

doi: 10.11720/wtyht.2018.1532

吴正昌,王会敏,江俊杰,等.水系沉积物地球化学普查中若干问题探讨[J].物探与化探,2018,42(5):932-936.http://doi.org/10.11720/wtyht.2018.1532

Wu Z C, Wang H M, Jiang J J, et al. A tentative discussion on some problems in geochemical survey of stream sediments[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2018, 42(5): 932-936. http://doi.org/10.11720/wtyht.2018.1532

水系沉积物地球化学普查中若干问题探讨

吴正昌,王会敏,江俊杰,晏俊灵,李百球

(江西省地质调查研究院,江西南昌 330030)

摘 要: 地球化学普查在区域地质矿产调查中是一项主要又重要的工作方法,不但能够为基础地质提供理论指导或推断佐证,而且更为倚仗的是能为矿产发现、环境问题等提供直接证据。地球化学普查的技术方法是先后在 DZ/T0011-91、DZ/T0011-2015 两个时期的规范下指导实施的。笔者在从事该项工作中发现,不同时期、不同人员在样品采集、分析测试、数据解释等几个关键环节中存在部分理解差异,致使不能全部科学地反映地球化学信息,而真实有效的采样(样品具代表性)、数据准确的测试(成果具可靠性)、科学预测的解释(具实用性)为地球化学普查工作中的关键所在。

关键词: 地球化学普查;1:50 000 水系沉积物测量;数据评估;监控样

中图分类号: P632

文献标识码: A

文章编号: 1000-8918(2018)05-0932-05

0 引言

矿产勘查地球化学(简称勘查地球化学)通过系统的测量天然物质中元素及其同位素的含量及其他的特征变化,进而发现地球化学异常,进行找矿或实现其他调查目标^[1]。把分辨直接矿化证据的能力扩展至几万到十几万,甚至几百万,即异常就相当于微观矿化露头。该方法经济、快速、高效,在我国的矿产勘查发现史上做出了巨大的贡献,体现了其强大的生命力^[2-4]。笔者在全省矿产资源潜力评价项目(区域化探资料应用)、区域矿产地质调查项目(水系地球化学普查应用)、矿产勘查项目(土壤地球化学详查应用)等分别代表地质工作中三个主要工作阶段性质(综合研究及区域潜力评价、矿调、勘查)的项目中均从事了地球化学专业相关工作,在工作中发现并学习到地球化学基本理论与方法技术在基础地质领域及矿产勘查领域中的各类应用,并有效指导了各类生产实践工作,同时也感觉到不同时期的教材、规范以及各人对地球化学工作中部分环节或个别问题的理解存在着差异,导致实际工作

中产生了偏离或人为失真,致使地球化学信息及其解读不能全部真实、有效地反映地质体原本的地球化学行为过程及其结果。笔者以地球化学普查中的 1:50 000 水系沉积物测量工作方法为讨论对象,浅议地球化学普查中的若干问题,以期抛砖引玉或得到指证。

1 预研究环节中的问题

一般 1:50 000 水系沉积物测量(水系化探)工作是设置在矿产地质调查项目(原矿产远景调查、调查评价等性质项目)中按 1:50 000 标准图幅开展^[5]。在项目立项或做设计时应该充分收集工作区地形、地貌、地质、物探、化探、遥感、矿产等相关资料,对本区的地形地貌环境、地质背景概况、区域物化遥特征、矿产分布及类型应有充分了解。因为这些资料信息反映并决定了 1:50 000 水系沉积物测量的工作设置与安排。

1.1 现势性地形地貌

最新的地形地貌可能影响样点的布设,如果因未收集到最新的水库、城镇扩张、机场等地理地貌而

收稿日期: 2017-11-26;修回日期: 2018-05-23

基金项目: 中国地质调查局项目(1212010881619,1212011120881,12120114057001)

