

的。上面介绍的几类图件,为设计具体的最佳线性滤波器提供了一些也许是有参考的。由于条件所限,所完成的研究工作还不全面,尤其对A、B、 H_1 、 H_2 各种不同组合条件下的 $\lambda_0 \sim r$ 关系的研究还不够深入。最后还需指出: λ_0 的定解与计算时所用的基本波数 f_0 、 k_0 也很有关系。而 f_0 、 k_0 的大小是由截断波长 Δx 、 Δy 和基波波长 $(2M+1)\Delta x$ 、 $(2N+1)\Delta y$ 确定的, f_0 、 k_0 取值不同,则同一组A、B、 H_1 、 H_2 、 r 组合所算得的 λ_0 值也不相同。此问题在计算富氏波谱时曾遇到过。至于 f_0 、 k_0 应如何选择?这取决于计算者对本区场源特点的理解程度和经验,不可能有统一的标准。实际问题中,计算 λ_0 时所用的 f_0 和 k_0 应与计算富氏波谱时所用的 f_0 、 k_0 一致。

本文写作过程中得到王继伦同志的指导,计算工作得到李学圣同志的帮助,在此一并表示谢意。

参 考 文 献

- (1)王继伦,地球物理学报,20,2,157—168,1977
- (2)E.O.布赖姆,快速富里叶变换,上海科学技术出版社,1979
- (3)J.F.克利尔波特,地球物理数据处理基础,石油化学工业出版社,1979

金属硫化矿自然电场形成机理的探讨

中南矿冶学院地质系 仇勇海

用自然电场法寻找金属硫化矿,在有利条件下能取得良好地质效果。关于自然电场形成的机理问题,迄今还研究得不够清楚。本文根据矿物的电极电位、矿物的共生组合以及矿体分带现象,讨论了金属硫化矿自然电场形成的原因。矿体不同部位具有不同的电极电位(矿体不均匀或围岩溶液不均匀)是形成自然电场的主要原因。本文扼要地讨论了自然电场法有关的某些问题。

金属硫化矿物的电极电位

关于金属硫化矿物的电极电位,已得到大量的实验数据,例如在蒸馏水介质中,黄铜矿相对于铜丝的电极电位是 $+0.8 \sim +3.0$ 伏,而闪锌矿相对于铜丝的电极电位是 $-0.20 \sim -0.40$ 伏^[1]。

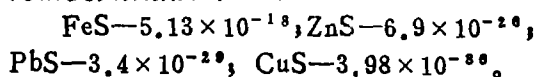
根据热力学数据计算出部分硫化物标准还原电位如下:

黄铜矿	$\text{FeS} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{S} + 2\text{e}$	0.065伏
闪锌矿	$\text{ZnS} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{S} + 2\text{e}$	0.265伏
方铅矿	$\text{PbS} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{S} + 2\text{e}$	0.355伏
铜蓝	$\text{CuS} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{S} + 2\text{e}$	0.592伏

由于硫化矿物通常含有杂质,在实际测量电极电位时所观测到的是稳定电位。稳定

电位一般可通过实验测定。上述根据热力学数据计算出的标准电位值,只能定性地说明磁黄铁矿电极电位较负,铜蓝的电极电位较正。众所周知,电极电位较负的物质容易发生氧化反应,而较正的则容易发生还原反应;无论氧化还是还原反应,都是在电子导体与离子导体的界面上进行,在电子导体的表面发生氧化反应的是阳极、发生还原反应的是阴极。

根据金属硫化物溶度积也可以定性地讨论金属硫化物的电极电位。部分金属硫化物的溶度积数据如下^[2]:



硫化物溶度积虽小,但当它们置于电解质水溶液时,或多或少有所溶解。金属硫化物含有大部分共价键和少量离子键,所以置于水溶液时,是以正、负离子的形式进入水溶液,并形成水合离子。从胶体化学可知,硫化物具有负胶体性质,无论多个分子的集合体还是硫化物颗粒或者块状硫化物,它们都能吸附负离子而形成特性吸附偶电层。溶度积大的硫化物,溶解到水溶液中的金属正离子和硫离子较多,因而被吸附到硫化物表

