

孙慧中, 安子怡, 许春雪, 等. 战略性关键金属矿产标准物质现状和需求分析[J]. 岩矿测试, 2024, 43(2): 375-396. DOI: [10.15898/j.ykcs.202308030121](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202308030121).

SUN Huizhong, AN Ziyi, XU Chunxue, et al. The Current Status and Development Demand Analysis of Certified Reference Materials for Strategic Critical Metal Minerals[J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 43(2): 375-396. DOI: [10.15898/j.ykcs.202308030121](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202308030121).

战略性关键金属矿产标准物质现状和需求分析

孙慧中, 安子怡*, 许春雪, 陈宗定

(国家地质实验测试中心, 自然资源部生态地球化学重点实验室, 北京 100037)

摘要: 为保障战略性金属矿产样品分析结果的准确可靠, 需要相应的标准物质进行量值传递。中国现有战略性金属矿产标准物质 300 余种, 覆盖了黑色金属、有色金属、贵金属和稀有稀土稀散(三稀)金属等多数矿种和矿床类型, 在保障国内矿产资源研究和勘查开发等方面发挥了重要作用。然而, 随着找矿突破行动的持续推进, 现有战略性金属矿产标准物质体系已无法匹配矿产资源勘查研究和分析方法发展的需求。本文系统梳理了国内外战略性关键金属矿产标准物质体系, 分析了中国现阶段已研制标准物质的局限性: ①钨、锡、钴等有色金属矿产标准物质的品位级别量值系列不完整; ②三稀金属矿产标准物质的研制基础相对薄弱, 种类和数量尚无法满足三稀金属矿产资源开发和综合利用的需求; ③形态、微区原位和野外现场分析等标准物质研制的理论基础相对薄弱。结合当前战略性金属矿产标准物质存在的不足, 本文提出后续标准物质的研制应匹配战略性矿产资源全产业链条中分析测试的需求, 同时开展同位素、微区原位和野外现场分析标准物质加工制备及定值关键技术攻关, 为战略性矿产资源勘查、采选冶炼和分析技术发展提供质量保证和技术依据。

关键词: 黑色金属; 有色金属; 稀土金属; 稀有金属; 稀散金属; 质量控制

要点:

- 战略性金属矿产标准物质体系的完善侧重于新矿种、矿床类型、形态和同位素比值等特性量的补充。
- 多元素仪器分析技术已成为标准物质的定值分析的首选, 经典化学法因其不可替代性在定值方法中应保留。
- 熔融均质和纳米级制备等标准物质关键制备技术瓶颈亟待突破。

中图分类号: P618.3; P618.4; P618.6; P618.7

文献标识码: A

标准物质是具有足够均匀和稳定的特定特性的物质, 其特性适用于测量或标称特性检查中的预期用途^[1]。经初步统计, 目前世界范围内已研制的战略性金属矿产标准物质超过 2000 种, 涵盖了黑色金属、有色金属、贵金属、稀有稀土稀散(三稀)金属等多类矿种, 被广泛应用于战略性矿产特性量实验测试方法与测量能力验证评价、测量系统校准、测量结

果的质量控制等过程^[2]。中国研制的战略性金属矿产标准物质超过 300 种, 在保障国内矿产资源研究和勘查开发等方面发挥了重要作用。

近年来, 全球矿产资源供需结构不断调整, 全球主要国家和地区在调整关键矿产战略和调整矿业政策的同时, 也在加大本土矿产资源勘查力度^[3-5]。《全球矿业发展报告 2023》统计了 2022 年全球固体

收稿日期: 2023-08-03; 修回日期: 2024-01-25; 接受日期: 2024-01-30

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFC2903000)“战略性矿产岩矿分析测试技术和标准体系”; 中国地质科学院基本科研业务费项目(CSJ-2021-01)

第一作者: 孙慧中, 博士, 高级工程师, 主要从事地质实验测试标准化研究。E-mail: sunhz123@126.com。

通信作者: 安子怡, 硕士, 副研究员, 主要从事岩矿分析技术和标准化研究。E-mail: anziyi@mail.cgs.gov.cn。

矿产勘查投入约 130.4 亿美元,同比增长 16%;中国地质勘查投资 1010.22 亿元,同比增长 3.8%。随着新一轮找矿突破战略行动的全面启动,战略性矿产标准物质的需求大幅提升,重要矿种标准物质缺失或供应不足的问题开始显现。本文系统梳理了国外权威机构和我国研制的战略性金属矿产标准物质,分析了现阶段战略性矿产标准物质存在的问题及可能的制约因素,结合新一轮找矿突破行动中勘查和分析技术研究的需求,提出了后续战略性矿产标准物质的研制工作思路。

1 国外战略性金属矿产标准物质研制现状

二十世纪初,美国、英国、德国等发达国家开始标准物质的研制工作,目前美国、加拿大、英国、德国、巴西和南非等矿产品进出口大国的计量院、科研院所和商业机构均有战略性矿产有证标准物质的研制和市场化供应(表 1)。

1.1 美洲

美国国家标准与技术研究院(NIST)研制的有证标准物质数量超过 1700 种(分为工程材料、物理性质和化学组成三大类),其中战略性矿产标准物质涉及铁矿、锰矿、钛矿、铜矿、铝土矿、钨矿、钼矿、金矿和锂矿等。

加拿大矿物和能源技术中心的标准物质项目(CCRMP)可提供超过 70 种矿产、冶金及地球科学等领域的标准物质,其中涉及战略性金属矿产标准物质的矿种包括:铁矿、铜矿、镍矿、钨矿、铋矿、钴矿等有色金属矿,金矿和铂族元素,以及铌钽矿、锆矿和稀土矿等。

巴西是铝土矿的主要生产国。巴西科技创新与通信部矿物技术中心(CETEM)与圣保罗技术研究院(IPT)已研制 10 余种铝土矿有证标准物质(Al_2O_3 含量范围 46.82%~60.72%),以满足采矿和冶金等相关分析实验室的需求。

1.2 欧洲

自 20 世纪 60 年代起,德国联邦材料研究与测试研究所(BAM)、英国分析样品局(BAS)、德国迪林格钢铁公司(DL)、法国钢铁研究院(IRSID)和北欧瑞典钢铁协会(JK)等机构研制了 30 余种铁矿石战略性矿产标准物质(全铁含量范围 23.85%~91.10%)。此外,英国地质调查局(BGS)先后于 1968 年和 1972 年开展了两个批次(共 39 种)矿石标准物质研制工作,但目前仅钨钼矿、软锰矿、金红石和锆石等标准物质仍在供应。

1.3 非洲

南非矿业技术研究所(MINTEK)自 1974 年开始有了有证标准物质的研制工作,现有铁矿、锰矿、铬矿、钛矿等多种黑色金属标准物质,以及金矿、铂族金属矿石等贵金属标准物质。

南非工业分析有限公司(IA)成立于 1988 年,已发展为非洲最大的有证标准物质供应商。该公司被英国政府化学家实验室(LGC)收购后推出 AMIS 系列矿石标准物质,目前可供应铁矿、铬矿、锰矿、钛矿、矾矿、铜矿、镍矿、锡矿、金矿、铂族元素、稀土矿、锂矿等 200 余种战略性金属矿产标准物质。

2 中国战略性金属矿产标准物质研制现状

中国有证标准物质按照《标准物质管理办法》的定级条件划分为一级标准物质和二级标准物质,新研制的标准物质需经定级鉴定,并经评审取得标准物质证书。依据国家标准物质资源共享平台收录的信息,中国现有战略性金属矿产标准物质 314 种,包括一级标准物质 179 种和二级标准物质 135 种。根据战略性金属矿产的目录和矿产资源分类,本文将中国战略性金属矿产一级标准物质分为:黑色金属(铁、锰、铬、钛、钒);有色金属(铜、铝、镍、钴、钨、锡、钼、铋);贵金属(金、铂族元素);稀有金属(铌、钽、铍、锂、锆、铟);稀土金属和稀散金属(锗、镓、铟、铯)四个大类进行总结梳理。这四类战略性矿产标准物质研制数量的变化趋势如图 1 所示。1984 年至 2021 年间,战略性金属矿产一级标准物质研制数量平稳增加(平均每五年新增 25 种),二级标准物质在近十年间增长显著(每五年新增约 60 种)。近十年来,黑色金属矿石标准物质的研制数量最多,有色金属和贵金属矿石标准物质的研制数量次之,三稀金属矿石标准物质的研制数量最少。

2.1 黑色金属

黑色金属矿石标准物质的矿石种类主要包括铁矿石、锰矿石、铬铁矿、钛铁矿、钒钛磁铁矿和石煤矾矿等^[6-10](表 2),是战略性金属矿产标准物质中研制时间最早数量最多的一类(占比为 39%)。矿石中成矿元素的含量范围:铁矿石(磁铁矿、菱铁矿、赤铁矿、烧结矿和球团矿等)中全铁(TFe)含量范围为 12.97%~70.69%,覆盖铁矿石边界品位(20%~25%)、工业品位(25%~30%)和精矿品位($\geq 55%$)^[11](图 2);锰矿石中 Mn 含量范围为 14.44%~48.93%,覆盖一级氧化锰矿($\geq 35%$)、二级氧化锰矿

表 1 国外战略性金属矿产标准物质研制概况

Table 1 General information for international critical metal ore CRMs.

战略性金属矿产 Critical metal ore	研制机构 Producer	标准物质编号 CRM No.	特征量 Property	标准值 Certified value	战略性金属矿产 Critical metal ore	研制机构 Producer	标准物质编号 CRM No.	特征量 Property	标准值 Certified value
铁矿 Iron ore	BAM	D630-1	TFe	65.63	铜矿 Copper ore	LGC-1A	AMIS0088	Cu	0.0405~27.38
		D631-1		61.09			等 40 余种		88.88
		D680-1		59.98			394/1		52.40
铁矿 Iron ore	BAS	301/1	TFe	23.85	铝土矿 Bauxite	CETEM	BXPA-2	Al ₂ O ₃	55.45
		377/6		54.78			BXPA-4		57.26
517	66.30	BXSP-1	50.05						
铁矿 Iron ore	CCRMP	IOC-1	TFe	65.66			BXMG-2		50.39
		TPO-1		34.85			BXMG-4		50.44
		SX11-14		65.55			BXMG-5		50.53
		SX11-15		63.17			BXMG-6		46.82
		SX11-16		64.69			BXGO-1		60.72
铁矿 Iron ore	DL	SX11-18	TFe	64.72			BXGO-2		60.34
		SX11-23		64.80			BXBA-3		56.46
		SX11-35		64.69			BXBA-4		49.75
		SX11-36		65.74			131		54.10
		SX11-37		66.15	IPT	Al ₂ O ₃	54.10		
SX56-32	55.03								
铁矿 Iron ore	IRSID	SX56-35	Fe	59.22	镍矿 Nickel ore	CCRMP	RTS-5	Ni	0.102
		ECRM601-1		36.76			SU-1b		1.953
		ECRM 603-1		53.65			AMIS0315		0.44
		ECRM604-1		65.69			AMIS0316		0.59
		ECRM606-1		59.66			AMIS0317		0.26
		ECRM607-1		30.89			AMIS0318		0.17
		ECRM611-1		62.22			AMIS0319		0.18
		ECRM612-1		42.43			AMIS0320		0.47
		ECRM677-1		51.54			AMIS0321		0.26
		ECRM685-1		91.10			AMIS0322		0.22
铁矿 Iron ore	JK	JK 28	Fe	65.86	镍矿 Nickel ore	LGC-1A	AMIS0323	Ni	0.19
		JK 29A		71.36			AMIS0324		5.60
		JK 42A		70.66			AMIS0329		0.22
铁矿 Iron ore	NIST	SRM690	TFe	66.87			AMIS0331		4.685
		SRM691		84.73			AMIS0384		2.16
		SRM692		59.61			AMIS0385		1.77
		SRM693		65.08			AMIS0637		0.15
		AMIS0361		51.334			多金属钴矿 Nickel-copper-cobalt ore		CCRMP
AMIS0361	51.334								

