

刘玉龙, 黄燕高. 地球化学普查样品实验室分析异常点抽检改进方法[J]. 岩矿测试, 2018, 37(2): 175 - 182.

LIU Yu-long, HUANG Yan-gao. Improvement of the Anomaly Spot-checking Method in Sample Analysis during a Geochemical Reconnaissance Survey[J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(2): 175 - 182. [DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201708090128]

地球化学普查样品实验室分析异常点抽检改进方法

刘玉龙^{1,2}, 黄燕高³

(1. 石油石化污染物控制与处理国家重点实验室, 北京 102206;

2. 中国石油集团安全环保技术研究院, 北京 102206;

3. 湖北省地质局第八地质大队, 湖北 襄阳 441000)

摘要: 在地球化学样品多元素分析过程中, 为了实现地球化学异常点抽查和整批测试质量监控的双重目的, 本文提出了一种基于地球化学异常统计的多区间分元素组异常点抽样方法。该方法主要包括: ① 按照正态分布或对数正态分布假设, 对各元素, 将该元素的测量值集, 划分为离群低值区间、累积频率分布区间(有多个区间)和离群高值区间, 统计每个样品中各元素测量值所属区间; ② 将测量元素分为几个元素组, 统计各元素组中每个样品的总异常元素数、高异常元素数和低异常元素数; ③ 对 Au 元素组, 设置各个区间的抽检比例, 随机抽取异常点抽检样品; 对其他元素组, 按照“总异常元素数”为第一顺序、“高异常元素数”为第二顺序和“低异常元素数”为第三顺序, 按降序排序所有样品, 顺序抽取异常点抽检样品; ④ 必要时进行分析批补充抽检样品。该方法兼顾了地球化学异常和实验室测试“异常”的抽查; 同时考虑非异常点抽查和分析批平衡抽检, 有效解决了有限抽样数量和抽样代表性不足两者之间的矛盾; 并开发了 EXCEL 应用程序, 应用于实验室地球化学样品分析异常点抽检取得了满意效果。

关键词: 地球化学样品分析; 异常点抽查; EXCEL 应用; 质量控制

要点:

(1) 该抽样方法将地球化学异常统计方法应用于实验室内部质量控制过程。

(2) 依据样品的“总异常元素数”、“高异常元素数”和“低异常元素数”排序, 按照元素组分别抽样。

(3) 该抽样方法兼顾了分析批质量控制。

(4) 开发了相应的 EXCEL 应用程序。

中图分类号: O213.1 **文献标识码:** A

地质实验测试是地球化学勘探找矿的重要手段之一, 测试结果的可靠性直接影响到地球化学异常的圈定。为防止由于分析偶然误差而造成的地球化学图假象, 应对突变高点和突变低点进行重复性检验(DZ/T 0011—2015)。突变高点和突变低点, 指的是地球化学异常点, 需根据地球化学异常圈定方法, 统计分析确定地球化学异常下限和区域元素背景值后, 确定突变高点和突变低点。地球化学异常的圈定方法^[1], 主要有传统统计方法^[2](如三倍标

准偏差法、85% 累计概率法等), 分形理论方法^[3-5]以及多元统计方法^[6-8]等。因传统统计方法的空间局限性, 已少见应用于地球化学背景和异常划分; 检测实验室不掌握采样点空间分布以及区域地质等相关信息, 以期获取地球化学异常下限和区域元素背景值来进行样品分析的异常点抽查检查难以实现。

而在检测实验室, 对突变高点和突变低点的抽检, 现有方法通常是对(可疑)高含量值或低含量值(统称为“异常值”)的抽检^[9-10], 异常值识别主要

收稿日期: 2017-08-09; 修回日期: 2017-11-30; 接受日期: 2018-03-21

基金项目: 中国石油科技开发项目(2016D-4610)

作者简介: 刘玉龙, 博士, 高级工程师, 主要从事有机污染物测试技术与地下水污染防控技术研究。

E-mail: liuyulong98@sohu.com。

采用常用的数值比较法和方差分析法;此外,相对偏差抽检法^[11]、元素亲和性异常抽查法^[12]、EXCEL色块图法^[13]和正态分布重合图法^[14]等方法,也应用于异常值的辅助识别。现有方法主要存在以下不足:①实验室抽出的“异常值”并不是严格的地球化学异常点;抽样侧重于可疑值的复查,基本不包含非“异常值”,存在抽样代表性不足的现象;②异常点抽取依赖于样品的物理排序。相同的样本容量,变化样本排序,可导致异常点的判断不同^[10-11];③异常点抽检都是基于单一元素的抽检,未考虑样品的各元素之间以及整批样品之间的内在联系,抽样缺乏整体性和系统性。此外,根据地球化学异常圈定方法来确定地球化学异常下限和区域元素背景值,将之应用于实验室内部质量控制的异常抽检过程,目前鲜有报道。