面的负离子数也多,所以具有较低的电极电位。根据溶度积数据,可以作出这样的推断:FeS具有较负的电极电位,而CuS具有较正的电极电位,这一推断与金属硫化物电极电位理论计算结果基本一致,就是说溶度积越大的硫化物具有越负的电极电位。这里,可以与金属的电极电位相比拟,通常情况下金属是不溶于水的,而金属置于水溶液后也可以产生电极电位,而且越活泼的金属,其电极电位也越负。

矿物的共生组合及矿体的分带现象

在金属硫化矿床中,普遍存在着矿物共生组合现象。Cu—Fe—S系统中矿物的共生组合如图1所示。大量岩矿标本鉴定分析结果也证实了金属硫化物具有共生组合的特点,即使是黄铁矿单晶体也含有NiS、CoS

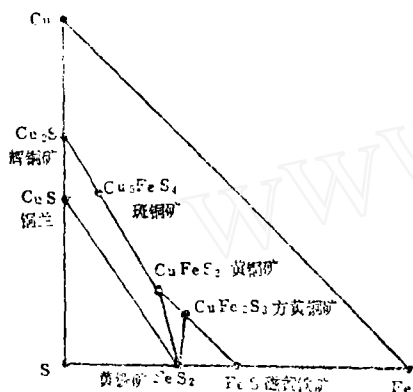


图1 Cu—Fe—S系统矿物共生组合图

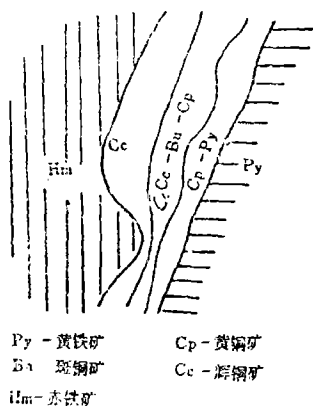


图2 金属矿物的水平分带图
Cp—黄铜矿; Py—黄铁矿;
Ba—斑铜矿; Hm—赤铁矿;
Cc—辉铜矿

等杂质。矿体的垂直分带和水平分带现象如图2和图3所示,大多数金属硫化矿床都具有这种垂直分带或水平分带。在自然电场法所取得良好地质效果的实例中,发现有许多矿体是多金属硫化矿体。综上所述,产生自电异常的矿体都是不均匀的。在讨论自电机理时,应从矿体不均匀即矿体各部位具有不同电极电位这一前提出发。

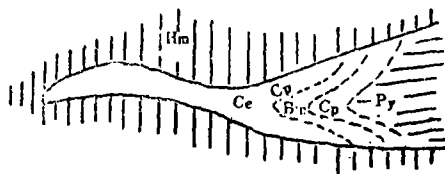


图3 金属矿物的垂直分带图
(图例同图2)

金属硫化矿自然电场形成的机理

1.原理:为方便起见,以CuS、FeS共存的矿体为例来进行讨论。假设矿体上部为铜蓝,下部为磁黄铁矿,矿体外部是具有离子通道的围岩(图4)。

由于磁黄铁矿为低电位,铜蓝为高电位,且具有电连续性,因此可以形成“宏电池”。

低电位的FeS表面将发生氧化反应:

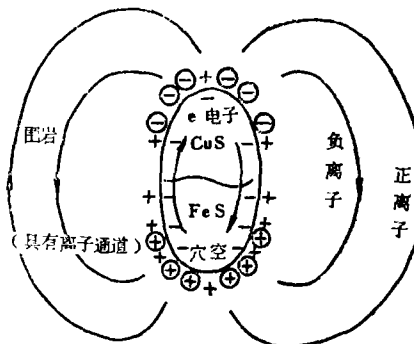
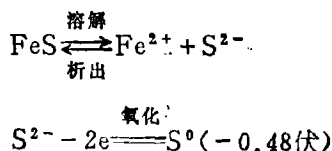