(续表 1)

战略性金属矿产 Critical metal ore	研制机构 Producer	标准物质编号 CRM No.	特征量 Property	标准值 Certified value	战略性金属矿产 Critical metal ore	研制机构 Producer	标准物质编号 CRM No.	特征量 Property	标准值 Certified value
钴矿 Cobalt ore	LGC-IA	AMIS0362		54.894	多金属钴矿 Cobalt ore	LGC-IA	AMIS0120 等 30 余种	Co	0.0020~0.48
		AMIS0363		57.050			BH-1	0.422	
		AMIS0364		58.815			CT-1	1.04	
		AMIS0371		54.860			MP-2a	0.338	
		AMIS0372		55.832			TLG-1	0.083	
铁矿 Iron ore	LGC-IA	AMIS0373	Fe	56.516	钨钼矿 Molybdenum-tungsten ore	BGS	IGS27	W	0.036
		AMIS0568		46.63			SRM277	67.50	
		AMIS0597		59.66				SRM2430	WO ₃
		AMIS0598		51.75			HV-2a MP-2a	0.013	
		AMIS0599		63.64				0.159	
铁矿 Iron ore	MINTEK	SARM12		66.63	钨钼矿 Molybdenum-tungsten ore	BGS	IGS 27	Mo	0.276
		SARM132	TFe	62.20			SRM423	58.61	
		SARM145		66.42				Molybdenum oxide concentrate	Mo
		SARM147		52.67			Mo		
		D633-1	Mn	47.85			Mo		
锰矿 Manganese ore	BAM	176/3	Mn	27.69	多金属锡矿 Zinc-tin-copper-lead ore	CCRMP	MP-1b	Sn	1.61
		176/4	Mn	29.13			AMIS0019	1.09	
Pyrolusite 锰矿 Manganese ore	BGS	IGS 29	MnO ₂	93.38	锡矿 Tin ore	LGC-IA	AMIS0020		0.70
		SRM25d	Mn	51.78			AMIS0021	0.27	
锰矿 Manganese Ore	LGC-IA	AMIS0104		35.49	含铂族元素矿 PGM material	CCRMP	AMIS0629	Sn	0.17
		AMIS0402		43.97			AMIS0631	0.34	
		AMIS0403		46.82			CD-1	Sb	3.57
		AMIS0404	Mn	46.04				PTA-1	
		AMIS0406		32.27				PTC-1b	
锰矿 Manganese ore	MINTEK	SARM16	Mn	49.17	含铂族元素矿 PGM ore and concentrate	MINTEK	AMIS0426 等 20 余种		
		SARM17	Mn	38.81			SARM107		
							SARM186		

(续表 1)

战略性金属矿产 Critical metal ore	研制机构 Producer	标准物质编号 CRM No.	特征量 Property	标准值 Certified value	战略性金属矿产 Critical metal ore	研制机构 Producer	标准物质编号 CRM No.	特征量 Property	标准值 Certified value
锰矿 Manganese ore	MINTEK	SARM149	Mn	38.00 %	金矿 Gold ore	NIST	SRM 886	Au	8.25 g/t
铬矿 Chrome ore	BAS	308/1	Cr ₂ O ₃	44.91 %	金矿 Gold ore	CCRMP	CH-4 DS-1 GTS-2a MA-1b MA-2c MA-3a RTS-5	Au	0.88 32.59 0.272 17 3.02 0.25 0.408
铬矿 Chrome ore	LGC-IA	AMIS0556	Cr ₂ O ₃	44.20 %	金矿 Gold ore	LGC-IA	AMIS0279 等 50 余种	Au	0.026~69.39 g/t
铬矿 Chrome ore	MINTEK	AMIS0557		44.10	金矿 Gold ore	MINTEK	SARM 56	Au	2.69 g/t
钛矿 Rutile	BGS	IGS 32	Ti	57.19 %	锂矿 Lithium ore	NIST	SRM 182 SRM 183	Li ₂ O	4.34 4.12 %
钛矿 Rutile	NIST	SRM670	TiO ₂	96.16 %	锂矿 Lithium ore	LGC-IA	AMIS0355 AMIS0524 AMIS0565 AMIS0603 AMIS0656 AMIS0663	Li	0.72 0.73 0.54 2.69 2.94 2.72
钛铁矿 Ilmenite and rutile	LGC-IA	AMIS0698	TiO ₂	95.23 %	铌矿 Niobium ore	CCRMP	OKA-1 REE-1	Nb	0.37 0.405 %
钽矿 Rutile	MINTEK	SARM 166	TiO ₂	93.90 %	铌矿 Niobium ore	LGC-IA	AMIS0449	Ta	163 mg/kg
钒钛磁铁矿 Vanadium bearing titaniferous magnetite	LGC-IA	AMIS0346	V	0.27 %	铌矿 Niobium bearing ore	LGC-IA	AMIS0449	Nb	1103 mg/kg
	MINTEK	AMIS0700		48.84	铌矿 Niobium bearing ore	CCRMP	TAN-1	Ta	0.236 %
	LGC-IA	AMIS0346		0.27 %	铌矿 Niobium bearing ore	CCRMP	REE-3	Zr	1.866 %

(续表 1)

战略性金属矿产 Critical metal ore	研制机构 Producer	标准物质编号 CRM No.	特征量 Property	标准值 Certified value	战略性金属矿产 Critical metal ore	研制机构 Producer	标准物质编号 CRM No.	特征量 Property	标准值 Certified value	
钨矿 Zircon	BGS	IGS 35	Zr	48.96	钨矿 Zircon	BGS	IGS 35	Zr	48.96	
	BGS	IGS 35	Hf	1.20		钨矿 Zircon	LGC-IA	AMIS0699	ZrO ₂	64.43
	LGC-IA	AMIS0699	ZrO ₂	64.43			钨矿 Zircon	LGC-IA	AMIS0699	HfO ₂
	LGC-IA	AMIS0699	HfO ₂	1.30		钨矿 Zirconium concentrate		MINTEK	SARM13	ZrO ₂
钨矿 Zirconium concentrate	MINTEK	SARM13	HfO ₂	1.29	钨矿 Zirconium concentrate		MINTEK	SARM13	HfO ₂	1.29
	稀土矿 Rare earth elements	CCRMP	REE-1	—		稀土矿 Rare earth elements	CCRMP	REE-2	—	—
CCRMP		REE-3	—	CCRMP	WPR-1a		—	—	—	
		WPR-1a	—		LGC-IA		AMIS0275	—	—	—
LGC-IA		AMIS0276	—	LGC-IA			AMIS0304	—	—	—
稀土矿 Rare earth elements	LGC-IA	AMIS0304	—		LGC-IA	AMIS0356	—	—	—	
		AMIS0356	—	—		—	—			
钨矿 Copper concentrate	BAS	514	Cu	25.24	钨矿 Copper concentrate	BAS	514	Cu	25.24	
		CCU-1e	23.07	钨矿 Copper ore			CCU-1e	23.07		
CCRMP	HV-2a	0.3808	CCRMP		HV-2a	0.3808				
	MP-1b	3.069			CCRMP	MP-1b	3.069			
	RTS-5	0.0647				CCRMP	RTS-5	0.0647		
SU-1b	1.185	CCRMP	SU-1b	1.185						
钨矿 Copper sulfide ore and concentrate	CETEM		CBPA-1	Cu	0.978	钨矿 Copper sulfide ore and concentrate	CETEM	CBPA-1	Cu	0.978
		CBPA-2	27.93	CETEM	CBPA-2			27.93		
钨矿 Copper ore mill tails	NIST	SRM 330a	Cu		0.845	钨矿 Copper ore mill tails	NIST	SRM 330a	Cu	0.845
		SRM 331a	0.0789	NIST	SRM 331a			0.0789		

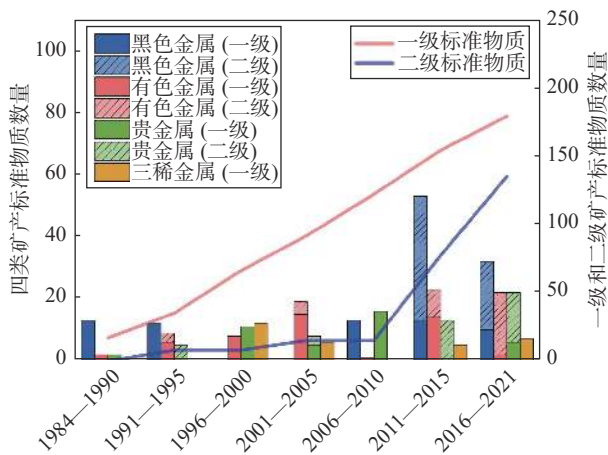


图1 中国战略性金属矿产标准物质数量变化趋势

Fig. 1 Variation trends of quantities of critical metal ore CRMs produced in China.

($\geq 30\%$) 和贫锰矿石 (10%); 铬铁矿中 Cr_2O_3 含量范围为 17.59% ~ 57.80%, 覆盖铬矿石边界品位 (25%)、工业品位 (32%) 和精矿品位 ($\geq 42\%$); 钛矿石、钛铁矿和钽钛磁铁矿中 TiO_2 含量范围为 2.95% ~ 48.10%, 主要集中在工业品位 (1.5%) 和精矿品位 ($\geq 40\%$) 之间; 钒钛磁铁矿和石煤钒矿中 V_2O_5 含量为 0.059% ~ 3.99%, 覆盖钒矿边界品位 (0.50%)、工业品位 (0.70%)、富矿品位 ($\geq 1\%$)。

黑色金属矿产种类繁多, 其中成矿元素的赋存价态或形态也是影响矿床经济价值评估和储量计算的重要因素^[12]。中国现有 6 种铁矿石 (GBW07271 ~ GBW07276)、5 种锰矿石 [GBW(E)070256 ~ GBW(E)070260] 和 3 种钛矿石 [GBW(E)070239 ~ GBW(E)070241] 物相分析标准物质, 可用于分析相关黑色金属矿石中 Fe、Mn 和 Ti 元素的存在形式, 对矿产资源的地质勘查和综合利用均具有重要意义。

标准物质定值指标的选取应综合考虑矿产资源的勘查、开发、选冶与科研的需求。黑色金属矿石成分分析标准物质的定值指标主要包括: 成矿元素, 造岩元素 (SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 K_2O 、 MgO 、 Na_2O 等) 和有害元素 (S、P 等), 以及少量可综合利用的伴生元素 (Cu、Co、Ni、Zn 等)。黑色金属一级和二级标准物质的定值指标数见图 3。其中, 铁矿石的定值指标 10 ~ 15 项; 锰矿石的定值指标 11 ~ 23 项; 铬铁矿的定值指标 15 ~ 25 项, 其中 2 种铬铁矿标准物质 (GBW07201 和 GBW07202) 的定值指标中加入了铂族元素; 钒钛磁铁矿和石煤钒矿的定值指标 14 ~ 16 项; 钛铁矿和钛矿石一级标准物质的定值指标为 46 ~ 48 项 (增加了三稀金属元素), 二级标准物

