电场的测量方法。深井中较低的电磁环境噪声有利于自然电场法测量。《自然电场法技术规程》要求其测量电极必须为不极化电极,其原因就是该测量方法对测量电极的极差的大小和稳定性对测量信号有着重要影响。前苏联科学家谢苗诺夫于 1937 年发明的铜-硫酸铜 (Cu-Cu-SO₄) 电极是最早的不极化电极。此后,法国、美国、德国、加拿大等国家投入了大量的资金和人力,相继研制了铅-氯化铅 (Pb-PbCl₂)、镉-氯化镉 (Cd-CdCl₂)、甘汞 (Hg-HgCl₂)、银-氯化银 (Ag-AgCl) 电极等各种电极。这类电极和硫酸铜电极一样,都是用金属棒 (丝) 和该金属的盐溶液与多孔陶瓷罐构成的“液体”不极化电极,稳定性较差,不能长时间使用。1977 年法国科学家研制了一款 Pb-PbCl₂ 固体不极化电极,其极差电位小、稳定性好、使用时间长,各方面都优于液体不极化电极^[6]。我国对于不极化电极的研究,以 Pb-PbCl₂ 不极化电极和 Ag-

收稿日期: 2020-01-15; 修回日期: 2020-05-24

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41904159); 吉林省教育厅“十三五”科学技术项目 (JJKH20200968KJ)

作者简介: 刘长胜 (1979-), 男, 湖北咸宁人, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为电磁探测方法及仪器。Email: liuchangsheng@jlu.edu.cn

通讯作者: 周海根 (1990-), 男, 河南南阳人, 讲师, 主要研究方向为电磁探测仪器开发与应用。Email: zhouhaigen@jlu.edu.cn

AgCl 不极化电极居多。中国地质大学、西安电子科技大学等高等院校研究的 Ag-AgCl 不极化电极主要用于海洋大地电磁勘测^[7];中国地震局以中法合作项目为基础^[8],通过技术引进、自主研发等途径研究并不断改进的 Pb-PbCl₂ 固体不极化电极,主要用于地表电场的探测与研究^[9]。这两类不极化电极由于可以实现固态封装,被称为固体不极化电极,在携带、安装和使用等方面更加具有优势。

目前井中测量常见方法有井中激发极化法、井中瞬变电磁法、井中无线电波透视法、井中三分量磁测法等,但对于井中电场测量用的固体不极化电极鲜有应用。为实验研究深井环境对不极化电极的影响进行了本文实验研究。

1 极差产生原因分析

极化电位的产生属于电极过程的结果,极化现象普遍存在于多种介质中,如固体—固体之间、固体—液体之间以及液体—液体之间^[10]。以固体金属—液体之间为例,即电子导体与离子导体,二者之间接触后,因氧化还原反应或离子的浓差等原因在界面上形成了电位,两种介质的交换电荷量平衡后便形成一个稳定的电位,当在平衡状态下的两相界面间施加电压(或有流经过)则平衡电位被打破发生极化,这个偏离平衡的电位就是极化电位。多个电极间的极化电位差值就是极差。

不极化电极常为金属—金属化合物不极化电极,是以电化学反应原理实现大地离子导电向金属电子导电转换,以抵消金属直接与大地介质接触产生的较大的极化电位,进而得到较为稳定且较小的极差,在效果上等同于不极化电极以满足测量要求。由电化学原理可知,单电极系统符合 Tafel 公式^[11]:

$$\eta = a + b \log |J| ;$$
$$a = - \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log J_0, b = \frac{2.3RT}{\alpha nF} .$$

其中: $J=RT/nFR_{ct}$,为换流密度 ($A \cdot cm^{-2}$); R 为摩尔气体常数; T 为开氏温度 (K); α 为反应传递系数; F 为 Faraday 常数; n 为反应电子数。

由上述公式可知,温度、反应离子数等因素对电化学反应产生直接影响,而深井多达数千米的深度,井中存在高温酸性腐蚀及水汽等情况,极易造成电极的损坏失效。为了验证高温、酸碱、离子浓度等不同环境对极差的影响程度和差异及不极化电极是否适用深井环境,对 Cu-CuSO₄ 固体不极化电极、铅电极、石墨电极,在模拟环境下进行了对比实验。

