

铜的表生地电化学行为*

仇勇海 陈白珍

(中南工业大学)

根据热力学平衡理论绘制了铜的硫化矿物水系Eh—pH图,以铜矿床氧化带的宏观地质特征及铜矿物的微观结构演变为依据,重点分析了铜的硫化矿物在表生环境中的地电化学行为,对交代反应的实质及潜水面问题作了初步探讨。

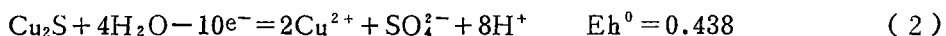
关键词: 地电化学; 表生作用; 交代反应; 氧化还原反应

热力学的理论和方法在地质学领域已得到广泛的应用^[1]。在溶液中,矿物的稳定条件和平衡关系取决于溶液的Eh、pH值及液相中各种离子的活度^[2]。在成矿后的漫长地质年代中,处于热力学不稳定状态的硫化矿物必然要发生氧化,在一定地质条件下又可能形成次生硫化物富集亚带,地质环境的Eh、pH值对这些变化起着决定性作用。该过程可用铜的表生地电化学行为予以解释。

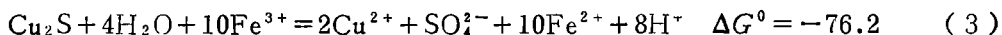
铜矿物水系Eh—pH图

金属硫化矿物水系Eh—pH图的结构原理及绘制方法文献^{[1]~[3]}已作了介绍,铜离子活度为 10^{-1} 、 10^{-6} 摩尔时,铜矿物水系Eh—pH图(25℃)如图所示。其热力学数据取自文献^[4]。

Eh—pH图是电化学相平衡图。将非平衡态与平衡态加以比较可知,偏离平衡态越远,则愈易建立新的平衡;可把体系划分成若干个子体系,假设局部微观上子体系存在平衡,而整体宏观上处于非平衡状态。这样,就可以用热力学平衡理论讨论实际地质条件下不可逆的非平衡问题了。例如,在高价铁离子环境中辉铜矿呈不稳定状态,因而有:

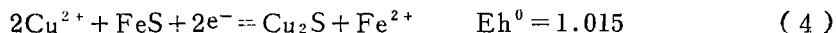


辉铜矿氧化失去的电子与高价铁离子得到的电子达到平衡,(1)、(2)式的总反应式为:



用三氯化铁溶液腐蚀铜箔制取印刷电路板与(3)式反应本质相同。Eh的单位是伏特, ΔG^0 的单位是千卡/克分子。

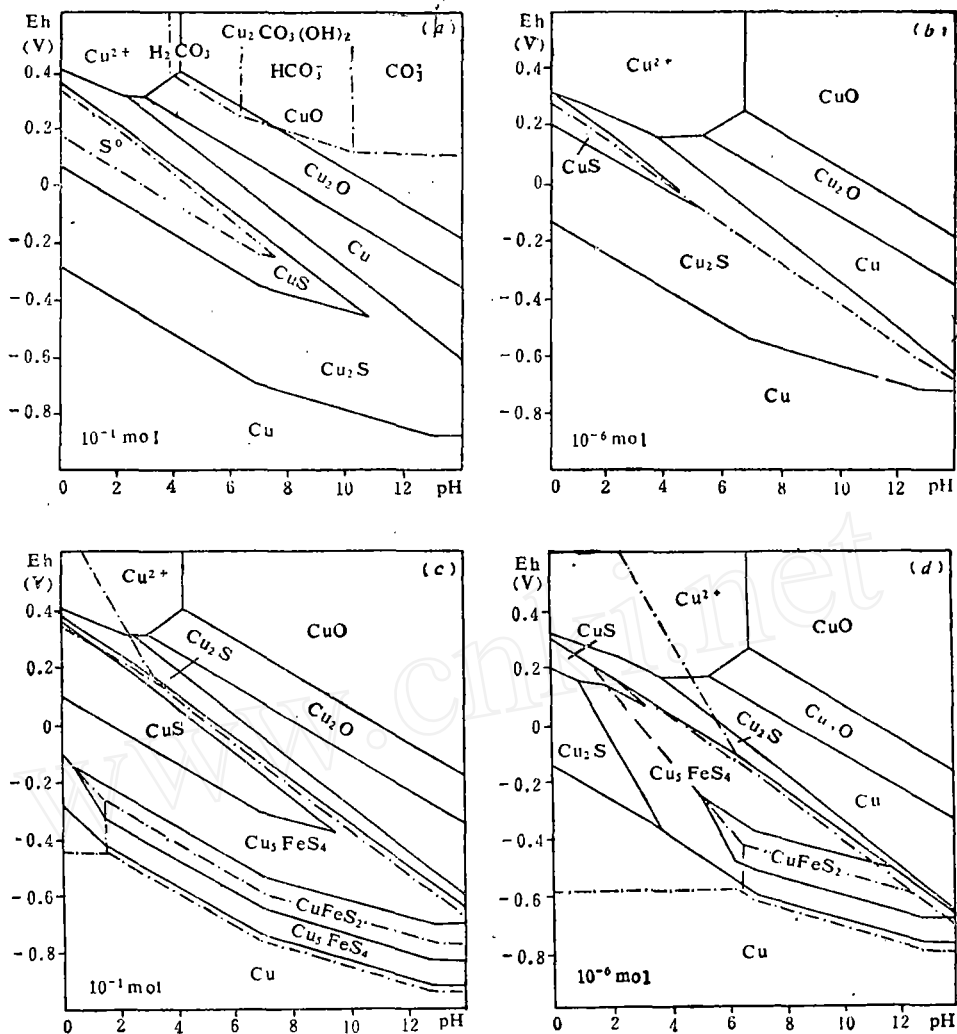
硫酸铜溶液交代磁黄铁矿形成辉铜矿,实质上是电化学还原反应:



