

馆藏地质标本化学分析取样与代表性研究

张广玉, 邓 晃, 郭跃梅, 张明翠, 李朝晖
(国土资源实物地质资料中心, 河北 三河 065201)

摘 要: 目前,馆藏地质标本的化学分析取样,一是参照地质行业或石油行业标准,其取样代表性范围较广,一般为矿床或矿区级别,取样量非常大。如此大范围的代表性,除首次系统性取样外,不适合馆藏样品的取样工作。二是参照一些国内外馆藏样品取样规定,取样量受到严苛限制,不能保证拥有较好的取样代表性。馆藏地质标本的后续研究,主要针对的是馆藏样品,取样代表性范围也只限于馆藏样品。并且按地质矿产采样要求,所采样品应有充分的代表性。为了解决上述取样问题,本文以典型矿床黄沙坪铅锌矿的部分标本为实验对象,分析了馆藏地质标本的取样量(百分比)与样品代表性之间的规律。绝大部分元素测试结果表明,分取样量在 30% 时,其各元素含量拥有 70% 的代表性。通过这次研究,实验并分析了取样代表性的评估方法,探讨了实物资料取样代表性强、标本破坏性小的最佳取样方案。

关键词: 取样; 化学分析; 铅锌矿; 馆藏地质标本

中图分类号: P624 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4051(2017)S2-0363-08

The sampling and representative study of the specimens in chemical analysis of the geological cores and samples library

ZHANG Guangyu, DENG Huang, GUO Yuemei, ZHANG Mingcui, LI Chaohui
(The Cores and Samples Center, China Geological Survey, Sanhe 065201, China)

Abstract: At present, there are two methods in sampling for chemical analysis of specimens in the geological cores and samples library. First, reference to the geological industry or the oil industry standards, usually, the representative sampling range is the ore deposit or the mining area level, the sampling weight is very large. Such a wide range of representativeness, except for the first systematic sampling, it is not suitable for the sampling in the geological cores and samples library. Second, referring to some domestic outside the sampling rules in the geological cores and samples library, the sampling weight is subject to severe restrictions, better sampling representativeness is not guaranteed. A follow-up study of geological specimens in the geological cores and samples library, its main focus is on collection samples, the representative range of sampling is limited to the collection samples. And, according to geological and mineral sampling requirements, the sampling should be fully representative. In order to solve the above sampling problem, in this paper, some samples of Huangshaping lead zinc ore in typical deposits are taken as experimental objects, the regularities of sampling quantity (percentage) and sampling representativeness of geological samples are studied. The test results show that the vast majority of elements representativeness is 70% when sampling quantity is 30% of the overall sample. Through this study, the sampling representative evaluation method was tested and analyzed. The best sampling scheme was discussed that sampling representative and the specimen with little damage.

Keywords: sampling; chemical analysis; lead-zinc mine; specimens from the geological core and sample library

收稿日期: 2017-08-11 责任编辑: 刘硕

基金项目: 中国地质调查局项目“全国实物地质资料汇聚整理与服务”资助(编号:121201013000150002)

第一作者简介: 张广玉,工学学士,工程师,研究方向为实验测试、实物地质资料取样, E-mail: yu_q10172@sina.com。

取样测试是国家实物地质资料馆最基础的社会服务项目之一,也是实物资料重新利用的最常用方法。如何保护馆藏标本在取样后理化性质不发生较大变化,尽量减小取样量,使得珍贵的标本更加高效地利用是本文主要探讨的问题。在实际取样工作中,馆藏管理部门对样品代表性的问题重视程度不足^[1],取样代表性的具体要求欠缺。对于馆藏标本,取样代表性越强,取样后标本理化性质的变化就越小。因此,馆藏标本取样要尽可能的提高取样代表性,同时充分考虑取样的工作目的、成本、测试项目等要求^[2]。关于取样代表性,样品对总体的代表性是一个总体概念,不能理解为一个具体的样品对总体的代表性^[3]。因此,在取样设计时,若要代表性为整个矿区,应参照相关行业取样标准方法;若要代表整个标本或只是针对标本的某些特性,应尽可能选择一种与标本的理化特性保持一致的取样方法。在实物地质资料馆行业中,申请使用实物地质资料的取样量,一般参照地质行业或石油行业的采样标准,取样量很大,除首次系统性取样外,非常不适合馆藏样品的取样工作。一些实物资料馆,以保护岩芯和服务社会为宗旨,最大限度地为用户提供方便,容易造成珍贵实物资料不必要的浪费;而另外一些馆藏机构,申请的取样量受到严苛限制,所允许的取样量很少,不能保证取样代表性。目前,实物地质资料取样没有一个量化的指标,既不方便取样人员操作,又增加了取样人员的操作随意性,不利于馆藏实物地质资料的保存和高效利用。而系统性取样后的绝大部分研究,主要是针对馆藏样品,因此,取样代表性范围应当只限于馆藏样品。本次实验设计,为了充分的体现样品在实物资料中的代表性,选取拥有典型矿山背景及复杂岩性组成的黄沙坪铅锌矿作为实验样品,通过分取量与完整样品的化学元素的计算对比,研究典型矿床实物地质资料的取样量与样品代表性之间的规律。本实验是在同一种标本上,不同重量的取样系列,测试每个不同样品段的元素含量,分析取样量与代表性之间的关系。通过对取样代表性的探讨,找出化学分析样品代表性既强,标本

破坏性又小的最佳取样量。

1 实验样品的选择

选择具有典型矿物特征、主(副)矿物比较多、矿物品位比较符合实验要求、岩性组成复杂的标本作为实验样品,其比较适合在实物地质资料行业中推广。

1.1 样品地质特征简述

本次使用的样品为黄沙坪铅锌矿,该矿是南岭多金属成矿的重要组成部分,具有优越的成矿地质条件,被国家实物地质资料馆选定为典型矿山。黄沙坪地区,经过了多次强烈的地质构造变化,最终形成了酃县-郴州-临武(蓝山)、大义山-郴州-九峰断裂。黄沙坪矿区形成于燕山期,位于贵阳复式背斜西侧的宝岭背斜上^[4-5]。该矿床主要经历了矽卡岩矿化期-硫化物矿化期,成矿演化顺序为铁(锡)钨钼-锌铅趋势。矿体形态复杂,以原生金属硫化物为主,有工业价值的金属矿种包括:铅、锌、铜、钨、钼、铁等,还有综合利用价值的伴生元素银等^[6]。

