

35-40

“离子晕法”及其方法学意义

p 632

吴传璧

p 611.1

(中国地质矿产信息研究院·北京市·100037)

介绍了“离子晕法”的方法学背景和测量方法,对与被测物质赋存形式有关的问题进行了讨论。与地气法对比,推测离子晕法和地气法所测的物质可能是一类物质——赋存于气体中的固相微粒。这种认识可作为研制和改进一系列隐伏矿化探方法的基础。

关键词 离子晕法, 化探方法

地球化学勘探, 隐伏矿床

1985 年,前苏联著名学者 C·B·格里戈良和 E·M·科平研制出一种新的隐伏矿化探方法——“离子晕法”。今年三月,格氏来华,应邀介绍并研讨了该方法。现据研讨所知和收集到的有关文献,作一简介,以供借鉴。

1 背景简述

众所周知,隐伏矿(掩伏矿、盲矿)普查是一急迫而又困难的课题。除在裸露区被成功应用着的原生晕法外,近二十多年来发展了一系列掩伏区找矿方法,如盐晕法、热磁地球化学法、有机络合物法、酶浸取法、元素活动态测量法等等。这些方法均设定有某些机制将矿体及其原生晕中的物质带入近地表带,通过采样(通常为土壤样)分析信息量较大的某种部分,即偏提取或部分提取,来强化与深部矿有关的异常。总之,这类方法是依靠由自然力搬运(迁移)到地表且呈固相存在的物质来获取有用信息的。从 70 年代中起,这些方法被陆续介绍到国内,许多单位进行了试验和生产性应用,深化了对它们的认识。总的说来,有效但问题不少,景观条件、介质性质、样品成分和分析误差恐系主要干扰因素。

地电化学法是一类独特且具吸引力的方法,1977 年我们将它介绍给国内后^①,颇受各

方青睐。其实,该类方法真属地电化学之列的,似只有两个。一是戈维特提出的以“矿体氧化—还原电池”原理设定的方法,十多年来,该方法的成功实例罕见;二是雷斯提出的“部分金属提取法”(ЧИМ, CHIM),它以用人工直流电场提取电极附近活动态(水溶态)元素为特色,在我国、西方和俄国,都在研究及试验应用。依笔者拙见,对后一种方法的元素迁移机制,从人工电场可将矿体中的物质“提取”到地表的角度来探讨,是走了弯路的。实际上,“部分金属提取法”所言的“部分”,也是指被某类自然力带到近地表的动态部分,并非靠人工电流从深部“提取”的部分。然而,这类自然力的主体是否就是原作者 20 年前认为的水迁移作用呢?现需再认识。

气体地球化学法一直被视为掩蔽区化探的重要手段。其测量指标和方案甚众,然共同的弱点有二:一是各方法测量的单指标性;二是所测指标指示意义的间接性,只个别情况例外,如汞气测量找汞矿。1984 年瑞典人研制出“地气法”,从气测类方法的圈子内向外大走了一步。其实质性进展亦有二:一为测定的样品不是气体本身,而是被地气流携带的固相微粒;二是一次分析的多指标性,即

本文 1997 年 5 月收到,李翠华编辑。

①《化探资料选编》(二),中国地质科学院情报所出版,1977 年 11 月。

对一个样品可测得若干种金属元素的含量。尽管“地气法”的难题还很多,但方法原理的进步是毋庸置疑的。无独有偶,俄国人格里戈良等研制的“离子晕法”,虽在文献中自列为“气体地球化学晕”之列,依笔者所见,却与“地气法”有异曲同工之妙。

2 测量方法

“离子晕法”的原理^[1]是:经研制者确定,在掩伏矿化上方,于大气圈的近地表部分,存在着指示元素的偏高浓度。指示元素的这类异常可被专门安置的“离子陷阱”(即采样器)记录下来。采样器沿剖面每隔一定距离(通常为 20 m)安装一个,采样时间为 20 h。“离子陷阱”的制作似乎极为简单。^①据格氏口授,用一口径约 10 cm 的浸腊纸盒,内盛 150 ml 1 N 的 HNO_3 ,用一张半透膜蒙住盒口,用橡皮筋绷紧,倒置后用一支架放在地面上,高度一般为 25 cm(图 1)。采样完成后,取盒内溶液(电解液)用原子吸收法或极谱法分析其内的金属元素浓度,测定灵敏可达 0.1×10^{-9} 。通常测定的元素有 Au, Ag, Cu, Pb, Zn, Co, Ni, Cr, Hg, As 等。格氏认为,具体方案的调整余地颇大,如盒内溶液不用硝酸,用其他物质亦可;半透膜种类很多,甚至打字腊纸的衬纸也成;采样时间,采样器高度等等,皆可做种种尝试。

