

金属活动态提取法及其在黑龙江 大兴安岭森林覆盖区的应用

文雪琴^{1,2}

(1. 长安大学 地球科学与国土资源学院, 陕西 西安 710054; 2. 中国地质科学院 应用地球化学开放实验室, 河北 廊坊 065000)

[摘要] 介绍了金属活动态的理论依据、成晕机制及提取方法,并应用金属活动态提取法在大兴安岭原始森林覆盖区对已知矿进行试验研究,发现在高寒森林覆盖区,利用金的水提取态异常强度低,异常不明显,而金的粘土结合态和铁锰氧化物结合态异常清晰地反映在矿体上方,异常强度居于中等。金的有机质结合态异常值虽然高,但容易受有机质在样品中颗粒大小等因素的影响而使异常出现多个峰值。总之,利用金属活动态提取法在高寒森林覆盖区进行找矿可以快速有效地确定异常,但要注意排除过多有机杂质在提取过程中的影响。

[关键词] 金属活动态; 高寒森林覆盖区; 有机质; 金矿; 大兴安岭; 黑龙江

[中图分类号] P595 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6561(2006)04-0043-06

Application of Selective Leaching of Mobile Metal Forms in Forestry Terrain, Daxing'anling, Heilongjiang

WEN Xue-qin^{1,2}

(1. School of Earth Sciences and Resources Management, Chang'an University, Xi'an 710054, Shaanxi, China;

2. Opening Laboratory of Applied Geochemistry, China Academy of Geoscience, Langfang 065000, Hebei, China)

Abstract: The selective leaching of mobile metal forms (MOMEQ) is used on exploration for concealed mineral deposits in forestry terrain, Daxing'anling Mountains, Heilongjiang Province. The soil samples are subjected to MOMEQ processing for selective leaching of four forms of gold: water-extractable gold, absorbed and exchangeable gold, organically bound gold and occluded gold in iron and manganese oxides. The results show that these four forms of gold can give indication to the concealed gold ore body. It is found that the anomalies of the water-extractable gold are not clear, but that of the absorbed and exchangeable gold and the organic bound gold are pretty good. It is also found that though the intensity of the organically bound gold is high enough, the anomalies of it is not stable due to the great dimensions of the organic molecule, which is difficult to be filtered through. In one word, the method of MOMEQ in high cold forestry terrain can be used to explore the anomalies quickly and efficiently, but the influence of too much organic during the process of the extracting should be excluded.

Key words: mobile metal form; high cold forestry terrain; organic molecule; gold deposit; Daxing'anling; Heilongjiang

0 引言

矿体中的微量组分可以被上升的微气泡流从

矿体携带至地表,在地表被各种次生可溶性盐类、粘土、氧化物、有机物或胶体物质所捕获。金属活动态提取法正是提取这部分微量组分——金属的活动态组分来探测来自矿体的信息。

1 金的活动态测量法理论根据与成晕机制

金属活动态提取(Leaching of Mobile Forms of Metals in Overburden, 简称 MOMEEO^[1])是利用金属元素在各种土壤介质中的活动态含量的测量来探测深部矿床的信息。

1.1 金的表生存在形式

王学求等将金的表生存在形式划分为^[2]:微细金;各种水溶性盐类之中;胶体形式或被胶体吸附;无机络合物和可溶性有机络合物;不溶有机物结合或有机质表面吸附;矿物颗粒表面铁锰氧化物膜吸附;粘土矿物表面吸附或粘土矿物层间可交换组分;稳定态金;大颗粒金;铁锰氧化物包裹;碳酸盐中;硫化物中;分散在石英硅酸盐晶格或缺陷中等 13 类。

1.1.1 超微细金

在地球化学样品中大量存在颗粒极小呈弥散状态的金,这种极小颗粒金的地球化学行为与一般具有很强稳定性的较大颗粒金完全不同,它们的活动性大大加强。一般将粒径小于 $5 \mu\text{m}$ 的自然金称作超微细金(包括微粒金、胶体金和亚微米至纳米级的各种金颗粒)。这些超微细金的特点是不但可以呈游离自然金状态存在,也可以呈各种形式分散、结合、吸附或包裹在其他载体上或其中,具有极强地活动性,几乎能被各种介质所结合和搬运。这种呈各种活动态的极微粒金是成矿带运移来的,是最好的估计成矿物质供应量的指标。可能是金属小到了纳米级一切性质都发生了本质的变化。现代纳米科学也表明,纳米级颗粒具有不同于常规物质的一系列特性^[3]。