2 实验

2.1 仪器材料准备

信号采集仪器为吉林大学研制的分布式电场采集站,采集通道数 4 个、本底噪声 $100\text{ nV}/\sqrt{\text{Hz}}$ ($0.1 \sim 10\text{ Hz}$)、输入阻抗大于 $1\text{ M}\Omega$ 、24 位 AD、频带范围 $0.1 \sim 10\text{ kHz}$ 。Cu-CuSO₄ 固体不极化电极直径 90 mm,高 100 mm,电阻 $500\text{ }\Omega$;纯铅板长 100 mm,宽 5 mm,厚 1 mm;石墨电极电阻率 $2\text{ }\mu\Omega \cdot \text{m}$,长 100 mm,直径 25 mm。电子 pH 测试笔,解析度 0.1,测量范围 $0.1 \sim 14.0$ 。电子温度计测量范围 $-50 \sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。H₂SO₄ 浓度为 33%,NaOH 纯度 99%。测得的极差数据利用 Matlab 编程进行读取处理成图,信号采集时间 1 min。

2.2 酸碱度对极差的影响

配制 3 组 NaCl 饱和溶液,pH 分别为 2.0、7.0、12,溶液温度均为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$,分别在各组溶液中同时对不极化电极、铅电极、石墨电极的极差进行测量,信号采集时间 1 min。通过实验得到了同一环境下 3 种电极的极差以及不同 pH 下各个电极极差情况(图 1~图 3)。

实验结果表明:① 酸性环境对 Cu-CuSO₄ 不极

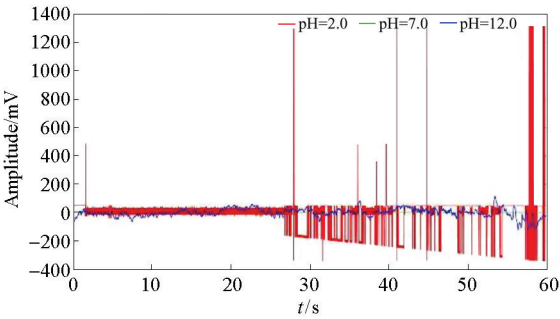


图 1 Cu-CuSO₄ 电极在不同 pH 下的极差 (20°C)
Fig.1 Range of non-polarized electrode at different pH (20°C)

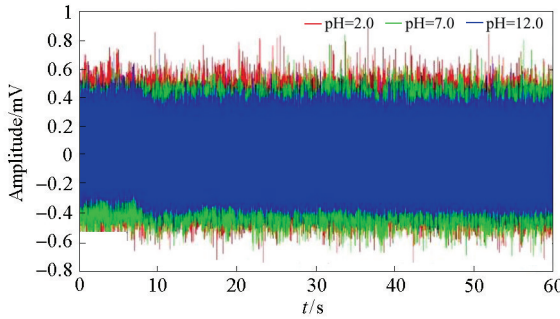


图 2 铅电极在不同 pH 下的极差 (20°C)
Fig.2 Range of lead electrode at different pH (20°C)

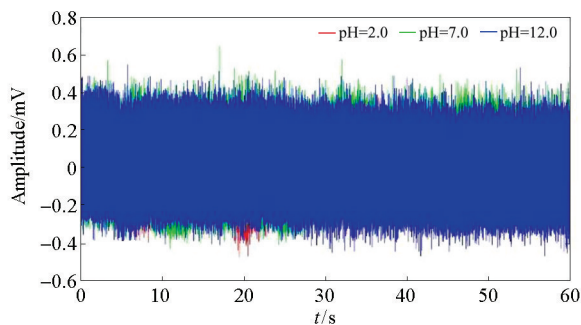


图3 石墨电极在不同 pH 下的极差 (20℃)

Fig.3 Range of graphite electrode at different pH (20℃)

化电极影响较大。根据能斯特方程: $E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln a$, 可推出溶液中电极电位与 pH 的关系式: $V|_{\text{mV}} = V_0 |_{\text{mV}} - 59.2\text{pH}$ (V_0 是 pH 为 0 时的电极电位)^[12], 根据该式, pH 越小其极化电位值越大; 且该固体不极化电极内部有高岭土等与 CuSO_4 进行掺杂填充, 高岭土成分中的 $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ 以及 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 都会和硫酸发生反应, 破坏电极内部填充物的微观结构产生极化电位不稳定, 导致极差产生较大波动。② 铅电极会在早期与 H_2SO_4 发生反应产生 PbSO_4 在铅表面沉淀堆积, 形成保护层阻碍下一步反应, 反应逐步弱化最后反应停止。所以, 在初始阶段极差会有个波动而后趋于平稳, 三种环境下的铅电极极差相差不大。③ 石墨电极因本身材料具有较好的稳定性不与酸碱反应, 所以在各实验溶液中极差具有较好的稳定性。

相同环境下三种电极进行对比, 20℃ 下只有酸性条件下的 Cu-CuSO₄ 固体不极化电极极差波动最大, 且无法工作, 其余环境下三种电极极差波动情况差别不大。

2.3 高温对极差的影响

配制三组 NaCl 饱和溶液, pH 分别为 2.0、7.0、12, 温度均保持 90℃。分别在各组溶液中同时对 Cu-CuSO₄ 固体不极化电极、铅电极、石墨电极三种电极的极差进行测量 (图 4~图 6)。