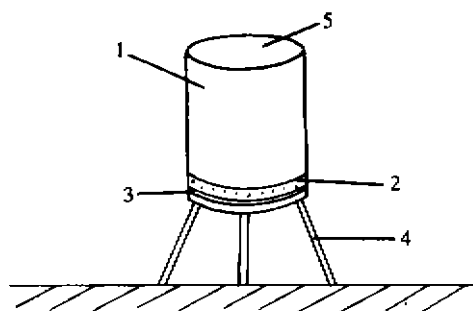


图1 “离子陷阱”(采样器)装置示意图

1—捕集液容器;2—半透膜;
3—橡皮筋;4—支架;5—容器底

3 方法讨论^[1]

3.1 测量高度

为了查明大气中被研究元素浓度沿垂向的变化特征,研制者在各个观测点上于不同高度(2.5 cm, 25 cm, 50 cm, 100 cm)安置了采样器(离子接受器)。结果表明,在所有测点上 Cu 和 Pb 的浓度有一致的变化特征,即在 2.5 cm 高度上元素的浓度最低。在所有情况下,均在 25 cm 高度上查明了最大的 Cu 和 Pb 浓度。随采样器高度增大,元素浓度变小,随后趋于均衡。各个观测点上某种元素组合浓度(累加浓度)的变化可更加鲜明地展示上述规律(图 2)。据此可对代表性采样高度,即指示元素最大聚集高度得出一个概念。在所研究的金银矿型矿床上,该高度为 25 cm。

3.2 结果重现性

为评价重现性,研制者在其研究的所有矿床上,都沿一系列剖面进行了重复采样,同一个点上新样品采集和随后分析都在一昼夜以后进行。将基本采样和监控采样的结果加以整理即可看出,在所有情况下,该方法的重现性对可靠的记录和圈定指示元素的离子晕而言是足够的。图 3 是说明此点的一个例子。两次测量结果不同指示元素浓度变化曲线较好的吻合,证明离子晕测量的重现性可满足地球化学调查的目的。

3.3 被捕获物质的性质

在专家范围内就离子晕测量的首批成果进行讨论时,曾提出关于被查明异常系由离子引起的证据是极为“脆弱”的。人们的看法是:在“离子陷阱”的电解液中,矿化指示金属确实是以离子形式存在的;但这并不能成为在大气中(在离子陷阱之外)这些金属也以离子形式存在的证据。不能排除气溶胶粘附到

^① 本节以下内容主要依据 1997 年 3 月 1 日格里戈良在全国地质图书馆所作讲座。

被电解液浸湿了的取样器半透膜上的可能性。为了研究化学元素以这种机制转入电解液的概率,进行了专门的工作。

流向离子陷阱的指示元素具离子性质的

证据,既以多年的电化学研究实验为依据,也以方法研制者的实验研究结果为依据。气溶胶显然是元素在大气中的一种可取存在形式。但是,以气溶胶形式进入离子陷阱的可

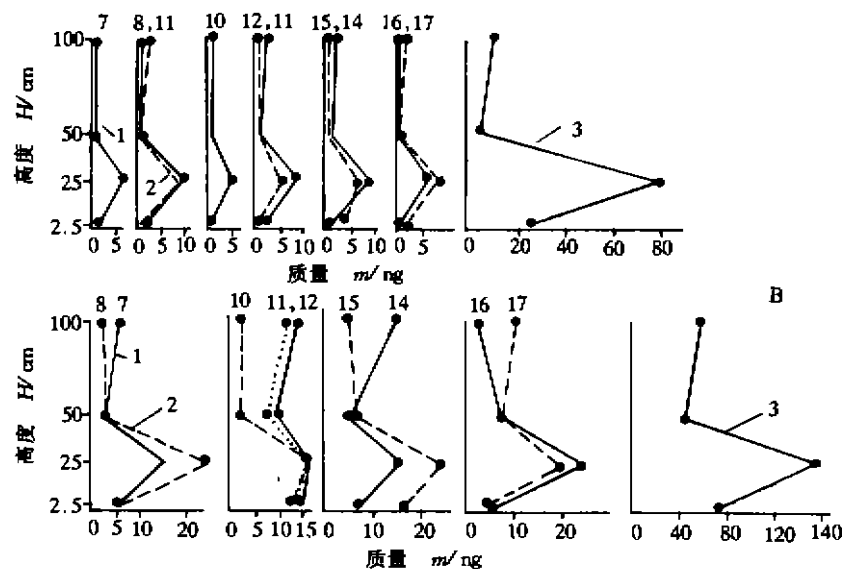


图2 元素浓度沿垂向的变化(金矿床)

