

杨海涛, 康文贵, 汪超, 等. 金活动态提取 ICP - MS 法测定王家坪金矿床深穿透地球化学样品中的金[J]. 岩矿测试, 2021, 40(5): 774 - 782.

YANG Hai - tao, KANG Wen - gui, WANG Chao, et al. Determination of Au in Deep - penetrating Geochemical Samples of the Wangjiaping Gold Deposit by ICP - MS with Extraction Elements of Mobile Forms[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(5): 774 - 782.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202012120161】

# 金活动态提取 ICP - MS 法测定王家坪金矿床深穿透地球化学样品中的金

杨海涛<sup>1,2</sup>, 康文贵<sup>1,3</sup>, 汪超<sup>1,2</sup>, 胡西顺<sup>1,2</sup>, 刘新伟<sup>1,2</sup>

1. 西安西北有色地质研究院有限公司, 陕西 西安 710054;
2. 陕西省矿产资源综合利用工程技术研究中心, 陕西 西安 710054;
3. 有色金属西北矿产地质测试中心, 陕西 西安 710054)

**摘要:** 金属活动态测量方法是寻找隐伏矿的有效手段之一,但在方法应用过程中发现不同地球化学景观条件下金元素的有效活动态类型不尽相同,并且提取过程中固液比、温度、时间等条件会对活动态提取数据产生较大影响。为了探讨金元素活动态选择性提取及方法在秦岭地区的指示效果等问题,本文利用电感耦合等离子体质谱(ICP - MS)分析技术对秦岭地区王家坪金矿床金元素活动态提取的不同实验条件及不同粒级样品进行对比研究,确定了针对金元素水提取态、黏土吸附态、有机结合态和铁锰氧化物结合态的最佳提取条件为:固液比 1 : 5,提取时间 24h,提取温度 35℃,采样粒级为 -80 目。金元素四个相态的方法检出限分别为:水提取态 0.03ng/g,黏土吸附态 0.03ng/g,有机结合态 0.04ng/g,铁锰氧化物结合态 0.05ng/g,精密度(RSD)为 7.25% ~ 9.02%。该方法应用于王家坪金矿床 23 线,经分析金元素各形态平均含量为:水提取态  $0.19 \times 10^{-9}$ ,黏土吸附态  $0.30 \times 10^{-9}$ ,有机结合态  $11.16 \times 10^{-9}$ ,铁锰氧化物结合态  $0.20 \times 10^{-9}$ ,其中有机结合态为矿区土壤中金元素赋存的主要活动相态,金的有机结合态异常与隐伏金矿体位置一致。

**关键词:** 王家坪金矿床; 活动态提取; 电感耦合等离子体质谱法; 深穿透地球化学; 隐伏金矿体

**要点:**

- (1) 对比研究了金元素活动态提取过程中固液比、温度、时间等实验条件。
- (2) 对比了不同粒级样品的活动态提取效果, -80 目样品提取效果最佳。
- (3) 金活动态提取、测定技术应用于秦岭中低山景观区隐伏金矿探测试验。

**中图分类号:** O657.63; P578.11 **文献标识码:** B

随着地表和浅部矿产的开采殆尽,人们已将勘查重点转向深部的隐伏区域,并且逐步向更大深度迈进。在此驱动下,国内外先后发展了电地球化学法<sup>[1]</sup>、地气法<sup>[2]</sup>、酶提取法<sup>[3]</sup>、活动态金属离子法<sup>[4]</sup>、地球气纳微金属测量法<sup>[5]</sup>和金属活动态提取法<sup>[6]</sup>。其中金属活动态提取法由中国在 20 世纪 80 年代末至 90 年代初提出,是采用化学方法提取土壤

外生组分<sup>[7-8]</sup>获得深部成矿信息的重要方法之一,该方法已经在国内外多种地球化学景观条件下得以应用。王学求<sup>[9]</sup>、Cameron 等<sup>[10]</sup>、Antropova 等<sup>[11]</sup>、Mann 等<sup>[12]</sup>对智利 Gaby Sur 隐伏斑岩铜矿、美国内华达 Mike 隐伏金铜矿、智利北部隐伏铜矿等已知隐伏矿床进行了大量实验,取得良好的找矿效果;程志中等<sup>[13]</sup>、文雪琴<sup>[14]</sup>在黄土覆盖区分别对张全庄金

收稿日期: 2020 - 12 - 12; 修回日期: 2021 - 06 - 02; 接受日期: 2021 - 07 - 20

基金项目: 西北有色地质矿业集团科技基金“金属活动态测量在隐伏矿找矿中的应用研究”(2019 - 西北地矿 - KJ - 02)

作者简介: 杨海涛, 硕士, 高级工程师, 从事矿产勘查与研究工作。E - mail: yht.1@qq.com。

矿、山西繁峙耿庄金矿进行方法应用;姚文生等<sup>[15]</sup>、叶荣等<sup>[16]</sup>、刘汉良等<sup>[17]</sup>在干旱-半干旱戈壁覆盖区分别对鄂尔多斯盆地砂岩型铀矿、新疆金窝子金矿、花牛山铅锌矿进行方法试验;张必敏等<sup>[18]</sup>认为该方法可在砂岩型铀矿勘查中用于圈定远景区、靶区甚至直接定位矿体。此外,该方法在冲积平原覆盖区、森林覆盖区、红壤区与黄土区也进行了应用研究<sup>[19-22]</sup>,都取得一定效果<sup>[23-27]</sup>。实验条件研究方面,曹立峰等<sup>[28]</sup>提出秦岭地区 Mo 元素活动态提取实验条件为:固液比 1:10,提取时间 24h,提取液 pH=7.0,提取温度 25℃;唐志中等<sup>[29]</sup>确定了新疆干旱荒漠戈壁景观区金元素活动态提取最佳实验条件为:提取时间 20~24h,提取液 pH=5.0,提取温度及固液比对提取量的影响不大。前人对活动态提取实验条件的对比研究主要是针对活动态总量进行,而对化探找矿最具意义的水提取态(WEM)、黏土吸附态(AEM)、有机结合态(OBM)、铁锰氧化物结合态(FMM)未进行单相态对比研究,且方法应用研究多集中在戈壁、黄土、森林等厚覆盖层地区。

