

稀土稀有稀散元素现代仪器测试全新方法的建立

屈文俊¹⁾, 王登红²⁾, 朱云¹⁾, 樊兴涛¹⁾, 李超¹⁾, 温宏利¹⁾

1) 国家地质实验测试中心, 北京, 100037;

2) 自然资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京, 100037

内容提要:本文系统总结了自 2011 年以来在三稀矿产实验测试方面取得的新进展。重点介绍了离子相稀土单元元素浸泡提取实验研究、稀土原产地 Nd 同位素与微量元素示踪技术研究、离子吸附型稀土样品野外现场快速定性定量手持 X 射线荧光(XRF)分析研究成果。结果表明, 采用 2.5% 硫酸铵浸泡提取, 电感耦合等离子体光、质谱(ICP-AES, ICP-MS)测定, 可以清晰反映出各稀土元素的浸泡提取率; 采用高精度多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)进行稀土矿石中 Nd^{143}/Nd^{144} 同位素比值测定, 其比值差异可以示踪不同稀土矿石产地; 通过精确测试分析不同产地稀土精矿样品中的稀土和其他微量元素含量, 并进行数据相关性分析和数据分类分析, 通过 Y、Be 和 Bi 三种元素含量的比较, 可以判断稀土精矿来源; 野外现场快速分析, 20 分钟可完成 1 件样品测试, 不仅可定性判断是否为离子吸附型稀土, 同时可定量各离子相稀土单元元素含量, 与室内精确分析结果符合性良好, 可为我国离子吸附型稀土矿床的找矿快速筛查提供技术支持。同时介绍了混合酸微波分解样品-电感耦合等离子体光、质谱(ICP-AES, ICP-MS)同时测定钨矿石、钼矿石、铌钽矿石中的多种稀有稀散稀土元素含量的方案。该方案的特点在于采用了耐氢氟酸体系, 尤其对高含量 W、Nb、Ta 样品更具优势, 否则易产生水解, 导致测定结果系统偏低。同时梳理总结了我国常见三稀矿石地质样品的特点, 针对不同矿种、不同矿床样品类型与基体特点, 以及所测试元素种类的不同, 研究建立了专门针对“稀有、稀散、稀土元素”现代仪器分析的 10 个全新的配套方法及其相应的技术指标(准确度、精密度、检出限), 可满足地质矿产实验室测试质量管理的规范要求, 而且为我国三稀金属矿产资源的战略调查、国家重点研发计划“深地锂资源探测”和四川甲基卡等地找矿突破做出了贡献。

关键词: 稀有稀土稀散元素; 实验测试方法; 电感耦合等离子体质谱; 电感耦合等离子体光谱; 微波消解

稀有、稀土、稀散元素(简称三稀元素, critical elements)独特的物理、化学性质决定了其在高科技领域中的广泛应用前景(Cristian et al., 2018), 因而也是地质学家关注的热点(Wang Denghong et al., 2013; Lin Ronghong et al., 2018; Wang Chenghui et al., 2018)。而无论是从资源评价、综合利用、环境保护的需要, 还是从矿政管理的角度考虑, 均离不开室内精确分析及现场快速分析的实验测试手段。目前的现状是针对三稀元素测定的行业及国家标准分析方法大多数还是上世纪八十或九十年代颁布的, 规定的方法主要是经过化学手段分离后采用重

量法、容量法、比色法等经典化学分析方法, 或是用原子吸收光谱仪、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。

例如, 代替 GB/T 17415—1998 钼铌矿石化学分析方法的新国标(GB/T 17415—2010), 仍然规定采用硅胶富集分离-丁基罗丹明 B 光度法测定钼量, 硅胶富集分离-硫氰酸盐光度法测定铌量, 并且方法也适用于锂、铷、铯矿石。这些分析方法, 流程冗长, 同时还是单元素测定, 并且痕量元素测定能力差, 另外在分析过程中除使用常规的酸碱之外还需使用大量的其他化学试剂, 不仅不利于环保, 而且效率较

注: 本文为国家重点研发计划“深地资源勘查开发”专项“锂能源金属矿产基地深部探测技术示范”项目(编号 2017YFC0602700)“我国锂能源金属成矿规律、靶区优选与重点查证”课题(编号 2017YFC0602701)和中国地质调查局项目(编号 1212011220804、1212011220809、DD20160055)联合资助成果。

收稿日期: 2019-05-04; 改回日期: 2019-05-29; 网络发表日期: 2019-05-30; 责任编辑: 周健。

作者简介: 屈文俊, 男, 1964 年生。现为国家地质实验测试中心研究员, 主要从事岩石矿物测试技术及同位素地球化学研究。Email: quwenjun@sina.com。

引用本文: 屈文俊, 王登红, 朱云, 樊兴涛, 李超, 温宏利. 2019. 稀土稀有稀散元素现代仪器测试全新方法的建立. 地质学报, 93(6): 1514~1522, doi: 10.19762/j.cnki.dizhixuebao.2019085.

Qu Wenjun, Wang Denghong, Zhu Yun, Fan Xingtao, Li Chao, Wen Hongli. 2019. Establishment of new method for critical elements determination using modern analytical instruments. Acta Geologica Sinica, 93(6): 1514~1522.

低,显然不能满足批量样品测试要求。

与之形成鲜明对比的是,随着科技的进步及计算机技术的发展,具有灵敏度高、精密度好、抗干扰能力强且具备多元素同时分析特点的电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)、电感耦合等离子体光谱仪(ICP-AES)以及 X 射线荧光光谱仪(XRF)等三大现代化的分析仪器,已经成为目前国际地质分析实验室的主流。当然,这些技术手段的推广采用,需要提出相应的技术要求和实验方法,同时也需要地质勘查的行业规范改进。如,稀土元素的测定,实验室可以精确给出的是单个元素的含量,但《稀土矿产地质勘查规范》仍然要求计算稀土总量、轻稀土和重稀土的资源储量,导致重稀土被混杂在轻稀土中,造成珍贵的关键矿产资源要么浪费,要么被低价出口;实验室已经研究出野外现场测试方法,也由于与勘查规范不衔接而难以推广适用(Wang Denghong et al., 2013a, 2013b)。

本文系统总结了自 2011 年来在三稀矿产实验测试方面取得的新进展。重点介绍了离子相稀土单元素浸泡提取实验研究、稀土原产地 Nd 同位素与微量元素示踪技术研究、离子吸附型稀土样品野外现场快速定性定量手持 X 射线荧光(XRF)分析研究成果以及矿石样品中三稀元素现代仪器测试方案。

1 浸泡提取离子吸附型稀土离子相单元素实验研究

研究主要目的是以离子吸附型稀土样品为实验对象,用硫酸铵溶液浸泡样品,采用 ICP-MS 测试浸出液中的各稀土元素的含量,可计算出样品中各离子相稀土元素含量,并与经过全溶解过程所测出的样品中各稀土元素总量进行对比,从而得到各稀土元素的浸泡率,为离子吸附型稀土矿床(iRee)的勘查评价与开发利用提供最重要的基础数据(Zhao Zhi et al., 2017; Wang Denghong et al., 2018)。

