

赤铁矿 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 激电效应研究

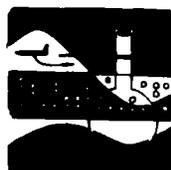
王庆乙

石昆法

(中国有色金属工业总公司北京矿产所)

(中国科学院地球物理研究所)

在多数赤铁矿矿床上都有激电异常显示。赤铁矿属于导电性差的氧化矿物, 其激电效应机理显然与常规的良好硫化矿不同。测定了赤铁矿矿石的矿物成分和有关物理性质。在声频范围内测得赤铁矿介电系数数值较大, 说明它是一种特殊的电介质。根据导电介质的复介电系数与复电阻率间的对应关系, 可知赤铁矿在声频范围内具有大介电系数的特性, 是产生激电效应的主要原因。



物探与化探

赤铁矿通常不具有磁性, 只是在与磁铁矿共生的条件下, 用磁法勘查才有效。其他物探方法找矿的效果均不显著。七十年代初期, 我国冶金602队在大栗子赤铁矿体上发现了激电异常。随后, 四川、新疆、云南等省也相继在赤铁矿区取得激电法效果。这样, 激电法勘查赤铁矿床就引起了人们的重视。

赤铁矿的导电性很差, 属于氧化类矿物, 与通常电子导电的硫化矿相比, 在物理、化学性质方面差别很大。赤铁矿为何能产生激电效应的问题值得研究, 这对实际找矿有重要意义。

对采自9个省11个矿区的123块赤铁矿矿石标本作了充电率测定。除湖北火烧坪鲕状赤铁矿标本的充电率较低外, 其余地区矿石的充电率一般为40~100毫伏/伏, 表明大多数赤铁矿具有激发极化效应。有的赤铁矿石中见到磁铁矿和硫化矿物及矿脉, 其导电率和充电率高的原因是众所周知的。对许多半绝缘的富赤铁矿石, 也测得有较高的充电率, 并测知充电率和电阻率还与温度有明显的依赖关系, 充电率随温度升高而出现负值。因此可以认为, 半绝缘的赤铁矿石有可能是一种热电体或铁电体, 而后两者都是介电系数大的电介质。随后, 我们请教了中国科学院物理研究所电介质室李从周和张维平同志。在他们的协助下, 对三个地区的赤铁矿石标本进行了深入的研究。根据电滞回线、电滞回线和介电温度特性, 他们认为具有高

极化率的赤铁矿可能是铁电体, 起码是热电体, 并撰写了题为“天然 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的反常极化特性”一文, 在全国电介质物理学术会议上发表^①。本文包含了有关结果。

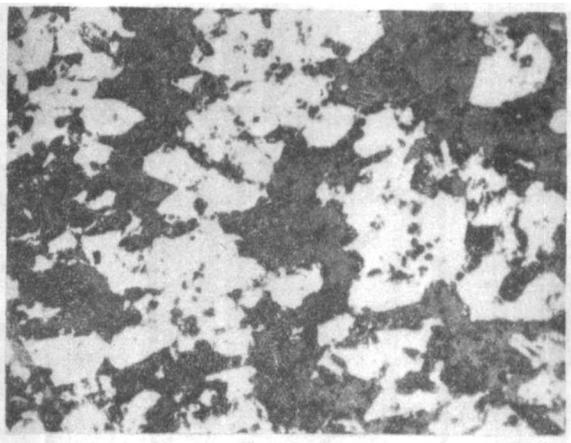
实验内容与结果

一、赤铁矿矿石的成分和结构测定

赤铁矿具有刚玉结构, 菱面对称, 六角晶格, 它的单胞为三方晶系, 单胞原子数 $n=10$, 点群为 $R\bar{3}C$ 。其标准晶格常数为 $a_H=5.0317\text{ \AA}$, $c_H=13.737\text{ \AA}$ 。

