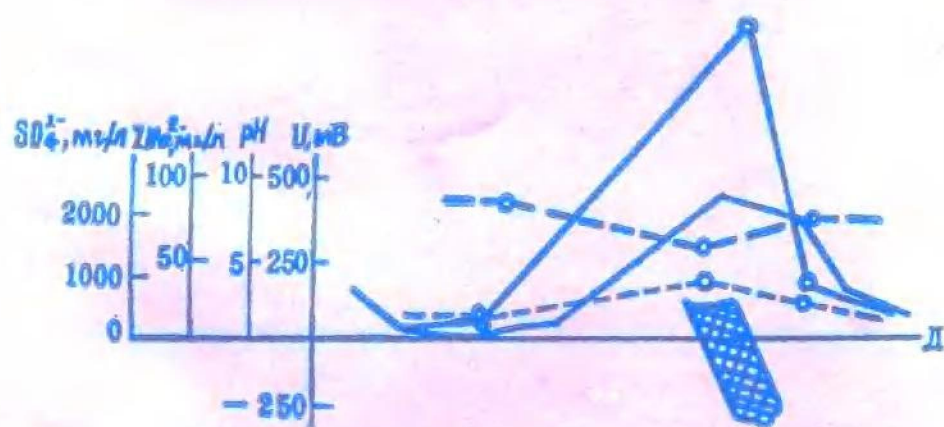


地 电 化 学 勘 探 法

[苏] Ю. С. 雷斯 著



地 质 学 社

28540



00290074

地电化学勘探法

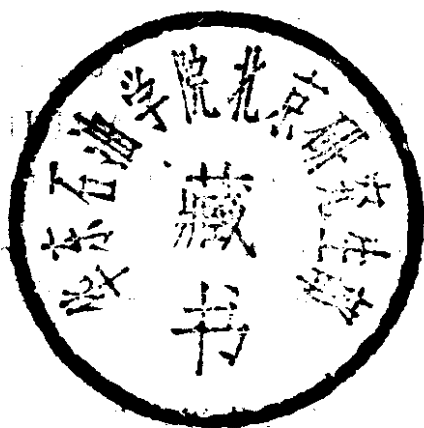
5427/13

[苏] Ю. С. 雷斯 著

张肇元 崔霖沛 译



200401369



地质出版社

内 容 提 要

本书介绍岩石中的地电化学过程和以自然及人工激发地电化学现象为基础的矿产普查勘探方法。研究了具有原子金属键、离子键、共价键的矿物的地电化学过程的实质,以及这些过程单独或同时存在时以物质和电场形式显示的情况。在所研究的这些现象的基础上,阐述了原有的并提出了新的地电化学勘探方法,介绍了各种方法的实质、理论、野外方法技术、应用经验及应用领域。用所研究的地电化学现象,说明了硫化物矿床的表生演化和地球内部的某些深部过程。

本书可供地质和有关部门的野外生产单位及科研单位人员参考。

Ю.С. Рысс

ГЕОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАЗВЕДКИ

(Введение в Геоэлектрохимию)

ЛЕНИНГРАД «НЕДРА» ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1983

地电化学勘探法

[苏] Ю.С. 雷斯 著
张肇元 崔霖沛 译

责任编辑: 张怀素

地质出版社出版

(北京西四)

河北省蔚县印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 * 各地新华书店经售

开本: $850 \times 1168^{1/32}$ 印张: $7^{15/16}$ 字数: 205,000

1986年12月北京第一版·1986年12月北京第一次印刷

印数: 1—1,690册 定价: 2.30元

统一书号: 13038·新290

前 言

对矿物原料需求的增长，要求不断改进普查和勘探矿床的手段和方法。涉及这种改进的重要问题之一，便是要研究出一种能在数十和数百米距离内直接鉴定矿体成分、规模及其中矿产含量和储量的方法。现有的物探和化探方法虽然提高了地质调查的深度和广度，但迄今尚不能单解地确定所发现目标的成分。为了查明目标的性质，只好花费大量的山地和钻探工作量；而在多数情况下，所发现的物探异常却与有工业价值的矿床无关。在现代找深部矿的条件下，物探方法的多解性更加严重地妨碍了整个普查勘探工作经济效益的提高。