此类反应虽在一般的Eh—pH图上无法表示,但可根据地质情况作补充说明,互为印证。

尽管文献^[2]、^[4]中斑铜矿、黄铜矿的热力学数据差异较大,但不同热力学数据绘制

* 中国科学院科学基金资助课题。



铜矿物水系Eh—pH图 (25°C)

图(a)、(b)及(c)、(d)中的点划线分别为铜离子活度不同时硫、铁的热力学稳定区

的Eh—pH图其结构特点 完全一致。

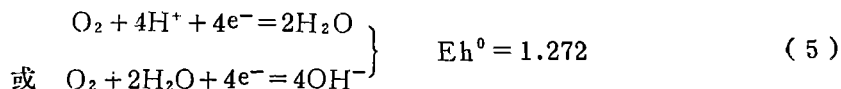
由铜矿物水系Eh—pH图 (25°C) 可知, 在常温表生地质条件下, 铜的各种硫化矿物在Eh较高的环境中是不稳定的, 将氧化为一系列铜的氧化矿物及碳酸盐矿物, 如自然铜、赤铜矿、黑铜矿、孔雀石等; 在Eh值较低的地质环境中, 铜的各种硫化矿物有各自的稳定区, 故在深部Eh较低的地质环境中硫化矿物是稳定的。

地电化学行为

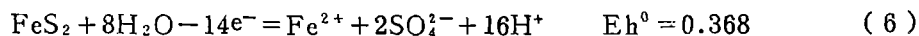
在含水体系, 硫化物的纯化学溶解甚微, 重要的反应是通过硫化物—电解液界面的电子交换引起的^[5]。

文献[6]探讨了黄铁矿体的自电形成机理。矿体上部是天然短路原电池的阴极, 氧化剂在阴极表面获得电子被还原, 与此同时, 阴极表面还发生微电池的阴极反应和阳极反应。腐

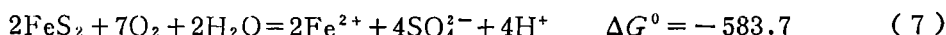
蚀微电池不可能对短路原电池的宏观自然电流有所贡献, 但能使矿体阴极表面发生电化溶解作用。水溶液中的游离氧是强氧化剂, 因此有:



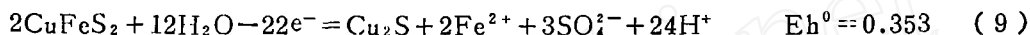
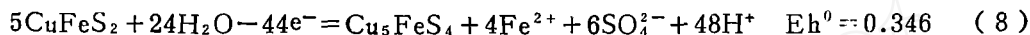
在含氧水溶液中黄铁矿将被氧化:



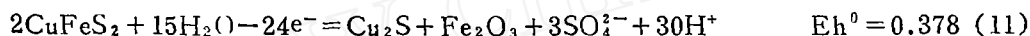
假设 $\text{pH}=5$, $P_{\text{O}_2}=10^{-20}\text{atm}$, Fe^{2+} 、 SO_4^{2-} 的离子活度为 10^{-2} 摩尔, 式(5)的平衡电位比式(6)高0.675伏特。因此, 很容易发生式(5)的还原反应和式(6)的氧化反应。将两式的电子数配平并相加, 便得到人们熟知的黄铁矿被氧化的反应式:



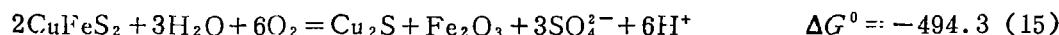
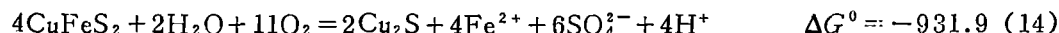
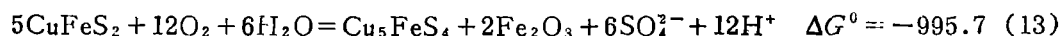
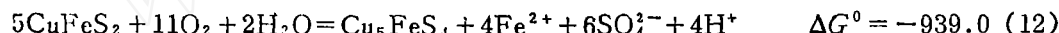
由式(7)可见, 水参与了黄铁矿的氧化反应。在含氧的地下水中, 黄铜矿可以氧化生成斑铜矿或辉铜矿:



在中、碱性水溶液介质中, Fe^{2+} 离子易生成 Fe_2O_3 , 所以有:

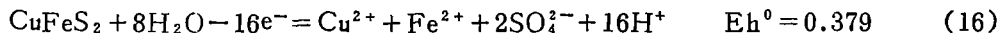


在上述 $\text{pH}=5$ 等假设条件下, 式(5)和式(8)的平衡电位差为0.684伏特。(8)~(11)式与(5)式配平电子数后相加可得:

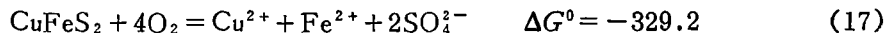


除了水溶液中的游离氧以外, Fe^{3+} 离子也是氧化剂, 如式(1)所示。

在 E_{h} 值较高的环境中, 黄铜矿也可直接氧化为硫酸盐:



式(5)、(16)配平电子数后可得:

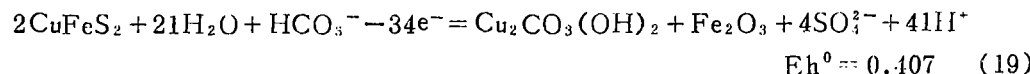


传统地球化学及矿床学教程中, 黄铜矿的氧化用下式表示:



式(17)是式(5)还原反应和式(16)氧化反应的总表达式, 是有水参与的电化学反应结果, 而式(18)反映不出是否有水参与了反应。

在碳酸盐岩地区, 黄铜矿在高 E_{h} 值环境中可直接氧化为孔雀石, 而斑铜矿、辉铜矿、自然铜、赤铜矿均可视为一系列亚稳态的中间产物, 因此有:



在地质条件下, 无论是隐伏矿体, 还是已进行开采的矿床, 矿物表面总是湿润的, 在固-液相界面就存在电极电位差。因此, 用上述电化学机理解释矿物的氧化过程为宜。如果

存在黄铁矿、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿等矿物的共生组合，黄铁矿的电极电位较其他矿物要正些，故黄铁矿就成为阴极，其他矿物便成为阳极。由于电极电位差的存在，能加速阳极矿物的溶解，这已为大量实验事实所证实^[17]。即使是同一种矿物，由于其表面溶液的性质（Eh、pH、离子浓度等）不可能相同，就必然存在电极电位差，构成短路腐蚀微电池，阳极将在电偶的作用下加速溶解。