1.1.2 水提取态金

水提取态金主要是指能溶于水中的金。水溶形式的金并不等于水提取态的金,水提取形式金包括能溶于水的水溶形式金和能通过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜在水中呈溶胶或被胶体吸附的微粒形式存在的金。

1.1.3 粘土吸附金

使用柠檬酸铵溶液可将金淋滤出来,表明金可能主要以吸附状态为主。高岭土、膨润土、海泡石、凹凸棒石等对金的吸附率都在 90% 以上^[4],可看出土壤中粘土矿物对金具有强烈地吸附作用。

1.1.4 不溶有机物结合或吸附的金

金在许多土壤富含有机质的 A 层及泥炭沼泽土壤里有显著富积的事实表明,金有被有机质强烈吸附或结合的倾向。

1.1.5 氧化物表面吸附和包裹金

土壤中的氧化物,在整个土壤中所占的比例尽管非常有限,但这部分氧化物对金的吸附特性特强。土壤中氧化物主要有铁、锰、铝、硅的氧化物及其水合物。

1.2 不同存在形式的金从矿体至地表的变化

图 1^[5]是山东大尹格庄金矿钻孔中,从矿体至土壤中各种存在形式金的质量占总金质量比的变化。可以看出,在矿体和晕中绝大部分金都在不溶残渣中,即呈自然金颗粒存在或存在于石英硅酸盐中,在上方围岩中存在于不溶残渣中也多达一半以上。其次作为氧化物、硫化物和碳酸盐形式存在,而到了次生的土壤介质中,这种比例关系发生了重大变化,作为不溶残渣形式存在的金只占 1/4 左右,而呈有机质存在的金已高达 1/3,呈水提取形式的金所占比例也明显多了起来。从矿体到上方土壤中,活动态水提取金质量的比例由 0.02% 增大到 10.2%,吸附金也明显在增加,有机结合金的比例增加更为突出,在矿体和晕及围岩中金的含量测不出,而在土壤中增大到 33.3%。

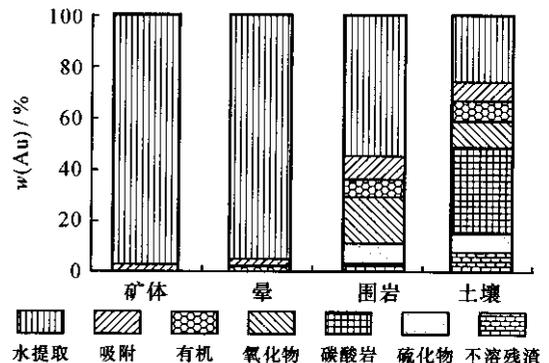


图 1 山东大尹格庄金矿钻孔中从矿体至土壤中各种存在形式金质量占总金质量的比例变化

Fig. 1 Weight Percentage of Various

Forms of Gold in Ore, Halo, Rock and Soil

上述表明,从矿体至地表土壤金的不同存在形式金的质量比例发生了很大变化:活动态金的比例在增加,而稳定态金的比例在减小。活动态金来自于深部矿体,代表了深部矿床的信息。

1.3 金的活动态异常形成机制

金的活动态是通过下列途径被运移至地表的:

风化过程中元素的物理和化学释放、地下水循环将元素溶解带到地表、离子扩散作用、氧化还原电位、蒸发作用、植物的根系吸收、气体搬运、地电化学作用。

异常形成机制主要为:地下深部存在上升的气体流,当气体流通过矿体时,将会把成矿元素和伴生元素的活动态部分(离子、胶体、超微细亚微米和纳米级颗粒)带到地表,在地表被各种次可溶性盐类、粘土、氧化物、有机物或胶体物质所捕获,或被植物所吸收。

Mann A W^[6]在解释活动态金属离子的形成机制时,认为气体搬运和风化过程中金属的化学释放起着主导作用。谢学锦^[7]认为:气体应是全球性的,深部气体不仅可以将矿体中的元素搬运至地表,而且还可以将巨型矿床所形成的一系列套合的地球化学模式带到地表。

