

岩石的光谱分析

〔苏联〕C.M. 卡欽科夫 著

中国工业出版社

本书原有两部分。第一部分介绍光谱分析的基本原理，包括光谱的激发、摄谱仪器，感光板性质，定性和定量分析的基本原理。考虑到这部分的内容与国内已出版的著作有所重复，故从译文中删去；这里出版的是它的第二部分。

本书的第二部分概述岩石的性质，岩石中个别元素的测定方法，以及光谱分析在地质上的应用。后者主要通过三个例子来说明，即：1.光谱地球化学测井，2.通过同位素的光谱测定来确定岩石的绝对年龄，3.光谱分析在金属量测量方面的应用。

本书可供地质工作者、光谱分析工作者及有关的科学研究工作者参考。

本书由陈隆懋翻译，李成名校订。

С. М. Катченков
СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ГОРНЫХ ПОРОД
ГОСТОПТЕХИЗДАТ Ленинград 1957

* * *
岩石的光谱分析

陈隆懋 译

*
地质部地质书刊编辑部编辑 (北京西四羊市大街地质部院内)

中国工业出版社出版 (北京佟麟阁路丙110号)

北京市书刊出版业营业许可出字第110号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*
开本 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印张 $4 \frac{9}{16}$ ·字数 109,000
1965年6月北京第一版·1965年6月北京第一次印刷
印数0001—3690·定价(科六) 0.70元

*
统一书号：15165·3886 (地质-326)

目 录

元素的測定	1
岩石学簡論	1
1. 岩石的化学成分	1
2. 光譜分析試样的选择	2
3. 分析試样的制备	7
岩石光譜分析方法的某些意見	8
个别元素的測定	11
1. 硅和鋁	11
2. 碱金属元素	13
3. 碱土金属元素	18
4. 鉄族元素和銅	22
5. 岩石中分散元素和稀有元素	28
6. 稀土元素	38
7. 鉑族元素	39
8. 卤族元素, 硫和硒	40
光譜分析在地质学中的应用实例	42
1. 光譜地球化学測井 (以化学元素作地质剖面对比)	43
2. 以同位素測定岩石的絕對年齡	48
3. 金属量測量样品的光譜分析	56
附录	76
I. 元素的分析綫	76
II. 原子与离子的电离电位 (电子伏特)	83
III. 某些元素和氧化物的分子量、熔点及沸点	84
IV. 元素从熔融的矿石中进入炭电弧弧焰的順序	88
V. 元素分析綫及干扰它們測定的譜綫	89
VI. 已給出过干扰綫的分析綫表	125
VII. 在 2330—3480 Å 波长范围内的分析綫和控制綫	130
VIII. Д.И.門捷列夫元素周期表	133
文献	134

元 素 的 測 定

岩 石 学 簡 論

1. 岩石的化学成分

从事岩石研究的光譜工作者，应預先知道岩石化学成分的一些知識。这些知識在下述情况是需要的，如配制标准及确定分析工作进行的方向。关于岩石化学成分的数据在不同的地球化学[117, 118, 120, 121, 156, 172]与地质学[153, 154, 157]的手册中均有說明。

地壳是由三种类型的岩石所組成：岩浆岩（火成岩）、沉积岩和变质岩。在岩浆岩中又可分为：深成岩或侵入岩（花崗岩、花崗閃长岩、閃长岩、正长岩、輝长岩、輝岩等）和噴出岩或噴发岩（玢岩、流紋岩、安山岩、粗面岩、輝綠岩、玄武岩等）。岩浆岩又可分为基性岩，所含化合状态的 SiO_2 小于 50—60%（輝长岩、玄武岩、輝綠岩等）；酸性岩，所含游离的二氧化硅呈过飽和状态（花崗岩，流紋岩，石英閃长岩等）。还可分出超基性岩（輝岩，橄欖岩等）和中性岩（正长岩等）。