照片1为某矿区赤铁矿标本的镜下光片。赤铁矿为反光矿物, 在照片上呈白色。

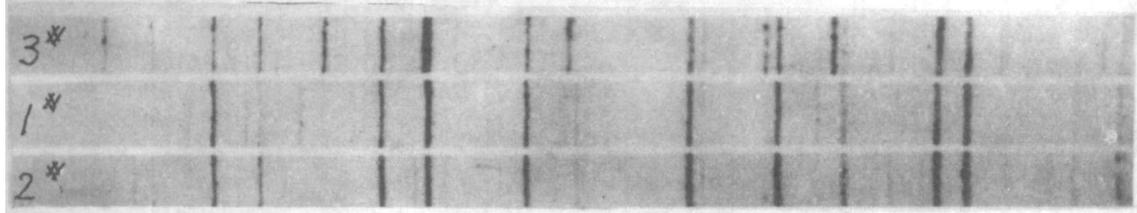
1*、2*、3*标本的致密程度不同, 导电性差别很大, 经X射线衍射测定, 均属 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 结构(照片2)。

照片1 赤铁矿2号标本光片, $\times 128$

① 张维平等, 天然 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的反常极化特性, 1980年。

虽然三块标本的主要结构相同,但其次要的附加结构仍有所不同。由照片2可看到1*、2*与3*的区别明显。一般来说,α-Fe₂O₃为反铁磁性物质。

表1是化学分析测定赤铁矿石含三价铁的重量百分比。其他杂质元素由紫外光谱仪测得。三块标本中均未见稀土元素。



照片2 1*、2*、3*号赤铁矿粉晶X射线衍射数据, Co Kα辐射, Guinier 相机

表1

标本号	全铁重量%	Fe ₂ O ₃ 重量%	杂质元素		
			主要	次要	微量
1*	60.2	99.5	Al (10 ⁻³ ~10 ⁻² 量级)	Ba, Mg (10 ⁻⁴ ~10 ⁻³)	Ge, Cu, Pb
2*	65.0	90.4	Mg, Pb	Ag, Si	
3*	65.0	99.7	Ba, Al, Cu, Si	Mg, Ge, Pb	

表2

赤铁矿产地	充电率,毫伏/伏	微量元素									全铁量
		Al	Si	Mn	Mg	Sn	Ni	Ca	V	Ti	
海南2号矿 湖北火烧坪	112	0.08	1.25	<0.01	<0.03	0.007	0.0016	0.07	0.0028	0.11	>50%
	26	1.1	2.0	0.1	0.22	0.03	0.06	0.28	0.034	0.078	

表3

赤铁矿产地	充电率,毫伏/伏	晶格常数(Å)		与标准值之差(Å)	
		a ₀	c ₀	Δa ₀	Δc ₀
海南2号矿 湖北火烧坪	112	5.0391 ± 0.0051	13.6643 ± 0.065	+0.0074	-0.0727
	26	5.0345 ± 0.005	13.7036 ± 0.11	+0.0028	-0.0334

二、充电率与赤铁矿含量的关系

为避免矿石的结构构造对充电率的影响,在同一赤铁矿区(弱磁性)采取并选择外观均匀、矿石致密的标本239块,经三个方向测定,极化率、电阻率相一致的标本98块,将其充电率由8到112毫伏/伏分成8个台阶,再选出每个台阶有代表性的标本14块,进行物相分析。图1说明,充电率与Fe₂O₃含量呈线性相关,即赤铁矿石的激电效应与赤铁矿含量有关。