综上所述，矿体上部可成为短路宏观原电池的阴极，在其表面因共生矿物及围岩介质差异而形成短路微电池。因此，风化过程中硫化矿物的氧化，实质上是矿体阴极表面发生的腐蚀微电池的氧化还原电化学反应的结果，属于矿物的电化行为。还原电位愈负，愈易发生氧化反应，因而黄铜矿首先氧化成斑铜矿、辉铜矿、铜蓝，在Eh值较高的环境中，则进一步氧化成自然铜、赤铜矿、黑铜矿及孔雀石。这与热力学Eh—pH图的结构特点及野外资料是一致的。

地质依据

许多地质工作者对硫化矿床氧化带的宏观地质特征及微观结构演变进行了深入细致的研究，积累了内容极为丰富的资料。某些金属硫化矿床金属矿物的分布情况如表1所示。

在温湿多雨的长江中下游地区，硫化矿床次生氧化富集亚带较发育，并形成大量的孔雀石、自然铜及赤铜矿等矿物，如铜官山、矾头山、城门山、铜山一前山、武山等矿区都无一例外^[8]。

在干旱的西北地区的白银厂、白山堂、红沟、铜沟、公婆泉及滴水铜矿区，也有孔雀石、自然铜、赤铜矿、黑铜矿、氯铜矿等一系列铜的表生矿物^[14]。位于冰冻期长达7个月之久的西藏高原的玉龙斑岩铜矿，其氧化带中孔雀石、铜铁矿、赤铜矿也非常发育^[7]。

由于各类矿床所处的地质环境不同，如围岩性质及透水条件、气候条件及潜水面深浅、矿床类型及矿石结构构造等的差异，有些矿床的某些亚带可能不发育或缺失。但纵观全局不难得出如下的结论：即位于Eh值较高的氧化性介质中的硫化矿物将自发地向一系列表生矿物转化。这与热力学电化平衡的理论完全吻合。

大量的光片资料证明^[9、10、15]，斑铜矿交代黄铜而本身又被辉铜矿交代；黄铜矿直接被辉铜矿、铜蓝及孔雀石交代，并形成各种边缘结构和残余结构。长江中下游地区铜矿物的微观结构特征见表2。

表2证明，铜矿物氧化是按电化微电池腐蚀机理进行的，固-液相界面的氧化还原反应是由表面向纵深发展，因而形成了边缘结构，有时出现原生矿的团块状残留体。野外不同环境地下水的Eh、pH值测定结果表明，在深部pH值较低。次生硫化矿物富集亚带是特定Eh、pH条件下发生电化阴极还原反应的结果。

交代反应的实质

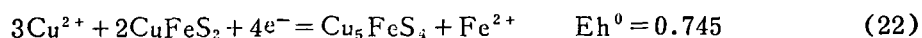
金属硫化矿体形成了短路原电池，其上部是原电池的阴极，水溶液中的 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 离子在电场的作用下向负中心迁移；一旦形成褐铁矿等铁的氧化物，它们不具电子导电性，因而负中心向正在氧化的矿体头部下延；在较深的环境中，水溶液中的游离氧减少，而 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 成为主要的氧化剂^[6]。铜离子作用于原生硫化矿物：



