

董学林, 向兆, 贾正勋, 等. 湿法球磨制备超细地质样品及取样量探究[J]. 岩矿测试, 2023, 42(5): 1052-1061. doi: 10.15898/j.ykcs.202307310110.

DONG Xuelin, XIANG Zhao, JIA Zhengxun, et al. Study and Application of a Wet Ball Milling Ultra-fine Method for Geological Samples[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(5): 1052-1061. doi: 10.15898/j.ykcs.202307310110.

## 湿法球磨制备超细地质样品及取样量探究

董学林<sup>1,2</sup>, 向兆<sup>1</sup>, 贾正勋<sup>1</sup>, 张楠<sup>3</sup>, 童铄云<sup>1,2</sup>, 熊玉祥<sup>1,2\*</sup>

1. 自然资源部稀土稀有稀散矿产重点实验室, 湖北省地质实验测试中心, 湖北 武汉 430034;
2. 资源与生态环境地质湖北省重点实验室, 湖北省地质局, 湖北 武汉 430034;
3. 中国地质调查局天津地质调查中心, 天津 300170)

**摘要:** 当前实验室制备的地质样品存在大颗粒微粒, 影响了样品代表性和分析结果的准确度, 制备超细样品是有效的解决办法。本文建立了水为助磨剂, 湿法球磨制备超细地质样品的方法。结果表明, 氧化锆或碳化钨材质的球磨罐会污染样品中锆、钨及钴等微量元素, 而玛瑙材质的球磨罐污染样品的风险较小; 采用玛瑙材质的球磨罐, 20g 样品, 液固比为 1:1, 磨球配置为大 8 颗、中 16 颗、小 48 颗, 球磨时间 30min, 运用该方法对四种代表性样品(岩石、土壤、沉积物及稀土矿石)进行球磨, 粒度检测结果表明, 球磨后的样品粒度均达到 1000 目; 对 60 件未知基质类型的样品进行湿法球磨后,  $D_{50}$  均小于 5 $\mu\text{m}$ ,  $D_{90}$  均小于 19 $\mu\text{m}$ , 表明该方法具有一定的适用性; 微观形貌研究表明, 球磨制备的样品, 大颗粒微粒显著减少, 颗粒分布更加均匀; 对球磨后的岩石标准物质(GBW07104)进行了取样量试验, 所检测的 46 种元素结果进行统计, 除 Mo、Cd、Cr 等元素外, 取样量可减少至 2mg; 制备的超细样品与电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)技术联用, 可发挥 ICP-MS 高灵敏度的效能, 同时提高检测效率、减少环境污染。

**关键词:** 地质样品; 湿法球磨; 超细化; 微观形貌; 电感耦合等离子体质谱法

**要点:**

- (1)建立了水为助磨剂, 湿法球磨制备超细地质样品的方法。
- (2)助磨剂可减少粉碎物料的表面能, 提高粉碎效率。
- (3)湿法球磨使得各样品的粒度变细, 颗粒分布更加均匀。

中图分类号: O657.63

文献标识码: A

地质样品具有矿物种类多、样品硬度大等特性, 实验室制备的样品存在大颗粒微粒, 影响样品代表性和分析结果的准确度<sup>[1-3]</sup>。王毅民等<sup>[4]</sup>、程志中等<sup>[5]</sup>、王晓红等<sup>[6]</sup>研究了地质类标准物质(200 目) 100mg 取样量与现代地质主流分析技术不相适应的状况, 对于较大的取样量, 样品消解时需要消耗大量的酸、碱和/或盐等化学试剂, 导致样品溶液中空白值显著增高, 进而严重影响分析方法的检出下限<sup>[7-9]</sup>。随着现代分析仪器的快速发展, 基于电感

耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)开发的分析方法, 因检出限低、分析通量高、线性范围广等特点, 在全国实验室得到普及, 广泛应用于地质样品中多元素同时测定<sup>[10-14]</sup>。其较高的灵敏度和分析精度, 较少的进样量, 对样品代表性要求更高, 作为实验室分析工作基础的样品制备技术与其不相适应。因此, 急需研究与开发减小样品粒度、提高代表性的样品制备方法, 满足超痕量元素检测的需求。

地质样品超细制备方法主要有气流粉碎和球磨,

收稿日期: 2023-07-31; 修回日期: 2023-08-27; 接受日期: 2023-09-08

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFC2903000)课题“战略性矿产现场快速分析装备、技术和应用示范”; 湖北省地质局科技计划项目(KJ2021-17)

第一作者: 董学林, 博士, 正高级工程师, 从事岩矿分析和环境分析工作。E-mail: dongxlin109@126.com。

通信作者: 熊玉祥, 正高级工程师, 从事岩矿分析及管理工作。E-mail: 984694462@qq.com。

而针对实验室内检测样品超细制备方法的报道不多<sup>[15]</sup>。气流粉碎在制备地质标准物质样品中应用较多,但一次制备的样品量较大,易存在样品分级现象,需要进行二次混匀<sup>[16-17]</sup>。干法球磨是实验室通常采用的地质样品制备方法,其能保证样品粒度达到200目水平<sup>[18]</sup>,对于200目的样品而言, $D_{90}$ 在70 $\mu\text{m}$ 左右,需要称样量至少100mg,才能保证检测结果的可靠性<sup>[19-20]</sup>。在利用干法球磨制备样品过程中,延长球磨时间对样品细化有利,但易造成样品被球磨罐材质特征元素污染,同时大量样品粘附于球磨罐内壁,大大降低球磨效率。相比较而言,湿法球磨,可以使样品与助磨剂形成浆液,有利于球磨过程中样品与磨球的流动,增加其相互之间的摩擦,达到样品进一步细化目的<sup>[21]</sup>。文献研究了不同碳链的醇类对石英超细磨的影响,醇类助磨剂对石英超细磨具有良好的促进作用,主要是改善了矿浆的流动性,阻止了石英粉体颗粒的团聚<sup>[22-24]</sup>。但采用醇类作助磨剂,在球磨过程中易发生碳化,制备的样品中含有大量的碳,不利于样品消解。

