

# 稀有金属花岗岩富集成矿的烃类气体地球化学标志

——以广西栗木锡多金属矿为例

李博<sup>1)</sup>, 徐庆鸿<sup>1,2)</sup>, 陈远荣<sup>1,2)</sup>, 李学彪<sup>3)</sup>, 黎家财<sup>3)</sup>, 柒锦捷<sup>1)</sup>

- 1) 桂林理工大学地球科学学院, 广西桂林, 541004;  
2) 桂林理工大学广西隐伏金属矿产勘查重点实验室, 广西桂林, 541004;  
3) 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司, 广西桂林, 541004



Pre-pub. on line: www.  
geojournals.cn/georev

**内容提要:** 烃类气体在自然界广泛分布并具有复杂成因和来源, 同时针对烃类气体的研究不应局限于石油、天然气等传统能源矿产, 而需要推广到更多其他科研领域。本文采取苦橄岩烃类气体标准化的研究思路, 以广西栗木锡多金属矿为中心, 重点围绕矿区各阶段花岗岩、矿体及地表土壤开展烃类气体宏观特征和微观规律的研究工作。通过研究和对比, 揭示花岗岩及矿石中烃类气体特征和变化规律, 查明在成矿作用影响下烃类气体成熟度提高且通过构造裂隙向上运移, 并被地表土壤吸附形成异常的事实, 明确了深部隐伏矿体与土壤烃类气体异常的成因联系及空间对应关系, 建立了判断稀有金属花岗岩富集成矿的烃类气体特征指标和参数, 研究表明, 将烃类气体特征作为判断稀有金属花岗岩富集成矿地球化学标志的思路正确且方法可行, 并将对今后进一步拓展烃类气体的研究和应用领域产生积极影响。

**关键词:** 稀有金属; 烃类气体; 栗木锡矿; 花岗岩; 地球化学标志

华南地区作为我国重要战略矿产资源基地, 发育有多时代、多旋回花岗岩, 并在中生代发生大规模稀有金属和有色金属成矿作用(华仁民和毛景文, 1999), 在全球经济迅猛发展导致对稀有金属原材料需求激增的背景下(Akoh, 2015; Melcher, 2015; Dewaele, 2016; Goodenough, 2018; 李晓峰等, 2019, 2020; Gao Zuoyu et al., 2022), 开展稀有金属资源研究和勘查工作意义重大。与花岗岩有关的稀有金属富集成矿主要与花岗岩浆的起源及演化有关, 并主要受岩浆—热液流体作用的控制(Lehmann and Harmanto, 1990; Taylor and Wall, 1992; Haapala, 1997; 梁磊等, 2014, 2017, 2021; 高作宇等, 2019), 因此具有经济价值的矿床常往往分布于分异演化程度高的岩体或者伟晶岩中(Linnen, 2012), 在当前稀有金属材料紧缺并且现有矿产资源日益减少的形势下, 确定稀有金属花岗岩富集成矿的地球化学标志, 探索快速有效的找矿勘查方法和技术尤为重要。

烃类气体是指常温、常压条件下以气体形式存

在的碳氢化合物, 主要包括烷烃、烯烃和少量炔烃。传统观念中烃类气体成因和来源与有机质有关, 所以其相关研究内容基本以石油、天然气和煤炭等能源矿产为主, 如果将其用于稀有金属找矿勘查, 无论从研究思路还是研究内容方面都是一次全新跨越和挑战。很多研究证据表明, 自然界各类岩石、土壤、海底喷流产物“黑烟囱”(卢焕章, 2003)、海槽活动热水区、火山喷发气体, 甚至天外来客——陨石中都有烃类气体存在(史继扬等, 1992), 表明自然界中烃类气体成因和来源复杂, 与之相关的研究和应用领域非常广泛。烃类气体与其他矿物元素共同参与地质演化并具有穿透力强、扩散快, 异常明显, 反映深度大等优点, 除了传统油气、煤炭等能源领域, 烃类气体在金属矿床研究和勘查工作中也可以发挥重要作用(欧光习等, 2000; 陈远荣等, 2003; 徐庆鸿等, 2005; 秦来勇等, 2012), 本文拟开展稀有金属花岗岩富集成矿的烃类气体地球化学标志研究, 并确定相关的判别指标和参数。

注: 本文为桂林理工大学博士基金科研项目(编号: 2016004) 和科技类项目(编号: 2019QZKK0802-03-4) 的成果。

收稿日期: 2022-09-24; 改回日期: 2023-01-29; 网络首发: 2023-02-20; 责任编辑: 章雨旭。Doi: 10.16509/j.georeview.2023.02.015

作者简介: 李博, 男, 1996 年生, 硕士研究生, 地球化学专业; Email: lino12138@163.com。通讯作者: 徐庆鸿, 男, 1970 年生, 教授级高级工程师, 硕士生导师, 主要从事矿物、岩石、矿床学及地球化学研究; Email: 529662789@qq.com。

有别于  $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{SO}_2$  等自然界其他类型气体, 烃类气体是由甲烷、乙烷、丙烷、异丁烷、正丁烷、异戊烷、正戊烷、乙烯、丙烯等组分混合而成(后面文字中将用  $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_3$ 、 $iC_4$ 、 $nC_4$ 、 $iC_5$ 、 $nC_5$ 、 $C_2^-$ 、 $C_3^-$  分别代表上述 9 种烃类气体组分), 它们包含的信息既有组分含量、空间展布等宏观特征, 也有不同组分之间相关及配比的微观规律。宏观特征一直是烃类气体研究中的重点内容, 而微观特征的研究却被长期忽略, 原因在于烃类气体各组分间含量数值差异很大(甚至相差几个数量级), 低含量组分变化幅度往往被高含量组分所掩盖, 事实上微观特征包含着很多重要地质信息和内容, 单纯观察含量曲线形态很难发现其细微特征差异及变化规律。相比于其他矿物元素, 烃类气体对所处地质环境和条件( $T$ 、 $P$ 、 $\text{Eh}$ 、 $\text{pH}$  等)变化具有反应快速、灵敏等优势, 因此烃类气体在自然界呈现出多种状态及变化特征。模拟实验已证明不同温度、压力及介质环境下, 烃类气体含量发生变化的同时, 各组分间相关配比特征也会产生相应变化(刘婷, 2011; 王英超等, 2013; 赵岩, 2018; 蒋鑫等, 2019; 钟玉龙, 2021), 因此烃类气体研究能为成岩成矿地质作用提供地球化学相关信息和证据。

本文以广西栗木锡多金属矿为研究对象, 探索栗木复式花岗岩在岩浆—热液系统成矿过程中烃类气体的特征及变化规律, 运用宏观微观特征相结合的方法, 对样品烃类气体采用标准化处理方法, 有效解决微弱信息被掩盖问题, 实现烃类气体宏观—微观特征综合研究; 开展包括花岗岩、矿石及地表土壤等不同类型地质体的烃类气体特征对比研究, 探索烃类气体从深部成矿空间运移到浅部地表后其宏观和微观特征的变化规律; 探讨烃类气体作为稀有金属花岗岩富集成矿地球化学标志的原理、特征及有效性, 建立适用于稀有金属花岗岩富集成矿的烃类气体特征指标和参数, 为稀有金属成矿理论研究和勘查提供新的科学证据和找矿方法。

## 1 区域及矿区地质概况

华南地区在早、中侏罗世经历了一次从 EW 向古亚洲构造域向 NE 向西太平洋构造域的体制转换(周新民等, 2003; 毛景文等, 2004, 2008; 李晓峰等, 2013), 并发育有大规模多时代、多旋回花岗岩类以及中生代稀有金属、有色金属成矿作用, 具有独特的构造岩浆和成矿演化历史, 花岗岩岩浆演化与钨、锡、铌钽、锂、铍等稀有金属成矿作用密切相关, 其中

包括湖南柿竹园、江西西华山以及广西栗木等许多大型、超大型稀有金属矿床, 主要集中于南岭地区和钦州—杭州大断裂两侧, 并受区域性断裂控制(李晓峰等, 2012, 2021)。广西恭城县的栗木锡多金属矿就位于北东向钦州—杭州断裂带与东西向南岭构造岩浆带的复合部位, 该区域主要包括海洋山、都庞岭、西屏山和栗木岩体, 其中与锡、钨、钽、铌成矿关系密切的栗木岩体呈小岩株产出并侵入寒武系、泥盆系、下石炭统地层中(梁磊, 2014; 张玲等, 2018)。

### 1.1 矿区地层

栗木矿区内主要出露地层包括寒武系、奥陶系、泥盆系和石炭系地层(图 1)。泥盆系底砾岩呈角度不整合覆盖在寒武系边溪组之上, 以不整合面为界划分为两大构造层: 下构造层是寒武系、奥陶系为基底的加里东构造层; 上构造层则是由泥盆系、石炭系组成的盖层, 受印支—燕山构造运动影响明显, 总体上形成呈北东向展布, 局部叠加南北向褶断块的基本构造格局。

寒武系地层为一套浅海相轻微变质复理石建造, 由浅灰~深灰、灰绿、暗紫等杂色浅变质砂岩、泥质砂岩、粉砂岩、石英砂岩、长石石英砂岩、页岩、板岩、泥质灰岩组成, 岩层走向北东和近东西向, 主要分布于矿区西部金竹源至白马垒一带; 泥盆系地层下部为碎屑岩, 上部为碳酸盐岩, 局部夹硅质岩, 主要分布于矿区东西两侧; 下石炭统地层主要分布在矿区中部、中东部; 第四系大面积分布于矿区中部、东部, 由洪积、冲积和残坡积层组成, 主要为砂砾、砂质黏土、亚黏土、黏土。

### 1.2 矿区构造

矿区位于恭城复式向斜的北部扬起端西侧, 断裂构造发育, 主要存在北东向、东西向、南北向、北北东向四组断裂, 其中东西向和南北向断裂组成本区的基本构造格架(水涛等, 1986)。

### 1.3 矿区岩浆岩

矿区内地表出露面积约  $1.5 \text{ km}^2$ , 而其余大部分则呈隐伏状态侵入于寒武系、泥盆系及下石炭统地层中,(据钻探揭露, 已控制面积约  $11 \text{ km}^2$ , 深部可能是一个连为一体的大岩基)。依据岩体切割关系、岩石学、副矿物特征及铀—铅法同位素地质年龄测定资料, 栗木花岗岩属燕山早期产物, 可分三个阶段(幕), 是同源、同期、不同阶段的复式岩体(林德松等, 1987; 邓

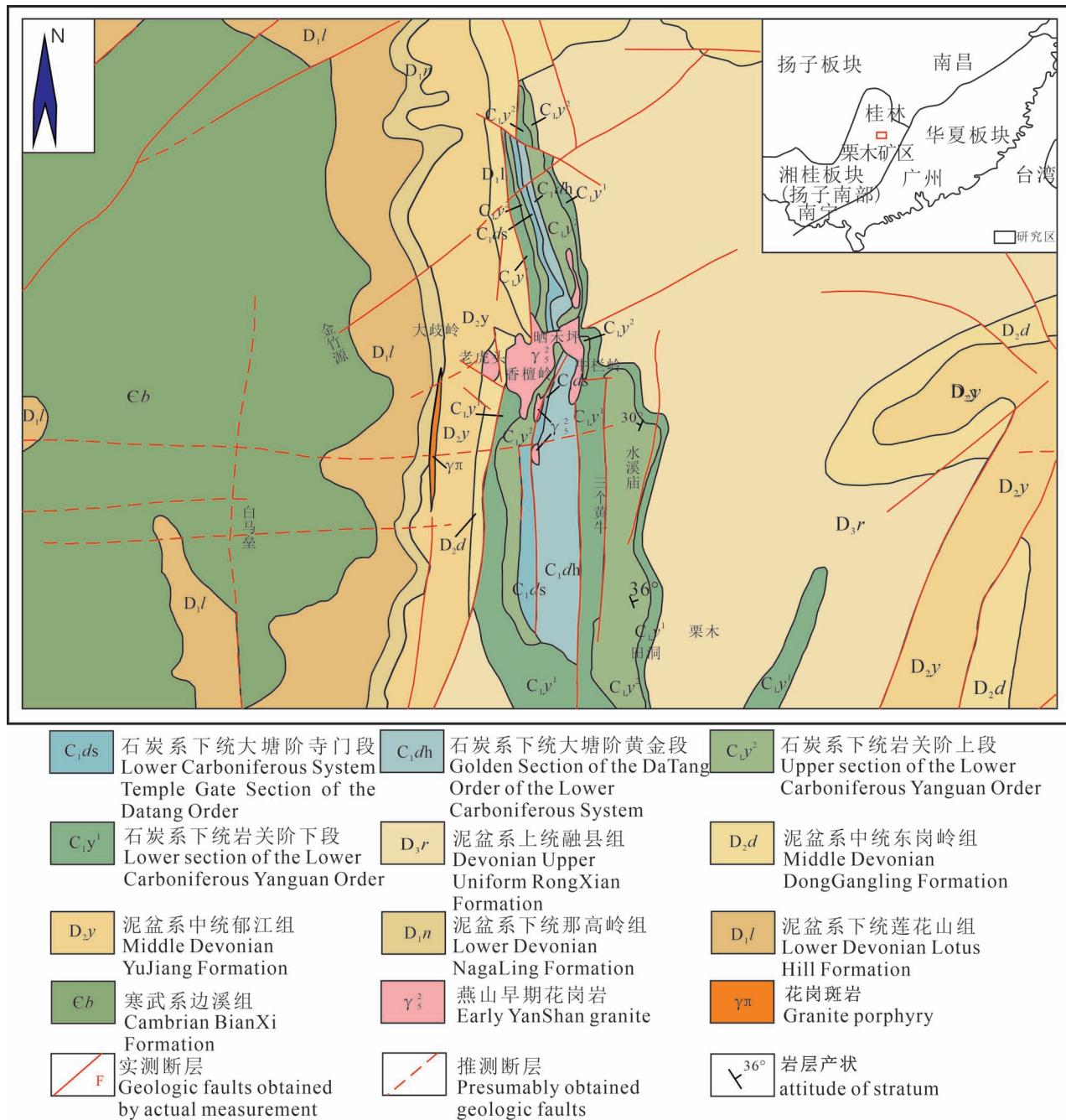


图1 广西栗木矿田大地构造及矿区地质简图(据中国有色桂林矿产地质研究院有限公司,2010)

