

化探异常评价中某些问题探讨

王新元

(湖南有色地质勘查局 238 队·桂阳县)

化探异常评价,除考虑异常区的地质地球化学背景外,还应掌握元素的地球化学行为,特别是表生环境中元素富集与贫化的规律;查明指示深部找矿信息的特征,并从元素组合关系中研究元素可能存在形式,从而对异常进行符合客观实际的推断解释。

关键词 化探异常评价 表生环境 相态特征

随着找矿难度增大,化探在地质找矿中的地位日益提高。区域化探大面积普查工作的开展,化探已获得大量的单元素、多元素异常。如何快速准确、符合实际的评价异常,是化探工作面临的大课题,也是提高化探找矿效果的关键问题。它严重地制约着化探找矿工作的发展。作者根据多年来的找矿经历,认为化探异常评价时,除通常应考虑异常区的地质地球化学背景外,还应从以下几个方面去思考探索。

元素的地球化学行为是评价异常的基础

在矿产普查找矿中常用 W、Sn 作为指示元素是颇有道理的。这两个元素由于其地球化学学习性及环境的限制,在早期岩石结晶中不易形成自己的独立矿物。Sn 常以 $\text{Li}^+ + \text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ 形式类质同像进入黑云晶格中。而 W 则由于挥发分及类质同像限制,不易集中,绝大部分呈离子状态分散于斜长石中。在岩石遭受后期自变质作用时,由于 Na 质的交代及挥发分 F、Cl、 HS^- 等的影响, Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、被 Al^{3+} 、 F^{3+} 替代。赋存于黑云母中的 Sn 被排挤出晶格,而转入溶液,呈 $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{F}_{1-x}\text{OH}_x)]$ 形式

迁移上升。随着 Na 质交代减弱,溶液由碱性变为中性。此时 $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{F}_{1-x}\text{OH}_x)]$ 变得不稳定。在高温水的作用下, $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{F}_{1-x}\text{OH}_x)] \rightarrow \text{SnO}_2 \downarrow + 2\text{NaF} + \text{HF}$, 生成锡石沉淀。NaF、HF 分解为 Na^+ 、 F^- , F^- 遇到 Ca^{2+} 形成萤石,故常见锡石与萤石伴生。

W 也是随着岩石的自变质作用,从斜长石中解脱出来而进入溶液,在物理化学条件适宜的环境下形成黑钨矿或白钨矿。

由上可知, W、Sn 在岩浆热液中的地球化学行为,不会造成晶体化学分散。因而,它们在岩石中的含量(矿化、蚀变叠加除外),反映了原始岩浆中该元素的丰度。故可作为评价岩体含矿性的重要指标。

又由于 W、Sn 矿物(黑钨、白钨及锡石)都是氧化物,且是以离子键形式结合的化合物,因而黑钨矿、锡石具有极强的抗风化能力。在表生条件下,无论是氧化、还原,还是酸性、中性或碱性溶液中, W、Sn 都是不活泼性元素,其氧化物的溶解度极小。从常温到 400°C ,锡在纯水中的溶解度不超过 1×10^{-9} ^[1] 在 1N NaCl 溶液中的溶解度小于 1×10^{-6} ^[2]。故其化合物不易解体,风化后常呈重砂产出。

如湘南良田测区, 1/2.5 万次生晕测

本文 1992 年 6 月收到, 1992 年 10 月修改回, 李春兰编辑。

量中发现有 W、Sn、Pb、Zn、Cu、As 等多元素的组合异常。异常面积大，强度高，多元素浓集中心明显，W、Sn 异常面积、强度与 Pb、Zn 相当。根据异常特征，作者提出在异常地段一定可以见到 W、Sn、Pb、Zn 矿化。经实地踏勘检查，在地表碳酸盐岩地层中见有铅锌黄铁矿细脉及萤石微脉，用荧光灯检查，发现在萤石微脉旁侧有白钨矿化。

陈骏 (1987) 研究^[3]：FeO₃MnO₂、炭质页岩及硅质岩对 Sn 的吸附率大于 45%。故在评价分布于碎屑岩、铁锰质岩石中的 Sn 异常时，应考虑上述岩石对 Sn 元素的吸附问题。

