

现代地质分析技术研究与应用

Research and Application of Modern Geoanalysis

罗立强 吴晓军 主编



科学出版社



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“实验测试支撑技术体系与创新性方法成果集成”项目资助

现代地质分析技术研究与应用

Research and Application of Modern Geoanalysis

罗立强 吴晓军 主编

科学出版社

内 容 简 介

本书系统报道我国近十年来在地质实验分析技术领域研究进展与应用成果,主要包括:激光剥蚀电感耦合等离子体质谱微区分析技术、共聚焦X射线荧光和近边吸收结构谱成分与元素形态分析技术、矿物物相与元素赋存状态分析技术、岩石矿物中的元素成分分析技术,以及现场分析、海洋样品分析、有机污染物分析等。可供从事地质分析与实验测试技术研究与应用、基础地质与矿物学研究、地球化学勘查、矿产综合利用与评价、生态与环境等相关领域的科研、教学及管理人员学习参考。

图书在版编目(CIP)数据

现代地质分析技术研究与应用 / 罗立强, 吴晓军主编. —北京: 科学出版社, 2017.8

ISBN 978-7-03-054172-7

I. ①现… II. ①罗… ②吴… III. ①地质学—研究 IV. ①P5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 199455 号

责任编辑: 闫 群 / 责任校对: 刘凤英

责任印制: 关山飞 / 封面设计: 张 放

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京科信印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017 年 8 月第 一 版 开本: 889×1194 1/16

2017 年 8 月第一次印刷 印张: 33

字数: 1 050 000

定价: 298.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

《现代地质分析技术研究与应用》

编辑委员会

主 编： 罗立强 吴晓军

副主编：（按姓氏笔画顺序排序）

刁少波	帅 琴	叶美芳	安树清	杜 谷	杨小丽
邹棣华	沈加林	沈亚婷	张 勤	陈道华	郑民奇
屈文俊	郝国杰	徐书荣	唐力君	唐南安	詹秀春

编 委：（按姓氏笔画顺序排序）

马生凤	马新荣	王 冠	王 娜	王志海	王海娇
付胜波	刘 琦	闫巧娟	许 虹	许俊玉	许雅雯
孙冬阳	杨 波	杨 颖	杨小莉	李 芳	李小莉
李志忠	李明礼	李艳广	肖 刚	何凯涛	汪寅夫
沈小明	宋淑玲	张 伟	张 泉	张学君	张媛媛
迟广成	林学辉	范晨子	罗 磊	周 燕	周宁超
郑凯清	胡古月	胡明月	胡继明	胡璟珂	赵令浩
赵怀颖	赵良成	赵慧博	秦绪文	袁红莉	袁继海
徐金沙	徐铁民	栾日坚	黄惠兰	程 江	程秀花
储彬彬	曾江萍	路国慧	谭 靖	樊兴涛	潘 静
潘忠习	魏灵巧				

序

2006 年, 为开展矿山生态环境与人类健康相关性调查和研究, 带着两个学生, 去了南方矿区。一晃十年, 当年一起与学生登高望远、击鼓迎新的情景还恍若昨日。

十年来, 我国地质分析科学理论与实践已发生了深刻的变化, 实验测试技术取得了显著进展。矿物微区分析、元素形态分析、原位活体分析等分析技术从初创到成熟应用, 走过了一条从无到有的不断探索、不断创新的发展之路; 矿物物相分析、元素赋存状态分析、复杂有机污染物分析等实验测试技术从繁复的化学和人工分离鉴定, 到现代实验仪器的综合分析和智能识别, 实现了从分析方法到技术途径的根本性改变; 矿物矿石多元素分析、地质现场分析在复杂样品分析和现场实时监测及快速测定方面, 也取得了显著进展。

十年来, 我国地质实验测试技术的人员素质和规模迅速提高和扩大, 年轻人才茁壮成长。这十年最值得欣慰的是, 在地质调查项目的支持下, 在我们这支队伍的相互帮衬和关注下, 一支年轻的地质分析科学家队伍已经形成。初创时期, 多数实验室经费缺乏、仪器稀少、实验技术人员流失, 一些大区实验室只有五、六人, 甚至二、三人。而现在, 已涌现出一批目标远大、能力强、有追求、敢作为的年轻人, 他们定是我国地质分析领域未来十年、二十年的支撑和栋梁。

十年来, 我国地质实验测试技术的进步已在国内外产生了重大影响。一批成果已在国内外代表性刊物上发表, 诸多学者受邀在全国性科学大会上做特邀学术报告, 相关实验测试技术和方法亦在国际地质大会、国际地球化学大会、国际光谱学大会等权威国际性学术会议上展出, 取得了为国际同行所认可的科学和技术进步, 并奠定了未来我国地质与地球化学分析研究与技术发展的坚实基础。