通过确定浸泡固液比值、称样量、硫酸铵浓度、振荡时间对比等条件实验,本研究拟定浸泡实验条件如下:样品称样量为 4.0 g、浸泡液为 2.5 % (NH₄)₂SO₄溶液、固液比 1:8。实验流程如下:称取 4.0 g 样品,加入 32 mL、2.5 % (NH₄)₂SO₄溶液,摇晃均匀后静置 24 h。取 1 mL 上清液,加入 9 mL 5 % HNO₃溶液稀释,上机测定溶液中稀土元素含量。实验过程中需带有不少于两个流程空白。

表 1 为样品的各稀土元素的浸泡和总量结果,从中可以清晰反映出各稀土元素的浸泡提取率,从而为深入研究样品风化程度和矿床成因以及对离子相轻重稀土元素含量精确评价提供参考。

表 1 样品的各稀土元素($\times 10^{-6}$)的浸泡和总量结果

Table 1 Results of soaking and total content for individual rare earth elements ($\times 10^{-6}$)

| 样号 | LJ001-H1 | | | LJ001-H2 | | | LJ001-H3 | | | LJ001-H4 | | | LJ001-H5 | | | LJ001-H6 | | |
|----------|----------|------|---------|----------|------|---------|----------|------|---------|----------|------|---------|----------|------|---------|----------|------|---------|
| | 浸泡量 | 总量 | 浸泡率 (%) |
| Sc | 0.1 | 11.2 | 1.1 | 0.0 | 9.7 | 0.2 | 0.0 | 17.4 | 0.1 | 0.0 | 13.2 | 0.2 | 0.0 | 12.4 | 0.1 | 0.0 | 15.1 | 0.1 |
| Y | 8.7 | 9.1 | 95.6 | 8.1 | 8.3 | 97.5 | 18.7 | 41.9 | 44.6 | 38.7 | 83.2 | 46.5 | 87.7 | 123 | 71.3 | 75.9 | 145 | 52.3 |
| La | 48.5 | 52.9 | 91.7 | 129 | 123 | 105 | 368 | 433 | 85.0 | 523 | 534 | 97.9 | 731 | 620 | 118 | 637 | 888 | 71.7 |
| Ce | 49.4 | 129 | 38.3 | 17.0 | 69.1 | 24.6 | 14.3 | 299 | 4.8 | 9.6 | 184 | 5.2 | 8.0 | 162 | 4.9 | 4.0 | 208 | 1.9 |
| Pr | 15.3 | 13.7 | 112 | 36.9 | 43.2 | 85.4 | 89.1 | 132 | 67.5 | 96.5 | 132 | 73.1 | 124 | 137 | 90.5 | 153 | 201 | 76.1 |
| Nd | 58.7 | 120 | 48.9 | 143 | 270 | 53.0 | 328 | 795 | 41.3 | 332 | 739 | 44.9 | 428 | 739 | 57.9 | 516 | 1092 | 47.3 |
| Sm | 5.7 | 6.1 | 93.3 | 11.6 | 11.9 | 97.5 | 32.5 | 42.6 | 76.3 | 40.4 | 51.0 | 79.2 | 63.8 | 58.0 | 110 | 75.6 | 88.5 | 85.4 |
| Eu | 1.1 | 0.8 | 126 | 1.7 | 1.3 | 133 | 5.3 | 5.3 | 100 | 8.1 | 8.6 | 94.5 | 14.6 | 10.9 | 134 | 16.5 | 15.7 | 105 |
| Gd | 3.6 | 4.2 | 84.7 | 4.1 | 6.9 | 59.4 | 14.4 | 25.3 | 56.9 | 27.8 | 39.7 | 70.0 | 53.5 | 51.8 | 103 | 57.1 | 69.6 | 82.0 |
| Tb | 0.5 | 0.6 | 84.2 | 0.4 | 0.7 | 58.1 | 1.1 | 2.4 | 46.7 | 2.3 | 3.9 | 59.0 | 5.2 | 5.4 | 95.2 | 4.8 | 6.9 | 70.7 |
| Dy | 3.0 | 2.6 | 114 | 3.7 | 3.2 | 116 | 8.6 | 9.9 | 87.0 | 13.8 | 16.9 | 81.7 | 29.2 | 24.6 | 119 | 27.2 | 31.7 | 85.8 |
| Ho | 0.5 | 0.5 | 102 | 0.5 | 0.5 | 98.0 | 1.3 | 1.6 | 80.6 | 2.2 | 2.9 | 75.1 | 5.0 | 4.4 | 114 | 4.4 | 5.5 | 81.1 |
| Er | 1.8 | 1.9 | 94.1 | 2.2 | 2.2 | 101 | 5.2 | 6.1 | 84.6 | 7.2 | 9.5 | 75.4 | 14.8 | 13.4 | 110 | 13.6 | 16.7 | 81.4 |
| Tm | 0.2 | 0.3 | 63.3 | 0.2 | 0.3 | 55.2 | 0.4 | 0.8 | 51.3 | 0.6 | 1.2 | 47.5 | 1.5 | 1.8 | 84.6 | 1.2 | 2.2 | 54.5 |
| Yb | 1.1 | 2.2 | 49.6 | 0.9 | 2.1 | 42.3 | 2.0 | 5.1 | 40.1 | 2.6 | 7.6 | 34.1 | 6.5 | 9.9 | 65.8 | 5.5 | 12.8 | 42.8 |
| Lu | 0.1 | 0.4 | 34.1 | 0.1 | 0.4 | 29.7 | 0.3 | 0.8 | 30.9 | 0.3 | 1.1 | 30.2 | 0.9 | 1.4 | 62.3 | 0.7 | 1.8 | 36.8 |
| Σ | 198 | 355 | 55.7 | 359 | 552 | 65.0 | 889 | 1818 | 48.9 | 1105 | 1828 | 60.5 | 1574 | 1975 | 79.7 | 1592 | 2800 | 56.9 |

注: Σ 对应“浸泡量”或“总量”为样品各稀土元素浸泡量或总量的加和; 对应“浸泡率”为样品中稀土元素平均浸泡率, 浸泡率 = (浸泡量/总量) $\times 100$ 。

2 稀土原产地同位素与微量元素示踪技术方法研究

不同产地稀土样品的成矿时代与成矿地质条件不同,因此,不同矿区矿石及矿产品中所记录的由母体衰变产生的放射性子体的同位素组成也是不一致的;同时,各产地样品稀土的配分曲线也有所差异,具有指纹效应。根据这一地质规律,可以通过建立“同位素+稀土元素配分模式”来示踪稀土样品的来源,不但可以分析稀土矿产品的质量,研究稀土矿床的成因,而且可以追踪商业流通渠道中稀土矿产品的源头,为矿政管理(尤其是追踪稀土走私的源头)提供科学依据。比如,内蒙古的白云鄂博和四川的牦牛坪都是轻稀土矿床,但白云鄂博是元古宙形成的矿床,记录下了元古宙的成因信息;而牦牛坪是新生代形成的,记录的是新生代的同位素信息,二者的钐钕同位素组成是明显不同的。