作者简介: 吴正昌(1984-),男,化探工程师,主要从事区域地质矿产调查、地球化学勘查工作。

仅根据原有地形图布设采样点,势必造成部分采样点无法采集到样品,造成弃样率升高、布样点位未有效规避人为活动污染源等后果。因此,应该利用最新的地球卫星影像资料(如 Google 地球)、实地踏勘情况等补充加强地形地貌的现势性。

1.2 地质背景根据

地质背景从内因上决定了本区的各元素地球化学行为整体表现形式,如各类岩性地层决定了元素的背景值,岩浆、构造活动的强烈促成了成矿元素的活化、迁移。各类地球化学障从外因上(空间上)造成了各元素在不同部位的富集或贫化。因此,布设样品时应根据收集到的地质背景资料综合考虑主攻矿种及拟解决的基础地质、环境地质等问题,从而做出地球化学工作的部署。比如应在成矿有利地区加密采样以达到更为准确地控制矿化目标体,而不是按一般基础地质工作方法理解成地质复杂区加密采样,地质简单区一般采样;在大岩基中出露有零星燕山期小岩株时,在区域地质调查上的考量一般是作为一般工作区对待,但作为成矿可能性来说,则应引起注意,“小岩体成大矿”^[6]的先例比比皆是。

1.3 采样点布设

原区域化探首要强调的原则是采样点分布均匀^[7-8],即在 1:50 000 地形图中 1 km² 采集 1~2 个样,此时可能存在一个样在一级水系上,另一个样在下游的二级水系上,即 A2 样有部分重复控制了 A1 样品所代表的汇水盆地范围,所以样品布设可以也应当分布均匀点。而当前实施的水系地球化学普查是以 1 km² 内采集 4~8 个样品,在 1:50 000 地形图中该样品布设密度除极少量控制性的布置在二级水系上,大部分均位于一级水系上^[5,9]。按 GB/T14496 中的定义:1:50 000 地形图长度大于 1 cm 的水系为一级水系(即长度<500 m 的水系不算一级水系),两条以上一级水系或一级水系与二级水系汇合后构成的水系为二级水系^[10]。按字面理解,即至少 3 条长度大于 500 m 的水系汇合后构造成的水系可以为二级水系。而实际情况是,1 km² 划分成 4 个小格,一个小格内的最大斜长是 707 m,一个小格内除上游小格延伸下来的水系参与合并之外的水系外,基本上不会有 3 条超过 500 m 的水系汇合形成二级水系的情况,即小格内样点基本上不需要布置在二级水系中就能达到每个样品控制各自的汇水盆地范围且基本上能覆盖控制面积。故为了更好地代表并控制住更大的汇水盆地,布设样品时应考虑水系长度在 500 m 以下或最上游样品控制面积在不超过 0.25 km² 的情况下应尽量布设在水系靠下游处,

图面上则显示为刚进入小格(小格边沿处),如此则样品布设图面整体表现可能并不是均匀分布,但其实更能以少量样品、更大面积有效控制汇水盆地,而且还能降低采样人员的劳动强度,保证采样点到位。当然,除此之外适当布置一些样品在二级水系中进行控制,也是可行且必要的。