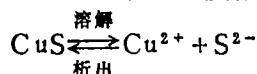
图4 不同电极电位矿物共存时所形成的自然电场示意图

+、- 电极电位形成的偶电层

① ② ③ ④ ⑤ ⑥ ⑦ ⑧ ⑨ ⑩ ⑪ ⑫ ⑬ ⑭ ⑮ ⑯ ⑰ ⑱ ⑲ ⑳ ㉑ ㉒ ㉓ ㉔ ㉕ ㉖ ㉗ ㉘ ㉙ ㉚ ㉛ ㉜ ㉝ ㉞ ㉟ ㊱ ㊲ ㊳ ㊴ ㊵ ㊶ ㊷ ㊸ ㊹ ㊺ ㊻ ㊼ ㊽ ㊾ ㊿

在有 S^{2-} 存在的情况下，不可能发生 Fe^{2+} 的氧化反应，因为 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 的还原电位要正得多。

高电位的CuS表面将发生还原反应：



Cu^{2+} 的还原电位高于 S^{2-} 的还原电位，

因此发生 Cu^{2+} 的还原 S^{2-} 不可能再得到电子。

发生了氧化反应的是阳极，发生了还原反应的是阴极。因此FeS是阳极，CuS是阴极。

由于阳极发生了氧化反应，因而使得阳极区围岩溶液中 S^{2-} 浓度不断减小，这样促使FeS进一步溶解，在阳极区围岩溶液中 Fe^{2+} 的浓度也就不断增大。由于在阴极发生了还原反应，因而使得阴极区围岩溶液中 Cu^{2+} 的浓度不断减小，同样促使CuS进一步溶解，在阴极区围岩溶液中 S^{2-} 浓度也就不断增大。

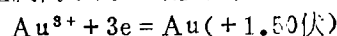
由于在水溶液介质中发生了电化学的氧化还原反应， S^{2-} 氧化失去的电子只能交给矿体，而 Cu^{2+} 还原夺取了矿体上的电子。由于硫化物具有胶体的性质，在没有发生氧化还原反应之前，硫化物表面因吸附 S^{2-} 等而带负电，在发生氧化还原反应之后，阳极得到电子而带负电位，这是毫无疑问的。在阴极矿体本身将失去电子又怎么可能带负电呢？原因在于电子移动的速度大大超过电化学反应速度，整个矿体可看作是一个不等位的良导体，由于CuS的电极电位高于FeS的电极电位，因此阳极处的电子才能向高电位的阴极区流动，形成了矿体内部的电流。

矿体表面电化学的氧化还原反应的结果，使得阳极区 Fe^{2+} 浓度越来越大，也使阴极区 S^{2-} 浓度越来越大，围岩溶液中分别积累了大量的正、负离子。正、负离子的积累将形成电场，正、负离子的扩散则产生了自然电流。

假如矿体周围水溶液介质得不到更新，在相当长时间的电化学氧化还原反应之后，有可能使得阳极电位接近于阴极电位。但是，在自然条件下，水溶液中存在着氧和

H^+ ，它们是天然的去极化剂，矿体周围地下水溶液的性质由于地下水的流动，可以不断更新，而且地下水溶液中还含有酸、碱、盐的各种离子，有可能发生一些电化学的或化学的反应， S^0 可以进一步氧化成 S^{0+} ， Fe^{2+} 和 OH^- 结合可以生成 $Fe(OH)_2$ 等等，即使生成了某些氧化矿，但氧化矿还是具有一定的电极电位，因此在地表可以观测到一个比较稳定的自然电场。

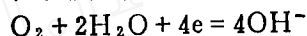
在多金属硫化矿区的地下水溶液中含有多种金属离子。假如存在 Au^{3+} 等贵金属离子时，由于其还原电位值高，因此首先发生贵金属离子的还原反应，例如：