1.2 实验样品简介

黄沙坪铅锌矿的岩性组成主要有灰岩、石英斑岩、矽卡岩等;其矿物种类主要有方铅矿闪锌矿、黄铜矿、铁钼钨多金属矿等。矿石中元素组合复杂,其中除 Pb、Zn、S 等主元素外,常见且含量较高的有 Cu、W、Mo、Fe、Mn 等^[6],本次实验使用的样品包括:方铅矿闪锌矿标本 2 个、闪锌矿标本 1 个、铁钼钨多金属矿 1 个、磁铁矿化矽卡岩 1 个、灰岩 1 个等 6 个标本。

1.3 样品制备与分样送检

黄沙坪铅锌矿中的 6 个标本样品,5 个样品 1 kg 左右,1 个铁钼钨多金属矿 450 g 左右,将 1 kg 左右的样品,按分取样品量大约分为 12 份(表 1)。分切后的样品按原样内外顺序排列,从左向右,由外向内排列成分切样量。根据《地质矿产实验室测试质量管理规范》,将 12 份样品分别制备成 160 目,60℃烘干 8 h。由天津地质矿产研究所,分别采用 ICP-OES、XRF 法测试,分析项目分别是成矿元素铜、铅、锌、钨、钼及硫,造岩元素钾、钙、铁、锰、铝、硅等 12 个元素。

表 1 分取样品量与分切样量的关系

分取样品量/g	20	50	100	150	200	250	300	400	500	600	800	1 000
分切样品量/g	20	30	50	50	50	50	50	100	100	100	200	200

2 实验设计与结果分析

样本代表性是指样本与总体在结构上的相似程度,实物资料取样代表性,实质上是获得总体代表性

的样品问题^[7]。本次实验的思路是,用分取样品的化学组成及含量与总体样品化学组成及含量的相似程度,来衡量分取样品化学元素的代表性。

2.1 实验样品分析

用宏观性质来对取样代表性进行分析^[8], 实物资料基质多为硅酸岩、灰岩等, 矿物成分多为金属矿物等。所以, 选用典型矿山黄沙坪铅锌矿标本作为馆藏地质标本取样的实验样品^[9], 其在岩性组成、矿物组成上都有一定的推广意义^[10]。不同的矿石、不同的均匀程度、不同的元素含量, 其分布概率不同^[11], 因此, 选用黄沙坪铅锌矿中的方铅矿、闪锌矿、铁钼钨多金属矿、矽卡岩、灰岩等 6 个标本作为馆藏地质标本取样分析的样品。从大约 1 kg 的样品中分取 20 g 至 1 kg 左右不同的分取量样品, 分析样品代表性与取样量(百分比)的关系。具体步骤为: 以分切量测试结果为基础, 计算出分取量各元素含量与整体样品各元素含量的相对误差, 探讨实物地质资料最佳取样量。

2.2 实验设计方案的选择

根据实验思路, 有两种方案可以选择, 其一为组合样^[12], 按分取量组合样品, 根据分切量与分取量的比例, 组合样品具体分配公式为: $m_{zi} = m_z \times m_i / m_f, m_z \times m_2 / m_f, \dots, m_z \times m_i / m_f$; m_{zi} 为组合样所需的各分切量样品质量; m_z 为计划配制的组合样重; $m_1, m_2, \dots, m_i$ 为样品的分切量; m_f 为组合样的分取量, $m_f = m_1 + m_2 + \dots + m_i$ 。此方案的特点是前期工作量大、操作复杂、容易产生人为误差, 但后期数据可直接应用; 其二为计算分取量, 分切量直接测试, 根据公式计算出分取量的含量, 其特点是样品准备前期工作简单, 不易产生人员操作误差, 后期计算的工作量较大, 易产生计算错误。综合以上两种实验设计方案的特点, 决定采用计算分取量的设计方案。

2.3 分取量计算方法

在采用计算分取量的设计方案时, 虽然计算量较大, 若使用 Excel 中的“引用”功能编写程序, 实际计算也可大为简化, 还可以避免组合样品时的人员操作误差。通过样品分取量表、分取量百分表、分切量元素测试数据表之间的相互引用, 直接输入数据后, 便可计算出分取量的各种元素含量, 再通过复制及转置粘贴, 很快完成每个样品的各种元素计算结果表格。其计算公式为: $C_i = (C_1 \times m_1 + C_2 \times m_2 + \dots + C_i \times m_i) / (m_1 + m_2 + \dots + m_i)$, 式中 C_i 分取量对应的元素含量; C_1, C_2, C_i 为分切量对应的元素含量; $m_1, m_2, \dots, m_i$ 为相应分切量。

2.4 样品计算结果与数据分析

根据分切样量的测试结果, 计算出分取样量的化学元素含量(表 2)。其中, 考虑到无损检测时 K 元素容易检测, 却忽略了岩石矿物中 K 元素普遍较低, 如果选用 Na 元素代替 K 元素, 分取样品的代表性实验效果将更好。

以分取量与整体标本元素含量相对误差的形式评估取样代表性, 当分取量元素含量与整体标本元素含量相对误差小于 30% 时, 分取量各元素含量范围是整体标本各元素含量的 70%~130%, 说明分取量各元素含量拥有整体标本相对应的各元素含量 70% 以上的代表性。

从分取样品与整体样品计算结果的相对误差可以看出(表 3), 只有样品 100% 的分取测试, 才能保证具有完整的代表性。实物资料的稀缺性不允许大量的分取样品, 因此, 选择代表性变化比较平缓的点作为最大取样量, 既可满足代表性要求, 也可满足取

