

地球气测量的若干问题

卢荫麻 白金峰

摘 要 从分析测试的角度,就影响地球气测量新技术推广应用的原因进行了讨论。认为集气材料的纯度和分析测试中使用试剂的纯度,以及在野外采气作业与室内分析时可能引起的污染是影响这一技术推广的关键所在。

关键词 地球气测量;金属活动态测量;聚氨酯泡沫塑料;活性炭纤维布;醋酸酯棉

SOME PROBLEMS CONCERNING THE EARTH GAS MEASUREMENT

Lu Yinxiu, Bai Jinfeng

(Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Langfang 065000)

Abstract From the angle of analysis and test, this paper deals with the factors affecting the popularization and application of the new technique of earth gas measurement. The authors hold that the gas-collecting materials, the purity of the reagents used for the analysis and test, and the probable contamination in the popularization of this technique.

Key words earth gas measurement; metallic active state measurement; polyaminoester foamed plastic; active carbon fiber cloth; ester acetate cotton

地球气测量〔1~6〕、金属元素活动态测量〔7〕、酶提取〔3〕等方法技术,堪称近年来国际勘查地球化学界的热点〔8〕。有舆论认为,地球气测量法仍处于试验性阶段,远未达到实际应用的水平。此说不无道理,原因是多方面的,几乎涉及到地球气测量工作中的全过程:无论是野外采气还是集气材料的室内加工、元素分析等均存在许多有待探索、规范的问题。近10 a来,笔者有幸以分析家的身份参加过多项有关地球气测量、金属元素活动态测量法等的研究课题,主持了国家攀登计划B85-34-07-06专题“地球气测量、相态、痕量相态分析方法和技术的研究”的研究工作,制定了1套行之有效的元素测定方法,分析了5 000多件样品(地球气捕集材料)中金、银、铜、铅、锌、钴、镍、锰等8种以上痕量、超痕量元素,以及4 500多件金属元素活动态测量样品中4个以上相态和9种以上痕量、超痕量元素,累计提供10多万个分析数据,为化探工作者提供了十分有用的找矿信息。作者在实践中逐渐认识到,影响地球气测量进一步推广应用的重要原因不在方法的本身。地球气中携带有痕量元素已是客观存在的事实,早期的汞气测量和现今的地球气捕集材料中金、银等多种痕量元素的测定结果均无可辩驳地说明,在地壳内部上升的气流中确实携带有许多痕量元素,因而在隐伏矿

体的上方肯定会留下踪迹。童纯菡教授等通过实验，进一步证实了地气纳米物质的存在〔9, 10〕。在进一步查清机理的同时，应当怎样捕获地球气中的这些元素并在排除干扰的条件下准确获得找矿元素信息，才是亟待解决并加以规范的课题。本文拟从分析测试角度，讨论地球气测量中的若干关键问题。

1 地球气测量现状

80年代中期，瑞典Boliden Mineral公司研制并使用地气探测技术后，迅即在美国、前苏联、北欧、中国等许多国家和地区应用并得到进一步发展。早在1988年，伍宗华推崇此项技术是“一种革命性的新找矿方法”〔11〕，吴传璧也以“一种寻找隐伏矿的新技术”为题撰文向我国化探界介绍〔12〕。10 a过去，此项技术在我国的应用状况深为广大化探工作者所关注，目前有4个以上的研究组在从事这方面的研究。国内外研究者采集地气的原理和方法大同小异，但所用捕集材料和分析方法等不尽相同。如瑞典Boliden Mineral公司使用聚苯乙烯薄膜作捕集材料；前苏联则使用活性炭纤维布；我国所使用的捕集材料大致有聚氨酯泡沫塑料、充活性炭的聚氨酯泡沫塑料、醋酸酯棉(香烟过滤嘴)，而以聚氨酯泡沫塑料最为常用。

