



中国地质调查成果  
CGS 2014—025

# 现代地质与地球化学分析 研究进展

罗立强 吴晓军 主编

Advances in Geoanalysis

地质出版社



中国地质调查局和中  
海洋与油气资源调查中的现代测试技术体系研究”  
和“地质实验测试技术研发示范与应用”项目资助

# 现代地质与地球化学分析 研究进展

## Advances in Geoanalysis

罗立强 吴晓军 主编

地质出版社

· 北 京 ·

### 图书在版编目 (CIP) 数据

现代地质与地球化学分析研究进展 / 罗立强, 吴晓军主编. —北京: 地质出版社, 2014. 12  
ISBN 978 - 7 - 116 - 09108 - 5

I. ①现… II. ①罗… ②吴… III. ①地球化学分析  
IV. ①P599

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 277232 号

### Xiandai Dizhi Yu Diqiu Huaxue Fenxi Yanjiu Jinzhan

---

责任编辑: 陈军中 赵俊磊 陈 磊

责任校对: 王 瑛

出版发行: 地质出版社

社址邮编: 北京市海淀区学院路 31 号, 100083

电 话: (010) 82324508 (邮购部) (010) 82324569 (编辑室)

网 址: <http://www.gph.com.cn>

传 真: (010) 82310759

印 刷: 北京地大天成印务有限公司

开 本: 889 mm × 1194 mm <sup>1</sup>/<sub>16</sub>

印 张: 27.5

字 数: 850 千字

版 次: 2014 年 12 月北京第 1 版

印 次: 2014 年 12 月北京第 1 次印刷

定 价: 98.00 元

书 号: ISBN 978 - 7 - 116 - 09108 - 5

---

(如对本书有建议或意见, 敬请致电本社; 如本书有印装问题, 本社负责调换)

# 《现代地质与地球化学分析研究进展》

## 编辑委员会

主 编：罗立强 吴晓军

常务副主编：（按姓氏笔画顺序排序）

|     |     |     |     |
|-----|-----|-----|-----|
| 安树清 | 杜 谷 | 李志忠 | 邹隶华 |
| 沈加林 | 张 泉 | 张 勤 | 屈文俊 |
| 秦绪文 | 徐书荣 | 唐南安 |     |

副 主 编：（按姓氏笔画顺序排序）

|     |     |     |     |     |
|-----|-----|-----|-----|-----|
| 刁少波 | 王亚平 | 帅 琴 | 叶美芳 | 孙 青 |
| 杨小丽 | 李 冰 | 肖 刚 | 沈小明 | 沈亚婷 |
| 张学君 | 陈道华 | 罗 磊 | 周 燕 | 郑民奇 |
| 顾铁新 | 夏 宁 | 徐铁民 | 郭冬发 | 程 江 |
| 程秀花 | 詹秀春 |     |     |     |

编 委：（按姓氏笔画顺序排序）

|     |     |     |     |     |
|-----|-----|-----|-----|-----|
| 马生凤 | 马健生 | 马新荣 | 王坤阳 | 白金峰 |
| 刘 妹 | 刘 琦 | 汤志勇 | 许乃岑 | 许俊玉 |
| 李小莉 | 何 炼 | 何启生 | 邱海鸥 | 宋淑玲 |
| 张莉娟 | 邵 鑫 | 范晨子 | 郑凯清 | 胡俊栋 |
| 胡璟珂 | 赵爱林 | 贺行良 | 桂建业 | 唐力君 |
| 黄国林 | 曾玉红 | 蔡炳贵 | 谭 靖 | 樊兴涛 |
| 潘 静 |     |     |     |     |

## 序

《现代地质与地球化学分析研究进展》一书此刻就在桌上。眼前蔚蓝的地球和天空，由浅渐深的色彩，恰似科学奥秘的面纱，掩映着浩瀚宇宙的阔达和深邃，让人充满希望和憧憬。面对这本著作，顿感其所蕴含的沉甸甸的分量。她承载了全国地质与地球化学分析工作者们对这一学科发展所寄予的厚望，更饱浸了本书作者们3年来所付出的勤劳汗水。

在过去的3年中，我们集全国一百多位地质与地球化学分析领域的专家、学者和青年专业人才，广泛收集了国内外该领域的研究成果和进展，集作者们的学识、经验与智慧，编写了《现代地质与地球化学分析研究进展》一书。我们希望通过本书，为读者提供可供参考或借鉴的学科发展信息，哪怕是其中一项技术、一个方法、甚或是一个参数，能为读者所用，或可引得读者的思考与关注，那便已是我们全书作者们可感欣慰之所在。希望通过我们的努力，可以促进我国地质与地球化学分析技术与国际先进技术的同步发展，促进形成创新性与实用性相结合的地质与地球化学分析发展新构架，促进青年地质分析科学家们的迅速成长。

进入21世纪，地质与地球化学分析所面临的挑战是空前的。我们既要面对从大陆板块到宇宙空间等宏观尺度的地学研究发展，又要面对获取微米、纳米甚至原子级别微观信息的挑战；既要进行传统岩石矿物分析，又要开展生态、环境等不同介质、不同对象下的元素形态、有机组分等分析方法研究。这些完全不同于传统地质分析，没有现成的技术可供参照，没有成熟的方法可以借鉴。所有超越目前技术极限的挑战，都决定了我们未来技术进步的发展方向。挑战是空前的，机遇也是前所未有的。机遇与挑战共存，是我们这个时代的特征，也是我们身在其中的各位科技人员有所创造、有所作为的动力所在。