针对上述不足,本文提出了基于地球化学异常统计的多区间分元素组异常点抽样方法,依据正态分布假设,将样品含量按元素划分为离群值区间和累积频率分布区间;依据检测仪器或方法,或伴生成矿趋势,将元素划分成多个元素组;统计样品的不同元素组在各个区间的分布,按元素组确定异常抽检样品;同时考虑非异常点抽查和分析批平衡抽检,实现了地球化学异常点抽查和整批测试质量监控的双重目的。同时,将地球化学背景和异常划分方法应用于实验室内部质量控制,在进一步提高地球化学样品分析质量方面进行了有益探索。

1 多区间分元素组异常点抽样方法

多区间分元素组异常点抽样方法的基本算法包括:①按照正态分布或对数正态分布假设,对各元素,将该元素的测量值集,划分为离群低值区间、累积频率分布区间(有多个区间)和离群高值区间,统计每个样品中各元素测量值所属区间;②将测量元素分为几个元素组,统计各元素组中每个样品的总异常元素数、高异常元素数和低异常元素数;③对Au元素组,设置各个区间的抽检比例,随机抽取异常点抽检样品;对其他元素组,按照“总异常元素数”为第一顺序、“高异常元素数”为第二顺序和“低异常元素数”为第三顺序,按降序排序所有样品,顺序抽取异常点抽检样品;④必要时,进行分析批补充抽检样品。

抽样方法包括8个基本步骤,在实验室完成某批样品的基本分析之后生成异常抽查分析任务单。

1.1 获取和组织样品数据

每个地区或每批样品,在实验室测试时分成了多个分析批(或称为任务);获取每个分析批样品所有元素的测试结果,剔除所有质控样品(包括外部监控样、内部密码精密度控制样、明码标准物质、密码重复样等)结果。

1.2 剔除各个元素测量值中的离群值,计算各个元素剔除离群值后的均值和方差

按照对数正态分布,将元素含量取对数值,再采用对数值的均值 $\pm k$ 倍方差为上下限进行迭代剔除,一般情况下 k 取3,直至无离群值可剔除为止,计算剔除离群值后该元素的对数均值和对数方差。对某一元素,剔除的样品称为离群样品;将剔除离群值后的样品称为背景样品;对某一元素,可以没有离群样品。

1.3 统计离群样品的分布和数量

将剔除的低端离群值样品,归入离群低值区间[记为 $(-\infty, 0)$];将剔除的高端离群值,归入离群高值区间[记为 $(1, +\infty)$];统计该元素在各离群区间的离群样品分布和数量。

1.4 设置背景样品的累积频率分布区间,统计背景样品在区间的分布和数量

从小到大设置 P_1, P_2, \dots, P_n ($0 < P_i < 1, 1 \leq i \leq n$)共 n 个累积频率值,将区间 $[0, 1]$ 划分为 $n+1$ 个累积频率分布区间 $[0, P_1], (P_1, P_2], \dots, (P_{n-1}, P_n], (P_n, 1]$,统计该元素在各个累积频率区间背景样品的分布和数量。

累积频率区间 $(P_i, P_{i+1}]$ 与元素含量区间 $(c_i, c_{i+1}]$ 或对数含量区间 $(\lg(c_i), \lg(c_{i+1}))$ 相对应,已知 P_i ,对应的 c_i 或 $\lg(c_i)$ 按下述方法计算:

假设该元素的样品含量或对数含量符合正态分布,则累积频率分布区间 $[P_i, P_{i+1}]$ 与标准正态分布在区间 $[x + k_i \cdot \sigma, x + k_{i+1} \cdot \sigma]$ 的概率密度区间 $[\Phi(x + k_i \cdot \sigma), \Phi(x + k_{i+1} \cdot \sigma)]$ 一致,有:

$$P_i = \int_{-\infty}^{k_i} \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma} e^{-\frac{1}{2}t^2} dt \quad (1)$$

查标准正态分布表,求得概率 P_i 对应的 k_i 值。

某元素剔除离群样品后的对数均值为 x ,对数方差为 σ ;根据 $\lg(c) = x + k_i \cdot \sigma$ 计算 $\lg(c)$ 。

1.5 划分元素组,统计样品的异常元素数

依据测试仪器或方法,或元素伴生成矿趋势,或其他方式,将所有测量元素分成一个或多个元素组;若测量中包括Au元素,Au需独立分成一个元素组。

异常元素数分为低异常元素数、高异常元素数和总异常元素数。在一个样品中,低异常元素数为元素组内元素含量在离群区间 $(-\infty, 0)$ 和累计频率区间 $[0, P_1]$ 的数量;高异常元素数为元素组内元素含量在累计频率区间 $(P_n, 1]$ 和离群区间 $(1, +\infty)$ 的数量;总异常元素数为高异常元素数与低异常元素数的和。对每一样品按各个元素组中元素含量所属的离群区间或累计频率区间,统计该样品的高异常元素数、低异常元素数和总异常元素数。

