Y1527711

分类号:P59

10710-20040851

长安大学

硕士学位论文

湿润地区与半干旱地区隐伏矿水化学测量对比研究

—以胶东金矿和内蒙欧布拉格铜矿为例

张 晶

导师姓名职称	王学求 教授		
申请学位级别	硕士	学科专业名称	地球化学
论文提交日期	2007 年 月 日	论文答辩日期	2007 年 6 月 3 日
学位授予单位	长安大学		
答辩委员会主席			
学位论文评阅人			

摘　要

胶东地区是我国重要的金矿产区，金矿开采历史久远，寻找地表露头矿难度加大，而开采活动造成地表土壤和水系沉积物受不同程度的污染，传统的地球化学方法又很难奏效，所以需要寻找和利用新的地球化学方法寻找隐伏矿和盲矿。

狼山地区是我国重要的多金属矿产区，地下资源十分丰富。该地区属于干旱、半干旱荒漠区，地表被风成沙所覆盖，覆盖物掩盖了地表的信息。要避开地表覆盖物的干扰，就需要寻找新的地球化学方法。

水地球化学方法能够很好的克服以上的问题。水作为采样介质具有很多的优点：易于采集；水系具有良好的沉淀与水溶环境，水作为均匀介质能够反映较大范围、较深部位的地质体信息；在深风化物覆盖或者地表土壤被污染情况下，水能直接反映矿床信息。

本文选择以上两个具有不同景观特征的地区进行了水地球化学测量寻找隐伏矿的试验，探索水地球化学方法适合于何种景观环境。对水样中的 Au、Ag、Cu、Mo、Pb、Sb、Zn、As、Hg 、Ba、Bi、Cd、Na、K、Mg、Ca、U 等元素以及酸碱度和硫酸根含量进行了测量。并对水样数据进行了分析处理，对胶东和狼山两个地区的分析结果进行了对比，得出的结论是：

胶东地区地下水显酸性，有利于金属矿物的溶解迁移；Au、Zn 元素的在地下水中含量较高，而且变异系数较大；Au 元素与硫酸根、Hg 元素具有较强的相关性，且与已知金矿具有明显的对应关系，可以作为直接寻找隐伏金矿的标志。

狼山地区地下水呈碱性的，这种环境不利于水中金属元素的溶解。As 和 Mo 元素的水化学丰度较大，但是变异系数都较小；Mn 元素变异系数较高，但是丰度值仅在天然水的背景范围之中；Au 元素的含量非常低，只有在铜矿附近采集的极少数水样能够被检测出；Cu 元素的水地球化学异常在欧布拉格铜矿区表现不明显；Ag、As、Sb、Pb 等元素的水化学异常在铜矿附近较明显，且变异系数相对于组中的其他元素较大，可以作为找矿的参考。

高灵敏的 ICP-MS 分析技术可以不需要预富集直接测试水中痕量和超痕量成矿元素及伴生元素。

关键词：水地球化学测量；ICP-MS；隐伏矿；胶东地区；狼山地区

Hydrogeochemistry exploration for concealed deposits in temperate and semiarid terrains

—Case study from Jiaodong gold field and Oubulage copper field of Inner Mongolia

Abstract

Jiaodong is one of important gold mining areas in China, with long time mining history. It's critical to find concealed mineral deposits, but conventional geochemical methods are not suitable due to contaimination of surface soils by mining activities.

Langshan Mountain in Inner Mongolia is a polymetallic mineralization belt. This region is located in semiarid desert terrains, which is covered by windblown sands. The cover mask mineralization information at surface.

Hydrogeochemical methods can overcome these problems. Water as a sampling medium has following advantages:1)it is easy to be sampled. 2)underground water homogenously distributes, which can reflect a large area, 3)underground water can give deep information to concealed depoits because it directly contact the ore bodies.

The above-mentioned two regions represent two typical landscape setting and two types of mineral deposits. The samples are analysed for Au、Ag、Cu、Mo、Pb、Sb、Zn、As、Hg 、Ba、Bi、Cd、Na、K、Mg、Ca、U, and sulfate, pH.

Underground Water is acidic in Jiaodong area, Metallic minerals are easily dissolved in the water. There are greater contrast between anomalies and background values and variations for Au and Zn than that of the other elements. There is good correlation between Au, Hg and sulphate, which are consistent with the known gold deposits. Au, Hg and sulphate, are positive indicators to blind gold deposits.

Underground water is alkalic in Langshan area. Metallic minerals are difficult to be dissolved in water. Contents of As and Mo is higher in water than that of the other elements, but their correlation coefficient of variation is smaller. Variation coefficient of Mn is big, but its abundance is small in the range of background values in natural water. Content of Au is low. Anormalies of Ag, As, Sb, Pb is obvious around the copper ore, and variation coefficient

was bigger than that of other elements, which can indicate to mineral deposits.

High-sensitive analytical technology of ICP-MS is powerful to determine ultra-trace elements in water.

Keyword: Hydrogeochemistry, Concealed ore deposits, Jiaodong area, Langshan area, ICP-MS

论文独创性声明

本人声明：本人所呈交的学位论文是在导师的指导下,独立进行研究工作所取得的成果。除论文中已经注明引用的内容外，对论文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本论文中不包含任何未加明确注明的其他个人或集体已经公开发表的成果。

本声明的法律责任由本人承担。

论文作者签名：张晶　　2007年 6月 1日

论文知识产权权属声明

本人在导师指导下所完成的论文及相关的职务作品，知识产权归属学校。学校享有以任何方式发表、复制、公开阅览、借阅以及申请专利等权利。本人离校后发表或使用学位论文或与该论文直接相关的学术论文或成果时，署名单位仍然为长安大学。

（保密的论文在解密后应遵守此规定）

论文作者签名：张晶　　2007年 6月 1日

导 师 签 名：王子武　　2007 年 6月 2 日

第一章 绪论

1.1 研究目的

勘查地球化学发展迅速，在矿产勘查中发挥了重要作用，如20世纪70年代以前国外在斑岩铜矿和铀矿勘查中成绩突出，20世纪80年代至今国内则通过在全国基岩山区开展系统的区域地球化学调查，取得了突出的找矿效果，特别是在金矿的地球化学勘查研究方面成效显著。然而，随着我国经济的飞速发展，对矿产资源的需求与日俱增，仅靠常规方法寻找地表露头矿已不能满足需求，再者，随着地质工作投入的不断增加，工作程度的不断提高，寻找地表露头矿的难度已越来越大，因而寻找深部隐伏矿的问题就日显突出，随着找矿转向隐伏矿，勘查地球化学方法再次面临挑战。

1.2 课题提出

在日常的地质生产活动中遇到以下难题：

(1) 广大地区随地表工作程度提高寻找地表矿难度增加。新中国成立以来，特别是改革开放以来，我国地质工作程度不断提高，从1978年至2003年，除西部少数地区外，以找矿为目的的基岩山区区域地球化学勘查工作已基本完成，已完成1:20万区域化探扫面5360,000km^2[1]。

(2) 在工作程度较高地区常规地球化学勘查（主要是土壤样或水系沉积物测量）受到限制，如在中国东部矿业开发区内，由于人为活动，矿山开采，工业的发展等，地表污染十分严重，利用地表取样的常规地球化学方法很难区分是污染引起的异常，还是深部矿引起的异常。

(3) 在我国西部干旱、半干旱荒漠区，受地表覆盖物影响（如风成沙），利用常规的地球化学方法也很难达到良好的效果。

1.3 方法选择及其可行性

科学技术的进步促使了化学分析技术的提高，进而使得利用新方法、新技术寻找盲矿、隐伏矿成为可能，如壤中气气溶胶测量方法，水电化学方法，Rn-Hg联测方法等，使得寻找隐伏矿、盲矿的工作有了新的进展。

隐伏矿在地表的矿化信息非常微弱，用于寻找隐伏矿的地球化学方法，总得来说有以下几种：原生晕法、生物地球化学方法、水地球化学方法、气体地球化学方法（地气法）以及土壤次生晕等几大类[2]。

水地球化学测量的方法是借助于水介质，分析研究水中元素含量或其他地球化学特

征，发现水地球化学异常，以达到矿产勘查等目的的地球化学勘查方法。该方法是属于传统的地球化学勘探方法，之所以重放新彩，是因为目前所采用的水样分析技术有了很大的提高，主要是等离子质谱仪（ICP-MS）的应用，大大降低了水样中金属离子的检出限。而在之前的水化学测量工作中，水样的分析过程中有许多元素是检测不出来的，必须对水样进行预富集，或利用溶液萃取的方法等手段进行处理，这些方法不但程序繁琐，操作过程中也很容易产生误差。目前，仪器的测试水平有了很大的提高，使得很多元素不需预富集就可以直接检测出，从而促进了这种传统的地球化学方法的发展。

岩石中的矿物质在迁移过程中，经过剥蚀、搬运，最终溶解于水中。矿物质被水中的胶体或络合物吸附，在温度和酸碱度一定的条件下，稳定存在于水中。水系具备良好的沉淀与水溶环境，相对于土壤和岩石来说，个体差异较小，是比较均匀的介质，一个水样能够反映较大范围，较深部位的地质体的信息。

本文就是水地球化学测量的方法寻找隐伏矿的实验研究。

1.4 研究区选择

1.4.1 选区依据

考虑到研究目的及方法特点，选区主要考虑以下两点：

(1) 自然地理条件。主要考虑：气候、水文条件、地形地貌以及地表覆盖等特征。

(2) 地质工作程度。考虑在选区内地质工作程度、工作条件以及矿产开发利用现状、对隐伏矿寻找需求等因素。

1.4.2 研究区的选择及其概况

依据上述选区条件选择了两种典型景观条件—山东胶东地区金矿和内蒙古狼山地区的欧布拉格铜矿。前者属湿润地区，工作程度高，矿产开发历史悠久，寻找深部隐伏矿需求紧迫。后者属半干旱荒漠区，因风成沙覆盖地表，使得找矿难度增大。

(1) 山东胶东地区

胶东地区是我国重要的多金属矿产区，矿产资源丰富，是我国重要的矿集区之一，尤其是金矿业，历来以盛产黄金而闻名，金矿分布广泛。黄金开采历史久远，发展很快。随着矿业勘探与开采的发展，地表的地球化学勘查已基本完成，出露地表的金矿也越来越少，目标转向了寻找盲矿、隐伏矿，常规的地球化学勘探方法在寻找盲矿、隐伏矿方面受到限制。

大面积的黄金开采工作使得某些地区地表污染严重，加之胶东地区工业发展迅速，工业污染也较严重，使得土壤和水系沉积物样品中存在大量的干扰信息，矿山开采污染

和人为污染成为地面地球化学勘探的主要阻碍，使传统的地球化学方法在找矿方面的有效性越来越低，严重影响了异常的圈定。而地下水受地表污染程度要相对小得多。

综合上述两点，在该区进行水化学测量寻找隐伏矿的试验具有较大的实际意义。

(2) 内蒙古狼山地区

内蒙古狼山地区位于华北地台北缘西段的狼山—白云鄂博台缘凹陷狼山—渣尔泰褶断束内，河套裂谷北翼的西段。该区是内蒙古重要的多金属成矿区之一，地下资源十分丰富，是一块待开发的宝地。矿产资源得天独厚，具有品位高、种类多、储量大、易开采等特点，试验工作区就位于这个区域。该区为我国典型的干旱、半干旱荒漠区，地表覆盖层较厚，主要是受风成沙的影响，带到地表的矿化信息非常微弱，利用常规的地球化学勘探方法较难达到预想的目的，所以在该区进行水地球化学找矿试验有较大的意义。

狼山地区属于干旱少雨，水源相对贫乏的地区，作为干旱、半干旱荒漠区的代表，这里的地质环境，水文条件与胶东地区有较大差异，胶东地区属于湿润景观区，水源较丰富。选择该区作为试验区，目的是为了进一步研究水化学测量在不同景观区的异常识别，作为干旱、半干旱景观区的例子与湿润地区的作比较。

1.5 国内外研究现状

1.5.1 国外研究现状

T.Vogt 在挪威进行的水化学测量应该算是水化学测量的早期研究[3]。20 世纪 40 年代以来，俄罗斯开始将水化学测量勘查方法大规模的应用于找矿实践，И·С 罗蒙诺索夫，А·Е·加蓬等曾对水地球化学方法寻找金矿的有效性进行过论述，文章中列举了苏联和其他国家地下淡水中、盆地和深达几十公里的下伏结晶岩石中分布的地下矿化水的金的含量情况。

Разин 等（1966）对前苏联雅库特阿尔丹地盾的库拉那什金矿的地下水和地表水进行大规模的测量。作者发现金的含量取决于 pH 值和水溶液中的铁离子含量，金以溶解状态和悬浮物状态产出。水溶态金含量平均值为 1ng/g，悬浮金含量平均值为 9ng/g。他们认为用金作指示元素的水地球化学方法适用于这种永冻土地区库拉那什型（岩溶型）金矿勘查。

Всеволозкая（1966）也在同一地区做水地球化学测量，用地下水的烘干残渣作半定量光谱分析。他们发现大约有 20 种微量元素，其中 Ag、Sb 和 As 是交代型金矿特别有效的指示元素。同时也发现影响水地球化学测量效果的因素，包括水中高含量的有机质

的影响、暴雨的稀释作用和解冻的稀释作用。

Голева（1970）发现前苏联贝加尔湖东部巴列依地区，水中最好的指示元素是 Au、Ag、As、Zn、Pb 和 Sb，其次是 Bi、Cu 和硫酸根离子。裂隙水中 Au 的背景含量<0.07ng/ml，而含金矿床附近金的含量>0.15ng/ml；地表水的背景值<0.05ng/ml，异常含量>0.1ng/ml。

Gosling 等（1971）在科罗拉多弗朗特山脉用中子活化测量过天然水中金的含量，发现金的含量范围相对较小，不超过 0.15ng/ml。其中溶解态的金含量平均 0.01ng/ml，悬浮微粒金平均含量 0.003ng/ml。他们指出水中金作为指示元素效果不一定好。

Погребняк（1981）应用水地球化学方法在前苏联后贝加尔湖普利巴米耶地区普查金矿。这是文献中见到的最大规模的直接用水地球化学方法普查金矿的实例。作者在 650km^2 的面积上对常年水流和泉水进行了采样，常年水流的点间距为 250m，遇到泉水单独取样，共采水样 2690 个。样品在野外过滤，滤液在运输过程中加入盐酸使滤液酸化至 pH 值等于 1。滤液测定硫酸根、重碳酸根、氯离子和氟离子及 pH 值，阴离子用标准湿化学法测定，用原子吸收法分析 K、Na、Ca 和 Mg。用中子活化测金，检出限 1g/L。他们的研究得出如下结论：

（1）在后贝加尔湖具有中山森林景观地区，金矿可以形成非常明显，且足够长的水地球化学异常；

（2）水中 Au 的背景值在 n×g/L（平均 4g/L）水平。为了可靠测定所有样品中的 Au，必须采用高灵敏度的分析方法，并且在野外对水样进行预富积。但在矿点附近，Au 的含量急剧增高。

（3）为了清楚地查明金在水中的分散，需要采用水中金的相对于总矿化度含量的比值。

（4）水中金浓度的提高伴随着其它许多元素含量的增高。含量偏高的元素组合通常反映供给源的矿物学—地球化学特征，因此可以用作快速预测矿化类型。

（5）在矿点上，渗透过疏松沉积层的雨水富含金，这可能与一部分金以易于迁移的形式存在于氧化带中有关。

另一较大规模的利用水地球化学方法寻找金矿的实例是由 Lawrence 和 Mohammed（1982）在美国华盛顿州的 Republic Graben 东半部分的大约 1000 km^2 面积上进行了寻找金矿的溪水测量。在大约 1000 km^2 的面积上共采集了 52 个溪水样品，平均采样密度 1 个样/10～20 km^2。