—常规固体岩石矿物分析和地球化学样品分析是我们目前的主体，其重要性和必要性毋庸置疑。而对来自于地球深部的气体、液体组分的准确分析，在国内开展得还较少；对宇宙天体组分的探寻也还缺乏可靠的分析技术的有效支撑。当我们面对世界先进科学理念的提出，面临当今地学前沿的飞速发展，我们是否会问，分析技术发展的方向有否错位，并制约了相关学科的进步？新技术的进步在促进地学研究向更微观方向发展方面是否存在极限？我们是否需要重新设计、构建技术发展路径，以满足日益相互依存的科技发展？要回答这些问题，都需要我们了解当前地质与地球化学分析的现状，认清当前技术的难点和局限，以期找到有效的技术解决途径。

在《现代地质与地球化学分析研究进展》一书中,既有对传统分析技术与方法发展历史的追溯,也有对多种分析技术和方法的比较,更多则聚焦于现代分析技术与地学研究发展方向的有机结合与连接,以期建起一座沟通、交流并促进相互发展的科技桥梁。

作为金属矿石和矿物的重要组成部分,稀土、稀有和分散元素及其矿物,是我国目前紧迫矿产资源之一。开展稀土元素和稀有分散元素的分析技术与方法的研究,无疑可为三稀资源的勘探开发和综合利用提供扎实的基础支持。因此,我们将金属矿石和矿物分析,特别是稀土、稀有和分散元素分析,放在了本书的第1章。同时,非金属矿作为矿物分析测试中的另一大类对象,本书设单独一章(第2章),对其实验测试技术,特别是对当前几种重要的非金属矿的实验分析技术与方法,进行了介绍。

岩石矿物分析,不仅仅只是传统意义上的元素化学成分分析,其矿物物相和元素赋存状态分析,是目前我国和国际上地质分析领域的热点,也是难点,极具挑战性。曾经一段时期,矿物物相分析技术被边缘化。但随着地学研究的深入,矿物结构与元素赋存状态的重要性日益显现。在此同时,现代分析技术的发展也为获得更准确、更全面、更微观的矿物结构与元素赋存状态信息提供了强有力的技术支撑手段,作用日趋重要。因此在本书中,我们单独用一章,结合11种特定矿物,对电子探针显微分析、激光拉曼光谱、扫描电子显微镜分析技术、X射线衍射分析、红外光谱等实验测试技术及研究进展进行了详实介绍。读过之后,深感本章作者们的勤勉和见地深刻,建议大家一读。

微区原位分析技术,无疑是过去十年发展最迅速、最具创新性和挑战性,并得到迅速推广应用的一项新兴分析技术。微区分析包含了两个独立的分支学科,激光剥蚀电感耦合等离子体质谱和微区X射线光谱。记得十年前,在笔者参加国际光谱会议的时候,微区X射线光谱技术还处于前期探索阶段。但当前已获得广泛实际应用。激光剥蚀电感耦合等离子体质谱及各种质谱分析技术,目前在地质分析领域已占据百分之九十以上的分量。要想从事具有国际领先水平的地学研究并发表高水平的地质分析论文,没有微区分析的技术应用和实验数据,几乎是不可能的。从某种意义上讲,微区分析技术代表了地质分析的未来。本书第4章阐述了地质与地球化学分析中微区实验测试技术的研究进展,涵盖岩石矿物分析、环境与生态应用等。相信未来一段时间,微区分析技术的发展仍将是我们的焦点、热点和难点。

现场分析对于地学研究和地质找矿,具有极其重要的实际应用价值。但瓶颈是什么?推广应用的难点在哪里?这些不仅需要地质分析人员加大力量投入来解决具体的技术问题,更需要广大的地质工作者思考和面对,共同寻找解决问题的途径。在本书的现场分析一章中,我们从分析技术方面,介绍了一些应用实例,以便于该项技术在更大范围内获得更好的实际应用效果,满足地质找矿工作的实际需求。

油气资源是地质与地球化学分析中一项非常规检测对象。随着油气勘探,特别是非常规油气资源勘探的增多,分析技术正面临全新测试对象的挑战。与常规岩石矿物分析不同,非常规油气分析,尤其是页岩气分析,缺少仪器设备,缺乏成熟技术、方法和相

关标准,也缺乏成规模、有技术的实验室队伍。一切都要从摸索中起步,从实战中积累经验。本章作者们,广泛查阅了相关文献资料,仔细分析了目前的技术现状,为我们提供了可供参考的技术与方法。同时,作为地质分析中的一个重要环节,海洋实验测试技术也放入本章推出。

环境毒物和有机污染物分析已超出了传统地质分析的范畴。随着生态与环境的日益恶化,环境毒物及有机污染物已通过水、土壤、植物和动物等直接影响了人类健康,因此生态环境质量逐渐为人们所重视。毒性元素和有机污染物在地下水和农田土壤中的广泛存在,迫使我们需大力开展毒性元素与环境有机污染物分析技术的开发与应用。在有机地球化学实验测试技术一章中(第7章),重点对环境有机污染物分析技术和方法的研究进展进行了介绍。在第8章,对生物地球化学分析、全球气候变化等领域中的分析技术研究进展也进行了相应介绍。

标准物质在地质分析中的地位十分重要。对分析技术,特别是对于地质和地球化学分析而言,没有适宜和足够的标准物质,要想获得准确、可靠的分析数据是不可能的。在本书第9章,对目前我国标准物质的研制情况作了概要介绍,供大家参考。

深感遗憾的是,实验室信息管理系统及相关数据处理与质量控制内容未来得及赶上本书的出版。

本书共9章,85万字,撰稿作者逾百人,历时3年。各章节主要执笔人均在相应章节注明。本书的编写和出版是在中国地质调查局和中国地质大调查专项“矿产、海洋与油气资源调查中的现代测试技术体系研究”和“地质实验测试技术研发示范与应用”的支持下完成的。在此代表本书编委会,对于大家的热情支持和付出表示衷心的感谢。本书撰写范围内容广泛,涉及人员多,出版时间仓促,难免存在诸多疏漏,敬请读者批评指正。