1.6 按照元素组抽检异常点样品

Au 元素组的异常抽检方法为:① 统计每个离群区间和累积频率分布区间 $(-\infty, 0)$, $[0, P_1]$, $(P_1, P_2]$, \dots , $(P_{n-1}, P_n]$, $(P_n, 1]$, $(1, +\infty)$ 的样品数量 m_i ;设置每个区间的样品抽查百分比 r_i ,其中区间 $(-\infty, 0)$, $[0, P_1]$, $[P_n, 1]$ 和 $(1, +\infty)$ 的抽查百分比设置为 100% (如表 1);确定每个区间抽查的样品数量 $m_i \cdot r_i$ ($m_i \cdot r_i$ 向上取整数);② 从每一区间的 m_i 个样品中随机抽取 $m_i \cdot r_i$ 个样品 ($m_i \cdot r_i$ 向上取整数);③ r_i 的设置,需满足抽样数量不低于规定的 Au 元素抽查比例要求的数量。

表 1 元素的区间抽查比例

Table 1 Anomaly spot-checking ratios of intervals of outliers and cumulative frequency distributions

离群区间或累积频率分布区间	样品数量	区间内抽查比例 (%)	抽样数量
$(-\infty, 0)$	m_0	r_0	$m_0 \cdot r_0$
$[0, P_1]$	m_1	r_1	$m_1 \cdot r_1$
$(P_1, P_2]$	m_2	r_2	$m_2 \cdot r_2$
.....
$(P_{i-1}, P_i]$	m_i	r_i	$m_i \cdot r_i$
.....
$(P_{n-1}, P_n]$	m_n	r_n	$m_n \cdot r_n$
$(P_n, 1]$	m_{n+1}	r_{n+1}	$m_{n+1} \cdot r_{n+1}$
$(1, +\infty)$	m_{n+2}	r_{n+2}	$m_{n+2} \cdot r_{n+2}$

其他元素组的异常抽检方法为:① 根据样品总数 m 和设定的抽样比例 r ,确定抽样数量 m_r (m_r 向上取整数);② 在总异常元素数大于零的样品中,按照实验室分析编号升序或降序排序样品后,再按照“总异常元素数”为第一顺序、“高异常元素数”为第二顺序和“低异常元素数”为第三顺序的顺序对各个元素组的所有样品按降序排序;③ 上述排序样品中,从第 1 个样品开始顺序抽出 m_r 个样品。

1.7 分析批补充抽检

每个地区或每批样品,在实验室测试时分成了

多个分析批(或称为任务);按照元素组抽检异常样品后,当某元素组在某分析批中没有被抽到样品,或总异常元素数小于抽样数量 m_r 时,需要进行分析批补充抽检。补充抽检按元素组分别抽检。对每一元素组,首先检查是否存在没有被抽到样品的分析批,若存在,则在该分析批中随机补充抽查 1 个样品;然后再检查抽样数量是否低于规定数量,若是,计算需补充抽检的样品数量,在所有分析批中随机抽出相应数量的分析批,再在抽出的分析批中随机补充抽查 1 个样品。

1.8 生成异常抽查分析任务单

按照元素组生成异常抽查分析任务单,任务单包括测试元素、抽检样品、标准物质、样品属性、分析人员等必要信息。

2 程序设计

该抽样方法通过一个编有 VBA (Microsoft Visual Basic for Applications) 宏代码的 EXCEL 文件实现,该文件包括 2 个基本工作表和 2 个程序:① 工作表“SmpList”,用于存储检测样品编码信息,包括序号、实验室编号、原编号、样品岩性、分析批、密码样原始号、监控样类型和检测元素等;② 工作表“RawData”,用于存储导入的地球化学普查的样品数据,包括样品基本信息,如分析编号、分析批号以及各个元素的检测结果;③ 程序 1“元素异常统计”,包含 4 个功能模块,分别为获取测量数据模块、元素测量值分布区间统计模块、元素分组统计模块和异常点样品抽检模块;④ 程序 2“异常抽查任务单”,包含 1 个功能模块,为异常抽查分析任务单模块。

先后运行程序 1 和程序 2 可生成异常抽检分析任务单文件;在程序 2 运行前,若有必要,可人工辅助抽样。元素异常统计结果输出在多个新建工作表中,新工作表在程序运行过程中自动添加;异常抽检分析任务单输出为一个新的 EXCEL 只读文件。程序流程图如图 1 所示。

3 应用举例

以某批 1609 件水系沉积物中 Ag、As、Au、Ba、Be、Co、Cr、Cu、Li、Ni、Sn、Sr 和 Zn 等 13 种元素分析的异常点抽检为例,介绍 5 个功能模块的实现。所有元素值采用九区间分布统计。