在秦岭地区以往对空白区的金矿勘查,通常是分析土壤中元素全量进行异常扫面工作,随着勘查重点向深部矿转移,通过化探扫面的全量异常分析结果很难取得找矿突破,金属活动态测量法已在运积物覆盖区验证了有效性。本文利用 ICP-MS 分析技术,与金元素活动态循序两步提取方案<sup>[9]</sup>相结

合,对秦岭地区金元素活动态提取实验条件、采样粒级区间等进行研究,通过对金元素水提取态、黏土吸附态、有机结合态、铁锰氧化物结合态在陕西省王家坪金矿床<sup>[30-31]</sup>已知剖面进行应用研究,以探讨该方法对隐伏金矿体的指示效果。

## 1 实验部分

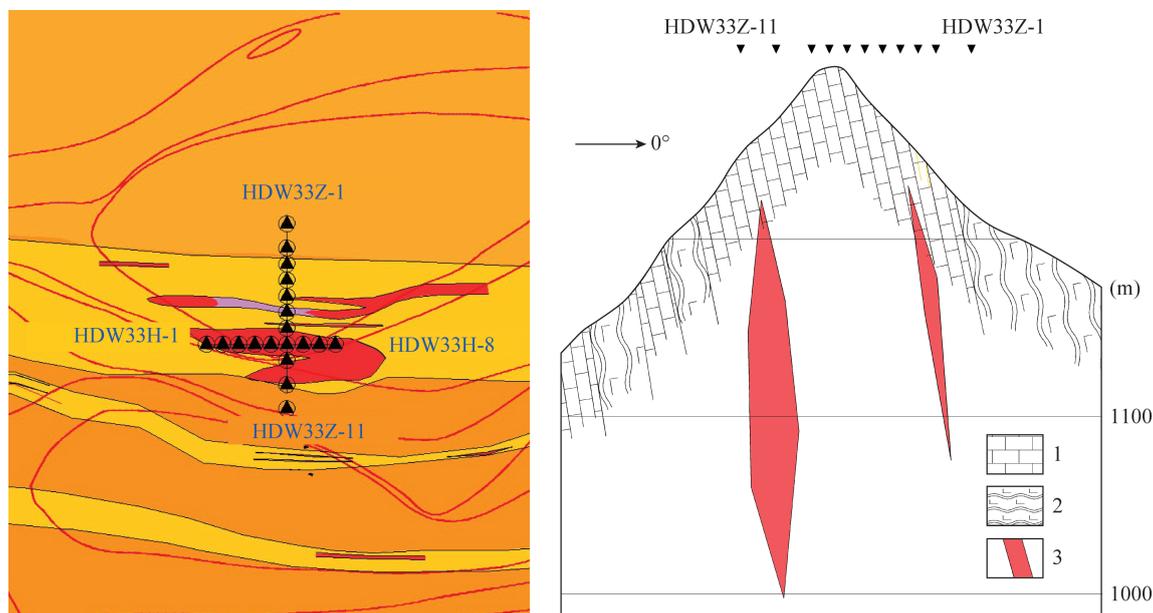
### 1.1 样品采集

研究初期,在矿区 110 线采集的实验样品的金含量( $<2.89 \times 10^{-9}$ )普遍较低,提取金的有效信息较少,易造成实验结果产生较大误差,分析认为秦岭地区活动态采样时应尽量避免 A-B 层缺失或不发育地段。重新选取 33 线(图 1)进行样品采集,从中选取 4 件不同部位的代表性样品(HDW33H-1、HDW33H-3、HDW33Z-1、HDW33Z-3)进行活动态提取实验条件及采样粒级研究,4 件实验样品分别代表不同金元素含量区间( $91 \times 10^{-9} \sim 1244 \times 10^{-9}$ ),便于对比分析金元素活动态异常指示效果。

### 1.2 样品分析

#### 1.2.1 仪器及工作条件

7700 Series 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent 公司),工作条件为:功率 1550W,载气(Ar)流速 1.0L/min,采样锥(Ni)孔径 1.0mm,截取锥(Ni)孔径 0.7mm,雾室温度 2℃,采样深度 7mm,Omega 偏置电压 -90V,Omega 透镜电压 10V,Deflect 电压 10V。



1—灰岩;2—钙质板岩;3—金矿体。

图1 活动态采样位置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of active and dynamic sampling position

### 1.2.2 标准溶液和主要试剂

金标准储备溶液: $\rho = 1.00\text{mg/mL}$ (中国计量科学研究院)。

金标准中间溶液:移取金标准储备溶液,用10%王水逐级稀释至 $10\mu\text{g/mL}$ 和 $1\mu\text{g/mL}$ 。

金标准工作溶液:分别移取 $1\mu\text{g/mL}$ 金标准中间溶液0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、2.0mL、5.0mL于100mL容量瓶中,用10%王水逐级稀释至刻度,摇匀。标准工作溶液现用现配。

超低灰分活性炭:在市售分析纯活性炭1kg中加入3000mL蒸馏水、300mL盐酸、45g氟化氢铵,搅拌均匀放置10天,每天搅拌4次,过滤后用蒸馏水洗净,再用热的5%盐酸洗5遍,用蒸馏水洗净活性炭,烘干备用。