沉积岩是指由于在地表上的机械的、水文的和大气的因素，太阳能，有机体的生命活动等的影响之下从水溶液中沉积而成的岩石。总之，它們是依靠岩浆岩和变质岩的破坏而形成。由于形成方式不同，沉积岩可分为机械的、化学的与生物的三种。每一种又可分成更多的不同亚种。机械沉积岩有砾石、石子、砂、粉砂等，化学沉积岩有硫酸盐（如石膏）、卤化物（如岩盐，鉀盐）等，生物沉积岩有石灰岩、白堊、煤、石油等。

沉积岩化学成分的平均值 (%)

表 8

(按克拉克和尼格里的数据)

元 素 名 称	符 号	百 分 数
氧	O	49.95
硅	Si	27.55
铝	Al	6.93
铁	Fe	3.90
钙	Ca	3.82
钾	K	2.33
碳	C	2.01
镁	Mg	1.52
钠	Na	0.82
氢	H	0.48
钛	Ti	0.34
硫	S	0.22
磷	P	0.06
钡	Ba	0.04
	总 和	99.97

变质岩是指靠着沉积岩和岩浆岩受到温度或压力，或两者结合在一起的结果而形成的岩石。

在沉积岩的成分中平均含有：頁岩 72%，砂岩 11.3%，碳酸盐岩 5.2%，石膏和盐类 5.8% [118, 153, 154, 155]。

沉积岩的基本成分的平均值列于表 8 中，除所列的元素之外，沉积岩中还含有門捷列夫周期表中所有的其它元素。而其它元素在沉积岩中的含量可以按它们在岩石圈中的平均含量来判断（表 9）。岩石类型不同，元素的含量可能有剧烈的变化，可由表 10 来判断。

2. 光谱分析試样的选择

应按一定的要求来选择光谱分析的样品，不遵守一定的要求，分析有时会没有什么价值。通常分析样品应该由地质工作者或由实验室工作者与地质工作者一起来挑选。被分析的天然样品，必

岩石圈中化学元素的平均含量
(按A. II. 維諾格拉多夫的数据)

表 9

元 素	重 量 百 分 数	元 素	重 量 百 分 数
氢	0.15	硒	6×10^{-5}
氮	—	溴	1.6×10^{-4}
锂	6.5×10^{-3}	氦	—
铍	6×10^{-4}	铷	0.03
硼	5×10^{-4}	铈	0.04
碳	0.1	钪	0.0028
氟	0.01	铈	0.02
氧	47.2	铈	0.001
氟	0.027	铈	3×10^{-4}
氖	—	铈	—
钠	2.64	铈	5×10^{-7}
镁	2.10	铈	1×10^{-7}
铝	8.80	铈	1×10^{-6}
硅	27.6	银	1×10^{-5}
磷	0.08	铈	5×10^{-5}
硫	0.05	铈	1×10^{-5}
氯	0.045	锡	4×10^{-3}
氩	—	铈	4×10^{-5}
钾	2.60	铈	1×10^{-6}
钙	3.6	碘	3×10^{-5}
钪	6×10^{-4}	铈	—
钛	0.6	铈	7×10^{-4}
钒	0.015	铈	0.05
铬	0.02	铈	1.8×10^{-3}
锰	0.09	铈	4.5×10^{-3}
铁	5.10	铈	7×10^{-4}
钴	0.003	铈	2.5×10^{-3}
镍	0.008	铈	—
铜	0.01	铈	7×10^{-4}
锌	0.005	铈	1.2×10^{-4}
镓	1.5×10^{-3}	铈	1×10^{-3}
锗	7×10^{-4}	铈	1.5×10^{-4}
砷	5×10^{-4}	铈	4.5×10^{-4}

