热释卤素找矿方法

田 俊 杰

（冶金部物探公司）

热释卤素找矿方法试验研究在滨海冲积平原区，温暖潮湿和干旱的残积物、冲积物覆盖区，以及干旱草原和戈壁残山区的不同种类矿床上，均获清晰的异常。证明该方法在第四系覆盖区找盲矿、隐伏矿或查明断裂构造效果明显。

关键词：卤素；热释法；后生异常；吸附态卤素

方法基本原理

卤素的物理—化学性质决定了其可在矿体外围形成分散晕。在自然界，氟不能出现正价态和自然元素，而呈F^{1-}状态，F_2气体分子只有在电解作用下才能形成；氯主要呈Cl^{1-}态，氧化条件下可形成Cl_2；溴、碘的主要价态为Br^{1-}和I^{1-}，可氧化为自然元素。在内生成矿作用过程中，氟、氯可形成独立矿物或呈类质同像存在于其他矿物中。卤素，特别是氟、氯常与金属成矿元素呈化合物或络合物形式迁移，对金属元素从岩浆中分离出来或在热液中搬运起着重要作用。金属元素沉淀后有部分卤素可继续运移，在矿体外围形成卤素晕。矿石、蚀变围岩、气液包裹体的成分研究表明，在成矿作用各阶段的产物中都有卤素存在，因此，卤素可作为矿产普查的有效指示元素。

卤素及其化合物具有较强的迁移能力，在后生地球化学作用过程中，当来自下部矿体的卤素活化转移到第四系覆盖层时，能被土壤吸附产生相对富集，形成矿体的后生异常。地球化学作用过程中，元素的析出顺序与熔点降低的顺序相一致，热力条件的改变能直接影响元素的活动性。热释卤素测量就是通过改变卤素的热力性质，使表土层中的后生吸附态卤素释出并测定其含量，从而发现吸附态卤素异常，达到找矿的目的。

应用卤素作为普查找矿的探途指示早已引起人们的注意，我国的一些地球化学工作者利用卤素找矿的研究工作已取得一定成效。这些研究工作基本上是以卤素原生晕或次生晕的研究为基础，测定的是卤素在样品中的全量。当矿体上覆岩石或土壤含卤族元素普遍较高时，则后生异常易被掩饰，在外来运积物覆盖区则更难以奏效。而热释卤素方法可用于各种类型覆盖区的找矿，并具简便快速的特点。

工作方法

（一）样品采集及加工

野外采样与次生晕方法相同，由于所采样品为第四系冲积、洪积、风积或残、坡积物等，不需破碎加工，同时也应避免破碎加工过程产生高温对吸附态卤素造成逸失。将样品自然风干后取100或120目的样品作分析用。试验表明，采样层位对热释结果影响不大，一般可取B层样。但在面积性生产中，仍应首先进行层位和粒度试验。

（二）样品分析测定

1．热释卤素　称取0.5～1.0克（视卤素含量高低确定统一样量）样品放入瓷舟，将其置入电热炉的石英管中，使炉内温度保持恒定，各样品加热时间相同。加热过程中

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

开启大气采样器，把石英管中的气体连续抽出并流经吸收液——蒸馏水，此吸收液即为待测样液。吸附液体积为8ml，加入2ml的TISAB总离子强度调节缓冲液和0.1%溴甲酚紫指示剂2滴。此时待测液总离子强度为2，pH值为5。

2．*卤素含量测定* 采用直接电位法的工作曲线法，用离子选择性电极和数字电压表（或离子计）测量样品溶液中因卤素离子浓度（活度）不同而引起的电位差异，根据所测电位数在工作曲线上查得卤素含量。计算公式为：

$$x=\frac{V_{测}\cdot V_{吸}}{G\cdot V_{分}}\times C$$

其中：x——卤素含量（ppm）；C——工作曲线上查得的卤素含量（ppm/ml）；G——样品重量（g）；$V_{吸}$——吸收液总体积（ml）；$V_{测}$——测定液体积（ml）；$V_{分}$——分取液体积（ml）。实际工作中可简化为：

