

地气测量方法研究及应用

唐金荣, 杨忠芳, 汪明启, 刘艳青

(中国地质大学, 北京 100083)

摘 要: 通过对不同介质地气的空白、样品的各种对比分析,基本上可以肯定:含有一定浓度的高纯的液体捕集介质在一定程度上对地气样品的捕集是有效的,并具有元素含量本底低、易操作、分析过程简单等优点;不同介质对地气中不同元素的捕获能力有差异,王水对 Au、Ag、Cu、Zn 等元素的捕获能力要强于硝酸,泡塑对金元素的吸附也有一定的优势。因此,在今后的实际工作中,可根据具体矿床类型,选择合适的介质或 2 种介质配合使用。

关键词: 地气;捕集剂;测量方法;青海尕斯库勒

中图分类号: P632 文献标识码: A 文章编号: 1000-8918(2004)03-0193-06

上世纪 90 年代以来,覆盖区的地球化学勘查方法技术研究已逐渐成为各国地质找矿的热点,特别是金属气体测量研究先后在加拿大、瑞典、捷克、俄罗斯、德国、澳大利亚和中国等国开展^[1~8]。目前对地气中金属元素的存在形式、迁移机理,认识上还没有达成共识,在地气测量方法上也存在一些问题。

为了探讨地气样品的捕集介质对金属元素捕集能力、空白元素本底含量和室内分析方法技术对元素含量分析质量的影响,我们在捕集介质的选取上采用了液体酸溶液和固体泡塑 2 种介质,同时对王水和硝酸溶液也进行了对比试验。

1 实验方法和条件

(1) 酸溶液的配制:选用 18 兆超纯水作为介质,将高纯试剂硝酸和盐酸采用封闭亚沸蒸馏法提纯,然后配置成一定酸度的硝酸和王水溶液。

(2) 泡塑室内处理:先将聚氨酯泡沫塑料用一定酸度的王水浸泡 24 h,经蒸馏水多次洗涤,自然晾干,再用干净的塑料袋密闭待用。

(3) 野外工作方法:采用主动法测量,整个装置主要由螺旋取样钻、过滤器、捕获器和抽气泵组成。在每个孔深 40 cm 左右的采样点上,抽气 3 L(气流量为 1.5 L/min),3 个采样点组成 1 个分析样。

(4) 样品数据分析:液体样品直接在 POEMS III 等离子光谱仪和 ICP-AES 上测试,泡塑样品经过处理后在 POEMS ICP-MS 仪器上测定。

2 地气液体捕集剂仪器测试数据质量分析

2.1 纯水、空白与样品分析数据对比

在相同试验条件下,我们对青海尕斯库勒铜矿区硝酸液体地气样品与空白和纯水进行了金属元素含量分析,结果见图 1 所示(因篇幅所限,图中只给出部分结果)。从中可以看出以下几点。

(1) 纯水中绝大多数元素含量均在 ICP-MS 检出限之下,只有 Cr、Sr、Zn 可以检出,它们的含量分别为 0.007×10^{-9} 、 0.001×10^{-9} 和 0.075×10^{-9} ,远低于样品和空白中的含量。

(2) 对于 Au、Ag、As 等含量非常低的成矿元素,ICP-MS 分析精度不够,空白中检出的含量与样品中相应元素含量相当,尤其是 Au 和 As 在 2 个工区的含量范围均在检出限附近,样品中 Au 含量没有实际地质意义。

(3) 主要成矿元素和伴生元素 Cu、Zn、Co、Cr、Ni、Sr、Ba、Mn、Mo 在样品中的含量远高于空白中相应元素的含量,一般相差 2~5 倍。因此,地气样品中这些成矿和伴生元素的含量水平基本上可以指示地球化学异常。

2.2 不同测试单位分析结果对比

为了研究地气样品室内仪器分析的稳定性,以及和不同单位分析数据的可比性和系统误差,我们将尕斯库勒工区 500 线样品分别在中国地质大学壳幔体系组成、物质交换及动力学开放实验室和地质科学研究院国家地质实验测试中心进行了重复测试,

收稿日期:2003-09-10

基金项目:中国地质调查局资助项目(0600214014)

