中国与世界铂族元素地球化学标准物质评介

王毅民,王晓红,高玉淑,樊兴涛

国家地质实验测试中心,北京,100037

内容提要:铂族元素分析一直是地质材料分析中最棘手的任务之一,是铂族金属矿产资源勘查、评价和相关研究工作的瓶颈。铂族元素标准物质作为铂族元素分析的计量标准,在分析质量监控、分析仪器校准、分析方法评价和仲裁分析中发挥着重要作用。笔者等评介了我国研制的超基性岩和铬铁矿铂族元素标准物质、铂族元素地球化学标准物质、铂族元素矿石标准物质和海山富钴结壳铂族元素标准物质共4个系列21个标准物质,也给出了其他地球化学标准物质中铂族元素的定值数据;并与南非、加拿大、俄罗斯和岩石矿物分析标准国际工作组(GIT-IWG)研制的13个铂族元素标准物质及其他国际地球化学标准物质中铂族元素的数据进行了对比。这些标准物质的研制与应用将大大提高铂族元素分析数据的可靠性,为我国和世界铂族金属矿产资源勘查、评价及研究提供了有力的技术支撑。

关键词: 铂族元素;标准物质; 铂族金属矿产

铂族元素(PGEs)是元素周期表第五、六周期 第八副族钌(Ru)、铑(Rh)、钯(Pd)、锇(Os)、铱(Ir) 和铂(Pt)6个元素的总称。铂族金属具有许多优良 特性,是现代工业和尖端科技不可或缺的贵金属材 料,其经济价值已远远超过了黄金。因此,许多国家 都将铂族金属作为战略物资,严格控制、管理和储备 (王淑玲,2001;梁有彬等,1998)。

PGEs 是高度亲铁元素,主要分布在地核,少量 在地幔,在地壳中的含量极低,直到 1995 才首次发 表 6 个铂族元素地壳丰度的估计值,是迄今为止人 们对其地球化学分布了解最少的一组元素(张光弟 等,2001;迟清华等,2006)。PGEs 处在周期表的同 一副族,其化学性质和地球化学行为近似,在自然界 常共存。铂族金属作为矿产资源在陆地上的分布极 不均衡,资源及生产高度集中在南非、俄罗斯、美国 和加拿大四国。南非和俄罗斯铂族金属产量占世界 总产量的 90%。而在我国铂族金属则是紧缺的矿 产资源(耿林等,2007;刘同有,2003)。

20世纪80年代以来,以富含钴和铂著称的海山富钴结壳资源的发现和研究大大扩展了人们对地球上铂资源的认识(Hodge et al.; Halbach et al., 1989; McMurtry et al., 1989)。海山富钴结壳是继大洋多金属结核之后又一储量巨大的大洋矿产资源,主要分布于水深 800~2500m的海山上, Pt 的平

均品位达 0.44g/t。三大洋中高度超过 1 km 的海 山有 6300 多座,以西太平洋麦哲伦海山区的 MD 海 山为例,Pt 的资源量为 289.5t,大约为我国 Pt 资源 保有量的 2.4 倍(Андреев,1994;Батурин,1993;倪 集众,1999)。从"九五"开始,我国也启动了对东、西 太平洋海山区富钴结壳资源的调查与研究工作,成 为我国近年来大洋矿产资源调查与研究的重点。

与其他矿产资源相比,铂族金属矿产资源的研 究与评价程度都较低。PGEs 的地球化学资料少、 获取困难和数据可靠性差是其重要原因。在地质材 料分析中,PGEs 的分析一直是最困难的,特别是长 期缺乏相应的标准物质,这也是长期以来难以获得 广泛认同的地壳丰度值的重要原因。

地球化学标准物质作为地质材料成分分析的计量标准,是分析质量监控、分析仪器校准、分析方法 评价和仲裁分析的依据。20世纪40年代美国开始 研制地质标准物质以来,已有各类地质标准上千种, 但主要用于铂族元素分析的标准物质却不足20个, 而能提供6个PGEs标准值的标准物质只有南非的 一个(SARM-7);20世纪80年代以来,我国已研制 地质标准物质400多个,但PGEs标准物质也才有 21个(王毅民等,2008)。本文评介了这些标准物 质,以利其更广泛应用,促进PGEs分析方法研究, 提高我国PGEs分析数据的质量水平,使它们成为

收稿日期:2009-07-27;改回日期:2009-09-15;责任编辑:章雨旭。

注:本文为"国际海底资源研究开发"国家专项"十五"计划资助项目(编号 DY105-01-04-15)的成果。

作者简介:王毅民,男,1941年生。研究员。从事地质材料分析及标准物质研制。Email:wym7852@yahoo.com.cn。

我国铂族金属资源研究与评价的重要技术支撑。

超基性岩和铬铁矿标准物质中的铂 族元素

中国地质调查局西安地质矿产研究所等 17 个 单位合作研制的超基性岩标准物质(DZΣ-1 和 DZΣ-2)和铬铁矿标准物质(DZCr-1 和 DZCr-2)是我国研 制的首批地质标准物质,也是我国最早提供铂族元 素定值数据的标准物质(中国地质科学院西安地质 矿产研究所等^Φ;郭炳北,1983)。

