

<http://www.geojournals.cn/georev/ch/index.aspx>

提高壤中气汞量测量精度的新进展

伍宗华 金仰芬*

(地质矿产部物探研究所)

早在四十年代苏联学者A. A. 萨乌科夫^[1] (1946) 根据汞的电离能高, 易于还原, 在自然界倾向于成自然汞, 以及自然汞具有特别高的挥发性能和强大的穿透能力, 曾预言它是一种良好的探途元素。

五十年代中期E. A. 谢尔盖耶夫^[2] (1955—1956) 首次用比色法在汞矿床上方圈出了壤中气汞异常。证明了A. A. 萨乌科夫的预言是正确的。但试验结果表明, 使用比色法测定壤中气中的汞过于繁杂, 灵敏度和精确度太低, 未能取得明显的地质效果, 随后壤中气汞量测量的研究一度终止。

六十年代初, 原子吸收技术先后在欧美和苏联等国应用于汞的分析。试制成功了各种快速、灵敏、成本低的测汞仪, 为壤中气汞晕的研究创造了条件, 使汞在普查找矿中的指示意义已从理论研究转入了应用研究的阶段 (C. H. James^[3] 1964, I. R. Jonasson, ^[4] 1970)。

七十年代初, 在国际上出现了前所未有的测汞热潮, 研究汞气晕的方法有壤中气、岩石气、水中气、气测井、航空和地面大气汞量测量等。所应用的领域从找寻固体矿产到石油天然气, 从预测地热资源到解决某些基础地质等问题。据不完全统计^{[4]、[5]、[6]}用汞作指示可找寻的矿种有20余种 (B、Ni、Cu、Zn、As、Se、Sr、Mo、Pd、Ag、Cd、Sn、Sb、Te、Ba、Pt、Au、Hg、Ti、Pb、Bi、Fe、U、煤和石油等)。但由于对汞气晕的形成和汞在表生作用中的行为等基础理论研究不够, 影响因素比较复杂, 特别是工作方法不够完善, 致使其测量结果是异常多, 重现性差, 推断解释困难。正如A. W. 罗斯等人 (1979) 在“矿产勘查地球化学”^[7]一书中所概括的那样: “对于壤中气和大气中的汞量已做了大量的试验工作, 但还不具有足够的重现性。” J. S. 勒费尔, J. S. 韦伯等人^[8]在1980年发表的一篇关于气体地球化学的综合评述文章中也认为: “尽管对汞的气体地球化学所做的研究, 花样很多, 范围很广, 然而其结果却常常是模棱两可的”。因此, 继测汞热潮之后, 七十年代末, 欧美各国就进入了测汞的低潮。唯独在苏联, 汞的地球化学理论和应用方面的研究得到了稳步的发展。“汞是金属矿床的指示元素”^[2]一书对苏联这一方面的工作进行了综合归纳。

我国的汞气测量工作是在国际测汞热的高潮之时 (1971) 开始的, 初期在一些已知矿区进行试验, 效果较好, 并显示出这种方法可用于运积物覆盖区找寻隐伏盲矿的可能性^{[9]、[10]}。但随着试验范围的扩大和生产性试验工作的开展, 同样遇到了国外所遇到的各种干扰因素, 其中包括所采样品的代表性和一致性, 分析中的误差, 气象和地质因素的影响等。近几年来, 为了提高壤中气汞量测量的精度, 我们对上述因素进行了观测分析, 认为样品的代表性和一致性是问题的关键, 不解决这一问题就难以对气象和地质等因素作出定性或定量的判断, 找矿的效果也难于提高。为了使所采样品具有较好的代表性和一致性, 我们逐步采用了下列改进措施:

一、经常检查捕汞管的一致性, 将吸汞和释汞效率差异悬殊的捕汞管剔除, 并在采样和分析

• 参加本项工作的还有张国营同志

时, 使用压低载气流量的方法来抑制捕汞管之间的差异。

壤中气中, 汞的含量很低, 目前最灵敏的测汞仪也难能直接测定壤中气中的汞含量, 必须先富集在金丝捕汞管上, 然后才能进行汞的测定。捕汞管的吸汞和释汞效率不一, 如同岩矿分析中的称样量不准确和溶矿条件不同, 其测定结果是难于对比的。