改进地质调查方法的途径之一，是利用地电化学现象，其特点在于地球内部的电学和化学过程之间有着不可分割的联系。根据这种联系，有可能阐明各种地质现象的性质，在适当的条件下还能发现和测定岩石和矿石中 useful 矿物的含量。

在这本书中，作者试图系统阐述目前已知的关于地电化学过程及其实际应用的主要资料，不拟囊括全部地电化学问题，着重说明地电化学反应的性质、物质的改造作用及其在岩石中的运动、上述过程的相互关系，以及它们在矿床普查勘探中的实际应用。作者的本意与其说要包罗万象地介绍地电化学现象的各个方面，不如说要力图阐明作为地学一定领域的地电化学的内容，以及以远距离分析岩石和含矿目标的成分为目的的地电化学勘探方法的基础。

上述任务决定了本书内容的叙述顺序。全书共有三部分。第一部分叙述岩石和矿石的物理化学特性和其中电化学反应的实质。在这一部分中探讨具有原子金属键矿物上的电极过程、具有离子和共价化学键矿物表面上的过程、具有离子导电性岩石以及

包含电子导电性生成物的岩石中发生的电效应和物质的变换作用。第二部分叙述自然地电化学现象，着重谈了硫化物矿床上研究程度最高的一些过程。探讨了不同规模矿物原电池产生和持久存在的条件、上述原电池参预硫化矿石表生改造作用和矿床外围成晕作用的情况。其中有一章专门讨论自然电场的深部来源及其在构造岩浆活动过程和成矿过程中可能起的作用。

第三部分叙述金属矿物和岩石中电化学反应的特征，并用自然电化学现象说明地电化学勘探方法。重点介绍新方法，扼要介绍自然电场法和激发极化法，因为关于这两种方法已有不少论著[28, 58]。针对每种新方法都探讨了其理论基础、野外工作方法、野外测量的技术装备、观测结果的解释方法以及用以解决实际问题的经验。限于篇幅，在方法叙述中省略了许多适合在方法专著中介绍的细节。本书着重介绍了地电化学方法的原理和可能性，以及方法的进一步发展问题。

绪 论

地电化学现象是在地球中发生的电化学过程。研究上述过程的知识领域——地电化学——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学科。鉴于电化学是研究化学反应能向电能的相互转化，所以地电化学的重要内容是研究在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——矿物——的生成作用。

电流流经地球内部的巨大体积，造成物质地电化学迁移的各种不同表现形式。与迁移作用有关的过程表现为化学元素以相应的赋存形式再沉淀和稳定下来。地电化学迁移以及元素的浓集和扩散的条件和形态，构成地电化学的另外一些内容。

地电化学的上述内容是地电化学成矿机制的理论基础，这种理论又是有关成矿、交代、热液作用等学说的组成部分。同时，地电化学的上述部分又构成已知和新的矿床普查和勘探方法的理论基础，也是矿石和岩石地质工艺加工方法，包括对自然产状岩矿的加工的理论基础。

地电化学起源于十九世纪初，当时P.福克斯 [79] 在康沃尔矿山首先发现了地球中的电学现象。从那时起，许多研究人员参加了对自然电场的研究和应用。Г.Б.什维斯尼科夫 [54] 详细地探讨了自然电场的作用，并写进了一本书的相应章节。在发现地球内部电场后不久，曾提出关于它们对成矿作用的影响的想法。但是这方面比较广泛的研究只是最近几年才开始 [41, 84, 85, 88等]。对于电流在物质的自然和人工迁移中的作用，所知甚少。