考虑到样品的均匀性和不同样品分析中的系统误差,同时考虑样品测定时的仪器测量误差,仅从稀土元素分量这一指标难以区分矿产地。例如,从ICP-MS测定稀土各分量来说,仪器的测定误差在0.5%左右,而采用高精度的多接收等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)进行同位素的测定,则有可能示踪稀土原产地。此外,通过精确测试分析稀土精矿样品中的稀土和其他微量元素的含量,采用数学统计手段,探讨微量元素和稀土产地的关系,实现以微量元素示踪稀土原产地的目标。

稀土样品经过酸全部溶解后,采用特殊的FLNA100804离子交换柱对Sm-Nd进行分离,以消除MC-ICP-MS测定时Sm对Nd的质谱重叠干扰。表2为不同产地稀土Nd¹⁴³/Nd¹⁴⁴表征结果(经过Sm-Nd的分离)。从表中结果看,不同稀土产地样品之间的Nd¹⁴³/Nd¹⁴⁴比值有略微差别,由此可以初步判别稀土产地,而江西产地稀土Nd¹⁴³/Nd¹⁴⁴比值很难区分。这是因为江西的离子吸附型稀土矿不但成矿时代一致,成因也一样。但是,不同矿区母岩特征是不一样的,因此,可以采用其他微量元素识别标志来区分。

通过精确测试分析不同产地稀土精矿样品中的稀土和其他微量元素含量,进行数据相关性分析和数据分类分析,来探讨微量元素和稀土产地的关系,以实现以微量元素示踪稀土原产地的目标。结果表明,通过Y、Be和Bi三种元素含量的分析,基本可以判断稀土来源(表3)。

表2 不同产地稀土Nd¹⁴³/Nd¹⁴⁴表征结果
(经过Sm-Nd的分离)

Table 2 Results of Nd¹⁴³/Nd¹⁴⁴ ratio from different producing areas samples (separation by Sm-Nd)

| 实验室编号 | 样品编号 | 产地 | Nd ¹⁴³ /Nd ¹⁴⁴ | s |
|-----------|-----------------|----|--------------------------------------|----------|
| TWS-JK-1 | DK-jk | 江西 | 0.512339 | 0.000010 |
| TWS-JK-2 | GX-jk | 江西 | 0.512398 | 0.000011 |
| TWS-JK-3 | NJ-jk | 江西 | 0.512328 | 0.000012 |
| TWS-JK-4 | XK-jk | 江西 | 0.512325 | 0.000013 |
| TWS-JK-5 | LLKEK-jk | 江西 | 0.512376 | 0.000014 |
| TWS-JK-7 | CKW-jk | 江西 | 0.512368 | 0.000010 |
| TWS-JK-8 | XFDKA-CP | 江西 | 0.512116 | 0.000007 |
| TWS-JK-9 | LT-jk1 | 江西 | 0.512528 | 0.000036 |
| TWS-JK-10 | CC-jk | 江西 | 0.512356 | 0.000012 |
| TWS-JK-11 | MZS-jk | 江西 | 0.512357 | 0.000021 |
| TWS-JK-12 | LR-jk | 江西 | 0.512513 | 0.000028 |
| TWS-JK-13 | WL-jk1 | 江西 | 0.512624 | 0.000047 |
| TWS-JK-14 | WAHZ-jk | 江西 | 0.512301 | 0.000032 |
| TWS-JK-15 | OBT-jk | 江西 | 0.512364 | 0.000012 |
| TWS-JK-16 | LSK-jk | 江西 | 0.512317 | 0.000010 |
| TWS-JK-17 | GY | 江西 | 0.512643 | 0.000423 |
| TWS-JK-18 | JCKE-jk1 | 江西 | 0.512921 | 0.000445 |
| TWS-JK-19 | HSX-jk | 江西 | 0.513690 | 0.000743 |
| TWS-JK-20 | SQT-jk | 江西 | 0.511805 | 0.000402 |
| TWS-JK-21 | gx-J1 | 江西 | 0.513500 | 0.000558 |
| TWS-JK-23 | GXDP | 江西 | 0.512494 | 0.000161 |
| TWS-JK-24 | HY | 江西 | 0.511998 | 0.000112 |
| TWS-JK-25 | JC1-jk | 江西 | 0.512478 | 0.000057 |
| TWS-JK-26 | LCK-jk | 江西 | 0.512677 | 0.000234 |
| TWS-JK-27 | JH-HLK-2J1 | 湖南 | 0.512548 | 0.000042 |
| TWS-JK-31 | longa2-1jk | 云南 | 0.512260 | 0.000050 |
| TWS-JK-36 | WS-JK-2 | 山东 | 0.505955 | 0.000160 |
| TWS-JK-37 | WS-JK-3 | 山东 | 0.503742 | 0.000157 |
| TWS-JK-38 | WS-JK-4 | 山东 | 0.504716 | 0.000166 |
| TWS-JK-39 | LT1-1JK | 广西 | 0.503356 | 0.000084 |
| TWS-JK-40 | dalc-hc2-1jk(a) | 四川 | 0.497525 | 0.000098 |
| TWS-JK-41 | MNP-1JK | 四川 | 0.499439 | 0.000070 |
| TWS-JK-42 | NMGZDK01 | 内蒙 | 0.503042 | 0.000097 |

3 离子吸附型稀土样品野外现场快速定性定量分析研究

通过野外现场的2.5%的硫酸铵浸泡样品实验,浸泡液加入草酸以产生乳白色沉淀后,经过注射器压滤处理,用便携式X射线荧光仪测试,定性判断是否为离子吸附型稀土样品;需要指出的是,不是所有的可产生乳白色沉淀现象的样品均判断为离子吸附型稀土,如草酸钙也可形成乳白色沉淀,因此需要使用X射线荧光仪进行进一步的确认。其次,通过建立稀土样品浸泡液浓度与样品离子相稀土元素含量之间的对应关系,为建立稀土原矿品位的野外快速判定方法提供了理论依据。在江西某矿区野外

表 3 不同产地稀土精矿样品中微量元素含量 ($\times 10^{-6}$)

Table 3 Results of trace elements content ($\times 10^{-6}$) for rare earth concentrate samples from different origins

| 产地 | 样品原号 | 检测编号 | Be | Y | Bi |
|------|--------------|------------|------|--------|------|
| NM-1 | BYEBZD001 | QT13050002 | 2.72 | 1080 | 29.4 |
| NM-1 | BYEBZD001 | QT13050009 | 3.01 | 1091 | 27.4 |
| SD-1 | WS-JK-1 | QT13050003 | 0.58 | 209 | 22.6 |
| SD-1 | WS-JK-2 | QT13050004 | 0.66 | 213 | 23.3 |
| HN-1 | JH-HLK-2J3 | QT13050007 | 0.18 | 92843 | 0.23 |
| HN-1 | JH-HLK-2J1 | QT13050008 | 0.15 | 90550 | 0.27 |
| YN-1 | longa2-1jk | QT13050011 | 75.3 | 53660 | 0.07 |
| SC-1 | MNP1-1JK | QT13050012 | 5.44 | 766 | 176 |
| SC-1 | MNP1-2JK | QT13050013 | 0.6 | 533 | 152 |
| SC-2 | dalc-Zn2-jka | QT13050014 | 10.5 | 297 | 0.79 |
| SC-2 | dalc-Zn2-jkb | QT13050015 | 5.13 | 781 | 0.33 |
| JX-1 | JCEK-JK | QT13050020 | 70.6 | 194300 | 0.8 |
| JX-2 | HSX-JK | QT13050021 | 26.9 | 232400 | 0.29 |
| GX-1 | LT-JK | QT13050027 | 45.8 | 123400 | 0.13 |
| GD-1 | HY-JK | QT13050028 | 175 | 11025 | 1.26 |
| GD-2 | DBWF-Z | QT13050029 | 180 | 96140 | 0.19 |