水提取态提取剂:去离子水。

黏土吸附态提取剂:5%柠檬酸铵溶液。

有机结合态提取剂:4g/L氢氧化钠-45g/L焦磷酸钠。

铁锰氧化物结合态提取剂:70g/L柠檬酸铵-20g/L盐酸羟胺溶液。

### 1.2.3 样品分析流程

样品分析步骤如下。

(1)准确称取10.0g深穿透地球化学样品于提取瓶中,加入50mL去离子水,拧紧瓶盖,摇匀,置于恒温振荡仪上 $35^\circ\text{C}$ 振荡4h,放置20h,摇匀后减压过滤,滤液用250mL聚四氟乙烯烧杯承接,加入硝酸、氢氟酸、高氯酸混合溶液30mL,在电热板上加热蒸干,用王水提取,经活性炭吸附后进行灰化,王水提取,上机测定。

(2)在第一步残渣中加入5%柠檬酸铵溶液50mL,拧紧瓶盖,摇匀,置于恒温振荡仪 $35^\circ\text{C}$ 振荡4h,放置20h,摇匀后减压过滤,滤液和步骤一操作相同。

(3)在第二步残渣中加入4g/L氢氧化钠-45g/L焦磷酸钠溶液50mL,拧紧瓶盖,摇匀,置于恒温振荡仪上 $35^\circ\text{C}$ 振荡4h,放置20h,摇匀后减压过滤,滤液和步骤二操作相同。

(4)在第三步残渣中加入70g/L柠檬酸铵-20g/L盐酸羟胺溶液50mL,拧紧瓶盖,摇匀,置于恒温振荡仪上 $35^\circ\text{C}$ 振荡4h,放置20h,摇匀后减压过滤,滤液和步骤三操作相同。

## 2 结果与讨论

### 2.1 活动态提取最佳实验条件对比研究

虽然金属活动态提取方法目前已相对全面可

靠,但是岩石到风化壳再到土壤的演化受多种因素影响<sup>[32]</sup>,因此不同地球化学景观条件下不同元素相态的提取实验条件仍有很大差异。作为方法应用基础的活动态分析数据,其波动主要与活动态提取过程中的固液比、提取时间、提取温度等实验条件有关。本次选用4件实验样品(HDW33H-1、HDW33H-3、HDW33Z-1、HDW33Z-3)及2件国家标准样品(GBW07246、GBW07247)进行活动态提取最佳实验条件对比研究。

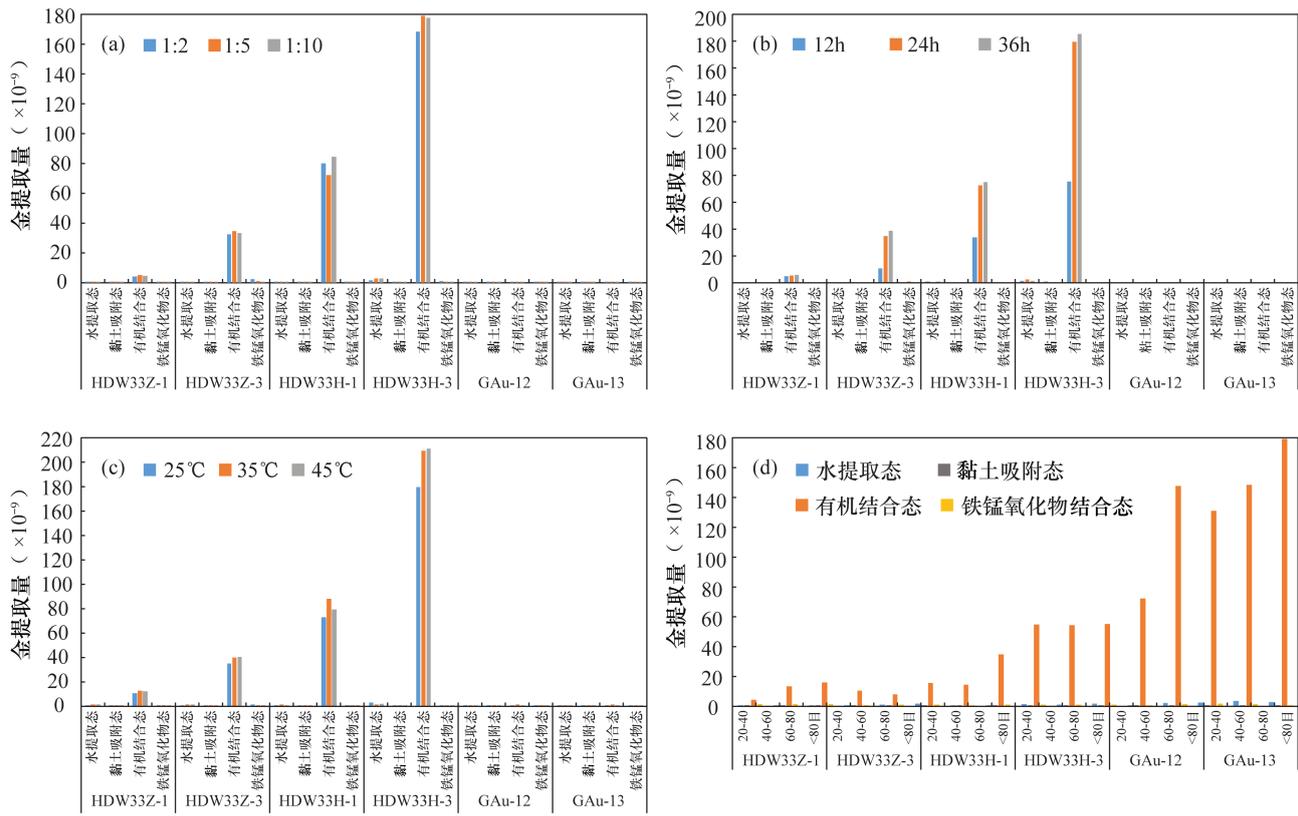
#### 2.1.1 不同固液比条件的影响

称取12份10.0g样品于离心管中,分别加入提取剂20mL、50mL、100mL于离心管中(即固液比分别为1:2、1:5、1:10),于 $25^\circ\text{C}$ 、150r/min条件下振荡4h,恒温静置20h后减压抽滤,用去离子水洗净离心管及残渣,滤液转入聚乙烯烧杯中,加入硝酸、氢氟酸、高氯酸混合溶液20mL于电热板上加热至近干,加15mL王水提取,用去离子水冲洗烧杯四周,加热溶解盐类后用活性炭吸附过滤,碳化灰化滤饼后王水提取,定容至10mL,按选定的质谱条件进行测定。