在地壳中,铁质基性超基性岩体是铂族元素的 重要载体。DZΣ-1,2和DZCr-1,2的原样均采自青 海超铁镁岩带。样品的粉碎加工采用的是以隧石为 粉碎材料、铸石作衬里的球磨机。所得样品进一步 采用人工复式堆锥混匀法混匀。样品的均匀性检验 采用了化学分析法和 X-射线荧光光谱法:超基性岩 检验了 Mg、Cr、Fe、Ni、Ru和Os六个组分,铬铁矿 检验了 Si、Fe、Ni、Ru和Os五个组分;用 X-射线荧 光光谱法验证了化学法的结果,检验的元素为Fe 和Ni。采用了F-检验和变动系数(含量>10%的组 分的变动系数为0.5%;含量<10%的组分的变动 系数为1%;含量为0.3%的组分的变动系数为 10%;微量组分未定)以及绝对误差评价法来评价样 品的均匀性。测定 PGEs 的最小取样量为20g。

样品分解富集采用了湿法(过氧化钠分解,硫脲 沉淀富集)和(锍、锑和铅)试金两种方法对照;测试 方法以动力学方法(催化比色法和催化极谱法)和发 射光谱法为主,少数采用了无火焰原子吸收分光光 度法和比色法。

有 17 个实验室参加了该四个标准物质的合作 分析,这些标准物质中的 6 个铂族元素全部定为标 准值,两个超基性岩标准物质还提供了 Au 和 Ag 的 标准值。除贵金属元素外,DZΣ-1 和 DZΣ-2 分别有 39 和 36 个组分定为标准值,8 和 11 个组分定为参 考值;DZCr-1,DZCr-2 有 17 个组分定为标准值,2 个组分定为参考值(杨丽华,1981)。

2 铂族元素地球化学标准物质系列: GPt-1~10

GPt-1~10 是中国地质科学院地球物理地球化 学勘查研究所负责研制的一个铂族元素地球化学标 准物质系列。其中 GPt-1~7 主要是为推进我国铂 族金属矿床的地球化学勘查工作,于 1988 年立项, 得到原地质矿产部和国家技术监督局支持;GPt-8~ 10 是对前 7 个标准物质的补充(Mingcai Yan et al.,1998;顾铁新等,2006)。该 10 个标准物质概况 如表 1。

表 1 标准物质 GPt-1~10 概况 Table 1 General information for reference materials GPt-1~10

编号	名称	采样地点	重量(kg)	地质简况
C-Pt-1	上庫	河北座柱	2000	冲洪积成因的
GFt-1	工氓	们们即切	2000	粉砂质土壤
C Dt 9	水至泻和枷	电从哇欧	2000	汞锑矿化区
GI t-2	水系仉枳物	贝川明陸	2000	水系沉积物
GPt-3	橄榄岩	青海祁连	1500	富镁超基性岩
C Dt A	辉石橄榄鸟	云南金	1500	近矿蛇纹石
GI 1-4	阵 1 て て て て て て て て て て て て て て て て て て	宝山	1300	化辉石橄榄岩
GPt-5	铬铁矿	青海祁连	2000	产于纯橄榄岩中
C-Pt-6	贫铂矿石	云南金	1400	铜镍硫化物伴
GIU		宝山	1400	生的辉石橄榄岩
CPt 7	组合母		800	GPt-1和GPt-4
GIT	组百件		800	组合(3:1)
GPt-8	组合样		500	土壤组合样
CPt 0	矿石	四川省某	800	矿区辉石岩
GPt-9		铂矿区	800	的风化岩石
GPt-10	矿石	四川省某	800	矿区辉石岩
GPt-10	19/13	铂矿区	000	的风化岩石

样品采用高铝瓷球磨机细磨,磨样时间均达 140 h 以上。用筛分法检验了其粒度,过 200 目筛 的百分率均在 98%以上。

根据长期分析铂族元素的经验,6个铂族元素 中 Pt 是最不易均匀的元素,又是本标准物质的主要 定值元素,因此以 Pt 为重点进行了均匀性检验。选 用了试金法和湿法分离富集,催化波极谱、光谱或分 光光度法进行测定,取样量均为 10g。样品全部通 过了 F-检验,测定 Pt 的相对标准偏差(RSD)分别 为: 26.9%, 12.1%, 13.1%, 10.6%, 14.1%, 14.5%,14.0%,8.8%,5.8%和 5.3%。除 GPt-1 的 RSD 较大外,其他标准物质的 RSD 均在方法误 差范围内,测定 GPt-6 取样 40g 时,其 RSD 可降至 8.5%。

先后共有分析水平较高、经验丰富的 12 个实验 室参加了 GPt-1~7 的协同分析定值。采用了 2~6 种不同原理的分析方法互相核验,所用方法基本上 都是经过长期考验的现有的最准确的方法,同时为 提高低含量样品的分析灵敏度和降低试剂空白进行 了富有成效的专门研究,使本系列标准物质的定值 水平好于国外同类标准物质。GPt-1~7 定值的主 要方法包括:

