



目前在地球化学找矿方面,随着区域性化探普查工作以及地球化学编图预测工作的开展,很多国家采用标准参考试样来监控分析质量。最近,冶金地质化探标样的制备工作也已开始,故将美国有关制备六个地球化学找矿参考试样的情况介绍一下,以供参考。

美国地质调查所,很早就采用了统一的国际标准参考试样控制化探分析质量,在第一套试样消耗完时,于1970年又组织了第二套六个地球化学找矿参考试样(简称GXR试样),到1974年,每个参考试样均完成42个元素的测定。承担检查试样均匀度的实验室有176个,试样的分析结果由109个实验室提交。大部分元素的推荐结果与美国国家标准局制定的标准方法测得的结果对照,是符合的。因此该参考试样亦为标准参考试样,即“标样”。要制备好统一、均匀、结果可靠的参考试样,美国地质调查所的作法是:

1. 建立国际性的GXR试样组织,调查所并设有专职机构和人员。1970年成立了有七国参加的地球化学分析委员会。目的是通过制备六个均匀的GXR试样,确定试样总变差和实验室分析变差,进而提出适用于地球化学找矿的分析方法和结果处理方法。

美国地质调查所是基本单位,设有专职机构组织采集试样、加工、检查均匀度、委托检测、整理数据及召集结果审定会,确定其推荐结果。

2. GXR试样的类型要与常遇到的找矿试样的各种类型性质相近,且试样本身要性质稳定、易于保存。

该所在采集试样时,考虑了:(1)试样类型,(2)各元素的组分及其含量范围,(3)试样的氧化程度及化合物类型,(4)基体种类(高硅、高铁等),(5)矿床类型,(6)地质、地理、地球化学环境和气候条件等。采集了三个岩样和三个土样,具体情况如下:

GXR—1试样,采自典型断层屈拉姆

山脉,那里曾开采过金、铜和锰矿。试样由寒武纪灰岩中两个含金石英脉之露头所采的三个样品组成。

GXR—2试样,采自犹他州派克市矿山。那个地区曾开采接触交代式的,含Pb、Zn、Ag、Cu的裂隙脉。试样是由4个残积灰棕色沃土物料组合成的。土壤层厚约18~30厘米,覆盖在石英岩上。

GXR—3试样,采自内华达州一个温泉点。这地方生产过钨。试样是由红棕色土质的富Fe—Mn矿物组合成的。该矿物赋存于寒武纪的千枚页岩基岩表面,矿化物料上一般覆盖着石灰质的凝灰岩。

GXR—4试样,是未经氧化的斑岩铜矿试样。矿样由早期的石英岩和带有少量钙铁榴石、石榴石、黑云母、伊利石水云母和硫化矿物的长石组成。

GXR—5试样,采自第四纪前期更新世受陆地冰川作用的海相沉积区,由三个样品组成。试样为浸染状黄铜矿、辉钼矿和黄铁矿的高硅化和绢云母化的石英二长岩;富含磁黄铁矿、少量黄铜矿和镍黄铁矿矿化的苏长岩。

GXR—6试样,由三个样品组成,是在深15~45厘米的残积黄红色B带土壤层上采的,其中两个样品采自金山—银山剪断层带内,土壤是从带微弱Pb、Zn、Ag、Cu、Ba和Mo异常的绢云母化的泥岩和千枚岩转化来的。第三个样品是在横剪断层(部分流纹岩、部分安山岩)岩层上采的,此处带有微弱的As和Au异常。

每个GXR试样采集量约为半吨,其矿物组成见表1。

试样夹杂物不代表一般土样和岩样的组成。已知夹杂物有铁、高铝陶瓷料和硼。这些都是在制备和运输过程中混入的。

3. 制备GXR试样要用规定的加工技术、混匀设备和分析方法检查,以保证参考试样的均匀一致。

参考试样的均匀性是影响质量的首要因

GXR—1至GXR—6试样的矿物组成 表1

参考试样	主要矿物	少量矿物及夹杂物
GXR—1	石英、针铁矿	刚玉、金属铁
GXR—2	石英、长石	锆英石、黄铁矿、金红石、电气石(?)、云母、水黑云母、蛭石、粘土矿物、含碳物质
GXR—3	石英、萤石、方解石	刚玉、重晶石、钨锰矿(?)
GXR—4	石英、碱金属、斜长石	刚玉、硫化矿物、钙铁榴石、伊利水云母、黑云母
GXR—5	石英	刚玉、绿泥石、碱金属长石
GXR—6	石英	刚玉、碱金属、富钾钠长石

