

地质科技资料选编（五十七）

国外化探分析方法选编

地质部情报研究所

一九七九年十一月

前 言

除物探队、区测队外，许多地质化验室近几年也陆续接受分析化探样品的任务。随着普查找矿-化探工作的开展，要求化探分析人员对更多的元素进行速度快、灵敏度高、精度好的微量、痕量分析。现根据地质部物化探局 1978 年对三十三种元素提出的分析要求，我们选择了有关三十多种元素分析方法的文章，供有关人员参考。这一些资料，基本上反映了欧美诸国采用的化探分析技术及其现有的水平。内容包括：（1）化探分析对样品的要求以及控制分析质量的办法，（2）比色、原子吸收法测定砷、硒、锑、铋、汞等二十一种痕量元素，（3）分光光度法测定钨和钼，（4）发射光谱法测定痕量钼、钴、铬和铜等十多种元素，（5）X射线荧光法测定低量铀、钍以及地球化学样品中的痕量和主要元素的测定方法等。

由于我们初次接触化探分析的问题，译文中错误之处，请读者指正。

——编者

1979 年 11 月

目 录

分析要求 与分析质量

勘探地球化学中的分析要求.....	(1)
微量分析方法质量的岩石标样元素丰度数据.....	(14)
评价分析精密度的一个新方法.....	(22)

比 色

地球化学样品中砷的比色测定.....	(30)
--------------------	------

原子吸收

利用火焰原子吸收进行地球化学痕量分析的一个改进	
的溶剂萃取方法.....	(35)
用原子吸收分光光度法测定铂.....	(47)
地质材料中砷和锑的无火焰原子吸收光谱测定.....	(49)
用原子吸收光谱法测定地表水中次微克量的硒和砷的	
自动化技术.....	(56)
火焰和无火焰原子吸收光谱测定地质原料中的碲.....	(62)
无火焰原子吸收分光光度法测定地质材料中低含量的铯.....	(67)
岩石中的汞作为加拿大魁北克省默奇维莱地区的加斯	
佩铜矿山中矿石的可能标志.....	(73)

分光光度

用二硫醇锌分光光度法测定岩石中的钨.....	(84)
用外消旋—2-羟基丁酸—阳离子交换分离后分光光度	
测定硅酸盐中的痕量钇.....	(88)

发射光谱

发射光谱测定矿物和岩石中的痕量钨.....	(92)
地质试样中痕量元素直读发射光谱分析.....	(96)

x-射线荧光

低含量铀和钍的x-射线光谱测定法.....	(104)
用单次熔融圆饼法对痕量和主要元素进行x-射线荧光光	
谱测定.....	(105)

勘探地球化学中的分析要求

JOHN S. WEBB 和 MICHAEL THOMPSON

(英国伦敦帝国学院应用地球化学研究组)

[摘要]矿床勘查的地球化学调查是以对广大地区的天然产出的各种矿物进行系统采样和对样品进行痕量分析为基础,而以发现与隐伏矿床有关的异常为目的。为此,人们业已专门设计了各种各样的成本低、效果好的分析系统,几乎都对常用的比色法和仪器技术装备在不同程度上进行了大幅度的改进。通过分析化学人员与地质勘查人员以有助于尽可能有效而廉价的发现矿床为共同目的而一起工作,才能在这一方面取得成功。随着被涉及的问题日趋复杂,今后将继续要求各学科之间尽可能紧密的合作。

引 言

勘探地球化学是包括以对天然产出的各种物质进行系统采样和分析为基础的任何一种找矿方法。最常见的采样介质是岩石、土壤和河流沉积物。其它的介质包括植物、水、湖底沉积物、有机质碎片、壤气和空气等。无论采用哪一种方法,其目的都是测定元素的空间分布模式,尤其是测定与隐伏矿床的存在有关的那些异常模式,或称**地球化学异常**。这些异常是在矿石形成时或在风化作用、成土作用和侵蚀作用过程中引起各种元素分散的自然作用的结果。

勘探地球化学的历史主要是由三个因素决定的:(a)大多数较明显的矿床过去已经发现,而对未来的矿产资源的需要日益增加;(b)有关元素分散方面的地球化学作用概念和认识的深化;(c)用于测定固体、液体以及最近对气体介质中 ppm 级或更低含量元素的快速、低成本的分析技术的发展。

由费尔斯曼、维尔纳德茨基和戈尔德施米特的经典研究产生的现代地球化学勘探的观念,于 30 年代首次在苏联和斯堪的纳维亚得到实践,当时基本上是以土壤和植物作为采样介质的。40 年代后期,活动范围遍及美国、加拿大、日本,以后扩大到英国以及欧洲其它国家,再以后扩大到非洲、澳大利亚、远东以及世界各地。在此期间,注意扩大到包括岩石、河流沉积物和上述其它的采样介质的分析。今天,实际上没有哪一个矿田上不进行这种或那种地球化学调查的。

地球化学调查

除了按所收集到的样品类型分类以外,地球化学调查还按其目的分类。所以,初步区域地球化学普查的目的在于评价数千平方公里面积,排除无价值的地区,并尽可能廉价、快速地圈定潜在的矿化区。为此目的,该方法是按一定的**密度**(单位面积一定的样品数目)来采样的,以便圈定那些需要集中进行更详细调查的、旨在探测与单个矿床有关的地球化学分散模式的地区。在详查中,将按选定的**间距**采样,该间距视与拟寻矿床有关的分散模式的预期规模而定。每个连续步骤的目的是在任一勘查程序的最后和最花费成本的阶段之前,即需要确定钻进位置以评价矿床阶段之前,以最低的成本获得最好效果的情况下逐渐地缩小测量目标的范围。在这里,需指出的是化探调查仅是许多可采用方法之一,一个制定得很好的勘查方案要把用于此目的的各种地质、地球物理和地球化学方法适当的结合起来。