铅试金富集一发射光谱法:取样量 10g, Na₂O₂ 熔融一硫脲富集测定铂钯铑铱(催化极谱测 Pt 和 Rh,石墨炉原子吸收法测 Pd,催化光度法测 Ir);取 样量 5g,Na₂O₂熔融一蒸馏分离测锇、钉(催化分光 法测定 Ru,催化光度法测 Os)。另外,还有锍锑试 金富集—ICP-MS 测定法(取样量 40g)和活性炭富 集一发射光谱法等。

有 7~9 个实验室参加了 GPt-8~10 的分析定 值,采用的主要方法是锍镍试金一等离子体质谱法 及王水分解一吸附富集一等离子体光谱法,取样 20g。

该标准物质系列中除 GPt-10 的 Os, GPt-1,2, 10 的 Ru 和 GPt-9 的 Rh 定为参考值外,其他 PGEs 全部定为标准值。

由于大多数化探样品中铂族元素含量都小于地 壳丰度,这批标准物质的样品类型除了常见的化探 样品(土壤和沉积物),也有取自铂矿区的矿石样品, 使之构成一个从 ng/g~µg/g 量级的铂族元素地球 化学标准物质系列。该批标准物质的研制,大大促 进了铂矿地球化学勘查工作,推动了铂族元素的地 球化学基础研究,同时也促进了痕量、超痕量铂族元 素分析技术的发展。

3 铂族元素矿石标准物质系列:GS-Pt-1~5*

GS-Pt-1~5 是由西安矿产资源监督检测中心负 责研制的一个铂族元素矿石标准物质系列。该项研 究得到中国地质调查局地调项目的支持。样品选自 我国有代表性的,不同构造类型、产状、成因的铜镍 含铂(族)金属硫化物矿石。GS-Pt-1~5 的原样分别 取自甘肃金川(龙首山)、新疆富缊(喀拉通克)、四川 会理(大岩子)和云南弥渡(金宝山),岩性为超基性 岩或铁质超基性岩(罗振岐等⁹)。

样品细磨采用 3R 型雷蒙磨加工至-200 目,进

一步混匀采用高铝内衬、高铝球的球磨机。采用筛 分法(湿法)检验了样品的粒度,过 200 目筛的部分 均超过 98%(罗振岐等,2006)。

样品均匀性检验除定值元素 Pt、Os、Cu 和 N 外,还选择了相关元素 Au、Fe 和 Co。Fe、Co、Ni 和 Cu 由 XRF 测定, Pt 采用了铅火试金一光度法, Os 采用了酸溶—ID-ICP-MS 法。最后, 通过 F-检验、 临界值及变动系数法综合评价了样品的均匀性。

通过实验确定了测定 Pt、Au、Os、Cu 和 Ni 的 最小取样量分别为 10g, 10g, 0.5g, 0.1g 和 0.1g。

有 11 个实验室参加了合作定值分析。PGEs 分析的样品前处理(熔融、消解、富集分离等)方法包 括:铅、锍锑、锍镍试金,碱融、酸溶,717 树脂、DDO、 蒸馏等;测定方法包括:ICP-MS,ICP-AES,AAS, COL,POL,OES,NAA。测定 Cu、Ni采用的方法包 括:ICP-MS,ICP-AES,AAS,COL 和 POL。对六个 PGEs 全部都给出了标准值。此外,还以光谱半定 量全分析方法给出了 25 个主、次和痕量元素的信息 值。

4 富钴结壳铂族元素超细标准物质系 列:MCPt-1 和 MCPt-2

为推动富钴结壳资源研究中铂资源的研究工作,在"国际海底区域研究开发"国家专项"十五"项目的支持下,中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所与国家地质实验测试中心合作研制了两个富钴结壳铂族元素标准物质 MCPt-1 和 MCPt-2。 其原样分别由中国大洋协会(COMRA)和俄罗斯大洋地质与矿产资源研究所(VNIIOkeangeologiya) 提供。MCPt-1 由"大洋一号"船采自中太平洋海山区,样品类型比较复杂,典型的板状结壳较少,主要 为结核状结壳(扁球状和椭球状);MCPt-2 采自西

表 2 中国研制的非专用于铂族元素分析的地质标准物质中的 PGEs 数据(均为参考值)

