

黄铁矿热电系数与活化温度的关系

孙文燕, 李胜荣, 张旭, 薛建玲, 张运强

地质过程与矿产资源国家重点实验室 中国地质大学(北京) 地球科学与资源学院, 北京 100083

摘要: 黄铁矿热电系数的研究成果较多,但其测试的活化温度(温差条件)通常不统一,不同活化温度对热电系数的影响也不甚清楚。本文首先介绍了黄铁矿热电系数的原理,区分了导电类型、热电结构类型与热电场类型三个易混淆的概念;讨论了黄铁矿热电系数的测试方法,并对其热电系数与活化温度的关系进行了实验研究,结果显示黄铁矿热电动势绝对值总体随活化温度的升高而增大,但热电系数绝对值大致随活化温度的升高而降低;活化温度对P型黄铁矿热电系数特征的影响要比对N型黄铁矿热电系数特征的影响明显。通过对比分析,认为用BHTE-06型热电系数测量仪测试黄铁矿热电系数时,活化温度选取40℃更为合适。

关键词: 黄铁矿; 热电系数; 活化温度

中图分类号: P578.2⁺92 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-2802(2012)01-0057-14

The Relation between Thermoelectric Coefficient of Pyrite and Activation Temperature

SUN Wen-yan, LI Sheng-rong, ZHANG Xu, XUE Jian-ling, ZHANG Yun-qiang

State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, Faculty of
Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

Abstract: There are many literatural studies about thermoelectric coefficient of pyrite, but the activation temperatures in the studies are usually various. Therefore, the effect of the activation temperature to the thermoelectric coefficient remains ambiguous. This paper introduces the theory of thermoelectric coefficient, and distinguishes the easily confused conceptions of conduction type, type of thermoelectric structure and thermoelectric field type of pyrite. The paper reviews the methods of measuring thermoelectric coefficient of pyrite, and systematically studies the correlation of the thermoelectric coefficient of pyrite and the activation temperature. The result indicates that the absolute value of thermo-electromotive force increases and the absolute value of thermoelectric coefficient decreases as the activation temperature rises, and that the activation temperature has more significant effect on the thermoelectric coefficient of P-type pyrite than on that of N-type pyrite. According to our experiments results, we conclude that the most appropriate activation temperature is 40℃ for using BHTE-06 type instrument to measure the thermoelectric coefficient of pyrite.

Key words: pyrite; thermoelectric coefficient; activation temperature

黄铁矿的热电性,包括热电系数,热电导型和热电阻率。由于对热电阻率的研究成果很少^[1~2],以往所说的黄铁矿热电性标型通常就是指黄铁矿热电系数和热电导型标型。

20世纪50年代以来,国内外学者对常见的深

色硫化物(如黄铁矿)及氧化物(如磁铁矿)等半导体矿物的热电系数和热电导型标型进行了研究,取得了许多成果^[3~9]。黄铁矿是一种重要的载金矿物,普遍存在于与热液有关的矿床中^[10]。研究其热电系数和热电导型标型对找矿具有重要意义。

收稿日期:2011-07-25 收到,11-27 改回

基金项目:国家自然科学基金重大研究计划重点项目(90914002);全国危机矿山接替资源找矿项目(20089937);高等学校学科创新引智计划项目(B07011)

第一作者简介:孙文燕(1986—),女,博士研究生,研究方向:成因矿物学与找矿矿物学。E-mail:sunwenyan1004@gmail.com.

通讯作者简介:李胜荣(1956—),男,教授,研究方向:成因与找矿矿物学及环境与生命矿物学。E-mail:lisir@cugb.edu.cn.

20世纪80年代以来,我国使用自行研制的不同型号矿物热电仪进行黄铁矿热电系数测试,所选取的冷端和热端温差(活化温度)很不统一,多选在150℃或10℃左右^[5,7],不少已发表的成果甚至未标明活化温度。测试中活化温度对黄铁矿的热电系数会产生何种影响,什么样的活化温度更加合适,以往的研究很少重视。本文通过黄铁矿热电系数与活化温度的关系实验研究,得出一个参考值,为今后的研究者提供参考依据。

1 黄铁矿热电系数原理

黄铁矿是一种半导体矿物,半导体矿物的热电系数和热电导型参数的参数包括:导电类型[简称:导型,分为电子型即N型(Negative)和空穴型即P型(Positive)]和热电系数(符号 α ,单位: $\mu\text{V}/\text{C}$)。热电系数为负值时,属N型半导体;热电系数为正值时,属P型半导体^[7]。但是,当黄铁矿的成分非常纯净且结构近于完整时(本征半导体,自然界很少见),其热电系数绝对值较小或近于零,导型不明显或漂移不定^[11]。

当半导体矿物两端存在温差时,由于温差形成的非平衡载流子由高温区向低温区扩散,扩散的结果是在半导体内形成电场,这对外表现为温差热电动势 E ^[7]。

$$\begin{aligned}\alpha &= E(t_H - t_C) + 1/2\beta(t_H - t_C)^2 \\ &= \alpha\Delta t + 1/2\beta\Delta t^2.\end{aligned}\quad (1)$$

式中: E 为热电动势(mV); t_H 、 t_C 分别为热端与冷端温度(℃); Δt 为温差(℃),也称为活化温度; α 和 β 为黄铁矿的特征参数^[1]。当 Δt 很小并恒定时,热电动势 E 与 α 近似表现为线性关系^[1]:

$$\alpha = E/(t_H - t_C) \times 1000 = E/\Delta t \times 1000.\quad (2)$$

式中: α 称为热电系数($\mu\text{V}/\text{C}$),系指单位温差(1℃)下的热电动势。热电系数是一可变数值,随材料(矿物)和温差大小而变化^[12]。

2 导电类型与热电结构类型、热电场类型的区分

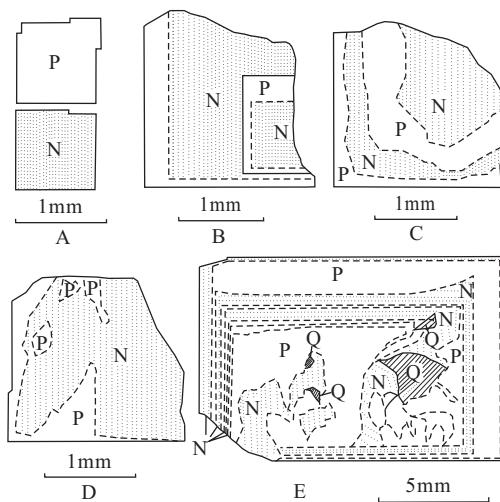
导电类型目前为止只有两类:电子型(N型)和空穴型(P型)。前人曾指出,一个黄铁矿颗粒可以是单一型,也可以是混合型^[13~15]。这是黄铁矿具有不同热电结构的结果。单晶内热电性相同部分的分布规律称为热电结构。热电结构可以分为五种类型^[16]:

(1) 均一型 由单一导型(N型或P型)构成的单晶,单晶内各部位 α 值近似或其差异不足以划分热电结构。如图1A。

(2) 规则环带型 导型分界面或 α 等值分布面与晶面方位一致。规则环带型是热电结构中较简单的形式,包括:NP规则环带型,单晶生长过程由内至外导型演变为N→P以及NP多次重复;PN规则环带型,按生长过程导型演变为P→N以及PN多次重复;以及单晶为单一导型(N型或P型)而按 α 值划分的规则环带型。如图1B。

(3) 不规则环带型 导型分界面或 α 等值分布面与习性晶面方位趋势一致。与规则环带型相比,形成机制与环带形态较复杂。如图1C。

(4) 溶蚀交代型 导型分界面或 α 等值分布面与习性晶面方位不一致,分界面或等值面呈弯曲状、浸染状等。如图1D。



A-均一型;B-规则环带型;C-不规则环带型;D-溶蚀交代型;

E-复合型;Q-石英角砾

A-Homogeneous type;B-Regular zoning type;

C-Irregular zoning type;D-Corrosive replacement type;

E-Composite type;Q-Quartz breccias

图1 黄铁矿热电结构类型(据文献[16])

Fig. 1 Thermoelectric structures of pyrite

(modified from ref. [16])

(5) 复合型 单晶内分布有各式环带、溶蚀交代、浸染等多种热电结构;即同一单晶内含有不止一种类型的热电结构。如图1E。

一般均一型也称为单一型,规则环带型、不规则环带型、溶蚀交代型和复合型也统称为混合型。

正是因为单一颗粒本身的热电结构,对一个矿物颗粒某部位测得的热电动势并不能代表该颗粒其它部位的热电动势,也不能代表其样品的属性,所以必须采取概率、统计的方法。赵亨达等^[17,8]采用前

苏联 Максимова 提出的补偿热电动势的测试方法,依据黄铁矿样品的补偿热电动势值对样品所处的热电场进行了划分。划分方法如下:

