

纳米微粒物质测量中动态累积法采样技术

刘应汉^{1,2}, 刘京秋³, 张华², 汪明启⁴, 孔牧², 张勤²

(1. 中国农业大学 资源和环境学院, 北京 100094; 2. 中国地质科学院 地球物理地球化学勘查研究所, 河北 廊坊 065000; 3. 北华航天学院, 河北 廊坊 065000; 4. 中国地质大学, 北京 100083)

摘要: 采样技术是纳米级微粒物质地球化学测量方法的基础。有效的采样装置和合适的采样量是动态累积测量采样技术的两大关键。在已知隐伏矿区, 利用合适的液态捕集剂进行了动态累积测量不同采样装置及抽气量效果对比试验, 结果表明, 手提式采样器装置系统效果明显优于大气采样器装置系统, 每点采样量在9 L以上效果较好。试验表明所采物质不是真正的气体, 而是纳米颗粒, 需要较大压力才可以从土壤释放。

关键词: 地气法; 纳米级微粒; 动态累积法; 采样技术; 隐伏矿

中图分类号: P632

文献标识码: A

文章编号: 1000-8918(2008)02-0061-05

20世纪80年代以来, 因地表矿产的日益枯竭, 出现了一系列寻找隐伏矿的方法技术, 其中最有潜力的地气法^[1-2]、分子态元素法、离子晕法、地球气纳微金属测量法^[3-5]、纳米物质测量^[6-7]和气溶胶测量^[8-9], 因采样介质、方法原理基本一致, 实质上为同一类方法, 笔者称之为纳米级微粒物质地球化学测量(另文发表), 简称纳米物质测量。尽管这类方法在隐伏矿的勘查中日渐取得良好的找矿效果, 但方法技术仍在发展中, 并未完全成熟。尤其是该类方法技术采样对象为近地表大气或地表疏松层孔隙中的纳米级微粒物质, 样品中元素含量极低, 达到ng/L级次, 样品的采集需要特殊的捕集装置, 而采样装置、采样量等作为采样技术的关键, 直接关系到测量结果的可靠性, 影响找矿效果。

该类方法技术从采样方式上可分为动态累积测量法和静态累积测量法^[7,10], 动态法具有速度快, 省时省力等特点, 但存在着因采样者不同而出现采样方法差异的现象。用液态捕集剂进行采样最早为德国的RULF公司和捷克的地球物理研究所^[4], 他们用气泵将地表的大气(距地面0.5 m)泵入特殊仪器中的液体吸附剂中。俄罗斯的С. В. Григоря(1995)在其离子晕法中采用的方法为溶剂溶解法, А. Г. Г. Лухов的采样程序为: 在地表土壤中打孔30~40 cm深, 旋入锥形气体取样器, 将取样器用软管连接过滤器、捕集器(捕集材料为活性炭)和抽气

泵, 抽取壤中气进行采样。国内研究者采样方式基本与А. Г. Г. Лухов等人采样方法一致, 只是打孔深度、捕集剂不同^[5,11-12]。从上述中可以看到, 尽管部分研究者细节有所保密, 但针对有关采样装置和采样量的研究却未见报道。笔者进行了该方面的专门研究, 旨在获得合适的捕集装置和相关的采样量, 使该方法技术早日走向成熟, 获得推广应用。

1 采样装置

在利用液态捕集剂的纳米级微粒物质地球化学测量中, 主动累积法的采样装置基本由4部分组成, 即气体取样器、抽气泵、过滤器和装有液态捕集剂的捕集器。如果是采集地表大气, 其中气体取样器部分可以不需要。