$$x=C\cdot V/G$$

其中V是样品吸收液与TISAB体积之和。

3．*制备工作曲线* 吸取每ml含1.0、1.5、10、100、1000 μgF；0.02、0.10、0.20、1.25μgBr；0.005、0.05、1.00、3.00、5.00μgI；10、50、100、1000μg Cl的标准液各1ml，分别加入比色管中，加TISAB溶液2ml，溴甲酚紫指示剂2滴，用蒸馏水稀释至10ml，分别用F、Br、I、Cl电极测其电位，以所得电位为纵坐标，以含量为横坐标在单对数纸上分别绘制F、Br、I、Cl的工作曲线，由此可查得样品中吸附态卤素含量。

4．*热释温度的选择* 高温有可能引起卤素化合物的分解而释放卤素，应尽量避免，为了只获得吸附态卤素的含量，热释温度应尽量选低。热释温度试验表明，不同的土壤类型其吸附态卤素释出温度有异。如内蒙赛乌素金矿和广东厚婆坳锡铅锌矿区理想的热释温度分别是250和150℃，在此温度条件下能获得与矿化有关的热释卤素异常。一般情况下，110～250℃可满足要求，特殊情况应通过试验选择最佳热释温度。

5．*热释时间的确定* 时间选择应考虑效果和效率，即在最短热释时间内获得可靠的找矿信息。热释时间试验结果（图1）表明，恒温5分钟即可满足要求。

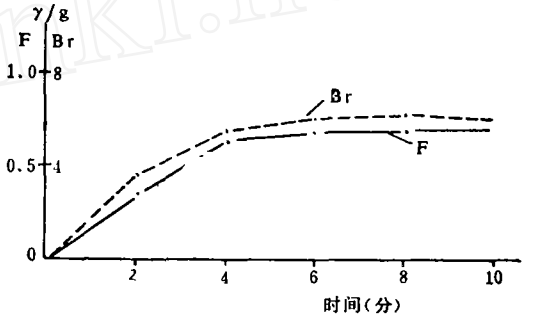

图 1 土壤热释卤素含量与时间关系

不同景观区的试验效果

我们在不同景观区的金、金银、铜、铜钼、铅锌、锡铅锌、铜镍、硫铁等17个矿区（点）作了热释卤素找矿方法试验。第四系覆盖类型有滨海冲积平原区的棕壤、黄棕壤或稻田土；温暖潮湿和干旱气候条件下的残坡积、冲积、洪积物覆盖区的黄壤、红壤、砖红壤等；干旱草原和戈壁残山区的荒漠土、风积砂土和风积风棱石等。各试验区的基本情况列于表中。湖南吊准岭、山东西由和苍上、菲律滨DIZON金矿外围等区的试验结果，因缺少相应的地质资料或尚无异常的验证结果而未列入。

（一）草原景观区

甘南老豆村金矿（点）和内蒙赛乌素金矿都位于草原区，气候干旱，第四系覆盖物多是荒漠土壤。

1．*内蒙赛乌素金矿* 矿区位于达尔扎复背斜的次一级背斜——哈拉忽鸡背斜中，属破碎带蚀变岩型金矿（可分出硫化物石英

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

脉型)。地层由一套片岩、千枚岩、石英岩、板岩、砂岩、大理岩组成。有硅化、黄铁矿化、碳酸盐化、绿泥石化、绢云母化等蚀变。区内断裂构造发育。局部有基岩出露。第四系覆盖主要是残坡积物、洪积物，厚0.3～10米，矿体埋深0.*n*～10余米，矿体产状较陡，延深不大。

土壤Au在矿脉和矿化石英脉上均有异常。二者不好区分；多元素直读光谱分析有的元素无异常，或有异常者又不反映矿体；全量F、Cl分析矿上无异常反映。热释F、Br、I则在矿脉上方呈现清晰、连续的异常。图2是试验剖面之一（该剖面Br异常较低）。重复测定和重分析有很好的重现性。据热释F、Br、I含量能区分矿体、矿化石英脉和无矿石英脉。

