

硫阴离子^{*} 气化测定 及其在找矿中的应用

孙祥利

赋存于地壳中的金属硫化物,都是由金属阳离子和 S^{2-} 所组成。因此, S^{2-} 是硫化矿床中含量最丰富的组分。当岩浆侵入沉积岩或沉积岩受热液影响时,硫在岩体和沉积岩中,都将发生再分配。所以,金属硫化矿床的形成过程也是内生(岩浆岩)和外生(围岩)介质中硫的再分配过程。其结果不但在局部地段中形成了一定规模的富集体(即硫化矿体),同时在其毗邻的或较远的围岩中也形成原背景高的亚富集带(即硫化物晕)。硫的再分配过程中,不但受矿液(或热液)性质、围岩成分、金属元素性质等因素的影

子,地电场如发生大的变化将是地震的先兆。雷诺塔曾把这种地电场变化解释为是与地震有联系的机电现象产生的。需要作些野外实验来确定,在中级地震时是不是伴随有大的电场变化,这个方法可不可以用作地震的指示器。如果是这样,那末在薄弱地带或是在可能为地震震中的附近的石英岩上连续地监测电场的变化,可能会有助于地震预报。由于西隆位于地震活动地区,可以在这个地区用来预测大地震;在微地震和中级地震频繁发生的地区,测量自电场是有价值的。

水库漏水 奥格尔维等观察到,利用在水库底上测得的电位分布图形可以找出漏水地点。这一方法在印度东北部很有用,因为那里修建了一些水电站的蓄水库,漏水可能是一个大问题。

导体上的自电异常 佐藤和莫内证明石墨的最大电位是-780毫伏。但是在实际野外条件下,观测到更大的电位差。部份原因可能是附加有机电电位的影响,特别是当机电电位中心在导电矿化岩石露头附近时,就有这种情况。机电电位有沿导体走向和倾斜方向分布的趋势,因而使深部导体产生的电化学位的分布图象发生改变。

响,而且还明显地受成矿阶段(或蚀变阶段)的等温线的影响。所以,硫化物晕与矿体在空间关系上,往往于矿体上盘更为发育。硫的这些重要性质,对于地球化学勘查硫化矿床来说,是一种十分重要的特征。

在地球化学找矿工作中,利用硫总量作为寻找硫化矿床的指示元素的工作,在国内外已有一些研究,资料证明它在岩石地球化学勘查中的有效性。如我国富家坞、多宝山,美国克拉马祖,加拿大海兰谷等斑岩铜矿床中,以硫作指示,均有一定效果。但由于采用了全硫,方法就比较繁杂,工效低、成本高、普及性差,并且由于完全提取样品中的硫,使背景值增高,从而降低了异常的衬度,减弱了分辨力。

用硫作指示的另一手段是测定次生介质(如水或水系沉积物中的硫酸根。这种方法

* 硫阴离子,系指硫化物、硫氢络合物中的 S^{2-} 及 HS^- 两种硫阴离子,为了读写方便,文中一律以 S^{2-} 表示。

钻井中的强大自电异常 在钻孔中偶尔见到强大的负电位,也可以解释为是导体中的机电电位作用,导体构成了地面上机电电位中心与地下岩层之间的连通关系。

结 论

在砂质岩石山头上观测到的机电电位是探寻硫化矿的干扰因素,因为在初始工作阶段,很难分辨电位的类型。在大多数情况下,研究自电剖面的形态与地面形态间的关系,对确定这类干扰因素是有帮助的。但是在某些情况下,应该用地质踏勘的方法或别的物探方法来分辨这种模棱两可的性质。我们知道,激发极化现象产生的机理为机电电位效应的机理有点类似,但在西隆附近的探测过程中,没有观测到这样乱真的充电率异常。

