

DOI: 10.11720/wtyht.2014.3.22

周余国,高启芝,王玉朝,等.痕量金野外快速测试方法的系统改进[J].物探与化探,2014,38(3):539-543.http://doi.org/10.11720/wtyht.2014.3.22

Zhou Yuguang, Gao Qizhi, Wang Yuchao, et al. Systematical improvements of trace gold field rapid determination method[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2014, 38(4): 539-543. http://doi.org/10.11720/wtyht.2014.3.22

痕量金野外快速测试方法的系统改进

周余国^{1,2}, 高启芝³, 王玉朝^{1,2,4}, 周坤⁵

(1. 云南大学 资源环境与地球科学学院, 云南 昆明 650091; 2. 云南省地理研究所, 云南 昆明 650091; 3. 云南省地质矿产开发局 地球物理地球化学勘查队, 云南 昆明 652100; 4. 中南大学 地球科学与信息物理学院, 湖南 长沙 410083; 5. 云南省地调局区调所, 云南 昆明 650200)

摘要: 以多年逾万件不同金矿区、金矿普查区不同级次含量样品的野外分析测试为依据, 提出了对痕量金野外快速测试方法的系统改进, 提高了原分析方法和效率, 减省了不必要的操作流程, 改装了部分设备, 使其更易采购和便于携带, 在降低劳动强度的同时也不降低分析的精密度和准确度。根据切乔特公式, 结合对(超)微细粒金矿的认识提出了针对不同工作目的, 痕量金野外快速测试称样的解决方案, 既可分析痕量金, 也可对目标金矿区作出快速准确的圈定, 进而现场指导金矿的勘查开发。

关键词: 地球化学勘查; 痕量金; 快速测试; 方法改进

中图分类号: P632 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-8918(2014)03-0539-05

勘查地球化学方法技术的不断创新完善和在全国范围的推广应用, 是地质找矿领域的一场革命。金矿勘查的丰硕成果, 广大地质地球化学工作者付出了艰辛劳动, 也得益于痕量金分析技术的突破。我国自 1978 年开展区域化探全国扫面计划以来, 80% 以上的新矿点都是根据化探提供的线索找到的, 投入资金 10 亿元, 仅金矿的潜在价值就达 2 000 亿元^[1]。

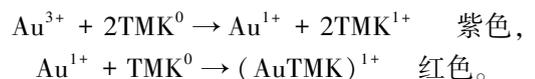
原地矿部地矿司于 1986 年组织了痕量金野外快速测试方法(以下简称快金分析)的科技攻关^[2], 其检出限可达 4×10^{-9} , 居于国内外先进水平, 这一点石成金之术是金矿地质地球化学工作者的第三只眼, 曾广泛应用于金异常区的地质找矿和金矿区采矿过程中的入矿品位监测等方面, 为缩短工作周期和提高工作效率起到了重要作用, 产生了很好的经济效益。近年来矿业经济的快速发展, 具有一定规模的矿山大都配备了石墨炉原子吸收仪器分析方法, 而在地勘单位, 曾经被广泛推广的快金分析方法因配备的试剂和设备多而杂, 操作的流程稍显繁琐, 加之对该方法的应用不够娴熟, 所以被弃而不用。

如何使快金分析在不影响分析精密度和准确度

的前提下, 变得更简单、更易于携带和更有效率, 亦即解决“准、快、简”的问题, 是所有金矿地质地球化学工作者普遍关心的问题。20 多年来, 笔者对快金分析做了大量的工作, 培养了多名快金分析的操作能手, 在很多金矿普查区、金矿区对不同含量级别的样品累计分析逾万件, 对原快金分析试剂和设备的配制、操作流程等进行了系统的改进。为了保持方法的完整性, 也为节省篇幅, 重点介绍改进后的快金分析方法。

1 方法原理

采用王水加热溶矿, 聚氨基甲酸泡沫塑料(简称泡塑)富集, 灰化除汞, 加掩蔽剂除砷、铋、铊等干扰元素, 再以小泡塑富集, 滴加硫代米氏酮(TMK)显色, 借此进行比色, 其反应:



2 主要试剂与设备

(1) 1 : 1 王水: 3HCl : 1HNO₃ : 4H₂O (体积比), 直接罐入带刻度的塑料水杯(1 000~1 500 mL

为宜)。

(2) 20% 塑瓶装尿素溶液 100 mL。

(3) 塑瓶装缓冲溶液: (pH=3~4), 称 NaH_2PO_4 20 g 溶于近 100 mL 水中, 溶解后滴加 H_3PO_4 调节 pH 为 3~4。

