

水溶性氟测量在钨锡矿区的找矿效果

张 力

(桂林冶金地质学院)

作者应用水溶性偏提取技术,对不同地质样品作方法试验,确定出最佳分析方案。在对单矿物、岩石和土壤中水溶性氟进行系统测定的基础上,对广西珊瑚钨锡矿区的已知矿床和未知地段分别进行了水溶性氟找矿试验,取得了一定的地质效果。

关键词: 水溶性氟; 偏提取; 地球化学异常; 钨锡矿床

水溶性氟测试方法简介

1. 方法原理

(1) 氟的地球化学性质 氟是周期表所有元素中电负性最强的元素,化学性质最活泼;在化学物质中它永远呈负价状态与别的离子化合。氟在高温时搬运作用很强,低温时活动性大大降低,地表条件下没有挥发性。氟的这种地球化学特性决定了它在找矿中的重大地球化学意义。在岩浆及热液成矿作用中,氟是主要矿化剂元素之一,许多稀有及有色金属(Nb、Be、W、Sn等),均可与氟形成络合物迁移。此外,由于氟的挥发性及活动性较强,故在含矿岩体和矿床周围的岩石中可以形成氟的原生分散晕以及大量含氟的矿物包裹体。在表生作用中,特别是潮湿气候条件下,包含在岩石中的氟很易溶解并转移到土壤中,形成氟的次生分散晕。

(2) 水溶性氟的赋存状态

①岩石中水溶性氟的赋存状态:已有资料证明^[1],氟能与15种元素,包括在岩石、矿物中分布最广的元素Cu、Mg、Na、K、B、Al、Si等,化合形成氟化物。这些元素的氟化物为典型的离子化合物,除个别氟化物外,大部分都是易溶于水的。因此,在各种地质作用,特别是与W、Sn有关的成矿作用过程中,大量含氟的热液可以通过岩石

中的微裂隙和粒间空隙进入围岩,其中的氟离子与上述元素作用,以各种离子化合物的形式固定下来。同时,含氟热液还可以进入各种矿物中,以包裹体的形式存在。中科院贵阳地化所曾分析了石英中研磨浸出的氟,占石英中氟总量的7~56%,而石英是钨锡矿床中常见的矿物。因此,可以认为,只要成矿溶液中富含氟,在岩石中必定含有一定量的氟,并且一部分以易溶的离子化合物或氟离子的形式存在。

②土壤中水溶性氟的赋存状态:在表生作用过程中,岩石中的氟发生溶解,部分被地下水带走,部分可能被风化作用中形成的新矿物(粘土、伊利石等)吸附。表1是德国某地区一个花岗岩风化剖面中氟总量的变化情况^[2]。由表1可知,风化土壤中氟的含

风化花岗岩剖面中氟含量变化 表 1

样 品	样品中氟总量 (ppm)	
	剖面 1	剖面 2
新鲜花岗岩	860	95
距地表 5m处脆蚀变岩石	40	1
距地表 2m处碎粒岩石	30	1
距地表 1m处细粒岩石	30	0
距地表 0.3m处森林上	50	3

量决定于地质体中的原始含量。在距地表1~5m深度的范围内,氟强烈淋失,而在近地表含量又略增,风化后的氟量一般为原始氟

量的1~5%。

土壤中氟的存在形式前人已做过详细研究^[3], 认为可分为3种形式: 水溶性氟(主要指碱金属氟化物)、速溶氟(指被植物吸收的部分)和难溶性氟(氟化钙之类)。土壤中的水溶性氟具有最大的活动性, 其含量与下伏基岩中原始氟量密切相关, 是本文的研究对象。

由以上分析可知, 只要矿区原始成矿溶液中含有大量氟, 则矿区的岩石和土壤中一定有氟的易溶性化合物存在。我们可以利用偏提取的技术将易溶的氟溶解出来, 并测定其含量, 从而发现氟的离子分散晕, 最后达到强化异常和正确地解释、评价异常的目的。