方法与技术的进步,不仅基于技术本身的发展,还基于相关学科的前进步伐。面向未来,构想蓝图,让每一位科学家们都有机会充分发挥自己的天赋和潜能,和全世界共同分享技术进步的果实,用新思想、新知识、新技术、新方法,推动我国地质与地球化学分析技术向前发展。

罗立强 吴晓军  
2014年11月23日  
于北京

# 目 录

## 序

|                              |      |
|------------------------------|------|
| 第1章 金属矿石矿物多元素分析技术进展 .....    | (1)  |
| 1.1 稀有分散元素分析 .....           | (2)  |
| 1.1.1 样品分解方法 .....           | (3)  |
| 1.1.2 分离富集方法 .....           | (3)  |
| 1.1.3 常规检测技术 .....           | (5)  |
| 1.1.4 现代光谱分析技术 .....         | (6)  |
| 1.1.5 分析方法的优势与不足 .....       | (7)  |
| 1.1.6 展望 .....               | (8)  |
| 1.2 铌钽矿石分析 .....             | (11) |
| 1.2.1 重量法 .....              | (11) |
| 1.2.2 光度法 .....              | (12) |
| 1.2.3 X射线荧光光谱法 .....         | (12) |
| 1.2.4 电感耦合等离子体发射光谱/质谱法 ..... | (12) |
| 1.2.5 小结 .....               | (14) |
| 1.3 稀土元素矿石矿物分析 .....         | (16) |
| 1.3.1 化学分析方法 .....           | (16) |
| 1.3.2 现代光谱分析技术 .....         | (17) |
| 1.3.3 小结 .....               | (19) |
| 1.4 铝土矿分析 .....              | (21) |
| 1.4.1 样品前处理方法 .....          | (21) |
| 1.4.2 铝土矿分析技术 .....          | (22) |
| 1.4.3 存在问题和发展方向 .....        | (23) |
| 1.5 银铅矿中多金属组分分析 .....        | (25) |
| 1.5.1 铅的分析方法 .....           | (25) |
| 1.5.2 伴生元素镓铟铊的分析方法 .....     | (26) |
| 1.5.3 存在问题和发展方向 .....        | (27) |
| 1.6 镍矿石分析 .....              | (30) |
| 1.6.1 化学分析方法 .....           | (30) |
| 1.6.2 现代光谱分析技术 .....         | (30) |
| 1.6.3 存在问题和发展方向 .....        | (32) |
| 1.7 硫化铜矿石矿物分析 .....          | (34) |
| 1.7.1 X射线荧光光谱法 .....         | (34) |
| 1.7.2 电感耦合等离子体发射光谱等方法 .....  | (35) |
| 1.7.3 存在问题和发展方向 .....        | (35) |

|                             |      |
|-----------------------------|------|
| 第2章 非金属矿实验测试技术进展 .....      | (38) |
| 2.1 凹凸棒石分析 .....            | (39) |
| 2.1.1 凹凸棒石基本特性 .....        | (39) |
| 2.1.2 凹凸棒石鉴定及物性物相分析 .....   | (40) |
| 2.1.3 凹凸棒石化学分析 .....        | (43) |
| 2.1.4 凹凸棒石X射线荧光光谱分析 .....   | (44) |
| 2.1.5 展望 .....              | (44) |
| 2.2 芒硝分析 .....              | (45) |
| 2.2.1 芒硝矿床与矿物特性及分析需求 .....  | (45) |
| 2.2.2 芒硝分析方法应用现状及进展 .....   | (46) |
| 2.2.3 存在问题和发展方向 .....       | (47) |
| 2.3 磷矿石分析 .....             | (49) |
| 2.3.1 磷矿石化学分析方法 .....       | (49) |
| 2.3.2 磷矿石现代光谱分析技术 .....     | (50) |
| 2.3.3 磷矿石标准物质 .....         | (50) |
| 2.3.4 存在问题和发展方向 .....       | (50) |
| 2.4 重晶石分析 .....             | (53) |
| 2.4.1 重晶石经典分析方法 .....       | (53) |
| 2.4.2 重晶石现代光谱分析技术 .....     | (53) |
| 2.4.3 存在问题和发展方向 .....       | (54) |
| 2.5 滑石中有害组分分析 .....         | (55) |
| 2.5.1 滑石中有害组分分析及标准 .....    | (55) |
| 2.5.2 滑石中有害组分分析技术研究进展 ..... | (56) |
| 2.5.3 存在问题和发展方向 .....       | (57) |
| 第3章 矿物物相分析技术进展 .....        | (59) |
| 3.1 磷灰石物相分析技术 .....         | (60) |
| 3.1.1 磷灰石显微镜分析 .....        | (60) |
| 3.1.2 磷灰石X射线衍射分析 .....      | (61) |
| 3.1.3 磷灰石电子探针分析 .....       | (62) |
| 3.1.4 磷灰石扫描电子显微镜分析 .....    | (62) |
| 3.1.5 磷灰石拉曼光谱分析 .....       | (63) |
| 3.1.6 磷灰石红外光谱分析 .....       | (65) |
| 3.1.7 磷灰石核磁共振分析 .....       | (65) |
| 3.1.8 存在问题和发展方向 .....       | (65) |
| 3.2 碳酸盐矿物物相分析技术 .....       | (68) |
| 3.2.1 碳酸盐矿物显微镜分析 .....      | (68) |
| 3.2.2 碳酸盐矿物X射线衍射分析 .....    | (69) |
| 3.2.3 碳酸盐矿物电子探针分析 .....     | (70) |
| 3.2.4 碳酸盐矿物扫描电子显微镜分析 .....  | (72) |
| 3.2.5 碳酸盐矿物激光拉曼光谱分析 .....   | (73) |
| 3.2.6 碳酸盐矿物化学物相分析 .....     | (74) |