續表 9

元 素	重 量 百 分 数	元 素	重 量 百 分 数
鈦	1.3×10^{-4}	汞	7×10^{-6}
鉕	4×10^{-4}	鉈	3×10^{-4}
銻	8×10^{-5}	鉛	1.6×10^{-3}
鎳	3×10^{-4}	鉍	2×10^{-5}
鐳	1×10^{-4}	釷	2×10^{-14}
鉛	3.2×10^{-4}	砷	—
鉍	2×10^{-4}	氫	7×10^{-16}
鎢	1×10^{-4}	鈳	—
銻	1×10^{-7}	鐳	1×10^{-10}
銻	5×10^{-6}	銅	6×10^{-14}
鉍	1×10^{-7}	鈷	8×10^{-4}
金	5×10^{-7}	鎳	1×10^{-10}
鉑	5×10^{-7}	鈾	3×10^{-4}

火成岩、沉积岩(172)和土壤(118)中化学元素的平均含量 表 10
(以重量百分数計)

元 素	火 成 岩	砂 岩	頁岩和粘土	石 灰 岩	土 壤
Li	0.0065	0.0017	0.0046	0.0026	0.003
Be	0.0006	—	0.00036	—	10^{-4}
B	0.0003	0.0009— 0.0031	0.031	0.0003	0.001
C	0.032	1.38	1.53	11.35	2.0
F	0.075	—	0.051	0.025	0.02
Na	2.83	0.33	0.97	0.037	0.63
Mg	2.1	0.71	1.43	4.77	0.6
Al	8.13	2.53	8.19	0.43	7.13
Si	27.72	36.75	27.28	24.20	33.0
P	0.118	0.035	0.074	0.0175	0.08
S	0.052	0.280	0.260	0.110	0.085
Cl	0.031	痕跡	—	0.02	0.01
K	2.6	1.1	2.7	0.27	1.36
Ca	3.63	3.95	2.23	30.45	1.37
Sc	0.0005	0.00007	0.00065	—	—
Ti	0.44	0.096	0.43	(0—0.1)	0.46

續表 10

元 素	火 成 岩	砂 岩	頁岩和粘土	石 灰 岩	土 壤
V	0.015	0.002	0.012	痕跡	0.01
Cr	0.020	0.007	0.041 (0.013)①	(0.001)	0.02
Mn	0.10	痕跡	0.062	0.0385 (0.02)	0.085
Fe	5.0	0.99	4.7	0.4	3.8
Co	0.0023	—	0.0008	—	0.0008
Ni	0.008	0.0005	0.0024 (0.006)	(0.0005)	0.004
Cu	0.007	(0.001)	0.0192 (0.004)	(0.002)	0.002
Zn	0.0132	0.002 (0.01)	0.02	0.005	0.005
Ga	0.0015	0.00074	0.005	0.00037	10^{-3}
Ge	0.0007	0.0003	0.0007	—	10^{-4}
As	0.0005	—	0.0005	—	5×10^{-4}
Se	9×10^{-6}	—	6×10^{-3}	1×10^{-5}	—
Br	0.00016	—	2×10^{-6}	—	—
Rb	0.031	0.027	0.030	—	0.006
Sr	0.03	0.0026 (0.04)	0.017 (0.05)	0.0425 (0.05)	0.03
Y	0.0028	0.00016	0.0028	—	—
Zr	0.022	(0.02)	0.012	—	0.03
Nb	0.0024	—	—	—	—
Mo	0.001	—	0.0002	—	3×10^{-4}
Ma	—	—	—	—	—
Ru	5×10^{-7}	—	—	—	—
Rh	1×10^{-7}	—	—	—	—
Pd	1×10^{-6}	—	—	—	—
Ag	1×10^{-5}	4.10^{-6}	5×10^{-7}	2×10^{-6}	—
Cd	15×10^{-6}	—	3×10^{-5}	—	5×10^{-5}
In	1×10^{-5}	3×10^{-5}	5×10^{-5}	—	—
Sn	0.004	—	0.004	—	10^{-3}
Sb	0.0001	—	0.0003	—	—
Te	18×10^{-7}	—	—	—	—

