



Die invloed van verpoeiëring op die kwikinhoud van verskeie gesertifiseerde verwysingsmateriale

Authors:

Frederick Roelofse¹
Kwenidyn Mulder¹

Affiliations:

¹Department of Geology,
University of the Free State,
South Africa

Correspondence to:

Frederick Roelofse

Email:

roelofsef@ufs.ac.za

Postal address:

PO Box 339, Bloemfontein
9300, South Africa

Dates:

Received: 21 Jan. 2015

Accepted: 11 June 2015

Published: 28 July 2015

How to cite this article:

Roelofse, F. & Mulder, K.,
2015, 'Die invloed
van verpoeiëring op
die kwikinhoud van
verskeie gesertifiseerde
verwysingsmateriale',
*Suid-Afrikaanse Tydskrif
vir Natuurwetenskap en
Tegnologie* 34(1), Art.
#1290, 4 pages. [http://
dx.doi.org/10.4102/satnt.
v34i1.1290](http://dx.doi.org/10.4102/satnt.v34i1.1290)

Copyright:

© 2015. The Authors.

Licensee: AOSIS

OpenJournals. This work is
licensed under the Creative
Commons Attribution
License.

Read online:



Scan this QR
code with your
smart phone or
mobile device
to read online.

Die meeste analitiese tegnieke wat gebruik word vir die bepaling van die kwikinhoud van aardmateriale benodig komminusie van monsters voor analise. Dit word gewoonlik bewerkstellig deur die vergruising van die monsters, gevolg deur die verpoeiëring daarvan. Dit is bekend dat in konvensionele meule hitte tydens verpoeiëring vrygestel word, en dit volg dat kwikverlies verwag kan word weens die element se vlugtigheid. Om kwikverlies tydens verpoeiëring te bestudeer het ons nege gesertifiseerde verwysingsmateriale van stolrotse geanaliseer voor verpoeiëring, asook na 3 en weer na 10 minute van verpoeiëring, met behulp van 'n direkte kwikanaliseerder. Die resultate van die eksperimente dui daarop dat: (1) kwikverlies onbeduidend is na 3 minute van verpoeiëring, (2) kwikverlies beduidend raak indien monsters oormatige verpoeiëring ondergaan, (3) kwikverlies klaarblyklik nie deur mineralogie beheer word nie en (4) vir monsters met 'n lae kwikinhoud, kontaminasie tydens verpoeiëring 'n baie meer beduidende invloed op die geanaliseerde kwikinhoud het as die duur van verpoeiëring.

The influence of milling on the mercury content of a number of certified reference materials. The majority of analytical techniques, aimed at establishing the mercury contents of geological materials, require comminution of samples prior to analysis. This typically involves a process of crushing, followed by milling. It is known that heat is generated during milling in conventional milling apparatuses; therefore mercury losses may be expected due to the element's volatility. To investigate mercury losses during milling, we analysed the mercury contents of nine certified reference materials of igneous rocks before milling and after respectively 3 and 10 minutes of milling, using a direct mercury analyser. The results of the experiments suggest that: (1) mercury losses are insignificant after 3 minutes of milling, (2) mercury losses become significant when samples undergo excessive milling, (3) mercury losses do not appear to be mineralogically controlled and (4) for samples with low mercury contents, contamination during milling plays a much more significant role in the analysed mercury contents than milling time.