为系统总结十年来我国地质分析领域的研究成果, 呈现地质分析领域交叉、融合、发展的技术进步之征途, 展望地质分析的未来之发展, 我们编写了《现代地质分析技术研究与应用》一书, 既是对我们过去十年研究工作的总结, 也希望借此书为我们这个团队和我国地质分析工作者提供可资借鉴和参考的数据和信息。

本书共七章, 系统报道我国十年来地质实验分析技术在激光剥蚀电感耦合等离子体质谱微区分析技术、共聚焦 X 射线荧光和近边吸收谱成分与元素形态分析技术、矿物物相与元素赋存状态分析技术、岩石矿物中的元素成分分析技术, 以及现场分析、海洋样品分析、有机污染物分析等领域的研究进展与应用成果。

第 1 章报道激光剥蚀电感耦合等离子体质谱 (LA-ICP-MS) 分析技术的研究与应用。建立了无需内标的单外标与多外标基体归一校准法、多外标结合硫内标归一定量校准法、双气路校准法等新技术新方法, 并在硅酸盐、碳酸盐、硫化物矿物等多元素分析中成功应用; 建立了基于 LA-MC-ICP-MS 的斜锆石、锆石、磷灰石等副矿物 U-Pb 定年技术和硼同位素高精度分析技术, 及单个熔体包裹体分析技术; 在采用沉淀结合粉末压片法与镍钼试金法制备包含铂族元素在内的硫化物矿物分析标准物质方面, 突破了微区分析标准物质缺乏的瓶颈和制约, 成为国际上继美德之后拥有微区 LA-ICP-MS 标准物质研发能力的三个国家之一, 极大地提升了我国地质分析领域的国际影响力, 并为我国开展地质样品微区 LA-ICP-MS 定量分析奠定了坚实基础。

第 2 章报道同步辐射等微区分析技术在土壤矿物特性表征与转化过程中的机理与应用研究成果。获得了生物地球化学研究中样品微区和界面中的 Cu、Pb、Zn、As 等元素的分布和形态特征, 得到了矿区植物对重金属吸收、利用的特征及其影响因素, 在铅锌矿区土壤中的微小矿物颗粒的矿物转化和重金属

释放机理的研究方面取得重要进展;建立了典型矿区微生物、土壤酶、土壤 DNA 培养分离和提取方法,得到了矿区的特异抗性微生物、指示酶和 DNA,在土壤植物作用过程与机理、矿区污染和生物找矿研究领域取得了开拓性进展;通过实际采集铅锌矿及相关矿物,获得了相关矿物和无机分子的拉曼光谱谱图,借助化学计量学手段,研发了铅锌矿鉴定模块,具有良好的激光拉曼现场找矿快速分析应用前景。在元素微区分布和形态分析及生物地球化学研究方面,取得了国际公认的创新性研究进展。

第 3 章以矿物物相与元素赋存状态分析技术研究与应用为重点,将现代矿物分析与鉴定技术如电子探针、扫描电镜、激光拉曼、X 射线衍射、红外光谱等结合应用于锰银矿、碲金银矿、斑岩铜矿、黄铁矿、高磷铁矿,以及高岭石、蒙脱石、磷灰石、硼矿石等矿物的分析与鉴定,在探讨矿物成因和成矿条件、选冶和工业利用、矿产开发等方面,提供了不可或缺的实验测定数据,并为深入开展矿物学和矿床学研究提供了重要的技术支撑手段。透明和不透明矿物中流体包裹体的分析研究,也展示了该领域的前沿技术水平。

第 4 章重点关注岩石矿物元素组成分析技术的研究与应用,共 20 节,是传统地质分析的领地。随着科学技术的进步,该领域已从传统化学分析向现代仪器分析发展,建立了以 X 射线荧光光谱(XRF)、电感耦合等离子体发射光谱与质谱(ICP-OES/MS)分析技术为主并结合相关辅助测试技术,配套测定岩石矿物中主次痕量元素的技术方法体系。该章内容既包含 XRF 测定镍矿石、铁矿石、钼铜矿石、铅锌矿、钒钛磁铁矿、磷矿石和石膏矿中主次量元素的分析方法,又涵盖 ICP-OES/MS 测定钨矿石、铌钽矿、铍矿石、铝土矿、铜多金属矿、铁铜多金属矿复杂基体样品、铅锌矿、钒钛磁铁矿、磷矿石、石墨矿和芒硝矿中的多种元素的分析方法。样品前处理方法也得到了创新性发展,其中采用封闭酸溶分解样品,碰撞/反应池消除干扰、有机试剂增敏以及氢化物发生与 ICP-MS 联用技术,对地质样品中稀散元素镓、铟、铊、锗、硒和碲的分析,利用氢氟酸介质,解决铌、钽、钨等易水解元素的 ICP-OES/MS 测定问题等,都是有益的新尝试,具有借鉴意义。