Cu、Mo 也是常用的指示元素。研究结果表明，Cu 倾向集中于具有层状结构的黑云母晶格中。Mo 则集中于斜长石。故黑云母晶格中的 Cu，斜长石中的 Mo，可作为岩体含矿性指标。

在表生环境中，pH 值对 Cu、Mo 元素的迁移富集影响很大。Mo 在酸性 (pH 小于 6.2) 条件下^[4]，呈酸式钼酸根 [HMoO₄]⁻ 形式存在。在有较多 Fe³⁺ 离子存在时，[HMoO₄]⁻ 很容易被 Fe(OH)₃ 吸附，是氧化带中 Mo 固定最常见的方式。所以，查明铁帽中 Mo 的含量，是寻找 Mo 异常的手段之一。当 pH 值大于 6.2 时，Mo 转变成 [MoO₄]²⁻ 络阴离子，其在水中的溶解度很大，故活动性增大。因而，被流失而出现贫化现象。

Cu 在表生环境中的地球化学行为，与 Mo 相反，即在酸性条件下活动性大，而出现贫化现象；在中、碱性环境中活动性低，不易迁移。故在铁帽中缺失 Cu 或其他微量元素不能说明铁帽下部无铜矿。

Pb、Zn 在内生条件下的地球化学学习性很相近。但在表生环境中，两者习性差异很大。Zn 的硫化物 (ZnS)，在表生环境中很容易氧化成 ZnSO₄，在水中的溶解度大，故

常被地表水带走而贫化。而 PbS 氧化成 PbSO₄，其溶解度小，并且很不稳定，遇到 CO₃²⁻、HCO₃⁻ 很快转变成 PbCO₃ 而被固定下来。加上 Pb 又是亲生物元素，很容易被植物有机质吸附，故 Pb 异常在次生晕中比较常见。

波多黎哥两个仅相距 600m 的斑岩铜矿床，土壤金属量测量中，一个有 Mo、Pb、Au 异常，另一个有 Cu、Zn、Pb、Au 异常。前者无 Cu、Zn 异常，后者无 Mo 异常。引起两矿床元素组合异常差异的原因是，前者围岩青磐岩化发育。青磐岩化是由 Ca、Mg、Fe 组成的硅酸盐，这些阳离子的碱性比 K 弱得多，所以青磐岩对酸性溶液的中和能力较弱，无法中和由硫化物氧化形成酸性溶液，使该矿床土壤处于酸性环境。在酸性环境中，硫化物风化产生的 Cu、Zn 离子，很快转变成 CuSO₄、ZnSO₄，两者在酸性溶液中溶解度很大，容易迁移，导致 Cu、Zn 元素大量流失，因而在土壤中没有异常显示。而另一矿床，围岩钾长石化发育。钾长石风化产生的 K⁺，碱性强，具有很强的中和酸的能力，硫化物风化产生的酸性物质很快被中和，致使土壤处于碱性环境。这种环境适宜 Mo 的迁移，从而导致后一矿床壤中无 Mo 异常。而 Cu、Zn 则由于碱性环境中活动能力低，不易迁移而富集。江西丁家山铜矿 (张本仁，1981) 风化壤中无 Cu 异常也可能是由上述原因引起。

查明矿致异常元素的相态特征是准确评价异常的关键

原生晕、次生晕或者沟系沉积物测量，一般是测定介质中某元素的总量 (氧化物相、硫化物相及表层吸附相等)，究竟某元素的各个相态是多少，一般并不知晓。由于绝大多数元素能不同程度地被铁锰质、炭质及硅质岩所吸附，因而被吸附的元素异常所

表征的不完全反映深部矿化信息。如果仅凭某元素含量的高低及浓度分带来判定异常的属性，往往容易作出不符合客观实际的结论。显然，查明异常总量中具有指示深部找矿信息的元素相态特征，就显得尤为重要。

在寻找硫化物矿床时，我们总是希望所出现的异常成分中，硫化物相态占的比重较大，氧化物相、特别是吸附相所占比重小。这种相态所组成的元素异常，肯定比氧化物相比重大，尤其是吸附相比重大的异常，更具有找矿前景。