现场进行了试用,并将野外现场分析结果与室内精确分析结果进行了对比(表 4),结果表明符合性良好。

此方法的关键在于制备一套稀土元素含量标准膜,从而建立便携式 X 荧光测试系列标准曲线。离子吸附型稀土样品野外现场快速定性定量分析方法

已获得国家发明专利。

4 钨矿石、钼矿石、铌钽矿石中的稀有稀散多元素同时测定方案

采用微波或封闭罐分解是当前样品前处理的新方法,较常规的敞开体系溶样方法具有酸用量少的特点,尤其是微波溶样,还具有溶样时间短的优势。这两种溶样方式大有取代目前常规的敞开体系溶样的趋势(Lu Yan et al., 2018; Guilherme et al., 2019)。本研究中钨矿石、钼矿石、铌钽矿石的稀有稀散多元素测定,就采用硝酸、氢氟酸-微波消解,稀释后用 ICP-MS 外标法直接测定的新方法。该方法的特点在于耐氢氟酸系统的使用,尤其对高含量 W、Nb、Ta 样品更具优势,否则易产生水解,导致结果系统偏低。

本研究采用温度和时间梯度 120℃ 10min、150℃ 10min、200℃ 40min 三步走的微波溶样方式,以铌钽矿石(GBW07185)、钨矿石(GBW07241)成分分析国家一级标准物质各进行 11 次实验,用 ICP-MS 测定,对该方法的准确度和精密性进行了验证,以钼矿石成分分析国家一级标准物质(GBW07238,GBW07239)进行实验,对方法的准确

表 4 江西某矿区稀土野外现场与室内常规分析结果比较 ($\times 10^{-6}$)

Table 4 Comparison of field and indoor accuracy results of rare earth in a mining area of Jiangxi Province ($\times 10^{-6}$)

| 样号 | 原号 | 取样量 (g) | 元素含量 | | | | | | | | | | | | | | 合计 | 现场结果 TRE2O3% | 室内结果 TRE2O3% |
|----|------|---------|------|------|-----|-----|-----|-----|----|-----|----|----|----|----|----|----|------|--------------|--------------|
| | | | Y | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | | | |
| 1 | C886 | 1.63 | 196 | 105 | 48 | 36 | 38 | 11 | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 4 | 445 | 0.054 | 0.052 |
| 2 | C891 | 1.78 | 288 | 466 | 161 | 154 | 223 | 48 | 22 | 48 | 8 | 29 | 6 | 26 | 4 | 17 | 1504 | 0.180 | 0.152 |
| 3 | C892 | 1.82 | 268 | 252 | 78 | 82 | 100 | 23 | 11 | 8 | 4 | 22 | 4 | 20 | 4 | 17 | 898 | 0.108 | 0.144 |
| 4 | C913 | 2.44 | 538 | 450 | 155 | 142 | 200 | 42 | 21 | 77 | 14 | 73 | 13 | 56 | 10 | 46 | 1848 | 0.222 | 0.132 |
| 5 | C914 | 2.06 | 172 | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 3 | 180 | 0.023 | 0.048 |
| 6 | C919 | 1.88 | 192 | 1087 | 413 | 395 | 684 | 132 | 57 | 153 | 20 | 53 | 9 | 30 | 3 | 10 | 3239 | 0.384 | 0.152 |
| 7 | C923 | 1.83 | 495 | 234 | 72 | 77 | 97 | 24 | 12 | 24 | 6 | 41 | 8 | 39 | 8 | 34 | 1176 | 0.143 | 0.132 |
| 8 | C931 | 1.84 | 185 | 166 | 51 | 55 | 62 | 16 | 7 | 0 | 0 | 3 | 0 | 5 | 1 | 5 | 560 | 0.068 | 0.062 |
| 9 | C660 | 1.91 | 308 | 401 | 136 | 138 | 201 | 43 | 20 | 41 | 7 | 32 | 7 | 29 | 5 | 22 | 1392 | 0.167 | 0.178 |
| 10 | C663 | 1.98 | 94 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 95 | 0.012 | 0.039 |
| 11 | C652 | 2.22 | 0 | 716 | 272 | 281 | 495 | 100 | 43 | 89 | 11 | 24 | 5 | 16 | 1 | 2 | 2052 | 0.243 | 0.126 |
| 12 | C653 | 1.96 | 0 | 510 | 172 | 185 | 304 | 61 | 26 | 38 | 3 | 3 | 2 | 8 | 1 | 1 | 1313 | 0.155 | 0.100 |
| 13 | C670 | 1.85 | 36 | 437 | 143 | 154 | 237 | 47 | 21 | 30 | 3 | 7 | 3 | 12 | 2 | 5 | 1135 | 0.135 | 0.103 |
| 14 | C671 | 2.12 | 297 | 832 | 299 | 284 | 443 | 86 | 40 | 134 | 21 | 80 | 14 | 55 | 9 | 36 | 2629 | 0.313 | 0.114 |
| 15 | C685 | 1.85 | 400 | 585 | 207 | 195 | 288 | 60 | 29 | 110 | 17 | 83 | 16 | 65 | 11 | 47 | 2118 | 0.253 | 0.187 |
| 16 | C686 | 1.94 | 621 | 331 | 107 | 113 | 158 | 35 | 18 | 60 | 12 | 77 | 14 | 64 | 13 | 55 | 1683 | 0.204 | 0.160 |
| 17 | C712 | 1.85 | 0 | 31 | 5 | 30 | 42 | 12 | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 125 | 0.015 | 0.056 |
| 18 | C713 | 1.92 | 0 | 136 | 53 | 65 | 109 | 25 | 11 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 398 | 0.047 | 0.059 |
| 19 | C697 | 1.94 | 66 | 809 | 281 | 265 | 398 | 74 | 32 | 87 | 11 | 26 | 6 | 23 | 3 | 10 | 2092 | 0.248 | 0.159 |
| 20 | C698 | 1.89 | 286 | 797 | 272 | 250 | 360 | 68 | 32 | 115 | 19 | 74 | 13 | 50 | 8 | 32 | 2380 | 0.283 | 0.167 |
| 21 | C666 | 1.94 | 0 | 321 | 105 | 126 | 210 | 44 | 19 | 7 | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 834 | 0.099 | 0.120 |
| 22 | C667 | 1.87 | 57 | 1224 | 447 | 433 | 730 | 136 | 60 | 165 | 21 | 52 | 10 | 33 | 4 | 11 | 3383 | 0.400 | 0.160 |