2 地球气测量的关键

2.1 地气捕集材料及其预处理和痕量元素的测定

地球气测量大致包括野外采气、室内分析2个各自独立而又密不可分的阶段。化探工作者根据研究工作需要制成采气装置中影响最大的捕集材料，这些购自商店的捕集材料均由工厂规模化生产，其原料中主要元素和杂质元素含量很高。以聚氨酯泡沫塑料为例，由于生产厂家及所用原料和预处理方法不同，故痕量、超痕量元素的本底值差异甚大，特别是待测元素的含量相差高达十几倍，这就给分析结果的精度乃至真实性带来极大的影响。表1列出我国生产的20多种聚氨酯泡沫塑料中元素的含量〔13〕，从中不难看出：Cu，Pb，Ni，Fe，Mn等元素的质量分数大约在 $10^{-5} \sim 10^{-7}$ 范围，比在背景地区收集到的地球气中元素的还高，如不对所用材料进行优选并在使用前进行必要的纯化处理，必将严重影响分析结果的可靠性和真实性。表2列出随机抽取的经过处理的20个相同泡沫塑料(北京泡沫塑料厂产品)中痕量元素的含量，从中不难看出，经高纯酸处理后，一些与找矿有关的元素的含量均下降1~2个数量级，这与在背景地区采气时捕集材料所获得的痕量元素的含量相当，这无疑是十分有利的。但进一步纯化则很困难，这是由于泡沫塑料的吸附力很强，在用高纯酸进行纯化处理中易发生返吸现象(即吸附达到平衡后很难再解吸痕量元素)，唯一的办法是用高纯原料自行合成。我们正在进行这一工作，如获成功可使地球气测量法出现新的面貌。

表1 国产聚氨酯泡沫塑料密度、灰份及主要杂质元素含量

样号	生 产 厂 家	灰 份	密 度	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb
		%	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$w_B/10^{-6}$				
1	北京泡沫塑料厂	0.030	0.160	31.2	24.8	1.6	0.5	0.6

2	天津泡沫塑料厂	0.021	0.135	13.5	22.3	0.7	1.3	0.5
3	上海塑料制品厂	0.030	0.065	15.9	7.7	0.3	0.2	0.3
4	邯郸塑料八厂	0.036	0.201	11.1	43.8	2.0	0.6	14.1
5	邯郸树脂厂	0.035	2.12	31.8	80.6	10.6	6.4	4.2
6	阳泉泡沫塑料厂	0.030	0.121	14.2	15.5	0.6	0.6	0.5
7	呼和浩特泡沫塑料厂	0.017	0.224	7.4	37.6	2.5	0.2	0.4
8	牡丹江第一塑料厂	0.021	0.107	10.5	16.4	1.1	0.3	0.2
9	哈尔滨化工试剂厂	0.016	0.165	10.1	31.0	0.5	0.8	0.3
10	辽源第一塑料厂	0.020	0.201	33.2	21.7	1.2	1.0	10.0
11	大连第一塑料厂	0.030	1.07	9.6	33.2	1.0	5.4	1.1
12	辽阳庆阳泡沫塑料厂	0.030	0.068	6.5	10.3	1.1	0.7	0.3
13	南京金陵石化公司塑料厂	0.031	0.114	6.3	10.3	0.6	0.5	0.1
14	镇江塑料五厂	0.031	0.110	9.4	17.0	0.5	0.3	7.7
15	高淳化肥厂	0.035	5.88	52.9	252.8	17.6	5.9	5.9
16	高邮化肥厂	0.029	0.103	20.6	16.3	0.5	1.0	4.1
17	常州有机化工厂	0.031	2.81	39.3	146.1	14.0	28.1	5.6
18	吴县化肥厂	0.027	0.259	14.2	25.1	1.3	2.6	0.5
19	武汉葛店化学工业公司	0.032	1.32	15.8	54.1	6.6	4.0	2.6
20	武汉第五塑料厂	0.031	0.11	8.58	3.1	1.1	4.0	0.2
21	广州泡沫塑料厂	0.03	0.129	9.4	12.8	0.6	0.3	0.9
22	重庆朝阳化工厂	0.025	10.08	90.7	443.5	50.4	20.2	20.2
23	洛阳塑料公司	0.023	2.89	23.1	112.7	14.4	2.9	5.8

