

Untersuchungen zum nichtlinearen IP-Effekt

J. Bigalke, Institut für Geophysik, Feldbergstr. 47, 60323 Frankfurt am Main

1. Einleitung

Die Frequenzabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes der Gesteine ist Gegenstand der Induzierten Polarisation (IP). Sie ermöglicht neben der Messung des Gleichstromwiderstandes die Bestimmung weiterer Parameter, die durch die elektrochemischen Eigenschaften der Gesteine bestimmt werden. Die Abhängigkeit dieser Parameter von der Stromdichte wird als *nichtlinearer* IP-Effekt (NILIP) bezeichnet. Er tritt erst beim Vorhandensein ausgehnter elektronenleitender Strukturen in Erscheinung und ist das Resultat elektrochemischer Prozesse an deren Oberfläche. Der NILIP ist demnach ein Indikator für Elektronenleiter, die über größere Distanzen durchgehend verbunden sind. Der Meßaufbau zur Durchführung von IP-Messungen entspricht dem gängiger gleichstromelektrischer Meßverfahren, wobei zwei Verfahrensweisen möglich sind: (1) Messungen im Frequenzbereich und (2) Messungen im Zeitbereich. Letztere zeichnen sich durch die Aufnahme des Spannungs-Transienten nach einer Strom-Anregung aus, z.B. der zeitliche Verlauf des elektrischen Potentials im Zuge einer Stromspeisung mit wechselndem Vorzeichen (Abb. 1).

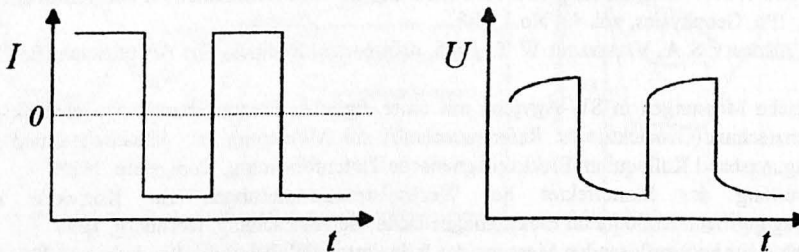


Abb. 1: Messung des IP-Effekts. Spannungs-Zeitkurve (rechts) für eine rechteckförmige Stromanregung (links).

2. Theorie zur Induzierten Polarisation

2.1. Der IP-Effekt

Der IP-Effekt ist das Resultat von Ausgleichsprozessen der im Gestein befindlichen Ladungsträger beim Anlegen äußerer elektrischer Felder. Diese Eigenschaft wird in einem Ersatzschaltbild (Abb. 2) durch eine Anordnung passiver Elemente beschrieben, die neben den Widerständen R_s und R_d einen verlustbehafteten Kondensator $Z_X = (i \omega X)^{-1}$ enthält (Pelton et al, 1978).

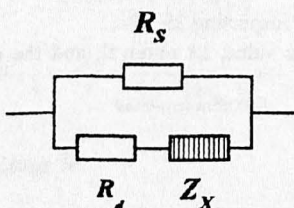


Abb. 2: Ersatzschaltbild zum IP-Effekt

R_s ist der Gleichstromwiderstand des Gesteins. R_d und Z_x bestimmen zusammen mit R_s die Stärke des IP-Effekts. Mit

$$m = \frac{R_d}{R_d + R_s} \text{ und } \tau = X \left[\frac{R_s}{m} \right]^{1/c}$$

folgt für die Impedanz $Z(\omega)$ der Schaltung

$$Z(\omega) = R_s \left[1 - m \left(1 - \frac{1}{1 + (i\omega \tau)^c} \right) \right]$$

Demnach gibt es in diesem Modell insgesamt vier Parameter, die den IP-Effekt vollständig beschreiben: R_s , m , c und τ . Die Stärke des Effekts wird dabei von der Aufladbarkeit m bestimmt und das Abklingverhalten des Transienten von der Zeitkonstanten τ und von c . Dieses Modell ist nur für kleine Stromdichten geeignet und vernachlässigt Elektrodenprozesse an elektronenleitenden Mineralien, die kinetischen Hemmungen unterliegen. Es gibt zwei Arten der gehemmten Elektrodenreaktion: 1. durchtrittskontrollierte und 2. diffusionskontrollierte Elektrodenreaktionen. Beide Arten führen zu einer nichtlinearen Strom-Spannungscharakteristik und damit zum NILIP. Im folgenden wird die durchtrittskontrollierte Elektrodenreaktion betrachtet.

2.2. Der nichtlineare IP-Effekt

Fließt ein elektrischer Strom von einem Elektrolyten in einen Elektronenleiter, so laufen an der Elektronenleiteroberfläche elektrochemische Reaktionen ab. Die elektrischen Eigenschaften der Grenzfläche Elektronenleiter/Elektrolyt lassen sich durch ein Ersatzschaltbild beschreiben (s. Abb. 3).

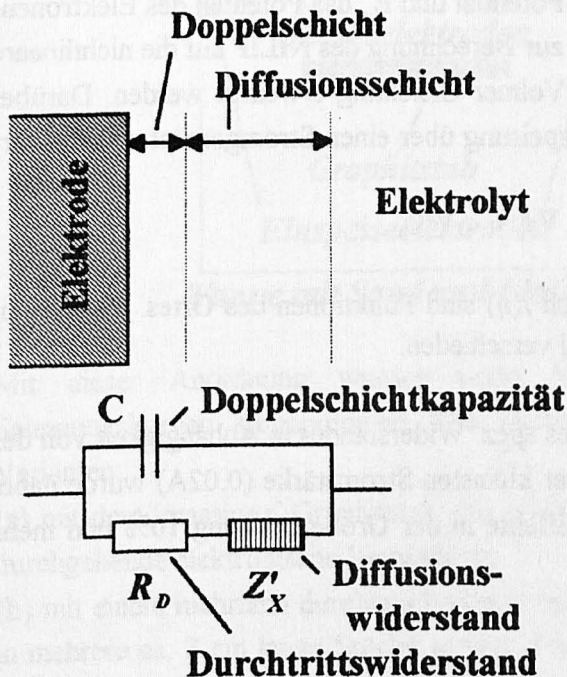


Abb. 3: Ersatzschaltbild für eine Metallelektrode in einem Elektrolyten (Hamman und Vielstich, 1985)

