

汞的勘查 地球化学

伍宗华 金仰芬 古平等 编著



地质出版社

汞的勘查地球化学

伍宗华 金仰芬 古平等 编著

地质出版社

·北京·

(京)新登字 085 号

内 容 简 介

本书比较系统地介绍了汞的勘查地球化学的理论基础,工作方法以及在地质找矿、地热勘查、地震预报、油气勘查、工程地质、环境监测、考古等领域的应用实例。内容新颖,图文并茂,理论联系实际,可供从事上述专业的广大生产、科研和地质院校有关专业的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

汞的勘查地球化学/伍宗华等编著·—北京:地质出版社,1994.8

ISBN 7-116-01629-5

I. 汞… II. 伍… III. ①汞-地球化学勘探②地球化学勘探-汞 IV. P632

中国版本图书馆 CIP 数据核字(94)第 01364 号

地质出版社出版发行

(100013 北京和平里七区十楼)

责任编辑:王永奎

*

三河市潮河印刷厂印刷 新华书店总店科技发行所经销

开本:787×1092¹/₁₆ 印张:12.50 字数:305000

1994年8月北京第一版·1994年8月北京第一次印刷

印数:1—1000册 定价:12.00元

ISBN 7-116-01629-5

P·1318

序

人类认识和利用汞已有几千年的历史了。据文献记载,我国最早利用汞是作为颜料、染料和防腐用。在公元前5000—7000年的仰韶文化时期的一些墓葬中的遗骸上就发现有涂朱现象,在殷商、春秋时的王侯陵墓中用汞作为防腐剂。据史记记载,秦始皇的陵墓是“以水银为百川江河大海……”。公元前1500年前的埃及古墓中也发现有汞。中世纪后,世界各地已将汞广泛用于医药、冶炼等其它方面。近一个世纪,各国又将汞用于找矿勘查、环境调查、地热探测、地震预报及其它高精尖工业,汞的用途就越来越广了。

汞和汞的化合物是一种有毒物质,对生物界造成严重危害。植物和人体吸收过量汞会造成汞中毒。随着工农业和科学技术的发展,大量运用汞,给当今世界人类生存造成了严重的环境污染。

汞的地球化学研究,既要进一步发现其可为人类利用的一面,又要遏止其对人类造成严重危害的一面,将具有十分重要的现实意义。

地矿部系统最早试验研究汞量测量方法,是1959年由郑康乐等在贵州万山汞矿区的工作。之后,于70年代初,组建了由本书作者(伍宗华)为首的专业研究组,从事汞的勘查地球化学的研究与应用。20余年来,这个组从仪器研制到方法技术研究及在各个领域的广泛试验和应用,做了一系列的工作。使该学科得以迅速发展,从基础理论、方法技术、试验领域和应用效果,取得了大量成果和资料,并且在不少方面具有自己的特色。例如,在汞气测量方法应用于地热田勘查、地震预报、考古和地球动力学方面的工作,国外少见,可以认为是走在了世界前列。

《汞的勘查地球化学》一书是作者根据20多年来在不同领域中对该方法试验研究与应用实践的经验总结。书中还引用了国内外其他研究者的有关资料,做了分析、对比和归纳,从汞的勘查地球化学的理论基础和汞气测量方法技术、应用领域及成效作了较全面的介绍。这对我国广大汞法勘查工作者提供了一本有益的和实用的参考资料。

《汞的勘查地球化学》一书的出版,将有助于勘查地球化学这一学科的发展,尤其是汞法勘查的深入开展。

邵 跃

1994年元月

前 言

我国是最早发现和利用汞的国家之一，也是最早利用辰砂作为找矿标志的国家。由于我国长期处于封建制度的统治之下，生产力发展缓慢，两千多年前在我国早已萌芽的汞法找矿知识长期未能得到很好的发展与应用。直到本世纪 70 年代初，才在地矿部物化探研究所组建了我国第一支专业测汞队伍，专门从事汞的勘查地球化学的研究与应用。

20 余年来，这门新兴的学科在我国得到了迅速的发展，从测汞仪的研制到汞量测量方法技术，从基础理论到应用领域，从测汞队伍到应用效果等各个方面看来，不少工作已具有我国自己的特色，并正在欣欣向荣地向前发展。

随着汞的勘查地球化学在各个领域的广泛应用，广大汞法勘查工作者迫切需要汞的勘查地球化学的参考资料，作者曾先后编写了《壤中气汞量测量找矿法》，《气体地球化学找矿法及地热化探》等内部参考材料。为了继续给该领域做些添砖加瓦的工作，本书作者们根据各自在不同领域应用汞法勘查的实践，并根据近 10 年来国内外发表的有关资料进行了较为系统的总结与归纳，对汞的勘查地球化学的理论基础和方法技术以及在各个领域的应用效果作了较全面的介绍。本书也是地矿部物化探研究所 20 余年来汞蒸气测量方法技术研究的成果，是本书作者及其他同事长期从事此项工作，所获大量实际资料的系统分析、归纳与总结，可供国内外同行及广大地质工作者参考。