A—Pb的变化;B—Cu的变化

1, 2—元素含量的变化曲线;3—所有观测点上浓度总量(累加浓度)的变化曲线

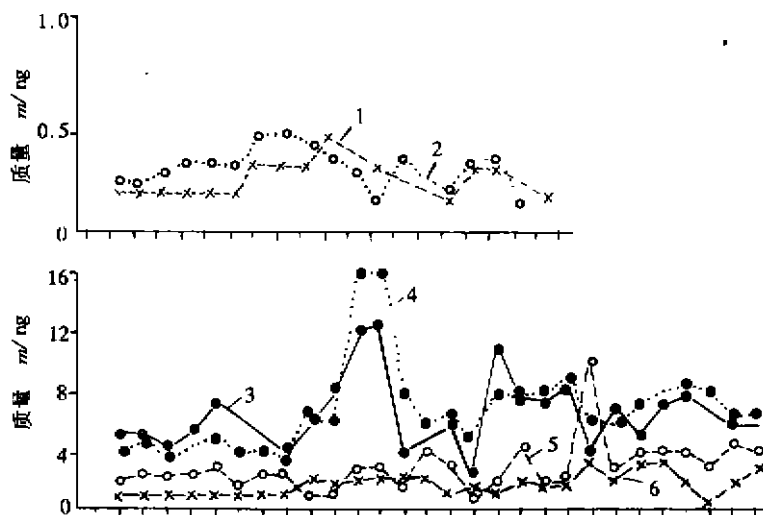


图3 基本采样与监控采样的结果(金矿床)

1, 2—Au; 3, 4—Cu; 5, 6—Pb

注:图2、图3及表中的金属含量单位 ng(mkr) 似偏大,据参考文献[1],该单位系指在 150 ml 溶液中所含的金属量。

能性,被前述的重复测量结果否定了,因为测量的重现性很高。众所周知,气溶胶采样的特点是重现性极差,完全受气象条件制约。

与之不同,气象条件对离子晕测量结果显然没有影响,这可从在许多矿床上完成的研究工作得到证明。然而,方法研制者也曾耽心,

含在气溶胶中的金属可能会因气溶胶粘附在半透膜上而进入电解液(在半透膜上,溶解作用已经可能是一种通过浸出薄膜的电解液进行的电化学过程了)。为了查明这一点,也为了对这类机制作出定量估计,专门研制出了一种新结构的双膜离子陷阱。在主工作膜(作为电解液的底)下方 5 cm 处安装第二个膜,它与电解液不直接接触(其间有一个空气层),从而完全排除了气溶胶与电解液接触的可能性。用两种结构的离子陷阱完成的多次测量结果表明,两者的结果间无实质性差别,数据差异未超过分析准确度的范围。这就肯定地证明,气溶胶不是进入离子陷阱的化学元素的“供给者”,表 1 的数据(1988 年 4 月在某矿段上的测量结果)可作例证。但是更仔

表 1 用不同结构的离子陷阱得出的测量结果(ng)

测量 日期	Pb			Cu		
	单膜	双膜	差	单膜	双膜	差
5	1.1	1.1	0.0	1.0	1.0	0.0
6	1.5	1.2	+0.3	0.8	0.8	0.0
7	1.5	1.4	+0.1	1.0	1.0	0.0
8	0.9	0.9	0.0	0.6	0.6	0.0
11	1.9	1.85	+0.05	0.8	0.8	0.0
12	1.7	1.7	0.0	0.4	0.4	0.0
13	1.5	1.5	0.0	0.8	0.7	+0.1
14	1.2	1.2	0.0	0.75	0.7	+0.05
15	1.45	1.4	+0.05	0.8	0.8	0.0
18	1.4	1.5	-0.1	0.7	0.7	0.0
19	1.1	1.1	0.0	0.6	0.6	0.0
20	1.3	1.25	+0.05	0.8	0.8	0.0
21	1.0	1.0	0.0	0.6	0.6	0.0
22	1.3	1.3	0.0	1.0	1.0	0.0
25	1.4	1.4	0.0	0.9	0.9	0.0
26	1.8	1.8	0.0	1.1	1.1	0.0
27	1.6	1.6	0.0	1.0	1.1	-0.1
28	1.0	1.0	0.0	0.7	0.7	0.0
29	1.4	1.4	0.0	1.1	1.0	+0.1