注:现场分析单元素含量乘以相应的系数转化为氧化物,全部加和后转换为稀土全量氧化物结果(TRE2O3%),其中 Ce 转化为 CeO₂ 计算,系数为 1.2284;Pr 转化为 Pr₆O₁₁ 计算,系数为 1.2082;Tb 转化为 Tb₄O₇ 计算,系数为 1.1762;其他均按三氧化物形式计算。

度进行了验证,测定结果见表5和表6。结果表明,数据质量完全满足DZ/T0130—2006《地质矿产实验室测试质量管理规范》要求。

表5 铌钽矿石、钨矿石成分分析标准物质精密度和准确度结果($\times 10^{-6}$)

Table 5 Results of precision and accuracy for niobium tantalum ore and tungsten ore reference materials ($\times 10^{-6}$)

| GBW07185 | | | | | GBW07241 | | | |
|----------|---------------|------|------|-----|---------------|------|--------------------|-----|
| 元素 | 平均值 (n=11) | s | 推荐值 | s | 平均值 (n=11) | s | 推荐值 | s |
| Li | 58.84 | 4.5 | 49 | 2.8 | 293 | 16.6 | (300) [#] | |
| Cu | 14.47 | 1.35 | / | | 961 | 51.5 | 960 | 40 |
| Zn | 64.28 | 2.98 | / | | 1020 | 5.63 | 1030 | 80 |
| Ga | 18.98 | 0.74 | / | | 17.7 | 0.75 | 16.5 | 1.4 |
| As | 1.91 | 0.19 | / | | 66.5 | 4.17 | 69.9 | 9.3 |
| Nb | 3851 | 156 | 3635 | 70 | 38.5 | 2.69 | / | |
| Mo | 0.25 | 0.02 | / | | 1040 | 46 | 980 | 60 |
| In | 0.026 | 0 | / | | 1.88 | 0.11 | 1.3 | 0.3 |
| Ta | 8211 | 376 | 8353 | 164 | 8.5 | 0.56 | / | |
| W | 20.2 | 0.77 | 21.4 | 1.8 | 2026 | 85 | 2200 | 200 |
| Tl | 1.02 | 0.06 | / | | 2.1 | 0.11 | 1.8 | 0.4 |

注: # 括号内数值为参考值,以下同。

表6 钼矿石成分分析标准物质准确度结果($\times 10^{-6}$)

Table 6 Results of accuracy for molybdenum ore reference materials ($\times 10^{-6}$)

| 元素 | GBW07238 | | | GBW07239 | | |
|----|----------|-------|------|----------|------|------|
| | 测定值 | 推荐值 | s | 测定值 | 推荐值 | s |
| Li | 2.67 | (3.2) | | 12.8 | (13) | |
| Cu | 95.7 | 93.6 | 12.3 | 48.3 | 48.6 | 5.7 |
| Zn | 91.6 | 65.5 | | 134 | 120 | 10 |
| Ga | 27.8 | 25.1 | 2.1 | 21.7 | 23.1 | 1.5 |
| As | 1.21 | 1.6 | 0.4 | 1.4 | 1.0 | 0.2 |
| Nb | 5.87 | / | | 9.62 | / | |
| Mo | 15641 | 15100 | 300 | 968 | 1100 | 10 |
| In | 3.84 | / | | 1.59 | 1.3 | 0.3 |
| Ta | 0.19 | / | | 0.59 | / | |
| W | 3628 | 3600 | 300 | 973 | 1000 | 100 |
| Tl | 0.056 | 0.06 | 0.03 | 0.22 | 0.21 | 0.02 |

5 我国常见三稀矿石地质样品的特点及测试方法总结

因为三稀矿石样品类型复杂,需要测试的元素较多,不可能用一种或几种测试方法就能解决所有元素的测试问题,需要按照样品类型以及必测或可

表7 矿石样品三稀元素现代仪器实验测试方法

Table 7 Methods for the determination of critical elements in ores using modern instruments

| 序号 | 方法名称 | 样品分解 | 技术特点 | 测定项目 |
|----|--------------------------------------|---|---|---|
| 1 | 混合酸分解稀土矿石, ICP-AES、ICP-MS法测定 | 稀土矿石样品经硝酸+盐酸+氢氟酸+高氯酸+硫酸敞开体系分解,盐酸提取制备成溶液;或稀土矿石样品经硝酸+氢氟酸+硫酸微波分解,盐酸提取制备成溶液 | 适用测定稀土矿石(特别是高含量的稀土矿石样品)中主次痕量元素。采用特性树脂分离,可有效消除稀土间的质谱测定干扰。敞开体系分解方法,适合大批量样品,但用酸量大。新型微波溶样,速度快,试剂用量少,但设备比较昂贵 | Al、Fe、Ca、Mg、REEs、Li、Be、Sc等多元素 |
| 2 | 混合酸分解钨、铌钽、铍矿石、锂辉石等, ICP-AES、ICP-MS测定 | 样品用高压密闭罐或微波分解,制备成硝酸或氢氟酸体系的溶液,对于原煤样品需加入适量双氧水 | 适用矿石样品范围广,氢氟酸体系可以防止钨矿石、铌钽矿石中W、Nb、Ta等元素的水解。可准确测定W含量达到50%的钨矿石样品 | Al、Fe、Ca、Mg、Li、Be、Sc、Cr、Nb、Mo、Ta、W、REEs等多元素 |
| 3 | 偏硼酸锂碱熔多类型矿石, ICP-AES、ICP-MS测定 | 样品经偏硼酸锂碱熔分解,5%王水浸取制备成溶液 | 可同时测定造岩元素和多个稀有稀土元素,适合不宜使用XRF测定的多类型矿石的总量加和 | Si、Al、Fe、Ca、Nb、Ta、Zr、Hf、REEs等多元素 |
| 4 | 混合酸分解硫化物矿石, ICP-AES、ICP-MS测定 | 样品用硝酸+氢氟酸高压密封罐分解,硝酸提取制备成溶液;硝酸+盐酸+氢氟酸+高氯酸敞开体系分解,王水提取制备成溶液 | 适用硫化物矿石样品主次痕量元素的测定,敞开体系分解,对As、Sb、Te测定有影响 | Al、Fe、Ca、Mg、W、Tl、Pb、Bi、Th、REEs等多元素 |
| 5 | 王水分解硫化物矿石, ICP-MS测定 | 王水于沸水浴上分解硫化物矿石,制备成溶液 | 能够适应多种硫化物矿石矿物的测定 | As、Ag、Cd、Hg、In、Bi等多元素 |
| 6 | 碳酸钠碱熔分解天青石, ICP-AES、ICP-MS测定 | 通过置换反应分解硫酸锶和硫酸钡,过滤,盐酸溶解沉淀制备成溶液 | 可替换容量法、光度法测定天青石中的锶钡铝等 | Al、Sr、Ba、Nb、Ta、Zr、Hf、REEs等多元素 |
| 7 | 过氧化钠碱熔分解铝土矿, ICP-MS测定 | 过氧化钠分解,盐酸提取制备成溶液 | 适用于高铝含量的多种难熔矿石的分解。由于高倍稀释,检出限有影响 | Li、Ga、Ge、Th、U、REEs等元素 |
| 8 | 混合酸分解多类型样品, AAS、AFS法测定 | 混合酸分解样品,制备成盐酸溶液 | AAS测定能消除形成氢化物的金属离子的干扰,适用于岩石土壤矿石样品;经过微色谱柱分离,AFS测定,可消除干扰元素,适合铜精矿等多类型的样品 | Se |
| 9 | 王水分解金矿石样品, ICP-MS测定 | 样品经灼烧后,以王水溶解,后用泡塑吸附,灰化后采用王水解脱并制备成溶液 | 解决石墨炉测定速度慢,低含量准确度差的问题 | Au |
| 10 | 卤水多组分 ICP-AES、ICP-MS法测定 | 卤水经简单稀释后直接测定 | 解决原子吸收光谱测定的多级稀释问题 | Ca、Mg、K、Na、Li、B、Li、Rb、Cs、Br、I |

