

李超, 王登红, 屈文俊, 等. 关键金属元素分析测试技术方法应用进展[J]. 岩矿测试, 2020, 39(5): 658 - 669.

LI Chao, WANG Deng-hong, QU Wen-jun, et al. A Review and Perspective on Analytical Methods of Critical Metal Elements[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(5): 658 - 669.

[DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201907310115]

关键金属元素分析测试技术方法应用进展

李超¹, 王登红², 屈文俊¹, 孟会明³, 周利敏¹, 樊兴涛¹, 李欣尉¹, 赵鸿¹, 温宏利¹, 孙鹏程¹

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037;

2. 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037;

3. 昆明理工大学国土资源工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要:以稀有、稀散、稀土、铂族元素为主体的战略性关键金属矿产资源,在新材料、新能源和信息技术等新兴产业中发挥着越来越关键的作用。随着我国关键矿产资源地质调查的不断深入,关键金属元素以其赋存基体复杂、不同矿物含量差异大、化学性质不稳定等特点对分析测试技术提出了新的挑战。本文根据化学组成不同,对关键金属元素主要赋存基体进行了分类,主要分为硅酸盐、碳酸盐、硫酸盐、钨酸盐、磷酸盐、氧化物、硫化物、卤化物等。对于不同的基体岩石矿物,通常采用酸溶法(硝酸-氢氟酸组合、王水)或碱熔法等传统溶样方法进行化学消解。评述了当前关键金属元素测试常用的电子探针、电感耦合等离子体质谱、电感耦合等离子体发射光谱、X射线荧光光谱等仪器的特点及应用,总结了关键金属元素分析过程中出现的样品难溶解、回收率不完全、测试过程氧化物和同质异位素干扰、样品和标准基体不一致等常见问题,并提出了相应的解决方案。微区原位分析凭借其高效率、低成本、高空间分辨率的优势,以及野外现场分析凭借其简单快速、贴近野外工作的特点是关键金属元素测试技术发展的主要趋势。

关键词:关键金属元素; 赋存基体; 样品处理方法; 分析测试技术; 微区原位分析; 野外现场分析

要点:

(1) 关键金属元素以其不常见、分布不均、基体复杂等特点,对分析测试提出了新的挑战。

(2) 评述了样品难溶、回收不完全、测试干扰、基体效应等影响测试的主要因素。

(3) 总结了硅酸盐、碳酸盐、氧化物、硫化物等不同基体样品的化学前处理方法。

(4) 微区原位分析和野外现场分析是关键金属元素分析技术发展的趋势。

中图分类号: O614; O653

文献标识码: A

关键金属广泛应用于航空航天、特种材料以及新能源等领域,是十分宝贵的战略资源,拥有“新材料之母”以及“工业维生素”之称,是近年来矿床学家重点研究对象^[1]。我国当前的关键金属主要包括稀有、稀土、稀散金属,铂族金属,以及部分在我国被称为有色金属而国际上认为属于稀有金属的铟、钨、锡、铋、钴、钒、钛等。三稀元素是稀土、稀有和稀散元素的统称。稀土元素是化学元素周期表中15种镧系元素以及钪和铀,它们的原子结构相似、离子半径相近,地球化学行为一致,在自然界常常紧密共

生;稀散元素主要包括镓、锗、铟、镉、铊、铷和碲8个元素;稀有元素包括锂、铍、铌、钽、锆、铪、铷、铯等。稀有稀散元素虽然在广义上属于同一类元素,但实际上这几种元素的物理、化学性质并不尽相同。铂族金属主要包括铂、铑、钯、钌、铱、钇。随着科学技术的不断发展,关键金属在信息技术、高端装备制造、新能源材料等领域发挥了不可替代的作用,国民经济发展对关键金属原料的需求日益增加^[2-3]。

关键金属元素赋存状态复杂,可以形成独立矿

收稿日期: 2019-07-31; 修回日期: 2020-01-11; 接受日期: 2020-04-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(41673060,41873065); 国家重点研发计划专项(2017YFC0602700)

作者简介: 李超,博士,副研究员,从事地质样品分析测试研究。E-mail: Re-Os@163.com。

物,也可以类质同象产出,还可以呈离子形式被吸附。关键金属矿化形式多样,既有原生矿化,也可经过次生富集成矿。矿石矿物的粒度差异悬殊,既有伟晶岩矿物颗粒,也有肉眼难以辨识的微细颗粒。成矿元素化学性质迥异,既有最轻的金属元素锂,也有电离能较高的硒。传统大宗金属矿石矿化特征明显,矿石矿物肉眼可见,是否含矿、含矿多少一般通过肉眼和镜下观察就能够判断。然而,大部分关键金属元素在矿床中以吸附(如离子吸附性稀土矿)、类质同象(如辉钼矿中铼)、极细小矿物(如硫化物中铂族元素矿物)形式存在^[4-5]。因此,关键金属矿床的研究,对分析测试的依赖程度更高。地质样品中关键金属元素的含量变化范围大(从 ng/g 到 10^{-2} 级),这些关键金属元素在以往的分析测试过程中通常都很少关注,甚至不做分析测试,如今成了地质学家关注的重点。随着关键金属地质调查的不断深入,关键金属元素以其独有的特点给岩矿分析测试工作提出了更高的要求^[6-7],本文根据关键金属元素不同的特点,对其主要赋存基体进行了分类,并阐述了针对不同类型岩石矿物采用的不同分析测试方法,总结分析了关键金属元素分析过程中的主要问题以及解决方法。

1 关键金属元素特点

关键金属元素类别见表1。与传统为人熟悉的大宗矿产元素不同,关键金属元素呈现出许多新的特点,这些特点给分析测试工作带来了较大难度。

表1 关键金属元素类别

Table 1 Categories of critical metal elements

金属类别	金属元素
稀有金属	锂(Li),铍(Be),铌(Nb),钽(Ta),锆(Zr),锶(Sr),铷(Rb),铯(Cs)
稀土金属	镧(La),铈(Ce),镨(Pr),钕(Nd),钷(Pm),钐(Sm),铕(Eu),钆(Gd),铽(Tb),镱(Dy),铥(Tm),铒(Er),铕(Er),铥(Tm),镱(Yb),镱(Lu),钇(Y)
稀散金属	钪(Sc),锗(Ge),镓(Ga),铟(In),铊(Tl),铟(Hf),铼(Re),镉(Cd),硒(Se),碲(Te)
铂族金属	铂(Pt),铑(Rh),钯(Pd),钌(Ru),铱(Ir),钇(Ru)
有色金属	锑(Sb),钨(W),锡(Sn),铋(Bi),钴(Co),钒(V),钛(Ti)

(1)基体复杂。传统地球化学分析样品主要是硅酸盐矿物,其化学成分主要是二氧化硅(SiO_2),采用氢氟酸-硝酸组合能够将硅酸盐溶解完全,由于

反应生成具有较强的挥发性 SiF_4 ,使得样品溶液基体比较简单,便于仪器测试。而关键金属元素赋存矿物除了硅酸盐还包括硫化物、氧化物、卤化物、硫酸盐等,基体十分复杂、类型多样。需针对不同矿种、不同矿床样品类型及赋存基体特点,以及所分析元素的不同,建立不同的分析测试方法。