在印度北部,机电电位对检查水电站水库的漏水能提供有价值的材料。自电随时间变化的图象作为先兆,对预报地震是有用的。

贝庚译自:《Geoexploration》,
1981, Vol.18, No.4, P.311~320

作者:P.N.纳雅克

提出较早,但目前应用并不普遍。其原因除测定灵敏度较低外,还在于硫酸盐的远程迁移性和次生介质中背景较高,使异常的置信度和衬度都较低。

为了提高异常衬度和能在更多介质中普及应用,本文提出用冷提取法气化测定介质中的 S^{2-} 作为找矿指示的方案。

硫阴离子气化测定的找矿原理

一、选择测定 S^{2-} 的基本依据

作为地球化学找矿方法来说,正确选择指示元素是能否达到良好效果的关键之一,而如向正确运用元素的相态规律进行选择测定,又是利用好所选指示元素的重要环节。对于硫来说,它是一种多价态元素,在不同介质和不同环境条件下,可以呈现 $S^{2-} \sim S^{0+}$ 等数种价态的含硫化合物。对于硫的一些相态研究,可以更确切地了解该化合物形成时的环境和介质。然而,在大量的普查找矿工作中,不可能使多种相态一一获得测定,而仅能选择分析方法简单、测定快速、灵敏度高、选择性好、能获得异常衬度高的组分作为基本分析项目。本文所推荐的组分是硫化物相中的 S^{2-} 。选用基本依据如下:

1. 测定 S^{2-} 具有较为简单、快速、灵敏度高的分析方法,运用冷提取法,可完成现场测定;

2. S^{2-} 与硫化矿体中的硫具有同类价态,具有直接性;

3. 硫化矿床在经受次生变迁中,硫化矿物在酸度适当时,能分解出 H_2S 气体,当 H_2S 气体在向上运移过程中,能被上层介质(如土壤、水)所吸收固定,形成气或次生硫化物晕,或为探测下伏矿体的找矿信息。

4. S^{2-} 在次生介质中的背景,远比全硫或六价硫低,因此用 S^{2-} 作指示,能抑制围岩的影响和次生条件下形成的或运积物中所夹带的硫酸盐之背景影响,提高异常衬度。

二、气化测定和冷提取技术的应用

据有关土壤中游离态气体的分析资料表明,绝大多数土壤中未能检出 H_2S 气体的异常,这是和 H_2S 气体的性质有关。有资料认为土壤(特别是潮湿土壤),水和微生物都是 H_2S 气体的良好吸附剂。吸附后的状态,可以估计为除生成次生硫化物外,尚有较多

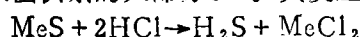
的 H_2S 被土壤中氧化物所氧化,形成稳定硫酸盐。因此,当上覆土壤有一定厚度时,特别是处于大气氧充足的表层土壤中,就很难发现游离态的 H_2S 的存在。其所形成的次生硫化物则比 H_2S 气体要稳定得多,我们做的模拟实验中也是如此:即使在干燥的土壤条件下,也对 H_2S 气体有极强的固着作用*。

实验结果表明:

1. 土壤对于 H_2S 气体有极强的固着作用,其固着的量与所透过的土壤厚度成正比。

2. 土壤对于 H_2S 气体的固着作用,即使发生不久,也无法使用物理方法使其解脱,而加HCl使气化后可使大部分被固着的 H_2S 重新再生。

根据实验,当土壤固着有 H_2S 气体或存在硫化物时,采用直接抽气法测定 H_2S ,则效果甚差。但加酸气化可使被固着的 H_2S 或已经生成的硫化物中之 S^{2-} 再生为 H_2S 而被检出。在条件适当时,土壤可以成为 S^{2-} 的富集剂,使 S^{2-} 得到积累,通过加酸气化可取出积累的大部分 S^{2-} 。其反应如下:



(Me为二价金属元素代号,下同)