Table 2 Reference values of PGEs in normal geological reference materials prepared by China (Reference values)									
样品名	材料	Pt(ng/g)	Pd(ng/g)	样晶名	材料	Pt(ng/g)	Pd(ng/g)		
GBW07319(GSD-21)	水系沉积物	0.3	0.4	GBW07329(GSD-31)	水系沉积物	0.2	0.3		
GBW07320(GSD-22)	水系沉积物	0.4	0.5	GBW07330(GSD-32)	水系沉积物	0.4	0.3		
GBW07321(GSD-23)	水系沉积物	0.4	0.6	GBW07331(GSD-33)	水系沉积物	0.6	0.8		
GBW07322(GSD-24)	水系沉积物	0.4	0.5	GBW07332(GSD-34)	水系沉积物	0.4	0.7		
GBW07323(GSD-25)	水系沉积物	0.3	0.4	GBW07431(GSS-31)	土壤	1.0	2.4		
GBW07324(GSD-26)	水系沉积物	0.4	0.6	GBW07432(GSS-32)	土壤	1.3	2.3		
GBW07325(GSD-27)	水系沉积物	0.4	0.3	GBW07433(GSS-33)	长江底泥	1.1	2.3		
GBW07326(GSD-28)	水系沉积物	0.3	0.4	GBW07434(GSS-34)	长江底泥	1.1	2.5		
GBW07327(GSD-29)	水系沉积物	0.3	0.3	GBW07435(GSS-35)	湖泊底泥	3.3	3.7		
GBW07328(GSD-30)	水系沉积物	0.3	0.3						

太平洋麦哲伦海山区的 MA35 海山,样品主要为典型的板状结壳。

样品经风干、选配后,先经球磨制备成一200 目 粉体样品,再用气流磨将其进一步加工成具有超细 粒度的均匀样品。之后,采用激光粒度仪检测了样 品的粒度分布,MCPt-1和 MCPt-2 的平均粒度分别 为 1.8 和 1.5μm(约 2000 目)。采用高精度的 X 射 线荧光光谱和电子探针两种方法分别检验了 6 个 主、次元素在 mg 和 μg 取样水平上的均匀性,用 LA-ICP-MS 检验了包括 Pt 在内的 40 多个痕量元 素在 μg 取样水平上的均匀性。

样品采用硫镍火试金和 Carius 管消解,同位素稀释电感耦合等离子体质谱(ID-ICP-MS)测定(Rh

除外),而其他元素采用 XRF、ICP-AES 和 ICP-MS 测定。测试组份达 68个,除提供了 6个 PGEs 的标 准值外,还提供了 62个主、次、痕量元素的信息值, 为大洋富钴结壳资源研究开发中铂族元素分析质量 监控、分析仪器校准、分析方法评价和仲裁分析提供 了计量标准。测定 PGEs 的最小取样量为 1g,测定 其他元素的最小取样量为 2mg(Wang Yimin et al., 2009;王毅民等,2009,2010)。

当今同位素稀释法(ID)被国际标准化组织 (ISO)认定为权威测定方法(ISO,1989)。痕量铂族 元素分析仍是目前地质材料分析的难题,因此,同位 素稀释法应成为标准物质研制中铂族元素定值的最 佳方法。铂族元素分析的另一难点是样品的均匀性

	D	D.I.		~	51				
样品名	Pt	Pd	Os	Ru	Rh	lr	Au	Ag	其他元素数
SARM7	3.74*	1.53*	63	430	240	74	310	420	14
CHR-Pt+	58*	80.8*	(1.9*)	9.2*	(4.7*)	6.2*	4.3*		(14)
CHR-Bkg	(50)	(70)	(27)	(67)	(9)	(28)	(28)		(14)
RP-1	1.22*	6 *	(60)	310	1.26*	100	120	(3.9*)	5
RP-2	1.07*	5.1*	(40)	140	550	52	110	(3.6*)	5
RP-3	1.17*	6 *	(120)	500	1.9*	170	110	(5.2*)	5
RP-4	3.1*	17.6*	(50)	220	1.13*	100	440	(7.3*)	5
TDB-1	5.8	22.4		0.3	(0.7)	(0.15)	6.3	0.5	9,(39),18
UMT-1	129	106	(8.0)	10.9	9.5	8.8	48	_	1,(3), <i>13</i>
WGB-1	6.1	13.9		0.3	(0.32)	(0.33)	2.9	0.1~1	5,(32), <i>26</i>
WMG-1	731	382	(24.1)	34.7	26.3	46.4	110	(2.7)	10,(45),10
WMS-1a	1.91*	1.45*	150	(145)	222	(322)	300	(3.7)	8,(12),40
WPR-1	285	235	(13.3)	21.6	13.4	13.5	42.2	(0.7)	6,(48),11
DZΣ-1	4	5	6	10	0.6	3	1.4	31	45, (8)
DZΣ-2	6	2	6	9	1.2	3	0.4	23	42, (11)
DZCr-1	10	7	175	305	12	90			17, (2)
DZCr-2	19	2	569	193	17	333			17,(2)
GPt-1	0.26	0.26	0. 050	(0.05)	0.017	0.032	0.9		16
GPt-2	1.6	2.3	0.06	(0.10)	0.095	0.05	10		16
GPt-3	6.4	4.6	9.6	14.8	1.3	4.3	1.1		13
GPt-4	58	60	2.4	2.5	4.3	4.7	4.3		15
GPt-5	20	11.3	353	527	10	136			14
GPt-6	440	568	15.6	13	22	28	(45)		15
GPt-7	14.7	15.2	0.64	0.66	1.1	1.2	(1.8)		16
GPt-8	0.66	0.66	0.25	0.43	0.066	0.16	(2.3)		17
GPt-9	1.9*	570	43	74	(6)	28			18
GPt-10	5.7*	1.67*	(2)	(2)	1.5	2.1			18
GS-Pt-1	2.43*	1.68*	1.9	1.5	1.9	1.6	2. 31 *	24.8*	23
GS-Pt-2	10.61*	0.60*	3.7	4.2	3.6	4.4	1. 43 *	17.8*	23
GS-Pt-3	0.90*	0.70*	3.0	3.5	3.2	3.2	1. 45 *	18.3*	23
GS-Pt-4	4.44*	1.33*	1.6	0.71	1.4	1.9	2.12*	8.7*	23
GS-Pt-5	0.38*	0.40*	8.2	7.8	18.0	23.6	170	780	23
MCPt-1	408	3.8	1.1	22	17	8	4		61
MCPt-2	1.54*	32	7.0	83	65	37	4		61