许多同志为本书的出版给予了大力支持，或付出了辛勤的劳动，如教授级高级工程师邵跃详细地审阅了书稿，提出了许多宝贵的意见。教授级高级工程师李善芳对汞蒸气测量方法技术研究的立项和推广应用曾起过关键性的作用。朱炳球、郑康乐、鄢明才、莫根生、张国营、黄宏库、余学东、金竹漪、殷欣平、郭英杰、尹冰川等同志为本书提供了大量的实际资料。张利芬、陈丽娟等同志为本书清绘了全部图件。张中民同志将本书的摘要翻译成英文。在书中还引用了国内外同行的大量资料。在此向上述所有同志和同行表示诚挚的谢意！

由于我们的水平有限，经验不足以及研究条件和资料所限，书中的缺点和错误在所难免，敬请读者批评指正。

作 者

1994 年元月

目 录

第一章 绪论	1
一、有关汞的历史记载.....	1
二、汞的用途与环境污染.....	1
三、汞的勘查地球化学发展简史.....	2
四、发展趋势.....	5
第二章 汞的物理化学特性	6
一、汞的特征参数.....	6
二、汞的热敏特性.....	6
三、汞的电性.....	9
四、汞的化合物.....	10
五、汞的毒性.....	11
六、汞的吸附性能.....	12
第三章 测汞仪和痕量汞的分析	15
一、痕量汞分析概述.....	15
二、各类测汞仪简介.....	16
三、痕量汞的预富集方法.....	23
四、地质样品中痕量汞的测定.....	24
五、固体样品中汞组分的测定.....	29
第四章 各类介质中的汞	31
一、研究方法.....	31
二、各类岩石中的汞.....	32
三、各类矿物中的汞.....	35
四、各类矿石中的汞.....	40
五、土壤中的汞.....	44
六、水系沉积物中的汞.....	49
七、壤中气中的汞.....	52
八、植物中的汞.....	54
九、大气和天然水中的汞.....	56
十、陨石、月岩和我国地球化学标准参考样中的汞.....	57
第五章 汞的地球化学	59
一、汞的克拉克值和汞的同位素.....	59
二、汞的矿物.....	60
三、汞矿床.....	64
四、汞与金的成矿联系.....	68

五、岩浆演化过程中汞的地球化学·····	69
六、表生过程中汞的地球化学·····	71
七、自然界中汞的循环·····	72
第六章 汞量测量 ·····	74
一、壤中气汞量测量·····	74
二、土壤汞量测量·····	83
三、岩石、矿石汞量测量·····	84
四、水中汞量测量·····	84
五、大气汞量测量·····	85
六、资料整理·····	86
第七章 内生金属矿床的组分分带和汞的分散晕 ·····	88
一、热源体周围的组分分带·····	88
二、内生金属矿床的组分分带·····	89
三、内生金属矿床汞的分散晕·····	92
第八章 地热田、地震区和油气田周围汞的分散晕 ·····	111
一、地热田周围的汞晕·····	111
二、油气藏周围的汞晕·····	118
三、断裂带周围的汞晕·····	124
四、地震前后震区周围的汞晕·····	126
第九章 汞量测量在固体矿产勘查中的应用 ·····	132
一、汞量测量在金矿勘查中的应用·····	132
二、汞量测量在低温热液矿床勘查中的应用·····	144
三、汞量测量在硫化物多金属矿床勘查中的应用·····	157
第十章 汞量测量在地热勘查、地震预报及其它地质勘查中的应用 ·····	163
一、汞量测量在地热勘查中的应用·····	163
二、汞量测量在地震预报中的应用·····	168
三、汞量测量在油气勘查中的应用·····	171
四、汞量测量在现代地球动力学运动研究中的应用·····	174
五、汞量测量在考古中的应用·····	175
第十一章 结论 ·····	178
参考文献 ·····	181
英文摘要 ·····	186

Contents

Chapter 1 Introduction	1
1. Historical records about mercury	1
2. Use and environmental pollution of mercury.....	1
3. Development history of geochemical exploration of mercury	2
4. The outlook.....	5
Chapter 2 Physical and chemical characteristics of mercury	6
1. Special parameters of mercury	6
2. Thermal properties of mercury	6
3. Electric properties of mercury.....	9
4. Mercury compounds.....	10
5. Toxicity of mercury	11
6. Absorption properties of mercury.....	12
Chapter 3 Mercury vapor analyzer and analysis of trace mercury	15
1. General features of analysis of trace mercury	15
2. Introduction to mercury vapor analyzers.....	16
3. Preconcentration of trace mercury.....	23
4. Determination of trace mercury in geological samples	24
5. Determination of mercury component in solid samples	29
Chapter 4 Mercury in different types of media.....	31
1. The method of research.....	31
2. Mercury in rocks.....	32
3. Mercury in minerals.....	35
4. Mercury in ores.....	40
5. Mercury in soils.....	44
6. Mercury in stream sediments.....	49
7. Mercury in soil-gases.....	52
8. Mercury in plants	54
9. Mercury in atmospheres and natural waters.....	56
10. Mercury in meteorites, lunar rocks and geochemical standard reference samples of China	57
Chapter 5 Geochemical of mercury.....	59
1. Clarke value and Isotope of mercury	59
2. Minerals of mercury.....	60
3. Mercury deposits	64
4. Genetic relationship between mercury and gold	68