(2)分布不均。很多关键金属元素是以类质同象的方式伴生在其他矿物中,因此含量分布不均,如有些矿床闪锌矿中铜、镉等元素含量非常高^[8],而有些矿床闪锌矿中镉元素几乎没有^[9]。关键金属元素在不同矿物中的含量差异大。例如,辉钼矿中铼元素含量从几十 ng/g 到几千 $\mu\text{g/g}$,跨度达 5 个数量级^[10],即使同一矿床的不同矿段辉钼矿中的铼含量能够相差两个数量级。这对分析测试过程中如何避免不同含量样品交叉污染以及不同含量样品能否采用同一方法是一种挑战。

(3)不常见。随着国民经济的不断发展,关键金属资源已经成为矿床学领域研究的新热点^[11-12],地质学家关注的铜、铅、锌等大宗金属元素逐渐转移到锂、铍、铌、钽等关键金属元素,分析对象也从硅酸盐、硫化物逐渐扩展到硫酸盐、氧化物等难溶样品。分析测试工作也在悄然发生一些变化,地质分析测试工作者常常遇到不常见的“新岩石”“新矿物”,并且存在一些难溶矿物无法采用传统的溶样方法将其溶解;以往检测中低于检出限的元素突然变成了样品的主要组成,其在测试仪器上的响应值甚至超出了量程;以往无需考虑的元素间的干扰,现在对分析结果影响巨大。

2 关键金属元素赋存矿物分类和样品处理方法

传统上地质学家关注的大宗金属属于亲硫、亲铁元素,主要赋存在硫化物(辉钼矿、闪锌矿、方铅矿、黄铜矿等)或者氧化物(磁铁矿、赤铁矿等)中,采用王水或逆王水很容易将其溶解,分析测试方法较为成熟。然而,关键金属元素尤其是稀有稀散关键金属元素虽然在广义上属于同一类元素,但实际上这些元素的化学性质并不尽相同,赋存的基体也是复杂多样。关键金属矿石样品类型复杂,需要测试的元素较多,不可能用一种测试方法就能测定所有的元素,需要按照样品类型以及必测或可以测试的元素来选择不同的单一或组合分析方法。本文根据我国常见关键金属矿石样品的特点及不同测试方法,对关键金属元素赋存基体进行了总结(表2)。

根据化学组成,关键金属元素赋存基体可分为单质、硅酸盐矿物、碳酸盐矿物、硫酸盐矿物、磷酸盐矿物、钨酸盐矿物、氧化物矿物、硫化物矿物、卤化物矿物、有机质(煤)。

2.1 单质

单质硫样品中经常含有同一族元素 Se,可以采用燃烧硫的方法进行消解,然而,在硫燃烧生成具有挥发性的二氧化硫时,其中所含 Se 也会损失。由于硫具有升华的性质,等称取 1g 单质硫样品,在 200℃ 的电热板上加热 12h 后,自然硫全部升华完毕,其残渣加入硝酸定容至 20mL,可采用原子荧光光谱法测试其中 Se 含量。

2.2 硅酸盐矿物

Li、Be、Rb、Cs 等关键金属元素属于亲石元素,主要赋存在硅酸盐矿物中,如锂辉石、绿柱石是冶炼 Li、Be 的主要矿物原料,Rb、Cs 分别主要赋存在云母和铯榴石等硅酸盐矿物中。对于硅酸盐矿物,通常采用硝酸和氢氟酸组合在封闭溶样罐中 190℃ 条件下加热 24h 以上能够将其完全溶解。或者采用盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸(四酸体系),敞开溶样方式分解样品。样品中大量的 Si 能够和 F 结合形成具有易挥发性的 SiF_4 ,将其从基体中去除,降低仪器测试过程中的基体效应。

2.3 碳酸盐矿物

火成碳酸岩由方解石、白云石等碳酸盐矿物组成,其中经常富集 Zr、Hf、Nb 等高场强元素和稀土元素,其主要富集在烧绿石、斜锆石^[13]等矿物中。采用盐酸在加热条件下就能够将碳酸岩消解,但是其中的斜锆石等矿物无法溶解,采用硝酸和氢氟酸组合在封闭溶样罐中 190℃ 条件下加热 48h 以上能够将其完全溶解^[14]。

2.4 硫酸盐矿物

稀有元素 Sr 是天青石的主要组成元素,在重晶石样品中同样含量较高。由于硫酸盐矿物的化学性质较为稳定,用酸溶方法能溶解部分样品,但是很难将其完全消解^[15-16]。唐索寒等^[17]利用碳酸钠与硫酸盐在 850℃ 熔融条件下发生置换反应,用超纯水将其中 Na_2SO_4 淋洗出来之后,沉淀以 4mol/L 盐酸溶解,能够准确测定其中金属元素含量。

2.5 磷酸盐矿物

磷块岩主要的矿物是磷灰石(CaPO_4),其中含有稀土元素、U、Se 等关键金属元素,采用硝酸-氢氟酸组合能够将其较好地溶解^[18]。需要注意的是,几乎所有元素都留在磷酸盐样品溶液中,用质谱测试时需要将上机溶液稀释 1500~2000 倍才能消除基体效应对响应值的影响。

2.6 钨酸盐矿物

黑钨矿中经常含有较高含量的 Sc。钨矿石样品用高压密闭罐分解,制备成氢氟酸、硝酸体系的溶液,最终转为硝酸介质的过程中,W 元素容易发生水解,形成沉淀,而使得待测元素分析结果偏低。王蕾等^[19]将氢氟酸-硝酸溶好的样品直接定容,氢氟酸体系可以防止钨等元素的水解,利用氢氟酸进样系统进行样品的测定,可测定含量在 50% 以上的 W,操作简单有效。

2.7 氧化物矿物

氧化物是关键金属元素赋存的主要基体之一。例如,铝土矿的主要成分是 Al_2O_3 ,锡石的主要成分是 SnO_2 ,其中含有较高含量的 Li、Sc、Nb、Ta 等稀有元素^[20]。氧化物在化学前处理时较为难溶,多数采用过氧化钠碱熔消解,盐酸提取制备成溶液^[21]。该方法分解样品的温度高,能力强,尤其适用于多种

表 2 我国常见关键金属矿石矿物分类及消解方法

Table 2 Classification and dissolution methods of critical metal ores in China

赋存基体类型	赋存基体示例	所含关键金属元素	样品处理方法	矿床实例
单质	硫	Se	升华法	台湾龟山岛
硅酸盐	锂辉石	Li	酸溶法(硝酸-氢氟酸)	四川甲基卡
碳酸盐	火成碳酸岩	稀土元素,Zr,Hf,Nb,Ta	酸溶法(硝酸-氢氟酸)	湖北庙垭
硫酸盐	天青石、重晶石	Sr	碳酸钠置换法	重庆干沟
磷酸盐	磷块岩	稀土元素,U,Se	酸溶法(硝酸-氢氟酸)	贵州织金
钨酸盐	黑钨矿	Sc	酸溶法(硝酸-氢氟酸)	江西西华山
氧化物	铝土矿	Li,Sc,Nb,Ta	碱熔法	广西平果
硫化物	闪锌矿	Ge,In,Cd	酸溶法(硝酸-盐酸)	云南会泽
卤化物	卤水	Li,Rb,Cs,B	直接稀释法	西藏扎布耶
有机质	煤	Ge,Tl	酸溶法(硝酸-过氧化氢-氢氟酸)	云南临沧