2. 测试条件的选择

(1) 仪器及试剂

仪器: PXJ-1B型数字式离子计; 指示电极——氟离子选择性电极; 参比电极——饱和甘汞电极; WCJ-802型磁力搅拌器。

试剂: 氟标准溶液——称取优级纯氟化钠2.2101g溶于1000ml去离子水中, 配成1000μg/ml标准液, 再稀释成100μg/ml、10μg/ml的标液。总离子强度络合缓冲液(TISAB)——乙酸钠116g、硝酸钾97g、冰乙酸17ml、柠檬酸钠0.3g, 加去离子水至1000ml, 使pH=5.3。

(2) 土壤粒度试验 试验表明, 不同粒度的土壤中水溶性氟的含量变化不大, 随样品粒度的变细仅略有增加; 当粒度小于100目时, 氟的含量基本不变。为保证分析精度, 取-140目粒度作为分析粒度。

(3) 测试样品重量的选择 土壤中水溶性氟的含量很低。为达到氟电极灵敏度的要求, 以5g为基准作样品重量试验; 结果随着测试样品重量的增加氟的含量增大。当样重小于5g时, 则难以达到分析灵敏度。考虑到野外采样与加工的工作量, 确定试样重量为5g。

(4) 溶样搅拌时间 试验结果表明, 岩样搅拌5min以后再增加时间氟的溶出量无多大变化。土壤样搅拌时间从5min增至15min氟的溶出量略有增加, 15min后无变化。因此, 确定岩石样品和土壤样品的搅拌时间分别为5和15min。

3. 分析灵敏度与精密度

(1) 标准曲线 考虑到水溶性氟在岩石和土壤样中的含量差别, 作了两条标准曲线(表2中I、II)。与分析样品相同步骤, 采用连续加入法, 测定出一系列相应电位值。由于氟离子选择性电极与浓度的对数值呈直线关系, 故相关系数是以浓度的对数值计算的。

(2) 灵敏度 在本次选定的试验条件

不同含量范围的工作曲线

表 2

曲线类型	I 低含量范围工作曲线						II 高含量范围工作曲线					
溶液浓度(μg/mL)	0.015	0.025	0.05	0.10	0.25	0.50	0.15	0.25	1.00	2.50	6.50	8.50
相应的对数值	-1.824	-1.602	-1.301	-1.000	-0.602	-0.301	-0.824	-0.602	0.000	0.398	0.813	0.929
相应电位值(mV)	235	223	206	190	168	150	176	163	130	106	81	74
相关系数	$r = -0.99989$						$r = -0.99982$					
回归方程	$y = 10^{(2.411 - 0.018x)}$						$y = 10^{(2.214 - 0.017x)}$					

注: y为试液中氟离子含量(μg/ml); x为对应的电位值。

下, 电极检出的最低浓度为0.015μg/ml, 相对氟的克拉克值, 足以满足化探要求。在

称样量为5g、稀释体积为50ml、取清液10ml的分析条件下, 水溶性氟的相对检出

限为0.3ppm。对含量低于相对检出限的土壤样,采用增加称样量的方法提高分析灵敏度。

(3) 精密度 水溶性氟分析方法是一种偏量分析,属半定量方法(相对偏差 $\delta = (C_1 - C_2)/(C_1 + C_2) \times 100\% \leq 33\%$ 为合格^[4])。用本方法对同一样品进行12次测定,其值变化为1.0~1.1ppm,平均值为1.069ppm,平均相对偏差 $<1\%$,说明该方法测定精度很好。对10个样品进行分析测定重现性试验,平均相对偏差为1.17%。以上结果表明,此方法的精密度已达到定量分析误差要求。