该过程我们称为气化。

气化测定技术的应用,使 S^{2-} 的测定方法简化。硫化物在酸中的溶解度是和酸度的大小及温度高低大致成正比关系。用浓酸和热熔法可以分解出硫化物中更多的 S^{2-} 。但是过多地溶出 S^{2-} 将会使背景增高,相对使异常衬度降低,在地球化学找矿工作中,采用部分提取或选择性提取,往往比全提取所获异常更明显。特别是对于地壳中分布较广、浓集系数较小的一些元素更是如此。在 S^{2-} 的测定中选用冷提取技术,是鉴于运积物中往往夹带有难溶硫化物,而硫化矿带中则是难溶和易溶两者均有。用稀酸冷提取,可以更好地抑制背景,提高异常衬度。故在气化测定的同时,采用了冷提取技术。

工 作 效 果

硫阴离子气化测定方法,自1977年以来,已在7省市的27个矿点上进行了剖面性

* 土壤对于 H_2S 的固定作用,是属于物理作用还是化学作用,尚不清楚,所以这里用了“固着作用”。

试验和面积性试验生产,有效率达84%以上。现选择一些有代表性的矿点简述于后。

一、厚运积层覆盖的矿点

上海张埭百家村夕卡岩型铁铜矿(图1~3):矿体主要产于花岗闪长岩与变质角岩接触交代的夕卡岩中,部分产于角岩层间大理岩带中,产状较陡。矿体埋深160~500

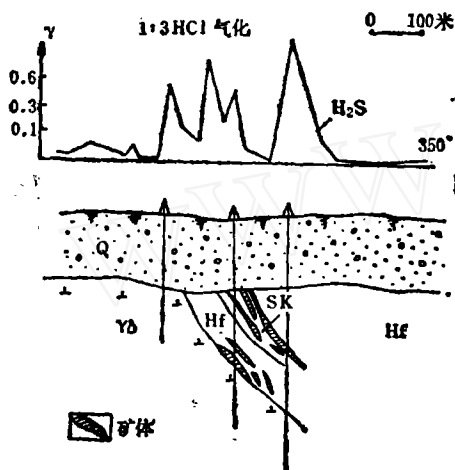


图1 百家村IV剖面壤中 H_2S 剖面图
Q—第四系; Hf—角岩化片岩; Yb—花岗闪长岩;
SK—夕卡岩

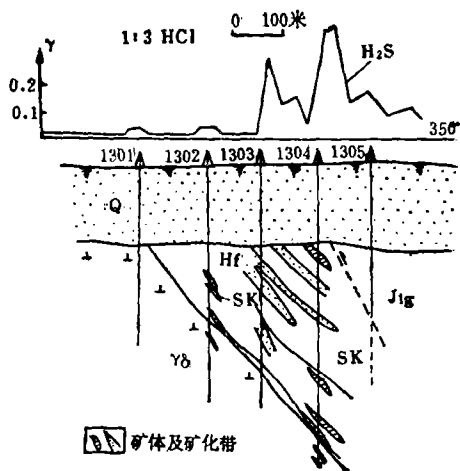


图2 百家村13线壤中 H_2S 异常验证剖面图
 J_{1g} —侏罗系砂页岩(其他图例同图1)

米,由东向西倾伏,走向近东西,西部接触带向南弧伸。已知矿在5线以东,西部情况不明,地表全部为厚达140~160米运积层复盖,种植水稻和蔬菜。在测区布设剖面4条(图3),经测定后在5~4线所居矿带上

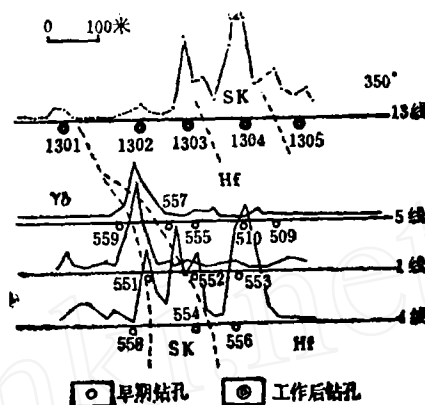


图3 百家村矿段壤中 S^{2-} 平面剖图

SK—浅部含铜夕卡岩投影位置(其他图例同图1)