第 5 章聚焦现场分析技术与应用,主要报道钻探流体现场分析技术、覆盖区浅钻取样样品车载 EDXRF 现场分析、车载偏振-EDXRF 现场分析铜铅锌矿石、树脂富集 EDXRF 分析水样中重金属等应用研究成果。实现了汶川地震科学钻探实时流体监测,发现了龙门山中央断裂带深部流体多组分异常及其与深部主滑移带的相关性;实现了矿产资源勘查样品的野外现场分析,解决了多金属矿石复杂基体样品 EDXRF 分析时缺少基体匹配校准标样、粒度效应和矿物效应校正困难的问题。为解决现场分析中检出限不理想的困境,通过选用 S-930 螯合树脂,富集水样中 V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn 和 Pb 等 8 种重金属元素,实现了各元素 EDXRF 检出限约 10g/L,比直接分析水样降低了约 2 个数量级,为采用 EDXRF 技术开展水样现场分析打下了良好的基础。

第 6 章报道海洋分析技术与应用。建立了离子色谱法测试海水和孔隙水中 8 种阴离子和 8 种阳离子的分析方法,该方法可应用于海水和孔隙水中 16 种离子的现场快速分析、河口海岸带环境调查、全球气候变化研究、海底油气资源调查、天然气水合物资源勘查等;借助高纯锗 γ 探测器和超低本底铅室技术,准确测量了样品中 ^{210}Pb 、 ^{137}Cs 和 ^{234}Th 放射性比活度,并应用于黄河口和长江口地区海洋沉积物测年;应用加速溶剂萃取-固相萃取技术-气相色谱/质谱技术建立了海洋沉积物中正构烷烃、部分甾萜烷烃和芳烃等生物标志物的分析方法,并应用于海洋沉积物生物标志物的分析测试。所建方法在当前海洋地质、油气、环境等研究领域具有重要的实用价值。

第 7 章报道有机污染物分析技术与应用。建立不同环境样品中微量甚至痕量有机污染物的检测分析方法具有非常重要的意义,近十年来有机地球化学分析测试在地质实验测试领域得到飞速发展,已成为多目标地质调查的重要技术支撑,在环境地质调查、生态地球化学调查和研究金属成矿作用及规律等方面发挥重要作用。该章共 6 节,在比较多种海岸带沉积物中持久性有机污染物前处理方法的基础上,优化了相关仪器测定参数,最终建立了 22 种有机氯农药、14 种多环芳烃、7 种多氯联苯分析方法体系及质量控制体系;建立了土壤及沉积物中 28 种挥发性有机物现场前处理技术方法。该章着眼于当前有机地球

化学调查中的热点,从土壤、沉积物、水和生物等多环境介质入手,分别就样品采集、前处理方法及材料研制、仪器分析测试技术等诸多环节展开研究,进一步对一些典型有机污染物的分布特征、人体暴露水平和潜在生态风险进行分析和评价,并对生物标志物和金属成矿作用进行初步探索,为今后有机地球化学分析测试技术的发展提供了有价值的科学依据。

此外,我国地质科技工作者在实验室信息化管理系统、标准物质与标准化、油气分析技术等方面的研究与应用,也取得了瞩目的成就,与本书报道的领域共同构成了现代地质分析技术体系,读者们能从其他著作或刊物中查阅到相关的研究进展与应用报告,用以之需。

十年来,我们一直不懈努力,坚持着以饱满的热情投身于地质调查事业,坚持着以求索创新的精神从事地质实验研究。十年来,特别是自2009年以来,在中国地质调查局的支持下,国家地质实验测试中心组织全国地质分析实验室,实施并完成了“现代实验测试技术在地质调查中的应用研究”、“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”3个计划项目,设立工作项目52个,工作内容150个,总经费1.549亿元,参加单位涵盖中国地质调查局及全国各省、自治区地质和行业分析测试实验室32个,参研科技人员1200余人次,完成专著两部。其中,第一部《现代地质与地球化学分析研究进展》已由地质出版社于2014年12月出版。本书为第二部。

第二部《现代地质分析技术研究与应用》的撰写和出版历时3年,参编人员214人次,总字数105万字。值此新书出版的日子,我们向所有参研人员和作者,向所有关心和支持地质实验测试技术发展的同仁们致以诚挚的谢意。没有你们的参与,没有你们的支持和倾心投入,要想完成此书的浩瀚写作那一定是天方夜谭,也是一项不可能完成的工作。

走过十年,伏案数载,我们一同努力完成了本书的撰写和出版,其艰辛,其苦乐,尽在不言中。谢谢你们的一路陪伴,衷心感谢大家。

相信我们的明天会更美好!