續表 10

元 素	火 成 岩	砂 岩	頁岩和粘土	石 灰 岩	土 壤
I	0.00063	—	—	—	—
Cs	0.0007	—	0.00012	—	0.0005
Ba	0.025	0.017 (0.05)	0.046 (0.068)	0.01 (0.004)	0.05
Hf	0.00045	—	—	—	—
Ta	0.00021	—	—	—	—
W	0.00015 0.0069	—	0.0001	—	—
Re	1×10^{-7}	—	—	—	—
Os	5×10^{-6}	—	—	—	—
Ir	1×10^{-7}	—	—	—	—
Pt	5×10^{-7}	—	—	—	—
Au	5×10^{-7}	28×10^{-8}	5×10^{-8}	—	—
Hg	8×10^{-8}	1×10^{-6}	3×10^{-6}	3×10^{-7}	—
Tl	0.0003	0.0002	0.0002	—	—
Pb	0.0016	0.002	0.002	0.0005	0.001
Bi	0.00002	0.00003	0.0001	—	—
Ra	13×10^{-11}	7×10^{-11}	1×10^{-11}	4×10^{-11}	8×10^{-11}
Th	0.0011	0.0006	0.001	0.0001	0.0006
U	0.0004	0.00012	0.00012	0.00013	0.0001
La	0.0018	—	—	—	—
Ce	0.0046	—	—	0.005	—
Pr	0.00055	—	—	—	—
Nd	0.0024	—	—	—	—
Sm	0.00065	—	—	—	—
Eu	0.0001	—	—	—	—
Gd	0.00064	—	—	—	—
Tb	0.00009	—	—	—	—
Dy	0.00045	—	—	—	—
Ho	0.0001	—	—	—	—
Er	0.00025	—	—	—	—
Tm	0.00002	—	—	—	—
Yb	0.00026	—	—	—	—
In	0.00007	—	—	—	—

① 括弧中的数字是本书作者所得到的数据。

須附有标签，在那上面注明地名、露头或鑽井的号碼、岩层及鑽井深度的范围，只有准确地了解上述这些情况才有价值。假如有可能的話，还要指出关于岩石的年齡、岩性特征（岩石的类型）及其它資料，这样，可以使以后更容易解释分析結果。在标签上注明采样的日期并注上采样的过程。岩石、矿物、矿石的样品用带有标签的干淨的紙包装。水和石油同样也要有上述的标签。这类样品收集在干淨的玻璃瓶中，用塞子塞紧，并用火漆或門捷列夫油灰封好。如果样品在野外不进行研究，必須包装好并运到實驗室去〔128, 157〕。

3. 分析試样的制备

所采集的岩石样品在實驗室里清除掉外面的尘垢，假如变潮时，还要将其烘干。对于光譜分析來說，需要試料的量很少。为了使取样能反映被分析样品的平均成分，将岩石預先用鋼制顎板击碎后取 10—15 克在瑪瑙研鉢或者鉄制研鉢中粉碎。在这样粉碎之后以四分法取 3—5 克的样品，最后使粉末粒子的大小磨細到 0.01 毫米；用这样的試样来作分析。有些岩石，例如石英是很难磨碎的，所以要預先將它們加热后倒入冷水中，然后将它們烘干再磨碎。为了避免沾污（假如在样品中打算測定 Fe）應該在瑪瑙研鉢中把試样最后磨細成粉末；假如要測定 Si，則应在鉄制研鉢中磨細。

測定粉末顆粒的大小可用特制的篩子。然而必須指出：当使用金属篩子时，岩石中銅或其它元素的量可能增多。为了避免这些，建議对部分被粉碎的岩石作检查，而以后不再用这份样品。

使用鑽孔器、小刀、或专用的針挑选矿物与岩石中的浸染物。

当岩石以化学方法富集时，应注意不要使被分离出来的部分为試剂中的杂质所沾污。試样富集除了化学方法之外，还有机械、电磁与浮选等方法〔157〕。

天然水的光譜分析，一般要事先得其干燥的残渣。在蒸发

之前通过滤纸将水中的机械悬浮物滤去。残渣蒸干后称重，并放在玻璃的容器中，按需要从容器中来取样分析。由于从天然水中所得到的某些盐类强烈地吸水，当样品从容器中取出称量之前，先将它放在 $110-120^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中烘干。