研制一种能在数十和数百米距离上直接记录地质产物成分的方法的必要性，有力地促进了地电化学研究的发展。

已知测定物质的化学成分往往要改变原子的内部结构：它们的电子层或原子核。在实验室内，待分析的物质要受到物理化学过程的处理，在这些过程中电子或核子结构的再造作用表现为质量或颜色的改变、热量的释放和吸收、电流和磁场的产生等效应。根据上述效应，可以判断待分析物质成分中原子的化学性质，从而测定物质的化学成分。换句话说，为了测定化学成分，需要有改变原子的电子层结构或者改变原子核结构的过程。为了从远距离分析矿物和岩石，这些过程只能是一些在远距离上对原子的电子或核子起作用的过程。为了激发核子作用，必须有较之激发原子的电子层作用大得多的能量，因此利用对中子起作用的方法是远距离分析地质产物的最方便的方法。

原子的电子层的再造过程是电化学的。其实质是，当原子靠近时，它们之间的化学作用改变电子的运动结构，从而也就改变了原子系统的电学状态；或者是外部电场作用通过改变原子系统的电学状态，改变了电子运动的结构和原子间的化学相互作用。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献出电子，在空间上分开的各带之间电荷迁移。化学和电化学反应相互关联。因此，化学过程产生电流，反之，电流造成化学的相互作用和物质转化。

电化学的上述性质说明，电化学过程必然要参预以某种方式发生物质相互作用的地质现象。另一方面，这些性质的利用又可成为远距离分析地质目标的手段。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岩石中人为引起的电化学现象，都可以做到这一点。

从50年代起，苏联和其他国家对地球内部电化学过程的研究不断发展。在此期间，显著改进了以测量自然地球电流为基础的自然电场法〔58〕；真正形成了激发极化法〔28〕，该法作为普查金属矿床的主要方法之一，已经占据了牢固的地位。深入研究地

电化学过程的实质，使人们有可能又提出一些新的方法：接触和非接触极化曲线法 [46]，部分提取金属法 [50]，黄铁矿类矿床的电化学普查法 [64]，阳极-阴极极化法 [37] 和其他方法。

过去已知和新近提出的地电化学方法远未挖掘出电化学现象用于地质调查的全部潜力。实际存在的方法只反映了理解和实际应用地电化学过程的开端。在地电化学过程的基础上，可以指望创造出用于判断矿石和岩石成分及其他参数以及某些地质现象实质的、具有更高分辨能力的新方法。

目 录

绪 论	(V)
-----------	-------

第一部分 岩石中的电化学过程

第一章 作为物理-化学系统的岩石和矿石	(1)
第二章 在具有原子金属键矿物表面上的电极过程	(9)
2.1 极化观测。电化学反应的电位和极限电流强度	(11)
2.2 在硫化矿物上电化学反应的性质	(33)
2.3 矿物的电极电位	(56)
第三章 电流流经岩石的过程和原子具有离子及共价键 矿物的电化学改造作用	(62)
3.1 毛细管中带电质点的运动	(64)
3.2 含水多孔介质中离子的运动	(67)
3.3 岩石中元素的电化学提取	(80)
第四章 在外电场作用下离子导电岩石中的电子导电 矿物	(90)
4.1 现象的一般特征	(90)
4.2 总电流与电子导体内部电流强度的关系	(93)
4.3 电子导体表面上的电流密度分布	(100)
4.4 电子导体的物质-几何形态改造作用	(102)
4.5 电子导体周围物质组分的转化	(106)

第二部分 天然地电化学现象及其 在矿产普查中的利用

第五章 金属矿床氧化带内的原电池	(111)
第六章 金属矿层的自然电场以及矿石与围岩的电化学 改造作用	(120)

