

新系列岩石和水系沉积物地球化学标准物质

王春书 顾铁新 迟清华 鄢卫东 鄢明才

(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所 河北 廊坊 065000)

摘要:简要介绍新近完成的 7 个国家一级标准物质的研制成果,其在品种上和元素的含量与组合特征上是对已有 GSR 和 GSD 系列地球化学标准物质的重要补充。

关键词:岩石 水系沉积物 湖积物 地球化学标准物质

中图分类号:P632 文献标识码:A 文章编号:1000-8918(2000)04-0246-04

新近研制的 7 个国家一级标准物质,包括石灰岩、花岗质片麻岩、斜长角闪岩、湖积物和 3 个水系沉积物。定值了 60 余个元素和成分。在品种上和元素的含量与组合特征上是对已有 GSR 和 GSD 系列地球化学标准物质的重要补充^[1,2]。

1 样品采集

GBW07120(GSR-13)取自北京西山的石灰岩组合样,其组成与中国石灰岩的丰度十分接近^[3],适于做石灰岩化学成分分析的参比标准。

GBW07121(GSR-14):为花岗质片麻岩,取自河北阜平太古界地层,其大部分微量元素含量较低。

GBW07122(GSR-15)斜长角闪岩,取自辽宁本溪太古界地层,原岩为拉斑玄武质,以稀土元素含量低为特征。

GBW07301a(GSD-1a)水系沉积物,取自陕西蓝田,系 GSD-1 的替代样品(GSD-1 已近耗光)。

GBW07317(GSD-13):取自安徽霍山的水系沉积物,汇水盆地的原岩主要为石英质砂岩,大多数微量元素含量低,为低丰度的水系沉积物。

GBW07318(GSD-14):取自四川西昌的水系沉积物,区内岩性复杂,多数微量元素含量较高。

GBW07423(GSS-9)湖积物,取自江苏洪泽湖,其物质主要来源于流经中国中东部的淮河水系,其化学组成反映了该区域疏松沉积物的背景。

2 样品制备与均匀性检验

样品制备。岩石样品用水冲洗净,晾干,用颚式破碎机粉碎至粒度小于 5 mm;水系沉积物和湖积物样品晾干,压碎,过 1 mm 筛,锥堆混合。然后,在 110~120℃烘 24 h,去负水、灭活,用 500 kg 高铝瓷球磨机研磨 24~48 h,直至约 99% 样品粒度小于 0.074 mm 为止。

均匀性检验。从最小包装单元中随机取 32 件样品,用 XRF(部分样品同时用 ICP/MS)做

双份分析 ,测定代表性元素铜、锌、镍、钼、钛、钾、钙和铁 ,在相对标准偏差微量元素一般为 3% 和主成分小于 1% 的良好测试精度下 ,方差检验的实测 F 值不大于临界值 ,表明样品均匀性良好。根据 ICP/MS 分析的结果 ,取样量为 0.1 g 时仍具有代表性。

3 样品测试

该标准物质由 10 余个经验丰富的研究院、所和中心实验室采用准确分析方法协作定值 ,各种分析方法所占比例见表 1。

表 1 各种分析方法所占比例

分析方法	所占比例/%	分析方法	所占比例/%	分析方法	所占比例/%	分析方法	所占比例/%
等离子质谱	20.0	原子吸收分光光度	10.4	X-射线荧光	14.8	重量	3.3
中子活化	15.0	原子荧光	6.9	普通发射光谱	2.2	极谱	3.2
等离子焰光谱	12.4	分光比色	3.9	容量	4.1	其它	3.8

4 标准值和不确定度

以实验室平均值作为计算单元 ,以 Grubbs '检验剔除离群值 ,取算术平均值作最佳估计值。满足如下条件的定为标准值 :①参加统计的实验室平均值数据不少于 6 组 ;②有不同原理的分析方法参加定值 ,且方法间无明显系统偏倚 ;③相对不确定度 $U_r=(tS/\sqrt{n})100\%$,一般应符合表 2 中要求。其中 t 为 F 检验的临界值 , S 为标准偏差 , n 为数据组数。

