

1:5万地球化学普查指示元素的选择 及元素测定的技术要求的讨论

孙 焕 振

(地质矿产部物化探局)

摘 要

本文对1:5万地球化学普查样品中分析元素的选择问题提出了一些应考虑的原则和依据,并列举了我国在化探找矿实践中曾采用且已取得效果的指示元素选用的实例,以供读者在工作中参考。作者根据地矿部各野外队实验室的经验提出了1:5万样品分析的质量监控方法、几项质量参数及这些质量参数的计算式和统计方法。为了客观地评价1:5万化探样品分析的质量等级,文章提出了“优秀”、“良好”、“及格”和“不及格”四个质量等级和它们相应的质量参数。

(一)

1:5万化探普查和1:20万区域化探扫面是两种不同性质的工作,后者是在数千平方公里或更大面积内的一种踏勘性或战略性调查,一般部署在地质研究程度很低、矿产资源完全没有查明或没有完全查明的地区,其找矿目标常常需要针对有可能形成工业矿产资源的全部矿种,还要为查明某些基础地质提供地球化学依据;在选用指示元素时就需要包括有可能形成工业矿床和有可能反映基础地质问题的全部有关元素,因此它们常常要求测定30~40种元素。1:5万化探普查则不同,它是一种部署在1:20万区域化探工作之后的,而且常常是以矿产调查为主要目的,以进一步查明区域化探中发现的地球化学异常为主要内容的化探工作,其寻找目标常常是针对在1:20万区域化探中已有显示的少数矿种,因此,所选用的指示元素是只需和少数矿种有关的元素,这些有关的指示元素可以从1:20万区域化探的39种元素的地球化学图或异常图中去判断和确定。

由于我国的第二代1:20万区域化探目前已完成的面积仅占全国应完成面积的二分之一,大部分地区目前还没有第二代1:20万区域化探资料,在这类地区进行化探普查一般应首先部署1:20万区域化探,然后再根据1:20万化探异常选择1:5万化探测区。但这样的勘查程序在实际的地质-找矿工作中往往不易做到,为了配合各种地质或物探工作的需要有相当部分1:5万化探工作量不是在1:20万区域化探的基础上部署的。在这种情况下,为了不使1:5万化探的指示元素的选定陷于盲目或缺乏依据,建议以如下资料为依据选择测定元素:(1)50~70年代完成的1:20万路线金属量测量资料中有关在拟部署1:5万化探的测区内出现的元素(包括能勾出异常的和不能勾出异常的元素);(2)和拟部署1:5万化探测区有关的地质资料,

特别是和矿化性质或可能存在的矿床类型有关的资料；(3) 如果拟进行化探普查的测区位处已知矿区外围，则还应了解已知矿床的类型、矿化的组份和分带特征等资料。

金属矿床的元素组份常常是比较复杂的，有时元素可多达10余种甚至20余种，如果把所有成矿元素和伴生元素都作为普查化探的指示元素并予以分析，不但工作量太大导致成本提高，而且这种做法也是没有必要的。因为1:5万普查化探的主要工作目的是进一步查明和分解范围较大而内部结构不清的区域性化探异常，为1:2.5万或1:1万化探详查提供选区，(至于矿床可能的成因类型、异常组份特征以及微量元素的分布性等方面的研究在这一勘查阶段只需作一般了解即可)，因此需要研究的元素不必太多。根据我国各地的经验，在普查找矿中能起指示作用的元素只3~5种或6~7种。据此，我们把已经用过的各种指示元素分为“最重要的指示元素”和“辅助性指示元素”两类列于表1中，供选择指示元素时参考。