三、充电率与赤铁矿中磁铁矿和氧化锰含量的关系

由图2可见,在赤铁矿含量已知的条件下,充电率与矿石中磁铁矿、氧化锰的含量无明显的线性关系。

四、充电率与赤铁矿中微量元素的关系

表2为充电率与赤铁矿中微量元素的关系。由表可见,充电率高的海南2号矿,除微量元素钛以外,

均明显低于充电率低的火烧坪赤铁矿。

五、充电率与赤铁矿晶格常数的关系

表3为充电率与赤铁矿晶格常数的关系。由表可

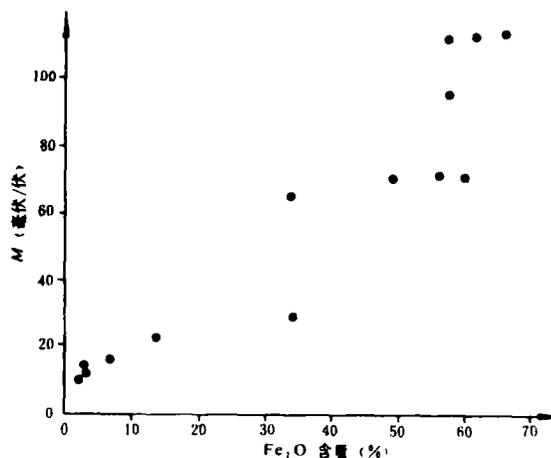


图1 充电率与赤铁矿含量的关系

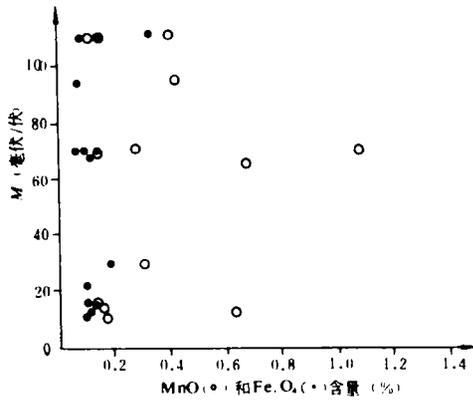


图2 充电率与赤铁矿中磁铁矿、氧化锰含量的关系

见, 充电率较高的海南 2 号赤铁矿, 其晶格常数比赤铁矿标准晶格常数变化要大。表明两种赤铁矿的晶格残缺有所不同。

六、赤铁矿的复电阻率频谱

图 3 是用 BT-6 型超低频率特性测试仪测得的赤铁矿复电阻率频谱。基本上满足柯尔 (Cole-Cole, 1941) 模型特征, 虚分量 ($-jB$) 和相角 (θ) 出现的极值频率大于 150 赫, 表明赤铁矿的时间常数

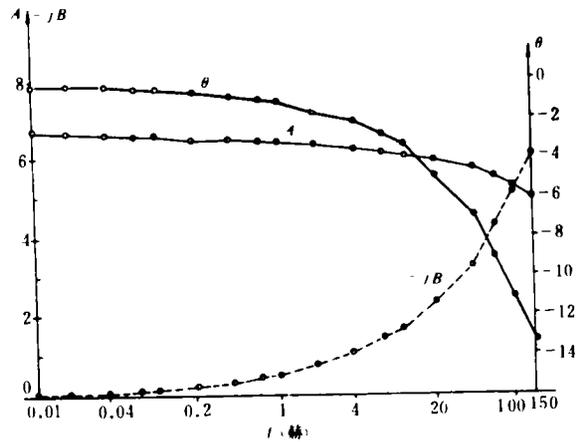


图3 赤铁矿标本的复电阻率

(弛豫时间) 比一般硫化矿的要小得多。

七、赤铁矿的充电率和电阻率的温度特性

图 4 示出了赤铁矿标本的充电率和电阻率的温度特性。赤铁矿标本是经过长期烘烤后测定的。随着温度 T ($^{\circ}\text{C}$) 的增高, 充电率和电阻率均急剧下降, 当下降到某一温度, 充电率不稳定, 随后即出现负值, 与图 5 浸染型黄铁矿标本的温度特性明显不同。赤铁矿充电率随温度的特殊变化, 不仅说明赤铁矿具有较