表2 预处理后聚氨酯泡沫塑料中主要痕量元素质量浓度

样 号	Au	Ag	Cu	Pb	Co	Ni
	$\rho_B/(10^{-9} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3})$					
1	0.1	0.2	56	56.7	3.6	30.8
2	0.1	0.2	55	67	3.6	23.1
3	0.1	0.2	56	71	5.5	38.5
4	0.1	0.1	61	67	3.6	30.8
5	0.1	0.2	56	70	5.5	23.1
6	0.2	0.2	54	67	5.5	23.1

7	0.1	0.2	61	56	4.5	15.4
8	0.1	0.2	55	43.3	5.5	23.1
9	0.1	0.2	52	46	5.5	15.4
10	0.1	0.2	59	53	5.5	15.4
11	0.2	0.2	55	57	3.6	15.4
12	0.1	0.2	56	57	5.0	23.1
13	0.1	0.2	54	70	7.2	15.4
14	0.1	0.1	56	63	5.0	11.6
15	0.1	0.2	61	55	7.0	15.4
16	0.1	0.1	56	56.7	7.0	23.1
17	0.1	0.2	59	41.7	5.0	15.4
18	0.2	0.2	66	40	7.2	15.4
19	0.1	0.2	65	63	7.2	15.4
20	0.1	0.2	59	63.7	6.4	15.4
平 均	0.12	0.19	57	58.2	5.4	20.2
R _{SD} /%	3.67	3.6	5.58	16.2	1.22	6.7

注：笔者用无火焰原子吸收法测定；质量浓度波动可能是由于未清洗净或是返吸所致；聚氨酯泡沫塑料样品体积1 cm³，质量约0.2 g

泡沫塑料预处理方法是：将市售的泡沫塑料加工成圆柱状小块(1 cm³，约0.2 g)，用去离子水漂去泥土和灰尘，挤干，浸泡在洗洁精(金鱼牌)中，不断揉挤并放置30 min以上，在水中漂净并挤干，在1%的王水中浸泡10 h以上(要充分揉挤使泡沫塑料充满溶液)，取出挤干，用去离子水洗至近中性(用广范pH试纸试验)，挤干，保存在洁净的容器中。操作中避免污染。

为了检出地球气捕集材料中的痕量、超痕量元素，国内外化探分析工作者几乎都在使用本国最先进的诸如质子激发荧光分析仪(瑞典)、中子活化(童纯菡、王学求)、原子吸收光谱(德国及笔者)等仪器。考虑到欲测元素的检出限及分析成本，笔者使用无火焰原子吸收光谱法也取得了令人鼓舞的成果。笔者认为，除金的测定需要采取特殊的措施外，银、铜、锌、铅、铁和锰、镍、钴等用原子吸收法测量完全满足要求。

北京泡沫塑料厂的产品，铜的质量分数达31 × 10⁻⁶，如用作地气法寻找铜矿时的捕集膜，需要格外慎重。辽阳庆阳泡沫塑料厂生产的泡沫塑料中铜、铅、铁等元素的含量均较低，如有可能应作为首选材料。试验表明，无论哪家工厂生产的泡沫塑料，如在使用前进行适当的纯化处理，可将含量较高的杂质降至最低量($w_{Cu} < 10^{-6}$; $w_{Fe} \leq 10^{-6}$)，金的质量浓度可降至0.1 × 10⁻⁹ g/cm³，银的质量浓度可小于5 × 10⁻⁹ g/cm³。

表3 活性炭纤维布中痕量元素质量分数(10⁻⁶)

元 素		Cu	Ni	Co	Pb	Au	Ag	Mn	Fe	Zn
测定值	1	5.50	2.62	1.09	0.95	0.030 6	0.277 6	9.35	603.3	31.2
	2	5.67	2.62	1.16	0.9	0.028 2	0.216 4	11.88	666.8	29.7
	3	5.96	2.88	1.27	0.89	0.044 1	0.208 9	14.67	546.1	29.7
	平 均	5.71	2.71	1.17	0.91	0.034 3	0.234 3	11.97	605.4	30.2

注：活性炭纤维布系江苏省南通市永通活性炭纤维有限公司产品，表列结果系笔者用无火焰原子吸收法测定

表4 醋酸棉(香烟过滤嘴)中主要痕量元素质量分数(10⁻⁶)