Der Durchtrittswiderstand R_D ist spannungsabhängig, und zwar ergibt sich die Stromdichte j des Ladungstransfers zwischen Elektrolyt und Elektronenleiter aus der Butler-Volmer-Gleichung (Bard and Faulkner, 1980) zu

$$j = j_D \left[\exp \left[\alpha \frac{nF}{RT} \eta_D \right] - \exp \left[-(1 - \alpha) \frac{nF}{RT} \eta_D \right] \right]$$

Hier ist η_D : Überspannung (V),
 j_D : Austauschstromdichte (Am^{-2}),
 n : stöchiometrischer Koeffizient der übertragenen Elektronen,
 F : Faradaykonstante (96485 Cmol^{-1}),
 R : Gaskonstante ($8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$),
 T : absolute Temperatur (K),
 α : Transferkoeffizient.

Die Überspannung η_D ist die an R_D abfallende Spannung. Die Spannungsabhängigkeit von R_D führt zu einem nichtlinearen Verhalten der in Abb. 3 dargestellten Anordnung.

Abb. 4 zeigt das Ergebnis einer Finiten-Differenzen-Modellrechnung (2D) zum NILIP auf der Grundlage eines Algorithmus, der zur Modellierung von Geobatterien entwickelt wurde (Bigalke, 1996). In der linearisierten Form hat die Gleichung die Struktur

$$\gamma j_D \frac{nF}{RT} (E_H - E_m + \phi) = \nabla \sigma_i \cdot \nabla \phi + \sigma_i \nabla^2 \phi,$$

wobei E_H das Redoxpotential, ϕ das elektrische Potential und E_m das Potential des Elektronenleiters ist (vgl Bigalke, 1996, S. 40). Diese muß zur Berechnung des NILIP auf die nichtlineare Strom-Spannungsbeziehung gemäß der Butler-Volmer-Gleichung erweitert werden. Darüber hinaus ist die Einführung externer Quellen (Einspeisung über einen Stromgenerator) erforderlich. Damit folgt

$$\gamma j(\eta) + Q = \nabla \sigma_i \cdot \nabla \phi + \sigma_i \nabla^2 \phi,$$

wobei $\eta = E_H - E_m + \phi$ ist. Sowohl Q als auch $j(\eta)$ sind Funktionen des Ortes. $j(\eta)$ ist nur an der Oberfläche des Elektronenleiters von Null verschieden.

Auf der y-Achse ist die prozentuale Abnahme des spez. Widerstandes in Abhängigkeit von der Stromstärke aufgetragen. Der Widerstand bei der kleinsten Stromstärke (0.02A) wurde dabei mit 100% angesetzt. Das Ergebnis zeigt, daß Effekte in der Größenordnung 10% und mehr möglich sind.

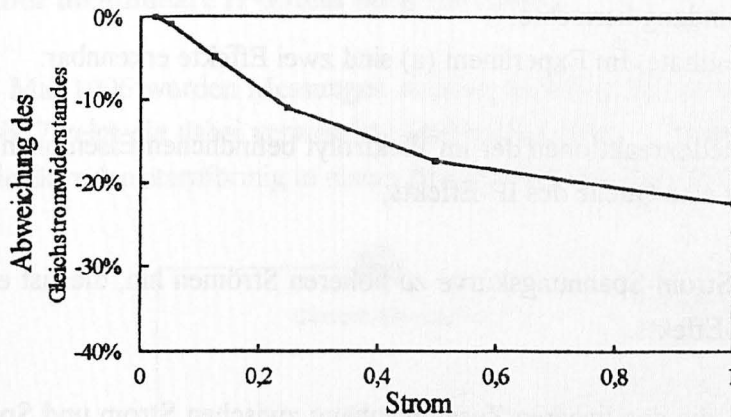


Abb. 4: Modellrechnung zum NILIP. Abstand der Stromelektroden: 50m; Abstand der Potentialelektroden: 25m; Leitfähigkeit des Untergrunds: $500\Omega\text{m}$; Austauschstromdichte: $0.1\mu\text{A}/\text{m}^2$; Elektronenleiter Ausdehnung (horiz.): 22m, vert.: 1m; Teufe: 14m.

3. Laborversuche

Eine sandgefüllte Wanne wurde mit einer leicht sauren Elektrolytlösung (pH 4) und Eisenchlorid versetzt (s. Abb. 5). Zwei Graphitstäbe, positioniert an den beiden gegenüberliegenden Enden der Wanne, dienen als Einspiseelektroden. Ein dritter Graphitstab (Länge ca. 120 mm), der in der Mitte zwischen den beiden Einspiseelektroden angebracht war, stellt das elektronenleitende Mineral dar.

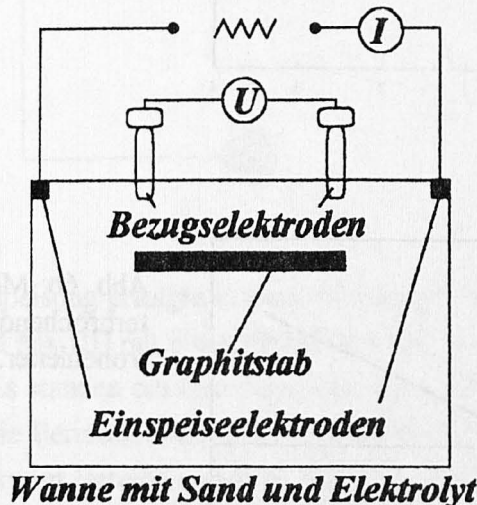


Abb. 5: Laborversuch zum nichtlinearen IP-Effekt.

