

doi:10.3799/dqkx.2012.119

覆盖区勘查地球化学理论研究进展与案例

王学求, 张必敏, 姚文生, 孙彬彬

中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 河北廊坊 065000

摘要: 覆盖区勘查地球化学近年在迁移机理研究上最显著的进展是在矿体上方覆盖层土壤中直接观测到 Cu、Au 等纳米金属微粒和植物细胞中的成矿元素, 从纳米尺度和分子水平直接观测到的微观迁移证据使得覆盖区勘查地球化学迁移机理研究从描述性模型向实证性模型实现了质的飞跃。通过对北方干旱沙漠覆盖区金矿、中部湿润农田覆盖区铜镍矿、南方植被红土覆盖区的铜金银矿研究表明, Cu、Au 元素主要以纳米微粒形式穿透火山岩、变质岩和土壤覆盖层, 用深穿透地球化学的微粒分离和铁锰氧化物提取技术可以有效指示隐伏矿体。干旱盆地砂岩型铀矿的研究表明, 铀在氧化条件下以铀酰络阳离子 (UO_2^{2+}) 形式迁移到地表, 并被土壤中粘土所吸附, 吸附相中的铀占全部的铀比例最高 (17%~40%), 使用物理分离粘土或化学提取粘土吸附相铀可以有效地指示深部铀矿体。

关键词: 覆盖区; 勘查; 地球化学; 纳米金属微粒; 细胞中金属; 矿床。

中图分类号: P632

文章编号: 1000-2383(2012)06-1126-07

收稿日期: 2012-10-23

New Evidences for Transport Mechanism and Case Histories of Geochemical Exploration through Covers

WANG Xue-qiu, ZHANG Bi-min, YAO Wen-sheng, SUN Bin-bin

Institute of Geophysical and Geochemical Exploration CAGS, Langfang 065000, China

Abstract: Recent years, a great progress on exploration geochemistry has been made in findings of evidences of nanoparticles of metals and metals in vegetable cells. The findings have provided nanoscale and molecular-level understanding of metal transportation from the concealed ore bodies through the overburden covers. The case history studies from concealed Au, Cu-Ni, Cu-Au-Ag deposits show that these nanoparticles of metals could penetrate through sedimentary, metamorphic and soil covers to the surface. Nanoparticle sampling and selective leaching of oxide coatings are effective to indicate concealed deposits. Case study on sandstone-type uranium deposits show that uranium is converted to uranyl ions (UO_2^{2+}) under oxidizing conditions and is sorbed on clay minerals to accumulate in anomalous concentrations, which comprise from 17.9% to 40% of the total U content. Separation of fine-grained clay-rich soils or selective leaching of absorbed U onto clays are effective for deep-penetrating geochemical surveys for sandstone-type uranium deposits.

Key words: covered terrains; exploration; geochemistry; metal nanoparticles; metals in cells; ore deposits.

1 迁移机理的微观直接观测证据

覆盖区地球化学技术主要包括以固体土壤为采样介质的选择性提取技术系列、以气体为采样介质的地气测量技术系列、以液体为采样介质的水化学测量技术系列和以植物为采样介质的生物地球化学测量技术。尽管这些技术在覆盖区矿产勘查中发挥

越来越重要作用, 但覆盖区成矿及其伴生元素如何穿透覆盖层迁移到地表, 并在地表介质(土壤、气体、植物)中得到富集, 尽管过去有很多文献发表(Ryss and Goldberg, 1973; Kristiansson and Malmqvist, 1982; Clark, 1993; Mann *et al.*, 1995; Cameron *et al.*, 2004; 王学求, 2005; Wang *et al.*, 2011), 这些理论研究基本上都是以建立描述性模型为主。近

基金项目: “深部探测技术与实验研究”科技专项第四项目“地壳全元素探测技术与实验示范”(No. SinoProbe-04); 国家自然科学基金项目(No. 41203038)。

作者简介: 王学求(1963—), 男, 研究员, 主要从事勘查地球化学研究。E-mail: wangxueqiu@igge.cn

几年,勘查地球化学迁移机理研究的最显著进展是在微观实证性观测方面取得了两项重大进展.