5. Geochemistry of mercury in magma evolution process.....	66
6. Geochemistry of mercury in supergene process.....	71
7. Cycle of mercury in nature.....	72
Chapter 6 Mercurimetric survey.....	74
1. Mercurimetric survey in soil-gases	74
2. Mercurimetric survey in soils	83
3. Mercurimetric survey in ores and rocks	84
4. Mercurimetric survey in waters	84
5. Mercurimetric survey in atmospheres.....	85
6. Data processing	86
Chapter 7 Composition zoning and primary dispersion halo₂ of mercury around endogenetic metal deposits	88
1. Composition zoning around heating source bodies	88
2. Composition zoning around endogenetic metal deposits	89
3. Dispersion halos of mercury around endogenetic metal deposits	92
Chapter 8 Dispersion halos of mercury over geothermal fields, earth- quake areas and oil-gas fields.....	111
1. mercury halos around geothermal fields.....	111
2. Mercury halos around oil-gas fields.....	118
3. Mercury halos over faults	124
4. Mercury halos before and after earthquake over earthquake areas	126
Chapter 9 Application of mercurimetric survey in exploration for solid deposits.....	132
1. Application of mercurimetric survey in exploration for gold deposits.....	132
2. Application of mercurimetric survey in exploration for low tem- perature hydrothermal deposit.....	144
3. Application of mercurimetric survey in exploration for multimetal sulfide deposits	157
Chapter 10 Application of mercurimetric survey in geothermal explora- tion, earthquake prediction and other geological exploration.....	163
1. Application of mercurimetric survey in exploration for geothermal fields.....	163
2. Application of mercurimetric survey in earthquake prediction.....	168
3. Application of mercurimetric survey in exploration for oil-gas fields.....	171
4. Application of mercurimetric survey in earth dynamics and current movement.....	174
5. Application of mercurimetric survey in archaeology.....	175
Chapter 11 Conclusion	178
Reference.....	181
Abstract.....	186

第一章 绪 论

一、有关汞的历史记载

汞(即水银)及其主要矿物辰砂(又称丹砂、朱砂)是人类最早认识并加以利用的元素和矿物之一。辰砂的应用无疑是在人类对自然作斗争还没有科学概念的史前时期就已经开始了。我国在仰韶文化层(距今 5000—7000 年)和龙山文化层(距今 4000—4500 年)里都有“涂朱”的遗物。我国古代文献《山海经》、《管子》、《史记》、以及历代的《本草》里都有关于丹砂的记载。从殷代(公元前 17 世纪)开始,丹砂被用作颜料和染料。自春秋战国(公元前 380 年)以后,丹砂又在炼丹术和医药两方面获得了广泛的应用,并开始用于炼汞。我国古代的王侯贵族死后,为使自己的遗躯万古长存,均用大量的金属汞或辰砂随葬,作为防腐之用。司马迁在《史记》中曾记载了秦始皇陵墓内“以水银为百川江河大海,机相灌输,上具天文,下具地理……”之壮观。至今秦始皇陵墓上方的土壤中,汞的含量可高达 $n \times 100 \text{ ng/g}$ (常勇, 1983), 高出相邻背景地区数十倍。由此可见,我国秦代的炼汞业已相当发达。至汉代(公元前 200 年)烧丹炼汞和用汞溶金则相当盛行,汞矿开采也已相当发达,如我国陕西公馆汞矿,据《陕西旬阳县县志》记载,当时该汞矿的矿工达数百人之众。汉代著名政治家张良晚年隐居此地,“公馆”因此而得名。

公元前 1500 年前的埃及古墓中也发现有汞(Weast, 1970, 1971)。公元前 300 多年,希腊人和罗马人也早已知道汞及其应用,并从阿尔玛登汞矿床中进行了大规模的开采(A. A. Caykov, 1946)。

至中世纪,世界各地均已广泛地将汞应用于医疗、镜子生产、汞齐法提炼金和银等各个方面。但对汞的大量需求是炼金家们提出来的。他们认为汞是所有金属的基本成分,由汞可以直接冶炼成金,促成了炼汞业的空前繁荣。

1759 年,布拉温(H. Браун, 1759)利用俄罗斯北部地区零下 40°C 的严寒天气,将液态汞冻结成固态汞。

1790 年,拉济乌斯(Лазнус, 1790)提出了关于汞矿床成因的升华理论。

1920 年, F. W. Aston 使用他自己设计的质谱仪,查明汞是九种同位素的混合物。

1942 年, Альварец 和 Вине, 利用加利福尼亚大学的回旋加速器,用慢中子轰击金原子得到了汞的同位素 ^{198}Hg 。近年来,日本科学家通过核反应,将汞转化为金,多少年来炼金家的梦想变成了现实。一旦人造黄金的成本大大低于生产自然金的成本时,黄金就不再是诱人的宠物了。