方有明显的 S^{2-} 异常,至13线时 S^{2-} 异常在延伸带极弱,但于西北部出现一双峰异常,且具一定范围,当时推断,可能为多层矿体所引起。一年后,经钻探揭露证实。

二、厚岩层覆盖的矿点

湖南康家湾铅锌矿(图4、5):矿体主要沿康家湾倒转背斜轴部两翼产出,东翼较富。赋矿层位主要为茅口组硅质灰岩。矿液交代与含钙量有关,当岩层中含钙量不定时,矿液就分散地沿层间或裂隙交代。矿带受 $F_{2,2}$ 断裂控制。矿带由南向北抬起,南深北浅。矿带的围岩均被白垩系红层覆盖,厚

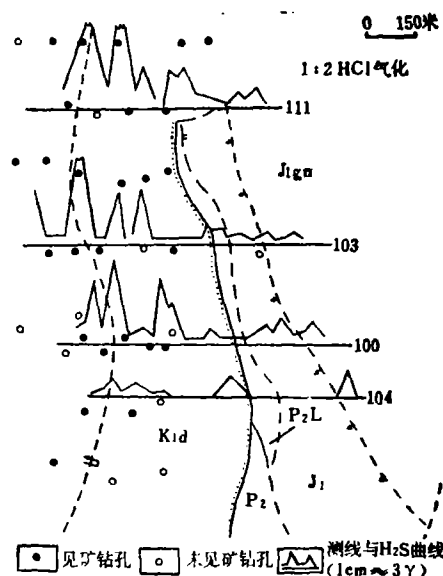


图4 康家湾铅锌矿区地表
壤中 H_2S 平面剖图

K_{1d} —白垩系红层; J_{1gn} —侏罗系茅口群;
 P_{2L} —二叠系乐平组

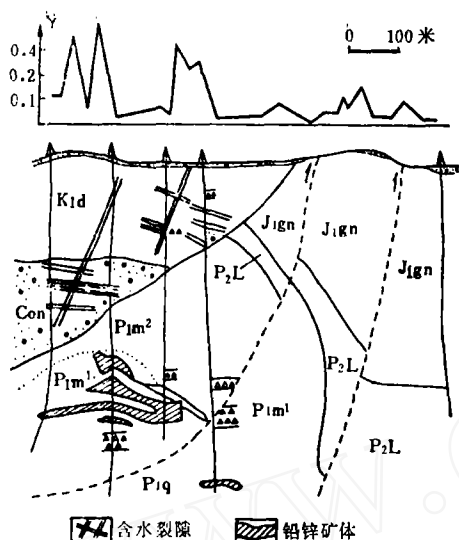


图5 康家湾铅锌矿某线
壤中H₂S剖面图

Con—砾岩, P_{1m}—二迭系茅口组,
P_{1q}—二迭系栖霞组 (其他图例同图4)