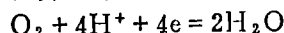
因此Au一般以单质形式存在于自然界中。

当地下水中存在游离氧时，则可以发生氧的还原：

在中性、碱性介质中



在酸性介质中



这两种电极反应的结果，都使得阴极区围岩溶液中负离子浓度增大。可以计算出氧的还原电位值。当 $pH = 0$ ， $E = 1.229$ 伏， $pH = 7$ ， $E = 0.825$ 伏， $pH = 14$ ， $E = 0.412$ 伏。矿物的电极电位与其金属正离子浓度成正比，与溶液的 pH 值成反比。在一般情况下，由于在整个 pH 值范围内氧的还原电位高于普通金属离子的还原电位，所以在地下水中有游离氧时，将优先发生氧的还原反应。

我们仍以CuS和FeS矿体共存为例来讨论这个问题。先讨论CuS在矿体上部，FeS在矿体下部的情况。当FeS矿体在下部时，仍然在FeS矿体表面发生 S^{2-} 的氧化反应，而在矿体上部，由于氧的还原电位高于铜离子的还原电位，因此发生氧的还原反应。氧的还原电位高，一方面说明优先发生还原反应，另一方面说明氧夺取电子的本领要大，即反应速度要快，那么，围岩溶液中积累的正负离子数相对地也要增多，使得自然电流增大，因此自然电场的异常也大。

当FeS在上部、CuS在下部时，因矿体电极电位所形成的自然电场与图4所产生的自然电场异常相反。如果在图4的情况下可

观测到负的自电异常,那末在上述情况下将观测到正的自电异常。在有氧存在时,FeS和CuS之间电性相连,阳、阴二极存在电位差,“宏电池”的作用仍然存在。由于磁黄铁矿含有杂质,而且杂质的电极电位高于磁黄铁矿的电极电位,所以杂质将成为微阴极,因此氧就可能在微阴极上夺取电子,使得矿体内部电流减小,同时阳极区围岩溶液中的负离子相对增多,使得围岩溶液中离子浓度差减小,自然电流减小,因而有可能使正异常减弱,甚至观测不到异常。当FeS在矿体下部时,微阳极也存在,不过这时微阴极的作用不显著而已。

2. 实验:在讨论多金属硫化矿自然电场机理时,我们着重指出矿体不同部位具有不同的电极电位,因而产生自然电场,并没有考虑有所谓潜水面切割矿体的问题。不管潜水面多深,总是接近地表的地下水,其中含氧丰富。即使潜水面完全淹没矿体或者矿体全部位于潜水面之上,只要矿体是不均匀的,只要围岩存在离子通道,矿体不同部位就具有不同电极电位而形成电场,正负离子就可以在电场作用下形成自然电流。

模型实验是在有机玻璃砂槽中进行的。标本为块状黄铜矿和磁黄铁矿。含黄铜矿约46%,含磁黄铁矿44%,含黄铁矿8%,含脉石2%。经切片抛光加工成 $10.5 \times 6.5 \times 5$ 厘米³的长方体,置于砂槽中部。在潜水面不同高度的情况下,待标本在砂槽中所建立的电场已经稳定之后,在下面三种布置情况下,进行了自电的电位及梯度测量:①矿体置于潜水面之上;②矿体为水面所切割;③矿体置于潜水面之下,在这三种情况下,均得到了明显的自然电场异常(图5)。当改变矿体极化方向时,还可以得到正的自电异常(图6)。

上述实验只是为了研究电性相连的不均匀矿体所产生自然电场与潜水面的关系问题,并不是模拟野外氧化还原环境,因为在实验条件下,水溶液介质中都含有丰富的游离氧。但反之可以说明,在实验条件下并不存在所谓的氧化还原条件,仅由于矿体本身不均匀,产生电化学的氧化还原反应而形成了自然电场异常。