1.1 土壤中纳米金属微粒的发现为地球化学异常形成提供了直接微观证据

近年许多研究工作都发现气体(地气流)中存在超微细或纳米金属微粒(Wang *et al.* ,1995; Wang *et al.* , 1997;童纯菡等,1998;Cao *et al.* , 2009). 证明纳米金属微粒的存在及其可以以类气体形式被地气流迁移.但由于气体测量的不稳定性、元素含量低、使用条件苛刻和操作复杂等原因,其实用性和效果一直不理想.以固体土壤为采样介质的选择性提取系列技术,由于元素含量相对较高和操作简单,因此获得了广泛应用(Clarke, 1993; Mann *et al.* , 1995; 谢学锦 和王学求, 2003; Cameron *et al.* , 2004). 但成矿及其伴生元素如何从深部迁移到地

表,并在地表土壤中得到富集,却一直没有得到解决. 对这一问题的解答不仅关系到深穿透地球化学技术能否上升为科学,还关系到异常形成机理、模型的构建和异常解释以及含矿信息的精确分离问题. 近年最显著的进展是发现土壤中纳米金属(铜、金等)微粒的存在(王学求和叶荣, 2011;王学求等, 2012;叶荣等,2012). 如在河南南阳盆地边缘 400 m 盖层的隐伏铜镍矿,同时采集地气和土壤样品,使用透射电子显微镜(TEM),都发现了纳米金属微粒,纳米微粒在粒径、形貌、成分、结构具有下列共同特点:(1)透射电镜(TEM)下单个金属微粒粒径主体为几十纳米,也有个别小到几个纳米,大到上百个纳米;(2)单个金属微粒呈球形或椭球形或葡萄形,部分带有直边的多面体小球,多个微粒大多聚集在一起构成团聚体;(3)透射电镜(TEM)带有 X-射线能

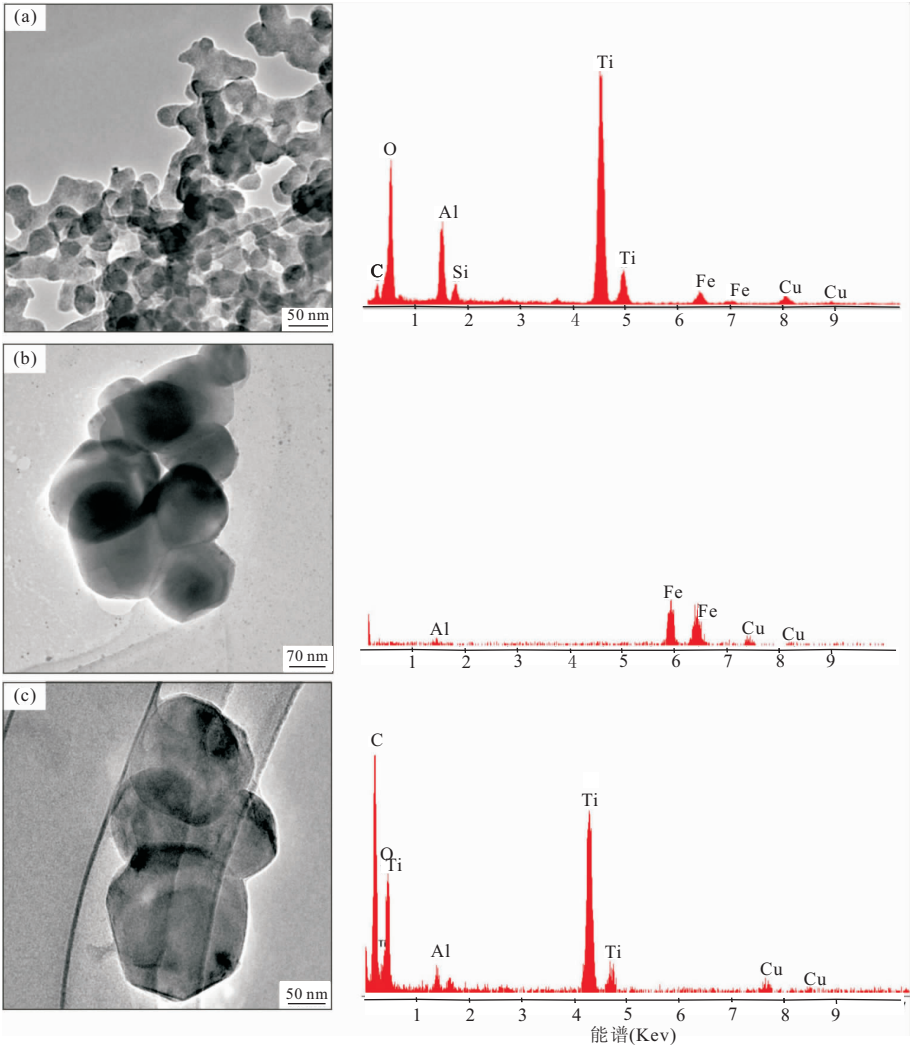


图 1 河南南阳周庵铜镍矿床地气、土壤和矿石中纳米微粒

Fig. 1 Nanoscale particles of metals in gases, soils and ores at Zhouan Cu-Ni deposit, Nanyang, Henan
a. 地气中的 Cu-Ti 纳米微粒;b. 覆盖层土壤中的 Cu-Ti 纳米微粒;c. 矿石中的 Cu-Ti 纳米微粒