表 3 世界 PGEs 标准物质定值数据表(ng/g) Table 3 Certified values of PGEs reference materials in the world(ng/g)

注:*单位为 µg/g;圆括号"()"内为参考值,斜体为信息值。

265

(取样代表性)问题,关键是铂族元素的赋存状态和 样品加工技术。与陆地铂族金属矿产的成因和赋存 状态不同,海底铁锰氧化物矿产中的 PGEs 和主要 资源元素 Mn,Fe,Co一样,主要来自于海水,因吸 附、沉淀富集而成(Halbach,1989;林盛中[®]),因而 比较容易加工和均匀化,因而比较容易加工和均匀 化。MCPt-1,2的研制采用了超细加工(样品粒度 达 2000 目)和同位素稀释法分析定值两项新技术方 法,提高了 PGEs 的定值水平。

5

其他地质标准物质中的铂族元素

数据

在中国的地质标准物质中,除了上述主要用于

或可兼用于铂族元素分析的标准物质外,还有一些 主要用作其他元素分析的标准物质也提供了个别铂 族元素的定值数据(全国标准物质管理委员会, 2007)。这主要是湖北地质实验研究所研制的5个 土壤标准物质 GSS-31~35(GBW07431~35)和14 个水系沉积物标准物质 GSD-21~34(GBW07319~ 32)提供了 Pt 和 Pd 的参考值(表 2)。

- 6 中国的与国外的铂族元素标准物质 对比
- 6.1 国外的铂族元素标准物质和其他地质标准中的 PGEs 数据

主要用于铂族元素分析的国外标准物质有:南

	foreign countries (Reference values) (ng/g)
Table 4	Informations of PGEs in normal geological reference materials prepared by
表 4	国外的非专用于铂族元素分析的地质标准物质中的 PGEs 数据(ng/g)

	-0B		(100000	nee (uiu)	~) (<u>6</u> / E	57		
样品名	材料	研制单位	Pt	Pd	Rh	Ir	Os	Ru
OOPE-101	海洋沉积物	RIAP	6	6				
OOPE-201	海洋沉积物	RIAP		4				
OOPE-401	海洋沉积物	RIAP		1				
OOPE-402	海洋沉积物	RIAP	7	3	3			
OOPE-501	海洋沉积物	RIAP	20	7				
OOPE-601	Fe—Mn 结核	RIAP	190	6	3			
OOPE-602	Fe—Mn 结核	RIAP		6	3			
OOPE-603	Fe—Mn 结核	RIAP	210	3	4			
GPOS101	长石石英粉砂岩	RIAP	10					
GPOS301	白云石质灰岩	RIAP	10					
OOPE-604	钴结壳	RIAP	400	3				
PTA-1	含铂黑砂	CCRMP	3.05*					
PTC-1a	Co—Ni 精矿	CCRMP	2.72*	4. 48 *	330 *	110		210
PTM-1a	Co—Ni 精矿	CCRMP	7.29*	10.09*	940	350		700
RTS-2	硫化物矿尾砂	CCRMP	217	136				
RTS-4	硫化物矿尾砂	CCRMP	55	15				
SU-1b	NiCuCo ore	CCRMP	491 *	791 *				
PCC-1	橄榄岩	USGS	8	5.4	1.4	4.8		10
W-1	辉绿岩	USGS	13	14		0.3		0.2
BCR-1	玄武岩	USGS			0. 23		0. 009	
DTS-1	纯橄榄岩	USGS			0.83	0.69	9	
DNC-1	粗粒玄武岩	USGS		16				
G-1	花岗岩	USGS		1.9				
G-2	花岗岩	USGS				0.04		
AGV-1	安山岩	USGS		2.2				
BHVO-1	玄武岩	USGS		3				
BIR-1	玄武岩	USGS		5.6				
SCo-1	Cody 页岩	USGS		1				
GSP-1	花岗闪长岩	USGS				0.3		
JSd-2	水系沉积物	GSJ	16.7	21.2				
JSd-3	水系沉积物	GSJ	1.3	3.2				
JB-1	玄武岩	GSJ					1.9	
JG-1	花岗闪长岩	GSJ					2.7	