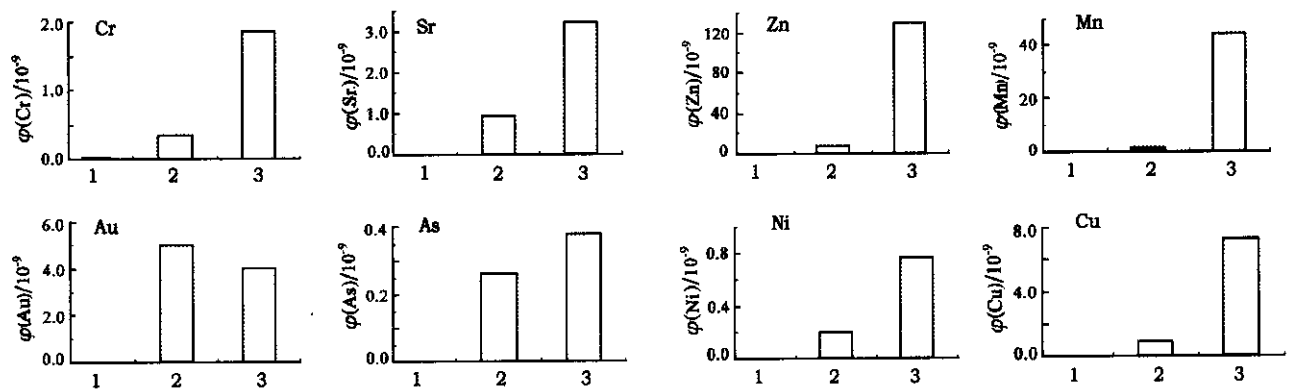


图1 液体地气捕集剂空白、样品与纯水中成矿与伴生元素含量对比

1—空白;2—样品;3—纯水 (分析单位:地质科学研究院国家地质实验测试中心。测试仪器:ICP-MS)