Fig. 1 The Geotectonic and ore field geological sketch of Limu orefield, Guangxi (from China Nonferrous

Metals (Guilin) Geology and Mining Co., Ltd., 2010)

贵安等,2012;董业才等,2014):

第一阶段(幕)花岗岩近地表出露的主要是一些细粒斑状铁白云母花岗岩,出露于泡水岭一带并被第二阶段花岗岩切割、包裹,细粒斑状结构,目前尚未发现与其有关的工业钨锡铌钽金属矿化。

第二阶段(幕)花岗岩近地表出露的主要是一些细一中粒斑状白云母花岗岩以及无斑或斑状结构不

明显的细~中粒白云母花岗岩,被第三阶段花岗岩切割并同时有云英化蚀变边,具钨锡矿(化),主要分布于牛栏岭、香檀岭、栗木头、金竹源、水溪庙东南部、鱼菜、三个黄牛等地,在岩体的内、外接触带形成脉状钨锡矿床,在隐伏岩体的钟状突起部位或向外凸出部位还可形成花岗岩型锡钨矿床。

第三阶段(幕)花岗岩近地表出露的主要是一些

细粒含锂云母钠长石花岗岩,见于老虎头、水溪庙、金竹源和狮子岭等地,在岩体顶凸突部位及过渡部位,形成花岗岩型锡铌钽矿床,在岩体外带形成花岗伟晶岩型铌钽锡矿床和石英脉型、长石石英脉型锡钨矿床。

## 1.4 矿床类型

栗木矿区矿产以内生稀有金属矿床为主,铌钽矿化和钨锡矿化密切共生,主要分布于花岗岩体中并形成花岗岩型铌钽锡钨矿床(黎家财等,2018,2019;钟玉龙,2021),按矿床工业类型可划分为5

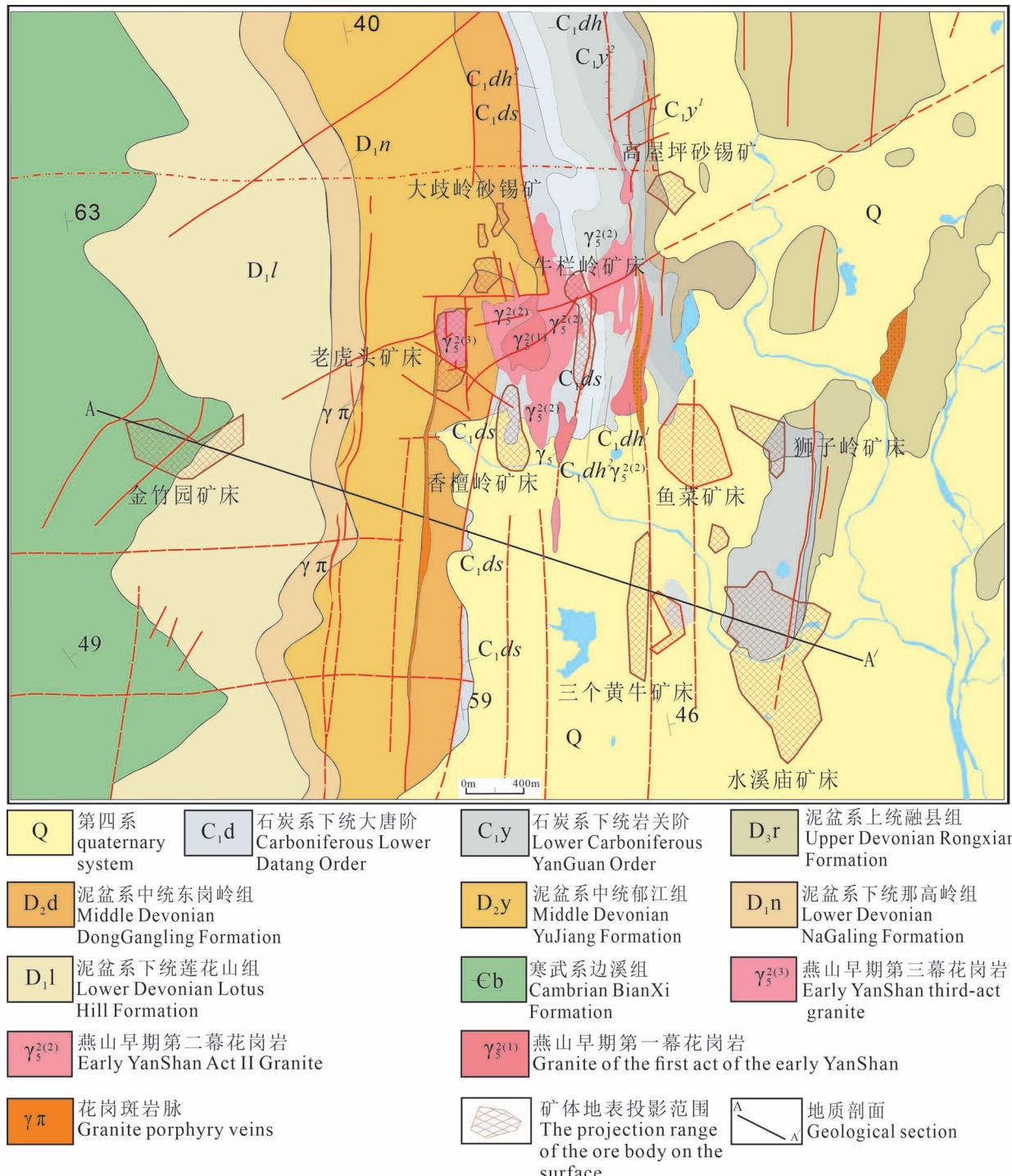


图 2 广西栗木岩体及各矿体地表投影分布图(据中国有色桂林矿产地质研究院有限公司,2010)

Fig. 2 The earth's surface map for projection distribution of compound granite and ore body in Limu, Guangxi  
 (after China Nonferrous Metals (Guilin) Geology and Mining Co. Ltd., 2010)

种:① 锡钨石英脉型,主要分布在牛栏岭、香檀岭;② 锡钨长石石英脉型,分布在水溪庙、三个黄牛;③ 花岗伟晶岩脉型锡钽铌矿床,分布在水溪庙;④ 蚀变花岗岩型锡钨矿床;⑤ 蚀变花岗岩型钨锡铌钽矿床;蚀变花岗岩型的锡钨矿床和钨锡铌钽矿床主要分布在老虎头、水溪庙、金竹源、狮子岭。此外区内地表残坡积、冲积层中砂锡矿分布也较为普遍,主要见于水溪庙、疗养院、高屋坪、大岐岭(图2)。

总体看,栗木矿区矿床类型多,成矿岩体及上部围岩具有明显矿化分带特征,一般在花岗岩中形成Nb、Ta、Sn矿化,在花岗岩的顶部形成云英岩型Nb、Ta、Sn矿化,在外接触带往往形成长石—石英脉型W、Sn、Be矿化。

## 2 研究思路及样品采集

### 2.1 研究思路

针对烃类气体广泛、多元组分混合和特征可变这三个特点,原有的研究思路和方法也应有所改变。传统观念认为烃类气体主要与石油、天然气、煤炭等有关,因此其相关研究和应用基本以化石能源领域为主。事实上,地球内部烃类气体具有普遍赋存和广泛分布的特征(徐庆鸿,2007a),烃类气体不仅存在于三大岩类中的沉积岩和变质岩,而且普遍赋存于岩浆岩中,从超基性→基性→中性→酸性岩,烃类气体含量具有从低→高明显变化趋势,甚至出现花岗岩烃类气体含量高于烃源岩(炭质页岩)的“反常”现象,因此重新认识、研究烃类气体并进一步拓宽其应用领域的探索性工作非常必要。如前所述,烃类气体既有空间分布、含量高低等宏观特征,也包含各组分间相关及配比等微观规律(徐庆鸿等,2007b,2007c),其蕴含信息包含多个层次,因此烃类气体研究需要从宏观和微观两方面特征展开,但烃类气体不同组分间含量差异很大,甚至相差几个数量级,当不同程度地质作用影响,或不同来源和性质流体间发生混合、叠加时,低含量组分增减信息往往会被高含量组分变化幅度所掩盖,仅从含量特征难以区分烃类气体组分间的细微差异,这些变化往往又包含重要的成岩成矿地质信息,因此建立一种消除烃类气体各组分量级差别,并将细微变化用直观形式表现出来的数据处理方法尤为重要。

峨眉山大火成岩省轴部苦橄岩为超基性喷出岩,受壳源物质混染程度相对很低(宋谢炎等,2002;张招崇等,2001,2005,2007;李宏博等,2013),其元素组成和包括烃类气体在内的挥发分特征更接

近于原始地幔,因此选择地幔柱苦橄岩烃类气体作为背景值(图3)并对其他样品进行标准化数据处理,能消除不同组分间量级差别(类似于稀土元素球粒陨石标准化)并将抽象和难以分辨的微观特征用直观标准化曲线来直观显现,更利于烃类气体宏观、微观特征的综合研究和对比,样品/苦橄岩后的烃类气体9个组分分别用 $(C_1)_N$ 、 $(C_2)_N$ 、 $(C_3)_N$ 、 $(iC_4)_N$ 、 $(nC_4)_N$ 、 $(iC_5)_N$ 、 $(nC_5)_N$ 、 $(C_2^-)_N$ 、 $(C_3^-)_N$ 表示。实际应用效果表明,样品/苦橄岩烃类气体标准化的处理方法解决了烃类气体微观特征研究所面临的难题,让不同成因及来源的烃类气体各组分间的相关特征及配分规律得到直观体现。

地球内部可视为一个大反应器,烃类气体在各种地质演化进程中呈现出不同的特征和规律。以岩浆岩为例,从超基性、基性、中性到酸性岩:宏观上,烃类气体含量( $\Sigma C$ )具有由低→高的变化趋势(图4);微观上,不同类型岩浆岩烃类气体各组分相关特征及配分规律也明显不同,与稀土元素中某些特征值(如 $\Sigma Ce/\Sigma Y$ 、 $\delta Eu$ 、 $\delta Ce$ 、 $La/Sm$ 、 $Sm/Nd$ 等)研究意义相似,利用烃类气体不同组分特征值可以凸显其差异性并有利于相关配分规律总结,如 $\delta C_2$ 用于表现 $C_2$ 的异常度, $(C_{12})_N/(C_{345})_N$ 则表现烃类气体轻重组分间配分比例。从岩浆岩烃类气体特

征值 $\delta C_2 - \frac{(C_{12})_N}{(C_{345})_N}$ 相关散点图(图5)可以看出苦橄岩和橄榄岩作为超基性岩,二者分布范围相近[ $0.91 < \delta C_2 < 1.7$ ,  $0.98 < (C_{12})_N/(C_{345})_N < 1.25$ ],辉绿岩[ $0.75 < \delta C_2 < 1.45$ ,  $1.4 < (C_{12})_N/(C_{345})_N < 1.82$ ]和闪长岩[ $0.93 < \delta C_2 < 2.0$ ,  $1.7 < (C_{12})_N/(C_{345})_N < 2.2$ ]分布范围略有重合,闪长岩 $\delta C_2$ 和 $(C_{12})_N/(C_{345})_N$ 特征值整体有所升高,而花岗岩中两特征值

