

文章编号: 0254 - 5357(2012)04 - 0607 - 06

深穿透地球化学样品中铜活动态提取条件研究与初步应用

藏吉良¹, 丁春霞², 尚宝忠³, 吴建政², 赵 伟², 张 帆², 王筱丽², 孙爱琴³
(1. 河南省核工业地质局, 河南 郑州 450004; 2. 河南省岩石矿物测试中心, 河南 郑州 450012;
3. 河南省地质调查院, 河南 郑州 450007)

摘要: 深穿透地球化学是通过提取地表土壤中深部隐伏矿发出的元素直接信息的找矿方法, 元素活动态提取是应用最广的方法之一。但地表土壤中元素活动态含量信息微弱, 活动态提取、元素分析的过程复杂, 分析误差容易掩盖有效信息。目前的研究对提取过程条件缺乏有效的控制, 方法标准化程度不高。本文研究了深穿透地球化学样品中活动态铜的提取条件, 包括提取固液比、提取时间、提取液 pH、固液分离方法、提取温度等, 对提取过程进行优化, 采用电感耦合等离子体质谱法测定铜的含量, 方法检出限为 0.03 μg/g, 精密度(RSD)为 4.95% ~ 7.39%。方法操作简单, 精密度较好, 应用于河南某隐伏铜多金属矿的探测, 通过分析矿床的铜总量和活动态铜的含量, 发现在矿床土壤中探测到了较为明显的与深部矿体成矿元素的活动态异常, 探测结果所圈定的异常与实际矿(化)体相符。

关键词: 铜; 深穿透地球化学; 提取液; 电感耦合等离子体质谱法

中图分类号: O614.121; O646.9; O657.63 **文献标识码:** A

Leaching Conditions for the Determination of Mobile Forms of Copper in Deep-penetrating Geochemical Samples and Its Preliminary Application

ZANG Ji-liang¹, DING Chun-xia², SHANG Bao-zhong³, WU Jian-zheng², ZHAO Wei²,
ZHANG Fan², WANG Xiao-li², SUN Ai-qin²
(1. Henan Province Nuclear Geology, Zhengzhou 450004, China;
2. Geoanalysis Center of Henan Province, Zhengzhou 450012, China;
3. Henan Institute of Geological Survey, Zhengzhou 450007, China)

Abstract: Deep-penetrating geochemistry is one of the exploration techniques to detect elemental information contained in the surface soils and transported through the covering of the concealed deposit. The selective leaching of mobile forms of elements is one of the most popular techniques. Since the contents of mobile forms of elements are always at the trace level, valuable information is easily concealed by the analytical errors caused from the complex leaching and determination procedures. At present, research on the leaching conditions is limited, and the degree of standardization of methods is poor. Experiments have been conducted for leaching conditions of determination for mobile forms of copper in deep-penetrating geochemical samples and are described here. The analytical parameters include solid-liquid mixing ratio, extraction time, pH, solid-liquid separation method and extraction temperature, as well as the determination method for extraction solution. The copper in leached solution was determined by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) with detection limit of 0.03 μg/g and

收稿日期: 2012 - 02 - 07; 接受日期: 2012 - 03 - 14
基金项目: 国土资源部公益性行业项目“栾川矿集区深部找矿示范研究”(201111007 - 4); 国土资源部行业专项项目“盆地深穿透地球化学探测”(SinoProbe 04 - 03)
作者简介: 藏吉良, 工程师, 从事地质勘查研究工作。E-mail: zjlqjy@qq.com。

RSD of 4.95% - 7.39%. The method was simple and highly accurate. The method was applied in one buried Cu-Ni deposit in Henan Province and the results were obtained from the contents of total Cu and mobile Cu, showing that the delineated anomalies were consistent with the actual ore bodies.