个铬铁矿标准物质 CHR-Pt + 和 CHR-BKg, 俄罗 斯的4个磁黄铁矿标准物 质 RP-1~4 以及加拿大 的6个岩石和矿物铂族元 素标准物质 TDB-1, UMT-1, WGB-1, WMG-1, WMS-1 和 WPR-1, 共 13 个(Govindaraju, 1994; Potts et al., 1992; Sengupta,1994)。这些标 准物质中,只有南非的 SARM-7 提供了全部 6 个 PGEs 的标准值;俄罗斯 的 RP-1~4 和加拿大的 WMG-1, WMS-1, WPR-1 和 UMT-1 提供了 Os 的 参考值和其余 5 个 PGEs 的标准值:GIT-IWG 的两 个标准物质中只有 CHR-Pt+的 Pt,Pd,Ru 和 Ir 定 为标准值,其余 PGEs 的 数据均为参考值;加拿大 的 TDB-1 和 WGB-1 提供 了5个定值元素(Os无数 据),其中只有 Pt 和 Pd 给 出标准值,其余均为参考 值。上述中外铂族元素标

准物质的定值数据(特性

非的超基性岩标准物质 SARM-7,GIT-IWG 的 2

注:*单位为 µg/g,黑体为标准值(black is certified values),其余均为参考值。

值)一并列于表 3。

另外,国外也有一些主要用作其他元素分析的 地质标准物质也提供了个别铂族元素的定值数据。 表4列出了33个非专用于铂族元素分析的地质标 准物质中的63个 PGEs 数据。其中包括15个标准 值和48个参考值。

6.2 中外铂族元素标准物质对比

为了便于比较和对照使用目前国际上已有的铂 族元素标准物质,将这些标准物质的一般概况列于 表5,以便于对照、选择使用。

7 结语

世界上的铂族元素标准物质主要是由铂族金属 矿产资源的储量和产量大国研制的。南非的 SARM7是国际上最早、最著名的铂族元素标准物 质,在国际上被广泛使用;俄罗斯和加拿大的铂族元 素标准物质也各有特色,特别是加拿大近年公布的 数据中还提供了样品中主、次和许多痕量元素的资料;GIT-IWG的两个铬铁矿铂族元素标准物质其 PGEs的品位梯度很大(CHR-Pt+为 μg/g 级, 而 CHR-Bkg在 ng/g 级),其中 CHR-Pt+的 6 个铂族

表 5 世界 PGEs 地质标准物质概况 Table 5 General information for PGEs reference materials in the world

		研制	公布	标准	参考	12 h H	粒度,	取样
样品名	杆品奀型	单位	年份	值	值	[信息值	$\mu \mathrm{m}$	量(g)
SARM7	贵金属矿	MINTEK 南非	1978	6+Au,Ag	0	14		10
DZΣ-1	初甘州皇	XIGMR	1084	6+45	8		-200 目	20
DZS-2	旭垄住石	中国	1904	6 + 42	11		-200 目	20
DZCr-1	放进矿	XIGMR	1094	6+17	2		-200 目	20
DZCr-2	市场地	中国	1504	6+17	2		-200 目	20
CHR-Pt+	放进矿	CIT-IWC	1002	4+Au	2 + 14		<75	10
CHR-BKg	昭伏19	GIT-IWG	1992	0	6+14		<75	10
RP-1	磁黄铁矿			5 + Au	Os+Ag	Fe,S,Co,Ni,Cu		
RP-2	磁黄铁矿	IGEM		5 + Au	Os+Ag	Fe,S,Co,Ni,Cu		
RP-3	磁黄铁矿	俄罗斯	1993	5 + Au	Os+Ag	Fe,S,Co,Ni,Cu		
RP-4	磁黄铁矿			5 + Au	Os+Ag	Fe,S,Co,Ni,Cu		
TDB-1	辉绿岩		1994	2+9	Rh,Ir+39	Ru+18	74	
UMT-1	超镁铁粉渣		1996	5 + Au	Os+3	13	74	
WGB-1	辉长岩	CCRMP	1997	2+5	Rh,Ir+32	Ru+26	74	
WMG-1	辉长岩	加拿大	2004	5 + 10	Os+45	10	74	10
WMS-1a	块状硫化物		2007	3+8	Ir, Ru+12	Os + 40	74	10
WPR-1	橄榄岩		2004	5+6	Os + 48	11	74	10
GPt-1	土壤		1998	5	Ru	16	-200 目	10
GPt-2	水系沉积物		1998	5	Ru	16	-200 目	10
GPt-3	橄榄岩		1998	6		13	-200 目	10
GPt-4	辉石橄榄岩		1998	6		15	-200 目	10
GPt-5	铬铁矿	IGGE	1998	6		14	-200 目	10
GPt-6	贫铂矿石	中国	1998	6		15	-200 目	40
GPt-7	土壤		1998	6		16	-200 目	10
GPt-8	土壤		2006	6		17	-200 目	20
GPt-9	铂矿石		2006	5	Rh	18	-200 目	20
GPt-10	铂矿石		2006	4	Os, Ru	18	-200 目	20
GS-Pt-1	富铜镍铂矿			6+2		25	-200 目	5
GS-Pt-2	富铜镍铂矿			6+2		25	-200 目	5
GS-Pt-3	富铜镍铂矿	山田	2007	6+2		25	-200 目	5
GS-Pt-4	贫铜镍铂矿	中国		6+2		25	-200 目	5
GS-Pt-5	贫铜镍铂矿			6+2		25	-200 目	5
MCPt-1	富钴结壳	NRCG	2000	6		62	2000 目	1
MCPt-2	富钴结壳	中国	2009	6		62	2000 目	1

