壤中吸附相态汞测量质量的检验标准及监控措施

姚锦琪　栾继深　赵友芳　顾祖伟

（中国有色金属工业总公司矿产地质研究院）

近年来，壤中吸附相态汞测量发展很快，在常规化探找矿效果不佳的厚层基岩覆盖区和厚层运积物覆盖区，已显示出独特的找矿效果。很多单位正陆续开展这项工作。为了使该方法能够更有效地为化探找矿服务，必须制定一套切合实际的监控测汞质量和重复取样测定质量的检验标准。否则会给生产带来很多麻烦，达不到预期目的。我们对该问题进行了多年的探索，取得了点滴经验，现介绍如下，以供参考。

样品重复测定检验标准

目前，壤中吸附相态汞的测定方法仍属半定量分析。测试过程包括热释、抽气、过滤、捕集、释放、测定等多个环节。虽然每个环节的控制条件都力求做到一致，但总难免产生误差。这些误差虽有一部分可能被抵消，但其影响仍较大，尤其是低含量样品的测定误差更大。另外，汞是自然界中唯一的液态金属，它的地球化学性质较活泼，高含量样品在常温下易释放出游离态汞，低含量样品易吸收空气中的汞。因此，测汞的影响因素较多。如一律按常规化探半定量分析误差标准（$\delta = |C_1 - C_2| / (C_1 + C_2) \times 100\% < 30\%$）检验，则测汞质量是难以达到要求的。

句容铜山0线（图1）土壤剖面样品两次重复测定，在矿体上方均出现较清晰的吸附相态汞异常。从找矿评价来说，完全达到化探要求；但重测结果（表1）按上述半定量分析误差标准检验，合格率只有77.3%，没有达到合格标准（通常合格标准$W > 80\%$）。我们认为，应根据实际情况，在能够满足化探找矿评价要求的前提下，有必要制定一套切合实际的测汞质量检验标准，作为监控样品测定质量的依据。

根据我们对364个样品重测结果，按汞含量区间进行了统计（表2）。结果表明，平均误差和误差上限均与样品的汞含量呈反消长关系。尤其是低含量的样品（<20ppb）的分析误差上限均超过30%，高含量样品（>20ppb）的分析误差上限较低，一般在20%左右。由此可见，对壤中吸附相态汞的分析误差不能都机械地按<30%来要求，而应按不同汞含量范围和误差上限分别规定相应的最大允许误差（表3）。

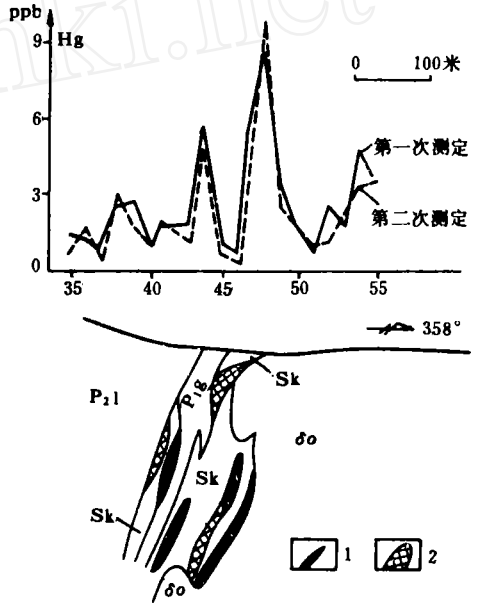

图1　句容铜山0线壤中吸附相态汞重复测定试验剖面图

P_2l—二迭系上统龙潭组砂岩；P_1q—二迭系下统栖霞组大理岩；Sk—夕卡岩；δo—石英闪长岩；1—铜矿体；2—钼矿体

大批样品的测汞质量监控方法是：从每批样品中随机密码抽样5～10%，进行重测检验。每个样品的重测结果均按半定量公式：

$$\delta = \frac{|C_1 - C_2|}{C_1 + C_2} \times 100\%$$

计算其相对误差（C_1为第一次测定结果，C_2

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 1

样品号	C_1 (ppb)	C_2 (ppb)	C_1-C_2	C_1+C_2	$\frac{\lvert C_1-C_2\rvert}{C_1+C_2}\times 100\%$
35/0	1.58	0.78	0.80	2.36	33.9*
36/0	1.37	1.89	-0.52	3.26	16.0
37/0	0.84	0.38	0.46	1.22	37.7*
38/0	2.52	3.15	-0.63	5.67	11.1
39/0	2.84	1.89	0.95	4.73	20.1
40/0	0.88	1.05	-0.17	1.93	8.81
41/0	1.90	1.89	0.01	3.79	0.03
42/0	1.81	1.58	0.23	3.39	6.78
43/0	1.81	1.05	0.76	2.86	26.6
44/0	5.42	4.83	0.59	10.25	5.76
45/0	1.05	0.51	0.54	1.56	34.6*
46/0	0.57	0.21	0.36	0.78	46.2*
47/0	5.42	5.67	-0.25	11.09	2.25
48/0	8.65	9.45	-0.80	18.10	4.42
49/0	3.14	2.31	0.83	5.45	15.23
50/0	1.81	1.58	0.23	3.39	6.78
51/0	0.80	0.84	-0.04	1.64	2.44
52/0	2.31	1.13	1.18	3.44	34.3*
53/0	1.75	2.10	-0.35	3.85	9.10
54/0	4.62	3.15	1.47	7.77	18.90
55/0	3.68	3.36	0.32	7.04	4.55
56/0	5.88	4.31	1.57	10.19	15.4