Inleiding

Tydens die meeste roetine- geochemiese analises van aardmateriale (en veral stollingsgesteentes) word die element kwik dikwels nie voor geanaliseer nie, grotendeels vanweë analitiese probleme met die bepaling daarvan (Aston & Riley 1972; Lehloenya & Roelofse 2013; Zintwana *et al.* 2012). Buiten die element se vlugtigheid (Marie *et al.* 2015) en chalkofiele geaardheid (Kromer, Friederick & Wallner 1981), is baie min bekend rakende die geochemiese gedrag van kwik in stollingsgesteentes. Verskeie analitiese benaderings is die afgelope aantal dekades gebruik vir die bepaling van kwik in aardmateriale, insluitend atoomabsorpsie-spektrometrie (AAS) (Casas & Vaquer 1979; Chan & Bina 1989; Flanagan, Moore & Aruscavage 1982; Sighinolfi, Gorgoni & Santos 1980; Terashima 1994), atoomfluorensensie-spektrometrie (AFS) (Chen *et al.* 2010; Han *et al.* 2007; Li *et al.* 2008; Xin *et al.* 2004), induktief gekoppelde plasma-massaspektrometrie (IGP-MS) (Smichowski *et al.* 2003; Zhang *et al.* 2004) en neutronaktiveringsanalise (Dissanayake & Vincent 1975; Ehmman & Lovering 1967; Morris & Killick 1964). Die afgelope paar jaar het direkte kwikanalise, wat 'n proses is van termiese ontbinding met goudamalgaam voor konsentrasie en die bepaling van kwik deur middel van AAS, uitgestyg as die beste metode om die element kwik in aardmateriale te bepaal (Hall & Pelchat 1997; Lehloenya & Roelofse 2013; Marie *et al.* 2015; Pettruzzelli *et al.* 2012; Roy & Base 2008; Zintwana *et al.* 2012). Die probleem met al hierdie tegnieke is eger die feit dat komminusie van monsters voor analise vereis word, wat gewoonlik die vergruising en daaropvolgende verpoeiëring van monsters behels. Dit is alombekend dat die temperatuur in meulpotte en dié van hul inhoud aansienlik kan verhoog tydens verpoeiëring, en dit volg dat kwikverlies verwag kan word weens die element se vlugtigheid. Dit is waarom Ryall (1979) voorgestel het dat monsters wat geormerk word vir kwikbepaling nie in konvensionele



meule verpoeier moet word nie, maar na aanvanklike vergruising met die hand, verpoeier word in 'n keramiek- of agaatmeul. Die literatuur bevat egter geen studies waarin pogings aangewend is om werklike kwikverlies tydens verpoeiering te kwantifiseer nie. In 'n aanvanklike poging om hierdie tekortkoming aan te pak, het ons die kwikinhoud van nege gesertifiseerde verwysingsmateriale van stolrotse bepaal voor addisionele verpoeiering, asook ná 3 en 10 minute onderskeidelik van addisionele verpoeiering deur middel van 'n direkte kwikanaliseerder.

Eksperimentele prosedure

Ongeveer 10 gram van elk van die gekose, gesertifiseerde verwysingsmateriale is afgeweg en oorgeplaas in 'n skoon staalskyfmeulpot. Die meulpot is dan geplaas in 'n swaaimel wat aangeskakel is vir 'n aanvanklike 3 minute, waarna 5 gram van die inhoud vir analise verwyder is. Die oorblywende stof is vir 'n verdere 7 minute verpoeier en dan vir analise versamel. Meulpotte is tussen monsters skoongemaak deur hulle met water en vloeibare seep te was, waarna hulle uitgespoel is met asetoon en met druklug gedroog is. Verwysingsmateriale wat geanaliseer sou word sonder verdere verpoeiering is voor analise uit hulle onderskeie houers geneem.

Kwikkonsentrasies is bepaal deur gebruik te maak van 'n direkte kwikanaliseerder, naamlik die Milestone-model DMA-80 volgens die metode soos omskryf in EPA Metode 7473 (US EPA 1998). Porsies van eenhonderd milligram poeier is afgeweg tot die naaste 0.1 milligram in nikkelbedekte monsterbootjies wat daarna in die instrument geplaas is. Die temperatuur van die instrument is daarna verhoog na 700 °C in die teenwoordigheid van suurstof om die vervlugtiging van kwik te bewerkstellig. Die vervlugtigde kwikspesies is daarna omgesit na gedeë kwik deur middel van 'n katalisbuis voordat dit op 'n gouddraadjie as amalgaam versamel is. Die kwik is daarna vrygestel deur die instrument se temperatuur na 900 °C te verhoog en die kwikkonsentrasie is bepaal deur middel van atoomabsorpsie- spektrofotometrie by 'n golflengte van 253.7 nm. Kwaliteitsbeheer is uitgevoer deur die gereelde analise van 'n aantal gesertifiseerde verwysingsmateriale van die Instituut vir Geofisiese en Geochemiese Eksplorasië (IGGE), China (Tabel 1). 'n Kontrolemonster is na elke tiende monster geanaliseer om te verseker dat geen bydraes tot die gemete kwikwaardes gemaak is deur die nikkelmonsterbootjies self nie. Die meting van die asreste van geselekteerde monsters het getoon dat geen kwik teenwoordig is in monsters na die aanvanklike analise daarvan nie.