1.4 金的活动态提取方法

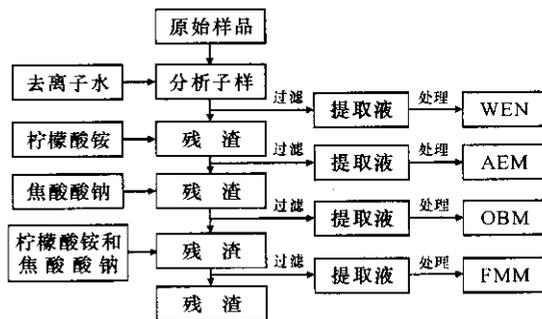
因为金属活动态提取土壤样进行试验,所以,金属活动态提取应较深地受不同的景观区制约。所以,选择从未进行过金属活动态的高寒森林区进行试验研究。大兴安岭矿区森林覆盖有机质丰富,草木在地表覆盖相当厚,所以样品均采自土壤 B 层(20~30 cm 深度),采样时将最表层的活动疏松沙清除,采集相对固结的钙积层。为了反映元素在土壤各相中原有的状态和性质,尽可能不破坏土壤结构,样品粒度最好不用机械加工。太阳下晾晒后,过 100 目筛。

从相的提取、测定前提取液的预处理到元素的测定大体要经 4 步或 5 步各自独立的程序^[8]:①相的提取;②提取液的处理;③使待测元素与杂质元素分离;④破坏(分解)富集材料(如富集金的泡塑等),使待测元素转变为宜于测定的介质;⑤用能保证检出待测痕量元素的仪器测定^[9](用无火焰原子吸收法)。具体步骤如图 2。

最后用无火焰原子吸收和原子荧光分析方法,测量出金的含量^[9]。

2 金属活动态测量法在大兴安岭原始森林覆盖区的应用

中国的区域化探扫面工作覆盖了全国 600 余万平方千米的面积,取得了非常好地找矿效果,特别是在圈定 Au 矿远景区方面,发挥了重大的作用。



WEM—水提取金属; AEM—吸附和可交换金属; OBM—有机质结合金属; FMM—铁锰氧化物中金属;引自 Wang Xueqiu, 1998^[8]

图 2 金属活动态提取流程

Fig. 2 MOMEQO Sequential Selective Leaching Scheme

但在中国东北森林沼泽区的化探扫面工作中遇到了很大困难,除样品采集工作较为困难外, Au 的分析也遇到一定的困难,森林沼泽区是一个特殊的地球化学景观区,但该地区的区域化探扫面野外工作方法和分析方法则套用中国东部低山丘陵地区的方法,显然这是不科学的。所以,在森林沼泽区进行金的活动态测量就显得尤为重要。

2.1 地质概况

内蒙古额尔古纳市虎拉林金矿位于大兴安岭山脉的北段,大地构造位于额尔古纳隆起北端、上黑龙江凹陷的边缘。区内森林茂密、植被发育、地形平缓、河谷侵蚀切割程度轻,温差非常大,冬季达到 -50°C 以下。区内岩性主要为砂岩、含砾砂岩、砂砾岩夹粉砂岩及煤线。测区内以断裂构造为主,近南北向断裂带控制了本区金矿化蚀变带的产出。

自 1980 起,在该区通过 1/5 万分散流测量、1/1 万物化探扫面工作,圈出了多处化探原、次生晕 Au 异常,物探极化率异常。2000 年通过槽探、坑探工作,圈出 19 条矿(化)体,其中 1 号 2 号矿体品位较高、规模较大,其他金矿(化)体都有一定规模和品位,有待对这些矿(化)体做进一步查证。

工作区位于额尔古纳隆起北端、上黑龙江凹陷的边缘,为多组区域性断裂构造的交汇部位。区域出露地层为古生界下寒武统和上泥盆统、中生界侏罗系和下白垩统、新生界上第三系第四系。区域断裂构造发育,主要有额尔古纳断裂,呈东西向展布,其规模最大,为基底断裂;其次为乌玛-司洛夫卡河大断裂,呈北东向展布,其与南北向北极村河及恩和哈达河-毛河断裂的交汇部位控制了金矿化的产出。区域岩浆岩主要为华力西晚期黑云母花岗岩、白岗质花岗岩和燕山期花岗岩、花岗斑岩。区内矿