元 素		Ag	Au	Co	Cu	Ni	Pb	Zn
测定值	1	0.007 5	0.005 5	0.036 5	0.561	0.36	0.37	1.79
	2	0.007 5	0.006 5	0.042 2	0.452	0.32	0.33	1.78
	3	0.010	0.008 0	0.046 7	0.452	0.32	0.36	1.78
	7	0.010	0.007 0	0.051 1	0.529	0.36	0.34	1.83
	5	0.010	0.006 0	0.046 7	0.484	0.36	0.35	1.77
	平 均	0.009	0.006 8	0.044 6	0.496	0.344	0.35	1.79

注：系笔者分析结果；样品质量约0.2 g

由表1，3，4可知，无论是泡沫塑料、活性炭纤维布或醋酸酯棉，均含有无法容忍的杂质，如不预处理便使用,很难获得真实的数据。除中子活化法外，在用仪器测定前，均要对地气捕集材料进行处理(包括灼烧、用酸溶解等)。处理时由于使用酸等试剂，极易引入杂质(包括待测元素)，故要考虑所用试剂的纯度并在操作时尽可能避免污染。目前，我国最纯的一些试剂中杂质的含量(考虑到不同生产批次)一般在10⁻⁷~10⁻⁹。因此，在进行痕量、超痕量元素的测定时，无论是泡塑预处理或是分析中使用的试剂都必须是高纯级试剂且要严格控制使用量，否则将直接影响空白值测定的一致性和分析结果的可靠性。表5和表6分别列出我国纯度最高的由北京化学试剂研究所生产的盐酸、硝酸(高纯级，也称MOS酸)中杂质的含量。其中硝酸的质量较差，一些主要元素的质量分数为： $w_{Al} \leq 0.05 \times 10^{-6}$ ， $w_{As} \leq 0.01 \times 10^{-6}$ ， $w_{Cr} \leq 0.2 \times 10^{-6}$ ， $w_{Fe} \leq 0.2 \times 10^{-6}$ ， $w_{Mg} \leq 0.1 \times 10^{-6}$ ， $w_{Mn} \leq 0.02 \times 10^{-6}$ ， $w_{Pb} \leq 0.05 \times 10^{-6}$ ，有些元素未列出，使用时要格外小心。

表5 高纯盐酸18种杂质元素质量分数

元素	w(B)/%	元素	w(B)/%	元素	w(B)/%
Mg	≤ 0.000 004	Al	≤ 0.000 03	P	≤ 0.000 01

Ca	≤ 0.000 005	Ti	≤ 0.000 000 5	Cr	≤ 0.000 005
Mn	≤ 0.000 000 5	Fe	≤ 0.000 002	Co	≤ 0.000 000 5
Ni	≤ 0.000 005	Zn	≤ 0.000 003	Cu	≤ 0.000 005
As	≤ 0.000 000 75	Ag	≤ 0.000 005	Sn	≤ 0.000 005
Sb	≤ 0.000 005	Pb	≤ 0.000 000 5	Bi	≤ 0.000 005

据北京化学试剂研究所产品说明书

表6 高纯硝酸中18种杂质元素质量分数

元素	w(B)/%	元素	w(B)/%	元素	w(B)/%
Mg	≤ 0.000 004	Al	≤ 0.000 005	B	≤ 0.000 001
Ca	≤ 0.000 005	Ti	≤ 0.000 000 5	Cr	≤ 0.000 000 2
Mn	≤ 0.000 001	Fe	≤ 0.000 002	Co	≤ 0.000 000 5
Ni	≤ 0.000 000 5	Zn	≤ 0.000 002	Cu	≤ 0.000 000 5
As	≤ 0.000 003	Cd	≤ 0.000 002	P(磷酸盐)	≤ 0.000 02
Sb	≤ 0.000 002	Pb	≤ 0.000 002	Bi	≤ 0.000 000 5