二、汞的用途与环境污染

随着近代科学技术的发展,汞在工农业生产中的应用已相当广泛。近十年来,世界汞的消

耗量每年平均约1万吨。金属汞的最大工业用途是在水银电解法中作阴极,制造氯和苛性钠。其次是广泛用于各种电器和机械工业上,如制造温度计、气压计、比重计、流量计、血压计、汞弧整流器,汞扩散泵,水银锅炉、电子管、荧光灯、X射线管、水银电池以及其他多种测量和控制仪器。

金属汞和汞的化合物在各方面的应用也很广泛。金汞齐和银汞齐有很快硬化的性能,被广泛应用于牙科医疗,精细铸造;混汞法用于有色金属的提炼,如从金矿石中提取金、银;从废合金中提取贵金属等。硫酸汞(HgSO_4)和硫酸亚汞(Hg_2SO_4)在有机化学工业用作催化剂。硫化汞(HgS)是冶炼汞的重要矿物原料,作为一种红色颜料用于橡胶、封蜡和油墨。硫化汞也用于医药和防腐方面。雷汞($\text{Hg}(\text{CNO})_2$)是一种重要的起爆剂,多用于岩石爆破和军事工业。氯化汞(升汞, HgCl_2)和氯化亚汞(甘汞, Hg_2Cl_2)可用于医药、干电池的去极剂、防腐剂、涂镀剂、氯乙烯生产的催化剂,也可用于油漆、制革、织染、照相、石印工艺和制造焰火等。有机汞的化合物有显著的杀菌作用,在农业上用于种子杀虫,在医药上被用作消毒剂。

汞和汞的大部分化合物都有剧毒,植物和人体吸收过量的汞后,对植物的生长和人体的健康造成严重危害。随着汞及其化合物在工业、农业、科学技术、交通运输、医药卫生以及军工生产等领域的大规模应用,随之而来的是汞给人类的生存环境造成了严重的污染。其危害程度日趋严重,以芬兰为例(A. B. Mukherjee, 1987),1960年芬兰工业用汞为50t,到1987年猛增至170t,这时空气中的汞含量达3.48t/年,进入水中的汞量达0.15t/年。

火法炼汞和有色金属冶炼是大气中汞的重要污染源。化工生产中含汞废水的排放是水系汞污染的主要来源。燃烧矿物燃料和施用含汞农药也是汞污染的重要来源。

早在本世纪50年代,日本水俣湾就发生过严重的汞中毒事件。当时因吃了从含汞污水中捕捉的鱼和贝类,有40人急性中毒死亡,慢性中毒者不计其数。1965年再次在水俣湾爆发了汞中毒事件。水俣湾发生的两次汞中毒事件,都是由于该海湾附近生产氯乙烯和乙醛的化工厂直接向海湾排放甲基汞的废液所造成的。这是世界上第一个严重汞污染的实例(I. R. Jonasson, 1970)。

日本水俣的汞污染至今仍在继续为害。目前水俣湾地区底泥中的含汞量仍高达2000mg/kg,鱼类的含汞量高达10—20mg/kg。

据调查,美国三分之一的水域含汞量较高,汞污染遍及二十余个州,一些鱼、野禽、蟹和蛤蜊的组织中均含有致命剂量的汞,有七个州因发现鱼类汞中毒而禁止捕鱼。

我国蓟运河、第二松花江和锦州湾海域的汞污染也相当严重。附近化工厂每年向蓟运河排汞5—7t,致使河水中的汞含量超标近10倍,河底沉积物中含汞量达1100mg/kg(廖自基, 1989),其污染程度仅次于日本水俣地区,是我国汞污染最严重的地区之一。

三、汞的勘查地球化学发展简史

我国是最早利用辰砂作为找矿标志的国家。我国劳动人民在长期和自然进行斗争的生产实践过程中,曾经积累了丰富的地质知识,在《管子》的“地数篇”中,记载着“上有丹砂者,下有黄金;上有慈石者,下有铜金;上有赭者,下有铁;上有铅者,下有银……”。

1946年,苏联地球化学家A. A. 萨乌科夫(A. A. Сауков, 1946)编著了《汞的地球化学》一书,书中对汞的物理化学性质、分析方法、地球化学特征、自然界汞的产出形式、不同天然介质

中汞的丰度和汞在岩石圈、水圈、生物圈、大气圈之间的平衡特征进行了系统的论述,并很有远见地预言,汞可作为找深部隐伏矿的很有前景的指示元素,为汞的勘查地球化学的诞生奠定了理论基础。

随着人们对矿产资源需求的增加和露头矿的日趋减少,找寻深部隐伏矿已引起人们的高度重视。从本世纪50年代中期开始,世界各发达国家相继开展了气体地球化学找隐伏矿的方法技术研究,汞就是最早被研究的找寻隐伏矿的气体指标之一。