样品在送入实验室前被保存在冰箱里（6℃），送实验室后用 0.45im 孔径的滤纸过

滤。滤液用超纯硝酸酸化至 pH 值为 1。分析 Au、Ag、As 和 Si 四种元素。其中 Si 直接用火焰原子吸收分析；Ag 和 As 直接用电热原子吸收分析；Au 在分析之前要浓缩，取出 100ml 酸化滤液放入坩埚中蒸干，加入 2ml 浓度为 10%的 HCl，相当于富积了 50 倍，用电热原子吸收分析。

Au 的平均值 0.05ng/g，Ag 为 0.11ng/g，As 为 5ng/g。Au、Ag 和 As 在已知的 17 个金矿中有 15 个存在异常；Au、Ag 和 As 与 Si 的相关密切，利用这些元素与 Si 的比值显示的异常更为清晰。

1.5.2 国内研究现状

水地球化学方法的研究发展较缓慢，大都是在局部地区试验性质的研究工作，并未大规模的应用到具体生产实践中。

侯智慧（1989）在我国首先使用泡沫塑料预富集技术测定水中的金。他在黑龙江团结沟金矿的研究中发现 Au 在水中溶解部分的含量总是要超过残渣部分的含量。

伍宗华等（1987）用水电化学方法累计地下水中的金。该方法是基于金矿体周围水中有 Au 离子晕的存在，离子在外电场的作用下，金属离子向阴极迁移，并被置于阴极的金吸附剂吸附。他们使用的是四节干电池串联，正端接石墨电极，负端接石墨棒上对金有吸附能力的吸附剂。两电极相隔 1m，密封放在水里 10 天后取回。他们用这种方法在胶东进行了试验研究，在大约 300 km^2 面积上，共采集了 181 个井水样品，平均采样密度约 1 个样/2 km^2。分析了 Au、Ag、Cu、Pb、Mn 和 Ti 元素，发现异常与砂金矿和原生金矿有关。

内蒙古第二物化探勘查院在 20 世纪 90 年代初期也进行了水地球化学方法的研究工作，在北方干旱区开展了中小比例尺的化探工作，均取得了明显的应用效果。尤其是在较厚疏松覆盖层地区开展水地球化学调查的应用效果非常好[4] 。

水地球化学一直未能大规模和广泛地应用于金矿矿产勘查，原因有两点[2]，一是受到传统理论的影响，认为金在表生条件下是惰性的，不溶于水；二是天然水中金的含量很低，约为 0.03ng/g，缺少高灵敏度的分析水中金的方法。利用适用于测定天然水中金含量的各种预富积方法，如共沉淀、溶剂萃取、离子交换树脂捕集、泡沫塑料吸附和电化学提取等，再使用高灵敏的石墨炉原子吸收（GF-AAS）、中子活化分析（INAA）和等离子质普（ICP-MS）等方法，可以预料这种方法将会越来越大地发挥它的作用。特别是在地形复杂、工作困难的运积物覆盖区。另一方面对金在水中性状的新的认识，可以使用更多的手段去应用水地球化学测量。

总之，上世纪 90 年代之前，因为水地球化学的分析仪器灵敏度不够，水样必须要用相应的方法进行预富集。这种方法不仅程序繁琐，而且误差较大，所以水地球化学方法一直未能大规模广泛应用于金的矿产勘查[5]。近几年，随着高灵敏度、高精度和高专属性分析方法的发展，尤其是水样分析方法的提高，如在上文中提到的等离子质谱（ICP-MS）分析方法，水化学方法得到了迅速的发展。在 2005 年国际地球化学会议中，关于水化学方法测量的研究论述占了较大的比例。不得不承认，研制高灵敏度、高精度和高专属性的分析方法对于提高勘查地球化学方法对隐伏矿的探测深度以及探测效果有着极其重要的意义。当微量元素的分析水平提高一定的水平，勘查地球化学的水平也将达到某个新的阶段。随着测试技术的提高，仪器检出限的降低，开始了新一轮的水化学测量的研究。

2005 年，由 Placerdome 公司资助，廊坊市物化探研究所在山东胶东地区进行了水地球化学寻找隐伏金矿的试验工作，在后文中将对采样、数据分析异常介绍作详细叙述。2006 年，物化探研究所在内蒙乌拉特后旗地区也进行了水地球化学寻找隐伏金矿的试验性工作。在文中将作为干旱荒漠区的例子进行论述，结合胶东地区的试验成果，进一步加强对水化学测量的方法认识。本人论文就是结合这两个地区的研究工作进行的。

第二章 水化学测量原理和方法

2.1 水地球化学测量的概念与原理

自 20 世纪 40 年代以来，水地球化学测量的方法已经积累了 60 多年的经验，利用该方法寻找隐伏矿的有效性逐渐为人们所重视。地下水具有流动性，金属元素在水中具有很高的迁移能力；地下水作为采样介质，其特点是介质均匀，易取样，能够代表某采样点周围的元素分布情况；地下水相对于其他采样介质来说，不容易受到污染，是一种较理想的采样介质。为了更好的应用水地球化学测量的方法，首先要对其概念和原理有所了解，本节将对水化学的概念和原理进行阐述。

2.1.1 水地球化学的概念，

水地球化学方法（hydrogeochemistry），或称水地球化学测量（geochemical water survey，简称水化学测量）是指采集天然水，包括河水、泉水、井水等，分析其中元素含量或其他地球化学特征，包括测量各种不溶于水的金属形式和水中悬浮物，发现水地球化学异常，以达到矿产勘查等目的的地球化学勘查方法[6]。

2.1.2 水地球化学的原理

古希腊思想家亚里士多德指出：流经怎样的岩石就有怎样的水。尽管表达不是很确切，却也不无道理可言。

在水系中，地下水通过发育在花岗岩和变质岩中的断层或断裂破碎带，或者第四纪沉积物潜水，基岩风化壳的裂隙水、层间水等，通过下渗和深循环对流，有利于含矿元素和硫化物的溶解。地下水的循环作用将深部的地球化学信息存储到地下水中，从而在水体中形成水地球化学异常。

水成迁移理论更加系统的给出水化学测量找矿的原理。水成迁移理论[7]中指出，地表水或地下水在流过矿体或异常地段时，围岩中的金属元素在复杂的机械作用和生物作用下被溶解，地表水或地下水溶解了矿体及其原生晕、次生晕中的某些组分，使部分可溶性物质进入水中，一般情况下会以矿体为中心向四周扩散，形成金属的分散晕和分散流，最终形成金属元素或盐类的水地球化学异常。如水在流过金矿时，在金矿附近可形成金元素分散流异常，当然也可能形成与金元素相关的元素如汞、砷元素的分散流异常。同时，溶解的组分也会由于毛细作用随地下水作上升或下降的迁移，使得水样能够反映较大范围的元素分布情况。

希维尔切夫在“半封闭构造中金属矿床分散流的形成条件”中指出，水分散流的形

成主要不受矿床本身的影响而取决于矿床范围内存在的环境特征，自然环境中最重要的是地质构造、地层、岩相、矿物、地貌、水文地球化学等条件的影响[8]。这些条件控制了水中成份的演化阶段，综合研究上述影响条件，对于更好的认识水地球化学测量原理具有重要的意义。

2.1.3 Au 元素在表生条件下的存在形式、迁移形式和沉淀形式

Boyle（1979）从金的化学性质出发，并根据所掌握的资料将金在天然水中的存在形式分为 17 种。王学求（2000）通过使用水来提取土壤中的金可以平均提取土壤中金的 40%，这 40%的金并不是水能溶解形式的金，而是包括可溶性盐类中的金、胶体金、超微细自然金、离子态金和可溶有机物金。既然这些金在实验室里能被水提取出来，天然水也一定能将这部分金从各种其它介质中淋取出来，即天然水中就会存在这些金。王学求（2000）将金在天然水中的金分为以下几种形式[2]：

① 呈超微细分散自然金颗粒存在（<0.4μm）

② 呈可溶性盐类存在

③ 呈可溶的络合物形式存在

④ 呈胶体形式存在

⑤ 吸附在悬浮物上存在

⑥ 微生物的组分或被吸附在微生物上面

Loucks R.R，Mavrogenes J.A [9]曾做过大量的实验证明 Au 可同 H 与 S 组成可溶于水的络合物 $AuHS(HS)_3$。Cu、Pb、Zn 则易与氯结合，生成易溶于水的氯的络合物。所以应用水化学测量寻找隐伏金矿的时候，可以把与金密切相关的硫酸根（硫酸根）作为分析重点。而对于 Cu、Pb、Zn 等金属矿，仪器的检出限完全可以达到检测要求，可以直接通过对应金属元素的水地球化学异常找矿。

下面将对 Au 的基本性质、在水中的存在形式和迁移形式等进行探讨：

(1) Au 元素的基本性质

Au 的物理化学性质、含量分布、存在形式、分散与迁移、异常模式和采样原则构成了金矿勘查地球化学的基础理论要素。Au 的电离能和电负性很大，通常以自然元素状态产出，在有空气条件下，易在碱金属氧化物中溶解。易溶于含有 MnO_2 之类氧化剂的硫酸溶液和盐酸溶液中。尽管金很难溶解于水中，但是有关学者的研究结果表明，超微细纳米级颗粒的物质，其物理化学特性将发生更为显著的变化，溶解度增高，表面活性增强，迁移能力增大，化学反应加快，甚至和气体一样在液体中自由活动[2]。金还可

以以络合物的形式稳定存在于水中。尽管金在水中含量很低，但是目前测试仪器的分析技术水平已经大大降低了金的检出限，有些地区水样中的 Au 能直接被检测出来。

(2) Au 在水中的存在形式

Au 的阳离子如 Au^{3+}和 Au 金的络阴离子如$[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$等是水溶性金中真正呈离子形式存在的金。它们可呈简单阳离子或络阴离子的形式存在于水体中。呈真溶液的形式存在于水体中的金的含量占水体中金全量的比例，以及金离子各自的相对比例，目前还存在不同的认识。一种认为金在淡水中的主要迁移形式是胶体，其次为呈各种可溶性络合物形态，另一种认为在天然水中，尤其是地下水中的金主要呈不同的络合物形式存在，也可能有相当数量的金呈胶体形式存在。一种认为真溶液中的金主要以 Au^{3+}形态存在，另一种认为真溶液中的金在一定条件下主要为 Au 的络离子$[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$。这些不同认识的存在有利于研究的深人，当前的分析化学理论和技术已有可能将水体中的胶体金、Au^{3+}和络阴离子分开。随着今后实验数据的积累必将得到统一的认识，而这些基础知识是确定水样分析方案和金量分析结果地质解释的依据[10]。

金矿床中伴生有大量硫化物，如黄铁矿、黄铜矿等，这些物质可以在水中存在自由氧的情况下溶解形成硫酸和硫酸盐。反应的化学方程式为：

$$FeS_2+O_2+H_2O\rightarrow Fe(OH)_3+H_2SO_4$$

$$FeS_2+O_2+H_2O\rightarrow FeSO_4+H_2SO_4$$

金矿地区水中硫酸根含量高，在胶东地区水体一般呈酸性（低 pH 值），在北方干旱区 pH 值呈碱性。因此推测可以通过直接测定水中的金属元素，硫酸根和 pH 值寻找隐伏金矿。

(3) Au 在水中的迁移形式

在表生作用下，Au 元素主要以水溶液形式进行迁移。朱关祥[11]、王义文[12]、张瑞荫[13]等曾详细研究并列举了数十条关于金溶解迁移证据，后人在他们工作的基础上进行了进一步的研究。根据上文中分析的 Au 的化学性质、Au 在天然水体中的赋存形式，大量的热力学计算和数以百计的各种试验数据，以及大量的地质证据，总结出金在天然水体中有以下几种迁移形式[14]：

作为“粉金或浮金”在地表水体中形成悬浮体。实验表明将石英颗粒和金的颗粒放在一起研磨，可以使金形成颗粒极细的稳定悬浮体。在这些悬浮液中，金可以是胶体质点，但更多的是细金粒被蒙上一层各种天然物质的膜而形成的水化体。也可能是细金粒被吸附到细粉砂，有机化合物或氢氧化铁之类各种胶体上。

И·С·罗蒙诺索夫发现，砂金矿区水体中的金活跃地以悬浮液形式迁移。含金悬浮物粒级范围为 0.001-0.25 μm，金粒度为 2.5-16 μm。将水样过滤后，滤液中的含量接近区域背景值，而在<0.001mm 粘土胶体中含金 15-210ppb。

以胶体或溶胶形式迁移。金的胶体溶液可以通过下述机制形成：反复研磨使金粒粉碎（100μm-1μm）；金的化合物或络合物被各种有机物或无机物质（Fe^{3+}）等还原剂而形成金的胶体。胶体具有很大分散度和比面积，具有很大表面能，在固体相表面有扩散的双电层，有ξ电位存在，因而胶体表面带有电荷。在绝大多数天然水中，金胶体溶液在 pH 为 4～8 之间时形成，而一般地下水都能满足这样的酸碱度条件，其胶体质点表面带负电荷，这些金胶体的稳定化则是通过腐殖质化合物，胶体 SiO_2 及含水氧化铁等胶溶剂的保护作用来完成的。

金胶体溶液对温度的稳定性好，在 100℃以内都是稳定的，而井水中的温度一般都小于这个温度。当有硅酸溶胶存在时，在 350℃之内都是稳定的。

以各种可溶络合物离子的形式迁移。金在有强氧化剂（如 MnO_2、Fe^{3+}、As^{5+}、Sb^{5+}、Cu^{2+}、O_3 或 O_2 等）。并有适当络合剂（如 $S_2O_3^{2-}$、CN^-、Cl^-等）存在条件下才能形成相应络合物。对应金的络合物有$[AuCl_4]^-$；溶于砷酸的是$[AuAsO_4]$或者$[Au(AsO_4)_2]^{3-}$类络合物；在氧化环境下，金还可以形成稳定的氰化物及硫氰络合物；在外生循环中金可以在腐殖化过程中呈氰化物或硫氰络合物而迁移。但它们在氧化和细菌作用过程中，将被分解为 CO_2、H_2S、硫酸根、硝酸盐等。在土壤中金的氰化物是最有可能的可溶金的形式。

Au 在低温时可溶于碱金属硫氰化物（如 NaHS）溶液中，在高温时可溶于浓的碱金属硫化物（如 Na_2S）中，在碱性溶液中呈$[Au_2(HS)_2S]^{2-}$络合物，在近中性溶液中，呈$[Au(HS)_2]^-$在酸性区呈$[Au(HS)]^0$。

此外，需要强调的一点是：As、Sb 在金矿床中与金伴生，它们也溶于 Na_2S 溶液中，形成 $NaAs_2S_3$，$NaAsS_4$，$Na_3Sb_2S_3$，Na_3SbS_4 等，它们和金形成的络合物有：$[Au(As2S3)]^{2-}$，$[Au(Sb2S3)]^{2-}$等。这些主要是在内生环境中金的迁移形式，但在表生条件下，相对于金的前两种活动形式而言，Au 的络合物迁移形式可能不占主导地位。

