

谨将此书献给第三十届国际地质大会



015

地球电化学勘查及深部找矿

罗先熔 著



冶金工业出版社



谨将此书献给
第三十届国际地质大会

罗志峰

序 一

在厚层覆盖区寻找隐伏大矿富矿已成为国际矿业界矿产勘查活动的焦点。这方面成败的关键在于打破常规，在新的找矿战略指导下，发展新的战略性与战术性技术方法，以期能发现深部隐伏矿传出的常规方法难以发现的重要找矿信息。在这种发展形势下，地球电化学勘查方法已引起各国的重视。

地球电化学勘查方法既不同于地球物理勘查，也不同于地球化学勘查，而是将地球物理、地球化学和电化学综合交叉为一体组成一新的找矿方法。它是利用地球物理手段，改变取样介质或利用某些物理参数反映地球化学成份，去判断研究介质中元素或其它物化参数在受到电化学作用后发生的变化——即地球电化学异常。利用这种局部的地球电化学异常可直接寻找到隐伏矿体，因而该方法能解决常规物化探方法不能解决的找矿难题。特别是在各种厚层覆盖条件下，利用地球电化学勘查方法更能发挥寻找隐伏矿的作用。

罗先熔副教授是国内开展地球电化学勘查法寻找隐伏矿研究的开创者之一。十余年来，他在国内十几个省的二十余个矿区，在不同的厚层覆盖区，不同的矿床类型上开展了地球电化学找矿的系列研究。研究内容涉及到方法基本原理、基础理论、成晕机制、技术条件、影响因素、应用条件、找矿效果等方法理论及技术问题。研究地区遍及华北平原、长江中下游平原的厚层冲积物、淤积物等外来运积物覆盖区，华南、西南丘陵及山区的厚层残坡积物覆盖区，西北的厚层黄土及戈壁覆盖区。研究的矿种包括了铜、铅、锌、金、银、钨、锡、锑、汞、砷、铁等金属矿床。通过大量的研究工作，取得了一系列研究成果，如在隐伏的已知矿上发现了常规方法难以发现的地电化学异常，在国内 38 个厚层覆盖区发现了 48 个具有找矿前景的地电异常靶区，已经深部工程验证的十个异常，其中六个见到隐伏的铅、锌、金、银、钨、锡、锑工业矿体。最终完善了从方法技术到理论研究的全部内容，在此基础上撰写了这本集方法理论与实践为一体的专著。

该专著是我国目前唯一的一本全面、系统论述地电化学勘查找矿的专著，代表了我国地球电化学找矿研究的现有水平，同时也是国际地球电化学勘查方法发展前沿上的最新总结。相信这一专著的出版将有力的推动这一极有前景的矿产勘查方法的发展，特别是对指导在厚层覆盖区寻找隐伏矿将会产生一定影响和推动作用。

罗先熔

中国科学院院士

序 二

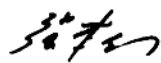
《地球电化学勘查及深部找矿》一书问世了。这是我国第一本系统论述地球电化学基础理论、基础知识及土壤离子电导率测量法与地电化学提取法基本原理和应用于找矿的技术方法的专著。

地球电化学研究地球中天然发生的和人工激发产生的电化学现象与过程，探讨天然电场和人工激发电场产生的原因与特征，以及在电场作用下电流流经地段内物质地电化学溶解与离子迁移、富集等规律，进而揭示地电化学过程导致元素富集成矿和形成地电化学异常的机制。因此，地球电化学研究成果已为新的矿床普查和勘探方法——地球电化学找矿方法，奠定了理论基础。地球电化学反应过程，与一般地球化学反应过程不同，具有独特的反应带的空间分域现象，在其中一个反应带域内一类原子接受电子，而在另一个反应带域内原子放出电子。从而在不同反应带之间存在电荷迁移，促进物质溶解及异号离子更长距离的不同定向的迁移。利用地球电化学过程的这些特征，可以设计出揭示远矿的地电化学异常。因此，地球电化学及以其为基础的地球电化学勘查方法，作为寻找深埋矿床或盲矿的具有重大潜力和前景的科技领域，愈益受到找矿地质学家和地球化学家的重视。