3.1 获取测量数据模块

运行子程序“导入原始数据”,将按规定格式输

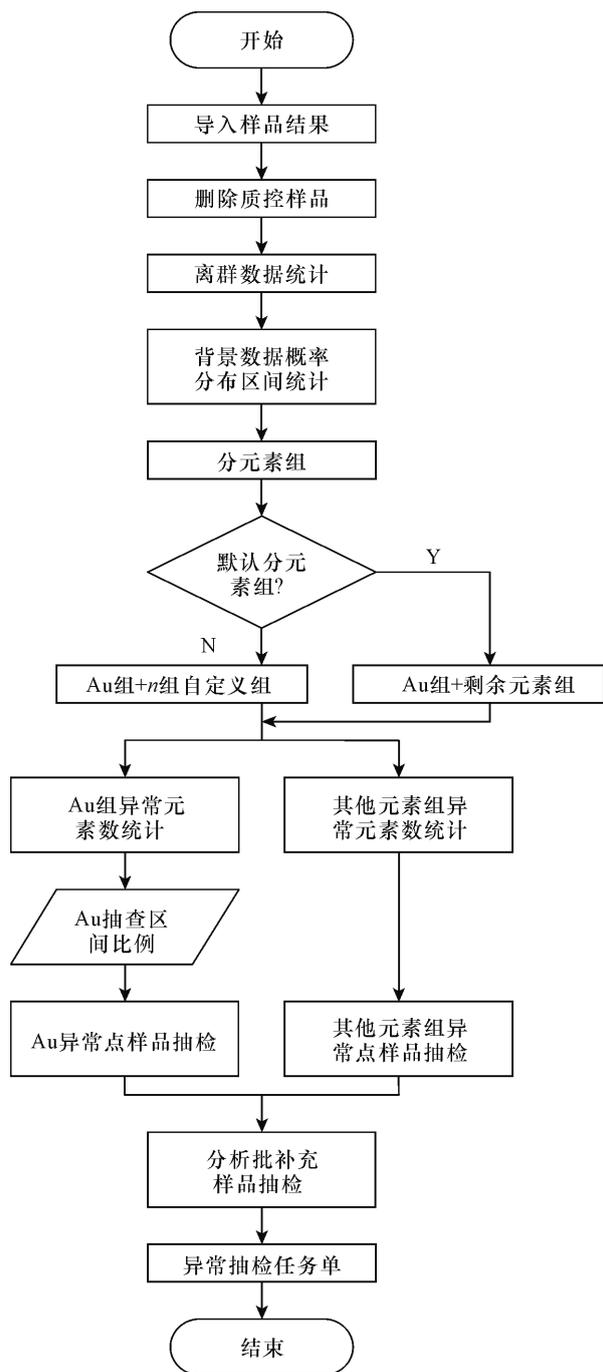


图1 程序基本流程图

Fig. 1 Flow chart of the program

出的 ICP-MS 法测量 Au, 光栅摄谱法测量 Ag、Sn, 原子荧光光谱法测量 As, ICP-MS 法测量 Ba、Be、Co、Cr、Cu、Li、Ni、Sr 和 Zn 的所有分析批样品数据 (EXCEL 格式) 导入工作表“RawData”, 获得所有样品数据。

可多次调用子程序“导入原始数据”, 在确认导入全部数据后, 生成新工作表“Result”, 将样品结果写入该表, 表中包括 3 个基本字段和 13 个元素字

段, 共 16 个字段: 序号、分析批、实验室分析编号、Ag、As、Au、Ba、Be、Co、Cr、Cu、Li、Ni、Sn、Sr、Zn。该表不包含所有质控样 (如外部监控样、内部密码精密密度控制样、密码重复样等) 的结果。

3.2 元素测量值分布区间统计模块

元素测量值分布区间设为 9 个, 分别为: 离群低值区间 $(-\infty, 0)$, 7 个累计频率分布区间 $[0, 0.015]$ 、 $(0.015, 0.15]$ 、 $(0.15, 0.25]$ 、 $(0.25, 0.75]$ 、 $(0.75, 0.95]$ 、 $(0.95, 0.985]$ 和 $(0.985, 1]$, 离群高值区间 $(1, +\infty)$ 。运行子程序“异常数据统计”, 在工作表“Result”中增加 13 个样品字段 Ag[9]、As[9]、Au[9]、Ba[9]、Be[9]、Co[9]、Cr[9]、Cu[9]、Li[9]、Ni[9]、Sn[9]、Sr[9] 和 Zn[9] (以下在不至于混淆的情况下, 用 M[9] 表示各元素的样品字段), 用于统计样品各个元素含量所属的分布区间。

将所有元素的测量值取常用对数, 各个元素按照 $X \pm 3 \cdot S$ 规则剔除离群值, 每剔除一个值, 统计该离群值所属的分布区间。若 $x_i < X - 3 \cdot S$, 则该样品的字段 M[9] 赋值为 1, 代表属于离群低值区间 $(-\infty, 0)$; 若 $x_i > X + 3 \cdot S$, 则该样品的字段 M[9] 赋值为 9, 代表属于离群高值区间 $(1, +\infty)$; 对小于方法检出限 (或报出限) 的测量值, 如“<0.1”之类的数据, 该样品的字段 M[9] 赋值为 1。