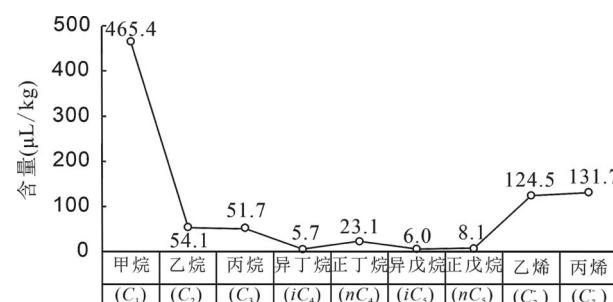
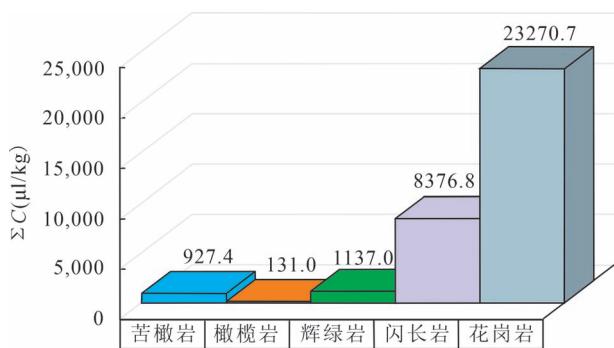


图3 云南丽江峨眉山地幔柱苦橄岩烃类  
气体含量平均值

Fig. 3 The average content of hydrocarbon gas for the picrites in Emeishan Mantle plume, Lijiang, Yunnan

图 4 各类岩浆岩烃类气体含量( $\Sigma C$ )示意图Fig. 4 The histogram of hydrocarbon gas content ( $\Sigma C$ )

of various magmatic rocks

 $\Sigma C$  为烃类气体各组分含量之和 $\Sigma C$  is the sum of all components of hydrocarbon gas

[ $1.7 < \delta C_2 < 4.0$ ,  $1.6 < (C_{12})_N / (C_{345})_N < 2.3$ ] 升高幅度大, 分布范围明显区别于其他岩浆岩, 说明不同成岩环境条件下, 烃类气体相应呈现出不同的宏观特征和微观规律。但影响烃类气体特征变化的成因机制问题还需今后进一步深入研究和探讨。很多金属元素(Cu、Pb、Zn、Mo、Sb、Pt等)及黏土矿物本身就是烃类物质转化的催化剂, 王英超等(2013)利用金管—高压釜限定体系开展乙烷( $C_2$ )和丙烷( $C_3$ )气体热模拟实验并发现单一烃类气体能通过裂解或聚

合反应生成其他新的烃类气体组分, 表明烃类气体随环境条件变化可以产生组分间相互转化和重新分配, 而且较小升温梯度(20°C)就能让烃类气体组分特征发生明显变化, 体现了烃类气体对环境条件变化具有反应灵敏、变化显著的特点; (钟玉龙等 2021)通过高温高压模拟实验也证实成岩过程的温度、压力等环境参数是决定烃类气体宏观和微观特征主要因素; 徐庆鸿等(2022, 内部资料)通过对烃类气体(9组分标气)进行减压条件下的测试对比, 实验结果显示减压环境会导致烃类气体中长碳链组分( $C_3H_8$ 、 $C_4H_{10}$ 、 $C_5H_{12}$ )减少而短碳链组分( $CH_4$ 、 $C_2H_6$ )增加(代表成熟度提高), 并且某些金属矿物(Cu、Pb、Zn、Ag、Ni、Co、W、Sn等)加入会提高和加速上述实验进程和结果, 可见减压环境及金属矿物的加入对烃类气体成熟度提高具有一定影响, 上述实验结果对研究岩浆—热液演化和成矿过程中烃类气体特征变化, 以及能否尝试作为评价成岩、成矿作用的地球化学标志带来启发。

## 2.2 样品采集

栗木花岗岩具有垂向分带特征, 自下而上分别为黑云母花岗岩—二云母花岗岩—蚀变带花岗岩; 其内部蚀变花岗岩也具有垂向分带特征, 自下而上依次为: 钾长石化带—钾长石化钠长石化带—钠长石化带—云英岩化带(梁磊, 2019)。由于受矿山停工等客观因素影响, 研究工作中部分

坑道及钻孔的样品采集受限, 因此针对栗木花岗岩及蚀变带垂向分带特征的研究有待今后进一步加强: 本次样品主要包括部分坑道和钻孔中的花岗岩、蚀变带、矿石, 以及勘查区范围内的地表土壤。

(1) 岩石、矿石样品: 主要包括栗木矿区内金竹源矿床(190 和 150 中段)和水溪庙矿床(15、-25、-105 中段)部分坑道及钻孔(ZK1501、ZK1502 及 ZK802)内采集代表性的矿石、蚀变带及花岗岩在内的各类样品。其中复式岩体花岗岩样品主要为第一阶段中的细粒斑状铁白云母花岗岩(泡水岭), 第二阶段中的细粒结构锂铁白云母花岗岩(香檀岭)和第三阶段中的锂云母钠长石中细粒结构锂铁白云母花岗岩(金竹园、老虎头); 蚀变花岗岩样品主要为具有明显钠长石化、云英岩化、萤石化的花岗岩; 所采集矿石样品主要按化验品位分为钨锡铌钽矿石、钨锡(铜铅锌)

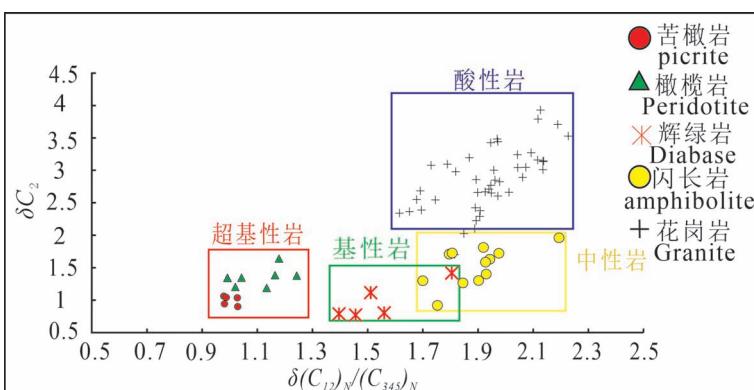
图 5 各类岩浆岩烃类气体特征值  $\delta C_2 - \frac{(C_{12})_N}{(C_{345})_N}$  相关散点图

Fig. 5 The correlation scatter diagram of hydrocarbon gas characteristic

values  $\delta C_2 - \frac{(C_{12})_N}{(C_{345})_N}$  for magmatic rocks

$$\delta C_2 = \frac{2(C_2)_N}{(C_1)_N + (C_3)_N}; (C_{12})_N = \frac{(C_1)_N + (C_2)_N}{2};$$

$$(C_{345})_N = \frac{C_3 + iC_4 + nC_4 + iC_5 + nC_5}{5}$$

矿石以及铜铅锌(钨锡)硫化物矿石三种类型(三类矿石没有明显独立矿石类型存在,只是按分析品位高低差异划分)。

(2)土壤样品:土壤地球化学勘查工作(由中国有色桂林矿产地质研究院有限公司完成)采用1/10000比例尺,工作网度为 $200\times40\text{ m}$ ,测线方位 $90^\circ$ ,测线33条,全部样品采自B层或C层顶部,采样深度 $20\sim100\text{ cm}$ ,每个样品原始重量大于500 g,勘查区面积约为 $20\text{ km}^2$ 。本文选取勘查区内A—A'地质—地球化学剖面作为示范研究剖面(剖面位置见图2)。

### 3 分析测试及测试结果

#### 3.1 分析测试

自然界中烃类气体赋存状态包括多种,因此获取烃类气体所采用的方法也不同,如抽气法、浓集法、顶空气法及酸解法等,本次研究工作中烃类气体主要为酸解法获取,选择酸解法的优点在于集气过程不受外界温度、湿度、降雨、季节变化等客观因素影响,所获烃类气体各组分齐全,能满足烃类气体综合特征研究需要,保证数据的稳定性和重现性。

酸解法烃类气体测试包括脱气与测定两部分。脱气过程主要有抽真空、恒温加热、酸处理和碱液吸收等,其中抽真空的目的是消除外界及样品颗粒间隙中空气的影响,负压条件下更有利于烃类气体的解吸;恒温加热是为了加快脱气进程、提高解吸率并消除温差对脱气量的影响;加酸则是为了将包裹于次生碳酸盐矿物中的烃类气体释放出来,碱液是用于吸收掉系统中的 $\text{CO}_2$ 气体。具体操作过程如下:

(1)取20g岩石或土壤样品粉末(160~200目),放置烧瓶内,水浴锅预热( $65^\circ\text{C}$ )并抽真空至0.1 MPa,随后滴加稀盐酸脱气,利用碱液(KOH)吸收气体中的 $\text{CO}_2$ 和酸液并集气于试管顶部;

(2)将收集的烃类气体用气相色谱仪(Agilent 6820)开展相应测试。Agilent 6820气相色谱仪主要测试包括烷烃和烯烃在内的多种烃类气体,相对分析误差<5%,载气为99.999%氮气,色谱柱采用 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S}$ (规格: $50\text{ m}\times0.53\text{ mm}\times0.25\text{ }\mu\text{m}$ ),检测器是氢火焰离子化检测器(FID)。样品脱气及烃类气体测量工作主要由中国有色桂林矿产地质研究院有限公司测试中心和桂林理工大学广西隐伏金属矿产勘查重点实验室共同完成。

#### 3.2 测试结果

栗木矿区各类样品主要包括栗木各阶段花岗

岩、蚀变花岗岩及各类矿石,土壤样品主要采自勘查区内地表土壤。各类样品烃类气体含量值见表1,样品/苦橄岩烃类气体标准化数据见表2;栗木矿区地表部分土壤样品烃类气体含量值见表3,样品/苦橄岩烃类气体数据和特征值见表4。从烃类气体测试结果看,不同类型花岗岩、蚀变花岗岩、矿石及地表土壤的烃类气体含量范围变化较大,宏观及微观特征差异明显。

### 4 讨论

#### 4.1 花岗岩、蚀变花岗岩及矿石的烃类气体特征

通过研究栗木复式花岗岩、蚀变花岗岩及不同类型矿石中烃类气体特征发现:

(1)宏观上,栗木复式花岗岩中烃类气体含量高(约为 $n\times10^4\text{ }\mu\text{L/kg}$ ),从第一阶段中的泡水岭细粒斑状铁白云母花岗岩。到第二阶段中的香檀岭细粒结构锂铁白云母花岗岩,再到第三阶段中的金竹园、老虎头锂云母钠长石中细粒结构锂铁白云母花岗岩,烃类气体( $\Sigma C$ )含量平均值具有逐步升高趋势( $27694\text{ }\mu\text{L/kg}\longrightarrow30307\text{ }\mu\text{L/kg}\longrightarrow39157\text{ }\mu\text{L/kg}$ );与花岗岩相比,蚀变花岗岩(矿化蚀变带内钠长石化—云英岩化花岗岩)烃类气体含量略有降低( $27052\text{ }\mu\text{L/kg}$ );矿石样品按采样位置及矿化元素品位分为花岗岩内的W、Sn、Nb、Ta矿石、花岗岩顶部W、Sn、Nb、Ta(Cu、Pb、Zn)矿石,以及接触带上的Cu、Pb、Zn(W、Sn)硫化物矿石,与上述花岗岩、蚀变花岗岩相比,矿石中烃类气体含量(约 $n\times10^{1-2}\text{ }\mu\text{L/kg}$ )明显下降2~3个数量级,从W、Sn、Nb、Ta→W、Sn、Nb、Ta(Cu、Pb、Zn)→Cu、Pb、Zn(W、Sn)硫化物矿石,烃类气体含量平均值有升高趋势(61

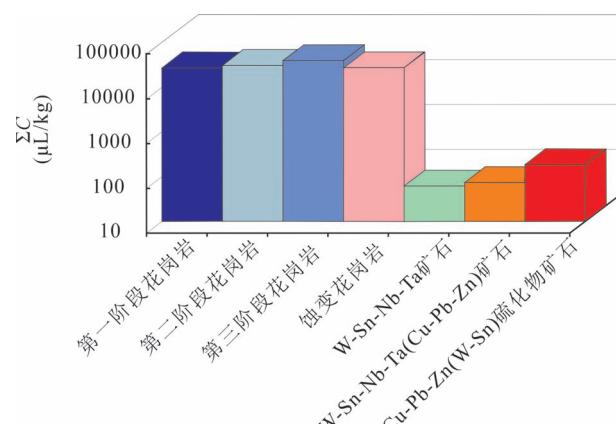


图6 栗木各类花岗岩及矿石烃类气体( $\Sigma C$ )含量直方图

Fig. 6 The histogram of hydrocarbon gas content ( $\Sigma C$ ) of various granite and ore in Limu

表 1 栗木矿区不同类型花岗岩及矿石烃类气体含量一览表

Table 1 The hydrocarbon gas content table of different types of granite and ore in Limu mining area