捕汞管之间的差异, 主要是捕汞管内金丝的松紧程度不一, 使得它们的吸汞和释汞效率各不相同。目前国内制作捕汞管均系手工操作, 金丝在管内的松紧程度很难控制一致, 加之捕汞管长期使用后, 金丝失去弹性, 在管内产生松动, 以及由于硅酸盐的水解产物沾在金丝表面, 使不同捕汞管的差异加大。因此, 捕汞管使用二个月左右 (连续使用), 最好能将捕汞管浸泡在稀硝酸或稀盐酸中进行煮解, 以便清除沾在金丝表面的水解物与其它吸附物。然后检查捕汞管的一致性, 其方法是向捕汞管内分别注入相同的汞量, 重复测定2—3次, 分别计算每支捕汞管和全部被检查的捕汞管的读数平均值, 按下式计算它们之间的相对误差:

$$P = \frac{|\bar{C} - C_i|}{\bar{C}}$$

式中: $\bar{C}$ ——所有捕汞管注入相同汞量的读数平均值;

C_i ——每支捕汞管注入相同汞量, 多次重复测定的平均值。

将相对误差 (P) 大于15%的捕汞管剔除。

采样时, 载气流量小 (0.5 升/分—1 升/分), 汞可以被充分吸附, 不易产生漏汞现象, 从而使捕汞管之间的吸汞效率近于一致。脱汞测定时压低载气流量, 其抑制捕汞管差异的原理可用下式表示:

$$U = \frac{U_0}{R_1 + R_2}$$

式中: U ——测定时的载气流量;

U_0 ——空载时的载气流量;

R_1 ——捕汞管的阻力;

R_2 ——调节阀门的阻力。

上式中 U_0 对于固定的气泵来说是一常数。当 $R_2 \gg R_1$ 时 (即把载气流量压低时), 则 R_1 的变化对 U 的影响可以忽略不计, 这样就能保持测定时不同捕汞管之间的载气 (U) 保持不变, 相同汞量所测得的读数基本一致, 因而便达到了抑制捕汞管差异之目的。

二、用双层静电滤膜过滤器代替水过滤器或脱脂棉过滤器。

在沙漠地区进行壤中气汞量测量时, 容易将微尘抽入捕汞管, 使所采样品为气体和土壤中汞的混合样。在南方工作时, 细小的有机物残骸, 也容易抽进捕汞管内。众所周知, 土壤中的汞含量大大高于壤中气中的汞含量, 有机物残骸加热脱汞测定时产生烟雾, 它们对壤中气汞量测量有严重的干扰。为了抑制微尘和有机残骸的干扰, 加拿大 Scintrex LTD 的 HGG-3 测汞仪采用水过滤器, 苏联 ИМГРЭ-4 测汞仪采用 Π 式脱脂棉过滤器。水过滤器在野外携带不方便, 且易引起低含量汞的假异常; 脱脂棉过滤器只有对气流阻力较大时才能取得较好的滤尘效果, 并且对汞有一定的吸附, 因此, В. 3. 富尔索夫^[2] (1977) 曾指出这种过滤器在测定过高含量的点后, 对低含量点的测定结果有影响, 必须及时更换过滤器。然而这种影响不采用现场分析的方法是难以避免的。

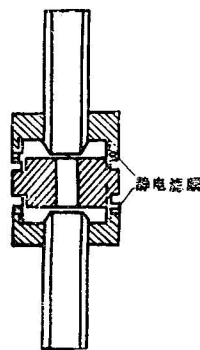


图 1 双层静电滤膜过滤器

鉴于上述过滤器所存在的问题，我们研制了一种双层静电滤膜过滤器（图1）。这种过滤器对汞的吸附和对载气的阻力都很小，不易引起沾污，除尘效率高，更换滤膜方便。用水将滤膜弄湿后，对汞的吸附和对载气的阻力无明显增加。