湖南柳塘岭矿区，地表原生晕未显示异常。采集断裂裂隙物时，才发现 Pb、Zn、As、Ag 异常。次生晕测量发现有较大面积的 As、Sb 异常，其间还见一定规模的 Pb 的低缓异常（Zn 未测定）。三元素异常的均匀性好，梯度变化平缓，强度也低。这类异常在湖南地区很不显眼，也未引起人们更多的关注。但测定壤中 Pb、As 两元素的相态发现，其氧化物相均小于硫化物相：铅总量为 146.5×10^{-6} 氧化铅相占 31.75%，硫化铅相占 68.25%；砷总量为 85.06×10^{-6} ，氧化砷相占 31.22%，硫化砷相占 42.32%，赤褐铁及其他砷相占 26.46%。经深部工程验证，见到了铅、锌、银矿体。

据龚美玲（1981）介绍：陕西黑沟地区，原生晕、次生晕中均发现 Pb 的高值异

常。经精确测定地表及深部岩石中 Pb 的物相，都未发现 $PbSO_4$ 相，而只有 PbS、 $PbCO_3$ 相。按照 PbS 的氧化规律，其过程应该是 $PbS \rightarrow PbSO_4 \rightarrow PbCO_3$ ，而且是连续的不可逾越的氧化过程。若岩石中的 $PbCO_3$ 是由 PbS 氧化而来，那么样品中或多或少应有 $PbSO_4$ 相。事实却不然。因此，推断 $PbCO_3$ 不是由 PbS 氧化而来，可能是流经碳酸盐岩石中的 Pb^{2+} ，遇到 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 而结合成 $PbCO_3$ ，被固定在岩石表面。钻孔资料证实了上述推断。

由此联想到 F 元素的找矿指示意义。广西两江铜矿，在已知矿体上有清晰的 F 异常，而且 F 可穿过盖层（砂页岩）上升至地表，是一个很好的远程指示元素。但矿区有些 F 异常经工程验证并未获得预期效果。因此，查明由矿体引起的 F 异常的相态特征，是评价该区 F 异常首先要解决的问题。

元素组合及内部结构是判断矿化类型和剥蚀程度的依据

为了查明异常中元素组合关系，一是计算异常中每个元素的标准面金属量值，二是求异常衬值（某元素异常平均值 / 该区元素平均值）。然后由大到小依次排列（见表）。

已知矿区矿床剥蚀程度与衬值对照表

矿区	宝山	腊树下	猫儿岭	黄沙坪	LH	柳矿岭
地表矿化情况	地表见夕卡岩型铜矿体，有黄铜矿、辉钼矿、方铅矿、闪锌矿、黄铁矿等	地表见含 Au 黄铁矿脉及方铅矿、闪锌矿矿化	地表裸露有含 Au 黑土带及 PbZn 黄铁矿矿化	地表仅见一小面积的夕卡岩体。距地表最近矿体不足 15m	地表见含 AuAgMn 黄铁矿化破碎带	地表未见任何矿化蚀变。距地表最近矿体达 150 余米
矿床剥蚀程度	中等	浅一中	浅一中	近地表矿体	浅剥蚀	隐伏矿
衬值（按大小排列）	Bi-W-Mo-Cu-Pb-Zn-Sb-As-Mn	Ag-Pb-Zn-Sb-As (Au 未作测定)	Ag-Pb-Zn-As-Sb (Au 未作测定)	Pb-Zn-As-Sb-Ag-W-Sn-Bi-Mo	Ag-Au-Sb-As	As-Sb-Pb
已探明工业矿种	Cu、Mo、Pb、Zn、Ag、Bi、W	Au、Ag、Pb、Zn	Au、Ag、Pb、Zn	W、Mo、Sn、Fe、Pb、Zn、Cu	Ag、Au	Pb、Zn、Ag

由表可见,凡已剥蚀到矿体(如宝山、腊树下、猫儿岭及LH矿床)及近地表(黄沙坪)矿床,主成矿元素的衬值最大,次成矿元素紧随其后,前缘晕元素则排在成矿元素之后。而隐伏矿床(柳塘岭),则是前缘晕元素的衬值最大,主成矿元素排在其后。新近发现的LH矿区,根据地表矿化特征,认为深部主要是寻找以Au为主的矿产。钻探工程证实,深部矿体主要是Ag、Au为伴生。研究该区地表异常组合特征发现,Ag的衬值最大,其次才是Au。