Mit dieser Anordnung wurden unter Verwendung einer Dreiecksspannung Strom-Spannungskurven aufgenommen. Die Durchführung des Experimentes erfolgte in zwei Varianten:

- (a) mit dem 'massiven' Graphitstab, d.h. es besteht über die gesamte Distanz des Leiters eine durchgehende elektronische Verbindung;
- (b) mit einem mehrfach durchbrochenen Graphitstab. Dazu wurde der in (a) verwendete Stab in mehrere ca. 3 cm lange Stücke zerlegt. Diese wurden genau so in der Wanne angeordnet,

daß die Geometrie derjenigen des Versuchs (a) entsprach mit dem Unterschied, daß *keine* durchgehende elektronische Verbindung herrschte.

Abb. 6a und 6b zeigen die Meßresultate. Im Experiment (a) sind zwei Effekte erkennbar:

1. ein Hystereseeffekt, der von Redoxreaktionen der im Elektrolyt befindlichen Eisenionen an dem Graphitstab herrührt; dies ist eine Quelle des IP-Effekts;
2. eine starke "Verbiegung" der Strom-Spannungskurve zu höheren Strömen hin; dies ist eine Erscheinung des nichtlinearen IP-Effekts.

Im Gegensatz zur Meßkurve (b), die den linearen Zusammenhang zwischen Strom und Spannung eines Ohmschen Widerstandes dokumentiert, verringert sich bei hohen Stromdichten der Widerstand - der Quotient aus Spannung durch Strom - der Anordnung (a).

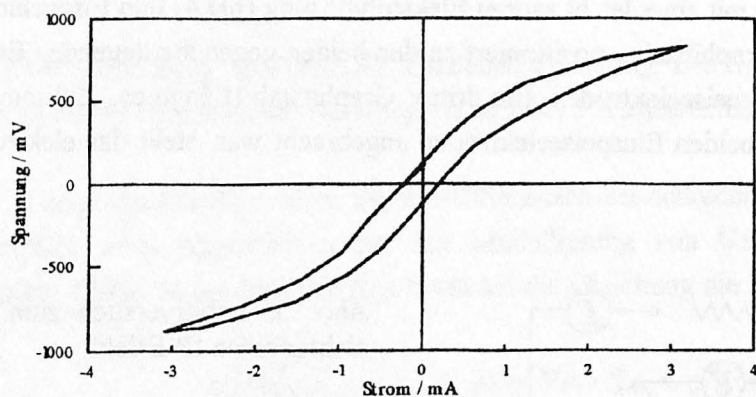


Abb. 6a: Meßkurve durchgehender Elektronenleiter.

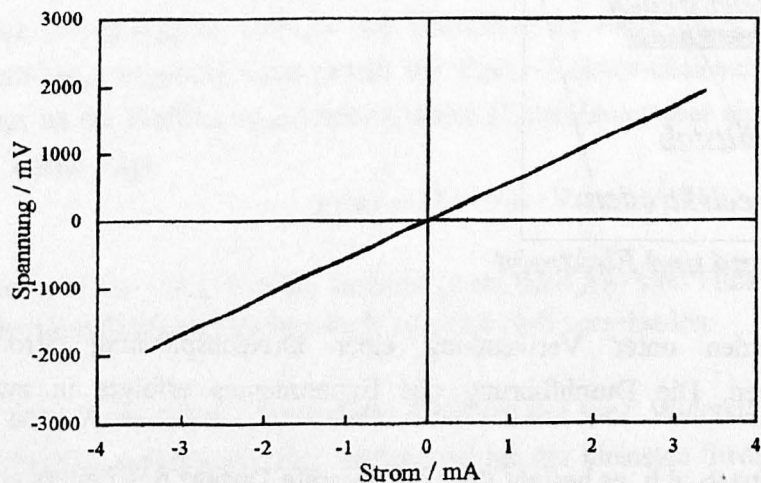


Abb. 6b: Meßkurve unterbrochender Elektronenleiter.

Aus diesem Experiment ist die Bedeutung eines durchgehend verbundenen Elektronenleiters für die Entstehung des NILIP ersichtlich (vgl. Sumner, 1976).

4. Der nichtlineare IP-Effekt im KTB-Umfeld

Im Mai 1996 wurden Messungen zum nichtlinearen IP-Effekt im KTB-Umfeld durchgeführt. Abb. 7 zeigt die dabei verwendete Meßkonfiguration. Um eine Basiselektrode sind die Potentialelektroden sternförmig in einem Abstand von 50 m angeordnet.

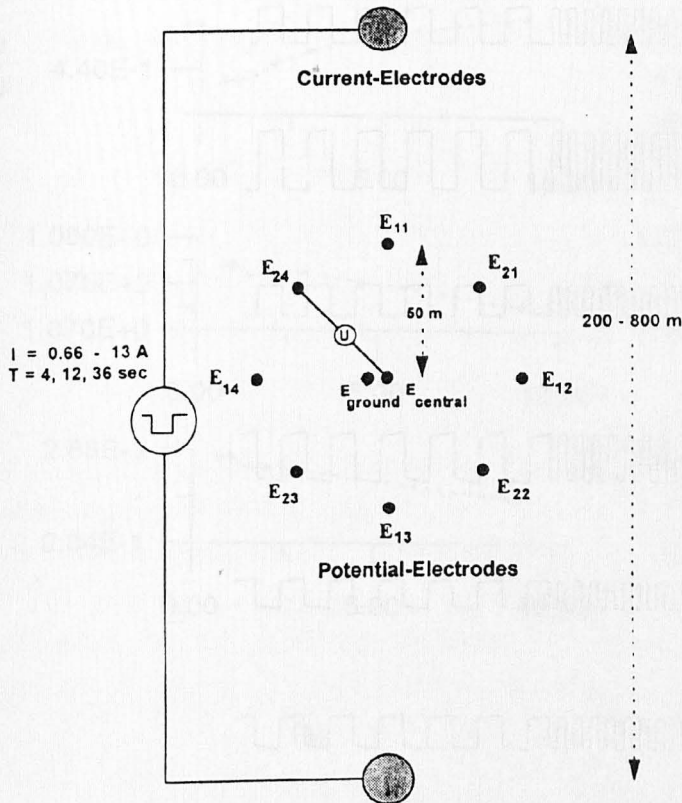


Abb. 7: Meßkonfiguration für NILIP-Messungen im KTB-Umfeld.