各试验点基本情况表

矿区（点）	矿体埋深（米）	第四系覆盖物及厚度（米）	元素含量（γ/g）						其他
			F		Br		I		
			背景	异常	背景	异常	背景	异常	
老豆村金矿点	5	草地 5	0.02	0.49～0.60	0.74	1.5～1.9	0.2		矿上F、Br异常清晰、连续
新城金矿	10～100	冲积砂质粘土8	4.0	8～14	2.5	5～11	3.5	7.2	矿体产状平缓，异常呈多峰状
赛乌素金矿	0.几～10	残坡积～洪积 0.3～10	0.4	0.8～30	5	10～30	0.4	0.8～8	矿上异常清晰、连续；无矿或矿化石英脉上无明显异常
银坑山金银矿	几十～300	残坡积～冲积 0.几～几	0.4	0.9～4.2	5.4	10～14			矿体和断层上部均有清晰的异常出现
百家村铜矿	200～250	层冲积（稻田）160	7.2		2.2	5～6.6	2.4	4.6～20	矿上有明显的Br、I异常，并有明显的Cl异常
撒岱沟门铜钼矿	几～几十	黄土、残坡积 2～10	2.0	22～34	0.6	1～2.2			矿体上部异常清晰、连续
黄山铜镍矿	0.几～100	风积风棱石等 1～10	1.0	2.0～3.4	3.0	7～15	1.3	2.6～3.2	异常清晰，利用F、Br异常可较准确地圈定矿化范围
栖霞铅锌矿	300	冲积5～40	1.3	3.2	0.6	2	0.6		F异常对矿体和断层有清晰反映
凡口铅锌矿	90～200	残坡积、冲积 10～50	0.02	0.76～1.2	1	2	0.2		含矿段上部有明显的F、Br异常
厚婆坳锡铅锌矿	几～100	残坡积、冲积红棕壤 3～6	0.5	1.1～1.75	0.3	0.6～1	0.2		矿体和断层上部有清晰的F、Br异常
五星锡矿	几～几十	冲积3～5	0.3	0.6～4.6	0.4		0.4		矿体产状平缓，矿体顶部F异常明显
东升庙硫铁矿	几十～几百	残坡积<0.5	0.90		2.1				无明显异常
BAGUIO金矿（菲）	几十～几百	残坡积等几～几十	1.0		0.2		0.1		无明显异常

2．*老豆村金矿点*　属高—中温热液金矿，区内大部分为草原所覆盖，覆盖层一般厚约5米，开展常规方法找矿有困难。图3是该区5线综合剖面图。Cu、Pb、Zn等12

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

个元素直读光谱分析及全量F在矿脉上方均无异常显示，而150℃土壤热释F在金矿脉上异常明显，且衬度大，异常宽50米左右，极大值为0.60γ/g。据该异常特征，推测已知矿脉右侧可能有掩埋金矿脉。