土壤中活动态形式的金主要呈超微细颗粒,以胶体形式或被土壤矿物所吸附<sup>[33-34]</sup>。王冀艳等<sup>[35]</sup>采用柠檬酸铵-硫脲-硫代硫酸钠提取剂,实验结果显示,固液比为1:3、1:5、1:10、1:20、1:50时提取效果差别不明显。Mann<sup>[36]</sup>对比了不同矿床土壤强、弱提取剂的应用效果,认为强提取剂抗背景干扰能力更强。本次研究发现不同固液比(1:2、1:5与1:10)条件下四种相态提取含量变化不大(图2a),总体趋势显示为1:5固液比时金元素提取量最高;1:2固液比条件存在提取液无法充分提取样品的情况。白金峰等<sup>[37]</sup>发现离心可能使较大颗粒的胶体沉降,不能进入最后的提取液中;1:10固液比条件离心管容积较大,提取效率不佳。故最终确定最佳固液比条件为1:5。

#### 2.1.2 不同提取时间的影响

称取18份10.0g样品于离心管中,分别加入提取剂50mL(即固液比为1:5)于 $25^\circ\text{C}$ 、150r/min条件下振荡2h、4h、6h,恒温静置10h、20h、30h后减压抽滤,采用相同步骤提取定容至10mL,按选定的质谱条件进行测定。通过对比不同提取时间(12h、24h、36h)条件下四种相态提取量变化情况(图2b),发现随着时间的增加,金元素活动态提取量不断增加,36h较24h提取量上升幅度减小。徐进力等<sup>[38]</sup>利用相同的提取方法对59种元素进行不同提取时



a—不同固液比下的金提取量; b—不同提取时间下的金提取量; c—不同提取温度下的金提取量; d—不同采样粒级下的金提取量。

图2 金元素活动态提取实验条件及采样粒级提取量对比图

Fig. 2 Experimental conditions of dynamic extraction of gold and comparison of sample size extraction amount

间提取效果对比研究,发现全部元素在 24h 后均可达到提取平衡,并且绝大部分元素浓度最大值对应的沉降时间为 24h。综合考虑提取效果及时间成本,最佳提取时间选定为 24h(包括:振荡 4h,恒温静置 20h)。

### 2.1.3 不同提取温度的影响

称取 18 份 10.0g 样品于离心管中,分别加入提取剂 50mL(即固液比为 1:5)于 25°C、35°C、45°C、150r/min 条件下振荡 4h,恒温静置 20h 后减压抽滤,采用相同步骤提取定容至 10mL,按选定的质谱条件进行测定。对比不同提取温度条件下四种相态提取量变化情况(图 2c),发现随着温度的升高,金元素活动态提取量整体呈上升趋势,且含量越高温度的升高对其影响越明显,35°C 后金元素提取量上升不明显,个别样品(HDW33Z-1、HDW33H-1)甚至出现提取量小幅下降情况(平均下降  $4.64 \times 10^{-9}$ )。赵伟等<sup>[39]</sup>认为土壤颗粒是通过物理吸附的方式吸附金属分子,温度升高可降低土壤的物理吸附量,使活动态的提取率提高<sup>[40]</sup>。综合考虑提取效果及提取效率,最佳提取温度选定为 35°C。

### 2.2 活动态提取不同采样粒级对比研究

选用前期确定的金元素活动态提取最佳实验条件(固液比 1:5,提取时间 24h,提取温度 35°C),对采集的四个粒级区间(20~40 目、40~60 目、60~80 目、<-80 目)样品金活动态含量进行分析。结果表明,<-80 目样品金提取量整体高于其他粒级样品提取量(图 2d),确定<-80 目为最优取样粒级区间。刘汉粮等<sup>[41]</sup>对沙泉子隐伏铜镍矿 8 个粒级区间土壤样品进行对比分析,发现土壤中元素含量与粒级呈明显的负相关性,与前人认为粒级越细、元素含量越高<sup>[42-43]</sup>的普遍结论一致。

### 2.3 秦岭地区王家坪金矿活动态结果分析

将实验条件及采样粒级应用于陕西省王家坪金矿床 23 线进行试验,采样剖面长 370m,采样间隔 30m,矿体上方加密为 15m。采样深度 15~30cm,共 13 件样品,室内自然晾干后,筛取<-80 目样品进行提取、测定。

分析结果表明,王家坪金矿床水提取态金(平均含量  $0.19 \times 10^{-9}$ )、黏土吸附态金(平均含量  $0.30 \times 10^{-9}$ )和铁锰氧化物结合态金含量(平均含量

0.20 × 10<sup>-9</sup>) 较低, 有机结合态金含量平均值为 11.16 × 10<sup>-9</sup>, 为矿区金元素的主要赋存相态类型, 其金异常的背景值为 0.87 × 10<sup>-9</sup>, 异常下限为 9.80 × 10<sup>-9</sup>。在剖面 3 ~ 7 号点之间出现一个连续 90m (指示隐伏矿体倾角较陡) 的有机结合态双峰异常, 有机结合态金含量高值分别为 43.38 × 10<sup>-9</sup>、21.71 × 10<sup>-9</sup>, 高于背景值 10 倍以上, 该高值异常与 ZK01 钻孔控制到的隐伏金矿体赋存位置对应性较好。由于土壤吸附作用形成的地球化学淋滤障, 降低了金元素的淋滤作用, 保留了土壤中的金属有机态, 因此研究区金元素的有机结合态异常较好地反映了隐伏矿信息。