6.1	与金属矿床有关的自然电场的成因·····	(122)
6.2	矿体表面上的作用和新产物·····	(129)
6.3	围岩中的作用和新产物(晕的形成)·····	(139)
第七章	深部地电化学作用·····	(146)
第八章	以利用天然地电化学现象为基础的地质调查方法 ·····	(158)

第三部分 普查和勘探金属矿床的有源激发地电化学现象

第九章	激发极化法和极化曲线法·····	(165)
9.1	激发极化法(ВП)·····	(165)
9.2	接触极化曲线法(КСПК)·····	(171)
9.3	非接触极化曲线法(БСПК)·····	(204)
第十章	部分提取金属法(ЧИМ)·····	(222)
参考文献	·····	(240)

第一部分 岩石中的电化学过程

第一章 作为物理—化学系统的 岩石和矿石

每种岩石和矿石都是由固体矿物、孔隙水和孔隙气的集合体组成的。水分和空气填充固体矿物接合处的空穴以及矿物内的缝隙和小孔。固体矿物、空气和水分的化学成分总的来说是不同的。因而，岩石和矿石是复杂的多相和多组份的物理-化学系统。^①

在相的边界上发生它们的相互作用。这种相互作用归结为一种相的基本粒子、原子和分子渗入另一种相或相反。每一种粒子、原子和分子的前进、旋转和振荡运动，决定着它们的能量和它们存在于其中的相的能态。随着粒子、原子和分子由一种相渗入另一种相，它们的能态也发生变化。因此，相的相互作用以正向和反向物质流和能量流的形式表现为它们之间的物质和能量交换。

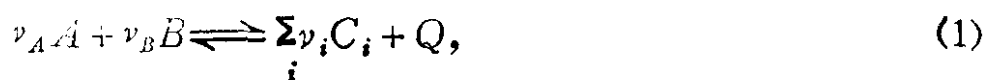
一般地说，总有流的正向和反向的物质分量和能量分量。这两种分量又按物质形态和能量形态加以区分。因此，有几种类型的相的相互作用。

若物质和能量形态中每一种形态的正向和反向的物质分量和能量分量均相等，则两种相的系统处于平衡状态。

相的相互作用必然导致在原始物质的边界部位出现一个或几

^①相和组份是热力学概念。

个相，并可用化学式表示出来：



式中 A 和 B ——进入反应的物质； C_i ——反应产物，数量为 i ； ν_A 和 ν_B ——化学计算系数； Q ——在反应过程中消耗或释放出来的能量。

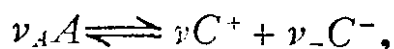
物质相互作用的结果直接表现在生成的相的成分及性质，以及相应的能量效应上。进入反应的物质和生成产物间的关系用化学计算系数确定。反应物质的总量可以用一个基本化学定律——质量作用定律表示 [1, 19, 43, 66]：

$$K = \frac{[C_1]^{\nu_1} [C_2]^{\nu_2} \dots [C_i]^{\nu_i}}{[A]^{\nu_A} [B]^{\nu_B}} = \frac{\prod [C_i]^{\nu_i}}{[A]^{\nu_A} [B]^{\nu_B}}, \quad (2)$$

式中 $[A]$ ， $[B]$ 和 $[C_i]$ ——相应物质的活性，与其含量成正比； K ——具体化学作用条件下的反应平衡常数，随温度、压力和反应带中物质的加入和析出而变化。