作为各浮游微体动物和植物机体或为其所吸附。R·W·博伊尔认为，有机质特别是腐殖质能强烈吸附金，并使金进入到它们的结构中去，或许能与金形成螯合物。

(4) Au 的沉淀形式

金在内生条件下主要受温度，压力和组分活度的影响。而在表生条件下金的沉淀受

以下因素的影响：pH 值的改变使金络合物水解；金络合物，金胶体的吸附和共沉淀。在天然水体中，金络合物和金胶体表面均带负电荷。天然胶体如含水氧化铁、含水氧化铝、二氧化锰、二氧化硅溶胶等也都带电荷，天然胶体所带电荷与 pH 条件下有一定关系。例如，含水氧化铁的等电点在 pH>7.5 时，胶体质点带负电。所以在 pH<7.5 的酸性或中性天然反应中，含水氧化铁可以吸附或沉淀金的胶体（包括金络合物）。同样含水氧化铝、氧化锰（锰土）、氧化硅、粘土矿物和腐殖质等在不同的 pH 也都有可能吸附或共沉淀金的胶体和络合物。因此，在金矿床氧化带褐铁矿孔洞中经常可以看到绒毛状或烟灰状的表生金；综合上述两点可以看出，在水化学测量过程中要对 pH 值进行测量是非常重要的。影响金沉淀的原因还有金胶体的凝聚作用、生物沉淀作用以及与多种天然物质发生的沉淀反应等[13]。

2.1.4 Cu、Pb、Zn 等金属元素在水中的存在形式和迁移形式。

地下水中 Cu、Pb 、Zn 等元素的迁移富集，主要与它们的物理化学性质和水文地球化学环境有关。Cu、Pb 、Zn 的主要存在形式有单一离子形式，络阴离子形式和复杂络合物形式等。

(1) Cu、Pb 、Zn 的基本性质

Cu 离子半径小，主极化能力强，所以易与离子半径大，极化能力强的硫、硒、砷、锑、铋等元素的离子成共价键结合并易形成各种络合物。Cu 具有较强的亲硫性，是亲硫元素的典型代表[14]。

Pb 的原子系数为 82，化学性质相对比较稳定，属于不活泼的金属元素。与 Cd 具有较强的相关性。

Zn 的原子系数 30，属于活泼的金属元素，常与 Pb 共生。

(2) Cu、Pb 、Zn 的存在形式和迁移形式

根据国家科技攻关研究的结果[15]，地下水中 Cu 的化合物主要以二价态形式存在，其存在形态有离子态和络合物，在 pH 为 5～7 时，以 Cu^{2+}占绝对优势，pH 值>7-8 时，以 Cu^{2+}和络合物 $(CuOH)^{+}$为主。在碳酸盐岩、变质岩、碎屑岩、岩浆岩分布区，岩石中铜和硫化物在强烈的氧化条件下，形成铜的硫酸盐，其反应式如下：

$$CuFeS_2\text{（黄铜矿）}+4O_2\rightarrow CuSO_4+FeSO_4$$

铜的硫酸盐在水的溶滤作用下，进入地下水中并以离子形式而迁移，因而在基岩区，地下水中铜离子的形成是以氧化条件下的溶滤作用为主，而它在地下水中的含量和迁移富集虽与岩性有关，但起主导作用的是酸碱度和径流条件。酸性条件下，以金属离子的

形式存在，有利于迁移。径流好的地区，水的流动性较大，有利于元素迁移，但不宜于元素的富集，相反，地势平坦、径流缓慢的地区，迁移速度相对较慢，有利于元素的富集。总的来说，氧化环境、酸性条件和好的地表径流有利于 Cu 的迁移；还原环境、和缓慢的地表径流条件，有利于 Cu 的富集。

Pb 与水中的阴离子配位体形成配合物，铅的溶解度取决于 pH 值和相互作用离子（即 OH^-、Cl^-、S^{2-}、PO_4^{3-}和 CO_3^{2-}）的活度。

Zn 在水中的存在形式与 Cu、Pb 非常相似，在研究过程中，常常三种元素联合起来分析。综上可以看出可溶的 Cu、Pb、Zn 在水中主要以游离金属离子、不稳定的无机配合物和稳定的有机配合物等形式存在。在氧化条件、酸碱度和径流条件一定的情况下，在水中富集。

2.2 方法适应性讨论

通常认为，水化学方法比较适用于气候比较潮湿，地下水露头条件良好，易于采集，水文网密度大，而水量较小的地区，能够保证有足够的采样水源。应当注意避免在雨季进行采样，因为在雨季，地表水增多，下渗入地下，使得潜水面上升，地下水中的微量元素含量以及盐份含量将会降低。尽管潜水面的上升可以加强溶滤作用，但是同时可能把地表的信息也带入到地下水中。所以，天然降水带来的干扰因素是不可忽略的，所以应当避免雨季进行采样。相关学者在这方面也做了大量的工作，对雨季采样和旱季采样进行对比研究发现，水样中元素丰度存在较大差异，旱季时所得分析值明显高于雨季的分析值。

而在北方干旱地区，黄土覆盖层较厚，降雨量较小，降雨时节比较集中，天然水多以井水（或泉水）的形式分布，在采样分布点较均匀的地区，也可以使用水化学测量的方法进行地球化学勘查。在这样的景观区内，几乎没有地表径流，降雨时节又比较集中，所以主要发生的是地下水的深循环作用。

在工作区开展工作之前，应当调查当地的水文分布情况和气候变化情况，何时为旱季，何时为雨季，同时还要了解地形对地下水的影响。所以要尽最大的努力搜集当地的水文、气候资料和地质资料。

2.3 采样与分析方法

2.3.1 采样点布置

根据比例尺大小部署采样密度，一般区域调查 1:20 万或 1:25 万使用 1 个样/4km^2，

1:5 万中比例尺地球化学普查使用 1 个样/4km^2。采样点尽量接近采样网格中心点位置，这种布局方式适宜于地势平坦的地区。在采样过程中难免遇到没有水的山区，或是某些区域受污染比较严重，如果受到地形、采样水源的影响可以适当调整采样点的位置，可以选择中心点附近的区域进行采样，但是需要强调的一点是采样点的位置应尽可能均匀分布。水的污染源可来自多种因素，如金矿山附近，地面矿产开采或地下开采都会影响到地下水中 Au 元素和 Hg 元素含量，水样分析结果基本偏高；在人口密度大的地区，工业发达，污染会来自多种渠道，如在养殖场附近，动物的排泄物会增加地下水的 pH 值；在干果制造厂附近，因为含硫物质的存在，地下水的硫酸根含量也会明显增高。遇到类似受到污染的区域，应当尽量避开，可以根据地形选择地势较高处采样。

2.3.2 采样要求：

(1) 水源要求

要求的水源是来自地下，可采自井水、泉水但是如果确实没有合适的地下水源的情况下，可以考虑水库水、湖泊水、河流水等，采集河流水是最后的选择。井水深度要求在 3 米以下，主要是为了减少受地表污染的影响，同时采样深度也不宜太大，采样深度变化幅度较小为宜。

(2) 水样容器的要求

盛水样的容器一般选择玻璃容器或者聚氯乙烯塑料瓶。用聚氯乙烯塑料瓶存放采集的水样，其他的容器如量筒等可用玻璃容器。聚氯乙烯塑料瓶的清洗：采样前，塑料瓶统一用去离子水清洗两遍，然后用 1：3 的王水浸泡三到四个小时左右，取出后仍然用去离子水冲洗干净，每清洗好一批就把瓶盖盖好，以免灰尘进入。

(3) 水样体积的要求

聚氯乙烯塑料瓶容积为 300ml。根据目前所要测试的元素种类，要求用于实验室测试的水样体积不少于 200ml。

2.3.3 采样步骤

水样大部分采自井水、泉水。有抽水设备的井水，先让水排放二到三分钟，让积存杂物流出，然后再采集。每个采样点采集两瓶水样，其中一瓶不加酸，用于室内测硫酸根、电导率。另外一瓶加酸酸化，带回实验室做多元素分析。装水样的聚乙烯瓶需要用原水样冲洗三次，加入 1mlHNO_3（1:1）溶液，转动容器，使得硝酸浸润内壁，然后装入大约 200ml 水，最后加入 5ml 王水（浓度为 2.5%～3%）。一定要将瓶盖拧紧，主要是为了防止水样浪费，另外加入酸的水仍然具有较强的腐蚀性。

2.3.4 水样的保存

各种水质的水样品，从采集到分析测定需要一段时间，水样很容易受外界因素的影响，如温度的变化，水中微生物新陈代谢活动非常活跃，会导致水中元素不稳定。有些学者在水样中加入盐酸来保持水中各元素在水中的稳定性，在胶东和内蒙地区进行的实验中是加入浓度为 2.5%～3%的王水。在装入水样之前加入少量盐酸，使其浸润瓶子内壁，目的是为了防止瓶壁对元素的吸附。

样品统一编号保存，室温不宜过高，避免阳光直晒。用于测硫酸根和电导率的水样应在当天完成测试。水质颜色有可能发生明显的变化，如由澄清水变为深色水，此种情况是由于水中物质成分在高温条件下发生了变化造成的，这种情况下，水样作废应当重新进行采集。

2.3.5 样品的分析

分析测试项为：pH值、硫酸根含量、电导率、金属元素含量。根据分析项的不同要求，样品的分析分为野外分析和室内分析两种：

(1) 野外分析

pH 值、硫酸根含量、电导率要求在短时间内检测，pH 值、电导率的测量都对应有简易的仪器，轻巧便于携带，可以在现场进行测量。硫酸根的测量也可以在野外进行，但是考虑操作程序比较繁琐，所以当天带回室内进行测量，用于测硫酸根的仪器为意大利哈纳（HANNA）公司制造的 HI93751 型硫酸盐浓度测定仪，其原理是采用浊度比色法测量硫酸根的浓度，通过测量可直接读出硫酸根含量值。另外在野外记录过程中要观察水体的颜色、气味，详细记录井水或泉水所处的地理位置，高程，周围环境，是否有污染源，以及距离污染源的位置等信息。

(2) 室内分析

在采样过程中，有一瓶加酸酸化的水样，带回实验室统一进行元素分析。使用的分析方法主要是等离子质谱法（ICP-MS），等离子光谱法（ICP-OES），原子荧光光谱法（AFS）等。分析的主要金属元素：Au、Ag、Cu、Mo、Pb、Sb、Zn、As、Hg 、Ba、Bi、Cd、Na、K、Mg、Ca、U 等。 也可以根据实际情况增加或减少相应的分析测试项。

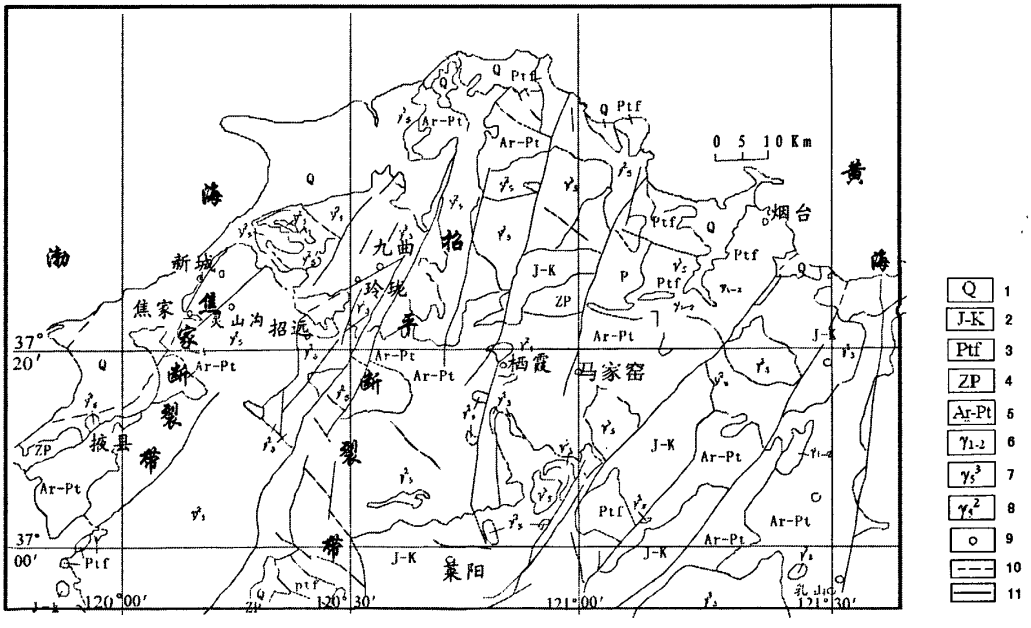
第三章　水化学测量在湿润景观区胶东金矿的试验

胶东地区矿产丰富，尤其是贵金属矿，是我国金、银矿资源主要密集区。金矿开采历史久远，早在公元 907-960 年（五代十国时期），招远地区就有“金城天府”的誉称，金莱州新城、莱州三山岛、莱州焦家、招远金翅岭、招远玲珑、平度旧店等都是有名的金矿产地。

为了寻找深部隐伏金矿，在胶东招平和焦家两个断裂带上进行了低密度地下水地球化学测量试验。在 1600km^2 面积上共采集了井水样品 420 件，采样密度为 1 个样/4km^2，对 12 种金属元素进行了分析，并现场测量了硫酸根、pH、电导率。

3.1 胶东地区的地质概况

整个胶东地区处于滨太平洋成矿带西部大陆边缘活动带上，位于华北地台东段，处于郯庐断裂、苏鲁榴辉岩带和秦-威断裂之间。断裂带地区岩浆活动频繁，具有多期多回旋的特点[16]。工作区跨过胶东地区焦家、招平两大断裂带，属于胶东半岛西北部。图 3.1 为胶东地区地质简图[17]。



1、第四系　2、侏罗系 3、二叠系 4、震旦系 5、 太古-元古代胶东群 6、太古–元古花岗岩 7、燕山晚期花岗岩 8、燕山早期花岗岩 9、金矿点 10、推测断层 11、断裂

图 3.1 胶东地区地质图

3.1.1 地层

胶东地区前寒武纪地层分布广泛，有太古-元古代胶东群、古元古界粉子山群和新

元古界蓬莱群。区内与金矿有关的地层为胶东群，胶东群仅见于鲁东地层分区的半岛丘陵区，大面积出露地表，由胶东杂岩沿革而来，研究尚欠深入，各地保存不完整，有关学者推测该区太古—元古代沉积了一套巨厚的碎屑岩—碳酸岩建造，后经变质作用和混合岩化作用形成了胶东群地层。其下部为泥质火山岩-泥沙质陆屑沉积，中部为钙泥质碳酸盐沉积，上部为粉沙质细陆屑沉积。普遍见有基性—超基性岩侵入体。

胶东群是由黑云母斜长片麻岩、黑云母变粒岩、斜长角闪岩、片岩和大理岩组成。由于混合岩化作用强烈，形成不同程度的混合岩。构造运动十分活跃，局部地段显示盆地性质，接受了大量的碎屑岩沉积[18]。

3.1.2 构造

胶东地区金矿均受构造控制，断裂破碎带是金矿溶矿、储矿的空间。胶东地区Ⅲ级构造单元可划分为胶北隆起、胶莱盆地和胶南—文登隆起。比较明显的构造形迹如：褶皱构造主要有乳山—威海复背斜，栖霞复背斜，胶莱向斜等；断裂构造有招远至栖霞间密集分布的 NNE 向断裂群，牟平—即墨间五条 NE 向大断裂带构成的断裂束。构造线的总体走向与欧亚板块和太平洋板块边缘的应力效应一致，本区板内构造深受板缘构造活动的控制。NE 和 NNE 向断裂大部分以压性和压扭性为主，NW 和 NNW 向断裂大都以张性或张扭性为主[19]。

含矿构造有明显的地球化学特征，如牟乳金矿带，含矿构造除了有 Au 的强异常以外，尚有 Ag、Cu、Pb、Zn、As、Sb、Bi 等异常；含矿性差的构造则没有这样的异常。在招掖金矿带上含矿断裂地段也具有明显的 Au、Ag、Cu、Pb、Zn、Bi、As、Sb、Hg、Mo 等异常。表 3.1 列出胶东群及各岩体中各微量元素的丰度值[20]。