难熔矿石的分解,其缺点是试剂不易提纯,待测元素的空白较高。

2.8 硫化物矿物

个别关键金属元素主要以类质同象形式赋存在金属硫化物中,如 Ge、In、Cd 等稀散元素在一些闪锌矿中时有富集;Tl 常常富集在方铅矿中;稀散元素 Re 主要赋存在辉钼矿中,尤其是斑岩铜矿中辉钼矿的铼含量能高达上千 $\mu\text{g/g}$ 。采用王水、逆王水能够将硫化物较好地溶解^[22],但是并不像硅酸盐矿物在化学前处理过程中能够除去其中的 Si,硫化物中几乎所有元素都留在样品溶液中,采用质谱测试时需要将上机溶液稀释 2000 倍才能消除基体效应对响应值的影响。杨雪等^[23]采用硝酸溶解辉钼矿样品,大量的钼以钼酸形式沉淀而从基体中去除。代小吕等^[24]通过向方铅矿样品溶液中加入硫酸,使大量 Pb 以 PbSO_4 沉淀形式分离,不仅降低了基体效应,还有效地降低了质谱测试时高浓度铅强峰拖尾对 Tl 的干扰问题。

2.9 卤化物矿物

卤水中除了含有大量的氯化钾、氯化钠等盐类之外,经常含有较高含量 Li、Rb、Cs、B 等关键金属元素,是我国关键矿产资源不可或缺的一部分。对于卤水的分析测试较为简单,只需要根据其中的含盐量直接稀释大概 1000 倍,然后采用质谱对其中的关键金属元素进行测试。

2.10 有机质(煤)

煤中经常伴生有 Ge、Tl 等关键金属元素,并含有大量的有机质。有机质不仅需要大量的氧化剂将其消解,并且在反应过程中产生大量的 CO_2 ,这对于封闭酸溶方法是一个挑战。可以首先加入硝酸和过氧化氢,常温条件下放置 24h 对样品进行预消化,然后再加入氢氟酸^[25-26],在 200℃ 条件下加热 24h,能够将试样消解完全。

3 关键金属元素分析测试技术

3.1 电子探针分析

电子探针显微分析仪(简称电子探针)在地球科学中广泛用于对固体样品化学组成分析,其工作原理是利用高能电子束轰击样品,激发出组成其各元素的特征 X 射线,通过分析 X 射线的波长来确定元素种类,测定 X 射线的强度并与标准物质进行对比从而确定其含量。相比 LA-ICP-MS 和 SIMS 等微区分析技术,电子探针具有高空间分辨率、几乎无损和基体效应小等优点^[27]。一般来说 LA-ICP-

MS 与 SIMS 的分析束斑为 10 ~ 100 μm ,而电子探针的电子束可以汇聚为 1 μm ,相比而言其分辨率高 1 ~ 2 个数量级。并且电子探针对样品几乎是无损分析,更重要的是电子探针能够获取样品的背散射电子图像(BSE)、二次电子图像(SEI)或阴极发光(CL)图像,能够显示出样品表面的形貌特征及其元素分布特征,以上这些优点使得电子探针更适合测试微小、宝贵以及具有环带的样品^[28]。关键矿产元素通常都赋存于微小的矿物中,因此,电子探针非常适合寻找关键金属元素的赋存矿物以及分析其在矿物中的赋存形式。

3.2 电感耦合等离子体发射光谱法

电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)以电感耦合等离子体为激发光源,根据不同原子在激发后回到基态时,发射不同波长特征光谱的强弱进行定性与定量分析。ICP-OES 法在关键金属元素分析中因具有线性范围宽、测定快速、耐盐度高、可同时测定多种元素且抗干扰能力较强等优点,尤其适合样品溶液中高含量($\mu\text{g/g}$ 及以上级别)元素的分析^[29],非常适合关键金属矿石样品的精确分析。

例如,对于轻稀土强烈富集的白云鄂博稀土矿石,在分析过程中,由于轻稀土元素氧化物对重稀土元素有强烈的干扰,很难采用质谱方法将稀土元素准确测定。一种方法是采用离子交换树脂将轻重稀土分离,然后分别对其进行测定,该方法的优点是检出限低,缺点是流程繁琐,对样品回收率要求较高。刘贵磊等^[30]提出了应用动态反应池电感耦合等离子体质谱法(ICP-DRC-MS)测定白云鄂博稀土矿中 Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm 含量的方法,通过选择使用 O_2 为动态反应气(流量为 0.7 mL/min),将选定的稀土元素离子转化为其氧化物离子,有效解决了 ICP-MS 法无法直接准确测定受谱线干扰严重的重稀土元素的问题,并可替代过程繁琐的树脂柱分离法。然而,动态反应池模式下由于 Yb^+ 的氧化物产率太低, GdO^+ 与 Yb^+ 的相互谱线存在重叠干扰,对于 Gd 元素含量较低的样品的测定还有待进一步研究。经过碱熔或酸溶消解之后,采用 ICP-OES 法能够准确测定 15 种稀土元素^[31],较好地解决了白云鄂博稀土矿石元素间相互干扰问题,尤其对于稀土元素含量为几十 $\mu\text{g/g}$ 以上样品,能够获得较好的结果。

3.3 电感耦合等离子体质谱法

电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)以电感耦合等离子体为离子源,根据样品被电离后形成的不同质荷比离子进行定性与定量分析,具有高灵敏度

及快速连续测定多元素等优点,使其成为痕量与超痕量关键金属元素含量分析最有力的手段^[32]。近些年,激光剥蚀电感耦合等离子体质谱法(LA-ICP-MS)联用技术的应用,省去了繁杂的化学前处理流程,只需在样品薄片几十微米尺度下进行微区原位分析,具有快速高效、低成本、高空间分辨率等优势^[33]。

采用0.5mL硝酸和1.5mL氢氟酸对25mg硅酸岩样品在密闭溶样罐中加热溶解48h,能够获得较好的溶解效果^[34],再采用ICP-MS技术进行多元素测定^[35]。封闭酸溶法的流程图如图1所示。该法的取样量和用酸量少,空白低,酸蒸汽在封闭罐内加热过程中产生较大压力,能够进一步增强溶样效果,并且避免了加热条件下一些易挥发元素的损失。

硅酸盐矿物中关键金属元素的测定,既可以采用酸溶法对全岩进行分析,也能够采用激光法对单矿物进行微区原位分析。应用激光和ICP-MS联合测定技术能够获得矿物原位地球化学信息。马圣铨等^[36]采取50 μm 斑束点剥蚀方式、频率8Hz、能量1.08J/cm²对硅酸盐矿物进行剥蚀,每个样点的分析时间为80s,空白采集时间为20s,样品连续采集时间为60s,每分析10个样品点,分析2个NIST 610和2个NIST 612标准物质(人工合成玻璃)来校正质量歧视和仪器灵敏度漂移,采用ICPMSDataCal软件以Si作为内标元素进行元素含量计算^[37],进而获得了川西可尔因锂矿床中Li元素的迁移行为和富集过程。该方法虽然可能由于待测样品和标准物质基体差异而产生一些基体效应,对结果造成一定影响,但是完全能够满足地质学上的应用,尤其是对成矿元素的示踪以及赋存矿物方面的研究具有重要意义^[38]。