Key words: copper; deep-penetrating geochemistry; extractive solution; Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

随着矿产资源勘查工作向覆盖区和深部的转移,传统地球化学勘查技术的应用受到了重大限制^[1]。在覆盖区矿产勘查工作中,发挥地球化学方法能识别直接矿化信息的特点,急需地球化学勘查技术的创新发展^[2]。深穿透地球化学(deep-penetrating geochemistry)是研究能探测深部隐伏矿体发出的极微弱直接信息的勘查地球化学理论与方法技术^[3-4],而活动态提取技术是采用化学方法提取地表介质中深部隐伏矿发出直接元素信息的分析技术^[5-7]。近几年,世界各国科学家在深穿透地球化学寻找大型、巨型隐伏矿研究领域开展了大量的探索研究^[8-11],利用深穿透找矿技术测量来自深部矿体的直接信息指导找矿越来越受到地质工作者的重视^[12-14]。

河南某铜镍矿床是秦岭一大别造山带发现的最大铜镍矿床,是完全隐伏的难识别的大型铜镍矿床^[15]。该隐伏铜镍矿床埋深400~800 m,已完成了矿产详查工作,但目前尚未进入开采阶段,地表没有受到采矿污染,是开展深穿透地球化学方法实验的理想场所。矿区及附近为新生代沉积物覆盖,几乎没有基岩出露,仅在矿区东部出露有少量的中新元古界朱家山群大雀山组地层^[16]。含矿岩体属超基性岩体,隐伏于新生界地层之下属隐伏矿床。该矿床的发现是依据20世纪70年代后期的航磁异常,通过近30年的地质勘探工作发现的。由于地球物理异常的多解性,找矿工作几经反复。因此,开展深穿透地球化学找矿技术研究,为深部找矿提供新技术、新方法具有重要意义。

由于地表土壤中元素活动态含量信息弱,活动态提取、元素分析的过程复杂,分析误差容易掩盖有效信息,提取过程条件研究较少、缺乏有效的控制,方法标准化程度不高。对于深穿透地球化学样品,其中活动态铜的含量较低,且铜的活动态提取方法报道较少,本文以文献[15,17]建立的活动态铜的提取方法为基础,研究提取固液比、提取时间、提取液pH、固-液分离方法、提取温度等提取条件的影响,采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[18-20]测定铜的含量,通过分析河南某铜镍矿床铜活动态的信息,探究深部矿体成矿元素的相关信息。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Thermo X-Series2型电感耦合等离子体质谱仪(美国Thermo公司)。工作条件为:入射功率1400 W,工作气体氩气,冷却气流速13.0 L/min,辅助气流速0.8 L/min,雾化气流量0.88 L/min,取样锥孔径1.0 mm,截取锥孔径0.7 mm,测量方式:跳峰,停留时间10 ms/点,扫描次数40次,清洗时间30 s,测量时间20 s。

1.2 标准溶液和主要试剂

铜标准溶液:称取1.0000 g高纯金属铜片(预先用10%的HNO₃洗净表面,然后分别用水和无水乙醇洗涤,风干后备用),置于400 mL烧杯中,加入25 mL 20%的HNO₃,盖上表面皿,加热溶解完全后水浴蒸发至出现结晶。用水溶解盐类,冷却后移入1000 mL,加入30 mL HNO₃,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液 $\rho(\text{Cu}) = 1 \text{ mg/mL}$ 。

铜储备溶液:移取铜标准溶液,用3%的HNO₃逐级稀释至100 $\mu\text{g/mL}$ 、10 $\mu\text{g/mL}$ 、1 $\mu\text{g/mL}$ 。

铜工作溶液:移取1 $\mu\text{g/mL}$ 铜储备溶液10 mL于100 mL容量瓶中,用3%的HNO₃稀释至刻度,摇匀。此溶液 $\rho(\text{Cu}) = 0.1 \text{ } \mu\text{g/mL}$ 。工作液现用现配。

铜活动态提取剂(MML-Cu):250 g/L柠檬酸铵+0.001 mol/L EDTA+0.001 mol/L DTPA+0.001 mol/L NTA+0.001 mol/L TEA。

