

热释氯法及其找金试验效果

黄乃培 朱义年

(桂林冶金地质学院)

岩石、矿物、矿石、土壤等地质样品及一些纯氯化物的氯热释谱特征表明,与成矿关系密切的金属氯化物多数是易挥发性化合物,氯的热释峰温小于650℃。在该温度条件下所获地质样品的热释氯谱,能提取到更有效的找矿指示信息。

关键词: 热释氯法; 热释谱; 地球化学异常; 金矿床

方法简介

热释法找矿是近似相分析的一种物理分解样品的方法,可大致了解元素的可能存在状态。研究多种介质中元素或化合物随热释温度的变化曲线,可获得多种找矿指示信息。该方法所用设备简单,而且易达到化学分析中复杂分离和掩蔽的目的,是一种快速、简便、效果较好的化探找矿方法。热释法分为定温热释和热释谱法,壤中吸附态汞热释方法属于前者,用于找矿已取得好效果;热释谱法是测量挥发性元素或化合物的量随热解温度的变化曲线,本文主要介绍根据地地质样品氯热释谱特征找金矿的试验效果。

热释谱法要求热释炉升温速率线性度要好,加热过程中不能产生异常气体的气味,而且炉子降温速度要快,以便能迅速转入第二批样品的测定。故要求热释炉密封和保温好,热容量要小。为此我们设计了四孔石英镀金热释炉,只要操作得当便能保证测定质量。控制好热释温度条件是保证测定质量的关键,用高精度控温仪和手动调压器均能达到要求。我们用手自动调压器,起始电压为100V,3分钟后其升温速率达到每分钟41℃左右,从第8分钟开始每分增加电压5V,

21分钟温度可达809℃,标准偏差为1.25,完全能满足要求。根据我们设计的石英镀金炉的要求,吉林浑江光学仪器厂设计了与之套配的数字式自动控温仪。

热释谱的测量方法有两种,一种是微分测量,要求用高精度、高灵敏度的测量仪器,例如塞曼测汞仪;另一种是按温度间隔进行积分测量。温度间隔越小,其曲线同微分测量越相似。我们采用30℃间隔测量即能满足要求。将不同温度或方法热释出来的含氯气体组份,用吸收液吸收后再测定氯的含量。

氯热释谱特征

(一) 热释谱的描述方法

1. 热释谱形态特征:根据热释曲线凸起的峰温数可分为单峰、双峰和多峰三类曲线,其形态反映元素所赋存介质条件的均匀性、元素存在形式及成矿地质环境等的特征。

2. 热释参数:以热释汞为例,可用 N_{Tm} 、 T_m 、 H_m 、 T_s 、 T_f 、 ΔH 、 ΣH 等参数表征热释谱,各参数依次是峰温数、峰值温度、汞峰值、起始温度、终止温度、中温汞量(280~580℃)及全汞量。影响各参数的因素除与热释方法有关外,还受样品基物

性质影响。不同基物对热释温度的影响一般为 $\pm 10 \sim \pm 20^\circ\text{C}$ (地矿部物探研究所)。

(二) 氯热释谱特征

1. 常见氯化物的某些性质及氯热释谱特征: 根据常见氯化物的某些性质可将其分为两类 (见表)。第一类氯化物的特点是高

常见氯化物的一些性质

类别	氯化物	熔点 ($^\circ\text{C}$)	沸点 ($^\circ\text{C}$)	摩尔蒸发焓 (kJ/mol)	饱和蒸气压 ^① (mmHg)
第一类	NaCl	801	1456	171	100^{1216}
	KCl	776	1500		100^{1162}
	LiCl	614	1380	150.6	100^{1130}
	CaCl_2	772	1600		
	MgCl_2	707	1412	137	100^{1137}
	MnCl_2	650	1238	148	100^{1017}
第二类	FeCl_3	307.5	315	30.3	100^{271}
	CuCl_2 ^②	596			
	PbCl_2	495	953	128.9	100^{786}
	ZnCl_2	318	732	119.2	10^{508}
	HgCl_2	280	302	57.8	100^{235}
	Hg_2Cl_2 ^③				100^{309}
	WCl_5	248	287	49.0	100^{217}
	WCl_6	283	340	61.5	100^{256}
	SnCl_2	247	670	71.1	100^{509}
	SnCl_4	-33	112	36.7	$100^{55.1}$
	BiCl_3	233	439	73.6	100^{343}
	SbCl_3	73.2	233	45.7	100^{143}
	SbCl_5 ^④	2.8		48.4	$10^{61.2}$

