首批冶金地质地球化学标准参考样的研制

李 浩 唐碧玉 刘 烨

（冶金工业部天津地质研究院）

随着地球化学研究工作的深入和分析方法的发展，迫切需要标准参考样品来监控分析质量，鉴定分析方法和校正分析仪器。为此，1980年开始了首批冶金地质地球化学标准参考样品的研制[1]。经过30多个协作单位的共同努力，完成了全部定值工作。1985年4月，冶金工业部邀请中国科学院、中国有色金属工业总公司、地质矿产部、中国计量科学研究院、核工业部及冶金工业部等系统的有关专家在北京进行了审查鉴定，通过了32个痕量元素为推荐值，9个元素（成分）为参考值，还有15个元素（成分）提供信息，现予以正式颁布。

（一）样品特性与制备

1.样品的景观地质条件和组分特征：所采集的MGD—01～09九个水系沉积物及土壤样品[2]，基本上代表了全国主要成矿区。其景观地质条件及样品的主要矿物组成和主要成分见表1和表2。

样品景观地质条件及矿物组成　　表1

样品编号	主样性质	景观区	主要矿物	次要矿物	微量矿物
MGD—01	水系沉积物	东北、冀北高寒区	石英、长石	闪石、白云母绿帘石	辉石、磁铁矿、金云母、褐铁矿、石榴石
MGD—02	〃	中南亚热带区	石英、长石	白云母、闪石	磁（褐）铁矿、褐帘石
MGD—03	〃	西北干旱黄土区	高岭石、石英	闪　石	褐（磁）铁矿、赤铁矿、白云母、金红石
MGD—04	〃	中南亚热带区	石　英	长　石	闪石、白云母、褐铁矿、褐帘石、电气石
MGD—05	〃	长江中下游温湿区	石　英	长　石 绿帘石	磁铁矿、石榴石、金云母、金红石
MGD—06	土　壤	东北、冀北高寒区	石　英 长石(高岭土)	石榴石	磁铁矿、白云母、闪石、辉石、金云母、方解石、刚玉、绿泥石等
MGD—07	〃	中南亚热带区	石　英	刚玉、白云母 长　石	磁（褐）铁矿、闪石
MGD—08	〃	西北干旱黄土区	石英、闪石	白云母、刚玉 长石（高岭土）	磁（赤）铁矿、石榴石、金红石、金云母、电气石
MGD—09	〃	长江中下游温湿区	石　英	长石、闪石等	磁（赤）铁矿、绿帘石、石榴石、白云母、金红石

①参加研制的人员还有赵家棋、多静梅、陈文俊、梁立顷等。

②本批标样的采集和加工由原吉林冶金地质勘探公司608队完成，详见陈文俊、梁立顷：化探YDT、YDF标准样品的采集与加工制备，1983年。

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

样品主要成分（%） 表2

成分	样品编号								
	MGD—01	MGD—02	MGD—03	MGD—04	MGD—05	MGD—06	MGD—07	MGD—08	MGD—09
SiO_2	60.83	69.56	61.06	62.13	63.04	60.58	53.89	59.56	55.79
Al_2O_3	13.65	12.44	13.91	18.36	14.03	14.28	18.11	15.03	16.11
TiO_2	0.78	0.53	0.76	1.08	0.60	0.69	0.70	0.78	0.71
CaO	2.47	1.50	3.00	0.21	4.78	3.55	1.15	3.15	2.92
MgO	2.14	0.75	1.84	0.91	1.49	2.34	1.33	1.86	2.05
K_2O	2.41	2.69	2.83	3.21	3.47	2.71	2.61	2.79	2.40
Na_2O	2.26	1.05	1.75	0.17	2.41	1.45	0.58	1.26	0.45
P_2O_5	0.21	0.11	0.15	0.05	0.13	0.10	0.11	0.13	0.14
MnO	0.14	0.10	0.14	0.03	0.10	0.25	0.81	0.13	0.20
Fe_2O_3	3.30	3.69	5.05	4.16	3.27	5.78	9.27	5.83	7.26
FeO	2.63	0.79	1.19	1.19	1.25	1.05	0.76	1.13	0.99
SO_3	0.034	0.029	0.038	0.016	0.028	0.015	0.017	0.032	0.027
CO_2	0.15	0.66	1.55	0.18	2.23	0.28	0.70	1.86	1.06
H_2O	5.43	4.24	4.40	5.46	2.38	4.42	6.48	4.79	6.61