制备超细样品将成为进一步提高现代地质样品分析精度、准确度水平的重要环节<sup>[25-26]</sup>。本文以制备的200目(74 $\mu\text{m}$ )地质样品为研究对象,从球磨罐材质的选取、湿法球磨中助磨剂的选择、球磨时间及不同基质样品等方面入手,研究湿法球磨制备超细地质样品的方法;运用扫描电镜对超细样品微观形貌进行了表征;采用封闭压力溶样,电感耦合等离子体发射光谱/质谱(ICP-OES/MS)等测定方法,探究经超细化加工后取样量对分析结果的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂

硝酸(电子级,70%),氢氟酸(电子级,49%),均购于Aladdin Chemistry Co.公司。实验用标准溶液购自中国计量科学研究院。

### 1.2 超细制备实验样品

用于超细粒度样品制备的岩石、土壤和沉积物标准物质分别为GBW07104(安山岩,YS)、GBW07426(新疆北部土壤,TR)、GBW07320(西藏地区水系沉积物,CJW),购自中国计量科学研究院;GBW07893(四川地区稀土矿石,XT)、60件未知基质样品,来自湖北省地质实验测试中心。

### 1.3 球磨制备超细样品方法

湿法球磨法的制备过程:称取20g样品(200目)于行星球磨罐中,加入20mL水,加入磨球(大8颗

$\Phi 10\text{mm}$ 、中16颗 $\Phi 5\text{mm}$ 、小48颗 $\Phi 2\text{mm}$ ),盖上盖子,在300r/min转速下研磨。为了进行对比,还采用了干法制备。

干法球磨法的制备过程:称取20g样品(200目)于行星球磨罐中,加入磨球(大8颗 $\Phi 10\text{mm}$ 、中16颗 $\Phi 5\text{mm}$ 、小48颗 $\Phi 2\text{mm}$ ),盖上盖子,在300r/min转速下球磨。

### 1.4 样品消解

采用文献<sup>[19]</sup>方法进行样品消解,准确称取一定量超细粒度样品于带钢套密闭消解罐的聚四氟乙烯内衬坩埚中,加入不同量硝酸和氢氟酸,盖紧内盖,将聚四氟乙烯内衬放入钢套内,拧紧外盖,放入烘箱,于不同温度和时间进行分解。冷却后开盖,在电热板上用硝酸赶氢氟酸两次,然后在烘箱中加热复溶。将消解液转入聚四氟乙烯塑料瓶内,用2%的硝酸定容,摇匀待测。

### 1.5 实验设备及仪器参数

所用到的实验设备有:GSXX-4型无污染行星高效球磨机(湖北省地质实验测试中心);SIGMA300扫描电镜(德国ZEISS公司);Quantax XFlash能谱仪(德国布鲁克公司);S3500激光粒度仪(美国Microtrac公司)。

电感耦合等离子体质谱仪、发射光谱仪(美国ThermoFisher公司)。质谱仪主要参数为:射频功率1200W,冷却气流速1.5L/min,载气流速1.2L/min,测量方式为跳峰,用于测定稀土及镉、钴等微量元素。光谱仪主要测量参数为:功率1150W,冷却气流速12L/min,辅助气流速0.5L/min,观测高度12mm,蠕动泵速50r/min,用于测定钙、镁等主量元素。

## 2 结果与讨论

### 2.1 球磨罐材质对样品制备的影响

为了研究罐体材质对样品球磨粒度影响,选用了碳化钨、氧化锆、玛瑙三种材质的球磨罐,按1.3节的实验方法对岩石样品(YS)进行干法球磨,在球磨3min后,与未球磨处理的岩石样品(YS)进行比较,发现由碳化钨罐制得的样品颜色变深,而由氧化锆罐(ZrO)和玛瑙罐制得的样品没有明显颜色变化。采用激光粒度仪测得样品的平均粒径及W、Zr、Co元素含量见表1。

表1测定结果表明,经过球磨后样品粒径都不同程度地变小,碳化钨球磨罐所制备的样品粒径最细,中位粒径只有1.64 $\mu\text{m}$ ,最大粒径均小于22.00 $\mu\text{m}$ 。考察了罐体材质主要元素对样品中对应元素检测值

表 1 不同材质罐体制备超细样品粒径分布及 W、Zr、Co 元素含量(n=3)

Table 1 Particle size distribution and W, Zr, Co content of ultrafine samples prepared by tanks with different materials (n=3).

样品编号	球磨罐材质	粒径(μm)			元素含量(μg/g)		
		D <sub>90</sub>	D <sub>50</sub>	D <sub>10</sub>	W	Zr	Co
1	未球磨处理	72.58	6.38	0.85	0.45	99	13.2
2	玛瑙罐	20.36	4.86	0.84	0.47	96	13.8
3	氧化锆罐	12.21	2.95	0.71	1.50	10401	14.5
4	碳化钨罐	7.78	1.64	0.15	4113	122	404