Die Stromeinspeisung erfolgte in zwei Richtungen bei Auslagen von 200 - 800 m. Ein Datenlogger (SPAM Mk III) mit einer Abtastfrequenz von 128 Hz diente zur Aufzeichnung der Potentialdaten. Es standen ein Generator und ein Transmitter mit einer Leistung von 30 kW zur Verfügung. Die Periodendauer der Rechteck-Stromeinspeisung betrug 4, 12 und 36 s wobei die Stromstärke im Bereich von 0,66 bis 13 A variiert wurde. Abb. 8 zeigt die resultierenden Zeitreihen der 8 E-Feldkanäle und des Stromkanals. Das Stromsignal wird von einem Shunt-Widerstand am Transmitter abgegriffen und über einen Trennverstärker zur SPAM geführt. Zum Test des Meßaufbaues und des Datenaufnahmesystems wurde eine Messung in unmittelbarer Nähe zum KTB mit modifizierter Konfiguration durchgeführt: die Potentialmessung erfolgte nur an vier Stellen, und zwar bei E11, E12, E13 und E14, wobei jeweils zwei Kanäle an direkt benachbarten Potentialelektroden angeschlossen waren. Dadurch wurde jede Auslage doppelt gemessen, und die Meßdaten können miteinander verglichen werden. Die Auswertung erfolgte durch eine Fourier-Transformation der Potential- und Strom-Zeitreihen. Der Quotient der Fourierkoeffizienten aus Spannung durch Strom (=Widerstand) wird in Abhängigkeit von der Stromstärke aufgetragen.

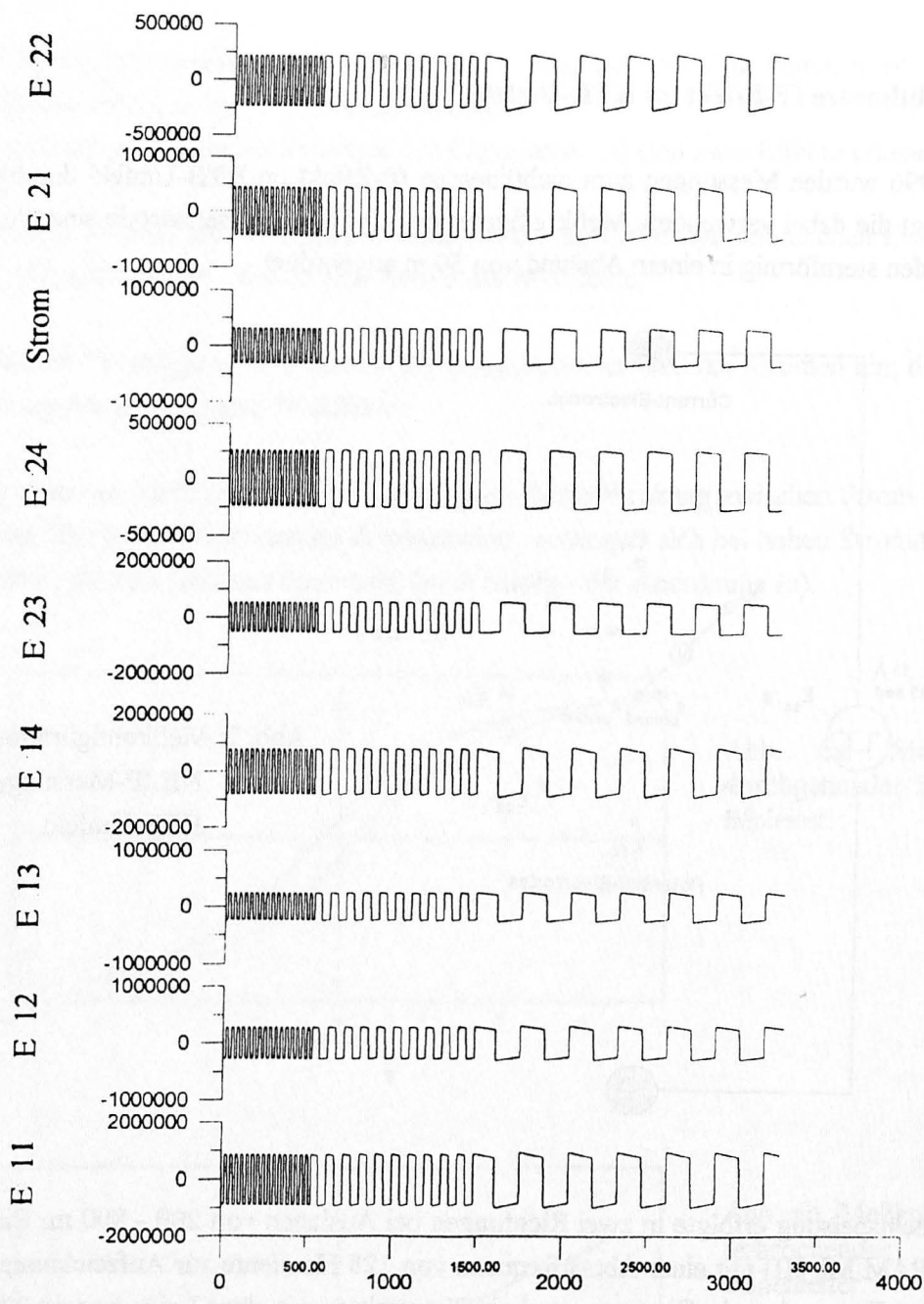


Abb. 8: Eine Zeitreihe der 8 E-Feldkanäle und des Stromkanals. Auf der x-Achse entsprechen 100 Samples 25 s. Auf der y-Achse entsprechen 1.000.000 Einheiten einer Spannung von 3 V. Das Stromsignal wird über einen Shunt-Widerstand am Transmitter abgegriffen und über einen Trennverstärker zur SPAM geführt, wobei 1.000.000 Einheiten 5 A entsprechen.