谱仪 (EDS) 进行微粒原位成分分析, 微粒成分可分为以下 3 种: ①单一成分纳米自然铜微粒; ②金属复合成分纳米微粒; ③含有 Si、Al、Ca、O、P 复杂成分的纳米 Cu 微粒; (4) 微粒具有晶体外形, 内部经过放大, 可以观测到清晰序晶体结构(图 1)。

从矿体上方地气和土壤中同时观测到纳米颗粒, 并被室内迁移柱观测到纳米颗粒所证实, 而且颗粒大小、形貌特点、成分基本相似, 表明它们之间具有成因联系, 同时纳米金属微粒具有有序晶体结构, 表明它们是内生条件下的产物。以上事实说明它们来自于矿体。这一发现不仅具有重要理论意义, 为深穿透地球化学提供了直接微观证据, 而且对寻找隐伏矿具有重大应用价值, 即可以利用土壤作为采样介质, 分离微粒成分用于直接寻找深部隐伏矿。

1.2 植物细胞内微观观测提供了植物迁移化学元素的分子水平证据

澳大利亚最新研究证明在干旱一半干旱地区植物在元素向地表迁移过程中起到了重要作用。Anand *et al.* (2007) 在 Yilgarn 克拉通北部半干旱地区选择了 5 个矿床(Jaguar 块状硫化物型 Cu-Zn-Ag 矿、Moolart Well 金矿、Rumour 金矿、Gossan Hill 块状硫化物型 Cu-Zn-Au 矿、McGrath North 金矿)开展实验研究。野外采样介质为围篱树(澳大利亚荒漠地区特色树种)的树叶、树根、树皮、枝条和叶柄。此外还采集了地表以下 10~20 cm 的土壤样品, 开展了全量、偏量和选择性提取分析, 以尽可能查明地表中能反映深部矿体的潜在地球化学信息。

实验表明, 围篱树中枝条显示的异常信息最弱, 叶柄和树皮显示了弱一中异常, 而树叶所显示的异常信息最强。通过使用质子激发分析植物叶子, 发现 Zn 元素主要富集在植物叶子细胞内部, 表明植物根系吸收地下水将 Zn 输送到叶片细胞中。而 Fe 元素主要吸附在叶子表面, 表明 Fe 是通过大气粉尘吸附, 而不是来自于根系的直接输送(Ravi Anand 内部报告, 未发表)。以上实验结果证明植物可以将与深部矿体或矿化体有关的金属元素带至地表, 并在其上方植物、近地表土壤等介质中形成异常。因此, 植物地球化学调查可作为植被发育地区未来隐伏矿勘查的一种有效手段。

2 研究案例

本文选择了北方干旱沙漠覆盖区金矿、中部湿润农田覆盖区铜镍矿、南方植被红土覆盖区的铜金

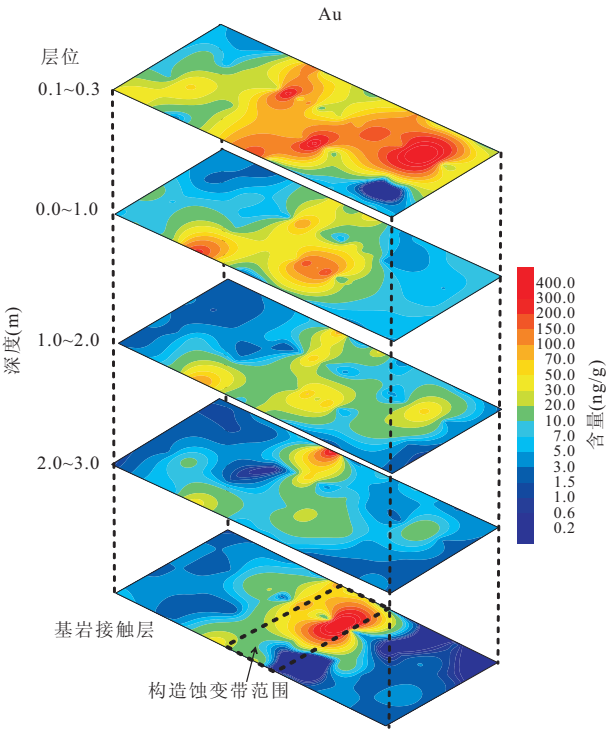


图 2 金窝子金矿上方覆盖层沙土中 Au 的三维空间分布
Fig. 2 Three dimensional distribution of Au in the sand cover over the Jinwozi gold ore body