某些硫化矿床金属矿物分布情况

表 1

矿床	氧化带金属矿物					原生带金属矿物
	铁帽亚带	淋滤亚带	氧化富集亚带	混合矿石亚带	硫化富集亚带	
玉龙斑岩铜矿 ⁽⁷⁾	主要是褐铁矿, 少量针铁矿、赤铁矿、孔雀石, 有黄铁矿残留体		主要为针铁矿、铜铁矿、孔雀石、赤铜矿, 偶见辉铜矿和蓝辉铜矿, 有辉铜矿残留体		由辉铜矿、蓝辉铜矿组成, 与黄铁矿、黄铜矿、铜蓝矿共生。辉铜矿交代黄铜矿或黄铁矿	黄铁矿、黄铜矿、磁铁矿为主, 少量磁黄铁矿
铜官山夕卡岩铜矿 ⁽⁸⁾	主要由赤铁矿、水赤铁矿、水针铁矿组成		针铁矿为主, 含较多自然铜、赤铜矿及孔雀石。常见有辉铜矿残留体	胶状、粉末状黄铁矿、磁黄铁矿为主, 有胆矾、水绿矾, 铜离子含量较高	局部辉铜矿发育, 烟灰状辉铜矿赋存于原生硫化物裂隙中	主要由黄铜矿、黄铁矿、磁铁矿、磁黄铁矿组成, 局部有胶状黄铁矿
某矿六号铜矿体 ⁽⁹⁾	褐铁矿为主, 孔雀石发育。有黄铜矿、斑铜矿等残留体	褐铁矿呈胶状构造, 见少量氧化铜矿物	孔雀石为主, 黑铜矿、硅孔雀石、赤铜矿次之, 有黄铜矿、斑铜矿被孔雀石交代的残留体	氧化、混合、硫化三亚带呈逐渐过渡, 宏观上看矿石氧化品位有一定界限, 微观上无截然界面	辉铜、斑铜、黄铜矿为主, 铜蓝矿次之, 斑铜矿交代黄铜矿, 辉铜矿交代黄铜矿和斑铜矿	斑铜矿、黄铜矿、辉铜矿为主, 含黄铁矿。斑铜矿未被辉铜矿交代
东升庙黄铁矿型铜矿 ⁽¹⁰⁾	上部为赤铁矿、水赤铁矿, 下部为针铁矿、水针铁矿, 见有孔雀石	有黄钾铁矾、石膏、自然硫。铜被大量带走	针铁矿为主, 含大量自然铜、赤铜矿、黑铜矿、孔雀石。有次生辉铜矿、原生黄铜矿的残余	砂粒状、粉末状黄铁矿、磁黄铁矿, 并见胶状、烟灰状黄铁矿	辉铜矿、铜蓝矿发育, 有黄铁矿、黄铜矿残留。辉铜矿交代黄铜矿和斑铜矿	黄铁矿、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿为主, 磁铁矿次之
黄铁矿型铜矿 ⁽¹¹⁾	褐铁矿为主, 伴生孔雀石、蓝铜矿、白铅矿	黄钾铁矾为主, 混有褐铁矿, 有残留黄铁矿。下部为石膏, 自然硫	缺失	松散黄铁矿为主, 含有高铁硫酸盐	块状黄铁矿为主, 含大量辉铜矿、斑铜矿、胆矾、水绿矾等低铁硫酸盐	黄铁矿、黄铜矿为主, 次为方铅矿、闪锌矿
红透山铜矿 ⁽¹²⁾	上部由水赤铁矿组成, 下部为针铁矿与水针铁矿。有少量的孔雀石与蓝铜矿		针铁矿为主, 赤铁矿次之, 常见有自然铜和赤铜矿	主要为松散、砂粒状黄铁矿组成, 含有较多的胆矾、水绿矾, 见有锌矾	辉铜矿、铜蓝、斑铜矿为主, 见较多辉铜、斑铜矿交代原生矿石, 常见胆矾、水绿矾	黄铁矿、磁黄铁矿为主, 黄铜矿、闪锌矿次之, 辉铜矿、方铅矿少量
铜录山夕卡岩型铜矿 ⁽¹³⁾	褐铁矿、赤铁矿为主, 见有少量孔雀石、铜蓝矿及硅孔雀石	由磁铁矿、赤铁矿组成, 褐铁矿充填在矿石裂隙中, 有氧化铜矿物被吸附	由磁铁矿、赤铁矿组成, 含较多的孔雀石、蓝铜矿、赤铜矿及自然铜, 有硅孔雀石、黑铜矿	主要由原生硫化物组成, 见有极少量的辉铜矿、斑铜矿		主要有黄铜矿、黄铁矿、磁铁矿组成, 含少量白铁矿、闪锌矿

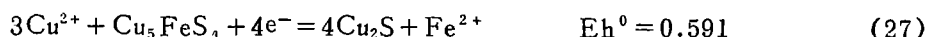
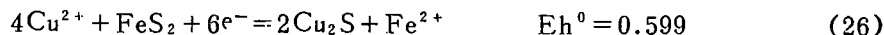
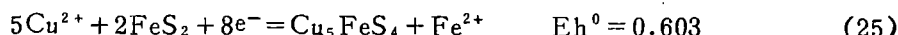
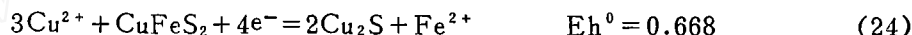