度在图5所反映的剖面中为350米。该区共布设剖面6条,在矿带上部地表壤中有明显的S²⁻异常存在,且呈南弱北强的趋势,外围岩层接触面及煤系地层中异常均较弱。

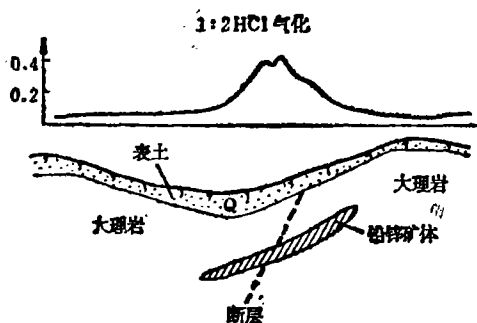


图6 青城子铅锌矿某线
壤中H₂S剖面图
据辽宁冶金103队

三、热液型铅锌矿

辽宁青城子铅锌矿(图6):矿体主要产于大理岩层间破碎带,地表无次生晕异常。103队用次生晕洞穴法测定S²⁻,所获异常与矿体对应良好。

四、金矿脉

图7为山东焦家金矿某线综合剖面图(H₂S系经加酸—1:3HCl气化),该区金矿体主要产于玲珑花岗岩与斜长角闪片麻岩

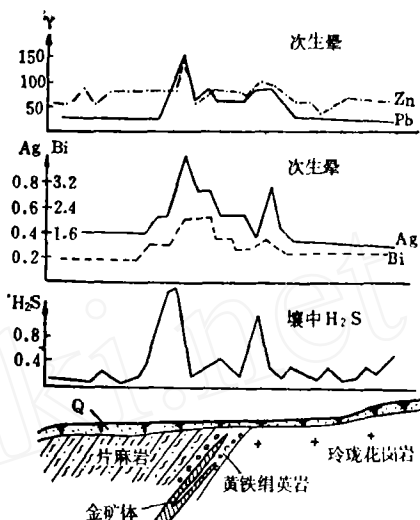


图7 焦家金矿某线综合剖面图
据山东冶金地质物探队

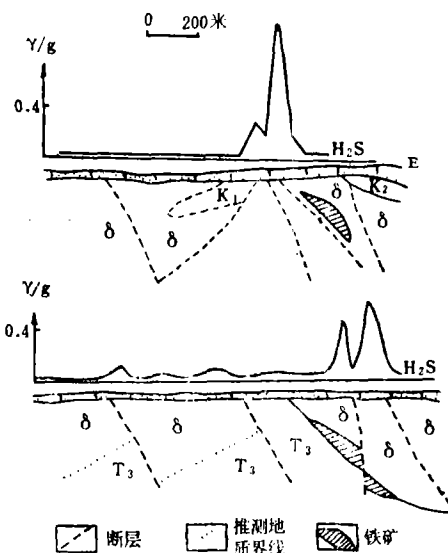


图8 其林山铁矿上部壤中H₂S含量
t₂—砂页岩, K₁—火山岩, K₂—红层, δ—闪长岩

接触带之黄铁绢英岩中。上盘为角闪片麻岩,表土为残坡积层,厚度不大。有Pb、Zn、Ag、Bi等元素的次生异常分布于矿脉两侧。经山东冶金地质物探队试用次生晕洞穴法测定S²⁻,发现S²⁻与次生晕异常吻合,异常系蚀变带引起,可作为找金的间接标志。

五、铁矿

图8所示为其林山赤铁矿上部壤中H₂S含量(1:3HCl气化)。该铁矿体产于闪长玢岩内的青龙群黄马青组(T₂)砂页岩之

捕虏体的接触部位,受接触破碎带及各种裂隙所控制。产状平缓呈似层状或不规则脉状产出。矿带中局部含硫高达3.92% (围岩和界外矿未分析硫),成矿后断裂发育,成矿围岩被白垩系红层覆盖,上覆第四系表土,厚度约20~30米。经次生晕洞穴法测定,在矿体上部表土中有明显 S^{2-} 异常。

关于异常成因的讨论

S^{2-} 气化测定所获异常的 解释,目前理论和经验都不成熟,现就个人的认识,提出几点意见,与同志们共同讨论。在异常解释方面,似应根据测定介质的性质分别进行解释,介质的分类和异常的成因可做如下考虑:

一、残坡积层中的异常

在残坡积层中的 S^{2-} 异常,一般可认为有三种情况:

1.与金属元素的次生晕异常重合,此类异常常产于矿化体离地表较浅处,异常带内土壤中含有原生矿物颗粒或样品本身就是矿化带的母质层,是残积层为主的现象。

2.与金属元素异常有偏离,偏离位置是处于下坡低凹地段。这种异常主要发育于坡积层中。 S^{2-} 异常的形成 主要与地表水、壤中水的溶解搬运作用有关。低凹潮湿是 S^{2-} 形成和保存的重要条件。此类异常通常有一定的位移,在矿化带出露地表,氧化程度较高的矿带(如铁帽)上经常出现。即在铁帽上部无异常或很弱,而位于其下坡的低凹地段,异常值明显上升。