|                                  |       |
|----------------------------------|-------|
| 3.2.7 存在问题和发展方向 .....            | (74)  |
| 3.3 高磷铁矿石物相分析技术 .....            | (77)  |
| 3.3.1 高磷铁矿石偏光显微镜分析 .....         | (77)  |
| 3.3.2 高磷铁矿石电子探针分析 .....          | (78)  |
| 3.3.3 高磷铁矿石扫描电子显微镜分析 .....       | (78)  |
| 3.3.4 高磷铁矿石 X 射线粉晶衍射分析 .....     | (79)  |
| 3.3.5 存在问题和发展方向 .....            | (79)  |
| 3.4 萤石物相分析技术 .....               | (83)  |
| 3.4.1 萤石激光拉曼光谱分析 .....           | (83)  |
| 3.4.2 萤石 X 射线粉晶衍射分析 .....        | (84)  |
| 3.4.3 萤石固态核磁共振和 X 射线粉晶衍射分析 ..... | (84)  |
| 3.4.4 萤石同步辐射 X 射线荧光微分析 .....     | (85)  |
| 3.4.5 萤石阴极射线发光光谱分析 .....         | (85)  |
| 3.4.6 萤石热释光分析 .....              | (86)  |
| 3.4.7 萤石热发光分析 .....              | (87)  |
| 3.4.8 展望 .....                   | (87)  |
| 3.5 硫铁矿物相分析技术 .....              | (89)  |
| 3.5.1 硫铁矿显微镜分析 .....             | (89)  |
| 3.5.2 硫铁矿扫描电子显微镜分析 .....         | (89)  |
| 3.5.3 硫铁矿电子探针分析 .....            | (93)  |
| 3.5.4 硫铁矿 X 射线衍射分析 .....         | (93)  |
| 3.5.5 小结 .....                   | (94)  |
| 3.6 耐火黏土矿物物相分析技术 .....           | (95)  |
| 3.6.1 耐火黏土矿物组成与特性 .....          | (95)  |
| 3.6.2 耐火黏土矿物物相分析技术与进展 .....      | (96)  |
| 3.6.3 存在问题和发展方向 .....            | (99)  |
| 3.7 硼矿石物相分析技术 .....              | (100) |
| 3.7.1 硼矿石 X 射线衍射分析 .....         | (100) |
| 3.7.2 硼矿石红外光谱分析 .....            | (101) |
| 3.7.3 硼矿石激光拉曼光谱分析 .....          | (102) |
| 3.7.4 硼矿石显微镜分析 .....             | (104) |
| 3.7.5 硼矿石电子探针分析 .....            | (105) |
| 3.7.6 硼矿石物相分析的应用 .....           | (106) |
| 3.7.7 存在问题和发展方向 .....            | (106) |
| 3.8 滑石物相分析技术 .....               | (108) |
| 3.8.1 滑石 X 射线衍射分析 .....          | (108) |
| 3.8.2 滑石傅里叶变换红外光谱分析 .....        | (109) |
| 3.8.3 滑石热分析 .....                | (109) |
| 3.8.4 滑石偏光显微镜分析 .....            | (110) |
| 3.8.5 滑石扫描电子显微镜分析 .....          | (110) |
| 3.8.6 滑石激光粒度分析 .....             | (111) |

|                                         |              |
|-----------------------------------------|--------------|
| 3.8.7 存在问题和发展方向 .....                   | (111)        |
| 3.9 石棉物相分析技术 .....                      | (113)        |
| 3.9.1 石棉 X 射线衍射分析 .....                 | (113)        |
| 3.9.2 石棉傅里叶变换红外光谱分析 .....               | (114)        |
| 3.9.3 石棉偏光显微镜分析 .....                   | (115)        |
| 3.9.4 石棉扫描电子显微镜分析 .....                 | (116)        |
| 3.9.5 石棉热分析 .....                       | (116)        |
| 3.9.6 石棉化学分析方法 .....                    | (117)        |
| 3.9.7 存在问题和发展方向 .....                   | (117)        |
| 3.10 高岭石和蒙脱石物相分析技术 .....                | (119)        |
| 3.10.1 高岭石和蒙脱石样品制备及前处理技术 .....          | (119)        |
| 3.10.2 高岭石和蒙脱石物相分析技术 .....              | (119)        |
| 3.10.3 展望 .....                         | (123)        |
| 3.11 铜镍硫化物矿床中铂族元素赋存状态分析技术 .....         | (126)        |
| 3.11.1 铂族元素扫描电子显微镜分析 .....              | (126)        |
| 3.11.2 铂族元素电子探针分析 .....                 | (127)        |
| 3.11.3 铂族元素电感耦合等离子体质谱分析 .....           | (127)        |
| 3.11.4 铂族元素中子活化分析 .....                 | (128)        |
| 3.11.5 铂族元素其他分析技术 .....                 | (128)        |
| 3.11.6 存在问题和发展方向 .....                  | (128)        |
| <b>第4章 微区分析技术进展 .....</b>               | <b>(130)</b> |
| 4.1 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱矿物微区元素分析技术 .....      | (131)        |
| 4.1.1 矿物原位微区分析技术特性与比较 .....             | (131)        |
| 4.1.2 矿物元素激光剥蚀电感耦合等离子体质谱分析技术 .....      | (132)        |
| 4.1.3 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱标准物质研制 .....        | (133)        |
| 4.1.4 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱定量校准技术 .....        | (136)        |
| 4.1.5 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱分析基体效应 .....        | (138)        |
| 4.1.6 展望 .....                          | (139)        |
| 4.2 矿物包裹体激光剥蚀电感耦合等离子体质谱原位分析技术 .....     | (146)        |
| 4.2.1 熔体包裹体分析技术 .....                   | (146)        |
| 4.2.2 单个流体包裹体分析技术 .....                 | (152)        |
| 4.3 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱微区同位素分析技术 .....       | (161)        |
| 4.3.1 典型含铀副矿物微区铀-铅同位素定年 .....           | (161)        |
| 4.3.2 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱高精度同位素比值分析 .....    | (169)        |
| 4.3.3 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱矿物微区同位素分析标准物质 ..... | (173)        |
| 4.3.4 存在问题和发展方向 .....                   | (177)        |
| 4.4 地质样品 X 射线微区分析技术 .....               | (185)        |
| 4.4.1 微区 X 射线荧光分析技术 .....               | (185)        |
| 4.4.2 同步辐射 X 射线吸收精细结构形态分析技术 .....       | (187)        |
| <b>第5章 现场分析技术进展 .....</b>               | <b>(194)</b> |
| 5.1 科学钻探现场分析技术 .....                    | (195)        |