图2是甘肃公婆泉斑岩铜矿10线剖面上（该区为戈壁滩）加过滤器与不加过滤器的测定结果。加过滤器后，将大部分微尘除去了，使测量的重现性也得到了改善（图3）。

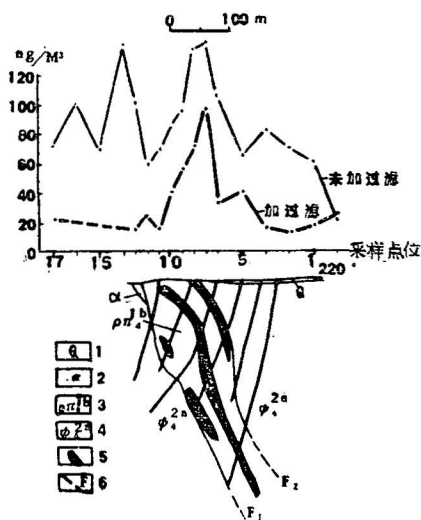


图2 公婆泉铜矿10线壤中气汞量对比图

1—第四系洪积砂砾；2—安山岩；3—一次英安斑岩；4—辉长岩；5—铜矿体；6—断层

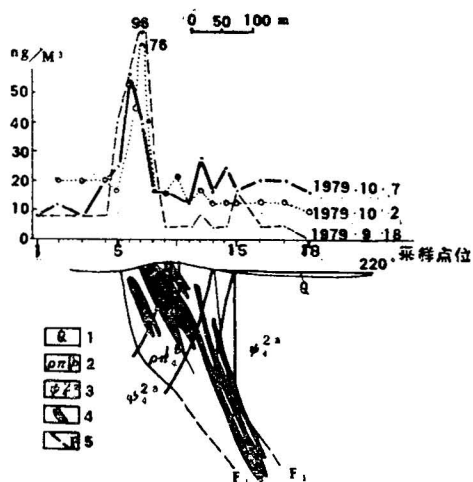


图3 公婆泉铜矿8线壤中气汞量重复测量结果

1—第四系洪积砂砾；2—一次英安斑岩；3—辉长岩；4—铜矿体；5—断层

三、样品分析前加热至100℃，清除水分和其它吸附气体的干扰。

采样时凝聚在捕汞管管壁上的水蒸汽和其它吸附气体，可使单光束单波长的测汞仪产生虚假的汞读数。为此，国内外同行曾采用硅胶脱水器和过氯酸镁脱水器等。这些脱水器由于要经常更换，成本高，或是由于本身对汞有吸附，均未能达到预期的目的。正如B. 3. 富尔索夫^[2](1977)所指出的那样，水目前仍然是壤中气汞量测量中不可克服的干扰。冬季在我国南方从事壤中气汞量测量工作时，捕汞管壁上常有大量的水蒸汽凝聚，加热脱汞测定时，形成云雾状水滴，使单光束测汞仪产生严重干扰。我们的试验结果表明，吸附在金丝表面的汞，加热到100℃时，并不释放出汞来。根据这一特征，我们将凝聚有水分的样品，分析前在100℃的炉温下加热脱水，以消除捕汞管壁上水分和其它吸附气体的干扰。

为了证实这种脱水方法对测定结果无影响，我们进行了下列试验：注入0.05ml 饱和汞（ $t=30^{\circ}\text{C}$ ）至15支捕汞管中，在10支中注入水份，将其中5支在100℃下脱水，然后将15支捕汞管在750℃炉温下脱汞，由XG-3测汞仪测定，其测定结果列于表1。从表1可见，注入水的样品其脱

表 1

GG-17 捕汞管号 XG-3 测汞仪测定	样品类型		注									
--------------------------------	------	--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--

水后的测定结果与未注水测定结果是一致的。

四、使用螺纹锥形采样器，以改进采样时的密封状况。

大气中汞的背景含量一般为 $1\text{ng}/\text{M}^3$ ，壤中气中汞的背景含量一般为 $10\text{—}20\text{ng}/\text{M}^3$ 。在壤中气汞量测量中，每一测点所采的样品是属于大气还是壤中气，全在于采样器对大气与壤中气的屏蔽，屏蔽状况又取决于采样器的密封性能和疏松层的颗粒大小。若采样器的密封性能不好，未能将大气与壤中气屏蔽开，所采样品直接抽的是大气，或部分为大气，在同一背景地段就可以产生 $10\text{—}20$ 倍的误差，在矿化地段这种误差更大，足以掩盖矿化与非矿化地段之间的差异。

国外通常使用锥形采样器（图4），它的密封深度一般仅 $5\text{—}10\text{cm}$ ，当地表有较粗大的岩石碎屑或植物根系时，就不容易将壤中气和大气屏蔽开，所采样品为大气与壤中气的混合样，而且不同测点，它们之间的比例各异，使得测量结果难以重现。

为了提高采样器的密封性能，卫敬生^[11]设计了一种带螺纹的锥形采样器（图5）。为了进一步改善采样器的防尘、防吸附性能，以后又改进成图6的形状，采样密封深度可达 $20\text{—}30\text{cm}$ 。