3.与金属元素异常有重叠亦存在偏离,此种情况一般可认为是以上两种成因的综合结果。

二、运积层中的异常

在基岩、矿体或上覆的残、坡积物被运积层覆盖后,金属元素的异常一般被掩盖。而 S^{2-} 异常往往能够存在。

有以下几种可能:

1.硫元素是硫化矿床中含量最为丰富的成阴离子元素,就矿物分解后所释出的离子总数来看,比金属离子总数还多。同时在硫化矿物分解后,作为主要金属元素的铁,经常以 F_2O_3 的形式存在于矿化氧化带中,而其中的硫就得以解脱,使氧化带水液中含硫量极为丰富,其中也包含有 S^{2-} 和 H_2S 及其络合物离子。

2.被掩盖的矿体氧化带之水溶液中,积聚了浓度差的扩散作用,压力差的渗滤作用及壤中水的升降作用,可以向土壤表部迁移。其迁移形式可能是水溶性金属络离子,如 $Me(HS)_3^-$, MeS_2^{2-} , $HMeS_3^-$ 等(考虑到铁在水液中的大量存在, Me^{2+} 包含 Fe^{2+} 成分在内)。

3.电化场的作用。硫化矿床在遭氧化侵蚀过程中,不但在矿物间产生不同的似电极电位,而且整个矿体或矿带能够形成自然电场,使矿带上部出现负电位带,如图9^[6],即日本上野野地区某矿上部垂向电位值分布情况:矿体上部的这种负电场是土壤中 S^{2-} 形成和保存的良好条件。

4.气态物质的影响。气态物质对 S^{2-} 异常的发育和形成大致有三种:

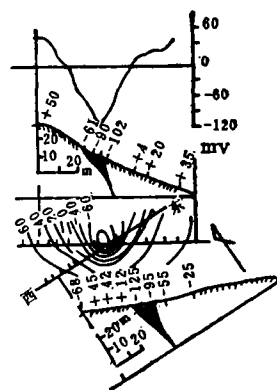
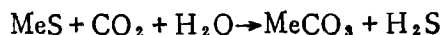


图9 矿床上地表及浅井中自然电位分布实例

(1)直接由 H_2S 气体扩散、迁移后形成的异常*。岩石壳中 H_2S 气体产生来源有二,即:

①硫化矿体在酸性地下水的作用下,分解的 H_2S 。式如



②来自岩层深部的类火山气体中夹带的 H_2S 气体。

这两种成因的气体,通过断裂及裂隙层间面等破碎空间一通道,又向表土中迁散,迁散的初期, H_2S 气体将被上覆土壤大量吸收而固定。但随着作用的不断进行,吸附带

*这一小节所说 H_2S 气体,指来自岩石圈中的 H_2S 气体,土壤中的再生 H_2S 气体不在这一节中讨论。

中 S^{2-} 浓度不断增加,使吸附带饱和,吸附圈加大,形成了气晕成因的异常。

(2)在还原性、惰性气体影响下,间接形成的异常。

据资料^[1]认为,岩石圈的深部,因受热变质营力的影响,除排出 H_2S 气体外,尚有下列气体产生和排出,如 CO , CO_2 , H_2 , N_2 , O_2 , CH_4 , Ar , He , HF , Cl_2 , NH_3 等,这些气体多是还原性和惰性的,其中的 CO , CO_2 , H_2 , N_2 , CH_4 , Ar , He 等,对成晕的影响是促进介质环境的还原和硫化物形成。惰性气体虽不影响介质环境的变化,但它们对 H_2S 及还原气体的迁移起屏蔽和保护作用。这里应特别提出的是碳化氢气体的重要作用, CH_4 气体除了对 H_2S 气体的迁移起保护作用外,还在于它能促进表生带有机性反映的发生,其结果使介质中的 Eh 值降低,从而促进 S^{2-} 的形成。图10是日本地球化学工作者测定的地下水之 Eh 值