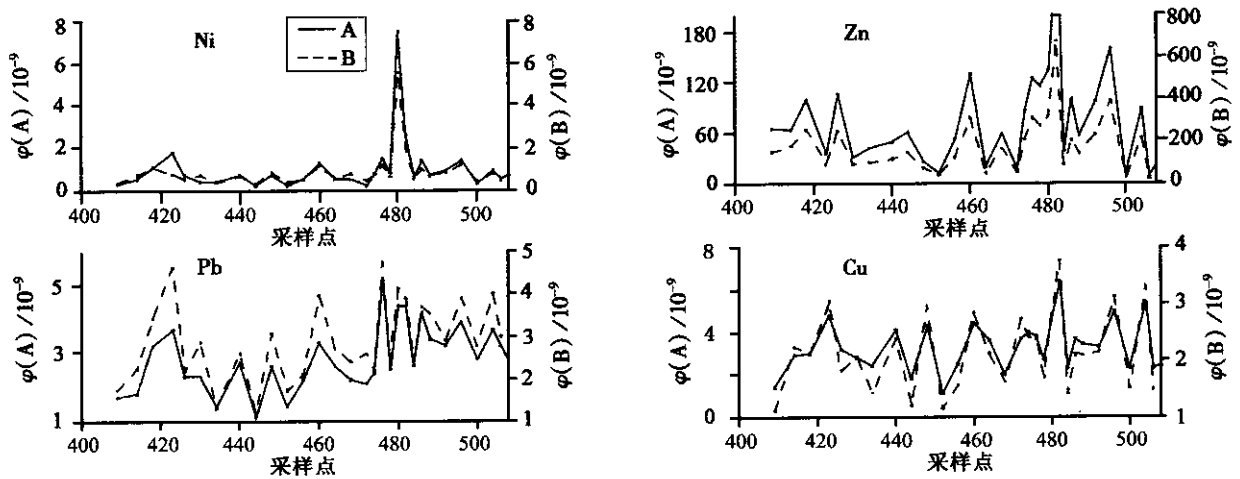


图2 地气样品不同测试单位 ICP-MS 分析数据对比

实线(A)——地质科学研究院测试所;虚线(B)——中国地质大学

表1 同一地气样品重复测定数据对比

元素	Q400/498				Q482/498				Q477/502				
	第一次	第二次	均值	误差值	第一次	第二次	均值	误差值	第一次	第二次	第三次	均值	误差值
Ag	1.578	1.331	1.4545	17%	1.071	1.311	1.191	20%	0.8596	0.5788	0.8598	0.7661	37%
As	0.4886	0.4341	0.46135	12%	0.4049	0.444	0.424	9%	0.3061	0.3088	0.3192	0.3114	4%
Au	0.0112	0.0038	0.0075	90%	0.001	0.0002	0.0006	130%	0.0003	0.0004	0.0003	0.00033	33%
Ba	6.467	6.066	6.267	6%	6.749	7.106	6.928	5%	4.216	4.294	4.179	4.23	2%
Co	0.2821	0.2649	0.2735	6%	0.236	0.2438	0.2399	3%	0.1257	0.1308	0.1287	0.1284	4%
Cr	1.777	1.657	1.717	7%	1.827	1.882	1.8545	3%	1.904	1.947	1.873	1.908	4%
Cu	3.424	3.179	3.015	8%	2.539	2.655	2.597	4%	1.867	1.88	1.796	1.8477	5%
Mn	13.01	12.14	12.575	7%	11.46	11.89	11.675	4%	5.737	5.838	5.664	5.7463	3%
Mo	0.1099	0.0959	0.1029	13%	0.0976	0.0933	0.0955	5%	0.0453	0.049	0.0378	0.044	25%
Ni	1.678	1.479	1.5785	13%	1.009	1.153	1.081	13%	0.6571	0.6303	0.5569	0.6148	16%
Pb	2.462	2.267	2.3645	8%	2.073	2.17	2.1215	5%	1.463	1.393	1.413	1.423	5%
Pd	0.0248	0.019	0.0219	26%	0.013	0.0126	0.0128	0%	0.0062	0.0088	0.0077	0.0076	37%
Sb	0.0602	0.0581	0.05915	4%	0.0681	0.0722	0.07	6%	0.0414	0.0426	0.0404	0.0415	7%
Se	0.3368	0.2869	0.31185	16%	0.2661	0.2262	0.246	16%	0.32	0.3049	0.3209	0.3153	5%
Sr	4.183	3.92	4.052	6%	2.485	2.599	2.542	4%	1.633	1.631	1.597	1.62	2%
Tl	0.0041	0.0026	0.00335	36%	0.0035	0.0045	0.004	25%	0.0018	0.0002	0.0001	0.0007	270%
V	0.7701	0.7022	0.73615	9%	0.7327	0.7359	0.7343	0%	0.4615	0.4643	0.4519	0.4592	3%
Zn	146	136.4	141.2	7%	54.06	56.85	55.46	5%	67.58	66.57	64.03	66.06	5%

误差值 = (最大值 - 最小值) / 均值; 单位: 10^{-9} ; 测试单位: 中国地质科学院测试所

结果见图 2。从中可以看出,不同测试单位给出的所有元素数据的变化趋势都是一样的,尤其是 Ni、Pb、V、Co 等元素的测试绝对值都是一样的, Mn、Cu、Cr、Zn 等元素的含量相差 1~4 倍,这可能是由于 2 家分析单位系统误差造成的,也和仪器本身的元素检出限不同有关系。

2.3 数据重现性分析

为了进一步研究 ICP-MS 对地气样品金属元素分析数据的稳定性和再现性,我们对 3 组样品在相同测试条件下进行了 2~3 次测定,结果见表 1。

由表 1 可以看出,地气样品中成矿元素和伴生元素的含量范围如果大于 ICP-MS 仪器分析的检出限,其数据的重现性还是非常好的。例如, Ba、Zn、Pb、Cu、Co、Cr、Mn、Sb、Sr、V 的误差值均在 10% 以下,用 ICP-MS 进行地气样品的分析是完全可以达到地球化学勘查要求的;但对有些元素,如 Au、Ag、Mo、Pd、Tl 等,则重复测定的误差值较大, Au 和 Tl 的误差值最大可分别达到 130%~270%。显然,对这几元素而言,由于样品中含量低,仪器的灵敏度和检出限均满足不了测试要求。因此,对这些低含量元素的分析测试,可以采取再次富集的方法,或开