2.样品加工流程（图1）：

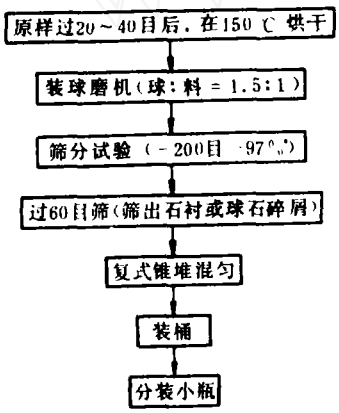

图1 样品加工流程

加工后所得样品粒度，－200目除05号样品为97.94%外，其余均达99%以上；－500目除05号为78.4%外，均在84%以上。

3.样品均匀度检验及稳定性试验：均匀度检验采取抽样方法，将每个大样分装成若干个小瓶，随机抽取16个小瓶，对其中的15个小瓶各取样测量一次，构成组间（并间）方差，剩下的一个小瓶取样测量10次，构成组内（并内）方差，应用F检验和T检验进行均匀度检验。

我们选择精密度高的X射线荧光光谱和原子吸收光谱法作均匀度检验分析，X射线荧光法分析检测了Rb，Sr，Y，Zr，Nb，Cu，Pb，Zn。原子吸收光谱法分析检测了Cu，Pb，Zn，Co，Ni，TFe。

在F检验中，我们把在较大范围内抽取的样品作方差比的分子（组间方差），较小范围内抽取的样品作方差比的分母（组内方差），在显著性水平为0.05时，所有实测F值均小于其临界值，说明总变差与分析变差和代表总体的元素平均值与子样多次测定的平均值之间没有统计学上的明显差别，样品的均匀性是符合要求的。

为了考察定值元素含量随存放时间的增加是否有变化，我们选择了Cu，Pb，Zn，Y，Ag，Be，As，Hg八种不同性质的元素，特别对易挥发元素Hg等在一年多内进行了不同时间的重复测定，结果表明，测定值均在所定推荐值允许范围之内，说明样品的稳定性是好的。

为检验样品经运输震动后某些元素在不同部位的变化情况，作了长途（约2000多公里）和短途（250公里）颠震，然后分别在上、中、下不同部位取样分析，所得结果基本一致。

（二）样品的分析测试

国内30个有丰富经验的实验室参加了本批地球化学标准参考样的测试工作，并在不同时间进行样品分析，报出5次重复分析的结果。为获得数十种痕量元素的准确值，采用了灵敏度高，准确度好的10种分析方法进行综合测试对照。各方法提供的原始数据数

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

（平均值）及所占比例见表3。

不同分析方法提供的原始数据数及所占比例　表3

分析方法	原始数据数	所占百分比
原子吸收光谱法	1363	21.3
等离子矩光谱法	1276	19.9
分光光度比色法	1101	17.2
发射光谱法	941	14.7
极谱法	662	10.3
X一射线荧光法	532	8.3
原子荧光法	237	3.7
离子选择电极法	140	2.2
中子活化法	126	2.0
火焰光度法	18	0.3
共　计	6396	

用原子吸收法测定了Ag、As, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Li, Mn, Ni, Pb, Rb, Sb, Sn, Zn。为提高测定灵敏度，还采用萃取、反萃取色层等化学分离富集手段，然后用无火焰原子吸收法测定；用ICP直读光谱法测定了Ag, B, Ba, Be, Bi, Co, Cr, Cu, Hg, La, Li, Mn, Mo, Nb, Ni, P, Pb, Sr, Th, Ti, V, Y, Zn, Zr，并采用化学富集后测定；用分光光度比色测定了Ag, As, B, Be, Bi, Co, Cr, F, La, Mn, Mo, Nb, Ni, P, Sb, Sn, Th, Ti, U, V, W, Zr；发射光谱法测定了Ag、As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, La, Li, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, Ti, V, W, Y, Zn, Zr，尤其对B, La, Nb和Y的定值起了重要作用；极谱法测定了B, Be, Bi, Cd, Co, Cu, Mo, Ni, Pb, Sn, U, V, W, Zn；X射线荧光法测定了Ba, Co, Cr, Cu, La, Mn, Nb, Ni, P, Pb, Rb, Sn, Sr, Th, Ti, U, V, Y, Zn, Zr；用原子荧光法测定了As, Bi, Hg, Mn, Sb；用离子选择电极法测定了B, F；用中子活化法测定了As, Ba, Co, Cr, La, Mn, Mo, Rb, Sb, Th, Ti, U, V, W，因设备有限，占的比例很小。