罗立强 吴晓军

2016年12月28日于北京

目 录

第 1 章 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱分析技术研究与应用	1
1.1 硅酸盐类矿物 LA-ICP-MS 微区原位分析	2
1.1.1 技术方法与主要原理	2
1.1.2 实验部分	3
1.1.3 结果与讨论	5
1.1.4 结论与展望	12
1.2 碳酸盐及氟碳酸盐矿物 LA-ICP-MS 微区原位分析	14
1.2.1 实验方法	14
1.2.2 结果与讨论	16
1.2.3 结论与展望	21
1.3 硫化物矿物 LA-ICP-MS 微区原位成分分析	23
1.3.1 实验方法	23
1.3.2 结果与讨论	24
1.3.3 结论与展望	29
1.4 单个熔体包裹体 LA-ICP-MS 分析及地质学应用	31
1.4.1 地质背景与样品特征	31
1.4.2 熔体包裹体 LA-ICP-MS 分析方法	31
1.4.3 结果与讨论	32
1.4.4 结论	34
1.5 LA-ICP-MS 分析矿物微区成分分布技术方法研究	36
1.5.1 实验部分	36
1.5.2 结果与讨论	37
1.5.3 结论与展望	41
1.6 LA-ICP-MS 微区原位矿物分析中的基体效应研究	43
1.6.1 元素对比值研究基体效应原理	43
1.6.2 实验方法	44
1.6.3 结果与讨论	46
1.6.4 结论与展望	50
1.7 硫化物微区分析标准物质研制	53
1.7.1 实验部分	53
1.7.2 结果与讨论	54
1.7.3 结论与展望	57
1.8 硅酸盐微区原位分析成分(备选)标准物质的研制	59
1.8.1 CGSG 系列玻璃的原料及玻璃样品的制备过程	59
1.8.2 均匀性检验	60
1.8.3 稳定性检验	66
1.8.4 CGSG 系列玻璃态样品的定值分析与定值结果	66
1.8.5 结论与展望	67
1.9 斜锆石 LA-ICP-MS U-Pb 定年技术与应用	70
1.9.1 研究区地质概况	70
1.9.2 技术方法与主要原理	70

1.9.3	实验部分	75
1.9.4	应用与研究成果	76
1.9.5	结论与展望	80
1.10	探针片 LA-MC-ICP-MS 锆石和磷灰石微区原位 U-Pb 定年	82
1.10.1	研究区域与地质特征	82
1.10.2	技术方法	82
1.10.3	实验部分	83
1.10.4	结果与讨论	85
1.10.5	结论与展望	88
1.11	LA-MC-ICP-MS 硼同位素示踪分析与应用	93
1.11.1	研究区域与地质背景	93
1.11.2	技术方法与主要原理	94
1.11.3	实验部分	95
1.11.4	应用与研究成果	97
1.11.5	结论与展望	99
第 2 章	原位微区及形态分析技术与矿山生物地球化学研究	101
2.1	微区 X 射线荧光及吸收谱技术在植物重金属分布和形态中的应用研究	102
2.1.1	同步辐射微区 X 射线荧光光谱技术	102
2.1.2	同步辐射 X 射线吸收谱精细结构技术	102
2.1.3	实验部分	102
2.1.4	结果与讨论	103
2.1.5	结论与展望	108
2.2	土壤铅矿物转化特征及微生物与铅的相互作用研究	111
2.2.1	实验部分	111
2.2.2	结果与讨论	112
2.2.3	结论	117
2.3	铅锌矿地区表层土壤中重金属污染对土壤酶类抑制与激活作用	119
2.3.1	实验部分	119
2.3.2	结果与讨论	120
2.3.3	结论	127
2.4	应用 HPLC-ESI-MS 测定土壤和植物中小分子有机酸	128
2.4.1	实验部分	128
2.4.2	结果与讨论	129
2.4.3	结论	131
2.5	铅锌矿的激光拉曼光谱特征及鉴定技术	134
2.5.1	激光拉曼光谱方法	134
2.5.2	实验部分	135
2.5.3	铅锌矿及其伴生(共生)矿物的拉曼光谱特征	135
2.5.4	未知矿物鉴别	141
2.5.5	结论	143
第 3 章	矿物物相与元素赋存状态分析技术研究与应用	145
3.1	河北相广锰银矿床中锰矿物研究	146
3.1.1	样品与实验方法	146
3.1.2	结果与讨论	147
3.1.3	结论	150
3.2	甘肃北山绢英岩中云母结构 X 射线衍射分析	152
3.2.1	研究区域与地质背景	152
3.2.2	实验部分	153
3.2.3	应用与研究成果	155