①—饱和蒸气压 100^{1216} 表示 1216°C 时饱和蒸气压为 100 毫米汞柱; ②— $>500^\circ\text{C}$ 有分解; ③—升华点为 383.7°C ; ④— $>106^\circ\text{C}$ 时分解。

熔点、高沸点、饱和蒸气压低、摩尔蒸发焓很高 ($>130\text{kJ/mol}$), 在自然条件下几乎不挥发, 氯的热释峰温大于 650°C 。第二类氯化物具有低熔点、低沸点 (一般在 600°C 以下)、摩尔蒸发焓低 (小于 130kJ/mol), 在一定条件下饱和蒸气压高, 易挥发, 氯的热释峰温小于 650°C 。两类氯化物的氯热释谱 (图1①~④) 表明, 第一类难挥发性氯化物中的 NaCl 、 CaCl_2 在小于 650°C 的范围内, 曲线平稳, 在大于 650°C 后才缓慢上升; 第二类易挥发性氯化物中的 FeCl_3 、 CuCl_2 在小于 650°C 范围内呈现明显的双峰, FeCl_3

的两个峰温值分别为 400 和 600°C , CuCl_2 的峰温为 500 、 600°C 。

2. 某金矿床地质样品的氯热释谱特征及其地质意义: 图1中⑤~⑧为矿区地表砂岩的热释氯谱, 近矿砂岩呈现多峰特征, 且氯的峰值高; 背景砂岩的氯热释谱则呈较平稳的曲线。金矿地表土壤样的氯热释谱 (图1, ⑨~⑪) 也具上述特征。图1, ⑫~⑬是五个不同成矿阶段石英样品的热释氯谱, 其中, 第一阶段为无矿阶段, 当有主成矿阶段的产物叠加时, 局部则成为矿体的一部分; 第二、三为主成矿阶段; 第四、五阶段无工业意义。五个阶段的石英热释氯谱均呈多峰, 但主成矿阶段石英热释氯的总量明显增高。断裂带砂岩及矿石样品的氯热释谱 (图1, ⑭~⑯) 亦有明显差异, 矿石的氯热释谱呈多峰, 热释氯的总量大。根据不同样品的氯热释谱特征, 可提取到有益的找矿指示信息。

热释氯法在已知矿床的试验效果

(一) 矿床地质概况 矿区位于广西大瑶山加里东隆起区, 区内广泛出露寒武系水口群浅变质岩系。褶皱轴东西向延伸。中酸性岩枝或岩脉及矿体受东西向断裂控制。

矿床主要产于清溪亚群向斜轴部的Ⅱ号断裂矿化带, 东西长 7 公里, 南北宽约 300 米, 局部地段控深 700 米。试验区选在矿床西部的介板冲至尖峰岭地段, 属中小型金矿。矿体一般长 20~60 米, 长者百余米, 深部长度稍大, 最长达 390 米, 矿体厚 0.~5.6 米, 1 米者居多。矿石品位极不均匀, 变化范围为 0.~6000 克/吨。矿化类型在垂向上具分带现象, 200 米中段以上主要为含金石英大脉型, 次为含金构造角砾岩型; 200 米中段以下主要为含金硫化物细脉浸染型, 次为含金绿泥石片理化岩型。地表的硫化物