在国外，地球电化学与地球电化学勘查方法研究最早始于 50 年代，并在 70 和 80 年代有较大的发展。例如，前苏联于这一时期就有地球电化学和地球电化学勘查方法专著的发表。同一时期，有关地球电化学找矿研究的成果也陆续见于西方国家的文献。从国外发展的现状看，土壤离子电导率测量法、地电化学提取测量法、元素赋存形式普查法、地电化学极谱法及地电化学电量谱法等地球电化学勘查的原理和技术的研究均已有了—定的基础，取得了较好的效果。然而，从总体上说，这一研究领域仍处于发展的初级阶段，地球电化学及地球电化学勘查尚有深厚的潜力有待挖掘。

我国地球电化学及其勘查方法的研究起步于 70 年代末。本书著者是开拓这一研究领域的我国先驱者之一。本专著就主要是著者于“六五”、“七五”、“八五”期间承担国家和省部级有关地球电化学勘查研究项目所取得成果的总结与提炼，同时还介绍了地球电化学所必需的电化学基础理论和基础知识。本书在重点论述土壤离子电导率测量法和地电提取测量法的篇章中，系统全面地阐述了这两种找矿方法的国内外发展状况、方法的基本原理、地电化学异常形成机制、异常特征、工作方法与仪器装备、方法的影响因素和应用条件、测量方法结果的质量检查标准，以及方法在不同类型矿床和不同类型覆盖区运用的效果与实例。由于方法试验研究囊括了我国西北、华北、华东、华南和西南十四个省的二十多个矿区，涉及了厚层冲积物、淤积物、残坡积物、黄土和戈壁区等覆盖类型，照顾到高、中、低热液型、层控型、沉积改造型、火山沉积变质型和矽卡岩型等十多种元素的矿床，本书所论述的方法具有广泛的适用性，本书针对不同类型矿床及产出覆盖条件所提出的技术要求与指标更具有珍贵的参考价值。通过现场试验研究和人造矿体的实验模拟，本书在土壤离子电导率异常形成及地电提取测量法所依赖的离子晕形成的理论阐述方面，取得了创新的进展。本书介绍的经勘探工程检验证明取得成功的电化学异常预测实例，尤其具有重要的启迪意义。

相信这本专著的出版将使我国地球电化学勘查研究提高到一个新的水平，促进地球化学这一具有理论意义及在厚层覆盖区找矿方面具有重要效益前景的新的方法技术在我国土地上广泛和深入地发展起来。



中国地质大学教授、博士生导师

前 言

随着找矿程度的不断深入, 裸露于地表及浅部易于发现和利用的矿床日趋减少, 在厚层覆盖区寻找深部盲矿已构成整个地质探矿领域的重要研究课题之一。尤其是在我国的西北厚层黄土覆盖区、戈壁覆盖区、东北平原、华北平原、长江中下游平原的第四系厚层冲积物、淤积物、沉积物覆盖区, 以及南方大片厚层残坡积物覆盖区找矿难度更为突出。在上述不同的厚覆盖条件下, 利用常规地质、物化探方法往往难以发现深部掩埋矿和盲矿。对此, 地质界的许多研究者正从不同的领域探索解决这一难题的办法。地电化学勘查法的提出和研究也正是针对性地试图去解决厚层覆盖区寻找隐伏矿这一难题的。

从 80 年代初起, 作者就开始对地电化学勘查法进行试验研究, 通过十余年的工作, 已先后对方法的基本原理、成晕机制、工作技术方法、仪器装备、影响因素、应用条件及找矿效果等问题进行了大量的试验研究, 取得了一系列的研究成果。

十余年来, 作者先后在新疆、青海、山东、山西、河北、安徽、浙江、江西、湖北、湖南、广东、广西、云南、贵州等省区的二十余个矿区, 在各种厚层覆盖区, 对不同埋深的典型隐伏掩埋矿或盲矿进行了方法有效性试验研究。涉及的矿种有铜、铅、锌、金、银、钨、锡、砷、锑、汞、铁等金属矿。矿床成因类型包括高、中、低温热液矿床, 层控矿床, 沉积改造型矿床, 火山沉积变质矿床, 矽卡岩型等矿床。大量的方法找矿有效性试验表明, 在上述地球化学景观条件下, 在各种不同矿种、不同成因的掩埋矿或盲矿上几乎都存在有很好的地球电化学异常。同时在这些已知矿床上, 反复进行了方法的各种关键技术参数的选择性试验研究, 从而摸索和总结出了适合于寻找上述类型隐伏矿的最佳技术指标, 为开展未知区的找矿预测评价提供了对比模式。在总结了方法有效性的基础上, 作者在十余个矿区外围的不同厚覆盖区开展了地电化学勘查找矿预测, 发现了一些具有找矿前景的地电化学异常靶区, 经综合分析研究分别提供给了有关地质生产单位进行工程验证。到 1991 年底, 已验证的靶区有六个见到了隐伏矿体, 如在广西新路地电化学测量预测的靶区内, 设计五个钻孔, 其中四个见到了隐伏锡矿体; 在湖北阳城经过地电化学测量预测的靶区见到了隐伏铅锌矿体。由此可见, 地电化学勘查法找寻隐伏矿效果是明显的, 找矿经济效益亦是令人满意的。

