

薛丁帅,李文君,王静等. 2023. 地质样品中钴、镍的分析进展. 岩石学报, 39(04): 1217-1232, doi: 10.18654/1000-0569/2023.04.18

# 地质样品中钴、镍的分析进展\*

薛丁帅<sup>1</sup> 李文君<sup>1</sup> 王静<sup>1</sup> 贾丽辉<sup>1</sup> 毛亚晶<sup>1</sup> 苏本勋<sup>1,2</sup>

XUE DingShuai<sup>1</sup>, LI WenJun<sup>1</sup>, WANG Jing<sup>1</sup>, JIA LiHui<sup>1</sup>, MAO YaJing<sup>1</sup> and SU BenXun<sup>1,2</sup>

1. 中国科学院矿产资源研究重点实验室,中国科学院地质与地球物理研究所,北京 100029

2. 中国科学院大学,北京 100049

1. Key Laboratory of Mineral Resources, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

2022-10-01 收稿, 2022-12-01 改回.

**Xue DS, Li WJ, Wang J, Jia LH, Mao YJ and Su BX. 2023. Advances in analysis for cobalt and nickel in geological materials. *Acta Petrologica Sinica*, 39(4): 1217-1232, doi: 10.18654/1000-0569/2023.04.18**

**Abstract** As early as the 20<sup>th</sup> century, chemists carried out colorimetric analysis of cobalt and nickel. Due to the low sensitivity and cumbersome operation of the colorimetric method, more efficient digestion methods, simpler operation, higher sensitivity, and high-precision became the development direction, and gradually two sets of sample decomposition systems were developed, namely acid digestion and alkali fusion. At the same time, more efficient and simple instrumental analysis technologies such as Atomic Absorption Spectrometry (AAS), Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES), X-ray Fluorescence spectroscopy (XRF), and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) were also developed. With the development of geological science, Electron Microprobe Analysis (EMPA), and Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) for in-situ micro-analysis technology, as well as Multi-collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (MC-ICP-MS) for nickel isotope analysis technology, have been developed. In terms of element analysis, AAS and ICP-OES/ICP-MS generally require acid or alkali to decompose samples into solution state, and the pretreatment process is cumbersome, whereas the XRF technology uses fused disks or pressed powder pellet for sample preparation and is becoming popular due to its simple and efficient pretreatments. Nickel isotopes are gradually applied to the study of cobalt nickel deposits. In recent years, it is expected to clarify the behavior and fractionation mechanism of nickel isotopes in various mineralization processes, such as magma evolution, hydrothermal alteration, and weathering. Since it is still difficult to separate and quantitative recovery nickel from the rock matrix, innovation of nickel separation technique and testing method, and establishment of simplified analysis process are the focus of future development. In micro-analysis, LA-ICP-MS is simpler than EMPA in sample preparation, faster in analysis and lower in cost. In summary, this paper summarizes the achievements in the analysis of cobalt and nickel in geological samples domestic and overseas, compares the advantages and disadvantages of various methods, and looks forward to the development prospects of the analytical methods of cobalt and nickel in geological samples.

**Key words** Sample preparation; Colorimetry; AAS; ICP-OES; XRF; EMPA; (MC and LA)-ICP-MS

**摘要** 早在 20 世纪初期, 化学家就开展了比色法分析钴、镍的研究工作。由于比色法灵敏度不高且操作繁琐, 人们开始追求更高效的固体样品消解方法、更简便的操作以及更高灵敏度和高精度的分析技术。在样品分解方面, 逐渐发展出了酸溶和碱熔两套样品分解体系; 在仪器分析方面, 则发展出了原子吸收光谱法、等离子体光谱法、X 射线荧光光谱法、等离子体质谱法等更加高效简洁的仪器分析技术。随着地质科学的发展, 电子探针和激光剥蚀电感耦合等离子体质谱微区原位分析技术, 以及多接收等离子体质谱镍同位素分析技术也逐渐发展起来。在元素分析方面, 原子吸收光谱法、等离子体光/质谱法一般需要经过酸或者碱将样品分解为溶液状态, 前处理流程较为繁琐; 而 X 射线荧光光谱法采用熔片或者压片进行样品制备, 前处理方法简单高效, 更加受到青睐。在同位素分析方面, 镍同位素逐渐应用到钴镍矿床研究中, 近年有望通过典型矿床剖析