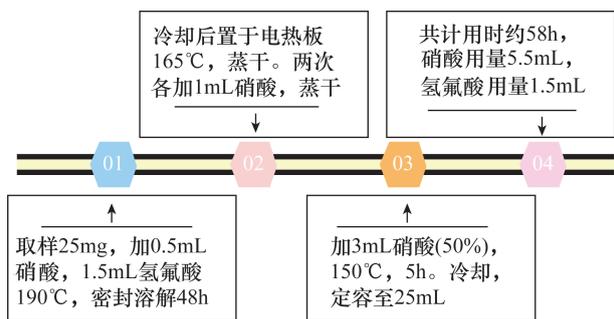


图1 锂辉石封闭酸溶法流程图

Fig. 1 Flow chart of closed acid dissolution methods for spodumene sample

3.4 多接收电感耦合等离子体质谱法

多接收电感耦合等离子体质谱法(MC-ICP-MS)在工作原理上与ICP-MS法一致,配有多个检测器(法拉第杯和离子计数器),并且具有极高的灵敏度,能够同时接收元素多个同位素信号,尤其适合同位素比值高精度测定。在关键金属元素稳定同位素(Li、Se、Cd)示踪成矿过程^[39-40]以及放射性同位素(Sr、Nd、Hf)示踪成矿物质来源方面具有独特的优势^[41-42]。

以锂同位素MC-ICP-MS法为例。Li是自然界最轻的金属元素,有2个天然稳定同位素⁶Li和⁷Li,丰度分别为7.5%和92.5%,这两个同位素高达约16.7%的相对质量差造成Li在地质过程中容易产生较大的同位素分馏。在熔融过程中,Li的中等不相容地球化学特性使得其在壳-幔体系中发生显著分馏,指示岩浆的含水性、氧逸度及演化程度等。在流体中,Li的强烈不相容地球化学特性使得其具有强烈的流体活动性,不同空间位置矿物锂同位素差异能够很好地指示成矿流体的运移方向。近年来,锂同位素的应用领域不断拓展,在示踪卤水来源与演化、海底热液及洋壳蚀变以及推测陆壳风化作用程度等方面同样展现出独特的优势^[43]。

锂同位素分析主要分为溶液法和微区原位法。溶液法是将样品溶液通过阳离子交换树脂(AG50W-8)对Li元素进行分离富集,采用热电离质谱法(TIMMS)或MC-ICP-MS法对锂同位素比值进行测定^[44]。在TIMMS法分析,在热电离过程中锂同位素会发生较大的分馏,并且该分馏很难校正,因此该方法的操作流程繁杂,且很难达到较高精度。MC-ICP-MS法采用两个法拉第杯接收器同时对样品溶液中锂同位素比值进行测定,并采用标样-样品-标样交叉法能够对质量分馏进行准确地校正,获得高精度锂同位素数据^[45]。微区原位法不需要溶液法繁杂的化学前处理流程,具有快速、低成本、高空间分辨率特点,包括二次离子探针(SIMS)和激光剥蚀多接收电感耦合等离子体质谱(LA-MC-ICP-MS)联用技术。SIMS法具有较高的灵敏度,但是基体效应比较明显,需要基体一致的标样对同位素质量分馏进行校正。LA-MC-ICP-MS法的基体效应不是十分显著,采用人工玻璃标样能够实现硅酸盐矿物质量分馏的精确校正。目前原位锂同位素分析在电气石^[44]、锆石^[46]、云母、橄榄石^[47]、辉石^[48]等矿物中得到了较好地应用。

3.5 氢化物发生-原子吸收光谱法测定 Se

氢化物发生-原子吸收光谱法是基于 Se、As、Sn、Sb、Te、Bi 等元素在酸性条件下与强还原剂 KBH_4 或 NaBH_4 反应,生成气态的氢化物,由氩气导入石英管原子化器中进行原子化,通过测量其吸光度来进行定量分析。该方法具有干扰小、测量速度快、稳定性和重现性较好的优点,尤其对于质谱难以测定的元素硒具有独特的优势。

张欣等^[49]采用的溶样方法为:取 0.1000 ~ 0.2000g 样品于聚四氟乙烯坩埚中,加入 10mL 硝酸、5mL 氢氟酸、0.5mL 高氯酸,在低温电热板上加热至冒高氯酸烟,取下坩埚,稍冷后加入 5mL 50% 盐酸,保温加热 30min,取下冷却至室温,移入 10mL 比色管中,再加 1mL 铁盐溶液,用去离子水稀释至刻度,摇匀,澄清后待测。将新型国产氢化物发生器与原子吸收光谱仪联用,建立了断续流动氢化物发生-原子吸收光谱测定地质样品中 Se 的方法。选定载气流量为 0.8L/min,盐酸浓度为 3.0mol/L,乙炔和空气流量分别为 1.5L/min 和 6.0L/min。氢化物发生能够有效去除 Ni、Co、Fe、Mo、W、Zn 等大量过渡元素对 Se 的干扰,Cu 是影响 Se 测定的主要因素,且结果证实 Fe^{3+} 浓度在 0 ~ 8g/L 范围内对 Se 的吸光度均无显著影响。

3.6 X 射线荧光光谱法

X 射线荧光光谱法(XRF)根据基态原子吸收合适的特定频率的辐射而被激发的过程中,以光辐射的形式发射出特征波长的荧光及不同的荧光强度进行定性定量分析。该技术分析速度快,应用范围广,操作简便,并且实现了分析过程的自动化,尤其适合地质样品中主量元素的分析。由于很多关键金属元素是以类质同象或者离子吸附的形式存在,很难用肉眼识别出来,应用手持 X 射线荧光光谱仪使得将实验室搬到野外成为可能,使矿床学家能够在第一时间将关键金属矿石识别出来,并能够确定不同类型矿石的品位,极大地提升了关键金属资源调查评价能力,在野外现场快速分析中发挥了重要作用^[50]。

离子吸附型稀土矿是我国优势矿种,其发现和大规模勘查,与分析测试技术的实用化密切相关。自 20 世纪 80 年代野外广泛使用“现场滴定法”以来,发现了一大批离子吸附型稀土矿,是分析测试技术创新并实用化带动找矿突破的典型实例。近年来,樊兴涛等^[51]采用浊度计取得了离子吸附型稀土矿野外快速测试的新成果。对于稀有金属来说,Li

和 Be 是其中最为关键的两个矿种,但现场快速分析测试难度大,市场上销售的快速分析仪也无法测定。焦距等^[52]基于辉光放电技术研发了 Li-K 分析仪,该设备具有体积小、用电省等优点,配套微波消解设备可以对锂辉石等固体矿产进行测试,与 ICP-MS 分析结果相比,Li-K 分析仪绝大多数分析结果的相对误差小于 15%。采用该仪器在四川甲基卡、可尔因、江西九岭、山西等地开展现场检测,获得了一批数据并圈出了异常区,为靶区的圈定提供了依据。

4 关键金属元素分析测试存在的问题

关键金属元素分析测试过程中经常出现分析结果与推荐值相差较大的情况,存在的主要问题归纳为以下五个方面。

(1) 样品较难溶解。或者是溶样时间过短,或者是溶样温度过低,样品不能完全消解,有时即使肉眼看上去溶解十分完全,但是由于溶液中仍然存在一些细小难溶矿物颗粒,而使得测试结果偏低。如尖晶石、刚玉、铬铁矿等氧化物样品,采用传统酸溶方法很难将其完全溶解,需要采用高温高压灰化仪(HPA)或者碱熔方法才能将其溶解完全^[53]。