那么地球电化学究竟是一门什么样的学科呢? 我们知道, 地球电化学现象是在地球中发生的电化学过程, 而研究这种过程的发生、发展的知识领域即地球电化学, 可定义为研究地球内部自然和人工激发电化学现象的一门科学。研究内容: 一是研究地球内部流动的自然或人工电流作用下, 自然电场的产生和存在以及新物质的生成作用; 其二是研究电流流经地球内部, 造成物质地电化学溶解、迁移、富集等作用。这些内容是地电化学成矿机制的理论基础, 与成矿、交代、热液作用等学说有关, 并已构成新的矿床普查和勘探方法的理论基础, 组成一套独立的地球电化学找矿方法。

由于在区域、局部天然电场或人工电场作用下, 隐伏矿体中元素组分自深部向地表进行电化学迁移, 利用某种特制的装置直接提取成矿元素或采集这种隐伏矿体上方的土壤、岩石等介质, 对某种元素组分或电化学参数进行测定, 这种以电化学迁移为原理的地球化

学测量找矿法就叫地球电化学勘查法，简称地电化学勘查法。

地电化学勘查法既不同于地球物理勘查法，也不同于地球化学勘查法，而是把两者方法合为一体组成一新的找矿方法。它是利用地球物理手段，改变取样介质或利用某些物理参数反映地球化学成分，去判断研究介质中元素或其它物化参数在受到地电化学作用后发生的变化——即地球电化学异常。利用这种局部的地球电化学异常可直接寻找隐伏的掩埋矿和盲矿体，因而该方法有优于物化探的长处，能解决常规物化探方法不能解决的找矿难题，特别是在各种厚层覆盖条件下寻找深部隐伏盲矿更能发挥其有效作用。这就是本方法的创新和寻找隐伏矿的独到之处。

众所周知，化学和电化学过程是不同的，其差别是在化学反应中反应物质之间没有空间上分开的定向电子运动，而在电化学反应中却有反应带的空间分带现象，在其中的一个反应带内一类原子接受电子，而在另一个带内另一类原子放出电子，在不同反应带之间造成电荷迁移，形成电流对，造成化学的相互作用和物质转化。这种电化学性质说明，电化学过程必然要参与以某种方式发生物质相互作用的地质现象。利用这些性质可成为远距离分析地质目标的方法手段。无论是利用因各种地质现象而发生的自然电化学过程，还是利用在人工激发条件下土壤岩石中人为引起的地电化学现象，都能捕获由地电化学作用产生的地电化学异常。

早在 50 年代，国外就有有关电化学成晕机制的报导，对地球内部电化学过程开始进行了研究，如前苏联在对地电化学迁移机制研究的过程中提出了地电提取测量法、地电极谱法等一些地电化学找矿新方法。随着对地电化学成晕机制研究的不断深入，西方一些国家如澳大利亚又相继提出了土壤离子电导率及 H^+ 浓度普查法。从目前发展的情况来看，地电化学找矿法主要包括：土壤离子电导率测量法、地电化学提取测量法、元素存在形势普查法、地电化极谱法、地电化学电量谱法。从这些已被人们提出的地电化学找矿法来看，都还远未挖掘电化学现象用于地质找矿全部潜力，只是对地球电化学找矿这一新的方法有了一定了解和认识。相信随着对地电化学成晕机制的深入研究，可望研制出更多而有效的地电化学找矿新方法。

撰写本书的目的在于把地电化学测量及深部找矿作为一门新的边缘学科初步加以总结，介绍给有关地质工作者和地球化学勘查工作者，力求在寻找隐伏矿床方面得到充分应用，以便达到促进和推动地球电化学勘查及深部找矿的更深入发展。