发新的分析测试手段,如用无火焰原子吸收和 SIMS—二次离子质谱等。

3 不同捕集剂捕集效果对比

由于地气样品中不同元素的化学性质和存在状态不同,不同捕集剂对元素载体的捕集效果必然存在较大差异。为此,我们进行了不同捕集剂的对比实验研究。

3.1 泡塑和硝酸液体对比

3.1.1 泡塑空白和样品测试数据对比

对同一批处理过的泡塑样品进行了空白和实际样品分析数据对比研究,结果(图 3)表明,地气样品中大部分金属元素含量虽比空白中相应元素含量高,但相差不大,有些元素还低于空白值。

(1) 空白中 Zn 和 Cr 的本底含量均高出样品中的平均值(样品含量值/空白含量值分别为 0.83 和 0.78),且变化范围很大,空白的最大值与最小值分别相差 19.2 倍和 3.88 倍。

(2) 空白中金属元素的含量变化范围较大,尤其是 Mn、Ni、Pb、Zn 等元素,最大值与最小值可相差达 10 倍以上。因此,对于上述元素而言,空白中的

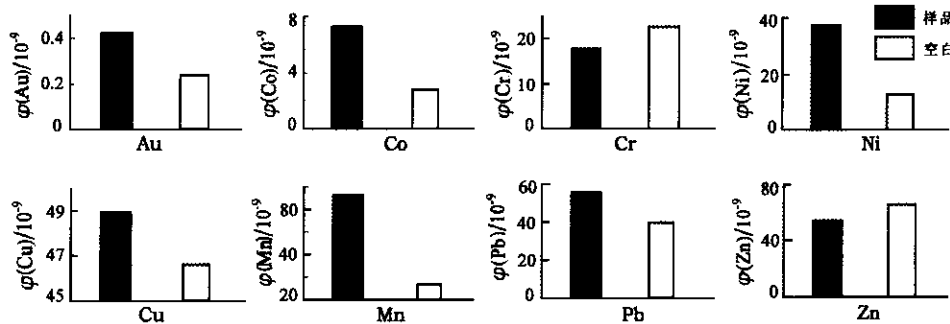


图 3 地气样品泡塑样品与空白分析结果对比

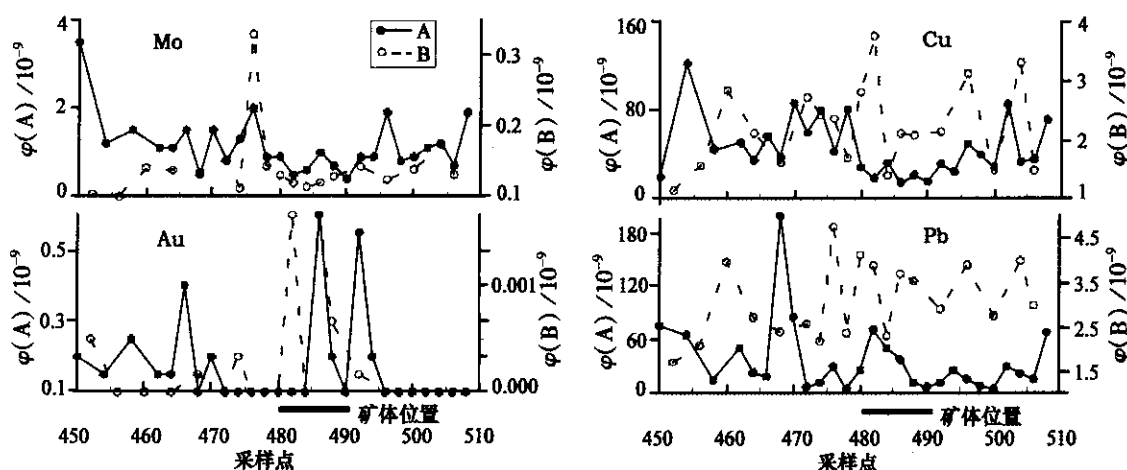


图 4 泡塑(图中实线)和硝酸(图中虚线)地气样品分析结果对比

表 2 尕达坂工区 500 线王水地气样品与空白元素含量

10⁻⁹

项目		Zn	Pb	Co	Ni	Ba	Cu	Sr	Fe	Mn	V	Al	Ti
样品 <i>n</i> = 33	最大值	0.8293	0.0558	0.0064	0.0121	0.0759	0.0226	0.0049	0.1966	0.0058	0.0057	0.1273	0.0076
	最小值	0.039	0	0	0.0002	0.0025	0.003	0.0006	0.0536	0.0008	0	0.0373	0.0017
	均值	0.1528	0.0141	0.0042	0.0069	0.0080	0.0063	0.0017	0.1168	0.0031	0.0024	0.0736	0.0041
空白 <i>n</i> = 2	均 值	0	0.01595	0.0042	0.0062	0.0016	0.0018	0	0.0032	0.0007	0.0025	0.0237	0.0035

