第23卷 第3期

1987年3月

地質二肋探

Vol. 23, No. 3 March. 1987

GEOLOGY AND PROSPECTINC

自然电位测井初探*

仇永海

(中南工业大学)

根据金属硫化矿床和煤田测井资料及硫化矿和石 墨标本的水槽模型实验结果, 结合电化学理论,初步探讨了井莹自然电位的成因。认为固、液相界面的双电层是 形成井莹自然电位的主要因素。在一般情况下,矿层井莹不形成阴极或阳极,故不 可能产生短路原电池式的自然电流场。井莹柱状偶层面所形成的自然电位,属于准 静电场范畴。致密块状硫化矿层和无烟煤层通常产生正异常,而在氧化矿层上则现 制到负异常。浸染状矿层,如矿化程度较高,也能产生明显的自电异常。井中自电 与自电测井有密切联系,加强对自然电位异常的分析研究,有可能发现育矿作及被 遗漏的矿层。



自然电位演并已经积累了丰富的资料¹¹⁻³¹。致密块状金属硫 化矿层、无烟煤层,通常产生较 强的自电异常,但井壁自然电位 的成因及异常的解释,研究得还

不甚清楚。

本文根据金属硫化矿床、煤田测井资料及硫 化矿石、石墨标本水槽模型实验结果,结合电化 学理论,初步探讨了井壁自然电位的成因。

井中自电与自电测井,都以观测钻孔中的自 然电位现象为基础,然而矿体所形成的宏观自然 .电流场与矿层井壁所形成的准静电场有本质区 别。固、液相界面的双电层是形成井壁自然电位 的主要因素,用氧化还原电位观点来解释,尚缺 乏理论依据及实验资料。

野外实例

辽宁八家子多金属矿床的自电测井结果如图 1 所示。主要金属矿物为黄铁矿、方铅矿、闪锌 矿,并含少量磁黄铁矿、磁铁矿及黄铜矿。矿石 以致密块状沟造为主,部分呈浸染状。围岩为白 云岩,正常场较稳定;金属矿层上呈现100~200 毫伏的正异常;在少数钻孔的上部,曾发现不大 的自然电位负异常,可能与矿体自然电位的空间 分布有关^[5]。图1 (c)69~74米处,既无金 属量异常,也未观测到自电异常,根据综合测井 异常确定为贫矿体。看来,矿染含量较高时,才 能产生明显的自然电位异常,浸染状矿层上自电 测井结果也证实了自然电位异常与矿层品位有 关^[2]。西藏玉龙铜矿ZK102孔中的致密块状矿的 自电测井测得正异常,浸染状矿则无异常。

辽宁红透山铜矿床矿体多呈似层状、透镜状, 少数呈不规则的鞍状或囊状。黄铁矿占硫化矿物 的50%以上。氧化带发育完好,垂直分带明显, 以针铁矿、水针铁矿为主组成的铁帽,其Fe2O3 含量在60%左右。在氧化矿带上通常观测到负异 常(图2、图3)。深部原生矿体厚度增大,品位 较高, ZK4 孔在380米处、ZK19孔在410米和 422 米处,黄铁矿含量均高达80%,铜、锌总品位 超过10%。在深部原生矿部位,观测到强大的正 异常。ZK3孔所见矿层较薄,异常呈锯齿状。 该异常不能用空间自然电位场来解释。ZK12孔

[•] 中國科学院科学基金资助的课题。



所见矿层较厚,异常呈平台状。 煤层上产生自然电位的原因及其规律,尚未

进行全面的研究。据我国煤田测井资料¹⁶¹及图 4 ,可以认为,在具有离子导电性的褐煤、烟煤



煤层上, 通常观测到较弱的 负异常, 而在电子导 电性的无烟煤层上, 则观测到较强的正异常。煤 化程度越高, 导电性越好, 异常值越大。鉴于煤 层相对金属矿层而言较为均匀, 因此, 异常一般 具有对称分布的特点。

模型实验

自然电位测井水槽模型实验装置同文献[7]。

大冶铜绿山矿床的黄铜矿标本,因矿物共生 组合关系,其表面不同部位存在混合电位差,因 而产生了自然电位空间场。标本平放或反转时, 空间场随之变化,而井壁上测得的自然电位却有 80毫伏左右的正异常。井中自电与自电测井的异 常值几乎相差一个数量级 [图5 (a)]。该标 本放置一、二年后重新进行水槽模型实验,因局 部矿物氧化,异常形态略有变化。用砂纸擦洗 后,异常的幅值和形态均不变。连续数天观测, 异常值也基本稳定。