本书主要是以作者在“六五”、“七五”、“八五”期间承担国家级、省部级地质科研项目的成果资料为主，着重论述土壤离子电导率测量法和地电提取测量法。参加过方法试验工作的尚有杨晓博士、解庆林博士、王林江副教授、喻亨祥博士、张力工程师、张学洪讲师及 10 多位硕士研究生。中国有色金属工业总公司地质总局孙肇均副局长、黄震副处长对方法的试验研究工作极为关注，并一直给予多方面支持和帮助。野外工作期间，河北冶勘公司、山西冶勘公司、青海地勘局、锡铁山矿务局、西北地勘局、新疆地勘局、山东地勘局、华东地勘局、安徽冶勘公司、浙江地勘局、江西地勘局、德兴铜矿、湖南地勘局、广西地勘局、平桂矿务局、西南地勘局、贵州地勘局等数十家地质单位给予大力支持和帮助，并提供了研究区内所有基础地质资料。在编写本书过程中，得到中国有色金属工业总公司物化探中心欧阳宗圻教授、中国地质大学陈德兴教授及我院袁奎荣教授、梁金城教授、尹国栋副教授的鼓励与指导。中国有色金属工业总公司矿产地质信息网孙延绵教授高

工、边绍志高工、王学明工程师及我院领导、科研处对本书的编写工作给予了大力支持和帮助。邓涛声教授参与了本书第一、三篇部分章节的编写工作，并提供了部分资料。在初稿完成后，承蒙南京大学博士导师马东升教授、中国地质大学阮天健教授对初稿进行了审阅。中国科学院院士谢学锦教授、中国地质大学博士导师张本仁教授为本书作了序。雷文高高级工程师承担了本书的英文审校，朱爱华同志承担了本书所有图件清绘工作。对上述人士和单位，在此一并致谢。

由于作者水平有限，加之对地球电化学勘查这门新的边缘学科尚有许多问题需进一步深入研究，因此本书缺点、错误在所难免，恳请给予批评指正。

作者

1995年元月于桂林工学院

目 录

第一篇 地球电化学研究中的有关电化学基础知识	(1)
第一章 几个基本概念	(1)
第一节 电池中的正负极与阴阳极及法拉第电解定律	(1)
第二节 电导、电导率及摩尔电导	(2)
第三节 两类导体	(5)
第四节 离子淌度	(6)
第五节 金属硫化矿物的稳定电位	(7)
第六节 极限电流密度	(11)
第七节 离子的放电顺序及共同放电	(13)
第二章 有关基础知识	(15)
第一节 原电池	(15)
第二节 金属矿床氧化带内的原电池	(17)
第三节 电化学溶解	(22)
第四节 在硫化矿物上电化学反应的性质	(23)
第五节 极化与极化曲线	(38)
第六节 接地电阻	(41)
第二篇 土壤离子电导率测量法	(44)
第一章 方法提出及国内外发展状况	(44)
第二章 方法的基本原理及成晕机制	(47)
第一节 基本原理	(47)
第二节 土壤离子电导率异常的形成过程	(47)
第三节 土壤离子电导率的离子成分特征	(52)
第四节 土壤离子电导率与各水溶性离子的相关性	(54)
第五节 成矿元素对土壤离子电导率贡献不大的原因	(56)
第六节 土壤离子电导率异常形成的理想模式	(57)
第三章 工作方法和仪器设备	(62)
第一节 工作方法	(62)
第二节 仪器设备	(67)
第四章 方法测量的影响因素、应用条件、真假异常判别	(70)
第一节 影响因素	(70)
第二节 应用条件	(73)
第三节 真假异常判别	(74)