产以砂金为主,广泛出露的地层为侏罗系中统二十二站组,岩性为长石岩屑砂岩、岩屑长石砂岩夹细砂、粉砂泥质岩及煤线,含植物化石。

矿区以断裂构造为主,按展布方向分为近东西向、北东向及近南北向 3 组;金矿(化)体主要产于花岗斑岩与其围岩的接触带部位,矿体与围岩界线不清。共圈出 19 条矿(化)体,矿体的总体走向近南北向,东倾,倾角 $60^{\circ}\sim 70^{\circ}$,其中以 1 号 2 号矿体为主要矿体,1 号矿体长 500 m, $w(\text{Au})$ 最高 13×10^{-6} , 平均为 4.19×10^{-6} , 矿体水平出露厚度最大 8.8 m, 平均 2.13 m; 2 号矿体长 600 m, $w(\text{Au})$ 最高 14.35×10^{-6} , 平均为 4.00×10^{-6} , 矿体水平出露厚度最大 9.50 m, 平均 3.05 m。矿石中金属矿物主要有黄铁矿、毒砂、黄铜矿;金银矿物主要有自然金、银金矿、碲银矿等;矿石结构为自形-半自形结构等。主要构造为浸染或细脉浸染状构造。

2.2 异常特征

本次试验工作选择了额尔古纳虎拉林金矿已知剖面 76 线,剖面长度 1 600 m, 点按实际米数布置。矿体上方从 3 000~4 600 m 每 20 m 布置一个采样点,非矿体上方为每 40 m 布置一个采样点,共采集样品 80 个。用金的活动态测量法对样品进行了 4 种金的活动态分析,确定背景值和异常界限时遵循一些常规的化探原则^[10],各相态异常特征如下。

2.2.1 水提取态金异常分析

根据计算结果,水提取态金的背景值 $w(0.14)\times 10^{-9}$, 异常下限为 0.97×10^{-9} , 异常高出背景 6~7 倍。水提取态异常如图 3, 总体上这一地区的水提取态金的含量相对较低, $w(\text{Au})$ 最高值为 1.14×10^{-9} (位于剖面 416 点), 平均值为 0.48×10^{-9} 。异常分布不明显,但从异常曲线的整体分布趋势来看,异常呈现阶梯状分布,从外围到矿体中心,水提取态金的含量呈上升趋势,直到矿体最上方水提取态金含量最高值 $w(\text{Au})1.14\times 10^{-9}$, 高出背景 8 倍。但是整体上异常曲线紊乱,异常强度不够,异常值普遍低于其他态异常。

2.2.2 吸附相态金异常分析

吸附相态金异常特征如图 4, 根据计算结果,吸附相态金的背景值 $w(\text{Au})0.65\times 10^{-9}$, 异常下限为 1.71×10^{-9} , 其最高值为 11.42×10^{-9} , 位于剖面的 432 点, 在剖面的 416~440 点之间出现了一个 200 m 宽高峰状的吸附相态金异常区。异常强度为 11.42×10^{-9} , 高出背景 10 倍。

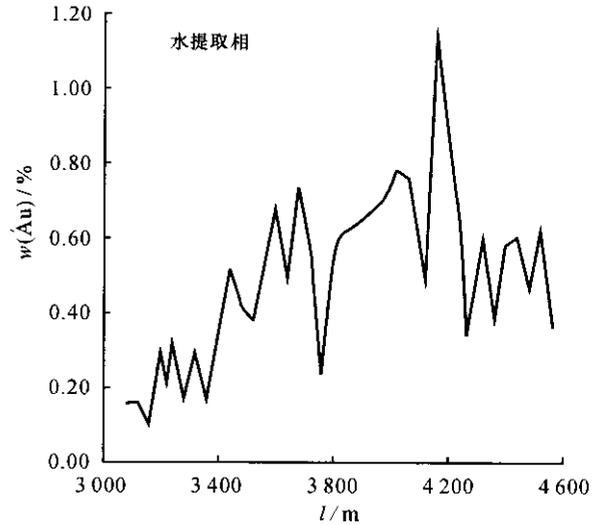


图 3 虎拉林金矿 76 线水提取态金异常剖面
Fig. 3 Cross-Section of Water-Extractable Gold at Line 76 in Hulalin Gold Deposit