首先测出样品中各颗粒的热电动势值(至少测 50 粒),然后利用下式求出样品的补偿热电动势值。

$$V_{NP} = V_P D_P - V_N D_N \quad (3)$$

式中: V_P 为空穴型矿物的平均热电动势值; V_N 为电子型矿物的平均热电动势值(绝对值); D_P 为空穴型矿物样品数占总样品数的比例; D_N 为电子型矿物样品数占总样品数的比例; V_{NP} 为补偿热电动势值。

式(3)可以简化为:

$$V_{NP} = (\Sigma V_P - \Sigma V_N) / N \quad (4)$$

式中: ΣV_P 为空穴型矿物样品热电动势值总和; ΣV_N 为电子型矿物样品热电动势值总和(绝对值); N 为被测定样品的颗粒数总和。

根据 V_{NP} , 可以划分出四种类型的热电场: $V_{NP} < -10$ mV 为电子型(n 型)热电场; $V_{NP} = -1 \sim -10$ mV 为空穴-电子型(p-n 型)热电场; $V_{NP} = 1 \sim 10$ mV 为电子-空穴型(n-p 型)热电场; $V_{NP} > 10$ mV 为空穴型(p 型)热电场。

需要说明的是,上述对热电场的分类是针对某件样品的,而不是针对矿物单颗粒。基于此,一些学者按照热电系数的符号及数值将黄铁矿划分了 4 种导电类型^[18]: $\alpha \geq 100 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ 为 p 型, $100 \mu\text{V}/^\circ\text{C} > \alpha \geq 0$ 为 n-p 型, $0 > \alpha \geq -100 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ 为 p-n 型, $\alpha < -100 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ 为 n 型;或根据热电系数划分了 4 类热电场^[19]: $\alpha < -100 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ 为电子型(n 型)热电场, $\alpha = -10 \sim -100 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ 为空穴-电子型(p-n 型)热电场, $\alpha = 10 \sim 100 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ 为电子-空穴型(n-p 型)热电场, $\alpha > 100 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ 为空穴型(p 型)热电场。此种分类在实际研究中较少使用。

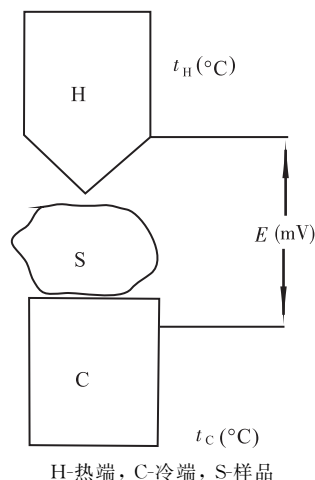
3 黄铁矿热电系数测试方法

3.1 实验方法

采样原则:(1)同一标高各成矿期次或成矿阶段的样品要沿矿体走向系统采集;(2)不同标高相应成矿期次或成矿阶段的样品要系统采集;(3)采样点应尽量均匀分布,间距在 5~10 m 较好,采集的样品要有代表性且具有统计规律,黄铁矿晶体要尽量新鲜。

待测矿物颗粒要求:(1)必须是金属矿物或半导体矿物(黄铁矿即为半导体矿物);(2)必须是单矿物颗粒且粒径不小于 0.1 mm;(3)必须新鲜,氧化后的矿物影响测试结果,可用纯酒精溶液进行清洗,或用超声波在纯酒精溶液中清洗矿物表面的氧化膜;(4)测量为 50 粒左右,不能少于 20 粒^[17]。

测试仪器及测试条件:使用的仪器多为自行研制的矿物热电仪,这类仪器的特点如图 2 所示^[7]。本文采用中国地质大学(北京)成因矿物学实验室的 BHTE-06 型热电系数测量仪(北京航空航天大学研制)。该仪器由软件和硬件两部分组成,是一套智能化、便携式测量仪,主要用于测量黄铁矿等半导体矿物或金属矿物微小矿粒的热电系数及导型。仪器的测试台及测笔笔尖是用紫铜制作的。适合测量的矿粒直径在 0.1~1.0 mm 之间(实际上直径 ≥ 1.0 mm 的矿物颗粒也可以用该仪器进行测量,如一些超大颗粒的黄铁矿,可以磨成光片,从中心向外侧或沿环带进行测量)。热端温度可以在 5~100 $^\circ\text{C}$ 之间用软件自由设定,冷端温度为室温。分辨率为 0.1 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ 。使用环境温度为 0~30 $^\circ\text{C}$,相对湿度 RH < 85%。测量时应选择在室内进行,且室温稳定,最好在 15~25 $^\circ\text{C}$ 。测试结果可直接保存为 Excel 表格,所记录的内容包括:样品号、粒号、冷端温度($^\circ\text{C}$)、热端温度($^\circ\text{C}$)、活化温度(即温差 $^\circ\text{C}$)、热电势(mV)、热电系数($\mu\text{V}/^\circ\text{C}$)、导型及时间等。



H-热端, C-冷端, S-样品

H-hot probe, C-cold probe, S-sample

图 2 矿物热电动势测量示意图(据文献[7])

Fig. 2 Schematic diagram of measuring the thermo-electromotive force of mineral (modified from ref. [7])

矿物的热电系数使用 BHTE-06 型热电系数测量仪进行测量。

3.2 测试温差条件分析

黄铁矿及一般半导体矿物的共同特点是:类质同象杂质的浓度与载流子浓度呈非线性关系,载流子浓度与载流子迁移率呈非线性关系,载流子浓度和迁移率(尤其是 N 型黄铁矿电子)都是温度的非线性函数^[7]。黄铁矿中,电子和空穴迁移率与温度的关系截然不同,如图 3 所示^[3]。黄铁矿空穴迁移率(即 P 型黄铁矿载流子迁移率)随温度(T)升高

($T^{-3/2}$ 降低)而降低;电子迁移率(即N型黄铁矿载流子迁移率)先随 T 的升高而升高,然后随 T 的升高而降低。为了使热电系数 α 值便于对比运用,在测试时应尽量采取一致、适宜的温度条件(t_H 、 t_C)。本仪器冷端温度 t_C 为室温,我们需要寻求一个适当的热端温度 t_H ,即合适的活化温度(Δt)。由图3可以看出,在黄铁矿电子迁移率最高时,空穴迁移率降到1左右,但是电子迁移率在转折点前低温阶段也要比空穴迁移率高。而 Δt 不能取负值,因此,从理论上讲,测量 α 值时,所取温差 Δt 在 $0\sim 100^\circ\text{C}$ 范围内越小越好。但是,考虑到实际情况,如测量过程中 t_C 的波动可能会在 $1\sim 3^\circ\text{C}$,而所设置的热端温度也会因仪器在使用过程中的误差有所波动,所以, $\Delta t \geq 10^\circ\text{C}$ 。在以往的研究中,不同研究者所使用的热电仪不同,选取的活化温度也不尽相同,如 150°C 左右^[5]、 140°C 左右^[17,8]、 40°C 左右^[20]、 100°C 左右^[21,22]、 15°C 左右^[23]、 67°C 左右^[24,25]、 60°C 左右^[26,27]等。

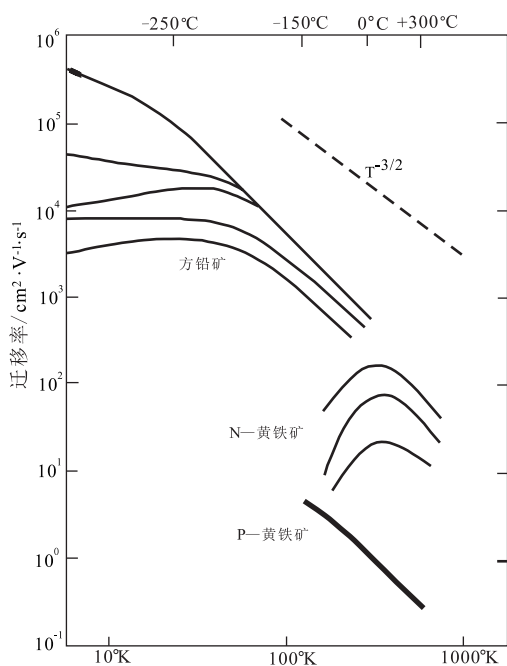


图3 黄铁矿、方铅矿中的载流子迁移率(据文献[3])

Fig. 3 The mobility of carrier in galena and pyrite versus temperature (modified from ref. [3])

赵亨达^[8]就某一黄铁矿样品研究热电系数与活化温度之间的关系。结果表明:该黄铁矿样品热电动势绝对值随活化温度的升高而增大(在非本征区,表1),但两者并不呈线性关系(图4)。由表1可见,黄铁矿热电系数的绝对值也随活化温度的升高而增大。