（三）数据的统计处理

地球化学标准参考样所涉及的元素量较多，含量范围多在ppb至ppm级，参加测试的实验室往往达到数十个，采用多种测试方法，因此容易造成分析数据离散，对数据无法用一特定的分布状态来进行描述，给数据的统计处理带来一定困难。

近年来，地球化学标准参考样的研究者们对标样的数据处理作了大量的研究工作[1~3]。一般认为采用多种参数统计方法，计算出多种中央数值综合处理的办法更为可靠[3]。

在充分研究比较了国内[3]外处理地化标准参考样分析数据所用的各种方法后[2,4~6]，我们所用的数据处理步骤及方法如下：

1.数据处理前，首先审核取得原始数据所用方法，对有明显干扰及样品分解不完全所获得的数据，不参加统计计算。

2.对各实验室各方法提交的数据用Grubbs法和Dixon法同时检验，剔除超出允许限的界外值后，将其平均值作为基本统计单元参加统计处理。

3.剔除有明显系统偏差的数据组.（指某一实验室用一种方法分析样品中某一元素所取得的一组数据），先计算数据组的平均对数偏差作为新的数据集，再用Grubbs法检验，作为组剔除的考虑范围，再根据不同含量的相对误差情况进行综合分析后决定剔除与否。

4.将各元素各样品的原始数据从小到大排队列表。以此顺序排列的序数为纵坐标，含量为横坐标，绘制S形曲线，作为初步评价数据质量的工具。从图中可以直观了解以下几种信息：

（1）数据的离散情况（$x_a \pm s$ 线外偏离程度）及数据集中的离群值。

（2）验证分布状态是否属于正态分布，若为正态分布，则曲线呈S形，算术平均值与标准偏差之和、差（x_a+s；x_a-s）应分别在曲线的两拐点上。

（3）可看出几种分析方法及各分析方法间是否有明显的差异，以及方法分类在数据中的大概趋势。

（4）可看出算术平均值x_a，中位值M在数据集中的位置及端值的范围。

现以MGD—03—Pb为例，其S形曲线如图2。从图中可以看出，数据397显著离群，剔除后的数据组呈光滑的S形曲线，其两拐点分别在x_a-s和x_a+s直线上。

③地质矿产部地球化学标准参考样研究组：八个GSD地球化学水系沉积物标准参考样的研制。

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

32个元素的推荐值（ppm） 表4

元素	样品编号								
	MGD—	MGD—02	MGD—03	MGD—04	MGD—05	MGD—06	MGD—07	MGD—08	MGD—09
Ag	0.28	0.35	0.74	0.18	0.44	1.30	1.24	0.42	2.11
As	15.7	220	87.2	606	32.6	74.6	841	200	88.8
B	(34.2)	130	64.7	393	23.1	40.0	(1450)	111	90.6
Ba	605	585	867	511	818	505	522	742	493
Be	2.45	5.29	2.64	4.39	2.04	11.4	72.8	2.95	4.90
Bi	1.81	3.73	0.94	1.09	1.73	6.65	50.0	0.98	8.24
Ca	0.32	0.50	1.97	0.07	0.52	0.49	4.08	0.47	2.35
Co	20.3	15.4	26.2	(3.75)	13.0	25.6	23.8	24.5	19.8
Cr	124	54.1	89.9	104	35.0	84.3	99.2	86.9	101
Cu	54.2	180	187	18.9	309	290	854	209	1305
F	725	1291	834	3871	576	6333	1938	1082	1087
Hg	0.06	2.19	21.9	0.27	2.5	0.15	2.23	19.5	0.19
La	42.1	57.5	71.4	52.7	43.4	43.5	55.4	56.5	52.2
Li	25.7	58.5	41.8	115	18.4	37.8	121	51.0	45.2
Mn	1140	797	1178	142	718	2102	7093	1071	1641
Mo	4.83	6.27	19.9	2.40	5.68	78.4	24.8	15.5	24.4
Nb	13.7	27.6	18.3	24.4	17.0	18.5	19.8	18.7	17.3
Ni	39.8	28.5	60.8	8.70	18.6	333	83.3	55.2	45.9
P	941	493	700	263	616	470	534	611	636
Pb	59.8	91.4	325	60.0	73.9	675	1141	110	283
Rb	91.8	266	122	219	115	123	191	134	122
Sb	1.63	89.4	13.6	31.2	3.34	7.71	74.5	16.2	11.3
Sn	3.16	99.5	3.55	24.4	2.37	11.0	1166	5.59	39.2
Sr	261	148	145	80.5	49.3	145	195	132	163
Th	12.8	29.8	14.2	22.8	12.2	13.6	19.5	15.9	15.5
Ti	4584	3142	4547	6336	3503	4117	4120	4534	4138
U	2.55	6.47	2.84	4.21	3.06	3.60	7.45	3.13	3.82
V	101	75.5	103	140	76.4	88.0	158	110	138
W	33.6	70.6	(3.14)	346	8.58	680	130	36.2	46.5
Y	22.5	24.5	30.8	33.8	16.0	24.1	34.7	31.0	30.7
Zn	106	116	618	37.9	153	301	982	158	416
Zr	232	266	234	314	168	231	230	228	192