的影响。球磨处理后,碳化钨、氧化锆材质的球磨罐制备的样品中,W、Zr、Co 等元素被不同程度地污染,而玛瑙罐制得样品,三种相关元素的变化并不明显。

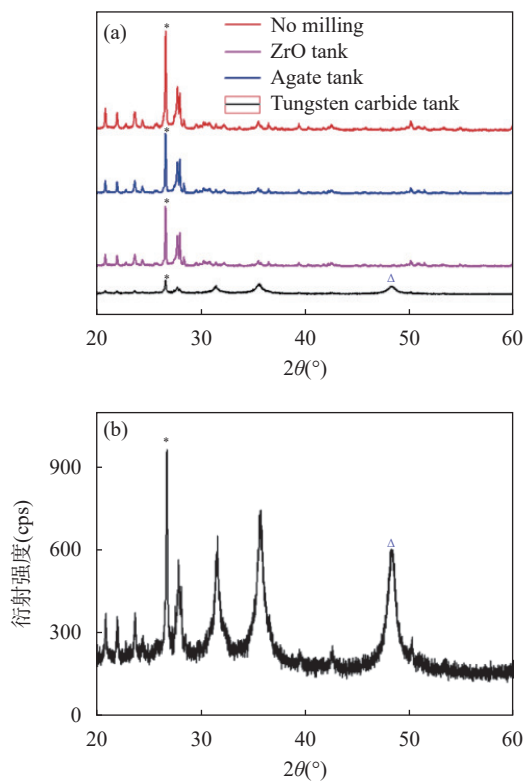
运用 XRD 对相关样品进行了表征,如图 1a 所示,在 2θ=26.59°处(PDF 01-0649)对应的 SiO<sub>2</sub> 峰高都变小,说明在球磨后样品中 SiO<sub>2</sub> 含量发生了变化。碳化钨球磨罐制备的样品在 2θ=26.59°处对应的 SiO<sub>2</sub> 峰高降低,为未球磨处理样品此处峰高的 15%,同时在 2θ=48.38°处出现了 WO<sub>3</sub>(PDF 02-0310)特征

峰(图 1b),说明球磨过程中形成了新的 WO<sub>3</sub> 晶体,与 W 元素测定的结果增大一致。为保证样品不受污染,在后面的条件实验中,均选用玛瑙材质的罐子进行球磨实验。

### 2.2 湿法与干法球磨对比实验

在四个玛瑙材质球磨罐中分别加入 20g 岩石样品(YS),在对称位置上的两个罐子分别加入 20mL 水,加入磨球,盖好盖子,球磨 30min,开展湿法球磨与干法球磨的对比实验。球磨完成后,干法球磨罐中,有部分样品附着在罐体内壁,而湿法球磨罐中形成了样品悬浊液。球磨后,干法制得的样品直接装入带封口聚四氟乙烯样品袋中密封保存备用;湿法球磨制得的样品悬浆则先转移到烧杯内,在电热板上加热蒸干,用玛瑙研钵对所得固体进一步研碎,同样装袋备用。

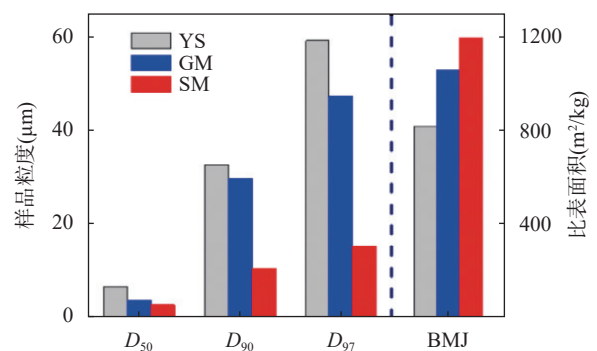
图 2 比较了干、湿球磨对样品粒度和比表面积的影响。湿法样品的 D<sub>50</sub> 为 2.45μm, D<sub>90</sub> 为 10.29μm;干法的 D<sub>50</sub> 为 3.47μm, D<sub>90</sub> 为 29.58μm。因此,湿法



a—不同材质球磨罐制样; b—碳化钨球磨罐制样。  
a—Sample preparation in ball milling tanks with different materials;  
b—Sample preparation in tungsten carbide ball milling tank.

图1 球磨制备样品 XRD 图谱

Fig. 1 XRD spectra of samples prepared by ball milling.



粒径: μm; 比表面积 BMJ: m<sup>2</sup>/kg; 原样: YS; 干磨: GM; 湿磨: SM。

Particle size: μm; Specific surface area BMJ: m<sup>2</sup>/kg;  
Initial sample: YS; Dry grinding: GM; Wet grinding: SM.

图2 干法、湿法球磨对样品粒度和比表面积的影响

Fig. 2 Effect of dry and wet ball milling on the particle size and specific surface area of samples.

球磨制得的样品的粒度比干法得到的粒度更细。相应地, 比表面积为原来样品的 1.47 倍。加入水, 可以改善固体表面的性能, 使被粉碎物料的表面能减少, 从而强化粉碎过程, 提高粉碎效率<sup>[22]</sup>。

### 2.3 液体助磨剂的选择

湿法球磨是采用液体物质为助磨剂<sup>[21]</sup>, 通过助磨剂的加入, 有效地提高球磨效率。因岩石样品(YS)硬度较大, 选择岩石样品为研究对象, 实验考察了乙醇、丙酮、水(H<sub>2</sub>O)三种液体助磨剂的影响, 每一种液体助磨剂的添加量均为 20mL。如图 3a 所示, 三种助磨剂的加入均可有助于样品超细化制备, 经过球磨后三个样品的 D<sub>50</sub> 均小于 4μm, D<sub>90</sub> 小于 12μm, 并且当水为助磨剂时样品粒度最细, 球磨制备后比表面积达到 1198m<sup>2</sup>/kg。因含碳试剂的加入可能引入碳污染, 本文选择水为液体助磨剂。

然后, 在 20g 岩石样品中, 按照液固比(V/m)为 0.5、1、2、3 分别加入 10mL、20mL、40mL、60mL 的水进行球磨, 考察了水的添加量对样品粒度和比表面积的影响。由图 3b 可知, 球磨后, 所有样品中位径均小于 4μm, D<sub>90</sub> 介于 7.21~13.16μm, 随着水体积

的增大, 样品粒度逐渐变粗。这是由于随着水体积的增大, 料浆减小, 单位时间内物料与磨球有效碰撞的次数降低, 粉碎效率下降。当液固比(V/m)为 0.5 时, 球磨的样品粒度最细, D<sub>90</sub> 为 7.21μm, 目数接近 1300 目。但实验中发现, 该条件下, 样品极易粘在球磨罐的内壁, 清洗样品比较麻烦, 而且样品损失较多。当液固比为 1 时, 球磨制样品, D<sub>90</sub> 为 10.1μm, 粒径已经比较细。实验选择液固比为 1, 即每 20g 的样品中加入 20mL 水。