1.1 捕集器的研制改进

20世纪90年代中期, 笔者用液态捕集剂进行主动法纳米级微粒物质地球化学测量^①时采样装置见图1, 4部分用软管连接, 可以拆装。其中气体取样器为螺纹采样钻, 采样时可阻止大气并保证土壤气进入整个采样系统; 抽气泵为大气采样器, 由干电池驱动, 带有气体流量计和定时器; 过滤器中有孔径为220 nm的微孔滤膜, 阻止尘埃进入, 只容许纳米级微粒进入捕集剂中; 捕集器为塑料瓶, 瓶内下部装有液体捕集剂, 塑料瓶盖中有2根塑料管, 1根塑料管一端连接过滤器, 一端插入瓶内溶液中, 另1根一

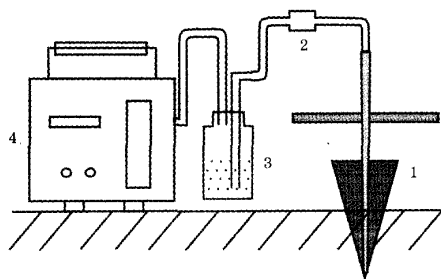
① 刘应汉, 汪明启. 青海拉水峡铜镍矿区地气地球化学测量详查, 1996.

收稿日期: 2006-01-09

基金项目: 国土资源部“十五”科技项目(2000306)资助

端在瓶内溶液上方,另一端连接抽气泵;抽气泵有定时器和气体流量计。野外采样时,启动抽气泵,壤中气体及其纳米级微粒进入捕集剂被捕集,利用抽气泵可以控制抽气时间和气流量。

考虑到抽取的是壤中气相中的微粒,利用上述装置进行野外采样时,纳米级微粒可能不能均匀地进入捕集剂,被捕集剂很好地吸收,笔者后来对捕集器作了改进,利用多孔玻璃器,多孔玻璃器底部有一层均匀滤孔的石英膜,可以让气体均匀地通过全部液态捕集剂(图2)。



1—气体取样器;2—过滤器;3—捕集器;4—抽气泵

图1 用液态捕集剂的动态采样装置示意

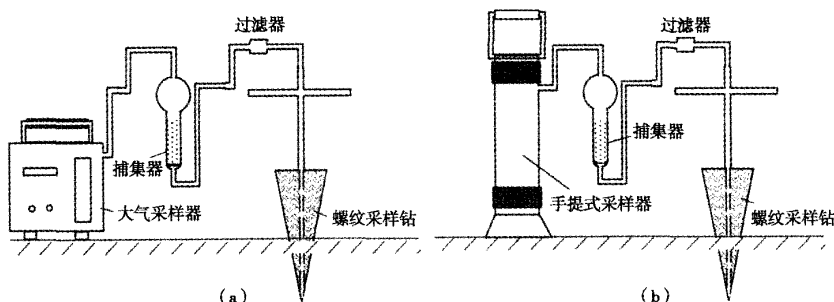


图2 纳米级微粒物质地球化学测量动态法两种采样装置系统对比

1.2 抽气泵的选择

目前,国内用于纳米级物质测量中的抽气泵有2种,一种为大气采样器,主要为中国地科院地球物理地球化学研究所生产的WH-1型大气采样器(图2a),另一种为测氡仪上的手提采样器(抽气筒),为上海生产(图2b)。在野外采样操作时,大气采样器由6节1号干电池驱动,可以控制气体通过的流速,进气均匀,但采样力量较小,地表土层潮湿致密时,进气流量变小;手提式采样器由人力驱动,采样时力量较大,但进气力度因人而异,易产生系统差异。

上述2种采样装置系统,不同之处在于二者的抽气泵不同,其他部分完全一致。

2 不同采样装置在隐伏矿区的试验效果

利用对隐伏金矿效果相对较好的的王水作为液态捕集剂,在河北张全庄金矿隐伏地段20勘探线,进行了图2中2种采样装置主动法纳米级微粒物质地球化学测量效果对比试验。张全庄金矿为一石英脉型金矿,产于变质岩中,该矿伴生有锌和铜,矿化指示元素有Au、Zn、Cu、Pb、Ag、As、Sb、Bi等;20勘探线地表主要为第四系黄土覆盖,厚5~60 m。