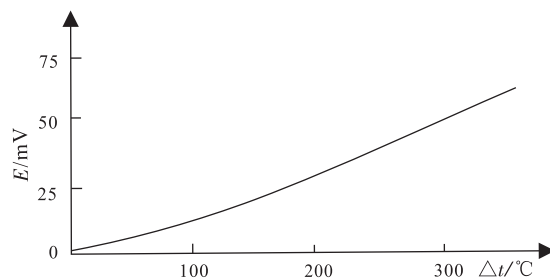


图4 黄铁矿热电动势与活化温度的关系(据文献[8])

Fig. 4 The correlation of thermo-electromotive force of pyrite and activation temperature (modified from ref. [8])

表1 不同活化温度下黄铁矿的热电系数

Table 1 Thermoelectric coefficients of pyrite at different activation temperatures

P型黄铁矿			N型黄铁矿		
活化温度 $\Delta t/^\circ\text{C}$	热电动势 E/mV	热电系数 $\alpha/\mu\text{V}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$	活化温度 $\Delta t/^\circ\text{C}$	热电动势 E/mV	热电系数 $\alpha/\mu\text{V}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$
10	+1.00	+100.0	10	-0.50	-50.0
20	+2.30	+115.0	20	-0.75	-37.5
30	+3.80	+126.7	30	-1.20	-40.0
40	+5.20	+130.0	40	-1.75	-43.8*
50	+6.50	+130.0	50	-2.25	-45.0
60	+8.00	+133.3*	60	-2.70	-45.0
70	+9.50	+135.7	70	-3.00	-42.9
80	+11.00	+137.5	80	-3.25	-40.6
90	+12.70	+141.1	90	-4.25	-47.2
100	+14.00	+140.0	100	-5.00	-50.0
110	+16.00	+145.5	110	-5.50	-50.0
120	+17.80	+148.3	120	-6.50	-54.2
130	+19.70	+151.5	130	-7.50	-57.7
140	+21.50	+153.6	140	-8.50	-60.7
150	+24.50	+163.3*	150	-9.50	-63.3
160	+25.50	+159.4	160	-10.75	-67.2
170	+27.80	+163.5	170	-12.00	-70.6
180	+30.30	+168.3	180	-14.50	-80.6

注:据文献[12],*号者为依公式 $\alpha = E/(t_H - t_C) \times 1000 = E/\Delta t \times 1000$ 计算所得结果与所引表格内数据小数位不符且已经修正的数据。

为了排除偶然性,笔者对胶东邓格庄金矿Ⅱ₁号矿体-385 m中段、-465 m中段及部分钻孔共计21件样品(以P型黄铁矿为主),金青顶Ⅱ号矿体-785 m中段5件样品(以N型黄铁矿为主)进行了不同活化温度下热电系数测试。其中邓格庄样品颗粒大小为40~60目;金青顶样品颗粒大小40~60目,所有颗粒均在纯酒精溶液中清洗,每件样品测试数目最多为50粒。由于室温在 25°C 上下波动,且热端温度最高可设置为 100°C ,所以活化温度分别选为 $(10 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、 $(30 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、 $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、 $(50 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、 $(60 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、 $(70 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。测试结果见表2和表3。

表 2 胶东邓格庄金矿不同活化温度下黄铁矿的热电系数
 Table 2 Thermoelectric coefficients at different activation temperatures of pyrite samples collected in the Denggezhuang gold deposit, Jiaodong region

样品号	活化温度 $\Delta t/^\circ\text{C}$	粒数/粒	P型黄铁矿热电系数			N型黄铁矿热电系数			N型黄铁矿 出现率/%	补偿电动势 V_{SP}/mV	热电场类型
			范围	均值	出现率/%	范围	均值	出现率/%			
DGZII ₁ -385-3	10±2	50	188.1~551	384.1	92	-156.9~-349.5	-219.8	8	3.372	n-p	
DGZII ₁ -385-3	20±2	50	123.1~477.2	304.1	88	-40.2~-266.3	-124	12	5.098	n-p	
DGZII ₁ -385-3	30±2	50	98.3~461	291.5	98	-121.2	-121.2	2	8.444	n-p	
DGZII ₁ -385-3	40±2	50	19.9~471.2	296.7	98	-105.9	-105.9	2	11.72	p	
DGZII ₁ -385-3	50±2	50	104.5~399.2	293.2	94	-62~-104.3	-79.4	6	13.558	p	
DGZII ₁ -385-3	60±2	50	51~330.6	227	88	-62.4~-264.6	-124.9	12	11.158	p	
DGZII ₁ -385-3	70±2	50	40.2~291.1	173.7	92	-46.8~-193.7	-119.7	8	10.482	p	
DGZII ₁ -385-8	10±2	50	102~653.5	429.8	96	-72.2~-215.7	-144	4	4.07	n-p	
DGZII ₁ -385-8	20±2	50	104~584.2	395.1	98	-408	-408	2	7.574	n-p	
DGZII ₁ -385-8	30±2	50	101~534.9	338.3	96	-252.5~-400	-326.3	4	9.324	n-p	
DGZII ₁ -385-8	40±2	50	102.7~493.8	331.3	96	-72.6~-368.8	-180.8	4	12.632	p	
DGZII ₁ -385-8	50±2	50	59.4~407	274	100	0	0	0	13.686	p	
DGZII ₁ -385-8	60±2	25	67~321.1	223.8	92	-78.6~-271.4	-175	8	11.56	p	
DGZII ₁ -385-8	70±2	27	78.5~276.2	183.9	93	-81.4~-114	-97.7	7	11.359	p	
DGZII ₁ 385CM2-1	10±2	50	117~593.4	436.1	100	0	0	0	4.008	n-p	
DGZII ₁ 385CM2-1	20±2	50	101.5~502.5	375.8	100	0	0	0	7.58	n-p	
DGZII ₁ 385CM2-1	30±2	50	154.1~461	346	96	-26.1~-26.1	-26.1	4	9.966	n-p	
DGZII ₁ 385CM2-1	40±2	50	114.6~472	354	100	0	0	0	14.346	p	
DGZII ₁ 385CM2-1	50±2	50	87.3~400.8	295.2	94	-70.6~-233.6	-139.3	6	13.584	p	
DGZII ₁ 385CM2-1	60±2	50	55.4~332.2	226.5	98	-102	-102	2	13.294	p	
DGZII ₁ 385CM2-1	70±2	50	67.7~288.8	192.3	96	-37~-60.1	-48.6	4	12.726	p	
DGZII ₁ 385CM3-2	10±2	50	30.6~375	187.1	66	-19.2~-405.9	-188.5	34	0.618	—	
DGZII ₁ 385CM3-2	20±2	50	115.6~358.6	236	78	-128.7~-383.8	-222	22	2.716	n-p	
DGZII ₁ 385CM3-2	30±2	50	105.1~349	207	78	-101.6~-353.1	-206.7	22	3.478	n-p	
DGZII ₁ 385CM3-2	40±2	50	120.6~386.7	213.1	64	-110.3~-368.8	-216.3	36	2.382	n-p	
DGZII ₁ 385CM3-2	50±2	50	90.4~325.2	210.3	84	-114.6~-333.3	-188.3	16	7.326	n-p	
DGZII ₁ 385CM3-2	60±2	50	62.6~317.3	159.3	68	-66.1~-322.4	-170.6	32	3.238	n-p	
DGZII ₁ 385CM3-2	70±2	50	99~266.1	183.9	72	-37.2~-199.2	-110.3	28	7.134	n-p	