注：括号内为参考值。

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

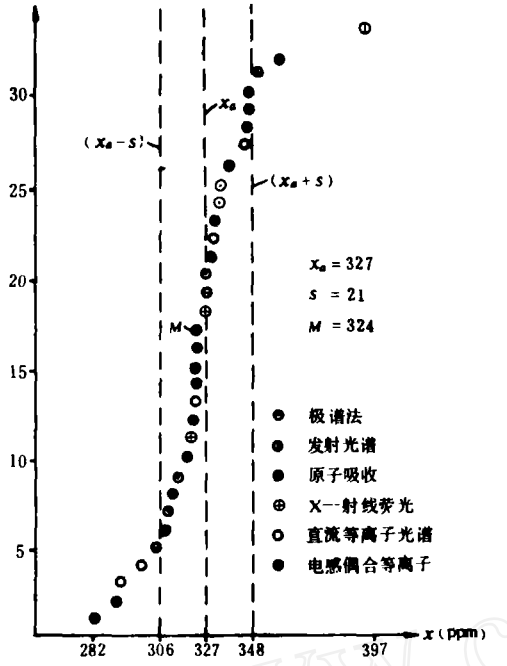

图2 MGD—03—Pb分析数S形曲线

5.剔除样品中的个别离群值：从S型曲线了解数据的分布情况，作为剔除的直观参考。用Grubbs法检验的同时，进行2 S法检验，计算样品数据集的偏度SK和峰度KU，综合考虑数据是否应剔除。剔除的数据不参加计算，但保留在原始数据表中，用*号标注。

6.将原始数据按分析方法归类：如某方法的原始数据少时，可与同类方法归并，用S多重比较法和主观判断分析法检验各类方法间是否存在明显系统差异。如某方法确有显著的系统差异则该方法不参与计算，或另行处理。然后分别计算各类分析方法原始数据子集的算术平均值，选择平均值、中位值、修饰平均值和Gastwirth中位值5个中央参数。