表 2 样品计算结果

矿种	样品编号	分切量/g	分取量/g	K/	Ca/	Fe/	Mn/	Cu/	Pb/	Zn/	Si/	S/	Al/	Mo/	W/
				(10 ⁻²)	(10 ⁻²)	(10 ⁻²)	(10 ⁻²)	(10 ⁻²)	(10 ⁻²)	(10 ⁻²)	(10 ⁻²)	(10 ⁻²)	(10 ⁻²)	(10 ⁻⁶)	(10 ⁻⁶)
方铅矿、闪锌矿	sys-1-1	20	20	0.06	0.96	52.47	0.08	0.16	8.17	15.70	1.49	32.14	0.25	4.9	13.8
	sys-1-2	35.52	55.52	0.03	0.84	54.85	0.09	0.17	5.93	16.79	1.01	33.08	0.21	16.5	13.5
	sys-1-3	58.4	113.92	0.03	0.51	42.20	0.08	0.14	11.96	16.59	0.88	31.63	0.18	10.5	9.7
	sys-1-4	77.91	191.83	0.02	0.44	38.36	0.08	0.17	8.21	16.15	0.67	32.84	0.14	7.7	10.1
	sys-1-5	61.64	253.47	0.02	0.40	43.67	0.08	0.17	6.78	16.01	0.59	33.33	0.13	6.7	9.2
	sys-1-6	45.27	298.74	0.02	0.38	46.32	0.08	0.18	6.49	15.54	0.59	33.45	0.13	6.2	8.8
	sys-1-7	56.2	354.94	0.02	0.36	50.13	0.08	0.19	5.80	14.37	0.60	33.78	0.13	5.4	8.3
	sys-1-8	102.52	457.46	0.02	0.36	51.17	0.08	0.19	6.00	14.67	0.51	33.56	0.11	4.5	7.5
	sys-1-9	133.72	591.18	0.01	0.33	51.78	0.08	0.18	6.61	15.37	0.44	33.29	0.10	3.8	7.0
	sys-1-10	123.81	714.99	0.01	0.32	54.18	0.07	0.19	5.83	14.36	0.39	33.61	0.10	3.3	7.2
	sys-1-11	183.34	898.33	0.01	0.35	56.75	0.07	0.20	5.25	13.51	0.33	33.91	0.09	2.9	7.4
	sys-1-12	204.42	1 102.75	0.01	0.34	58.48	0.07	0.21	4.83	13.12	0.30	34.18	0.08	2.5	6.9