石油在灰化之前，先通过滤纸将机械的杂质分离。为了从石油中除掉水分，将石油放在底部带有管子的特制烧瓶中，加热到 $60^{\circ}-80^{\circ}\text{C}$ 。被分离出来的水通过管子的龙头被排出。有时水和机械杂质同石油分离得不好，这时应该用纯苯或汽油把石油稀释，振荡，并设法按上述方法分离水和杂质。在电热板上以敞口的器皿将石油蒸干并焦化。最后的灰化是在 $500-600^{\circ}\text{C}$ 的马弗炉中进行的。

煤和生物遗体可以直接分析来测定一般元素，在测定微量元素时，同样要灰化。由于在灰化石油与煤时，某些元素可能挥发掉，因此，最好分析它们的烟尘。

岩石光谱分析方法的某些意见

在研究不同天然物质和化合物的化学成分时，光谱分析由于它的普遍性、简单与高灵敏度而具有头等意义。这个方法在地质学与地球化学方面的重要性，早在 1914 年当这方法还只能作定性分析时，В.И. 维尔纳茨基院士就已经注意到了。在制定光谱定量分析方法时，他就看出这一方法能够准确计算所有化学元素在地壳中的分布。近年来，用光谱分析已经弄清楚元素在各种岩石、矿物、土壤和有机物质中分布的一系列重要的科学与实用的规律[101,102,107,108,111,112,113,116,120,135,142,143,146,148,160,172]。

地质光谱工作者所分析的天然物质，其成分是极其悬殊的，而且根本不知道。当以直流或交流电弧激发岩石时，用光谱定性分析法很容易发现一般的造岩元素：Si、Al、Na、Ca、Mg、Fe。

少量元素和稀有元素比較难发现。毕竟，在大多数岩石中用定性分析法也不难发现Ti、Mn、V、Cr、Ni、Cu、Sr、Ba及其它元素的存在。测定稀有元素通常要求把岩石預先作化学濃縮1或者采用某些特殊的激发方法及摄譜仪狹縫的照明、較灵敏的感光板或色散率大的摄譜仪。

如前所述，直流电弧是最灵敏的激发光源。将样品放在作为阳极(+)的电极上并提高电流强度(10—15安培)的情况下进行难熔元素的激发。許多难熔元素的譜綫只能在弧烧4分钟或更长的時間之后才出現。易揮发元素在弧烧刚开始的30秒—2分钟的時間內就蒸发了。为了延緩它們的快速蒸发，建議把样品放在較深的孔穴(达8—10毫米)与直径較小(1—2毫米)的电极中，或者取称量較大的样品并将它們与炭粉混合。在这情况下装样品的电极作为阴极(-)，电流强度不要太大(2—5安培)。对激发易揮发元素最好使用交流电弧。在作低浓度的定性分析时，光源直接聚焦在摄譜仪的狹縫上。当被燃烧的物质数量不大时才采用这种聚焦方法。在測定低浓度时，感光板的背景可能遮蔽弱的譜綫。为了减低背景，应采用高反差的感光板与快速显影剂，并将炭电极的头遮掉。

在文献[121]中曾指出，假如以靠近阴极的輻射聚焦在摄譜仪的狹縫上，可提高某些元素的測定灵敏度。

假如在試样中同时測定易揮发与难揮发元素，則应将被分析的試样分二段或三段摄譜。第一段是在电流强度不大的情况下(2—5安培)进行的，曝光1—2分钟。在这段光譜中所出現的仅仅只有易揮发的元素：如Na、K、Li、Cd、Pb、As、Tl、Zn等。第二段光譜是将电流提高(达10—15安培)并曝光3—4分钟得到的。在这条光譜中出現的为难熔元素：如Ca、Mg、Ba、Sr、Ti、Cr、V、Zr、Mo等的譜綫。第三条光譜可以是总的，即将第一段和第二段曝光的譜綫均聚集在这上面；它是利用特制的光栏来完成的。