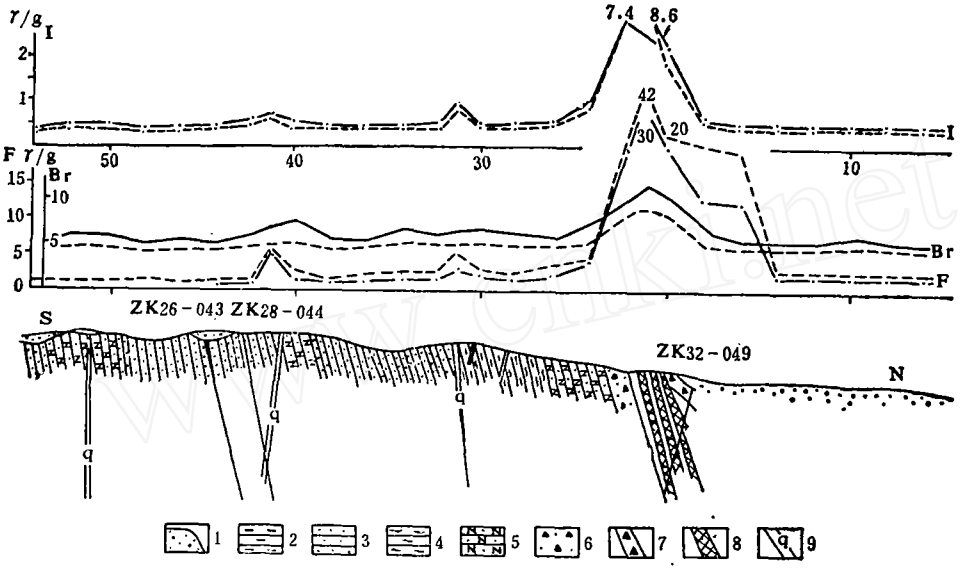

图 2　赛乌寮金矿4线土壤热释氟、溴、碘量分析对比

1—第四系堆积；2—炭质页岩；3—石英片岩；4—绿泥石片岩；5—长英质粒岩；6—碎裂岩；7—构造角砾岩；8—含金石英脉；9—石英脉

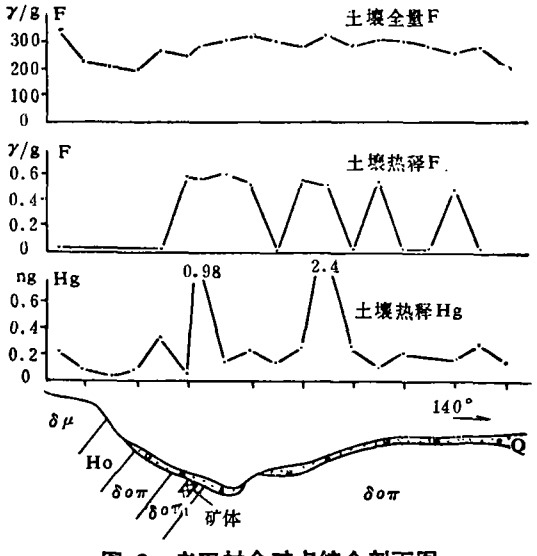

图 3　老豆村金矿点综合剖面图

Ho—角岩；δμ—石英闪长玢岩脉；δοπ—石英闪长斑岩；δοπ.—绿泥石化、碳酸盐化、高岭土化石英闪长斑岩

（二）滨海冲积物覆盖区

上海百家村铜矿和山东新城金矿，地处东部沿海平原，地势平坦，第四系冲积物覆盖层厚，土壤主要为棕壤、黄棕壤或稻田土，大部分为耕地。

百家村铜矿区全为第四系冲积层覆盖，厚140～180米，地层主要有泥盆系角岩、白云质大理岩，侏罗系长石石英砂岩。矿体赋存于花岗闪长岩与上述地层的接触带，为夕卡岩型铜矿。蚀变有夕卡岩化、绿泥石化、绢云母化、钾长石化、碳酸盐化等。在厚100余米的冲积层上发现了热释Cl、Br、I清晰异常（图4）与隐伏矿体相对应。

（三）冲积物、残坡积物覆盖区

江苏栖霞山铅锌矿、浙江银坑山金银矿、广东凡口铅锌矿、厚婆坳锡铅锌矿等矿区，第四系覆盖多以冲积物为主，发育有坡残积物，厚几～几十米，土壤多为黄壤、红壤、砖红壤。气候温暖潮湿，植被发育，矿上均有明显的土壤热释卤素异常。