表 8 我国常见三稀矿石地质样品的特点及测试方法

Table 8 Characteristic of common ores containing critical elements and determination methods

| 序号 | 寄主岩石类型 | 工业矿物 | 特征矿物 | 主矿种及含量 | 共伴生元素 | 可选用测试方法 | 可综合分析测试的元素 | 三稀矿石类型 | 矿产地实例 |
|----|------------|------------------------|----------|---------------|------------------|---------------------|---|-------------------|-------------------------------|
| 1 | 铝土矿 | 铝土矿 | | Al | Sc、Ga、Ge、Li、REEs | (2)、(7) | Sc、Ga、Ge、Li、REEs | 含稀散元素的铝土矿 | 广西平果铝、山西阳泉 |
| 2 | 金银矿石 | 金银矿物 | | Au、Ag | Se、Te | (5)、(8)、(9) | Se、Te | 含硒碲金银矿石 | |
| 3 | 含绿柱石花岗岩 | 绿柱石 | | Be | | (2)、(3) | | 铍矿石 | |
| 4 | 流纹质凝灰岩、流纹岩 | 羟硅铍石 | | Be | U | (2)、(3) | U | 铍铀矿石 | 新疆白杨河 |
| 5 | 绿柱石石英脉 | 绿柱石 | | Be | | (2)、(3) | | 铍矿石 | |
| 6 | 绿柱石伟晶岩 | 绿柱石 | | Be | | (2)、(3) | | 铍矿石 | 福建大湾 |
| 7 | 矽卡岩 | 含铍条纹岩 | 香花石 | Be | | (2)、(3) | | 铍矿石 | 湖南香花岭 |
| 8 | 石英脉 | | 绿柱石 | Be、Nb-Ta、HRee | | (2)、(3)、(1) | | 含铍矿石、含铋钽矿石、含重稀土矿石 | 江西荡坪、画眉坳 |
| 9 | 绿柱石黑钨矿石英脉 | 绿柱石、黑钨矿 | | Be、W | Sc | (2)、(3) | Sc | 铍钨矿石 | 云南麻花坪 |
| 10 | 碲铋矿石 | 碲铋矿等 | 磁黄铁矿 | Bi、Te | | (2)、(4)、(5)、(8)、(4) | | 碲铋矿石 | 四川大水沟 |
| 11 | 含铜砂页岩 | 铜矿物 | | Cu | Se | (5)、(8) | Se | 砂岩铜矿矿石 | |
| 12 | 铜钼矿石 | 黄铜矿、辉钼矿 | | Cu、Mo | Ge、Re、In、Te | (2)、(4)、(5)、(8) | Ge、Re、In、Te | 含稀散元素铜钼矿石 | 江西德兴、城门山 |
| 13 | 铜镍矿石 | 黄铜矿、磁黄铁矿、镍黄铁矿 | | Cu、Ni | Se、Te | (2)、(4)、(5)、(8) | Se、Te、PGE | 铜镍矿石 | 甘肃金川 |
| 14 | 铜多金属矿石 | 铜矿物 | | Cu、Pb、Zn | Ge、In、Se、Te | (2)、(4)、(5)、(8) | Ge、In、Se、Te | 含稀散元素铜矿石 | 广东大宝山 |
| 15 | 赤铁矿石 | 赤铁矿 | | Fe | Ge、In | (2)、(3) | Ge、In | 锆可独立开采 | |
| 16 | 钒钛磁铁矿 | 磁铁矿 | 钒钛磁铁矿 | Fe | V、Ti、Sc、Ga 等 | (2)、(3) | V、Ti、Sc、Ga 等 | 伴生稀散元素的钒钛磁铁矿矿石 | 四川攀枝花 |
| 17 | 锂辉石-锂云母伟晶岩 | 锂辉石、锂云母 | | Li | | (2)、(8) | | 锂矿石 | 四川甲基卡 |
| 18 | 钨锡石英脉 | 铁锂云母 | | Li | W、Sn | (2)、(8) | W、Sn | 钨锡矿石伴生锂 | |
| 19 | 盐湖卤水 | | | Li | Rb、Cs、B | (10) | KCl、MgCl ₂ 、NaCl、Na ₂ SO ₄ 、B、Br、Rb、Cs、Na ₂ CO ₃ 等 | 盐湖锂矿 | 西藏扎布耶、湖北潜江、青海一里坪 |
| 20 | 云英岩 | 绿柱石、硅铍钇矿、日光榴石、锂云母、铋钽矿物 | | Li、Be | Sc | (2)、(8) | Sc | 铍矿石、锂矿石、铋钽矿石 | 广东惠阳杓麻山、潮安万峰山、湖南临湘虎形山、江西星子柴木山 |
| 21 | 风化壳样 | | 铋铁矿 | Nb | | (2)、(8) | | 铋矿石 | 广东博罗 524、525 |
| 22 | 碱性花岗岩 | 稀土矿物、铋矿物 | | Nb、Ree | | (1)、(2)、(8) | | 铋稀土矿石 | 内蒙古 801 |
| 23 | 碱性长石花岗岩 | 铋钽矿物 | 钠长石-白云母 | Nb、Ta | | (1)、(2)、(8) | | 铋钽矿石 | 广西恭城栗木、江西大吉山 |
| 24 | 碱性长石花岗岩 | 铋钽矿物 | 钠长石-黑鳞云母 | Nb、Ta | | (1)、(2)、(8) | | 铋钽矿石 | 江西会昌旱叫山、葛源灵山、广东博罗 524、525 矿 |
| 25 | 碱性长石花岗岩 | 铁锂云母 | 钠长石 | Nb、Ta | | (1)、(2)、(8) | | 铋钽矿石 | 江西石城姜坑里 |