野外进行不同采样装置测量效果试验时,捕集剂为3%的王水,每点用钢钎打孔3个,应用2种采样系统,分别进行捕集效果试验测量,抽气同为3孔

累积,共抽气9 L,每个样品捕集剂为10 mL。测量结果表示于图3。需要说明的是用WH-1型大气采样器进行野外采样操作时,采样流速为1.5 L/min。样品由中国地科院地球物理地球化学所用ICP-MS分析测试。

结果表明,采用不同的抽气泵进行野外采样操作时,捕集效果是不同的。

手提式采样器与WH-1型采样器2种采样系统捕集效果对比,手提式采样器装置系统效果较好。这一点从图中可以看出:一是主成矿元素金尽管效果都不理想,但手提式采样装置捕集效果略好于WH-1型采样装置;二是尽管重要成矿元素Cu、Pb、Zn等2种采样方法中均出现清晰异常,但前种异常较宽,衬度高,而后种异常略窄,可能是前种力量较大,捕获了较多的与地表土壤结合不紧密的来自地下矿源的纳米级微粒。另外,2种采样装置的测量中,其他成矿有关指示元素如Mn、Co、Mo等异常形态与Cu、Pb、Zn基本一致(未列入图中),说明纳米级微粒物质地球化学测量所获异常与地下隐伏矿床成矿组分相一致的特点^[13]。