广东厚婆坳锡铅锌矿位于军田—洋铁岭背斜的北东倾伏端，地层主要为三叠系—下侏罗统的一套海陆交互沉积物，有中、细粒

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

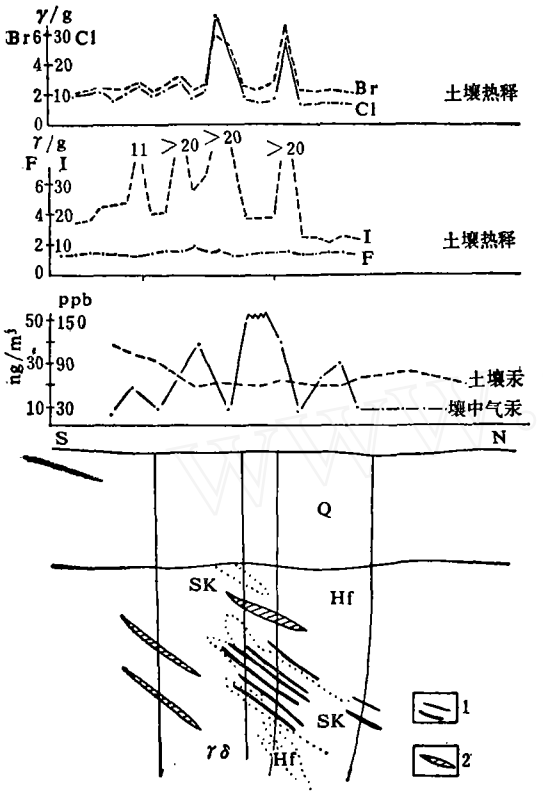

图 4 百家村铜矿5线热释卤素剖面图

Q—冲积物；Hf—斜长岩、斜长角岩；γδ—花岗闪长岩；SK—夕卡岩；1—铜矿体；2—钼矿体

石英砂岩、泥质粉砂岩，炭质页岩等。矿体赋存于黑云母花岗岩中，属中温热液矿床，区内断裂发育，以成矿前断裂为主。冲积物发育，厚者达40余米，一般20米左右。残坡积层一般厚3～6米。

物探磁法、电法及化探原、次生晕在该区找矿效果均不佳，但150℃土壤热释 F、Br有较好效果（图5）。矿体和断裂上方 F 异常清晰，Br也有明显异常。

（四）戈壁残山区

新疆黄山铜镍矿点地处戈壁残山区，大部分为风积风棱石或风积沙土覆盖，厚 1～10米。气候干旱，植物稀少。区内分布有中基性火山碎屑岩和闪长岩，初步查明矿化与闪长岩体关系密切。热释F、Br在铜镍矿体上方显示连续异常（图6）。

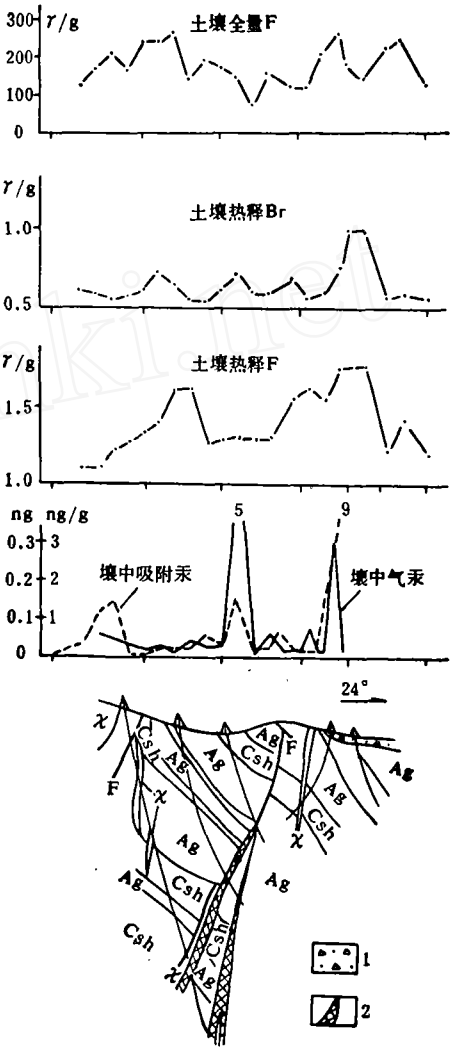

图 5 厚婆坳锡铅锌矿区15线热释卤素剖面图

1—残积坡积冲积层；2—锡铅锌矿体；Ag—中粒石英砂岩；Csh—泥质粉砂岩；χ—煌斑岩

结论与讨论

（一）热释卤素异常特征

近几年开展热释卤素测量试验表明，在金、金银、铜、铜钼、铅锌、锡铅锌、铜镍等矿床的上覆土壤层中，都能形成反映矿体的吸附态卤素异常，热释卤素法能有效地发现这些异常，并适用于冲积、洪积、风积、残积等各种第四系覆盖区。