计算各个元素剔除离群值后的对数均值和对数方差, 统计背景值所属的分布区间。设剔除离群值后 M 元素的对数均值为 X_0 , 对数方差为 S_0 。设置 6 个累计频率点 (分别为 1.5%、15%、25%、75%、95% 和 98.5%, 并计算对应的 k_i 值), 将正态分布区间分为 7 个累计频率分布区间,

若 $x_i \leq X_0 + k_1 \cdot S_0$, 则该样品的字段 M[9] 赋值为 2, 代表属于区间 $[0, 0.015]$ 。

若 $x_i \leq X_0 + k_2 \cdot S_0$, 则该样品的字段 M[9] 赋值为 3, 代表属于区间 $(0.015, 0.15]$ 。

依次类推。

若 $x_i \leq X_0 + k_6 \cdot S_0$, 则该样品的字段 M[9] 赋值为 7, 代表属于区间 $(0.95, 0.985]$;

若 $x_i > X_0 + k_6 \cdot S_0$, 则该样品的字段 M[9] 赋值为 8, 代表属于区间 $(0.985, 1]$ 。

分别统计上述 9 个区间 M 元素的样品数量; 字段 M[9] 值为“1”、“2”、…、或“9”的个数, 为 M 元素在分布区间的样品数量。表 2 为数据输出的各个元素剔除离群值后的对数均值和对数方差; 表 3 为输出的 Au 元素在 9 个区间的样品数量分布。

表 2 剔除离群值后各个元素的对数均值和对数方差

Table 2 Averages and variances of elements' logarithmic contents excluding outliers

元素	Au	Ag	Sn	As	Ba	Be	Co
样品总数	1609	1609	1609	1609	1609	1609	1609
低离群值数	8	0	6	14	6	8	5
高离群值数	92	117	48	80	8	22	0
lg[X ₀]	0.103	-1.084	0.584	0.828	2.692	0.401	1.144
lg[S ₀]	0.314	0.257	0.165	0.285	0.15	0.144	0.246
元素	Cr	Cu	Li	Ni	Sr	Zn	
样品总数	1609	1609	1609	1609	1609	1609	
低离群值数	1	20	13	12	62	25	
高离群值数	1	46	12	1	9	73	
lg[X ₀]	1.78	1.364	1.574	1.397	2.206	1.969	
lg[S ₀]	0.34	0.283	0.132	0.324	0.165	0.085	

表 3 Au 元素分布区间的抽查比例

Table 3 Au anomaly spot-checking ratios of the 9 intervals

序号	分布区间	样品数量	区间抽查比例(%)	抽样数量
1	(-∞, 0)	8	100	8
2	[0, 0.015]	6	100	6
3	(0.015, 0.15]	90	4*	4
4	(0.15, 0.25]	379	4*	16
5	(0.25, 0.75]	582	4*	24
6	(0.75, 0.95]	340	4*	14
7	(0.95, 0.985]	97	4*	4
8	(0.985, 1]	15	100	15
9	(1, +∞)	92	100	92
合计	-	1609	11.37	183

注：“*”为在异常点样品抽检模块时设置的抽检比例。

3.3 元素分组统计模块

运行子程序“元素分组统计”,加载一个“分元素组”用户窗体(图 2),根据用户分组,分别在新建工作表中输出各组统计结果。

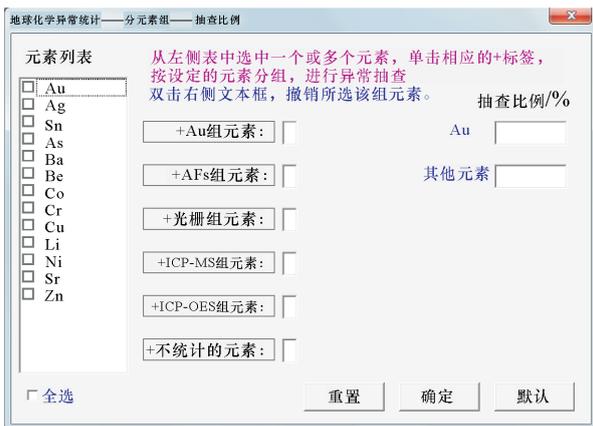


图 2 地球化学异常统计元素分组设置界面

Fig. 2 Form of element groups of geochemical anomaly statistics

以下将 13 种元素分为 4 组为例详细说明。以测试方法为分组依据,分为① Au 组,② Ag、Sn 组,③ As 组和④ Ba、Be、Co、Cr、Cu、Li、Ni、Sr 和 Zn 组。根据分组,自动新建 4 个工作表,依次命名为“Au 异常”、“AgSn 异常”、“As 异常”、“Ba 等 9 元素异常”。每一个新工作表中包括 6 个基本字段、元素字段(M, M 代表某元素)和元素含量所属的区间字段(M[9])。以第 4 组为例,在“Ba 等 9 元素异常”工作表中,样品字段依次为(前 6 个为基本字段): selected、总异常元素数、高异常元素数、低异常元素数、分析批、实验室编号、Ba、Be、Co、Cr、Cu、Li、Ni、Sr、Zn、Ba[9]、Be[9]、Co[9]、Cr[9]、Cu[9]、Li[9]、Ni[9]、Sr[9]和 Zn[9],共 24 个字段。