第五章 方法测量的质量检验标准	(78)
第一节 样品重复测定检验标准	(78)
第二节 重复取样测定检验标准	(79)
第六章 方法在各种不同类型矿床上找矿有效性试验研究	(82)
第一节 寻找隐伏金矿有效性实例	(82)
第二节 寻找隐伏铅、锌矿的有效性实例	(87)
第三节 寻找隐伏钨、锡矿的有效性实例	(93)
第四节 寻找隐伏铜矿的有效性实例	(96)
第五节 寻找隐伏铋矿的有效性实例	(101)
第六节 寻找其它类型隐伏矿有效性实例	(104)
第七节 矿体电导率异常特征	(109)
第七章 土壤离子电导率测量方法在地质找矿中的应用研究	(110)
第一节 厚层冲积物、淤积物覆盖区的找矿效果	(112)
第二节 厚层残坡积物覆盖区的找矿效果	(119)
第八章 结论与方法在找矿预测中应注意的几个问题	(129)
第一节 结论	(129)
第二节 找矿预测中应注意的几个问题	(130)
第三篇 地电提取测量法	(131)
第一章 地电提取测量法的提出及发展现状	(131)
第一节 地电提取测量法在国外的发生及发展	(131)
第二节 地电提取测量法在中国的发展状况	(132)
第二章 地电提取测量法的找矿原理及成晕机制	(134)
第一节 离子晕中离子来源—矿物氧化溶解与电化学溶解	(134)
第二节 矿体周围离子晕的形成	(138)
第三节 外电场作用下离子的电迁移	(140)
第四节 人造矿体的电化学溶解模拟实验	(147)
第三章 时量曲线及其在找矿中的意义	(151)
第一节 时量曲线	(151)
第二节 时量曲线的找矿意义	(153)
第四章 地电提取测量方法的分类及作用机制	(155)
第一节 地电提取测量方法的种类	(155)
第二节 大功率激发与小功率激发提取	(156)
第三节 作用机制	(160)
第五章 地电提取法的仪器装备、工作方法及应用条件	(161)
第一节 地电提取测量法的仪器与装置	(161)
第二节 提取电极的研制	(162)
第三节 工作方法	(165)
第四节 方法应用条件、主要功能和作用	(168)

第六章 地电提取测量法寻找不同埋深的隐伏矿可行性研究	(170)
第一节 寻找掩埋矿床的可行性	(170)
第二节 寻找掩覆矿床的可行性	(176)
第三节 寻找埋藏矿床的可行性	(184)
第七章 地电提取离子异常特征及评价解释	(195)
第一节 铜、铅、锌地电提取异常曲线的分类及特征	(195)
第二节 金银矿的地电提取异常特征	(198)
第三节 真假异常	(199)
第四节 地电提取异常位移问题	(199)
第五节 地电提取异常的形态特征	(202)
第八章 地电提取测量法找矿预测	(206)
第一节 在厚层冲积物、堆积物、洪积物等外来运积物覆盖区的找矿预测	(206)
第二节 在厚层残坡积物覆盖区的找矿预测	(210)
第三节 在厚层基岩覆盖区的找矿预测	(213)
第四节 在戈壁覆盖区的找矿预测	(216)
第五节 评价物化探异常	(217)
第九章 结论性认识与前景展望	(220)
参考文献	(222)
英文摘要	(223)

CONTENTS

PART I	The rudimentary knowledge of electrochemistry in the geochemical research	(1)
Chapter 1. Fundamental Conceptions		(1)
Section 1.	The electrode of positive and negative and the cathode and anode in the cell Faraday electrolytic cell	(1)
Section 2.	Conductance, conductivity and the equivalent conductance	(2)
Section 3.	The conductors of two kinds	(5)
Section 4.	Ionic mobility	(6)
Section 5.	Stable potential of the metal sulphide	(7)
Section 6.	Discharge of the limiting current	(11)
Section 7.	Ionic discharge sequence and common discharging	(13)
Chapter 2. Rudimentary Knowledge		(15)
Section 1.	Battery	(15)
Section 2.	The battery of the metal ore deposits in the oxide	(17)
Section 3.	Electrochemical solution	(22)
Section 4.	Electrochemical reaction on sulfide	(23)
Section 5.	Polarization and curve of the polarization	(38)
Section 6.	Earthing resistance	(41)
PART II	The methods for measuring the ionic conductivity of soil (ICS)	(44)
Chapter 1. Introduction of the methods and their development outline		(44)
Chapter 2. Basic principles and halo-forming mechanism		(47)
Section 1.	Basic principles	(47)
Section 2.	Process of ICS-anomalies	(47)
Section 3.	Characteristics of ionic components of ICS	(52)
Section 4.	Relation between ICS and its ionic solubilities	(54)
Section 5.	Factors contributed to ICS by ore-forming elements	(56)
Section 6.	Ideal model for forming ICS anomaly	(57)
Chapter 3. Working methods and equipment methodology		(62)
Section 1.	Working methods	(62)
Section 2.	Equipment and methodology	(67)
Chapter 4. Affecting aspects and application conditions		(70)
Section 1.	Affecting aspects	(70)
Section 2.	Application conditions	(73)
Section 3.	Discriminant standards for true or false anomalies	(74)
Chapter 5. Discriminant standards of quality for methods measurements		(78)
Section 1.	Discriminant standards for repeated measurements	(78)
Section 2.	Discriminant standards for repeated specimens	(79)
Chapter 6. Ore deposits prospecting availabilities for various kinds of ore deposits		(82)
Section 1.	Availabilities for gold ore deposits	(82)
Section 2.	Availabilities for lead and zinc ore deposits	(87)
Section 3.	Availabilities for tungsten and tin ore deposits	(93)
Section 4.	Availabilities for skarn copper ore deposits	(96)
Section 5.	Availabilities for stibium ore deposits	(101)
Section 6.	Availabilities for other ore deposits	(104)