需要说明的是,利用大气采样器装置进行的测量结果显示:部分元素异常极高值高于手提式采样装置采样结果,尤其是Cu、Pb高出较多,原因有待研究。

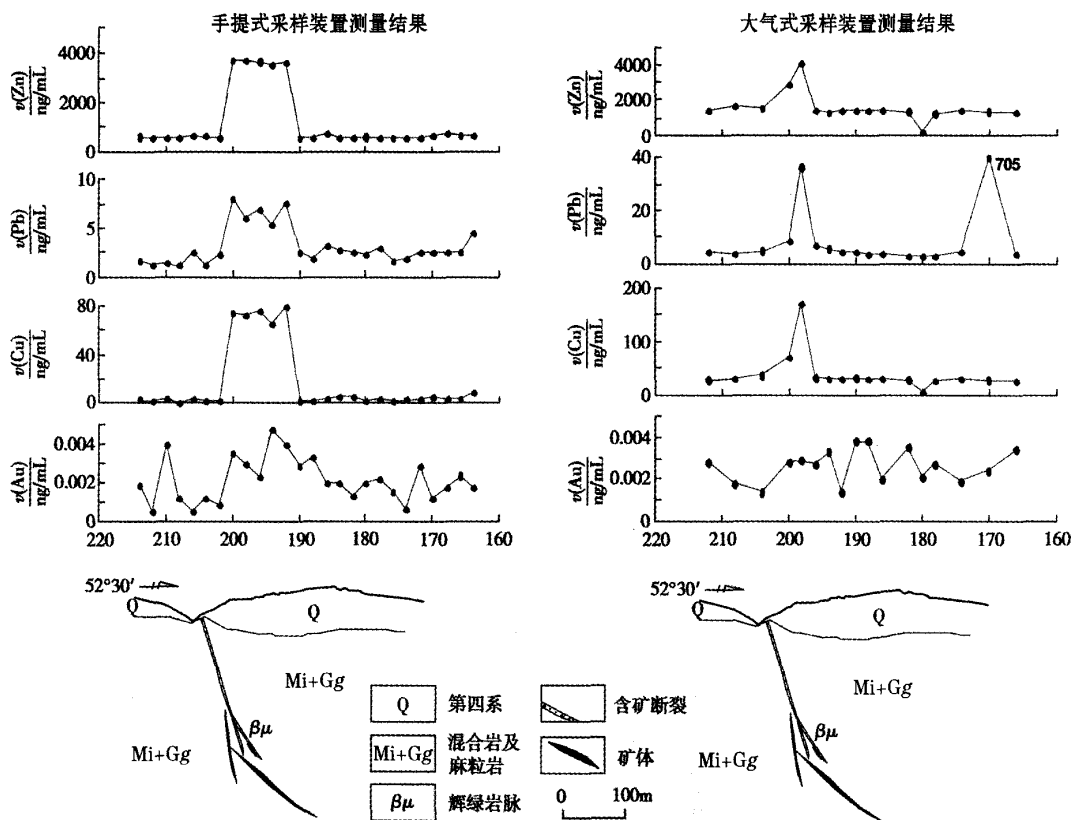


图3 河北张全庄金矿 20 勘探线纳米物质测量不同采样系统效果对比

综上所述,在野外进行纳米级微粒物质地球化学测量,最好选用手提式采样器装置系统进行采样。

3 隐伏矿区采样量的试验

进行纳米级微粒物质地球化学测量,有关采样量的多少,未见专门的研究,通常的作法是在地表打 2、3 个孔,抽取数升气体。用液态捕集剂捕集壤中游离纳米级物质,每个样品打几个孔,抽取大量的气体才比较合适,是该方法技术走向生产实际需要解决的问题。笔者在张全庄金矿区选择覆盖较厚的 22 勘探线隐伏矿体地段(地表黄土厚度约 60 m)上方,进行了采样量的试验。

每点孔数太少,偶然误差相对较大,孔数越多,代表性好也越好,考虑到野外的的工作强度和采样代表性,进行纳米物质测量主动法采样量的试验时,每点打孔 3 个,每孔分别抽气 1.5、3、4.5、6 L,每点 3 孔累积,结果表示于图 4。图中横坐标为抽气量,纵坐标为元素含量。采样时所用捕集剂为 3% 的高纯水,抽气泵为手提式采样器。

图 4 表明:①抽气量为 4.5 L 时(每点 3 孔,每孔 1.5 L),捕集的成矿及其伴生元素含量明显偏

低,采样量在 9 L(每点 3 孔,每孔 3 L)以上时,元素含量明显增高。②部分重要成矿组分如铅、铜、锌等元素含量随着抽气量的增加,含量也随之增高,但在 9 L 以上后,捕获的元素含量增高较少,与抽气体积的增加不成比例,进一步表明捕获的来自地下矿源的质量极少,且应为纳米级微粒而非真正的气体。如果是地下上升的气泡流,则补充极其迅速^[1],含量增加应有成比例的相应关系,如壤中气汞测量。③部分元素如 Au、Sb 等在抽气量达 9 L 以上后,随着抽气量的增加,含量并未明显增加。④隐伏矿体地段,即使样品抽气量较大,也并非每个样品能出现异常,原因有待进一步研究。由此初步认为:主动方法纳米级物质测量,每个样品抽气不得低于 9 L 气体(每点 3 孔,每孔 3 L),否则,将影响测量效果。

4 结语

(1)相对于大气采样器采样系统,手提式采样器采样系统效果相对较好,论其原因,可能是手提式采样器力量较大,极有可能较多地捕获了来自地下矿源的与地表疏松层结合不紧密的纳米级微粒。利用手提式采样器进行野外采样时,应尽量减少人为