长江中下游地区主要铜矿物的微观结构特征

表 2

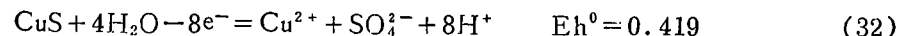
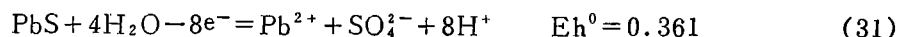
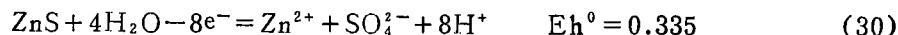
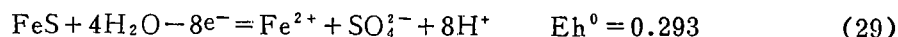
矿 物	共生(伴生)矿物组合	赋 存 状 态 及 特 征
斑铜矿	黄铜矿、斑铜矿、铜蓝、辉铜矿等	1. 见于铜矿区铁帽中, 系原生矿物的氧化残余, 呈细粒状, 往往被铜蓝交代 2. 在次生硫化富集带内斑铜矿常首先交代黄铜矿, 然后又被辉铜矿交代
铜 蓝	斑铜矿、铜蓝、辉铜矿、自然铜、赤铜铁矿及孔雀石等	1. 分布较广, 数量较少, 多是斑铜矿氧化而成, 在斑铜矿边缘呈嵌边结构, 有时与斑铜矿交叉呈网脉状, 而铜蓝边缘又为辉铜矿交代呈交代残留体 2. 常见于铜矿床次生氧化富集亚带, 在铁帽内往往呈粒状和花瓣状
辉铜矿	硫化富集亚带有斑铜矿、辉铜矿、黄铜及黄铁矿; 氧化富集亚带有铜蓝、辉铜矿、自然铜、赤铜矿、孔雀石等	1. 在次生硫化富集亚带是最常见的矿物, 混合矿石亚带亦有发育, 在氧化富集亚带呈残余结构。 2. 光片中见辉铜矿沿铜蓝边缘进行交代, 辉铜矿交代斑铜矿现象也常见 3. 烟灰状辉铜矿在黄铁矿表面形成灰黑色衣膜或充填于硫化物块体裂隙中
自然铜	赤铜矿、黑铜矿、辉铜矿、铜蓝、孔雀石等	1. 存在于褐黄色致密块状褐铁矿表面及空洞中, 褐铁矿尚保存黄铁矿残余 2. 常与赤铜矿、辉铜矿共生, 说明是由辉铜矿、铜蓝氧化而成 3. 孔雀石和赤铜矿往往附于自然铜表面, 光片中常见赤铜矿包围自然铜
赤铜矿	自然铜、赤铜铁矿、黑铜矿、辉铜矿、孔雀石等	1. 孔雀石往往呈彩衣状附于赤铜矿表面 2. 自然铜为赤铜矿所包围 3. 见有辉铜矿被赤铜矿交代的残留体 ^[9]
孔雀石	针铁矿、黄铜矿、自然铜、赤铜矿、蓝铜矿等	1. 常呈皮壳状、钟乳状、细乳滴状、肾状、放射状等集合体与褐铁矿共生 2. 产于岩体及碳酸盐岩围岩中的铁帽表面或裂隙及孔洞中 3. 在沥青色褐铁矿中呈放射状集合体或小花朵状附生于自然铜或赤铜矿表面

注: 据文献〔8〕资料整理。



上述一系列反应的还原电位较正, 因此在次生富集带是极易发生的阴极反应。

磁黄铁矿等硫化物的氧化反应式如下:



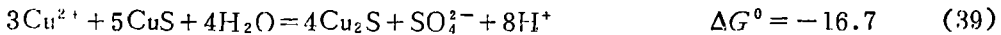
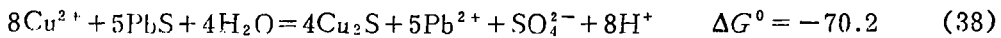
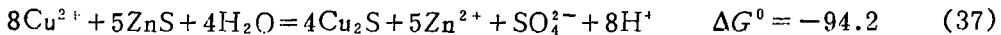
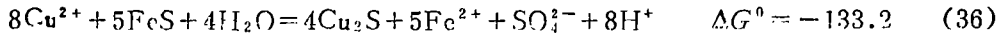
式(4)、(29)的平衡电位差达0.722伏特, 因此很容易发生磁黄铁矿的氧化。