注:湖北省地质局分析中心,分析方法 AES;表中为 0 的数据,仪器报出的数据多为负值。

本底含量对样品中元素的含量有较大的影响。

(3) Au、Co、Cu、Mo、Sb 等元素空白含量的变化范围相对较小(均在 10 倍以下),样品中这些元素的含量也高出空白 1 倍以上。因此,样品中上述元素的含量变化对地球化学异常仍有一定的指示意义。

3.1.2 泡塑和硝酸地气样品对比

由图 4 可以看出,泡塑和硝酸中的 Au 元素含量在空间上有非常好的对应性,在矿化体的上方均出现多点衬度较大的异常显示。因此,用泡塑作为 Au 的捕集剂,在尕达坂工区还是有效的。此外,泡塑中 Cu、Pb、Sb、Mo 等元素在空间变化趋势上,与硝酸中相应元素的变化也具有一定的相似性。但由于地气样品的特殊性、泡塑金属元素含量的本底值干扰,以及仪器分析精密度等各方面的影响,用 2 种捕集剂获得的元素含量在空间上出现差异,应属正常现象。除上述元素外,用 2 种捕集剂获取的大部分元素的含量,在空间上没有对应性。

3.2 王水和硝酸负载液体捕集剂对比

王水溶液由于具有强酸性和强氧化性,与其他酸溶液相比,对绝大部分金属具有更强的溶解

能力。为了对比不同酸溶液对地气金属元素的捕获能力,我们进行了相同酸度的王水和硝酸溶液的对比试验。

对尕达坂工区 500 线剖面的王水地气样品和空白样品进行了 ICP-AES 分析。由表 2 可以看出,除 Pb、Co、V 由于元素检出限高,所给出的含量值误差大外,大多数金属在样品中的含量远高于空白中的含量,样品均值与空白均值的比值一般都大于 3(范围为 3.11 ~ 36.5)。因此,王水地气样品中大多数金属元素的含量变化是完全可以指示地球化学异常的。

为了研究不同性质的酸溶液对地气金属元素的捕获能力,对尕达坂工区 500 线剖面进行了相同酸度的王水和硝酸溶液对比试验,结果见图 5 和图 6,从中可以看出以下几点。

(1) 与硝酸溶液相比,王水溶液中 Ag、Pt、Zn、Cr、Se 含量普遍偏高,一般高出 1 ~ 7 倍。整个剖面硝酸溶液没有检测出 Au 含量,而在位于矿化体上方的王水溶液中,连续有 6 个采样点检测出了 Au 含量,含量范围为 $0.619 \times 10^{-9} \sim 0.0405 \times 10^{-9}$,均值为 0.1833×10^{-9} 。由此可以看出,王水溶液对于 Au、Ag、Zn、Se、Pt 等元素有较大的捕