续表 2

样品号	活化温度 $\Delta t/^\circ\text{C}$	粒数/粒	P型黄铁矿热电系数 $a/\mu\text{V}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$		N型黄铁矿热电系数 $a/\mu\text{V}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$		N型黄铁矿 出现率/%	补腔热电动势 V_{SP}/mV	热电场类型
			范围	均值	范围	均值			
DGZII ₁ 385CM3-4	10±2	50	128.7~600	472.7	-86.5	-86.5	2	4.654	n-p
DGZII ₁ 385CM3-4	20±2	50	90.5~564.1	411.4	0	0	0	8.268	n-p
DGZII ₁ 385CM3-4	30±2	50	103.7~511.6	354.2	-67.3~-69.3	-68.3	4	10.092	p
DGZII ₁ 385CM3-4	40±2	50	134.5~488.7	359.6	-124.4~-288.9	-219.4	6	13.09	p
DGZII ₁ 385CM3-4	50±2	50	100~398.4	296.9	-114.7~-134.4	-124.6	4	14.068	p
DGZII ₁ 385CM3-4	60±2	50	51~333.3	246.3	-47.9~-326.2	-147	20	10.114	p
DGZII ₁ 385CM3-4	70±2	50	58.6~288.6	196.2	-40.6~-182.5	-121.1	20	9.31	n-p
DGZII ₁ 385CM3-6	10±2	50	153.1~568.6	408.1	-125	-125	2	3.946	n-p
DGZII ₁ 385CM3-6	20±2	50	127.6~526.8	365.2	0	0	0	7.296	n-p
DGZII ₁ 385CM3-6	30±2	50	105.3~457.9	314.8	0	0	0	9.422	n-p
DGZII ₁ 385CM3-6	40±2	50	148~439.5	328.5	-92.5~-133.2	-112.9	4	12.506	p
DGZII ₁ 385CM3-6	50±2	50	82.2~397.1	315.2	-80.1~-112.5	-96.3	4	15.004	p
DGZII ₁ 385CM3-6	60±2	50	74~336.1	240.8	-63.6~-163.9	-113.8	4	13.632	p
DGZII ₁ 385CM3-6	70±2	50	46.6~283	191.7	-122.5	-122.5	2	13.004	p
DGZII ₁ 385CM4-1	10±2	50	151.5~561.2	351.5	-4.9~-519.6	-232.2	48	0.722	-
DGZII ₁ 385CM4-1	20±2	50	114.4~556.1	323.1	-97.1~-477.4	-288.9	34	2.328	n-p
DGZII ₁ 385CM4-1	30±2	50	105.6~494	297.7	-79.7~-485.9	-229.8	34	3.632	n-p
DGZII ₁ 385CM4-1	40±2	50	90.7~448.3	265.8	-123.5~-409.9	-247.3	28	4.92	n-p
DGZII ₁ 385CM4-1	50±2	50	80.8~401.2	248	-87.1~-380	-256.3	40	2.31	n-p
DGZII ₁ 385CM4-1	60±2	50	64.5~325	210.8	-59.2~-316.8	-179.7	46	1.892	n-p
DGZII ₁ 385CM4-1	70±2	50	61.9~280.2	180	-46~-277.7	-177.5	42	2.092	n-p
DGZII ₁ -465-10	10±2	50	145.6~584.2	419.7	0	0	0	4.226	n-p
DGZII ₁ -465-10	20±2	50	66~838.4	350.4	0	0	0	6.97	n-p
DGZII ₁ -465-10	30±2	50	104~563.8	331.5	0	0	0	9.978	n-p
DGZII ₁ -465-10	40±2	50	67.2~473.9	334.6	0	0	0	13.444	p
DGZII ₁ -465-10	50±2	50	95.5~411.6	306	-239	-239	2	14.564	p
DGZII ₁ -465-10	60±2	50	33.1~330	189.5	-21.3~-43.9	-33.3	10	10.058	p
DGZII ₁ -465-10	70±2	50	21.3~278	156.8	-37.6~-76.5	-56.5	10	9.552	n-p

续表 2

样品号	活化温度 $\Delta t/^\circ\text{C}$	粒数/粒	P型黄铁矿热电系数		N型黄铁矿热电系数		N型黄铁矿 出现率/%	补燃电动势 V_{sp}/mV	热场类型
			范围	均值	范围	均值			
DGZII ₁ -465-11	10±2	50	180.9~677.4	511	-101~-378.9	-232.2	8	4.28	n-p
DGZII ₁ -465-11	20±2	50	110.6~565.7	384.9	-274.1~-323.5	-298.8	4	7.208	n-p
DGZII ₁ -465-11	30±2	50	100.3~535.6	370.7	-218.9~-295.3	-258.4	6	9.872	n-p
DGZII ₁ -465-11	40±2	50	88.6~492.6	380.6	-210~-302.5	-275.4	10	12.682	p
DGZII ₁ -465-11	50±2	50	83.2~401.6	307.6	-104.8~-350.4	-259.7	12	11.958	p
DGZII ₁ -465-11	60±2	26	26.1~326.2	210.1	-83.6~-307.2	-242.9	19	7.5	n-p
DGZII ₁ -465-11	70±2	20	44.2~285.7	173.4	-16.8~-266.7	-180.9	20	7.12	n-p
DGZII ₁ -465-4	10±2	50	29.7~627.5	459.2	-275.5~-367.3	-321.4	4	4.324	n-p
DGZII ₁ -465-4	20±2	50	145.7~606.1	437.3	-238.6~-336.7	-287.7	4	8.148	n-p
DGZII ₁ -465-4	30±2	50	183~595.3	384	-112.2~-260	-186.1	4	10.806	p
DGZII ₁ -465-4	40±2	50	126.9~478.2	377.4	-113.5~-221.1	-184.8	6	13.944	p
DGZII ₁ -465-4	50±2	50	80.7~392.9	306.6	-7806~-298.6	-170.4	14	12.07	p
DGZII ₁ -465-4	60±2	49	58~328.2	217.8	-101.2~-275.7	-191.6	18	8.582	p
DGZII ₁ -465-4	70±2	38	49.6~279.9	195.1	-71.7~-199.7	-133.5	18	9.413	n-p
DGZII ₁ ZK22-1-2	10±2	50	211.5~534.7	413.3	-245.1~-400	-322.6	4	3.938	n-p
DGZII ₁ ZK22-1-2	20±2	50	164.3~530	364.6	0	0	0	7.334	n-p
DGZII ₁ ZK22-1-2	30±2	50	145.3~567.7	348.7	-215.9	-215.9	2	10.208	p
DGZII ₁ ZK22-1-2	40±2	50	92.9~467.2	329.5	-264.1	-264.1	2	12.732	p
DGZII ₁ ZK22-1-2	50±2	50	167.3~397.6	322.9	-112.4~-216	-164.2	4	15.142	p
DGZII ₁ ZK22-1-2	60±2	50	75.4~335.6	284	-85.4~-166.9	-126.2	4	16.106	p
DGZII ₁ ZK22-1-2	70±2	25	42.7~283.7	221.9	-117.6	-117.6	4	14.628	p
DGZII ₁ ZK25-1-1	10±2	50	113.4~583.3	399.2	-299~-500	-394.9	8	3.27	n-p
DGZII ₁ ZK25-1-1	20±2	50	137.8~455.4	331.2	-25.4~-230.4	-149.6	6	6.12	n-p
DGZII ₁ ZK25-1-1	30±2	50	98~448.2	324.6	-89~-333.3	-199.6	12	7.862	n-p
DGZII ₁ ZK25-1-1	40±2	50	96.9~399.5	295.8	-85.2~-374	-172.4	8	10.418	p
DGZII ₁ ZK25-1-1	50±2	50	139.2~388.4	317.6	-69.5~-205.1	-147.1	12	13.16	p
DGZII ₁ ZK25-1-1	60±2	50	51~339	231.4	-52.5~-321.1	-192.7	14	10.338	p
DGZII ₁ ZK25-1-1	70±2	50	37~292	197.4	-55.2~-279.5	-164.1	26	7.236	n-p

续表 2

样品号	活化温度 $\Delta t/^\circ\text{C}$	粒数/粒	P 型黄铁矿热系数 $a/\mu\text{V}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$		N 型黄铁矿热系数 $a/\mu\text{V}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$		N 型黄铁矿 出现率/%	补偿热电动势 V_{SP}/mV	热场类型
			范围	均值	范围	均值			
DGZII ₁ ZK38-1-2	10±2	50	160~525.8	388	0	0	3.826	n-p	
DGZII ₁ ZK38-1-2	20±2	50	132~490.2	349.9	-44.8	-44.8	6.876	n-p	
DGZII ₁ ZK38-1-2	30±2	50	105.1~451	320.1	0	0	9.484	n-p	
DGZII ₁ ZK38-1-2	40±2	50	132.8~448.7	309.3	0	0	12.46	p	
DGZII ₁ ZK38-1-2	50±2	50	126~391.4	288.9	0	0	14.486	p	
DGZII ₁ ZK38-1-2	60±2	50	110~330.5	252.3	0	0	15.216	p	
DGZII ₁ ZK38-1-2	70±2	49	77.1~285.7	216.2	-92.1~-213.7	-152.9	14.051	p	
DGZII ₁ ZK38-2-1	10±2	50	115.4~646.5	360.4	-80.8~-346.9	-185.2	2.786	n-p	
DGZII ₁ ZK38-2-1	20±2	50	119.4~629.4	336.9	-213~-335	-263.7	6.036	n-p	
DGZII ₁ ZK38-2-1	30±2	50	106.3~454.5	286.4	-122.1~-228.2	-176.3	7.512	n-p	
DGZII ₁ ZK38-2-1	40±2	50	157.4~267.6	291.6	-211.2~-450.4	-208.3	7.698	n-p	
DGZII ₁ ZK38-2-1	50±2	50	87~396.7	260.7	-68.8~-243	-156.5	9.198	n-p	
DGZII ₁ ZK38-2-1	60±2	50	37.4~333.3	199.2	-34.1~-297.8	-121.5	8.17	n-p	
DGZII ₁ ZK38-2-1	70±2	50	62.8~289.2	180.4	-47.9~-268.7	-134.2	6.462	n-p	
DGZII ₁ ZK54-1-1	10±2	50	217.8~724.5	502.5	0	0	4.992	n-p	
DGZII ₁ ZK54-1-1	20±2	50	220~554.5	462.5	0	0	9.276	n-p	
DGZII ₁ ZK54-1-1	30±2	50	150.5~524.6	408.9	0	0	12.334	p	
DGZII ₁ ZK54-1-1	40±2	50	118.5~497.5	417.9	0	0	16.704	p	
DGZII ₁ ZK54-1-1	50±2	50	88.9~399.6	314.5	-62	-62	15.416	p	
DGZII ₁ ZK54-1-1	60±2	32	43.9~335	245.1	-98.5	-98.5	14.097	p	
DGZII ₁ ZK54-1-1	70±2	25	56.8~287.2	203.3	-30.5~-94.3	-62.4	12.716	p	
DGZII ₁ ZK54-2-8	10±2	50	101~578.9	383.4	-42.6~-278.4	-143.2	2.764	n-p	
DGZII ₁ ZK54-2-8	20±2	50	109.5~695	312.2	-108.9~-438.4	-214.2	4.344	n-p	
DGZII ₁ ZK54-2-8	30±2	50	111.5~613.9	300	-188.1~-301.6	-236.8	7.114	n-p	
DGZII ₁ ZK54-2-8	40±2	50	129.7~428.9	288.5	-82.1~-249.4	-205.3	8.032	n-p	
DGZII ₁ ZK54-2-8	50±2	50	99.4~398.8	256.7	-107.4~-304.1	-196.4	6.442	n-p	
DGZII ₁ ZK54-2-8	60±2	50	78.1~332.2	204.9	-67.1~-266.3	-170.7	7.438	n-p	
DGZII ₁ ZK54-2-8	70±2	50	53.5~283.7	173.8	-53.7~-276.1	-134.5	6.544	n-p	