1955—1956年间,Е. А. 谢尔盖耶夫(Е. А. Сергеев, 1957)用比色法首次在汞矿床上方发现了壤中气汞异常。随后有Н. Х. 艾丁杨(Н. Х. Айдиньян等, 1963)、Н. А. 奥泽罗娃(Н. А. Озерова, 1959)、М. А. 卡拉西克(М. А. Карасик等, 1965)、И. А. 亥列特季诺夫(И. А. Хайретдинов, 1971)等人在与汞密切共生的金属硫化物矿床上方相继发现了汞的气体分散晕。但由于试验时多采用汞的比色测定方法,其分析灵敏度仅达 10^{-6} ,操作过于繁杂,未能取得明显的地质效果。

本世纪60年代初,原子吸收分析技术相继在欧美和苏联等国应用于汞的分析,先后研制成各种不同用途的原子吸收型测汞仪。1964—1967年间,И. И. 斯捷潘诺夫(И. И. Степанов等, 1965, 1969)研制了КАЗРАСР系列和ИМРРЭ系列测汞仪;S. H. 威利斯登(S. H. Williston, 1965)、C. H. 吉姆士(C. H. James)与J. S. 韦伯(J. S. Webb, 1964)、W. W. 伏恩(W. W. Vaugh)与Jr. J. H. 麦卡锡(Jr. J. H. McCarthy, 1964)等人分别研制了实验用的简单测汞仪。本世纪60年代末至70年代初,A. R. 巴林杰(A. R. Barriger, 1966)、J. C. 罗滨斯(J. C. Robbins等, 1973)、J. J. 麦克纳尔尼(J. J. McNerney等, 1972)等人研制了基于不同原理的性能更好的测汞仪,并作为商品仪器出售。这些研究成果标志着痕量汞的高灵敏度分析技术取得了关键性的突破,为研究地壳表层各类介质中汞的分布创造了条件,为汞的勘查地球化学的诞生奠定了方法技术基础。

汞的地球化学理论和痕量汞分析技术的结合,使汞的勘查地球化学这个“新生儿”应运而生。它最早出生在苏联这块沃土上,随后像雨后春笋般地在世界各地破土而出,并于本世纪60年代末至70年代初,形成了一个世界性的汞法找矿热潮。各国根据不同地质勘查任务的需要,使用各种特制的测汞仪和不同汞量测量方法,研究不同天然介质中汞的异常特征,特别是研究矿床周围汞的分散晕特征用于找矿最为盛行。当时汞量测量的范围从天上到地下,从陆地到海洋,处处留下了测汞者的足迹。应用的领域从找寻固体矿产到勘查石油天然气,从找寻地热资源到解决某些基础地质问题。有关汞在地质勘查中的应用的研究报告和汞法找矿的专著空前增多。其代表性的作品有I. R. 乔纳森(1970)的《自然环境中的汞》,И. А. 亥列特季诺夫(1971)的“关于汞的气体分散晕”等论文和《汞的地球化学概论》(А. А. Сауков等, 1972)、《汞是金属矿床的指示元素》(В. З. Фурсов, 1977)等专著。这些论文和专著对当时汞的勘查地球化学的各种资料进行了系统的总结和归纳。

汞的勘查地球化学的发展和其他学科的初期发展阶段一样,经历了否定之否定和螺旋式向前发展的道路。

早期阶段由于对矿床周围汞气晕的形成机理、不同介质中汞的迁移特性、表生过程中汞的地球化学行为等基础理论研究不够,找矿指标单一,未能注意与地质、物探以及与其他化探方法的结合,单凭汞异常去解决各种复杂的地质问题。所以,尽管汞在地质勘查中得到了不少成功的应用,终因干扰因素较多,测量精度较低,失误颇多,从而使人们对汞法找矿的有效性产生怀疑。

继这次国际性的汞法找矿热潮之后,于本世纪 70 年代末,西方各国的汞法找矿进入了低潮。唯独在苏联,汞在地质勘查中的应用得到了稳步的发展,并相继出版了《壤中气汞量测量方法技术指南》、《找寻金属矿床的汞蒸气方法》(B. З. Фурсов, 1983)、《汞和内生金属矿床》(H. А. Озерова 1986)等专著,报导了塔吉克斯坦和南乌拉尔等地找到了隐伏矿的多个案例(B. З. Фурсов, 1976, 1977)。

由于我国长期处于封建制度的统治之下,生产力发展缓慢,两千多年前在我国已经萌芽的汞法找矿知识未能得到很好的发展与应用。直至 1956 年我国著名地球化学家郑康乐才对土壤和岩石汞量测量进行了试验(郑康乐, 1959),终因汞的分析方法落后,未能取得明显的地质效果。1970 年正处于国际汞法找矿热潮之时,地矿部物化探研究所率先在我国成立了由伍宗华、康继本、李生郁和张爱国四人组成的测汞组,随后其他地质部门相继组建了测汞专业队伍,开始对这一学科进行较为系统的研究与应用。

虽然我国对该学科的研究起步较国外晚,然而在短短的二十余年中,这门学科得到了迅速的发展,从仪器研制、测汞方法技术、应用领域和应用效果等各个方面看来,不少工作已具有我国自己的特色。