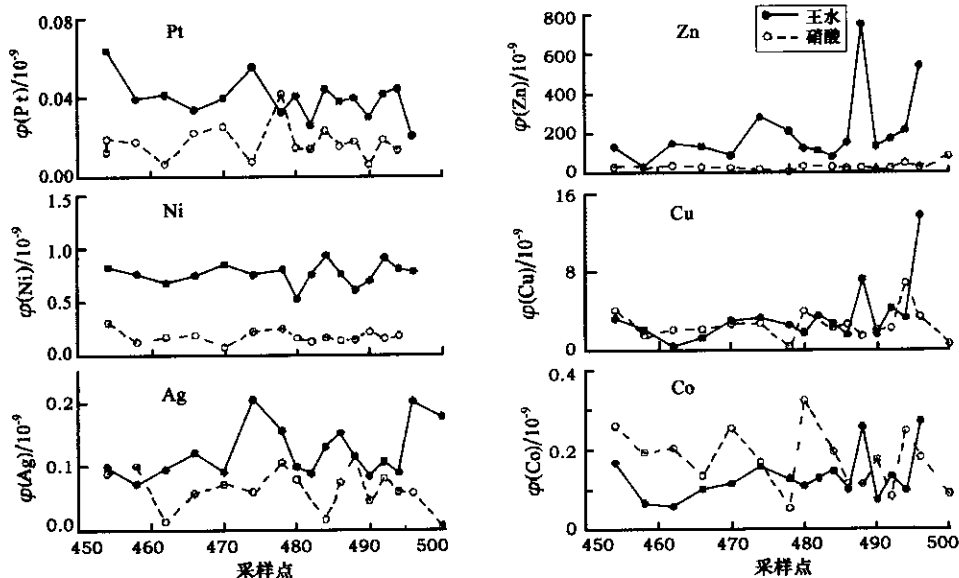


图 5 硝酸和王水地气样品测试数据对比

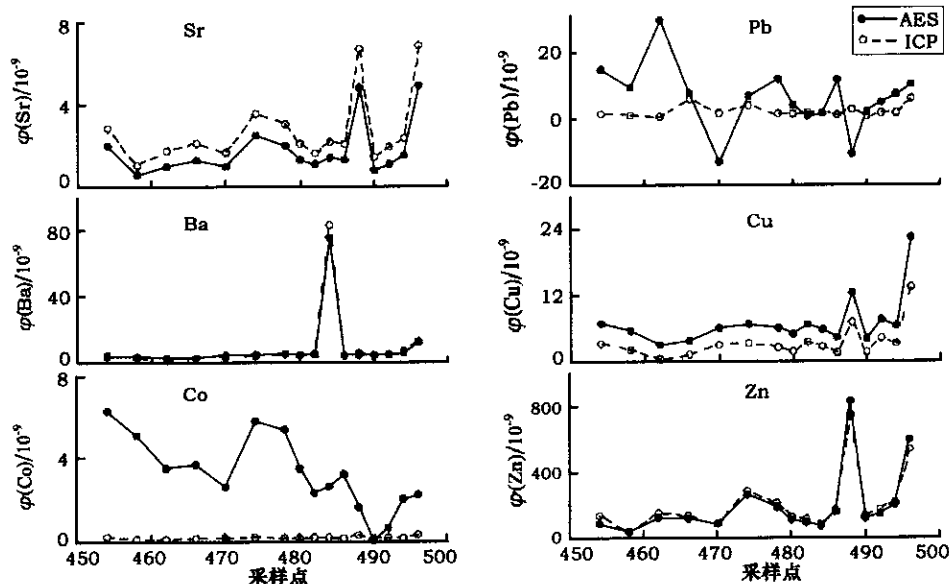


图6 王水不同分析方法对比

获能力。

(2) 个别元素,如 Cu、Co,在硝酸中的含量略高于王水中的含量,但差别不明显。

(3) 多数成矿和伴生元素在空间上的变化趋势是一致的,特别是 Ag、Cu、Cr、Tl、Pt、Pd 等元素,除个别采样点外,2 种介质中这些元素的含量在剖面上的变化具有较高的对应性;但有些元素,如 Zn、Co、Sr、Ni、Pb 等,2 种介质中的元素含量空间变化的对应性较差。这可能与地气样品的流动性较强,受仪器分析检出限的影响,以及王水溶液中 O、Cl、Ar 等原子对拟分析元素的干扰有关,其确切原因还有待于进一步查证。

为了了解王水溶液中 Au、Ag、Cr、Se、Pt、Zn 的偏高含量(与硝酸捕集剂相比)是由分析过程中的离子干扰所致,还是反映真实的含量水平,我们对王水溶液又进行了 ICP-AES 测定,结果见图 6。从图中的元素含量变化曲线可以看出,除 Pb、Co 等元素由于 ICP-AES 的检出限太高,2 种仪器的分析结果在空间变化上没有对应性外,其他元素含量的变化具有非常好的对应性,尤其是 Zn、Ba 含量的绝对值也是一样的。

因此,所获得的王水溶液中元素的含量基本上是准确的,金属元素的较高含量反映了王水溶液具有较强的地气成矿元素捕获能力。

4 结论

(1) 利用 ICP-MS 对地气样品中的主要成矿元素及伴生元素进行分析,其分析精度是可以满足要

求的;但对于含量非常低的成矿元素,其分析精度是不够的。分析测试这些低含量的元素可以采取再次富集的方法,或开发新的分析测试手段。

(2) 通过对不同介质地气的空白、样品的各种对比分析,基本上可以肯定含有一定浓度的高纯的液体捕集介质对于地气样品的捕集在一定程度上是有效的,并具有元素含量本底低、易操作、分析过程简单等优点。