据北京化学试剂研究所产品说明书

2.2 地球气(野外)采集

在野外集气作业中，存在许多造成假异常信息的因素。最突出的有如下几方面：
1.集气材料的影响。如前所述，无论何种材料，均要进行纯化处理，使本底值降至最小；2.在野外采气时，要注意土壤微尘的影响，现今流行的采气装置有静态(即放置1~2个月)或动态(利用抽气的方式进行)之分，前者易受气候变化或人为因素的影响(主要是集气装置的丢失或由于风、雨、雪冲刷周围土壤而引起的污染)；在动态集气中，虽也备有滤器，但孔径一般较大，土壤中微尘，尤其是超微细尘埃的影响往往很难避免。

2.3 分析测定前集气材料处理和测定精度

除中子活化法外，测定前均要将集气后的捕集材料破坏并使被捕集的元素转化为待测定的形式，通常用灰化法。为此，必须确保高温炉及盛放地气捕集材料的器皿洁净。室内分析要注意所用试剂的纯度，特别是试剂的加入量必须严格控制(表7~9)。此外，无论是野外采气或是室内分析时，均要严格避免裸手接触集气材料，因为操作员手上的皮肤、汗水中都有锌等多种痕量元素，稍有不慎极易造成污染，这也常常是测定结果不稳定的原因之一。由于在同一采气点(地点)不可能采得2个完全相同的样品，这就更增加了地气测量的难度。在规范操作下，于同一剖面上重复采气时，所反映的元素异常应该完全一致。实际工作中，由于野外采气和室内分析存在许多不易控制的因素，加上化探工作者和分析人员之间很少沟通，野外、室内工作的不规范，致使地球气测量方法至今不能很好推广应用。这里所说的元素测定限，是指送交分析的单位捕集材料中元素的绝对量，在达到表列值时可检出(特指泡塑作为捕集材料)；相对误差是指含量达到测定限的2倍时，2次重复测定的相对误差。由表7可知，本研究制

定的方法，可满足实际样品分析时检出银等7种以上痕量元素的要求(元素的测定限较异常下限通常至少低一个数量级)。

表7 地球气捕集材料中7种痕量元素的测定限

测定元素	Au	Ag	Cu	Pb	Zn	Fe	Mn
测定限/ng	0.1	2	5	5	5	10	5
相对误差/%	50	40	40	40	40	40	40

表8 地球气捕集材料中金测定精度(ng)

样 号	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	平 均	R _{SD} /%
T1	0.7	0.8	0.6	0.7	0.6	0.8	0.7	12.7
T2	0.4	0.3	0.3	0.5	0.4	0.4	0.4	18.1
T3	1.0	0.8	0.8	0.7	0.9	0.7	0.8	13.0
T4	0.3	0.4	0.3	0.4	0.4	0.5	0.4	18.1
T5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.2	20.5

表9 地球气捕集材料中铜测定精度(μg)

样 号	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	平 均	R _{SD} /%
S1	0.036	0.040	0.038	0.042	0.038	0.040	0.041	4.91
S2	0.074	0.070	0.070	0.072	0.068	0.072	0.071	2.30
S3	1.050	0.986	0.980	1.070	1.032	0.987	1.018	3.43
S4	0.126	0.128	0.132	0.134	0.130	0.135	0.131	2.43
S5	0.020	0.016	0.022	0.018	0.023	0.019	0.019	11.8

表8和表9列举了某地采集的地球气中金、铜等元素的测定限和多次测定的精度。表中第一次是指首次测定结果；第二次是指保存到下一次时的分析结果；余类推。分析中只要使石墨管(杯)的灵敏度保持基本不变，如：铜质量浓度100 ng/mL的工作液的吸光度为0.278，在其后的各个批次中均控制铜质量浓度100 ng/mL的工作液的吸光度在0.250～0.290范围内，则测定结果的精度可满足要求，所得结果也是可靠的。

3 结语

地球气测量方法技术，由于能够捕捉来自地下深部的“成矿物质”的信息而日益为国内外勘查地球化学家所重视，它已成为国际勘查地球化学的热点之一。10多年来的实践证明，这是一种很有发展前途的、尤其适于在厚覆盖区寻找隐伏盲矿体的新方法。由于地球气测量中的客观影响因素太多，给它的推广应用带来较大的困难。通过以上讨论可以清楚地看到，地球气测量的捕集材料和分析试剂的纯度直接关系到分析结果的真实性，从事有关研究的化探工作者和分析家均应保持清醒。事实上，以谢学