图1和2用两个简例说明地球化学异常和分阶段地球化学勘探的基本概念。

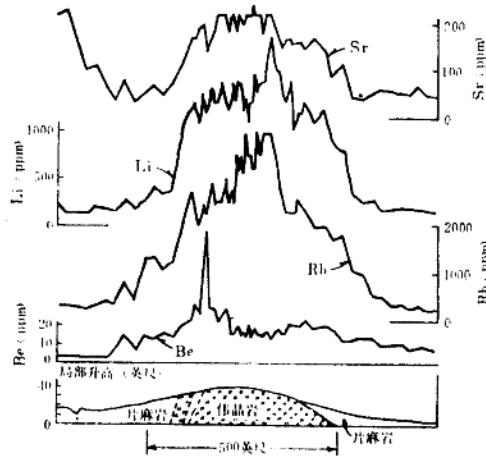


图1 与下伏基岩有关的土壤地球化学异常。图中标出伟晶岩中富含绿柱石带的被异常的位置 (Hawkes and Webb, 1962)。

岩石(岩石地球化学)调查

大多数岩石调查依赖于成矿之前或成矿期间异常的金属富集模式的发育程度。

在踏勘阶段,岩石调查可用以鉴别潜在矿化层和无矿地质岩层。通常通过从地表露头广泛采得的样品的分析来测定全岩或选出几种矿物的痕量金属含量。较常见的岩石类型的某些相应痕量元素的平均含量列于表1。形成矿化的金属含量可以大大地高于代表无矿岩石的这些正常背景值。同样,单个矿床的金属含量可以比矿化岩石的正常值大。

详细的岩石调查很有用处。金属可以分散到矿床周围的围岩中形成地球化学晕,因而可以扩大勘查目标。围岩的地球化学晕可以有很大的变化,变化范围可从几米或更小到几百米或更大,这主要取决于地区的条件。少量成矿金属以及伴生(指示)元素也可分散到矿液运

移的通道中。然后可通过采上覆岩石和矿化前的断裂系统的样品来检测所形成的地球化学晕或“渗漏”异常。

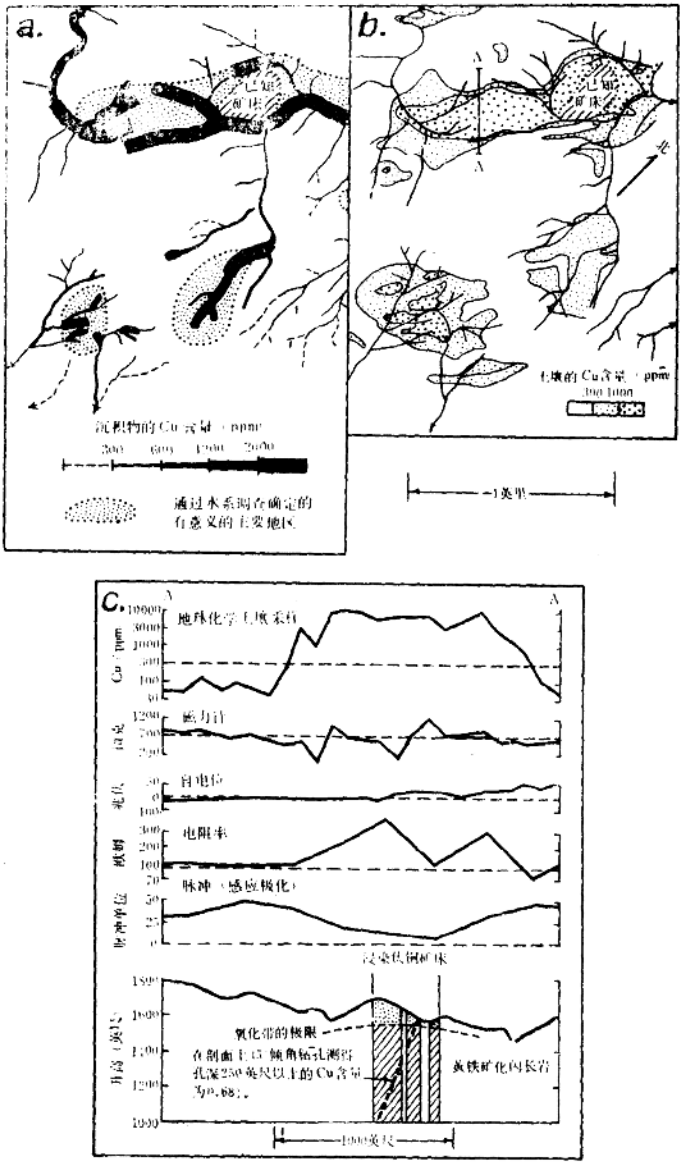


图 2 分阶段勘查的典型实例。勘查阶段：(a) 河流沉积物踏勘以圈定可能有意义地区，(b) 土壤调查，(c) 根据多种资料 (Hawkes and Webb, 1962) 确定钻探目标。

表 1 地球化学勘探调查中某些采样介质的金属含量的大致背景值
(根据地区条件的不同, 这些数值可能有很大变化)

元素	基性火成岩 (ppm)	酸性火成岩 (ppm)	沉 积 岩 (ppm)	土壤与河流沉 积物 (ppm)	淡 水 ($\mu\text{g/l}$)
S	2500	400	3000	850	5500
Cr	1000	25	100	200	0.5
Ni	700	8	10	40	0.02
F	200	800	150	200	50
Ba	150	850	300	500	4
V	150	40	50	100	
Ca	100	5	5	8	0.03
Cu	100	30	30	20	0.2
Zn	90	60	20	50	10
Pb	12	50	10	10	0.3
Sm	6	45	10	10	
As	2.5	1.5	4	<5	<1
U	0.5	3.5	2	1	0.05
Ag	0.3	0.3	0.15	0.01	0.01
Cd	0.15	0.1	0.3	0.05	
Hg	0.09	0.04	0.05	0.02	0.05