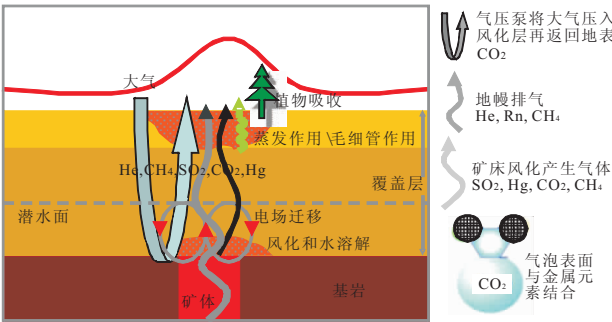


图 3 地气流携带纳米金属颗粒迁移模型
Fig. 3 Migration modal of nanoscale metal particles carried by earthgas

银矿、盆地砂岩型铀矿等典型覆盖区景观和典型矿床的研究案例进行介绍。

2.1 戈壁荒漠区金窝子隐伏金矿

在戈壁覆盖区金窝子隐伏金矿床, 采用空气动力反循环粉末取样钻探技术, 系统采集了矿体上方不同深度的覆盖层样品, 获得成矿元素的三维分布模式(图 2)。成矿元素在矿体上方不同深度覆盖层中的异常具有明显的继承关系。在矿体上方覆盖层, 成矿元素呈现顶底层高、中间低的特点。纳米微粒金可通过地气流携带以及干旱气候强蒸发下的上升毛

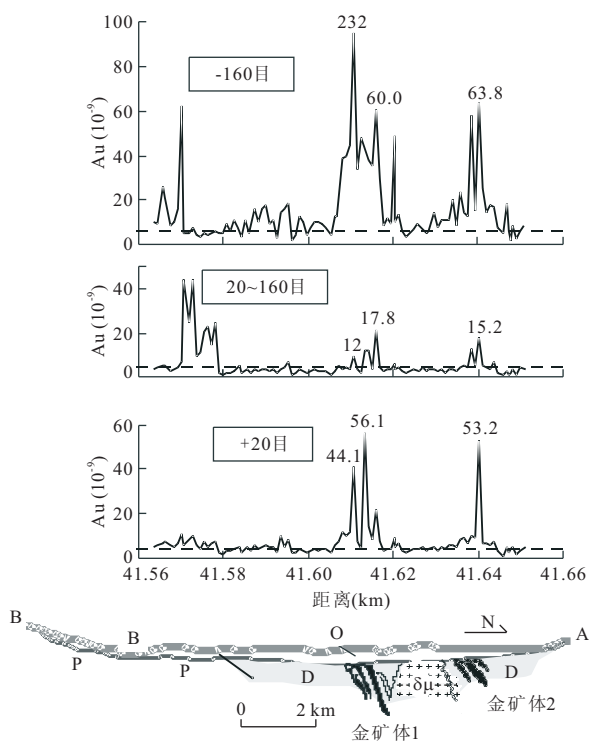


图 4 穿过金窝子金矿不同粒度测量结果

Fig. 4 Gold distribution in different fraction of soils across the ore bodies

细管作用等多营力共同参与迁移至地表(图 3). 地气流的来源包括与大气交换的气体如二氧化碳、地幔排气(如氦气、氢气、甲烷等)和矿床风化产生的气体. 气泡表面强大的比表面能可以使纳米金通过范德华力吸附在气泡表面,随气体一直垂直向上迁移. 在迁移过程中,覆盖层中间以沙土为主,几乎无任何地球化学障阻碍,可以无阻碍的向上迁移,直到在地表遇到地球化学障(粘土、氧化物膜、盐类物质等)而被卸载下来,从而在地表细粒度样品中形成矿化异常. 这种迁移方式是导致成矿元素在三维空间分布图中出现垂直继承关系以及在覆盖层顶部和底部含量高、中间层含量低的原因.

在跨越金窝子和 210 金矿带,使用 100 m 的采样点距,进行剖面测量,图 4 是不同粒度测量结果. 从图中可以得出如下结论:(1)微粒(—160 目)的细粒度测量在矿体上方的异常强度最大,中间粒度异常强度最弱,两者异常含量值相差一个数量级(上百 ng/g,十几 ng/g);(2)细粒度测量在矿体上方出现连续多点异常,而粗粒度测量只有单点的跳跃异常.