(3) 不同介质对地气中不同元素的捕获能力有差异,对 Au、Ag、Cu、Zn 等元素的捕获能力王水要强于硝酸,而泡塑对 Au 的吸附也有一定的优势。因此,在今后的实际工作中,可根据具体矿床类型,选择合适的介质或 2 种介质配合使用。

参考文献:

- [1] Kristiansson K, Malmqvist L, Persson W. Geogas prospecting: A new tool in the search for concealed mineralizations Endeavour [J]. New Series, 1990, (1): 28-33.
- [2] Kristiansson K, Malmqvist L. Trace elements in geogas and their relation to bedrock composition [J]. Geoexploration, 1987, 24: 517-534.
- [3] Malmqvist L, Kristiansson K. Experimental evidence for an ascending microflow of geogas in the ground Earth and Planetary [J]. Science Letters, 1984, 70: 407-416.
- [4] Wang xueqiu, Xie xuejing, Cheng zhizhong, et al. Delineation of regional geochemical anomalies penetrating through thick cover in concealed terrains; a case history from the Olympic dam deposit, Australia [J]. Journal of Geochemical Exploration, 1999, 66 (1-2): 85-97.
- [5] Xie xuejing, Wang xueqiu, Xu li, et al. Orientation study of strate-

- gic deep penetration geochemical methods in the central Kyzylkum desert terrain, Uzbekistan[J]. Journal of Geochemical Exploration, 1999, 66(1-2):135-143.
- [6] 任天祥,刘应汉,汪明启. 纳米科学与隐伏矿藏——一种寻找隐伏矿的新方法、新技术[J]. 科技导报,1995,(8):33-36.
- [7] 伍宗华,金仰芬. 山东邹平铜矿床上方地气流动组分特征及赋存状态研究[J]. 物探与化探,1996, 20(1):14-22.
- [8] 童纯茵,李巨初,葛良全,等. 地气物质纳米微粒的实验观测及其意义[J]. 中国科学(D 辑),1998,28(2):153-155.

METHOD AND APPLICATION OF GEOGAS MEASUREMENTS

TANG Jin-rong, YANG Zhong-fang, WANG Ming-qi, LIU Yan-qing

(China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: Through comparison of geogas's blank and sample for different mediums, it is concluded that highly purified liquid capture medium with certain concentration is effective for collection of geogas's samples, which has the advantages of low background, easy operation, and simple analytical procedure. Different mediums have different capture capabilities for different elements. For example, the capture capability of aqua regia is stronger than that of nitric acid for Au, Ag, Cu, Zn. Poly-plastic has some advantage to adhere Au. Therefore, suitable medium and or conjugating use of two mediums should be considered on the basis of type of concerned mineral deposits henceforth.

Key words: geogas; capture medium; qinhaigadaban

作者简介: 唐金荣(1978-),男,中国地质大学地球科学与资源学院地球化学专业硕士生,研究方向为环境地球化学和勘查地球化学等。

上接 192 页

GEOCHEMICAL EXPLORATION FOR HIDDEN DEPOSITS IN THE GRASSLAND OF THE WEST TIANSHAN MOUNTAINS

JIANG Jing-ye¹, ZHU You-guang¹, ZHAO Lun-shan², MA Zhen-dong¹, DONG Yong¹, LI Fang-lin¹

(1. China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 2. China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: Geochemical exploration in the special landscape of thickly-covered grassland was carried out with unconventional methods, such as mercury vapor in soil, mobile metals and metal-organic form. The results show that the soil vapor mercury method can indicate ore-bearing fault structures, and the mobile metal formation and metal-organic formation can indicate kinds of mineralization. The combination of the two methods seems to be the optimal choice in search for hidden ore deposits in covered grassland.

Key words: West Tianshan Mountains; mercury survey; mobile metal; hidden deposit

作者简介: 蒋敬业(1943-),男,中国地质大学(武汉)教授。1967年毕业于北京地质学院勘探系,1982年获硕士学位,现主要从事勘查地球化学的教学与科研工作。