我国汞的勘查地球化学的发展,大致可分为两个阶段,即早期(1970—1981 年)的试验研究阶段和近期(1982 年至今)的广泛应用阶段。

早期的试验研究阶段,以建立专业测汞队伍,普遍开展测汞仪的研制和汞量测量方法技术的试验研究为特征。这一阶段研究的重点是壤中气汞量测量和壤中气汞量测量使用的专用测汞仪。这一阶段的主要成绩是在地质、冶金和核工业部系统先后建立了测汞专业队伍,研制了各种类型的、稳定性和灵敏度都比较高的壤中气专用测汞仪。其次是壤中气汞量测量找寻隐伏矿的潜力得到了我国广大地质工作者的一致公认,并且获得了多个具有说服力的找矿案例。1981 年在中国勘查地球化学专业委员会的主持下,召开了我国第一次测汞经验交流会,从此,我国汞的勘查地球化学的发展进入了一个新的阶段。

自 1981 年以后,汞的勘查地球化学在我国进入了广泛应用阶段。该阶段的工作重点是改进和完善已有测汞技术,使科研成果迅速转化为生产力,并且不断开拓新的应用领域。在汞量测量方面从单一的壤中气汞量测量,扩大到水中汞、土壤吸附汞、热相态汞和大气汞量测量等多种测量方法。在应用领域方面,从单纯找金属矿床逐步扩展到找非金属矿、地热和油气勘查、考古、工程地质和水文地质、地震预报和构造填图等各个领域。在基础理论和测量结果的推断解释方面也取得了某些新的进展,如将汞蒸气异常动态平衡的概念,用于地震预报,评价矿化露头的剥蚀程度和汞量测量质量评估等各个方面。

关于样品介质对土壤吸附汞测量的影响,汞蒸气的垂直迁移和水平迁移,不同热源体周围汞气晕的形成和分布特征等问题的认识均有不同程度的提高。

在测汞仪的轻便化和微机化方面,在提高仪器的抗干扰能力和自动化程度方面均取得了长足的进展。

上述各方面的新进展,对提高汞量测量的精度和推断解释水平均具有较大的实际意义。

1991 年在地矿部科技司和勘技院的领导下,制订和颁发了《汞蒸气测量规范》,系统地总结了我国 20 余年来在汞量测量方面的经验,使我国的汞量测量和汞的勘查地球化学走上了更加健康发展的道路。

汞的勘查地球化学的前身称之为汞量测量,仅仅是作为一种找矿的方法技术发展起来的。20 多年来的发展历史表明,汞的勘查地球化学已发展成为勘查地球化学的一个重要分支。在

其发展的过程中,以汞的勘查地球化学为理论指导,以痕量汞的分析技术为方法基础,并不断吸取其它学科中的精髓逐步成长壮大和自身完善,并以其强烈的实用观点与其独特的方法为特征。汞的勘查地球化学的发展既得益于汞的地球化学理论和痕量汞的分析技术的提高,而汞的勘查地球化学的发展又将对汞的地球化学理论和痕量汞的分析技术产生重大的影响。

据不完全统计,到目前为止,用汞作为找矿标志的矿产达 20 余种,其中包括: Hg、Au、U、Ag、Cu、Pb、Zn、Mo、As、Sb、Bi、Se、Te、Sn、Fe、B、Ba、Cd、Ni、Ti、Sr、Pd、Pt、地热、石油和天然气等。除用于找矿外,汞在地震预报、水文地质和工程地质、环境监测、考古、地层对比、追索隐伏断裂构造、推断地质体的生成环境等领域也都取得了显著的应用效果。

四、发展趋势

汞的勘查地球化学作为一门新兴的前缘学科,除目前已取得的成就外,它还将从下列方面为人类提供新的途径和方法去认识自然和征服自然,为人类的光明未来作出更大的贡献。

汞的同位素地球化学在地质勘查中的应用是一个有待开发的新园地。汞的同位素组成和分布是研究地幔—地壳—大气演化的标志,可用于阐明原始地球物质的分异作用,地球的脱气过程,地球大陆地壳、水圈及大气圈的形成规律。

汞的同位素地球化学与天体物理学相结合,可进一步研究太阳系各天体的汞同位素特征,将深入人类关于银河系演化和核合成理论的认识,探讨太阳系的物质来源,形成和演化以及大气的形成和演化规律。

汞和汞同位素的分布与地质构造密切相关,是构造活动的重要标志,它将为构造地质学、地震预报学和工程地质学提供极其重要的诊断性资料,同时也能为现代全球板块运动理论的发展和地质找矿中控矿构造的确定提供有益的资料。

基于汞及其化合物对温度变化有着极为灵敏的响应,以及不同物理化学环境汞的存在形式随之发生变化的特性,它将被作为研究成岩、成矿和其它地质作用过程和地球化学环境的重要标志,并且有可能用于研究矿床分类。