4. 测试步骤

(1) 用扭力天平称取5g样品置于塑料烧杯中,加入50ml去离子水,用磁力搅拌器搅拌5min(土样15min),过夜澄清。

(2) 吸取溶样清液10ml于25ml的小烧杯中,加入TISAB10ml,放入搅拌子。

(3) 将清洗干净的电极(在去离子水中电位为260mV以上)插入样液中,在磁力搅拌下待电极达到平衡时读其电位值。

(4) 将得到的电位值代入表2的回归方程(视含量范围选I或II)。算出溶液中氟离子含量。

(5) 按 $F^- = V_{\text{测}} \cdot V_{\text{总}} / G \cdot V_{\text{分}} \cdot C = KC$ (ppm) 计算样品中氟离子含量。式中:
 $V_{\text{测}}$ ——测定溶液的总体积(ml); $V_{\text{总}}$ ——浸取溶液的总体积(ml); $V_{\text{分}}$ ——分取溶液的体积(ml); G ——称样重量(g); C ——从回归方程中得到的氟离子含量($\mu\text{g}/\text{ml}$)。

水溶性氟在广西珊瑚

钨锡矿区的找矿效果

1. 矿区地质概况

矿区地处桂东北钟山、贺县、昭平三县交界的钟山县境内。区域构造上恰处各主要

构造线的交汇部位,是成矿的有利区段。区内出露的地层主要为泥盆纪砂岩、页岩和碳酸盐岩。主要构造线的方向为北东,其中 F_1 、 F_3 等规模较大的断裂构造控制了矿区的主要构造格架。矿区西部是略呈东西向延长的穹隆构造;矿区中部是北东向旗岭背斜及一系列北西、北东向断裂;矿区东部为近南北向金鹅岭背斜及南北向断裂。盐田岭云英岩化细粒黑云母花岗岩是矿区唯一出露的岩体,地表出露面积仅0.14km²。岩体成矿元素丰度较高,W135、Sn210、F16000ppm,与本区W、Sn成矿关系密切^①。

矿区主要矿床类型有4种:即钨锡石英脉型矿床,产于长营岭及八步岭深部;钨铋萤石石英脉型矿床,分布于杉木冲及盐田岭北部;含钨铁角砾石英脉型矿床,分布于九华至八步岭一带;似层状锡多金属硫化物型矿床,主要产于盐田岭花岗岩外接触带,与那高岭组地层有关。上述矿床中以第一类规模最大。在几种不同类型的矿床中,均有萤石大量出现。根据前人资料,在矿区的所有地层和岩石中,氟为成矿蚀变过程中大量带入的元素,含量一般高于克拉克值3~4倍。

上述表明,珊瑚矿区的W、Sn成矿过程中,原始成矿溶液含有大量氟,这就为在该区应用水溶性氟找矿提供了前提条件。

2. 珊瑚矿区水溶性氟的地球化学特征

为了了解水溶性氟在矿物、岩石中的赋存特征、分布情况以及时空变化规律,选择长营岭钨锡石英脉型矿床为研究重点。实验中采用的单矿物样品,纯度均在98%以上,样品全部用玛瑙乳钵研磨到-180目再进行水溶性氟分析,测定结果表明:

(1) 水溶性氟普遍存在于同一矿化阶段的各种矿物中 长营岭矿床经历了4个矿

① 陈渤,广西珊瑚钨锡矿区成矿规律及成矿预测,1982年。

化阶段：第一阶段为萤石—黄玉—锡石—石英阶段；第二阶段为黑钨矿—锡石—石英阶段；第三阶段为硫化物—石英阶段；第四阶段为碳酸盐阶段。其中第二为本矿床的主要成矿阶段，具重要工业价值。125中段为长营岭矿床钨锡主要富集地段，其中50号脉为Ⅰ脉组主要矿脉之一。因此，我们选择了125中段50号脉第二矿化阶段的5种主要矿物进行水溶性氟测定。结果石英、锡石、黑钨矿、白云母、萤石中水溶性氟的含量分别为68、139、47、68、242ppm。其中萤石中含量最高，含量最低的是黑钨矿。