文献[17]指出: 采用热力学方法不仅可以严格地规定有关金属的相对置换能力, 并且还能精确的算出置换反应进行的限度以及温度和浓度改变所产生的影响。

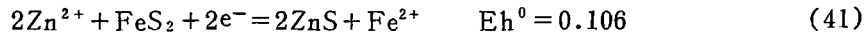
锌置于 Cu^{2+} 离子溶液中表面很快镀上铜:



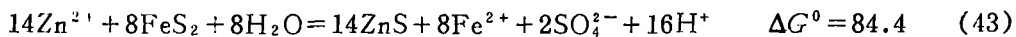
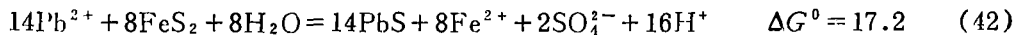
铜离子交代磁黄铁矿等硫化矿物的总反应式:



在修曼序列 ($\text{Hg} > \text{Ag} > \text{Cu} > \text{Bi} > \text{Cd} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{Mn}$) 中, 前边的金属离子可以交代后面的金属硫化矿物。事实上, Cu^{2+} 不仅能交代磁黄铁矿等硫化矿物, 而且还交代黄铜矿、斑铜矿及铜蓝等自身的硫化矿物。铅、锌离子交代铁的硫化矿物的概念是模糊的, 正确地说, Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 离子可以交代磁黄铁矿而不能交代黄铁矿, 因为:



将式(40)、(41)分别与式(6)相加并配平电子数得:



以上反应表明, 式(40)和(41)的平衡电位均低于(6)式, 式(42)和(43)的 ΔG^0 为正值, 故此反应只能向右进行, 也就是说 FeSO_4 溶液可以还原为 FeS_2 , 而 ZnS 、 PbS 只能作为阳极溶解。

实验事实已指出, 黄铁矿的电极电位高于方铅矿和闪锌矿, 因此, 在它们连晶时, 方铅矿和闪锌矿将加速溶解, 而谈不上铅、锌离子交代黄铁矿。

文献[18]指出: 有关交代反应的修曼序列及威尔斯的观点都不够全面, 事实上是由元素间的氧化还原电位的高低所决定的, 本文则根据热力学平衡原理阐述了这一观点。

И.Б.Бермуханов等用新的地电动力学观点阐述了在自然电场的作用下含铜多金属矿体次生富集带的形成机理^[19]。文献[20]指出: 自然电流的强度与硫化矿床铜的次生富集带有密切的关系, 指出次生富集带在很大程度上是由电流的作用形成的; 在宏观原电池电流的影响下, 黄铜矿通过阴极改造变为斑铜矿、铜蓝和辉铜矿。

综上所述, 次生硫化富集亚带辉铜矿的形成是电化学阴极还原反应的产物, 而一系列原生硫化矿物则发生了微电池阳极氧化反应。由于式(4)、(20)~(28)的还原电位较正, 即使不在次生硫化富集亚带也很易发生阴极反应。但由于介质的 E_h 值较高时, 所生成的辉铜矿是不稳定的, 将氧化成单质铜及其氧化物。

已形成的次生硫化富集亚带, 在漫长的地质年代中由于含氧地表水不断下渗, 使介质中的 Fe^{3+} 逐渐增多, 环境的 E_h 值也不断提高, 因此, 辉铜矿有可能再度氧化而形成氧化富集亚带。故该亚带的形成不一定是潜水面的下降而致。

由图(a)、(c)可见, 在铜离子浓度较高的情况下, 铜蓝具有较大的稳定区。文献[21]用X射线粉晶分析和电子探针分析数据证明烟灰状矿物是铜蓝就是有力证据。从图中还可看出, 斑铜矿的稳定区范围比黄铜矿要大些, 所以在深部环境中原生斑铜矿是稳定的。在次生富集的还原反应中, 式(22)、(25)均生成斑铜矿, 如果 E_h 值较高, 则斑铜矿是中间产物, 由式(27)进一步氧化为辉铜矿; 如果 E_h 值恰与斑铜矿的热力学稳定区相符, 斑铜矿则可以稳定存在, 这就解释了文献[9]所提出的斑铜矿大量存在于次生富集亚带的问题。