续表 2-1

矿种	样品编号	分切量/g	分取量/g	K/ (10 ⁻²)	Ca/ (10 ⁻²)	Fe/ (10 ⁻²)	Mn/ (10 ⁻²)	Cu/ (10 ⁻²)	Pb/ (10 ⁻²)	Zn/ (10 ⁻²)	Si/ (10 ⁻²)	S/ (10 ⁻²)	Al/ (10 ⁻²)	Mo/ (10 ⁻⁶)	W/ (10 ⁻⁶)
灰岩	sys-4-1	26.73	26.73	0.11	53.62	0.79	0.03	0.00	0.05	0.17	2.48	0.09	0.23	1.7	0.5
	sys-4-2	33.87	60.6	0.09	53.97	0.82	0.03	0.00	0.09	0.20	2.11	0.06	0.17	1.4	0.4
	sys-4-3	58.8	119.4	0.08	53.82	0.58	0.03	0.00	0.05	0.12	2.18	0.04	0.20	1.3	0.3
	sys-4-4	55.85	175.25	0.08	53.83	0.49	0.03	0.00	0.04	0.09	2.14	0.03	0.18	1.1	0.3
	sys-4-5	59.36	234.61	0.08	53.86	0.46	0.03	0.00	0.03	0.08	2.08	0.03	0.16	1.1	0.3
	sys-4-6	60.58	295.19	0.16	53.40	0.47	0.03	0.00	0.03	0.07	2.30	0.03	0.34	1.4	0.3
	sys-4-7	41.81	337	0.19	53.24	0.48	0.03	0.00	0.03	0.06	2.34	0.02	0.41	1.5	0.4
	sys-4-8	85.85	422.85	0.22	53.11	0.46	0.03	0.00	0.02	0.05	2.32	0.02	0.47	1.5	0.3
	sys-4-9	81.13	503.98	0.28	52.81	0.48	0.03	0.00	0.02	0.05	2.44	0.02	0.58	1.6	0.4
	sys-4-10	100.91	604.89	0.35	52.33	0.49	0.03	0.00	0.02	0.05	2.80	0.01	0.76	1.9	0.4
	sys-4-11	163.16	768.05	0.37	52.26	0.48	0.03	0.00	0.02	0.04	2.84	0.01	0.78	1.9	0.4
	sys-4-12	115.89	883.94	0.36	52.32	0.47	0.03	0.00	0.02	0.04	2.83	0.01	0.76	1.9	0.4
矿种	样品编号	分切量/g	分取量/g	K/ 10 ⁻²	Ca/ 10 ⁻²	Fe/ 10 ⁻²	Mn/ 10 ⁻²	Cu/ 10 ⁻²	Pb/ 10 ⁻²	Zn/ 10 ⁻²	Si/ 10 ⁻²	S/ 10 ⁻²	Al/ 10 ⁻²	Mo/ 10 ⁻⁶	W/ 10 ⁻⁶
磁铁矿化砂卡岩	sys-6-1	21.74	21.74	0.00	19.70	58.48	0.45	0.00	0.01	0.04	20.00	0.05	1.18	16	108
	sys-6-2	34.04	55.78	0.00	25.86	45.30	0.52	0.00	0.01	0.03	25.68	0.04	1.44	13	105
	sys-6-3	56.62	112.4	0.00	19.99	59.57	0.49	0.00	0.01	0.06	19.49	0.06	1.24	19	83
	sys-6-4	42.93	155.33	0.00	23.72	51.49	0.53	0.00	0.01	0.05	23.09	0.06	1.28	17	99
	sys-6-5	40.53	195.86	0.00	25.52	46.99	0.55	0.00	0.01	0.04	24.56	0.06	1.30	17	110
	sys-6-6	79.77	275.63	0.00	24.99	48.33	0.52	0.00	0.01	0.04	24.05	0.05	1.27	14	92
	sys-6-7	94.5	370.13	0.00	25.68	47.19	0.51	0.00	0.00	0.03	24.45	0.04	1.25	12	91
	sys-6-8	116.77	486.9	0.00	24.63	49.97	0.51	0.00	0.00	0.04	23.02	0.04	1.25	13	90
	sys-6-9	112.18	599.08	0.00	25.09	49.37	0.49	0.00	0.00	0.04	23.22	0.04	1.26	12	84
	sys-6-10	99.42	698.5	0.00	25.65	48.28	0.50	0.00	0.00	0.03	23.59	0.04	1.26	12	91
	sys-6-11	212.2	910.7	0.00	24.17	51.36	0.50	0.00	0.00	0.04	22.47	0.04	1.24	13	86
	sys-6-12	190.77	1 101.47	0.00	23.79	52.27	0.50	0.00	0.00	0.04	22.48	0.04	1.23	13	85
矿种	样品编号	分切量/g	分取量/g	K/ 10 ⁻²	Ca/ 10 ⁻²	Fe/ 10 ⁻²	Mn/ 10 ⁻²	Cu/ 10 ⁻²	Pb/ 10 ⁻²	Zn/ 10 ⁻²	Si/ 10 ⁻²	S/ 10 ⁻²	Al/ 10 ⁻²	Mo/ 10 ⁻⁶	W/ 10 ⁻⁶
方铅矿、闪锌矿	sys-11-1	20.42	20.42	0.07	4.62	10.45	0.51	0.01	60.90	0.33	2.00	17.00	0.28	34.7	20.6
	sys-11-2	32.23	52.65	0.06	3.35	23.31	0.49	0.06	40.94	7.96	1.34	24.75	0.21	21.4	30.0
	sys-11-3	53.63	106.28	0.04	3.40	23.96	0.43	0.04	44.55	4.09	0.88	24.91	0.14	21.1	33.7
	sys-11-4	62.65	168.93	0.13	2.65	17.65	0.46	0.03	53.73	2.63	1.51	21.68	0.42	14.6	23.4
	sys-11-5	49.32	218.25	0.10	2.38	14.91	0.51	0.02	58.20	2.13	1.20	20.34	0.33	11.7	19.5
	sys-11-6	55.52	273.77	0.13	2.23	14.36	0.52	0.02	58.69	2.43	1.27	20.23	0.37	10.8	18.1
	sys-11-7	70.49	344.26	0.11	2.01	11.78	0.50	0.02	62.87	1.94	1.12	18.87	0.33	9.6	15.7
	sys-11-8	98.27	442.53	0.10	2.38	15.16	0.50	0.06	54.52	4.84	1.05	21.44	0.31	14.1	29.8
	sys-11-9	106.05	548.58	0.08	2.30	12.99	0.50	0.05	58.73	3.91	0.87	20.18	0.26	11.9	25.4
	sys-11-10	127.52	676.1	0.07	2.51	15.36	0.47	0.05	55.92	3.74	0.74	21.51	0.22	10.6	24.8
	sys-11-11	175.01	851.11	0.10	2.96	16.63	0.55	0.05	53.45	3.84	0.80	22.02	0.27	8.9	31.7
	sys-11-12	180.35	1 031.46	0.15	2.88	19.04	0.61	0.05	51.27	3.70	0.89	23.27	0.31	8.0	34.5
矿种	样品编号	分切量/g	分取量/g	K/ 10 ⁻²	Ca/ 10 ⁻²	Fe/ 10 ⁻²	Mn/ 10 ⁻²	Cu/ 10 ⁻²	Pb/ 10 ⁻²	Zn/ 10 ⁻²	Si/ 10 ⁻²	S/ 10 ⁻²	Al/ 10 ⁻²	Mo/ 10 ⁻⁶	W/ 10 ⁻⁶
闪锌矿	sys-13-1	18	18	0.56	2.28	38.60	0.33	0.10	7.86	6.47	8.49	23.55	4.37	254	18
	sys-13-2	28.9	46.9	0.24	1.12	42.12	0.21	0.07	3.15	4.15	13.61	14.38	7.43	564	24
	sys-13-3	48.17	95.07	0.13	0.72	42.08	0.19	0.08	1.64	11.73	9.06	20.68	4.85	560	19
	sys-13-4	56.47	151.54	0.09	0.54	43.09	0.17	0.09	1.08	11.49	7.84	22.87	4.26	585	18
	sys-13-5	45.81	197.35	0.08	0.52	43.41	0.17	0.09	0.87	13.49	7.86	22.71	4.30	538	18
	sys-13-6	50.56	247.91	0.07	0.51	42.11	0.16	0.09	0.72	13.27	8.27	22.30	4.51	518	18
	sys-13-7	51.16	299.07	0.06	0.48	42.02	0.16	0.09	0.63	14.04	7.96	22.92	4.32	533	18
	sys-13-8	104.3	403.37	0.05	0.42	41.62	0.17	0.09	0.54	17.96	6.73	24.59	3.52	403	16
	sys-13-9	98.56	501.93	0.05	0.39	40.30	0.16	0.09	0.46	17.40	6.51	25.17	3.25	330	17
	sys-13-10	97.99	599.92	0.04	0.39	40.96	0.16	0.09	0.40	17.25	6.07	26.16	2.92	297	17
	sys-13-11	212.8	812.72	0.03	0.36	42.08	0.15	0.10	0.32	16.87	5.63	27.01	2.54	227	18
	sys-13-12	195.29	1 008.01	0.03	0.33	41.93	0.16	0.09	0.27	17.30	5.45	26.96	2.43	224	18