对每一个样品,统计区间字段 Ba[9]、Be[9]、Co[9]、Cr[9]、Cu[9]、Li[9]、Ni[9]、Sr[9]和 Zn[9]中,数字“1”和“2”的总个数,写入该样品的“低异常元素数”字段所在单元格;数字“8”和“9”的总个数,写入该样品的“高异常元素数”字段所在单元格;数字“1”、“2”、“8”和“9”的总个数,写入该样品的“总异常元素数”字段所在单元格。

3.4 异常点样品抽检模块

(1) 设置 Au 元素在各个区间的抽检比例

在“Au 异常”工作表的“区间内抽查比例”单元格区域输入每个区间的抽查比例(表 3),其中区间(-∞, 0)、[0, 0.015]、(0.985, 1]和(1, +∞)的抽查百分比设置为 100%,计算每个区间抽检样品数,保证 Au 异常抽查的百分率满足质量管理规定。

(2) 按元素分组抽检样品

运行子程序“异常点抽检”,对 Au 元素组,在“Au 异常”工作表中,从每一区间中随机抽取设定的样品数量;对其他元素组,分别在所在的工作表中,根据样品总数和设定的其他元素抽样比例(图 2),计算该元素组的抽样数量;再按“总异常元素数”为第一顺序、“高异常元素数”为第二顺序和“低异常元素数”为第三顺序对各个元素组的所有样品按降序排序;从第 1 个样品开始顺序抽出样品,当总异常元素数大于零的样品数量低于计算的该元素组的抽样数量时,仅抽检总异常元素数大于零的样品。之后,进行分析批补充抽检,对每一元素组,首先检查是否存在没有被抽到样品的分析批,若存在,则在该分析批中随机补充抽查 1 个样品;然后检查抽样数量是否低于规定数量,若是,计算需补充抽检的样品数量,在所有分析批中随机抽出相应数量的分析批,再在抽出的分析批中随机补充抽查 1 个样品。抽中的样品,将该样品基本字

段“selected”赋值为1。

3.5 异常抽查分析任务单模块

运行子程序“异常抽查任务单”,分别统计“Au异常”、“AgSn异常”、“As异常”、“Ba等9元素异常”工作表中抽中的样品,依据一个分析批规定的最大样品数量(如100个样品),按照元素组、样品编号和样品属性(为“异常抽查”),生成一个新的EXCEL只读文件,分发给实验员,供导入到规定的原始记录表格。

4 结论

异常点抽查是地球化学样品分析的重要质控环节,经济、高效的抽样策略,一直是实验室进一步提高检测质量而追求的目标。本文将地球化学异常圈定方法与实验室内部质量控制相结合,提出了多区间分元素组异常点抽样方法并开发了抽样程序,应用于实验室地球化学样品分析,有效解决了实验室在地球化学异常点抽查抽样数量与代表性不足的问题,提高了抽样效率,实现了地球化学异常点抽查和整批测试质量监控的双重目的。同时,将实验室检测工作与野外地质工作联系起来,为进一步提高地球化学样品分析质量作出了有益探索。

5 参考文献

- [1] 田密. 水系沉积物低弱地球化学异常提取方法研究[D]. 长春: 吉林大学, 2017: 2-9.
Tian M. The Study of Identification Method on Weak Geochemical Anomaly of Stream Sediment [D]. Changchun: Jilin University, 2017: 2-9.
- [2] 李前志, 周军, 刘磊, 等. 岩石地球化学异常下限的确定方法对比——以云南思姑锡矿区为例[J]. 地质找矿论丛, 2015, 30(3): 429-434.
Li Q Z, Zhou J, Liu L, et al. Comparison of low limit determination methods of petro-geochemical anomaly—Taking Sigu area of Yunnan as an example [J]. Contributions to Geology and Mineral Resources Research, 2015, 30(3): 429-434.
- [3] Cheng Q M, Agterberg F P, Bonham-Carter G F. A spatial analysis method for geochemical anomaly separation[J]. Journal of Geochemical Exploration, 1996, 56(3): 183-195.
- [4] 李庆谋, 成秋明. 分形奇异(特征)值分解方法与地球物理和地球化学异常重建[J]. 地球科学, 2004, 29(1): 109-118.
Li Q M, Cheng Q M. Fractal singular-value (eigen-value) decomposition method for geophysical and geochemical