\* 本文受国家重点研发计划项目(2022YFC2903501)和国家自然科学基金项目(42073022)联合资助。

第一作者简介: 薛丁帅, 男, 1981 年生, 高级工程师, 从事主微量元素分析研究, E-mail: xuedingshuai@mail.iggcas.ac.cn

明确多种成矿过程镍同位素的行为与分馏机制,如岩浆演化、热液蚀变、风化等。镍同位素的分离技术难度较高,因此,创新镍同位素的分离过程和测试方法,并建立更加简便的分析流程是未来发展的重点方向。在微区分析方面,激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱比电子探针的样品制备简单、分析速度快、成本低,更有发展潜力。本文总结了近百年来地质样品钴、镍分析方法的演变与突破,对比了各类方法的优缺点,展望了地质样品钴、镍分析方法的发展前景。

**关键词** 样品前处理;比色法;原子吸收光谱;等离子体光谱;X射线荧光光谱;电子探针;(多接收和激光剥蚀)等离子体质谱

**中图分类号** P575; P599

钴和镍均位于元素周期表第四周期第八副族,属过渡族元素,具有亲铁性,在自然界中常与铁、铬、铜和铂族元素共生(Maier and Groves, 2011)。这两种元素的离子半径与镁、铁等金属阳离子的非常相近,它们多以类质同象替代形式赋存在镁铁质矿物中。地球核幔分异过程中钴和镍均大量富集在地核中,而在壳幔分异过程中二者均倾向于残留在地幔中。因此,从岩石的角度表现为钴和镍含量从镁铁质岩石到长英质岩石逐渐降低,矿物学上地幔矿物如橄榄石、辉石较地壳矿物石英、长石等具有更高的钴、镍含量(王静等, 2020)。同时,这两种元素均具有亲硫性,它们在硫化物与硅酸盐熔体间的分配系数分别高达 570 ~ 840 和 20 ~ 580(Li and Audétat, 2015; Patten *et al.*, 2013)。地壳中(尤其是诸多矿床中)钴和镍的主要赋存形式为硫化物,其次为砷化物、硫砷化物及其相似化合物(Hazen *et al.*, 2017)。另外,钴和镍也可呈类质同象的方式替代其它矿物中的铁、镁、锰、铜等,出现于白云石、针铁矿、褐铁矿和铬铁矿等矿物中(Hazen *et al.*, 2017)。与钴、镍相关的成矿作用及其共生或伴生元素具有复杂多样性,成矿类型包括岩浆型、热液型、沉积-变沉积型和风化型等(苏本勋等, 2023; 张洪瑞等, 2020; 赵俊兴等, 2019)。钴和镍在这些高温到低温的不同地质过程中表现为从共生到分离的地球化学行为,而其分离机制和关键控制因素尚不明确,亟需对各种岩石和矿物中元素含量进行高精度测定,以准确厘定其赋存状态、分配行为及其与氧逸度、硫逸度、温度、压力、熔/流体组分等的相关关系,以便建立元素行为的基本理论框架(苏本勋等, 2023)。