## 2.4 分析方法评价

### 2.4.1 方法检出限

以分析流程的样品空白对金的四个相态(水提取态、黏土吸附态、有机结合态、铁锰氧化物结合态)分别平行测定 11 次, 以 3 倍标准偏差计算四个相态的检出限分别为 0.03、0.03、0.04、0.05ng/g。

### 2.4.2 方法精密度

分别称取国家标准物质 GBW07246 (GAu - 12, Au 标准值 20.8ng/g)、GBW07247 (GAu - 13, Au 标准值 50.0ng/g) 各 6 份, 每份 10g, 上机测定, 计算结果的相对标准偏差 (RSD) 为 7.25% ~ 9.02%, 在标准值的允许范围内 (表 1), 表明该方法用于金元素的相态分析具有较好的精密度。

### 2.4.3 方法准确度

分别称取国家标准物质 GBW07246、GBW07247

各 10g, 按照样品分析步骤提取、测定, 检测结果均在标准值的允许范围内, 相对误差为 2.80% ~ 5.77% (表 2), 不需要经过任何校正。

## 3 结论

本文对秦岭地区金元素活动态提取实验条件进行了对比研究, 确定了活动态提取最佳实验条件为: 固液比 1 : 5, 提取时间 24h, 提取温度 35℃, 采样粒级区间为 - 80 目。将活动态提取实验条件和采样粒级应用于王家坪金矿已知隐伏金矿体剖面, 金元素有机结合态高值异常与隐伏金矿体地表投影位置相吻合。

**致谢:** 本文研究样品采集工作得到了西安西北有色地质研究院有限公司李雷、薛玉山等的大力帮助, 活动态分析测试工作由有色金属西北矿产地质测试中心张利、高航、王雪枫等完成, 对本文提出宝贵意见的审稿专家, 在此一并表示感谢。

## 4 参考文献

- [1] Ryss Y S, Goldberg I S. The partial extraction of metals (CHIM) method in mineral exploration [R] // Bloom - stein E. Translation by earth science translation services of section entitled CHIM surface set - up unipolar extraction. USGS Open - File Report, 1990: 90 - 462.
- [2] Kristiansson K, Malmqvist L. Evidence for nondiffusive transport of <sup>86</sup>Rn in the ground and a new physical model

表 1 方法精密度

Table 1 Precision tests of the method

活动态实验 标准样品	参数	水提取态	黏土吸附态	有机结合态	铁锰氧化物 结合态
GBW07246	金含量测定值 (× 10 <sup>-9</sup> )	0.01	0.02	1.46	0.02
	标准偏差 (× 10 <sup>-9</sup> )	0.085	0.151	0.108	0.145
	RSD (%)	8.52	7.52	7.38	7.25
GBW07247	金含量测定值 (× 10 <sup>-9</sup> )	0.01	0.02	2.54	0.02
	标准偏差 (× 10 <sup>-9</sup> )	0.090	0.171	0.221	0.152
	RSD (%)	9.02	8.56	8.68	7.62

表 2 方法准确度

Table 2 Accuracy tests of the method

活动态实验 标准样品	金含量标准值 (× 10 <sup>-9</sup> )	金含量测定值 (× 10 <sup>-9</sup> )					相对误差 (%)	
		水提取态	黏土吸附态	有机结合态	铁锰氧化物 结合态	残渣		
GBW07246	20.8	0.01	0.02	1.46	0.02	18.1	19.6	5.77
GBW07247	50.0	0.01	0.02	2.54	0.03	48.8	51.4	2.80