续表 2-2

矿种	样品编号	分切量/g	分取量/g	K/ 10 ⁻²	Ca/ 10 ⁻²	Fe/ 10 ⁻²	Mn/ 10 ⁻²	Cu/ 10 ⁻²	Pb/ 10 ⁻²	Zn/ 10 ⁻²	Si/ 10 ⁻²	S/ 10 ⁻²	Al/ 10 ⁻²	Mo/ 10 ⁻⁶	W/ 10 ⁻⁶
铁钼钨多金属矿	sys-17-1	26.78	26.78	0.09	41.90	10.30	0.71	0.00	0.00	0.01	23.20	0.16	11.90	1 150	203
	sys-17-2	27.91	54.69	0.12	38.17	12.78	0.81	0.00	0.00	0.01	26.82	0.33	11.87	3 446	229
	sys-17-3	48.18	102.87	0.20	36.22	13.77	0.85	0.00	0.01	0.01	28.40	0.33	11.61	3 720	340
	sys-17-4	53.79	156.66	0.24	36.66	14.50	0.81	0.00	0.00	0.01	28.03	0.27	10.77	3 040	770
	sys-17-5	56.12	212.78	0.23	36.17	14.66	0.83	0.00	0.00	0.01	28.86	0.30	10.88	3 380	1 060
	sys-17-6	49.5	262.28	0.19	39.08	13.20	0.80	0.00	0.00	0.01	26.13	0.27	10.55	3 191	930
	sys-17-7	47.9	310.18	0.17	38.60	13.90	0.79	0.00	0.00	0.01	26.76	0.26	10.30	3 154	1 164
	sys-17-8	48.62	358.8	0.15	38.38	14.28	0.79	0.00	0.00	0.01	26.94	0.26	10.15	3 263	1 172
	sys-17-9	87.13	445.93	0.14	37.72	14.75	0.78	0.00	0.01	0.01	27.29	0.26	9.97	3 450	1 115

表 3 分取样品与整体样品计算结果的相对误差

矿种	样品编号	分取量/g	分取量/%	Ca	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Si	S	Al	Mo	W
方铅矿、闪锌矿	sys-1-1	20	1.8	180.5	-10.3	18.2	-22.8	69.2	19.7	400.6	-6.0	216.8	96.0	100.0
	sys-1-2	55.52	5.0	145.0	-6.2	29.4	-19.7	22.8	28.0	239.4	-3.2	160.1	560.0	95.7
	sys-1-3	113.92	10.3	49.3	-27.8	21.4	-31.2	147.7	26.5	196.3	-7.4	124.2	320.0	40.6
	sys-1-4	191.83	17.4	29.0	-34.4	20.1	-19.9	70.0	23.1	125.1	-3.9	79.5	208.0	46.4
	sys-1-5	253.47	23.0	16.1	-25.3	20.7	-15.9	40.4	22.1	98.1	-2.5	62.9	168.0	33.3
	sys-1-6	298.74	27.1	10.9	-20.8	19.0	-14.8	34.4	18.5	98.6	-2.1	69.0	148.0	27.5
	sys-1-7	354.94	32.2	6.3	-14.3	11.2	-9.2	20.0	9.5	101.2	-1.2	62.3	116.0	20.3
	sys-1-8	457.46	41.5	5.4	-12.5	12.1	-10.1	24.2	11.8	72.0	-1.8	41.3	80.0	8.7
	sys-1-9	591.18	53.6	-3.9	-11.4	11.8	-11.8	36.8	17.2	48.3	-2.6	30.2	52.0	1.4
	sys-1-10	714.99	64.8	-6.9	-7.3	7.1	-7.1	20.8	9.4	31.3	-1.7	23.9	32.0	4.3
	sys-1-11	898.33	81.5	2.1	-3.0	2.8	-1.4	8.7	3.0	12.1	-0.8	9.5	16.0	7.2
	sys-1-12	1 102.75	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
矿种	样品编号	分取量/g	分取量/%	Ca	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Si	S	Al	Mo	W
灰岩	sys-4-1	26.73	3.0	2.5	69.5	2.5	163.8	211.	348	-12.4	931.3	-69.8	-10.5	25.0
	sys-4-2	60.6	6.9	3.2	75.5	-1.2	163.8	454.	422	-25.4	551.3	-77.2	-26.3	0.0
	sys-4-3	119.4	13.5	2.9	23.9	-5.9	77.2	215.	206	-22.8	392.4	-74.2	-31.6	-25.0
	sys-4-4	175.25	19.8	2.9	4.3	-6.4	48.8	132.	129	-24.4	235.5	-77.0	-42.1	-25.0
	sys-4-5	234.61	26.5	2.9	-2.0	-7.5	33.4	103.	105	-26.4	276.8	-78.8	-42.1	-25.0
	sys-4-6	295.19	33.4	2.1	-0.1	-6.8	24.0	73.5	79.3	-18.7	199.4	-56.0	-26.3	-25.0
	sys-4-7	337	38.1	1.8	2.7	-4.4	19.6	58.9	66.9	-17.5	162.3	-46.8	-21.1	0.0
	sys-4-8	422.85	47.8	1.5	-0.3	-4.3	13.1	35.5	44.2	-17.9	109.0	-39.0	-21.1	-25.0
	sys-4-9	503.98	57.0	0.9	2.3	-3.2	9.1	37.7	36.7	-13.7	75.4	-23.7	-15.8	0.0
	sys-4-10	604.89	68.4	0.0	5.6	-2.8	5.6	21.0	22.3	-1.2	46.1	-0.9	0.0	0.0
	sys-4-11	768.05	86.9	-0.1	2.8	-2.4	1.8	8.5	7.5	0.5	15.1	2.8	0.0	0.0
	sys-4-12	883.94	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
矿种	样品编号	分取量/g	分取量/%	Ca	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Si	S	Al	Mo	W
磁铁矿化砂卡岩	sys-6-1	21.74	2.0	-17.2	11.9	-9.5	-3.8	150.	4.4	-11.0	43.7	-4.2	23.1	27.1
	sys-6-2	55.78	5.1	8.7	-13.3	5.2	-3.8	130.	-21.1	14.2	17.9	16.6	0.0	23.5
	sys-6-3	112.4	10.2	-16.0	14.0	-2.2	-3.8	124.	54.9	-13.3	60.7	0.4	46.2	-2.4
	sys-6-4	155.33	14.1	-0.3	-1.5	6.9	22.8	131.	28.7	2.7	63.0	3.8	30.8	16.5
	sys-6-5	195.86	17.8	7.2	-10.1	11.4	17.3	103.	11.3	9.3	60.2	5.5	30.8	29.4
	sys-6-6	275.63	25.0	5.0	-7.5	3.6	11.2	62.5	1.7	7.0	39.9	3.2	7.7	8.2
	sys-6-7	370.13	33.6	7.9	-9.7	1.8	7.4	36.9	-10.2	8.8	20.7	1.1	-7.7	7.1
	sys-6-8	486.9	44.2	3.5	-4.4	2.0	4.7	26.6	2.7	2.4	14.8	1.4	0.0	5.9
	sys-6-9	599.08	54.4	5.5	-5.6	-0.5	3.1	26.3	-3.8	3.3	14.9	2.3	-7.7	-1.2
	sys-6-10	698.5	63.4	7.8	-7.6	1.3	2.2	21.6	-10.1	4.9	8.6	2.2	-7.7	7.1
	sys-6-11	910.7	82.7	1.6	-1.7	1.1	0.8	7.9	1.8	0.0	5.6	0.7	0.0	1.2
	sys-6-12	1 101.47	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