这样规定的方法，由于选择揮发降低了第一和第二条光譜的

背景，使得摄制的光谱中谱线数目不太复杂，使译谱及弱线的发现较为容易。

定量分析时样品的燃烧方法与上面所述的有些差别。这时必须保持弧烧及狭缝的照明的均匀，以使每个样品的摄谱条件取得一致。样品的称量是在分析天平上称取的，并将它完全燃烧。当称量不完全燃烧时，可能引起相当大的误差，因为成分的某些部分未被激发。

假如应用一般的、经常用于燃烧粉末样品的电极，那末，直流电弧在起初燃烧得很不稳定，阴极斑在电极的边缘游移，改变了落在摄谱仪狭缝上的光量，并且得不到稳定的谱线黑度。所以除了其他因素之外（电流强度与电压的稳定、狭缝照明等），电极的形状具有重要的意义。为了使弧烧稳定，上电极应做成圆锥形，它的直径不应大于3毫米，而下电极做成中央带有柱子的形状。用这种电极在整个曝光期间弧烧是均匀的，而阴极斑几乎在全部时间内都处在中央。这种形状的电极比一般的电极具有更好的再现性，并使称样快速地燃烧。例如20毫克粘土的称样在10安培的直流电弧中完全燃烧的时间约为3分钟。

某些岩石在直流电弧中燃烧得很不稳定，有时试样飞溅，或者跳出。这一般是由于在所分析的样品中有水份、有机物和气体的存在。为了消除这种不良现象，必须将试样预先放在120°C的烘箱中烘干或者按1:1的比例与炭粉相混合。同样也可以预先使试样在电弧中将其短路来加热。

关于应用绝对强度或者黑度的意见是值得考虑的。应用内标有许多好处，这在上面已经谈过。然而选择比较线，特别是在岩石中测定很多元素时是比较复杂的，因为在自然界的物质里一般很难用基体元素作为内标。在被分析样品中另加入一、二种元素作为内标来选择适当的比较线经常是不够的。此外引入内标，其多余的谱线会使得试样的光谱复杂起来，而且某些试剂不够纯净，使试样被无关的元素所沾污，同时也把时间多余的消耗在对每一个样品的加入内标上。所以目前为了在岩石中进行许多元素

的分析，制定了按绝对强度或黑度的数据做定量的方法。

从公式 $I = aC^b$ 可知，谱线的强度是杂质元素浓度的函数。为了达到准确的定量测定，必须将光谱激发的条件标准化起来。A.K. 鲁沙诺夫^[10]和留捷加尔德(Л.Н. 伊凡诺夫^[26])的部分工作应用乙炔-空气焰来作为溶液的激发光源时曾指出，当按绝对强度时可达到很好的再现性。电弧激发光源的稳定如全苏石油地质勘探研究所光谱实验室和其它光谱实验室的实验所指出的，可保证很好的再现性^[16, 21]。以绝对黑度或强度所得的工作曲线有相同的斜度，并且在曲线上所有的点子同用相对强度数据的点子排列都是一样的。所以作岩石中元素的定量测定时可使用黑度或强度，但必须遵守上述所有的激发条件。

个别元素的测定

在这一章里研究个别元素在岩石、水、有机物质的灰分中的测定方法。同一族的元素由于物理、化学性质的共同性把它们写在一起。在有关个别元素的分析缺少文献的情况下，我们的讨论只限于它们的分析谱线及灵敏度。这主要是指不从事先化学浓缩不能作定性和定量测定的那些元素。