### 2.4 湿法球磨条件优化及应用

#### 2.4.1 磨球数量及球磨时间的影响

以岩石样品(YS)为研究对象, 通过改变磨球大、中、小球的个数进行试验, 考察了磨球数量配置的影响, 结果如图 4a 所示。当磨球大、中、小个数分别为 8、16、48 时, 加工制得的样品粒度最细, D<sub>50</sub> 为 2.18μm, D<sub>90</sub> 为 9.54μm, 制得 1000 目样品。

在确定的条件下, 研究了球磨时间对样品粒度的影响, 如图 4b 所示。随着球磨时间的增加, 样品粒度越来越细: 当球磨时间达到 15min 时, 样品粒度变化最显著, D<sub>90</sub> 为 13.1μm; 增加球磨时间至 30min, 样品 D<sub>90</sub> 为 11.5μm。继续增加球磨时间, 粒度虽然

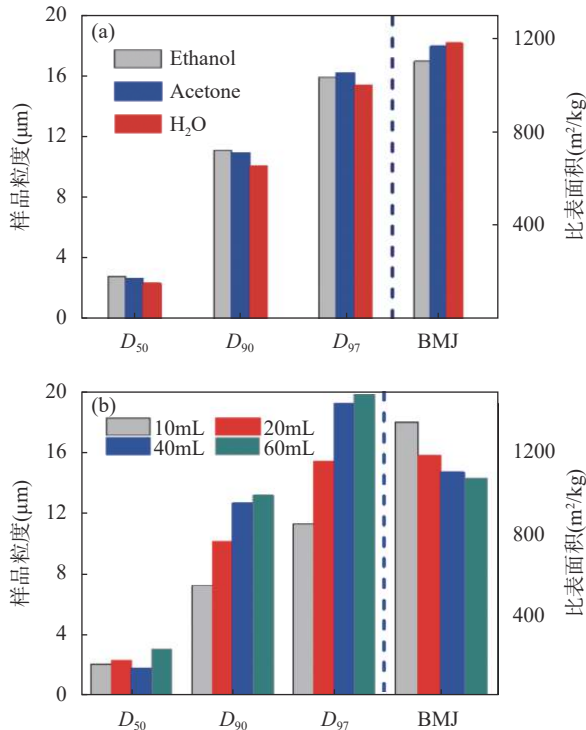
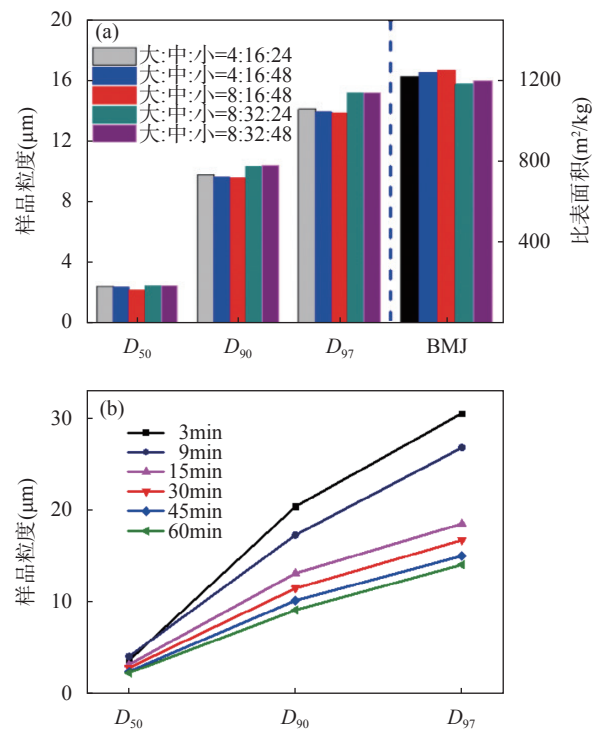


图3 (a)不同助磨剂对样品粒度和比表面积的影响;  
(b)助磨剂加入量的影响

Fig. 3 (a) Effect of different milling aids on the particle size and specific surface area of samples; (b) Effect of the amount of milling aids.



a—磨球数量; b—球磨时间。

a—The number of milling balls; b—Ball milling time.

### 图4 球磨条件的优化

Fig. 4 Optimization of ball milling conditions.

还在变化,但变化不明显。考虑球磨效率及设备的利用率,选择球磨时间为 30min。

### 2.4.2 湿法球磨制备不同基质超细样品

为进一步确证球磨时间对样品粒度的影响,选择岩石(YS)、土壤(TR)、沉积物(CJW)及稀土矿石(XT)等四种不同基质类型样品进行了实验。球磨时间从 30min 开始,在不同时间点取样进行粒度测试(图 5)。由图可知,运用该方法对选用的几种类型样品进行球磨加工,当球磨时间为 30min 后,样品的  $D_{50}$  均在  $4\mu\text{m}$  以下,  $D_{90}$  介于  $9.1\sim 13.8\mu\text{m}$  之间,  $D_{97}$  介于  $14.0\sim 20.5\mu\text{m}$  之间,达到 1000 目左右。继续增加时间,粒径变化较大的是土壤及沉积物样品,  $D_{97}$  分别减少约  $4\mu\text{m}$  和  $2\mu\text{m}$ 。综合考虑球磨效率,确定选择球磨时间为 30min。

对四种不同基质类型样品原样粒度及球磨 30min 粒度进行统计(图 6)。由图可知,经球磨后样品颗粒粒径变化非常明显,岩石和沉积物样品加工后  $D_{97}$  分别为  $16.7\mu\text{m}$ 、 $20.5\mu\text{m}$ ,均不到原样粒径的 1/3,加工后的土壤及稀土矿石样品  $D_{97}$  分别为  $20.3\mu\text{m}$ 、 $17.4\mu\text{m}$ ,均不到原样粒径的 1/2,四件样品粒度达到 1000 目水平。