样品质性	采样位置	样品编号	烃类气体组分(μL/kg)									
			$C_1$	$C_2$	$C_3$	$iC_4$	$nC_4$	$iC_5$	$nC_5$	$C_2^-$	$C_3^-$	$\Sigma C$
花 岗 岩	栗木第一阶段 花岗岩(泡水岭)	P-1	15659.7	3488.7	1759.5	110.7	503.0	94.1	141.2	2393.0	1378.2	25528.1
		P-2	15515.0	3566.4	1831.8	110.4	531.4	97.3	151.1	2394.4	1415.7	25613.5
		P-3	15016.4	3483.2	1755.6	109.8	533.5	103.6	167.4	2433.6	1441.6	25044.4
		P-4	16993.3	3769.8	1826.6	114.9	532.8	100.4	153.5	2653.5	1549.4	27694.1
		P-5	17957.9	3984.2	1983.0	127.0	565.8	106.1	159.0	2641.3	1560.7	29085.1
	栗木第二阶段 花岗岩(香坛岭)	XTL-1	22561.9	3524.4	1799.0	105.5	516.9	82.1	143.7	2676.8	1648.2	33058.4
		XTL-2	18948.0	2941.0	1414.8	79.3	385.6	58.2	101.3	2345.1	1366.0	27639.3
		XTL-3	20676.1	3219.5	1595.4	91.5	446.4	69.1	120.7	2505.4	1500.5	30224.7
	栗木第三阶段花岗岩(老虎头、金竹园)	LHT-1	28399.5	4099.1	1767.6	90.4	469.5	68.1	119.9	3551.8	1999.5	40565.2
		JZY-1	26856.8	3734.3	1455.4	73.5	383.5	53.3	95.6	3262.2	1855.5	37770.0
		JZY-2	27617.4	3912.4	1603.9	81.5	424.3	60.2	107.0	3403.9	1926.2	39136.9
	栗木 蚀变 花岗岩 金竹园、水溪庙	JZYX-7	17517.1	2787.5	979.0	43.3	253.6	31.3	64.0	2330.3	1390.3	25396.5
		JZYX-12	15048.9	2214.4	762.9	34.6	201.8	26.6	51.0	1920.2	1180.0	21440.4
		SXMX15-2	26812.8	3630.3	1615.8	88.7	440.2	65.9	111.6	3311.4	1918.6	37995.4
		SXMX-25-1	14746.7	1959.8	878.9	49.8	236.0	34.5	50.1	1807.6	994.1	20757.4
		SXMX-25-2	17824.3	2603.4	1161.4	63.5	321.8	47.9	82.6	2438.2	1420.9	25963.9
		SXMX-105-1	12882.7	1686.6	652.0	32.9	164.3	21.6	37.9	1397.1	773.6	17648.8
		SXMX-25-4	22199.4	3083.2	1213.9	61.5	337.6	45.2	81.9	2863.5	1680.0	31566.2
		JZYX-13	28905.0	4020.0	1361.0	64.4	348.5	46.8	85.8	2855.0	1682.0	39368.5
钨 锡 铌 钽 矿 石	金竹园 150 中段	JZY20-19	23.44	2.06	0.56	0.12	0.16	0.05	0.06	3.48	1.16	31.09
		JZY20-20	24.67	2.19	0.44	0.11	0.14	0.04	0.05	2.82	0.95	31.40
		JZY20-21	101.65	10.27	2.06	0.27	0.59	0.11	0.20	7.55	2.80	125.48
		JZY20-23	37.57	2.80	0.51	0.11	0.35	0.03	0.05	2.49	0.83	44.73
	金竹园 190 中段	JZY20-16	37.98	3.11	0.77	0.09	0.21	0.05	0.08	2.92	1.60	46.80
		JZY20-24	26.38	2.01	0.58	0.09	0.44	0.03	0.11	1.79	0.90	32.33
		JZY20-6	37.33	2.36	0.71	0.15	0.57	0.06	0.09	1.88	1.17	44.33
		JZY20-15	21.95	1.79	0.62	0.19	0.20	0.06	0.07	1.97	8.12	34.98
	水溪庙-25 中段	SXM20-3	30.36	2.35	0.54	0.17	0.15	0.07	0.09	6.56	1.11	41.39
	钻孔 1501	ZK1501-2	74.73	4.02	1.01	0.19	0.66	0.05	0.08	3.20	1.19	85.13
	钻孔 1502	ZK1502-3	137.20	8.25	1.74	0.33	1.31	0.15	0.14	3.61	1.34	154.07
铜 钨 锡 铌 钽 矿 石	金竹园 150 中段	JZY20-18	69.10	3.29	0.58	0.12	0.21	0.03	0.07	2.67	1.02	77.10
		JZY20-4	35.80	2.70	0.44	0.10	0.16	0.04	0.05	2.51	0.79	42.57
	金竹园 190 中段	JZY20-3	37.19	2.42	0.60	0.12	0.16	0.02	0.04	2.31	1.06	43.92
		JZY20-2-2	140.99	5.18	1.10	0.17	0.32	0.08	0.10	2.97	1.13	152.04
		JZY20-2-1	49.65	2.61	0.60	0.07	0.18	0.09	0.12	2.17	0.89	56.37
	水溪庙-25 中段	SXM20-1	52.19	1.72	0.40	0.09	0.09	0.03	0.08	1.61	0.63	56.83
		SXM20-4	21.14	0.93	0.29	0.08	0.08	0.02	0.02	1.62	0.56	24.74
		SXM20-6	125.53	5.66	1.19	0.23	0.57	0.11	0.12	2.17	0.95	136.54
铜 铅 锌 (钨 锡) 硫化物 矿 石	金竹园 150 中段	JZY20-22	80.22	2.05	0.48	0.18	0.19	0.05	0.07	2.56	0.85	86.63
		JZY20-9	75.39	3.25	0.75	0.12	0.26	0.06	0.07	3.84	1.31	85.04
		JZY20-5	66.91	2.05	0.45	0.13	0.14	0.07	0.07	1.85	0.60	72.27
	金竹园 190 中段	JZY20-11	96.95	4.09	1.03	0.11	0.23	0.05	0.08	2.31	0.79	105.65
		JZY20-8	140.70	10.17	3.00	0.20	0.77	0.26	0.13	1.24	0.72	157.19
	水溪庙-25 中段	SXM20-5	162.42	6.43	1.30	0.29	0.36	0.13	0.23	6.65	1.21	179.02
		SXM20-10	363.70	10.01	1.58	0.32	0.34	0.11	0.09	3.83	1.37	381.35
		SXM20-13	132.00	3.71	0.79	0.24	0.23	0.06	0.07	5.19	1.45	143.74
	钻孔 1502	ZK1502-4	397.28	21.80	5.02	0.81	1.46	0.35	0.44	2.74	1.94	431.84
		ZK1502-2	184.02	10.77	2.58	0.44	0.78	0.15	0.24	2.23	0.82	202.02

注:  $\Sigma C$  代表烃类气体组分之和。

表 2 栗木矿区不同类型花岗岩及矿石样品/苦橄岩烃类气体数据及特征值表

Table 2 The list of samples/picrite hydrocarbon gas standardized data and eigenvalues of granite and ore

样品性质	采样位置	样品编号	样品/苦橄岩									
			(C <sub>1</sub> ) <sub>N</sub>	(C <sub>2</sub> ) <sub>N</sub>	(C <sub>3</sub> ) <sub>N</sub>	(iC <sub>4</sub> ) <sub>N</sub>	(nC <sub>4</sub> ) <sub>N</sub>	(iC <sub>5</sub> ) <sub>N</sub>	(nC <sub>5</sub> ) <sub>N</sub>	(C <sub>2</sub> ) <sub>N</sub>	(C <sub>3</sub> ) <sub>N</sub>	(C <sub>1</sub> ) <sub>N</sub> (C <sub>2345</sub> C <sub>23</sub> ) <sub>N</sub>
花岗岩	栗木第一阶段 花岗岩(泡水岭)	P-1	33.650	64.527	34.027	19.279	21.790	15.641	17.533	19.220	10.464	1.54
		P-2	33.339	65.963	35.426	19.241	23.023	16.161	18.769	19.231	10.749	1.48
		P-3	32.268	64.425	33.952	19.121	23.112	17.207	20.788	19.545	10.945	1.41
		P-4	36.516	69.726	35.325	20.022	23.081	16.680	19.069	21.312	11.764	1.56
		P-5	38.589	73.692	38.351	22.129	24.510	17.634	19.749	21.214	11.850	1.57
	栗木第二阶段 花岗岩(香坛岭)	XTL-1	48.482	65.188	34.791	18.383	22.392	13.639	17.847	21.498	12.514	2.17
		XTL-2	40.716	54.396	27.362	13.811	16.704	9.678	12.585	18.835	10.372	2.35
		XTL-3	44.430	59.548	30.854	15.934	19.340	11.489	14.986	20.123	11.393	2.26
	栗木第三阶段花岗岩(老虎头、金竹园)	LHT-1	61.026	75.816	34.183	15.748	20.340	11.311	14.888	28.526	15.182	2.74
		JZY-1	57.711	69.068	28.147	12.809	16.615	8.853	11.875	26.200	14.088	3.06
		JZY-2	59.345	72.364	31.018	14.203	18.383	10.007	13.296	27.339	14.625	2.90
	栗木 蚀变 花岗岩 金竹园、水溪庙	JZYX-7	37.641	51.557	18.933	7.547	10.988	5.208	7.943	18.716	10.556	2.97
		JZYX-12	32.338	40.957	14.754	6.026	8.743	4.412	6.335	15.422	8.960	3.15
		SXMX15-2	57.617	67.146	31.249	15.458	19.072	10.945	13.856	26.596	14.567	2.76
		SXMX-25-1	31.688	36.247	16.997	8.684	10.222	5.735	6.222	14.518	7.547	2.88
		SXMX-25-2	38.302	48.152	22.460	11.061	13.939	7.966	10.259	19.583	10.788	2.52
		SXMX-105-1	27.683	31.195	12.609	5.737	7.119	3.594	4.713	11.221	5.873	3.43
		SXMX-25-4	47.703	57.026	23.477	10.720	14.623	7.505	10.167	22.998	12.756	2.95
		JZYX-13	62.112	74.354	26.321	11.216	15.098	7.773	10.661	22.930	12.771	3.59
钨 锡 铌 钽 矿石	金竹园 150 中段	JZY20-19	0.050	0.038	0.011	0.021	0.007	0.008	0.008	0.028	0.009	3.82
		JZY20-20	0.053	0.040	0.009	0.020	0.006	0.006	0.006	0.023	0.007	4.71
		JZY20-21	0.218	0.190	0.040	0.047	0.025	0.018	0.024	0.061	0.021	5.65
		JZY20-23	0.081	0.052	0.010	0.019	0.015	0.004	0.006	0.020	0.006	6.58
	金竹园 190 中段	JZY20-16	0.082	0.058	0.015	0.015	0.009	0.008	0.010	0.023	0.012	4.373
		JZY20-24	0.057	0.037	0.011	0.016	0.019	0.004	0.014	0.014	0.007	3.738
		JZY20-6	0.080	0.044	0.014	0.026	0.025	0.010	0.011	0.015	0.009	4.156
		JZY20-15	0.047	0.033	0.012	0.033	0.009	0.010	0.009	0.016	0.062	2.043
	水溪庙-25 中段	SXM20-3	0.065	0.043	0.010	0.029	0.006	0.011	0.011	0.053	0.008	3.041
	钻孔 1501	ZK1501-2	0.161	0.074	0.020	0.034	0.029	0.008	0.010	0.026	0.009	6.133
	钻孔 1502	ZK1502-3	0.295	0.153	0.034	0.058	0.057	0.025	0.017	0.029	0.010	6.162
	金竹园 150 中段	JZY20-18	0.148	0.061	0.011	0.021	0.009	0.006	0.009	0.021	0.008	8.110
(铜 钨 锡 铌 钽 矿石)	金竹园 190 中段	JZY20-4	0.077	0.050	0.009	0.017	0.007	0.007	0.006	0.020	0.006	5.049
		JZY20-3	0.080	0.045	0.012	0.020	0.007	0.004	0.005	0.019	0.008	5.333
		JZY20-2-2	0.303	0.096	0.021	0.029	0.014	0.013	0.012	0.024	0.009	11.119
		JZY20-2-1	0.107	0.048	0.012	0.013	0.008	0.015	0.014	0.017	0.007	6.388
	水溪庙-25 中段	SXM20-1	0.112	0.032	0.008	0.015	0.004	0.005	0.009	0.013	0.005	9.846
		SXM20-4	0.045	0.017	0.006	0.014	0.003	0.003	0.003	0.013	0.004	5.714
		SXM20-6	0.270	0.105	0.023	0.039	0.025	0.018	0.015	0.017	0.007	8.675
铜 铅 锌 (钨 锡) 硫化物 矿石	金竹园 150 中段	JZY20-22	0.172	0.038	0.009	0.031	0.008	0.007	0.009	0.021	0.006	10.667
		JZY20-9	0.162	0.060	0.015	0.021	0.011	0.009	0.009	0.031	0.010	7.807
		JZY20-5	0.144	0.038	0.009	0.023	0.006	0.012	0.009	0.015	0.005	9.846
	金竹园 190 中段	JZY20-11	0.208	0.076	0.020	0.019	0.010	0.009	0.010	0.019	0.006	9.846
		JZY20-8	0.302	0.188	0.058	0.035	0.033	0.042	0.016	0.010	0.005	6.243
		SXM20-5	0.349	0.119	0.025	0.051	0.016	0.021	0.029	0.053	0.009	8.644
	水溪庙-25 中段	SXM20-10	0.782	0.185	0.030	0.055	0.015	0.019	0.012	0.031	0.010	17.524
		SXM20-13	0.284	0.069	0.015	0.042	0.010	0.010	0.009	0.042	0.011	10.923
		ZK1502-4	0.854	0.403	0.097	0.142	0.063	0.058	0.055	0.022	0.015	7.991
	钻孔 1502	ZK1502-2	0.395	0.199	0.050	0.077	0.034	0.024	0.029	0.018	0.006	7.231