(4) 塑瓶装 EDTA 二钠过饱和溶液 200 mL (不需称量)。

(5) 深色塑瓶装硫代米氏酮 (TMK) 显色剂储备液: 0.05 g 左右 TMK 溶于 100 mL 无水乙醇中 (不需称量, TMK 应过饱和, 否则时间一长会氧化失效), 用黑塑料袋包裹, 避光保存。工作液: 大致按 1:9 的比例吸取储备液用无水乙醇稀释摇匀, 肉眼观察, TMK 颜色明显变浅, 滴于小泡塑上风干后 TMK 颜色不影响比色即可, 现配现用。

(6) 塑瓶装 5% HCl 1 000 mL (加 H_2O_2 1 mL)。

(7) 塑瓶装 40% HCl 100 mL。

(8) 聚氨基甲酸泡沫塑料大方块: 1 cm×1 cm×1 cm, 小方块: 0.4 cm×0.4 cm×0.2 cm, 水洗后水中煮沸 10 min 备用。

(9) 野外快金分析箱: 玻璃奶瓶 (100 mL), 铝板水浴箱 (装奶瓶 50 个左右), 10 mL 瓷坩锅、量筒、烧杯、试管、定量加液器 (医用 50 mL、10 mL 塑料针筒)、坩锅钳, 不锈钢镊子、洗耳球、简易天平、比色盘、塑料瓶、汽化炉等。

(10) 含量为 $(1, 2) \times 10^{-6}$ 金标样各 1 瓶 (200~500 g)。

3 操作流程

(1) 称 10 g 样品和含量为 1×10^{-6} 金标样 0.5 g、1 g 于 100 mL 玻璃奶瓶中, 痕量金分析一般不用 2 g/t 金标样。

(2) 用 50 mL 医用塑料针筒加 1:1 王水 20 mL (+), 加盖, 摇匀。

(3) 放入铝板水浴箱中加热 1 h, 取下冷却, 启盖。

(4) 加水至 70~80 mL。

(5) 加大泡塑一块, 轻微振荡 20~30 min (只要水不溢出可不加盖), 取出泡塑, 冲洗拧干。

(6) 用滤纸 (普通滤纸即可) 包好泡塑放入 10 mL 瓷坩锅中。

(7) 置于网状汽化炉 (煤油炉温度低, 且加热不均匀, 电炉需考虑恒温和供电条件且有安全隐患) 上直接灰化 (取消加 A 试剂 (即无水乙醇), 既减少野外药品携带, 也使瓷坩锅在受热过程中减少炸裂, 同时减少了不必要的操作, 加快了分析进程)。

(8) 在灰化过后的瓷坩锅中加入 1 mL 40% HCl, 3 滴 H_2O_2 , 置瓷坩锅于铝板浴箱中蒸 10 min, 加 5% HCl 3 mL (用 10 mL 塑料针筒, 每筒可加 3 个样品), 加 EDTA 二钠过饱和溶液一小塑料勺 (经反复试验多加掩蔽剂并不影响金的显色反应, 故改为加掩蔽剂一小塑料勺 (8 滴以上), 加快了分析进程)。

(9) 加小泡塑一块, 轻晃 15 min, 取出泡塑, 冲洗干净, 拧干。

(10) 将泡塑浸一下尿素溶液, 拧干, 再浸一下缓冲溶液, 拧干。

(11) 置小泡塑于比色板上, 均匀滴加 TMK 工作液 3~5 滴, 5 min 后将分析样品与金标样同时比色, TMK 可多次滴加, 肉眼即可清晰分辨样品含量的高低。例如样品色与 1 g 含量为 1×10^{-6} 的样品同色时, 该样品的金含量即为 $1000/10 = 100 \times 10^{-9}$, 与 0.5 g 含量为 1×10^{-6} 的样品同色时, 该样品的金含量即为 $1000/(10/0.5) = 50 \times 10^{-9}$, 依此类推。对高含量样品可直接称取 1~2 g 样品与金标样一同分析, 一步到位读出 0.5~2.5 g/t 样品, 特高含量样品处理方法与原方法同。