细地审视一下测量结果便可发现,单膜取样器的结果有系统偏高的趋势,对 Pb 来说更为明显。这种偏高也极少可能是由气溶胶粘附在薄膜上而造成的。

格里戈良在总结所引证资料时说:“可以确认,在自然界确实存在着离子晕,在这种晕中,指示元素的主要存在形式是离子(起码不

是气溶胶形式)。”

4 方法学意义

说到这里,读者可能会关心“离子晕法”的实际使用情况。格里戈良等在一系列金矿、多金属矿、铜—镍矿、硫矿、含金刚石岩筒上进行过测量,并观测到明显的离子晕,取得较好的成果^[1]。因篇幅所限,拟另文介绍。在此,主要讨论格里戈良这一研究成果的方法学意义。

4.1 格里戈良对离子晕的认识

格氏在总结离子晕的方法学进展时,说了一段在笔者看来语意未尽的话。“借助专门的离子接受器查明的近地表大气中重金属的地球化学晕,属气体地球化学晕之列。但是,由于这些晕不是通过直接测量大气中的化学元素浓度来查明的,而是通过电化学方法将元素大大浓集之后才查明的,因此该方法也可称之为气体电地球化学(атмосферогеохимический)方法。同时,在文献中也使用着‘离子(ионометрический)法’这一术语,它不是‘气体电地球化学法’的完全的同义词,就其含义而言,‘离子法’已经反映出了在离子接受器中测量到的化学元素浓度的离子本质”(Григорян, 1992)。在格氏 1997 年所写的英文简介^[2]中,他又把该方法称之为“离子电地球化学法”(ion-electrogeochemical method)。看来,格里戈良对他所研制的新方法的实质性进展还没有表达清楚。

4.2 “事实是第一性的”——从取样器中的确检测到了与隐伏矿有关的金属元素浓度异常

从上文可知,格里戈良对进入取样器的到底是什么样的物质,它是从哪里来的,通过怎样的机制转迁到取样器中去的,为什么测得的异常会与隐伏矿有对应关系,都还尚无定论。然而他强调指出,通过大量实验和多种类型隐伏矿上的测量,用这种方法的确查明了有某种物质形成的异常存在,且与下伏

矿体有明显的对应关系。他说:“这是一个事实。事实是第一性的。为什么会这样,留给我们的子孙去研究吧!”。据格里戈良称,“离子晕”的存在已被俄罗斯科学院确定为科学发现。在俄国地质界,被确定为科学发现的研究成果有11项,“离子晕”的发现便是其中一项。应该说,这一事实的确定是格氏此项研究最根本的成就,对类似化探方法的发展具十分重要的基础意义。

4.3 “离子晕法”的方法学意义浅析

在背景简述中,我们对隐伏矿化探的主要方法类别作了概括,说到底,其基础都是元素赋存形式的研究和利用问题。大多数方法致力于从深部上来的矿化指示元素在近地表停驻的赋存形式的识别、提取和利用。而元素的迁移机制,主要从水动力作用、毛细作用、蒸发作用、电化学作用等方面探讨。总之,认为元素的迁移是被动的。提出的机制应该说是可能的、并非都被证实的。尽管这对方法的完善有不利影响,方法仍是可行的,不可能等机制查明后再进行方法的实践和完善。

气体是最活跃的迁移介质,在隐伏矿普查方法研制中,气体地球化学法之所以一直受重视,就是从这一特性出发的。然而有没有不是标准的气体而又具备气体迁移特性的物相存在呢?“地气法”的出现给人们以极大的启示^[4]。“地气法”的研制者克里斯坦森等认为,他们所观测到的固相微粒是被上升地气流带上来的,对微粒本身的迁移能力未做探讨。他们对方法发展的重大贡献就是发现了可被检测出来的、与气体同时迁移的固相微粒。我国的地球化学家在研究和应用“地气法”时,得出了新的认识。地矿部物化探研究所(谢学锦、任天祥、伍宗华等)和成都理工学院(童纯菡等)先后提出^①,固相微粒是呈纳米物质存在的,它们具有类气相的迁移性状

和特殊的物理—化学特性,并以实验初步证实了这种可能性。俄国地球化学家格卢霍夫等(1995)采用了与我国极为相似的观测方法,主要采集的是气相介质中原子或分子簇团级的固相微粒,并在金矿普查中应用^[3]。所有这些,使人们对气相介质中赋存的超微细固相颗粒在深部找矿方法发展中的意义有了崭新的认识。

“离子晕法”从另一个方面证实了“地气法”所依据的现象。首先,离子晕的原文是 *ионометрические ореолы*, 本意是离子尺度(粒径)的晕。也就是说,该术语包含着被观测物质大小的概念。第二,格氏用双膜取样器所做的实验得出一个认识,认为离子晕中指示元素的主要存在形式是离子。但他似乎心有疑虑,又在括弧里加了一句话:“起码不是气溶胶形式”。也就是说,他认为被检测的是比气溶胶粒径更小的物质。那么,格里戈良所发现的这种特殊赋存状态的物质会不会与“地气法”所揭示的那种状态的物质是同一类东西呢?是不是纳米科学所研究的“纳米物质”呢?