|       |                                     |       |
|-------|-------------------------------------|-------|
| 5.1.1 | 随钻实时分析及方法 .....                     | (195) |
| 5.1.2 | 科学钻探中的随钻实时分析技术现状 .....              | (195) |
| 5.1.3 | 随钻实时分析研究进展 .....                    | (198) |
| 5.1.4 | 随钻实时分析存在的问题 .....                   | (198) |
| 5.1.5 | 随钻实时分析展望 .....                      | (199) |
| 5.2   | 野外现场 X 射线荧光和简易化学分析技术 .....          | (202) |
| 5.2.1 | 野外现场分析 .....                        | (202) |
| 5.2.2 | 便携式 X 射线荧光光谱多元素快速分析技术及应用 .....      | (202) |
| 5.2.3 | 野外简易化学分析法 .....                     | (210) |
| 5.2.4 | 野外现场分析中存在的问题 .....                  | (212) |
| 5.3   | 野外现场 <sup>210</sup> Po 分析技术 .....   | (218) |
| 5.3.1 | <sup>210</sup> Po 分析技术的应用领域 .....   | (218) |
| 5.3.2 | <sup>210</sup> Po 分析技术野外应用的选择 ..... | (218) |
| 5.3.3 | 野外现场 <sup>210</sup> Po 分析技术 .....   | (218) |
| 5.3.4 | 存在问题和发展方向 .....                     | (222) |
| 第 6 章 | 油气与海洋实验分析技术进展 .....                 | (224) |
| 6.1   | 页岩气分析测试技术 .....                     | (225) |
| 6.1.1 | 页岩气勘探开发技术研究现状 .....                 | (226) |
| 6.1.2 | 页岩气储层评价技术 .....                     | (226) |
| 6.1.3 | 存在问题和发展方向 .....                     | (229) |
| 6.2   | 油气资源地质勘查现代分析技术 .....                | (231) |
| 6.2.1 | 油气资源评价分析技术研究和应用现状 .....             | (231) |
| 6.2.2 | 油藏地球化学分析技术研究和应用现状 .....             | (238) |
| 6.2.3 | 油气地球化学勘探分析技术研究和应用现状 .....           | (240) |
| 6.2.4 | 油气资源地质勘查分析技术展望 .....                | (243) |
| 6.3   | 天然气水合物气体组成分析技术 .....                | (250) |
| 6.3.1 | 天然气水合物样品保存技术 .....                  | (250) |
| 6.3.2 | 天然气水合物气体分解与收集技术 .....               | (251) |
| 6.3.3 | 天然气水合物气体组成仪器分析技术 .....              | (254) |
| 6.3.4 | 天然气水合物气体组成分析数据处理技术 .....            | (254) |
| 6.3.5 | 天然气水合物模拟实验中色谱在线分析技术 .....           | (255) |
| 6.3.6 | 天然气水合物分析技术发展方向 .....                | (255) |
| 6.4   | 海洋沉积物生物标志物分析技术 .....                | (258) |
| 6.4.1 | 海洋沉积物生物标志物分析技术研究现状 .....            | (258) |
| 6.4.2 | 海洋沉积物生物标志物在油气勘探中的应用 .....           | (262) |
| 6.4.3 | 海洋沉积物生物标志物分析技术展望 .....              | (262) |
| 6.5   | 海洋沉积物孔隙水分析技术 .....                  | (265) |
| 6.5.1 | 海洋沉积物孔隙水分析在海洋地质调查中的应用 .....         | (265) |
| 6.5.2 | 海洋沉积物孔隙水分析技术研究现状 .....              | (266) |
| 6.5.3 | 展望 .....                            | (267) |