(2) 由成矿早期→晚期同种矿物中水溶性氟的含量减少 根据矿物的共生组合和矿脉间穿插关系，在长营岭矿床分别采集早期和晚期矿化阶段的石英测定了包裹体液相氟量（南京大学测定）和水溶性氟的含量。结果由早期→晚期，石英包裹体液相氟量为62和17ppm，石英中水溶性氟平均值分别为60和20ppm。由以上结果看出，不同的测试方法所得氟的含量相近，说明包裹体液相中的氟离子是水溶性氟的基本来源。

(3) 矿床垂向水溶性氟含量的变化与热液活动叠加有关 对长营岭矿床的175、125、75中段的近矿围岩以及52、32号脉的石英单矿物进行了水溶性氟的测定（图1）。

围岩和石英单矿物样水溶性氟的含量均在125中段最高，上、下两个中段较低。结合地质特征，125中段近矿围岩硅化现象比其他两个中段强烈。我们对3个中段52号脉的石英作包裹体爆裂法测定（图2）。结果表明，125中段石英样品的累计脉冲数（可以近似地代表单位体积中矿物包裹体的多少）明显地多于上、下两个中段。爆裂曲线特征显示出125中段有两期包裹体存在，其一起爆温度为300℃，是原生包裹体的形成温度，反映早期热液活动；另一期起爆温度为150℃，是次生包裹体的形成温度，反映后期热液活动。因此可以认为，125中段的近矿围岩和矿脉石英中水溶性氟含量增高与多次热液活动叠加有关。