1. 硅 和 铝

硅和铝的氧化物是组成岩石圈的主要部分，例如 SiO_2 在粘土中的含量常为 50—60%，而在砂岩中达到 90%，甚至更高； Al_2O_3 在粘土中的含量达到 15%。在碳酸岩和水中硅和铝的含量降低到百分之几或痕迹，在这里它们可以作为微量元素来看待。用一般的光谱分析法，即在直流电弧中燃烧的办法来测定少量硅和铝。近年来，制定了用板状转动电极在交流电弧中测定炉渣中高含量的硅和铝的光谱分析方法，在转动电极上撒一层很薄的分析试

样^[29]。这个方法可用来作粘土中鋁的測定。

在硅和鋁的光譜中有許多很强的譜綫，它們分布在紫外光域，故它們的分析可以在中型水晶攝譜儀上进行。

硅(Si)。使用2881.5 Å 或分布在更短光域的2506.9、2514.3、2516.1和2527.5 Å 的譜綫进行硅的定性測定。

为了在碳酸盐岩石及水的干渣中定量測定硅，如实验指出，可使用上面所列的譜綫或者强度更弱的，例如2532 Å 及其它譜綫。

鋁(Al)。使用譜綫3961.5、3944.03、3082.1和3092.7 Å 进行鋁的定性測定。在电弧中当Al的浓度約在0.001%时譜綫3961.5和3944.0即出現。

在鋁的含量較高的岩石中(如粘土、鋁土矿等)作鋁的定量測定，目前还没有得到广泛地应用。然而正如在炉渣中作鋁的光譜測定的工作^[28,29,55]所指出的那样，它也可以用于所述的岩石。

在碳酸盐岩石及石油水的干渣中測定鋁，在全苏石油地质勘探研究所光譜實驗室中是使用2631.5 Å 譜綫的绝对强度来进行的。以CaCO₃为基体的标准中工作曲綫在0.01—3.0%的范围内为直綫形式，斜率为45°。

光譜測定硅和鋁最好是在样品的称量很少的情况下(若干毫克)采用，在岩石、有机物质灰分等之中的个别矿物含量很少时，可能会遇到这种情况。

在岩石中測定硅和鋁时，应该采用具有不同浓度的天然样品作为标准。可以从化学實驗室里做过的一系列分析样品中来挑选所需的浓度。对这些样品我們必須通过作成工作曲綫来检查。在矿物中測定硅和鋁时，曾用Be和其它元素(Cu、Mn、Co)作为內标。并用Si2528和Be 2494为分析綫对。当用炭粉稀释时，所获得的再現性为±3.5%^[16]。

M.M.克列尔和M.H.列斯沃娃^[45]用火花来測定鋁土矿中的硅和鋁。下电极是用丸子，丸子用1克鋁土矿、5克炭粉和3克氟化鈉或0.3克煤焦油瀝青及內标0.6克氧化鈷制成。分析綫对

是：(1) Al 3082.1 和 Co 3044.0 Å, (2) Si 2881.6 和 Co 3044.0 Å。
作者所得到的相对误差：Al₂O₃ 为 ±3.9%，SiO₂ 为 ±8.3%。

2. 碱金属元素 (K, Na, Li, Rb, Cs)

岩石中鉀和鈉的含量在痕跡到百分之几之間变动。大家知道，Na 与 K 的化合物有时形成巨厚的氯化物或其他盐类的矿床。鋰、銣、銨在岩石中以分散的状态存在，它們在岩石中的含量达到 0.01%，很少超过 0.01%。

所有碱金属元素的电离电位都很低。它們很容易在火焰、直流和交流电弧中被激发。在 A. K. 魯沙諾夫的揮发順序中，它們是处于順序的开端（見附录 IV）。在直流电弧中以 10—20 毫克的岩石称量，碱金属在 1—2 分鐘的期間內蒸发。

碱金属元素的光譜是由为数不多的譜綫所組成。碱金属元素的最强譜綫是分布在可見及紅外光譜区域里。在紫外光域中只有較弱的譜綫，在大多数岩石中，它們(除鈉綫外)一般不出現。所以碱金属元素的定性和定量分析應該在玻璃摄譜仪 (ИСП-51 等) 上进行，并且使用对这个光域灵敏的感光板（全色、紅外感光板）。Na、K、Rb（有时包括 Li）的測定也可在 ИСП-22 型水晶摄譜仪上进行。