4 快金分析系统改进

上述试剂与设备及操作流程主要改动如下。

(1) 试剂药品尽量用塑料瓶装, 以免运输途中挤压破碎。

(2) 专用聚碳酸酯溶矿瓶改为普通玻璃奶瓶, 成本仅 2.00 元/个, 且随处可购买。

(3) 镀锌板水浴箱改为铝板浴箱, 大大提升了浴箱的防腐蚀能力和使用寿命。

(4) 20 mL 瓷坩锅改为 10 mL 瓷坩锅, 节省了灰化时间。

(5) 定量加液器改用医用塑料针筒, 提高了工作效率。

(6) 改煤油炉为网状汽化炉, 市场上已经无煤油炉销售。

(7) 取消了不必要的操作流程, 如加 A 试剂等。

(8) 取消了金标准溶液, 而直接用金标样替代, 更易于携带, 也大大减少了工作流程。

(9) 减少了称量工作, 除尿素溶液和缓冲溶液要求精准外, 其他的试剂只要掌握一个度即可。

5 方法讨论及应注意问题

(1) 系统改进后, 本方法不影响分析精密度和准确度。

(2)将金标准溶液改为金标样,使金标样与分析样品完全处于同一操作流程,二者更具可比性。金标样最好用干扰元素少且含量低的样品,如微细浸染型金矿区高度氧化的黏土质金矿样品作为金标样,经反复分析,重现性极好,只须研磨至 200 目以下经正规化实验室化学光谱分析标定后即可用作金标样,而干扰元素多、含量高且金粒稍粗的样品作金标样则重现性相对较差,所以多金属矿区的样品、氧化程度不够的样品不宜用作金标样。

(3)根据切乔特经验公式^[3]

$$Q = kd^2,$$

式中: Q 为样品的最低可靠重量(g), d 为样品中最大颗粒直径(mm), k 为根据岩矿样品特性确定的缩分系数,在已知的(超)微细粒型金异常区开展工作时,当取 $k=0.05$, d 分别取 0.42 mm(40 目)和 0.25 mm(60 目)时,则 Q 分别为 9 g 和 3 g。研究表明,相当多的(超)微细粒型金矿,金粒直径小于 1 μm ,甚至在电子探针下也不可见^[4],所以 k 的取值可远小于 0.05,如 k 取 0.01, d 与上同,则 Q 分别为 1.8 g 和 0.6 g。一般可参照如下标准取样:水系沉积物加密样品, Q 取 10 g;土壤测量样品, Q 取 5 g;矿区矿体圈定, Q 取 1~2 g。统一过 60 目筛或 40 目筛即可满足要求,如此,既不用担心样品代表性不够而在找矿阶段漏掉金异常信息,也可一步到位对目标金矿区作出快速准确的圈定和评价,亦即既可用快金分析测试痕量金现场指导找矿,也可用该法现场分析高含量样品,从而对地质勘查或矿山开发提供现场指导。经反复检验,无论是低含量样品还是高含量样品都达到了很高的分析精度。对金粒度稍粗大的样品,原则上应加大 Q 值,砂金矿区不宜采用此法分析。

(4)在已知矿区工作时,必须使用一次性样品袋,溶矿瓶必须用玻璃奶瓶,如用塑料奶瓶,有可能造成污染而致误判,以增大无效工作量。

(5)分析过程中要求通风良好,在灰化时应保持火力旺盛(炉温 600 $^{\circ}\text{C}$ 左右为宜),应避免风将灰化残渣吹散。

(6)含碳酸盐样品加酸溶矿时应缓慢多次加入,以免反应气泡将样品带出瓶外。

实践表明,经系统改进后的方法,较好地实现了“准、快、简”的结合。在样品比较干燥的情况下,一人一天可轻松分析 40 件样品,如样品已经磨好,则可分析 80 件样品,较原方法降低了劳动强度,提高了工作效率。

6 应用实例

笔者曾长期在滇黔桂金三角地区开展金矿勘查开发工作,利用 1:20 万区域化探资料确定目标区后,应用该方法在很短时间内先后在滇东南地区发现丘北县牛角山金矿、丘北县树皮金矿、富宁县郎恒金矿、西畴县曼龙沟金矿、广西平果县巴房金矿等一系列微细浸染型金矿。

众所周知,金的地壳克拉克值约 2×10^{-9} ,而该方法检出限 4×10^{-9} ,加之微细浸染型金矿金的超微细特征,应用此法现场分析地球化学样品时重现性非常好,这与目前室内广泛引用的石墨炉原子吸收分析法具有很强的可比性,而当前国内外商家所推销的野外便携式手提式元素分析仪,其对金的检出限远达不到发现异常的目的。所以对于一个目标工作区,根据以金找金的原则,在现场即可圈定金异常而不需送室内化验。根据现场圈定的金异常通过减少地球化学样品的称量(一般 1~2 g)即可一次性检测出金的边界品位附近的样品(对高含量样品通过缩分的方法进一步确定其品位),进而在现场圈定金矿(化)体。所以这一方法也可广泛应用于金矿山的开发现场和对金矿矿权的野外考察工作中。