注: MINTEK:矿产技术委员会,南非;IGEM:矿床地质、岩石、矿物学和地球化学研究所,俄罗斯;CCRMP:加拿大标准物质计划;GIT-IWG:岩矿分析标准国际工作组;XIGMR:西安地质矿产研究所;IGGE:地球物理与地球化学勘查研究所;XTQSCGM:西安矿产资源监督检测中心;NRCG:国家地质实验测试中心。

元素的品位在目前所有铂族元素标准物质中是最高的;美国、日本虽然没有专用于铂族元素分析的标准物质,但在多个典型的岩石准物质中提供了铂族元素的定值数据,其中有7个保证值数据;而加拿大近年研制的 Co—Ni 硫化物矿标准也提供了较多铂族元素的定值数据(PTC-1a,PTM-1a 等)。

我国虽是个铂族金属紧缺的国家,但铂族元素标准物质的种类和数量都较多,系列性强;而且大多数提供了6个铂族元素的标准值,特性值的含量范围也较大。其中GPt-1的6个铂族元素的含量在目前所有铂族元素标准物质中是最低的(在 pg/g 量级),主要用于化探样品的 PGEs 分析,对于 PGEs 地壳丰度的研究工作也提供了有力支持。

自从海洋地质学家发现了海山富钴结壳中的铂 高度富集之后,铂族元素在海洋中的分布引起了人 们的广泛关注(石学法等,2000;何高文等,2006)。 俄罗斯研制的大洋矿产标准物质系列(OOPE 系列) 均提供了个别铂族元素(表 4)的定值数据 (Berkovits et al.,1991)。我国研制的海山富钴结 壳铂族元素标准物质为大洋矿产资源中铂资源的研 究和评价工作提供了有力支撑。

上述中国的(21个)和国际上的(13个)已有 34 个铂族元素标准物质和其他标准物质中的铂族元素 定值数据为地质材料中铂族元素分析提供了分析质 量监控和分析方法评价的依据。这些标准物质的广 泛应用,将有利于提高世界铂族金属矿产资源的勘 查、研究和评价水平。

致谢:感谢陕西省地质矿产实验研究所罗振岐 高级工程师、中国地质调查局西安地质矿产研究所 凌进中研究员提供的有关重要资料和所作的有益讨 论。

注释 / Notes

- ●中国地质科学院西安地质矿产研究所,等.1980. 铬铁矿和超基性 岩标准样品的研制及测试方法.中国地质科学院研究报告,0015,1 ~187.
- ❷罗振岐,郑存江,张荣瑞. 2005. 铂族元素矿石标准物质研制报告. 国土资源部西安矿产资源监督检测中心,1~59.
- ❸林盛中,中西太平洋富钴结壳中铂族元素的实验及地球化学研究, 国土资源部矿产资源研究所,2000,1-31.

参考文献 / References

- 迟清华, 鄢明才. 2006. 铂族元素在地壳、岩石和沉积物中的分布. 地球化学 35(5): 461~471.
- 耿林,翟裕生,彭润民. 2007.中国铂族元素矿床特征及资源潜力分析.地质与勘探,43(1):1~7.
- 顾铁新,汪世联,鄢卫东.2006. 铂族元素系列地球化学标准物质研

制. 黄金, 27(7): 42~47.