续表 2

样品号	活化温度 $\Delta t/^\circ\text{C}$	粒数/粒	P 型黄铁矿热电系数 $a/\mu\text{V}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$		N 型黄铁矿热电系数 $a/\mu\text{V}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$		N 型黄铁矿 出现率/%	补燃热电动势 V_{SP}/mV	热场类型
			范围	均值	范围	均值			
DGZII, ZK54-3-2	10±2	50	207.9~659.8	488.8	-117.6~-276.2	-202.7	84	3.786	n-p
DGZII, ZK54-3-2	20±2	50	136.4~582.9	428.5	-101.5~-217.2	-164.6	94	7.912	n-p
DGZII, ZK54-3-2	30±2	50	63.1~538.7	378.8	-87.5~-319.1	-160	82	8.45	n-p
DGZII, ZK54-3-2	40±2	50	102.2~488.7	357.6	-103.4~-344.1	-183	76	9.206	n-p
DGZII, ZK54-3-2	50±2	50	54.2~402.8	249.3	-39.1~-298.6	-177.8	68	5.68	n-p
DGZII, ZK54-3-2	60±2	40	47~328.4	189.8	-38.9~-283.4	-150.3	67.5	4.753	p
DGZII, ZK54-3-2	70±2	41	70.2~279.6	164.1	-52~-272.5	-139.3	54	1.634	n-p
DGZII, ZK6-1-3	10±2	50	212.8~565.2	423.6	0	0	100	3.934	n-p
DGZII, ZK6-1-3	20±2	50	150~470.6	363.8	-120.6	-120.6	98	7.124	n-p
DGZII, ZK6-1-3	30±2	50	171.6~457.2	328.6	0	0	100	9.872	n-p
DGZII, ZK6-1-3	40±2	50	133.7~446.1	326.8	-149	-149	98	12.746	p
DGZII, ZK6-1-3	50±2	50	80.3~402.4	301	-151.1~-189.2	-170.2	96	14.158	p
DGZII, ZK6-1-3	60±2	50	80.9~332.8	253.4	0	0	100	15.338	p
DGZII, ZK6-1-3	70±2	50	57.8~285.7	194.3	-48.9~-208.3	-141.6	94	12.176	p
DGZII, ZK6-2-1	10±2	50	184.5~393.9	289.2	-68~-306.1	-172.5	4	-1.536	p-n
DGZII, ZK6-2-1	20±2	50	139.3~423.5	236.2	-89.6~-247.5	-152.4	6	-2.6	p-n
DGZII, ZK6-2-1	30±2	50	221.1	221.1	-69.1~-214.8	-138.7	2	-3.926	p-n
DGZII, ZK6-2-1	40±2	50	58.8~190.6	124.7	-92.7~-236.3	-146.9	4	-5.468	p-n
DGZII, ZK6-2-1	50±2	50	136.6	136.6	-58.2~-250.5	-138.9	2	-6.668	p-n
DGZII, ZK6-2-1	60±2	50	58.9~156.4	98.4	-41.5~-296.7	-150.7	8	-7.928	p-n
DGZII, ZK6-2-1	70±2	50	35.5~48.1	41.8	-21.4~-205.9	-134.9	4	-8.98	p-n
DGZII, ZK9-2-1	10±2	50	127.5~650	409.8	-90	-90	98	4.02	n-p
DGZII, ZK9-2-1	20±2	50	110~540	337.7	-179.1	-179.1	98	6.6	n-p
DGZII, ZK9-2-1	30±2	50	105.1~526.7	320.8	-116.4~-172.1	-144.3	96	9.07	n-p
DGZII, ZK9-2-1	40±2	50	119.3~473.3	308.3	0	0	100	12.366	p
DGZII, ZK9-2-1	50±2	50	129.3~406.1	292.9	-98~-193.9	-139.7	92	12.874	p
DGZII, ZK9-2-1	60±2	50	74.2~332.8	208.9	-61.8~-102.3	-76.9	94	11.6	p
DGZII, ZK9-2-1	70±2	50	52.2~282.1	168.1	-45.7~-220	-99.4	76	7.274	n-p
DGZII, ZK9-2-2	10±2	50	121.2~684.2	402.8	-52.1~-554.5	-308.8	70	1.798	n-p
DGZII, ZK9-2-2	20±2	50	152.3~477.6	332.5	-90.5~-601	-318.3	56	0.932	-
DGZII, ZK9-2-2	30±2	50	99.7~498.3	296	-141.4~-456.4	-299.9	44	-1.144	p-n
DGZII, ZK9-2-2	40±2	50	157.2~466	331.7	-119.1~-508.9	-314.2	48	-0.14	-
DGZII, ZK9-2-2	50±2	50	113.8~388.5	257.3	-145.7~-383.8	-285.9	54	0.348	-
DGZII, ZK9-2-2	60±2	50	74.4~322.1	218.3	-42.9~-334.4	-216.3	40	-2.6	p-n
DGZII, ZK9-2-2	70±2	50	49.3~285.5	164.9	-62.8~-280.8	-182.3	44	-2.096	p-n

表 3 胶东金顶金矿-785m 中段不同活化温度下黄铁矿的热电系数
 Table 3 Thermoelectric coefficients at different activation temperatures of pyrite samples collected at the level-785m of the Jinqingling gold deposit, Jiaodong region