图7是Ⅱ型螺纹锥形采样器与加拿大的HGG-3锥形采样器在同一剖面上分别采样的测定结果。从图7可以看出，螺纹锥形采样器由于密封性能好，其测定结果普遍要高，异常更为清晰（异常处为断层）。在地质系统召开的测汞推广会上，螺纹锥形采样器与国内某些类型的采样器也进行了对比，同样证明螺纹锥形采样器的密封性能是较好的。

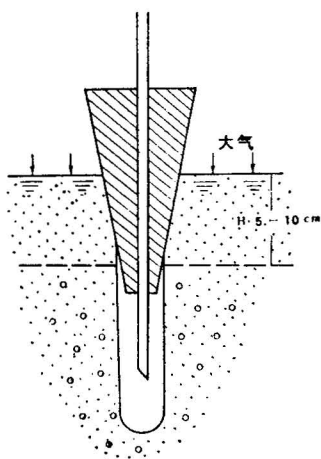


图4 HGG-3锥形采样器

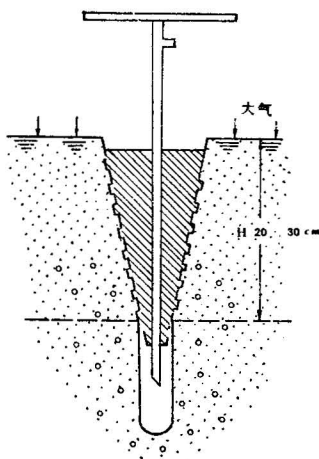


图5 I型螺纹锥形采样器

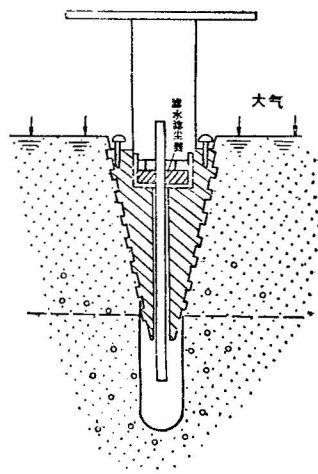


图6 II型螺纹锥形采样器

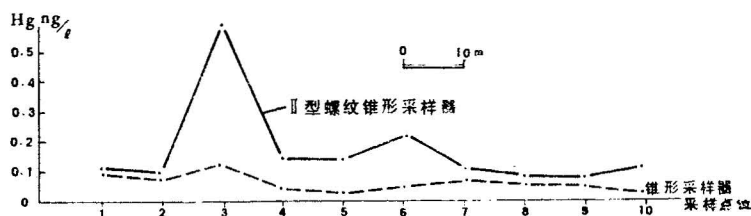


图7 二种采样器的测定结果

五、加大采样深度，抑制各种气象因素的影响。

影响壤中气汞量测量的气象因素有气温的变化、大气降雨、气压变化、刮风等。这些因素对地表壤中气的影响较大，其中气温的变化和降雨的影响尤为突出，但是随着土层深度的加大，它

们的影响逐渐减小。当采用动态取样时，气压变化和风的影响（指对扩散速度而言）是可以忽略不计的。

汞的蒸气压随温度升高呈指数规律增高。土温的变化同样可以引起壤中气汞量的变化。根据质量作用规律，在一定温度和压力条件下达成化学平衡时，生成物的浓度积之比是一定值。这一一定值与反应物中各物质的浓度无关，当压力一定时，只随温度而变化。当温度增高，汞的固相和气相之间的动态平衡遭到破坏，部分固态转化为气态，使得气态汞的浓度增加。温度下降时，部分气态汞转化为固态。由于气温的循环变化，促成了汞及其化合物的升华 $\rightleftharpoons$ 凝聚过程。

土温的变化，主要取决于土壤表面热量的收支情况。图 8 是陕西蓝田薛家村 1980 年 8 月 27 日—9 月 6 日这段时间不同深度的土温变化曲线，每日的温度为 8 点、11 点和下午 4 点三次测定结果的平均值。当采样深度达到 30cm 时，土温的日变化较小，因此对壤中气汞量测量的影响也是较小的。图 9 是陕西蓝田薛家村地表以下一米土温的年变化曲线。从图 9 可见气温的季节变化，对土温的影响就显得比较突出。一年内的最大土温差可达 20℃，因此，在气温差异较大的不同季节进行壤中气汞量测量时，同一位置所测得的数值相差较大。由此可见较长时间所测得的结果，不进行温度校正，是难以进行系统对比的。完全依靠加大采样深度的办法来抑制气温季节变化的影响可能是费力和费时的。