注:  $(C_{2345}C_{23})N = [(C_2)_N + (C_3)_N + (iC_4)_N + (nC_4)_N + (iC_5)_N + (nC_5)_N + (C_2^-)_N + (C_3^-)_N]/8$ 。

表 3 栗木矿区地表土壤综合矿化异常及背景烃类气体含量表

Table 3 The hydrocarbon gas content table for comprehensive mineralization anomaly and background of surface soil in Limu mining area

样品性质	样品 编号	烃类气体组分( $\mu\text{L}/\text{kg}$ )									
		$C_1$	$C_2$	$C_3$	$iC_4$	$nC_4$	$iC_5$	$nC_5$	$C_2^-$	$C_3^-$	$\Sigma C$
土壤铜—银—钼—铋综合矿化异常	YC1-1	37.462	1.076	0.225	0.038	0.064	0.039	0.063	0.270	0.111	39.348
	YC1-2	222.494	1.666	0.337	0.046	0.093	0.045	0.094	0.440	0.214	225.429
	YC1-3	74.530	0.975	0.288	0.040	0.100	0.042	0.104	0.670	0.526	77.275
	YC1-4	93.711	2.346	0.442	0.085	0.106	0.083	0.105	0.442	0.187	97.507
	YC1-5	121.374	1.478	0.362	0.037	0.122	0.036	0.121	0.492	0.335	124.357
	YC1-6	325.531	1.579	0.266	0.039	0.063	0.040	0.062	0.328	0.297	328.205
	YC1-7	41.260	0.932	0.157	0.033	0.036	0.033	0.035	0.411	0.394	43.291
	YC1-8	60.971	1.584	0.317	0.061	0.082	0.060	0.083	0.288	0.129	63.575
	YC1-9	247.939	1.985	0.399	0.058	0.122	0.057	0.121	0.616	0.378	251.675
	YC1-10	171.713	1.698	0.431	0.076	0.152	0.077	0.154	0.583	0.416	175.30
	YC1-11	23.273	0.450	0.131	0.019	0.047	0.018	0.045	0.810	0.352	25.145
	YC1-12	7.013	0.082	0.034	0.011	0.015	0.012	0.016	0.259	0.110	7.552
	YC1-13	78.591	2.376	0.473	0.093	0.109	0.092	0.108	0.305	0.101	82.248
	YC1-14	100.864	1.054	0.253	0.034	0.079	0.032	0.077	0.645	0.262	103.30
	YC1-15	114.766	1.377	0.294	0.048	0.085	0.048	0.085	0.469	0.272	117.443
土壤钾—铍—氟—锡—钨综合矿化异常	YC2-1	44.16	0.913	0.193	0.039	0.049	0.038	0.0480	0.317	0.133	45.892
	YC2-2	5.45	0.051	0.027	0.007	0.008	0.007	0.0081	0.418	0.121	6.099
	YC2-3	162.27	1.149	0.218	0.028	0.068	0.028	0.0682	0.818	1.162	165.805
	YC2-4	14.11	0.206	0.072	0.013	0.024	0.013	0.0242	0.428	0.202	15.093
	YC2-5	44.06	0.374	0.077	0.017	0.022	0.017	0.0221	0.220	0.143	44.947
	YC2-6	10.63	0.282	0.083	0.015	0.021	0.015	0.0208	0.174	0.098	11.342
	YC2-7	55.63	0.551	0.154	0.022	0.041	0.022	0.0414	0.300	0.183	56.943
	YC2-8	1.86	0.040	0.056	0.008	0.011	0.008	0.0112	0.324	0.222	2.540
	YC2-9	3.66	0.057	0.022	0.005	0.005	0.006	0.0047	0.256	0.085	4.098
	YC2-10	4.07	0.093	0.088	0.016	0.031	0.016	0.0313	3.761	0.882	8.992
	YC2-11	7.14	1.247	1.030	0.083	0.426	0.083	0.4270	3.874	1.989	16.296
	YC2-12	2.37	0.050	0.044	0.012	0.014	0.012	0.0141	0.348	0.165	3.031
	YC2-13	4.38	0.231	0.146	0.018	0.058	0.018	0.0582	0.880	0.265	6.058
	YC2-14	3.39	0.102	0.049	0.007	0.020	0.007	0.0220	0.254	0.114	3.960
	YC2-15	5.73	0.438	0.289	0.036	0.106	0.037	0.1064	1.136	0.526	8.402
	YC2-16	24.6	0.4	0.2	0.022	0.060	0.022	0.0605	0.9	0.4	26.6
土壤背景值		2.309	0.091	0.070	0.013	0.029	0.013	0.029	1.574	0.301	4.43

注:  $\Sigma C$  代表烃类气体组分之和。

$\mu\text{L}/\text{kg} \longrightarrow 74 \mu\text{L}/\text{kg} \longrightarrow 184 \mu\text{L}/\text{kg}$  (见表 1 和图 6)。

推测成矿阶段烃类气体含量大幅度降低的原因是当富水岩浆侵位时,因岩浆房压力降低导致气—液分离并形成残余熔体相和富气流体相(以  $\text{H}_2\text{O}$  为主、还包括少量  $\text{CO}_2$ 、烃类气体、 $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CO}$  等),富气流体相是金属元素迁移的主要载体,其通过交代作用演化为成矿流体并向有利构造部位运移、汇集,当成矿空间内压力进一步降低时富气成矿流体发生沸腾,其携带金属元素被卸载、沉淀并富集成矿,沸腾后分异出的包括烃类气体在内的大部分气相组分则沿构造裂隙、断层等各类渗漏通道向矿

体上方运移、扩散(排气作用),可见富气流体相中成矿与排气两种作用同时发生,可能是导致成矿阶段烃类气体含量大幅度降低的原因。

(2)微观特征上,花岗岩、蚀变花岗岩二者与矿石的烃类气体标准化曲线特征差异明显(图 7):各阶段花岗岩烃类气体标准化曲线形状相近,尤其第三阶段中细粒结构白云母花岗岩与矿化蚀变带附近的钠长石化—云英岩化花岗岩曲线特征几乎一致,原因在于二者都是花岗岩自交代作用形成的蚀变带岩石,前者(蚀变矿物为钾长石和钠长石)形成温度高于后者(蚀变矿物为钠长石、白—绢云母、石英),空间上两者之间并无明显界线(梁磊等,2021)。矿

表 4 栗木矿区地表土壤样品/苦橄岩烃类气体数据和特征值

Table 4 The list of samples/picrite hydrocarbon gas standardized data and eigenvalues of surface soil in Limu mining area

样品性质	样品编号	样品/苦橄岩									$\frac{(C_1)_N}{(C_{2345}C_{23})_N}$
		$(C_1)_N$	$(C_2)_N$	$(C_3)_N$	$(iC_4)_N$	$(nC_4)_N$	$(iC_5)_N$	$(nC_5)_N$	$(C_2^-)_N$	$(C_3^-)_N$	
土壤铜 银 钼 铋综合矿化异常	YC1-1	0.080	0.020	0.004	0.007	0.003	0.006	0.008	0.002	0.001	11.31
	YC1-2	0.478	0.031	0.007	0.008	0.004	0.007	0.012	0.004	0.002	41.55
	YC1-3	0.160	0.018	0.006	0.007	0.004	0.007	0.013	0.005	0.004	13.52
	YC1-4	0.201	0.043	0.009	0.015	0.005	0.014	0.013	0.004	0.001	14.34
	YC1-5	0.261	0.027	0.007	0.006	0.005	0.006	0.015	0.004	0.003	21.81
	YC1-6	0.700	0.029	0.005	0.007	0.003	0.007	0.008	0.003	0.002	75.20
	YC1-7	0.089	0.017	0.003	0.006	0.002	0.006	0.004	0.003	0.003	13.99
	YC1-8	0.131	0.029	0.006	0.011	0.004	0.010	0.010	0.002	0.001	12.79
	YC1-9	0.533	0.037	0.008	0.010	0.005	0.009	0.015	0.005	0.003	35.96
	YC1-10	0.369	0.031	0.008	0.013	0.007	0.013	0.019	0.005	0.003	20.63
	YC1-11	0.050	0.008	0.003	0.003	0.002	0.003	0.006	0.007	0.003	7.96
	YC1-12	0.015	0.002	0.001	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002	0.001	5.78
	YC1-13	0.169	0.044	0.009	0.016	0.005	0.015	0.013	0.002	0.001	12.01
	YC1-14	0.217	0.019	0.005	0.006	0.003	0.005	0.010	0.005	0.002	22.78
	YC1-15	0.247	0.026	0.006	0.008	0.004	0.008	0.010	0.004	0.002	22.69
土壤锂 铍 氟 锡 钨综合矿化异常	YC2-1	0.095	0.017	0.004	0.007	0.002	0.006	0.006	0.003	0.001	13.71
	YC2-2	0.012	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.003	0.001	5.17
	YC2-3	0.349	0.021	0.004	0.005	0.003	0.005	0.008	0.007	0.009	31.91
	YC2-4	0.030	0.004	0.001	0.002	0.001	0.002	0.003	0.003	0.002	8.06
	YC2-5	0.095	0.007	0.001	0.003	0.001	0.003	0.003	0.002	0.001	25.62
	YC2-6	0.023	0.005	0.002	0.003	0.001	0.003	0.003	0.001	0.001	7.95
	YC2-7	0.120	0.010	0.003	0.004	0.002	0.004	0.005	0.002	0.001	21.40
	YC2-8	0.004	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.003	0.002	1.67
	YC2-9	0.008	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.002	0.001	5.49
	YC2-10	0.009	0.002	0.002	0.003	0.001	0.003	0.004	0.030	0.007	0.74
	YC2-11	0.015	0.023	0.020	0.014	0.018	0.014	0.053	0.031	0.015	0.81
	YC2-12	0.005	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	0.002	0.003	0.001	1.86
	YC2-13	0.009	0.004	0.003	0.003	0.003	0.003	0.007	0.007	0.002	1.72
	YC2-14	0.007	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.003	0.002	0.001	3.27
	YC2-15	0.012	0.008	0.006	0.006	0.005	0.006	0.013	0.009	0.004	1.46
	YC2-16	0.053	0.007	0.003	0.004	0.003	0.004	0.008	0.007	0.003	6.72
土壤背景值		0.005	0.002	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.013	0.002	1.114

注:  $(C_{2345}C_{23})_N = [(C_2)_N + (C_3)_N + (iC_4)_N + (nC_4)_N + (iC_5)_N + (nC_5)_N + (C_2^-)_N + (C_3^-)_N]/8$ 。

石与花岗岩及蚀变花岗岩的烃类气体标准化曲线特征明显不同,主要表现在甲烷、乙烷和丙烷组分上,花岗岩和蚀变花岗岩曲线峰值位置为乙烷,而矿石中的峰值位置是甲烷,甲烷明显高而乙烷、丙烷较低,三类矿石的特征比值

$(C_1)_N/(C_{2345}C_{23})_N$  (分别为 5.29, 10.24, 13.91) 明显高于三个阶段花岗岩 (分别为 1.53, 2.25, 2.89) 和蚀变花岗岩 (3.00),说明成矿过程中烃类气体成熟度明显升高。

不同类型矿石的烃类气体标准化曲线形状相

似,其中 Cu、Pb、Zn (W、Sn) 硫化物矿石与 W、Sn、Nb、Ta (Cu、Pb、Zn) 矿石的曲线形态非常相近,而与 W、Sn、Nb、Ta 矿石有所不同,主要区别表现在 Cu、Pb、Zn (W、Sn) 硫化物矿石和 W、Sn、Nb、Ta (Cu、Pb、Zn) 矿石中甲烷组分明显高于 W、Sn、Nb、Ta 矿石,其他组分略低。

成矿作用对烃类气体的影响既有宏观上含量高低的变化,也有微观上各组分间相关配比特征的差异。从  $\Sigma C - (C_1)_N/(C_{2345}C_{23})_N$  相关散点图 (图 8) 中可以看出:第一、二阶段花岗岩分布范围距离