质的定值指标为 11~17 项。

2.2 有色金属

有色金属矿石标准物质的矿石种类包括铜矿石、铝土矿、镍矿石、钨矿石、锡矿石、钼矿石、锑矿石和多金属矿等^[13-17] (表 3), 成矿元素含量范围: Cu 为 0.0162% ~ 31.05%, Al_2O_3 为 42.97% ~ 90.36%, Ni 为 0.053% ~ 9.01%, Co 为 0.069% 和 0.140%, W 为 0.015% ~ 7.96%, Sn 为 0.056% ~ 62.49%, Mo 为 0.066% ~ 54.29%, Sb 为 1.10% ~ 39.70%。其中, 铜矿石、铝土矿、镍矿石中成矿元素的含量覆盖边界品位 (Cu 0.2%, Al_2O_3 40%, Ni 0.2% ~ 0.3%)、最低工业品位 (Cu 0.4%, Al_2O_3 55%, Ni 0.3% ~ 0.6%) 和精矿品位 (Cu $\geq 13\%$, Al_2O_3 $\geq 75\%$ (特级), Ni $\geq 5\%$); 钼矿石和锑矿石成矿元素的含量范围可覆盖工业品位 (Mo 0.06% ~ 0.08%, Sb 1.0% ~ 1.5%) 和精矿品位 (Mo $\geq 47\%$, Sb $\geq 20\%$); 钨矿石和锡矿石由于已研制标准物质的数量较少, 缺少相应的工业指标品位含量的标准物质; 钴矿石由于很少形成独立矿床, 绝大部分以伴生组分存在于其他矿床中, 缺少高含量和精矿品位的标准物质。

有色金属矿石一级标准物质的定值指标 8 ~ 57 项 (中位数为 23 项), 二级标准物质的定值指标 4 ~ 25 项 (中位数为 18 项)。定值指标主要包括成矿元素、造岩元素、有害元素和部分可综合利用的元素等。

2.3 贵金属

金矿石一级和二级标准物质中 Au 的含量范围分别为 0.71 ~ 92g/t 和 0.35 ~ 448.5g/t (表 4), 覆盖金矿石的边界品位 (1.0g/t)、最低工业品位 (1.5 ~ 3.0g/t) 和一级金精矿 ($\geq 100\text{g/t}$)。除 5 种金矿石成分标准物质的定值指标 32 ~ 34 项外, 其他成分分析标准物质的定值指标 1 ~ 8 项^[18-22] (超过 70% 标准物质的定值指标仅 1 项或 2 项)。含金矿体的工业价值不仅受矿石中金含量的影响, 也与矿石中金的赋存状态密切相关。中国现有 5 种金矿石化学物相分析标准物质 (GBW07189 ~ GBW07193), 金矿类型覆盖了矽卡岩型、微细浸染型、铁帽型、蚀变岩型和石英脉型金矿等 5 种金矿类型, 定值指标 6 项, 包括: 游离自然金 (F_{Au})、连生体金 (L_{Au})、硫化物中金 (S_{Au})、其他矿物中金 (A_{Au}) 和总金 (T_{Au})。

铂族元素地球化学标准物质共 19 种, 定值指标 6 ~ 59 项。标准物质基体包括土壤、水系沉积物、基性岩、超基性岩、铬铁矿和铂族元素矿石等^[23-24] (表 5), 其中铂族元素含量范围为: 0.26 ~ 10610 $\mu\text{g/kg}$ (Pt)、0.26 ~ 1680 $\mu\text{g/kg}$ (Pd)、0.050 ~ 569 $\mu\text{g/kg}$ (Os),

表 2 中国研制的黑色金属矿石标准物质

Table 2 Ferrous metal ore CRMs produced in China.

黑色金属 Ferrous metal ore	研制 机构 Producer	标准物质 编号 Code	定值项目数 Number of property value	特性量 Property	标准值 Certified value (%)	不确定度 Uncertainty (%)
黑色金属 Ferrous metal ore	A	GBW07213	13	TFe	67.01	0.09
		GBW07218a			64.88	0.10
		GBW07219b			52.20	0.08
	B	GBW07220a	12~15	TFe	65.58	0.10
		GBW07221a			64.29	0.10
		GBW07222a			43.66	0.09
		GBW07223a			61.73	0.10
	C	GBW07271			44.67	0.11
		GBW07272			52.96	0.09
		GBW07273	6	TFe	43.73	0.10
		GBW07274			48.76	0.12
		GBW07275			26.90	0.14
		GBW07276			35.85	0.13
铁矿石 Iron ore	D	GBW07822			20.17	0.08
		GBW07823			30.34	0.09
		GBW07824			40.51	0.15
		GBW07825			49.50	0.11
		GBW07826	14	TFe	56.60	0.17
		GBW07827			61.46	0.13
	E	GBW07828			62.51	0.21
		GBW07829			64.49	0.08
		GBW07830			66.87	0.19
		GBW07846			51.48	0.10
		GBW07847			39.68	0.12
		GBW07848			12.97	0.06
钛铁矿 Ilmenite	F	GBW07849	13	TFe	51.36	0.14
		GBW07850			16.83	0.06
		GBW07851			34.18	0.11
		GBW07852			19.43	0.07
	GBW07853			25.15	0.10	
	GBW(E)070082			56.25	0.11	
	GBW(E)070083			50.92	0.09	
	GBW(E)070084	10	TFe	65.97	0.12	
	GBW(E)070085			63.93	0.12	
	GBW(E)070086			62.01	0.12	
锰矿石 Manganese ore	A	GBW(E)070100	11	Mn	34.67	0.11
		GBW(E)070101			27.45	0.08
		GBW(E)070181	20	Mn	48.93	0.08
	B	GBW(E)070182			42.44	0.07
		GBW(E)070256			27.42	0.33
		GBW(E)070257			16.98	0.28
		GBW(E)070258	4	总锰	37.48	0.35
	C	GBW(E)070259			26.20	0.31
		GBW(E)070260			14.44	0.25
	D	GBW07201	25	Cr ₂ O ₃	49.44	0.06
		GBW07202			48.97	0.06
		GBW07818			17.59	0.20
	E	GBW07819	18	Cr ₂ O ₃	34.44	0.15
		GBW07820			46.56	0.18
		GBW07821			57.80	0.17
铬铁矿 Chromite	F	GBW(E)070132			27.55	0.09
		GBW(E)070133			33.00	0.08
		GBW(E)070134	15	Cr ₂ O ₃	46.74	0.08
	G	GBW(E)070135			45.10	0.10
		GBW(E)070136			36.50	0.11
		GBW(E)070137			40.20	0.09
钛铁矿 Ilmenite	H	GBW07838	46	TiO ₂	8.96	0.08
		GBW07839			2.95	0.12
		GBW07840	46	TiO ₂	12.91	0.22
	I	GBW07841			19.83	0.36
		GBW07842			16.13	0.26
		GBW07896			3.1	0.2
	J	GBW07897	46~48	TiO ₂	6.3	0.3
		GBW07898			16.7	0.4
		GBW07899			48.1	0.9
	K	GBW(E)070175			14.12	0.10
		GBW(E)070176			45.10	0.18
		GBW(E)070177	17	TiO ₂	36.78	0.17
L	GBW(E)070178			25.78	0.11	
	GBW(E)070179			44.93	0.15	

(续表 2)

黑色金属 Ferrous metal ore	批准时间 Approval date	研制 机构 Producer	标准物质 编号 Code	定值项目数 Number of property value	特性量 Property	标准值 Certified value (%)	不确定度 Uncertainty (%)
钛铁矿 Ilmenite and rutile	2020	L	GBW(E)070239	11	总 TiO ₂	8.91	0.12
			GBW(E)070240			10.96	0.16
			GBW(E)070241			17.26	0.24
	1989	N	GBW07224	15	V ₂ O ₅	0.313	0.005
			GBW07225			0.258	0.006
			GBW07226			0.572	0.009
			GBW07227			0.059	0.003
			GBW07224			10.63	0.08
	1989	N	GBW07225	15	TiO ₂	9.72	0.05
			GBW07226a			12.66	0.10
GBW07227					10.74	0.10	
					GBW07227	10.74	0.10
钒钛磁铁矿 石煤铁矿 Vanadium titanium magnetite and stone coal vanadium ore	2018	J	GBW07875	16	V ₂ O ₅	0.62	0.03
			GBW07876			0.86	0.03
			GBW07877			1.55	0.03
			GBW07878			3.99	0.08
	2015	H	GBW(E)070126	16	V ₂ O ₅	0.56	0.02
			GBW(E)070127			0.251	0.002
			GBW(E)070128			0.368	0.005
			GBW(E)070129			0.623	0.004
			GBW(E)070130			0.834	0.004
			GBW(E)070131			0.715	0.005
2015	H	GBW(E)070126	16	TiO ₂	14.48	0.06	
		GBW(E)070127			9.63	0.06	
2015	H	GBW(E)070128	16	TiO ₂	11.71	0.06	
		GBW(E)070129			13.92	0.06	
2018	I	GBW(E)070130	14	V ₂ O ₅	12.24	0.04	
		GBW(E)070131			10.32	0.05	
2018	I	GBW(E)070191	14	TiO ₂	0.590	0.007	
		GBW(E)070192			0.553	0.006	
2018	I	GBW(E)070193	14	TiO ₂	0.539	0.007	
		GBW(E)070191			13.54	0.07	
2018	I	GBW(E)070192	14	TiO ₂	12.80	0.07	
		GBW(E)070193			12.24	0.07	
锰矿石 Manganese ore	2011	F	GBW(E)070087	10	TFe	64.82	0.11
			GBW(E)070088			64.81	0.12
			GBW(E)070089			68.55	0.11
	2011	G	GBW(E)070090	14	TFe	69.05	0.11
			GBW(E)070091			64.48	0.11
			GBW(E)070092			58.84	0.10
			GBW(E)070093			46.93	0.08
	2012	H	GBW(E)010344	14-15	TFe	66.52	0.09
			GBW(E)010345			62.63	0.12
			GBW(E)010346			50.94	0.10
2012	H	GBW(E)010347	14-15	TFe	56.23	0.11	
		GBW(E)010348			64.42	0.11	
		GBW(E)010349			65.71	0.11	
2018	I	GBW(E)010350	14	TFe	68.29	0.05	
		GBW(E)070187			70.69	0.14	
		GBW(E)070188			69.47	0.09	
1993	C	GBW07261	17	Mn	67.55	0.12	
		GBW07262			66.67	0.08	
		GBW07263			45.39	0.07	
2021	J	GBW07264	23	Mn	36.99	0.07	
		GBW07265			32.54	0.06	
		GBW07266			25.00	0.04	
2011	K	GBW07139	20	Mn	22.54	0.07	
		GBW07140			15.74	0.06	
		GBW(E)070093			18.36	0.05	
2011	H	GBW(E)070094	11	Mn	22.31	0.05	
		GBW(E)070095			26.53	0.07	
		GBW(E)070096			29.48	0.05	
2011	H	GBW(E)070097	11	Mn	35.54	0.05	
		GBW(E)070098			18.22	0.07	
		GBW(E)070099			22.93	0.07	

注: 带下划线的数据代表标准偏差。研制机构代码 A—鞍山钢铁集团公司; B—武汉钢铁(集团)公司; C—中南冶金地质研究所; D—中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所; E—山东省冶金科学研究院有限公司(原山东省冶金科学研究院); F—济南泉东标准物质研究所; G—武汉维斯科标准物质研究所; H—济南泉东标准物质研究所; I—济南泉东标准物质研究所; J—湖南众标科技股份有限公司; K—湖南众标科技股份有限公司; L—攀钢集团研究院; M—中国地质调查局西安地质调查中心(原地质矿产部西安地质研究所); N—攀枝花钢铁研究院。

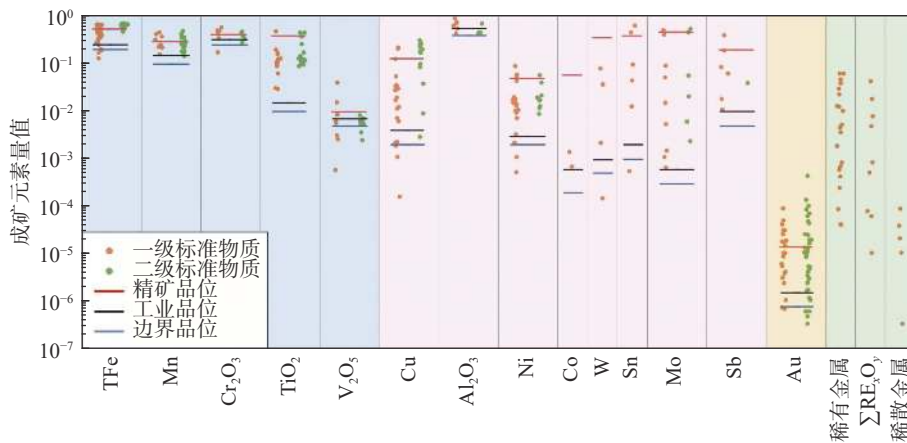


图2 中国战略性矿产标准物质成矿元素量值

Fig. 2 Values of metallogenic elements in critical metal ore CRMs produced in China.