(2) 元素提取不完全。回收率接近 100% 是元素定量分析最基本的要求,但是有些关键金属元素化学性质较为特殊,如铌、钽等一些高场强元素在弱硝酸条件下容易发生水解^[54],而造成测试结果偏低。对于铌钽矿石样品,这种现象更为明显,推荐将样品溶液转为氢氟酸体系,然后采用装有耐氢氟酸的进样系统进行测定。稀土元素的氟化物在蒸干过程中容易形成沉淀,并且很难复溶,使得高含量稀土矿石样品中这些元素的回收率偏低,推荐在溶样过程中加入一滴硫酸,能够避免这种现象。

(3) 测试过程中元素间的相互干扰。如光谱中谱线特征峰的相互重叠以及质谱测试过程中的氧化物干扰(如轻稀土 Ce、Nd 等元素的氧化物对 Gd、Tb 干扰, Ba 的氧化物对 Eu 的干扰)以及二次离子干扰(如 Pb 含量超过 5% 时, $^{206}\text{Pb}^{2+}$ 对内标元素 ^{103}Rh 的干扰不能忽略),尤其是对于个别元素较高的矿石样品,这些干扰表现得更为明显。这种情况下应该重新选择谱线或者质量数以避开干扰,或者使用高浓度标准溶液获得干扰系数。如果干扰过于严重无法扣除,建议使用离子交换柱等化学分离手段将干扰元素和被干扰元素分离再进行测量。如高含量 Pb 对 Tl 有较强的干扰,高含量 Mo 对 Cd 有较为强烈的干扰。

(4)元素含量太低,甚至比全流程空白还要低,导致测定结果不准确。对于这种情况,只有通过纯化试剂、仔细清洗器皿、避免实验过程中交叉污染,以降低流程空白,并且通过分离富集待测元素或者采用高灵敏度仪器进行测试^[55]。如分散元素 Se,在地质样品中含量普遍较低,在质谱测试过程中,其丰度最高的质量数⁸⁰Se 受到强烈的双 Ar 峰干扰,因此只能测定丰度为 23.8% 的⁷⁸Se。此外,Se 元素的离子化效率比较低,更进一步加大了采用质谱测试 Se 的难度,因此,通常条件下采用氢化物发生-原子吸收光谱法测定 Se。

(5)样品溶液和标准溶液基体不一致,造成个别元素在仪器测试过程中进样和激发行为存在差异,导致测试结果不准确;或者即使在同一基体溶液中,由于含盐量等差异,导致其在标样和样品中行为不是完全一致,导致测试结果出现偏差。如标准溶液中 Rb 元素在仪器中信号稳定时间比样品溶液中 Rb 稳定时间要长,如果不加注意,样品中 Rb 含量测试结果会偏高 10%~20%,只有延长标准溶液的进样时间,才能获得准确的数据。

5 关键金属元素分析测试技术发展趋势

5.1 微区原位分析

绝大多数关键金属元素在地质样品中不是均质的,不同物相(或同一个物相内不同部分)的形成时间、物质来源都可能存在差异,其中包含的元素信息都有可能反映特定地质过程,这是传统溶样法难以揭示的,只能通过具有高空间分辨率的微区原位分析方法进行定性和定量分析。此外,关于关键金属元素的赋存状态研究无论是对于关键金属元素的赋存机制、分布行为,还是对于关键金属的提取都具有重要理论和实际意义。虽然目前微区原位分析方法的检测限、准确度无法与传统溶液分析方法相比,但与它们所能提供地学信息的价值相比,是完全可以接受的。随着仪器的不断研发、技术方法的不断改进,矿物微区原位元素、同位素分析凭借其快速高效、高空间分辨率的优势呈现出取代传统溶样方法的趋势。

5.2 野外现场分析

传统大宗金属矿石通常矿化特征明显,矿石矿物肉眼可见,是否含矿、含矿多少一般经过简单观察即可判断。关键金属矿石与之明显不同,其中的元素多呈离子吸附态或微细粒矿物相产出,肉眼难以观察,野外现场快速分析将实验室搬到了野外现场,

具有快速、简单的特点,虽然数据的准确性不及室内化学分析,甚至有些元素得到的是半定量分析结果,但是能够达到指导野外找矿工作、提高野外生产效率的目的。随着技术方法的不断进步,有望实现对复杂基体地质样品多元素进行快速准确分析,越来越多地依赖于分析测试的地质问题能够在野外得到解决。

5.3 多手段联合技术

关键金属元素独特的化学性质决定了单一技术方法难以覆盖所有关键金属元素分析测试的需求,特别是对赋存状态的分析,需要联合使用多种技术,由宏观到微观,由无损到微损,由定性到定量,多角度获取矿物及元素的组成和空间分布信息(图2)。例如,首先采用 X 射线衍射法(XRD)分析样品的主要矿物组成,对于次生矿石还可借助短波红外光谱技术鉴别次生黏土矿物的种类和比例;之后使用光学和电子显微镜拍摄显微、阴极发光(CL)和背散射(BSE)图像,开展岩相学、矿相学观察;再使用扫描电镜-能谱(SEM-EDS)元素扫面和矿物自动识别技术,获得高空间分辨率(亚微米级别)的元素及矿物分布特征;利用电子微探针(EMPA)对特征矿物开展主量元素定量分析。对于含量小于 0.1% 或 EMPA 无法分析的元素(如 Li 和 Be),采用 LA-ICP-MS 进行点分析,获得元素含量定量信息;对于特征矿物粒度较大(一般超过 100 μm)的样品,还可使用 LA-ICP-MS 进行面扫描,获取元素分布图。上述微区原位技术涉及多个平台,如:光学显微镜、扫描电镜和激光剥蚀进样系统,可利用通用样品支架、特征点坐标匹配等方法完成空间信息的跨平台链接,实现从矿物到元素的多尺度、多信息图层套叠,为关键金属元素赋存状态以及成矿机制的精细研究提供基础。

近些年,关键金属元素分析测试工作取得了很多重要进展。然而,我国重要矿产成矿规律研究刚刚起步,关于关键金属元素的赋存状态和提取技术掌握得不是很全面^[56],尚有更多的理论技术等待我们去深入研究^[57]。在国家对关键金属资源的需求下,极大地推动了关键金属元素分析测试科研工作,同时也对广大分析测试工作者提出了新的挑战,不仅要求对关键金属元素总量进行准确定量分析,还需要对不同赋存状态关键金属元素进行定量分析。随着仪器的不断研发和分析测试方法的不断建立,将为关键金属规律研究以及战略新兴矿产的有效开发提供有力的技术支持。