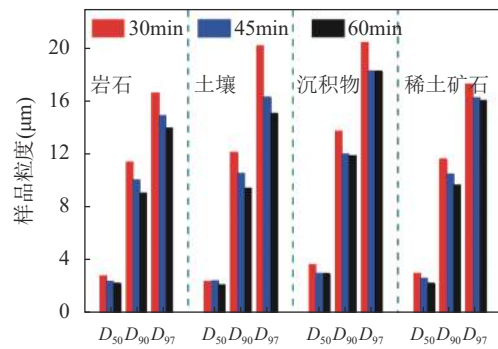


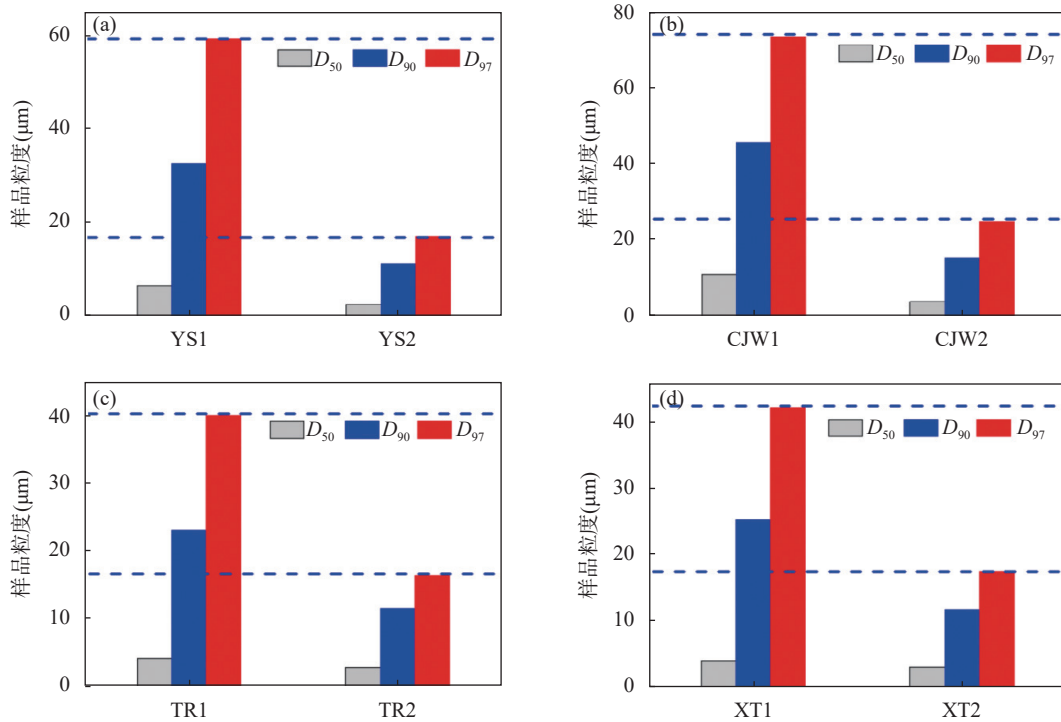
图5 球磨时间及样品粒径

Fig. 5 Ball milling time and sample size.

为研究该方法的适用性,选择 60 个未知基质类型的样品,按照确定的方法进行实验,对制备样品的  $D_{50}$ 、 $D_{90}$  分布情况进行统计(图 7)。由图可知,60 件样品经超细制备后,  $D_{50}$  均小于  $5\mu\text{m}$ ,  $D_{90}$  均小于  $19\mu\text{m}$ ,说明该方法具有一定的适用性,可作为实验室制备超细地质样品的方法。

### 2.5 湿法球磨细化对样品微观形貌影响

采用 SEM 比较了球磨前后的岩石(YS)、土壤(TR)、沉积物(CJW)及稀土矿石(XT)样品的微观形貌(图 8)。在没有进行球磨处理的每个原样的 SEM

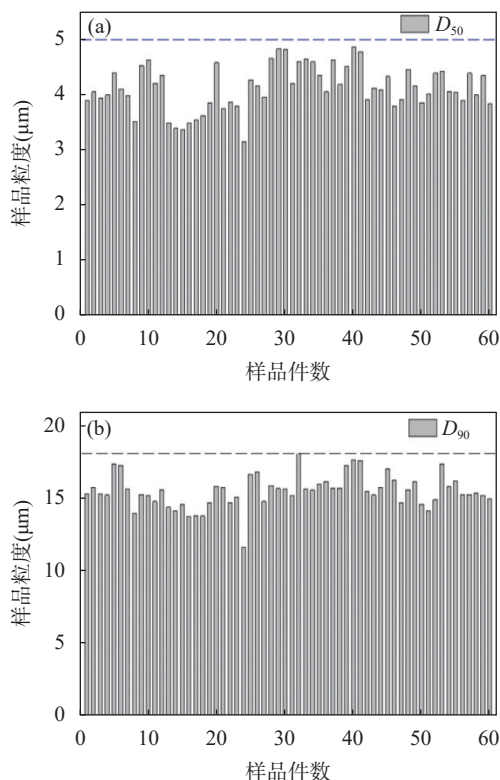


1—原样; 2—球磨制备样品; a—岩石; b—沉积物; c—土壤; d—稀土。

1—Initial samples; 2—Samples prepared by ball milling; a—Rock; b—Sediment; c—Soil; d—Rare earth ore.

图6 四件样品不同粒径对比

Fig. 6 Comparison of different particle sizes of four samples.