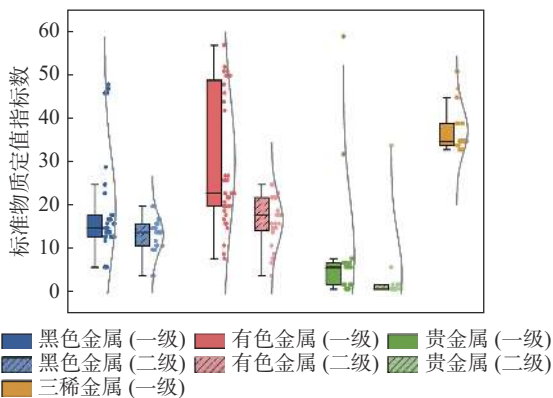


图3 战略性金属矿产标准物质定值指标数

Fig. 3 The number of property values of critical metal ore CRMs.

0.43 ~ 527 $\mu\text{g}/\text{kg}(\text{Ru})$ 、0.032 ~ 333 $\mu\text{g}/\text{kg}(\text{Ir})$ 和 0.017 ~ 22 $\mu\text{g}/\text{kg}(\text{Rh})$, 铂族元素的含量梯度达到 4 ~ 5 个数量级。

2.4 三稀金属

三稀金属矿石标准物质是四类战略性金属矿产标准物质中数量最少的一类 (占比小于 10%), 现有矿石种类包括锂矿石、锆矿石、钽矿石、铍矿石、稀土元素和含锆、镓、铟、铼等稀有元素矿石 [25-27] (表 6), 定值指标涵盖成矿元素、造岩元素、有害元素和可综合利用的元素等 33 ~ 51 项。

3 战略性金属矿产标准物质定值分析技术

3.1 定值分析方法

定值是标准物质研制的关键环节。根据《标准物质的定值及均匀性、稳定性评估》(JJF 1343—2022) 的定义, 定值是指为确定标准物质特性量的标

准值而开展的定值测量、赋值以及由定值引入的测量不确定度的评估。定值可以在一家或多家实验室采用一种或多种方法进行, 《标准物质研制 (生产) 机构通用要求》(JJF 1342—2022) 中列出了五种定值模式。基于计量溯源性的考虑, 地质标准物质 (标准溶液和气体标准物质除外) 定值模式通常选用“一家或者多家有能力的实验室采用两种或两种以上可以证明准确度的方法, 对不由操作定义的被测量定值”。所有定值方法应在溯源性和不确定度水平上满足标准物质的预期用途和目标不确定度的要求 (ISO 17034: 2016)。

战略性金属矿产标准物质的特性量按含量分类可分为主量、微量和痕量元素成分, 其中主量元素多为造岩元素和含量高于或者位于矿石品位附近的主要成矿元素, 而微量和痕量元素多为矿石中共伴生元素或成分等。本文对中国现有战略性关键金属矿产国家一级标准物质成矿元素的定值分析方法进行了梳理 (表 7), 现有标准物质成矿元素定值分析方法主要包括化学分析法和四类仪器分析方法 (光谱分析法、射线分析法、质谱分析法和电化学分析法)。

①化学分析法包括重量法 (GR) 和容量法 (VOL), 通常用于矿石中主量元素的分析。②光谱分析法包括原子发射光谱法 (AES)、原子荧光光谱法 (AFS)、原子吸收光谱法 (AAS) 和分光光度法 (COL) 等。其中, 电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 与传统 AES 法相比, 检出限、准确度、测定范围和多元分析能力均有显著提升, 已成为现代岩矿分析的重要手段; 氢化物发生 (HG) 与 AFS 联用技术测定 Sb、Sn 和 Ge 等易形成气态氢化物的元素, 具有很高的灵敏度 [28-29]; AAS 适用于低沸点、易原子化的 30

表 3 中国研制的有色金属矿石标准物质

Table 3 Non-ferrous metal ore CRMs produced in China.

有色金属 Non-ferrous metal ore	批准时间 Approval date	研制机构 Producer	标准物质 编号 Code	定值项目数 Number of property value	特性量 Property	标准值 Certified value (%)	不确定度 Uncertainty (%)	
有色金属 Non-ferrous metal ore	1991	O	GBW07233 GBW07234	48 51	Cu	1.15 0.19	0.04 0.01	
	1996	O	GBW07286	17	Cu	0.22	0.01	
	2004	D	GBW07162 GBW07163 GBW07164	26~27	Cu	0.264 1.05 2.80	0.008 0.03 0.09	
	2004	D	GBW07166	23	Cu	24.2	0.2	
	2004	P	GBW07169 GBW07170	20	Cu	5.49 12.59	0.18 0.35	
	2007	Q	GBW07194 GBW07195 GBW07196 GBW07197 GBW07198	8	Cu	3.58 3.01 3.25 0.62 0.11	0.06 0.06 0.06 0.02 0.01	
	2015	O	GBW07367 GBW07368 GBW07370 GBW07371	50	Cu	3.40 1.25 0.229 0.0162	0.07 0.05 0.011 0.0011	
	2021	R	GBW07894 GBW07895	57	Cu	1.73 20.61	0.03 0.20	
	2003	Q	GBW(E)070073 GBW(E)070074 GBW(E)070075 GBW(E)070076	8~9	Cu	0.29 0.90 3.84 8.53	0.01 0.01 0.02 0.04	
	2018	E	GBW(E)070194 GBW(E)070195 GBW(E)070196 GBW(E)070197 GBW(E)070198 GBW(E)070199 GBW(E)070207	22	Cu	22.50 31.05 9.88 16.92 20.12 24.40 26.34	0.17 0.24 0.14 0.11 0.15 0.14 0.15	
2019	H	GBW(E)070208 GBW(E)070209 GBW(E)070210	18	Cu	24.35 27.62 18.04	0.15 0.16 0.08		
镍矿石 Nickel ore	2013	E	GBW07849 GBW07850 GBW07851 GBW07852 GBW07853	13	Ni	0.94 1.74 1.50 1.07 1.41	0.01 0.02 0.02 0.02 0.01	
	2015	O	GBW07368	50	Ni	5.30	0.19	
			GBW(E)070108 GBW(E)070109 GBW(E)070110 GBW(E)070111 GBW(E)070112 GBW(E)070113 GBW(E)070114 GBW(E)070115 GBW(E)070116			5.71 1.17 0.892 1.70 1.86 1.97 2.18 3.98 1.30	0.03 0.02 0.004 0.02 0.02 0.03 0.02 0.02 0.02	
	2018	I	GBW(E)070180	16	Ni	1.74	0.03	
	1996	O	GBW07283	44	Co	0.069	0.005	
	2015	O	GBW07368	50	Co	0.140	0.007	
	1991	O	GBW07240 GBW07241	52	W	0.015 0.22	0.003 0.02	
	1996	O	GBW07284	20	W	3.66	0.06	
	2015	O	GBW07369	51	W	7.96	0.32	
	1990	T	GBW07231 GBW07232	9 11	Sn	45.80 62.49	0.005 0.06	
1996	O	GBW07281 GBW07282	46 19	Sn	4.47 1.27	0.10 0.01		
2015	O	GBW07369 GBW07370	51 50	Sn	0.056 9.56	0.008 0.40		
1991	O	GBW07238 GBW07239	50	Mo	1.51 0.11	0.03 0.01		
1996	O	GBW07285	21	Mo	5.17	0.11		
多金属钴矿 Cobalt ore	1991	O	GBW07240 GBW07241	52	W	0.015 0.22	0.003 0.02	
	1996	O	GBW07284	20	W	3.66	0.06	
	2015	O	GBW07369	51	W	7.96	0.32	
	1990	T	GBW07231 GBW07232	9 11	Sn	45.80 62.49	0.005 0.06	
	1996	O	GBW07281 GBW07282	46 19	Sn	4.47 1.27	0.10 0.01	
	2015	O	GBW07369 GBW07370	51 50	Sn	0.056 9.56	0.008 0.40	
	1991	O	GBW07238 GBW07239	50	Mo	1.51 0.11	0.03 0.01	
	1996	O	GBW07285	21	Mo	5.17	0.11	
	钨矿石 Tungsten ore	1991	O	GBW07240 GBW07241	52	W	0.015 0.22	0.003 0.02
		1996	O	GBW07284	20	W	3.66	0.06
2015		O	GBW07369	51	W	7.96	0.32	
1990		T	GBW07231 GBW07232	9 11	Sn	45.80 62.49	0.005 0.06	
1996		O	GBW07281 GBW07282	46 19	Sn	4.47 1.27	0.10 0.01	
2015		O	GBW07369 GBW07370	51 50	Sn	0.056 9.56	0.008 0.40	
1991		O	GBW07238 GBW07239	50	Mo	1.51 0.11	0.03 0.01	
1996		O	GBW07285	21	Mo	5.17	0.11	
锡矿石 Tin ore		1991	O	GBW07240 GBW07241	52	W	0.015 0.22	0.003 0.02
		1996	O	GBW07284	20	W	3.66	0.06
	2015	O	GBW07369	51	W	7.96	0.32	
	1990	T	GBW07231 GBW07232	9 11	Sn	45.80 62.49	0.005 0.06	
	1996	O	GBW07281 GBW07282	46 19	Sn	4.47 1.27	0.10 0.01	
	2015	O	GBW07369 GBW07370	51 50	Sn	0.056 9.56	0.008 0.40	
	1991	O	GBW07238 GBW07239	50	Mo	1.51 0.11	0.03 0.01	
	1996	O	GBW07285	21	Mo	5.17	0.11	
	钼矿石 Molybdenum ore	1991	O	GBW07238 GBW07239	50	Mo	1.51 0.11	0.03 0.01
		1996	O	GBW07285	21	Mo	5.17	0.11

(续表 3)