在石油和天然气的勘查中,有可能根据汞与烃的共生与分离特征,可进一步阐明油气藏的原岩特征、油气藏的成熟度、油气运移规律和天然气的成因类型等。

在地下水和地热资源的勘查中,除根据汞异常确定富水部位外,还可能为追索导热构造,热田中水的来源和演化历史,为水资源和地热资源的开发与利用提供重要依据。

在目前对各类介质中气态汞的测定方法尚不能对气象因素和土壤类型等因素的影响进行定量校正的情况下,进行壤中气汞的累积测量是一种必然的发展趋势(伍宗华,1987)。

为了提高汞的勘查地球化学的探测效果,开展综合气体测量是一个新的方向(金仰芬、伍宗华,1991)。

尽管目前汞的勘查地球化学的某些基础理论仍需进一步研究,汞量测量的方法技术还有待于进一步改进和完善,发展的道路也不会一帆风顺,但是,它将以其自身的生命力迎来欣欣向荣的新阶段。也可以预料,汞的勘查地球化学在我国有着十分广阔的前景,其应用范围和专业技术队伍定将不断扩大,并将在我国今后的四化建设中发挥更大的作用。

第二章 汞的物理化学特性

一、汞的特征参数

汞在元素周期表中位于第六周期第二副族，它的物理化学参数与它在元素周期表中的位置有关，完全符合元素周期律的有关变化。汞的主要特征参数列于表 2-1。

表 2-1 汞的特征参数表

参数名称	特征值	资料来源	参数名称	特征值	资料来源
原子序数	80	①	热导率	$0.00836 \text{ KJ/m} \cdot \text{s}(0^\circ\text{C})$	③
原子量	200.59	①	电导率	$1.05 \times 10^8 \text{ S/m}(18^\circ\text{C})$	③
原子体积	$14.8 \text{ cm}^3/\text{mol}(0^\circ\text{C})$	⑤	介电常数	$1.00074(400^\circ\text{C})$	③
原子密度	$13.5955 \text{ g/cm}^3(0^\circ\text{C})$	④	电阻率	$93.7 \times 10^4 \Omega \cdot \text{m}(0^\circ\text{C})$	③
原子半径	$16.2 \text{ nm}(12 \text{ 配位数})$	①	标准焓	-76.07 J/mol	①
共价半径	14.9 nm	⑤	标准生成热	0	①
电离势	$\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}^+ 10.434 \text{ eV}$	①	标准生成自由能	0	①
	$\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}^{2+} 18.751 \text{ eV}$		定压克分子热容	$28.01 \text{ J/mol}(0^\circ\text{C})$	①
熔点	-38.87°C	②	磁化率	$-0.19 \times 10^6(18^\circ\text{C})$	③
沸点	356.58°C	②	液态汞表面张力	$470 \times 10^{-3} \text{ N/cm}^2$	③
负电性	1.8	①		$(t=20^\circ\text{C}, \text{界面为H}_2\text{I})$	
电子构型	$5d^{10}6s^2$	①	毛细常数	$7.60 \text{ mm}^2(18^\circ\text{C})$	③
离子电位	$1.82(+2), 0.79(+1)$	⑤	粘滞系数	$1.68 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}(0^\circ\text{C})$	③
地球化学电价	0, 1, 2	①	蒸发速度	$1.43 \text{ ng/m}^2/\text{min}(10^\circ\text{C})$	②
EK 值	$0.93(+1), 2.10(+2)$	⑤	饱和蒸气压	$0.02466 \text{ Pa}(0^\circ\text{C})$	②
电化当量	$2.072 \text{ mg/1C}(\text{Hg}^+)$	③	饱和汞蒸气浓度	$2.19 \text{ ng/mL}(0^\circ\text{C})$	⑥
熔解潜热	$2.8 \times 4.1868 \text{ J/g}$	③			

资料来源：① 《简明地球化学手册》(1977)；② R. C. Weast(1970—1971, 1972, 1984—1985)；③ A. H. 巴钦斯基等 1957)；④ A. A. 萨乌科夫(1955)；⑤ 刘英俊等(1984)；⑥ 中华人民共和国地质矿产部(1992)。

二、汞的热敏特性

汞在通常情况下是有光泽的银白色的液态金属，化学性质稳定，与氧、二氧化碳和水的反应速度缓慢，但对温度变化的响应十分灵敏。随着温度的变化汞的原子密度(D)、蒸气压(P)、

饱和汞蒸气浓度随之发生明显的变化。

汞的原子密度与温度变化的关系可按 A. A. 萨乌科夫(1946)介绍的经验公式进行计算:

$$D_t = \frac{13.5955}{1 + \left[18.182 \frac{t}{100} + 0.0078 \left(\frac{t}{100} \right)^2 \right] \cdot 10^{-3}} \quad 2-(1)$$