在氧化还原条件下自然电场异常又是怎样的呢?仍用同样类型的标本,在矿体

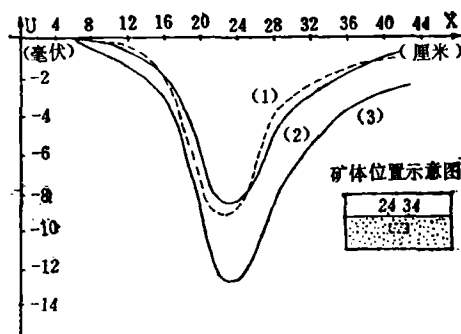


图5 砂槽模型实验测得的自电负异常
潜水面深度: (1)—0.5厘米; (2)—5.0厘米, (3)—10.0厘米;
矿体埋深: 3.0厘米, 矿体体积— $10.5 \times 6.5 \times 5$ 厘米³
水槽尺寸: $58 \times 39 \times 28$ (厘米)³, 砂石体积:
 $58 \times 39 \times 16$ (厘米)³

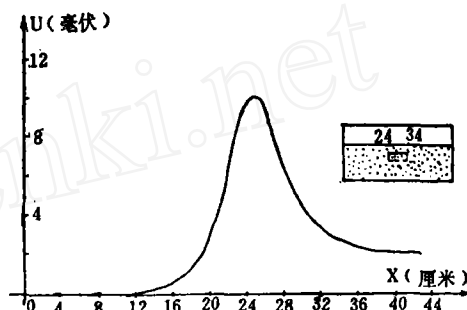


图6 砂槽模型实验测得的自电正异常
潜水面深度—1厘米, 矿体埋深—2.5厘米;
矿体体积— $10 \times 6 \times 3$ 厘米³

中部用琼脂冻胶“切割”,上部是氧化剂(KMnO_4)溶液,下部是还原剂(SnCl_2)溶液,或者琼脂冻胶上部是还原剂、下部是氧化剂。实验结果如图7所示。虽然矿体大小及极化方向有所改变(同前一实验比较),但矿物的基本成分是一样的。从实验结果可看出,矿体不均匀所产生的自电异常与矿体不均匀、围岩溶液不均匀所产生的自电异常具有相同的数量级,只是异常的强度有所不同。野外条件下潜水面切割矿体的情况,相当于矿体上部处于氧化剂溶液中,下部则处于还原剂溶液中,由于矿体通常是不均匀的,因此自然电场是这两种电场的迭加。在不同的地质条件下,有可能其中某一种因素起主导作用。在矿体没有被潜水面切割时,电极电位起主要作用;矿体比较“均匀”,则氧化还原电场起主要作用;而一般情况下这两种作用同时存在,即矿体不均匀,潜水面虽没有切割矿体,但接近地表的地下水含

氧丰富,围岩溶液的不均匀性总是存在的,潜水面切割矿体只是使围岩溶液不均匀性更明显而已。

160毫伏。这两个实例说明无论矿体是在潜水面之下还是之上,均可观测到自电异常。

讨 论

1.在未发生电极反应前,由于特性吸附硫化矿表面带负电荷。但由于电化学反应迟缓,在发生氧化还原反应后,矿体表面仍带负电荷。矿体氧化失去电子后带正电荷的观点值得商榷,在有水溶液介质存在时,电子的得失必须发生在电极的表面,矿体得到电子则矿体带负电,电子移动速度大于电化学反应速度,因此整个矿体表面都带负电荷,只是负电荷多一些少一些的问题。因此说矿体带正电荷是不妥的,可以说矿体的阳极相当于负极,而矿体的阴极则相当于正极。

2.矿体不同部位的物质存在差异,或者矿体周围水溶液介质性质存在差异,都能产生自然电场。矿体的不均匀或围岩溶液不均匀都是一个电极电位问题。不同矿物具有不同电极电位,相同的矿物在不同的介质中也有不同的电极电位,矿物的电极电位与该金属矿物的金属离子浓度成正比,与溶液的pH值成反比。不同电极电位的矿物电性相连时就可以形成阴极、阳极,进而发生电化学的氧化还原反应而产生自然电场。