各岩体的微量元素与克拉克值相比，栾家河和郭家岭岩体中 Au、Bi、Ag、Mo、Ba、Pb 高于同类岩石。不同岩体中，郭家岭岩体 Au、Co、Ni、Cr、V、Sr、Ba 最高；栾家河岩体 As、Ag、Zn、Pb、Mo、Mn 最高；昆嵛山岩体 Cu、Ti 最高。但上述岩体均低于胶东群地层（具体见表 3.1）。

3.1.3 岩浆岩

区内岩浆岩较为发育，多年来研究较多的与金、多金属矿化有关的岩浆岩按物质来源可分为两大成岩系列：壳源侵入岩、壳幔混源火山—侵入岩。

壳源侵入岩由前寒武纪结晶基底胶东岩群、荆山群经混合岩化交代—重熔作用形成，主要包括玲珑型花岗岩、郭家岭型花岗岩。火山—侵入岩主要包括青山群火山、次火山岩及对应的侵入岩。胶东地区发育大量脉岩，局部地区呈脉岩群。脉岩主要有伟晶

表 3.1 胶东地区各地层元素丰度值

		Au	As	Sb	Bi	Ag	Zn	Cu	Ti	Mn	Co
丰度值	招掖胶东群	10.2	1.3	0.5	0.5	0.1	87.5	67.8	3067	685	22
	玲珑岩体	1.9	1.4	0.6	0.5	0.1	38	10	490	137	3.6
	栾家河岩体	4.8	1.6	0.5	0.5	0.1	70	15	577	583	8.6
	郭家岭岩体	6.8	1.2	0.5	0.5	0.1	43	8	1111	215	9.4
	牟乳胶东群	3.23	1.86	0.69	0.5	0.1	55.3	29.9	4141	402	16.3
	昆嵛山花岗岩	3.3	0.88	0.5	0.5	0.1	48.6	21.6	1178	268	5
地壳丰度（黎彤，1984）		3.5	2.2	0.6	0	0.1	94	63	6400	1300	25
酸性岩浆（维，1962）		4.5	1.5	0.26	0	0.1	60	20	2300	600	5
		Ni	Cr	Pb	Mo	V	Sr	Ba	Hg	F	Cl
丰度值	招掖胶东群	33	85	57	14	9.3	305	441	0.03	853	710
	玲珑岩体	4.5	5	12	1.5	7	494	2037	0.03	139	710
	栾家河岩体	6.5	14	54	5.4	17	254	1034	0.03	725	710
	郭家岭岩体	11.3	22	28	3.5	24	1150	2323	0.02	424	710
	牟乳胶东群	22.5	70.6	27.7	9	76			0.02		
	昆嵛山花岗岩	5	10	17.3	3.8	10			0.02	323	
地壳丰度（黎彤，1984）		89	110	12	1.3	140	480	390	0.09	450	280
酸性岩浆（维，1962）		8	25	20	1	40	300	830	0.08	800	240

（单位：Au 为 10^{-9} ， 其他元素为 10^{-6}）

岩、花岗细晶岩、花岗斑岩、石英闪长玢岩、闪长玢岩、正长斑岩、煌斑岩及辉绿岩，其中，酸性脉岩多与玲珑型花岗岩同源，大部分中酸性—中基性脉岩与火山—侵入岩同源[21]。

3.1.4 水文地质及气候特征

研究区大部分属于胶东丘陵区，主要包括烟台市、青岛市所管辖的地区。本区域仅有少数山峰海拔在 700m 以上，大部分是海拔在 200～300m 之间的波状丘陵，丘陵之间为地堑断陷平原带。胶东地区地表径流分布广泛，水系比较发育，属于胶东水系。在半岛中北部，自西向东分布有大泽山、艾山、牙山、昆嵛山、伟德山等较大山脉，它们为半岛的分水岭，大部分河流是由此发源的。

胶东半岛靠近海域，气候属于暖温带季风气候类型，气候温和，具有降水集中、雨热同季春秋短暂、冬夏较长的特点，且春、夏、秋、冬四季分明。年平均降水量在 700～900mm 之间，较整个山东地区的降雨量稍偏高。降水季节分布不均匀，主要集中在 6、

7、8 三个月。

研究区交通便利，人口密度大，且用水大部分为井水，井水分布广泛，有利于样品的采集。地表径流和降水是地下水的主要补给水源。地下水的采样深度 80%以上大于 5m，25%大于 20m，也就是说大部分的水样采自 5～20m 深度的地下水。

3.2 数据分析及异常解释

3.2.1 数据分析

对胶东地区的水样的测试数据进行了统计分析，分析项包括平均值、标准离差、变异系数、最大值、最小值等[22]，标准离差（S_0）为剔除 3 倍离差后的结果。

元素的分异程度用相对标准离差（又叫变异系数或平均标准离差）来评价，元素在一个矿带（评价区）内的相对标准离差 $S_{相对}$等于该元素在该矿带的标准离差 S_0 与平均值 X_0 的比值，即：

$$S_{相对}=S_0 / X_0$$

表 3.2 中给出了具体的分析结果，并将部分金属元素的丰度值与天然水地球化学丰度作了对比，见表 3.3。从分析结果中可以看出，试验区的 Au、Zn 元素丰度值明显大于天

表 3.2 胶东地区水样中硫酸根、pH 值及各元素丰度值（单位：ng/mL）

测试项	最小值	最大值	平均值	标准离差	变异系数
硫酸根 mg/L	15	770	120.283	64.532	0.537
Ag	0.001	0.885	0.008	0.006	0.75
Au	0.002	6.871	0.013	0.017	1.308
Ba	12.7	743.7	123.013	63.708	0.518
Bi	0.0009	0.098	0.004	0.002	0.5
Cd	0.03	13.88	0.154	0.099	0.643
Cu	0.45	105.4	2.231	1.221	0.547
Pb	0.12	104.7	1.823	1.141	0.626
Mo	0.04	12.92	0.364	0.264	0.725
Sb	0.012	2.625	0.05	0.027	0.54
Zn	0.6	4889	58.789	66.54	1.132
As	0.13	21.52	0.547	0.163	0.298
Hg	0.002	0.557	0.024	0.018	0.75

然水中的丰度值，根据 McHugh(1988)的分析结果，Au 在矿区分散流中的背景值在 0.01～2.8ng/g 之间。对应的两种元素的变异系数也较大，说明这两种元素的分异程度相对较高。胶东地区正是金矿和锌矿的重要产地，分异程度高说明成矿的可能性较大。

表 3.3 胶东地区部分金属元素与天然水丰度值的对比（单位：ng/mL）

	Au	Zn	Ag	Cu	Pb	Mo	Sb	As
测试结果	0.013	58.3	0.008	2.23	1.82	0.364	0.05	0.547
水样参考值①②	<0.001～0.005	2～50	0.05～0.6	1～8	0.5～8	0.2～5	0.5～10	0.1～5

(①Shvaartsev(1975),②McHugh(1988))

水的酸碱度对 Au、Cu 等金属元素的富集影响较大，所以对 pH 值进行了统计，结果如下：

表 3.4 胶东地区水样酸碱度范围统计表

pH 范围	3.3～6.8	6.8～7.0	7.0～7.2	7.2～7.5	7.5～11.0
所占比例%	18.3	20.2	17.4	25.5	18.6

从表中可以看出水样中 pH 值只有 18.6%样品的 pH 值大于 7.5，大部分样品表现为酸性，在前文中对酸碱度与富集的关系作了论述，酸性环境下有利于于 Au 的络合物的富集，在 pH<7.5 的酸性或中性天然反应中，含水氧化铁可以吸附金的胶体（包括金络合物），使 Au 元素稳定地存在于水中。Cu、Pb、Zn 等金属元素在酸性环境下也容易富集。这样看来，胶东地区地下水的酸碱度是适合于矿物富集的，为在该区进行水地球化学测量工作提供了很好的条件。

图 3.2 为元素聚类分析谱系图，选择的计算方法是夹角余弦法。从图上可以看出，Cd 和 Pb 的相关性最大，相关系数为 0.9。其次是 Au、Hg、硫酸根的相关性也较明显，Au 与 Hg 的相关系数为 0.401，尽管与硫酸根的相关系数值较小，但是从图上看是属于同一组的。Ag、Zn、Bi、Cu 的相关性较大，Ba 和 As 的相关性也比较大。

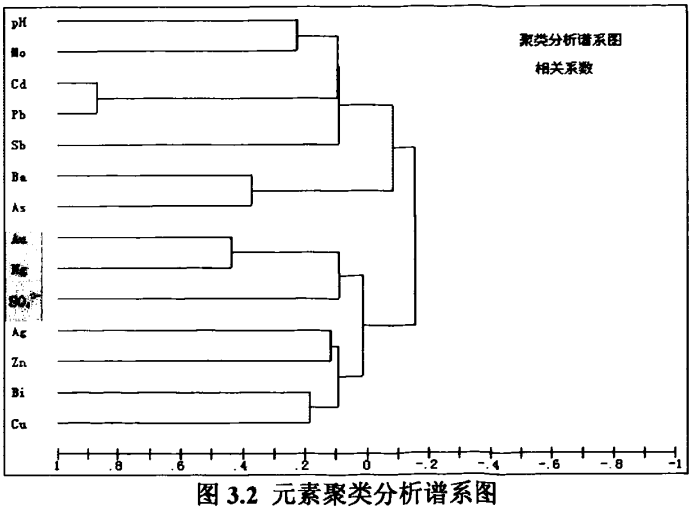


图 3.2 元素聚类分析谱系图

Au、Hg、硫酸根的相关性最为明显，Hg 元素是 Au 元素的伴生元素，Hg 元素的化学性质非常活泼，在成矿作用过程中，易与金属矿物结合生成金属汞齐，与金生成金汞

齐。在水系沉积物分析和土壤分析中，Au 与 Hg 相伴生。由图 3.2 的元素聚类分析谱系图可以看出，在水中 Au 和 Hg 还是表现为共生的性质，这一点是值得注意的。Au 和硫酸根具有较好的相关性，这也证明利用硫酸根找矿的理论的可行性。Au 和硫酸根、Au 和 Hg 的水地球化学异常对比将在下两个小节中进行详细分析。

图 3.3 是用夹角余弦方法得到的聚类分析谱系图，由图中可以看出，ab 线以左的部分，相关性比较好的有两组：Cd 和 Pb 为一组，pH、Ba、电导率、硫酸根和 Hg 为一组。说明电导率和硫酸根之间有很好的相关性，Ba 和 pH 之间有很好的相关性。Cd 和 Pb 元素的相关性是最好的，在两种计算方法中都是密切相关的。

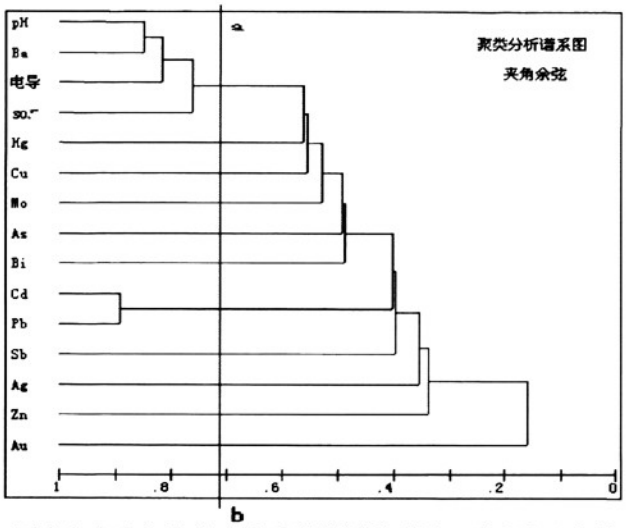


图 3.3　用夹角余弦方法得到的聚类分析谱系图（胶东地区水样分析）

因为在相关性分析中发现，电导率数值大小的变化与硫酸根的变化关系密切（图 3.4），可用于判断硫酸根的大概范围。

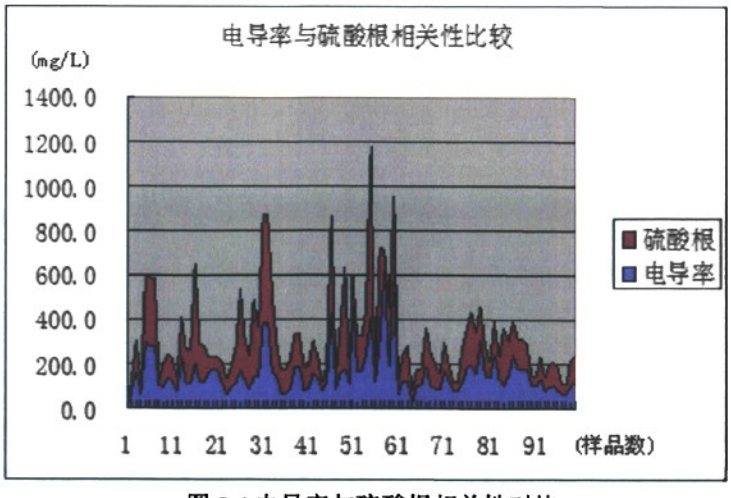


图 3.4 电导率与硫酸根相关性对比

3.2.2 Au 与硫酸根的水地球化学

Au 的水地球化学含量在 0.002～6.871ng/mL 之间，硫酸根的水地球化学化学异常最小值为 15mg/L，最大值超过 700mg/L，平均值 120.3mg/L，天然水中硫酸根的背景值范围大约在 150～250mg/L 之间，统计结果显示约 31%的水样大约 150mg/L。由表 3.2 还可以看出，Au 元素的变异系数较大。图 3.5 是 Au 的地球化学散点图，其中黑色实心点表示的是 Au 的水地球化学分析值，用点的大小表示数值的大小。地球化学异常分布与已发现的矿床分布基本一致。玲珑镇和台上镇是著名的黄金产地，此处的金异常十分明显。旧店、尚庄地处招平断裂带的南部，这些地区也分布着大大小小的金矿。金异常比较明显的还体现在平度的西北部，焦家断裂带的南部。而地处这一区域的门村镇附近就有人进行着黄金开采活动。图中未知异常区的异常也十分明显，有待于进一步的研究。

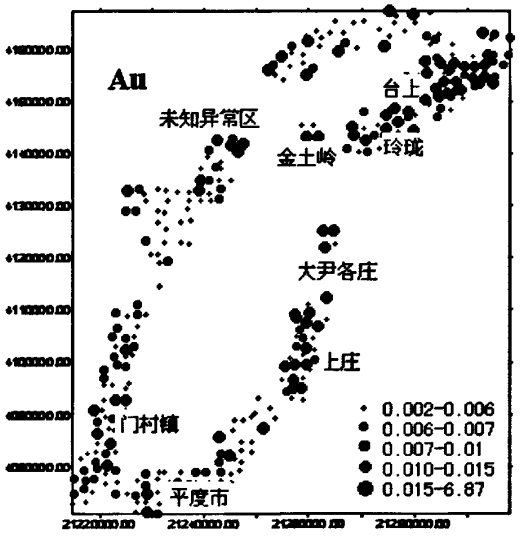


图 3.5 Au 的水地球化学异常

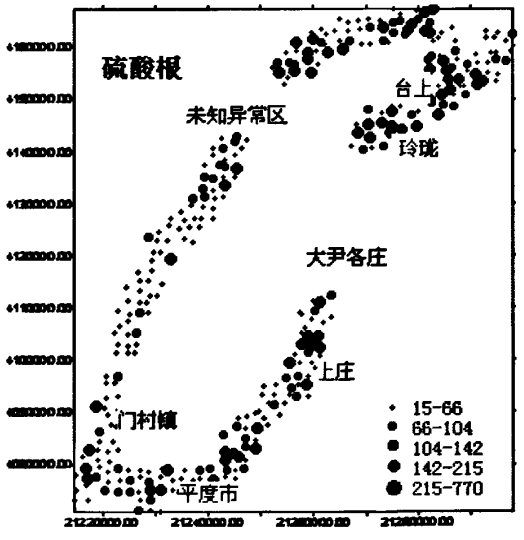


图 3.6 硫酸根的水地球化学异常

图 3.6 是硫酸根的水地球化学散点图，黑色实心体表示的是硫酸根的水地球化学分析值，表示方法与图 3.5 相同，可以看出其分布特点与 Au 的异常值分布有很大相似性，高值点基本出现在相同区域，在玲珑、台上、旧店、尚庄等几个著名的产金地都对应有硫酸根高值异常。未知异常区的硫酸根分析值不算很高，但是在某些位置也出现了丰度值较大的情况，值得进行进一步的研究。