对于每一个单独的作用来说，随着介质的变化， K 值的变化特征都是很具体的。利用已经确定的 K 值，对于给定的条件总能计算出参加反应和反应后生成的物质量。

如果物质 A 是不易溶的、在溶剂 B 中(如在水中)生成离子 C^+ 和 C^- 的固态晶体，则式 (1) 可改写成下式：



平衡常数等于

$$K = \frac{[C^+]^{\nu+} [C^-]^{\nu-}}{[A]^{\nu_A}}$$

由于溶解度不大时 $[A] \approx 1$ ，故

$$K = L = [C^+]^{\nu+} [C^-]^{\nu-} \quad (3)$$

L 值称为溶度积常数，或简称溶度积，表示溶液中的离子量。手册中列出了许多物质，包括天然矿物的 L 值 [34, 66]。

几种物质相互作用时，于某一时间间隔内会出现动态平衡；就每一具体情况来说，可借助于质量作用定律来描述这一动

态平衡。P.M.加列尔斯和Ч.П.克列依斯特针对地表附近的温压条件，详细探讨了矿物平衡 [19]。在另外一些著作中说明了其他条件下的矿物平衡 [7, 62]。

反应的能量效应与平衡常数 K 有关。如以 Q 表示反应的热效应，则按热力学第一定律 [1]，该值等于系统内能的变化 ΔU 和系统所作的功 W_0 之和

$$Q = \Delta U + W_0, \quad (4)$$

一方面，系统的功可通过热效应和系统内能的变化，或通过其他热力学函数——等压位 $Z_{\text{等压}}$ 、焓 $H_{\text{焓}}$ 、熵 S 等表示出来

$$W_0 = Q - \Delta U = \Delta Z_{\text{等压}} = \Delta H_{\text{焓}} - T\Delta S, \quad (5)$$

式中 T ——温度。

另一方面，如温度和压力不变，则反应的功从下式求出 [1, 60]

$$W_0 = R_{\text{气}} T \ln \frac{\prod [C'_i]^{v_i}}{[A']^{v_A} [B']^{v_B}} - R_{\text{气}} T \ln K, \quad (6)$$

式中 $R_{\text{气}}$ ——气体常数； $[A']$ ， $[B']$ 和 $[C'_i]$ ——平衡条件产生之前物质 A ， B 和 C_i 的实际活性。

因此，如反应 (1) 已知，便可估算它所完成的功或其他以热力学函数表示的能量效应。反之，如测得能量效应，便可判断反应的性质及其发展方向。

如果相在相互作用时参加的组份之间有带电粒子（离子、电子、质子、胶体等），则它们的运动便是电流，并使一种符号的电荷聚集在某一种相中，而另一种符号的电荷在另一种相中。于是在相的边界上出现双电层和接触电位差 φ 。带电粒子的存在不可避免地会在相的相互作用时产生交换的电分量。换句话说，物质粒子既是能量转移的载体，又是热量的载体和电荷的载体。总的能量效应由热分量和电分量组成，并且与交换的物质分量相当。

相反电荷在相的边界上的聚集阻碍着相之间的物质交换，因为出现了与交换作用方向相反的电流强度，迟早会导致物质、热

能和电能交换之间的某种平衡关系。上述过程同时也对应于因相的相互作用而引起的电能的形成和聚集。在相的边界上一旦建立起平衡，就会存在正向和反向的物质、热能和电荷流。物质流、热流和电流在正反方向各自保持均等，以及物质与热流和电流之和的均衡关系，使平衡状态得以持续。如果 $\Pi = \frac{1}{S} \cdot \frac{\partial m}{\partial t}$,

$\theta = \frac{1}{S} \cdot \frac{\partial Q}{\partial t}$ 和 $j = \frac{1}{S} \cdot \frac{\partial q}{\partial t}$ ——分别为物质流、热流和电流的密度， m ——参预物质交换的质量， Q ——参预交换的热量， q ——参预交换的电量（电荷）， S ——流的横截面积，则在平衡的情况下

$$\begin{aligned} \Pi_1 = \Pi_2 = \Pi_0; \quad \theta_1 = \theta_2 = \theta_0; \quad j_1 = j_2 = j_0; \\ \Pi_0 = n_1 \theta_0 + n_2 j_0, \end{aligned} \quad (7)$$