钴和镍作为重要的关键金属,其分析测试手段已逐渐由岩石到矿物、由全岩向微区原位发展。但多个过渡族元素如铁、铬、铜、锌和镍均具有两个或多个同位素,大量同质异位素的存在会不同程度地影响元素含量的准确分析,这要求针对不同类型岩石和不同类型矿物的元素分析建立不同或专属的分析方法。本文系统回顾了钴、镍分析测试技术的发展历史,从样品前处理再到仪器分析,从全岩分析进一步到微区分析,从元素分析再到同位素分析,详细阐述了比色法、原子吸收光谱法、电感耦合等离子体发射光谱、X射线荧光光谱、电子探针、电感耦合等离子体质谱、激光剥蚀电感耦合等离子体质谱以及多接收等离子体质谱等仪器的工作原理和优劣势,以期对钴、镍分析方法的开发和应用提供更有利的帮助。“工欲善其事,必先利其器”,这些技术的建立和发展也必将为我国战略性矿产资源的开发利用提供良好的技术

支撑。

## 1 钴、镍的主要赋存状态与地球化学行为简介

钴、镍的分布、赋存状态和含量与硅含量有一定相关性,其总体趋势是钴、镍含量随着硅含量的升高而急剧降低(图 1; Unksov and Lodochnikova, 1961)。但是,仅仅依赖与平均值之间的关系,可能忽略了钴分布的广泛性,特别是对于花岗岩。花岗岩中的钴含量与镁含量有一定的相关性,但是钴含量低至  $1 \times 10^{-6}$  的花岗岩也绝非罕见,而当镁含量超过 1% 时,其钴含量甚至可达  $10 \times 10^{-6}$ ; 对于玄武岩,钴的平均含量为  $50 \times 10^{-6}$  (Carr and Turekian, 1961)。独立含钴矿物在硅酸岩中较少,其通常与亚硫酸盐矿化相关,如林奈石和碲硫镍钴矿。钴、镍矿物的主要载体为一些硫化矿物,如黄铁矿、闪锌矿、磁黄铁矿、镍黄铁矿、砷黄铁矿和其它一些含砷矿物(Jeffery, 1975)。含镍矿物还有针镍矿(NiS)、砷镍矿( $Ni_4S_8$ )和稀有的砷化物、硫砷化物、锑化物。镍还出现在铁(镍黄铁矿和硫铁镍矿)和钴(硫钴矿和碲硫镍钴矿)的硫化矿物中(Jeffery, 1975)。

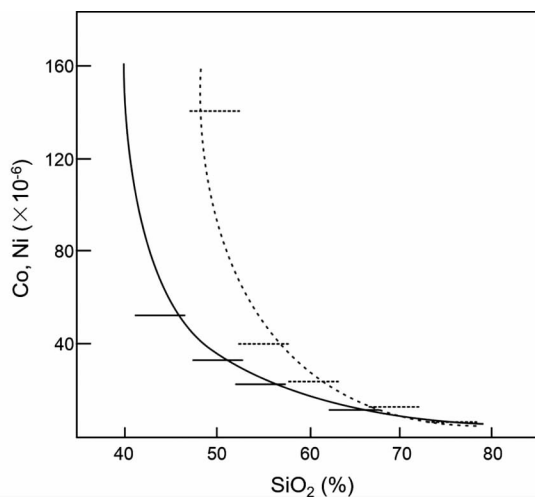


图 1 硅酸岩中钴、镍含量与二氧化硅含量的相关图解(据 Jeffery, 1975)

Fig. 1 Correlation diagram of Co and Ni contents vs.  $SiO_2$  in silicate rocks (after Jeffery, 1975)

表 1 钴、镍在不同类型硅酸岩中的含量(据 Jeffery, 1975)

Table 1 Co and Ni contents of different silicate rocks (after Jeffery, 1975)

岩石类型	钴( $\times 10^{-6}$ )	镍( $\times 10^{-6}$ )
橄榄岩、纯橄岩	13 ~ 256	1000 ~ 3000
辉长岩	0.2 ~ 370	800
苏长岩	—	350
安山岩	0.13 ~ 130	1 ~ 250
玄武岩、辉绿岩	0.1 ~ 300	50 ~ 300
正长岩、闪长岩	—	10 ~ 60
花岗岩	—	2 ~ 10
流纹岩	0.06 ~ 20	0.1 ~ 90