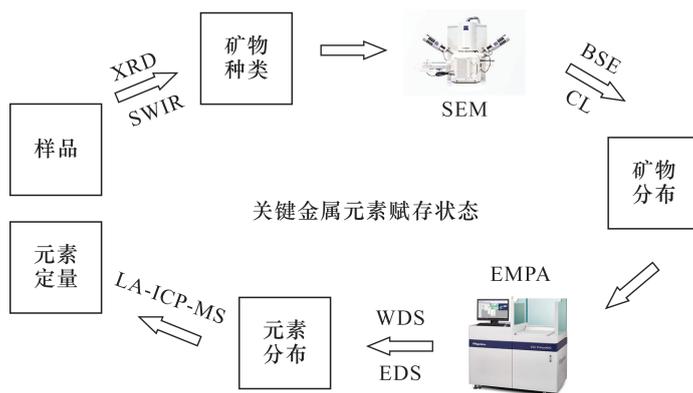


图2 关键金属元素赋存状态分析流程示意图

Fig. 2 Illustration of occurrence state research for critical metal elements

致谢: 感谢昆明理工大学王忠强硕士对本文图表的编辑与修改,感谢审稿人对本文提出了宝贵的建设性意见。

6 参考文献

- [1] 王登红,王瑞江,孙艳,等. 我国三稀(稀有稀土稀散)矿产资源调查研究成果综述[J]. 地球学报,2016,37(5):569-580.
Wang D H, Wang R J, Sun Y, et al. A review of achievements in the three-type rare mineral resources (rare resources, rare earth and rarely scattered resources) survey in China[J]. Acta Geoscientia Sinica, 2016,37(5):569-580.
- [2] 王登红. 关键矿产的研究意义、矿种厘定、资源属性、找矿进展、存在问题及主攻方向[J]. 地质学报,2019,93(6):1189-1209.
Wang D H. Study on critical mineral resources: Significance of research, determination of types, attributes of resources, progress of prospecting, problems of utilization, and direction of exploitation [J]. Acta Geologica Sinica, 2019,93(6):1189-1209.
- [3] 毛景文,杨宗喜,谢桂青,等. 关键矿产——国际动向与思考[J]. 矿床地质,2019,38(4):689-698.
Mao J W, Yang Z X, Xie G Q, et al. Critical minerals: International trends and thinking[J]. Mineral Deposits, 2019,38(4):689-698.
- [4] 翟明国,吴福元,胡瑞忠,等. 战略性关键金属矿产资源:现状与问题[J]. 中国科学基金,2019,33(2):106-111.
Zhai M G, Wu F Y, Hu R Z, et al. Critical metal mineral resources: Current research status and scientific issues [J]. Bulletin of National Natural Science Foundation of China, 2019,33(2):106-111.
- [5] 蒋少涌,温汉捷,许成,等. 关键金属元素的多圈层循环与富集机理:主要科学问题及未来研究方向[J]. 中国科学基金,2019,33(2):10-16.
Jiang S Y, Wen H J, Xu C, et al. Earth sphere cycling and enrichment mechanism of critical metals: Major scientific issues for future research [J]. Bulletin of National Natural Science Foundation of China, 2019,33(2):10-16.
- [6] 程秀花,唐南安,张明祖,等. 稀有分散元素分析方法的研究进展[J]. 理化检验(化学分册),2013,49(6):757-764.
Cheng X H, Tang N A, Zhang M Z, et al. Recent advances of researches on analytical methods for rare and dispersed elements [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2013, 49(6):757-764.
- [7] 屈文俊,王登红,朱云,等. 稀土稀有稀散元素现代仪器测试全新方法的建立[J]. 地质学报,2019,93(6):1514-1522.
Qu W J, Wang D H, Zhu Y, et al. Establishment of new method for critical elements determination using modern analytical instruments [J]. Acta Geologica Sinica, 2019, 93(6):1514-1522.
- [8] 皮桥辉,胡瑞忠,王登红,等. 广西大厂锡多金属矿田西矿带稀散元素钢的富集规律研究——来自矿石结构和闪锌矿地球化学的证据[J]. 矿床地质,2015,34(2):379-396.
Pi Q H, Hu R Z, Wang D H, et al. Enrichment of indium in west ore belt of Dachang orefield: Evidence from ore textures and sphalerite geochemistry [J]. Mineral Deposits, 2015,34(2):379-396.
- [9] Ye L, Cook N J, Ciobanu C L, et al. Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: A LA-ICPMS study [J]. Ore Geology Reviews, 2011,39(4):188-217.

- [10] 杜安道, 屈文俊, 李超, 等. 铼-钨同位素定年方法及分析测试技术的进展[J]. 岩矿测试, 2009, 28(3): 288-304.
Du A D, Qu W J, Li C, et al. A review on the development of Re-Os isotopic dating methods and techniques[J]. Rock and Mineral Analysis, 2009, 28(3): 288-304.
- [11] 王登红, 王瑞江, 李建康, 等. 我国三稀矿产资源的基本特征与研究现状[J]. 矿床地质, 2012, 31(增刊1): 41-42.
Wang D H, Wang R J, Li J K, et al. Basic characteristics and research status of the three-type rare mineral resources (rare resources, rare earth and rarely scattered resources) in China[J]. Mineral Deposits, 2012, 31(Supplement 1): 41-42.
- [12] 王成辉, 杨岳清, 王登红, 等. 江西九岭地区三稀调查发现磷锂铝石等锂铍锡钽矿物[J]. 岩矿测试, 2018, 37(1): 108-110.
Wang C H, Yang Y Q, Wang D H, et al. Discovery of amblygonite and Li-Be-Sn-Ta minerals in the Jiuling area, Jiangxi Province[J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(1): 108-110.
- [13] Zhang S H, Zhao Y, Li Q L, et al. First identification of baddeleyite related/linked to contact metamorphism from carbonatites in the world's largest REE deposit, Bayan Obo in North China Craton[J]. Lithos, 2017, 284-285: 654-665.
- [14] 李慧民, 李怀坤, 陈志宏, 等. 基性岩斜锆石 U-Pb 同位素定年 3 种方法之比较[J]. 地质通报, 2007, 26(2): 128-135.
Li H M, Li H K, Chen Z H, et al. Comparison of three methods for baddeleyite U-Pb isotope dating of basic rocks[J]. Geological Bulletin of China, 2007, 26(2): 128-135.
- [15] 文田耀. 电感耦合等离子体质谱法测定重晶石中的微量元素[J]. 理化检验(化学分册), 2016, 52(6): 672-676.
Wen T Y. ICP-MS determination of trace elements in barite[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2016, 52(6): 672-676.
- [16] 李艳玲, 熊采华, 方金东, 等. 基体分离-电感耦合等离子体质谱测定重晶石中超痕量稀土元素[J]. 岩矿测试, 2005, 24(2): 87-92.
Li Y L, Xiong C H, Fang J D, et al. Determination of ultra-trace rare earth elements in barite by ICP-MS after matrix separation[J]. Rock and Mineral Analysis, 2005, 24(2): 87-92.
- [17] 唐索寒, 李津, 梁细荣, 等. 钨同位素比值 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 标准溶液研制[J]. 岩矿测试, 2017, 36(2): 163-170.
Tang S H, Li J, Liang X R, et al. Reference material preparation of $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ isotope ratio[J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(2): 163-170.
- [18] 王祎亚, 邓赛文, 王毅民, 等. 磷矿石分析方法评述[J]. 冶金分析, 2013, 33(4): 26-34.
Wang Y Y, Deng S W, Wang Y M, et al. Review on analytical methods of phosphate ores[J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(4): 26-34.
- [19] 王蕾, 张保科, 马生凤, 等. 封闭压力酸溶-电感耦合等离子体光谱法测定钨矿石中的钨[J]. 岩矿测试, 2014, 33(5): 661-664.
Wang L, Zhang B K, Ma S F, et al. Determination of wolfram in tungsten ore by pressurized acid digestion-inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(5): 661-664.
- [20] 喻祥芬, 张德琼, 杨启顺. 锡石中铌钽赋存形式的研究[J]. 地球化学, 1976(1): 73-76.
Yu X F, Zhang D Q, Yang Q S. A study on the mode of occurrence of niobium and tantalum beared in cassiterite[J]. Geochimica, 1976(1): 73-76.
- [21] 文加波. 电感耦合等离子体发射光谱法测定铝土矿中镓——酸溶和碱熔预处理方法比较[J]. 岩矿测试, 2011, 30(4): 481-485.
Wen J B. Quantification of gallium in bauxites by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry—Comparison of sample pretreatment methods between alkali fusion and acid dissolution[J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(4): 481-485.
- [22] Norman M, Robinson P, Clark D. Major- and trace-element analyses of sulfide ores by laser-ablation ICP-MS, solution ICP-MS, and XRF: New data on international reference materials[J]. The Canadian Mineralogist, 2003, 41: 293-305.
- [23] 杨雪, 李超, 李欣尉, 等. 半封闭硝酸溶解体系 ICP-MS 快速测定辉钼矿的 Re-Os 年龄及 Re 含量[J]. 岩矿测试, 2016, 35(1): 24-31.
Yang X, Li C, Li X W, et al. A rapid method to determine the Re-Os age and Re content of molybdenite by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(1): 24-31.
- [24] 代小吕, 董利明, 赵欣, 等. 沉淀分离-电感耦合等离子体质谱法测定方铅矿中铊[J]. 分析试验室, 2016, 35(3): 263-265.
Dai X L, Dong L M, Zhao X, et al. Determination of thallium in galena by precipitation separation combined with inductively coupled plasma mass spectrometry[J].

- Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2016, 35 (3): 263 - 265.
- [25] 朱健,马程程,赵磊,等. 高压密闭消解 - 电感耦合等离子体质谱法测定煤中 17 种金属元素[J]. 理化检验(化学分册), 2014, 50(8): 960 - 963.
Zhu J, Ma C C, Zhao L, et al. ICP - MS determination of 17 metal elements in coal with high - pressure closed digestion[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2014, 50(8): 960 - 963.
- [26] 宋伟娇,代世峰,赵蕾,等. 微波消解 - 电感耦合等离子体质谱法测定煤中的硼[J]. 岩矿测试, 2014, 33(3): 327 - 331.
Song W J, Dai S F, Zhao L, et al. Determination of boron in coal samples with microwave digestion by inductively coupled plasma - mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(3): 327 - 331.
- [27] Müller A, René M, Behr H J, et al. Trace elements and cathodoluminescence of igneous quartz in topaz granites from the Hub Stock (Slavkovsky Les Mts. Czech Republic) [J]. Mineralogy & Petrology, 2003, 79(3 - 4): 167 - 191.
- [28] Batanova V, Sobolev A V, Kuzmin D V. Trace element analysis of olivine: High precision analytical method for JEOL JXA - 8230 electron probe microanalyser [J]. Chemical Geology, 2015, 419: 149 - 157.
- [29] 许涛,崔爱端,杜梅,等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定稀土铈钼矿中稀土元素和钍量[J]. 岩矿测试, 2009, 28(6): 549 - 552.
Xu T, Cui A D, Du M, et al. Determination of rare earth elements and thorium in Re - Nb - Ta ores by inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2009, 28(6): 549 - 552.
- [30] 刘贵磊,许俊玉,温宏利,等. 动态反应池 - 电感耦合等离子体质谱法精确测定配分差异显著的重稀土元素[J]. 桂林理工大学学报, 2016, 36(1): 176 - 183.
Liu G L, Xu J Y, Wen H L, et al. Determination of heavy rare earth elements of special rare earth ores by inductively coupled plasma mass spectrometry with a dynamic reaction cell [J]. Journal of Guilin University of Technology, 2016, 36(1): 176 - 183.
- [31] 吴石头,王亚平,孙德忠,等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定稀土矿石中 15 种稀土元素——四种前处理方法的比较[J]. 岩矿测试, 2014, 33(1): 12 - 19.
Wu S T, Wang Y P, Sun D Z, et al. Determination of 15 rare earth elements in rare earth ores by inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry: A comparison of four different pretreatment methods [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(1): 12 - 19.
- [32] 李冰,杨红霞. 电感耦合等离子体质谱技术最新进展[J]. 分析实验室, 2003, 22(1): 94 - 100.
Li B, Yang H X. Recent advances in inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2003, 22(1): 94 - 100.
- [33] 刘勇胜,胡兆初,李明,等. LA - ICP - MS 在地质样品元素分析中的应用[J]. 科学通报, 2013, 58(36): 3753 - 3769.
Liu Y S, Hu Z C, Li M, et al. Applications of LA - ICP - MS in the elemental analyses of geological samples [J]. Chinese Science Bulletin, 2013, 58(32): 3863 - 3878.
- [34] Zhang W, Zhao C H, Liu Y S, et al. Reassessment of HF/HNO₃ decomposition capability in the high - pressure digestion of felsic rocks for multi - element determination by ICP - MS [J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2012, 36(3): 271 - 289.
- [35] 张保科,许俊玉,王蕾,等. 锂辉石样品中稀有稀散稀土等多元素的测定方法[J]. 桂林理工大学学报, 2016, 36(1): 184 - 190.
Zhang B K, Xu J Y, Wang L, et al. Multi - elements simultaneous determination methods for rare, scattered and rare earth elements in spodumene samples [J]. Journal of Guilin University of Technology, 2016, 36(1): 184 - 190.
- [36] 马圣钊,王登红,刘善宝,等. 川西可尔因锂矿田云母矿物化学及稀有金属成矿和找矿指示[J]. 矿床地质, 2019, 38(4): 877 - 897.
Ma S C, Wang D H, Liu S B, et al. Mineral chemistry of micas from Ke'eryin pegmatite type lithium orefield in western Sichuan and its indication for rare metal mineralization and prospecting [J]. Mineral Deposits, 2019, 38(4): 877 - 897.
- [37] 侯江龙,李建康,王登红,等. 四川甲基卡锂矿床花岗岩体中云母类矿物的元素组成对矿区成矿条件的指示[J]. 地球科学, 2018, 43(增刊2): 123 - 138.
Hou J L, Li J K, Wang D H, et al. The composition and metallogenic significance of micas from Jiajika two - mica granite, Sichuan Province [J]. Earth Science, 2018, 43 (Supplement 2): 123 - 138.
- [38] Liu Y S, Hu Z C, Gao S, et al. *In situ* analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA - ICP - MS without applying an internal standard [J]. Chemical Geology, 2008, 257(1 - 2): 34 - 43.
- [39] 蔺洁,刘勇胜,胡兆初,等. MC - ICP - MS 准确测定地质样品中锂同位素组成[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2016, 35(3): 458 - 464.
Lin J, Liu Y S, Hu Z C, et al. Accurate analysis of lithium