研究异常中元素组合特征 有助于判断元素可能存在形式

元素组合关系深刻地表征了相互之间的内在联系。元素之间以共消长或相互制约而依存。

湘南宝山矿区地表及钻孔原生晕中Pb、Zn形成规模很大的异常,且都分布于下石炭统的碳酸盐岩地层中。砂页岩层一般无异常,即使是Pb、Zn矿体上覆的砂页岩,Pb、Zn异常也不发育。有的钻孔原生晕剖面,甚至矿体近围碳酸盐岩中的Pb、Zn含量还低于远处碳酸盐岩。矿区南面三将军火山岩周边的碳酸盐岩地层中,地表、钻孔原生晕Pb、Zn含量高近 1000×10^{-6} ,且分布范围很大,肉眼和镜下均未见到Pb、Zn矿物。异常组合简单,只有Pb、Zn,异常无浓集中心,浓度梯度变化不明显。而且这种Pb、Zn高含量的均分布于大理岩化及重结晶的灰岩、白云岩中。作者依据Pb与Ca(Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 离子半径分别是 1.28 \AA 、 1.06 \AA),Zn与Mg(Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 离子半径分别是 0.83 \AA 、 0.78 \AA)离子半径相近这一性质,推断该区Pb、Zn异常是在较大热源(火山岩、侵入岩)的驱动下,地层和岩体中的Pb、Zn分别置换了碳酸盐岩中的Ca和Mg,而分散于碳酸盐岩石中。故在本区钻孔原生晕只有Pb、Zn异常的地

段,只是表征了热源波及的范围,并非是由矿体引起。另有异常元素组合中还出现Ag、As等元素时,才由矿体引起。宝山西区、东区一些异常资料证实了上述看法。

宝山矿区次生晕中Cu、Mo两元素的异常规模、强度相当。而壤中酸碱度测定,pH值全在7.2~8.5之间,即矿区土壤是一个偏碱性的环境。这种环境容易导致盐晕Mo的贫化,Cu的富集。作者在评价该区异常时提出:Mo异常的存在形式是以机械分散晕为主。尔后测定壤中Cu、Mo的物相,证实Mo异常中主要成分是硫化Mo,吸附Mo相成分很小。而Cu则是自由氧化铜(包括硫酸铜、离子吸附铜等)相占总量比例最大。即有6个土壤样品测定结果为:Cu平均 877.42×10^{-6} ,其中自由氧化铜占43.39%,结合氧化铜占16.33%,次生硫化铜占5.43%,原生硫化铜占34.85%;6个样品的Mo平均含量为 510.25×10^{-6} ,其中表层吸附铜占0.11%,钼华、钼酸铅占1.31%,钼、钨钙铁、钼华占48.67%,硫化钼占49.91%。

湘南界牌岭锡铍多属矿区的萤石云母蚀变岩石中,Be、Zr、Ta、Nb元素的含量很高,BeO的含量高达1%~2%,因而圈出很大规模的Be矿体,但肉眼从来未见到Be的独立矿物。后系统采集标本,镜下也没有找到Be的独立矿物,连含Be的矿物也极少见。Be呈何种形式存在?Be矿体中的Zr、Ta、Nb元素的高含量给人以启迪。可能是呈 $[BeO_4]^{6-}$ 形式以类质同像替代了硅酸盐中的 $[SiO_4]^{4-}$,而使Be分散于造岩矿物中。高价Zr、Ta、Nb阳离子正好可补偿 $[BeO_4]^{6-}$ 置换 $[SiO_4]^{4-}$ 导致的电价亏损^[4]。

参考文献

- [1] 刘玉山等,地质学报,1986,第60卷,第1期。
- [2] 陈骏,地质论评,1986,第32卷,第3期。
- [3] 陈骏,地质与勘探,1987,第23卷,第5期。
- [4] 张本仁,地质参考资料,1981,第1期。