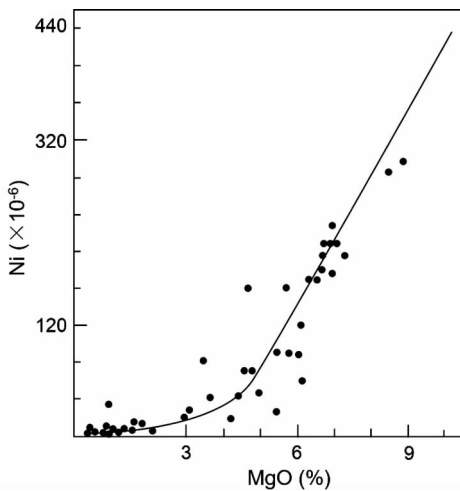


图 2 硅酸岩中镍含量与氧化镁含量的相关图解(据 Jeffery, 1975)

Fig. 2 Correlation diagram of Ni contents vs. MgO in silicate rocks (after Jeffery, 1975)

在矿物中,镍离子具有取代镁离子的能力,导致这两种金属具有密切的联系。镁倾向于富集在最早结晶的铁镁矿物中,这些矿物和它们赋存的岩石也是镍含量最高的矿物。因此,超镁铁质岩是钴、镍以及贵金属的重要载体。镍和镁在硅酸岩中的关系如图 2 所示,镁含量高的岩石类型,镍含量也相应的高。另外,由于镁质矿物结晶,镍在基性岩浆中贫化,导致后继的岩石类型贫镍(表 1)(Jeffery, 1975)。首先从岩浆中结晶出来的含铁矿物,其镍含量可达  $300 \times 10^{-6}$ ,而后结晶的矿物镍含量甚至低于  $2 \times 10^{-6}$ 。赋存镍的矿物主要是橄榄石和尖晶石,其次为单斜辉石和斜方辉石。

## 2 全岩样品的前处理方法

地质样品的钴、镍元素的含量分析,首先要了解目标元素在样品中的赋存状态,再根据样品选择合理的分析方法。特别是选择合理的前处理方式,包括:酸溶、碱熔,或者制备成仪器分析所需要的形态。对于后续的全岩分析,无论是采

用比色法、原子吸收光谱法,还是等离子体光谱法、等离子体质谱法都需要将固体样品转化为溶液,那么样品的分解就尤为重要,可以说,选择正确的分解手段是样品成功分析的前提。

### 2.1 酸溶前处理

酸溶法是地质样品前处理最常用的分解方式,主要利用酸的酸性、氧化还原性或配位性等性质,将固体样品转移到溶液中(Johnson and Maxwell, 1981)。常用的酸主要为无机酸,包括氢氟酸、硝酸、盐酸、高氯酸、硫酸等。氢氟酸是分解硅酸岩样品最有效的无机酸,它可以破坏硅酸岩中的 Si-O 键,在溶液中形成  $\text{SiF}_6^{2-}$ ,并与多种元素生成可溶性的配合物(Makishima *et al.*, 1999)。在敞口消解过程中,硅与氢氟酸生成具有挥发性的  $\text{SiF}_4$ 。由于氢氟酸易与钙、铝等元素形成不溶氟化物(Makishima *et al.*, 2009),因此,为了保证溶液的完全溶解,氢氟酸一般与氧化性酸,如硝酸和高氯酸混合使用。硝酸是样品分解中常用的氧化性酸,也是电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)溶液进样最理想的酸介质,这是由于硝酸进入质谱后不会产生新的多原子干扰,有效降低本底空白(Tan and Horlick, 1986)。盐酸是分解金属氧化物常用的试剂,在分解过程中它具有一定的还原性和挥发性,且氯离子与一些金属离子易形成配位键,尤其在分解铁、镁氧化物方面的能力要优于硝酸。当盐酸与硝酸体积比 3 : 1 混合后形成具有强氧化性的王水,常用于分解硫化物。其中,硫化物中的多数金属元素如镍、钴等,在王水介质中多以氯化物或者氯配离子形式转移到溶液中。高氯酸是强氧化性的高沸点酸,高氯酸与氢氟酸混合使用,可以增加反应混合物的沸点从而提高酸溶解效率。高氯酸的加入还能有效溶解不溶氟化物以及去除样品中的有机质。硫酸是具有脱水性的中等氧化性酸,浓硫酸与硝酸组合能有效分解难溶矿物,如:铬铁矿、锆石等。由于硫酸的沸点很高,在蒸样过程中很难去除,容易在 ICP-MS 测试中会引起多原子离子干扰,所以在利用 ICP-MS 作为检测手段时,并没有被广泛应用。