柠檬酸铵、乙二醇四乙酸钠(EDTA)、二乙基三胺五乙酸(DTPA)、氨基三乙酸(NTA)、三乙醇胺(TEA):均为分析纯。

1.3 样品采集与加工

在实验区共开展6条剖面的地表土壤样品采集工作,5条剖面长8 km,1条剖面长6 km,采样深度为去除浮土后0~20 cm,采样区域覆盖矿体与围岩。野外采集样品在室温下自然晾干,筛取目标粒级,当筛取样品粒级小于120目时,采用玛瑙无污染磨样设备加工至-200目样品进行活动态分析。

1.4 样品分析步骤

准确称取5.0 g样品于提取瓶中,加入20 mL提取剂;拧紧瓶盖并置于恒温回旋振荡机上振荡4 h;恒温放置20 h,摇匀,用慢速定量滤纸干过滤,

用 50 mL 干烧杯承接滤液,滤液 15 mL 左右时取出,移取 5 mL 滤液于 25 mL 比色管中,加入 20 mL 3% 的 HNO_3 ,摇匀,在选定的条件下用 ICP-MS 测定。根据标准曲线,得出样品中铜的含量。

2 结果与讨论

2.1 铜活动态提取剂的选择

2.1.1 铜活动态提取剂提取能力

铜活动态提取剂 (MML-Cu) 是一种组合络合剂,该提取剂可以同时有效提取土壤中的纳米微细颗粒、胶体、金属离子以及被土壤颗粒吸附或弱结合等形式存在的铜活动态。选用中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所研制的金属活动态试验标准样品 MRS-Au1、MRS-Cu1、MRS-U1、MRS-WS1,分别用去水提取态(离子水)、吸附态与可交换态提取剂(0.2 mol/L 柠檬酸铵, $\text{pH} = 6.87$)、铁锰氧化物态提取剂(0.3 mol/L 柠檬酸铵 + 0.3 mol/L 盐酸羟铵, $\text{pH} = 6.08$)、铜活动态提取剂(250 g/L 柠檬酸铵 + 0.001 mol/L EDTA + 0.001 mol/L DTPA + 0.001 mol/L NTA + 0.001 mol/L TEA),每样称 5 份,按照分析步骤进行提取实验,结果见表 1。去离子水的提取量均较低,且平行分析相对误差大。除风成沙样品(MRS-WS1)外,铜活动态提取剂对 Cu 的提取量均明显高于其他提取态。

表 1 不同提取剂提取结果对比

活动态提取剂	$w(\text{Cu})/(\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$			
	MRS-Cu1	MRS-Au1	MRS-U1	MRS-WS1
去离子水	127	184	209	75
吸附态与可交换态	919	723	1026	685
铁锰氧化物态	1305	662	1210	1293
铜活动态	3617	1836	2475	961

2.1.2 铜活动态提取剂的专属性

活动态提取是提取从深部矿体迁移至地表的微弱元素信息,同时最大程度地排除土壤内生组分同元素的干扰。通常以 Al 的提取量作为不同提取剂对土壤基体的溶解程度的判别指标^[21]。在 2.1.1 节实验中同时测定 Al 的提取量。表 2 列出了铜活动态提取剂的 Cu 提取量与 Al 提取量的比值 $w(\text{Cu})/w(\text{Al})$ 。从表 2 可明显看出, $w(\text{Cu})/w(\text{Al})$ 比值均明显高于其他提取态,这说明铜活动态提取剂主要提取的是土壤中吸附态、可交换态以及弱结合态的元素活动态,该提取剂对铜活动态提取具有专属性。

表 2 不同提取剂提取铜铝结果比值

Table 2 Comparison of $w(\text{Cu})/w(\text{Al})$ by using different leaching methods

活动态提取剂	$w(\text{Cu})/w(\text{Al})$			
	MRS-Cu1	MRS-Au1	MRS-U1	MRS-WS1
吸附态与可交换态	0.99	0.85	1.14	1.04
铁锰氧化物态	0.45	0.30	0.44	0.44
铜活动态	3.06	2.90	3.46	2.13