Abb. 9 zeigt das Ergebnis der Messung am KTB, in der die vier auf den Strom normierten E-Felder E11, E12, E13 und E14 (a,b) in Abhängigkeit von der Stromstärke dargestellt sind. Der Kanal E11b war leider defekt. Ein Vergleich der anderen jeweils zusammengehörenden Kanäle zeigt, daß die Stromabhängigkeit des Widerstandes sowohl in der Tendenz als auch in der Größenordnung übereinstimmen. Darüber hinaus fällt auf, daß die Leitfähigkeit zwischen E11 und E13 sich etwa um den Faktor drei unterscheidet.

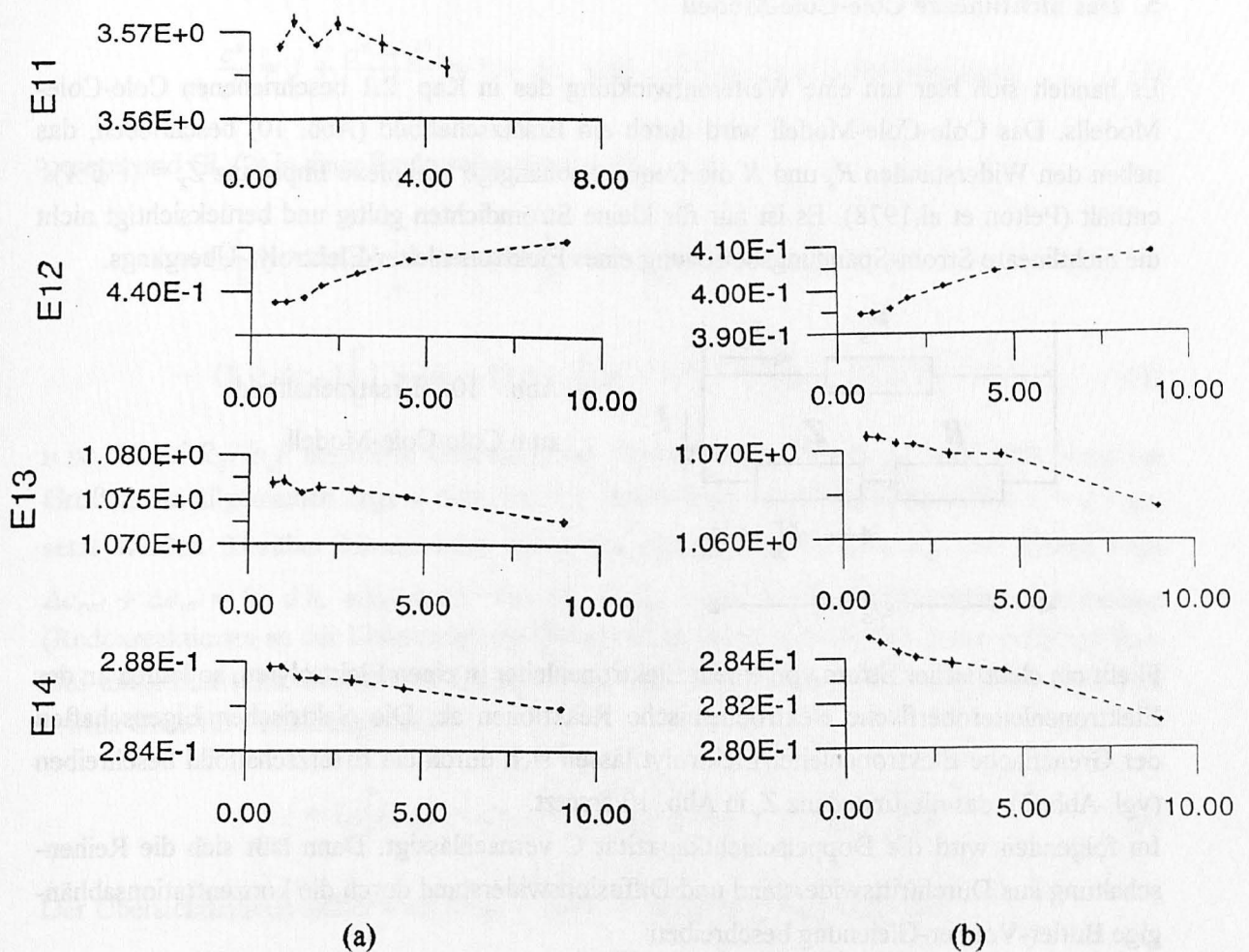


Abb. 9: Abhängigkeit des Widerstandes von der Stromstärke (Meßlokation KTB). Aufgetragen ist der Widerstand (y-Achse) in Ω bei unterschiedlichen Stromstärken. Die x-Achsen sind in Ampere skaliert. Die Messungen (a) und (b) wurden jeweils an den selben Positionen jedoch mit zwei verschiedenen Kanälen registriert. Der Kanal E11 (b) war leider defekt.