综上所述,国内外研究隐伏矿化探的地球化学家们已经将元素的一种特殊存在形式——极细微的固相微粒(纳米物质?),作为制定探矿方法的基础。这是认识上的一大进步。但是具体探测方案和资料解释尚需在实践中完善和检验,例如,“离子晕法”和“地气法”的采样方案是否与拟测物质的迁移特征很好匹配起来,采样的重现性会不会象格氏所说的那样好,所查明异常能不能与下伏矿床有那么好的对应关系,如何发展减少分析误差而又能做超微量(10^{-9} 级)分析的方法,等等。我们相信,坚持不懈、科学严谨的研究和实践,会把这类化探方法的实用远景更清晰地展现出来。

参考文献

① 据这些作者近两年的科研报告。

- 1 Григорьян С. В. 《Рудничная геохимия》. "Недра"
- 2 Grigorian S. V. Geochemical exploration methods for weakly - eroded and concealed mineral deposits. 1997. 交流材料
- 3 Глухов А. Г. Воцок А. А. Применение атмогеохимической съемки при поисках перекрытых золоторудных объектов. 《Отечественная Геология》. 1995, 12
- 4 Kristianson K Maltqvist L. Geogas prospecting, a new tool in the search for concealed mineralizations, 《Endeavour》, 1990, 14(1) (施俊法译)

"IONOMETRIC HALOES" METHOD AND ITS METHODOLOGICAL SIGNIFICANCE

Wu Chuanbi

The methodological background and measurement method of "ionometric haloes" method are described. The problems concerning the occurrence form of the analyzed matter are discussed. Through comparison with the "geogas", it is suggested that the matters measured by the "geogas" and "ionometric haloes" methods might be classified as a same type, i. e. the very fine solid particulates occurred in gases. This concept can be considered as the basement of developing and improving a series of geochemical exploration methods for concealed mineral deposits.

Key words ionometric haloes method, geochemical exploration method

《非金属矿》1998 年征订启事

《非金属矿》杂志是由国家科委批准公开发行的中央级刊物, 是国际标准连续出版物之一; 刊发的文章, 历来为美、日、英等国大型综合检索刊物收录。拥有美、日、英等国外订户, 主要报导国内外各种非金属矿(石棉、石墨、石膏、滑石、金刚石、高岭土、云母、膨润土、凹凸棒石土、海泡石土、硅藻土、硅灰石、沸石、重晶石、萤石、叶蜡石、长石、蛭石、浮石、凝灰岩、珍珠岩、蓝晶石英等)、宝石、石材(大理石、花岗石、水磨石、人造石材等)以及建材(水泥、玻璃、陶瓷、铸石、岩棉等)原料矿产工业地质、采矿、选矿、加工以及制品等方面有关论文、科技成果等; 辟有管理与技经、开发与应用、石材、各地非金属矿、石棉制品、国外文献及专利题录与文献等专栏, 本刊还宣传并报导: (1) 国家发展非金属矿工业的方针与政策; (2) 新矿种、新产品的开发; (3) 改革开放, 办好企业, 提高经济效益的经验。

《非金属矿》主要面向非金属矿及有关的生产、基建、勘探、设计、科研、机关、院校及乡镇企业等单位, 读者对象为科技人员、管理干部和院校师生等。

本刊为双月刊(邮发代号: 28—81), 在现有对国内外发行的基础上, 扩大征订、发行。凡欲订阅者请速到当地邮局办理订阅手续。如邮局订阅不便亦可向本编辑部订购。全年单价 34.80 元(含邮资), 已出各期尚有部份余额, 需要者可函本部联系。

本刊兼营广告业务, 本刊广告系通向全国非金属矿山和加工、制品企业以及国外广大用户的窗口, 欢迎各单位利用。

地 址: 江苏省苏州市三香路 179 号苏州非金属矿工业设计研究院内(邮政编码: 215001)

开户银行: 苏州市建行三香分理处 帐号: 513—261145464。

汇款时请注明《非金属矿》杂志订阅用款。