|                                     |       |
|-------------------------------------|-------|
| 第7章 有机地球化学实验测试技术进展 .....            | (270) |
| 7.1 环境有机污染样品采集及现场前处理技术 .....        | (271) |
| 7.1.1 环境有机污染样品采集技术 .....            | (271) |
| 7.1.2 环境有机污染样品现场前处理技术 .....         | (273) |
| 7.1.3 环境有机污染样品采集技术发展趋势 .....        | (275) |
| 7.2 液相微萃取在有机地球化学分析中的应用 .....        | (277) |
| 7.2.1 液相微萃取模式发展历程 .....             | (277) |
| 7.2.2 液相微萃取技术应用进展 .....             | (278) |
| 7.2.3 小结 .....                      | (280) |
| 7.3 固相微萃取在有机地球化学分析中的应用 .....        | (283) |
| 7.3.1 固相微萃取技术 .....                 | (283) |
| 7.3.2 固相微萃取技术发展历程 .....             | (284) |
| 7.3.3 固相微萃取装置 .....                 | (286) |
| 7.3.4 固相微萃取技术应用进展 .....             | (291) |
| 7.3.5 展望 .....                      | (292) |
| 7.4 环境介质中有机污染物分析技术 .....            | (296) |
| 7.4.1 环境介质中有机污染物提取技术 .....          | (296) |
| 7.4.2 环境介质中有机污染物净化技术 .....          | (300) |
| 7.4.3 环境介质中有机污染物检测技术 .....          | (303) |
| 7.4.4 展望 .....                      | (305) |
| 7.5 环境介质中有机污染物气相色谱负化学电离质谱分析技术 ..... | (308) |
| 7.5.1 负化学电离技术 .....                 | (308) |
| 7.5.2 负化学电离质谱在有机污染物残留分析中的应用 .....   | (308) |
| 7.5.3 负化学电离技术在有机污染物断裂机理研究中的应用 ..... | (311) |
| 7.5.4 存在问题和发展方向 .....               | (311) |
| 7.6 环境介质中典型持久性有机污染物分布特征及源解析技术 ..... | (313) |
| 7.6.1 多环芳烃在环境介质中的分布特征 .....         | (313) |
| 7.6.2 有机氯农药在环境介质中的分布特征 .....        | (315) |
| 7.6.3 多氯联苯在环境介质中的分布特征 .....         | (316) |
| 7.6.4 典型持久性有机污染物源解析研究进展 .....       | (317) |
| 7.6.5 小结 .....                      | (319) |
| 第8章 生物地球化学分析与全球气候变化 .....           | (323) |
| 8.1 植物样品中无机元素分析的前处理方法和分析技术 .....    | (324) |
| 8.1.1 植物样品中无机元素分析的前处理方法 .....       | (324) |
| 8.1.2 植物样品中无机元素的分析技术 .....          | (328) |
| 8.1.3 展望 .....                      | (332) |
| 8.2 环境样品中铬砷硒形态分析技术 .....            | (336) |
| 8.2.1 环境样品中铬形态分析技术 .....            | (336) |
| 8.2.2 生物样品中砷形态分析技术 .....            | (349) |
| 8.2.3 生物和地质样品中硒形态分析技术 .....         | (361) |

|                                         |       |
|-----------------------------------------|-------|
| 8.3 环境中纳米颗粒-重金属分析技术与环境共行为过程研究 .....     | (369) |
| 8.3.1 纳米颗粒-重金属环境共行为研究 .....             | (369) |
| 8.3.2 纳米颗粒-矿物元素环境共行为研究主要原理与依据 .....     | (370) |
| 8.3.3 纳米颗粒-重金属环境共行为研究技术 .....           | (372) |
| 8.3.4 纳米颗粒-重金属环境共行为研究进展 .....           | (377) |
| 8.3.5 纳米颗粒-重金属共行为研究难点与展望 .....          | (378) |
| 8.4 土壤有机质吸附多环芳烃表征技术 .....               | (382) |
| 8.4.1 吸附质构建技术 .....                     | (382) |
| 8.4.2 批量吸附实验模型表征技术 .....                | (383) |
| 8.4.3 土壤吸附多环芳烃的影响因素 .....               | (386) |
| 8.4.4 土壤有机质吸附多环芳烃表征技术的局限性和发展趋势 .....    | (388) |
| 8.5 全球气候变化研究中两类重要指标分析 .....             | (393) |
| 8.5.1 碳酸盐含量及其碳氧同位素分析 .....              | (393) |
| 8.5.2 酸化方法对环境样品中有机碳氮含量及同位素比值分析的影响 ..... | (397) |
| 8.6 全球气候变化有机质的存在特性与分析技术 .....           | (405) |
| 8.6.1 全球气候变化研究中的生物标志物 .....             | (405) |
| 8.6.2 地质样品中正构烷烃和脂肪酸的研究方法 .....          | (407) |
| 8.6.3 生物标志物在全球气候变化研究中的局限性和发展趋势 .....    | (410) |
| <b>第9章 地球化学标准物质</b> .....               | (413) |
| 9.1 我国地球化学标准物质现状 .....                  | (414) |
| 9.1.1 我国地球化学标准物质种类 .....                | (414) |
| 9.1.2 我国地球化学标准物质特点 .....                | (416) |
| 9.1.3 我国地球化学标准物质存在问题 .....              | (416) |
| 9.2 我国地球化学标准物质研制方法 .....                | (418) |
| 9.2.1 标准物质候选物的选采与制备 .....               | (418) |
| 9.2.2 标准物质的均匀性与稳定性检验 .....              | (418) |
| 9.2.3 标准物质特性量的测试 .....                  | (419) |
| 9.2.4 数据统计处理及标准值的确定 .....               | (419) |
| 9.2.5 不确定度的估算 .....                     | (420) |
| 9.2.6 溯源性 .....                         | (420) |
| 9.3 地球化学标准物质应用 .....                    | (421) |
| 9.3.1 地球化学标准物质主要用途 .....                | (421) |
| 9.3.2 地球化学标准物质应用情况 .....                | (422) |
| 9.3.3 地球化学标准物质正确使用 .....                | (422) |
| 9.4 展望 .....                            | (423) |