迄今, 岩石调查没有象土壤或河流沉积物调查那样常用, 主要因为要获得具有代表性的样品较为困难, 露头的分布和规模多变, 以及需要收集相当大量的样品, 这些样品分析之前必需磨细。但是, 现在日益增长的趋势是把岩石采样作为某一阶段勘查程序的组成部分, 随着更进一步的研究, 特别是在改进了数据解释方法后, 这一方法将来可能会有更广泛的应用。

土壤(土壤地球化学)调查

土壤调查现已广泛应用, 并在许多情况下相当成功, 特别是在残留覆盖层上发育有土壤的那些地方。在这些环境中, 覆盖在半出露的矿床上的土壤的成矿金属含量(即使是少量或痕量)几乎总比靠近无矿岩石上的土壤中含量大。在风化作用和成土作用过程中, 矿石成分通常是呈侧向分散的, 结果造成土壤异常比矿床的局部露头范围要大得多, 特别是在近地表的土壤层中。

土壤采样也可用于有冰川覆盖层的地区。如果冰川漂砾是原地成因的, 那么, 近地表的土壤采样还是有效的, 尽管异常在冰川运动方向上常常会被“抹掉”。但是, 当冰川漂砾是外来时, 那必须在基岩表面附近采样才能获得满意结果。

尽管在某些情况下, 区域调查采用大间距采样, 踏勘后大都进行土壤调查, 即选出物探异常或查明有利的地质构造和已知矿床可能延伸的范围。对详查来说, 样品通常在规定的网

格上采集, 网格的间距与预料的异常大小相适应, 可从 10 米左右到 100 米或更大。样品的收集和制备是快速和廉价的, 在许多情况下, 进行分析之前, 只需从地表下 15—20 厘米处取 100 克样, 烘干和过 -80 目筛。

虽然它们具有简单、可靠的特点, 但需指出, 土壤调查一般会产生过多的与小矿点和次生富集作用有关的异常, 这些异常或者与矿化不直接有关, 或者甚至与矿化无关。因此, 常常难以对各种问题进行成本低、效果好的解释。

河流沉积物调查

河流沉积物的成分与采样点上游风化作用形成的碎屑物的组合样品最接近。因此, 河流沉积物调查一般用在踏勘阶段。踏勘可以分为两个阶段: (a) 按每 2—250 平方公里取一个样品的采样密度进行初步踏勘以圈定矿区, (b) 第二阶段踏勘通过以 500—2000 米或更大的间距的支流采样, 以探测与单个矿床有关的河流沉积物异常, 采样间距取决于分散流的长度, 该长度可以从矿床向下游延伸几公里之远。

只要有一个适当的地表水系并宜于通行, 这个方法是快速和非常经济有效的。在每个取样点上取 100 克细小的新沉积物的组合样品, 干燥并过筛, 通常过 -80 目, 然后进行分析。在某些情况下, 可能需要更粗或更细的碎屑。有时, 有机物质也被选为采样介质。用淘沙盘法获得的重矿物精矿也常有良好效果, 在某些地区, 例如加拿大地盾的一些地区, 踏勘性调查就以采湖底沉积物样品为基础。

与其它类型的地球化学调查一样, 主要是解释问题, 考虑到随后的详查技术 (例如土壤或岩石采样) 每单位面积的成本较高, 所以必须解释得尽量可靠。

其它类型的地球化学调查

对地球化学勘探程序来说, 岩石、土壤和河流沉积物调查的采样占 90% 以上。而水、植物、空气等采样介质在一定条件下也有重要的用途。随着当前和将来深一步的研究, 其它介质也可能得到愈来愈多的应用。

水 (水地球化学) 调查 除铀以外, 以采水样 (地表或地下水) 为基础的地球化学调查已不那么普遍受欢迎。主要原因是: (a) 随着雨量和季节的变化, 样品中的金属含量波动比较敏感; (b) 需要对大体积样品进行收集、贮存和保持稳定; (c) 与污染问题同时存在的 ppb 级的分析问题。

但是, 随着灵敏的、专门的分析技术和采样方法的发展和对水地球化学分散特点的进一步了解, 水地球化学调查很可能日益引起注意。最近的研究也已表明通过雪的分析来检测有意义异常的可能性。

表 2 1971 年不同采样介质在北美的利用率—莱文森 (1974) 根据
勘探地球化学家学会发起的一次调查取的平均值

样品介质	总的样品百分数	样品介质	总的样品百分数
土壤	45.6	植物	2.6
河流沉积物	23.2	空气	0.4
岩石	23.2	其它	0.6
水	4.3		

植物（生物地球化学和地植物）调查 植物调查是以植物或树的根部可以吸收金属然后迁移到它的各部分为依据的。生物地球化学调查则根据叶、细枝或其它植物有机质的分析，指出扎根于富含金属的土壤或岩石中的这些植物的异常金属含量。也可根据某种金属指示植物的生长优势、植物组合和植物形态特征变化的直观植物调查来检测这些异常地区的存在。

根据各种金属在生根带中被吸收的程度、植物种类、年龄、取样部位以及取样季节等因素不同，植物中的金属含量会有显著变化。而且由于落叶和植物死亡，植物中的金属最后又回到土壤中去，因而经若干年后构成一个较易采样和制样的较均一的土壤异常。由于这些原因，生物地球化学调查在勘查中尚未广泛使用，只有在特殊条件下，特别是在发育有异地覆盖层的半干旱地区才可应用。而地植物调查具有较好的远景，在这个有前途的领域内，有必要培训更多的专家。

