



关于电子导体矿物形成自然电场机理的初步研究

桂林冶金地质学院 邓涛声

石墨矿与金属硫化物矿都属于电子导体，它们形成自然电场的机理是否有区别，为什么石墨矿产生的负电位异常值比金属硫化物矿大？一般认为 [1, 2]，潜水面切割矿体是产生自然电场的必需条件。但有人提出 [3]，矿体在潜水面上下，都可能产生自电异常。

关于电子导体矿物自然极化形成自然电场的机理问题，迄今研究得还很不够。本文根据室内实验，仅就上述问题作一初步探讨。

实验与数据

1. 实验目的

- (1) 测定各种电子导体矿物在不同电解质溶液中的电极电位；
- (2) 测定同种矿物在不同电解质溶液中形成原电池的电动势；
- (3) 测定不同矿物组成原电池的电动势。

2. 仪器

UJ—25电位差计、饱和甘汞电极。

3. 矿物

石墨：蓄电池用碳棒；

纯黄铜矿：含黄铜矿在99%以上；

纯黄铁矿：含黄铁矿在98%以上；

黄铜矿（标本1）：含黄铜矿80%、次生铜矿物（斑铜矿、辉铜矿、铜蓝等）10%、脉石矿物10%；

黄铜矿（标本2）：含黄铜矿40~45%、黄铁矿20%、石英20~25%、围岩15%、闪锌矿微量；

黄铁矿（标本1）：黄铁矿70%、石英20%、闪锌矿—毒砂10%；

方铅矿标本；

辉铜矿标本。

现将按热力学公式计算的部分硫化物标准电

极电位、资料上查出的几种硫化物平均电极电位以及实验所得数据列表1~6。

按热力学计算部分硫化物的标准电极电位 表1

矿物	电极反应	标准电极电位, 伏
磁黄铁矿	$Fe^{2+} + S + 2e = FeS$	0.065
黄铁矿	$Fe^{2+} + 2S + 2e = FeS_2$	0.340
黄铁矿	$Fe^{2+} + S_2 + 2e = FeS_2$	0.755 *
黄铜矿	$Fe^{2+} + Cu^{2+} + 2S + 4e = CuFeS_2$	0.404
铜蓝	$Cu^{2+} + S + 2e = CuS$	0.590
辉铜矿	$2Cu^{+} + S + 2e = Cu_2S$	0.967
闪锌矿	$Zn^{2+} + S + 2e = ZnS$	0.265
方铅矿	$Pb^{2+} + S + 2e = PbS$	0.345

* 黄铁矿的标准电极电位有两种计算方法，但实测其平均电位为0.64伏，看来其电位反应为
 $Fe^{2+} + S_2 + 2e = FeS_2$

几种金属硫化物平均电极电位* 表2

矿物	pH值	平均电位, 伏
黄铁矿	0	0.64
黄铜矿	似乎无关	0.50
方铅矿	0	0.40

* 据参考文献 [4] 查出。

讨 论

1. 石墨矿形成自然电场的机理

石墨具有稳定的化学性，在一般条件下很难被氧化；作为电极，不管是正或负，均以惰性电极出现，本身不参与电极反应，只起传导电流的作用。石墨的自然极化，关键是溶液（即围岩介质）的成分，野外观测的电位负异常幅度高者可达-800~-900毫伏，如大厂炭质岩层高达-700~-800毫伏。因此石墨形成的宏电池，电动势必定超过1000毫伏，不然在地面上无法测出这样

! 矿物含量均为肉眼估计值。

不同电解质中几种电子导体矿物电极电位的测定结果 (伏)

表 3

矿 物	溶 液	电极电位	溶 液	电极电位	溶 液	电极电位	溶 液	电极电位
纯黄铁矿	0.1 N, Na ₂ S	-0.321	水	0.492	0.1 N, FeSO ₄	0.579	0.1 N, Fe ₂ (SO ₄) ₃	0.770
黄铁矿 (标本)	"	-0.228	"	0.461	"	0.541	"	0.659
纯黄铜矿	"	-0.258	"	0.395	"	0.511	"	0.692
黄铜矿 (标本 1)	"	-0.158	"	0.387	"	0.434	"	0.558
方铅矿 (标本)	0.1, Pb(NO ₃) ₂	0.293	"	0.266	"	0.410	"	0.512
辉铜矿 (标本)	"	"	"	0.310	"	"	"	"
石 墨	0.1 N, Na ₂ S	-0.366	"	"	0.1 N, FeSO ₄	0.540	0.1 N, Fe ₂ (SO ₄) ₃	0.780