Section 7. Anomaly characteristics of ore body conductivities	(109)
Chapter 7. Application in thick-bedded regions	(110)
Section 1. Application availabilities in regions under thick alluvium	(112)
Section 2. Application availabilities in regions under thick residual materials	(119)
Chapter 8. Conclusion and points for attention in the prospecting	(129)
Section 1. Conclusion	(129)
Section 2. Points for attention in the projecting	(130)
PART III The methods for measuring the geoelectro-extraction	(131)
Chapter 1. Introduction of the methods and their development state	(131)
Section 1. Rise of the methods at overseas and their development state	(131)
Section 2. State of the methods in the China	(132)
Chapter 2. Basic principles and halo-forming mechanism	(134)
Section 1. Source of the ions in the ionic halos-dissolution of oxidation and electrochemical for the orebody	(134)
Section 2. Forming the ionic halos around orebody	(138)
Section 3. Electro-move of the ions in ion halo by the force of outsidess electric field	(140)
Section 4. Model experiment of the orebody by simulation	(147)
Chapter 3. Meaning in search ore for time capacity	(151)
Section 1. Time capacity	(151)
Section 2. Meaning in search ore	(153)
Chapter 4. Action and classification of the methods	(155)
Section 1. Kind of the methods	(155)
Section 2. Electro-extraction of big power and small power excitement	(156)
Section 3. Action and mechanism	(160)
Chapter 5. Equipment and methodology	(161)
Section 1. Equipment	(161)
Section 2. Manufacture of the electrode extraction	(162)
Section 3. Methodology	(165)
Section 4. Application conditions and main functions	(168)
Chapter 6. Researches on prospecting availabilities for various depths of the ore deposits	(170)
Section 1. Availabilities of search for cover ore deposits	(170)
Section 2. Availabilities of search for concealed ore deposits	(176)
Section 3. Availabilities of search for hidden ore deposits	(184)
Chapter 7. Anomaly characteristics and interpretation of geoelectro-extraction	(195)
Section 1. Anomaly classification and characteristics of geoelectro-extraction Cu, Pb and Zn	(195)
Section 2. Anomaly characteristics of geoelectro-extraction Au and Ag	(198)
Section 3. True or false anomaly	(199)
Section 4. Question of the anomaly displacement	(199)
Section 5. Anomaly displacement problem of electro-extraction	(202)
Chapter 8. Effect of hidden ore deposits prognostication	(206)
Section 1. Regions of transported thick overburden	(206)
Section 2. Regions of thick eluvium residues	(210)
Section 3. Regions of thick bedrock	(213)
Section 4. Regions of gobi overburden	(216)
Section 5. Evaluation of the anomaly for the geophysical and geochemistry	(217)
Chapter 9. Conclusions and recognition references	(220)
Abstract	(222)
Reference	(223)

第一篇 地球电化学研究中的 有关电化学基础知识

地球电化学勘探方法涉及到许多学科，如物理学、化学、电化学、地球化学、地球物理学、土壤学、地质学等等，为了便于读者学习与研究，在此简要回顾一些基础的电化学知识。

第一章 几个基本概念

第一节 电池中的正负极与阴阳极及法拉第电解定律

一、电池中的正负极与阴阳极

在化学上，把化学能转变为电能的装置称为原电池，电能转变为化学能的装置就是电解池，原电池与电解池统称为电化学装置。在电化学装置中，经常出现的电极名称有正极与负极、阴极与阳极、氧化极与还原极。按照有关规定：

(1) 电化学装置的两极中，电位高的电极称为正极，电位低的电极称为负极。

(2) 电化学装置的两极中，发生氧化反应的电极称为氧化极，又称阳极，发生还原反应的电极称为还原极，又称为阴极。

(3) 在化学上，习惯对原电池用正极与负极来命名，而对电解池则用阴极与阳极来命名。在地质等科学中，往往都统一使用阴极与阳极，此时，就要严格区分所使用的装置是原电池还是电解池。表1中列出原电池和电解池中正负极、阴阳极、氧化还原极的对应关系。