Die mineralogiese samestelling van die verwysingsmateriale is bepaal op poeiermonterings wat geskandeer is tussen 2° en 65° 2 θ met CuK α -straling op 'n Panalytical Empyrean

X-straal- diffraktometer. Dit is gedoen in 'n poging om te bepaal of die kwikverlies tydens verpoeiering deur die mineralogie van die monsters beheer word.

Resultate en bespreking

Die kwikinhoud en mineralogiese samestellings van die verwysingsmateriale wat geanaliseer is as deel van hierdie studie word getoon in Tabela 2 en 3, onderskeidelik, terwyl die kwikinhoud van elk van die verwysingsmateriale voor en na addisionele verpoeiering grafies in Figuur 1 getoon word.

Die verwysingsmateriaal met die hoogste kwikinhoud was SARM39, 'n kimberliet, met 'n kwikinhoud van 415 ng.g⁻¹, en die verwysingsmateriaal met die laagste kwikinhoud was NIM-P, 'n pirokseniet, met 'n kwikinhoud van 7 ± 1 ng.g⁻¹. Ondanks verwagtinge het sommige verwysingsmateriale soos NIM-P, 'n verhoogde kwikinhoud na 3 minute van verpoeiering getoon, met 'n geringe verminderde kwikinhoud wat steeds hoër is as die aanvanklik gemete waardes ná 10 minute van verpoeiering. Dit is beduidend dat hierdie verskynsel voorgekom het in die drie verwysingsmateriale met die laagste kwikinhoud (NIM-P, SY-3 en NIM-N) en om dié rede word dit toegeskryf aan kontaminasie tydens verpoeiering en die aanvanklike lae kwikkonsentrasies van dié verwysingsmateriale. Vier monsters (MRG-1, NIM-D, SARM39 en SARM50) het 'n sistematiese verlies van kwik met toenemende tyd in die meul getoon, wat gewissel het tussen ~1% en ~5% na 3 minute van verpoeiering en tussen ~8% en ~32% na 10 minute van verpoeiering. NIM-G het 'n aanvanklike kwikverlies getoon na 3 minute in die meul, gevolg deur 'n toename na 10 minute in die meul, terwyl SARM40 'n geringe kwiktoename getoon het na 3 minute in die meul wat feitlik onveranderd gebly het na 10 minute in die meul. Die waargenome veranderinge in hierdie twee monsters blyk egter nagenoeg binne die 1- σ -foutgrens soos bepaal op herhalings te val en is derhalwe heel moontlik nie statisties beduidend nie. Vanuit die beperkte datastel blyk dit nie asof kwikverlies mineralogies beheer word nie, alhoewel verdere studies in dié verband benodig word.

Slotsom

Nege gesertifiseerde verwysingsmateriale is as deel van hierdie studie beide voor en na verpoeiering geanaliseer in 'n poging om te bepaal of die element se vlugtigheid sou lei tot kwikverlies met toenemende tyd in die meul. Vier van die monsters het die verwagte verskynsel getoon, met 'n kwikverlies van onderskeidelik minder as 5% na 3 minute in die meul en minder as 32% na 10 minute in die meul. Die kwikinhoud van twee monsters, naamlik NIM-G, 'n graniet, en SARM40, 'n karbonatiet, het nie noemenswaardig verander na onderskeidelik 3 en 10 minute in die meul nie.

TABEL 1: Die gemete kwikkonsentrasies van IGGE-verwysingsmateriale wat geanaliseer is as deel van hierdie studie vergeleke met die gepubliseerde waardes.

Verwysingsmateriaal	Gemete Hg (ng.g ⁻¹)	1- σ standaardafwyking	N	Gesertifiseerde Hg (ng.g ⁻¹)
GSD-13	8.6	3.1	12	11 ± 2
GSD-14	35.7	6.6	11	37 ± 4



TABEL 2: Die gemete kwikkonsentrasies van verwysingsmateriale voor en na 3 en 10 minute onderskeidelik van verpoeiering. 1- σ standaardafwykings word gegee waar herhalings uitgevoer is.