2.2 铜活动态提取条件试验

2.2.1 样品与提取剂的固液比试验

固液比是指提取过程中样品质量和提取溶液体积的混合比例,固液比是影响提取量的因素之一。本文在选定的铜镍隐伏矿实验区,选取 5 个土壤样品(T36-02D、T3604D、T36-06D、T36-08D 和 T36-022D)进行固液比条件实验,采样深度 0~20 cm,样品风干后过筛,取小于 74 μm 粒级(-200 目)进行实验。每个样品分别称取 3 份 5 g 试样,放入聚四氟乙烯塑料瓶中,分别加入 10 mL、20 mL、50 mL 新配制的提取剂。混合液在恒温振荡器 25℃ 条件下振荡 4 h,恒温静置 20 h。用慢速滤纸减压过滤,取滤液 5 mL,并用 3% 的 HNO_3 定溶至 25 mL。测定液用 ICP-MS 测定,标准曲线用提取液加标方法测定。

从图 1 的实验数据看,样品与提取液固液比为 1:2、1:4 与 1:10 时提取效果相当。这是因为:①与 MML-Cu 提取剂的作用机理有关,该提取剂中包含有几种金属螯合剂,如 EDTA、DTPA 等,这些螯合剂与金属离子作用生成螯合环,能降低提取液中自由金属离子的浓度,引起土壤颗粒表面吸附的金属离子进行溶液,从而达到提取土壤弱结合的活

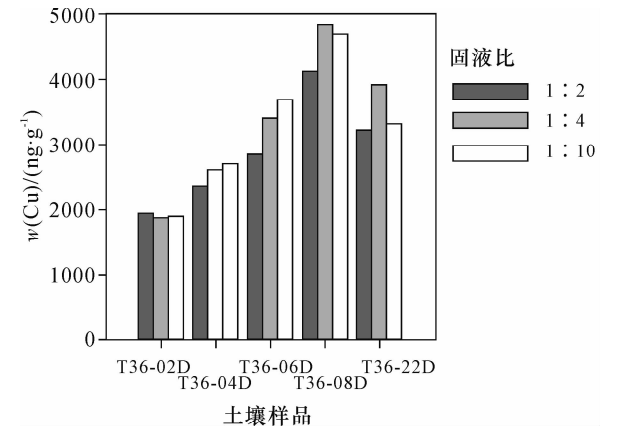


图 1 固液比条件实验
Fig. 1 Leaching experiments on soil-solution ratios

动态金属的目标。②由于该提取剂对土壤中次生矿物的溶解能力较小,因此不能提取次生矿物中包裹的活动态金属。③由于提取元素与提取剂中的络合剂形成可溶性稳定络合物,有效避免了提取元素重吸附现象的发生。所以,在络合剂满足提取金属离子产生络合作用所需量的前提下,与固液比的关系不大。本法选择1:4固液比。

2.2.2 提取温度的影响

提取时提取液温度对铜的提取量影响较大。分别称取5.00 g MRS-U1、MRS-Cu1,加入20 mL铜提取剂,摇匀,分别放入温度已调至4℃、20℃、40℃、60℃的恒温振荡器中振荡4 h,恒温静置20 h,中间摇动数次,试验温度对铜提取量的影响,结果见表3。可以看出,温度升高铜的提取量提高,但不同样品对温度的敏感度不同。本法选择样品在25℃具有恒温功能的振荡器进行固液混匀及提取液的静置操作。

表3 温度对铜提取量的影响

样品编号	$w(\text{Cu})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$			
	4℃	20℃	40℃	60℃
MRS-U1	1.122	2.499	3.041	4.093
MRS-Cu1	3.322	3.641	3.602	3.747

2.2.3 提取时间对铜提取的影响

本文提出的贱金属提取剂主要是通过螯合作用降低提取液中的自由金属离子含量,使弱吸附或弱结合于土壤次生矿物表面或与土壤有机质弱结合的金属离子,通过扩散作用进入提取溶液,并进而被螯合。通过这一过程的循环过程达到提取元素活动态的目的。本实验需要对同一样品进行不同时间的提取,以考察提取时间对元素提取效果的影响,要求样品的均匀性好。实验样品选用中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所的土壤标准样品ASA-1a、ASA-4a与ASA-6a。