2.2 湿润农田覆盖区河南周庵隐伏铜镍矿

周庵铜镍矿位于河南省南阳市唐河县南部. 含矿超基性杂岩侵入位于中新元古代变质地层,蚀变强

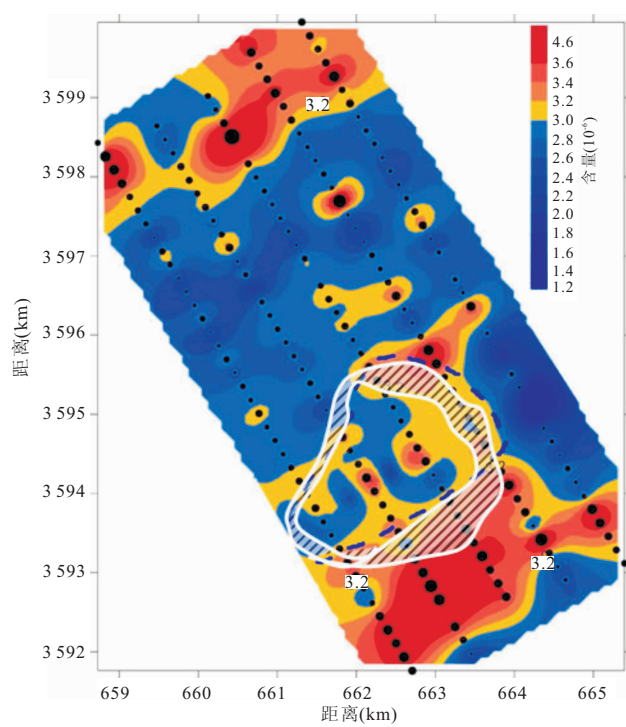


图 5 河南南阳周庵隐伏铜镍矿环状异常

Fig. 5 Circular anomaly of concealed Zhouan Cu-Ni deposit in Nanyang, Henan

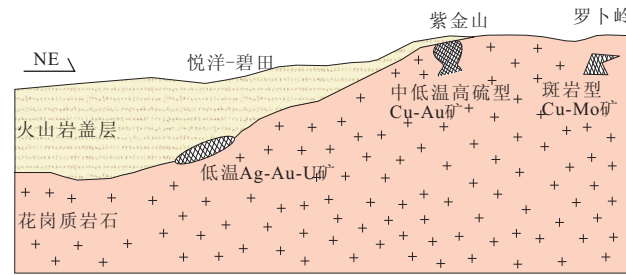


图 6 紫金山外围的悦洋盆地底部的低温热液型金银铀矿被上方火山岩盖层覆盖示意图

Fig. 6 Epithermal Ag-Au-U deposit hosted in the bottom of Yueyang Basin of the periphery of Zijinshan is covered by volcanic rocks

烈. 铂族—铜镍矿体呈似层状产于超基性岩体之内接触带的强蚀变壳内,并主要位于岩体顶部和底部,属岩浆期后热液作用形成. 岩体埋藏较深,被第四系农田土壤所覆盖,岩体顶界距地表 400 m 以下. 使用微粒分离和活动态提取,在含矿隐伏岩体与围岩接触带获得清晰的环状异常,与矿体分布相对应(图 5). 这种环状异常可以解释为:(1)矿体环绕岩体与地层的接触带分布;(2)地气流在岩体与围岩接触带部位具有最大的气体通量,气体携带矿石中纳米铜微粒垂直向地表迁移,迁移至地表后一部分纳米颗

粒仍然滞留在气体里,另一部分被土壤地球化学障所捕获形成环状异常。

2.3 植被红土覆盖区紫金山外围隐伏矿探测试验效果

福建紫金山是我国著名的大型铜金矿田,包括了紫金山高硫型铜金矿床、罗卜岭斑岩型铜钼矿床、悦洋低硫型银多金属矿床等,是目前国内唯一的多种类型并存的斑岩—浅成热液成矿系统(图 6)。针对紫金山西侧悦洋盆地开展的针对元素穿透火山岩盖层的能力开展了研究工作。结果显示微粒提取和铁锰氧化物态提取异常分布一致,都指示了隐伏矿体所在的位置,异常忖度高(图 7)。

从元素异常分布特征可以看出,各元素异常呈现由西南往东北“(As、Sb、Hg、Ag、Au、U)→(Ag、Au、Pb、Zn、Bi、Cu)→(Mo、Cu、Zn、U、W)”的水平分带特征。As、Sb、Hg、Ag、Au、U 异常分布于悦洋盆地碧田金银铀矿床,Cu、Au、Ag、Pb、Zn、Bi 分布于紫金山铜金矿床和五子骑龙铜矿床,Mo、Cu、Bi、Zn、W 异常分布于罗卜岭铜钼矿床,在成矿温度上由低温→中低温→高温变化。可以看出成矿元素的地球化学分布特征与不同成矿类型、不同成矿温度的矿床具有很好的对应关系,由此可总结出该区域几种类型矿床的勘查地球化学找矿标志。