2 各类监控样品的问题

2.1 历次版本规范的约定

在 DZ/T0011-91 地球化学普查规范(1:5 万)^[11]中交待了野外检查应包括 5% 总工作量的重复取样,每次采样只分析一次。内检分析监控为每小批次(50 个样品)插入 4 个标准样和 4 个重份分析(内部检查)样(规范中又称此重份分析为预抽检方法)。对外部密码样的要求是如果送样单位认为实验室提供的数据可信度较高时可不进行密码抽查,如要抽查则按 5%~10%(且不少于 100 个)比例进行,并按相对偏差计算(文献[11]中一处表述为相对偏差,一处表述为相对误差,但英文统一用 RE,公式则为相对偏差 RD 的计算公式)。即 DZ/T0011-91 地球化学普查规范(1:5 万)内由两次采样各一次分析的重复样、内部密码样(9.5%)、外部密码样(5%~10%或可无)三部分或两部分组成,未交待重复样前后结果计算方法或公式。在 DZ/T0167-1995 区域地球化学勘查规范(1:20 万)中对重复样及监控样的使用方式为:重复样由不同人、不同时间两次采样,且两次采样分两次分析(即一个采样点获得 4 个样品结果)。内检分析监控为全图幅按样品总数随机抽取 5% 样品进行密码内部检查分析(即同一测试人员对同一样品进行两次分析)。其对重复采样和重复分析的主要目的解释是为了了解各个 1:20 万图幅上采样与分析误差的起伏是否会掩盖地球化学变化。全图幅分析报告提交后,送样单位还需进行 2%~4% 总样品数的比例密码抽查工作,并按相对偏差(RD)计算合格率^{[7]18}。即在 1:20 万区域化探工作中由两次采样各两次分析的重复样、内部密码样(5%)、外部密码样(2~4%)三部分组成。这里指明内部密码样、外部密码样均按相对偏差(RD)计算,重复样的重复分析结果及最后全图幅密码抽查,两者的合格率是由野外采样单位负责计算^{[7]18},但未交待重复样前后结果计算方法或公式。DZ/T0011-2015 地球化学普查规范(1:5 万)则明确指出了重复样为两次不同人、不同时间同一地点采集,其计算方法称为相对双差,但计算公式为相

对偏差 RD 的计算公式^{[5]5}。另外对重复性检查控制(内检分析)的比例要求为 3%~5%,计算方法也称为相对双差,但计算公式也为相对偏差(RD)^{[5]12}。此版规范未作外部密码样要求。规范中在金元素分析质量控制内容中提及相对误差(RE)及计算公式^{[5]11},为历次规范中首次涉及相对误差概念及计算公式。即 2015 版规范由两次采样各一次分析的重复样、内部密码样(9.5%)、外部密码样(5%~10%或可无)三部分或两部分组成,重复样及内部密码样计算方法均称为相对双差,计算公式为相对偏差(RD)。

从上述规范的表述可以看出,化探样品的各类监控过程主要涉及标准样、重复样(野外二次重复采集样品)、内部密码样、外部密码样 4 类。标准样主要用于监控测试方法的准确度及精密度(该样品的功用各历次规范在方法技术上均统一,仅在临界值等部分内容上有调整),重复样主要用于监控野外样品采集质量,内部密码样则主要用于实验室内部监控测试人员测试质量,外部密码样则主要用于送样单位评估测试报告可信度。

2.2 相对误差、相对偏差、相对标准偏差等概念

相对误差(relative error)指的是测量所造成的绝对误差与被测量(约定)真值之比乘以 100%所得的数值,以百分数表示。相对误差反映的是测量数据的可信程度,即所获取的数据与真实值的差距,数学意义上代表准确度。

相对误差(RE)= $\frac{|C_0-C_1|}{C_0}$, C_0 为理论真值, C_1 为测量值。

相对偏差(relative deviation)指的是某一次测量的绝对偏差占平均值的百分比。相对偏差只能用来衡量单项测定结果对平均值的偏离程度,即某次测量的波动情况。

相对偏差(RD)= $\frac{|C_2-C_1|}{(C_1+C_2)/2}$, C_1 、 C_2 为两次测

量值。
相对标准离差(relative standard deviation)指的是标准偏差与平均值或标准值的比值,数学意义上代表精密度。

$$\text{相对标准离差(RSD)} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n-1}} / C, C$$

为平均值或标准值。
平均对数偏差(average logarithm deviation)指的是标准样对数偏差值的平均值^[10]。

$$\text{平均对数偏差}(X_L) = \frac{\sum_{i=1}^n \lg C_i - \lg C}{n}, C \text{ 为标准值。}$$

$$\text{对数标准离差}(\lambda) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\lg C_i - \lg C)^2}{n-1}}, C \text{ 为}$$