1．不同地区或矿区的土壤热释卤素的

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

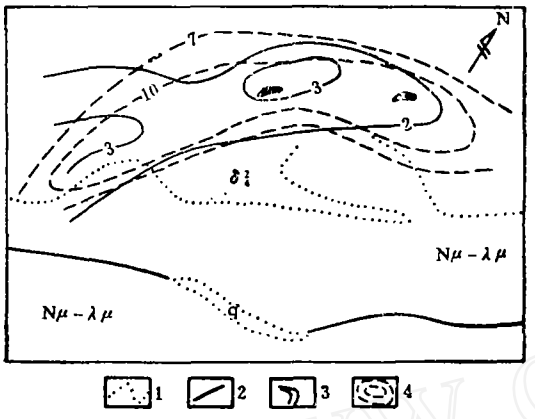

图 6 黄山138-144线土壤热释F、Br异常平面图

Nμ—λμ—中基性火山碎屑岩；δ_4^2—闪长岩；q—石英脉；1—地质界限；2—铜镍矿氧化带（工程揭露）；3—F等值线(γ/g)；4—Br等值线(γ/g)

背景值不同，其变化范围大致为：F0.02～7.2、Cln～$n\times10$、Br0.2～5、I0.1～3γ/g，F、Br、I的异常值变化也较大，一般在0.n～$n\times10$γ/g。故在对热释卤素异常意义的解释中，应重视不同地区的局部背景值。

2．在矿体和断裂上方发育的土壤释卤素异常，一般均清晰、连续、范围较大，衬度中等，仅少量异常衬度大。

3．热释卤素异常可反映埋深十几米乃至200余米的矿体，热释方法对冲积、洪积、风积、残坡积等各种类型的第四系覆盖区都有效果。

4．热释卤素异常一般形成于矿体垂直投影的上方，而倾斜矿体的汞气异常一般形成于矿体倾斜方向的前缘或断裂上方，所以当两种异常不重合时对推断矿体、断层的位置和埋深有重要参考意义。

5．试验结果表明，在某一具体矿区，往往不是四种卤族元素同时出现反映矿体或断裂的热释异常，也不必抱有四卤素异常具全的期望。因为成矿溶液中卤素原始丰度的不均一性，卤族元素在成矿溶液中的专属性，以及成矿介质的物理一化学条件不同等因素，决定了在同一矿区内只形成某一种或两种热释卤素异常。

（二）方法简便、快速、经济、数据可靠

1．与卤素全量分析的水蒸汽蒸馏法或高温熔解法相比，其测定溶液的体系简单，可有效地避免S、Ag、Mn、Cr、Al、Fe、V、Zr等离子的干扰；与冷提取方法相比，同样显示出其抗干扰的优越性，如以1：1的柠檬酸一磷酸氢二钠溶样，在测定液体积一定的条件下，卤素含量随提取液的增加而降低，故冷提取测定卤素也存在明显的干扰。

2．热释法测定液的体系简单，可达到较高的检出精度。F0.01γ/g，Cl1.0γ/g，Br0.05γ/g，I0.05γ/g。完全能满足化探找矿的要求。

3．重复测定和重复热释分析，重现性均很好，按化探样品分析要求，前者合格率一般可达到100%，后者一般在95%以上。图2是平行样品重复热释分析的结果。

（三）热释卤素测量与土壤研究

热释卤素测量的采样对象是土壤，而土壤与地质学、化学、微生物学等学科紧密相关，但从找矿角度出发对土壤开展综合研究目前尚很薄弱，这是某些矿体上方没有热释卤素异常不能得到充分解释的原因之一。

Halogen Heat Release Method for Ore Exploration

Tian Junjie

Experimental tests of halogen heat release method for searching ore deposits of different types in seashore alluvial plain, warm-moist or arid areas covered by eluvium, alluvium and talus materials, arid steppe and Gobi Desert residual mountainous areas, have discovered many distinct anomalies. This method has been demonstrated to be very effective in blind or concealed ore deposit exploration and fracture structure delineation.

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net