素,也是保证参考试样全部分析结果一致性的关键,其整个过程按如下步骤进行:

第一,先将岩样破碎过50目筛。土样先通过10目筛,并将大于10目杂物弃去,然后将每个约450公斤的试样全部粉碎到-200目。粉碎试样采用氧化铝瓷料作内衬(球则以瓷料为衬套)的双滚筒球磨机中滚磨12个小时。磨细时,应避免摩擦过热,热到80~90℃,就可能使试样中的部分挥发性元素损失。当试样全部达到-200目后,用球磨机再磨1.5小时,使每个试样的97%以上,都通过44 μ (325目)筛,然后装进盛样袋内。

第二,将加工好的大样分成子样。先分装到45公斤装的圆桶里,再分装至80克装的瓶子中。每个试样的总变差是分析随机抽取的瓶子样测得的。每个大样抽取50个瓶样为一批。任一随机抽取的瓶子样均应代表桶中的子样;而从每个未分装的大样中随机抽取的试样应代表每个样的各套子样。

另外,将桶中倒出的最初一批样瓶的试样分成六组,这六组瓶样实际是将每桶样分了六层,每层装一列瓶子。随机抽取两层的二瓶样,再随机抽取另两层的二瓶样,结果每个桶被选出四瓶样,重复分析,从而建立了四个一组的分析变差模式。

第三,用不同分析方法检查均匀度。①发射光谱半定量方法测定Fe、Mg、Ca、Ti、Mn、Ag、As、Au、B、Ba、Be、Bi、Cd、Co、Cr、Cu、La、Mo、Nb、Pb、Sb、Sc、Sn、Sr、V、W、Y、Zn和Zr;②原子吸收光谱分析法测定Au、Cd、Tc、In、Tl、Hg、Ag、Co、Cu、Ni、Pb和Zn;

③比色法测定Mo、Sb、W,冷提取Cu和重金属;④斑点法测定As;⑤纸色层法测定U;对As和U还采用了另一种比色法。

第四,从测得的数据分析推断试样的均匀度。将每个GXR试样归纳成两套数据(各桶子样及分层的子样),重复分析。元素分析结果的总变差在采用的分析方法允许的变差之内,试样的均匀度是合格的。美国地质调查所检验37个元素,除个别元素(Au、W、Mn)有的样均匀度不足外,其他元素分布是均匀的。

4.参考试样定值采用多种分析手段、方法,进行多次重复测定;中子活化分析是确定GXR试样推荐结果的必要方法。

美国地质调查所在测定GXR试样42个元素时,采用了14种分析方法。B、Fe、Al以快热中子 γ -射线光谱测定;Mo、W和Se也用活化法测定;火焰和无火焰原子吸收法测定Fe、Na、Ca、Mg、K、Si、Be和Zn等14种元素。此外,用容量法测定Al、Ca及高量Fe,纸色层法测定As,比浊法测定Ba,重量法测定高量Si,萤光计法测U。109个实验室测得的元素含量范围见表2。

中子活化分析方法是确定参考试样分析结果的主要方法。

5.分析测定以纯试剂作对照基准。

6.准确度以MBS标样对照确定,分析结果取舍以平均结果 ± 1 个标准离差衡量。

各实验室对每个分装两瓶的六个参考试样,每瓶分析均是以一次或多次重现结果报出后,取所有实验室报出结果的平均值 ± 1 个标准离差。少数情况下,结果波动范围较大的(如有的发射光谱分析结果),则报告结果的范围。地质调查所实验室的发射光谱与原子吸收光谱测得的结果,均为50次重现结果的平均值 ± 1 个标准离差。用热中子活化法和超热中子活化法、放射化学中子活化法测定的为6次重现结果的平均值 ± 1 个标准离差。分装两瓶的试样,有几个元素瓶与瓶之间分析结果相差很大,如其平均结果 ± 3 倍于标准离差时,就以元素在试样中分布不均匀报出。

推荐结果质量较可靠(一般用两种或两种以上极可靠的分析方法测出)是每种方法平均结果之和的平均值,该结果均与NBS制定的两种或多种标准方法单独测定的结果很

GXR试样元素的推荐结果(除了注明%含量外,其他均为ppm)