7.计算原始数据集的5个中央参数。

8.计算原始数据集5个中央参数的选择平均值XPTV、各分析方法子集各中央参数的选择平均值XPCV，将XPTV和XPCV的平均值作为最佳估计值。

9.计算最佳估计值的不确定度和相对不确定度，其值作为判断定值的参考。确定推荐值的原则为：

（1）原始数据数n不应少于10个。

（2）参于统计的实验室数不少于5个。

（3）不同原理的分析方法一般应不少于2个，如果只有2个方法且其中一个方法的数据数不足3个，则参与计算的实验室必须在8个以上。

（4）当显著性水平$\alpha = 0.05$时，其相对不确定度应为：含量0.1～1%，<10%；10～1000ppm，<15%；<10ppm，<20%。

全满足上述条件的，定为推荐值RV。除了32个痕量元素定为推荐值以外的元素（成分），按下述方法给出参考值或提供信息。

（1）原始数据数多于5个者，$\pm 2s$剔除个别离群值后，用算术平均值x_a，选择平均值x_p和中位值M3个中央数值的平均值给出参考值。

（2）凡原始数据数在5个以下者，用其算术平均值提供信息。

9个样品的推荐值（1985）、参考值及所提供信息见4、5、6表。

参 考 值 (%) 表5

元素(成分)	样品编号								
	MGD—01	MGD—02	MGD—03	MGD—04	MGD—05	MGD—06	MGD—07	MGD—08	MGD—09
SiO_2	60.79	69.77	61.34	62.20	63.00	60.57	54.31	59.51	55.87
Al_2O_3	13.74	12.28	13.93	18.32	14.00	14.32	18.20	14.36	16.30
CaO	2.47	1.48	2.99	0.19	4.82	3.58	1.14	3.12	2.92
MgO	2.19	0.75	1.88	0.84	1.46	2.32	1.23	1.87	2.02
K_2O	2.39	2.60	2.81	3.15	3.42	2.67	2.60	2.69	2.39
Na_2O	2.24	0.69	1.51	0.17	2.39	1.48	0.50	1.19	0.44
Fe_2O_3—T	6.14	4.59	6.36	5.50	4.64	6.95	10.05	6.99	8.27
Ce*	73.2	93.6	123	96.4	74.8	72.4	98.6	97.9	91.2
Yb*	2.16	2.35	3.04	3.78	1.73	2.74	4.21	3.25	3.07

*含量为ppm

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

提 供 信 息 （p p m） 表6

元 素 (成分)	样 品 编 号								
	MG D—01	MG D—02	MG D—03	MG D—04	MG D—05	MG D—06	MG D—07	MG D—08	MG D—09
FeO*	2.76	0.90	1.31	0.97	1.12	1.03	0.64	1.15	1.00
SO_3*	0.080	0.072	0.092	0.035	0.065	0.034	0.034	0.078	0.069
Dy	3.63	3.87	5.05	6.22	2.78	3.62	7.50	5.20	4.94
Er	2.04	2.26	2.92	3.70	1.44	2.22	3.82	3.16	2.66
Eu	1.17	1.11	1.68	1.47	1.23	1.11	1.65	1.43	1.53
Ga	16.4	18.0	19.5	21.8	17.3	19.8	30.0	18.2	20.5
Gd	4.33	4.62	5.36	6.60	3.56	4.10	7.56	5.99	5.98
Ho	0.82	0.94	1.17	1.45	0.64	0.80	1.54	1.10	1.14
Lu	0.30	0.34	0.43	0.51	0.23	0.34	0.50	0.43	0.36
Nd	34.2	4.00	50.3	45.0	31.7	30.6	48.4	43.3	41.0
Pr	7.52	9.44	12.2	10.7	7.49	7.36	11.7	9.88	9.44
Sc	14.0	9.52	15.3	17.0	8.71	13.0	15.0	16.0	14.5
Sm	5.83	6.10	8.15	7.83	5.22	6.22	9.41	7.74	7.90
Tb	0.73	0.74	0.92	1.09	0.55	0.68	1.10	0.94	0.87
Tm	0.40	0.44	0.52	0.58	0.35	0.41	0.63	0.52	0.48

*含量为%。

样品包装：75克塑料瓶，200克玻璃瓶。

发行单位：冶金工业部天津地质研究院标样室。

通讯地址：天津河东区中山门

在此向所有支持、协助本批标样研制的单位和个人一并表示衷心感谢。

参 考 文 献

[1] Abbey, S.: Geostandards Newsletter, 1980, Vol. 4, p. 163~190

[2] Steele, T. W.: Geostandards Newsletter, 1978, Vol. 2, P. 71~106

[3] Govindaraju, K.: Geostandards Newsletter, 1980, Vol. 4, p. 19~138

[4] Brian Lister: Geostandards Newsletter, 1982, Vol. 6, p. 175~206

[5] Govindaraju, K.: Geostandards Newsletter, 1984, Vol. 8, p. 63~112

[6] Dybcyynski, R., et al: Geostandards Newsletter, 1979, Vol. 3, p. 61~88

晋东北金银地球化学省浅析

桑华文

（山西省地质矿产局区调队）

地化省的地质特征

地化省位于北北东向太行山—武陵山重力梯变带与近东西向阴山重力梯变带交汇处[1]，是华北地块成矿省的一个重要组成部分[2]。其北带采凉山区处于阴山纬向构造带南缘的次级东西向构造——阳高破碎带；中部的恒山和南部的五台山则处于祁吕—贺兰山字型前弧东翼临近反射弧部位及其与古北东向构

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net