Dieses Ergebnis zeigt, daß im KTB-Umfeld Strukturen existieren, die eine Abhängigkeit des spez. Widerstandes von der Stromstärke hervorrufen. Da der NILIP in engem Zusammenhang mit ausgedehnten elektronenleitenden Strukturen steht, ist zu vermuten, daß die im Rahmen der Bohrungen auf vielen Störungszonen gefundenen Graphitmineralisationen dafür verantwortlich sind.

Bisher wurden Feldmessungen zum NILIP nur mit rechteckförmigen Anregungssignalen durchgeführt. Nun erweist es sich als vorteilhaft, Messungen mit sinusförmigem Anregungssignal durchzuführen. Solche IP-Messungen zeichnen sich durch eine höhere Meßempfindlichkeit auf. Das ermöglicht auch die Auswertung sehr kleiner Meßsignale. Darüber hinaus kann das Cole-Cole-Modell durch ein nichtlineares Element erweitert und für den Fall einer harmonisch periodischen Anregung relativ leicht mathematisch beschrieben werden. Das nichtlineare Cole-Cole-Modell wird im folgenden Abschnitt behandelt.

5. Das nichtlineare Cole-Cole-Modell

Es handelt sich hier um eine Weiterentwicklung des in Kap. 2.1 beschriebenen Cole-Cole-Modells. Das Cole-Cole-Modell wird durch ein Ersatzschaltbild (Abb. 10) beschrieben, das neben den Widerständen R_s und R die frequenzabhängige komplexe Impedanz $Z_x = (i \omega X)^{-c}$ enthält (Pelton et al, 1978). Es ist nur für kleine Stromdichten gültig und berücksichtigt nicht die nichtlineare Strom-Spannungsbeziehung eines Elektronenleiter-Elektrolyt-Übergangs.

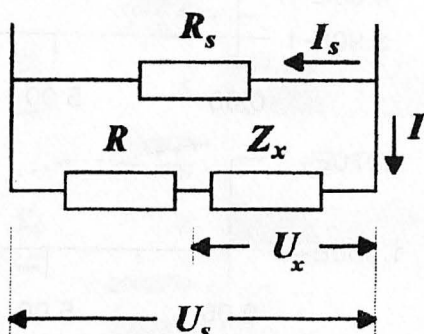


Abb. 10: Ersatzschaltbild zum Cole-Cole-Modell.

Fließt ein elektrischer Strom von einem Elektronenleiter in einen Elektrolyten, so laufen an der Elektronenleiteroberfläche elektrochemische Reaktionen ab. Die elektrischen Eigenschaften der Grenzfläche Elektronenleiter/Elektrolyt lassen sich durch ein Ersatzschaltbild beschreiben (vgl. Abb. 3), das die Impedanz Z_x in Abb. 10 ersetzt.

Im folgenden wird die Doppelschichtkapazität C vernachlässigt. Dann läßt sich die Reihenschaltung aus Durchtrittswiderstand und Diffusionswiderstand durch die konzentrationsabhängige Butler-Volmer-Gleichung beschreiben:

$$j = j_D \left[\frac{c_{red}^s}{c_{red}^0} \exp \left[\alpha \frac{n_a F}{R_G T} \eta_D \right] - \frac{c_{ox}^s}{c_{ox}^0} \exp \left[(\alpha - 1) \frac{n_a F}{R_G T} \eta_D \right] \right] \quad (1)$$

Hier ist j die Stromdichte in A/m^2 und j_D die Austauschstromdichte (vgl. Kap. 2.2). Sie hat einen durch die elektrochemischen Reaktionen an der Mineralisationsoberfläche bestimmten Wert. $c_{ox/red}^0$ ist die Konzentration der oxidierenden/reduzierenden Spezies im Elektrolyt in mol/dm^3 , $c_{ox/red}^s$ die Konzentration der oxidierenden/reduzierenden Spezies direkt an der Elektrodenoberfläche, α der Transferkoeffizient (i. allg. ist $\alpha = 0.5$), n_a ist ein stöchiometrischer Koeffizient, der die Anzahl der bei der Durchtrittsreaktion übertragenen Elektronen je Formeleinheit angibt, F die Faradaykonstante ($F=96500$ C), R_G die Gaskonstante ($R_G=8.3$ J/mol K), T die absolute Temperatur (in K) und η_D die Überspannung (in Volt). Da die Elektrodenoberfläche A eine Konstante ist, läßt sich mit $I = j A$ und $I_D = j_D A$ Gl. (1) zu

$$I = I_D \left[\frac{c_{red}^s}{c_{red}^0} \exp \left[\alpha \frac{n_a F}{R_G T} \eta_D \right] - \frac{c_{ox}^s}{c_{ox}^0} \exp \left[(\alpha - 1) \frac{n_a F}{R_G T} \eta_D \right] \right] \quad (2)$$

umformen. Zur Vereinfachung wird

$$\frac{c^s}{c^0} = 1 + \frac{c^s - c^0}{c^0} = 1 + \Delta c \quad \text{und} \quad \frac{n_a F}{RGT} \eta_D = u \quad (\text{dimensionslos}). \quad (3)$$

gesetzt und Gl. (2) in einer Taylorreihe entwickelt:

$$I = I_D \left\{ (1 + \Delta c_{red}) \left[1 + \alpha u + \frac{1}{2} \alpha^2 u^2 + \frac{1}{6} \alpha^3 u^3 + \dots \right] - (1 + \Delta c_{ox}) \left[1 + (\alpha - 1) u + \frac{1}{2} (\alpha - 1)^2 u^2 + \frac{1}{6} (\alpha - 1)^3 u^3 + \dots \right] \right\}. \quad (4)$$

u ist die auf $R_G T / n_a F$ normierte Überspannung. Sowohl u als auch $\Delta c_{ox/red}$ sind dimensionslose Größen. Im allgemeinen liegt α nahe bei 0.5. Daher kann der Einfachheit halber $\alpha = 0.5$ gesetzt werden. Darüber hinaus wird davon ausgegangen, daß $c_{ox}^0 \approx c_{red}^0$ ist. Damit folgt $\Delta c_{red} + \Delta c_{ox} = 0$, d.h. ausgehend von $c_{ox}^0 = c_{red}^0$ wird durch Elektronentransferprozesse (Redoxreaktionen an der Elektrodenoberfläche) die reduzierende Spezies in die oxidierte Spezies umgesetzt (und umgekehrt). Es ergibt sich mit dem Abbruch der Taylorreihe nach dem dritten Glied für I näherungsweise

$$I = I_D \left\{ \Delta c_{red} - \Delta c_{ox} + u + \frac{1}{8} u^2 (\Delta c_{red} - \Delta c_{ox}) + \frac{1}{24} u^3 \right\}. \quad (5)$$