3.2.4	结 论	158
3.3	甘肃白山堂铜矿区黑云母电子探针分析	160
3.3.1	实验部分	160
3.3.2	结果与讨论	164
3.3.3	结论与展望	164
3.4	甘肃白山堂矿区黄铁矿特征 LA-ICP-MS 与电子探针联合分析	167
3.4.1	实验部分	167
3.4.2	结果与讨论	168
3.4.3	结 论	173
3.5	甘肃北山斑岩铜矿中钾长石粉晶 X 射线结构研究	174
3.5.1	研究区域与地质背景	175
3.5.2	实验部分	175
3.5.3	结果与讨论	176
3.5.4	结论与展望	181
3.6	凹凸棒石矿综合分析技术与应用	183
3.6.1	仪器与主要材料	183
3.6.2	样品前处理方法	183
3.6.3	样品分析方法	184
3.6.4	结果与讨论	185
3.6.5	结 论	188
3.7	滑石物相分析技术与应用	190
3.7.1	仪器与主要材料	190
3.7.2	样品分析方法	190
3.7.3	结果与讨论	192
3.7.4	结 论	194
3.8	石棉物相分析技术与应用	196
3.8.1	仪器与主要材料	196
3.8.2	样品分析方法	196
3.8.3	结果与讨论	197
3.8.4	结 论	199
3.9	高岭石和蒙脱石物相分析技术与应用	201
3.9.1	仪器与主要材料	201
3.9.2	样品检测方法	201
3.9.3	结果与讨论	202
3.9.4	结 论	206
3.10	紫金山铜多金属矿蚀变矿物组合分析技术与应用	209
3.10.1	实验部分	209
3.10.2	结果与讨论	210
3.10.3	结 论	212
3.11	金银碲化物矿物的交生结构特征及对成矿条件的指示	216
3.11.1	研究区域地质背景与样品采集	216
3.11.2	实验方法及主要原理	216
3.11.3	实验与研究成果	216
3.11.4	结论与展望	220
3.12	大台沟超深铁矿矿物组分分析技术	222
3.12.1	研究区域与地质背景	222
3.12.2	研究方法 with 主要原理	222
3.12.3	实验部分	222
3.12.4	结果与讨论	223

3.12.5 结论	225
3.13 磷灰石物相分析技术与应用	226
3.13.1 实验部分	226
3.13.2 结果与讨论	227
3.13.3 结论	231
3.14 碳酸盐矿物物相分析技术与应用	232
3.14.1 实验部分	232
3.14.2 结果与讨论	234
3.14.3 结论	238
3.15 耐火黏土矿物分析鉴定技术与应用	239
3.15.1 研究区域与地质背景	239
3.15.2 鉴定方法与主要原理	239
3.15.3 实验部分	239
3.15.4 结果与讨论	240
3.15.5 结论	244
3.16 硼矿石物相分析技术与应用	246
3.16.1 研究区域与地质背景	246
3.16.2 实验部分	246
3.16.3 结果与讨论	247
3.16.4 结论	249
3.17 高磷铁矿中铁磷元素赋存状态研究	250
3.17.1 实验部分	250
3.17.2 结果与讨论	251
3.17.3 结论	254
3.18 丹巴杨柳坪铜镍硫化物铂族矿床铂族元素赋存状态研究	255
3.18.1 实验部分	255
3.18.2 结果与讨论	256
3.18.3 结论	261
3.19 铁铜多金属矿床矿物及元素赋存状态研究	263
3.19.1 实验部分	263
3.19.2 结果与讨论	265
3.19.3 结论	268
3.20 变温条件下流体包裹体拉曼光谱分析	270
3.20.1 实验部分	270
3.20.2 结果与讨论	271
3.20.3 结论	274
3.21 湖南柿竹园钨锡多金属矿床不同颜色萤石中流体包裹体实验技术研究	276
3.21.1 实验部分	276
3.21.2 结果与讨论	277
3.21.3 结论与展望	281
3.22 铁铜多金属矿床流体包裹体实验技术	284
3.22.1 研究区域与地质背景	284
3.22.2 实验部分	285
3.22.3 结果与讨论	286
3.22.4 结论与展望	292
3.23 雪山嶂铜多金属矿床金属矿物流体包裹体研究	293
3.23.1 实验部分	293
3.23.2 结果与讨论	294
3.23.3 讨论	297