表 2 元素不同含量范围的相对不确定度

元素含量范围	>10%	(1~10)%	(0.1~1)%	(10~1 000)×10 ⁻⁶	(0.1~10)×10 ⁻⁶	<0.1×10 ⁻⁶
相对不确定度	≤1%	≤5%	≤10%	≤15%	≤20%	≤30%

不满足上述要求 ,但数据不少于 3 组时定为参考值。以实验室平均值数据的标准偏差作不确定度的估计值。7 个标准样品的标准值和标准偏差(不确定度)见表 3。

表 3 岩石、水系沉积物、湖积物标准物质标准值

成分	单位	石灰岩 (GBW07120)	花岗质片麻岩 (GBW07121)	斜长角闪岩 (GBW07122)	水系沉积物 (GBW07301a)	水系沉积物 (GBW07317)	水系沉积物 (GBW07318)	湖积物 (GBW07423)
Ag	10 ⁻⁶	(0.024)	0.027±0.007	(0.05)	0.034±0.011	0.026±0.005	0.13±0.03	0.075±0.017
As		0.67±0.11	0.25±0.06	25±3	2.7±0.3	2.0±0.2	18±2	8.4±1.0
B		(6)	15±2	12±2	(9.7)	5.3±0.5	27±3	52±4
Ba		8.6±1.1	1 140±80	62±11	920±70	690±50	760±50	520±40
Be		0.13±0.04	1.7±0.3	0.34±0.05	2.9±0.3	0.96±0.05	5.7±0.5	2.1±0.1
Bi		0.032±0.010	0.094±0.014	(0.06)	0.49±0.12	0.057±0.012	3.0±0.4	0.27±0.08
Cd		(0.018)	(0.06)	0.14±0.05	0.11±0.03	(0.04)	(0.20)	(0.10)
Ce		4.6±0.4	48±3	7.8±0.9	81±6	42±3	109±8	74±4
Cl		(30)	(127)	(120)	(84)	(33)	(50)	(40)
Co		(0.7)	7.5±1.2	52±5	20±2	3.6±0.5	28±2	14±3
Cr		(3.3)	23±2	137±5	126±6	(12)	243±14	75±4
Cs		(0.12)	2.6±0.3	1.9±0.5	5.5±0.2	1.0±0.1	4.3±0.6	8.1±0.8
Cu		(2.2)	(2.6)	84±5	29±2	11±2	66±6	26±4
Dy		0.28±0.06	1.5±0.1	3.5±0.4	4.3±0.2	1.56±0.15	7.0±0.6	4.7±0.4
Er		0.15±0.04	0.76±0.07	2.3±0.4	2.3±0.3	0.98±0.12	4.0±0.4	2.8±0.3
Eu		0.082±0.017	0.10±0.02	0.92±0.15	1.7±0.2	0.38±0.04	2.5±0.4	1.27±0.11
F		240±24	660±60	206±25	860±50	(130)	580±40	500±40
Ga		(0.8)	18±2	17.3±0.9	23.6±1.5	11.2±0.8	25±2	16.3±1.6
Gd		0.36±0.07	2.4±0.3	2.7±0.3	5.6±0.5	1.8±0.2	7.6±0.8	5.4±0.6
Ge		0.13±0.04	0.93±0.04	1.46±0.13	1.6±0.3	1.2±0.1	1.6±0.3	1.3±0.1
Hf	10 ⁻⁶	0.21±0.04	3.3±0.5	1.5±0.2	9.1±0.6	4.5±0.3	13.6±0.4	6.6±0.8
Hg		3±2	4±2	3.2±0.8	31±4	11±2	34±6	30±4