3.2.3 Au 与 Hg 的水地球化学

Hg 的水地球化学丰度值在 0.002～0.557ng/mL 之间。在二者的相关分析中发现，Au 与 Hg 的水地球化学异常具有较大的相关性，二者的相关系数为 0.609，双侧检验的概率（使相关系数为 0 的假设检验成立的概率）P<0.001，符合要求。在招平断裂带南段工

作区，Au 与 Hg 的相关系数达到 0.951（P<0.001）。图 3.7 是研究区 Au 与 Hg 水地球化学异常对比，金与汞的水地球化学异常分布也有很大的相似性，在 Au 的高值区，Hg 也对应显示高值。在招平断裂带南部比较明显，尤其是在未知异常区，Au 和 Hg 同时出现高值。在大尹各庄金矿和金土岭金矿区单独采样，也均出现了异常。

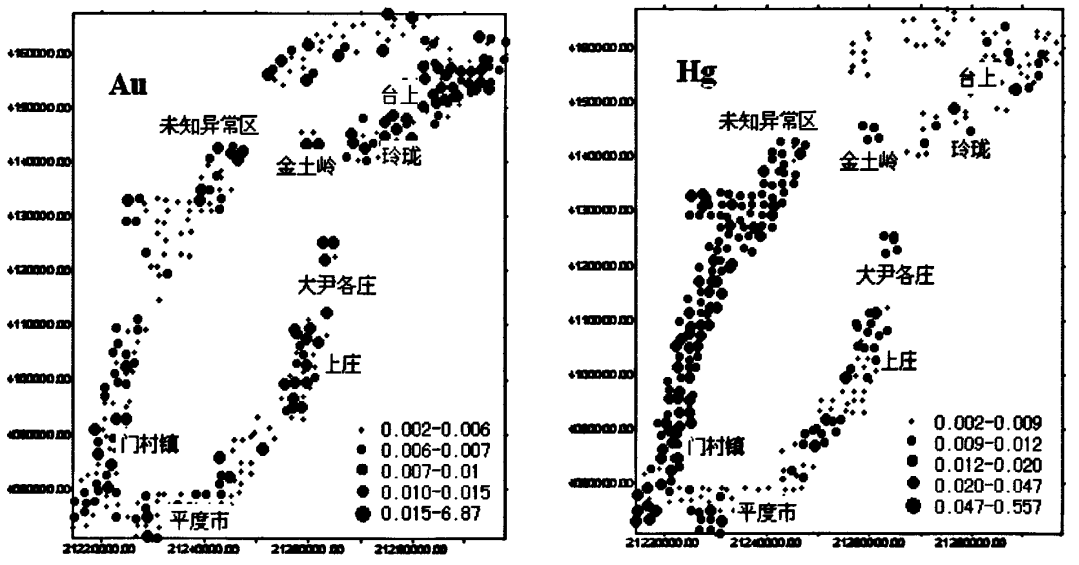


图 3.7 胶东地区 Au 和 Hg 的水地球化学异常对比

从图 3.7 中还可以看出，在焦家南断裂带上，Au 异常只出现在未知异常区和门村镇两个区域范围，其他地区的 Au 含量不明显，有些地区显然是处于最小值范围，但是招平北断裂带上，Au 异常非常明显，且范围比较广，该地区金矿开采活动比较频繁，地下水有可能受此影响，含量较高。在焦家南断裂带上，Hg 的水地球化学异常值却显示出普遍的高值，造成这种情形的原因有可能是地下水受到了 Hg 污染。

3.2.4　Cu、Pb、Zn 的水地球化学

图 3.8、图 3.9、图 3.10（见下页）给出了 Cu、Pb、Zn 元素的水地球化学异常图，从图上可以看出这几种元素的分布，也具有一定的规律性。在台上、未知异常区均出现了较高异常。在其他区域也出现了异常对应较好的现象。

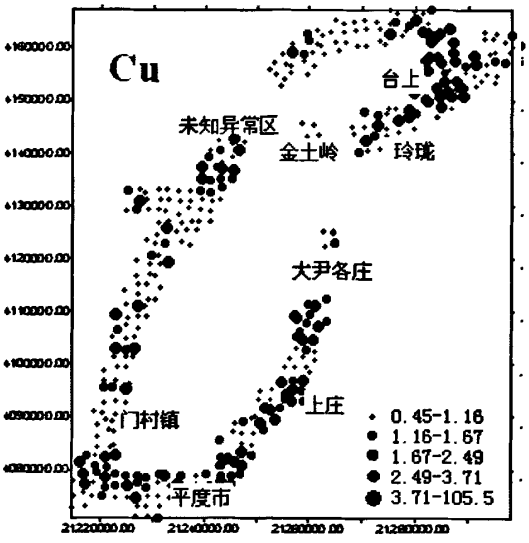


图 3.8 胶东地区 Cu 元素的水地球化学异常

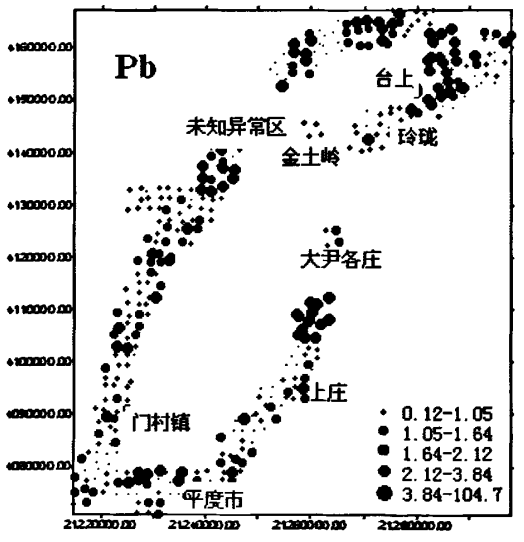


图 3.9 胶东地区 Pb 元素的水地球化学异常

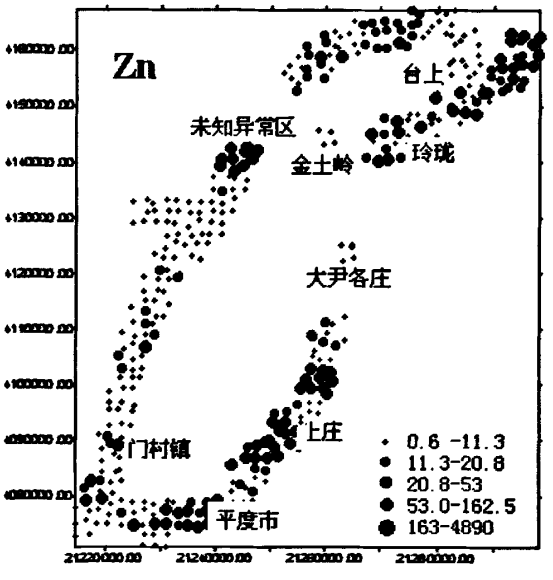


图 3.10 胶东地区 Zn 元素的水地球化学异常

3.2.5 其他元素的水地球化学

Ag、Zn、Bi，Cu，Ba 和 As，Cd 和 Pb 等元素的相关性在图中都有表现，但是与 Au、硫酸根、Hg 的相关性不明显。在前文的原理部分也提到 Au 元素容易形成含 S、H 的络合物，而 Cu、Pb、Zn 等金属离子易形成含氯的络合物，所以除了 Au 以外的几种金属元素，与硫酸根的相关性都不是很明显，异常的一致性也不明显。

3.3 小结

在胶东地区所做的水地球化学研究，测试结果显示该地区地下水大部分呈酸性。Au 与 Zn 的水地球化学丰度较大，在金矿附近的分散流中，出现金的水地球化学异常值，且呈规律性分布，证明在胶东地区可以利用分析水中 Au 的丰度直接圈定金异常。Au 和 Zn 元素具有较大的变异系数。

Au 与硫酸根的水地球化学异常具有较好的相关性，而且在金矿发育的地区同时出

现了 Au 异常和硫酸根异常，主要原因是金矿都伴有硫化物，硫化物氧化成硫酸盐，形成硫酸根离子。利用分析水中的硫酸根含量辅助指导找金矿应该是一种有效的方法。Au 与 Hg 的相关系数较高，此两种元素可能在地下水中共生。因为汞具有非常活泼的性质，地表汞污染很容易带入地下，所以要考虑 Hg 异常的可靠程度。

在胶东地区进行的工作是实验性质的工作，只是采集水样，对数据作了分析处理。尽管分析结果显示 Au、硫酸根异常与已知矿床具有很好的对应关系，但未知区异常是否存在矿床，以及矿源来自何处等问题，还有待于从异常源识别角度进行研究。

第四章　水化学测量在半干旱景观区狼山地区的试验

内蒙古狼山地区位于华北地台北缘西段的狼山—白云鄂博台缘凹陷狼山—渣尔泰褶断裂内，河套裂谷北翼的西段。其北部为高家窑—乌后旗—赤峰深大断裂；西界为北东向宝音图西深断裂；南部为巴音乌拉山—狼山—色尔滕山南缘深大断裂。

工作区位于狼山以北的乌拉特后旗。乌拉特后旗位于巴彦淖尔市西北部，总面积 2.5 万平方公里。东与乌拉特中旗交界，西邻阿拉善盟，南连杭锦后旗、磴口县，北与外蒙古国接壤，阴山山脉横亘于乌拉特后旗的南部，工作区位于阴山的北部。图 4.1 是一张遥感卫星图片，黑色矩形框所示范围即为工作区范围，左下角坐标为：106°15′，41°10′。右下角坐标为：106°30′，41°20′。标有红旗的是工作区内欧布拉格铜矿所在位置，欧布拉格铜矿为乌拉特后旗主要铜矿之一。

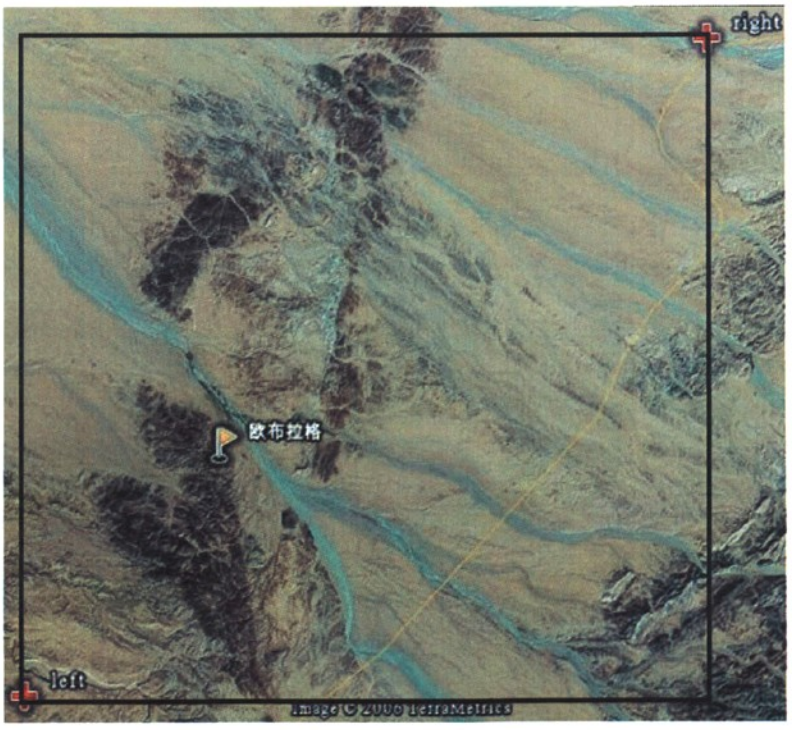


图 4.1 水地球化学在狼山地区试验的工作区范围

4.1 狼山地区的地质概况

4.1.1 地层

主要为第四系全新统，冲积、洪积层，以黄色砂砾石、中粗砂砾石为该地区的主要含水层。该地区主要出露震旦亚界，白音布拉沟组（zbl）、刘洪湾组（zl）、二道凹群（Ar_3er），在华北地层中属于白云鄂博小区[23]。

本区出露地层主要为中元古界狼山群，局部出露基底地层为上太古界乌拉山群，狼山群地层呈北东、或近东西向狭长带状分布，为一套中元古界浅变质岩系，该套地层北部被深大断裂所截，与地槽相邻，南隔山前断裂与河套平原相接，因特定的古地理特征，存在着南北分区即南部(前山)沉积区与北部(后山)沉积区，中间为一古隆起，大致相当于浩日格山花岗岩侵入部位。

4.1.2 构造

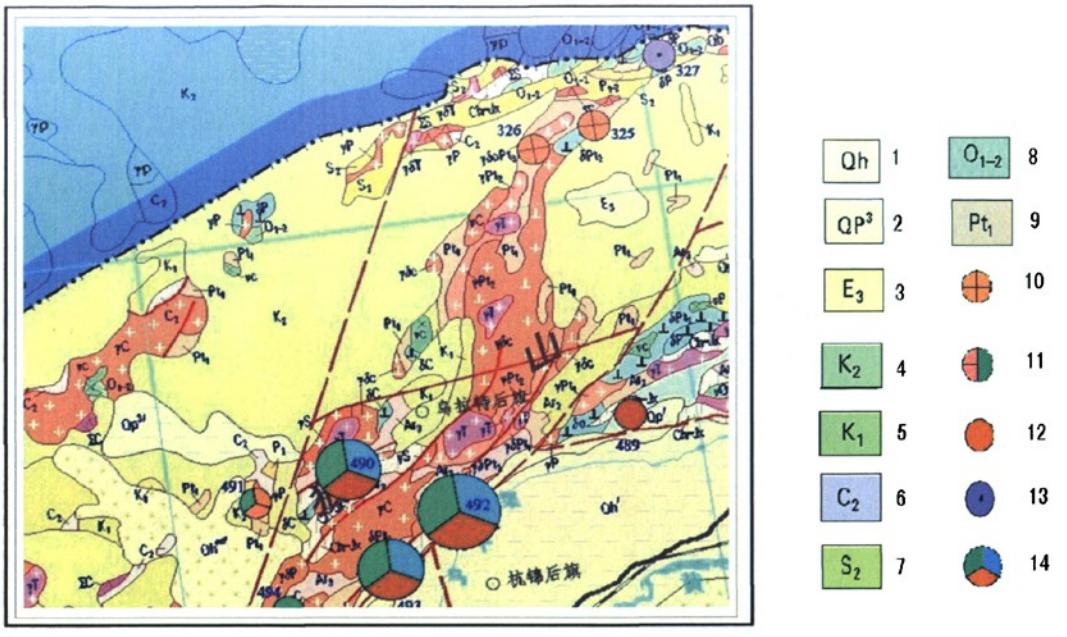
狼山地区总体构造形迹是在太古宙基底隆起的基础上受控于早元古代末开始的狼山-渣尔泰裂谷带(系狼山—白云鄂博裂谷系的一个分支)而发展的晚太古代末的五台运动，华北大部分地区形成了统一的原始古陆，早元古代末的吕梁运动形成了大陆地壳的大部分，然而本区地处华北地台北缘，其地壳加厚，刚性增强，地幔活动已经具有现代板块构造体制的特点，开始出现类似于现代板块机制的构造变动，异常地幔的活动破坏了晚太古代原始大陆相对稳定的平衡状态，继承晚太古代裂陷槽，产生线型破裂并且横向延伸，从而形成华北地台北缘西段古裂谷系，由于裂谷系内发展的不平衡及横向断裂作用使本区产生一系列地堑、地垒，在此后的地质历史中继承了这些原始构造形态，而形成了构造线与裂谷方向相一致的断裂、褶皱。