3.23.4 结论与展望	298
第4章 岩石矿物分析技术与应用研究	300
4.1 钨矿石、铌钽矿石、铍矿石中多元素配套分析技术	301
4.1.1 钨矿石、铌钽矿石 ICP-OES/MS 配套分析方法	301
4.1.2 铍矿石 ICP-OES/MS 分析方法	305
4.1.3 结论	306
4.2 镍矿石中主次痕量元素 X 射线荧光光谱分析技术研究	308
4.2.1 研究区域与地质背景	308
4.2.2 实验部分	308
4.2.3 结果与讨论	309
4.2.4 结论	313
4.3 铝土矿中稀土元素及微量元素分析技术研究	314
4.3.1 样品地质背景	314
4.3.2 实验部分	315
4.3.3 结果与讨论	316
4.3.4 结论与展望	318
4.4 铁矿石中主次量元素分析技术研究	320
4.4.1 实验部分	320
4.4.2 结果与讨论	321
4.4.3 结论	324
4.5 钼铜多金属矿中主次量元素分析技术研究	326
4.5.1 样品矿物特性	326
4.5.2 粉末压片波长色散 X 射线荧光光谱法测定主次量元素	326
4.5.3 电感耦合等离子体发射光谱法测定铜铅锌钨钼	330
4.5.4 结论与展望	332
4.6 雪山嶂铜多金属矿中稀土元素及微量元素现代仪器分析技术研究	333
4.6.1 研究区域与地质背景	333
4.6.2 实验方法	333
4.6.3 结果与讨论	334
4.6.4 结论与展望	336
4.7 硫化铜矿样品 X 射线荧光光谱分析技术研究	338
4.7.1 研究区域与地质背景	338
4.7.2 实验部分	338
4.7.3 结论	341
4.8 铁铜多金属矿复杂基体样品中稀土元素分析技术研究	343
4.8.1 实验部分	343
4.8.2 结果与讨论	344
4.8.3 结论与展望	345
4.9 含重晶石的银铅矿中铅的分析技术研究	346
4.9.1 研究区域与地质背景	346
4.9.2 实验部分	346
4.9.3 结果与讨论	347
4.9.4 结论	350
4.10 内蒙古东乌旗铅锌矿中主次量元素分析技术研究	352
4.10.1 实验部分	352
4.10.2 结果与讨论	353
4.10.3 结论与展望	356
4.11 超贫磁铁矿中磁性铁分析技术研究	358
4.11.1 研究区域与地质背景	358

4.11.2	实验部分	359
4.11.3	结果与讨论	360
4.11.4	实际样品分析	362
4.11.5	结论与展望	363
4.12	超深铁矿中磁性铁分析技术研究	364
4.12.1	实验部分	364
4.12.2	结果与讨论	365
4.12.3	结论	367
4.13	金矿中金元素电位滴定分析技术研究	369
4.13.1	方法主要原理	369
4.13.2	实验部分	369
4.13.3	结果与讨论	370
4.13.4	结论	372
4.14	硫铁矿中铁的自动电位滴定分析技术研究	373
4.14.1	实验部分	373
4.14.2	结果与讨论	374
4.14.3	结论	378
4.15	地质样品中稀散元素镓铟铊锗硒碲分析技术研究	380
4.15.1	实验部分	380
4.15.2	结果与讨论	381
4.15.3	结论与展望	385
4.16	磷矿石现代仪器分析技术研究	387
4.16.1	X 射线荧光光谱法测定磷矿石中 12 种主次量元素	387
4.16.2	电感耦合等离子体发射光谱法测定磷矿石中主次量元素	389
4.16.3	电感耦合等离子体质谱法测定磷矿石中的多组分	391
4.16.4	结论与展望	393
4.17	石膏矿中主次量元素分析技术研究	394
4.17.1	研究区域与地质背景	394
4.17.2	实验部分	395
4.17.3	结果与讨论	395
4.17.4	结论	398
4.18	滑石矿中有害组分的现代仪器分析技术研究	400
4.18.1	研究区地质背景	400
4.18.2	矿石矿物特征	400
4.18.3	滑石矿中石棉的检测方法	400
4.18.4	滑石矿中有害元素分析方法	403
4.18.5	结论与展望	404
4.19	芒硝矿化学成分分析技术研究	406
4.19.1	实验部分	406
4.19.2	结果与讨论	407
4.19.3	ICP-OES 和离子色谱法的检出限	409
4.19.4	结论	410
4.20	石墨中常量元素分析技术研究	411
4.20.1	研究区域与地质背景	411
4.20.2	实验部分	411
4.20.3	结果与讨论	412
4.20.4	结论与展望	415
第 5 章	现场分析技术与应用	417
5.1	钻探流体现场分析技术研究与应用	418