分别称取5.0 g样品,加入20 mL提取剂,摇匀,所有样品在恒温振荡器上振荡(温度设为25℃)。试验时间少于4 h的,取下直接过滤;试验时间多于4 h的,振荡4 h,放置至试验所需时间后摇匀过滤(中间摇动数次)。分别试验了提取时间1、3、5、10、24、48、72 h。从表4结果可以看出,实验样品中铜的活动态在24 h基本达到提取平衡,提取时间增加,提取量变化较小。本法选择提取时间为24 h。

表4 提取时间对铜提取的影响

Table 4 The effect of extraction time on leaching results of copper

样品编号	$w(\text{Cu})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$						
	1 h	3 h	5 h	10 h	24 h	48 h	72 h
ASA-1A	4.473	4.701	5.020	5.812	6.289	6.361	6.282
ASA-4A	7.120	7.317	7.795	8.510	9.351	9.027	9.304
ASA-6A	12.238	12.842	13.567	14.675	15.319	15.657	15.437

2.2.4 提取液 pH 对铜提取的影响

为了考察不同酸度对铜提取量的影响,用TEA调节酸度,分别配制了pH为5、6、7、8、9的活动态铜提取剂,用ASA-1A、ASA-4A、ASA-6A按实验方法进行实验。通过试验发现,提取液pH对活动态铜的提取量影响较小,因此用TEA调整提取液的pH为7.8左右,此时提取剂对不同样品的酸度有一定的缓冲能力,能保持不同酸碱度的样品有基本一致的提取率。

2.3 提取液的处理

2.3.1 提取液固液分离方法

采用不同滤材、不同的过滤方式,试验提取液与待测样品提取残渣的分离方法:①用0.45 μm滤膜过滤;②用0.22 μm滤膜过滤;③用快速定量滤纸过滤;④用中速定量滤纸过滤;⑤用慢速定量滤纸过滤;⑥离心;⑦倾泻法取清液。不同方法对比见表5。从表5可明显看出,不同滤材、不同的过滤方式对提取结果影响不明显。滤膜过滤、定量滤纸过滤、离心、倾泻法取清液结果相差不大,但滤膜性脆易破,容易穿滤;快速滤纸、中速滤纸有些样品容易穿滤;倾泻法操作简单,但固液分离不完全,测定重现性差。由于只分取5 mL提取液,慢速滤纸过滤能较好地适于大批量样品分析。本法选择慢速滤纸过滤进行分离。

表5 固液分离方式实验

Table 5 Comparison of analytical results of Cu with different filtering methods

样品编号	$w(\text{Cu})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$						
	滤膜 0.45 μm	滤膜 0.22 μm	快速 滤纸	中速 滤纸	慢速 滤纸	离心	倾泻法 取清液
ASA-4A	9.441	9.328	9.521	9.337	9.342	9.275	9.346
ASA-6A	15.228	14.906	15.470	15.258	15.403	15.246	15.317

2.3.2 提取液分解方式选择

提取液分别采用:①氢氟酸+高氯酸+硫酸蒸干,硝酸溶解定容后测定;②加入王水蒸干,硝酸溶解定容后测定;③直接测定;④V(提取液):V(3%

硝酸) $=1:1$ 稀释后测定;⑤ $V(\text{提取液}):V(3\% \text{硝酸})=1:2$ 稀释后测定;⑥ $V(\text{提取液}):V(3\% \text{硝酸})=1:4$ 稀释后测定;⑦ $V(\text{提取液}):V(3\% \text{硝酸})=1:9$ 稀释后测定。经过试验发现,三酸与王水处理提取液,因提取液中有柠檬酸,会产生大量碳化物,处理时间较长;提取液直接测定,ICP-MS 会发生堵塞,测定结果不稳定;采用 $V(\text{提取液}):V(3\% \text{硝酸})=1:4$ 稀释后测定结果较好。