式中 n_1 和 n_2 ——不同性质流之间的关系系数；角标1, 2和0表示正向和反向流以及交换的平衡流。

在等热过程情况下，当 $\theta_0 = 0$ 时，

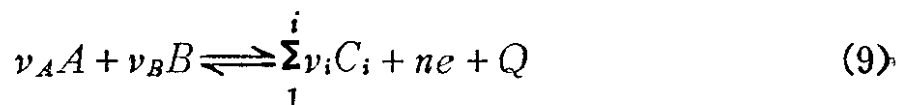
$$\Pi_0 = n_2 j_0 \quad (8)$$

这一等式为法拉第定律 [59, 66]，通过物质和电荷流的密度表示，其中 $n_2 = 1/F$ ， F ——表示携带电荷的任何克当量物质电量的法拉第数。

在相的界面上，双电层具有不同的表现形态和复杂的结构 [60, 71, 74]。在双电层的范围内，有紧贴表面的离子密度层和向溶液深处扩展的离子扩散层。部分扩散层相对固相可能有位移，因此沿着液体流动的方向便出现与 ζ -电位成比例的电位差——滑动界面（这里一种符号的离子浓度与另一种符号的离子浓度相比有盈余）与相反符号的离子浓度相等、双电层消失的部位间的电位差。对于水溶液中的矿物来说， ζ -电位值一般为几毫伏到二三十毫伏。对于硅酸盐矿物来说， ζ -电位一般为负（正电荷在液相中盈余）；对于碳酸盐矿物往往为正。

可以把参预相的相互作用的电荷 e 看成一种反应组份，且具

有相应的化学计算系数 n 。这样，化学式 (1) 便可改写成下式：



在等热过程中，如反应的能量效应 Q 等于电流强度的功 W_0 ，则后者一方面按式 (6) 等于

$$W_0 = -R_\kappa T \ln K + R_\kappa T \ln \frac{\prod [C_i']^{\nu_i}}{[A']^{\nu_A} [B']^{\nu_B}},$$

另一方面，等于电荷转移功

$$W_0 = -ne\varphi \text{ 或 } W_0 = nF\varphi, \quad (10)$$

如果以克当量表示物质的相互作用的话。

由关系式 (6) 和 (10) 得出

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{R_\kappa T}{nF} \ln \frac{\prod [C_i']^{\nu_i}}{[A']^{\nu_A} [B']^{\nu_B}},$$

$$\text{式中 } \varphi_0 = - \frac{R_\kappa T}{nF} \ln K. \quad (11)$$

因此，接触电位差取决于参预者和荷电物质相互作用的产物。知道了后者，就可以估算 φ ；反之，根据 φ 值便可判断反应产物或相互作用的相。

在非等热作用情况下的 φ 值要比在等热条件下的小。

φ 和 j_0 值是物理-化学系统的电化学特性。除相的成分和热力学参数外（ φ 和 j_0 与它们有上述关系），这两个值能描述物理-化学系统的状态。按 φ 和 j_0 值及其变化，可以判断物理-化学系统本身以及在内部和外部因素影响下在系统内发生的过程。部分接触电位差—— ξ -电位差，表征与双电层扩散分量有关的现象。

在相的界面上参预物质交换和形成双电层的带电粒子，可能不改变，也可能改变自己的电荷。第一种情况相当于置换反应，表现为物质的置换作用、溶解作用和沉淀作用。第二种情况相当于氧化-还原反应：氧化、燃烧、磷酸化作用、羧化作用等。

在相的界面上处于平衡状态的物质、电和热交换，可以因物质、电荷或热量的加入或由反应带的析出等外部作用而加强。因

此，反应开始有定向性，而其强度则取决于有效作用物加入和析出的速度。物质的机械迁移主要发生在液相和气相中，并受压差或重力的制约。除此之外，物质运动还与扩散作用过程有关，这类过程又取决于在一定的相中有关组份的浓度、梯度和扩散系数。在液相和气相中占优势的运动决定了固相中孔隙构造和结构的特殊作用，孔隙的特征表现为它们的大小、形状及相互连通的情况。此外，液体和气体充填孔隙所占的份额也有重要意义。