5.1.1 研究区域与地质背景	418
5.1.2 钻探流体现场分析方法主要原理	418
5.1.3 结果与讨论	419
5.1.4 结论与展望	420
5.2 覆盖区浅钻样品的车载实验室现场分析	422
5.2.1 实验部分	422
5.2.2 结果与讨论	424
5.2.3 结论	425
5.3 车载偏振-EDXRF 现场分析铜铅锌矿石	427
5.3.1 实验部分	427
5.3.2 结果与讨论	428
5.3.3 结论与展望	430
5.4 树脂富集 EDXRF 分析水样中重金属及现场应用	432
5.4.1 实验部分	432
5.4.2 结果与讨论	433
5.4.3 结论与展望	436
第 6 章 海洋分析技术与应用	437
6.1 离子色谱分析技术在海水和孔隙水阴阳离子分析中的应用	438
6.1.1 海水和孔隙水分析应用地质背景	438
6.1.2 海水和孔隙水中阴离子的离子色谱分析技术	438
6.1.3 海水和孔隙水中阳离子的离子色谱分析技术	443
6.1.4 结论与展望	446
6.2 海洋沉积物 ^{234}Th 、 ^{210}Pb 和 ^{137}Cs 测年技术与应用	449
6.2.1 研究区域与地质特征	449
6.2.2 实验部分	450
6.2.3 结果与讨论	451
6.2.4 成果应用	454
6.2.5 结论与展望	455
6.3 海洋生物标志物现代分析技术	456
6.3.1 实验部分	456
6.3.2 结果与讨论	458
6.3.3 结论	461
第 7 章 有机污染物分析技术与应用	463
7.1 地质调查海岸带沉积物中有机污染物分析技术与方法的建立及应用	464
7.1.1 实验部分	464
7.1.2 结果与讨论	467
7.1.3 结论与展望	470
7.2 土壤和沉积物中挥发性有机样品的采集及现场处理技术	471
7.2.1 土壤和沉积物中挥发性有机物分析测试方法的建立	471
7.2.2 土壤和沉积物中挥发性有机物分析测试方法的应用	473
7.2.3 土壤和沉积物中挥发性有机物现场前处理技术研究	474
7.2.4 结论	475
7.3 基于自制有机-无机杂化涂层材料的固相微萃取-气相色谱-质谱联用分析技术	477
7.3.1 实验部分	477
7.3.2 结果与讨论	479
7.3.3 结论与展望	483
7.4 母乳中典型氯代有机污染物分析技术与应用	485
7.4.1 研究区域与样品来源	485
7.4.2 实验部分	486

7.4.3 结果与讨论	489
7.4.4 方法应用	491
7.4.5 结论与展望	492
7.5 长江三角洲典型区域多环境介质中多环芳烃污染特征、风险评价及来源研究.....	495
7.5.1 实验部分	495
7.5.2 结果与讨论	497
7.5.3 结论与展望	501
7.6 紫金山铜多金属矿中有机质的生物标志物分析技术研究与应用	503
7.6.1 研究区地质背景	504
7.6.2 实验部分	504
7.6.3 结果与讨论	505
7.6.4 实际样品中生物标志物分析	508
7.6.5 结论与展望	508

第1章 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱分析技术研究与应用

激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)是20世纪90年代以来迅速发展起来的一种能对固体样品进行原位、微区、痕量分析和元素微区分布特征(面分布和深度分布)研究的高灵敏度(ng/g , 10^{-9})的显微分析技术。它不仅克服了常规单矿物分析因所选矿物纯度不足所造成的分析结果解释上的一些问题,在分析灵敏度方面也远远优于电子探针(EMPA)等技术。LA-ICP-MS不仅分析方法学发展迅速,而且在地学、环境相关问题的应用研究方面也得到了广泛应用,成为一种炙手可热的研究工具。主要的研究方向包括校准物质研制和应用、校准方法开发和改进以及一些仪器相关问题。其典型的应用包括:玄武岩岩浆微量元素地球化学和地幔演化(玻璃及熔融包裹体、矿物-熔体分配系数、地幔地球化学);变质矿物和变质过程(变质岩矿物之间的微量元素分配、微量元素温压计、变质反应的微量元素指示——环带结构);硫化物中铂族元素(赋存状态分析);环境相关问题(增生结构——树轮、耳石、鳞片、珊瑚等与环境因素的相关性等)。此外,LA-ICP-MS也常应用于锆石等副矿物U-Pb同位素定年分析,在Lu-Hf、Sm-Nd等同位素体系的原位分析方面也已取得重要进展。