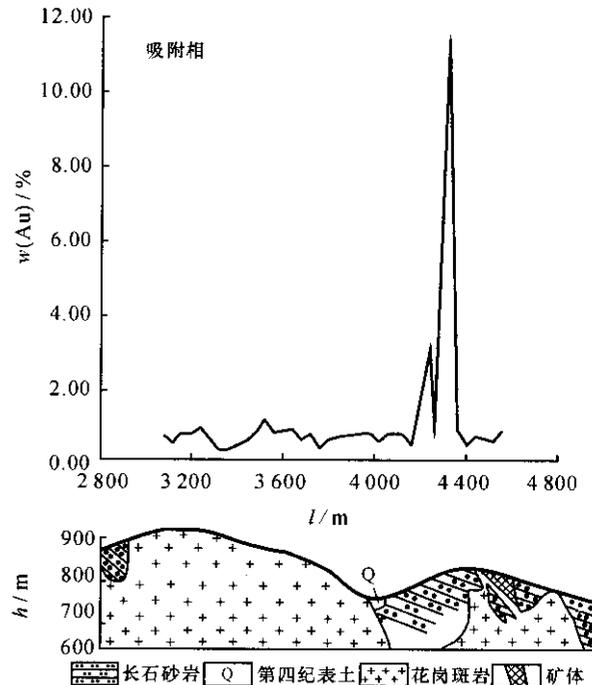


图 4 虎拉林金矿 76 线粘土吸附态金异常剖面
Fig. 4 Cross-Section of Adsorbed and Exchangeable Gold at Line 76 in Hulalin Gold Deposit

吸附相态金的峰值出现在矿体上方,异常非常明显地指示了隐伏矿体的赋存位置。

由此可看出,土壤中粘土矿物对金具有强烈地吸附作用。所以,粘土吸附态的异常含量相对较高。

2.2.3 有机质结合相异常分析

有机物吸附相金异常大致与矿体位置比较吻合(图 5),矿体上方最高 $w(\text{Au}) 22.28 \times 10^{-9}$,平均 3.10×10^{-9} ,说明大量微粒金附集在胶体上。根据计算结果,有机质相背景值 1.37×10^{-9} ,异常下限值为 9.72×10^{-9} 。在剖面的 420~438 m 处出现一个呈多峰状的有机相态金异常区,异常强度为 8.35×10^{-9} ,异常明显出现在矿体上方,异常强度最高。

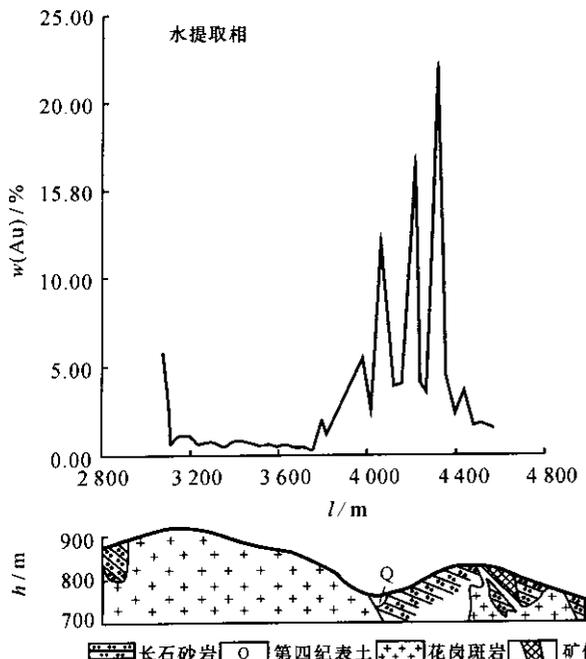


图 5 虎拉林金矿 76 线有机质结合态金异常剖面

Fig. 5 Cross-Section of Organically-Bound Gold at Line 76 in Hulalin Gold Deposit

按理论认识,在高寒森林区,金的有机质提取相的异常强度应该最高,异常也应该最明显,但是根据测试结果,金的有机质提取相的异常强度很高,在矿体上方出现了多峰状异常,说明在提取金的有机相态时,受了实验过程的限制,比如在过滤金的有机相态过程中,由于大分子的有机质颗粒很难过滤网膜,所以实验结果有所偏差。

2.2.4 氧化物结合相异常分析

图 6 是虎拉林金矿金的铁锰氧化物结合相异常图,氧化物吸附态金的峰值也出现在矿体上方,与粘土吸附相的异常非常吻合。氧化物吸附态峰值 $w(\text{Au}) 13.94 \times 10^{-9}$,平均值为 0.96×10^{-9} 。

根据计算结果,背景值 $w(\text{Au}) 0.49 \times 10^{-9}$,异常下限值为 1.53×10^{-9} ,与粘土结合相的异常分布相似。在剖面的 422~438 m 之间测出了一个驼峰状的氧化物结合金异常,异常强度为 13.94×10^{-9} ,