蒸气调查 除了汞和氡以外，蒸气调查大部分还处于实验阶段，根据对壤气和大气采样和分析分别分为两大类。据报道，在各种贱金属硫化矿床上有时在壤气中出现汞异常，而氡气测量已成功地应用在铀的探查中。一些无机的和有机的硫气体，包括挥发性的有机金属化合物，在硫化矿床氧化作用期间可能很发育，与某些类型的矿化相伴生的卤素（或其它挥发性化合物）也是如此。现已证明在硫化物氧化过程中，土壤/空气中 $\text{CO}_2:\text{O}_2$ 比值增大。

大气中地球化学异常的探测也正在由于获得令人鼓舞的成果而受到重视。但是，分析和解释问题是相当大的，特别是在大气测量中。然而，利用与隐伏矿化有关的气体和细粒子散发作用的活动性的本能是那样的具有吸引力，以致于几乎不用怀疑，继续研究将会导致商业上可行的勘探技术的发展。

分析的要求与采用的技术

有效的地球化学测量包括三个不同阶段：（a）尽可能根据已知矿区附近初步定向测量的结果选定采样和分析的最佳方案；（b）高效率地组织和进行采样及例行分析工作；（c）结果的可靠解释。

每一阶段对于获得成功的结果都是同样重要的，但在本专题论文中，我们主要论及分析方面的问题同时，也在某种程度上讨论一下采样问题，谈谈野外采样误差和异常背景值的预期衬度对分析要求的影响。

在简单地回顾地球化学勘探程序中较常用的分析技术之前，有必要扼要介绍一下为此目的发展起来的各分析技术的基本特点：

（a）成本低效果好是最主要的因素。

（b）为鉴定靶区和甄别真“假”异常而测定的元素应尽量少。但是，为一定目的（特别是多种目的的初步区域地球化学填图）而进行的多元素测区的意义日益受到公认。

（c）因为目的是确定特征元素的分布型式，所以精密度比绝对准确度更为重要。不过，没有必要为追求比野外采样更高的精度而增加分析成本，除特殊情况外，野外采样误差一般约 $\pm 25-50\%$ 。同样，从这点来看，精度也应依预期的异常与背景值间相当大的衬度而决定，在大多数测量中，衬度一般在两倍以上。

（d）方法的检出限（灵敏度）应能在各种样品介质的背景值附近给出正读数，列在表

1 的数值属于金属总量,但实际上,为了改善异常的检测和/或提高分析效率可以只作部分测定。

(e) 周转时间应尽量短,因为所包含的样品数很多而且采集速度快。因此,方法必须是快速的(每人每天大约至少分析 100 个样品以上),如果可能的话,应在野外进行分析,不过对某些技术手段来说,仍是需要永久性实验室装备的。

(f) 所用方法应当可以由受过训练而不一定取得某种资格的人进行可靠操作,如有可能,他们应在与勘探地球化学家密切协作的合格的分析化学家指导下进行操作,以保证所用方法及所获数据满足测量要求。

(g) 在这些情况下,数据质量的连续监控是极其重要的,通常需要 10—15 % 的分析工作量用于系统插入控制样品。

这些分析要求使化探分析带上了它的明显特色,这些特色是由于需要将严密的学科与(使传统分析学家感到惊奇的)简单操作相结合而产生的。所有劳动强度大的和费时的步骤都被压缩到最低限度,方法也简化到仅需最简短的培训。尽管投资少费用低的分析方法有明显的优点,但采用高成本的自动或半自动仪器设备由于其分析效率极高也是合算的。

地球化学勘探分析的另一因素是构成常见采样介质(土壤、河流沉积物和岩石)整体成分的主要元素($>1\%$)是 Si、Al、Na、K、Ca、Mg 和 Fe。因此,基体问题主要受到这些元素相对比例变化的限制,这种变化有时相当大。

从历史上来看,苏联和斯堪的纳维亚首先将光谱法用在地球化学勘探中。一般来说,那时只测定主要的矿石元素,而仪器的多元素性能大部分没有被利用。西方国家地球化学方法的应用是从 1946 年美国地调所发明简单快速比色法之后开始的,从那以后到五十年代中期之间不断扩大到其它分析中心。采用这些靠目视比较的方法使得在某些情况下,可以在野外实际采样点上由非化学人员进行操作。60 年代初第一台商品原子吸收分光光度计问世后不久,这种技术迅速显示出其作用并成为勘探工作中最常用的方法,迄今仍保持这一地位。最近,多元素测定重要性已明显起来并已研制出更精密的光谱方法。我们相信,随着高精度发射光谱光源感应耦合等离子体的扩大应用,这种趋势将会继续发展下去。

目前不同分析技术的相对利用率列于表 3。表中的百分比当然只不过是近似的综合,但除苏联以外(在苏联,至今仍大量依靠发射光谱),从总体上对目前状况可得出合理的估计。就全世界而言,每年为勘查目的所采样品的总数是难以估算的,但大概可以肯定超过 1 千万。

表 3 1971 年北美各种化探分析方法的相对利用率(莱文森 1974 年根据勘探地球化学家学会进行的一次调查取的平均值)

分析方法	样品总数的	各法最多能测定的
	百分比	元素数目
原子吸收	69.4	40
比色	16.8	38
发射光谱	6.6	70
X 射线荧光	2.8	41
纸色谱	0.5	7
选择性离子电极	0.6	9
其它	3.3	35

样品制备

与所有痕量分析一样,在各阶段都必须规定普通概念的防污染措施,但在多数实际情况下,通常并不要求诸如正压实验室或层流通风橱之类的昂贵的精细装置。制样程序须适合于最快速和最廉价的系统,以便为任何特殊调查计划提供有充分代表性的样品。除某些情况下,不大需要为勘探工作获得充足数据而延长时间制备完全有代表性的样品。在各种情况下,经过分析人员与勘探地球化学家商议就能够制定出最好的成本低效率高的方案,并最好通过在待测区进行的初步定向研究结果而更好地确定下来。