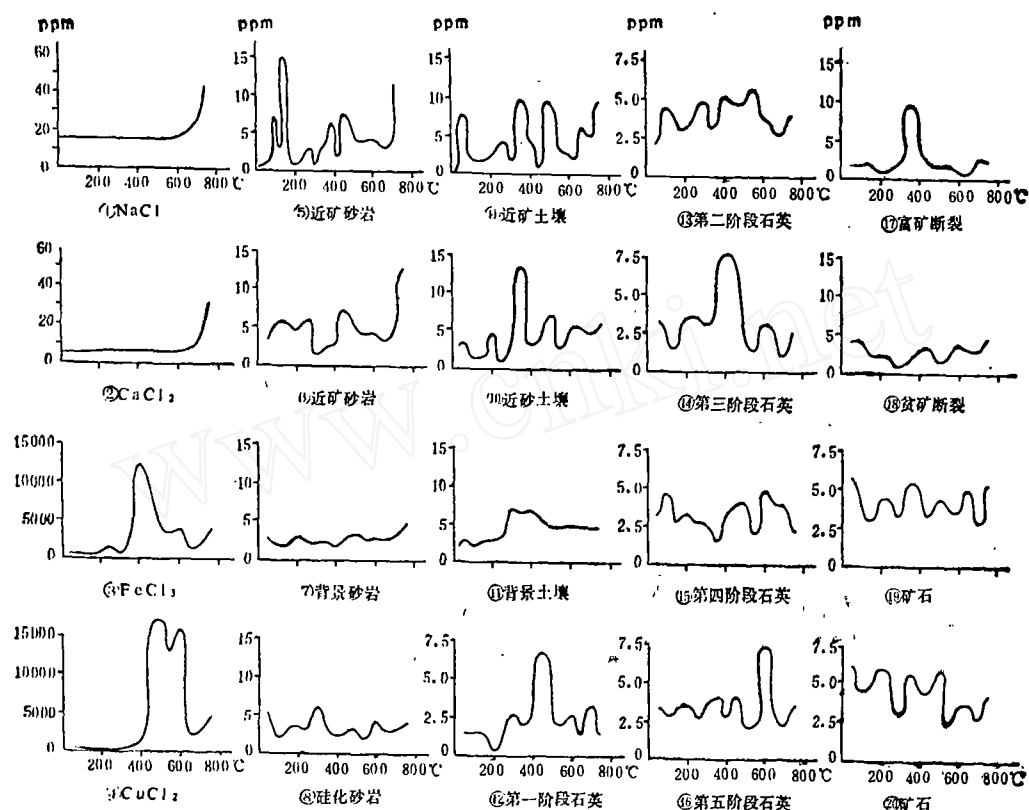


图 1 不同样品的氯热释谱图

细脉带为找矿标志之一。矿石除石英和自然金以外，含少量硫化物，其中以黄铁矿为主，次为方铅矿、闪锌矿、毒砂、黄铜矿等。自然金成色高，呈微细脉或不规则粒状产于石英裂隙、孔隙中，或产于石英与硫化矿物颗粒之间，或呈包裹体产于硫化物，主要是在黄铁矿晶体中。金矿的石英包裹体液相组分中Cl含量很高，46个样品的平均值为74ppm(F仅为0.23ppm，富矿包中石英包裹体Cl高达352.2ppm，因此，Au、Ag、As、Hg等在热液中可能呈氯化物形式迁移，该特征为本区应用热释氯找矿提供了前提。

(二) 热释氯法找矿试验效果 岩石、矿物、矿石、土壤等地质样品及纯氯化物的氯热释谱特征(图1)表明，与成矿关系密切的多数金属氯化物中的氯在650°C条件下大部分被释出；一些主要造岩元素(如K、

Na等)的氯化物在此条件下仅有少部分氯释出，且氯的热释谱平稳。因此，大于650°C的热释氯量可能是找矿的干扰因素，或者是背景氯量。氯的克拉克值是170ppm，相对于在650°C条件下的热释氯量在本区已是很强的内带浓度，故采用 $\leq 650^{\circ}\text{C}$ 的热释条件做试验为宜。

图2是尖峰岭矿段矿体上方的试验剖面，中温热态汞、岩石及土壤热释氯异常主要分布在主断裂南侧下盘的上方部位，这与区内矿脉主要发育于主断裂南侧的分布规律一致。在③号细脉带上方，中温热态汞、岩石及土壤热释氯异常吻合较好，单独评价③号细脉带虽不具工业意义，但它不是孤立的地质现象，而是深部矿体在地表尖灭位置的一种表现形式，在平面图上异常走向与主断裂呈“人”字形关系。在找矿中应注意此类异常提供的地质信息。