结果分析: ① 高温对 Cu-CuSO₄ 固体不极化电极极差影响很大, 幅值接近 1 V, 同时酸性溶液中极差也明显增大, 其原因是高温提升了离子活跃度, 进一步增大了极化电位导致极差增大; 此外, 加速了 H_2SO_4 与 Cu-CuSO₄ 电极中的高岭土成分之间的反应, 导致极差更加不稳定。② 高温下的酸性溶液对铅电极极差的影响相对中性和碱性溶液较为明显, 同常温酸性溶液一样, 仅在实验开始阶段影响最为明显, 但随着时间增加, 之后极差较为平稳。但高温

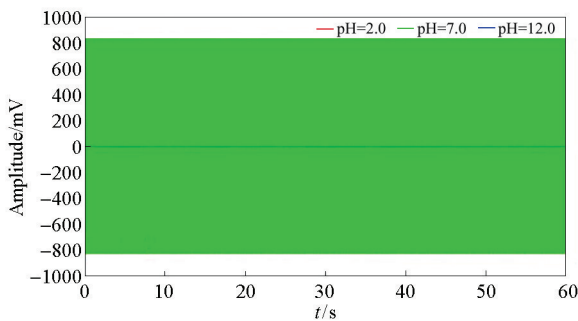
图4 Cu-CuSO₄ 电极在不同 pH 下的极差 (90℃)

Fig.4 Range of non-polarized electrode at different pH (90℃)

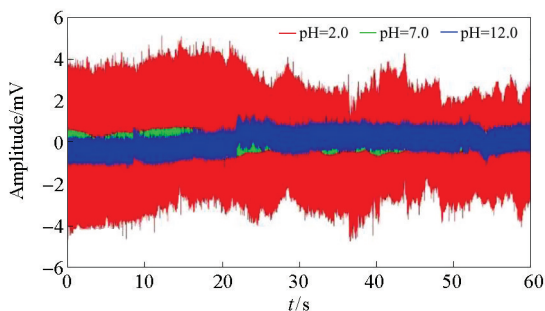


图5 铅电极在不同 pH 值下的极差 (90℃)

Fig.5 Range of lead electrode at different pH (90℃)

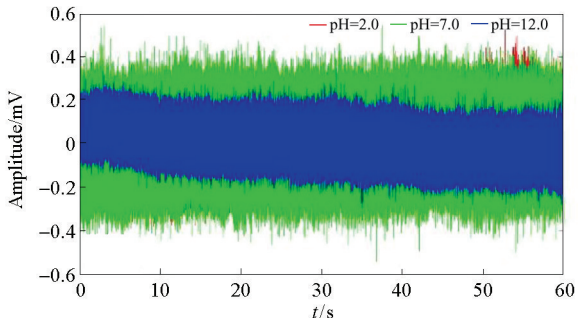


图6 石墨电极在不同 pH 下的极差 (90℃)

Fig.6 Range of graphite electrode at different pH (90℃)

增加了 H_2SO_4 与铅的反应, 相对常温环境, 高温下极差更大。③ 石墨材料具有很好的耐高温性能, 高温对石墨电极极差影响不大。

3 结论

1) 采用电化学原理制作的不极化电极受环境温度、酸碱度及离子浓度影响较大, 并不适用于在深井中酸性腐蚀等恶劣环境下进行长周期测量。

2) 铅电极在耐酸碱性能上表现较好, 但其熔点仅为 327.502℃, 受使用环境温度限制, 且在使用前要进行表面钝化处理, 以确保在复杂环境下的稳定性。

3) 石墨材料具有优良的导电性、耐高温性及不受酸碱腐蚀的特性, 十分适合作为深井测量用的电

极制作材料。

4) 深井测量用的电极要进行单独设计制作,不仅要考虑使用环境的特殊性,还应考虑井中空间狭小、井壁套管加固等因素导致的安装问题。

此外,井中压力会随着深度的增加不断增大,因此深井环境除高温、腐蚀以外还存在高压的情况。当电极组处在井中不同深度且距离较大工作时,压力的不同可能会导致电化学反应中的离子活跃度产生差异,进而引起极差不稳定。但由于目前井中高压模拟环境实现相对困难,高压对电极特性影响将在后续过程中开展深入研究。

参考文献 (References) :

[1] Apostolos I, Konstantine G. New experimental data reveal possible relation of chaotic behavior of the long-term geoelectric potential difference to seismic activity in Western Greece[J]. *Chaos, Solitons and Fractals*, 2006, 34(3).