续表 3

矿种	样品编号	分取量/g	分取量/%	Ca	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Si	S	Al	Mo	W
方铅矿、闪锌矿	sys-11-1	20.42	2.0	60.6	-45.1	-15.8	-88.3	18.8	-91.1	125.7	-26.9	-10.9	333.8	-40.3
	sys-11-2	52.65	5.1	16.3	22.4	-18.8	23.2	-20.1	115.0	51.1	6.4	-32.3	167.5	-13.0
	sys-11-3	106.28	10.3	18.3	25.8	-29.0	-27.1	-13.1	10.3	-0.7	7.1	-54.1	163.8	-2.3
	sys-11-4	168.93	16.4	-8.0	-7.3	-24.7	-46.2	4.8	-29.1	70.1	-6.8	32.7	82.5	-32.2
	sys-11-5	218.25	21.2	-17.2	-21.7	-16.0	-55.7	13.5	-42.5	35.4	-12.6	6.4	46.3	-43.5
	sys-11-6	273.77	26.5	-22.5	-24.6	-14.3	-54.3	14.5	-34.5	42.8	-13.0	19.0	35.0	-47.5
	sys-11-7	344.26	33.4	-30.2	-38.2	-17.6	-61.7	22.6	-47.7	26.7	-18.9	6.4	20.0	-54.5
	sys-11-8	442.53	42.9	-17.3	-20.4	-17.6	16.7	6.3	30.6	18.9	-7.9	-1.7	76.3	-13.6
	sys-11-9	548.58	53.2	-20.0	-31.8	-17.9	-4.3	14.6	5.6	-1.3	-13.3	-18.9	48.8	-26.4
	sys-11-10	676.1	65.5	-12.8	-19.3	-22.5	-10.2	9.1	1.0	-16.1	-7.5	-29.5	32.5	-28.1
	sys-11-11	851.11	82.5	3.0	-12.7	-8.5	-3.3	4.2	3.6	-9.7	-5.4	-15.2	11.3	-8.1
	sys-11-12	1 031.46	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
矿种	样品编号	分取量/g	分取量/%	Ca	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Si	S	Al	Mo	W
闪锌矿	sys-13-1	18	1.8	594.4	-8.0	111.8	1.1	2 779	-62.6	55.7	-12.7	79.5	13.4	0.0
	sys-13-2	46.9	4.7	241.6	0.5	36.7	-29.7	1 052	-76.0	149.7	-46.7	205.0	151.8	33.3
	sys-13-3	95.07	9.4	117.9	0.4	19.4	-11.4	500	-32.2	66.1	-23.3	99.2	150.0	5.6
	sys-13-4	151.54	15.0	65.1	2.8	8.4	-5.6	296	-33.6	43.9	-15.2	75.2	161.2	0.0
	sys-13-5	197.35	19.6	57.1	3.5	7.1	-8.7	219	-22.0	44.3	-15.8	76.6	140.2	0.0
	sys-13-6	247.91	24.6	54.3	0.4	2.3	-9.1	165	-23.3	51.6	-17.3	85.2	131.3	0.0
	sys-13-7	299.07	29.7	45.6	0.2	0.1	-6.5	129	-18.8	46.1	-15.0	77.5	137.9	0.0
	sys-13-8	403.37	40.0	26.9	-0.8	7.4	-6.4	98.5	3.8	23.4	-8.8	44.4	79.9	-11.1
	sys-13-9	501.93	49.8	19.9	-3.9	4.0	-4.8	70.3	0.6	19.4	-6.7	33.5	47.3	-5.6
	sys-13-10	599.92	59.5	20.2	-2.3	2.7	-1.2	47.2	-0.3	11.3	-3.0	20.0	32.6	-5.6
	sys-13-11	812.72	80.6	8.7	0.4	-0.6	3.6	16.9	-2.5	3.4	0.2	4.3	1.3	0.0
	sys-13-12	1 008.01	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
矿种	样品编号	分取量/g	分取量/%	Ca	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Si	S	Al	Mo	W
铁钼钨多金属矿	sys-17-1	26.78	6.0	11.1	-30.2	-9.1	0.0	-23.2	-38.4	-15.0	-39.0	19.3	-66.7	-81.8
	sys-17-2	54.69	12.3	1.2	-13.4	4.0	0.0	-13.4	-18.8	-1.7	27.1	19.0	-0.1	-79.5
	sys-17-3	102.87	23.1	-4.0	-6.7	8.6	0.0	0.0	-17.2	4.1	24.7	16.3	7.8	-69.5
	sys-17-4	156.66	35.1	-2.8	-1.7	4.3	0.0	-8.0	-19.2	2.7	4.1	7.9	-11.9	-30.9
	sys-17-5	212.78	47.7	-4.1	-0.6	6.5	0.0	-6.9	-18.2	5.8	12.9	9.1	-2.0	-4.9
	sys-17-6	262.28	58.8	3.6	-10.5	1.9	0.0	-13.6	-22.0	-4.2	4.5	5.7	-7.5	-16.6
	sys-17-7	310.18	69.6	2.3	-5.8	0.8	0.0	-18.1	-21.0	-1.9	-1.0	3.3	-8.6	4.4
	sys-17-8	358.8	80.5	1.8	-3.2	0.7	0.0	-8.4	-15.0	-1.3	-2.6	1.8	-5.4	5.1
	sys-17-9	445.93	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