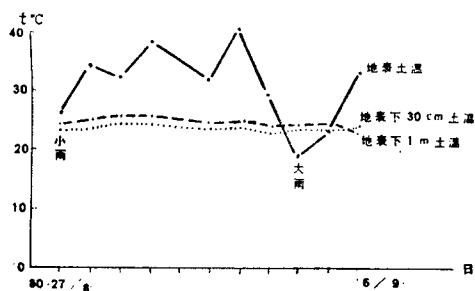


图 8 薛家村不同深度的土温变化曲线

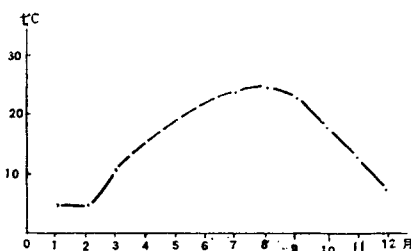


图 9 薛家村地表下一米处土温变化曲线

上述改进措施在提高壤中气汞量测量精度方面已取得了较好的效果，为扩大试验创造了条件。但气温和大气降雨的影响以及它们的校正方法还有待于进一步的研究。

参 考 文 献

- 〔1〕 A. A. 萨乌科夫, 1955, 汞的地球化学。谢学锦译, 科学出版社。
- 〔2〕 В. З. Фурсов, 1977, Ртуть—индикатор при геохимических поисках рудных месторождений. Недр. 143р.
- 〔3〕 C. H. James, 1964, The potential role of mercury in modern geochemical prospecting. Mining Magazine. 110(7), 23—32.
- 〔4〕 I. R. Jonasson, 1970, Mercury in the natural environment; a review of recent work. GSC. paper 70—57, 39р.
- 〔5〕 В. З. Фурсов, 1977, Поиски рудных месторождений по газовым ореолом рассеяния ртути. Совет. геол., №4, Р55—65.
- 〔6〕 В. З. Фурсов, 1975, Поиски рудных месторождений. Разведка и Охрана Недр. №3, С13—16.
- 〔7〕 A. W. Rose, H. E. Hawkes, J. S. Webb, 1979, Geochemistry in mineral exploration (Second Edition). Academic Press.
- 〔8〕 J. S. Lovell, M. Hale, J. S. Webb, 1980, Vapour geochemistry in mineral exploration. Mining Magazine. Sep. 1980, P229—239.

- [9] 伍宗华、金仰芬、张国营, 1979, 运积物覆盖区矿床上方壤中气汞异常特征。物探与化探, 6 期。
- [10] Wu Zonghua, Jin Yangfen, 1981, A mercury vapor survey in an area of thick transported overburden near Shanghai, China. J. Geochem. Explor., 15:77-92.
- [11] 卫敬生, 1981, 壤中气汞测量野外取样中的几个问题。物探与化探, 5 期。

THE NEW DEVELOPMENT IN THE IMPROVEMENT OF THE PRECISION OF SOIL-GAS MERCURY MEASUREMENTS

Wu Zonghua Jin Yanfen

(Institute of Geophysical and Geochemical
Prospecting, Ministry of Geology and Mineral Resources)

Abstract

The determination of mercury in soil gas commenced in China in the early 70's. Experiments have yielded encouraging results. Distinct soil-gas mercury anomalies have been discovered over various types of ore deposits by using this method, and the method can also locate ore deposits hidden beneath transported beds. Due to the poor precision of the measurements, the application of the method has been limited.

In this paper, some factors affecting the precision are discussed. Some improvements that have yielded better results are as follows.

1. Regularly monitor the bias produced by the mercury collector. Use low carrier gas flow rates in sampling and measurements in order to suppress the bias between the mercury collectors.

2. Use a double-layered static membrane dust filter to remove particulates and other interferences.

3. Heat the samples at approximately 100°C before the analysis in order to remove water and other adsorbed gas.

4. Replace the conventional cone collector with the threaded cone collector in order to improve the air tightness and avoid the dilution of atmospheric air.

5. Increase the sampling depth in order to suppress various kinds of meteorological effects.