表1 原电池和电解池中电极名称的对应关系

Table 1 Relation corresponding of the electrode name in the battery and electrolytic cell

原 电 池	电 解 池
正极是还原极，即阴极	正极是氧化极，即阳极
负极是氧化极，即阳极	负极是还原极，即阴极

二、法拉第电解定律

以适当的两个电极插入电解质溶液中，通以直流电时，溶液中正负离子在电场作用下

分别向两极迁移，并在两极上发生化学反应，在阴极上发生还原反应，在阳极上发生氧化作用，这种过程称电解。通电子电解质溶液之后，(1) 在电极上起作用物质和数量与通入的电量成正比；(2) 将几个电解池串联，通入电流后，在各个溶液的两极上起作用物质的当量数相同。这个规律通称为法拉第定律。每当有 1 摩尔的物质起作用，就需要 $9.64846 \times 10^4 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，此数值称为法拉第常数。

第二节 电导、电导率及摩尔电导

一、电导和电导率

电解质溶液不是靠电子导电，而是靠离子导电，其导电性能可以用以下三种物理量表示：

(1) 电导 G ：电解质溶液的导电能力服从欧姆定律，导电能力大小常以电阻 (R) 的倒数电导 G 来表示：

$$G = \frac{1}{R} \quad (1)$$

电阻和导体的长度 l ，截面积 S 以及电阻率 ρ 有下列关系：

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (\Omega) \quad (2)$$

故电导和电极面积 S 、电极距离 l 有下列关系：

$$G = \frac{1}{\rho \frac{l}{S}} = \frac{1}{\rho} \times \frac{S}{l} \quad (3)$$

式中 $\frac{1}{\rho}$ 为电导率，用 κ 表示，它是一种表示导电性能的物理量。

(2) 电导率：因为 $\frac{1}{\rho} = \kappa$ ，所以式 (3) 可化为：

$$\kappa = G \times \frac{l}{S} \quad (4)$$

当电极面积 $S = 1 \text{cm}^2$ ，电极距离 $l = 1 \text{cm}$ 时，可得：

$$\kappa = G \times \frac{1}{1} = G \quad (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$$

即电导率就是电极面积为 1cm^2 ，电极距离为 1cm 时溶液的电导，实际上就是长为 1cm 的一个立方体溶液的电导。所以应用电导率的概念去衡量溶液的导电性能显得方便，它无需考虑电极面积和距离等实体情形。如果溶液的电导率为 $2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，使用电导的概念时，就不能简单地说某溶液的电导等于多少，因为电导的数值不仅和浓度有关，而且还和电极的大小、距离等条件有关。

二、摩尔电导率

为了比较不同电解质溶液的导电能力，引入了摩尔电导率这一概念。其定义为，在两个相距为 1m 的电极之间，含有 1mol 电解质的溶液时所测出的电导，用 Λ_m 表示。可见这里所指定的是溶质的数量为 1mol ，而其体积却未加限定，它可因溶液浓度的不同而变化。

这可以从图 1 来说明。图中容器的前后两块是互相平行、相距为 1m 的电极，左右两块是不导电的有机玻璃，把含 1mol 溶质的溶液倒入所测出的电导便是摩尔电导率。

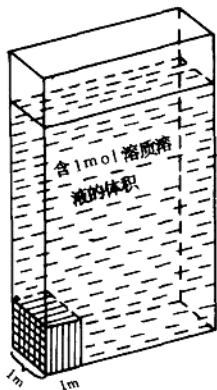


图 1 摩尔电导定义示意图
Fig. 1 The diagram of the equivalent Conductance

显然，摩尔电导率 = [1m³ 溶液的电导] × [含 1mol 溶质的溶液的体积 (cm³) 数]。例如溶液浓度为 1mol/L，则 1mol 溶质所占体积应为 1000cm³， $\Lambda_m = G \times 1000 = \kappa \times \frac{1000}{1}$ 。如果浓度是 0.5mol/L 则含 1mol 溶质的体积变为 2000cm³，故 $\Lambda_m = G \times 2000 = \kappa \times \frac{1000}{0.5}$ 。推而广之，浓度为 C (mol/L)，则：

$$\Lambda_m = \kappa \cdot \frac{1000}{C} \quad (5)$$

此式表明摩尔电导率和电导率的数量关系，从摩尔电导率定义可推出土壤离子电导率，严格讲应该是摩尔电导率。

三、电导率与浓度、离子运动的关系

(一) 电导率与浓度的关系

电解质溶液的浓度越大，单位体积的溶液中参加导电的离子数量就多，溶液的导电性能就好。对于强电解质溶液，当浓度较小时，电导率随离子浓度的增大而增加，而且近似地有正比关系。但当溶液浓度较大时，电导率反而随浓度的增加而下降，见图 2、表 2。