有色金属 Non-ferrous metal ore	批准时间 Approval date	研制机构 Producer	标准物质 编号 Code	定值项目数 Number of property value	特性量 Property	标准值 Certified value (%)	不确定度 Uncertainty (%)
有色金属 Non-ferrous metal ore	2009	Z	GBW07199 GBW07141	8	Mo	40.83 0.066	0.11 0.003
	2012	D	GBW07142 GBW07143 GBW07144	26~27	Mo	0.15 0.54 50.08	0.01 0.02 0.14
	2015	O	GBW07373	51	Mo	9.09	0.28
钼矿石 Molybdenum ore	1994	S	GBW(E)070024	7	Mo	0.615	0.033
	1995	S	GBW(E)070034	11	Mo	47.23	0.41
			GBW(E)070211 GBW(E)070212			0.24 45.34	0.02 0.13
镍矿石 Nickel ore	2019	H	GBW(E)070213 GBW(E)070214 GBW(E)070215	22~25	Mo	54.29 2.04 5.67	0.21 0.03 0.04
	1996	O	GBW07279 GBW07280	43 16	Sb	6.26 1.81	0.18 0.09
	2004	P	GBW07174 GBW07175 GBW07176	15~18	Sb	1.10 18.97 39.70	0.11 0.26 0.49
锑矿石 Antimony ore	2015	O	GBW07374	50	Sb	8.55	0.36
	2017	O	GBW(E)070168	4	Sb	3.97	0.11
有色金属 Non-ferrous metal ore	2004	R	GBW07177 GBW07178 GBW07179 GBW07180 GBW07181	20~22	Al ₂ O ₃	71.06 54.94 63.17 42.97 90.36	0.15 0.32 0.25 0.19 0.16
	1995	S	GBW(E)070036	22	Al ₂ O ₃	75.13* 69.74	75.05~75.50* 0.24
	2017	H	GBW(E)070169 GBW(E)070170 GBW(E)070171	18~19	Al ₂ O ₃	44.50 43.38 45.75	0.15 0.16 0.16
镍矿石 Nickel ore	1996	O	GBW07283	44	Ni	4.33	0.18
	2007	Q	GBW07194 GBW07195	8	Ni	1.78 1.76	0.10 0.09
	2007	Q	GBW07196 GBW07197 GBW07198	8	Ni	1.76 0.053 0.22	0.08 0.010 0.02
镍矿石 Nickel ore	2012	D	GBW07145 GBW07146 GBW07147 GBW07148 GBW07149	23	Ni	0.11 0.33 1.02 5.93 9.01	0.01 0.02 0.04 0.10 0.13

注：带下划线的数据代表标准偏差。“*”代表中位值，“**”代表置信限。研制机构代码 D—中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所；E—山东省冶金科学研究院有限公司(原山东省冶金科学研究院)；H—济南众标科技有限公司；I—钢研纳克检测技术股份有限公司；O—湖北省地质实验测试中心(国土资源部武汉矿产资源监督检测中心)(原武汉综合岩矿测试中心、湖北省地质实验研究所)；P—西藏自治区地质矿产勘查开发局中心实验室；Q—陕西省地质矿产实验研究所有限公司(原陕西省地质矿产实验研究所)；R—国家地质质矿产实验测试中心；S—河南省岩石矿物测试中心；T—云南锡业集团有限责任公司研究设计院；Z—锦州沈宏实业集团有限公司。

表 4 中国研制的金矿石标准物质

Table 4 Gold ore CRMs produced in China.

批准时间 Approval date	研制机构 Producer	标准物质 编号 Code	定值项目数 Number of property value	特性量 Property	标准值 Certified value (g/t)	不确定度 Uncertainty (g/t)	批准时间 Approval date	研制机构 Producer	标准物质 编号 Code	定值项目数 Number of property value	特性量 Property	标准值 Certified value (g/t)	不确定度 Uncertainty (g/t)
2000	D	GBW07297a	1	Au	18.3	0.4	2013	H	GBW(E)070117	2	Au	1.7	0.1
		31.9			0.5	GBW(E)070118			2.5			0.1	
		51.8			0.8	GBW(E)070119			1.8			0.1	
		5.72			0.22	GBW(E)070120			63.4			0.9	
2005	C	GBW07189	5	T _{Au}	3.98	0.05	2015	X	GBW(E)070121	1	Au	5.0	0.3
		9.00			0.17	GBW(E)070122			11.0			0.3	
		10.7			0.2	GBW(E)070123			20.0			0.7	
		15.1			0.1	GBW(E)070138			2.60			0.19	
2008	U	GBW07192	2	Au	26.5	0.2	2020	L	GBW(E)070139	34	Au	4.91	0.23
		42.8			0.5	GBW(E)070140			13.3			0.6	
		31.8			0.7	GBW(E)070141			25.4			0.7	
		18.6			0.4	GBW(E)070142			44.8			0.9	
2008	D	GBW07807a	1	Au	2.5	0.2	2020	E	GBW(E)070143	2	Au	87.8	1.4
		1.10			0.04	GBW(E)070236			17.1			0.8	
		3.2			0.2	GBW(E)070237			5.4			0.4	
		10.4			0.2	GBW(E)070238			0.50			0.05	
2016	V	GBW07810	2	Au	92	3	2020	X	GBW(E)070261	1	Au	11.5	0.6
		0.71			0.03	GBW(E)070262			1.2			0.2	
		0.76			0.03	GBW(E)070263			48.8			1.1	
		4.34			0.10	GBW(E)070264			26.6			0.8	
2017	W	GBW07854	32	Au	6.30	0.18	2020	E	GBW(E)070265	2	Au	3.6	0.3
		19.6			0.4	GBW(E)070266			13.8			0.6	
		32.1			0.7	GBW(E)070267			0.63			0.10	
		1.09			0.04	GBW(E)070268			104			4	
1991	D	GBW(E)070013	1	Au	3.14	0.08	2020	X	GBW(E)070269	1	Au	72.3	1.6
		10.0			0.2	GBW(E)070270			0.35			0.09	
		8.92			0.37	GBW(E)070271			1.22			0.15	
		5.55			0.35	GBW(E)070272			138.7			1.9	
2003	Q	GBW(E)070028	1	Au	0.64	0.03	2020	E	GBW(E)070273	2	Au	448.5	2.4
		0.64			0.03	GBW(E)070274			1.22			0.15	
		4.30			0.06	GBW(E)070275			138.7			1.9	
		20.0			0.3	GBW(E)070276			448.5			2.4	

注: 带下划线的数据代表标准偏差。研制机构代码 C—中南冶金地质研究所; D—中国地质科学院地球物理地球化学地质研究所; E—山东省冶金科学研究院(原山东省冶金科学研究院); H—济南众标科技有限公司; L—山东省地质科学研究院(原山东省地质科学实验研究所); Q—陕西省地质科学实验研究所; S—河南省地矿测试中心; U—招远市检验检测中心; V—中国地质调查局地球物理调查中心(原中国地质调查局地球物理调查中心); W—黑龙江省地矿测试应用研究所; X—长春黄金研究院测试中心。

表5 中国研制的铂族元素标准物质

Table 5 CRMs for platinum group elements produced in China.

批准时间 Approval date	研制机构 Producer	标准物质名称(编号) Name of the national certified reference material (Code)	特性量 Property	标准值 Certified value ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
1984	M	超基性岩成分分析标准物质 Certified reference materials of ultrabasic rock (GBW07101 和 GBW07102)	Pt	4/6/10/19
			Pd	5/2/7/2
			Os	6/6/175/569
			Ru	10/9/305/193
			Ir	3/3/90/333
			Rh	0.6/1.2/12/17
1997	D	铂族元素地球化学成分分析标准物质 Certified reference materials of platinum group elements (GBW07288 ~ GBW07294)	Pt	0.26/1.6/6.4/58/20/440/14.7
			Pd	0.26/2.3/4.6/60/11.3/568/15.2
			Os	0.050/0.06/9.6/2.4/353/15.6/0.64
			Ru	(0.05)/(0.10)/14.8/2.5/527/13/0.66
			Ir	0.032/0.05/4.3/4.7/136/28/1.2
			Rh	0.017/0.095/1.3/4.3/10/22/1.1
2006	D	铂族元素地球化学标准物质 Certified reference materials of platinum group elements (GBW07340 ~ GBW07342)	Pt	0.66/1900/5700
			Pd	0.66/570/1670
			Os	0.25/43/(2)
			Ru	0.43/74/(2)
			Ir	0.16/28/2.1
			Rh	0.066/(6)/1.5
2007	Q	铜镍含铂族矿石成分分析标准物 Certified reference materials of platinum group elements in copper-nickel ore (GBW07194 ~ GBW07198)	Pt	2430/10610/900/4440/380
			Pd	1680/600/700/1330/400
			Os	1.9/3.7/3.0/1.6/8.2
			Ru	1.5/4.2/3.5/0.71/7.8
			Ir	1.6/4.4/3.2/1.9/23.6
			Rh	1.9/3.6/3.2/1.4/18.0

注：括号内的量值为参考值，研制机构代码对应如下：D—中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所；M—中国地质调查局西安地质调查中心(原地质矿产部西安地质矿产研究所)；Q—陕西省地质矿产实验研究所有限公司(原陕西省地质矿产实验研究所)。

余种元素测定,由于不能实现多元素同时测定,目前仅在 Li、Au、In、Cu 等元素测定时应用较多^[30-33]。COL 适用于主量和微量元素的测定,在岩矿测试具有中有广泛的应用。③质谱分析法主要为电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)。ICP-MS 具有灵敏度高、检出限低、可进行多元素和同位素分析等优势,被公认为是强有力的痕量、超痕量重金属元素分析技术。④射线分析法主要为 X 射线荧光光谱法(XRF)和中子活化法(INAA)。XRF 制样简单、应用范围广,在进行岩矿样品分析时可实现主、次量多元素测定^[34-39]。INAA 具有分析灵敏度高、准确度好、基体效应小等优点,适合痕量和超痕量多元素分析^[40-41],曾被广泛用作战略性矿产标准物质的定值分析方法,但近年来逐步被 ICP-MS 替代。⑤极谱法(POL)由于容易造成环境污染,已逐步被替换取代。随着分析技术向快速、高效、多元素同时测定的

方向发展,作为经典方法的重量法和容量法已逐步被现代仪器分析方法所取代。ICP-MS 和 ICP-OES 等大型仪器分析方法已成为近年获批的关键矿产标准物质的主要定值分析方法。然而值得注意的是,化学分析法(尤其是重量法)作为国际仲裁的经典方法具有其不可替代性,在条件允许的情况下,应在定值分析方法至少保留一种经典化学方法。

现有的测试方法体系可以基本满足传统标准物质总量定值分析的需求,但随着测量技术的发展和资源勘查开发需求的进一步提高,对于微观、形态、无损、野外现场快速的分析方法体系尚不完善,亟待开展研究。

3.2 相对扩展不确定度

相对扩展不确定度(U_{rel})可以定量表征标准物质定值结果的质量,也是反映标准物质研制的技术水平的重要指标。《地质分析标准物质的研制》(JJF

表 6 中国研制的稀有稀土稀散金属矿石标准物质

Table 6 Rare metal, rare earth metal, and dispersed metal ore CRMs produced in China.