表 2

元 素	六 个 地 球 化 学 找 矿 参 考 试 样 的 推 荐 结 果					
	GXR-1	GXR-2	GXR-3	GXR-4	GXR-5	GXR-6
Al (%)	3.54±0.25	18.6±0.4	不均匀	7.40±0.2	28.5±1.6	16.6±0.4
As	460±30	31±5	4000±450	98±10	12±8	340±30
B	15.3±0.5	44±1	180±20	4.3±0.4	25±2	11±1
Ba	560±120	2000±400	4700±800	1350±330	1800±500	1100±300
Be	1.12±0.17	1.64±0.09	26±1	2.1±0.2	1.19±0.16	1.1±0.1
Br	0.39±0.07	3.0±0.1		0.5±0.11	7.8±0.9	1.4±0.3
Ca	8700±800	8200±400	14.1±0.6(%)	0.90±0.05	7500±600	970±100
Ce	19±4	50±2	16±4	114±8	40±2	38±7
Co	9.3±1.1	9±2	48±5	16±2	30±5	14±8
Cr	10±2	37±2	19±1	64±10	100±5	96±10
Cs	4.0±1.1	5.0±0.9	200±50	3±1	2.2±0.8	4.8±1.7
Cu	1300±100			6500±200	360±20	105±12
Dy	3.1±0.5	3.3±0.6		2.6±1.1	2.0±0.4	2.8±0.4
Eu	0.68±0.07	0.80±0.06	0.40±0.10	1.6±0.1	0.94±0.06	0.78±0.04
Fe (%)	24.7±1.8	1.90±0.23	18.6±1.8	2.97±0.43	3.19±0.29	5.58±0.42
Ga	12±2	32±8	<8	15±1	34±8	30±6
Hf	1.1±0.3	9.6±0.3	2.4±0.2	8.5±0.5	6.2±0.4	5.3±0.3
Hg	3.9±0.1	3.2±0.2	0.38±0.06	0.13±0.01	0.17±0.02	0.08±0.01
K	530±90	1.41±0.23(%)	不均匀	4.3±0.6	8200±1100	2.04±0.25(%)
La	6.1±0.3	25±1	8.5±1.0	64±5	18±4	14±2
Mg	2100±100	0.88±0.05(%)	0.64±0.05(%)	1.65±0.05	1.22±0.05	6200±400
Mn	不均匀	960±100	2.23±0.20(%)	140±20	280±20	1000±50
Mo	9.9±1.2		<6	310±20	30±4	1.7±0.4
Na	550±110	5540±200	7800±400	5300±300	7700±300	1040±60
Ni	42±10	18±8	55±5	38±4	63±7	22±4
Pb	670±20	615±15	15±2		22±2	110±10
Rb	29±8	86±5	116±10	174±7	40±4	107±7
Sb	124±8	48±5	40±8	4.4±0.8	2±1	3.8±0.7
Sc	1.7±0.1	6.8±0.2	18±1	8.3±0.4	7.8±0.4	31±1
Se	18.6±0.8	0.74±0.11	0.22±0.02	6.0±0.5	1.1±0.1	1.07±0.13
Si (%)	23.0±1.3	23.0±2.2	6.1±1.4	31.3±2.1	19.7±1.2	22.9±1.7
Sm		3.3±0.6	1.0±0.3	6.0±1.0	2.9±0.7	2.4±0.6
Sr	280±60	160±23	1140±100	220±30	120±20	42±9
Ta	0.2±0.1	0.16±0.11	0.32±0.11	0.77±0.07	0.46±0.08	0.52±0.08
Th	2.3±0.4	8.3±0.5	2.9±0.4	22±2	5.3±0.5	5.2±0.4
Ti	650±50	2800±300	1000±200	2600±300	2100±300	5000±400
U	34.8±0.4	2.95±0.07	3.1±0.1	6.42±0.25	2.13±0.10	1.58±0.08
V	88±9	57±20	39±10	92±15	60±20	180±20
W	不均匀	1.8±0.2	1.08±0.06(%)	28±5		0.88±0.18
Yb	1.8±0.5	2.2±0.2	0.76±0.31	1.8±0.1	2.0±0.2	2.7±0.3
Zn	740±110	500±60	220±70	64±10	50±5	120±20
Zr	66±20	200±40	<200	200±40	140±20	106±8

吻合。

表中与推荐结果一起列出的还有未定结果。这是每种分析方法测得的不定结果平方之和的方根值。

美国地质调查所在评论六个 GXR 试样感到不满足的是,测定元素的数目不够多,有的元素测定精度不够高。

(方以规 编写)