在氧化性和还原性溶液中几种电子导体矿物组成原电池的电动势测定结果

表 4

石 墨	溶 液	负 极	溶 液	电动势, 伏
石 墨	0.1 N, Fe ₂ (SO ₄) ₃	石 墨	0.1 N, Na ₂ S	1.13 (平均)
"	0.01 N, "	"	0.01 N, Na ₂ S	1.03
纯黄铁矿 (1)	0.1 N, "	纯黄铁矿 (2)	0.1 N, Na ₂ S	1.05
" (2)	"	" (1)	"	1.05
纯黄铜矿 (1)	"	纯黄铜矿 (2)	"	1.02
" (2)	"	" (1)	"	1.05
黄铜矿 (标本 1)	"	黄铜矿 (标本 2)	"	0.846
" (标本 2)	"	" (标本 1)	"	0.758

考虑到正负极矿物含量不同, 组成原电池电动势也有差异, 故测定时把正负极矿物交换位置, 重测其电动势。

不同金属硫化矿组成原电池的电动势测定结果

表 5

正 极	负 极	溶 液	电动势, 伏
黄铁矿 (标本)	黄铜矿 (标本 1)	水	约 0.1
"	"	0.1 N, FeSO ₄	0.05
"	"	0.1 N, Fe ₂ (SO ₄) ₃	0.1
黄铜矿 (标本 1)	黄铁矿 (标本)	0.1 N, Na ₂ S	约 0.1
"	辉铜矿 (标本)	水	0.034
"	"	0.1 N, CuSO ₄	0.074
"	"	0.1 N, Na ₂ S	0.22

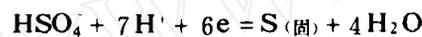
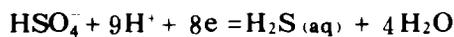
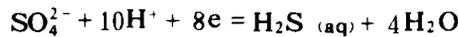
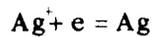
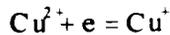
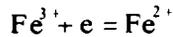
铜及几种矿物的电阻率

表 6

矿 物	化 学 式	电 阻 率 (欧 姆 · 厘 米)
自然铜*	Cu	$1.2 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-5}$
石 墨*	C	$3.6 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4}$ (平行解理), $2.8 \times 10^{-3} \sim 1$ (垂直解理)
磁黄铁矿	Fe _{1-x} S	$5 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$
黄铁矿	FeS ₂	$2.3 \times 10^{-3} \sim 1.5$
方铅矿	PbS	3.7×10^{-2}
黄铜矿	CuFeS ₂	10^{-3}
斑铜矿	Cu ₅ FeS ₄	0.5
白铁矿	FeS ₂	1.4 ~ 300
辉铜矿	Cu ₂ S	2.3×10^3
灰 岩*	CuCO ₃	$10^4 \sim 10^6$
石 英*	SiO ₂	10^8

* 取自 [2], 其余据蒋良俊《矿物学》。

大的负值异常。这就要求正极具有较高电极电位，负极具有较低的电极电位。由于潜水而切割矿体，石墨处于氧化带溶液的一端（即正极），溶液中含各种氧化态的离子（ Fe^{3+} 、 SO_4^{2-} 、 H^+ 、 Cu^{2+} 、 CO_3^{2-} 、 Ni^{2+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 等，但要满足石墨矿