近十年来,中国地质调查局所属多家单位先后引进了LA-ICP-MS分析系统。其中包括激光器与四极杆质谱仪联用系统(LA-Q-ICP-MS)、激光器与单接收型双聚焦质谱仪联用系统(LA-SF-ICP-MS),以及激光器与多接收型双聚焦质谱仪联用系统(LA-MC-ICP-MS)。在地质调查等项目的支持下,分析技术人员充分利用国内外LA-ICP-MS技术的最新实验方法和微区校准标样资源,使技术方法的开发和应用工作起点高、见效快,一般在仪器引进后3~6个月,即可例行开展地质科研急需的硅酸盐矿物微区原位多元素(约50种)同时分析、锆石微区U-Pb体系定年分析等。在硫化物及碳酸盐矿物微区原位元素分析、硅酸盐及硫化物矿物微区元素分析(备选)标准物质研制、矿物微区元素分布的快速扫描分析、斜锆石矿物微区U-Pb定年、探针片上锆石和磷灰石的原位定年、高精度硼同位素示踪分析等诸多方面,均取得了重要进展和创新性的方法学研究成果,部分成果已达到国际先进水平。这些技术方法和成果,大多已应用于实际矿物样品的分析中,为地质科研提供了重要的分析数据支撑,也取得了较高的经济效益和社会效益。

本章展示中国地质调查局所属实验室近十年来LA-ICP-MS分析技术研发及其应用成果,希望为同行及地质研究人员提供有益的信息,促进微区分析技术的进一步发展。

1.1 硅酸盐类矿物 LA-ICP-MS 微区原位分析

硅酸盐类矿物是一类由金属阳离子与硅酸根化合而成的含氧酸盐矿物。在自然界分布极广，是构成地壳、上地幔的主要矿物，估计含量占整个地壳的 90% 以上，在石陨石和月岩中的含量也很丰富。已知的硅酸盐类矿物约有 800 个矿物种，约占矿物种总数的 1/4。许多硅酸盐矿物如石棉、云母、滑石、高岭石、蒙脱石、沸石等是重要的非金属矿物原料和材料。有的是提取金属钾、铝和稀有金属锂、铍、锆、铷、铯等的主要矿石矿物，如霞石、锂云母、绿柱石、锆石、天河石等。还有不少硅酸盐矿物如祖母绿、海蓝宝石、翡翠等都是珍贵的宝石矿物。除了陨石和月岩中形成的硅酸盐矿物以外，在地壳中无论是内生、表生，还是变质作用，几乎所有成岩、成矿过程中普遍有硅酸盐矿物的形成。岩浆期后的接触交代作用和热液蚀变作用所产生的硅酸盐矿物与原始围岩的成分密切相关。变质作用（主要指区域变质作用）形成的硅酸盐矿物，一方面取决于原岩成分，另一方面取决于变质作用的物理化学条件。硅酸盐矿物及其组合在变质作用中的演变是变质作用的重要标志。表生作用形成的硅酸盐矿物以黏土矿物为主，多属于层状硅酸盐，它们在表生作用条件下是最稳定的。

在激光剥蚀电感耦合等离子体质谱（LA-ICP-MS）分析中，对于硅酸盐类矿物的分析方法是最早开始开发的，其校准样品数量最多、定量分析元素种类最全面的分析方法，其中最主要的分析目标矿物包括锆石、长石、云母等，一些成分简单的矿物如磷灰石、金红石等也可以应用硅酸盐矿物的分析方法进行定量分析。

1.1.1 技术方法与主要原理

1.1.1.1 外标结合内标的校准方法

直接外标法是基于被测定元素在标准和样品分析中的灵敏度 S 不发生变化，这是许多仪器分析法的基础。

$$S_u^{\text{sam}} = S_u^{\text{std}}, \text{ 即 } C_u^{\text{sam}} = C_u^{\text{std}} \frac{I_u^{\text{sam}}}{I_u^{\text{std}}} \quad (1.1)$$

由于质谱分析的特性，在进行定量分析时，引入内标来校正进样量、仪器漂移等方面的影响，以外标法结合内标进行多元素定量分析时，若以 C_{un}^a 表示未知样品中 a 元素的浓度， I_{un}^a 表示未知样品中 a 元素的强度， $I_{\text{un}}^{\text{in}}$ 表示未知样品中内标元素的强度， I_s^a 表示标准样品中 a 元素的强度， I_s^{in} 表示标准样品中内标元素的强度，可以得到以下关系，即

$$C_{\text{un}}^a = K \cdot \frac{I_{\text{un}}^a}{I_{\text{un}}^{\text{in}}} \cdot \frac{I_s^{\text{in}}}{I_s^a} \quad (1.2)$$

1.1.1.2 单外标基体归一校准方法

当灵敏度发生变化，常用的简化处理方式是设定所有元素之间的相对灵敏度不变（相当于内标法中用一个内标校正所有被测元素的变化）。相对灵敏度不变，也可理解为所有元素的变化幅度相同。

$$S_u^{\text{std}} = k' \cdot S_u^{\text{sam}} \quad (1.3)$$

式中， k' 为灵敏度变化幅度。

由式 (1.1) 推导出