3.潜水面切割矿体时有利于产生自然电场,但并不能说矿体在潜水面之上或之下就一定不可能产生自电异常,必须考虑到矿体是否均匀这一事实。如果自电成因仅归因于潜水面切割了矿体,那么水平极化体的自电异常以及某些矿体上方的自电正异常则颇难予解释。图10是在多金属黄铁矿透镜体上获得的正异常曲线^[4],由此可见,围岩介质的电阻率对电位曲线异常有影响,但正如图8、图9所示,不均匀的矿体在潮湿环境或干燥环境时均可以产生自电异常。由于各种硫化物之间的相对电极电位差不很大,因此测到的矿体自然电场异常不很大(<100毫伏),尤其矿体上部是低电位物质,下部是高电位物质时,而又处于一定的氧化还原条件下,其自电异常可能更小,因此在普查金属硫化矿时有必要加强对低缓异常的研究,加强对正异常的研究,当矿体具有水平分带时,还有注意到矿体的倾向与极化轴倾向不一致的问题,

4.图4所示为不同电极电位矿体共存

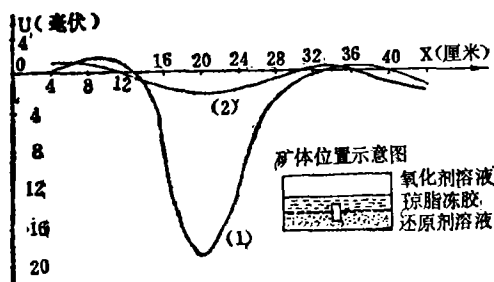


图7 矿体在氧化还原剂溶液中实测的自电电位曲线

(1)上部是氧化剂溶液,下部是还原剂溶液
(2)上部是还原剂溶液,下部是氧化剂溶液

3.实例:图8是磁黄铁矿透镜体上的等位线图^[8]。该矿床所在地区大部分面积上都有沼泽,沼泽离负异常中心相距60米左右,可以说潜水面的深度很浅,然而异常负达500毫伏。图9是多金属磁黄铁矿上的电位剖面曲线图^[4],无论在矿体范围内还是在浮土中,水的饱和度不大(甚至在下部层位的坑道中,几乎也是干的),而异常负达

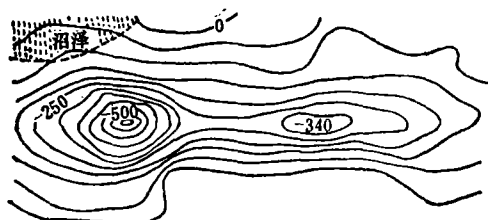


图8 磁黄铁矿透镜体上自电等值线图

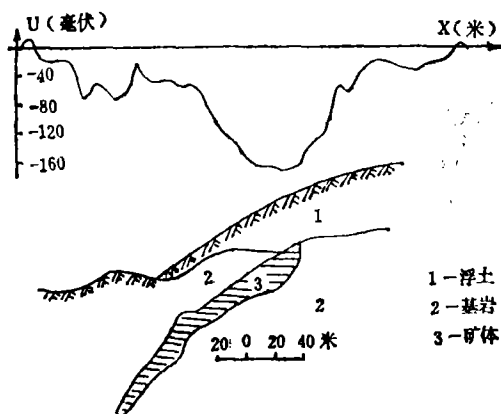


图9 多金属磁黄铁矿上的自电剖面曲线

时, 由于阴极、阳极都参加了电极反应, 因而这时不能把矿体看作惰性电极。只有当高电位的物质在矿体上部, 并有氧参加电极反应, 那么阴极可以看作惰性电极。因为阴极表面只提供了电极反应的场所, 而本身并不参加或者很少参加电极反应, 阳极仍然不能看作是惰性电极。当几种硫化物共存, 并且有氧参与, 这时低电位的硫化物将会加速溶解和氧化, 而高电位的硫化物则受到抑制。白铁矿和闪锌矿放在一起时, 闪锌矿在水和空气中的氧化速度比它单独存在时提高了10~14倍, 而白铁矿的相应速度则降为单独存在时的1/4~1/6^[4]。这一方面说明了电