2.4 方法检出限及精密度

以分析流程空白溶液平行测定 11 次的 3 倍标准偏差 s 计算方法检出限, $s=0.01$,方法检出限为 $0.03 \mu\text{g/g}$ 。

分别称取金属活动态试验标准样品 MRS - Au1、MRS - Cu1、MRS - U1、MRS - WS 各 15.00 g,每个样品称 12 份,按照 1.4 节的分析步骤进行提取、测定,分析结果见表 6,方法具有较好的精密度。

表 6 方法精密度

Table 6 Precision tests of the method				
活动态试验 标准样品	$w(\text{Cu})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$		RSD/%	测定次数
	平均含量	标准偏差		
MRS - Au1	1.836	0.100	5.45	12
MRS - Cu1	3.617	0.179	4.95	12
MRS - U1	2.475	0.135	5.45	12
MRS - WS1	0.961	0.071	7.39	12

3 河南某铜镍矿验证实验

将建立的铜活动态提取和 ICP-MS 分析方法,应用于河南某铜镍矿床深穿透地球化学测量试验。本项研究在实验区共开展 6 条剖面的地表土壤样品采集工作,分别测定了样品中的全量铜与活动态铜。图 2 是其中的一条剖面,图中横坐标上的阴影部分为深部矿体位置,上图是采样剖面全量铜的测定结果,下图是采样剖面活动态铜的测定结果。从图中可以看出,铜全量异常位于实验区东部的基岩出露区矿区,铜活动态异常位于实验区深部矿体的上方。通过该实验研究,在已知矿床上方土壤中探测到了较为明显的与深部矿体成矿元素的活动态异常,该异常是否存在与实验区已知铜镍矿相类似的隐伏矿(化)体,与深部矿体在空间上的对应关系尚需深入研究。

4 结语

本文建立了深穿透地球化学样品中铜活动态的提取和测定方法。方法操作简单,精密度较好,本研究提出的铜活动态提取剂已经申报专利。运用本方

法,在已知矿床上方土壤中探测到了较明显与深部矿体成矿元素的活动态异常,并在实验区北部发现了新的铜活动态异常。该异常是否存在与实验区已知铜镍矿相类似的隐伏矿(化)体,有待深入研究。铜活动态的提取研究及初步应用研究结果将有可能在该区深部矿勘查中发挥重要作用。

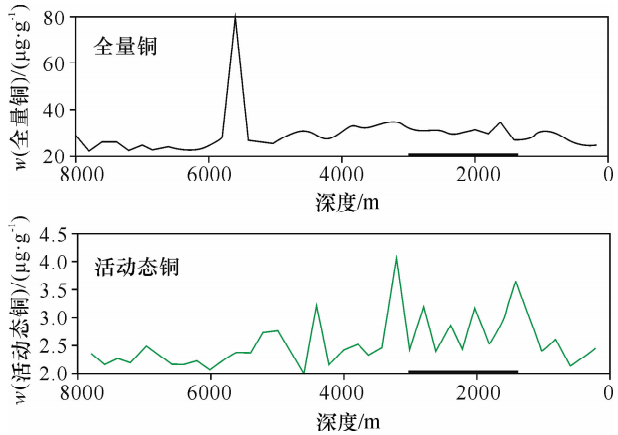


图 2 剖面线土壤样品全量及 MML - Cu 提取结果对比 (阴影为矿体位置)

Fig. 2 Comparison of total and leaching copper in soils along sampling traverse of 36

5 参考文献

[1] 李惠,岑况,沈镛立,吴悦斌,张国义,张连发,禹斌. 危机矿山深部及其外围盲矿预测的化探新方法及其最佳组合[J]. 地质与勘探,2006,42(4): 2-6.

[2] 谢学锦,王学求. 深穿透地球化学新进展[J]. 地学前缘,2003,10(1): 225-238.