Monster	Litologie	Verpoeieringstyd (minute)	Hg (ng.g ⁻¹)	N	Kwiktoename (+) of -verlies (-) (%)
MRG-1	Gabbro	0	148	1	-
		3	140 \pm 6	2	-5.4
		10	101 \pm 20	2	-31.8
NIM-D	Duniet	0	165 \pm 3	2	-
		3	163	1	-1.2
		10	152	1	-7.9
NIM-G	Graniet	0	265	1	-
		3	249 \pm 15	3	-6.0
		10	269	1	1.5
NIM-N	Noriet	0	131	1	-
		3	154	1	17.6
		10	109 \pm 8	2	-16.8
NIM-P	Pirokseniet	0	7 \pm 1	2	-
		3	98 \pm 2	2	1300.0
		10	62	1	785.7
SARM39	Kimberliet	0	415	1	-
		3	405	1	-2.4
		10	373 \pm 33	2	-10.1
SARM40	Karbonatiet	0	253 \pm 22	2	-
		3	264	1	4.3
		10	261	1	3.2
SARM50	Doleriet	0	293	1	-
		3	285	1	-2.7
		10	235 \pm 5	2	-19.8
SY-3	Siënië	0	59	1	-
		3	78	1	32.2
		10	68 \pm 2	2	15.3

TABEL 3: Mineralogiese samestelling van verwysingsmateriale soos bepaal deur X-straal- diffraktometrie.

Monster	Klinopirokseene	Ortopirokseene	Olivien	Talk	Horingblende	Plagioklaas	Ortoklaas	Kwarts	Glimmer	Kalsiet	Serpentyn	Apatiet	Dolomiet	Sirkoon	Nefelien	Spinel
MRG-1	x		x	x	x	x										
NIM-D			x													
NIM-G						x	x	x	x							
NIM-N	x	x				x		x								
NIM-P	x	x			x	x			x							x
SARM39	x		x						x	x	x					
SARM40								x		x		x	x	x		
SARM50					x	x			x							
SY-3	x				x	x	x		x						x	

'n Addisionele drie monsters, almal met 'n kwikinhoud van minder as 150 ng.g⁻¹, het 'n toename in kwikkonsentrasie getoon na 3 minute in die meul, gevolg deur 'n geringe afname in konsentrasie wat steeds meer was as die aanvanklike konsentrasie na 10 minute in die meul. Hierdie verskynsel word toegeskryf aan kontaminasie, wat toon dat spesiale maatreëls ingestel moet word wanneer monsters met 'n lae kwikinhoud geanaliseer word. Gebaseer op hierdie resultate kom ons tot die gevolgtrekking dat:

- Kwikverlies tydens 'normale' verpoeieringstye van ongeveer drie minute binne die bestek val van die presisie van die analitiese tegniek wat gebruik is.
- Kwikverlies beduidend raak wanneer monsters oortollige verpoeiering ondergaan, soos wat getoon is deur die monsters wat 10 minute lank verpoeier is.
- Spesiale maatreëls aanbeveel word wanneer monsters met 'n lae kwikinhoud (<150 ng.g⁻¹) geanaliseer word,

aangesien kontaminasie by hierdie konsentrasievlakke 'n groter probleem blyk te wees as verliese tydens verpoeiering.

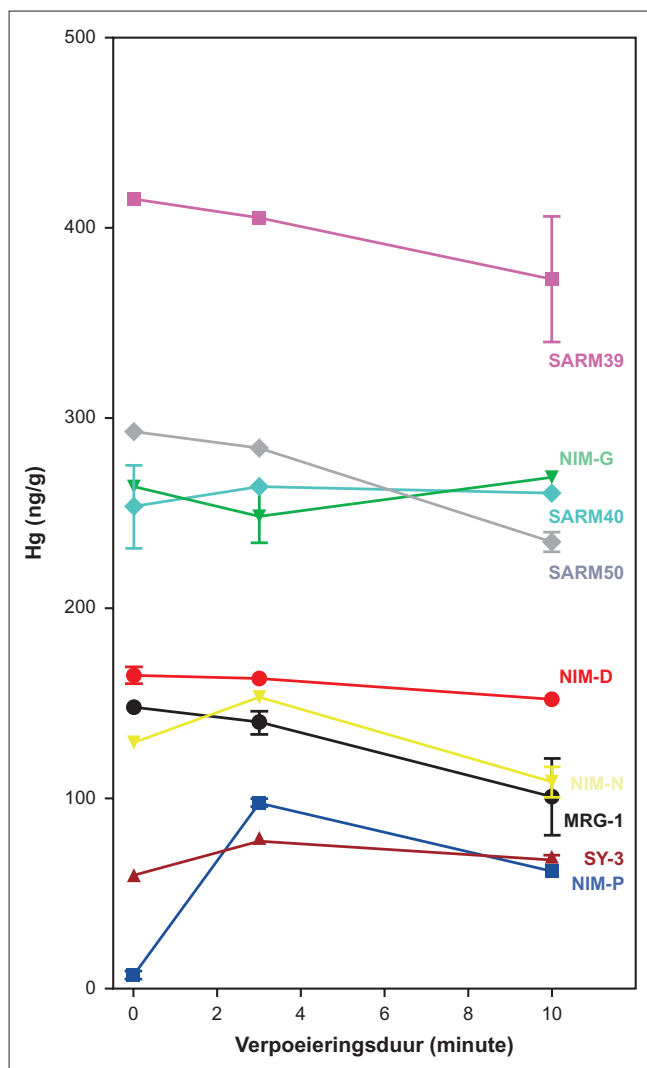
- Die omvang van kwikverlies word klaarblyklik nie mineralogies beheer nie, alhoewel verdere navorsing in dié verband sinvol sal wees vanweë die beperkte datastel.