可以初步得出如下认识:(1)成矿及指示元素可以穿透火山岩覆盖层,用土壤采样,深穿透地球化学的微粒提取和铁锰氧化物提取可以指示隐伏矿体;(2)矿田不同元素异常在成矿温度上由低温→中低温→高温呈现有规律的分布:浅层低温火山一次火山热液型金银铀矿床:As、Sb、Hg、Ag、Au、U 异常组合;浅层中低温火山一次火山热液型金铜矿床:Ag、Au、Pb、Zn、Bi、Cu 异常组合;斑岩型铜钼钨矿床:Mo、Cu、Bi、Zn、U、W 异常组合。

2.4 盆地砂岩型铀矿

现在世界各国都将找矿方向转至盆地中砂岩型铀矿,而盆地中砂岩型铀矿都为隐伏矿,产于地表以下几十米至几百米深处。过去对铀矿的勘查主要是利用放射性方法。放射性方法在铀矿找矿历史中发挥了巨大作用,但放射性方法只适用于寻找出露矿或近地表矿,即使只有几英尺土壤盖层或岩石盖层,该方法就无能为力。近年的主要进展在于发现铀在氧化条件下可以长距离迁移到地表被粘土所吸附,为盆地砂岩型铀矿地球化学勘查提供了理论依据和有效采样介质。表生条件下铀容易氧化为铀酰络阳离子(UO_2^{2+}),因此它在表生作用中异常活跃。而铀酰离子呈硕大半径的哑铃状,不能与任何阳离子类质同象替代,但它易于嵌入链状或层状矿物面网中,因此易被粘土矿物、铁的氢氧化物、胶体和有机物等所吸附。在新疆吐哈盆地十红滩铀矿上方土壤中发现活动态铀的比例可达 30%~60%,其中位于吸附相中的铀酰络阳离子(UO_2^{2+})占全部的铀比例最高(17%~40%)(Wang, 2011)。利用分离粘土的微细粒测量在吐哈盆地发现大规模、高强度铀异常(图 8)。

3 结论与讨论

(1)覆盖区地球化学迁移机理研究正从描述性模型向实证性模型转变,这一转变将是勘查地球化学理论研究质的飞跃。

(2)从纳米水平直接观测到 Cu、Au 纳米微粒。这 2 个元素的共同点是在矿床中都易呈自然金属存在,所以易被广泛观测到。纳米微粒的特点是具有巨大的比表面积和类气体性质。巨大的比表面积决定了它可以与气体分子相结合,被气体携带迁移到地表。类气体特性也可以自身像气体一样不受重力影响垂直向上迁移。

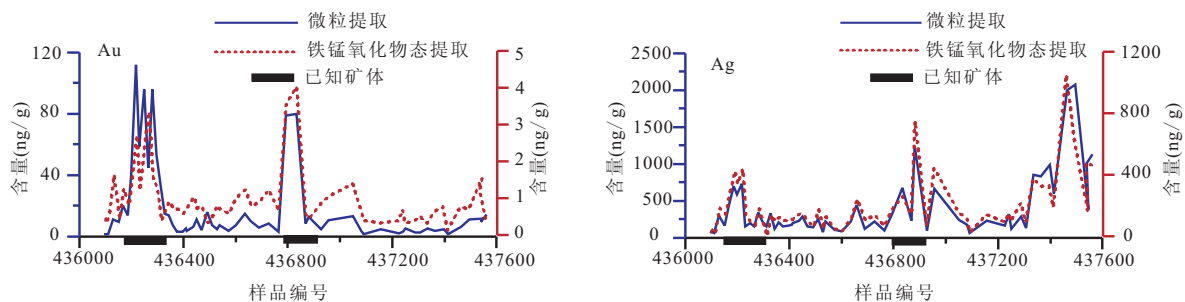


图 7 紫金山外围悦洋盆地隐伏银矿 Au、Ag 异常

Fig. 7 Distribution of Au and Ag over Yueyang Ag deposit at the periphery of the Zijinshan Au-Cu deposit