平均值或标准值。

2.3 监控样品质量参数计算方法

分析方法的准确度与精密度计算方法在历次版本规范中均用标准样的测试数据进行计算。只是 2015 年以前规范中准确度由 $\Delta \lg \bar{C}$ 、RE 两个值来界定,而往后规范中只由 $\Delta \lg \bar{C}$ 值界定,同时对临界值作了调整。91 版^[11]、94 版^[13]、95 版^[7]规范中分析方法的精密度计算用标准样的测试结果平均值来计算,而后期修订的 2006 版^[8]、2015 版^[5]、2017 版^[14]均用标准样的推荐值来计算。各监控样质量参数计算方法具体见表 1。

野外重复样设置意义:由不同组人员(或质检员)在不同的时间去同一点位采集样品,用来监控第一个人是否到达设计点位采样,如果第一采样人与第二采样人(质检员)样品分析误差较大,说明第一人的样品质量不可信(也就是说第一采样人并未到点采样,而是至非布设点位采的样),当然前提为

表 1 各类监控样在历次版本中的计算方法

规范	标准样		重复样	内部监控样 (重复性检验)	外部监控样	外部密码 抽查
	方法准确度	方法精密度				
91 版(1:5 万)	$\Delta \lg \bar{C}$ 、RE	RSD(C 为平均值)	未交待	RD *		RD *
94 版(1:5 万)	$\Delta \lg \bar{C}$ 、RE	RSD(C 为平均值)	RD *	X_L 、 λ		RD *
95 版(1:20 万)	$\Delta \lg \bar{C}$ 、RE	RSD(C 为平均值)	未交待	RD		RD
2006 版(1:20 万)	$\Delta \lg \bar{C}$ 、RE	RSD(C 为标准值)	RD *	RD *	国标样控制多参数	
2015 版(1:5 万)	$\Delta \lg \bar{C}$	RSD(C 为标准值)	RD	RD	国标样控制多参数	
2017 版(1:5 万)	$\Delta \lg \bar{C}$	RSD(C 为标准值)	RD	RD	国标样控制多参数	
本文建议	$\Delta \lg \bar{C}$	RSD(C 为标准值)	RE	RD	国标样控制多参数	RD

注:“*”表示规范内表述为 RE,公式实际为 RD;表中所指外部密码抽查为送样单位所作密码抽查。

第二次(质检员)采样可信。由此,从数学定义的角度用相对误差(RE)来衡量更科学准确。而且采样手图形式上应该为两份,一份无野外重复样布设点位,一份有野外重复样布设点位,这样采样小组各采样员拿第一份无重复样点的手图去采样,采样质检员拿有野外重复样布设点位的手图进行第二次采样,如此才能真正意义上的起到监控作用。

重复样(相对误差(RE)) = $\frac{|C_2 - C_1|}{C_2}$ 主要表达

采样准确度(即第一采样人是否真实到达设计点位去采样的真实可靠程度)。

重复性检验样设置意义:在所送的样品中随机抽取一定比例编成密码样交由熟练技术人员单独进行重复分析,即把送的样抽出一定比例做成双份样再分析,计算前后两者超差,用来监控测试人员的测试质量。由此,从数理统计角度理解,应该用相对偏差(RD)来表征。

重份样(相对偏差(RD)) = $\frac{|C_2 - C_1|}{(C_1 + C_2)/2}$ 主要表

达测试精密度(即第一测试人员是否操作规范,没有造成较大的测试系统误差)。

2.4 外部密码样抽查的必要性

野外重复样用来监控野外采样质量,内部监控样、外部监控样均用来监控实验室测试质量。但内部监控样与外部监控样(委托实验室进行)的操作均由实验室人员进行,这些监控样的插入位置是相对固定的,分析人员是知道的,在实际分析测试过程中,会自觉或不自觉地对标准物质和监控样加以注意,发现超差会自行返工,就不能真实反映实际样品分析质量^[15]。对送样单位来说,这种现象为不可控的信息不对称而造成可信度失真。如果野外粗加工样品时,就尽量按不同地质体选取一定比例的样品制作成两份,另一份编成密码号一同送实验室测试分析,如此同份样品同批次同人员测试,理论上样品结果应该较一致,此时通过计算 RD% 来衡量实验室的整个测试成果可信度才更为准确。建议每 1:5 万图幅有 40 件样品左右,这样基本达到每一小批次都可能有一个外部密码样。