- for the transport [ J ]. Society of Exploration Geophysicists, 1982, 47(10): 1444 - 1452.
- [3] Clark J R. Enzyme - induced leaching of B - horizon soils for mineral exploration in areas of glacial overburden [ J ]. Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy ( Section B: Applied Earth Science ), 1993, 102: B19 - B29.
- [4] Mann A W, Birrell R D, Gay L M, et al. Application of the mobile metal ion technique to routine geochemical exploration [ J ]. Journal of Geochemical Exploration, 1998, 61(1): 87 - 102.
- [5] Wang X Q, Cheng Z Z, Lu Y X, et al. Nanoscale metals in earth gas and mobile forms of metals in overburden in wide - spaced regional exploration for giant deposits in overburden terrains [ J ]. Journal of Geochemical Exploration, 1997, 58: 63 - 72.
- [6] Wang X Q. Leaching of mobile forms of metals in overburden: Development and applications [ J ]. Journal of Geochemical Exploration, 1998, 61: 39 - 55.
- [7] Cameron E M, Hamilton S M, Leybourne M I, et al. Finding deeply - buried deposits using geochemistry [ J ]. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 2004, 4(1): 7 - 32.
- [8] Wang X Q, Zhang B M, Lin X, et al. Geochemical challenges of diverse regolith - covered terrains for mineral exploration in China [ J ]. Ore Geology Reviews, 2016, 73(3): 417 - 431.
- [9] 王学求. 深穿透勘查地球化学 [ J ]. 物探与化探, 1998, 22(3): 165 - 169.
- Wang X Q. Deep - penetration exploration geochemistry [ J ]. Geophysical & Geochemical Exploration, 1998, 22(3): 165 - 169.
- [10] Cameron E M, Leybourne M I, Reich M, et al. Geochemical anomalies in northern Chile as a surface expression of the extended supergene metallogenesis of buried copper deposits [ J ]. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 2010, 10: 157 - 169.
- [11] Antropova L V, Goldberg I S, Voroshilov N A, et al. New methods of regional exploration for blind mineralization: Application in the USSR [ J ]. Journal of Geochemical Exploration, 1992, 43(2): 157 - 166.
- [12] Mann A W, Birrell R D, Fedikow M A F, et al. Vertical ionic migration: Mechanisms, soil anomalies, and sampling depth for mineral exploration [ J ]. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 2005, 5(3): 201 - 210.
- [13] 程志中, 王学求, 喻劲松. 深穿透地球化学方法在黄土覆盖区的应用——张全庄金矿试验实例 [ J ]. 矿床地质, 2002, 21(增刊1): 1124 - 1127.
- Cheng Z Z, Wang X Q, Yu J S. Application of deep - penetration geochemistry in Loess Terrain: A case of Zhangquanzhuang gold deposit [ J ]. Mineral Deposits, 2002, 21(Supplement 1): 1124 - 1127.
- [14] 文雪琴. 金活动态测量法在红壤区与干旱黄土区找矿中的应用 [ J ]. 地球科学与环境学报, 2007, 29(4): 369 - 373.
- Wen X Q. Application of selective leaching of mobile metals in red earth and loess terrain [ J ]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2007, 29(4): 369 - 373.
- [15] 姚文生, 王学求, 张必敏, 等. 鄂尔多斯盆地砂岩型铀矿深穿透地球化学勘查方法实验 [ J ]. 地学前缘, 2012, 19(3): 167 - 176.
- Yao W S, Wang X Q, Zhang B M, et al. Pilot study of deep - penetrating geochemical for sandstone type uranium deposit, Ordos Basin [ J ]. Earth Science Frontiers, 2012, 19(3): 167 - 176.
- [16] 叶荣, 王学求, 赵伦山, 等. 戈壁覆盖区金窝子矿带深穿透地球化学方法研究 [ J ]. 地质与勘探, 2004, 40(6): 65 - 70.
- Ye R, Wang X Q, Zhao L S, et al. Deep penetration geochemistry methods in Gobi - overburden terrain of the Jinwozi metallogenic belt [ J ]. Geology and Exploration, 2004, 40(6): 65 - 70.
- [17] 刘汉粮, 张必敏, 王学求, 等. 穿透性地球化学在干旱戈壁荒漠覆盖区的应用——甘肃花牛山铅锌矿试验实例 [ J ]. 地球学报, 2021, 42(4): 545 - 554.
- Liu H L, Zhang B M, Wang X Q, et al. The application of deep - penetrating geochemistry in the arid Gobi desert terrain: A case study in the Huaniushan Pb - Zn deposit, Gansu Province [ J ]. Acta Geoscientica Sinica, 2021, 42(4): 545 - 554.
- [18] 张必敏, 王学求, 徐善法, 等. 穿透性地球化学勘查技术在隐伏砂岩型铀矿调查中的应用研究 [ J ]. 地球学报, 2020, 41(6): 770 - 784.
- Zhang B M, Wang X Q, Xu S F, et al. The research and application of deep - penetrating geochemical exploration technology in the survey of concealed sandstone - type uranium deposits [ J ]. Acta Geoscientica Sinica, 2020, 41(6): 770 - 784.
- [19] 付亚龙, 常海钦, 林鑫, 等. 金属活动态测量在冲积平原覆盖区隐伏矿的试验研究——以安徽无为龙潭头硫铁矿为例 [ J ]. 物探化探计算技术, 2019, 41(3): 401 - 411.
- Fu Y L, Chang H Q, Lin X, et al. Application of selective leaching of mobile metals in overburden to mineral exploration in alluvial plain: A case study from