表1 我国部分金属矿床化探指示元素的选用

矿 床 类 型	最重要的指示元素	辅助性指示元素
山东掖县焦家破碎蚀变型金矿	Au, As, Sb, Pb	Te, Bi, Ba, Mn, Sr等
黔西南超细微型金矿	Au, As, Hg	Mn, Ba, Mg, Pb, V, Co
河南上官构造蚀变岩型金矿	Au, Ag, Pb	Zn, Cu, As, Mo, Mn, Co
广东河台蚀变糜棱岩型金矿	Au, Ag, As	Sb, Bi, W等
湖北银洞沟石英脉型银矿床	Ag, Cu, Mo	Ba, Pb
湖北黑色页岩型银-钒矿床	Ag, V, Pb	Zn, Mo
江西万年虎家尖银矿床	Ag, As, Pb, Sb, W, Sn	B, Mn
湖南湘中龚家湾志留系地层中铋矿床	Sb, As, Au	Pb, Zn
广西容县侏罗系沉积型锡矿床	Sn, W, B, Mo	Cu, Pb, Zn
四川冷水沟锡矿床(前震旦纪灰岩及晋宁期花岗岩接触带)	Sn, As	Cu
福建钟麟斑岩型铜-钼矿床	Cu, Mo, Pb	Zn, Ag, Co, W, Bi
云南白马寨铜-镍矿床	Cu, Ni	Cr, Co

(二)

元素测定的检出限要求

检出限 X_L 是指一种分析方法在合理的置信度下，能检出与背景或空白值相区别的最小测量值(或浓度值)。即：

$$X_L = \bar{X}_0 + K\sigma_0$$

式中 \bar{X}_0 为空白样多次测定的平均值； σ_0 为空白样多次测定的标准离差； K 一般取值于2~3之间(可获得95%—99%的置信度)。

1:5万普查化探样品中元素测定所采用的分析方法应具有较低的检出限，应和1:20万区域化探“若干规定”中提出的要求相同或接近(表2)。

表3是根据地矿部各实验室近年来的经验，测定地球化学勘查所需的33种元素时分析方法选择的最佳方案。表中列出的1:20万区域化探样品分析方法的最佳选择，是指省、区地矿局中心实验室常选用的方法。表中所列1:5万普查化探样品分析的最佳方法选择是指队级实

表 2 1:5万化探样品分析的元素检出限要求 (ppm)

元 素	检 出 限 要 求	元 素	检 出 限 要 求
Ag	0.5	Mo	1
As	0.5~1	Nb	5~10
Au	0.001~0.003	Ni	5
B	5~10	P	100
Ba	50	Pb	5~10
Be	1	Sb	0.3
Bi	0.3	Sn	2
Cd	0.2~0.5	Sr	50
Co	1	Ti	100
Cr	10~15	Th	5
Cu	2	U	1
F	100	V	20
Fe	1000	W	1
Hg	0.05	Y	10
La	30~50	Zn	20
Li	10	Zr	10
Mn	30		

表 3

分析方法	1:20万区域化探分析方法的最佳选择	1:5万普查化探分析方法的最佳选择	1:5万普查化探分析方法的其他选择
x射线- 荧光光谱 法	Ni、Co、Cr、V、Mn、Li、Nb、 Zr、Ba、Sr、Ti、K、Na、Ca、 Mg、Si、Al		
光谱撒 样法		Ni、Co、Cr、V、Mn	Ni、Co、Cr、Cu、Pb、Zn、 V、Mn
光谱深 孔电极法	Be、La、B、Sn	Be、La、B、Sn、Li、Y、Nb、 Zr、Ba、Sr、Ti	Be、La、B、Sn、Li、Y、Nb、 Zr、Ba、Sr、Ti
光谱加 罩电极法			As、Sb、Bi、Hg
原子吸 收法	Ag、Cu、Pb、Zn、Cd、Fe	Ag、Cu、Pb、Zn、Cd、Fe	Ag、Cd、Fe
极谱法	W、Mo	W、Mo	W、Mo、U
原子荧 光法	As、Sb、Hg、Bi	As、Sb、Hg、Bi	
化学- 光谱法	Au	Au	
比色法	P、Th	P、Th	P、Th、Au (TMK法)
激光- 荧光法	U	U	
离子电 极法	F	F	F

实验室在不具备X射线-荧光设备的条件下测定33种元素的最佳方法选择。表中列出的1:5万普查化探样品分析方法的其他选择是指有些队级实验室没有原子荧光光谱仪和激光-荧光测U的情况下方法选用方案。