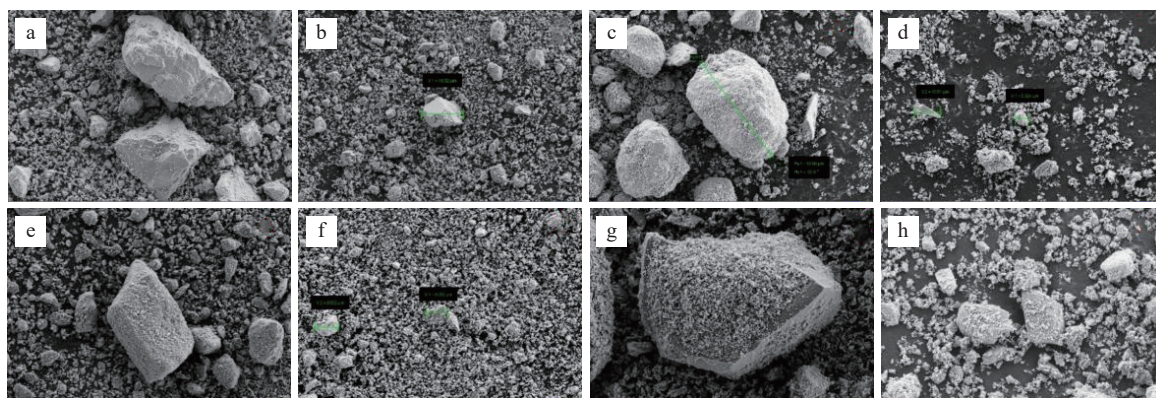


a— $D_{50}$ ; b— $D_{90}$ 。

图7 制备的 60 件超细样品粒度统计

Fig. 7 Particle size statistics of 60 ultrafine samples prepared.

照片中, 可明显地看到大颗粒样品存在。例如, 土壤原样电镜照片中(图 8c), 最大颗粒的长径约为 58.6 $\mu\text{m}$ 。球磨加工使得各样品的粒度变细且分布更加均匀。在制备后的土壤样品中(图 8d), 较大粒径的颗粒数显著减少, 且最大颗粒直径减小了约 5 倍, 仅为 10.33 $\mu\text{m}$ 。



a, b—岩石; c, d—土壤; e, f—沉积物; g, h—稀土矿石。

a and b: Rock samples; c and d: Soil samples; e and f: Sediment samples; g and h: Rare earth ore samples.

图8 样品加工前后 SEM 图

Fig. 8 SEM images of samples before and after processing.

### 2.6 超细样品取样量实验

以制备后的岩石样品(YS)为例, 探究了取样量(25、20、15、10、5 及 2mg)对元素检测结果影响。采用文献方法<sup>[19]</sup>进行前处理( $n$  为 10), ICP-OES 对 Al、Fe、Ca 等 13 种元素进行测试。结果表明, 超细样品分析结果的精密度(RSD)明显优于原样, 即使取样量低至 2mg, 除 Cr 元素外, 其余元素回收率也能达到 80%~120%。Cr 元素测定结果偏高, 可能与其存在形式有关, 部分铬赋存于铬铁矿微粒中<sup>[27]</sup>, 当称取到铬铁矿微粒时, 结果变高。ICP-MS 对 Cd、Mo、Co 及 REEs 等 33 个元素进行测试。结果表明, 当取样量低于 10mg 时, 原样中元素回收率更加分散, 经球磨制备后, 测定结果的精密度更好, 所有元素 RSD 均小于 5%。原样中 Mo、Cd 等元素测定结果出现异常, 这是由于在岩石样品中, Mo、W 等元素以典型副矿物(黑钨矿、辉钼矿)形式伴生在石英中<sup>[28]</sup>, 样品加工中不易均匀, 样品代表性不够。经球磨后, 样品粒度更细, 代表性更强, 可有效地解决 Mo、Cd 测定结果异常问题。当取样量为 2mg 时分析结果仍能满足相关规范要求, 与文献<sup>[19]</sup>报道一致, 总用酸量可减至 0.6mL, 反应时间大大缩短, 体现了超细样品与 ICP-MS 技术联用的优势。

### 3 结论

选用不同基体样品, 研究了湿法球磨对样品细化过程的影响, 建立了实验室湿法球磨制备超细样品的方法; 经球磨制备后, 大颗粒微粒显著减小, 颗粒分布更加均匀, 湿法球磨制备对样品晶态结构的

影响不明显,较好地解决了相关类型样品实验室内超细制备的难题,但存在制样流程较长等问题,特别是对于含有重矿物的样品时,易出现样品分级现象。

研发超高速变频行星球磨机,开发干/湿法地质

样品超细制备技术,有望解决实验室超细样品制备难题,通过与 X 射线荧光光谱仪、激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪等联用,可建立小取样量的固体进样绿色分析方法,助力检测行业发展。

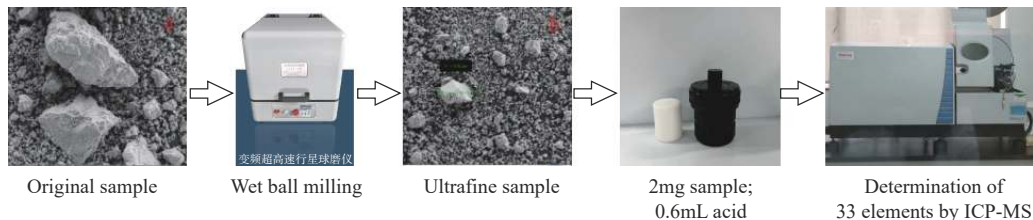
## Study and Application of a Wet Ball Milling Ultra-fine Method for Geological Samples

DONG Xuelin<sup>1,2</sup>, XIANG Zhao<sup>1</sup>, JIA Zhengxun<sup>1</sup>, ZHANG Nan<sup>3</sup>, TONG Shuoyun<sup>1,2</sup>,  
XIONG Yuxiang<sup>1,2\*</sup>

- (1. Key Laboratory of rare earth and rare scattered minerals, Ministry of natural resources, Geological Experimental Testing Center of Hubei Province, Wuhan 430034, China;
2. Hubei Key Laboratory of Resources and Eco-Environment Geology (Hubei Geological Bureau), Wuhan 430034, China;
3. Tianjin Center of Geological Survey, China Geological Survey, Tianjin 300170, China)

### HIGHLIGHTS

- (1) A method for preparing ultrafine geological samples by wet ball milling using water as a grinding aid has been established.
- (2) The grinding aid can reduce the surface energy of the grinding material and improve the grinding efficiency.
- (3) Wet ball milling reduces the particle size of each sample and makes the particle distribution more uniform.