- Longtantou pyrite deposit, Anhui Province [J]. Computing Techniques for Geophysical and Geochemical Exploration, 2019, 41(3): 401-411.
- [20] 文雪琴. 荒漠戈壁区深穿透地球化学的理论方法及应用研究[D]. 西安: 长安大学, 2008.
- Wen X Q. Deep - penetrating geochemistry: Theoretical consideration, methodology and application in desert terrain [D]. Xi'an: Chang'an University, 2008.
- [21] 文雪琴. 金属活动态提取法及其在黑龙江大兴安岭森林覆盖区的应用[J]. 地球科学与环境学报, 2006, 28(4): 43-48.
- Wen X Q. Application of selective leaching of mobile metal forms in forestry terrain, Daxinganling, Heilongjiang [J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2006, 28(4): 43-48.
- [22] 胡忠贤, 于援帮. 森林沼泽区从区域到矿区有效寻找隐伏矿的地球化学方法组合[J]. 物探与化探, 2009, 33(1): 35-37, 42.
- Hu Z X, Yu Y B. The combination of effective geochemical methods in search for concealed ore deposits from region to ore district in the forest - swamp area [J]. Geophysical & Geochemical Exploration, 2009, 33(1): 35-37, 42.
- [23] 鲁美, 叶荣, 张必敏, 等. 覆盖区地球化学勘查进展[J]. 矿床地质, 2019, 38(6): 1408-1411.
- Lu M, Ye R, Zhang B M, et al. Geogas prospecting for buried deposits under loess overburden: Taking Shenjiayao gold deposit as an example [J]. Mineral Deposits, 2019, 38(6): 1408-1411.
- [24] 谢学锦, 王学求. 深穿透地球化学新进展[J]. 地学前缘, 2003, 10(1): 225-238.
- Xie X J, Wang X Q. Recent developments on deep - penetrating geochemistry [J]. Earth Science Frontiers, 2003, 10(1): 225-238.
- [25] 文雪琴, 王学求, 叶荣, 等. 干旱戈壁区金属元素的垂向变化与分散——以新疆金窝子金矿为例[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2010, 29(1): 38-44, 51.
- Wen X Q, Wang X Q, Ye R, et al. Vertical variation of metal elements in arid desert regolith—A case study at the Jinwozi gold deposit, Xinjiang, China [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2010, 29(1): 38-44, 51.
- [26] 王学求, 刘占元, 叶荣, 等. 新疆金窝子矿区深穿透地球化学对比研究[J]. 物探与化探, 2003, 27(4): 247-250, 254.
- Wang X Q, Liu Z Y, Ye R, et al. Deep - penetrating geochemistry: A comparative study in the Jinwozi gold ore district, Xinjiang [J]. Geophysical & Geochemical Exploration, 2003, 27(4): 247-250, 254.
- [27] Xie X J, Lu Y X, Yao W S, et al. Further study on deep penetrating geochemistry over the spence porphyry copper deposit, Chile [J]. Geoscience Frontiers, 2011, 2(3): 303-311.
- [28] 曹立峰, 王敏捷, 申硕果, 等. 活动态提取 - 电感耦合等离子体质谱法测定栾川矿集区深穿透地球化学样品中铜铅锌钨钼 [J]. 岩矿测试, 2015, 34(4): 424-429.
- Cao L F, Wang M J, Shen S G, et al. Determination of Cu, Pb, Zn, W and Mo in deep - penetrating geochemical samples of the Luanchuan ore concentrated district by ICP - MS with extraction elements of mobile forms [J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34(4): 424-429.
- [29] 唐志中, 陈静, 孙自军, 等. 深穿透地球化学样品中金活动态提取条件研究 [J]. 黄金, 2013, 34(6): 71-74.
- Tang Z Z, Chen J, Sun Z J, et al. Leaching conditions for determination of mobile forms of gold in deep - penetrating geochemical samples [J]. Gold, 2013, 34(6): 71-74.
- [30] 刘新伟, 汪超, 韩璐, 等. 王家坪金矿床地质地球化学特征及成因探讨 [J]. 黄金科学技术, 2016, 24(4): 39-46.
- Liu X W, Wang C, Han L, et al. Geological geochemical characteristics and genesis of Wangjiaping gold deposit [J]. Gold Science and Technology, 2016, 24(4): 39-46.
- [31] 汪超, 陈文强, 刘新伟, 等. 陕西王家坪金矿床与国内外典型卡林型金矿床地质特征对比——兼论卡林型金矿床的判定原则 [J]. 矿产勘查, 2016, 7(6): 904-913.
- Wang C, Chen W Q, Liu X W, et al. Comparison of geological characteristics between Wangjiaping gold deposit in Shaanxi and the domestic and foreign Carlin - type gold deposits: Discussion on judgment principles of Carlin - type gold deposit [J]. Mineral Exploration, 2016, 7(6): 904-913.
- [32] Wedepohl K H. The composition of the continental crust [J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1995, 59(7): 1217-1232.
- [33] 王学求, 叶荣. 纳米金属微粒发现——深穿透地球化学的微观证据 [J]. 地球学报, 2011, 32(1): 7-12.
- Wang X Q, Ye R. Findings of nanoscale metal particles: Evidence for deep - penetrating geochemistry [J]. Acta Geoscientia Sinica, 2011, 32(1): 7-12.
- [34] 张必敏, 王学求, 叶荣, 等. 土壤微细粒分离测量技术在黄土覆盖区隐伏金矿勘查中的应用及异常成因探讨 [J]. 桂林理工大学学报, 2019, 39(2): 301-310.
- Zhang B M, Wang X Q, Ye R, et al. Fine - grained soil prospecting method for mineral exploration in loess covered areas and discussion on the origin of geochemical anomalies [J]. Journal of Guilin University

- of Technology, 2019, 39(2): 301-310.
- [35] 王冀艳, 胡家祯, 丁汉铎, 等. 金活动态提取剂提取-电感耦合等离子体质谱法测定深穿透地球化学样品中的金[J]. 岩矿测试, 2020, 39(4): 525-534.  
Wang Y Y, Hu J Z, Ding H D, et al. Determination of gold mobile fraction in deep-penetrating geochemical samples by ICP-MS with pre-extraction[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(4): 525-534.
- [36] Mann A W. Strong versus weak digestions: Ligand-based soil extraction geochemistry [J]. Geochemistry - Exploration Environment Analysis, 2010, 10: 17-26.
- [37] 白金峰, 卢荫麻. 活动态测量中滤材的选择及其应用[J]. 物探与化探, 2001, 25(4): 272-278.  
Bai J F, Lu Y X. Filter optimization and application in momeo survey [J]. Geophysical & Geochemical Exploration, 2001, 25(4): 272-278.
- [38] 徐进力, 邢夏, 张鹏鹏, 等. 元素活动态提取条件和分析方法的应用研究[J]. 地质学报, 2020, 94(3): 982-990.  
Xu J L, Xing X, Zhang P P, et al. Application research on extraction conditions and analysis methods of active state elements [J]. Acta Geologica Sinica, 2020, 94(3): 982-990.
- [39] 赵伟, 王玉林, 钟莅湘, 等. 土壤样品中贵金属活动态提取技术[J]. 岩矿测试, 2010, 29(3): 212-216.  
Zhao W, Wang Y L, Zhong L X, et al. Extraction and determination methods for mobile forms of precious metals in soil samples [J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, 29(3): 212-216.
- [40] 葛江洪, 王英凯, 张旭, 等. 黑龙江省特殊景观区化探土壤样品中钼的相态分析方法及应用[J]. 岩矿测试, 2019, 38(2): 222-227.  
Ge J H, Wang Y K, Zhang X, et al. Phase state analysis method and application of molybdenum in soil samples of special landscape exploration in Heilongjiang Province [J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(2): 222-227.
- [41] 刘汉粮, 王学求, 张必敏, 等. 沙泉子隐伏铜镍矿地球化学勘查方法试验[J]. 物探化探计算技术, 2014, 36(6): 763-770.  
Liu H L, Wang X Q, Zhang B M, et al. Geochemical exploration for concealed Cu-Ni deposit, Shaquanzi, Xinjiang [J]. Computing Techniques for Geophysical and Geochemical Exploration, 2014, 36(6): 763-770.
- [42] 樊会民, 李方周. 陕西省地球化学景观划分及地球化学勘查方法选择[J]. 陕西地质, 2013, 31(1): 49-53.  
Fan H M, Li F Z. Compartment aliantion of geochemical landscape and selection of geochemical exploration method in Shaanxi Province [J]. Geology of Shaanxi, 2013, 31(1): 49-53.
- [43] 彭珍. 北山地区深穿透地球化学方法的试验研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2013.  
Peng Z. Study on experimental method of the deep-penetration geochemistry of Beishan area [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2013.