样量的要求。

2.5 实验结果分析

1) sys-1、sys-11 方铅矿闪锌矿及 sys-13 闪锌矿,在取样量 200 g 左右时,除硅以外,表 3 中主要元素的相对误差值均小于 30%,而且,相对误差波动较大的点均在 300 g 以下。也就是样品相对量的 30%,是取样量与代表性之间的最佳点。sys-4 灰岩,在 200 g(钼元素 300 g)以下相对误差波动较大,200 g 以上逐渐平稳,表明样品相对量的 20%,是取样量与代表性之间的最佳点;sys-6 磁铁矿砂卡岩,在 200 g 以下相对误差波动较大,200 g 以上逐渐平稳,样品相对量的 20%,是取样量与代表性之间的最佳点;sys-17 铁、钼、钨多金属矿,在取样量 60 g 左右时,除钨以外,表 3 中主要元素的相对误差值均

小于 30%,钨元素在 100 g 以下相对误差波动较大,100 g 以上逐渐平稳。与方铅矿、闪锌矿稍有差别,样品相对量的 15%左右,是取样量与代表性之间的最佳点。

2) 实验表明,化学分析测试取样量的代表性,随着取样量占整体标本的百分比的增加而增加,从分取量与整体标本计算结果的相对误差可以看出,取样量 30%以上时,矿物的主要成矿元素及基体的主要造岩元素的相对误差值均小于 30%,而且变化趋缓,表明取样量占整体标本的 30%时,为最大的化学分析取样量与其代表性的最佳点。

3) 含量较低且分布零散的成矿元素及造岩元素,元素含量在检出限附近时,统计效果较差;在标本边缘取样时,基体的影响较大,效果较差。所以在

取样时, 取样位置应考虑到矿物元素与基体元素的比例, 才能较好的满足代表性与取样量的要求。

3 代表性分析与实验结论

3.1 取样代表性分析

1) 样本代表性一直以来是一个有争议的概念^[13], 评估样本代表性主要有两种学说, 一是评估样本代表性是不是概率样本的概率说; 二是考察部分变量在样本中的分布与总体的分布是否相近的结构相似说。对于概率说, 不是所有概率样本都具有代表性, 在实际应用时, 不足以确保特定样本都具有较好的代表性。对于结构相似说, 要使用大量变量来评估样本代表性, 在评估样本时, 要尽量多的获得辅助变量, 尤其是与关键研究有较高统计性的变量^[14]。

2) 样本代表性是指样本对总体的代表程度, 也可理解为样本与总体的结构的相似程度, 其是一个整体概念^[13]。在地质样品中, 分取样品的组织结构与取样对象实际组织结构的相似程度称为样品的代表性; 矿物标本的组成结构没有完全均匀分布的, 所以代表性也是相对的^[2]。

3) 化学分析取样代表性不同于地质采样要求中的有代表性的矿(化)体, 以结构相似说来衡量, 它只是其中的一个变量。地质勘查取样方法与结构相似说样本抽样方法机理相似, 其代表性是指取样量及取样数量相对于矿山、地区的整体代表性。实物地质资料取样, 是在标本上按“取样要求”取出一小块或一小部分样品, 而非大量取样。与抽样不同, 抽样可用抽样样品与整体样品两组数据的方差来评估代表性, 而岩石标本的化学成分复杂, 化学元素很多。当矿物元素增加时, 造岩元素减少; 一种主要矿物元素增加时, 另一种主要矿物元素可能会减少, 在一块标本上化学元素随着位置的变化而变化。因此, 无法完全用抽样代表性的方法来衡量实物资料取样的代表性。本文以化学元素作为辅助变量^[14], 分析不同的分取样量与总体样品化学元素相似程度的变化, 研究取样量与代表性的关系。从图 1 可以看出, 随着分取量的不断增加, 相对误差减小, 样品代表性提高; 当分取量增加到一定量时, 样品代表性变化趋缓^[15]。