热量和电荷的运动，一方面，与物质的机械和扩散迁移有关；另一方面，又受其本身规律性的制约，其中动力是温差和电位差，而介质的特征则是热导率和电导率[65]。视电荷载体（电子或离子）、其浓度和活动性之不同，不同相的电导率有很大的变化。

在液相和气相中电荷主要以离子形态迁移。在这些相中电导率取决于离子的活动性及其性质。活动性表征为离子的运动速度，归算到电场强度单位—— $\text{u, cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 。离子的活动性，与其浓度的变化一样，决定水溶液电导率的变化由十分之几到数十 $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ ①。在气相中由于自由离子浓度小，电导率一般不大。

在固相中电荷载体是离子和电子。在原子具有离子键的晶体中电荷是靠离子迁移的。在固相中离子的活动性是非常低的，因此离子晶体的电导率为 $10^{-8}\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ 和更小。随温度升高，电导率增大。具离子导电性的矿物有碳酸盐、硫酸盐、氯化物、磷酸盐等。在原子具有共价键和金属键的晶体中，电荷的载体是电子。在原子具有共价键的相中，电子能量分布的离散性决定了电子围绕原子核运动的稳固状态。只有少量电子处于导电能带。空穴导电性决定了电导率的某种增高。但是“空穴”量和能够进行迁移的“电子”量一样，也是不多的，因此总起来说，具有原子共价键晶体的电导率是低的，与离子晶体的电导率大体相当。在

①按国际单位制，电导率单位应为西门子，符号S。—编者注

热能和其他能量的作用下，共价相的电导率，因导电带中电子的增多和“空穴”量的增大而增高。硅酸盐属于具有较大份额原子共价键的矿物。

在具有原子金属键的晶体中，电子在核之间自由迁移。由于这一点，以及大量的电子和它们的较高活动性，这类相具有甚高的电子导电性。具有电子导电性矿物的电导率一般为 $10^2—10^3 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ ，有时可达 10^6 ，但也有的 $10^{-3}—10^{-4} \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ 。晶体的晶体化学结构和微量组份的杂质对它们的电子导电性有影响。具有电子导电性的矿物有硫化物、某些氧化物（磁铁矿、软锰矿，有时还有赤铁矿和锡石）、以及石墨。

由于岩石主要是由硅酸盐和碳酸盐组成的，它们的电导率远低于液相的电导率，因此，岩石的导电性主要取决于岩石中溶液的导电性。因此，孔隙的构造和结构及其为液相填充的程度便对电导率以及物质的机械迁移有特别重要的意义。岩石的电导率基本上取决于它们的孔隙度、湿度和孔隙溶液的矿化度。

硫化矿和磁铁矿等含矿目标以及石墨化岩石具有电子导电性。电子导电性矿物之间的连结对这些目标的电导率具有十分重要的意义。上述目标的导电性主要取决于固体矿物的导电性以及它们的构造-结构特征。由于含矿目标以及石墨化岩石的质量和体积远小于硅酸盐和碳酸盐岩石的质量和体积，因此在地壳范围内，电导率主要取决于离子在液相中的运动。

不同相的热导率 λ ，和电导率一样，在具有原子金属键的晶体中最高（数百毫卡/秒·厘米·°C）^①，在具有原子的离子和共价键的矿物中最低（几和几十毫卡/秒·厘米·°C）。然而液相的热导率（几毫卡/秒·厘米·°C）较固相低。气体更低。因此，总起来说，松散的和多孔隙的岩石较之致密的和少孔隙的岩石具有较低的热导率。硅酸盐、碳酸盐和其他离子和共价矿物在热导率上相差不大。它们的热导率与天然水的热导率之间相差只在一个数

①按国际单位制，热导率单位应为瓦每米开，符号W/(m·K)。—编者注