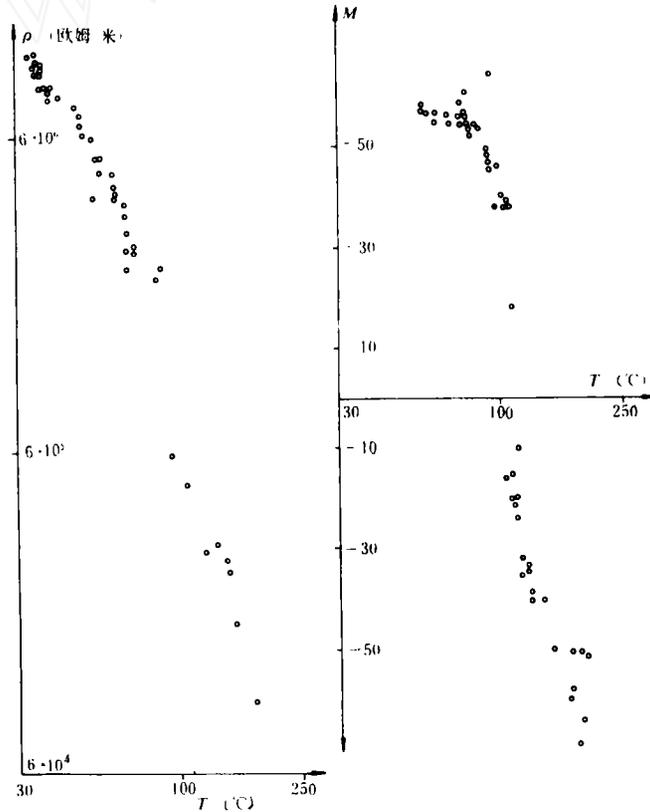


图4 赤铁矿充电率和电阻率的温度特性

表 4

复介电系数	3°		2°	
	极大值	高频值	极大值	高频值
实介电系数 (ϵ') (出现频率)	21700 (1.5千赫)	8000 (160千赫)	2100 (1.5千赫)	800 (160千赫)
虚介电系数 (ϵ'') (出现频率)	11.3×10^6 (0.5千赫)	4×10^4 (160千赫)	8000 (0.2千赫)	140 (160千赫)