表 2 几种电解质溶液不同浓度时的电导率 (18℃)

Table 2 Conductivity of the different consistency electrolytic solution

项 目	5%	10%	15%	20%	25%	30%	40%	备 注
KCl	0.069	0.136	0.202	0.268				
NH ₄ Cl	0.0918	0.1776	0.2586	0.3365	0.4025			
MgCl ₂	0.0683	0.1128		0.1402		0.1061		
ZnCl ₂ [*]	0.0483	0.0727		0.0912		0.0926	0.0845	
ZnSO ₄	0.0191	0.0321	0.0415		0.0480	0.0444		※指 15℃时

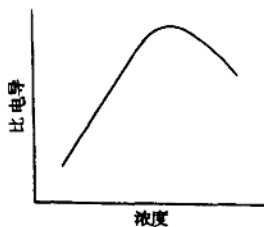


图 2 电导与浓度的关系图

Fig. 2 Relation of the conductance and consistency

(二) 摩尔电导率与浓度的关系

表 3 为实验测得的某些电解质溶液在不同浓度时的摩尔电导率值。

表 3 某些电解质在水溶液中的摩尔电导 (25°C)

Table 3 The mol conductance of some electrolytes in the water solution

溶液浓度 (mol/L)	HCl	HAC	NH ₄ OH	KCl	NaCl	$\frac{1}{2}$ ZnSO ₄	NH ₄ Cl	$\frac{1}{2}$ CuSO ₄
1	332.8			111.9				29.3
0.5	359.2			117.2				35.1
0.1	391.32	5.20	3.6	128.96	106.74	52.64	128.75	50.5
0.05	399.09	7.36	5.1	133.37		61.20	133.29	58.8
0.01	412.00	16.25	11.3	141.27	118.51	84.91	141.28	83.3
0.005	415.80	22.72	16.0	143.55		95.49		97.5
0.001	421.36	48.78	34.0	146.95	123.74	115.53		115.2
0	426.16	390.6	271.4	149.86	126.45	132.8	149.7	113.6

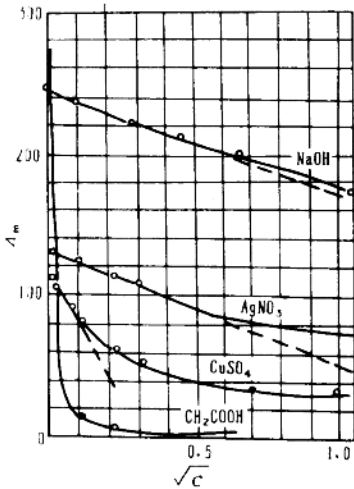


图 3 摩尔电导和浓度的关系

Fig. 3 Relation of the equivalent and consistency

从表中数据可以看出: 浓度减小, 摩尔电导增加, 这是因为浓度减小, 弱电解质的离解度增加, 参加导电的离子增多; 而对强电解质来说, 溶液冲淡, 离子间的相互作用力减弱, 离子运动的速度增加, 摩尔电导也要增大。人们发现, 在稀溶液范围内, 有一个经验关系: 摩尔电导 Λ_m 对 \sqrt{C} 作图为一 直线 (图 3), 即:

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\circ - A\sqrt{C} \quad (6)$$

式中 Λ_m° 和 A ——常数。

Λ_m° 是无限稀溶液的摩尔电导, 称为极限摩尔电导, 可用 Λ_m 对 \sqrt{C} 作图, 外推至 $\sqrt{C} = 0$ 而得。在表 3 中最后一行已列出某些电解质的 Λ_m° 值。式 (6) 还可以根据强电解质的离子互吸理论推导出来。

从图 3 可以看出: Λ_m 对 \sqrt{C} 的直线关系不适用于弱电解质, 如图中 CH_2COOH 的曲线, 即使浓度相当小, Λ_m 还陡直上升。

由于在无限稀释时离子相互吸引的影响可以忽略不计, 故无限稀释时的摩尔电导 Λ_m° 便成了电解质的最重要的特性。显然, 用 Λ_m° 来比较电解质的导电性能要比用电导率 K 好。