对于岩石测量,所需的样品程序通常是普通程序—根据粒度大小和被测元素分布的不同取 100—1000 克以上样品,用不会污染样品的机械设备粉碎并缩分得负 200 目的样品 5—30 克。在另一方面,土壤和河流沉积物通常收集在特制的抗湿纸包中,使得不需转移到另一容器即能在烘箱或空气中干燥。然后在过筛前将(100—500克)样品放在研钵中简便地用杵碾开(不研磨),用塑料尼龙筛过 80 目,可是有些测量可能希望要粗一些或细一些的样品。在多数情况下,在分析之前既不需缩分也不需研磨(除有时有较粗样品之外)。

植物样品,一般称细枝或叶约 50 克,于炉中以 450—550℃ 左右干燥、灰化,如果待测元素是易挥发元素,则用氧化性的酸混合液煮解进行湿法灰化。水样可在野外用不含金属的酸酸化到 pH 2 以避免由于以后的沉淀作用或在容器壁上的吸收作用而引起的变化。它们可以(或需要)通过一个微孔(0.45μ)滤器除去微粒。空气采样仍处于试验阶段,而且方法各异,对分析中制备空气样品的问题,本节不能加以详述。

原子吸收光谱法

火焰原子吸收光谱法是勘探地球化学中应用最广的分析技术。这是由下列诸因素决定的:(a)原子吸收分光光度计是相对廉价、坚固和便携的仪器;(b)它们易于由受过训练但并非正式的专业工作人员操作;(c)工作效率高,每台仪器八小时工作日能测定多达 2600 个测定;(d)周转经济;(e)易于校准;(f)分解一个样品产生的溶液能测定几种元素;(g)原子吸收适于测定含量范围广泛的待测痕量元素。这些因素对该技术的任何应用都是共同性的,化探分析中最具特色的是样品分解方法。

对岩石、土壤和沉积物来说,应用最广的煮解方法是采用强的矿物酸及其混合物,例如,稀(1:1)盐酸、稀(1:1)硝酸、王水以及硝酸/高氯酸(4:1)。在多数情况下,这些分解方法并不提取金属总含量。在勘查工作中很少采用氢氟酸,熔融技术则导致溶液中带来大量碱金属的问题。

在许多典型步骤中,一批样品 100 个或 100 个以上(0.25 克,80 目),用 1 ml 酸于硼玻璃管中分解 1 小时。以 10 ml 水冲稀后,待固体残渣沉降。溶液直接从试管喷雾。在相应的酸溶液中制备标准。如需用更猛烈的化学浸蚀(例如用硝酸/高氯酸混合物),则在一个特制的空气浴装置中使酸缓慢蒸发。干渣用盐酸浸取,然后冲稀到 10 ml。

这一操作步骤的某些方面以实例说明了地球化学方法的特殊性。采用准确样品重量本身并不费时间,而且由于可以安装带线性化元件的新式原子吸收仪器直接获得 ppm 浓度值,也可以免除计算步骤。试管比烧杯占的工作表面小并且溶液深度大,因而易雾化。整个程序用一个容器,不需过滤。这就省去了溶液转换容器所消耗的大量时间。损失在容器表面的痕量元素也最少。虽然分解不完全,但如果使用适当的酸,一般提取率接近于 100%,重现性

是很好的。称样和分解样品对总误差影响是不大的。避免准确调节酸浓度和体积就节省了时间。

但是有几个明显的系统和随机误差来源。未被分解的残渣，特别是再沉淀的含水二氧化硅，能通过吸附作用而除去溶液中的痕量金属。在加热过程中酸的损失量有变化，这就导致最后的酸浓度和总体积的变化，也就导致灵敏度的变化。样品耗酸量和溶液中带进的盐量也有变化，它能引起表面张力和粘度的变化（影响溶液提升速度），因此灵敏度也随之而变。最后，还由于样品中被提取的主要组分数量的变化而引起的误差，这些组分数量的变化可能引起各种类型的干扰。

这些误差中，随机成分较小。同一批精密度常达到2—4%的变化系数（当然，在接近检出限的低含量除外）。总精度（同一批及各批间）明显变差（4—8%），就突出了降低批次间的系统误差的重要性。系统误差中，吸收造成的痕量元素损失不是一个严重问题，在一个训练良好的实验室中，也没有与此相反的样品污染效应。最明显的误差是溶液中带进的主要组分产生的干扰，其中，钙产生最严重的效应，它是一种“背景吸收”。作为地球化学工作的一般规则，校准曲线截距变化（平移变化）比斜率变化（旋转变换）引起的干扰更重要。被测浓度常在曲线的下端，在该处平移变化影响更深。令人遗憾的是用连续光源背景校正系统仅部分地消除这种干扰。然而，由于该效应是线性的并且对合理近似值是增值，所以可通过单独测定钙（偶尔也用其它方法）予以补救。

草本植物样品在灰化制成酸溶液后用原子吸收光谱分析，或在“湿”煮解后直接使溶液喷雾。天然水中重金属含量一般远在原子吸收的测定范围以下，因而需采用富集法。一般常用二乙基二硫代氨基甲酸钠萃取入三氯甲烷中。

除汞以外，非火焰法在勘查工作上没什么影响。碳炉法有几个缺点，即（a）校准范围太窄；（b）该法比火焰法慢得多；以及（c）需相当技术和经验。挥发性氢化物法（用于Ge、Sn、Pb、As、Sb、Bi、Se、Te）看来是有希望的，但因干扰所困，尚妨碍其应用。与此相反，汞的非火焰法从60年代初就在勘探工作中建立，以后并发展了多种技术方案。在土壤和空气中的检出限现已达到每立方米5 ppb和5 ng。由于需要消除共振线处分子吸收的干扰而演变出各种各样技术方案以及校正这类干扰的多种途径。