根据 E_h -pH图, 辉铜矿的稳定区位于 HS^- 、 H_2S 氧化为 SO_4^{2-} 离子的平衡线之上。如果存在较多的 H_2S 等物质, 我们说是还原环境。因此, 硫化次生富集亚带应位于氧化还原过渡

带,即辉铜矿的形成不一定在还原条件下才有可能。

人们习惯用潜水面来划分氧化带与还原带。潜水面上下环境的Eh、pH值可以有明显差别,但不能绝对化,文献[7]、[9]、[10]、[22]所提供的大量事实,说明次生硫化富集亚带可以位于潜水面之上,而次生氧化富集亚带也可位于潜水面之下。文献[23]指出:东川铜矿个别地段断裂发育,天水易于下渗,使氧化深度达800米以上。环境的Eh、pH值可作为划分氧化带与还原带的依据。

自电不仅与次生富集亚带的形成有关,对次生晕和原生晕的分布也有一定影响,如有时形成兔耳状化探异常。深入研究各种金属硫化矿物的地电化学行为,有可能提高物化探方法的找矿效果。

本文经吴延之、程方道、何继善教授审阅,李公时副教授给予了指导与鼓励,在此深表感谢。

参 考 文 献

- [1] 饶纪龙:《地球化学中的热力学》,科学出版社,1979年。
- [2] 林传仙等:《矿物及有关化合物热力学数据手册》,科学出版社,1985年,第342页。
- [3] 黄振谦:中南矿冶学院学报,1981年,第2期。
- [4] Barner, H. E, Scheuerman, R. V.:《Hand-book of thermochemical data for compounds and aqueous species》, N. R, Wiley, 1978。
- [5] 何继善等译:《电法勘探中的电化学研究译文集》,中南工业大学出版社,1987年,第47页。
- [6] 傅良魁主编:《电法勘探文集》,地质出版社,1986年,第154页。
- [7] 程敦模:中国地质科学院院报,成都地质矿产研究所分刊,1980,第1卷,第1期。
- [8] 李文达:《长江中下游硫化矿床氧化带及铁帽平价研究》,地质出版社,1980年。
- [9] 姚文勋:地质与勘探,1975,第1期。
- [10] 李兆龙:地质与勘探,1981,第6期。
- [11] 涂光炽等:地质学报,1963,第43卷,第4期。
- [12] 周光宇:地质与勘探,1983,第7期。
- [13] 阮天健等:《地球化学找矿》,地质出版社,1985年,第129页。
- [14] 杨炳滨:地质与勘探,1979,第2期。
- [15] 何知礼:地质学报,1964,第44卷,第3期。
- [16] Baas Becking, L. G. M., et al.: J. Geol., 1960, Vol.68, №.3。
- [17] 徐采栋等:《锌冶金物理化学》,上海科学技术出版社,1979年,第318、461页。
- [18] 胡受奚等:《矿床学》(下册),地质出版社,1983年,第36页。
- [19] Бермуханов, Ш. Б. и др.: «Динамическая теория естественного Электрического поля объемных тел», Алма-Ата, «Наука», 1984, с.115。
- [20] Ю. С. 雷斯 (张继元等译):《地电化学勘探》,地质出版社,1986年,第130页。
- [21] 李锡林等:《硫化矿床氧化带研究》,科学出版社,1966年,第34页。
- [22] 曾群望:地质与勘探,1976,第6期。
- [23] 王可南:云南地质,1983,第2卷,第3期。

Geoelectric-chemical Behaviors of Copper Ore in Hypergenic Environment

Qiu Yonghai Chen Baizhen

Based upon thermodynamic equilibrium theory, Eh-pH diagrams for copper sulfide minerals have been plotted. In the light of macrogeological features of the oxidation zone of copper deposits and the evolution of the micro-structure of copper minerals, the geoelectric-chemical behaviours of sulfides of copper in hypergenic environment are investigated in detail. In addition, preliminary studies on metasomatic reaction and water-table problems are also made in this paper.