$$\varphi^\circ = +0.77$$

$$\varphi^\circ = +0.36$$

$$\varphi^\circ = +0.80$$

$$\varphi^\circ = +0.303$$

$$\varphi^\circ = +0.290$$

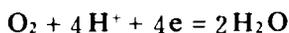
$$\varphi^\circ = +0.252$$

$$\varphi^\circ = +0.148$$

$$\varphi^\circ = +0.360$$

$$\varphi^\circ = +0.340$$

虽然 $\varphi_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} = +0.80$ 伏，电极电位较高，但 Ag^+ 的存在与来源没有多大实际意义。尽管 SO_4^{2-} 在氧化带溶液中大量存在，但它的一系列还原反应的电极电位并不高。而 $\varphi^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0.77$ 伏，电极电位不算低，天然水中特别是氧化带矿化水中存在大量的 Fe^{3+} 。可以看出，能满足上面要求的只有 Fe^{3+} 。这样石墨矿的自然极化，正极一端，即在氧化带的溶液中，关键是 $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ 。当然溶液中溶解的氧，也是一个不可忽视的问题。



$$\text{Eh} = \varphi_{(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})}^\circ + (0.059/4) \cdot \lg[\text{H}^+]^4 \text{PO}_2$$

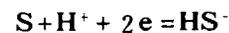
考虑到空气中含氧21%，那么大气中氧的分压约0.21个大气压

$$\text{Eh} = 1.219 - 0.059 \text{pH}$$

在氧化带溶液中 pH 值一般不会为零，同时氧的含量也不会这样高，所以其电极电位应比此值小。虽然如此，由于 Fe^{3+} 和 O_2 的存在，会产生较高的电极电位。

在负极，即处于还原带溶液的一端，在电极上起氧化反应的那些主要物质，也要求具备上述两个条件。综合考察还原带情况，矿化水中存在大量 S^{2-} (HS^-)，而 S^{2-} 、 HS^- 、 H_2S 在不同 pH 值范围中，某一种成分占优势存在， S^{2-} 在 pH > 14 的区域中稳定存在； HS^- 在 pH = 7 ~ 14 的区域中稳定存在；溶于水的 $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ 在 pH < 7 时稳定存在。

自然极化的条件，这些离子必然是：①它的还原反应能产生较高的电极电位，②大量存在，并且能源源不断地得以补充。氧化带溶液中这些离子的还原反应及标准电极电位 (φ° ，伏) 是：



$$\text{Eh} = -0.0585 - 0.0295 \text{pH}$$

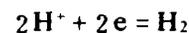
如 pH = 8，其电极电位是 -0.295 伏。



$$\text{Eh} = 0.172 - 0.059 \text{pH}$$

如 pH = 6，其电极电位是 -0.182 伏。

在还原带中，由于各种还原反应，会产生一些 H_2O



$$\text{Eh} = -0.0591 \text{pH}$$

如 pH = 8，其电极电位是 -0.4 伏。氢电极电位的计算是设 $\varphi_{\text{H}_2} = 1$ 大气压，实际是不可能的。尽管如此， H_2 的氧化会产生较低的电极电位，这样在负极一端，溶液中可能存在 S^{2-} (HS^-)、 H_2 等，这些物质氧化反应的综合作用，能形成较负的电极电位。

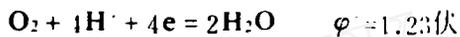
综上所述，在石墨矿的自然极化中，矿体上部，处于氧化性溶液中，成为正极，尽管矿体所在地质条件不同，围岩溶液的成分、浓度都会有较大变化，但其电极反应主要还是 Fe^{3+} 和 O_2 的还原反应；围岩溶液中，有过剩负离子；矿体下部，处于还原性溶液中，成为负极，其电极反应主要是 S^{2-} (HS^-)、 H_2 的氧化反应，围岩溶液中，有过剩的正离子，正负离子扩散产生自然电场。从理论上推测宏电池电动势可达1100毫伏以上。

根据这一设想进行实验, 所得数据 (见表 4) 与预想的完全相符。

以上分析, 并非完全模拟野外石墨矿的自然极化, 只是证明石墨分别在氧化矿水和还原矿水中所形成的宏电池, 可产生较高的电动势, 这为我们研究自然极化提供了理论依据。

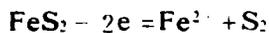
2. 金属硫化矿形成自然电场的机理

潜水面的切割, 矿体上部为正极, 围岩溶液中存在大量的氧化性物质, 在电极上会发生各种还原反应。以黄铁矿为例, 电极上可能存在的还原反应有:



由于离子浓度及 pH 值的影响, 这三个反应的电极电位并不等于标准值 (黄铁矿平均值为 0.64 伏)。按电化学知识, 电极电位高的物质在电极上首先发生还原反应, 因此黄铁矿在自然极化中, 正极的电极电位是由 Fe^{3+} 、 O_2 的还原反应引起。如果这样, 其电极电位也应为 0.78 伏 (石墨正极测出的电极电位值), 但实际上黄铁矿为 0.77 伏, 黄铜矿 0.692 伏, 说明金属硫化矿本身也参与了电极反应。所以, 测出的电极电位, 实为这几个反应的综合结果。可以看出, 它们既是惰性电极, 又是难溶盐电极, 但混合电位值接近石墨电极电位, 而与本身电极电位差异较大, 据此可以肯定, 它们作为惰性电极是主要的, 即氧化性溶液的成份起主要作用。

可用同样理由来描述负极, 除 S^{2-} (HS^-)、 H_2 的氧化反应外, 还存在矿体本身的溶解与反应:



将黄铁矿放进 Na_2S 溶液中测定其电极电位时, 观察到它的溶解引起溶液颜色的变化, 但单纯浸在 Na_2S 溶液则看不到此现象, 这也说明它们或多或少参与了电极反应。

从上看出, 金属硫化矿的自然极化, 主要取决于溶液中氧化成份与还原成份, 其次才是矿物本身的电极电位。

这里应着重指出, 如矿体是由两种主要矿物组成, 并且它们在结构上是相连的, 那么不管哪

种位于潜水面上部, 所产生的异常都一定是负电位异常, 只有矿体上部为还原性溶液、下部为氧化性溶液时, 才可能产生正电位异常。

3. 石墨矿与金属硫化矿自电异常值差异的原因

从表 4 可以看出, 潜水面切割矿体所引起的自然极化, 不管是石墨还是黄铁矿 (或黄铜矿), 产生的电动势值差异并不大, 那么为什么石墨矿实测异常值比金属硫化矿要大呢? 事实上在一定条件下, 金属硫化矿也可形成较大负异常。如某黄铁矿矿床 [5], 可观测到最大异常值为 807 毫伏, 异常中心发现磁黄铁矿, 矿体产于石英岩中, 为致密的及浸染状的磁黄铁矿, 呈陡倾斜的小透镜体, 矿体在多数情况下均直接露在浮土下面, 浮土为冰川沉积物, 厚度不大。这就可以看出, 如果矿体中金属硫化物含量高、连续性好、矿体中脉石矿物少、埋藏浅……时, 也会形成较大的负异常。但矿体中实际矿物含量、连续性、脉石矿物等都不会这样理想, 并且变化很大, 因而使金属硫化矿自电异常值起伏也大。现归纳如下几个方面加以论述。

(1) 矿物导电性能差异的影响 我们所做实验, 原电池的外电路是良导体金属铜, 自然极化形成宏电池, 其外电路是矿体本身。金属硫化矿电阻率比金属铜大 (见表 6), 这样实测异常值比上述推测预想值要低。石墨电阻率与金属铜相差不多, 因而影响也不大。

(2) 矿体中矿物含量及其连续性的影响 实验表明, 纯矿物与矿物标本各自组成原电池, 其电动势相差较大。实际矿体中, 由于大量脉石矿物存在, 使矿物含量与连续性都受到影响。这样从矿体中观测出的异常值, 必然大大地低于预想的推测值。脉石矿物的影响实质也是矿物导电性能差异的影响, 矿物含量低, 脉石矿物就高, 矿体连续性也差, 矿物之间夹杂大量脉石矿物, 它们都是不良导体, 从表 6 看出其电阻率都很大。大量脉石矿物的存在, 将严重影响矿体的极化, 使观测的异常值显著降低。

对石墨矿来说, 这种影响并不显著, 而是与石墨矿或石墨矿化岩石的成因及矿物结构有关。

(3) 矿体内形成微原电池的影响 金属硫化矿常见为多金属矿床, 由于各种矿物的电极电位的差异, 在局部地方, 不同矿物的接触会形成微原电池。从整个矿体来看, 这些微原电池很多, 其电流方向可能与宏电池一致, 也可能不一致, 因而会增加或降低宏电池所产生的电动势。此因素对石墨矿的影响就不那样明显。