样品号	活化温度 $\Delta t/^\circ\text{C}$	粒数/粒	P 型黄铁矿热电系数 $\alpha/\mu\text{V}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$		N 型黄铁矿热电系数 $\alpha/\mu\text{V}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$		N 型黄铁矿 出现率/%	补偿热电动势 V_{SP}/mV	热电场类型
			范围	均值	范围	均值			
JQD785-N-19	10±2	50	100~525.3	254.1	-70~-333.3	-200.4	82	-1.172	p-n
JQD785-N-19	20±2	50	147.2~471.2	251.7	-40.8~-356.8	-182.9	90	-2.794	p-n
JQD785-N-19	30±2	50	57.3~229.5	171.4	-77.2~-369.5	-189	88	-4.37	p-n
JQD785-N-19	40±2	50	116.3~196.5	167.6	-79.4~-371.1	-198.6	88	-6.162	p-n
JQD785-N-19	50±2	50	106.8~232.3	160	-79.1~-351.6	-193.9	80	-6.132	p-n
JQD785-N-19	60±2	50	30.7~223.9	136.2	-86.1~-300.9	-190	80	-7.484	p-n
JQD785-N-19	70±2	50	64.9~251.1	119.1	-102~-273	-193	90	-11.378	n
JQD785-N-2	10±2	50	155.3~303.9	207.5	-71.4~-353.5	-223.8	94	-2.004	p-n
JQD785-N-2	20±2	50	52.1~211.3	130.3	-116.8~-382.2	-213.7	90	-3.522	p-n
JQD785-N-2	30±2	50	37.4~193.9	133.8	-86.4~-347.7	-204.5	94	-5.508	p-n
JQD785-N-2	40±2	50	97.7~211.6	149.1	-71.6~-321.6	-207.1	92	-7.068	p-n
JQD785-N-2	50±2	50	94~239.8	167.6	-103.2~-362.4	-199.8	92	-8.536	p-n
JQD785-N-2	60±2	50	224.5~301.1	261.2	-52.4~-255.9	-205	94	-10.512	n
JQD785-N-2	70±2	50	110.5~231.2	156.4	-100.6~-287.2	-199	90	-11.508	n
JQD785-N-9	10±2	50	90~460.8	252.3	-10.2~-307.7	-160.3	88	-1.126	p-n
JQD785-N-9	20±2	50	81.2~419.7	201.9	-70.7~-431.5	-202.4	86	-2.892	p-n
JQD785-N-9	30±2	50	76.9~212.6	139	-37.4~-333.3	-180.8	86	-4.09	p-n
JQD785-N-9	40±2	50	50.6~108.3	83.4	-70.5~-408.9	-201.4	88	-6.674	p-n
JQD785-N-9	50±2	50	47.2~334.7	192.5	-55.2~-310.5	-161.5	88	-5.946	p-n
JQD785-N-9	60±2	50	146.7~218.5	183.7	-42.4~-324.4	-175.4	94	-9.228	p-n
JQD785-N-9	70±2	50	104~154	134	-71.7~-280.9	-158.5	92	-9.462	p-n
JQD785-S-38	10±2	50	30.9~400	184.4	-40.8~-303	-180.9	88	-1.346	p-n
JQD785-S-38	20±2	50	24.6~386.9	217	-66.3~-292.3	-180.3	88	-2.642	p-n
JQD785-S-38	30±2	50	56.3~267.6	157.3	-74.3~-318.5	-175.3	88	-4.064	p-n
JQD785-S-38	40±2	50	52.1~200	136.3	-94.2~-293.1	-171.6	94	-6.112	p-n
JQD785-S-38	50±2	50	29.7~394.3	166.7	-48.1~-270.1	-156.6	90	-6.226	p-n
JQD785-S-38	60±2	50	82.4~213	152.9	-54.2~-307.9	-165.8	94	-8.832	p-n
JQD785-S-38	70±2	50	37.7~244.2	160	-76.3~-249.6	-148.9	90	-8.296	p-n
JQD785-S-41	10±2	50	29.1~330	173.6	-41.7~-463.2	-181.9	84	-1.2	p-n
JQD785-S-41	20±2	50	50.3~378.1	203.2	-44.3~-281.6	-151.1	86	-2.052	p-n
JQD785-S-41	30±2	50	30.7~385.1	187	-53.7~-342.6	-159.8	80	-2.684	p-n
JQD785-S-41	40±2	50	54~393	193.8	-80.2~-268.2	-164	82	-3.968	p-n
JQD785-S-41	50±2	50	73.4~414.6	204.8	-67.6~-246.4	-151.7	86	-5.066	p-n
JQD785-S-41	60±2	50	29.7~268	139.8	-65.2~-271.7	-148.8	86	-6.484	p-n
JQD785-S-41	70±2	50	105.4~210.7	145.7	-67.6~-266.4	-146	80	-6.07	p-n

选取邓格庄金矿不同活化温度下 P 型黄铁矿出现率均大于 95% 的样品 (DGZII₁385CM3-6、DGZII₁ZK22-1-2、DGZII₁ZK38-1-2) 进行分析, 其热电动势值、热电系数值与活化温度的关系如图 5 所示, 热电动势总体随活化温度的升高而升高, 在 50℃ 或 60℃ 时出现转折点; 但热电系数却整体呈现随活化温度升高而降低的情况。

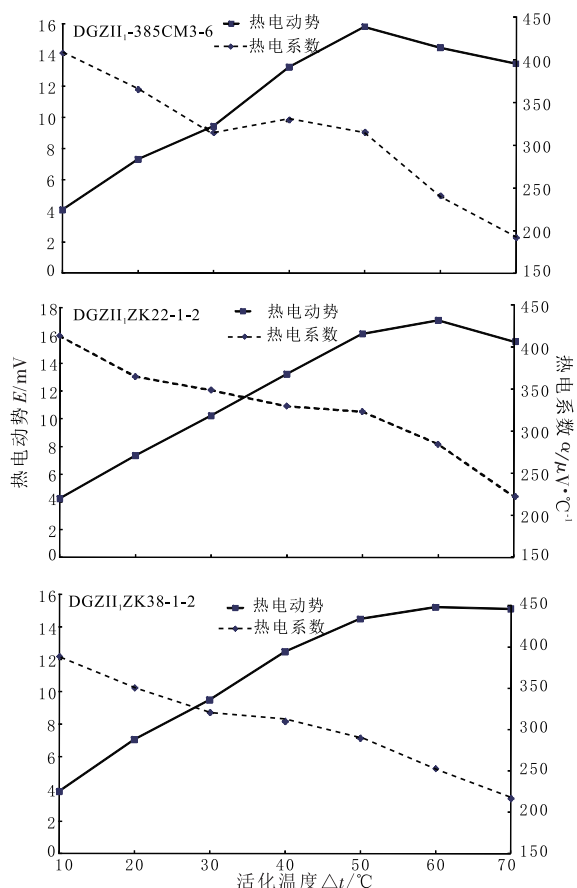


图 5 P 型黄铁矿热电动势、热电系数与活化温度的关系

Fig. 5 The correlations of thermo-electromotive force or thermoelectric coefficient of P-type pyrite and activation temperature

选取邓格庄金矿与金青顶金矿不同活化温度下 N 型黄铁矿出现率均大于 88% 的样品 (DGZII₁ZK6-2-1、JQD785-N-2、JQD785-S-38), 其热电动势值、热电系数值与活化温度的关系如图 6 所示, 热电动势绝对值总体随活化温度升高而升高; 而热电系数绝对值随活化温度升高而降低, 并在 40℃ 或 60℃ 时出现波动。

P 型黄铁矿热电系数分布规律: 将不同活化温度下 DGZII₁385CM3-6、DGZII₁ZK22-1-2、DGZII₁ZK38-1-2 三件样品中 P 型黄铁矿热电系数整理到一起进行分布规律的统计分析, 如图 7 所示。在 10℃、30℃、40℃ 时, 其众值区较集中。

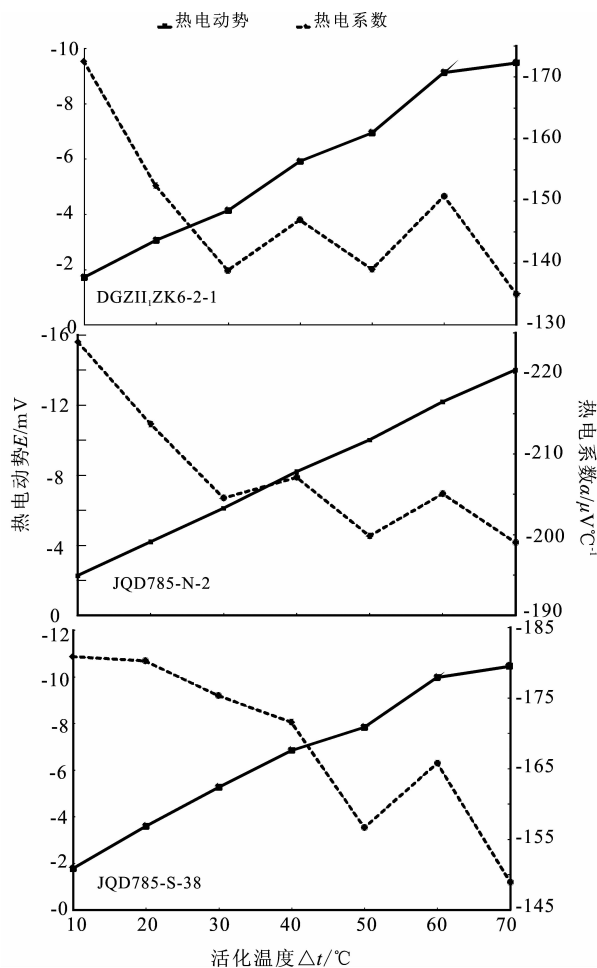


图 6 N 型黄铁矿热电动势、热电系数与活化温度的关系

Fig. 6 The correlations of thermo-electromotive force or thermoelectric coefficient of N-type pyrite and activation temperature

N 型黄铁矿热电系数分布规律: 将不同活化温度下 DGZII₁ZK6-2-1、JQD785-N-2、JQD785-S-38 三件样品中 N 型黄铁矿热电系数整理到一起进行分布规律的统计分析, 如图 8 所示。在 20℃、40℃、60℃ 时, 其集中区范围变化较稳定。