续表 8

| 序号 | 寄主岩石类型 | 工业矿物 | 特征矿物 | 主矿种及含量 | 共伴生元素 | 可选用测试方法 | 可综合分析测试的元素 | 三稀矿石类型 | 矿产地实例 |
|----|---------------|---------------------------|----------------------|----------------------|-------------------|-----------------|-------------------|-------------------------|----------------------------------|
| 26 | 碱性长石花岗岩 | 锂云母 | 钠长石 | Nb、Ta、Li、Rb、Cs、Tl | | (1)、(2)、(8) | | 锂矿石、铌钽矿石、含铷矿石、含铯矿石 | 江西宜春 414 |
| 27 | 碱性伟晶岩 | | | Nb、Th、U | | (1)、(2)、(8) | | 铌矿石、放射性矿石 | 新疆拜城、四川会理 |
| 28 | 铅锌矿石 | 方铅矿、闪锌矿 | | Pb、Zn | Ge、Ga、Tl、In、Se、Te | (4)、(5)、(8) | Ge、Ga、Tl、In、Se、Te | 含稀散元素的铅锌矿石 | 广东凡口、云南会泽 |
| 29 | 含稀土碳酸岩 | 氟碳铈矿等 | 萤石、重晶石 | Ree | F | (1)、(2)、(8) | F、Ba、Mo、Pb、Zn 等 | 稀土矿石 | 四川牦牛坪 |
| 30 | 碱性岩-碳酸盐岩(碳酸岩) | 稀土矿物、铌矿物 | | Ree、Nb | | (1)、(2)、(8) | | 铌稀土矿石 | 湖北庙垭 |
| 31 | 稀土-铁矿石 | 氟碳铈矿等 | 磁铁矿、萤石、重晶石 | Ree、Nb | Fe | (1)、(2)、(8) | Fe 等 | 稀土矿石、铌矿石 | 内蒙古白云鄂博 |
| 32 | 锑铋汞矿石 | 辉锑矿、毒砂、雄黄、雌黄 | | Sb、As、Hg | Tl、Au、Se | (4)、(5)、(8)、(9) | Tl、Au、Se | 含稀散元素的锑铋汞矿石 | |
| 33 | 锡石硫化物矿石 | 锡石、闪锌矿等 | | Sn、Zn、Pb、Sb 等 | Sc、Cd、In、Ge、Se、Te | (4)、(5)、(8) | Sc、Cd、In、Ge、Se、Te | 含稀散元素的锡矿石、硫化物矿石 | 广西大厂、云南都龙 |
| 34 | 菱铈矿型铈矿石 | 菱铈矿 | | Sr | | (2)、(6) | Ba、Ca、F 等 | 铈矿石 | |
| 35 | 天青石型铈矿 | 天青石 | | Sr | | (2)、(6) | Ba、Ca、F 等 | 铈矿石 | 重庆干沟、江苏溧水爱景山 |
| 36 | 花岗伟晶岩 | 锂辉石、绿柱石、钽铁矿、细晶石、铌钽铁矿、铌钽锰矿 | 含铷矿物天河石、铯沸石、铯榴石具有指示性 | Ta、Nb、Li、Rb、Cs、Be、Tl | | (1)、(2)、(8) | | 铌钽矿石、铷矿石、含铷矿石、含铯矿石、铍矿石等 | 新疆阿尔泰可可托海、内蒙古大青山、湖北幕阜山、四川康定、江西石城 |
| 37 | 碱性长石花岗岩 | 钽铌矿物、稀土矿物 | 钠长石-锂云母 | Ta、Nb、Ree | | (1)、(2)、(8) | | 钽铌矿石、稀土矿石 | 江西牛岭坳 |
| 38 | 砂样 | 锆石 | 钽石、钽铁矿、金红石 | Zr、Hf | | (1)、(2)、(8) | | 铌钽矿石 | 海南海滨砂矿 |
| 39 | 碳酸岩 | 斜锆石、铌钽矿物、稀土矿物 | 方解石、白云石 | Zr、Hf、Nb、Ta、Ree | | (1)、(2)、(8) | | 铌钽矿石、锆铪矿石 | |
| 40 | 磷块岩 | | | 磷 | Ree、U、V、Se | (1)、(2)、(8) | Ree、U、V、Se | 含稀土磷块岩 | 贵州织金新华磷矿 |
| 41 | 自然硫矿石 | 自然硫 | | 硫 | Se | | Se | 含硒自然硫 | |
| 42 | 砂样 | 独居石、磷钇矿 | | 稀土 | | (1)、(2)、(8) | | 稀土砂矿 | |
| 43 | 黑色页岩 | | | | Ge、Tl、U、V、Ni、Re 等 | (1)、(2)、(8) | Ge、Tl、U、V、Ni、Re 等 | 含稀散元素黑色页岩 | |
| 44 | 硫铁矿矿石 | 黄铁矿、磁黄铁矿 | | | Ga、In、Tl | (4)、(5)、(8) | Ga、In、Tl | 含稀散元素硫铁矿 | |
| 45 | 煤岩 | 煤 | | | Ge、Tl | (2)、(8) | Ge、Tl、U 等 | 含锆煤矿 | 云南临沧锆矿 |
| 46 | 明矾石矿石 | 明矾石 | | | Ga | (1)、(2)、(8) | Ga | 含镓明矾石 | |
| 47 | 天河石花岗岩 | 云母 | 天河石 | | Rb、Cs、Tl | (1)、(2)、(8) | Rb、Cs、Tl | 含稀散元素矿石 | |
| 48 | 土壤 | | | | Se | (2)、(8) | Se | 含硒土壤 | |
| 49 | 油页岩 | 油页岩 | | | Ge | | Ge | 油页岩 | |

注：“可选用测试方法”同表 7 序号。

测元素的种类来选择不同的单一或组合测试方法。表7是按照氧化物矿石、硫化物矿石、难溶矿石及特殊矿石(稀土矿石、金矿石、卤水)类型,研究总结出10个专门针对三稀元素的实验测试方法(Wang Denghong et al., 2016)。表8对我国常见三稀矿石地质样品的特点及配套的测试方法进行了总结,但尚不全面,因为有些特殊类型的样品,如自然硫矿石、油页岩等,目前尚未有合适的仪器分析方法测定其中的三稀元素,需要进一步研究。

6 结论

(1)离子吸附型稀土样品硫酸铵溶液浸泡流程及ICP-MS测试流程的建立,可精确测试浸出液中各稀土元素的含量,从而可计算样品中各离子相稀土元素含量。

(2)采用高精度的多接收等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)进行 Nd^{143}/Nd^{144} 同位素比值测定,可示踪稀土样品不同产地;通过精确测试分析稀土精矿样品中的稀土和其他微量元素的含量,采用数学统计手段,可示踪稀土精矿产地。

(3)将浸泡实验、薄膜标准制备技术和手持式XRF结合,实现了离子吸附型稀土元素的野外现场快速定性定量分析。无需外接电源条件下进行野外现场测试工作,20分钟可完成1件样品测试,可为我国离子吸附型稀土矿床的找矿快速筛查提供技术支持。

(4)针对钨矿石、钼矿石、铌钽矿石的稀有稀散多元素测定,建立了采用硝酸、氢氟酸-微波消解,稀释后用ICP-MS外标法直接测定的新方法。该方法的特点在于耐氢氟酸系统的使用,尤其对高含量W、Nb、Ta样品更具优势,否则易产生水解,导致结果系统偏低。该方法同样适用于封闭罐溶样及锂、铷、铯等矿石类型。