# 第1章 金属矿石矿物多元素分析技术进展

随着科技的进步尤其是计算机技术的发展,岩石矿物测试技术从经过化学手段分离后采用重量法、容量法、比色法测定等经典化学分析方法,或是采用原子吸收光谱仪、火焰光度计、极谱仪等单元素分析仪器进行逐个元素的测定,向以电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)以及X射线荧光光谱仪(XRF)等现代化分析仪器为主的多元素同时测定技术方向发展,样品测试的分析效率、精密度、准确度、检出限等技术指标得到了极大的改善,样品测试的成本大幅度降低。不仅如此,地球科学的深入研究对岩石矿物测试技术的进一步提升起了极大的促进作用,岩矿测试已从单纯的元素分析向元素的赋存状态分析发展,从样品的总量分析向微区分析发展,从室内的实验室分析向野外现场分析发展,高效、简洁、绿色是岩矿测试技术的发展方向。

就目前地质样品的元素分析而言,ICP-AES、ICP-MS、XRF三大仪器在我国地质行业实验室使用较为普遍,但多用于岩石、土壤、水系沉积物等基体相对简单的勘查地球化学样品的多元素分析,在矿石矿物类样品中使用仍然较少,其主要原因在于样品基体的复杂性产生的元素分析谱线及同位素选择、干扰校正与扣除的复杂性与多样性,造成了分析方法相对滞后。

矿石矿物样品的多元素分析测试是支撑找矿突破战略行动乃至国家地质工作不可或缺的重要技术手段之一,正因为如此,中国地质调查局组织力量开展了典型矿石矿物的实验测试技术研究,目的在于系统研究建立矿石矿物样品多元素同时测试的现代仪器分析方法。本章即介绍金属矿石矿物样品多元素分析技术的新进展,包括稀有分散元素、铌钽矿石、稀土矿石、铝土矿、银铅矿、镍矿石、硫化铜矿石矿物共7节。

1.1 稀有分散元素分析

稀有分散元素又称稀散元素、分散元素，一般是指在自然界中含量稀少或分布稀疏以及研究和应用相对较少的一些元素<sup>[1-2]</sup>。分散元素的概念最早由维尔纳茨 1919 年引入地球化学领域，并于 1930 年在他的元素地球化学分类中与其他各组元素（如惰性气体、贵金属等）并列起来<sup>[2]</sup>。镓、铟、铊、锗、硒和碲均属于稀有分散元素，这些元素在地壳中的含量非常低，其地球化学特征普遍具有亲石性和亲硫性。亲石性决定了稀有分散元素与岩石结合的广泛性，绝大部分以杂质状态分散伴生在有色金属、煤及铁矿中。亲硫性决定了稀有分散元素在金属硫化矿物中也有富集。锗主要赋存于铅锌矿、铜矿和煤矿中；镓主要伴生在铝土矿床；铟集中分布于铅锌矿床和铜多金属矿床；铊富集在铅锌矿床；碲主要伴生在多金属硫化物矿床、铜矿床和铜镍矿床；硒分布则较分散，许多矿床都伴生有硒元素。在我国贵州、四川、湖北、云南等省也陆续发现铊、锗、铟、碲、硒形成的独立矿床。

稀有分散元素与各类金属矿的赋存关系，使其成为地质找矿、岩石成因及地学研究的重要指示元素。另一方面，这些元素在电子工业、低熔合金、冶金工业、化学工业、能源工业、航空航天工业、玻璃工业、光通信和医药等领域都具有广泛的应用，是当代高新技术的支撑材料。正是由于分散元素的地质意义及其本身的用途使得稀有分散元素的分析方法研究越来越受到人们的关注。

稀有分散元素在广义上属于同一类元素，但实际上各元素的物理化学性质并不尽相同。表 1.1 列出了稀有分散元素的物理化学性质<sup>[1-2]</sup>。

表 1.1 稀有分散元素物理化学性质

| 元素 | 物理性质                                                                              | 化学性质                                                                      |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| Ga | 银白色的软金属，在人体温度下（37.5℃）能熔化成液体。熔点 29.78℃，沸点 2403℃                                    | 因表面覆有一层薄的氧化膜，常温下在空气中稳定，即使红热时也不会被空气所氧化，任何单一的无机酸都只能缓慢地溶解金属镓                 |
| In | 一种很软的、带蓝色色调的银白色金属光泽的金属，熔点 156.60℃                                                 | 化学性质与铁相似，常温下不被空气或硫氧化，加热到超过熔点时可迅速与氧和硫化合                                    |
| Tl | 柔软的银白色金属，其氧化物特别是 Tl <sub>2</sub> O 和 Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 的挥发性强，熔点 304℃ | 常温下能与氧缓慢作用，在潮湿空气中易被氧化，易溶于硝酸，不溶于碱                                          |
| Ge | 粉末状为暗蓝色，结晶状为灰白色，是一种脆类金属，熔点 938.3℃                                                 | 性质比较稳定，在空气中不被氧化，与水、盐酸、稀硫酸也不反应，在硝酸中缓慢溶解，可溶于王水                              |
| Se | 一种典型的半导体，性脆，性质与硫相似，但金属性比硫强，熔点 221℃                                                | 常温下不与氧作用，在空气中加热会着火燃烧生成 SeO <sub>2</sub> ，一定温度下可与水发生反应                     |
| Te | 有两种同素异形体。一种为结晶形，具有银白色金属光泽；另一种为无定形，为黑色粉末，熔点 449.65℃                                | 化学性质与 Se 相似，在空气或氧中燃烧生成 TeO <sub>2</sub> ，发出蓝色火焰，易和卤素剧烈反应生成卤化物，在高温下不与氢发生作用 |