Erkenning

Hilde Cronwright, voorheen van die Raad vir Geowetenskap, word bedank vir haar insette met die kwikbepalings.

Mededingende belange

Die outeurs verklaar dat hulle geen finansiële of persoonlike verhouding(s) het wat hulle op 'n voordelige of nadelige wyse in die skryf van die artikel beïnvloed het nie.



FIGUUR 1: Variasies in die kwikinhoud van verwysingsmateriale voor en na addisionele verpoering.

Outeursbydraes

F.R. (Universiteit van die Vrystaat) was vir die ontwerp van die projek verantwoordelik, terwyl K.M. (Universiteit van die Vrystaat) die eksperimente uitgevoer het onder die toesig van F.R. Laasgenoemde was grotendeels verantwoordelik vir die skryf van hierdie artikel.

Literatuurverwysings

- Aston, S.R. & Riley, J.P., 1972, 'The determination of mercury in rocks and sediments', *Analytica Chimica Acta* 59, 349–354. [http://dx.doi.org/10.1016/0003-2670\(72\)80003-5](http://dx.doi.org/10.1016/0003-2670(72)80003-5)
- Casas, A. & Vaquer, R., 1979, 'Preliminary results of mercury in CRPG and ANRT rock and mineral standards', *Geostandards Newsletter* 3, 53–55. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1751-908X.1979.tb00239.x>
- Chan, C.C.Y. & Bina, S., 1989, 'A sensitive automated method for determination of mercury in geological materials by cold vapour atomic absorption', *Geostandards Newsletter* 13, 181–186. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1751-908X.1989.tb00470.x>