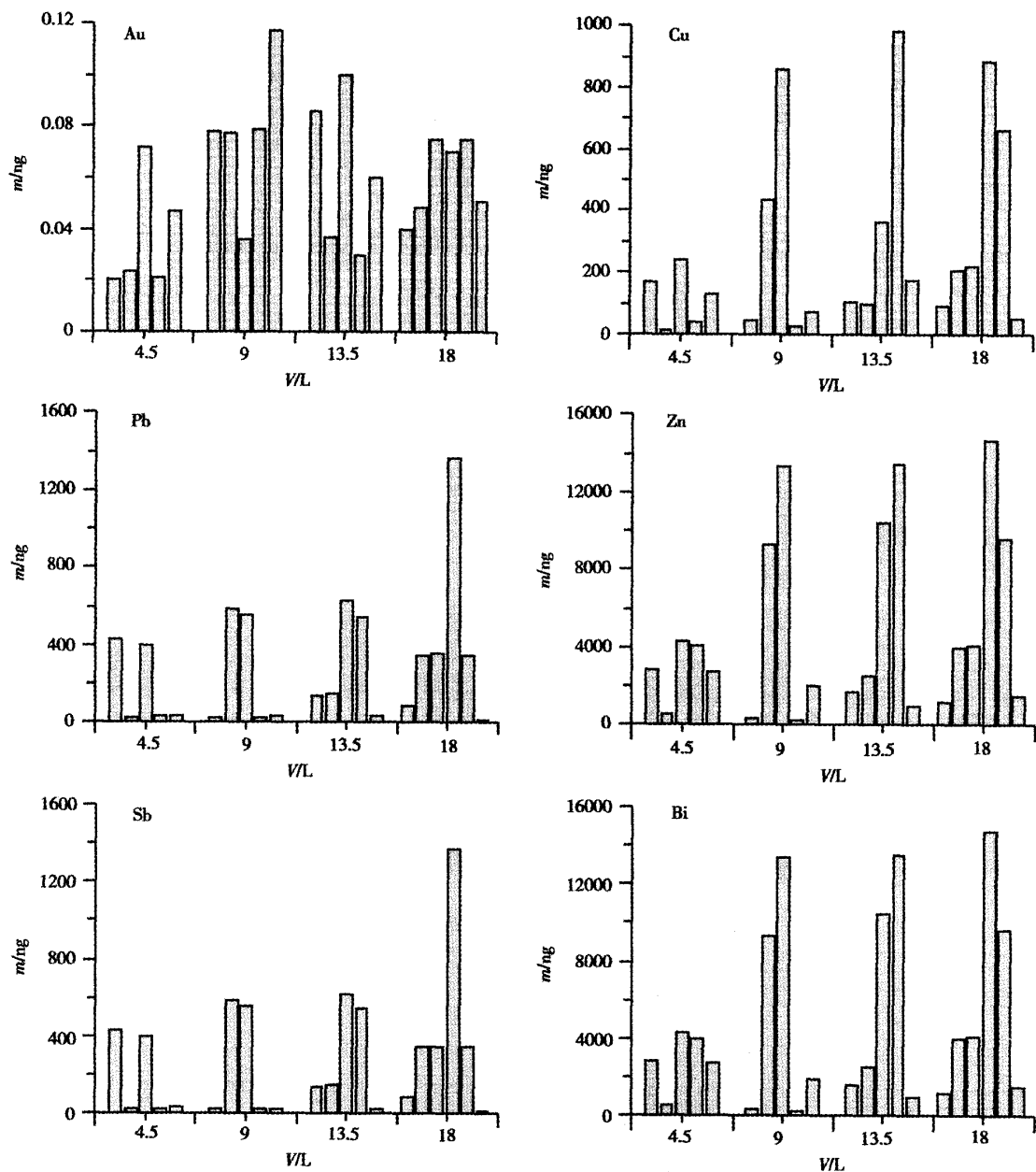


图4 张全庄隐伏矿体地段上方纳米物质测量不同采样量结果对比

的系统误差。

(2) 利用液态捕集剂进行主动法纳米物质测量时, 每点合适的采样量为 9~15 L, 最好是在每个点打 3~5 孔, 每孔抽气 3 L, 进行累积。3 孔累积 9 L 气体后, 随着累积抽气量的增加, 捕获的部分重要成矿组分含量虽然有一定增加, 但没有相对应的比例关系。

以上表明所采物质不是真正的气体, 而是纳米颗粒, 需要较大压力才可以从土壤释放出来, 而且这

种来自地下矿源的微剂量极少, 相对于气体其补充缓慢。

有关采样装置和采样量的结果试验仅仅是在一个隐伏矿区进行的, 可能代表性依据不够充分, 但希望能对纳米级微粒物质地球化学测量技术有所帮助, 同行有所借鉴, 推动覆盖区的矿产勘查工作。