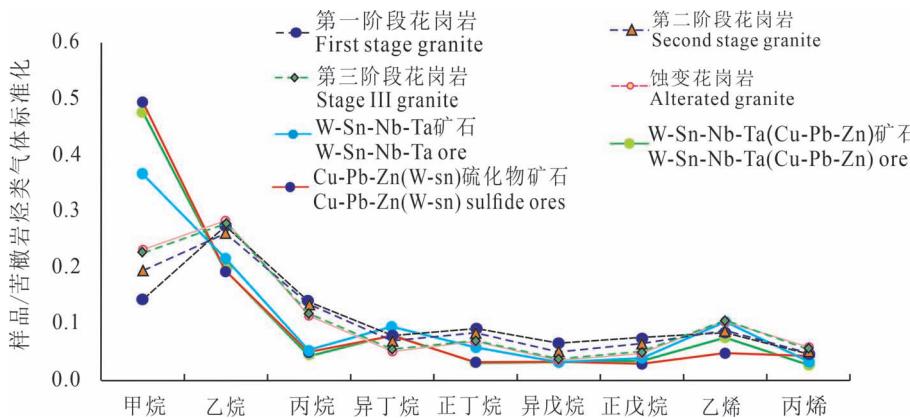


图 7 栗木花岗岩及矿石样品/苦橄岩烃类气体标准化曲线图

Fig. 7 The samples/picrites standardized hydrocarbon gas curves of granite and ore in Limu

要大于第二、三阶段花岗岩之间的距离,蚀变花岗岩与第二、三阶段花岗岩范围邻近并有部分重合,说明第二、三阶段花岗岩与蚀变花岗岩关系密切并具有成矿前景。特征比值  $(C_1)_N / (C_{2345} C_{23}^-)_N < 1.57$  可作为早期无矿花岗岩的判断指标,而  $(C_1)_N / (C_{2345} C_{23}^-)_N > 2.17$  可作为成矿花岗岩的辨别标志。

三种类型矿石在图 8 中分布范围也有差别,烃类气体含量 ( $\Sigma C$ ) 及特征值  $(C_1)_N / (C_{2345} C_{23}^-)_N$  大致随矿石中 Cu、Pb、Zn 元素品位增加而变大,说明矿石类型及成矿元素不同也会导致烃类气体宏观和微观特征的变化。

烃类气体在不同成岩、成矿作用条件下所表现出宏观和微观特征的变化是保留和记录地质演化过程的有力证据。据此可以通过建立烃类气体特征指标和参数作为判断花岗岩是否富集成矿的地球化学标志。

#### 4.2 地表土壤烃类气体特征

栗木矿区地表土壤中烃类气体含量 ( $\Sigma C$ ) 较低,背景值约为  $4.43 \mu\text{L/kg}$ ;通过对地表土壤金属元素的地球化学数据处理与分析,可分为 W、Sn、Li、Be、F 和 Cu、Ag、

Mo、Bi 两类综合矿化异常,而矿化异常所对应土壤样品的烃类气体含量 ( $\Sigma C$  平均值约为  $50 \mu\text{L/kg}$ ) 以及成熟度也普遍较高。从  $\Sigma C - (C_{12})_N / (C_{2345} C_{23}^-)_N$  相关散点图可以看出,样品分别集中于两个分布方向明显不同的区域,分别为背景区样品和两类矿化异常区样品(图 9),两个矿化区域存在部分重合,总体上 Cu、Ag、Mo、Bi 矿化异常样品烃类气体含量及成熟度要高于 W、Sn、Li、Be、F 综合矿化样品,这与上述不同类型矿石的烃类气体特征有相似之处。

成矿流体在减压、沸腾、排气过程中,一方面烃类气体会大幅度“散逸”并导致“亏损”,同时环境压力降低以及金属成矿元素沉淀富集都会导致烃类气体“成熟度升高”,这部分烃类气体会通过盖层中的裂隙、断层等渗漏通道不断向上运移、扩散至地表,被土壤吸附并形成地球化学异常,因此携带成矿流体信息的烃类气体便成为深部矿体与地表土壤地球化学信息的连接纽带,可作为判断深部隐伏花岗

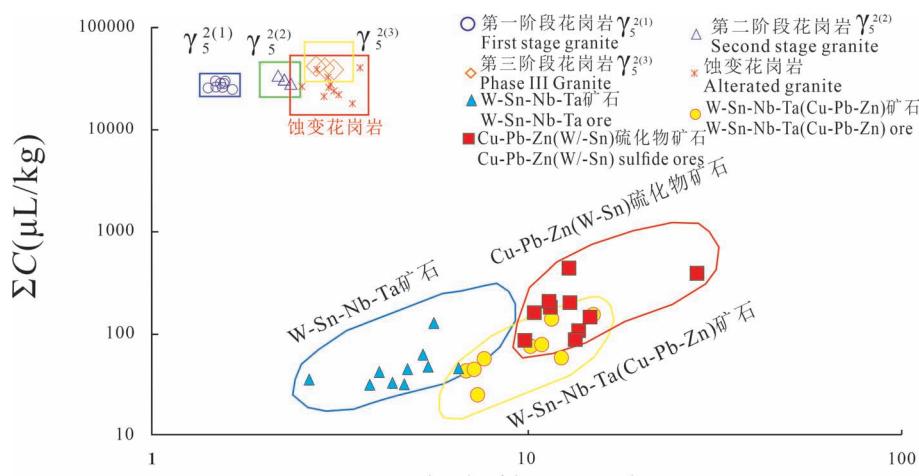
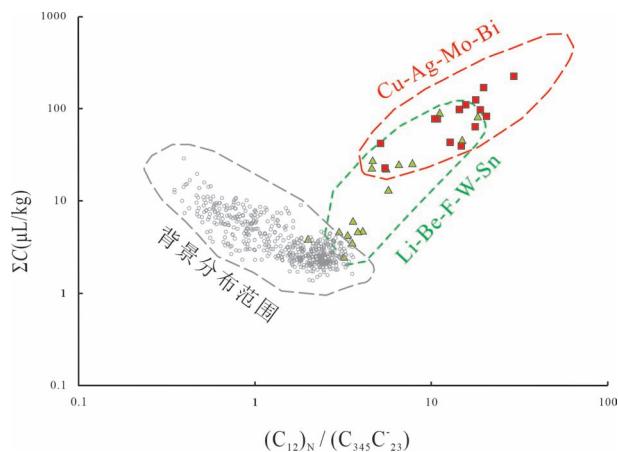


图 8 栗木各类花岗岩及矿石烃类气体  $\Sigma C - \frac{(C_1)_N}{(C_{2345} C_{23}^-)_N}$  相关散点图

Fig. 8 The correlation scatter diagram of hydrocarbon gas characteristic values  
 $\Sigma C - \frac{(C_1)_N}{(C_{2345} C_{23}^-)_N}$  of various granite and ore in Limu

注:  $\Sigma C$  为烃类气体组分之和;  $(C_{2345} C_{23}^-)_N = [(C_2)_N + (C_3)_N + (iC_4)_N + (nC_4)_N + (iC_5)_N + (nC_5)_N + (C_2^-)_N + (C_3^-)_N] / 8$

图 9 栗木地表土壤烃类气体  $\sum C$ —

$$\frac{(C_1)_N}{(C_{2345}C_{23}^-)_N}$$
 相关散点图

Fig. 9 The correlation scatter diagram for  $\sum C$ —

$$\frac{(C_1)_N}{(C_{2345}C_{23}^-)_N}$$
 of surface soil hydrocarbon gases in Limu

$$\sum C \text{ 为烃类气体各组分含量之和; } (C_{12})_N = \frac{(C_1)_N + (C_2)_N}{2}$$

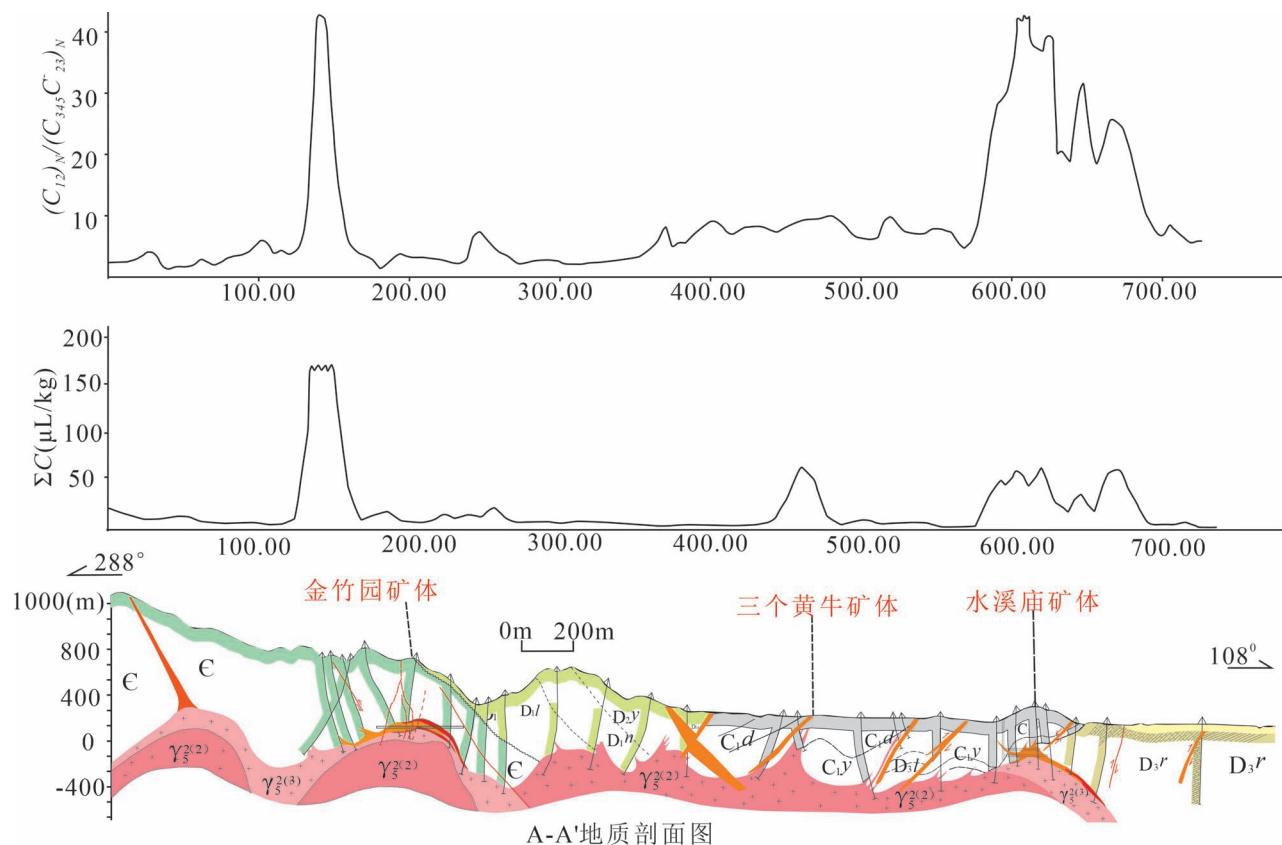


图 10 栗木地质—地球化学综合剖面图

(据中国有色桂林矿产地质研究院有限公司, 2022 修改)

Fig. 10 The composite profile map for geological and geochemistry in Limu (modified after China Nonferrous Metals (Guilin) Geology and Mining Co., Ltd., 2022)

1—泥盆系上统融县组; 2—泥盆系中统东岗岭组; 3—泥盆系中统郁江组; 4—泥盆系下统那高岭组; 5—泥盆系下统莲花山组; 6—寒武系边溪组; 7—燕山早期第三幕花岗岩; 8—燕山早期第二幕花岗岩; 9—燕山早期第一幕花岗岩; 10—花岗斑岩脉; 11—断层角砾; 12—钽铌矿体; 13—锡、钽铌矿体; 14—锡矿体

1—Upper Devonian Rongxian Formation; 2—Middle Devonian Donggangling Formation; 3—Middle Devonian Yujiang Formation; 4—Lower Devonian Nagaoling Formation; 5—Lower Devonian Lianhuashan Formation; 6—Cambrian Bianxi Formation; 7—granite of the Early Yanshanian third act; 8—granite of the Early Yanshanian second act; 9—granite of the Early Yanshanian first act; 10—granite porphyry dyke; 11—fault breccia; 12—tantalum—niobium orebody; 13—tin—tantalum—niobium orebody; 14—tin orebody