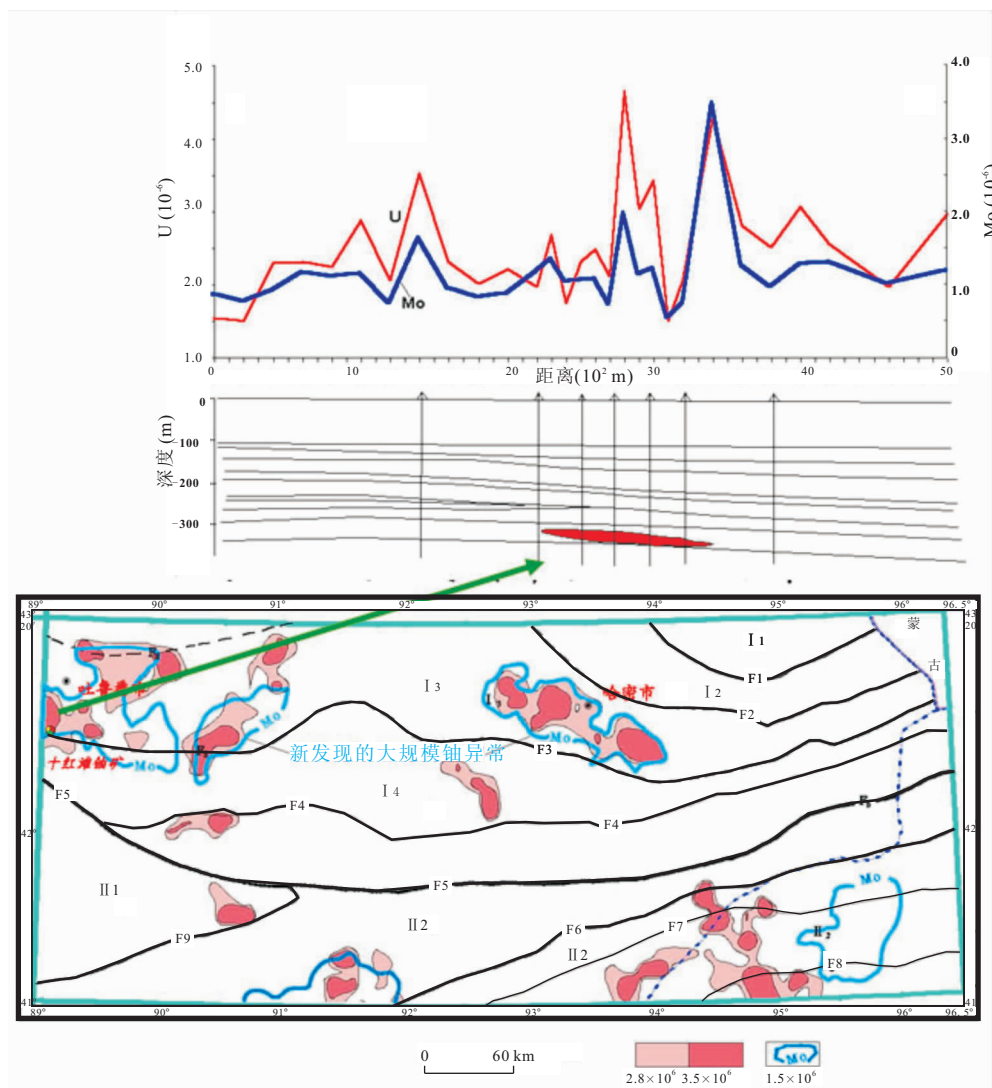


图 8 吐哈盆地砂岩型铀矿地球化学异常

Fig. 8 Geochemical anomalies for sandstone type uranium deposits in Turpan-Harmi basin

(3)从分子水平直接观测到元素在细胞中富集. 直接证明了植物根系吸收成矿元素并输送到叶片组织中,为植物找矿提供了直接理论证据.

(4)根据不同地理景观特点和矿床类型可以选择性使用不同的深穿透地球化学技术,以达到有效寻找隐伏矿的目的. 通过对北方干旱沙漠覆盖区金矿、中部湿润农田覆盖区铜镍矿、南方植被红土覆盖区的铜金银矿研究表明,Cu、Au 元素主要以纳米微粒形式穿透火山岩、变质岩和土壤覆盖层,用深穿透地球化学的微粒分离和铁锰氧化物提取技术可以有效指示隐伏矿体. 通过干旱盆地砂岩型铀矿的研究表明,铀在氧化条件下以铀酰络阳离子(UO_2^{2+})形式迁移到地表,并被土壤中粘土所吸附,吸附相中的铀占全部的铀比例最高(17%~40%),使用物理分离粘土或化学提取粘土吸附相铀可以有效指示深部

铀矿体.