*表示原来超差者；误差δ = 16.4%；合格率W = 77.3%。

为第二次测定结果）。然后按表 3 标准衡量是否超差，并计算该批样品的合格率。其公式如下：

$$合格率（W）=\frac{未超差的样品数}{重测样品数}\times 100\%$$

通常规定$W>80\%$为测定质量合格，数据可靠。但需将不合格（超出允许误差范围）的样品重复分析，改正数据后才能报出结果。如整批样品分析不合格，可扩大密码抽查量至10～20%。若重测还不合格，则应检查超差的原因，总结经验，并将该批样品返工，直到测定质量合格为止。

句容铜山 0 线壤中吸附相态汞重测结果（表 1）按上述误差公式计算其相对误差，按表 3 中的标准衡量其合格率为100%。说明根据不同误差上限水平，制定相应的质量检验标准，在实际应用中是合理的，能够满足化探找矿评价要求的。

测汞质量的监控措施

为使测汞质量达到检验标准，不仅要确定和控制好测汞仪的最佳工作条件，选择好样品粒度、热释温度、热释时间和样品重量，还要注意以下几个问题：

1.南通县电子仪器厂组装的自动控温多孔热释炉，在接通电源后，控温器的温度指针很快就稳定在定标温度上，但此时石英管内的实际温度仍在继续上升，约超过定标温度50～70℃后缓慢下降，大约30分钟才稳定到所控温度上。这时，如温度探头插在原定位置，则控温器的温度指针指示的温度比石英管内的实际温度低30～40℃，

表 2

汞平均含量范围 (ppb)	样品数 (个)	平均误差 ($\bar{x}$)%	均方差 (σ)%	误差上限 ($\bar{x}+2\sigma$)%	合格率 (W) %
<2.0	144	23.81	18.08	59.97	$W_{60}=94.1$
2.1～5.0	90	18.10	18.89	55.88	$W_{56}=93.8$
5.1～10.0	72	15.60	18.59	52.90	$W_{53}=91.5$
10.1～20.0	39	12.86	11.15	35.16	$W_{33}=81.6$
20.1～50.0	14	9.50	8.10	25.70	$W_{26}=84.2$
50.1～100.0	5	5.7	5.5	16.7	$W_{17}=100$
>100	/				
Σ	364				$W_{加权平均}=91.9$

注：误差按半定量公式（$\frac{\lvert C_1-C_2\rvert}{C_1+C_2}\times 100\%$）计算；$W_{60}=94.1$表示相对误差<60%的样品占94.1%。

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 3

汞平均含量范围（ppb）	＜5	5.1～10	10.1～20	20.1～50	50.1～100	＞100
最大允许相对误差（%）	60	50	35	25	17	20

偏低温度随室温而变化。因为电炉丝是紧靠石英管外壁绕制的，而电炉丝与温度探头间又有多层石棉相隔，故控温器指示的温度偏低。解决这个问题的办法是：①把温度探头插在温度较接近的空热释石英管内，以消除温差。②用温度计测试石英管内的温度，并多次调节控温器的温度定标，直至达到所需的热释温度。

2.采用多孔同时热释样品时，应首先选择温差小的孔热释样品，否则会因热释温度差太大造成较大的分析误差。

3.热释样品时，石英管的出气口与金丝管间应装上脱脂棉过滤器，防止抽气时粉尘进入金丝管内，测定时产生较大的偶然误差。

4.已富集汞的金丝管（样品），插入管式电炉热释测定时，务必使金丝团位于炉膛中心，否则会因炉膛各部位的温差而影响释汞效率。

5.测汞仪最好用稳定电源，因为电压变化会使管式电炉的温度发生变化，电压增高10$\widetilde{V}$，测定结果约增高15%。

6.用GX—3型测汞仪测定汞含量时，最好用“×10”的高倍率档。当样品含汞低、读数不准时，可再换成低倍率档。否则，在低倍率档时，如遇到高含量样品会使表针超过满度，这时再换成高倍率档也会造成很高的假含量。

总之，尽量使各个测定环节在测定过程中保持稳定和一致，这样才能从根本上保证样品的测定质量，从而达到检验标准。

重复取样测定检验标准

重复取样检验结果的好坏影响着该找矿方法的有效性、可靠性及适用程度。几个典型矿床剖面重复取样试验表明，虽然在同一剖面上两次取样时间间隔、气候、取样点位和深度等条件已发生较大的变化，其测定结果可能差异很大，但在矿体或含矿断裂地段均能形成较清晰的吸附相态汞异常。为检验重复取样测定质量，在能满足化