滇东南曼龙沟金矿的勘查开发史就是一部快金分析的系统改进史。从 1997 年开始异常查证就直接使用该方法追索异常、圈定矿体^[5]。矿山开发阶段,也依靠该方法对矿山入选品位进行现场监控。至 2005 年矿山转让之前,累计化验样品近万件,所有样品都是用该方法化验的,偶尔将野外分析结果含量为 1×10^{-6} 左右的样品与云南省地矿局第二地质大队化验室正规分析测试单位分析成果进行对比,相对误差均在 50%以内。笔者的系统改进方案大都在该矿山完成并经过反复试验。

图 1 是笔者 2010 年在广西平果县同老地区巴房金矿普查工作中所拍摄的一次现场快速金分析样品的照片,由照片可以清楚地看出(前 45 个样品取自已知金异常区,后两个样品分别为含量为 $(1,2) \times 10^{-6}$ 的标样),在称样重量相同的情况下,通过目视比色即可比较精准地读出每一个样品的金含量,如称样重量不同,则将所读结果除以未知样与标样重量之比,即可得出未知样品的金含量。

图 2 是野外圈定金矿化体后送有色金属桂林矿产地质测试中心(甲级资质)室内分析结果,正因为现场已经圈出了金矿(化)体,所以室内送样仅只是针对性送了几条短剖面样品,与野外快金分析成果完全一致。

7 结语

快金分析方法的系统改进,是笔者 20 多年来在金矿勘查开发工作中对痕量金野外快速测试方法的经验总结。改进后的快金分析所要求的实验条件简单,更易于携带和更有效率,但不影响金的分析精度,亦即解决了“准、快、简”的问题,通过加减称样重量,可使快金分析达到近似定量水平,利于金矿地质工作者在金矿勘查开发、矿业权考察过程中现场快速做出精准的判断。

一直以来金矿的勘查始终是固体矿产勘查的热点,要实现金矿勘查的快速突破,仅靠地质锤、罗盘、放大镜是不够的,靠黄铁矿化、硅化等蚀变矿化的肉

眼判断是否含金是很不准确的,愿本文对我国金矿地质地球化学工作者有所裨益。

参考文献:

- [1] 栗原.谢学锦——我国勘查地球化学奠基人[DB/OL].<http://www.cctv.com/science/20030822/100247.shtml>.
- [2] 全国金矿地质工作领导小组办公室,.痕量金野外快速测试方法[S].地质矿产部地矿司,1986:1-14.
- [3] 地质矿产部直属单位管理局.黄金开发手册[M].北京:地质出版社,1993:226-231.
- [4] 刘继顺,周余国,韩海涛,等.滇东南底圩金矿地质特征及找矿预测[J].吉林大学学报:地球科学版,2007,37(4):652-658.
- [5] 周余国,刘德利,刘继顺.滇东南曼龙沟金矿地质地球化学特征[J].地学前缘,2005,12(4):534.

Systematical improvements of trace gold field rapid determination method

Zhou Yuguo^{1,2}, Gao Qizhi³, Wang Yuchao^{1,2,4}, Zhou Kun⁵

(1.School of resource-environment and geoscience, Yunnan University, Kunming 650091, China; 2.Yunnan Institute of geography, Kunming 650091, China; 3.Geophysical and geochemical exploration party, Yunnan Bureau of Geology and Mineral Resource, Kunming 652100, China; 4.School of geoscience and info-physics, central South University, Changsha 410083; 5.Institute of Regional Geology survey, Yunnan Bureau of Geological Survey, Kunming 650200, China)

Abstract: Based on analysis experience for several years of more than 10 000 samples with various content of gold from different gold deposits or gold survey areas, this paper brings forward systematical improvements of trace gold field rapid determination method, involved less operation processes, available and portable devises, by which, high speed and efficiency can be obtained without loss of precision and accuracy. According to Qeqott formula, combined with acquaintance of (super-) micro-fine gold deposits, proposes a solution to sample wight of trace gold field rapid determination, thus, the field rapid determination method can be applied to trace gold as well as exploration and development of target deposit.

Key words: geochemcail exploration; trace gold; rapid determination; Improvement of method

作者简介: 周余国(1967-),男,云南镇雄人,博士,物化探高级工程师,地质学副教授,长期从事金矿勘查开发、科研工作。Email:yngoldman@163.com。