[3] Kristiansson K, Malmqvist L, Persson W. Geogas prospecting: A new tool in the search for concealed mineralizations [J]. Endeavour New Series, 1990, 14 (1): 28-33.

[4] Malmqvist L, Kristiansson K. Experiment evidence for an ascending micro-flow of geogas in the ground [J]. Earth and Planetary Science Letters, 1984, 70: 407-416.

[5] 赵伟,王玉林,钟莅湘,温婷婷,孙爱琴. 土壤样品中贵金属活动态提取技术[J]. 岩矿测试,2010,29(3): 212-216.

[6] 刘冠男,董黎明,王小辉. 湖泊沉积物中三种磷提取方法比较[J]. 岩矿测试,2011,30(3): 276-280.

[7] 王亚平,黄毅,王苏明,许春雪,刘妹. 土壤和沉积物中元素的化学形态及其顺序提取法[J]. 地质通报, 2005,24(8): 728-734.

[8] 任天祥,刘应汉,汪明启. 纳米科学与隐伏矿藏——

- 一种寻找隐伏矿的新方法、新技术[J]. 科技导报, 1995(8): 18-19.
- [9] 代西武, 杨建民, 张成玉, 于跃军, 徐珏, 王风海, 丘志刚. 利用矿床原生晕进行深部隐伏矿体预测——以山东埠上金矿为例[J]. 矿床地质, 2000, 19(3): 245-256.
- [10] 孙剑, 陈岳龙, 李大鹏. 隐伏矿床勘查地球化学新进展[J]. 地球科学进展, 2011, 26(8): 822-836.
- [11] 王学求. 寻找和识别隐伏大型特大型矿床的勘察地球化学理论方法与应用[J]. 物探与化探, 1998, 22(2): 81-89.
- [12] 白金峰, 卢荫麻. 若干深穿透地球化学方法在智利 Spence 隐伏斑岩铜矿床上的应用试验[J]. 物探与化探, 2011, 35(5): 610-616.
- [13] 杨守渠, 乔刚, 李萍, 袁文婷, 张炳顺, 郭建勇. 物探在豫西隐伏金矿找矿中的应用[J]. 物探与化探, 2011, 35(4): 455-460.
- [14] Mann A W, Birrell R D, Gay L M, Mann A T, Perdrix J L, Gardner K R. Partial extractions and mobile metal ions [C] // Camuti K S, eds. Extended Abstracts of the 17th IGES. James Cook University, 1995: 31-34.
- [15] 姚文生. 元素活动态提取剂作用机理与实验条件研究[D]. 北京: 中国地质科学院, 2011.
- [16] 王建明, 陈衍景, 李胜利, 王国敏, 糜梅. 河南周庵铂族铜镍矿床的地质特征及成因分析[J]. 矿物岩石, 2006, 26(3): 31-37.
- [17] 王学求, 姚文生, 孙爱琴, 张必敏, 闫红岭. 贱金属元素活动态的提取剂、制备方法及提取方法[P]. 国家发明专利. 201110132568.5.
- [18] 王君玉, 吴葆存, 李志伟, 韩敏, 钟莅湘. 敞口酸溶-电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中45个元素[J]. 岩矿测试, 2011, 30(4): 440-445.
- [19] 温宏利, 马生凤, 马新荣, 王蕾, 范凡, 巩爱华. 王水溶样-电感耦合等离子体发射光谱法同时测定铁铜铅锌硫化物矿石中8个元素[J]. 岩矿测试, 2011, 30(5): 566-571.
- [20] 冯先进. ICP-MS法测定钢中砷、铝、铜、镉、镍、铅、铊、锡和锌[J]. 有色金属, 2010, 62(4): 136-138.
- [21] Cameron E M, Leybourne M I, Kelley D L. Exploring for deeply-covered mineral deposits: Formation of geochemical anomalies in Northern Chile by earthquake-induced surface flooding of mineralized groundwaters [J]. *Geology*, 2002, 30(11): 1007-1010.