锦院士为首的研究组、以任天祥教授为首的研究组和以伍宗华教授为首的研究组经过多年的探索，在地球气测量的方法及应用研究方面均有许多成功的实例。尽管如此，仍常见业内、外人士流露出失望情绪。为使这一技术不断发展并推广应用，当务之急是组织精干的研究队伍，研制高纯的捕集材料和抗干扰的集气装置，在加强机理研究的同时，尽可能在不同的地球化学景观区、不同成矿类型的已知矿床，特别是在具有代表性的、国内外典型的大矿床上进行对比试验，不断总结出规律性的东西；要加强勘查地球化学家与分析家的密切合作，解决合成高纯度的地气捕集材料及分析测试中的难点。笔者认为，无须刻意追求使用或引进最先进的仪器，因为灵敏度的提高对检出待测元素和检出干扰元素是等同的，由于试剂不纯而造成的空白值，稍有不慎就可能以假乱真，更何况目前所拥有的设备完全能满足要求。此外，应努力攻关，合成或提纯高纯度的化学试剂。

在我国勘查地球化学发展的各个阶段，特别是中区域化探全国扫面的大规模实施中可以清楚地看到，勘查地球化学的进一步发展和深化，无一不是依靠分析技术的进一步发展所取得的。痕量金的测试方法的重大突破，从根本上改变了我国金矿化探的局面，这是最具说服力的例证。让更多经验丰富的分析家，以科研主力的身份参加勘查地球化学家从事的新方法、新技术的研究工作，在工作中真正发挥他们的创造才能，这不仅是地球气测量，而且应当是所有勘查地球化学新方法、新技术得以推广应用的重要保证。

*国家攀登计划B85-34-07-06专题部分研究成果

第一作者简介 卢荫麻，男，1940年出生。1982年研究生毕业，获工学硕士学位。物化探研究所教授级高级工程师，硕士生导师。已发表中英文论文30余篇（独著或第一作者），长期从事野外快速分析方法技术、原子吸收分析方法技术、地球气测量、金属元素活动态测量分析方法技术的研究工作。

作者单位：国土资源部地球物理地球化学勘查研究所，廊坊 065000

参考文献

- 1 谢学锦.矿产勘查的新战略.物探与化探, 1997(6)
- 2 王学求, 谢学锦, 卢荫麻.地气活动态提取技术的研制及其寻找隐伏矿上的初步试验.物探与化探, 1995, 19(6)
- 3 谢学锦.勘查地球化学的现状与未来展望.地质论评, 1996, 42(4)
- 4 王学求, 谢学锦.非传统金矿化探的理论与方法技术的研究.地质学报, 1996, 70(1)
- 5 刘应汉, 任天祥, 汪明启, 等.隐伏矿区地气测量试验及效果.有色金属矿产与勘查, 1995(6)
- 6 童纯菡, 梁兴中, 李巨初.地气测量研究及在东季金矿的试验.物探与化探, 1992(6)
- 7 王学求, 程志中.元素活动态测量技术的发展及其意义.国外地质勘探技术, 1996(2)
- 8 史长义, 张金华, 刘应汉, 等.地气测量在内蒙古老羊壕矿区的某些试验成果.物探与化探, 1997, 21(4)
- 9 童纯菡, 李巨初, 葛金全, 等.地气物质纳米微粒的实验观测及其意义.中国科学, 1998, 28(2)
- 10 伍宗华译.地气测量——一种革命性的新找矿方法.物化探译丛, 1988(1)
- 11 姜泽春.纳米粒级物质的地球化学活性.见: 中国矿物岩石地球化学研究进展.兰

州：兰州大学出版社，1994

12 吴传璧.地气测量——一种寻找隐伏矿的新技术.国外地质科技，1988

13 李占江，冯光星，宋磊，等.国产软质聚氨酯泡沫塑料杂质含量及分离富集金性能研究.见：金矿找矿测试方法与技术论文集.北京：地质出版社，1995，114

1995年5月24日收稿