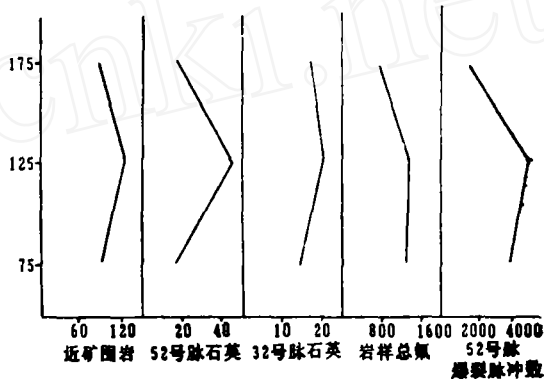


图1 不同中段围岩及石英中水溶性氟和爆裂脉冲数变化曲线

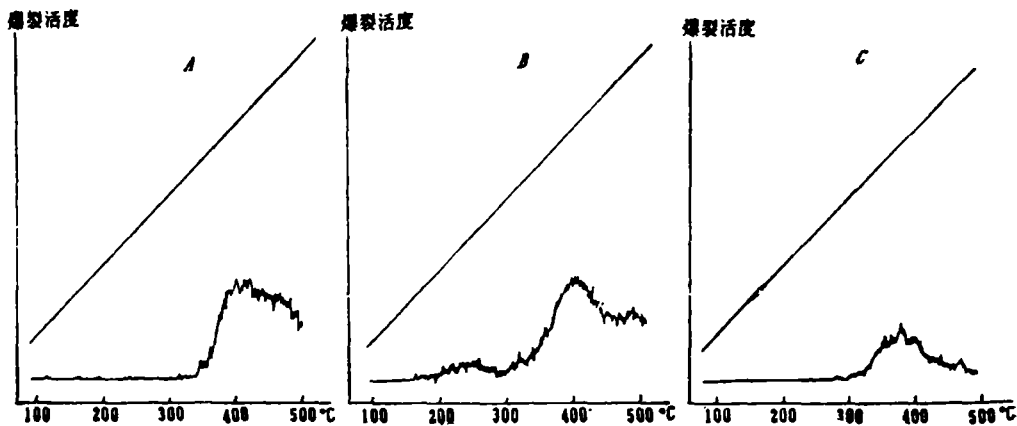


图2 75中段(A)、125中段(B)、175中段(C) 52号脉石英包裹体爆裂曲线

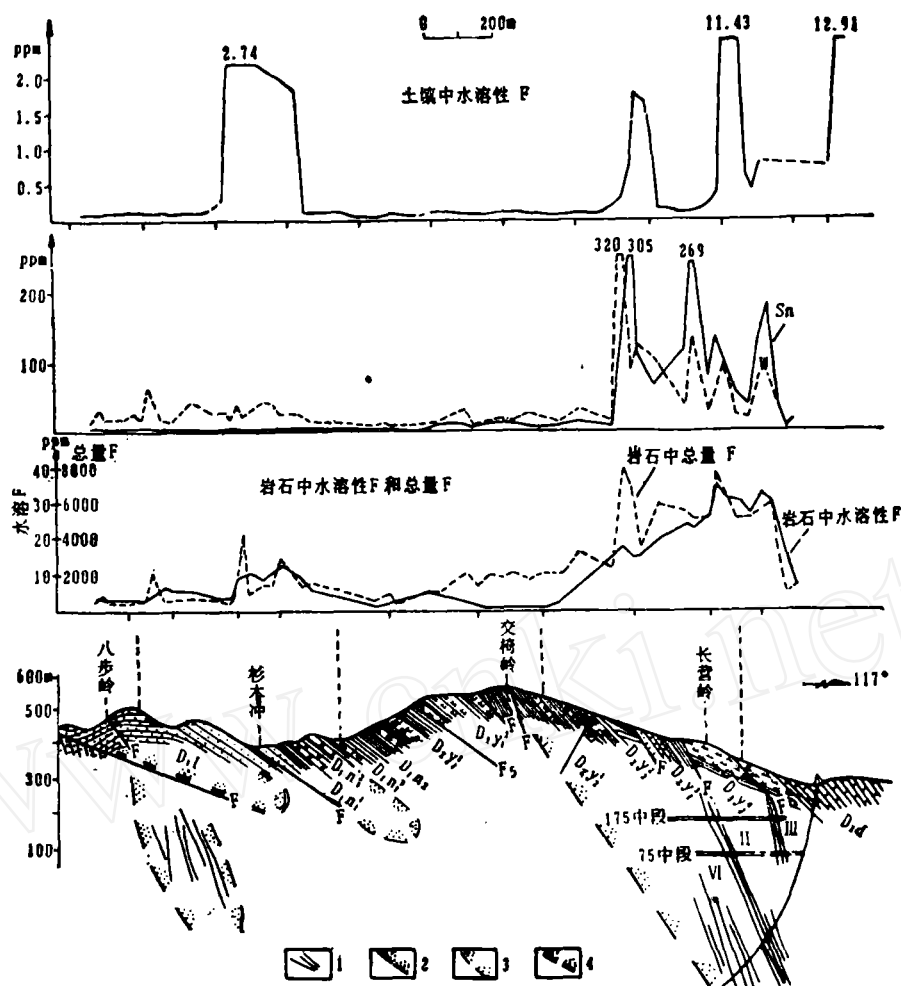


图3 长营岭—八步岭9线地球化学测量剖面异常图

D₁d—东岗岭组；D₂y—郁江组；D₁n—那高岭组；D₁l—莲花山组；1—矿脉组及编号；2—云母细脉带范围；3—含钨锑石英脉带范围；4—含钨铁角砾石英脉带范围

3. 珊瑚矿区水溶性氟异常特征

对矿区中109个土壤样品、53个地表岩石样品和69个坑道（175中段）岩石样品进行了水溶性氟测定，并计算出背景值、异常下限值、异常平均值和异常衬度值（表3）。

长营岭矿床水溶性氟异常参数表 表3

样品性质	背景值 (ppm)	异常下限 (ppm)	异常均值 (ppm)	异常衬度
土壤样	0.101	0.20	3.54	35.2
地表岩石	0.693	1.40	20.50	29.6
坑道岩石			81.50	

由表3中数据可以看出，水溶性氟在土

壤中遭到强烈的淋滤，含量仅为坑道岩石样品的4.3%。地表岩石中水溶性氟量除原始含量低外，也可能有部分流失，含量为坑道岩石的25%。据总氟量测定资料，地表岩石样品中的总氟量为坑道岩样的50%^①。说明水溶性氟受地表风化作用影响较大。但无论是土壤或地表岩石中，所获异常衬度均很大，分别达到35.2和29.6。由此可以认为表生作用对水溶性氟异常形成影响不大。