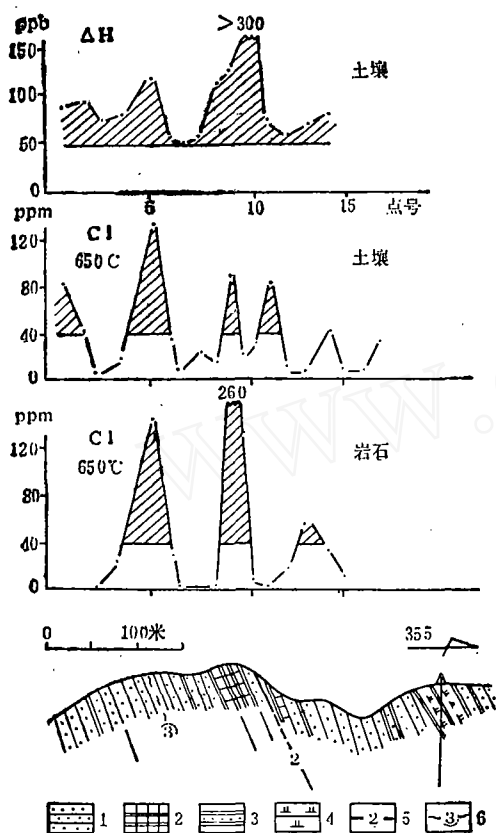


图2 尖峰岭15线地球化学剖面图

1—变质砂岩；2—石英岩；3—硅质板岩；4—变质泥质砂岩；5—矿脉及编号；6—③号细脉带

对介板冲—尖峰岭地段约2平方公里的面积进行了土壤地球化学找矿方法对比试验。用光谱半定量分析的常规化探方法，选择与本区金矿成矿关系很密切的Cu、Pb、Zn作三元素垒乘异常，异常下限定的相当低 ($200 \times 10^3 \text{ ppm}$ 垒乘)，但效果仍然不好 (图略)，所显示的异常分布零乱，规律性差。如果用单元素圈定异常效果会更差，这与前人认为本区常规化探找矿效果不佳的认识基本一致。

图3是化学光谱法测定土壤金的地球化学异常平面图。主要反映了老矿山矿段的特点， $\text{Au} > 100 \text{ ppb}$ 的内带异常主要反映主断裂浅部已出露地表的②号矿体分布位置 (图3)。老矿山南侧的③号细脉带呈现的Au异常与Ⅱ号主断裂呈“入”字形展布，反映了深部矿化的分布特点，其余各矿段Au异常均很差。

为了搞清深部矿化情况，在介板冲至尖峰岭四个矿段作了土壤热释氯试验，热释氯异常平面图如图4所示。由图4可见，在老矿山段已出露地表的②号矿体上方氯异常范围和强度并非最大，氯主要反映深部矿化信

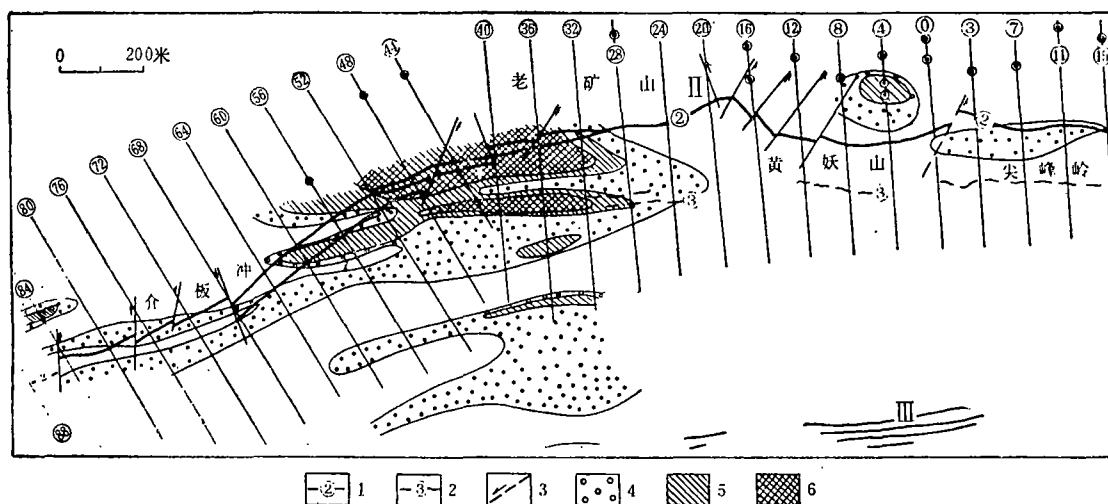


图3 土壤金地球化学异常平面图

1—矿体及编号；2—细脉带及编号；3—实测及推测断层；
4— $\text{Au} 10 \sim 30 \text{ ppb}$ ；5— $\text{Au} 30 \sim 100 \text{ ppb}$ ；6— $\text{Au} > 100 \text{ ppb}$