实验发现: 以 P 型黄铁矿为主的样品, 在活化温度上升到 60℃ 或 70℃ 时, 一些为 P 型导电类型的黄铁矿颗粒不能测出数据, 且 P 型黄铁矿的出现率也降低了 (如表 2, DGZII₁385-8、DGZII₁465-4、DGZII₁465-11、DGZII₁ZK22-1-2、DGZII₁ZK38-1-2、DGZII₁ZK54-1-1、DGZII₁ZK54-3-2), 但将活化温度重新调低 (10~50℃) 后, 这些样品又重新显示出 P 型黄铁矿的特征。此外活化温度对以 P 型黄铁矿为主的样品的热电场类型也有一定影响, 在活化温度为 10~30℃ 和 70℃ 时, 热电场类型以 n-p 型或 p-n 型为主, 而处于 40~60℃ 时, 则以单一 p 型热电场

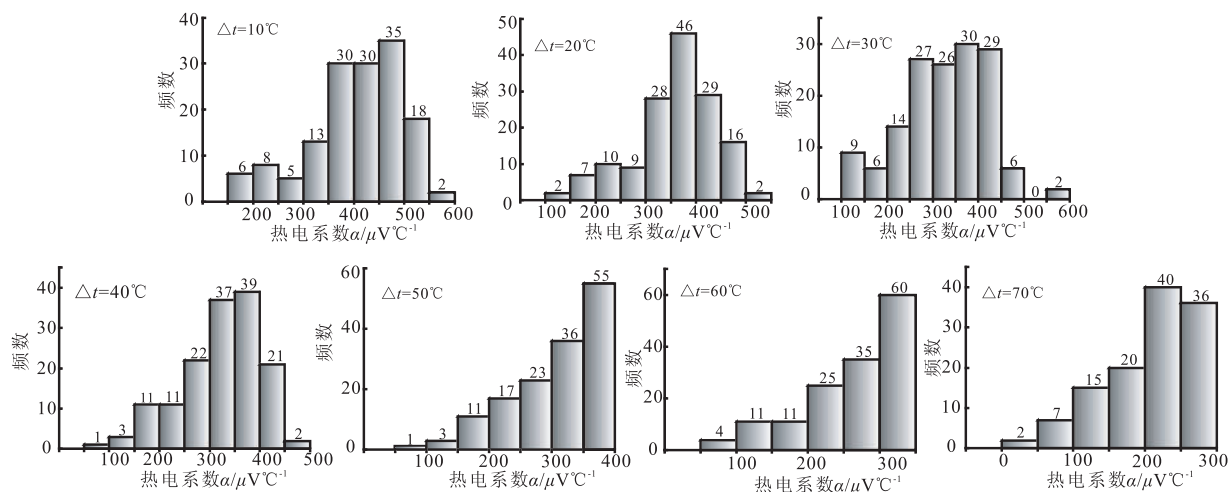


图7 P型黄铁矿热电系数分布规律

Fig. 7 The distributions of the measured thermoelectric coefficients of P-type pyrite

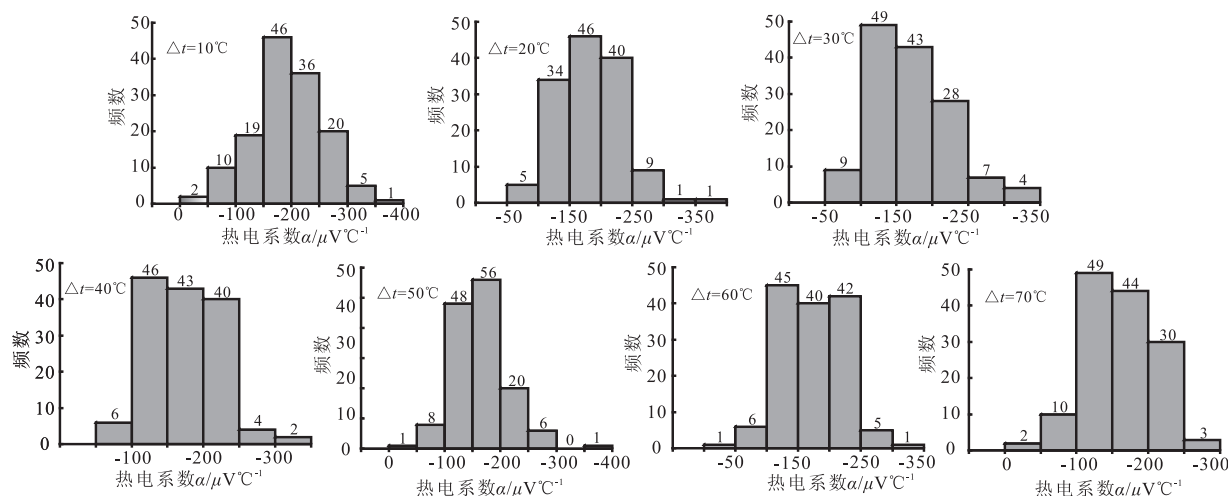


图8 N型黄铁矿热电系数分布规律

Fig. 8 The distributions of the measured of thermoelectric coefficients of N-type pyrite

为主。活化温度对于以N型黄铁矿为主的样品影响不大,但是对热电场类型有一定影响,即当活化温度上升到60℃时,便开始出现单一n型热电场。此现象说明,活化温度对P型黄铁矿的影响比对N型黄铁矿的影响要大。

通过以上分析,可以得知:

(1)黄铁矿热电动势绝对值总体随活化温度的升高而增大,这与赵亨达^[8]的结论基本一致;但热电系数绝对值总体随活化温度的升高而降低,且N型黄铁矿热电系数绝对值在40℃和60℃时出现波动。

(2)P型黄铁矿和N型黄铁矿热电系数分布集中区都出现在40℃。

(3)活化温度对P型黄铁矿热电系数特征的影响比对N型黄铁矿更显著,且对热电场类型也有一定影响。所以,在对以P型黄铁矿为主的样品进行

测试时,尤其要注意活化温度的设定。

实验结束后,与仪器设计制造的技术负责人郭兴旺老师进行了讨论,建议在室温25℃左右,活化温度30~40℃左右测试黄铁矿样品。结合本文的实验结果,笔者认为在进行黄铁矿热电系数测试时,活化温度选在40℃左右,对两种导型黄铁矿的测试效果都比较好,尤其是对P型黄铁矿效果明显。

4 结 论

(1)黄铁矿热电动势绝对值总体随活化温度的升高而增大,但热电系数绝对值总体随活化温度的升高而降低,且活化温度对P型黄铁矿热电系数特征的影响比对N型黄铁矿热电系数特征的影响要明显。

(2)在利用BHTE-06型热电系数测量仪进行黄铁矿热电系数测试时,建议将活化温度调至40℃左

右,此时对两种导型黄铁矿的测试效果都比较好,尤其是对P型黄铁矿效果更佳。

参考文献 (References):