① 刘康怀等，广西珊瑚锡矿长营岭—八步岭地段地球化学找矿研究及成矿预测，1988年。

本次主要对矿区9号勘探线地表剖面进行了岩石和土壤水溶性氟测量,此剖面长达2km,所控制的范围包括了从长营岭到八步岭之间的3种已知矿床类型。

(1) 地表岩石及土壤水溶性氟异常特征 长营岭至八步岭9线地球化学测量剖面如图3所示。岩石中水溶性氟测量在长营岭、杉木冲、八步岭已知矿床地段均有异常反映。其中,长营岭钨锡石英脉矿床上方水溶性氟异常最清晰,强度最大,宽约550m,与矿带范围一致,与Sn、W异常吻合很好。异常中3个峰值点(33、35、18 ppm)分别对应于Ⅲ、Ⅱ、Ⅵ号脉组,异常峰值的高低基本反映了脉组的埋深和规模。Ⅲ号脉组规模较小,但剥蚀程度较大,故异常峰值大。Ⅱ号脉组规模最大,但剥蚀深度浅,故在地表的峰值也较高。Ⅵ号脉组为盲矿组,埋深约400m,所以异常峰值较小。杉木冲钨锡萤石石英脉矿床上方也有较清晰的岩石水溶性氟异常,异常分布范围与脉带范围基本一致,异常最高值12.2ppm,平均值9.1ppm。八步岭钨铁角砾石英脉矿床上方仅出现较弱的水溶性氟异常。

由上述可见,矿床类型不同水溶性氟的含量也有明显变化。且与岩石中氟总量密切相关(图3);二者相比,水溶性氟异常衬度较大。

土壤中水溶性氟测量结果(见图3)表明,土壤中水溶性氟的含量受其下地质体中氟总量制约;在岩石中出现水溶性氟强异常的地段,土壤水溶性氟异常衬度值显得更大些。如长营岭矿床岩石中总氟量高,岩石水溶性氟异常亦强,而对应于Ⅲ、Ⅱ、Ⅵ号脉带上盘的土壤水溶性氟异常峰值更为突出,比背景值高1~2个数量级;在杉木冲矿床上方出现宽约200m的土壤水溶性氟异常,基本反映地表含钨锡萤石石英脉带;八步岭矿床上方无土壤水溶性氟异常显示。

(2) 坑道及钻孔中岩石水溶性氟异常

特征 为了了解水溶性氟在近矿围岩中的分布特征,对9线长营岭矿段的3个中段和1个钻孔中的岩石样品作了水溶性氟测定,以3级浓度带(60~100、100~140、>140 ppm)圈定异常(图4)。由图4可以看出,水溶性氟的高浓度带主要位于脉组带的前缘和上盘,是脉组带前缘和上盘晕的反映。