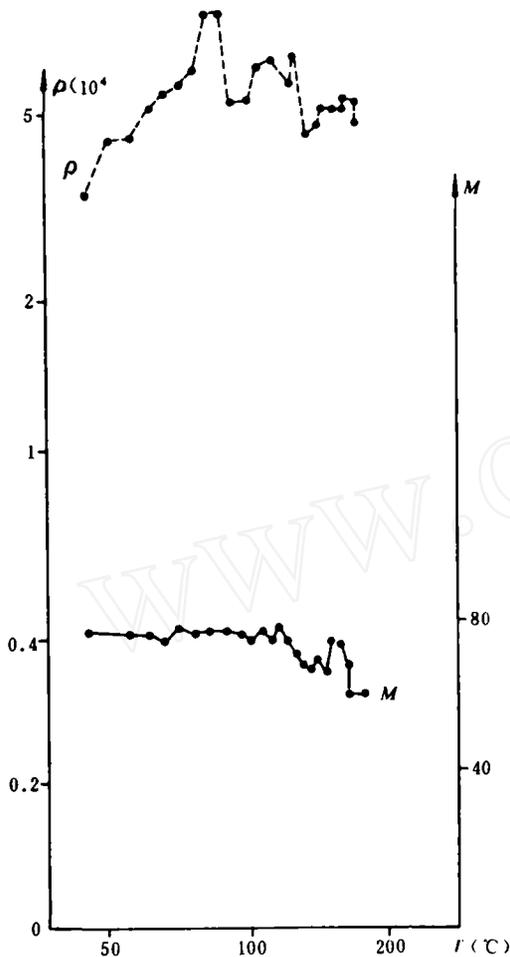
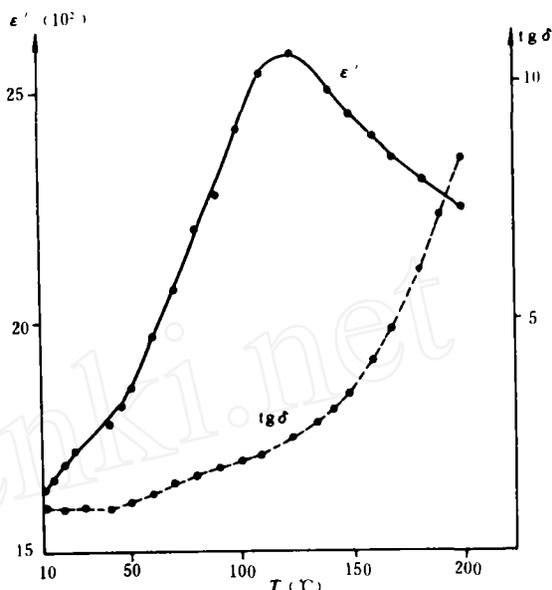
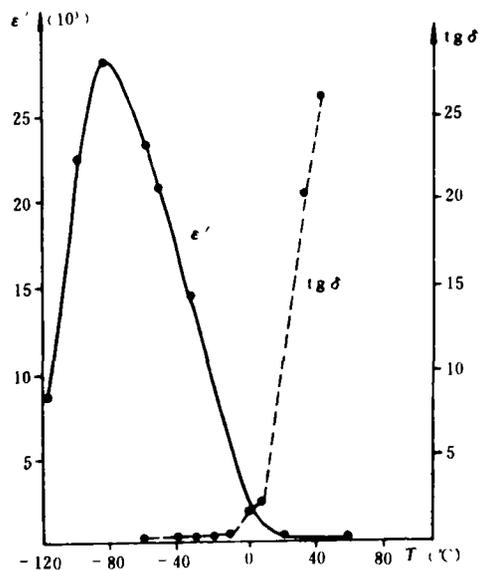


图 5 浸染型黄铁矿充放电率和电阻率的温度特性

高的介电系数,而且是一种特殊的电介质。它是一种热电体,甚至可能是一种铁电体。

八、赤铁矿的介电特性

1.复介电系数的频率特性:表4是赤铁矿复介电系数(高、低频电桥)测得的结果。可以发现介电系数的实、虚分量的峰值均出现在声频范围内,这是赤铁矿($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)介电系数非常重要的特征。应该指出,作为电介质的赤铁矿,其介电系数($\epsilon = 25$)的测定已有报道,测定的频率高达 $10^5 \sim 10^{14}$ 赫。在声频范围内,测得表4中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 具有这样高的介

图 6 1°标本的 ϵ' 和 $\text{tg}\delta$ 的温度特性
($f = 100$ 千赫)图 7 2°标本的 ϵ' 和 $\text{tg}\delta$ 的温度特性
($f = 1$ 千赫)

电系数,尚未见报道。

2.介电系数与损耗角正切的温度特性:图6、7、

8 分别为 1*、2*、3* 标本的实介电系数 (ϵ') 和损耗角正切 ($\text{tg}\delta = \epsilon''/\epsilon'$) 的温度特性。可见 1* 标本的 ϵ' 出现峰值 (2570) 对应的温度 (转变温度) 为 125℃; 2* 标本峰值 (28000) 的转变温度为 -88℃; 3* 标本峰值 (5000) 的转变温度为 8℃, 在 0℃ 以下还出现次峰值。这三块标本在量值上有差别, 这反映了它们不同的内禀特性, 但它们都有转变温度, 且 $\text{tg}\delta$ 有相同的温度趋势。这些特征说明, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 不是一般的电介质, 而是热电体、铁电体、铁弹体和压电体所具有的特征。