- isotopic composition of geological samples by MC – ICP – MS [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2016, 35(3) : 458 – 464.
- [40] Sun H, Xiao Y, Gao Y, et al. Rapid enhancement of chemical weathering recorded by extremely light seawater lithium isotopes at the Permian—Triassic boundary [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2018, 115(15) : 3782 – 3787.
- [41] Li C, Zhou L M, Zhao Z, et al. *In-situ* Sr isotopic measurement of scheelite using fs – LA – MC – ICPMS [J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2018, 160: 38 – 47.
- [42] Zhou L M, Wang R, Hou Z Q, et al. Hot Paleocene—Eocene Gangdese arc: Growth of continental crust in southern Tibet [J]. Gondwana Research, 2018, 62: 178 – 197.
- [43] 赵悦,侯可军,田世洪,等.常用锂同位素地质标准物质的多接收器电感耦合等离子体质谱分析研究 [J]. 岩矿测试, 2015, 34(1) : 28 – 39.
- Zhao Y, Hou K J, Tian S H, et al. Study on measurements of lithium isotopic compositions for common standard reference materials using multi – collector inductively coupled plasma – mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34(1) : 28 – 39.
- [44] Lin J, Liu Y, Tong X, et al. Improved *in situ* Li isotopic ratio analysis of silicates by optimizing signal intensity, isotopic ratio stability and intensity matching using ns – LA – MC – ICP – MS [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2017, 32(4) : 834 – 842.
- [45] Wiedenbeck M, Rosner M, Halama R, et al. Tourmaline reference materials for the *in situ* determination of lithium isotope composition [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, 73(13) : 40 – 62.
- [46] Gao Y Y, Li X H, Griffin W L, et al. Extreme lithium isotopic fractionation in three zircon standards (Plešovice, Qinghu and Temora) [J]. Scientific Reports, 2015, 5(1) : 16878.
- [47] Su B X, Gu X Y, Deloule E, et al. Potential orthopyroxene, clinopyroxene and olivine reference materials for *in situ* lithium isotope determination [J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2015, 39(3) : 357 – 369.
- [48] 苏本勋. 锂同位素在地幔地球化学中的应用 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2017, 36(1) : 6 – 13.
- Su B X. Applications of Li isotopes in mantle geochemistry [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2017, 36(1) : 6 – 13.
- [49] 张欣,许俊玉,范凡,等. 断续流动氢化物发生 – 原子吸收光谱法测定地质样品中的硒 [J]. 桂林理工大学学报, 2016, 36(1) : 191 – 194.
- Zhang X, Xu J Y, Fan F, et al. Determination of selenium in geological samples by intermittent – flow hydride generation atomic absorption spectrometry [J]. Journal of Guilin University of Technology, 2016, 36(1) : 191 – 194.
- [50] 尹明. 我国地质分析测试技术发展现状及趋势 [J]. 岩矿测试, 2009, 28(1) : 37 – 52.
- Yin M. Progress and prospect on geoanalytical techniques in China [J]. Rock and Mineral Analysis, 2009, 28(1) : 37 – 52.
- [51] 樊兴涛,温宏利,屈文俊,等. 一种快速分析离子吸附型稀土元素的方法 [P]. [2016 – 05 – 04].
- Fan X T, Wen H L, Qu W J, et al. A rapid method for the analysis of ion adsorbed rare earth elements [P]. [2016 – 05 – 04].
- [52] 焦距,杨啸涛,袁继海,等. 便携式 Li – K 分析仪的研制及其在锂辉石中锂的分析应用 [J]. 岩矿测试, 2016, 35(4) : 366 – 372.
- Jiao J, Yang X T, Yuan J H, et al. Development of a portable Li – K analyzer and its application in the determination of lithium in spodumene [J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(4) : 366 – 372.
- [53] Meisel T, Fellner N, Moser J. A simple procedure for the determination of platinum group elements and rhenium (Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir and Pt) using ID – ICP – MS with an inexpensive on – line matrix separation in geological and environmental materials [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2003, 18: 720 – 726.
- [54] 李刚,姚玉玲,李婧祎,等. 铌钽元素分析技术新进展 [J]. 岩矿测试, 2018, 37(1) : 1 – 14.
- Li G, Yao Y L, Li J Y, et al. Progress of niobium and tantalum analytical technology [J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(1) : 1 – 14.
- [55] Yuan H, Hu S, Tong J, et al. Preparation of ultra – pure water and acids and investigation of background of an ICP – MS laboratory [J]. Talanta, 2000, 52(6) : 971 – 981.
- [56] 孙卫东,李聪颖. 元素的地球化学性质与关键金属成矿: 前言 [J]. 岩石学报, 2020, 36(1) : 1 – 4.
- Sun W D, Li C Y. The geochemical behavior and mineralization of critical metals: Preface [J]. Acta Petrologica Sinica, 2020, 36(1) : 1 – 4.
- [57] 温汉捷,周正兵,朱传威,等. 稀散金属超常富集的主要科学问题 [J]. 岩石学报, 2019, 35(11) : 3271 – 3291.
- Wen H J, Zhou Z B, Zhu C W, et al. Critical scientific issues of super – enrichment of dispersed metals [J]. Acta Petrologica Sinica, 2019, 35(11) : 3271 – 3291.

A Review and Perspective on Analytical Methods of Critical Metal Elements

LI Chao¹, WANG Deng-hong², QU Wen-jun¹, MENG Hui-ming³, ZHOU Li-min¹,
FAN Xing-tao¹, LI Xin-wei¹, ZHAO Hong¹, WEN Hong-li¹, SUN Peng-cheng¹

(1. National Research Center for Analysis, Beijing 100037, China;

2. Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China;

3. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Critical metal elements present new challenges for analytical techniques due to their uncommon, unevenly distributed, and complex matrix characteristics.
- (2) Incomplete dissolving of minerals, extraction of elements, matrix effect between sample and standard solution, and interferences are main challenges in critical metal elements analysis.
- (3) The chemical preparation procedures for the different minerals such as silicate, carbonate, oxide and sulfide were summarized.
- (4) Microarea *in situ* analysis and field on-site analysis are the development trend of critical metal elements analysis.

ABSTRACT

BACKGROUND: Strategic critical metal mineral resources including rare, dispersed, rare earth and platinum group elements play an increasingly critical role in emerging industries such as new materials, new energy and information technology. With the deepening of the geological survey of key mineral resources in China, the critical metal elements present new challenges to analytical techniques due to their complex matrix, large differences in different mineral contents, and unstable chemical properties.

OBJECTIVES: To introduce recent analytical techniques and applications for critical metal elements in different types of geological samples.

METHODS: Based on different chemical composition, the main matrices of critical metal elements were classified, mainly divided into silicate, carbonate, sulfate, tungstate, phosphate, oxide, sulfide and halide. For different types of rocks and minerals, chemical digestion was largely carried out by traditional dissolution methods such as the acid dissolution method (nitric acid – hydrofluoric acid combination, aqua regia) or alkali fusion methods.

RESULTS: The characteristics and application of commonly used instruments including electronic probe microanalyzer, inductively coupled plasma – mass spectrometry, inductively coupled plasma – optical emission spectroscopy, and X – ray fluorescence spectroscopy were reviewed. The problems during critical metal analysis including incomplete dissolution, low recovery, oxides and isobaric interference, inconsistency between samples and standard matrices were reviewed and corresponding solutions were proposed.

CONCLUSIONS: *In situ* microanalysis with the advantages of high efficiency, low cost, and high spatial resolution, and field on-site geoanalysis with its simple, fast and close to field work features are the main trends in the development of critical metal elements analytical techniques.

KEY WORDS: critical metal elements; occurrence matrix; sample pretreatment methods; analytical technique; *in situ* microanalysis; field on-site geoanalysis