4.1.3 岩浆岩

该区火成活动也较发育，各时期岩浆岩均有不同程度的分布。晚太古代-中元古代由于裂谷的发展演化，本区主要为基性侵入岩，常与基性喷发岩相伴随，主要分布在狼山主峰和霍各乞矿区。对成矿较为重要的是狼山群一岩组上部二岩组底部的闪长岩。华力西期岩浆岩广泛分布于狼山主峰及南北两侧，主要为花岗岩、花岗闪长岩及少量石英二长岩[24]。

4.1.4　乌拉特后旗主要矿产资源

乌拉特后旗是内蒙古主要的多金属矿产区，地下资源十分丰富，是一块待开发的宝地。矿产资源得天独厚，具有品位高、种类多、储量大、易开采等特点。共有 8 大类，46 个品种，118 处矿点。一类是能源类，主要是石油、油页岩等；二类是黑色金属，主要有铁、锰、铬、钛、钒；三是有色金属类，主要有铜、铅、锌、镍、钴；四是贵金属矿产类，主要有金、银、镉；五是稀有放射性矿产铍、铌、钽、铀；其他还有硫、石英、萤石、白云母、大理岩等。其中已经探明储量的有 23 种。整个旗的铜金属保有储量 200 万吨，占全区储量的 79%；铅金属勘探储量 200 万吨，占全区总储量的 43%（据内蒙古第一区域地质调查队资料提供）。图 4.2 给出了乌拉特后旗矿产分布图。



1.全新统；2.上更新统；3.渐新统；4.白垩纪上统；5. 白垩纪下统；6.石炭纪上统；7.志留纪中统；8.奥陶纪下中统；9.古元古界； 10.金矿（小型）；11.银铜矿（小型）；12.锡矿（小型）；13.锰矿（小型）；14.多金属矿（大中型）

图 4.2 乌拉特后旗矿产分布图

4.1.5 工作区景观特征、水文地质及气候情况

内蒙古地区的气候在我国也属于典型的气候类型。乌拉特后旗属于我国中温带北部和半干旱偏旱气候区，年均温 11.5℃-31.7℃，昼夜温差较大。该地区属温带气候，地处中纬度西风带，在国家的内陆腹地，远离海洋，故属于较强的大陆性气候，多数地区干旱少雨，冬季寒冷、夏季凉爽。该区日照时间较长，蒸发强烈，所产生的动力有利于地下物质随地气向地表运移，从而有利于金属的富集。

狼山地区地处干旱、半干旱荒漠区，有戈壁沙漠、低山丘陵等多种地形地貌。地表径流多为季节性短小山洪沟，属于内陆河水系，基本没有大的地表径流，大部分地区为荒漠、半荒漠草原。降雨季节多集中在 7、8 月份，年降雨量 100mm～500mm（内蒙古自治区的年降雨量），大部分农区降雨量在 250～300mm 之间。由于降雨量很少，而且多为暴雨，所以在选择采样时间时应当注意，尽量避免在雨季采样。居民饮用水多为地下水，且在图幅上分布较为均匀，有利于进行水地球化学方法测量试验的采样工作。工作区位于牧区，地势平坦，交通便利，几乎没有工业区，人口密度非常小，井水受污染可能性较小。

4.2 数据分析及异常成图

共采集样品 62 件，对采集的水样进行 Ag、Au、Ba、Bi、Cd、Cu、Mn、Mo、Pb、Sb、U、Zn、Ca、K、Mg、Na、As、Hg 等 18 种元素的分析以及硫酸根分析。分析测试项除了元素分析和硫酸根的分析外，还对水的 pH 进行了测量。相对于在胶东采集水样的分析元素种类有所增加，主要增加的分析元素是 Mn、U、Ca、K、Mg、Na。该区是铀矿的重要产地，所以也增加了分析项 U 元素。Ca、K、Mg、Na 属于碱性金属元素，多数情况下属于一类，所表现的元素特性也很相似，在之前的章节也提到过，金在低温时可溶于碱金属硫氰化物（如 NaHS）溶液中，在高温时可溶于浓的碱金属硫化物（如 Na_2S）中，在碱性溶液中呈$[Au_2(HS)_2S]^{2-}$络合物，碱金属的含量有可能影响到 Au 等金属元素的富集。而在我国干旱、半干旱荒漠区，土壤多表现为碱性，会影响到地下水的酸碱度，所以特别增加了 Ca、K、Mg、Na 几种碱金属元素。

4.2.1 数据分析

数据分析主要包括：地球化学丰度分析、相关性分析和聚类分析。表 4.1 是对狼山地区地下水的酸碱度的统计表。表 4.2 是欧布拉格试验区地下水的硫酸根含量、pH 值及各元素丰度值分析结果。表 4.3 对工作区部分水样中金属元素的含量与天然水的背景丰度值进行了对比。

地下水的酸碱度对元素的富集有很大的影响，一般情况下，酸性环境有利于金属元素的富集。下面对狼山地区水样的酸碱度进行了统计，统计结果见表 4.1。分析结果中显示狼山地区的地下水普遍表现出碱性，有半数以上的水样 pH 值是大于 7.75，只有 3.1% 的水样 pH 值小于 7.5，而在这种情况下，是不利于金属元素的富集。该地区发现有欧布拉格铜矿，Cu 也是相对活泼的元素，在酸性环境下以离子形式存在，但是在该区并没有表现出明显的异常，整个试验区 Cu 的范围是 0.25～5.55ng/mL 之间，说明地下水的酸碱度对金属元素的富集是有一定影响的。

表 4.1 狼山地区水样酸碱度范围统计表

pH 范围	6.87～7.5	7.5～7.75	7.75～7.86	7.86～7.98	7.98～8.31
所占比例 %	3.1	30.8	24.6	20.0	21.5

从表中可以看出，Au 的含量非常低，只有六个水样中的 Au 元素含量被检出，大部分样品的含量低于检出限。硫酸根的统计结果显示，硫酸根含量平均值为 228.9mg/L，约 86.5%的水样硫酸根含量大于 150mg/L，约 50%的水样中硫酸根含量超过天然水的丰

度值范围，变异系数较小，说明该区硫酸根含量普遍显示为高值。

Mn 元素平均值在天然水背景值范围之中，但是通过统计发现其变异系数较大，达到 1.882，所以推测在该区 Mn 的成矿可能性较大。Mn 元素在酸性水溶液中易于富集，可形成易溶于水的盐类，pH 在 7 以下的酸性介质 Mn 以离子化合物的形式溶解于水溶液中，pH 大于 8 的碱性介质可形成锰矿物的沉淀[25]。而在狼山地区水样中，大部分显示碱性，说明 Mn 元素可能容易在碱性环境下富集。

Ag、Cu、Pb、Zn 元素的变异系数相对较大，说明这几种元素的分异程度较高，虽然目前不能确定是否有充分的物质来源，但是可以作为找矿的一个参考依据。Ag、Cu、Pb、Zn 等几种元素的平均值在天然水丰度值的范围之中。而只有 Mo 元素的平均值相对较高，在西北地区水系沉积物分析结果中，Mo 元素也表现为较高的丰度值，另外 Sb 元素也表现为较高的背景值。

表 4.2　欧布拉格地区水样硫酸根含量、pH 值及各元素丰度值

	最小值	最大值	平均值	标准离差	变异系数
硫酸根（mg/ml）	100	592	228.925	77.075	0.337
Ag （ng/mL）	0.001	0.092	0.01	0.007	0.7
Au （ng/mL）	0.0005	0.04	0.001	0.000	0
Ba （ng/mL）	16.1	83.9	37.47	16.83	0.449
Bi （ng/mL）	0	0.1	0.001	0.001	1
Cd （ng/mL）	0.022	15.56	0.045	0.014	0.311
Cu （ng/mL）	0.24	5.55	1.547	1.019	0.659
As （ng/mL）	0.69	14.8	2.485	1.134	0.456
Hg （ng/mL）	0.0038	0.0153	0.007	0.002	0.286
Mo （ng/mL）	2.23	13.16	5.254	2.161	0.411
Pb （ng/mL）	0.04	86.53	0.562	0.418	0.744
Sb （ng/mL）	0.011	2.093	0.087	0.042	0.483
Zn （ng/mL）	0.15	197.28	7.245	5.373	0.742
U （ug/mL）	2.8	24.82	9.106	2.882	0.316
Mn （ug/ mL）	0.09	424.79	5.813	10.941	1.882
Ca （ug/ mL）	37.2	295.5	86.82	31.01	0.357
K （ug/ mL）	1.33	27.18	4.923	1.867	0.379
Mg （ug/ mL）	15.9	239.3	41.53	13.55	0.326
Na （ug/ mL）	67	748.9	169.54	83.96	0.495

（注:由于检出限的限制，Au 的含量仅作参考）

表 4.3 狼山试验区部分金属元素与天然水丰度值的对比（单位：ng/mL ）

	Mn	Zn	Ag	Cu	Pb	Mo	Sb	As
测试结果	5.813	7.245	0.01	1.547	0.087	5.254	0.087	2.485
水样参考值①②	4～30	2～50	0.05～0.6	1～8	0.5～8	0.2～5	0.5～10	0.1～5

(① Shvaartsev(1975),②McHugh(1988))

对狼山地区所有分析项目进行了聚类分析，图 4.2 为该区水样元素聚类分析谱系图，从图上可以看出，ab 线以左部分可以分为四个组， Cd 和 Pb 为一组；Mn 和 Sb 为一组；Ca、Mg、硫酸根、Na、U、K 为一组；Ag、Hg 和 Cu 为一组。毫无疑问，Cd 和 Pb 具有很好的相关性；Mn 和 Sb 具有很好的相关性；硫酸根含量与 Ca、Mg、、Na、U、K 的丰度值有一定的联系；Ag、Hg 和 Cu 有可能在水中共生。从图上看 Au 和 Ba 也应当算为一组，但是 Au 的含量太低，检出限达不到，所以不进行分析。

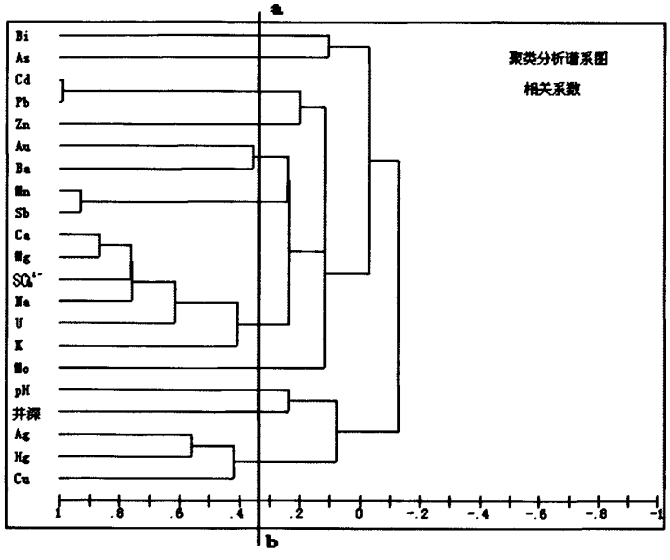


图 4.2　欧布拉格水样元素聚类分析谱系图

4.2.2　Cd 与 Pb 的水地球化学

由图 4.2 可以看出，Cd 元素与 Pb 元素表现为很强的相关性。图 4.3 是依据 Cd 和 Pb 元素的地球化学丰度值所作的面积图，处理过程中为了便于观察，剔出了 Cd 和 Pb 的三组极大值点（15.556，86.53），（0.87，11.45），（0.724，5.01），同时，因为 Cd 元素的值比 Pb 小一个数量级，所以图中所示的 Cd 的值是扩大了 10 倍后的结果，其中单位都是 ng/L。从图中可以看出 Pb 和 Cd 的水地球化学丰度值起伏程度基本一致，再次证明 Cd 元素与 Pb 元素在水中共生。

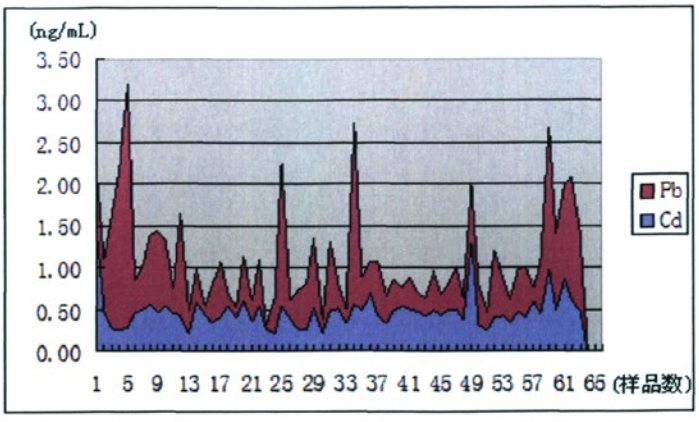


图 4.3 Cd 与 Pb 的水地球化学丰度面积图

图 4.4 是 Cd 和 Pb 元素的地球化学散点图，把数据范围分为六组，每组数据占总数据量的百分比基本相同。

Cd 的分级区间为：

0.022～0.034ng/mL，0.034～0.043ng/mL，0.043～0.047ng/mL，0.047～0. 051 ng/mL，0.051～0.057ng/mL，0.057～15.556ng/mL。

Pb 的分级区间为：

0.04～0.07ng/mL，0.07～0.25ng/mL，0.25～0.4ng/mL，0.4～0.59ng/mL，0.059～0.95ng/mL，0.95～86.53ng/mL。

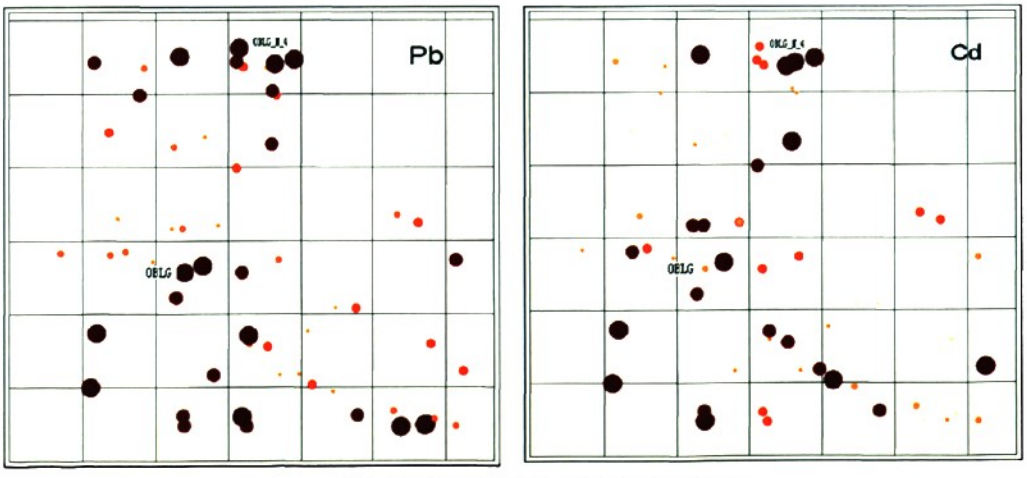


图 4.4 Cd 与 Pb 的水地球化学散点图

图中以实心圆点的大小，颜色深浅表示丰度值的大小，颜色越深，圆的直径越大表示元素丰度值越大，相反则越小。

散点图上所反映比较明显的是，在工作区北部的 OBLG_N_4，同时出现了 Pb 和 Cd 元素的异常。而在欧布拉格铜矿（图上标注为 OBLG）附近也同时出现了 Cd 和 Pb 的高