3 样品测试环节的问题

3.1 铁元素样单的写法

铁元素在光谱分析中一次只可以测出三价铁(Fe^{3+})含量,如果需要测全部铁元素含量,实验室只需要往样品中加强氧化剂将全部铁元素氧化成三价

铁(Fe^{3+})再测定读数即可。此时,如果送样人只检测铁,即送样单写一个“Fe”,实验室将会把样品中的 0 价铁(Fe)、2 价铁(Fe^{2+})的铁全部氧化成三价铁(Fe^{3+}),然后测试出总的三价铁(Fe^{3+})的含量,此时可以换算出全铁含量(即报告给出值)。如果送样人填写 Fe_2O_3 ,那实验室将会把样品中的三价铁(Fe^{3+})分离出来,然后再测定分离出的三价铁(Fe^{3+})含量,再换算成 Fe_2O_3 含量(即报告给出值)。很显然,同样的一份样品,后者样单的填写得到的 Fe_2O_3 含量是小于前者送样单填法得到的 Fe_2O_3 含量的。而我们应该是要获取样品中的全部铁元素含量,包括 0 价铁(Fe)、2 价铁(Fe^{2+})、三价铁(Fe^{3+})。因此,建议送样时如果需要测试铁含量,样单填写成“Fe”,然后根据报出值,再换算成 Fe_2O_3 含量,或者填写成“ TFe_2O_3 ”(DZ/T0167-2006 就是用此写法)。

3.2 报出单位的建议

样品送样时,报出单位建议 Au、Ag、Hg、Cd 等元素地壳丰度含量在 ppb 数量级上的元素以 ng/g (10^{-9}) 为报出单位。因为这几个元素的地壳含量均在数个至数十个 ng/g 的数量级上,而如果按 $\mu\text{g/g}$ (10^{-6}) 为报出单位,则会造成保留小数位数不够导致数据丢失尾数,如果保留足够位数又会因小数位数太长而不方便在软件中进行化探数据处理。

4 部分图件制作的问题

4.1 组合异常图的建议

组合异常图可以分为两类:一类用于指示找矿意义,则可以区分主成矿元素与共、伴生元素,此时主成矿元素用面色表示内、中、外三带,其他元素用线只表示外带^{[5]17}。还有一类用于指示非矿化地质体意义,如指示基性超基性岩、指示热蚀变带、指示隐伏岩体、指示剥蚀程度、指示寒武黑色岩系等,此类组合异常用于推断各类地质体(地层、岩体、构造、热蚀变等)的位置与范围,无实质意义的主要元素建议均以各元素的外带(异常下限)用线来表达。比如指示基性、超基性岩的铁、镍、铬、钴类元素异常组合,在不同位置异常规模最大的元素可能并不一致,但它们共同出现可能指示着基性岩的分布或隐伏范围,此时其主要元素并不重要,也无需表达。

4.2 综合异常图的建议

原则上综合异常是几组异常的集中体现,其综合异常的元素组合一般都是若干元素的组合^{[5]17}。但有时金异常与其他元素异常相关性不强或不明显,而工作区内的已知地质矿产资料显示具金成矿

远景,为避免漏矿而最大程度指示矿化信息,且方便后人资料利用(在一张图上体现区内重要而关键的异常成果),建议在综合异常图上保留金元素排序靠前的重要单元元素异常。

5 结语

笔者认为,勘查地球化学工作最关键的是三个环节:采样——真实有效,具代表性;测试——数据准确,具可靠性;解释——科学预测,具实用性。基于此考量,得出以下几个认识或建议。