References

Anand,R. R. ,Cornelius,M. ,Phang,C. ,2007. Use of vegetation and soil in mineral exploration in areas of transported overburden, Yilgarn Craton, western Australia; a contribution towards understanding metal transportation processes. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*,7(3): 267–288. doi: 10. 1144/1467–7873/07–142

Cameron,E. M. ,Hamilton ,S. M. H. ,Leybourne,M. I. L. ,et al. ,2004. Finding deeply-buried deposits using geochemistry. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 4 (1):7–32. doi: 10. 1144/1467–7873/03–019

Cao,J. J. ,Hu,R. Z. ,Liang,Z. R. ,et al. ,2009. TEM observation of geogas-carried particles from the Changkeng

- oncealed gold deposit, Guangdong Province, South China. *Journal of Geochemical Exploration*, 101(3): 247—253. doi: 10.1016/j.gexplo.2008.09.001
- Clark, J. R., 1993. Enzyme-induced leaching of B-horizon soils for mineral exploration in areas of glacial overburden. *Trans. Instn. Min. Metall. (Sect. B)*, 102: B19—29.
- Kristiansson, K., Malmqvist, L., 1982. Evidence for nondiffusive transport of Rn in the ground and a new physical model for the transport. *Geophysics*, 47(10): 1444—1452. doi: 10.1190/1.1441293
- Mann, A. W., Birrell, R. D., Gay, L. M., et al., 1995. Partial extractions and mobile metal ions. In: Camuti, K. S., ed., *Extended abstracts of the 17th IGES, Townsville, Australia*, 31—34.
- Ryss, Y. S., Goldberg, I. S., 1973. The partial extraction of metals (CHIM) method in mineral exploration. *Method and Technique*, 84: 5—19.
- Tong, C. H., Li, J. C., Ge, L. C., et al., 1998. Observation and meanings of nanoscale particles in the earthgas. *Science in China (Ser. D)*, 28(2): 153—156 (in Chinese with English abstract).
- Wang, X. Q., Cheng, Z. Z., Lu, Y. X., et al., 1997. Nanoscale metals in earthgas and mobile forms of metals in overburden in wide-spaced regional exploration for giant deposits in overburden terrains. *Journal of Geochemistry Exploration*, 58(1): 63—72. doi: 10.106/S0375—6742(96)00052—0
- Wang, X. Q., Ye, R., 2011. Findings of nanoscale metal particles: evidence for deep—penetrating geochemistry. *Acta Geoscience Sinica*, 32(1): 7—12 (in Chinese with English abstract).
- Wang, X. Q., 2005. Conceptual models of deep-penetrating geochemistry. *Geological Bulletin of China*, 24(10—11): 892—896 (in Chinese with English abstract).
- Wang, X. Q., Xie, X. J., Ye, S. Y., 1995. Concepts for gold exploration based on the abundance and distribution of ultrafine gold. *Journal of Geochemistry Exploration*, 55(1—3): 93—101. doi: 10.1016/0375—6742(95)00026—7
- Wang, X. Q., Xu, S. F., Zhang, B. M., et al., 2011. Deep-penetrating geochemistry for sandstone-type uranium deposits in the Turpan-Hami basin, north-western China. *Applied Geochemistry*, 26(12): 2238—2246. doi: 10.1016/j.apgeochem.2011.08.006
- Wang, X. Q., Zhang, B. M., Liu, X. M., 2012. Nanogeochemistry: deep-penetrating geochemical exploration through cover. *Earth Science Frontiers*, 19(3): 101—112 (in Chinese with English abstract).
- Xie, X. J., Wang, X. Q., 2003. New progress on deep-penetrating geochemistry. *Earth Science Frontiers*, 10(1): 225—238 (in Chinese with English abstract).
- Ye, R., Zhang, B. M., Yao, W. S., et al., 2012. Occurrences and formation of copper nanoparticles over the concealed ore deposits. *Earth Science Frontiers*, 19(3): 120—129 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 童纯茜, 李巨初, 葛良全, 等, 1998. 地气物质纳米微粒的实验观测及其意义. *中国科学(D辑)*, 28(2): 153—156.
- 王学求, 2005. 深穿透地球化学迁移模型. *地质通报*, 24(10—11): 892—896.
- 王学求, 叶荣, 2011. 纳米金属微粒发现——深穿透地球化学的微观证据. *地球学报*, 32(1): 7—12.
- 王学求, 张必敏, 刘雪敏, 2012. 纳米地球化学: 穿透覆盖层的地球化学勘查. *地学前缘*, 19(3): 101—112.
- 谢学锦, 王学求, 2003. 深穿透地球化学新进展. *地学前缘*, 10(1): 225—238.
- 叶荣, 张必敏, 姚文生, 等, 2012. 隐伏矿上方纳米铜微粒存在形式与成因. *地学前缘*, 19(3): 120—129.