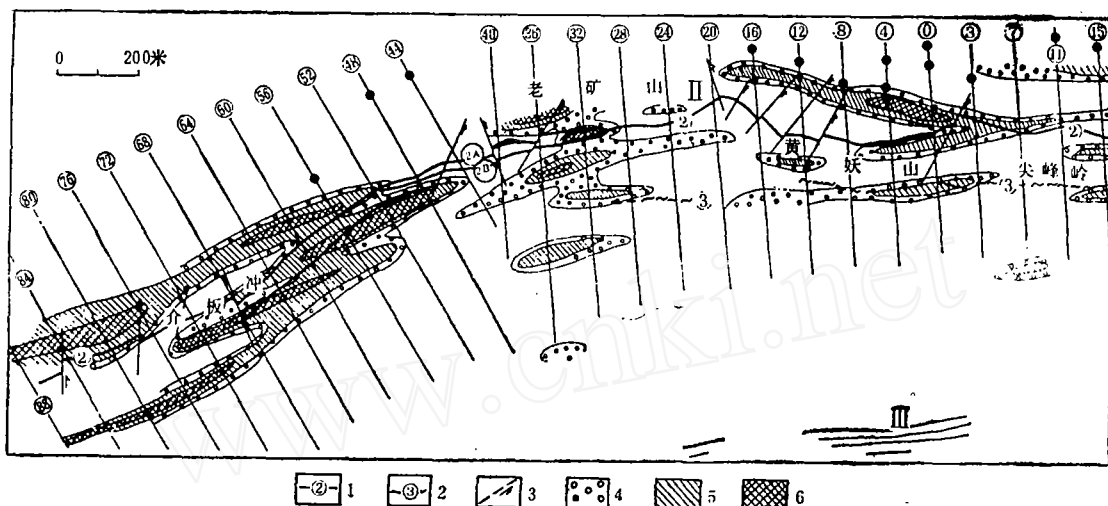


图 4 土壤热释氯地球化学异常平面图
1—矿体及编号；2—细脉带及编号；3—实测及推测断层；
4—Cl40~80ppm, 5—Cl80~160ppm, 6—Cl>160ppm

息，如黄妖山至尖峰岭段主断裂向北倾，其北侧的热释氯异常（20—11线）与该段③号细脉带在地表的投影几乎一致。从图上看该矿段异常已有钻孔控制，但见矿率很差，几乎可以下结论。事实上，这些钻孔的目的主要是控制主断裂的深部矿体，而主断裂主要起导矿作用，工业矿脉主要产于主断裂两侧的次一级断裂中，氯异常主要发育于深部矿体垂向的上方。

在介板冲矿段，主断裂向南倾，沿主断裂有700米的沿脉控制坑道，金品位0.0n~0.n克/吨。故对该矿段几乎不感兴趣。但热释氯异常在该矿段却反映最好，介板冲主断裂南侧（76—52线）的异常带与深部③号矿脉在地表的投影几乎一致。③号矿脉深部虽已有部分工程控制，但其西段控制工程很少。根据热释氯异常及化学偏提取Cu·Pb·

Zn垒乘异常的反映，介板冲矿段应是有利的找矿地段，值得进一步工作。

上述试验表明，该金矿成矿过程中，氯是重要的矿化剂之一，金及其伴生元素主要呈金属氯化物形式迁移，当成矿元素沉淀成矿后，氯在矿体上方形成较强的前缘晕，是一个较好的远矿指示元素。在所给定热释温度条件下，热释氯量主要反映与成矿关系密切的各类金属氯化物含量，因此，发育的热释氯异常是寻找深部隐伏矿床的良好标志。

参考文献

- [1] B. A. 拉宾诺维奇等（尹承列等译），《简明化学手册》，北京，化学工业出版社，1983年
- [2] 阮天健：物探化探译丛，1983，第3期，第45~53页
- [3] 李淑兰等：桂林冶金地质学院学报，1982，第2期，第91~96页
- [4] 李生郁等：物探与化探，1983，第7卷，第1期，第40~48页

Chlorine Heat Release Method and Its Test Results in Gold Exploration Huang Naipai Zhu Yinian

Tests of heat releasing Chlorine on geological samples of rocks, minerals, ores and soils together with some pure chlorides shows that most of the metallic chlorides closely associated with metallogenesis are volatile compounds. The peak heat release temperature for their chlorine content is less than 650°C. Under this thermal condition the chlorine heat release spectrum obtained from the geological samples tested will provide more effective ore guides.