- anomaly reconstruction[J]. Earth Science, 2004, 29(1): 109-118.
- [5] 陈国雄. 基于分形与小波理论的成矿复杂信息提取与识别方法研究[D]. 武汉: 中国地质大学, 2016: 17-27.
Chen G X. Identifying Weak but Complex Geophysical and Geochemical Anomalies Caused by Buried Ore Bodies Using Fractal and Wavelet Methods[D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2016: 17-27.
- [6] 曹园园, 李新虎. 地球化学综合异常的圈定及找矿效果[J]. 物探与化探, 2017, 41(1): 58-64.
Cao Y Y, Li X H. Delineation of synthetic geochemical anomaly and evaluation of its effectiveness in ore prospecting [J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2017, 41(1): 58-64.
- [7] 陈永良, 路来君, 李学斌. 多元地球化学异常识别的核马氏距离方法[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2014, 44(1): 396-408.
Chen Y L, Lu L J, Li X B. Kernel mahalanobis distance for multivariate geochemical anomaly recognition [J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2014, 44(1): 396-408.
- [8] 季斌, 周涛发, 袁峰, 等. 地球化学异常信息的空间自相关提取方法[J]. 测绘科学, 2017, 42(8): 1-6.
Ji B, Zhou T F, Yuan F, et al. A method for identifying geochemical anomalies based on spatial autocorrelation[J]. Science of Surveying and Mapping, 2017, 42(8): 1-6.
- [9] 杨锦发. 地球化学调查样品测试异常值抽查方法的优化[J]. 岩矿测试, 2004, 23(3): 212-215.
Yang J F. Discussion on abnormal spot-checking methods in geochemical sample analysis [J]. Rock and Mineral Analysis, 2004, 23(3): 212-215.
- [10] 刘淑亮, 温良, 刘玲, 等. 1:5万区矿调地球化学样品的分析质量监控[J]. 地质通报, 2014, 33(1): 127-134.
Liu S L, Wen L, Liu L, et al. Quality monitoring of geochemical sample analysis in 1:50000 regional geological and mineral resources survey [J]. Geological Bulletin of China, 2014, 33(1): 127-134.
- [11] 焦振志. 区域地球化学调查样品分析异常点抽检方法: 201410111978.5[P]. 2014-06-18.
Jiao Z Z. Anomaly spot-checking method for geochemical reconnaissance survey sample analysis: 201410111978.5 [P]. 2014-06-18.
- [12] 赵玉岩, 陆继龙, 郝立波, 等. 基于网络的地球化学样品分析管理和质量监控系统[J]. 岩矿测试, 2010, 29(6): 723-728.
Zhao Y Y, Lu J L, Hao L B, et al. Management and quality control system for geochemical sample analysis

based on network[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2010, 29(6): 723 – 728.

[13] 葛建华, 徐国栋, 朱华平. Excel 图形化处理地球化学数据的应用研究[J]. *物探化探计算技术*, 2016, 38(1): 120 – 124.

Ge J H, Xu G D, Zhu H P. The application research on geochemical data processed by Excel graphics [J]. *Computing Techniques for Geophysical and Geochemical*

Exploration, 2016, 38(1): 120 – 124.

[14] 赵志飞, 闫晖, 姚岚, 等. 正态分布在区域地球化学调查样品分析质量评价中的应用探讨[J]. *岩矿测试*, 2013, 32(1): 96 – 100.

Zhao Z F, Yan H, Yao L, et al. Application of normal distribution to estimate the quality of regional geochemical survey samples [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2013, 32(1): 96 – 100.

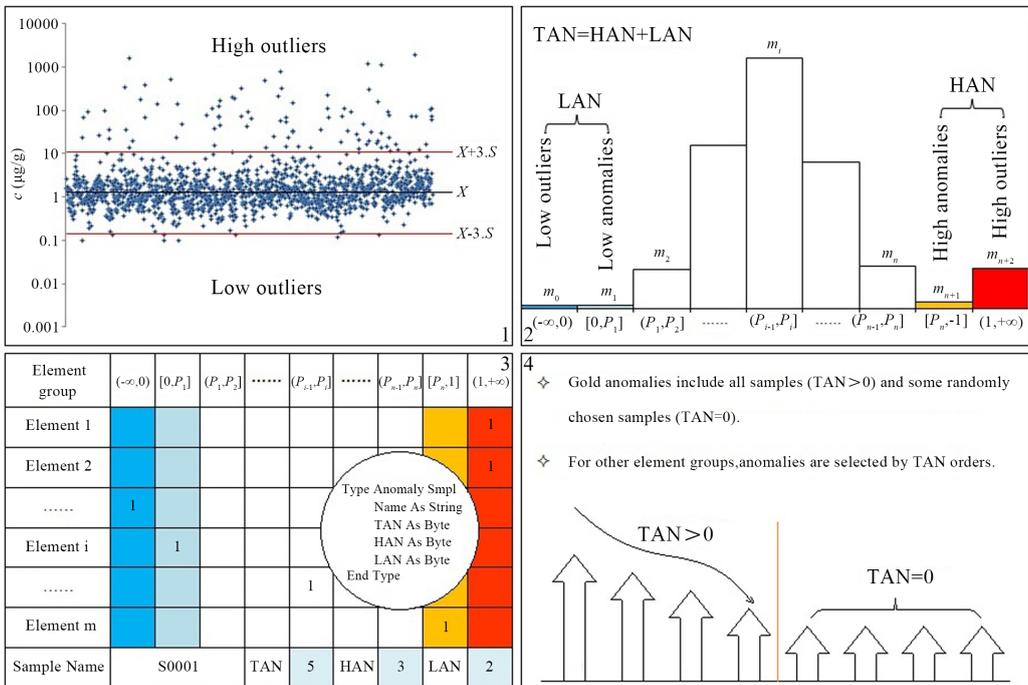
Improvement of the Anomaly Spot-checking Method in Sample Analysis during a Geochemical Reconnaissance Survey