### ABSTRACT

**BACKGROUND:** At present, there are large particles in geological samples prepared in the laboratory, which affect the representativeness of the samples and the accuracy of the analysis results<sup>[1-3]</sup>. With the rapid development of modern analytical instruments, analytical methods based on inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) have been widely used in laboratories across the country for the simultaneous determination of multiple elements in geological samples due to their low detection limit, high analytical flux, and wide linear range<sup>[10-14]</sup>. Its characteristics of high sensitivity and analytical accuracy, small sample injection volume, and high requirements for sample representativeness are incompatible with the sample preparation technology that serves as the foundation of laboratory analysis work. Therefore, there is an urgent need to research and develop sample preparation methods that reduce sample size and improve representativeness, in order to meet the needs of ultra trace element detection.

The main methods for preparing ultrafine geological samples include air flow pulverization and ball milling. Air flow pulverization is widely used in the preparation of geological standard material samples, but the sample size prepared in one step is large, which is prone to sample grading and requires secondary mixing<sup>[16-17]</sup>. Dry ball milling

is a common geological sample preparation method in laboratories. Prolonging the ball milling time is beneficial for sample refinement, but it can easily cause contamination by the characteristic elements of the ball milling tank material. Wet ball milling can form a slurry between the sample and the grinding aid, which is conducive to the flow of the sample and the grinding ball during the ball milling process, increasing the friction between them, and achieving the goal of further refining the sample<sup>[21]</sup>.

**OBJECTIVES:** To establish a method of preparing ultra-fine geological samples by wet ball grinding with water as the grinding aid.

**METHODS:** Weigh 20g samples into the ball mill tank made of agate material, and add 20mL water and grinding balls (8 pieces of  $\Phi 10\text{mm}$  balls, 16 pieces of  $\Phi 5\text{mm}$  balls, and 48 pieces of  $\Phi 2\text{mm}$  balls). Cover the lid, and grind at 300r/min for 30min. XRD were used to characterize the crystal state of the minerals during ball milling. The sampling quantity of different elements was explored by ICP-OES and ICP-MS.

**RESULTS:** (1) A method for preparing ultrafine geological samples by wet ball grinding was established in laboratory. Agate tanks were used for ball milling, and there was a low risk of sample contamination. When water was used as a liquid grinding aid and the ratio of solid to liquid ( $m/V$ ) was 1, the grinding effect was better. (2) Four representative samples (rock, soil, sediment, and rare earth ore) were ball milled using this method, and the test results showed that the particle size of the samples after ball milling reached 1000 mesh. After wet ball milling of 60 samples of unknown matrix types, the  $D_{50}$  was less than  $5\mu\text{m}$ , and the  $D_{90}$  was less than  $19\mu\text{m}$ . (3) The grinding aid can reduce the surface energy of the grinding material and improve the grinding efficiency. The micromorphology of the samples prepared by ball milling showed that the large particles were significantly reduced, wet ball milling makes the particle size of each sample finer and the particle distribution more uniform, and the maximum particle diameter was reduced by about 5 times. The sampling quantity test was carried out on the rock sample (GBW07104) after ball milling, and 46 elements results were statistically analyzed. The sampling quantity was reduced to 2mg except for Mo, Cd, Cr.

**CONCLUSIONS:** After ball milling, the large particles are significantly reduced and the particle distribution is more uniform, which better solves the problem of ultrafine preparation of relevant types of samples in the laboratory, but there are some problems such as a long sample preparation process. The ultra-fine preparation technology of geological samples, combined with XRF and LA-ICP-MS, establishes a green analysis method of solid sampling with small sample quantity, and assists in the development of the detection industry.

**KEY WORDS:** geological samples; wet ball milling; ultra-refinement; micro-morphology; inductively coupled plasma-mass spectrometry

## 参考文献

- [1] 王毅民, 王晓红, 高玉淑, 等. 中国地质标准物质制备技术与方法研究进展[J]. 地质通报, 2010, 29(7): 1090–1104.  
Wang Y M, Wang X H, Gao Y S, et al. Advances in preparing techniques for geochemical reference materials in China[J]. Geological Bulletin of China, 2010, 29(7): 1090–1104.
- [2] 涂家润, 卢宜冠, 孙凯, 等. 应用微束分析技术研究铜钴矿床中钴的赋存状态[J]. 岩矿测试, 2022, 41(2): 226–238.  
Tu J R, Lu Y G, Sun K, et al. Application of microbeam analytical technology to study the occurrence of cobalt from copper-cobalt deposits[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(2): 226–238.
- [3] 闫斌, 朱祥坤, 陈岳龙. 样品量的大小对铜锌同位素测