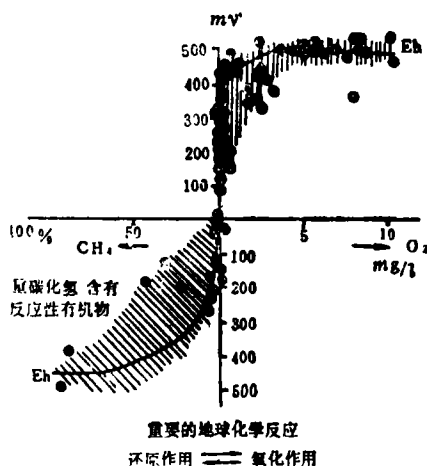


图10 溶解氧、碳化氢与地下水的 Eh 间的关系

与溶解氧、碳化氢含量的关系^[1]。从中可见,当有足够量的碳化氢时,地下水的 Eh 值可降至很低。因此 S^{2-} 的大量形成便成为可能。这是一种特殊的间接关系。它的特点是:成晕物质硫,可来自与矿体有关的,也可来自与矿体无关的硫。这种 S^{2-} 异常与矿体和构造带虽在物质来源上不一定有关,但其空间位置上关系十分密切。

(3)酸性气体和氧化性气体的影响。

酸性气体由深部向矿带迁移时,可增加硫化矿带的溶解侵蚀的速度,同时也增加了 H_2S 气体从液内排出的数量,对 S^{2-} 异常的

形成和迁移有促进作用。但氧化性气体对 S^{2-} 异常的形成起破坏作用。

四、关于一些无效点的分析

从试验结果来看,有16%效果不明显或无效。我们认为,这可能与下列情况有关:

1.覆盖层太薄或破碎,洞穴无法打到预定深度(40~50cm),勉强工作则出现漏气。

2.由于试验剖面穿过氧化程度很高的矿体部位,或表层极为干旱,使 S^{2-} 无法保存。如当剖面通过铁帽时,往往无异常出现。

3.矿体隐伏于致密围岩下部,且产状较缓,构造破碎不发育,使 S^{2-} 异常无法形成。

4.表土为后来再造,破坏了原始性,使 S^{2-} 异常被掩盖。

5.工作方法不当,如气化剂浓度偏低, $Pb(Ac)_2$ 滤纸反应灵敏度低,气路漏气等。

结 束 语

一、用 S^{2-} 气化测定法,可对岩石、土壤(水及水系底沉积物)等介质中的酸溶性硫化物进行快速测定。为在上述介质中检出 S^{2-} 异常提供了装置简易、测定快速、成本低廉、灵敏度高的分析方法及仪器。

二、据多数试验点的效果看,这一方法用于硫化矿床(或含硫的他种矿床)的普查找矿中是有效的。特别是在运积物覆盖层中,比常规次生晕方法有显著长处。

三、本法应用于岩石地球化学测量中,效果也是明显的,除了可以快速圈定富硫地段外,与金属元素的异常相结合,可以提供异常的成因解释资料。

四、本法对隐伏岩体和构造亦有反应。

本文选用的资料素材,除笔者与江苏地质314队气测且专司式试验资料外,还有辽宁103队、山东冶金地质物探队、安徽811队等试验资料。

参 考 文 献

- (1) A.A. 萨乌科夫, 地球化学, 地质出版社, 1955
- (2) C.C. 斯米尔诺夫, 硫化矿床氧化带, 地质出版社, 1955
- (3) B.B. 涅克立契夫, 普通地质学, 高等教育出版社, 1957
- (4) 于天仁等, 土壤的理化性质及其研究方法, 科学出版社, 1976
- (5) 中国医学科学院卫生研究所, 空气中有害气体测定方法, 人民卫生出版社, 1974
- (6) 中国科技情报研究所, 物探、化探快报, 1984, 第18期