比色法

尽管原子吸收光谱法占了优势，快速比色法仍广泛应用，如果有什么原因的话，那就是普查方法的基本原理更有明显作用。比色法主要应用于土壤和沉积物，实验室或野外都适用。

样品的制备和分解基本与上述原子吸收法相似，但与此相反，熔融，尤其用硫酸氢钾熔融，经常取代某种矿物酸处理。形成的碱金属高浓度在比色测定中没有不利效应，而且固体试剂在野外更便于携带。在分解之后，取部分稀释后的酸溶液，加到盛于试管内的一定体积的缓冲掩蔽剂中，然后用一定体积的含有络合剂的有机溶剂萃取待测金属。用同样方法制备标准溶液系列，然后用目视比较法把被测溶液与标准系列进行比较，从而测出待测金属浓度。

测锌和铅的通用试剂是双硫脲，而铜的通用试剂是2，—2'联喹啉。视觉敏锐度的局限性使能被分辨的标准系列级别限制到10个左右，约覆盖一个数量级多一点。浓度较大时须

稀释到此范围内。适于非化学人员现场使用的这类快速方法现已应用于多种金属分析，并具有可接受的准确度和精密度。

改进这些方法并结合使用分光光度计常常能使比色法达到可与原子吸收相比的水平。但是，目前这方面使用限于原子吸收光谱不满足需要的那些元素，特别是 Mo、W、As、Se、Sn 和 Nb，还有 F。数字读出和半自动拾取样品的新式分光光度计的测量速度可与原子吸收法相比。在某些情况下，对难以消除基体干扰的一些元素，比色法可有效的替换原子吸收法。

更快速的是较粗略的冷提取试验，在一个刻度试管中按体积量取样品，加缓冲溶液和有机络合剂溶液，简单地振摇。双硫脲是“重金属”（Cu、Pb、Zn）的良好试剂，因为定量特别简单。样品溶液一面摇动一面滴加双硫脲溶液，直至有机层变成介于该试剂的纯绿和金属络合物的粉红色之间的浅灰色调为止。加入的双硫脲溶液的总容积被记录作为可提取金属量的近似量度。这些简单的部分提取方法开始是为在采样点使用而研制出来的，为此，其主要作用现在基本限于野外追踪系统调查过程中被检出的异常。然而，正如下面将讨论的，测定部分提取的金属量的基本概念还有其它实际应用。

光谱法

在目前应用的需要有良好色散光谱仪的那些方法中，有可能选择激发条件，从而能以足够的精度和检出限同时测定 20—30 个元素。在一个典型的程序中，负 80 目粒级（约 200 μ m）的土壤或河流沉积物与含有碳酸锂和碳粉的等量缓冲剂机械地混合。将阳极反复倒入混合料堆中装样，然后沿电极圆穴边缘抹平。光谱相板显影后，与标准相板目测比较估出被测元素浓度。标准用与样品接近的人工基体组分加入痕量金属氧化物的混合物制成。不使用内标而以分析者装样的经验来保证精密度。许多元素能以变动系数接近 20% 的精密度来测定。但是，主要地存在稀散矿物颗粒中的那些元素（例如锡、金和锆），测定的精密度差得多，因为称样量小（约 15 mg），取样中的偏差必然大。样品加缓冲剂研磨一般可改善精密度，但改善不多。对这些方法来说，所列出的估计值容易使人误解，因为这些数据都是以对连续变量的统计为基础的。

摄谱法的主要缺点是读谱时间长并需有专门技术。直读光谱法免除了这一工作，它用光电倍增管测量选定谱线的强度。在这类仪器中，数据输出是自动的，仪器一般都以一个专用计算机直接耦合，该计算机存有标准和校正数据并直接以浓度单位输出结果。分析样品速度每天能高达 200 或 200 多个样品。光电测量的精密度比照相法好，总精密度仍受来源于直读电弧的误差的影响。检出限一般略微好一些。

直读仪降低劳力的优点被其某些短处所抵消。首先，分析线的选定要受仪器设计和光谱化学条件的限制。而且要变动或增加选定谱线是一件困难和费钱的工作。第二，在直读工作中，背景辐射引起的问题严重得多。然而，它们能通过各种各样步骤加以缓和，但即使经这样校正之后，样品之间这种背景强度的差异仍要明显影响方法的检出限（而不是影响原子线的灵敏度）。这个背景辐射与样品的组成有关，在钙质样品中尤为显著。使用碱金属缓冲剂可大大降低电弧激发源中的干扰，但仍有残余效应，通常用一个相应的合成基体配标准以与样品基体相匹配。在这种类型工作中，内标一般无效，可能是因为样品没经与缓冲剂混匀磨细。矿石中少数几个重要金属不能满意地用这些普通方法测定，其中有锌（检出限约为

50 ppm)、钨(约 50 ppm)和砷(约 100 ppm)等。

用高频感应耦合等离子体激发样品的原子发射光谱法很可能在几年内完全代替直流电弧,尽管事实上其性能并没达到看来在理想条件下可以达到的水平。据报道,对多数元素来说,灵敏度非常好,线性校准曲线跨越四个或四个以上的浓度级。据报道,等离子体的稳定性极好,强度测量的相对精密度为 1—2%。在化探中的应用尚有待报道,但很可能证明是有相当大的用处的。样品须转变成溶液,但有若干优点可补偿这一点。特别是用内标可补偿样品提升率的变化,这是与一般的单道原子吸收有明显区别的。