- 定值的影响[J]. *岩矿测试*, 2011, 30(4): 400-405.
- Yan B, Zhu X K, Chen Y L. Effects of sample size on Cu and Zn isotope ratio measurements[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2011, 30(4): 400-405.
- [4] 王祎亚, 王毅民. 超细标准物质与超细样品分析研究进展[J]. *光谱学与光谱分析*, 2021, 41(3): 696-703.
- Wang Y Y, Wang Y M. Research progress of ultra-fine reference materials and ultra-fine samples[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021, 41(3): 696-703.
- [5] 程志中, 刘妹, 黄宏库, 等. 镍矿石和镍精矿标准物质研制[J]. *岩矿测试*, 2013, 32(4): 86-93.
- Cheng Z Z, Liu M, Huang H K, et al. Preparation and certification of nickel ore and nickel concentrate reference materials[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2013, 32(4): 600-607.
- [6] 王晓红, 何红蓼, 王毅民, 等. 超细样品的地质分析应用[J]. *分析测试学报*, 2010, 29(6): 578-583.
- Wang X H, He H L, Wang Y M, et al. Geoanalytical techniques using ultra-fine samples[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2010, 29(6): 578-583.
- [7] 刘青山, 靳宏, 臧世阳, 等. 粒度不均匀铬矿石取样代表性的研究[J]. *岩矿测试*, 2012, 31(6): 997-999.
- Liu Q S, Jin H, Zang S Y, et al. A study on the representativeness of sampling for non-uniform particle size chrome ore[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2012, 31(6): 997-999.
- [8] Flores É M M, Barin J S, Mesko M F, et al. Sample preparation techniques based on combustion reactions in closed vessels—A brief overview and recent applications[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2007, 62: 1051-1064.
- [9] 熊英, 陈文科, 田萍, 等. 含粗粒金矿样品采集加工与分析研究进展[J]. *岩矿测试*, 2015, 34(1): 12-18.
- Xiong Y, Chen W K, Tian P, et al. Review on collection, processing and analysis of coarse gold-containing ore samples[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2015, 34(1): 12-18.
- [10] Agatemor C, Beauchemin D. Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry: A review[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 706(1): 66-83.
- [11] Linge K L. Trace element determination by ICP-AES and ICP-MS developments and applications reported during 2006 and 2007[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2008, 32: 16.
- [12] Guerrero M M L, Alonso E V, García de Torres A, et al. Simultaneous determination of traces of Pt, Pd, Os, Ir, Rh, Ag and Au metals by magnetic SPE-ICP-OES and in situ chemical vapour generation[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2017, 32: 2281-2291.
- [13] Sébastien A, Michel V, Mireille P, et al. A routine method for oxide and hydroxide interference corrections in ICP-MS chemical analysis of environmental and geological samples[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2007, 24: 19-31.
- [14] Eggins S M, Woodhead J D, Kinsley L P J, et al. A simple method for the precise determination of  $\geq 40$  trace elements in geological samples by ICP-MS using enriched isotope internal standardisation[J]. *Chemical Geology*, 1997, 134: 311-326.
- [15] 王娜, 徐铁民, 魏双, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定超细粒度岩石和土壤样品中的稀土元素[J]. *岩矿测试*, 2020, 39(1): 68-76.
- Wang N, Xu T M, Wei S, et al. Determination of rare earth elements in ultra-fine rock and soil samples by ICP-MS using microwave digestion[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(1): 68-76.
- [16] 郑存江, 刘清辉, 胡勇平, 等. 富钴结壳超细标准物质的加工制备[J]. *岩矿测试*, 2010, 29(3): 301-304.
- Zheng C J, Liu Q H, Hu Y P, et al. Processing and preparation of ultra-fine Co-rich crust reference materials[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2010, 29(3): 301-304.
- [17] 赵晓亮, 李志伟, 王焯, 等. 铌钽精矿标准物质研制[J]. *岩矿测试*, 2018, 37(6): 687-694.
- Zhao X L, Li Z W, Wang Y, et al. Preparation and certification of niobium-tantalum concentrate reference materials[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37(6): 687-694.
- [18] Balcerzak M. Sample digestion methods for the determination of traces of precious metals by spectrometric techniques[J]. *Analytical Sciences*, 2002, 18: 737-750.
- [19] 孙德忠, 何红蓼. 封闭酸溶-等离子体质谱法分析超细粒度地质样品中42个元素[J]. *岩矿测试*, 2007, 26(1): 21-25.
- Sun D Z, He H L. Determination of 42 elements in ultra-fine geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry with pressurized acid digestion[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2007, 26(1): 21-25.
- [20] 王毅民, 陈幼平. 近30年来我国地质分析重要成果评介[J]. *地质论评*, 2008, 54(5): 653-669.
- Wang Y M, Chen Y P. Review on important achievements of geoanalysis in last 30 years of China[J]. *Geological Review*, 2008, 54(5): 653-669.
- [21] 杜高翔, 王海荣, 柴红勇, 等. 粉体制备中助磨剂的应用

- 用研究现状[J]. *化工矿物与加工*, 2004(10): 6-9.
- Du G X, Wang H R, Chai H Y, et al. Study status of application of grinding aids in the preparation of powders[J]. *Industrial Minerals & Processing*, 2004(10): 6-9.
- [22] 高伟, 王泽红, 毛勇. 助磨剂在石英粉磨中的应用研究现状及发展趋势[J]. *金属矿山*, 2019, 48(9): 22-27.
- Gao W, Wang Z H, Mao Y. Research status and development trend of grinding aid in quartz grinding[J]. *Metal Mine*, 2019, 48(9): 22-27.
- [23] He M, Forsberg E. Rheological behaviors in wet ultrafine grinding of limestone[J]. *Minerals and Metallurgical Processing*, 2007, 24: 19-29.
- [24] Hasegawa M, Kimata M, Shimane M, et al. The effect of liquid additives on dry ultrafine grinding of quartz[J]. *Powder Technology*, 2001, 114: 145-151.
- [25] Wang X, Li G, Zhang Q, et al. Determination of major/minor and trace elements in seamount phosphorite by XRF spectrometry[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2004, 28: 81-88.
- [26] Wang Y, Gao Y, Wang X, et al. Investigations into the preparation of ultra-fine particle size geochemical reference materials[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2007, 28: 113-121.
- [27] 王焰, 钟宏, 曹勇华, 等. 我国铂族元素, 钴和铬主要矿床类型的分布特征及成矿机制[J]. *科学通报*, 2020, 65(33): 3825-3838.
- Wang Y, Zhong H, Cao Y H, et al. Genetic classification, distribution and ore genesis of major PGE, Co and Cr deposits in China: A critical review[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2020, 65(33): 3825-3838.
- [28] 周成胶, 张刚阳, 张丁川. 铼金属矿床类型, 元素赋存形式和富集机制[J]. *地质科技情报*, 2021, 40(4): 115-130.
- Zhou C J, Zhang G Y, Zhang D C. Types, element occurrence forms and enrichment mechanisms of rhenium metal deposits[J]. *Bulletin of Geological Science and Technology*, 2021, 40(4): 115-130.