值。分析 Cd 和 Pb 的相关性，得出其相关系数为 0.99，具有非常强的相关性。

4.2.3　Mn 与 Sb 元素的水地球化学

Mn 与 Sb 元素的相关系数为 0.93，所表现的相关性也比较强。图 4.5 是 Mn 与 Sb 元素的水地球化学丰度面积图，面积厚度基本一致，数值的变化幅度非常相似，说明两者联系紧密。

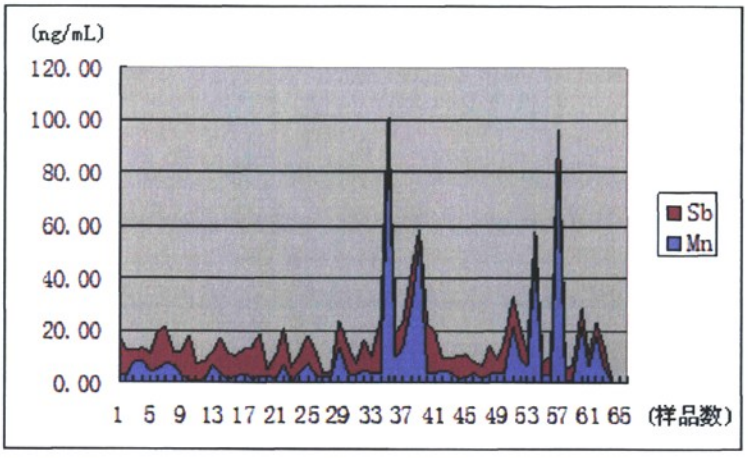


图 4.5 Mn 与 Sb 元素水地球化学丰度面积图

图 4.6 是两种元素的水地球化学散点图对比，与前文中的数据处理方法相同，把数据范围分为六组，每组数据占总数据量的百分比基本相同。在图上用颜色的深浅和圆点的大小表示丰度值的大小范围。

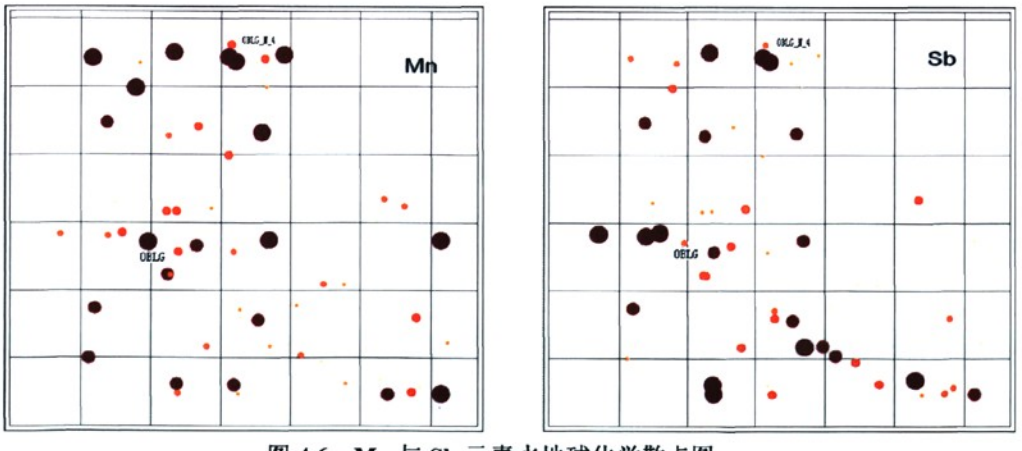


图 4.6　Mn 与 Sb 元素水地球化学散点图

Mn 的分级区间为：

0.09～2.02 ng/mL，2.02～3.21 ng/mL，3.21～4.08 ng/mL，4.08～6.6 ng/mL，6.6～17.92 ng/mL，17.92～424.8 ng/mL。

Sb 的分级区间为：

0.011～0.05 ng/mL，0.05～0.068 ng/mL，0.068～0.088 ng/mL，0.088～0.108 ng/mL，0.108～0.144 ng/mL，0.144～2.093 ng/mL。

从图中可以看出，异常具有相似的分布规律，在工作区北面的 OBLG_N_4 单元格两种元素同时出现了高值，但是在矿区附近表现不是很强烈，Mn 元素在矿区附近表现为次一级的异常。说明在水中这两种元素的一致性较为普遍，有可能是 Mn 和 Sb 元素在水中共生，但在水系沉积物，两种元素对应的矿物形成环境不同，没有什么相关性。乌拉特后旗已发现锰矿一处，但工作区范围并未见矿。

4.2.4 Ag、Hg 和 Cu 元素的水地球化学

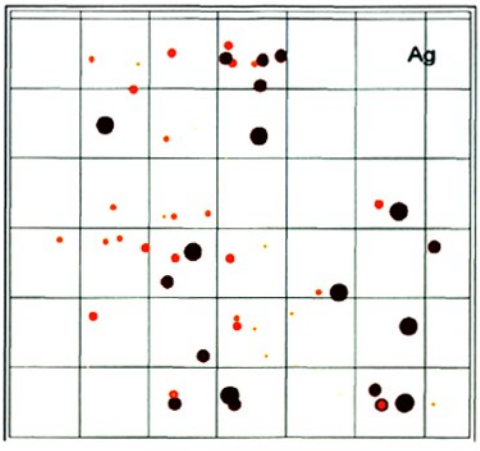


图 4.7 狼山地区 Ag 元素水地球化学散点图

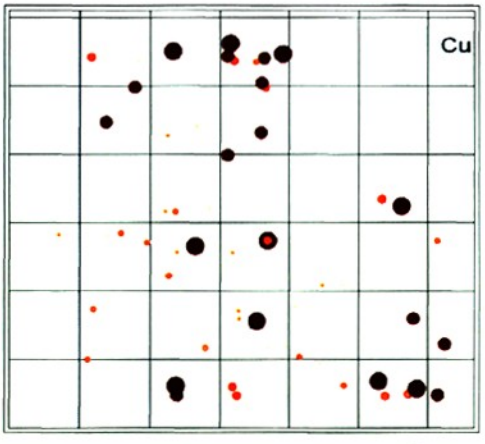


图 4.8 狼山地区 Cu 元素水地球化学散点图

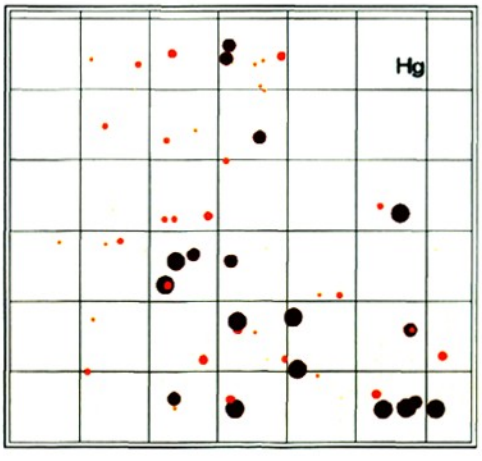


图 4.9 狼山地区 Hg 元素水地球化学散点图

从图 4.2 可以看出 Ag、Hg、Cu 三种元素的相关系数超过 0.4，从散点异常图 4.7～图 4.9 中来看，Ag 元素和 Cu 元素的异常分布规律更为相似，异常多集中于 OBLG_N_4 的位置。相似性还表现在工作区的南部，异常比较集中。从图中还可以看出，欧布拉格铜矿的位置没有出现明显的铜异常。但是在水系沉积物的分析中，情况是不一样的。具体将在第五章中进行对比。

4.2.5 Ca、Mg、Na、U、K、硫酸根的水地球化学

此类分组中总体的相关系数略大于 0.4，Ca、Mg、K、硫酸根的联系较紧密些，下

面给出对应的水地球化学散点图。从这组图中可以看出，Ca、Mg、K、硫酸根的分布规律比较相似，类似于带状分布。尤其是 Ca 元素，高值区比较集中，异常比较明显。参考工作区的地形图，这几种元素有可能是沿着某一断裂带丰度值较大。U 和 Na 元素的分布比较相似，在工作区北部，均出现异常高值，在矿区附近，也同时出现了异常高值，尽管异常点出现的位置都较零散，没有呈类似于带状的分布，但是对应出现的位置一致性较高。

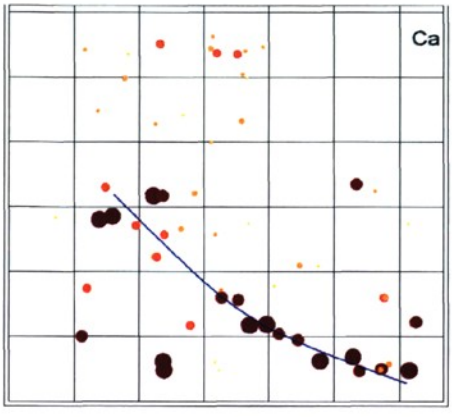


图 4.10 狼山地区 Ca 元素水地球化学散点图

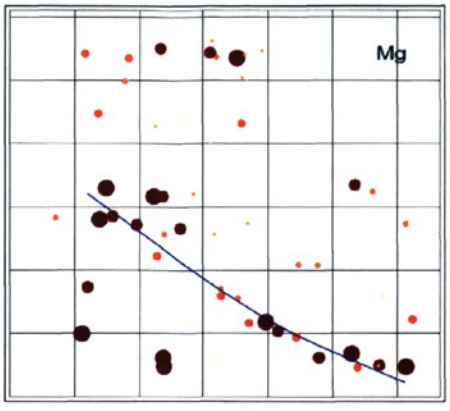


图 4.11 狼山地区 Mg 元素水地球化学散点图

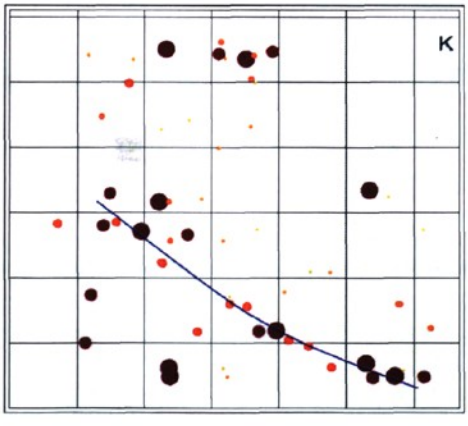


图 4.12 狼山地区 K 元素水地球化学散点图

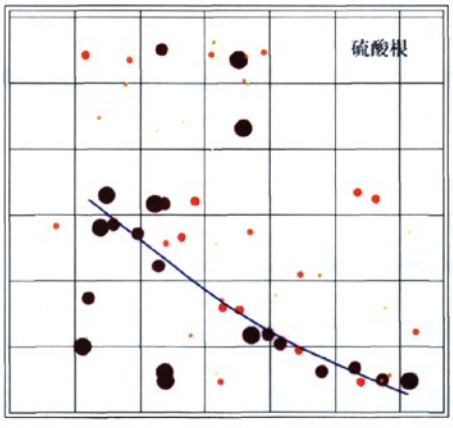


图 4.13 狼山地区硫酸根水地球化学散点图

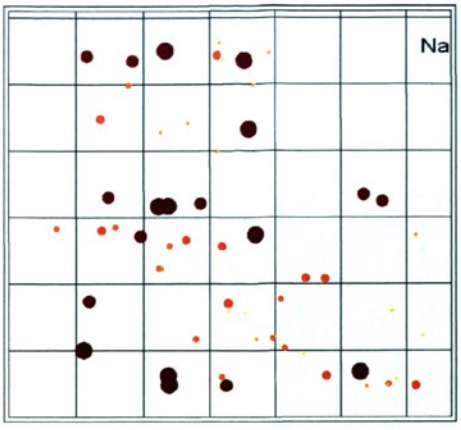


图 4.14 狼山地区 Na 元素水地球化学散点图

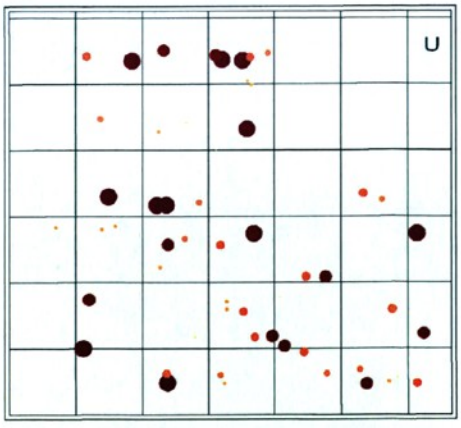


图 4.15 狼山地区 U 元素水地球化学散点图

4.3 小结

该区主要矿产为铜矿、铅矿、锌矿、金矿、银矿、锰矿等。在狼山地区所作的水地球化学，测试结果显示该地区地下水大部分呈碱性，这是干旱条件下，强烈蒸发作用，水体呈碱性的典型特征，与矿化关系不大。该区硫酸根含量较高，半数以上水样的含量超过天然水的背景值，硫酸根的高含量可能与两种因素有关：一是与硫化物矿化有关，二是与蒸发作用形成的石膏（硫酸钙）有关。Au 元素异常不明显；Cu、Pb、Zn、Mn、Sb 等金属元素的含量在天然水背景值范围之中；Ag 元素的丰度值小于背景值；Mo 元素的水化学丰度较大；Mn 的变异系数最高； Ag、Cu、Pb、Zn 元素的变异系数相对较大；Ag、Cu、Hg 元素的相关性较大；Cd 元素与 Pb 元素具有很强的相关性，说明这两种元素在水中可能共生；Mn 和 Sb 的相关性较大。这些元素在矿体附近或外围都有一定的异常显示，但大部分元素异常效果不直接，可能是与井水分布不均匀和井水深度不同有关。

第五章 湿润地区与半干旱荒漠区的水地球化学对比

以胶东地区作湿润区的代表，以狼山地区的的乌布拉格地区作为半干旱荒漠区的代表，分别进行了水地球化学寻找隐伏矿的实验，下面将对研究结果进行对比。

5.1 地质环境、水文环境的对比

两研究区的水文地质环境有较大的差异。胶东半岛位于山东东部，多为丘陵地，与渤海相接，气候湿润，属于暖温带季风气候。降雨量丰富，且蒸发不是很强烈。地表水系发育，地下水源丰富，居民饮用水多为地下井水，也有少数泉水。工作区位于焦家、招平两大断裂带上，矿山较多，分布广泛。土壤多显酸性。

内蒙古狼山地区位于内陆深处，多为戈壁荒漠，被划为干旱半干旱荒漠区。由于远离海洋，且降雨量非常少，所以地表几乎无大的地表径流。夏季炎热，冬季寒冷，气候比较恶劣，降雨时间多集中在 7、8 两个月份，由于日照强烈，所以蒸发也很强烈。土壤多为碱性，pH 较大。