1) 预研究环节中现势性地形地貌的充分利用、成矿地质背景的正确研究能有效提高样点布置的合理有效性。

2) 1:50 000 水系沉积物测量采样点应当主要布置在一级水系靠近延伸出小格处,适当布置部分样品在二级水系中进行控制。这样做既符合规范要求也降低了采样劳动强度。

3) 野外重复样应单独编制采样手图,才能更有效地起到监控作用。野外重复样根据设置意义应该用相对误差(RE)来表征,从数学定义的角度来理解比用相对偏差(RD)更为科学。

4) 外部密码样抽查由送样单位决定是否进行,如需要则最好在野外加工样品时就编制好密码样与正样一同送分析测试。同内部监控样一样为同批、同人测试,用相对偏差(RD)来衡量。

5) 测试铁元素含量时,送样单建议填写“Fe”,如果需要 Fe_2O_3 含量就根据报出值换算获得,以免实验室仅测定三价铁(Fe^{3+})含量,丢失零价铁及二

价铁(Fe^{2+})含量。

6) 元素含量级别在 ppb 数量级时,建议要求实验室以 ng/g (10^{-9}) 为报出单位,以免丢失数据位数或因小数位数太长造成后期软件数据处理的不便。

7) 组合异常图并不都需要选定主要元素并用三级区来表达,如推断特征地质体或线性构造的元素异常组合时。综合异常图建议并不全是若干元素的组合,重要的单元元素异常也可放在此图中。

参考文献:

- [1] 谢学锦.面向 21 世纪的应用地球化学[M].北京:地质出版社,2002.
- [2] 牟绪赞,奚小环.固体矿产地球化学勘查进展与成果[J].物探与化探,1996,20(4):241-249.
- [3] 任天祥,伍宗华,姜荣生.区域化探异常筛选与查证的方法技术[M].北京:地质出版社,1998,138.
- [4] 谢学锦,任天祥,奚小环,等.中国区域化探全国扫面计划卅年[J].地球学报,2009,30(6):700-716.
- [5] DZ/T0011-2015 地球化学普查规范[S].
- [6] 汤中立,李小虎.两类岩浆的小岩体成大矿[J].矿床地质,2006,25(Z1):35-38.
- [7] DZ/T0167-1995 区域地球化学勘查规范(1:20 万)[S].
- [8] DZ/T0167-2006 区域地球化学勘查规范[S].
- [9] 陈国光,马振东,奚小环,等.矿产地球化学勘查体系的探讨[J].物探与化探,2015,39(3):437-442.
- [10] GB/T14496-1993 地球化学勘查术语[S].
- [11] DZ/T0011-91 地球化学普查规范(1:5 万)[S].
- [12] 孙焕振.区域化探样品元素测定几个问题的探讨[J].物探与化探,1985,9(1):1-8.
- [13] DZ/T0145-94 土壤地球化学测量规范[S].
- [14] DZ/T0145-2017 土壤地球化学测量规程[S].
- [15] 叶家瑜,姚岗.区域地球化学调查样品分析质量控制方法探讨[J].岩矿测试,2004,23(2):137-142,147.

A tentative discussion on some problems in geochemical survey of stream sediments

WU Zheng-Chang, WANG Hui-Min, JIANG Jun-Jie, YAN Jun-Ling, LI Bai-Qiu

(Jiangxi Institute of Geological Survey, Nanchang 330030, China)

Abstract: As a main and important method in regional geological survey, geochemical survey can not only offer theoretical guidance or inference based geological evidence but also provide direct evidence for mineral resources. The technology was implemented in two periods of specification guidance, i.e., DZ/T 0011-91, DZ/T 0011-2015. In this study, the authors find that there exist some differences in the key links of sample collection, analysis, test and data interpretation in different periods and different working processes by different workers, and hence the results might fail to fully reflect the geochemical information. The authors believe that the real and effective sampling (sample representation), accurate data testing (reliability of results), and scientific interpretation of prediction constitute the key to geochemical survey work.

Key words: geochemical survey; 1:50 000 stream sediment survey; data evaluation; monitoring sample

(本文编辑:蒋实)