三稀矿产 Three-rare minerals	批准时间 Approval date	研制机构 Producer	标准物质编号 Code	定值项目数 Number of property value	特性量 Property	标准值 Certified value (%)	不确定度 Uncertainty (%)	
钽矿石 Tantalum ore	1999	Y	GBW07154 GBW07155	39	Ta ₂ O ₅	0.00886 0.070	<u>0.00060</u> <u>0.006</u>	
	1999	Y	GBW07154 GBW07155	39	Nb ₂ O ₅	0.00423 0.043	<u>0.00025</u> <u>0.003</u>	
	2005	Y	GBW07185	39	Ta ₂ O ₅	1.02	<u>0.02</u>	
	2005	Y	GBW07185	39	Nb ₂ O ₅	0.52	<u>0.01</u>	
铍矿石 Beryllium ore	1999	Y	GBW07150 GBW07151	34	BeO	0.060 0.365	<u>0.006</u> <u>0.026</u>	
	2005	Y	GBW07183	33	BeO	3.02	<u>0.06</u>	
锂矿石 Lithium ore	1999	Y	GBW07152 GBW07153	39	Li ₂ O	0.460 2.29	<u>0.010</u> <u>0.06</u>	
	2005	Y	GBW07184	39	Li ₂ O	3.89	<u>0.14</u>	
	2021	R	GBW07733	35	Li ₂ O	6.30	0.18	
			GBW07734 GBW07735			6.23 1.30	0.11 0.04	
锆矿石 Zirconium ore	1999	Y	GBW07156 GBW07157	34	ZrO ₂	0.187 1.25	<u>0.004</u> <u>0.04</u>	
	1999	Y	GBW07156 GBW07157	34	HfO ₂	0.00421 0.025	<u>0.00053</u> <u>0.003</u>	
	2005	Y	GBW07186	35	ZrO ₂	4.68	<u>0.12</u>	
	2005	Y	GBW07186	35	HfO ₂	0.084	<u>0.007</u>	
稀土元素 Rare earth elements	1999	Y	GBW07158	35	ΣRE _x O _y	0.092*	0.088 ~ 0.100**	
			GBW07159			0.085		<u>0.006</u>
			GBW07160			0.486		<u>0.042</u>
			GBW07161			0.784		<u>0.020</u>
	2005	Y	GBW07183	33 ~ 39	ΣRE _x O _y	0.00636	<u>0.00016</u>	
			GBW07184			0.00107	<u>0.00015</u>	
			GBW07185			0.00810	<u>0.00025</u>	
			GBW07186			0.0515	<u>0.0020</u>	
2021	O	GBW07187	33	—	1.83	<u>0.04</u>		
		GBW07188 GBW07890 GBW07893			4.30	<u>0.11</u>		
锗矿石 Germanium ore	2013	Y	GBW07831	45	Ge	0.00216	0.00009	
镓矿石 Gallium ore	2013	Y	GBW07832	45	Ga	0.00903	0.00028	
铟矿石 Indium ore	2013	Y	GBW07833	47	In	0.00397	0.00012	
铼矿石 Rhenium ore	2015	O	GBW07369	51	Re	0.000035	0.000003	
	2015	O	GBW07373	51	Re	0.00109	0.00007	

注: 带下划线的数据代表标准偏差。“*”代表中位值, “**”代表置信限, “—”代表特性量未列出。研制机构代码 O—湖北省地质实验测试中心(国土资源部武汉矿产资源监督检测中心)(原武汉综合岩矿测试中心、湖北省地质实验研究所); R—国家地质实验测试中心; Y—辽宁省地质矿产研究院有限责任公司(原地质矿产部沈阳综合岩矿测试中心、辽宁省地质矿产研究院)。

1646—2017) 中对地质分析标准物质的相对扩展不确定度作出原则性要求, 即当标准值 (y) $> 10\%$, $U_{rel} \leq 2\%$; $1\% < y \leq 10\%$, $U_{rel} \leq 5\%$; $0.1\% < y \leq 1\%$, $U_{rel} \leq 10\%$; $10\mu\text{g/g} < y \leq 1000\mu\text{g/g}$, $U_{rel} \leq 15\%$; $1\mu\text{g/g} < y \leq 10\mu\text{g/g}$, $U_{rel} \leq 20\%$; $0.1\mu\text{g/g} < y \leq 1\mu\text{g/g}$, $U_{rel} \leq 25\%$ 等。

本文基于上述技术规范要求对现有战略性矿产标准物质成矿元素(铂族元素除外)的 U_{rel} 进行统计分析(图 4), 结果表明超过 90% 的标准物质成矿元素的 U_{rel} 符合 JJF 1646—2017 的原则要求, 体现出中国战略性矿产标准物质的研制技术水平较高。

表7 战略性矿产国家一级标准物质成矿元素定值方法

Table 7 Measuring methods of metallogenetic elements in critical metal ore CRMs.

标准物质种类 Type	特性量 Property	定值检测方法 Method
铁矿石 Iron ore	TFe	COL、VOL、AAS、ICP-OES、INAA
锰矿石 Manganese ore	Mn	VOL、ICP-OES
铬铁矿 Chromite ore	Cr ₂ O ₃	VOL、XRF
钒矿石 Vanadium ore	V ₂ O ₅	VOL、COL、ICP-OES
钛矿石 Titanium ore	TiO ₂	COL、VOL、ICP-OES、XRF、INAA、ICP-MS
铜矿石 Copper ore	Cu	VOL、AAS、POL、INAA、ICP-OES、XRF、COL
铝土矿 Bauxite	Al ₂ O ₃	GR、VOL、XRF、ICP-OES
镍矿石 Nickel ore	Ni	ICP-MS、ICP-OES、AAS、COL、POL、GR、VOL、INAA
钴矿石 Cobalt ore	Co	AAS、COL、ICP-OES、INAA、POL
钨矿石 Tungsten ore	W	COL、ICP-OES、INAA、POL、XRF
锡矿石 Tin ore	Sn	COL、ICP-OES、POL、VOL
钼矿石 Molybdenum ore	Mo	COL、GR、ICP-MS、ICP-OES、POL、INAA、XRF
锑矿石 Antimony ore	Sb	AFS、ICP-OES、INAA、COL、VOL、AAS
金矿石 Gold ore	Au	AAS、COL、GR、ICP-OES、INAA、POL
铂族元素 Platinum group elements	Pt	ICP-MS、GFAAS、AES、COL、ICP-OES、INAA
	Pd	ICP-MS、GFAAS、AES、COL、ICP-OES、INAA
	Os	ICP-MS、INAA、COL、AES
	Ru	ICP-MS、INAA、COL、AES
	Ir	ICP-MS、INAA、COL、POL、AES
	Rh	ICP-MS、INAA、POL、AES
钽矿石 Tantalum ore	Ta ₂ O ₅	ICP-OES、ICP-MS、INAA、GR、COL、XRF
	Nb ₂ O ₅	ICP-OES、ICP-MS、COL、XRF
铍矿石 Beryllium ore	BeO	ICP-OES、POL、GR、AAS、COL
锂矿石 Lithium ore	Li ₂ O	AAS、ICP-OES、ICP-MS
锆矿石 Zirconium ore	ZrO ₂	ICP-OES、ICP-MS、XRF、INAA、GR、COL、VOL
	HfO ₂	XRF、ICP-OES、ICP-MS、INAA
稀土矿石 Rare earth elements	∑RE _x O _y	ICP-MS、ICP-AES、INAA、COL、GR
锗矿石 Germanium ore	Ge	ICP-MS、AFS
镓矿石 Gallium ore	Ga	ICP-MS、COL
铟矿石 Indium ore	In	ICP-MS、AAS

4 战略性金属矿产标准物质研制工作现存问题

近年来中国地质标准物质的研制与应用工作发展迅速,战略性金属矿产的标准物质体系已初具雏形,在资源勘查、工业生产和科学技术研究等方面发挥着重要的作用,国际影响力也在不断提升。但面向新一轮战略性矿产国内找矿行动的战略需求,现有体系仍存在矿种覆盖度不足、共伴生矿物元素未定值、化学物相分析标准物质种类较少等问题;随着微区原位和野外现场分析技术的快速发展,相应标准物质种类和数量不足的问题也逐渐凸显。

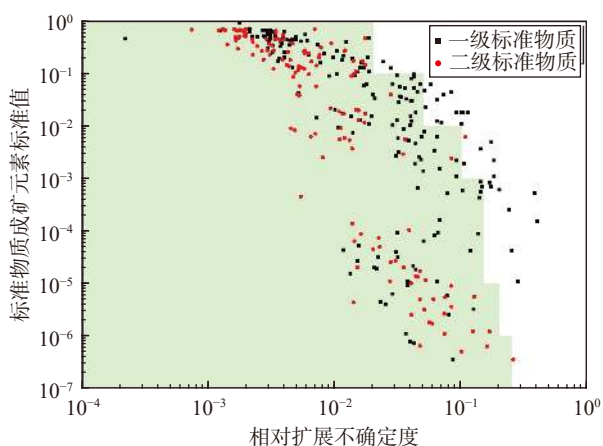
4.1 矿种和矿床类型覆盖不全

中国现有标准物质已基本覆盖战略性金属矿产的多数矿种,但由于三稀金属和铂族元素等战略性矿产通常赋存基体多样且复杂^[42-43],目前已研制的标准物质尚不能完全覆盖不同矿床样品类型及赋存

基体特征。如镓、锗元素常赋存于煤矿中^[44-45],煤中的锗已成为世界工业用锗的最主要来源(占比超过50%)^[46],而中国暂缺乏用于煤中镓、锗元素定值的标准物质;黏土型锂矿床作为锂矿的重要类型,因其分布地域广、资源潜力巨大或可成为中国锂矿资源的重要补充^[47-48],也是今后矿产资源勘查的重要方向之一,而相关基体标准物质的缺失,在一定程度上影响了黏土型锂矿的开发利用和资源储量评价。

4.2 共伴生资源和赋存形态等定值特性量缺失

新一轮找矿突破战略行动亟需针对中国资源量大、品位较低的矿床,开展难选冶、共伴生矿产综合利用技术攻关,提升矿产资源节约与开发综合利用水平。现有的标准物质定值指标主要包括成矿元素、造岩元素和部分杂质元素,无法满足相关要求。以黑色金属为例,铁矿等常伴生多种有色金属和贵金属



图中标准物质成矿元素未统计铂族元素; 标准偏差(s)与扩展不确定度(U_{CRM})换算公式如下: $U_{CRM}=k \times s$ ($k=2$, 置信概率95%); 《地质分析标准物质的研制》(JJF 1646—2017)中相对扩展不确定度(U_{rel})的控制限为图中绿色区域。

图4 战略性金属矿产标准物质成矿元素标准值与相对扩展不确定度

Fig. 4 Certified values and relative expanded uncertainties of metallogenic elements in CRMs.

属等不同组分,在对其进行综合评价时也需要查明伴生组分的含量、赋存状态、分布规律和综合利用途径等。三稀金属多以类质同象伴生成矿,在不同地质样品中含量变化范围较大(可能相差数万倍)。中国现有铌钽、铍、锆钨、钨、锑等标准物质均存在数量较少且特性量值普遍较低,尚未形成含量梯度、系列化程度不足的问题^[49],影响其在矿产资源的勘查、潜力评估和储量评估、综合利用评价等方面的应用。

化学物相分析是利用不同矿物溶解性的差异,采用选择性溶解的方式,测定特定金属元素不同矿物存在形式的方法。化学物相分析对于金属矿产资源的地质勘查、矿床评价和综合利用等具有重要作用^[12,50]。由于化学物相分析的针对性强(仅适用于化学性质差异较大的矿物相),中国目前除铁矿石(6种)、钛铁矿(3种)、锰矿石(5种)和金矿石(5种)外,其他战略性金属矿产的物相分析标准物质尚属空白。

4.3 微区原位和现场分析标准物质匮乏

矿物微区原位元素、同位素分析凭借其无损、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,其结果对于关键金属的提取、来源、地质过程的演化都具有重要理论和实际意义^[51-52]。例如,以离子吸附态或微细粒矿物相赋存的关键金

属元素及其同位素比值、年代学等信息现阶段主要依靠高空间分辨率的微区原位分析方法、同位素分析技术进行研究。微区原位分析和同位素技术高度依赖高质量高准确度标准物质^[53-54],现阶段中国相关标准物质研制仍然较少。

不同于传统大宗金属矿石具有明显的矿化特征,三稀金属和铂族元素通常呈吸附(如离子吸附型稀土矿床),类质同象和固溶体(如方铅矿中铟、辉钼矿中铼等),极细小矿物(如铌钽铁矿物、稀土金属矿物等)形式存在,更依赖野外现场分析技术快速得到定量或半定量的多组分分析结果,以提高野外矿产勘查和找矿效率^[55-56]。现场监测技术为了获得可靠的数据,需要大量与现场未知样品基体相似或相近的标准物质进行含量标定,同时标准物质中目标元素含量也需要满足一定的梯度范围。因此,有待针对性地开展相关标准物质的研制工作,以满足野外现场快速检测工作的需要。

此外,标准物质研制的技术成果主要通过标准物质证书、研制报告和总结性论文的形式呈现^[57-58]。在本文进行文献资料整理时发现标准物质的研制报告极少公开发表,超过半数标准物质尚未发表总结性论文。对于标准物质的使用者来说,证书提供的信息较为简单,尤其是部分证书原矿信息的缺失也导致标准物质的应用效果不佳。