5.2 数据分析结果的对比

对两个实验区水样的初步分析结果进行了对比，主要对比的项包括平均值、标准离差、异常下限、变异系数等。

表 5.1 胶东地区与狼山地区水地球化学平均值（$\bar{x}$）对比 （单位：ng/mL）；

元素	胶东地区	狼山地区	天然水元素背景值
硫酸根（mg/L）	120.28	228.93	152～250
As	0.547	2.485	0.01～0.05
Mo	0.364	5.254	0.1～5
Ag	0.008	0.01	0.005～0.6
Sb	0.05	0.087	0.5～10
Cu	2.231	1.547	1～8
Au	0.013	0.001 *	<0.001～0.005
Zn	58.79	7.245	2～50
Ba	123	37.47	0.1-1.0
Bi	0.004	0.001	未给出
Hg	0.024	0.007	0.0005-0.001
Pb	1.823	0.562	0.5～8
Cd	0.154	0.045	0.001-0.05

首先对两个地区的水地球化学丰度值进行比较（见表 5.1）。其中部分元素是参考国家技术监督局发布的地下水质量标准（GB/T 14848-93 标准）的数据，选择标准Ⅱ类水的背景值作为参考，Ⅱ类水主要反映地下水化学组分的天然背景含量值，此标准主要用于防止和控制地下水污染，作为水质量评价的标准，所以在此只能作为参考。Au、Ag、Cu、Zn、Pb、Mo、Sb、As 是参考 Shvaartsev(1975)，McHugh(1988)给出的数据。

表 5.1 中给出的是水样分析所得的平均值。结合之前章节中对水样酸碱度的分析，可以看出：

（1）胶东地区地下水显酸性，其酸度平均值明显大于狼山地区。而狼山地区土壤显示为碱性，所以水样也表现为碱性，测量的 pH 值除了有一处接近于 7 外，其他均大于 7。

（2）狼山地区硫酸根的含量大约是胶东地区的 2 倍。狼山地区硫酸根的高含量可能与两种因素有关：一是与硫化物矿化有关，狼山地区以多金属矿为主；二是与蒸发作用形成的大量石膏（硫酸钙）有关。

（3）胶东地区水中 Au 含量是内蒙古欧布拉格地区金含量的 13 倍，最高值为 6.871ng/L，狼山地区 Au 元素的含量普遍偏低，最高值只有 0.004 个 ng/L，与胶东地区的丰度值相差悬殊，仅有 10%的水样可以达到检出限的要求。这一方面说明这两个地区成矿特点的差别，另一方面和这个地区水化学性质有较大差别。Au 在淡水中的主要迁移形式是胶体，其次为呈各种可溶性络合物形态，如 Au 的络离子$[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$。因此，在酸性水体中其溶解度增大。

（4）在胶东地区 Ba、Cu、Zn、Hg、Bi、Pb 等元素的含量较高，Au、Ba、Cu、Zn、Hg 等几种元素的变化范围相对于狼山地区水样的变化范围也较大。而在狼山地区 As、Mo、Ag、Sb 等元素含量相对于胶东地区含量较高，As、Mo 两种元素的含量比胶东地区的多一个数量级。通过与第三章的表 3.1 的比较，可以发现，在胶东地区各地层中，Au、Ba、Cu 元素是普遍大于地壳丰度或者大于酸性岩浆丰度的，但是 Zn 和 Hg 都偏低，或者接近于地壳丰度和酸性岩浆岩的丰度。水样中 Zn 元素和 Hg 元素丰度值较高的原因可能是由于受到环境的影响，Hg 和 Zn 的活动性均较强，尤其是 Hg 元素，很容易渗入地下。对于狼山试验区的结果，以西北地区的水系沉积物作为参考，水系沉积物分析中 Mo、Sb、W、Bi 四种元素的地球化学丰度值较大，且浓集比率较高，其中 Mo 元素[26]为 2.21ppm，大于全国丰度值 1.13ppm（任天祥，1996）和地壳平均值 1.10ppm（K.H.Wedpohl，1995）。在内蒙古狼山地区的水样分析中发现，Mo 和 Sb 元素的地球化

学丰度值也较高，Mo 的含量为 5.254ng/L，超出了天然水的背景值范围 0.2～0.5ng/L。

（5）由表 5.3 中的水地球化学变异系数对比，可以看出，胶东地区只有 Au 和 Zn 的变异系数大于 1，说明在该地区 Au 和 Zn 两种元素的分异程度较高，其次是 Ag、Mo、Hg 等元素变异系数较高。在狼山地区，变异系数较大的为 Mn 元素，其次为 Ag、Cu、Pb、Zn 的变异系数相对较大。

表 **5.2** 胶东地区与狼山地区水地球化学标准离差（**σ**）对比 （单位：**ng/mL**）

元素	胶东地区	狼山地区	元素	胶东地区	狼山地区
硫酸根（mg/L）	64.532	77.075	Ba	63.708	16.83
As	0.163	1.134	Bi	0.002	0.001
Mo	0.264	2.161	Hg	0.018	0.002
Ag	0.006	0.007	Pb	1.141	0.418
Sb	0.027	0.042	Cd	0.099	0.014
Cu	1.221	1.019	Au	0.017	0*
Zn	66.54	0.742			

表 **5.3** 胶东地区与狼山地区水地球化学变异系数对比

元素	胶东地区	狼山地区	元素	胶东地区	狼山地区
硫酸根	0.537	0.337	Ba	0.518	0.449
As	0.298	0.456	Bi	0.5	1
Mo	0.725	0.411	Hg	0.75	0.286
Ag	0.75	0.7	Pb	0.626	0.744
Sb	0.54	0.483	Cd	0.643	0.311
Cu	0.547	0.659	Au	1.308	0 *
Zn	1.132	0.742			

注：狼山地区 **Au** 元素的含量多数未检出.

5.3 相关分析结果对比

在第三章和第四章中，已经对两个研究区的元素相关性进行了分析，并给出了聚类分析结果。两个地区的分析结果都显示，Cd 元素和 Pb 元素的相关系数都很高，在胶东地区大于 0.8，在内蒙古狼山地区，相关系数大于 0.9，说明这两种元素在水中密切共生。其次注意到的是在胶东地区 Au、Hg 与硫酸根具有较好的相关性，而在狼山地区 Ca、Mg、Na、K 等几种水中常见的碱性金属元素与硫酸根的相关性较好。狼山地区 Mn 与 Sb 元素分为一组，与 Ba 可以组成一组，最终和硫酸根分为一个大组。图 5.1 是狼山地

区部分元素聚类分析图，参加计算的项与胶东地区的项一样。从图上可以看出硫酸根与Au、Ba、Cu、Sb元素的相关性较大些。

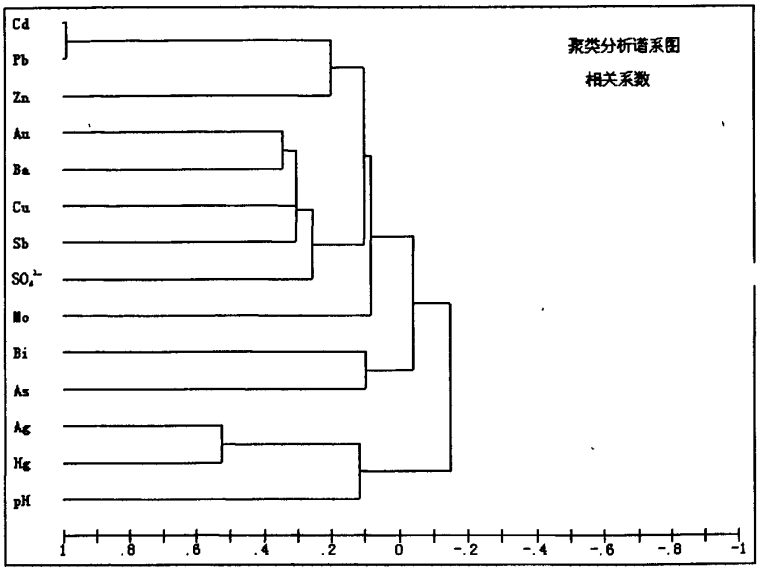


图 5.1 狼山地区部分元素聚类分析图

这样看来，两个研究区的元素相关性除了Cd和Pb元素以外，相关性较强的是硫酸根和Au元素，两者之间的联系在胶东地区表现得较强烈些。

结论与讨论

通过前面几个章节的论述，可以看出：

在胶东地区的试验区，金矿分布广泛，以金矿作为重点研究对象，试验结果显示地下水大部分显酸性，有利于金属矿物的富集；Au、Zn 元素的水地球化学丰度较高，而且对应两种元素的变异系数较大；对于 Au 元素，水地球化学异常出现的区域，大都是已知金矿区或是曾经有过金矿开采活动的区域。综合上述几点得出，在胶东地区，可以直接利用 Au 的水地球化学异常寻找隐伏金矿。

在胶东地区的试验区，Au 元素与硫酸根、Hg 元素具有较强的相关性，异常散点图表现出三者之间的水化学异常具有相似的分布规律。推测可以利用硫酸根、Hg 元素的水化学异常辅助寻找隐伏金矿。

在狼山地区的试验区，是围绕欧布拉格铜矿选取了一个区域，主要矿产有铜、铅、锌、金、银、锰矿等。试验结果显示该区地下水呈碱性，这种环境不利于水中金属元素的溶解。水化学丰度值较大的元素是 As 和 Mo 元素，但是变异系数都较小；Mn 元素变异系数较高，但是丰度值仅在天然水的背景范围之中；Au 元素的含量非常低，只有在铜矿附近采集的极少数水样能够被检测出；Cu 元素的水地球化学异常在欧布拉格铜矿区表现不明显；Ag、As、Sb、Pb 等元素的水化学异常在铜矿附近较明显，且变异系数相对于组中的其他元素较大，可以作为找矿的参考。

两个研究区的元素相关性分析结果发现，Cd 和 Pb 元素相关性非常强，两种元素有可能在水中共生。其次是硫酸根和 Au 元素的相关性，两者之间的联系在胶东地区表现的较为强烈些。

酸性环境有利于金属元素的溶解，胶东地区除了 As 和 Mo 元素，其他金属元素均大于狼山地区的含量，这样正说明酸性环境对金属元素溶解所起的积极作用。当地下水显示为酸性时，可以很好的利用水地球化学方法寻找隐伏矿。对于干旱碱性地区其应用效果有待于进一步研究。

总之，利用水化学方法寻找隐伏矿具有以下优点：

（1）在区域测量时地下水样易于采集；

（2）水系具备良好的沉淀与水溶环境，水是相对均匀的介质，个体差异较小，一个水样能够反映较大范围、较深部位的地质体信息。

（3）在深风化物覆盖或地表土壤被污染情况下，由于水可以与矿床直接接触，可

以直接用于发现隐伏矿床；

（4）ICP-MS 分析可以有效发现水中痕量成矿元素及伴生元素；

（5）可以获得阴离子的信息（F^-、 Br^-、SO_4^{2-}、$S_2O_3^{2-}$ 等），这些阴离子是矿化的重要指示标志。

参考文献

[1] 朱华平，张德全．区域化探异常的地球化学勘查评价方法技术进展综述[J] ．地质与勘探，2003，39（3），35-38．

[2] 王学求，谢学锦．金的勘查地球化学[M]．济南：山东科学技术出版社，2000, 182-183．

[3] 伍宗华．隐伏矿床的地球化学勘查[M]．地质出版社．2000．

[4] 冷福荣，苏美霞．北方干旱区水地球化学方法应用效果．内蒙古地质[J]，1997 年第 2 期，42-52．

[5] 翟继红，李玉河．水地球化学找金分析方法的研究．河南教育学院学报[J]，2003，12（1），32-33．

[6] 王学求，谢学锦．金的勘查地球化学[M]．济南：山东科学技术出版社，2000，104．

[7] 伍宗华．隐伏矿床的地球化学勘查[M]．地质出版社，2000, 77．

[6] 王义文，科技简报．1986(1) ．

[8] LocksRR, MavrogenesJA．Gold solubility in supercritical hydrothermal brines measured in synthetic fluid inclutions [J] ．Science,1999,284，2159-2163．

[9] 翟继红，李玉河．水地球化学找金分析方法的研究[J]．河南教育学院学报，2003，12（1），32-33．

[10] 王义文．关于砂金成因的几个问题[C]．中国金矿大全，1990（5），55-59．

[11] 王义文．关于金的表生溶解迁移问题[C]．中国金矿大全，1989（2），48-49．

[12] 张瑞荫等．对砂金矿矿床成因的几点新认识[C]．中国金矿大全，1989（3），244-246．

[13] 毛秀茹．水化学找金新方法的现状和展望[J]．黄金，1990（12），8-15．

[14] 曾昭华等．地下水中铜元素的迁移富集及其控制因素[J]．北京地质，2003，15（4），13-17．

[15] 曾昭华．长江中下游地区地下水环境背景形成的控制因素[J]．江西地质，1993，7（3），211-222．

[16] 邓 军，王庆飞，杨立强等．胶西北金矿集区成矿作用发生的地质背景[J]．地学前缘，2004，4（4），527-533．

[17] 邢树文．胶东晚中生代金矿成矿的 $\delta^{34}S$ 及热动力源[J]．吉林大学学报，2003

[18] 山东省区域地质志[G]．山东省地质矿产局，地质出版社，1991．

[19] 金秉福，张云吉．栾光忠胶东半岛温泉的地热特征[J]．水文地质工程地质，2000（5），31-37．

[20] 李惠，李富国．胶东金矿成矿带地球化学找矿模型[J]．贵金属地质，1999 (04)，217-222.

[21] 刘光智．胶东地区岩浆岩与金、多金属矿的关系[J]．黄金，2003（11），12-16.

[22] 王崇云．地球化学找矿基础[M]．地质出版社，1990.

[23] 华北地区区域地层表—内蒙古分册[G]．地质出版社，内蒙古自治区地层表编写组，1978.

[24] 刘玉堂，金岩，徐九华．内蒙古狼山后山地区海相火山岩特征及找矿前景[J]．地质与勘探，2005（5），39-44.

[25] 刘英俊、王鹤年等．元素地球化学[M]．地质出版社，1986.

[26] 西北地区矿产资源找矿潜力[M]．地质出版社．西安地质矿产研究所编，2006，45-47

致 谢

本研究及学位论文是在导师王学求教授的亲切关怀和悉心指导下完成的。他严肃的科学态度，严谨的治学精神，精益求精的工作作风，渊博的知识面深深地感染和激励着我。从研究项目的选择到试验的最终完成，王老师都始终给予我细心的指导和不懈的支持。

在论文的修改方面李宝强老师给予我很大的帮助，使得论文条理更加清楚；在由学生走向工作岗位的过渡时期，李老师给我的帮助也很大，使得我能够很快地适应新环境，轻松地投入到工作中。

读研究生过程中，两位老师对我的影响都是非常重要的，在学习和业务方面，使我养成了认真严谨的工作态度和刻苦钻研的精神；在生活中，两位老师谦逊的为人和乐观的精神深深影响了我，让我学会心胸开阔，宽容待人；这些都将是我一生的财富，在此谨向两位恩师致以诚挚的谢意和崇高的敬意。

在此，还要感谢西安地质矿产研究所的贾群子老师，对我的论文给予的指导和建议。在图件制作过程中得到师兄聂兰仕的指点，在此表示衷心的感谢。还要感谢参加两次水化学试验的全体工作人员，包括迟清华高级工程师、徐善法高级工程师，程志忠高级工程师，刘占元高级工程师，师姐文雪琴、师淑娟，师兄赵善定、张毕敏、申伍军等。

胶东地区的试验项目得到了 Placerdom 公司的资金支持，狼山地区的试验经费由廊坊物化探研究所应用地球化学研究室所属大调查项目资助，水样分析由物化探研究所实验室完成，在此一并表示感谢。

在论文即将完成之际，我的心情无法平静，从开始进入试验研究到论文的顺利完成，有多少可敬的师长、同学、朋友给了我无言的帮助，在这里请接受我诚挚的谢意！