鉀 (K)。化学測定鉀是个困难、复杂的任务。用光譜分析作鉀的定性和定量分析虽然比起化学測定是要容易些，然而与其它許多元素的測定（特別是作鉀的定量分析）比較起来是困难得多。

鉀的最灵敏綫是位于紅外光譜部分 (7648.9 和 7664.9 Å)，用这些綫可进行微量（从 0.001 到 0.5%）鉀的測定。由于必須使用特殊的感光板，应用这些譜綫是不太方便的。

在岩石（表 10）和有机物质中鉀的平均含量大于 1%，这样的数量可以很容易地使用可見光譜部分 (4044.1 和 4047.2 Å) 較弱的譜綫来測定，它在电弧光譜中約 0.5% 才出現，也可利用位于

紫外光域的 $3446.7 \text{ \AA}$ 譜綫。用这些譜綫可以在幻灯感光板上进行鉀的測定。在粘土中鉀綫 4044.1 和 $4047.2 \text{ \AA}$ 之間有很强的鉄綫 $4045.8 \text{ \AA}$ 出現，在中等色散率的水晶摄譜仪上它可能干扰鉀的測定。然而由于鉀和鉄蒸发的不同，利用小电流强度与短的曝光時間，选择适当的条件，使得鉄綫的强度不很显著，則可順利地进行鉀的測定。在 ИСП-51 型摄譜仪上鉄綫并不干扰鉀的測定。必須力求使感光板的背景很小；当背景很大时鉀綫将被遮蔽起来。在鉀量高的岩石和矿物中（根据作者的实验）应采用 3446.7 和 $3447.7 \text{ \AA}$ 譜綫进行 1 到 20% 范围之内鉀的測定。当用绝对黑度和背景来绘制工作曲綫时，鉀的曲綫的斜率比 45° 稍小。測定鉀时，用感光板的背景作为内标^[32]。

鈉(Na)。鈉在岩石中的分布已用化学方法作过相当全面的研究。为了实用的目的，經常必須同时測定鈉与其他元素。依靠光譜分析，应用鈉在可見和紫外部分的譜綫，可以很容易地在許多岩石中进行鈉的定性和定量測定。最灵敏的鈉綫是 5895.9 和 $5889.9 \text{ \AA}$ ，在光譜中当浓度为 0.0001% 时它們就出現。在紫外光域中有灵敏度較差的譜綫 3302.99 和 $3302.32 \text{ \AA}$ ，在光譜中約 0.01% 就可出現。

鈉的測定經常是使用位于紫外光域的譜綫来进行。在直流电弧中鈉从炭电极孔穴中蒸发是在开始的一二分鐘之内，干扰綫实际上并不存在，因为重迭在鈉 $3303 \text{ \AA}$ 双綫上的鋅（由于鋅的浓度很小）在沉积岩中并不干扰測定。

与鉀相似，可以在直流和交流电弧中进行鈉的激发，鈉的工作曲綫一般是按绝对强度或黑度来绘制的。图 29 所列的工作曲綫是在碳酸盐岩石中以 CaCO_3 为基体的标准来測定鈉，在石灰岩中可以用 Ca 綫 $3344.5 \text{ \AA}$ 作为内标綫；同样也可以在样品和标准中特地加入 0.5% 的銅，并用銅綫 3274 和 $3247.5 \text{ \AA}$ 来比較。

鋰(Li)。由于鋰在岩石中的含量相当少(Rb 和 Cs 也一样)，它的測定要利用最灵敏的譜綫： $6707.8 \text{ \AA}$ ，它当 $0.001—0.0001\%$ 时出現； $6103.6 \text{ \AA}$ ，約 0.001% 出現。在紫外光域有灵敏度較差