其它分析方法

X-射线荧光,在地球化学工作中虽然普遍用来测定岩石和矿物中的主要和次要元素,但一般来说,在化探中应用不多。除了相当的仪器费用之外,主要原因是其典型检出限约为 100 ppm,并且分析比较费时间。通过适当的改进以及搞自动化设计,能对这些局限性有所克服,但总的看来会导致化探测量营业范围内相当高的单位成本。因此,对X-射线荧光的使用大都限于用其它更经济的方法不能那么可靠地测定的那些元素(例如 Nb、Ta、Zr 和某些镧系元素)以及在勘查程序的初步定向阶段用作半定量多元素扫描(作为发射光谱的补充)和在此领域的应用研究。便携式非色散X-射线荧光装置现已在少数矿石金属(特别是锡)的现场测定中得到某些应用,但对多数普查工作来说,检出限太高。

就其它方法的竞争性来看,纸色谱业已应用到一个相当惊人的程度。化探中最常用纸色谱测定的元素是同一样品提取液中的 Cu—Co—Ni 和 U—Th。此法对野外分析具有某些优点,但是几乎可以肯定在将来它会不断衰落的。

反之,测定氟的最好方法—特效离子电极无疑在化探中应用将愈来愈广。其它离子的未来应用不大有把握,除非出现重大的发展。

荧光是最主要的测定低于 ppm 含量铀的方法(用于水和熔融后的固体介质中)。

中子活化分析在化探中一般不使用。该技术有很大分析潜力,而成本高是一个主要的限制因素,但在某些情况下,在定向测量阶段分析一定数目的样品和为验证关键性样品时,用该法可能是有价值的。

为普查服务的实验室很少采用放射测定技术,但是现已研制出以伽玛能谱测定为基础的、广泛应用在铀、钍勘查中的多种仪器。

在气体地球化学领域中,为检测壤气中的氢和汞,现已研制出各种技术方法和仪器;前者靠检测 α -衰变产物,后者用原子吸收测定。气体地球化学研究和发展仍是实验性的,但是几乎没有疑问,气相色谱和气相色谱-质谱将被证明在将来是不可缺少的。

如前所述,航空化探(采用伽玛能谱测量的除外)更是实验性的,但看来最可能的分析途径将是用专门研制的多元素光谱测定技术来分析微粒物质。

有一些其它方法,例如质谱(包括同位素比值的测量)、极谱和阳极溶出伏安法,曾经研究过用于专门目的,但在普查中不曾广泛使用。

选择性部分萃取

痕量元素按照扩散的起源和方式,能以各种方式化学结合于岩石、土壤、河流沉积物、水和空气中。能区分不同分子环境痕量元素的萃取步骤,在勘查测量中对下列目的可能是最有用的:(a)通过选择萃取某一风化矿床中的金属来增强异常与背景值的衬度以及增大异

常值, (b) 通过区分矿化异常以及由于次级环境因素引起的“假”异常而有助于解释异常, (c) 在勘查测量过程中 (特别是以区域河流沉积物采样为基础的勘查测量) 追踪被检出的异常时, 为提供在采样点应用的简单的冷提取试验打下基础。

在这一方面, 已有某些部分萃取剂 (通常接着用比色或原子吸收测定被萃取出的金属) 被应用, 例如, (a) 用 EDTA 溶液螯合待测离子, (b) 醋酸铵或柠檬酸铵用于交换剂上的离子, (c) 弱还原剂 (氢醌) 用于 Mn (IV) 氧化相中的离子, (d) 较强还原剂 (连二亚硫酸盐) 用于 Fe (III) 氧化相中存在的离子, 以及 (e) 用弱矿物酸分解法从粘土矿物的晶格提取痕量金属。

这些部分分解法的化学机理十分难以解释。离子往往从不只一个分子状态中被提取, 从这一意义来看, 部分分解法总是在各部分之间有效交叉的, 同时, 也很少有直接的试验方法能确定分解过程是否真的按专门设计的要求进行的。样品的干燥或贮存过程能对不同分子中的离子强度产生显著影响。

现在, 在确立勘查测量使用的最佳技术之前, 对这些方法的实用价值只能靠在目的区进行初步定向研究过程中, 作经验性的评价。但是, 完全有理由相信, 随着对扩散过程中金属分布规律的认识不断提高, 将可能设计出某种对化探实践有很大影响的更合理的部分萃取方法。

将 来 的 趋 势

人们已把注意力引向化探中正取得有意义进展的一些特殊的领域, 例如等离子体激发的分光光度法和四极质谱法的陆续发展与应用, 壤中气和大气测量以及通过部分萃取和其它步骤对离子起特效作用的方法正在受到重视。此外, 还有一些更普遍的方法, 在那些方法中, 应用分析化学将可能对矿产普查产生很大影响。

首先, 不可避免地需要提高检测隐伏矿化敏感的地球化学标志的能力。这就要求发展精度较大的测定痕量金属的成本低效果好的分析方法, 对某些元素来说, 要求检出限较低。这样做的结果将会增加测量过程获得的明显异常的地球化学模式的数目, 追踪这些异常模式的成本远比检测它们的成本高, 因此, 改进这方面的分析技术时必须要注意降低采样误差以及改进地球化学评价准则以区分有意义的异常和“假”异常。就分析而言, 数据质量控制 (包括分析之前样品的随机性) 可能会更重要。从地球化学观点来看, 我们会更需要知道影响金属扩散的各种因素, 并且可能会愈来愈多地使用计算机化的数据处理系统。最佳的“溶合方案”将随不同地区和各次测量的目的而变化。达到这一目的将要求专门的各条战线上的学科之间相互渗透的专业知识的发展。