[2] Sobolev G A. Application of electric method to the tentative short-term forecast of Kamchatka earthquakes[J]. *Pure and Applied Geophysics*, 1975, 113(1): 229 - 235.

[3] Uyeda S, Nagao T, Orihara Y, et al. Geoelectric potential changes: possible precursors to earthquakes in Japan[J]. *Proceeding of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2000, 97(9).

[4] Varotsos P A, Sarlis N V, Skordas E S. Long-range correlations in the electric signals that precede rupture: further investigations[J]. *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)*, 2003, 67(2 Pt1).

[5] 李江华, 曾柯, 冯家铎. 地电场观测及强震前大地电位异常特征[J]. *西北地震学报*, 1996(4): 10 - 17.

Li J H, Zeng K, Feng J D. Observation of ground electric field and

abnormal characteristics of ground potential before strong earthquake[J]. *Northwest Seismological Journal*, 1996(4): 10 - 17.

[6] 陆阳泉, 梁子斌, 刘建毅. 固体不极化电极的研制及其应用效果[J]. *物探与化探*, 1999, 23(1): 65 - 66.

Lu Y Q, Liang Z B, Liu J Y. Development and application of solid non-polarized electrode[J]. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 1999, 23(1): 65 - 66.

[7] 卫云鸽, 曹全喜, 黄云霞. 海洋电场传感器低噪声 Ag/AgCl 电极的制备及性能[J]. *人工晶体学报*, 2009, 38(s1): 394 - 398.

Wei Y G, Cao Q X, Huang Y X. Preparation and properties of Ag/AgCl electrode with low noise for ocean electric field sensor[J]. *Acta Intracocular Lens*, 2009, 38(s1): 394 - 398.

[8] 李宁. 天祝地震空区地震电磁前兆现象研究[D]. 兰州: 中国地震局兰州地震研究所, 2007.

Li N. Study on electromagnetic precursory phenomena of tianzhu earthquake[D]. Lanzhou: Lanzhou Institute of Seismology, China Seismological Administration, 2007.

[9] 宋艳茹, 席继楼, 刘超. 一种 Pb-PbCl₂ 不极化电极试验研究[J]. *地震地磁观测与研究*, 2011, 32(6): 97 - 103.

Song Y R, Xi J L, Liu C. An experimental study on a Pb-PbCl₂ non-polarized electrode[J]. *Seismic Geomagnetic Observation and Research*, 2011, 32(6): 97 - 103.

[10] 查全性. 电极过程动力学导论[M]. 武昌: 科学出版社, 2002.

Zha Q X. Introduction to electrode process dynamics[M]. Wuchang: Science Press, 2002.

[11] 吴守国, 袁倬斌. 电分析化学原理[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2006.

Wu S G, Yuan Z B. Principles of electroanalytical chemistry[M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 2006.

[12] 浙江大学普通化学教研组. 普通化学[M]. 北京: 人民教育出版社, 1981.

General chemistry teaching and research group, Zhejiang university. General Chemistry[M]. Beijing: People's Education Press, 1981.

A study of the characteristics of non-polarized electrode in deep well electric field measurement

LIU Chang-Sheng^{1,2}, MA Jin-Fa^{1,2}, ZHU Wen-Jie^{1,2}, ZHOU Hai-Gen^{1,2}

(1. Key Laboratory for Geophysical Instrumentation of Ministry of Education, Jilin University, Changchun 130061, China; 2. College of Instrumentation & Electrical Engineering, Jilin University, Changchun 130061, China)

Abstract: Deep well natural electric field observation is an effective means to monitor the geological activities in the deep earth, and is of great significance to the prevention of earthquake disasters and the exploration of deep resources. In general, the ground electric field signal is a weak electrical signal of the mV level or even the light V level. As a non-polarized electrode of the electric field sensor, its performance will have an important impact on the measurement results. The existing non-polarized electrode works mainly on the principle of electrochemistry, but in the deep well, the high temperature, the acid corrosion and other harsh conditions exist. According to electrochemical theory, factors such as high temperature and acid corrosion will severely impact the performance of non-polarizable electrode. In order to make high temperature and acidic environment inspection of wells of non-polarizable electrode and the suitability of the principle of electrochemical non-polarizable electrode to deep well measurement and the related experiment, the authors selected three kinds of electrodes and tested them under simulated conditions of deep well testing. The results show that the principle of electrochemical non-polarizable electrode electric field measurement is not suitable for deep well environment, graphite electrode performance is stable, and graphite substances are suitable electrode materials for deep wells.

Key words: deep well; potential measurement; non-polarized electrode

(本文编辑: 沈效群)