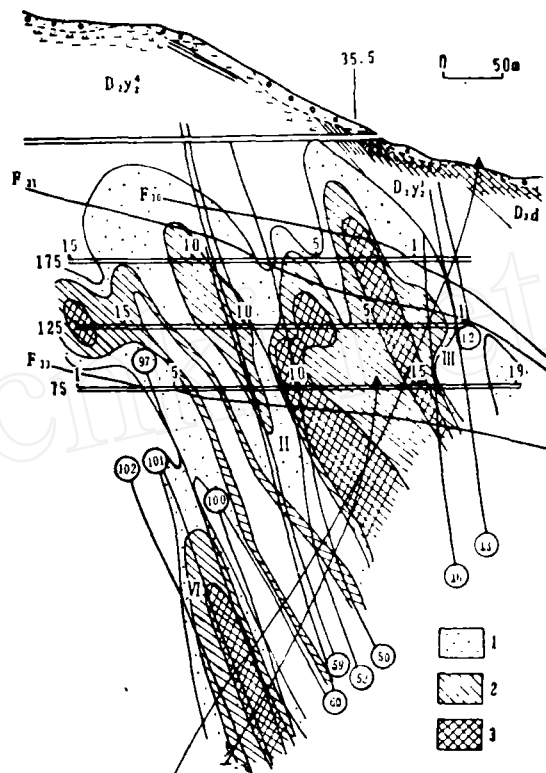


图4 长营岭9线坑道、钻孔岩石水溶性氟异常

1—60~100ppm, 2—100~140ppm, 3—>140 ppm

未知地段的找矿预测

1. 珊瑚矿区交椅岭地段

(1) 地质概况 测区位于长营岭矿床西约600m,比长营岭矿床海拔高200m左右,断裂构造发育,主要断裂F₅长约1.5km,地表岩石遭到强烈挤压破碎,与该区主要控矿断裂F₁、F₃呈等间距出现,其地球化学剖面中W、Sn出现明显异常,显示为成矿

前断裂。地表见长约180m、宽约60m的硅化带,电导率、热释氟及Zn、Pb、As等元素测定均在该地段发现异常。

(2) 异常特征 由图3可以看出,在交椅岭西侧出现一个较弱的岩石水溶性氟异常,异常平均强度2.2ppm,最高值为4.8ppm,剖面背景值0.69ppm。在该异常位置W、Sn也呈现很弱的异常。推测该地段的岩石水溶性氟异常有可能反映深部的钨锡石英脉型盲矿脉,或者钨锡萤石石英脉型盲矿体。

2. 桂村—黄花村测区18号剖面

(1) 地质概况 该剖面位于长营岭矿床东面,是由10~n·10m第四系覆盖的耕作区,用常规的物化探方法在该区找矿难度较大,地质工作程度亦较低,尚未进行过找矿评价工作。我院研究所罗先熔同志所开展的工作和本次土壤水溶性氟测量均发现了异常。

(2) 异常特征 土壤中水溶性氟与氟总量异常范围基本一致,宽400m左右,异常最高值14.8ppm(背景值4.9ppm),同时与Cu、Pb、Zn、W、Sn、As的次生晕异常相对应。目前在临近的17号线正在进行钻孔验证。

几点认识

1. 水溶性氟的分析比总氟量分析简

便、快速、经济,更适用于化探大批样品分析。

2. 水溶性氟尽管在表生条件下遭受强烈淋滤,但在矿体上方和前缘仍能出现清晰的异常,与氟总量比较其衬度更大。用于找与氟有关的矿种是可行的。

3. 对单矿物的研究表明,不同单矿物中水溶性氟的含量不同,萤石中含量最高。岩石中水溶性氟来自粒间溶液和矿物包裹体。

4. 岩石中水溶性氟异常在广西珊瑚矿区的钨锡石英脉型、钨锡萤石石英脉型、含钨铁角砾石英脉型矿床上均有反映,前二者较显著。土壤中水溶性氟仅对前两种矿床有明显反映。据此在未知区开展的水溶性氟测量获得了较好的异常,桂村—黄花村测区目前正对异常进行工程验证。

本文编写过程中得到黄乃培副教授的指导和刘康怀讲师的支持,在此一并致谢。

参考文献

- [1] 刘成湛,《元素地球化学》(下册),桂林冶金地质学院教材,1982年。
- [2] 刘英俊等,《元素地球化学》,科学出版社,1980年。
- [3] 刘开祥等,《环境监测中的离子选择电极法》,能源出版社,1985年。
- [4] 林明静等,《地球化学样品分析》,广东科技出版社,1984年。

Water-soluble Fluorine Determination and Its Ore Exploration Results in a Sn-W Mining Area

Zhang Li

An optimal partial extraction method for the determination of water-soluble fluorine was developed. On the basis of systematic determination of water-soluble fluorine in individual minerals, rocks and soil, test surveys of this method were conducted in known deposits and unknown sections of the Shanhu Sn-W mining area, Guangxi province and good geological results were achieved.