高23厘米、内径 3 厘米、外径14厘米的工业 石墨圆柱体的自电测井曲线如图5 (b)所示。 紧靠模型外表进行"井中"自电观测时,异常值 不过 2 毫伏。

白银厂的含铜磁黄铁矿标本,在刚从钻孔取 出后观测到正异常。第二年观测时则呈负异常。 经检查,井壁的磁黄铁矿已强烈氧化。擦洗掉氧 化膜后又观测到正异常。第三年仍因磁黄铁矿氧 化而观测到负异常。

在长30厘米、外径6.6厘米、内径 5 厘米的锈 铁管中,观测到正负伴生的自电异常; 金属硫化 矿标本因局部氧化,有时也可观测到正负伴生的 自电异常。

在野外地质条件下,有些钻孔未经清水洗孔 就进行了测井工作。在周口店产的5%钠土水溶 液、在余杭产的6%的膨润土,以及加土重5% 的碳酸钠水溶液中,黄铜矿标本的观测值略有变 化,而异常性质不变。粘土溶胶对井壁双电层的 荷电性质未产生本质上的影响。

在野外条件下,停钻后立即测量,得到的是 正异常,但过一段时间再测就变为负异常⁴。其原 因也许是井壁的物质成分 [图5 (c)]或井液

50



图5 自然电位测井水槽模型实验结果

.的性质发生了变化。黄铜矿标本在FeSO4水溶液 中仍显正异常,在强氧化剂中观测到数十毫伏的 负异常,而在强还原剂中观测到数百毫伏的正异 常(图6)。



成因解释

在自电测井水槽模型实验中,标本经王水洗 液反复浸洗后,仍可观测到自电异常;不存在所 谓的氧化或还原条件下,井壁产生强大自电异常 的问题。看来"人工电池偶"或"氧化还原电位"¹¹¹ 的认识是不妥的。模型实验结果与野外观测资料 均说明,井壁自然电位的形式与固、液相的物质 成分有关。

根据固、液相界面双电层结构上的特点,一般可分为离子双层、吸附双层、偶极双层三类。 在具有表面活性物质的溶液中,固、液相界面将 形成特性吸附三电层"^[8-10]。不仅固相表面有 负的剩余电荷时,在紧密层中出现过剩的正电荷; 而且能使带负电的固相表面有可能吸附负离子, 而分散层中为正离子^[11]。

无机阴离子的表面活性顺序为:

 $HS^{-} \to I^{-} > Br^{-} > CI^{-} \to OH^{-} > SO_{4}^{2} \to F^{-}$

碱金属阳离子的活性顺序为:

 $Cs^+>Rb^+>K^+>Na^+>Li^+$

高价离子也可能产生特性吸附!?'。

在固、液相界面的双电层或三电层中,紧密 层厚度一般仅一、二个水分子厚,而分散层厚度 则因溶液性质而异,在纯水中可达1微米⁽⁹⁻¹²⁾。

①长春地质学院金属物探测井组编:金属矿井物探,1976年。

特性吸附三电层、吸附双电层、偶极双层, 可能是金属硫化矿物固、液相界面产生电位跃变 的主要因素。从热力学观点来看,固、液相界面 带电质点达到电化学位平衡,是产生电位跃变的 根本原因。孔径3毫米的铜管内、外壁电极电位 值测定结果证实,电极电位与界面形状无关。

根据表面化学理论,固相表面区原子之间的 距离,因固、液相界面附加压力的作用而可能被 拉伸(凹面)或压缩(凸面)¹¹²¹。钻孔井壁曲 面附加压力都指向中心轴。井壁偶层面的特征吸 附离子有可能发生形变被拉伸,分散层中的反电 离子向中心扩散,曲面之分散层厚度增大。注意 到偶极距的改变,对电极电位值不产生影响。

假设观测点位于井中,井壁偶极距为 r_1 ,矿 层偶极矩为 r_2 。假如分散层中为正离子,则立体 角 Ω_{L-s} 为正值, Ω_{S-L} 为负值,井中观测点的电 位:

 $L = (\tau_1 - \tau_2) \Sigma \Omega_i = \tau \Omega$

在此把 τ 称为剩余偶极矩。 L 表示液相, S 表示 固相。分散层中为负离子; Ω_{L-S}为负值, u为 负值。

如果观测点位于矿层外侧,观测点到中心轴 的距离远大于井径,观测点到井壁偶层面的Ωs₋, Ω_{L-s}大小相差无几,因此井壁偶层面在该点的电 位接近于零。

矿层厚度增大,许多观测点的立体角接近4π 自然电位异常呈平台状;矿层较薄,电位曲线呈 锯齿状;矿层中部,异常值最大;在井口附近, 电位值接近于半极值点。

在普通水溶液及FeSO₄溶液中,具有负胶体 特性的金属硫化矿物因吸附S²⁻,[S₂]²⁻,HS⁻离 子而带负电,分散层中为阳离子,观测到正异常。

在Na₂S, Sr₄Cl₂ 水溶液中, HS⁻是表面活性 最大的阴离子, Cl⁻离子表面活性也较大,因而可 能产生负特性吸附,分散层中为阳离子,观测到 正异常。与上述情况叠加,因而异常很大。

在 Fe₂ (SO₄)₃, KMnO₄ 水溶液中, Fe³⁺, Mn⁷⁺有可能产生正特性吸附, 且Fe³⁺, Mn⁷⁺是 强氧化剂,它们有可能进入紧密层,使S²⁻离子 氧化而本身被还原。因此,分散层中为阴离子, 故观测到负异常。虽为负异常,但必须克服硫化 矿物在水溶液中本身离子的影响,因而异常值不 很大。

不具电子导电性的褐铁矿将产生偶极双电 层¹¹³¹。在通常条件下,其表面产生H⁺的正吸附, 因而可以观测到负异常,这种观点与野外实际测 并资料以及模型实验结果相符。

所有固体电解质的固、液相界面均可形成双 电层,然而固体电解质在氧化剂、还原剂溶液中 电极电位差异很小。在石油测井中,砂岩相对于 页岩或粘土岩而言,往往表现为负异常。图7 (a)1813米处,砂岩厚度仅1米,也测得清晰 的异常^[14]。高30厘米、外径23厘米 孔径5 厘 米的水泥柱体模型,井中宫宅无异常显示(图7b



中的虚线),而自电测井获得了负对称异常。24小时后重复观测,重现性很好。附有金属套管(未生锈)的水泥柱体模型,自电测井观测到较强的正异常。

准静电场

文献[7]已经讨论了自然电流场的空间分 布规律。金属硫化矿物组成原电池时,其电动势 及电流值如表1、表2所示。

在自然电流场机理的研究中[15],电子迁移

52

②朱永昌: 电化学原理, 1982年。

自来水介质中金属硫化矿原电池电动势及电流值

正极	负极	电动势(mV)	电流(µA)
含铜磁黄铁矿(1)	含铜磁黄铁矿*(2)	65	25
黄铁矿	含铜磁黄铁矿	200	75 58
黄铜矿	含铜磁黄铁矿	150	
黄铁矿	黄铜矿	100	38

(•系同一块状标本分成两部分)

黄铁矿标本在丨N的氧化剂、还原剂介质的原电池电动势及电流值

表 2

表し

氧化剂	还原剂	0.1 分钟		10分钟	
		电动势(mV)	电流 (µA)	电动势(mV)	电流 (#A)
Fe ₂ (SO ₄),	Na ₂ S	1040	340	1000	33.0
ксіо,	FeSO4	710	230	410	130
$Fe_2(SO_4)$,	Na ₂ S	170	60	140	50

(据P.威尔斯)

的外电路、离子迁移的内电路及阴极、阳极表面 发生的还原、氧化反应,均是产生自然电流场的 根本要素,缺一不可。均匀的固、液相界面形成 封闭偶电层,其外部任一点的电位等于零,模型 实验结果(图5b)证实了场论的结论是正确的。 从电化学角度来看,没有形成阴极、阳极,就谈 不上外电流、内电流及氧化还原反应。

无论是电化学位理论还是实验结果,都证实 均匀的固、液相体系,并壁及其外表是等电位的, 既不存在阴极与阳极,当然也无外电流。除了并 壁偶层面内有积累电荷之外,溶液本体呈电中性, 因此也不可能产生扩散电流。

井内自然电位是剩余偶极矩所产生的。井壁 偶极子的面分布一经确定,偶层面的位就是一个 稳定值,偶层面位的建立是一个动平衡过程。偶 层面上的带电质点重新分布,偶层面位随之改变。 固、液相界面上的双电层内,带电质点在两个方 向上的迁移频率相同,非电场力化学位作功把正 离子从低电位推向高电位,而电场力作功与此相 反,故界面存在高达10°代·米⁻¹的电场而无净电 流。井内虽存在自然电位,但不具备产生自然电 流的三要素,故称为准静电场。当井壁形成了阴 极、阳极时,可形成自然电流场,但在自然界 不常见。