式中: D_t ——相应温度下汞的原子密度(g/cm^3);

t ——摄氏温度。

— 10°C — 360°C 间汞的原子密度列于表 2-2。

表 2-2 汞的原子密度表

温度($^\circ\text{C}$)	密度(g/cm^3)	温度($^\circ\text{C}$)	密度(g/cm^3)	温度($^\circ\text{C}$)	密度(g/cm^3)	温度($^\circ\text{C}$)	密度(g/cm^3)
-10	13.6202	11	13.5684	32	13.5168	170	13.1856
-9	6177	12	5659	33	5144	180	1620
-8	6152	13	5634	34	5119	190	1384
-7	6128	14	5610	35	13.5095	200	13.1148
-6	6103	15	13.5585	36	5070	210	0913
-5	13.6078	16	5561	37	5046	220	0678
-4	6053	17	5536	38	5021	230	0443
-3	6029	18	5512	39	4997	240	0209
-2	6004	19	5487	40	13.4973	250	12.9975
-1	5979	20	13.5462	50	4729	260	9741
0	13.5955	21	5438	60	4486	270	9507
1	5930	22	5413	70	4244	280	9273
2	5906	23	5389	80	4003	290	9039
3	5881	24	5364	90	13.3762	300	12.8806
4	5856	25	13.5340	100	3522	310	8572
5	13.5832	26	5315	110	3283	320	8339
6	5807	27	5291	120	3044	330	8105
7	5782	28	5266	130	2805	340	7872
8	5758	29	5242	140	13.2567	350	12.7638
9	5733	30	13.5217	150	2330	360	7405
10	13.5708	31	5193	160	2093		

(据 R. C. Weast, 1970—1971)

汞的熔点(-38.87°C)和沸点(356.58°C)比一般金属低。当温度低于 -38.87°C 时,汞结晶成银白色的固态金属。固态汞具有与铅类似的某些特性。当温度为 20°C 时,液态汞的表面张力为 $470 \times 10^{-5} \text{ N}/\text{cm}$, 约为水的表面张力的 6.5 倍, 故当液态汞散落在地面或水中时易呈球状。当温度高于 356.58°C 时汞转化为蒸气。汞蒸气对密闭容器具有强大的穿透能力。在常温下汞具有显著的蒸气压, 这是其它金属元素所不具备的。

不同温度下, 汞的饱和蒸气压(P)可按 B. 3. 富尔索夫(1983)介绍的经验公式进行计算:

$$P_t = 10^{10.5504 \cdot T^{-0.8403} \cdot 10^{-3348/T}} \quad 2-(2)$$

式中: P_t ——相应温度下汞的饱和蒸气压(单位是毫米汞柱^①);

T ——绝对温度。

不同温度下汞的饱和蒸气压也可按下列经验公式计算:

① 1 毫米汞柱 $\approx 133.322 \text{ Pa}$ 。

$$\lg P_{\text{Hg}} = 7.913 - \frac{3162.505}{T}$$

2-(3)

式中: P_{Hg} ——汞的饱和蒸气压(Pa); T ——绝对温度。

—30—400°C 汞的饱和蒸气压列于表 2-3。

表 2-3 汞的饱和蒸气压

温度(°C)	饱和蒸气压(Pa)	温度(°C)	饱和蒸气压(Pa)
-30	637.27916×10^{-6}	190	1656.259206
-20	2413.1282×10^{-6}	200	2304.737414
-10	8079.3132×10^{-6}	210	3162.797806
0	24664.57×10^{-6}	220	4284.035826
+0	0.02466457	230	5731.379458
10	0.06532778	240	7580.022310
20	0.160119722	250	9915.823750
30	0.370235194	260	12838.37531
40	0.810464438	270	16461.26734
50	1.68918974	280	20914.22214
60	3.36504728	290	26340.42754
70	6.4327865	300	32903.86960
80	11.8389936	310	40781.86658
90	21.0915404	320	50173.06826
100	36.3835738	330	61293.45628
110	60.9548184	340	74380.3438
120	99.4182154	350	89684.37618
130	158.119892	360	107488.1961
140	245.97909	370	128077.1125
150	374.234854	380	151773.7648
160	558.485858	390	178904.7918
170	816.997216	400	209848.8280
180	1172.700312		

(据 R. C. Weast, 1970—1971)

饱和汞蒸气的浓度同样是温度的函数。所谓饱和汞蒸气,是指密闭容器中液态汞与气态汞保持动态平衡时液态汞上方的气体。在痕量汞的分析中,常用饱和汞蒸气作为标准对测汞仪进行标定,以求得待测样品中的汞含量。由于饱和汞蒸气的浓度因温度不同而变化。因此,必须知道饱和汞蒸气的浓度与温度变化的定量关系方便于使用。可惜不同作者所介绍的定量计算方法差异较大,现仅将—20—45°C 实测的饱和汞蒸气浓度列于表 2-4。

表 2-4 饱和汞蒸气的浓度

t(°C)	浓度(ng/mL)	t(°C)	浓度(ng/mL)	t(°C)	浓度(ng/mL)
-20	0.23	10	5.52	28	25.19
-15	0.42	11	6.08	29	27.25
-10	0.74	12	6.63	30	29.46
-5	1.28	13	7.25	31	31.83
-4	1.40	14	7.91	32	34.37
-3	1.58	15	8.63	33	37.10
-2	1.74	16	9.41	34	40.03
-1	1.92	17	10.25	35	43.17