## Determination of Au in Deep-penetrating Geochemical Samples of the Wangjiaping Gold Deposit by ICP-MS with Extraction Elements of Mobile Forms

YANG Hai-tao<sup>1,2</sup>, KANG Wen-gui<sup>1,3</sup>, WANG Chao<sup>1,2</sup>, HU Xi-shun<sup>1,2</sup>, LIU Xin-wei<sup>1,2</sup>

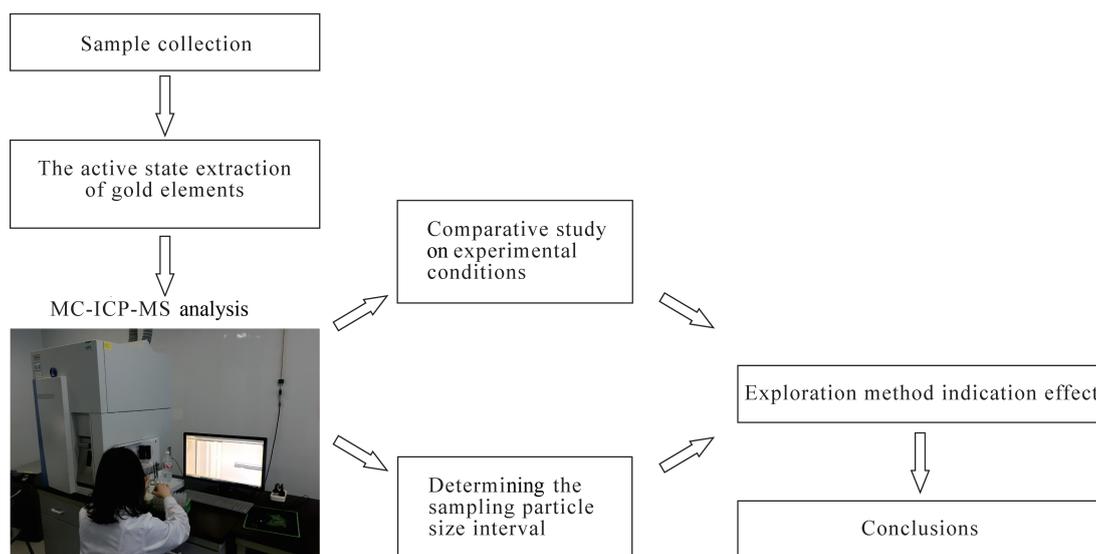
(1. Xi'an Northwest Geological Institute for Nonferrous Metals Co., LTD., Xi'an 710054, China;

2. Shaanxi Engineering Technology Research Centre of Comprehensive Utilization of Mineral Resources, Xi'an 710054, China;

3. Northwest Mineral Geological Analytic Centre of Nonferrous Metals, Xi'an 710054, China)

### HIGHLIGHTS

- (1) The experimental conditions such as solid-liquid ratio, temperature and time during the active state extraction of gold were studied.
- (2) The active extraction effect of samples of different particle sizes was compared, and the extraction effect of -80 mesh sample was found to be the best.
- (3) Gold activity state extraction and determination technology were applied to the hidden gold detection test in the middle and low mountain landscape area of the Qinling Mountains.



## ABSTRACT

**BACKGROUND:** Metal activity state measurement method is one of the effective means to find hidden ore. However, during the application of the method, it was found that the types of effective activity states of gold in different geochemical landscape conditions were not the same. Moreover, it was found that the conditions such as solid – liquid ratio, temperature and time during the extraction would have a significant impact on the active state extraction data.

**OBJECTIVES:** To solve the problems of selective extraction and accurate determination of the active state of gold.

**METHODS:** A comparative study of different experimental conditions and samples of different grain sizes for the active state extraction of gold from the Wangjiaping gold deposit in the Qinling area using ICP – MS analysis.

**RESULTS:** The optimal extraction conditions for gold element water extraction state, clay adsorption state, organic binding state and iron manganese oxide state were determined. Solid – liquid ratio was 1 : 5, the extraction time was 24h, the extraction temperature was 35°C and the sample size range was – 80 mesh. The method detection limits for the four phase states of elemental gold were 0.03ng/g for water extraction state 0.03ng/g for clay adsorption state, 0.04ng/g for organic binding state, 0.05ng/g for iron manganese oxide state. The relative standard deviation (RSD) was 7.25% – 9.02%. In the 23rd line of the Wangjiaping gold deposit, the average content of the water extracted state gold was  $0.19 \times 10^{-9}$ , the average clay adsorption state gold was  $0.30 \times 10^{-9}$ , the average organic binding state gold was  $11.16 \times 10^{-9}$ , and the average iron manganese oxide state gold was  $0.20 \times 10^{-9}$ .

**CONCLUSIONS:** The organic binding state is the main active phase state of gold in the soil of the mining area, and the abnormality of the organic binding state of gold is consistent with the position of the hidden gold ore body.

**KEY WORDS:** Wangjiaping gold deposit; mobile forms leaching; inductively coupled plasma – mass spectrometry; deep – penetrating geochemistry; concealed gold ore body