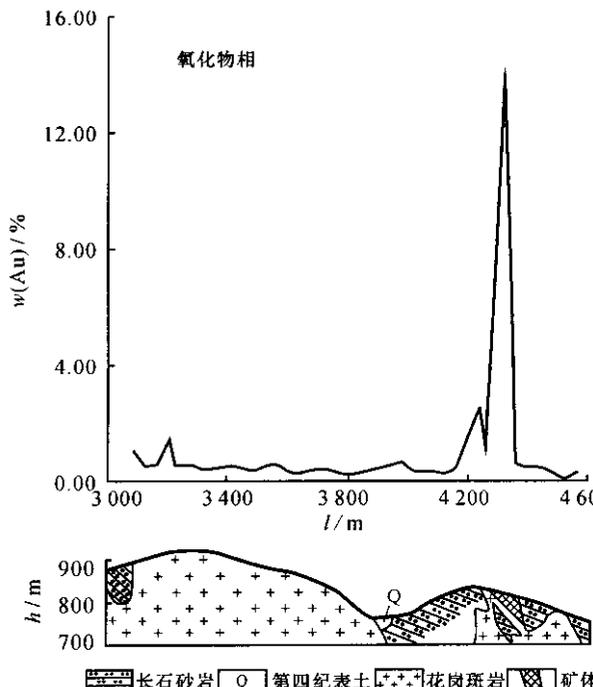


图 6 虎拉林金矿 76 线铁锰氧化物结合相异常剖面

Fig. 6 Cross-Section of Occluded Gold in Iron and Manganese Oxides at Line 76 in Hulalin Gold Deposit

异常非常明显地出现在矿体上方。

由于土壤中的氧化物在整个土壤中所占的比例非常有限,这部分氧化物对金属的吸附特性和找矿重点向带的转移,因此,土壤中的氧化物特别受到的关注。土壤中主要有铁、锰、铝、硅的氧化物及其水合物,这些氧化物中,对那些成土过程形成或成土后经氧化作用形成的矿物颗粒氧化膜的意义最大,而成土过程继承原生岩石或矿床的氧化矿物对找矿的意义不大。对于后生氧化物主要是无定形的氧化物,因为无定形物质是结构中原子的排序无周期性,即不产生 X 射线衍射谱的胶体物质,这种胶体物质具有极大的表面积和表面电荷,因此,具有对重金属离子的吸附特性。

3 结语

过去化探实验中,颗粒金由于其极好地延展性使样品加工时难以被磨碎。因此,粒度分布的不均匀造成取样和取子样的很大误差,影响到金全量分析的重现性和异常的可靠性,利用金的金属活动态测量法则可以有效避免这一问题。

应用金属活动态在高寒森林区寻找隐伏矿异常明显,效果好,其中,水提取金量最低,且异

常最不明显。其他几个相态金量较高,并且异常显著。但由于有机质在自然环境中极端复杂,除了腐殖酸和富里酸外,还含有大量动植物分解的产物等,所以有时测试结果有可能会不稳定。粘土吸附态的异常含量与氧化物吸附态的异常含量相对较高,几乎是水提取态异常值的 2 倍,矿致异常也非常显著,是高寒森林景观区寻找隐伏金矿的有效提取相态。

总之,在这种高寒森林区,使用金的活动态测量应该可以有效地发现异常,但应注意排除过多有机杂质在提取过程中的影响。

[参 考 文 献]

- [1] 王学求,程志中. 元素活动态测量技术的发展及其意义[J]. 国外地质勘探技术,1996(4):17-22.
- [2] 王学求. 颗粒金的分布及其变化规律的研究[J]. 地球物理地球化学研究所所刊,1994(6):17-21.
- [3] XIE Xue-jin, WANG Xue-qiu. Geochemical Exploration for Gold: a New Approach to an Old Problem[J]. Geochem Explor, 1991, 40: 25-48.
- [4] 范宏瑞,李兆麟. 金在表生作用中的富集模拟实验及地球化学意义[J]. 黄金,1991,12(1):12-15.
- [5] 王学求. 寻找和识别隐伏大型特大型矿床的勘查地球化学理论与应用[J]. 物探与化探,1998,22(2):81-89.
- [6] Man A W, Birrell R D, Gay L M, et al. Application of the Mobile Metal Ion Technique to Routine Geochemical Exploration[J]. Geochem Explor, 1995, 61: 87-102.
- [7] 谢学锦. 用新观念与新技术寻找巨型矿床[J]. 科学中国人, 1995(5):4-9.
- [8] 卢荫麻,白金峰. 元素活动态测量的分析方法[J]. 物探与化探,1998,24(1):28-33.
- [9] 龚美菱. 相态分析与地质找矿[M]. 北京:地质出版社, 1994.
- [10] 王崇云. 地球化学找矿基础[M]. 北京:地质出版社,1987.