20 世纪 80~90 年代关于稀有分散元素分析方法的研究发展快速，之后相对减少，随着各种大型仪器和分析技术的发展，近 5 年来相关研究工作更加丰富，有关镓<sup>[3-4]</sup>、铟<sup>[5-7]</sup>、铊<sup>[8]</sup>、锗<sup>[9-10]</sup>、硒<sup>[11]</sup>、碲<sup>[12]</sup>的综述文章均有报道。早期主要是采用沉淀法、溶剂萃取法、离子交换法、巯基棉分离

本节编写人：程秀花（中国地质调查局西安地质调查中心）  
黎卫亮（中国地质调查局西安地质调查中心）  
张明祖（中国地质调查局西安地质调查中心）  
陈陆洋（中国地质调查局西安地质调查中心）  
王 鹏（中国地质调查局西安地质调查中心）

法、液膜提取以及氢化物发生等方法对样品分离富集。针对不同含量的分散元素采用容量法、分光光度法、电化学法、原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、ICP-AES、ICP-MS 等技术进行测定。

### 1.1.1 样品分解方法

Ga、In 和 Tl 的测定常采用混合酸溶解样品<sup>[13]</sup>。称取定量样品于聚四氟乙烯烧杯中，依次加入硝酸、氢氟酸、高氯酸，在电热板上加热至冒白烟，二次复溶后，趁热用王水浸提。Ge 溶解时加入硫酸代替高氯酸分解样品<sup>[14]</sup>。

Se 的测定大多采用王水酸溶解样品<sup>[15]</sup>。

Te 的测定采用焙烧富集分离<sup>[16]</sup>。样品首先与活性炭混合均匀，氧化镁与碳酸钠作捕集剂，在 750℃ 温度下焙烧，然后用水提取，Te 进入溶液与大多数共存元素分离。

对于难分解的试样，可采用强碱性熔剂和氧化性碱熔剂（氢氧化钠、过氧化钠、碳酸钠）分解。煤样和含有机物、硫化物较高的试样，可先在 500℃ 灼烧成灰或氧化除硫后再加熔剂进行熔融分解。为防止试样中可能含有氯化物引起分散元素部分挥发损失，灼烧时可加覆一薄层碱熔剂。

近年来随着大型检测仪器的的发展，与之相适应的样品分解方法也有了一些变化，多采用封闭溶样罐对样品进行长时间处理或采用微波消解。

各种敞口酸溶方法操作虽然简单，但是用酸量比较大，试剂空白高；碱熔法分解样品较为彻底，但处理过程中引入了试剂空白，并且样品含盐量较大给后续检测带来麻烦。焙烧法的主要优点在于称样量相对较大，分解原理简单，但是寻找有效捕集剂是关键。封闭溶样和微波消解样品，试剂用量少，空白较低，并且试剂可回流，样品溶解充分，但缺点是样品取样量少。

### 1.1.2 分离富集方法

由于稀有分散元素在地壳中含量很低，给分析检测带来很大难度，因此一般要分离富集后再进行测定。常见的分离富集方法有：有机溶剂萃取法、离子交换与吸附法、沉淀分离法、液膜分离法以及氢化物发生法等。

富集痕量镓并与伴生元素分离，常用的方法是溶剂萃取<sup>[17]</sup>。萃取剂大多以乙醚、苯-丙酮、苯-乙醚等有机溶剂为主，酯类如乙酸丁酯、乙酸乙酯和乙酸戊酯都是较好的萃取溶剂。萃取法的缺点是有机溶剂一般都具有毒性，易对环境造成污染。其他常用分离方法还有离子交换法、色谱法等。

钢的分离富集方法较多，主要有氯化挥发法<sup>[18]</sup>、沉淀与共沉淀法<sup>[19]</sup>、溶剂萃取法<sup>[20-24]</sup>、离子交换与吸附法<sup>[25-26]</sup>等。沉淀法是一种比较传统的方法，溶剂萃取法是钢分离富集的一种最主要的方法，但在实际应用中大量使用有机溶剂和萃取剂，易造成环境污染。离子交换与吸附法可以弥补溶剂萃取法的一些不足，但存在着选择性差等问题，新型树脂或吸附剂又存在着合成困难等问题，因而研究应用较少。

铊最常用的分离富集手段是萃取法。萃取剂大多采用三苯基甲醇<sup>[27]</sup>、硫代磷酸酯<sup>[28]</sup>、乙酸异戊酯<sup>[29]</sup>等有机溶剂。甲基异丁基甲酮在盐酸-氢溴酸介质中萃取  $Tl^{3+}$ <sup>[30]</sup>，检出限可达 0.043  $\mu g/L$ 。聚氨酯泡沫塑料吸附法是另一个比较常用的分离富集方法。熊昭春<sup>[31]</sup>提出，体系介质条件决定着泡塑吸附的选择性、效能与范围。孙晓玲等<sup>[32]</sup>在盐酸- $Fe^{3+}$ -过氧化氢介质中，用泡塑定量吸附铊，然后用去离子水作为解脱溶液在 100℃ 水溶液中保持 20 min，即可定量解脱，避免了有毒有害氧化剂对人体的影响。吴惠明等<sup>[33]</sup>提出用活性炭吸附富集分离，回收率可达 96%~99%。此外，在较高酸度下用 N,N-二仲乙酰胺（TBP N503）为流动载体，聚丁二烯为表面活性剂，磺化煤油为溶剂，硫脲-亚硫酸钠溶液为内相的液膜体系进行分离富集，亦可达到很好的效果<sup>[34]</sup>。

锗常用的分离与预富集的方法有蒸馏分离、共沉淀分离、萃取分离、电解分离、离子交换分离、浮选分离、单宁纤维素预富集和螯合树脂预富集及氢化物发生。

#### 1.1.2.1 蒸馏分离

锗以氯化物或溴化物形式从溶液中定量地蒸发（高于 86℃），也可在浓盐酸介质中以  $GeCl_4$  形式