表 4

剖面名称	大龙山9线	金口岭76线	铜山22线	马山25线	马山23线	代家冲37线
第一次取样测定的异常点数（A_1）	11	10	11	8	11	11
第二次取样测定的异常点数（A_2）	15	13	8	6	14	13
$\frac{\lvert A_2-A_1\rvert}{A_2}\times 100\%$	36.4	30.0	27.3	33.3	27.3	18.2
备　注	平均误差（$\bar{x}$）28.75%；均方差（σ）6.27%；误差上限（$\bar{x}+2\sigma$）41.28%					

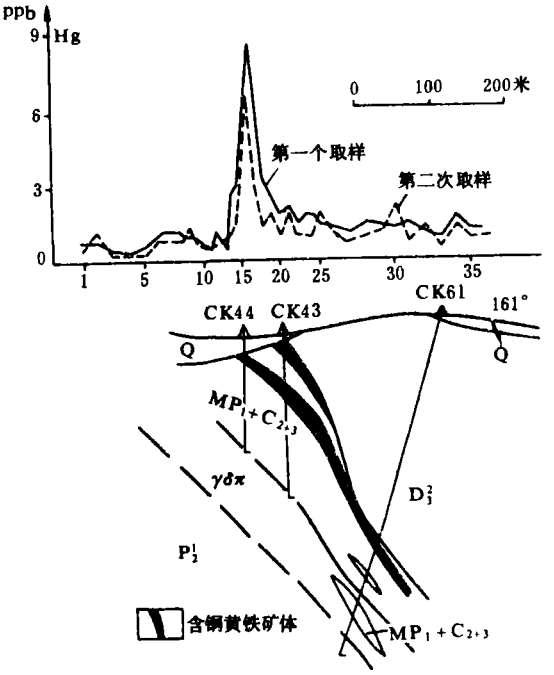

图 2　宣城铜山22线重复取样测定试验

P_2^1—二迭系上统龙潭组砂页岩；MP_1+C_{2+3}—二迭系下统及石炭系黄龙、船山组大理岩化灰岩；D_3^2—泥盆系上统五通组石英砂岩；$\gamma\delta\pi$—花岗闪长岩

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

探找矿评价要求的前提下，我们根据野外实际情况，并结合6个典型剖面的重复取样结果(表4)，对上述误差上限进行了适当的调整，制定出重复取样测定的最大允许相对误差标准如下：

$$相对误差\delta=\frac{|A_2-A_1|}{A_1}\times 100\%<40\%$$

其中A_1为第一次取样测定的异常点数，A_2为第二次取样测定的异常点数。若满足上述误差标准，则认为重复取样检验合格。

从图2中可看出：第一次取样分析，最高汞含量为8.6ppb，异常点数11个；第二次取样分析最高汞含量为6.5ppb，异常点数8个。根据重复取样测定的相对误差公式计算，$\delta=27.3\%$，小于40%。两次重复取样分析，在矿体上方均出现清晰的吸附相态汞异常，反映了矿体的赋存部位及产状，完全满足化探重复取样检验异常的要求。

要达到上述误差标准，首先要尽量做到重复取样点位准确和取样深度（层位）一致，避免不同土壤类型和层位引起的偶然误差。若不合格，应找出原因，根据实际情况补做工作。

找矿实践表明，在满足壤中吸附相态汞测量找矿要求的前提下，按壤中汞量范围制定的相应测汞质量检验标准和重复取样检验异常的标准是合理的。

参 考 文 献

〔1〕A·A·萨乌科夫：《汞的地球化学》，北京，科学出版社，1955年

〔2〕M·L·杰克逊：《土壤化学分析》，北京，科学出版社，1964年

〔3〕栾继深等：地质与勘探，1984，第1期

化探新方法新技术讨论会在保定召开

冶金部地质情报网物化探站和冶金部物探公司，于1985年4月2日至5日在保定联合召开了化探新方法、新技术讨论会。冶金部（包括黄金部队）、有色工业总公司、地质矿产部和大专院校等27个单位的61名代表参加了会议。

会议期间，阮天健副教授、欧阳宗圻高级工程师等分别介绍了热释法原理，国内外新方法、新技术的研究现状和发展趋势。代表们交流了化探新方法、新技术研究成果和应用效果，共发表学术论文20篇。在厚层运积物覆盖区找矿方法研究方面，介绍了汞气和热释汞地球化学找矿、热释卤素找矿、后生叠加晕（盐晕）找矿、热释CO_2找矿和电化学找矿等方法。针对盲矿体的找矿，介绍了地球化学异常分带模式、温压地球化学找矿、包裹体成分在找矿中的应用和矿物地球化学找矿等方法。另外还讨论了化探定量预测的调研及设想、环境地球化学和化探分析等方面的研究成果。

在充分交流情况的基础上，对目前研究的新方法从理论依据、应用效果及发展前景进行了深入地讨论，肯定了某些方法的优点，也指出了某些方法的不足和今后进一步研究的问题。通过讨论，对发展化探新方法、新技术的必要性和急迫性有了更深刻的认识，明确了今后的主攻方向。会后将编写出冶金化探新方法、新技术发展方向，为冶金部有关领导单位制定化探发展规划及确定攻关招标项目提供依据。

（李 惠）

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net