3. 电畴结构和电滞现象: 为了揭示赤铁矿的特殊介电性, 磨光的矿物表面用 36% 稀盐酸腐蚀 10 分钟后, 在扫描电镜下可清楚地看到电畴结构的存在 (照片 3、4)。这种结构反映了内部存在着强烈的交换耦合作用, 从而形成自发极化区域。

电畴在外电场作用下将发生顺向旋转, 当电场反向时, 这种旋转有不可逆性, 因此表现出电滞现象。用 Sawyer-Tower 电路和低频示波器可观察到 1* 标本在 0℃、2* 标本在 -20℃、3* 在室温下出现电滞现象。

现今所有的铁电体都是人工制造的。关于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为铁电体至今未见报道。通过上述研究, 虽然还不能完全肯定赤铁矿是一种新的天然铁电体, 但至少可以说是一种天然的热电体。

实验结果的认识

1. 高充电率的赤铁矿均属 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体结构。在排除矿石结构、构造的影响后, 得到充电率与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的含量成正比关系, 证实赤铁矿的极化效应是由赤铁矿产生的。

2. 赤铁矿物具有半导体的导电性质。赤铁矿物中含有多种杂质, 因此, 它的导电机制较为复杂, 当以 Ti 掺杂时, Fe^{3+} 离子起施主作用, 构成 n 型导电, 当以 Mg 掺杂时, Fe^{3+} 离子起受主作用, 构成 p 型导电。此外, 在矿石孔隙中还有大量填穴杂质, 对导电影响较大。当激活温度较高时, 可见三种导电的综合贡献, 要比单纯漏导按指数规律变化要更快。

3. 高充电率赤铁矿出现的电畴结构、电滞回线和损耗角正切转变温度等特性, 表明赤铁矿是一种天然的热电体 (可能还是铁电体), 对于电介质物理学, 研

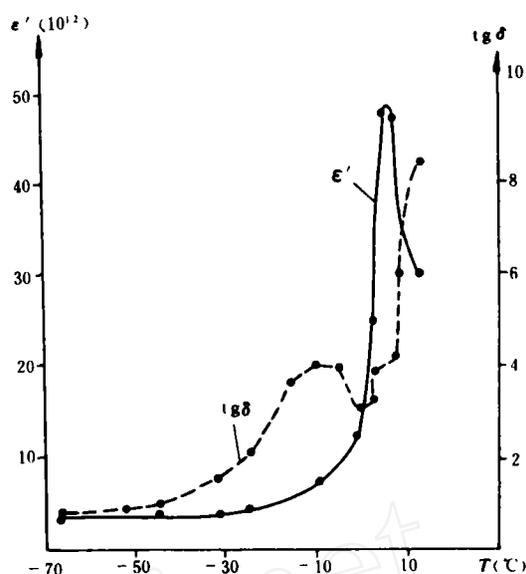
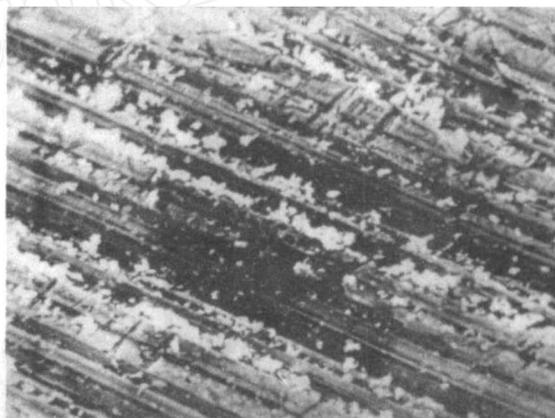
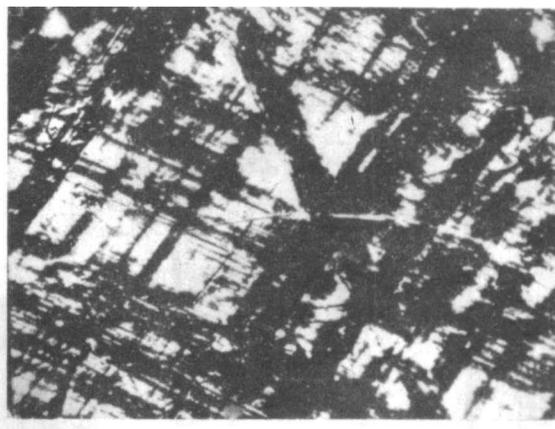