报出率要求

这是化探对实验室提出的另一项重要技术要求。报出率($P\%$)是指实验室能报出元素含量数据的样品数(N)占送样总数(M)的百分数。即:

$$P\% = \frac{N}{M} \times 100$$

式中 N 为能报出的含量 \geq 检出限的数据的样品数; M 为送样总数或测区内的样品总数。

小于方法检出限的含量虽有时也能报出,但其置信度(可信度)较低,因此只能作参考值用,不能参加报出率的统计。

1:5万化探普查大多部署在1:20万区域化探圈出的异常范围或成矿远景区内,这些地区的元素背景含量差别较大。因此,表1的检出限要求及表2建议的采用方法是否满足化探各元素的报出率要求,还应根据下述三条标准来衡量:(1)报出率($P\%$)达100%或90%以上者,说明所用分析方法的检出限已完全满足本测区的化探要求;(2)报出率($P\%$) $\geq 80\%$ 者,说明所用方法的检出限基本满足本测区化探要求;(3)报出率($P\%$) $< 80\%$ 者,说明选用方法的检出限不能满足或不能完全满足本测区化探要求。

方法的准确度和精密度要求

所选用的各元素的分析方法除了必须具有较高的生产效率以适应大量化探样品日常分析的需要外,还需要具有一定的准确度和精密度,衡量被选用的元素测定方法是否达到要求的准确度和精密度,可用地矿部GSD—1~12地球化学标样进行检验。被选用的方法应对12个GSD标样中的每一个标样进行多次测定,并作下述两项计算:(1) n 次实测的平均值与该GSD标样的可用值之间的对数偏差($\Delta \lg C$)或它们之间的相对误差($RE\%$);(2) n 次测定的相对标准离差(RSD)。计算结果应符合表4要求。

表 4

监 控 限		含 量 范 围	
表 示 方 法		检出限三倍以内	检出限三倍以上
准 确 度	$\Delta \lg \bar{C} (GSD) = \lg \bar{C}_{测} - \lg C_s$	$\leq \pm 0.20$	$\leq \pm 0.13$
	$RE\% (GSD) = \frac{\bar{C}_{测} C_s - s}{C_s} \times 100$	$\leq \pm 50$	$\leq \pm 35$
精 确 度	$RSD\% (GSD) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C}_{测})^2}{n-1}} \times 100$	40	25

表中: $\bar{C}_{测}$ 为GSD标样 n 次实测值的平均值;

C_s 为GSD标样的可用值;

C_i 为GSD标样第 i 次测定的实测值;

测定数 n 应不低于12次。

(三)

为了保证1:5万地球化学图幅的图际拼接和图幅或地区际的元素含量或元素含量比值的对比与研究, 1:5万普查化探样品中元素测定的精密度和准确度应比以往化探样品分析中常用的半定量光谱分析方法所能达到的有所提高。提高元素测定的精密度和准确度最重要的, 是在完成整个成矿远景区(带)或区域地球化学异常区(带)范围内的全部样品分析任务的时期内(可能跨1~2个年度), 一方面使各元素测定的工作条件保持基本不变或变化较小, 另一方面使日常批量分析工作的批际误差尽可能不发生或少发生系统偏倚, 且在一旦发生这种偏倚时即能及时发现和校正。这就需要在实验室的日常分析工作中建立质量监控制度和相应的管理方法。

质量监控参数及其计算

1:5万化探样品的光谱分析可大致以50个样品为一小批, 500个样品为一大批。每块相板可摄约50个样品, 作为一小批, 500个样品可分别摄于10—12块相板上, 一次显影, 作为一天的摄谱工作量, 其他方法的分析也可按此数分批。每一小批样品中应密码插入四个GRD二级标样和2—3个重份分析样(即内检样)。每一大批样品测定完毕后将数据交给质量管理人员, 对每一小批中插入的四个二级标样及2—3个重份分析样进行如下质量监控参数的统计:

(1) 二级标样的定值 C_1 和实测值 C_2 之间的平均对数偏差($\Delta \lg \bar{C}$)值的计算。计算式为:

$$\Delta \lg \bar{C} = \frac{\sum \Delta \lg C}{n}$$

式中:

$$\Delta \lg C = \lg C_1 - \lg C_2;$$

C_1 为二级标样的定值, 即采用选定方法对二级标样进行 n 次测定后的平均值;