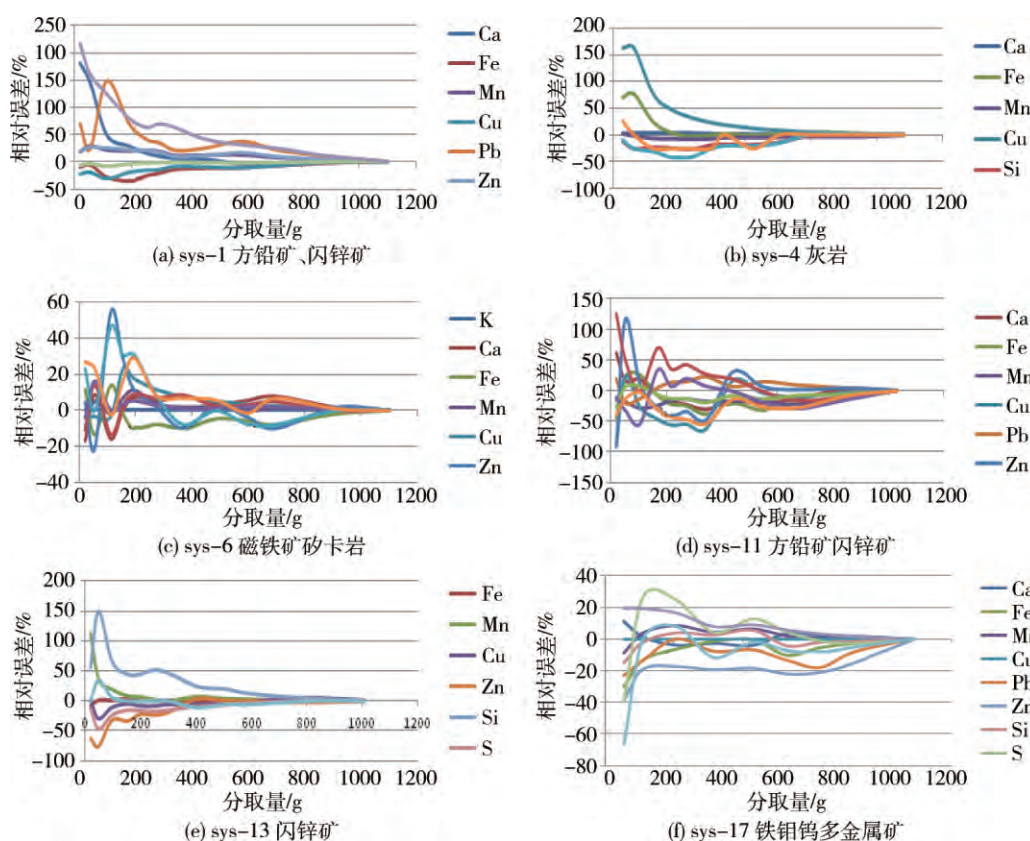


图 1 分取样品与整体样品各元素含量的相对误差图

3.2 实验结论

所选方铅矿、闪锌矿标本属于富矿标本, 矿物晶体颗粒很大, 样品结晶不均匀。铁、钼、钨多金属矿、

灰岩、磁铁矿砂卡岩, 样品晶体颗粒小, 样品相对均匀。从实验结果可以看出, 取样量的代表性会随着取样重量的增大而提高, 一个相对均匀同样重量的

样品,取样代表性大于一个不太均匀的样品^[11]。根据实验结果可以推断,如果有一种方法能够确定一公斤的有代表性的实物地质资料样品,那么,只要在这1 kg的样品中按均匀程度取样,不均匀300 g左右、比较均匀的样品200 g左右、均匀的样品在150 g左右,取样品与整体样品的化学元素及含量相似程度就可达到70%以上。

综合上述分析,总结出馆藏标本取样代表性强、标本破坏性小的最佳取样方案。在馆藏标本取样过程中,包含矿物含量分析及定量化学元素分析的测试取样,第一,用无损多点原位测试技术,测试标本多种元素含量,推算出整个样品的多种元素含量;第二,根据各测试点的元素含量,判断出代表性强的样品区域,代表性强是指测试点多种元素或矿物含量与实际标本的含量相近性;第三,根据分析测试结果,判断出样品的均匀程度,选择有代表性区域取样^[16]。如果样品均匀,取样量为该区域样品的15%左右;如果样品比较均匀,取样量为该区域样品的20%左右;如果样品不均匀,取样量为该区域样品的30%左右。

4 结 语

本文研究的馆藏地质标本化学分析取样代表性问题,不是抽样代表性问题,是取样量与整体样品之间的化学相似程度问题。分析了代表性与分取量之间的关系,利用有一定代表性的分取样品,满足珍贵实物资料的取样要求。根据样品的均匀程度不同,化学分析取样量可以选择15%~30%,解决了实物地质资料取样量与代表性的问题。探讨了实物资料取样代表性强、标本破坏性小的最佳取样方案。

参考文献

- [1] 杨建辉,王亮,张家德,等. 应该重视岩(矿)石物性标本采测的代表性[J]. 贵州地质,2013,30(1):78-80.
- [2] 杨旭超. 固体矿产地质勘查中刻槽样的代表性探析[J]. 科技创新与应用,2016(14):148.
- [3] 宋子轩,冷雯,陈瑶瑶. 概率抽样条件下样本代表性事后评估方法探讨[J]. 统计研究,2012,29(7):96-100.
- [4] 隆运清,王立发. 湖南黄沙坪铅锌矿矿床地质特征分析[J]. 采矿技术,2011,11(6):112-115.
- [5] 黄韬,卢友月,杨雍. 黄沙坪铅锌矿区域地质特征研究[J]. 山西建筑,2009,35(13):108-109.
- [6] 李建中,张怡军,蔡新华,等. 湖南省黄沙坪铅锌矿区找矿潜力分析[J]. 华南地质与矿产,2005(4):23-28.
- [7] 俞纯权. 关于样本代表性的理解[J]. 江苏统计,2000(10):15-16.
- [8] 卢双豪,赵建军,田锐,等. 基于X荧光品位分析仪滤网的矿浆代表性研究[J]. 中国矿业,2015,24(S1):368-372.
- [9] 史长昊. 大型铜镍矿矿物特征分布趋势变化建模分析[J]. 科学技术与工程,2017,17(6):137-141.
- [10] 黄曼,罗战友,杜时贵. 岩石模型结构面的取样代表性试验研究[J]. 岩石力学与工程学报,2013,32(10):2009-2014.
- [11] 刘青山,靳宏,臧世阳,等. 粒度不均匀铬矿石取样代表性的研究[J]. 岩矿测试,2012,31(6):997-999.
- [12] 徐应龙. 系统化探工作中样品组合分析[J]. 矿业快报,2008(12):85-86.
- [13] 李金昌. 正确理解样本代表性[J]. 中国统计,2010(8):40-41.
- [14] 王晓晖,风笑天,田维绪. 论样本代表性的评估[J]. 山东社会科学,2015(3):88-92.
- [15] 杨琳,朱阿兴,秦承志. 一种基于样点代表性等级的土壤采样设计方法[J]. 土壤学报,2011,48(5):938-946.
- [16] 刘伟,赵众,袁洪福,等. 光谱多元分析校正集和验证集样本分布优选方法研究[J]. 光谱学与光谱分析,2014,34(4):947-951.