- 郭炳北. 1983. 铬铁矿和超基性岩标准样品痕量铂族元素测试方法的 评述. 中国地质科学院西安地质矿产研究所所刊, 6:105~ 112.
- 何高文,孙晓明,杨胜雄,薛婷,宋成兵,石贵勇,张美,韩喜球. 2006.东太平洋 CC 区多金属结核铂族元素(PGE)地球化学及 其意义. 矿床地质,25(2):164~174.
- 梁有彬,刘同有,宋国仁,金在森. 1998.中国铂族元素矿床.北京: 冶金工业出版社,1~185.
- 刘同有. 2003.中国镍钴铂族金属资源和开发战略.国土资源科技管理,20(1):21~25.
- 罗振岐,陈涛,苏建华,徐海,史丽辉. 2006. 雷蒙磨粉机在铜镍铂 (族)矿石标准物质制备中的应用. 岩矿测试,25(3):259~ 262.
- 倪集众.1999.铂族金属.in:朱训主编.中国矿情,第二卷金属矿产. 北京:科学出版社,468~488.
- 全国标准物质管理委员会.2007.中华人民共和国标准物质目录. 中国计量出版社,1~476.
- 石学法,彭建堂,卜文瑞.2000.太平洋铁锰结壳铂族元素的初步研 究.矿物岩石地球化学通报,19(4):339~340.
- 王淑玲. 2001. 铂族金属资源的现状及对策研究. 中国地质, 28(8): 23~27.
- 王毅民,陈幼平. 2008. 近 30 年来地质分析重要成果评介. 地质论 评,54(5): 653~669.
- 王毅民,顾铁新,高玉淑,王晓红,樊兴涛,Andreev SI,韩贻兵.2009. 富钴结壳铂族元素超细标准物质研制.分析测试学报,28(5): 1105~1110.
- 王毅民,王晓红,高玉淑,张学华,樊兴涛.2010.世界大洋地质与 矿产标准物质评介.中国地质,37(1):229~243.
- 杨丽华. 1981. 铬铁矿和超基性岩标准样品的制备. 见:中国地质科 学院西安地质矿产研究所所刊, 3,北京:地质出版社,85~92.
- 张光弟,毛景文,熊群尧. 2001.中国铂族金属资源现状与前景.地 球学报,22(2):107~110.
- Berkovits L A, Obolyaninova V G, Parshin A K and Romanovskaya A R. 1991. A system of sediment reference samples: OO. Geostandards Newsletter, 15(1): 85~109.
- Govindaraju K. 1994. Compilation of Working Values and Samples Description for 383. Geostandards Newsletter, 18 (Special Issue):1~158.
- Halbach P, Kriete C, Prouse B, Prause B and Puteanus D. 1989. Mechanisms to explain the platinum concentration in ferromanganese seamount crusts. Marine Geol., 76: 95~106.
- Hodge V F, Stallard M, Koide M and Goldberg E D. 1985. Platinum and platinum anomaly in the marine environment. Earth Planet. Sci. Lett., 72: 158~162.
- ISO Guide 35, 1989. Certification of Reference Materials General and Statistical Principles, 1989(E).
- McMurtry G M, Vonderhaar D L, Mahoney J J, Gregson D and Tyne C. 1989. Platinum-group metals in ferromanganese crusts from 791 Pacific seamount. In: IAGOG 5th international platinum symposium. Abstracts. Bull. Geol. Soc. Finland, vol. 61, 47~48.
- Yan Mingcai, Wang Chunshu, Gu Tiexin, Chi Qinghua and Zhang Zhong. 1998. Platinum-group element geochemical certified reference materials (GPt-1~7). Geostandards Newsletter, 22 (2): 235~246.
- Potts P J, Gowing Ch J B and Govindaraju K. 1992. Preparation, homogeneity evaluation and cooperative study of two new

chromitite reference samples CHR-Pt + and CHR-Bkg. Geostandards Newsletter, 16(1): 81~108.

- Sengupta J G. 1994. Characterization of Major, Minor and Trace Elements in Six CCRMP (TDB-1, WGB-1, UMT-1, WPR-I, WMG-1 AND WMS-1) and One IWG (ZW-C) Geochemical Candidate Reference Materials. *Geostandards Newsletter*, 18 (1):111~122.
- Wang Yimin, Wang Xiaohong*, Gao Yushu, Gu Tiexin, Andreev S I and Shi Xuefa. 2010. Two Co-rich crust PGEs ultra-fine reference materials: MCPt-1 and MCPt-2. Geostandards and Geoanalytical Research., 34(1): to be published.
- Андреев С И. 1994. Металлогения Железомарганцевых Образований Тихого Океана. Санкт-Петербург:Недра: 66~67.
- Батурин Г Н. 1993. Руды Океана. Москва: Наука,:88~95.

A Review on PGEs Geochemical Reference Materials in the World

WANG Yimin, WANG Xiaohong, GAO Yushu, Fan Xingtao

National Research Center for Geoanalysis, Beijing, 100037

Abstract: The analysis of platinum group elements (PGEs) is one of the most challenging tasks in geoanalysis. It is also the bottleneck for the investigation, evaluation and related research of PGEs minerals and natural resources. As metrology standards, PGEs reference materials play important roles in the quality control of geoanalysis, the calibration of analytical instruments, the assessment of analytical methods and the arbitration analysis. In this paper, we review all certified values of PGEs in four series, totaling 21, of PGEs reference materials (ultrabasic rocks and chromite ores PGEs reference materials, geochemical PGEs reference materials, ores PGEs reference materials and Co-rich seamount crust PGEs reference materials) and other geochemical reference materials prepared by China. Furthermore, the comparisons with PGEs reference materials and certified values of PGEs in other geochemical reference materials prepared by other countries (e.g. South Africa, Canada, Russia and the G roupe I nternational de T racail-I nternational W orking G roup) are presented. It is outlined that the preparation and application of those PGEs reference materials will contribute to an improvement of the reliability of the analytical results for PGEs in general, and to a rational investigation, evaluation and research of PGEs mineral and resources at last.

Key words: platinum group elements; reference material; PGEs mineral and resource