岩富集成矿地球化学评价指标及找矿标志，并对今后稀有金属矿床找矿勘查工作具有指导意义。

以栗木矿区剖面为例(剖面位置见图2)，该剖面从矿区西北部香粉厂分别穿过金竹园矿区、三个黄牛矿区和水溪庙矿区并延至栗木河，已有地质勘查工作程度较高，有利于土壤烃类气体研究工作的开展和对照。从地质—地球化学综合剖面图(图10)可以看出：(1)烃类气体总含量( $\Sigma C$ )在金竹园、水溪庙和三个黄牛矿区上方地表土壤中都有异常显示，并且与深部隐伏矿体具有空间对应关系，但金竹园、水溪庙 $\Sigma C$ 的异常强度和范围要高于三个黄牛矿区；(2)特征值( $C_{12}$ )<sub>N</sub>/( $C_{345}C_{23}^-$ )<sub>N</sub>在金竹园、水溪庙矿区上方异常明显，而在三个黄牛矿区上方则为表现为低缓异常。究其原因，三个黄牛矿床成矿主要与第二阶段花岗岩有关，而金竹园和水溪庙矿床则主要与第三阶段花岗岩有关，两个阶段花岗岩岩浆的演化及成岩成矿作用各自独立，无论从花岗岩烃类气体 $\Sigma C$ 含量(第二阶段平均值为30307  $\mu\text{L}/\text{kg}$ ，第三阶段平均值为39157  $\mu\text{L}/\text{kg}$ )，还是特征值( $C_{12}$ )<sub>N</sub>/( $C_{345}C_{23}^-$ )<sub>N</sub>(第二阶段平均值为2.25，第三阶段平均值为2.89)，都表明第三阶段花岗岩岩浆—热液演化程度要高于第二阶段花岗岩，在成矿流体“减压—沸腾—排气”并沉淀富集成矿过程中，这种差异也会影响到(从成矿空间散逸并运移到地表)土壤烃类气体( $\Sigma C$ )和( $C_{12}$ )<sub>N</sub>/( $C_{345}C_{23}^-$ )<sub>N</sub>数值的大小，从而导致三个黄牛矿区上方土壤的烃类气体( $\Sigma C$ )及( $C_{12}$ )<sub>N</sub>/( $C_{345}C_{23}^-$ )<sub>N</sub>异常范围和强度都要弱于金竹园和水溪庙矿床。

### 4.3 栗木矿区稀有金属花岗岩富集成矿的

#### 烃类气体地球化学标志

通过对栗木锡多金属矿花岗岩、矿石及土壤烃类气体特征的研究对比，认为烃类气体在复式岩体岩浆—热液分异演化的不同阶段以及成矿流体迁移、富集和沉淀成矿过程中，表现出不同变化特征和规律，用特征比值( $C_1$ )<sub>N</sub>/( $C_{2345}C_{23}^-$ )<sub>N</sub>>2.17作为判断稀有金属花岗岩富集成矿的烃类气体地球化学标志，而当地表土壤烃类气体含量满足 $\Sigma C>10 \mu\text{L}/\text{kg}$ 并且特征值( $C_{12}$ )<sub>N</sub>/( $C_{345}C_{23}^-$ )<sub>N</sub>>6的条件时可推断为矿致异常并能作为预测深部隐伏矿体位置的烃类气体地球化学标志。

## 5 结论

(1)将烃类气体的研究和应用从石油、天然气、

煤炭等能源矿产拓展到稀有金属矿产，不仅突破传统观念和理论，实现烃类气体研究领域的发展和跨越，而且也将对今后烃类气体成因和来源的探索提供研究方向和思路。

(2)烃类气体研究的主要内容不仅有含量高低、空间分布等宏观特征，而且还应包括烃类各组分相关和配分等微观规律，本文所采用样品/苦橄岩标准化的方法实现了烃类气体宏观特征和微观规律并举的综合研究目标，并在实际工作应用中取得明显效果。

(3)采取花岗岩、矿石及土壤烃类气体相结合的研究方法，通过对烃类气体宏观、微观特征的归纳和对比，认为稀有金属矿成矿作用与流体气—液分离有关，在成矿流体减压、沸腾、排气过程中，烃类气体成熟度升高并沿构造裂隙向上运移至地表，深部隐伏矿体与地表土壤烃类气体异常存在成因联系及空间对应，花岗岩和土壤的烃类气体特征值可以作为稀有金属花岗岩富集成矿的地球化学判别标志，对今后该类型矿床成矿理论研究及深部找矿预测具有指导意义。

(4)将烃类气体应用于稀有金属矿床研究仍处在探索阶段，相关理论和方法仍需要进一步深入和完善，相信烃类气体研究和应用的前景将更加广阔。

**致谢：**在成文过程中，审稿专家和章雨旭研究员提供了宝贵的意见，桂林理工大学徐庆鸿教授对修改稿进行了大量的润色工作，课题的前期工作得到了钟玉龙研究生的有力帮助，在此表示衷心的感谢！

## 参 考 文 献 / References

- (The literature whose publishing year followed by a “&” is in Chinese with English abstract; The literature whose publishing year followed by a “#” is in Chinese without English abstract)
- 陈远荣, 贾国相, 徐庆鸿. 2003. 气体集成快速定位预测隐伏矿的新技术研究. 北京: 地质出版社; 177~186.
- 邓贵安, 吴继炜, 汪恕生, 林德松. 2012. 栗木矿田三个黄牛花岗岩型钨锡矿床地质特征. 矿产与地质, 26(1): 1~6.
- 董业才, 庄晓蕊. 2014. 广西栗木花岗岩岩石地球化学特征及其构造环境. 矿产与地质, 28(5): 596~604.
- 董业才. 2014. 栗木花岗岩型钨锡矿床云英岩化特征. 矿产与地质, 28(6): 699~706.
- 高作宇, 刘云华, 韩一筱, 雷万杉, 邓楠. 2019. 西秦岭天水范家山夕卡岩型铜金矿床地质特征及成因探讨. 地学前缘, 26(5): 96~105.
- 华仁民, 毛景文. 1999. 试论中国东部中生代成矿大爆发. 矿床地质, 18(4): 300~308.
- 蒋鑫, 陈远荣, 刘奕志, 谷瑞祺, 李若坚, 黎家财, 农悦瑾, 白宇航, 张宗伟, 徐放. 2019. 矿物尺度下烃类气体的赋存特点与地质意义, 矿

- 物学报,(3): 264~270.
- 黎家财,徐庆鸿.2018.广西栗木钨锡多金属矿床烃类气体地球化学特征研究.矿产与地质,32(4): 748~752.
- 黎家财.2019.广西栗木锡多金属矿床烃类气体地球化学特征对成岩成矿理论的研究.导师:XXX.广西桂林:桂林理工大学硕士学位论文:123~345.
- 李宏博,张招崇,李永生,汪云峰.2013.峨眉山地幔柱轴部位置的谈论.地质论评,59(2): 201~208.
- 李晓峰,冯佐海,肖荣,宋慈安,杨锋,王翠云,康志强,毛伟.2012.桂东北钨锡稀有金属矿床的成矿类型 成矿时代及其地质背景.地质学报,86(11): 1713~1725.
- 李晓峰,胡瑞忠,华仁民,马东升,武丽艳,齐有强,彭建堂.2013.华南中生代与同熔型花岗岩有关的铜铅锌多金属矿床时空分布及其岩浆源区特征.岩石学报,29(12): 4037~4050.
- 李晓峰,徐净,朱艺婷,吕友虎.2019.关键矿产资源钢:主要成矿类型及关键科学问题.岩石学报,35(11),3292~3302.
- 李晓峰,朱艺婷,徐净,2020.关键矿产资源钢研究进展.科学通报,33: 3678~3687.
- 李晓峰,韦星林,朱艺婷,李祖福,邓宣驰.2021.华南稀有金属矿床:类型、特点、时空分布与背景.岩石学报,37(12): 3591~3614.
- 梁磊.2014.栗木矿田沟挂垒富锂氟稀有金属花岗岩大规模气—液分离的岩石学证据及演化特征.矿产与地质,28(1): 79~87.
- 梁磊,张玲.2019.相图对广西栗木花岗岩斑晶及起源岩浆的热力学形成条件的分析.地质论评,65(3): 589~602.
- 梁磊,董业才,高嵛飞,张玲,徐桃.2021.稀有金属花岗岩岩浆—热液的形成路径和成矿过程——以广西恭城栗木矿田为例.地质论评,67(3): 722~735.
- 林德松,王开选.1987.栗木矿田花岗岩型锡矿床成矿特征.矿产与地质,(2):3~11.
- 刘婷.2011.无机成因烃类气体地球化学研究综述.内蒙古石油化工,37(12):23~25.
- 卢焕章.2003.现代海底烟囱中流体包裹体的研究.岩石学报,19(2): 235~241.
- 毛景文,谢桂青,郭春丽,袁顺达,程彦博,陈毓川.2008.华南地区中生代主要金属矿床时空分布规律和成矿环境.高校地质学报,14(4):510~526.
- 毛景文,谢桂青,李晓峰,张长青,梅燕雄.2004.华南地区中生代大规模成矿作用与岩石圈多阶段伸展.地学前缘,11(1):45~55.
- 欧光习,陈安福,崔建勇,许银焕,王春华,徐燕.2000.花岗岩型铀矿床中碳氢化合物的铀成矿模式.中国核科技报告: 577~593.
- 秦来勇,徐庆鸿,韦可利,石晓明,余阳先.2012.广西丹池锡多金属成矿带烃类组分特征及其成矿指示探讨.矿床地质,31(1): 111~118.
- 史继扬,王道德,向明菊.1992.宁强碳质球粒陨石可溶有机质初步研究.地球化学,(1):34~40.
- 水涛,徐步台,梁如华,邱郁双.1986.绍兴—江山古陆对接带.科学通报,31(6):444~448.
- 宋谢炎,侯增谦,汪云亮,张成江,曹志敏,李祐国.2002.峨眉山玄武岩的地幔柱成因.矿物岩石, 22(4):27~32.
- 王英超,靳永斌,税蕾蕾,黄合庭,程子翔,王长江.2013.高纯气体乙烷及丙烷裂解的动力学研究.断块油气田,20(3): 311~315.
- 徐庆鸿,陈远荣,毛景文,李晓峰,李厚民.2005.有机烃在预测隐伏金矿床中的应用及其成因探索.地质论评,51(5): 583~590.
- 徐庆鸿.2007.流体中烃类组分与金属成矿关系研究及其找矿勘查中的应用.导师:毛景文.北京:中国地质大学(北京)博士学位论文.
- 徐庆鸿,陈远荣,贾国相,李晓峰,李厚民,刘耀辉.2007.山东夏甸金矿烃类组分特征与幔源流体成矿作用探讨.岩石学报,23(10): 2639~2646.
- 徐庆鸿,陈远荣,贾国相,李晓峰,李厚民,张雪亮.2007.烃类组分在金属矿床的成矿理论和矿产勘查研究中的应用.岩石学报;23(10) 2623~2638.
- 张玲,梁磊.2018.伟晶岩与细晶岩的成因——以广西栗木稀有金属花岗岩地区为例.桂林理工大学学报,38(2): 175~188.
- 张招崇,董书云.2007.大火成岩省是地幔柱作用引起的吗?现代地质,21(2):247~254.
- 张招崇,王福生,范蔚茗,邓海琳,徐义刚,徐继峰,王岳军.2001.峨眉山玄武岩研究中的一些问题的讨论.岩石矿物学杂志,20(3): 239~246.
- 张招崇,王福生,郝艳丽.2005.峨眉山大火成岩省中的苦橄岩:地幔柱活动证据.矿物岩石地球化学通报,24(1):17~22.
- 赵岩.2018.火山物质特征化合物对烃源岩生烃演化的影响.导师:刘池阳.西安:西北大学博士学位论文:123~456.
- 钟玉龙.2021.广西栗木花岗岩烃类气体成因及来源探索.导师:徐庆鸿.广西桂林:桂林理工大学硕士学位论文:123~456.
- 周新民.2003.对华南花岗岩研究的若干思考.高校地质学报,9(4): 556~565.
- Akoh J U, Ogunleye P O and Ibrahim A A. 2015. Geochemical evolution of micas and Sn, Nb, Ta mineralization associated with the rare metal pegmatite in Angwan Doka, central Nigeria. Journal of African Earth Sciences, 112:24 ~ 36.
- Chen Yuanrong, Jia Guoxiang, Xu Qinghong. 2003#. Study on a New Technique for Rapid Location Prediction of Concealed Ore by Integration Gas. Beijing: Geological Publishing House.
- Deng Guiyan, Wu Jiwei, Wang Shusheng, Lin Desong. 2012&. Geological characteristics of Sangehuangni granite-type tungsten—tin deposit in the Limu orefield. Minerals and Geology, 26(1): 1~6.
- Dewaele S, Hulbosch N, Cryns Y, Boyce A, Burgess R and Muchez P. 2016. Geological setting and timing of the world class Sn, Nb, Ta and Li mineralization of Manono Kitotolo (Katanga, Democratic Republic of Congo). Ore Geology Reviews, 72:373 ~ 390.
- Dong Yecai, Zhuang Xiaorui. 2014#. Geochemical characteristics of the Limu granite rocks in Guangxi and their tectonic setting. Minerals and Geology, 28(5): 596~604.
- Dong Yecai. 2014#. Characteristics of clinopyroxene lithification in the Limu granite-type tungsten—tin deposit. Minerals and Geology, 28(6): 699~706.
- Gao Zuoyu, Liu Yunhua, Han Yixiao Lei Wanshan Deng Nan. 2019. Geological characteristics and genesis of Fujishan copper and gold skarn deposit of western Qinling in Tianshui. Gansu. Earth Science Frontiers, 26(5):96~105.
- Gao Zuoyu, Liu Yunhua, Sun Naiquan, Li Yuntao, Li Bo. 2022. Genesis of the Taishanmiao Au Deposit in the Ningshan—Zhenan Orefield, South Qinling Orogen, China: Evidence from geochemical, geochronological and S—Pb—H—O isotopical Study. Acta Geologica Sinica(English Edition), 96(3):993~1009.
- Goodenough K M, Wall F and Merriam D. 2018. The rare earth elements: Demand, global resources, and challenges for resourcing future generations. Natural Resources Research, 27(2): 201~216.
- Haapala I. 1997. Magmatic and postmagmatic processes in tin mineralized granites: Topaz bearing leucogranite in the Eurajoki rapakivi granite stock, Finland. Journal of Petrology, 38(12): 1645~1659.
- Hua Renmin and Mao Jingwen. 1999#. A preliminary discussion on the Mesozoic metallogenic explosion in East China. Mineral Deposits, 18 (4): 300 ~ 308.
- Jiang Xin, Chen Yuanrong, Liu Yizhi, Gu Ruqi, Li Ruojian, Li Jiacai,