Der Übersichtlichkeit halber wird $\Delta c_{red} - \Delta c_{ox} = \Delta c$ gesetzt. Es ergibt sich

$$I = I_D \left\{ \Delta c + u + \frac{1}{8} u^2 \Delta c + \frac{1}{24} u^3 \right\}. \quad (6)$$

Betrachtet man das Ersatzschaltbild in Abb. 10, so folgt aus

$$U_s = I_s R_s = IR + U_x \quad (7)$$

der Zusammenhang

$$U_x = U_s - IR. \quad (7b)$$

Die in Abb. 10 an Z_x abfallende Spannung U_x entspricht der Überspannung η_D . Entsprechend zu Gl. 3 ergibt sich mit der Normierung

$$U = \frac{n_a F}{RGT} U_s \quad \text{und} \quad Ir = \frac{n_a F}{RGT} IR \quad (8)$$

Gl. 7b zu

$$u = U - Ir. \quad (8b)$$

Durch Einsetzen von Gl. 8b in 6 folgt

$$I = I_D \left\{ \Delta c + (U - Ir) + \frac{1}{8}(U - Ir)^2 \Delta c + \frac{1}{24}(U - Ir)^3 \right\}, \quad (9)$$

oder nach Ausmultiplikation

$$I = I_D \left\{ \Delta c + U - Ir + \frac{1}{8}(U^2 - 2UIr + (Ir)^2) \Delta c + \right. \\ \left. + \frac{1}{24}(U^3 - 3U^2Ir + 3U(Ir)^2 - (Ir)^3) \right\}. \quad (10)$$

Sortiert man Gl. (10) nach Potenzen von U , dann ergibt sich die Gleichung

$$I = I_D \left\{ \Delta c - Ir + \frac{1}{8}(Ir)^2 \Delta c - \frac{1}{24}(Ir)^3 + U \left(1 - \frac{1}{4}(Ir) \Delta c + \frac{1}{8}(Ir)^2 \right) + \right. \\ \left. + \frac{1}{8}U^2(\Delta c - Ir) + \frac{1}{24}U^3 \right\}. \quad (11)$$

Zur Lösung von Gl. (11) wird von einer harmonisch periodischen Anregungsfunktion ausgegangen, und zwar

$$U(t) = U_{\max} \exp(j\omega t), \quad (12)$$

wobei ω die Frequenz und U_{\max} die Amplitude der Anregung ist. U ist in Einheiten von $RT/n_f F$ einzusetzen. Die Lösungsfunktion ist eine Reihe der Form

$$I(t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \exp(jn\omega t). \quad (13)$$

Die Reihe besitzt keinen Term mit $n = 0$, denn dies würde einem frequenzunabhängigem, konstanten Strom entsprechen. Da die Anregung mit Wechselspannung erfolgt, kann ein konstanter Strom nicht aus der Anregung entstehen.

Zu beachten ist, daß auch Δc eine Funktion der Zeit ist, und zwar gilt

$$\Delta c(t) = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \exp(jn\omega t), \quad \text{mit } B_n = -2 \frac{1-j}{c^0 n_r F \sqrt{2D n \omega}} A_n. \quad (14)$$

Dies ergibt sich aus folgender Zwischenüberlegung, bei der wir der Einfachheit halber die Zeitabhängigkeit von $\Delta c_{\text{ox/red}}(t)$ bei einer harmonisch periodischen Strom-Anregung der Form $I = I_{\max} \exp(j\omega t)$ betrachten:

Zunächst wird $c_{\text{ox/red}}^s$ zu einer zeit- und ortsabhängigen Funktion verallgemeinert, wobei $c_{\text{ox/red}}^s(t, x)$ die Konzentration der oxidierenden/reduzierenden Spezies zum Zeitpunkt t und im Abstand x von der Elektrode bedeutet. Dann wird auch Δc zeit- und ortsabhängig:

$$\Delta c_{ox/red}(t, x) = \frac{c_{ox/red}^s(t, x) - c_{ox/red}^0}{c_{ox/red}^0} \quad (15)$$

Nach den Fickschen Gesetzen gilt:

$$\frac{\partial \Delta c_{ox/red}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Delta c_{ox/red}}{\partial x^2} \quad (16)$$

und

$$\left(\frac{\partial \Delta c_{ox/red}}{\partial x} \right)_{x=0} = \pm \frac{1}{n_r F D} \frac{I}{A}, \quad (17)$$

wobei A die Elektrodenoberfläche, D die Diffusionskonstante (in cm^2/s) und n_r die Gesamtzahl der bei der Elektrodenreaktion übertragenen Elektronen ist. Die Lösung dieses Differentialgleichungssystems erfolgt über eine Laplacetransformation (Bockris, 1970; Hamann, 1985) und führt zu dem Ergebnis

$$\Delta c_{ox/red}(t, x = 0) = \pm \frac{1-j}{c^0 n_r F \sqrt{2D\omega}} \frac{I_{\max}}{A} \exp(j\omega t) \quad (18)$$