- [1] Patrick A H, Ronald G. Thermoelectricity and resistivity of pyrite from renison bell and MT, Bischoff, Tasmania[J]. Economic Geology, 1962, 57: 579—586.
- [2] 胡传胜, 罗建宏, 王鹏, 车林睿, 张春执, 殷娜. 玲珑金矿黄铁矿电阻率特征及含金性研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2011, 30(2): 156—159.
Hu Chuansheng, Luo Jianhong, Wang Peng, Che Linrui, Zhang Chunzhi, Yin Na. Characteristics research of gold-bearing pyrite in the Linglong gold deposit[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2011, 30(2): 156—159. (in Chinese with English abstract)
- [3] Shuey R T. Semiconducting ore minerals[M]. Amsterdam, Oxford, New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1975: 51—52.
- [4] Сейфуллин Р С. Возможности и перспективы развития термоэлектрического метода изучения рудных Минералов, ЗВМО. 1978, вып. 5. (in Russian)
- [5] 杨国杰, 赵彬. 热电仪的组装及应用[J]. 自动化与仪表, 1988, (1): 41—42.
Yang Guojie, Zhao Bin. Assembly and application of thermoelectric instrument[J]. Automation & Instrumentation, 1988, (1): 41—42. (in Chinese with English abstract)
- [6] 陈光远, 邵伟, 孙岱生. 胶东金矿成因矿物学与找矿[M]. 重庆: 重庆科技出版社, 1989: 324—335.
Chen Guangyuan, Shao Wei, Sun Daisheng. Genetic mineralogy of gold deposits in Jiaodong region and gold prospecting[M]. Chongqing: Chongqing Publishing House, 1988, (1): 41—42. (in Chinese)
- [7] 邵伟, 陈光远, 孙岱生. 黄铁矿热电性研究方法及其在胶东金矿的应用[J]. 现代地质, 1990, 4(1): 46—57.
Shao Wei, Chen Guangyuan, Sun Daisheng. Method of investigating thermoelectricity of pyrite and its application to pyrites from gold deposits in Jiaodong region[J]. Geoscience, 1990, 4(1): 46—57. (in Chinese with English abstract)
- [8] 赵亨达. 黄铁矿热电性研究及在金矿找矿中的应用[J]. 矿物学报, 1990, 10(3): 278—284.
Zhao Hengda. A study on the thermoelectricity of pyrite and its application in gold prospecting[J]. Acta Mineralogica Sinica, 1990, 10(3): 278—284. (in Chinese with English abstract)
- [9] 李胜荣, 陈光远, 邵伟, 孙岱生. 胶东乳山金矿田成因矿物学[M]. 北京: 地质出版社, 1996: 89—93.
Li Shengrong, Chen Guangyuan, Shao Wei, Sun Daisheng. Genetic mineralogy of Rushan gold deposit in Jiaodong region[M]. Beijing: Geology Publishing House, 1996: 89—93. (in Chinese)
- [10] 高振敏, 杨竹森, 李红阳, 罗泰义, 姚林波, 饶文波. 黄铁矿载金的原因和特征[J]. 高校地质学报, 2000, 6(2): 156—162.
Gao Zhenmin, Yang Zhusen, Li Hongyang, Luo Taiyi, Yao Linbo, Rao Wenbo. Genesis and characteristics of gold hosted by pyrite[J]. Geological Journal of China Universities, 2000, 6(2): 156—162. (in Chinese with English abstract)
- [11] 陈光远, 孙岱生, 殷辉安. 成因矿物学与找矿矿物学[M]. 重庆: 重庆出版社, 1987: 302—307.
Chen Guanyuan, Sun Daisheng, Yin Huian. Genetic mineralogy and prospecting mineralogy[M]. Chongqing: Chongqing Publishing House, 1987: 302—307. (in Chinese)
- [12] 李高山, 杨殿范, 许虹, 胡大千, 贾克实. 矿物中的电子-空穴心及其在找矿勘探中的应用[M]. 北京: 地质出版社, 1993: 1—41, 87—89.
Li Gaoshan, Yang Dianfan, Xu Hong, Hu Daqian, Jia Keshi. Electron-hole centre of minerals and its application in prospecting[M]. Beijing: Geology Publishing House, 1993: 1—41, 87—89. (in Chinese)
- [13] 陈升平, 肖克炎, 吴有才. 陕西东沟坝金银矿床黄铁矿标型性研究[J]. 地球科学, 1994, 19(1): 43—51.
Chen Shengping, Xiao Keyan, Wu Youcai. Study on pyrite typomorphic peculiarities of Donggouba gold-silver deposit, Shanxi[J]. Earth Sciences, 1994, 19(1): 43—51. (in Chinese with English abstract)
- [14] 李胜荣, 陈光远, 邵伟, 孙岱生. 胶东乳山金矿双山子矿区黄铁矿环带结构研究[J]. 矿物学报, 1994, 14(2): 152—156.
Li Shengrong, Chen Guangyuan, Shao Wei, Sun Daisheng. A study on the zonal structure of pyrite from the Shuangshanzi gold mine, east Shandong Province[J]. Acta Mineralogica Sinica, 1994, 14(2): 152—156. (in Chinese with English abstract)
- [15] 陈曦, 赵岩, 赵旭, 李薇. 黄铁矿标型特征在矿床中的应用[J]. 科技创新导报, 2009, (4): 54.
Chen Xi, Zhao Yan, Zhao Xu, Li Wei. The application of pyrite typomorphic peculiarities in ore deposits[J]. Science and Technology Innovation Herald, 2009, (4): 54. (in Chinese with English abstract)
- [16] 邵伟, 孙岱生, 陈光远. 黄铁矿热电结构[J]. 现代地质, 1992, 6(4): 404—410.
Shao Wei, Sun Daisheng, Chen Guangyuan. Thermoelectric structure of pyrite[J]. Geoscience, 1992, 6(4): 404—410. (in Chinese with English abstract)
- [17] 赵亨达, 邢玉屏. 黄铁矿热电性与矿石含金量初步探讨[J]. 矿物学报, 1988, 8(1): 39—45.
Zhao Hengda, Xing Yuping. A preliminary exploration of the relationship between pyroelectric effect and gold content of pyrite[J]. Acta Mineralogica Sinica, 1988, 8(1): 39—45. (in Chinese with English abstract)
- [18] 黄东. 黄铁矿热电系数的研究与应用[J]. 物探与化探, 1991, 15(3): 188—195.
Huang Dong. The study and application of thermoelectric coefficients of pyrite[J]. Geophysical Geochemical Exploration, 1991, 15(3): 188—195. (in Chinese with English abstract)
- [19] 权志高. 庞家河、左家庄金矿床载金矿物黄铁矿热电性的研究[J]. 矿产与地质, 1995, 9(6): 509—513.
Quan Zhigao. The study of thermoelectricity of gold-bearing

- mineral pyrite in Pangjiagou and Zuojiazhuang gold deposits [J]. *Mineral Resources and Geology*, 1995, 9(6): 509—513. (in Chinese with English abstract)
- [20] 王春宏, 白万成, 卿敏, 任林子. 河南小秦岭金矿田黄铁矿热电性特征及其在找矿勘探中的应用[J]. *黄金地质*, 1995, 1(2): 66—71.
Wang Chunhong, Bai Wancheng, Qing Min, Ren Linzi. Pyroelectric features of pyrite in Xiaoqinling gold deposits, Henan and its application in prospecting[J]. *Gold Geology*, 1995, 1(2): 66—71. (in Chinese with English abstract)
- [21] 苏文超. 黔西南烂泥沟金矿黄铁矿热电性研究及其找矿意义[J]. *黄金地质*, 1997, 3(2): 8—12.
Su Wenchao. A pyroelectricity study on pyrite and its prospecting significance in Lannigou gold deposit, southwestern Guizhou[J]. *Gold Geology*, 1997, 3(2): 8—12. (in Chinese with English abstract)
- [22] 谢玉玲, 徐九华, 钱大益, 何知礼. 太白金矿黄铁矿热电性及其在找矿中的应用[J]. *北京科技大学学报*, 1999, 21(1): 2—5.
Xie Yuling, Xu Jiuhua, Qian Dayi, He Zhili. Pyroelectricity of pyrite and application to prospecting in Taibai gold deposit[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 1999, 21(1): 2—5. (in Chinese with English abstract)
- [23] 邓磊, 王建国, 李胜荣, 曹焯, 要梅娟, 王明燕. 河北大西沟金矿床中石英热释光和黄铁矿热电性标型特征研究[J]. *地质找矿论丛*, 2008, 23(3): 213—317.
Deng Lei, Wang Jianguo, Li Shengrong, Cao Ye, Yao Meijuan, Wang Mingyan. Research on the characteristics of heat release light of quartz and typomorph of pyrite from Daxigou gold deposit [J]. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 2008, 23(3): 213—317. (in Chinese with English abstract)
- [24] 曹焯, 李胜荣, 敖翀, 张华锋, 李真真, 刘小滨. 黄铁矿热电性特征在冀西石湖金矿床中的应用[J]. *中国地质*, 2008, 35(4): 747—753.
Cao Ye, Li Shengrong, Ao Chong, Zhang Huafeng, Li Zhenzhen, Liu Xiaobin. Application of thermoelectric properties of pyrite in gold exploration in the Shihu gold deposit, western Hebei[J]. *Geology in China*, 2008, 35(4): 747—753. (in Chinese with English abstract)
- [25] 李成禄, 李胜荣, 罗军燕, 宋继叶, 张聚全. 山西繁峙义兴寨金矿黄铁矿热电系数与导型特征及其地质意义[J]. *现代地质*, 2009, 23(6): 1056—1063.
Li Chenglu, Li Shengrong, Luo Junyan, Song Jiye, Zhang Jiquan. Thermoelectric coefficient, conductive type and significance of the pyrite from Yixingzhai gold deposit in Fanshi county, Shanxi province, China[J]. *Geoscience*, 2009, 23(6): 1056—1063. (in Chinese with English abstract)
- [26] 陈海燕, 李胜荣, 张秀宝, 周起凤, 张运强, 刘振豪, 张海芳, 王宁. 胶东金青顶金矿床黄铁矿热电性标型特征及其地质意义[J]. *矿床地质*, 2010, 29(6): 1125—1137.
Chen Haiyan, Li Shengrong, Zhang Xiubao, Zhou Qifeng, Zhang Yunqiang, Liu Zhenhao, Zhang Haifang, Wang Ning. Thermoelectric character of pyrite from Jinqingding gold deposit in eastern Shandong province and its significance[J]. *Mineral Deposits*, 2010, 29(6): 1125—1137. (in Chinese with English abstract)
- [27] 张运强, 李胜荣, 陈海燕, 薛建玲, 孙文燕, 张旭. 胶东照岛山金矿黄铁矿成分与热电性标型特征研究[J]. *矿物岩石*, 2010, 30(3): 23—33.
Zhang Yunqiang, Li Shengrong, Chen Haiyan, Xue Jianling, Sun Wenyan, Zhang Xu. Research on the typomorphisms of compositions and thermoelectric characteristics of pyrite from Zhaodaoshan gold deposit in the eastern Shandong province [J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 2010, 30(3): 23—33. (in Chinese with English abstract)