成分	单位	石灰岩 (GBW07120)	花岗质片麻岩 (GBW07121)	斜长角闪岩 (GBW07122)	水系沉积物 (GBW07301a)	水系沉积物 (GBW07317)	水系沉积物 (GBW07318)	湖积物 (GBW07423)
Ho	10 ⁻⁶	(0.04)	0.27±0.02	0.84±0.10	0.79±0.07	0.33±0.02	1.43±0.07	1.03±0.07
In		(0.03)				(0.05)	(0.18)	(0.12)
La		2.3±0.2	25±2	2.9±0.4	41±2	24±4	54±3	38±3
Li		4.5±1.1	24±2	11±2	32±4	7.3±0.8	24±2	39±3
Lu		0.023±0.006	0.11±0.01	0.38±0.05	0.38±0.04	0.16±0.02	0.58±0.05	0.41±0.03
Mn		30±4	430±14	1 600±60	910±30	218±30	1 230±80	520±30
Mo		0.18±0.06	(0.3)	0.16±0.05	1.05±0.13	0.5±0.1	2.7±0.4	0.45±0.15
Nb		(0.8)	4±1	2.7±0.7	31±1	8.9±1.3	72±5	14.4±1.7
Nd		1.95±0.14	21±4	6.4±1.2	36±3	14.7±1.6	45±5	32±3
Ni		(4)	12.2±1.4	119±6	56±7	(3)	87±9	33±3
P		57±11	570±40	375±28	1 520±70	167±11	1 000±50	490±40
Pb		(5)	7.7±1.7	(9)	31±4	13±3	66±5	25±5
Pr		0.60±0.12	5.7±0.7	1.25±0.12	9.3±0.7	4.3±0.4	11.8±0.8	8.5±0.7
Rb		4.0±0.5	57±5	30±6	126±6	70±6	87±6	102±8
S		35±6	(50)	(70)	(150)	(50)	(110)	240±30
Sb		0.068±0.014	0.063±0.010	(0.7)	0.30±0.05	0.17±0.06	2.7±0.4	0.9±0.2
Sc		(0.7)	5.0±0.4	43±4	14±2	2.4±0.3	18±3	12±2
Se		0.021±0.004	0.019±0.005	0.083±0.007	0.11±0.03	0.039±0.012	(0.12)	0.14±0.02
Sm		0.40±0.04	3.3±0.3	2.1±0.2	6.7±0.4	2.3±0.2	8.5±0.6	6.2±0.5
Sn		(0.5)	0.8±0.2	(0.8)	(3.4)	(1.0)	(9)	3.4±0.7
Sr		110±12	690±20	142±8	480±40	86±5	216±6	165±13
Ta		(0.05)	(0.33)	(0.14)	3.0±0.2	(0.5)	5.0±0.3	1.1±0.2
Tb		0.054±0.009	0.29±0.02	0.57±0.10	0.81±0.06	0.28±0.05	1.23±0.09	0.86±0.12
Th		0.86±0.07	1.9±0.2	(0.34)	27±3	5.4±0.6	12.4±1.1	12.8±1.3
Ti	10 ⁻²	0.023±0.003	0.178±0.015	0.553±0.013	0.537±0.022	0.137±0.013	1.44±0.06	0.424±0.024
Tl	10 ⁻⁶	(0.03)	(0.20)	(0.11)	(0.7)	(0.3)	(0.4)	(0.6)
Tm		0.022±0.006	0.11±0.02	0.36±0.08	0.34±0.03	0.13±0.02	0.60±0.04	0.42±0.06
U		0.23±0.08	(0.4)	(0.14)	4.6±0.5	0.7±0.2	3.0±0.3	2.1±0.5
V		5.2±0.9	45±3	300±30	115±9	20±5	190±20	90±10
W		0.13±0.05	0.42±0.13	0.34±0.09	1.0±0.1	0.52±0.11	5.7±0.6	2.0±0.2
Y		(1.8)	7.4±1.3	20±3	22±2	8.3±1.6	34±5	25±2
Yb		0.15±0.04	0.69±0.08	2.4±0.4	2.3±0.2	0.99±0.15	3.8±0.5	2.6±0.4
Zn		(7)	46±4	100±14	90±7	16±3	165±16	61±6
Zr		(11)	(90)	(57)	320±15	188±14	520±20	234±7
SiO ₂	10 ⁻²	6.65±0.13	66.3±0.2	49.6±0.2	59.2±0.2	80.6±0.2	57.3±0.2	61.7±0.3
Al ₂ O ₃		0.68±0.05	16.3±0.2	13.8±0.2	15.4±0.1	9.7±0.2	13.4±0.2	13.3±0.1
TF _{e2} O ₃		0.21±0.01	3.12±0.07	14.8±0.3	6.50±0.12	1.46±0.05	9.5±0.1	4.8±0.1
FeO		(0.06)	1.6±0.2	10.8±0.5	(2.4)	(0.2)	(2.4)	(1.4)
MgO		0.71±0.09	1.63±0.08	7.2±0.2	3.30±0.12	0.24±0.03	3.4±0.1	1.52±0.13
CaO		51.1±0.4	2.66±0.08	9.6±0.2	4.0±0.1	0.34±0.03	3.5±0.1	5.0±0.1
Na ₂ O		(0.03)	5.3±0.1	2.07±0.07	3.4±0.1	2.35±0.05	2.0±0.1	1.28±0.04
K ₂ O		0.15±0.02	2.60±0.04	0.48±0.03	2.8±0.1	3.9±0.1	2.3±0.1	1.98±0.04
H ₂ O ⁺		(0.4)	(1.0)	(1.7)	(2.7)	(0.9)	(4.4)	(4.7)
CO ₂		39.8±0.2	0.35±0.03	(0.16)	(0.07)	(0.08)	(0.26)	2.9±0.2
LOI		40.2±0.3	1.28±0.09	1.06±0.07	3.8±0.2	1.07±0.13	5.64±0.33	(9.5)