LIU Yu-long^{1,2}, HUANG Yan-gao³

- (1. State Key Laboratory of Petroleum Pollution Control & Pretreatment, Beijing 102206, China;
- 2. Research Institute of Safety and Environment Technology, China National Petroleum Corporation, Beijing 102206, China;
- 3. The Eighth Geological Brigade of Hubei Geological Bureau, Xiangyang 441000, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The MIEGSP applied geochemical anomaly statistical method to inner-laboratory sampling program.
- (2) Sampling was according to the three anomaly indexes (TAN, HAN and LAN) of samples in each element group.
- (3) The MIEGSP also took into account for monitoring analytical quality of batches.
- (4) An EXCEL VBA program based on the MIEGSP has been developed for routine analysis.



ABSTRACT: In order to meet the double goals of picking up real geochemical anomalies and monitoring inner laboratory analytical quality during multiple element analysis of geochemical samples, a multi-interval and element-grouping sampling procedure (MIEGSP) based on the statistical method of geochemical anomalies is proposed. The MIEGSP mainly includes: (1) the set of each element's (logarithmic) measurements supposed to obey normal distribution and is divided into successive intervals including low/high value outlier ones and cumulative frequency distributions. Each measurement is assigned to a specific interval. (2) Target elements are grouped, total anomaly number (TAN), high anomaly number (HAN) and low anomaly number (LAN) in each group are calculated. (3) The samples with gold anomaly are randomly picked up according to the ratios of each interval, whereas samples with other element anomaly are orderly picked up from those samples characterized by higher TAN, HAN and LAN values. (4) If necessary, supplementary samples are randomly picked up from certain analytical batches. The MIEGSP takes into account, not only geochemical anomalies and experimental analysis anomalies, but also supplements of non-anomalies and analytical batch balance sampling. It has resolved the paradox between limited sample amount and the lack of sampling representativeness. An EXCEL program for anomaly sampling based on the Macros (VBA) was developed. The MIEGSP has been successfully applied to routine analysis of geochemical reconnaissance survey samples.

KEY WORDS: geochemical sample analysis; anomaly spot-checking; EXCEL application; quality control

《理化检验 - 化学分册》2018 年征订启事

国际标准连续出版物号: ISSN 1001 - 4020

CODEN 编码: LJHFE2

国内统一连续出版物号: CN 31 - 1337/TB

广告经营许可证号: 3100920130028

《理化检验 - 化学分册》(ISSN 1001 - 4020, CODEN 编码 LJHFE2, CN 31 - 1337/TB) 杂志创刊于 1963 年, 系由上海材料研究所与机械工程学会理化检验分会联合主办的技术类期刊。主要报道化学分析与仪器分析专业领域中的新方法、新技术、新设备以及国内外的研究方向。“面向生产、注重实用、反映动向、兼顾普及”是刊物的编辑方针, 旨在最大程度地满足不同层次读者的需要。涉及的领域为机械、冶金、石油化工、环境科学和生命科学等。主要栏目有: 试验与研究、工作简报、知识与经验、综述、专题讲座、信息与动态等。

《理化检验 - 化学分册》为国内理化检验行业权威期刊, 已被列为中文核心期刊、中国期刊方阵双效期刊、中国科技论文统计源期刊、中国科学引文数据库收录期刊、RCCSE 中国核心学术期刊、美国《CA》千种表收录期刊、英国皇家化学学会《分析文摘》(AA) 及《质谱学通报(增补)》(MPBS) 收录期刊、中国学术期刊(光盘版)和中国期刊网全文数据库收录期刊。曾多次获得上海市优秀期刊、华东地区优秀期刊和“百种中国杰出学术期刊”等称号。

本刊为月刊, 大 16 开本, 每月 18 日出版; 邮发代号 4 - 182, 全国各地邮局订阅; 国外代号 M6530, 中国国际图书贸易总公司总发行; 每册定价 20.00 元, 全年 12 期, 共 240.00 元。

本刊已于 2006 年 12 月开通网上远程投审稿系统, 欢迎大家登录 www.mat-test.com 进行网上投稿。

欲订阅本刊的单位与个人, 请尽快到当地邮政局(所)办理订阅手续, 切勿贻误。漏订的单位和个人, 请直接与编辑部联系。

编辑部地址: 上海市邯郸路 99 号(邮编 200437), 电话: 021 - 55882970, 021 - 65556775 - 263

传真 021 - 65544911。E-mail: hx@mat-test.com。微信公众号: PTCA - CA