上述问题产生的原因主要包括:①标准物质(尤其是一级标准物质)的研制需要投入极大的人力和资金,且需要很长的时间周期。为保证投入的产出效果,标准物质的生产者通常优先选择资源总量大、综合利用价值高的矿种开展研制工作,导致部分选冶技术存在瓶颈的共伴生矿产和急需综合利用技术研发的矿种由于早期市场需求不足,相应的标准物质研制数量少或未形成含量梯度。②部分痕量伴生元素缺乏合适的分析方法,分析难度大,导致数据结果离散,不确定度明显偏大,难以满足一级标准物质的定值要求。③随着微区原位和同位素分析、现场分析技术的崛起,对标准物质的需求快速增长。以微区标准物质的制备技术为例,天然地质样品虽然与测试样品具有更好的基体匹配度,但自然界产出的均匀晶体或矿物获取困难,人工制备的微区标准物质的方法主要包括熔融玻璃法、粉末压片法和人工晶体合成法^[54]等,为保障标准物质的均匀性和稳定性,熔融均质和纳米级粉末制备等关键技术瓶颈仍需取得突破。

5 战略性金属矿产标准物质研究发展趋势与需求分析

战略性关键金属矿产是对国家经济发展和国防安全至关重要的矿产资源。中国作为全球最大的资源消费国、生产国和贸易国,在战略性矿产的资源储量评价、供应生产和对外贸易等过程中对标准物质的需求与日俱增。目前,中国已初步形成覆盖黑色金属、有色金属、贵金属和三稀金属的标准物质体系,但随着技术进步和市场需求的不断攀升,现有体系标准物质数量少、矿种覆盖不足、定值指标不全面和部分量值不确定度大的局限性日益凸显。此外,由于矿石类标准物质研制通常历时多年,部分战略性金属矿产标准物质在最初制备时没有考虑到广大实验室的长期需求,标准物质已经消耗殆尽而研复制工作未及时跟进,导致市场供应不足。针对上述问题,战略性关键金属矿产标准物质的研制工作应从相对薄弱的三稀金属矿种出发,综合考虑中国矿产资源勘探开发、储量评价和现代分析技术发展的需求,开展研制技术攻关,提升标准物质的种类、数量和供应能力,为新一轮找矿突破战略行动提供技术支撑。

5.1 面向战略性矿产全产业链需求

现阶段需要综合考虑中国的资源禀赋,从矿种、

矿床类型等维度制定战略性矿产资源关键金属标准物质体系,急需开发共伴生、具有综合利用潜力的战略性关键金属矿产标准物质,保障国家能源资源安全和国民经济发展。研制满足勘查、开采、选矿、冶炼、加工、高端制造等全产业链分析要求的标准物质,精准引领战略性矿产资源高质量开发利用。

5.2 面向现代化分析技术发展需求

标准物质的研制应紧跟科技创新发展新趋势,为现代化分析技术发展提供质量保证和技术依据。开展化学物相、同位素、微区原位和野外现场分析标准物质研制关键技术攻关:①矿物相态属于操作定义量,由于目前大多数矿种缺少对各相态测量方法和程序定义的权威标准,严重制约了化学物相标准物质的研制工作;②对于微区原位分析标准物质,纳米粉末压片制备技术的研发和标准物质均匀性评估判别标准的研究亟待开展;③近年来关于标准物质同位素数据的研究增量显著^[59],利用微区原位技术开展金属稳定同位素分析标准物质研制是未来重要的研究方向;④现场野外分析需要与试样基体和特征组分含量相近的标准物质为载体,以实现准确的量值传递,由此产生多样的工作标准物质需求对现有地质标准物质体系提出挑战。

The Current Status and Development Demand Analysis of Certified Reference Materials for Strategic Critical Metal Minerals

SUN Huizhong, AN Ziyi*, XU Chunxue, CHEN Zongding

(National Research Center for Geoanalysis; Key Laboratory of Eco-Geochemistry, Ministry of Natural Resources, Beijing 100037, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The improvement of certified reference materials for strategic critical metal minerals focuses on the supplement of new minerals and deposit types as well as property values of chemical phase analysis and isotope ratios.
- (2) Multi-element instrumental analysis technology has become the first choice for characterization of reference materials, but the classical methods should be retained because of their irreplaceability.
- (3) Key technical bottlenecks in preparation of certified reference materials such as melt homogenization and nano-scale preparation still need to be overcome.

ABSTRACT: Certified reference materials (CRMs) are used as the basis for verifying authenticity to obtain accurate and reliable sample analysis results of strategic critical metal minerals. Over three hundred critical metal ore CRMs have been produced in China during the past decades, including most mineral varieties and mineralizing types of metals such as ferrous, non-ferrous, precious, rare, rare earth, and dispersed, and have played an important role in research, exploration, and exploitation of China's strategic metallic mineral resources. From 1984 to 2021, the number of first-class critical metal ore CRMs increased steadily (25 every five years), and the number of second-class national CRMs increased significantly in the past decade (60 every five years). Compared with metallogenetic elements, the property values of CRMs have more focus on the elements related to new energy and comprehensive utilization. Although the number and production techniques of critical metal ore CRMs have improved in recent years, they still have limitations: (1) CRMs for boundary and minimum industrial grades non-ferrous metal ore (such as tungsten ore, tin ore, and cobalt ore) are incomplete. (2) Only a few types and quantities of CRMs are available for the analysis of rare, rare earth and dispersed elements, which is unable to meet the demand. (3) The theoretical basis of the development of CRMs such as chemical phase analysis, *in situ* analysis, and field on site analysis is relatively weak. Based on the shortcomings of available CRMs for strategic metal minerals, it propose that the production of further CRMs should satisfy the demands for mineral analysis of the supply chain from mining to manufacturing. Meanwhile, more research on production and certification of CRMs for isotope analysis, *in situ* analysis and field on site analysis should be carried out to provide quality assurance and analysis technical assistance for strategic mineral exploration, mining, processing, and smelting.

KEY WORDS: ferrous metals; non-ferrous metals; rare earth metals; rare metals; dispersed metals; quality control

参考文献

- [1] Kielbasa A, Gadzala-Kopciuch R, Buszewski B. Reference materials: Significance, general requirements, and demand[J]. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2016, 46(3): 224–235.
- [2] Vasil Eva I E, Shabanova E V. Certified reference materials of geological and environmental objects: Problems and solutions[J]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2017, 72(2): 129–146.
- [3] 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.
- [4] 王安建, 袁小晶. 大国竞争背景下的中国战略性关键矿产资源安全思考[J]. 中国科学院院刊, 2022, 37(11): 1550–1559. Wang A J, Yuan X J. Security of China's strategic and critical minerals under background of great power competition[J]. *Bulletin of Chinese Academy of Sciences*, 2022, 37(11): 1550–1559.
- [5] 李建武, 李天骄, 贾宏翔, 等. 中国战略性关键矿产目录厘定[J]. *地球学报*, 2023, 44(2): 261–270. Li J W, Li T J, Jia H X, et al. Determination of China's strategic and critical minerals list[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 2023, 44(2): 261–270.
- [6] 耿学道, 金慧明. 锰矿石系列标准物质的研制[J]. *中国锰业*, 2000, 18(4): 44–48. Geng X D, Jin H M. Preparation of series of certified reference materials of manganese ores[J]. *China's Manganese Industry*, 2000, 18(4): 44–48.
- [7] 王干珍, 彭君, 李力, 等. 锰矿石成分分析标准物质研制[J]. *岩矿测试*, 2022, 41(2): 314–323. Wang G Z, Peng J, Li L, et al. Preparation of standard material for composition analysis of manganese ore[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(2): 314–323.
- [8] 黄宏库, 程志中, 刘妹, 等. 铬铁矿标准物质研制[J]. *化学分析计量*, 2010, 19(5): 4–6. Huang H K, Cheng Z Z, Liu M, et al. Development of reference materials of chromite[J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2010, 19(5): 4–6.
- [9] Cheng Z, Huang H, Liu M, et al. Preparation of four chromium ore reference materials[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2013, 37(1): 95–101.
- [10] 田宗平, 彭君, 王干珍, 等. 石煤钒矿成分分析标准物质的研制[J]. *岩矿测试*, 2021, 40(1): 111–120. Tian Z P, Peng J, Wang G Z, et al. Preparation of standard materials for composition analysis of stone coal vanadium ore[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(1): 111–120.
- [11] 魏智如. 黑色金属矿产工业指标的变化与分析[J]. *国土资源情报*, 2015(5): 42–47. Wei Z R. A discussion on industrial indices variations of ferrous metallic mineral resources[J]. *Land and Resources Information*, 2015(5): 42–47.
- [12] 夏传波, 王卿, 张文娟, 等. 钛矿石化学成分及物相分析方法研究进展[J]. *冶金分析*, 2021, 41(11): 21–30.

- Xia C B, Wang Q, Zhang W J, et al. Chemical phase analysis of iron in ilmenite ores[J]. *Metallurgical Analysis*, 2021, 41(11): 21-30.
- [13] 顾铁新, 卜维, 史长义, 等. 铜铅锌(银)矿石与精矿标准物质的研制[J]. *有色金属*, 2005(1): 88-93.
Gu T X, Bu W, Shi C Y, et al. Certified reference materials preparation of copper, lead and zinc (silver) ores and concentrates[J]. *Nonferrous Metals*, 2005(1): 88-93.
- [14] 董学林, 熊玉祥, 肖宇鹰, 等. 高品位多金属矿石成分分析标准物质研制[J]. *资源环境与工程*, 2021, 35(6): 905-913.
Dong X L, Xiong Y X, Xiao Y Y, et al. Development of standard material for composition analysis of high grade polymetallic ore[J]. *Resources Environment & Engineering*, 2021, 35(6): 905-913.
- [15] Cheng Z, Liu M, Huang H, et al. Usable values of nickel ore and nickel concentrate certified reference materials[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2015, 39(2): 221-232.
- [16] Liu M, Cheng Z, Huang H, et al. Certified reference materials of molybdenum ore and molybdenum concentrate (GBW07141, GBW07142, GBW07143 and GBW07144)[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2018, 42(4): 549-557.
- [17] 刘凯, 张太平, 魏科, 等. 5种钼矿石和钼精矿成分分析标准物质的研制[J]. *冶金标准化与质量*, 2023, 61(1): 1-7.
Liu K, Zhang T P, Wei K, et al. Development of five certified reference materials of molybdenum ore and molybdenum concentrate for chemical analysis[J]. *Metallurgical Standardization & Quality*, 2023, 61(1): 1-7.
- [18] Gu T, Zhang Z, Wang C, et al. Preparation and certification of high-grade gold ore reference materials (GAu 19-22)[J]. *Geostandards Newsletter*, 2001, 25(1): 153-158.
- [19] 罗学辉, 陈占生, 张勇, 等. 国家金矿石标准物质定值分析[J]. *黄金*, 2011, 32(5): 59-61.
Luo X H, Chen Z S, Zhang Y, et al. Value testing of national certified reference materials of gold ore samples[J]. *Gold*, 2011, 32(5): 59-61.
- [20] 杨理勤, 陈占生, 李玄辉, 等. 金矿样品中金的粒度判定及在标准物质研制中的应用[J]. *贵金属*, 2016, 37(1): 63-67.
Yang L Q, Chen Z S, Li X H, et al. Gold particle size determination method and application for the preparation of reference materials[J]. *Precious Metals*, 2016, 37(1): 63-67.
- [21] 杨理勤, 陈占生, 谢璐, 等. 卡林型金矿金砷成分分析标准物质研制[J]. *岩矿测试*, 2018, 37(2): 209-216.
Yang L Q, Chen Z S, Xie L, et al. Preparation of gold and arsenic certified reference materials for chemical composition analysis in carlin-type gold deposits[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37(2): 209-216.
- [22] 赵可迪, 芦新根, 洪博, 等. 金矿石及金精矿砷成分分析标准物质的研制[J]. *黄金*, 2021, 42(9): 106-111.
Zhao K D, Lu X G, Hong B, et al. Development of reference materials for arsenic content analysis in gold ores and concentrates[J]. *Gold*, 2021, 42(9): 106-111.
- [23] Yan M, Wang C, Gu T, et al. Platinum-group element geochemical certified reference materials (GPt1-7)[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 1998, 22(2): 235-246.
- [24] 顾铁新, 汪世联, 鄢卫东. 铂族元素系列地球化学标准物质研制[J]. *黄金*, 2006, 27(7): 42-47.
Gu T X, Wang S L, Yan W D. Research on the geochemical standardized materials for the metals of Pt group[J]. *Gold*, 2006, 27(7): 42-47.
- [25] 冯静. 稀土矿石成分分析标准物质的研制[J]. *化学分析计量*, 2005, 14(4): 1-3, 27.
Feng J. Development of the certified reference material for composition analysis of rare earth ores[J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2005, 14(4): 1-3, 27.
- [26] 闵广全, 张世涛, 杨光, 等. 锗矿石和铟矿石化学成分分析标准物质研制[J]. *岩矿测试*, 2015, 34(3): 335-339.
Min G Q, Zhang S T, Yang G, et al. The preparation of reference materials for germanium and indium ores[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2015, 34(3): 335-339.
- [27] 张激光. 稀散元素镓矿石标准物质的制备与定值[J]. *化学与粘合*, 2017, 39(1): 68-71.
Zhang J G. Preparation and certification of dispersed element gallium ore reference materials[J]. *Chemistry and Adhesion*, 2017, 39(1): 68-71.
- [28] 何海洋, 曲少鹏, 黄钢, 等. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定稀土矿石中的锗[J]. *稀土*, 2019, 40(2): 113-119.
He H Y, Qu S P, Huang G, et al. Determination of germanium in rare earth ore by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry[J]. *Chinese Rare Earths*, 2019, 40(2): 113-119.
- [29] 鲁海妍, 谢海东, 孔晓彦. 碱熔酸化-原子荧光光谱法测定多金属矿石中的锡[J]. *当代化工*, 2022, 51(6): 1504-1508.
Lu H Y, Xie H D, Kong X Y. Determination of tin in polymetallic ores by alkali fusion acidification-atomic fluorescence spectroscopy[J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2022, 51(6): 1504-1508.
- [30] 舒祥清. 原子吸收分光光度法在矿石矿物分析中的应用[J]. *世界有色金属*, 2021(10): 111-112.
Shu X Q. Application of atomic absorption spectrophotometry in mineral analysis of ores[J]. *World Nonferrous Metals*, 2021(10): 111-112.
- [31] 邵坤, 范建雄, 郑浩, 等. 封闭酸溶-泡塑富集火焰原子吸收光谱法测定矿石中金[J]. *矿产综合利用*, 2023(4): 182-187.
Shao K, Fan J X, Zheng H, et al. Determination of gold