(4) 矿体规模和埋藏深度的影响 对石墨矿来说, 一般规模大而且埋藏较浅, 但对金属硫化矿而言, 就不一定如此, 因而影响也较大。

综上所述, 石墨矿形成的宏电池, 其电动势值预计约为1000毫伏, 上述诸因素对其影响并不显著, 当然地形等因素还是有影响的, 故实测负电位异常值都比较大, 可达-800~-900毫伏。对金属硫化矿, 纯矿物(黄铁矿或黄铜矿)形成的宏电池, 电动势预想推测值约为1000毫伏, 矿物标本约为800毫伏, 但因矿体中金属硫化物与脉石矿物含量、矿物连续性等变化都较大, 加之矿体规模、埋深、地形等因素影响, 故实测负电位异常值变化也较大, 从负几十毫伏到负几百毫伏, 在特定条件下, 可达-700~-800毫伏。从以上的分析, 所讨论的两类矿的预想推测值, 基本上是合理的。

4. 矿体在潜水面下的自然极化现象

从电子导体自电机理看出, 氧化性溶液和还原性溶液的存在, 是矿体形成较大负电位异常的主要原因。但并不是说矿体在潜水面下就不产生自然极化现象, 问题是极化强度有多大, 能否形成有实际价值的异常。下面分别从两种情况来讨论。

(1) 单一矿物组成的矿体 如矿体位于潜水面之下, 虽然围岩介质都处于还原条件, 但在垂直方向上, 不论溶液成分、浓度或pH值等方面, 都可能存在不同程度的差别, 这些都是产生自然极化的原因。但必须指出, 极化程度是较弱的。如由浓度差异形成的浓差电池, 理论计算得知, 两电极溶液浓度相差十倍, 才产生59毫伏电动势值。因各电极反应的不同, pH值的影响, 程度也不同, 但影响最大不外乎0.059pH, 当两电极pH值相差2时, 所产生电动势值最大为118毫伏。

(2) 不同矿物组成矿体 如一个矿体上下部

由不同矿物组成, 它们在结构上是连续的, 由于矿物电极电位不同, 也一定能产生自然极化现象。以黄铁矿与黄铜矿组成矿体为例, 实验数值列于表5, 不管在氧化性溶液或还原性溶液中, 测出的电动势值均不超过100毫伏。

从两种情况看出, 矿体位于潜水面之下, 虽能极化, 其宏电池预想推测值比矿体由于潜水面切割形成的约低一个数量级, 由于种种干扰, 地面上即使能测出此异常, 其强度也肯定很微弱, 故不可能形成有实际价值的异常。文献上已指出^[5]: “当地下水面高于原生矿物时, 可看到比较微弱的电场。”“很特别的是在沼泽上甚至连一个微弱的异常都没有看到, 而在非沼泽地带却有很多的异常, 虽然在这种情况下, 地质条件都是一样的。”

结 论

1. 潜水面切割矿体是电子导体自电成因的主要因素。石墨矿形成自然电场时, 矿体为惰性电极, 正极主要是 Fe^{3+} 、 O_2 的还原反应, 负极主要是 S^{2-} (HS^-)、 H_2 的氧化反应。金属硫化矿形成自然电场, 矿体主要起惰性电极作用, 但也参加电极反应。

2. 金属硫化矿的自电异常值变化较大, 原因是矿体中金属硫化物和脉石矿物含量、矿物连续性、埋深与规律等因素所给的影响, 但这些因素对石墨矿影响并不大, 加之石墨矿本身极化强度大, 因此其自电异常值一般都比金属硫化矿的大。

3. 矿体在潜水面之下或之上, 也能产生自然极化, 但强度不大, 因此地表不可能测出幅值较大的异常。

参 考 资 料

- [1] 武汉地质学院金属物探教研室, 1981, 电法勘探教程, 地质出版社
- [2] 中南矿冶学院物探教研室, 1980, 金属矿电法勘探, 冶金工业出版社
- [3] 仇勇海, 1981, 地质与勘探, 第8期
- [4] J. P. Klein and R. T. Shvey, 1978, Geophysics, Vol. 43, No. 6,
- [5] A. C. 谢苗诺夫, 1958, 自然电法勘探, 地质出版社