- Chen, X., Xia, X., Wu, S., Guo, X. & Wang, F., 2010, 'Mercury in urban soils with various types of land use in Beijing, China', *Environmental Pollution* 158, 48–54. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2009.08.028>
- Dissanayake, C.B. & Vincent, E.A., 1975, 'Mercury in rocks and minerals of the Skaergaard intrusion, East Greenland', *Mineralogical Magazine* 40, 33–42. <http://dx.doi.org/10.1180/minmag.1975.040.309.05>
- Ehmann, W.D. & Lovering, J.F., 1967, 'The abundance of mercury in meteorites and rocks by neutron activation analysis', *Geochimica et Cosmochimica Acta* 31, 357–376. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(67\)90047-6](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(67)90047-6)
- Flanagan, F.J., Moore, R. & Aruscavage, P.J., 1982, 'Mercury in geologic reference samples', *Geostandards Newsletter* 6, 25–46. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1751-908X.1982.tb00343.x>
- Hall, G.E.M. & Pelchat, P., 1997, 'Evaluation of a direct solid sampling atomic absorption spectrometer for the trace determination of mercury in geological samples', *The Analyst* 122, 921–924. <http://dx.doi.org/10.1039/a700194k>
- Han, C., Zheng, C., Wang, J., Cheng, G., Li, Y. & Hou, X., 2007, 'Photo-induced cold vapour generation with low molecular weight alcohol, aldehyde, or carboxylic acid for atomic fluorescence spectrometric determination of mercury', *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 388, 825–830. <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-006-1006-0>
- Kromer, E., Friederick, G. & Wallner, P., 1981, 'Mercury and mercury compounds in surface air, soil gas, soils and rocks', *Journal of Geochemical Exploration* 15, 51–62. [http://dx.doi.org/10.1016/0375-6742\(81\)90055-8](http://dx.doi.org/10.1016/0375-6742(81)90055-8)
- Lehloenyana, P.B. & Roelofse, F., 2013, 'Mercury distribution amongst co-existing silicates within the Bushveld Complex', *Chemie der Erde* 73, 261–266. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemer.2013.07.003>
- Li, Z., Yang, X., Guo, Y., Li, H. & Feng, Y., 2008, 'Simultaneous determination of arsenic, antimony, bismuth and mercury in geological materials by vapour generation four-channel non-dispersive atomic fluorescence spectrometry', *Talanta* 74, 915–921. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2007.07.028>
- Marie, B., Marin, L., Martin, P.-Y., Gulon, T., Carignan, J. & Cloquet, C., 2015, 'Determination of mercury in one hundred and sixteen geological and environmental reference materials using a direct mercury analyser', *Geostandards and Geoanalytical Research* 39, 71–86. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1751-908X.2013.00254.x>
- Morris, D.F.C. & Killick, R.A., 1964, 'The determination of mercury in rocks by neutron-activation analysis', *Talanta* 11, 781–788. [http://dx.doi.org/10.1016/0039-9140\(64\)80104-1](http://dx.doi.org/10.1016/0039-9140(64)80104-1)
- Petruzzelli, G., Pedron, F., Barbaferri, M., Tassi, E., Gorini, F. & Rosellini, I., 2012, 'Enhanced bio-available contaminant stripping: A case study of Hg-contaminated soil', *Chemical Engineering Transactions* 28, 211–216.
- Roy, N.K. & Base, S.S., 2008, 'Determination of mercury in thirty-three international stream sediment and soil reference samples by direct mercury analyser', *Geostandards and Geoanalytical Research* 32, 331–335. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1751-908X.2008.00851.x>
- Ryall, W.R., 1979, 'Guidelines for collection, preparation and storage of geochemical samples for mercury analysis', *CSIRO Institute of Earth Resources (Division of Mineralogy): Technical Communication* 67, n.p.
- Sighinolfi, G.P., Gorgoni, C. & Santos, A.M., 1980, 'Atomic absorption determination of ultratrace elements in geological materials by vapour hydride-forming techniques I. Mercury', *Geostandards Newsletter* 4, 223–227. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1751-908X.1980.tb00289.x>
- Smichowski, P., Gomez, D., Rosa, S. & Polla, G., 2003, 'Trace elements content in size-classified volcanic ashes as determined by inductively coupled plasma mass spectrometry', *Microchemical Journal* 75, 109–117. [http://dx.doi.org/10.1016/S0026-265X\(03\)00089-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0026-265X(03)00089-4)
- Terashima, S., 1994, 'Determination of mercury in one hundred and eighteen geochemical reference samples by cold vapour atomic absorption spectrometry', *Geostandards Newsletter* 18, 199–202. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1751-908X.1994.tb00518.x>
- US EPA. (US Environmental Protection Agency), 1998, *Method 7473. Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation, and atomic absorption spectrophotometry*, USEPA, Washington DC.
- Xin, G., Chuguang, Z., Zexiang, J. & Zhiyong, T., 2004, 'Studies on the determination of mercury by on-line solvent extraction and non-aqueous media hydride generation non-dispersive atomic fluorescence spectrometry', *Mikro-chimica Acta* 148, 221–225. <http://dx.doi.org/10.1007/s00604-004-0264-9>
- Zhang, Z., Chen, S., Yu, H., Sun, M. & Liu, W., 2004, 'Simultaneous determination of arsenic, selenium and mercury by ion exchange vapour-generation inductively coupled plasma mass spectrometry', *Analytica Chimica Acta* 513, 417–423. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2004.03.006>
- Zintwana, M.P., Cawthorn, R.G., Ashwal, L.D., Roelofse, F. & Cronwright, H., 2012, 'Mercury in the Bushveld Complex, South Africa, and the Skaergaard intrusion, Greenland', *Chemical Geology* 320–321, 147–155. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.06.001>