- in ore samples by flame atomic absorption spectrometry of sealed dissolution after adsorption using polyurethane foam[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2023(4): 182-187.
- [32] 王小强, 梁倩, 赵亚男, 等. 火焰原子吸收光谱法测定锑矿石中锑[J]. *冶金分析*, 2023, 43(3): 57-63.
Wang X Q, Liang Q, Zhao Y N, et al. Determination of antimony in antimony ore by flame atomic absorption spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2023, 43(3): 57-63.
- [33] 杨德明, 申宁, 王倩. 火焰原子吸收光谱法测定低品位金矿石中金[J]. *黄金*, 2023, 44(6): 98-101.
Yang D M, Shen N, Wang Q. Determination of gold in low-grade gold ores by flame atomic absorption spectrometry[J]. *Gold*, 2023, 44(6): 98-101.
- [34] 王祎亚, 邓赛文, 王毅民, 等. X射线荧光光谱在痕量和超轻元素分析中的应用评介[J]. *冶金分析*, 2020, 40(10): 12-31.
Wang Y Y, Deng S W, Wang Y M, et al. Review on the application of X-ray fluorescence spectrometry in trace and ultra-light elements analysis[J]. *Metallurgical Analysis*, 2020, 40(10): 12-31.
- [35] 邓赛文, 王毅民, 孙晓飞, 等. X射线荧光光谱技术在铁矿石分析中的应用文献评介[J]. *冶金分析*, 2019, 39(11): 30-49.
Deng S W, Wang Y M, Sun X F, et al. Literature review on application of X-ray fluorescence spectrometry in analysis of iron ores[J]. *Metallurgical Analysis*, 2019, 39(11): 30-49.
- [36] 李松, 李小莉, 王毅民, 等. X射线荧光光谱在钒钛磁铁矿分析中应用文献评介[J]. *冶金分析*, 2023, 43(5): 52-60.
Li S, Li X L, Wang Y M, et al. Review on application of X-ray fluorescence spectrometry in vanadium-titanium magnetite analysis[J]. *Metallurgical Analysis*, 2023, 43(5): 52-60.
- [37] 王祎亚, 张中, 王毅民, 等. X射线荧光光谱在标准物质和标准方法研究中的应用评介[J]. *冶金分析*, 2020, 40(10): 99-110.
Wang Y Y, Zhang Z, Wang Y M, et al. Review on the application of X-ray fluorescence spectrometry in geological reference materials and standard methods[J]. *Metallurgical Analysis*, 2020, 40(10): 99-110.
- [38] 王毅民, 邓赛文, 王祎亚, 等. X射线荧光光谱在矿石分析中的应用评介——总论[J]. *冶金分析*, 2020, 40(10): 32-49.
Wang Y M, Deng S W, Wang Y Y, et al. Review on the application of X-ray fluorescence spectrometry in ores' analysis[J]. *Metallurgical Analysis*, 2020, 40(10): 32-49.
- [39] 王祎亚, 高新华, 王毅民, 等. 地质材料稀土元素的X射线荧光分析文献评介[J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(11): 3341-3352.
Wang Y Y, Gao X H, Wang Y M, et al. Review on the literature of X-ray fluorescence analysis of rare earth elements in geological materials[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(11): 3341-3352.
- [40] 刘永超, 李岩峰. 中子活化分析仪在铜矿石在线检测的应用[J]. *现代矿业*, 2023, 39(6): 10-12.
Liu Y C, Li Y F. Application of neutron activation analyzer in copper ore on-line detection[J]. *Modern Mining*, 2023, 39(6): 10-12.
- [41] Xiao C, Yao Y, Jin X, et al. K0-NAA for determination of REE in reference materials of ore sources[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2017, 311(2): 1287-1289.
- [42] 伍月, 鞠楠, 张森, 等. 铼矿分布特点、主要类型与勘查开发现状[J]. *中国地质*, 2023, 50(1): 133-145.
Wu Y, Ju N, Zhang S, et al. The distribution features, main types and present situation of exploration and development for rhenium[J]. *Geology in China*, 2023, 50(1): 133-145.
- [43] 张森, 鞠楠, 伍月, 等. 铍矿分布特点、主要类型与勘查开发现状[J]. *中国地质*, 2023, 50(2): 410-424.
Zhang S, Ju N, Wu Y, et al. Distribution characteristics, main types and exploration and development status of beryllium deposit[J]. *Geology in China*, 2023, 50(2): 410-424.
- [44] Dai S, Finkelman R B, French D, et al. Modes of occurrence of elements in coal: A critical evaluation[J]. *Earth-Science Reviews*, 2021, 222: 103815.
- [45] Dai S, Finkelman R B. Coal as a promising source of critical elements: Progress and future prospects[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 186: 155-164.
- [46] 代世峰, 赵蕾, 魏强, 等. 中国煤系中关键金属资源: 富集类型与分布[J]. *科学通报*, 2020, 65(33): 3715-3729.
Dai S F, Zhao L, Wei Q, et al. Resources of critical metals in coal-bearing sequences in China: Enrichment types and distribution[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2020, 65(33): 3715-3729.
- [47] 王辉, 张福强, 张德高, 等. 黏土型锂矿床勘查开发过程中的瓶颈问题和若干思考[J]. *地质论评*, 2023, 69(4): 1298-1312.
Wang H, Zhang F Q, Zhang D G, et al. The bottleneck problem and some thoughts on the process of exploration and development of clay-type lithium deposit[J]. *Geological Review*, 2023, 69(4): 1298-1312.
- [48] 温汉捷, 罗重光, 杜胜江, 等. 碳酸盐黏土型锂资源的发现及意义[J]. *科学通报*, 2020, 65(1): 53-59.
Wen H J, Luo C G, Du S J, et al. Carbonate-hosted clay-type lithium deposit and its prospecting significance[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2020, 65(1): 53-59.
- [49] 刘妹. 中国地质标准物质研制进展[J]. *岩矿测试*, 2023, 42(3): 445-463.
Liu M. Research progress of geological reference materials in China[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2023, 42(3): 445-463.
- [50] 夏传波, 张文娟, 姜云, 等. 钒钛磁铁矿中钒的化学物相

- 分析[J]. 冶金分析, 2023, 43(7): 60–68.
- Xia C B, Zhang W J, Jiang Y, et al. Chemical phase analysis of iron in ilmenite ores[J]. *Metallurgical Analysis*, 2023, 43(7): 60–68.
- [51] 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 C, Wang D H, Qu W J, et al. A review and perspective on analytical methods of critical metal elements[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(5): 658–669.
- [52] Cook N, Ciobanu C, Ehrig K, et al. Advances and opportunities in ore mineralogy[J]. *Minerals*, 2017, 7(12): 233.
- [53] 祁海, 马冲先, 张培志, 等. 原位微区分析标准样品制备技术的研究进展[J]. 理化检验 (化学分册), 2020, 56(8): 938–944.
- Qi H, Ma C X, Zhang P Z, et al. Research progress of preparation techniques of reference materials for *in-situ* micro-area analysis[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2020, 56(8): 938–944.
- [54] 王松, 高钰涯, 王军, 等. 微区原位元素及同位素分析标准物质研究进展[J]. 质谱学报, 2021, 42(5): 641–655.
- Wang S, Gao Y Y, Wang J, et al. Recent progress of reference materials for *in-situ* elemental and isotopic microanalysis[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2021, 42(5): 641–655.
- [55] 张红梅. 野外现场地质实验分析技术及应用研究[J]. 世界有色金属, 2018(21): 251–252.
- Zhang H M. Field geological experiments and analysis technology and its application[J]. *World Nonferrous Metals*, 2018(21): 251–252.
- [56] 马静艳, 唐力君, 劳昌玲, 等. 野外现场地质实验分析技术及应用[J]. 分析仪器, 2018(1): 12–19.
- Ma J Y, Tang L J, Lao C L, et al. Field on-site geological analytical technique and its application[J]. *Analytical Instrumentation*, 2018(1): 12–19.
- [57] 李松, 李小莉, 王毅民, 等. 中国地质标准物质 40 年文献评介[J]. 冶金分析, 2023, 43(8): 38–48.
- Li S, Li X L, Wang Y M, et al. Literature review of geochemical reference material of China for 40 years[J]. *Metallurgical Analysis*, 2023, 43(8): 38–48.
- [58] 王毅民, 王晓红, 高玉淑, 等. 中国地质标准物质文献 (1980 ~ 2010) 综述 [J]. 地质通报, 2011, 30(9): 1450–1461.
- Wang Y M, Wang X H, Gao Y S, et al. A review of the literature (1980—2010) of geochemical reference material of China[J]. *Geological Bulletin of China*, 2011, 30(9): 1450–1461.
- [59] Weis U, Stoll B, Hell K, et al. Geostandards and geoanalytical research bibliographic review 2021[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2022, 46(4): 753–759.