- Nong Yuejin, Bai Yuhang, Zhang Zongwei, Xu Fang. 2019#. Fugacity characteristics and geological significance of hydrocarbon gases at the mineralogical scale. *Mineralogical Journal*, (3) : 264~270.
- Lehmann B and Harmanto. 1990. Large scale tin depletion in the Tanjungpandan tin granite, Belitung Island, Indonesia. *Economic Geology*, 85(1) : 99~111.
- Li Hongbo, Zhang Zhaochong, Li Yongsheng, Wang Yufeng. 2013&. The location of the tail of Emeishan mantle plume. *Geological Review*, 59(2) : 201~208.
- Li Jiacai, Xu Qinghong. 2018 #. Geochemical characterization of hydrocarbon gas from the Li Mu tungsten—tin polymetallic deposit in Guangxi. *Minerals and Geology*, 32(4) : 748~752.
- Li Jiacai. 2019&. Study of Hydrocarbon Gas Geochemical Characteristics of the Limu Tin Polymetallic Deposit in Guangxi on the Theory of Diagenesis and Mineralization. Tutor: XXX. Guilin, Guangxi: Ph. D. /MS. ??? thesis of Guilin University of Technology.
- Li Xiaofeng, Feng Zuohai, Xiao Rong, Song Cian, Yang Feng, Wang Cuiyun, Kang Zhiqiang and Mao Wei. 2012&. Spatial and temporal distributions and the geological setting of the W—Sn—Mo—Nb—Ta deposits at the Northeast Guangxi, South China. *Acta Geologica Sinica*, 86 (11) : 1713~1725 .
- Li Xiaofeng, Hu Ruizhong, Hua Renmin, Ma Dongsheng, Wu Liyan, Qi Youqiang, Peng Jiantang. 2013&. The Mesozoic syntaxis type granite-related Cu—Pb—Zn mineralization in south China. *Acta Petrologica Sinica*, 29(12) : 4037~4050.
- Li Xiaofeng, Xu Jiang, Zhu Yiting, Lü Youhu. 2019&. Critical minerals of indium: Major ore type and scientific issues. *Acta Petrologica Sinica*, 35(11) : 3292~3302.
- Li Xiaofeng, Zhu Yiting, Xu Jiang. 2020#. Indium as a critical mineral: A research progress report. *Chinese Science Bulletin*, 33: 3678 ~ 3687.
- Li Xiaofeng, Wei Xinglin, Zhu Yiting, Li Zufu, Deng Xuanchi. 2021&. Rare metal deposits in south China: Types, characteristics, distribution and tectonic setting. *Acta Petrologica Sinica*, 37(12) : 3591~3614.
- Liang Lei. 2014#. Petrological evidence and evolutionary features of large-scale gas—liquid separation in Limu mineral field ditch hanging basin lithium—fluoride-rich rare metal granite. *Minerals and Geology*, 28(1) : 79~87.
- Liang Lei, Zhang Ling. 2019&. Phase diagram analysis on thermodynamic conditions of phenocrysts and original magma of Limu granite in Guangxi. *Geological Review*, 65(3) : 589~602. .
- Liang Lei, Dong Yecai, Gao Yufei, Zhang Ling, Xu Tao. 2021&. Forming path of magmatic—hydrothermal system of rare metal granite and its ore-forming process——A case study in the Limu orefield, Gongcheng County, Guangxi. *Geological Review*, 67(3) : 722~735. .
- Lin Desong, Wang Kaixuan. 1987#. Metallogenetic characteristics of granite-type tin deposits in the Li Mu field. *Minerals and Geology*, (2) : 3~11.
- Linnen R L, Van Lichtervelde M and Cerny P. 2012. Granitic pegmatites as sources of strategic metals. *Elements*, 8(4) : 275~280.
- Liu Ting. 2011&. A review of inorganic genetic hydrocarbon gas geochemistry. *Inner Mongolia Petrochemicals*, 37(12) : 23~25. .
- Lu Huanzhang. 2003&. Study of fluid inclusions in modern submarine chimneys. *Journal of Petrology*, 19(2) : 235~241.
- Mao Jingwen, Xie Guiqing, Guo Chunli, Yuan Shunda, Cheng Yanbo and Chen Yuchuan. 2008 #. Spatial temporal distribution of Mesozoic ore deposits in South China and their metallogenetic settings. *Geological Journal of China Universities*, 14(4) : 510 ~ 526 .
- Mao Jingwen, Xie Guiqing, Li Xiaofeng, Zhang Changqing and Mei Yanxiong. 2004&. Mesozoic large scale mineralization and multiple lithospheric extension in South China. *Earth Science Frontiers*, 11 (1) : 45~55 .
- Melcher F, Graupner T, Gabler HE, Sitnikova M, Henjes Kunst F, Oberthür T, Gerdes A and Dewaele S. 2015. Tantalum (niobium—tin) mineralisation in African pegmatites and rare metal granites: Constraints from Ta—Nb oxide mineralogy, geochemistry and U-Pb geochronology. *Ore Geology Reviews*, 64:667 ~ 719.
- Ou Guangxi, Chen Anfu, Cui Jianyong, Xu Yinhan, Wang Chunhua, Xu Yan. 2000#. Uranium mineralization patterns of hydrocarbons in granitic uranium deposits. *China Nuclear Science and Technology Report*, 577~593.
- Qin Laiyong, Xu Qinghong, Wei Keli, Shi Xiaoming, Yu Yangxian. 2012 #. Characterization of hydrocarbon components and their mineralization indications in the Danchi tin—polymetallic metallogenic belt, Guangxi. *Mineral Deposit Geology*, 31(1) : 111 ~ 118. .
- Lu Huanzhang. 2003#. Ore forming fluids in recent ocean ridge sea floor mineralization; samples from 21°N, Pacific Ocean. *Acta Petrologica Sinica*, 19(2) : 235~241.
- Shi Jiyang, Wang Daode, Xiang MingJu. 1992&. A Preliminary study on soluble organic matter in Ningqiang carbonaceous meteorite. *Geochimica*, (1) : 34~40.
- Shui Tao, Xu Butai, Liang Ruhua and Qiu Yushuang. 1986&. Shaoxing—Jiangshan ancient collision orogen. *Chinese Science Bulletin*, 31 (6) : 444 ~ 448 .
- Song Xiyan, Hou Zengqian, Wang Yunliang, Zhang Chengjiang, Cao Zhimin, Li Y G. 2002. The mantle plume features of Emeishan basalts. *J. mineral. Petrol.*, 22(4) : 27~32.
- Taylor I R and Wall V J. 1992. The behavior of tin in granitoid magmas. *Economic Geology*, 87(2) : 403 ~ 420.
- Wang Yingchao, Jin Yongbin, Shui Leilei, Huang Heting, Cheng Zixiang, Wang Changjiang. 2013#. The kinetic study of pyrolysis of high purity gases ethane and propane. *Fault – Block Oil & Gas Field*, 20(3)311~315.
- Xu Jifeng, Wang Yuejun. 2001&. A discussion on some problems concerning the study of the Emeishan Basalts. *Acta Petrologica Mineralogica*, 20(9) : 239~246.
- Xu Qinghong, Chen Yuanrong, Jia Guoxiang, Li Xiaofeng, Li Houmin and Liu Yaohui. 2007&. Characteristics of hydrocarbon components in the Xiadian gold deposit, Shandong, and mantle-derived fluid mineralization. *Acta Petrologica Sinica*, 23(10) : 2639~2646.
- Xu Qinghong, Chen Yuanrong, Jia Guoxiang, Li Xiaofeng, Li Houmin and Zhang Xueliang. 2007&. Application of hydrocarbons in metallogenetic and mineral resource exploration research. *Acta Petrologica Sinica*, 23(10) : 2623~2638. .
- Xu Qinghong, Chen Yuanrong, Mao Jingwen, Li Xiaofeng, Li Houmin. 2005&. Application for hydrocarbon in prognosis buried deposits and implication for genesis. *Geological Review*, 51(5) : 583~590.
- XU Qinghong. 2007&. Study on the relationship between hydrocarbon components and metal mineralization in fluids and their prospecting: Check the application. Tutor: Mao Jingwen. Beijing: Ph. D. dissertation of China University of Geosciences (Beijing).
- Zhang Ling, Liang Lei. 2018&. Genesis of pegmatite and aplite: rare metal granite study of Limu in Guangxi. *Journal of Guilin University of Technology*. 38(2) : 175~188.
- Zhang Zhaochong, Dong Shuyun. 2007&. Were large igneous provinces caused by mantle plumes? *Geoscience*, 21(2) : 247~254. .

- Zhang Zhaochong, Wang Fusheng, Hao Yanli. 2005&. Picrites from the Emeishan large igneous province: Evidence for the mantle plume activity, *Bulletin of mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 24 (1) : 17~22.
- Zhao Yan. 2018&. Effects of Volcanic Compounds on Hydrocarbon Generation of Hydrocarbon Source Rocks. Tutor: Liu Chiyang. Ph.

- D. Thesis of Northwestern University.
- Zhong Yulong. 2021&. The Origin and Source Exploration of Hydrocarbon Gas in Limu Granite. Tutor: Xu Qinghong. Guilin, Guangxi: Master's Thesis of Guilin University of Technology.
- Zhou Ximin. 2003&. Some thoughts on granite research in South China. *Geological Journal of China Universities*, 9(4):556~565.

## Geochemical marks of hydrocarbon gases for enrichment and mineralization of rare metal granites

### ——A case study on Limu tin—polymetallic deposit, Guangxi

LI Bo<sup>1</sup>, XU Qinghong<sup>1, 2</sup>, CHEN Yuanrong<sup>1, 2</sup>, LI Xuebiao<sup>3</sup>, LI Jiacao<sup>3</sup>, QI Jinjie<sup>1</sup>

1) *Guilin University of Technology, Guilin 541004, Guangxi China*;

2) *Guangxi Key Laboratory of Exploration for Hidden Ore Deposits, Guilin, Guangxi, 541004*;

3) *China Nonferrous Metals (Guilin) Geology and Mining Co., Ltd, Guilin, Guangxi, 541004*

**Abstract:** Hydrocarbon gas was widely distributed in nature and had complex causes and sources. And the hydrocarbon gas can present the change of macroscopic and microscopic characteristics in different conditions of geological environment. According to that, the research of hydrocarbon gas should not be confined to the traditional energy minerals such as petroleum, natural gas, but need to promote to more other research areas. Based on the standardization of hydrocarbon gases in picrite, centering on the tin polymetallic deposit in Limu, Guangxi, this paper focused on the study of the macroscopic characteristics and microscopic laws of hydrocarbon gases in granite, orebody and surface soil at different periods of the mining area. Through research and comparison, this paper revealed the characteristics and variation rules of hydrocarbon gases in granites and different types of ores at different stages, and found out the fact that the maturity of hydrocarbon gases, which was influenced by mineralization, increased and migrated upward through tectonic fissures and was absorbed by the surface soil, which formed anomalies. The intrinsic genetic relationship and spatial correspondence between deep concealed ore body and soil hydrocarbon gas anomaly were clarified, and the characteristic indexes and parameters of hydrocarbon gas for judging the enrichment and mineralization of rare metal granite were established. The results showed that the research idea and method of taking the characteristics of hydrocarbon gas as the geochemical indicator for judging the enrichment and mineralization of rare metal granite was correct and feasible. And it would have a positive impact on the further development of hydrocarbon gas research and application in the future.

**Keywords** Rare metal deposits; Hydrocarbon gas; Limu tin deposit; Granite; Geochemical marker

**Acknowledgements:** In the process of preparing the paper, the reviewers and researcher Zhang Yuxu and editor Gao Zuoyu provided valuable comments, Professor Xu Qinghong of Guilin University of Technology did a lot of touch-up work on the revised manuscript, and the preliminary work of the subject was strongly assisted by graduate student Zhong Yulong, we would like to express our sincere thanks!

**First author:** LI Bo, born in 1996, M. S. , is majoring in geochemistry; Email:lino12138@163. com

**Corresponding author** XU Qinghong, born in 1970, is a professorial senior engineer and master's supervisor, mainly engaged in mineral, rock and mineral deposit science and geochemistry; Email: 529662789@qq. com

**Manuscript received on:** 2022-09-24; **Accepted on:** 2023-01-29; **Published online on:** 2023-02-20

**Doi:** 10.16509/j.georeview.2023.02.015

**Edited by:** ZHANG Yuxu