C_2 为二级标样的实测值;

n 为每小批中插入GRD二级标样的总数, $n=4$ 。

(2) 二级标样的定值 C_1 和实测值 C_2 之间的对数标准离差(λ)值的计算。计算式为:

$$\begin{aligned} \lambda &= \sqrt{\frac{\sum (\Delta \lg C - \Delta \lg \bar{C})^2}{n-1}} \\ &= \sqrt{\frac{\sum (\Delta \lg C)^2 - n(\Delta \lg \bar{C})^2}{n-1}} \end{aligned}$$

式中: $\Delta \lg C = \lg C_1 - \lg C_2$

$$\Delta \lg \bar{C} = \frac{\sum \Delta \lg C}{n}; \quad n \text{ 为二级标样总数, } n=4$$

上述平均对数偏差($\Delta \lg \bar{C}$)和对数标准离差(λ)的计算值应符合表5要求。

(3) 内检分析样的基本分析值 C_1 和抽查分析值 C_2 之间的相对偏差(RE%)值的计算。其计算式为:

表 5

监控限 含量范围	监控 指标	二级标样的平均对数偏差 ($\Delta \lg \bar{C}$)	二级标样的对数标准离差 (λ)
检出限三倍以内		$\leq \pm 0.25 \sim \pm 0.3$	$\leq 0.2 \sim 0.24$
检出限三倍以上		$\leq \pm 0.15 \sim \pm 0.2$	$\leq 0.1 \sim 0.2$

表 6

监 控 限 含 量 范 围	监 控 指 标	重份分析的相对偏差 (RE%)
检出限三倍以内		$\leq 66.6\%$
检出限三倍以上		$\leq 50\%$

$$RE\% = \frac{C_1 - C_2}{(C_1 + C_2)/2} \times 100\%$$

内检分析的相对偏差 (RE%) 的计算值应符合表6要求。

实验室的内部检查如有条件最好能在分析工作开始前, 先对全部样品中的每一分析批中随机抽出5%左右的样品, 由二名有经验的操作员进行分析, 二人获得的各元素分析数据取平均值, 作为这个1:5万项目的内检数据, 待全部样品分析完成获得基本分析数据后和检查数据对比, 按上式计算RE%。这种内检方法称为“预抽查法”。

(4) 为了更客观、公正地确认实验室的质量水平, 一般应在实验室提交分析报告后, 由分析数据的使用一方 (或签订承包合同的甲方) 负责抽出全部样品中的一部分样品, 编制密码送交实验室进行分析。密码分析的数据和已提交分析报告上的数据进行对比, 计算它们的相对偏差 (RE%)。要求同表6。抽样量一般可控制在全部分析样品总数的5—10%, 但抽样量总数不得少于100个。密码抽查是否进行, 主要由使用分析数据的一方决定, 如果认为数据的可信度较高时可以不进行密码抽查的考核。

(5) 虽然1:5万普查化探样品分析的准确度要求应低于1:20万区域化探的要求, 但为了满足在一个范围较大的成矿远景区、带内的1:5万图幅的拼接, 仍应对分析的准确度进行检查和考核。为了节约I级标样消耗量, 建议在每一个1:5万普查化探项目或半年内进行的几个1:5万普查项目完成后, 分析8个GSD I级标样一次。准确度要求见表7。为了节约I级标样的用量, 撒样法不作准确度检查; 化学光谱法 (测Au) 也不作准确度检查。凡一次分析样品用量较大的分析方法均不作准确度检查。

(6) 关于痕量金测定的质量要求。由于金常常以自然金形式产出, 而自然金在样品加工过程中不易被粉碎, 致使金在样品中的分布不均匀。因此, 如须获得较为准确的分析结果, 每次分析的取样量必须不小于10g, 能取20g更好, 野外队送交实验室的样品量也必须在100g以上, 如需作外检时, 需另增加样品量100g。微量金的测定精密度要求见表8。