其次, 对普查中已知有意义的一些金属和非金属, 普遍缺乏具有足够灵敏度的快速、简便的方法, 例如对 As、Se、Te、Br、I、Bi 和 Re。与此有关的是对快速、准确的并有良好检出限的多元素分析技术日益需要。这方面的发展不仅为多元素地球化学填图所需要, 而且如前所述, 在化探研究工作中其意义将是无法估价的。

第三, 正如前面所述, 在普查工作中, 除了成本低效果好以外, 周转时间是一个极其重要的因素。因此, 有必要进一步发展就地野外测定方法, 特别是发展能被受过训练但其它方

面水平不高的分析人员操作的耐用、可靠的仪器。

最后,回到本文的主要议题。有效的化探取决于正确的采集样品、正确的分析方法以及可靠的解释。最佳结合方案只有地球化学家和分析化学家密切协作,一起研究解决共同的问题才能实现,然而过于经常地是分析和采样之间的关系被割裂开来。而且,两条战线上的状况是变化着的。目前在电子学方面和具有竞争性价格的仪器设备方面的重大发展正在开辟十分低浓度痕量元素测定的路子,这在几年前的普查工作中可能完全是不经济的。从地球化学方面来看,普查的新问题不断出现,研究工作开辟了一些新的途径,在这些途径中,从经商角度不能采用已有技术。简言之,如果要解决重要矿物原料的资源保证问题,学科之间的密切合作是头等重要的,不仅是地球化学家和分析化学家之间,而且还有地质学家、地球物理学家、摄影地质学家(勿忘资源卫星图象日益增长的使用价值)及其它一些有关领域的合作。

参 考 文 献

- [1] H.E.Hawkes and J.S.Webb, *Geochemistry in Mineral Exploration*, Harper and Row, New York (1962) .
- [2] A.A.Levinson, *Introduction to Exploration Chemistry*, Applied Publishing Ltd. Calgary (1974) .
- [3] J.W.Harbaugh, *Geochemical Prospecting Abstracts through 1952*, US Geol. Surv. Bull. 1000—A (1953) .
- [4] J. E. Erikson, *Geochemical Prospecting Abstracts July 1952—December 1954*, US Geol. Surv. Bull. 1000—G (1957) .
- [5] E. L. Harkward, *Geochemical Prospecting Abstracts January 1955—June 1957*, US Geol. Surv. Bull. 1096—B (1961) .
- [6] H.E.Hawkes et al, 1972 Supplement to *Exploration Geochemistry Bibliography*, *Journal of Geochemical Exploration*, a, 41—45 (1973) .
- [7] H.E.Hawkes et al, 1973 Supplement to *Exploration Geochemistry Bibliography*, *Journal of Geochemical Exploration*, 3, 89—128 (1974) .
- [8] H.E.Hawkes et al, 1974 Supplement to *Exploration Geochemistry Bibliography*, *Journal of Geochemical Exploration*, 4, 271—314 (1975) .

吴丽笑译自 *Pure and Applied Chemistry*,
49(10), 1507—1518(1977).

戴自希 王伟莹校

衡量分析方法质量的岩石 标样元素丰度数据

R. R. BROOKS¹, C. R. BOSWELL² 和 R. D. REEVES¹

1 新西兰 北帕默斯顿 梅西大学 化学、生物化学与生物物理系

2 新西兰 惠灵顿 惠灵顿维多利亚大学 计算机服务中心

[摘要] 十种岩石标样的元素浓度数据被用来评价所用的分析方法的质量。调查的问题是：在整个 25 年期间内所完成的元素测定的总数；不同的分析技术分别所完成的分析量的百分数；分析方法的精密度和准确度；精密度为元素浓度的函数以及在 25 年期间内分析方法的改进。

序 言

虽然化学分析的经典方法已经沿用了大约 100 年之久，但是，直到 1951 年，还没有人试图去评价这些方法的质量。就在那年，费尔贝恩等人 (1951) 发表了岩石标样 G—1 (花岗岩) 和 W—1 (辉绿岩) 的三十四个全分析的结果。阿伦斯 (1957) 指出，如果将岩石标样中的单个元素重复测定所得的相对标准偏差 (RSD) 的对数作为岩石中那个组份的平均含量的函数作图，那末很显然能得到一个近似的线性反比例关系—岩石中含量越低的元素其分析数据的精密密度越差。

自从早期分析方法的局限性被论证以来，已对岩石 G—1 和 W—1 作了更多的分析 [费尔贝恩, 1953; 史蒂文斯等, 1960; 弗拉纳根, 1960; 弗莱谢尔和史蒂文斯, 1962; 弗莱谢尔, 1965, 1969]。已经生产 (弗拉纳根, 1974) 并分析了 200 种以上新的标准。这些标准中有美国地质调查所的岩石标样 (弗拉纳根, 1969)：花岗岩 (G—2)，人造闪绿岩 (GSP—1)，安山岩 (AGV—1)，橄榄岩 (PCC—1)，纯橄榄岩 (DTS—1) 和玄武岩 (BCR—1)。在同一时期发表的其他标准是由加拿大应用光谱学协会制备的硫化物矿和正长岩 [CAAS, 1961, 韦伯 1965; 西恩等人, 1969]。

这些岩石标样的大量分析数据现在已成为评价所用的分析方法质量的有用的基础。这方面的某些工作已经完成了。例如：克利曼 (1967) 对岩石 G—1 和 W—1 中的采样误差作了研究。蔡斯 (1967) 讨论了 G—1 和 G—2 在矿物方面的不同形态。它们是从同一个花岗岩体上但是相距 5 公里的不同部位上采的样。弗拉纳根 (1969) 把 G—1 的数据的变化系数与 G—2 的进行了比较 (较小的变化系数占多数)，并指出，作为主要组份 (含量大于 1%)，其中五个元素用现代方法进行分析在精密密度方面有改进，四个元素的结果处于临界状态，甚