(5)按照氧化物矿石、硫化物矿石、难溶矿石及特殊矿石(稀土矿石、金矿石、卤水)类型,研究总结出10个专门针对三稀元素的实验测试方法。同时对我国常见三稀矿石地质样品的特点及配套的测试方法进行了总结。有些特殊类型的样品,如自然硫矿石、油页岩等,目前尚未有合适的仪器分析方法测定其中的三稀元素,需要进一步研究。

致谢:本文得到了中国地质科学院矿产资源研究所李建康研究员、四川省地质调查院付小方教授的支持与帮助。

References

- Cristian T, Martina P. 2018. Perspectives for the recovery of critical elements from future energy-efficient refrigeration materials. *Journal of Cleaner Production*, 197(1): 232~241.
- Guilherme S D, Silvio J R, Teotonio S C, Geila S C, Cynthia O, José O S, Luiz R G G. 2019. Dissolution techniques for determination of rare earth elements in phosphate products: Acid digestion or alkaline fusion? *Journal of Geochemical Exploration*, 197(2):114~121.
- Lin Ronghong, Soong Y, Granite E J. 2018. Evaluation of trace elements in U. S. coals using the USGS COALQUAL database version 3. 0. Part II: Non-REY critical elements. *International Journal of Coal Geology*, 192(5):39~50.
- Lu Yan, Li Gang, Liu Wei, Yuan Hongyan, Xiao Dan. 2018. The application of microwave digestion in decomposing some refractory ore samples with solid fusion agent. *Talanta*, 186: 538~544.
- Wang Chenghui, Yang Yueqing, Wang Denghong, Sun Yan, Chen Zhengyu, Xie Guogang, Fan Xiujun. 2018. Discovery of amblygonite and Li-Be-Sn-Ta minerals in the Jiuling area, Jiangxi Province. *Rock and Mineral Analysis*, 37(1):108~110 (in Chinese with English abstract).
- Wang Denghong, Li Peigang, Qu Wenjun, Yin Lijuan, Zhao Zhi, Lei Zhiyuan, Wen Shenfu. 2013. Discovery and preliminary study of the high tungsten and lithium contents in the Dazhuyuan bauxite deposit, Guizhou, China. *Science China: Earth Sciences*, 56(1): 145~152.
- Wang Denghong, Qu Wenjun. 2013a. Some new trends of the present geological-exploration work and the new contribution of rock and mineral analysis work. *Rock and Mineral Analysis*, 32(4):532~537 (in Chinese with English abstract).
- Wang Denghong, Zhao Zhi, Yu Yang, Zhao Ting, Li Jiankang, Dai Jingjing, Liu Xinxing, He Hanhan. 2013b. Progress, problems and research orientation of ion-adsorption type rare earth resources. *Rock and Mineral Analysis*, 32(5):796~802 (in Chinese with English abstract).
- Wang Denghong, Liu Lijun, Liu Xinxing, Zhao Zhi, He Hanhan. 2016. Main types and research trends of energy metallic resources in China. *Journal of Guilin University of Technology*, 36(1): 21~29 (in Chinese with English abstract).
- Wang Denghong, Zhao Zhi, Yu Yang, Dai Jingjing, Deng Maochun, Zhao Ting, Liu Lijun. 2018. Exploration and research progress on ion-adsorption type REE deposits in South China. *China Geology*, 3(3):415~424.
- Zhao Zhi, Wang Denghong, Chen Zhenghui, Chen Zhenyu. 2017. Progress of research on metallogenic regularity of ion-adsorption type REE deposit in the Nanling Range. *Acta Geologica Sinica*, 91(12):2814~2827 (in Chinese with English abstract).

参 考 文 献

- 王成辉,杨岳清,王登红,孙艳,陈振宇,谢国刚,凡秀君. 2018. 江西九岭地区三稀调查发现磷锂铝石等锂铍锡钽矿物. *岩矿测试*, 37(1): 108~110.
- 王登红,屈文俊. 2013a. 当前地质找矿工作的某些新动向与岩矿测试的新贡献. *岩矿测试*, 32(4):532~537.
- 王登红,赵芝,于扬,赵汀,李建康,代晶晶,刘新星,何哈哈. 2013b. 离子吸附型稀土资源研究进展、存在问题及今后研究方向. *岩矿测试*, 32(5):796~802.
- 王登红,刘丽君,刘新星,赵芝,何哈哈. 2016. 我国能源金属矿产的主要类型及发展趋势探讨. *桂林理工大学学报*, 36(1):21~29.
- 赵芝,王登红,陈郑辉,陈振宇. 2017. 南岭离子吸附型稀土矿床成矿规律研究新进展. *地质学报*, 91(12):2814~2827.

Establishment of new method for critical elements determination using modern analytical instruments

QU Wenjun^{*1)}, WANG Denghong²⁾, ZHU Yun¹⁾, FAN Xingtao¹⁾, LI Chao¹⁾, WEN Hongli¹⁾

1) *National Research Center for Geoanalysis, Beijing, 100037;*

2) *Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Ministry of Natural Resources of the PRC,
Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing, 100037*

** Corresponding author: quwenjun@sina.com*

Abstract

This paper systematically summarizes the new progress made in critical elements mineral experimental testing since 2011. The experimental research results of extracting ionic rare earth elements from ion-adsorption type rare earth samples by soaking with ammonium sulfate and tracing rare earth origin by Nd isotopes and trace elements, and, quick qualitative and quantitative analysis in field using XRF for ion-adsorption type rare earth sample are mainly introduced. The results showed that the difference of extraction rate of each rare earth elements could be clearly reflected by using 2.5% ammonium sulfate solution immersion extraction and ICP-AES and ICP-MS determination. Nd143/Nd144 isotope ratios in rare earth samples were determined by high precision MC-ICP-MS. The difference can be used to trace different rare earth samples origins. Through accurate analysis of rare earth and other trace elements in rare earth concentrate samples from different producing areas, data correlation analysis and data classification analysis were carried out. By comparing the contents of Y, Be and Bi, the source of rare earth concentrate can be judged. Rapid qualitative and quantitative analysis in the field can complete the determination of one sample in 20 minutes. This method can not only qualitatively judge whether it is ion adsorbed type rare earth, but also quantify the content of rare earth elements in each ion phase, and the result is in good agreement with the accurate analysis results in the laboratory. It can provide technical support for rapid screening of ion adsorbed type rare earth deposits in China. Determination scheme of critical elements in tungsten molybdenum and niobium tantalum ores using ICP-AES & ICP-MS with mixed acids microwave decomposition of samples are also mainly introduced. The characteristic of this scheme is that the hydrofluoric acid-resistant system is adopted. Especially for high content W, Nb and Ta samples. Otherwise, hydrolysis is easy to occur, which results in systematic low determination results. The characteristics of common geological samples of critical element ores in China are summarized. According to sample types, matrix characteristics and elements of interest, 10 new methods for critical elements determination using modern analytical instruments have been established. These methods meet the specification of testing quality management for geological laboratories.

Key words: critical elements; determination method; ICP-MS; ICP-AES; microwave decomposition