检查方法是: 在每批的基本分析结果中抽出不低于占本批全部样品数10%的样品进行重

表 7

监 控 限 含 量 范 围	计算方法	$\Delta \lg C(\text{GSD}) = \lg C_{\text{实}} - \lg C_{\text{标}}$
检出限三倍以内		$\leq \pm 0.3$
检出限三倍以上		$\leq \pm 0.25$

表中 $C_{\text{实}}$ 为 GSD 标样实数值, $C_{\text{标}}$ 为 GSD 标样可用值

表 8

含量范围 (PPb)	相对误差 RE 要求 $\left(\text{RE}\% = \frac{A - B}{1/2(A + B)} \right)$
0.3—10	$\text{RE}\% \leq 100\%$
10—500	$\text{RE}\% \leq 66.6\%$
>500	$\text{RE}\% \leq 50\%$

复分析, 重复分析的样品中应包括全部高含量和部分中、低含量的样品。按表 8 要求统计, 符合要求的应占全部被检样品数的 90% 以上。

(四)

1:5 万普查化探样品分析的质量等级的评定应以一个 1:5 万图幅或一个成矿远景区 (可能相当于若干个 1:5 万图幅的面积) 为统计单位进行计算。在一个统计单位内可以根据它们的主要元素的数据报出率、二级标样的平均对数差 $\Delta \lg \bar{C}$ 值、二级标样的对数标准离差 λ 值以及内检抽查相对偏差 RE% 四个监控参数的统计值划分“优秀”、“良好”、“及格”和“不及格”

表 9

质 量 监 控 参 数		质 量 等 级			
		优 秀	良 好	及 格	不 及 格
分析数据报出率		>95%	$\geq 90\%$	$\geq 80\%$	<80%
二级标样 $\Delta \lg \bar{C}$ 值	$> 3C_L^*$	$\leq \pm 0.15$	$\geq \pm 0.17$	$\leq \pm 0.2$	$> \pm 0.2$
	$< 3C_L$	$\leq \pm 0.25$	$\leq \pm 0.27$	$\leq \pm 0.2$	$> \pm 0.3$
二级标样入值	$> 3C_L$	≤ 0.1	≤ 0.15	≤ 0.2	> 0.2
	$< 3C_L$	≤ 0.2	≤ 0.22	≤ 0.24	> 0.24
内检抽查 RE% 值	$> 3C_L$	$\leq 45\%$	$\leq 47\%$	$\leq 50\%$	$> 50\%$
	$< 3C_L$	$\leq 60\%$	$\leq 63\%$	$\leq 66.6\%$	$> 66.6\%$

• $3C_L = 3$ 倍检出限

四个质量等级 (表9)

在全部被统计的小批中, 应有90%小批中的全部被测主要元素的四个监控参数符合表9要求。即批合格率应达到90%以上。如果在被统计的一个1:5万图幅中有40个小批, 则可以允许有4小批的分析中有一个或一个以上主要元素在上述四个质量监控参数中有一个或一个以上参数达不到表9要求。否则应降至下一个质量等级。

参 考 文 献

- [1] 中华人民共和国地矿部区域化探全国扫面工作方法若干规定, 地质出版社, 1985。

A DISCUSSION ON SELECTION OF INDICATOR ELEMENTS AND TECHNICAL REQUIREMENTS FOR ELEMENT DETERMINATION IN 1:50,000 GEOCHEMICAL RECONNAISSANCE

Sun Huanzhen

*(Bureau of Geophysical and Geochemical Exploration, Ministry of
Geology and Mineral Resources)*

Abstract

This paper presents some principles and bases which are worth consideration in the selection of analytical elements for samples collected in 1:50,000 geochemical reconnaissance, and, for reader's reference, gives examples about the selection of indicator elements which has been proved to be effective in ore-prospecting practice. Based on experience gained by laboratories of various geological parties belonging to Ministry of Geology and Mineral Resources, the author puts forward a quality-monitoring method for the analysis of 1:50,000 samples, several quality parameters and their calculation formulae and statistical techniques. In order to make an objective evaluation of the analytical quality of 1:50,000 geochemical samples, the present paper suggests four quality grades (excellent, good, passable and substandard) and their respective quality parameters.