注：± "后"的数据为标准偏差 ,括号内的数据为参考值。

5 结 语

本系列地球化学标准物质中 ,花岗质片麻岩和斜长角闪岩是常见的重要变质类 ,填补了我
国变质岩标准物质的空缺 ,石灰岩标准物质的主要化学成分接近我国石灰岩的平均含量 ,水系
沉积物和湖积物充实了背景(特别低背景)含量的标准样品。这些标准物质适于做地球化学调
查分析测试的量值和质量监控的标准。

参考文献：

[1] 地球化学标准参考样研究组 . 地球化学标准参考样的研制与分析方法 GSD1~8[M] .北京 :地质出版社 ,1986 .

- [2] 地球化学标准参考样研究组. 地球化学标准参考样的研制与分析方法 GSR1~6 ,GSS1~8 ,GSD9~12[M].北京 地质出版社 ,1987.
- [3] 酆明才 ,迟清华. 中国东部地壳与岩石化学组成[M].北京 科学出版社 ,1997.

NEW GEOCHEMICAL STANDARD MATERIALS FOR ROCKS AND STREAM SEDIMENTS

WANG Chun-shu ,GU Tie-xin ,CHI Qing-hua ,YAN Wei-dong ,YAN Ming-cai
(*Institute of Geophysical and Geochemical Exploration ,CAGS ,Langfang 065000 ,China*)

Abstract : This paper describes seven pieces of newly-developed State Grade I standard materials ,Which greatly enrich the available geochemical standard materials of GSR and GSD series in species ,element content and combinatory characteristics.

Key words : rock ,stream sediments ,lacustrine materials ,geochemical standard materials

第一作者简介 :王春书(1948 -) ,男 ,齐齐哈尔市人。1975 年毕业于南开大学化学系 ,现在中国地质科学院物化探研究所工作 ,教授级高工 ,多年从事标准物质研制工作。在国内外刊物上发表论文 27 篇 ,合作出版专著 2 部。 万方数据