参考文献:

- [1] Kristiansson K, Malmqvist L. Trace element in geogas and their re-

- lation to bedrock composition[J]. *Geoexploration*, 1987, 24: 517.
- [2] Kristiansson K, Malmqvist L, Persson W. Geogas prospecting: a new tool in the search for concealed mineralizations[J]. *Endeavor New series*, 1990, 14(1): 28.
- [3] Wang Xueqiu, Cheng Zhizhong, Lu Yinxiu, et al. Nanoscale metals in earthgas and mobile forms of metal in wide-spaced regional exploration for giant ore deposits in overburden terrains [J]. *Geochem Explor*, 1997, 58(1): 63.
- [4] 施俊法. 金属气相迁移新机制——金属矿床气体地球化学测量技术[M]. 北京: 中国地质矿产信息研究院出版社, 1997.
- [5] 谢学锦, 邵跃, 王学求. 走向 21 世纪矿产勘查地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 2000.
- [6] 任天祥, 刘应汉, 汪明启. 纳米科学与隐伏矿床——一种寻找隐伏矿的新方法[J]. *科技导报*, 1995(8): 18.
- [7] 刘应汉, 任天祥, 汪明启. 应用于矿产勘查的地下纳米物质[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 1997, 16(4): 250.
- [8] 伍宗华, 金仰芬, 古平等. 地气测量的原理及其在地质勘查中的应用[J]. *物探与化探*, 1996, 20(4): 259.
- [9] 尹冰川, 伍宗华, 金仰芬. 地气溶胶测量——一种寻找隐伏矿床、研究深部构造地质的新方法、新技术[J]. *地质地球化学*, 1997, 3(229): 25.
- [10] 王学求, 谢学锦, 卢荫麻. 地气动态提取技术的研制及在寻找隐伏矿上的初步试验[J]. *物探与化探*, 1995, 19(3): 61.
- [11] 刘应汉, 张华, 孔牧, 等. 利用液态捕集剂的深穿透纳米物质测量方法及前景[J]. *地质与勘探*, 2002, (增刊): 199.
- [12] 唐金荣, 杨忠芳, 汪明启, 等. 地气测量方法研究及应用[J]. *物探与化探*, 2004, 28(3): 193.
- [13] 刘应汉. 青海拉水峡铜镍矿纳米物质地球化学异常特征及找矿模型[J]. *地质与勘探*, 2003, 39(2): 11.

THE DYNAMIC ACCUMULATION SAMPLING TECHNIQUE IN THE MEASUREMENT OF NANO-SCALE PARTICLES

LIU Ying-han^{1,2}, LIU Jing-qiu³, ZHANG Hua², WANG Ming-qi⁴, KONG Mu², ZHANG Qin²

(1. College of Resources and Environment China Agriculture University, Beijing 100094, China; 2. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Langfang 065000, China; 3. North China Institute of Astronautic Engineering, Langfang 065000, China; 4. China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: Sampling procedure is a key to get a reliable observation in the application of nano-scale particle survey to mineral exploration in overburden areas. An effective sampling device and an appropriate sampling amount constitute the major controlling factors for successful accumulation of nano-scale particles. Liquid collectors and dynamic sampling were tested to select the sampling device, layout and sampling time. The results show that the man-powered sampling device can produce much better response than the battery-driven sampler and that, to get satisfactory anomalies, we should totally collect more than 9 liters of pumping gases at each sampling site. It can be concluded that the materials the authors collected are nano-scale particles rather than real gases, and that greater power is needed to release them from the soil.

Key words: geogas; nano-scale particle; dynamic sampling; sampling technique; concealed deposit

作者简介: 刘应汉(1965—),男,教授级高工。2003年毕业于中国地质大学(北京),获博士学位,主要从事区域化探、隐伏矿产勘查及生态地球化学评价研究工作。