在自然电位测定系统中、采用微电流观测装 置,可以观测到微弱电流。采用硫酸铜不极化电 极,其最大电流可达3微安,而且稳定。采用铂 电极, 在刚接通的瞬间, 也可以到3微安, 但很 快就衰减到0.01微安。虽然观测到了微电流,但 并不能说明井壁产生了自然电流。对于硫酸铜不 极化电极而言, 阴极发生了铜离子的还原反应, 阳极发生了铜的氧化反应,测量线路相当于外电 路,因而可构成电流回路,是电极本身的氧化剂、 还原剂参加了电化学反应,把化学能转化成了电 能。对于铂电极来说,是溶液中的氧化剂、还原 剂参加了电化学反应,但因其没有得到大量补充, 所以电流急剧下降。在微电流测定的同时,还观 测了矿体的电极电位及井内的自然电位,无论电 流测定装置开路还是短路, 电极电位与自然电位 均无丝毫变化。不存在观测系统,化学能是潜能。

图 1(a)(b) 矿柱并不电性相连,但自 然电位曲线较连续。当把二个10厘米厚的石墨柱 体中间用4 毫米厚的有机塑料板隔开,仍观测到 一个单峰异常;上面是10厘米厚的石墨柱体,下 面是20厘米厚的石墨柱体,中间用10毫米厚的有 机玻璃板隔开,3小时后双峰变为单峰,这能说 明电子导体内部有电流流动吗?当把石墨柱体, 铜管外表面用腊封起来之后,井内仍产生明显的

自电异常。

除光炽先生指出:过渡的概念很重要,一刀 切的思想方法对我们搞地球科学是很不利的[16]。 准静电场概念是否可理解为电流场与静电场之过 渡态?

本文经程方道同志审阅。成文过程中得到了 蔡柏林、杨松青等同志的指导,黎超群同志参加 了大量实验工作,并进行了多次有益的磋商,在 此深表感谢。

参考文献

[1] 武汉地质学院地下物探教研室:《金属矿钻孔地球 物理勘探》,地质出版社,1980年,第27页

. [2]梅耶尔B.A.: 《多金属矿床测井》,中国工业 出版社,1965年,第62页

[3] 曹采芹: 地质与勘探、1960, 第8期, 第6页

[4]冷达明:地球物理勘探,1957,第4期,第4页

[5] 地质都物探研究所金属矿测井室,地球物理勘探。

1958, 第3期, 第16页

[6] 格列丘欣, B. B. : 物控化深快报, 1964, 第8

期・第11页

[7] 仇勇海:物探与化探,1985,第四期,第268页

[8] 郭鶴桐等: 《理论电化学》,字航出版社,1984年, 第87、106页

[9] 王旷等:《物理化学》(下册),冶金工业出版社, 1982年,第270,272页

[10] 安特罗波夫, L. I. 《理论电化学》, 高等教育 出版社, 1982年, 第289 页

[11] 安索, F.: 《电化学和电分析化学》, 北京大学 出版社, 1983年, 第73页

[12]亚当森, A. W. : 《表面的物理化学》,科学出版社, 1984年,第257页

[13] 阮天健等编:《地球化学找矿》,地质出版社,

1985年,第98页

[14] Н. А. Перьков: Интерпретация результатов каротажа скважин. М. . гостоптехиздат, 1963, с. 62

[15] 俳良冠主编:《电法勘探文集》,地质出版社,

1988年,第154页

[16] 徐光炽: 地质与勘探, 1986, 第5期, 第6页

Studies on Self Potential Well Logging

Chou Yonghai

(Central South University of Technology)

Abstract

From SP well-logging data in metallic sulfide deposits and coal seams and also from the model tank experimental results on sulfide ore and graphite samples, a preliminary study on the origin of self potential on hole wall is discussed in this paper based upon electrochemical conception. The author considers that the double layer at the solid-liquid contact surface is the main effect for the self potential produced on the hole wall. Under normal geological conditions, neither anode nor cathode is formed on the hole wall, and therefore no spontaneous potential is observed as it does in galvanic cell. The sepontaneous potential established by the double layer on the cylinderical hole wall acts as a quasi-electrostatic field. In general, positive anomalies can be measured over massive sulfide ores or anthracite, while negative anomalies are observed over metallic oxides. Dissiminated ores, only those with a higher mineralization can produce appreciable SP anomalies. Drill hole SP measurement and SP logging are related closely to each other. Further studies of SP anomalies are helpful for blind ore body and missed ore bed finding.