图 8 3* 标本的 ϵ' 和 $\text{tg}\delta$ 的温度特性
($f = 100$ 千赫)



照片 3 2* 标本的电畴结构



照片 4 3* 标本的电畴结构

究自然界存在反常极化介质,具有重要的意义,对电法勘查赤铁矿床也提供了物理前提。

4.上述影响充电率的诸因素,最终反映在赤铁矿的介电参数上。众所周知,低频电法(包括电磁法)的主要参数是电阻率,这是因为在低频时,岩、矿石的介电系数很小且稳定,位移电流可忽略不计。在频率大于 10^3 赫以上的高频电法(无线电波法、雷达、微波法)中,介电系数是主要参数。所以,已有的岩、矿石介电系数值,都是在频率高达 $10^3 \sim 10^4$ 赫时测定的。例如教科书上给出的赤铁矿介电系数 $\epsilon = 25$,就是高频测定的结果^[1]。表4测定赤铁矿介电系数的频率范围是几赫到200千赫范围,可见赤铁矿在低频(声频)时介电系数值很高,如在1.5千赫和0.2到0.5千赫出现实、虚介电系数的极大值。这样低频率下的结果尚未见报道。

我们已经证明,岩、矿石的复介电系数是产生复电阻率的原因,还给出了复电阻率与介电系数的关系式^[2]。从图3可以看到,电阻率虚分量和相角极值频率与介电系数极值频率有相同的量级。因此,在低频

时,介电系数大的赤铁矿体,可引起明显的激电异常。

5.用激电法勘查赤铁矿($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$)床,存在物性前提,因此是有效的。由于赤铁矿的时间常数较小,二次电位瞬变衰减较快,为了更好地发现异常,激电法在野外勘查时,应避免感应耦合的干扰,频域测量应该用较高的频率,时域测量应尽量选择短时间供电和短延时测量。同时要重视低值异常的深部找矿。

6.赤铁矿($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$)大介电系数的极值频率一般出现在声频范围,而激电法的频率处于次声频范围。所以,激电法并不是勘查赤铁矿床的最佳方法。在赤铁矿区,声频范围内可以观测到大介电系数引起较强的位移电流。基于这个特点,预期可以建立一种更有效勘查赤铁矿床的电磁方法。

参 考 文 献

- [1] 傅良魁主编:《电法勘探教程》,地质出版社,1983年
[2] 王庆乙等:地质与勘探,1986年,第1期

A Study on IP Effect of Hematite ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$)

Wang Qingyi

(Beijing Research Institute of Mineral Resources and Geology, China National Non-ferrous Metal Industry Corporation)

Shi Kunfa

(Institute of Geophysics, Academia Sinica)

Abstract

Over most hematite ore deposits induced polarization(IP) anomalies are observed. Hematite ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$) falls into the oxide mineral group of small conductivity. Obviously the mechanism of its IP effect is different from that of common conductive sulphide ores. We have measured the mineral compositions and relevant physical properties of the hematite ores. The dielectric coefficients of hematite ores measured in audio frequency range are always large in value, and show that hematite is a special dielectric. From the correspondence relationship between complex dielectric constant and complex resistivity of a conducting medium, it may be seen that the IP effect of hematite is mainly due to such dielectric coefficient characteristics observed in audio-frequency range.