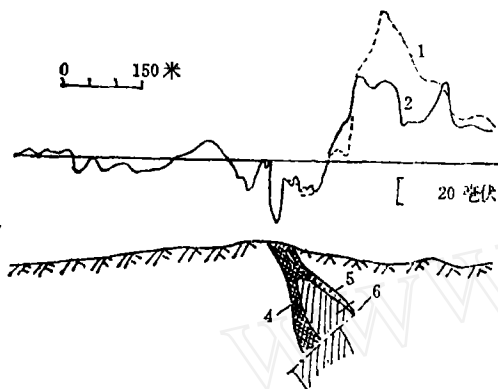


图10 多金属黄铁矿透镜体上的电位剖面曲线
1—潮湿环境实测曲线, 2—干燥环境实测曲线;
4—氧化矿; 5—次生硫化矿; 6—原生硫化矿

极电位越负的硫化物越容易发生氧化反应, 而且有氧存在时高电位的硫化物可以当作惰性电极来考虑; 另一方面说明, 由于发生了电化学的氧化还原反应, 因而加速了低电位的硫化物的溶解和氧化。

5. 根据传统观点, 在求均匀极化球体的数学解时, 设矿体是均匀的, 围岩的电阻率也是均匀的, 还假设潜水面又正好切割矿体。在潜水面之上和之下围岩的电阻率毫无疑问是不等的。潜水面之下的围岩电阻率小于潜水面之上的围岩电阻率。当矿体有分带时, 矿体是不均匀的, 在闪锌矿与其它硫化矿共存时尤其如此, 闪锌矿的电阻率比较高, 那么, 矿体也不能看作均匀的。因此, 自然电场法的数理基础也值得进一步研究。

以上对金属硫化矿自然电场形成的机理进行了初步探讨。看法可能有错误, 希读者指正。

本文曾得到程方道同志的指导, 张宗岭同志参加了实验并绘图, 在此表示感谢。

参考文献

- [1] 徐果栋等编, 锌冶金物理化学, 1979
- [2] 芮宗瑞, 地质学报, 1979, 第4期
- [3] 克维亚特柯夫斯基著, 电法勘探 (上册), 地质出版社, 1957
- [4] 傅良魁等译, 自然电场法电法勘探, 地质出版社

探寻硫化矿时所见到的机电电位

前言

在印度东北部的梅加拉亚高原进行了自然电场法勘探, 在山上观测到特别强大的负自电反应。自电法在那里是物探综合找矿手段之一。在山上西隆群石英岩和砂质岩层上观测电位, 测得的剖面好象是山的反射镜像。山峰顶点附近的电位高达-1940毫伏, 通常这种机电异常反应的特点是, 有与地形梯度成比例的、宽的“电位低”, 或者叫作“凹槽”。不过在某些地方, 异常的形状与在硫化矿带上测到的自电表示对应。因此有必要把机电效应产生的电位从中区分出来, 以

便正确地圈出有电化效应矿化的岩石, 再用其它物探方法或钻探作进一步的勘探。

按别克和特勒福德的看法, 自电异常可能由于矿体形状、几个硫化矿体的组合、热效应、电过滤作用、接触效应以及地形影响等原因所产生的。这两位作者还声称, 上述电位在强度上比硫化矿或石墨产生的自然电位要小。帕纳斯尼斯对此作了描述, 他认为机电电位一般对找矿是无关紧要的。

据帕克盖伊报导, 在秘鲁瓦利亚加附近发现一负1800毫伏的自电异常, 他推想异常是与砷明矾石有关的硫酸引起的。这样大的自电异常值比佐藤和莫尼所指出的电化效应