Nimmt man nun eine kompliziertere Stromfunktion der Form

$$I(t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \exp(jn\omega t), \quad (19)$$

dann ergibt sich die Lösung zu

$$\Delta c_{ox/red}(t) = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \exp(jn\omega t), \quad \text{mit } B_n = \pm \frac{1-j}{c^0 n_r F \sqrt{2D n\omega}} A_n \quad (20)$$

mit $\Delta c = \Delta c_{red} - \Delta c_{ox}$ folgt

$$\Delta c(t) = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \exp(jn\omega t), \quad \text{mit } B_n = -2 \frac{1-j}{c^0 n_r F \sqrt{2D n\omega}} A_n \quad (21)$$

Setzt man Gl. (12) und (21) in (11) ein, so folgt

$$\begin{aligned} I = I_D \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} B_n \exp(jn\omega t) - I r + \frac{1}{8} (I r)^2 \sum_{n=1}^{\infty} B_n \exp(jn\omega t) - \frac{1}{24} (I r)^3 \right. \\ \left. + U_{\max} \exp(j\omega t) \left(1 - \frac{1}{4} I r \sum_{n=1}^{\infty} B_n \exp(jn\omega t) + \frac{1}{8} (I r)^2 \right) + \right. \\ \left. + \frac{1}{8} U_{\max}^2 \exp(j2\omega t) \left(\sum_{n=1}^{\infty} B_n \exp(jn\omega t) - I r \right) + \frac{1}{24} U_{\max}^3 \exp(j3\omega t) \right\} \quad (22) \end{aligned}$$

Diese Gleichung muß für alle n und t gelten. Daher muß Gl. (22) für jedes n getrennt erfüllt sein:

$n = 1$:

$$A_1 \exp(j\omega t) = I_D \left[-2 \frac{1-j}{c^0 n_r F \sqrt{2D\omega}} A_1 \exp(j\omega t) - A_1 \exp(j\omega t) r + U_{\max} \exp(j\omega t) \right] \quad (23)$$

Daraus folgt

$$A_1 = U_{\max} \frac{1}{\frac{1}{I_D} + 2 \frac{1-j}{c^0 n_r F \sqrt{2D\omega}} + r} \quad (24)$$

$n = 2$:

Aus

$$\frac{A_2}{I_D} = -2 \frac{1-i}{c^0 n_r F \sqrt{2D2\omega}} A_2 - A_2 R \quad (25)$$

folgt

$$A_2 = 0. \quad (26)$$

$n = 3$:

$$\begin{aligned} \frac{A_3}{I_D} &= B_3 - A_3 r + \frac{1}{8} A_1^2 r^2 B_1 - \frac{1}{24} A_1^3 r^3 - \frac{1}{4} U_{\max} A_1 B_1 r + \frac{1}{8} U_{\max} A_1^2 r^2 \\ &\quad + \frac{1}{8} U_{\max}^2 (B_1 - A_1 r) + \frac{1}{24} U_{\max}^3 \\ &= B_3 - A_3 r + \frac{B_1}{8} (A_1 r - U_{\max})^2 - \frac{1}{24} A_1^3 r^3 + \frac{1}{8} U_{\max} A_1^2 r^2 - \frac{1}{8} U_{\max}^2 A_1 r + \frac{1}{24} U_{\max}^3 \\ &= B_3 - A_3 r + \frac{B_1}{8} (A_1 r - U_{\max})^2 - \frac{1}{24} (A_1 r - U_{\max})^3 \end{aligned} \quad (27)$$

also:

$$A_3 = -\frac{1}{4} \cdot \frac{1-j}{c^0 n_r F \sqrt{2D\omega}} \cdot \frac{A_1 (U_{\max} - A_1 r)^2}{\frac{1}{I_D} + 2 \frac{1-j}{c^0 n_r F \sqrt{2D3\omega}} + r} + \frac{1}{24} \cdot \frac{(U_{\max} - A_1 r)^3}{\frac{1}{I_D} + 2 \frac{1-j}{c^0 n_r F \sqrt{2D3\omega}} + r} \quad (28)$$

oder

$$A_3 = \frac{1}{4} \cdot \frac{(U_{\max} - A_1 r)^2}{\frac{1}{I_D} + 2 \frac{1-j}{c^0 n_r F \sqrt{2D3\omega}} + r} \left[\frac{1}{6} (U_{\max} - A_1 r) - A_1 \frac{1-j}{c^0 n_r F \sqrt{2D\omega}} \right] \quad (29)$$

Der Koeffizient A_1 hängt demnach linear von der Speisespannung ab und entspricht dem durch das Cole-Cole-Modell repräsentierten IP-Effekt. Der Koeffizient A_3 hängt von U_{\max} in der dritten Potenz ab (s. Gl. 29). Dies ist ein sicheres Zeichen für den nichtlinearen IP-Effekt.

Für Feldmessungen bedeutet das, daß bei sinusförmigem Anregungssignal das beobachtete Meßsignal Oberwellen aufweist, die mit der dritten Potenz der Sendeamplitude U_{\max} zunehmen.

Literatur

Bard, A.J.; Faulkner, L.R. (1980): *Electrochemical Methods*, John Wiley & Son, Inc.

Bigalke, J., (1996): *Theoretische und experimentelle Untersuchungen zum Geobatteriemodell*, Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt; Verlag Mainz, Aachen, 1996

Bockris, J.O'M., and Reddy, A.K.N., (1970): *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York (1970).

Hamann und Vielstich (1985): *Elektrochemie*, Bd. I und II, VCH Verlagsgesellschaft.

Pelton, W.H.; Ward, S.H.; Hallof, P.G.; Sill, W.R. and Nelson, P.H. (1978): *Mineral Discrimination and Removal of Inductive Coupling with Multifrequency IP*, *Geophysics*, Vol. 43, p. 588.

Sumner, J.S. (1976): *Principles of Induced Polarization for Geophysical Exploration*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.