酸消解法主要包括敞开酸消解法和高压密闭酸消解法,以及微波消解法(Taylor *et al.*, 2002)。敞开酸溶法是指将定量的地质样品放入敞口的容器内,加入混合酸,再放置于电热板蒸干,重复多次直至完全消解。这种溶样法受到消解试剂沸点温度的限制,无法充分溶解难溶矿物组分,并且在整个敞口过程中,容易造成易挥发元素的损失和样品的污染(Taylor *et al.*, 2002)。高压密闭酸溶法指在密闭条件下用酸分解样品,使样品在高温高压下进行分解,这样更有利于难溶组分的溶解(Bernas, 1968; Qi *et al.*, 2000),并且能有效缩短消解时间,降低酸用量和污染,同时可以避免挥发元素的损失。这种方法也是目前大多数实验室在地质样品消解过程中常用的方法。此外,采用微波消解仪的微波消解法也逐渐得到广泛应用。微波消解利用微波的穿透性和激活反应能力加热密闭容器内的试剂和样品,可使容器内压力和

温度增加,从而大大提高了反应速率,缩短样品制备的时间。对于地质样品,通常采用氢氟酸+硝酸组合,或者氢氟酸+硝酸+盐酸的混合酸组合进行消解,不仅可以溶解其它溶样方法无法完全消解的难溶组分如尖晶石等,而且分解速度可提高1个数量级(Balaram and Rao, 2003)。

## 2.2 碱熔前处理

碱熔法会用到碱性熔剂,主要包括硼酸盐、碱金属碳酸盐、碱金属氧化物和氢氧化物。碱熔的优点是分解能力强,溶解温度高,有利于地质样品的完全分解。但是,其缺点也非常明显:碱不容易纯化,特别是在进行微量元素分析时,碱性熔剂中的杂质可能引入分析误差。另外,碱介质还不能与盛放样品的容器发生反应,引入容器壁上的杂质。最后,当与现代仪器分析方法结合使用时,碱熔技术面临的问题是所得消解溶液具有高盐含量、高总固体溶解度,容易堵塞进样雾化器,造成雾化器性能不稳定,并导致高的背景信号和散射光效应,发生严重的记忆效应(Burman *et al.*, 1978; Jarvis, 1990)。

硼砂和硼酸作为助熔剂其优点非常的突出,其较高的熔融温度可以有效分解一些难熔矿物,特别是对一些含稀土的矿物,锆石、铬铁矿都有很好的分解效果(Jeffery, 1957)。样品和硼酸盐熔体的混合物,很容易在稀盐酸中崩解,在加热蒸发溶剂前,可加入甲醇,硼与甲醇易形成硼酸甲酯,有助于除去基体中的硼。但是,它们并没有被广泛使用,主要是因为它们在熔样过程中,该熔剂表现的极端粘稠,必须不停的用铂金棒搅拌,从而增加了使用难度(Johnson and Maxwell, 1981)。后续发展的四硼酸锂和偏硼酸锂,或者是它们二者的混合物,应用最为广泛,比如应用于原子吸收光谱(Ingamells, 1970)、等离子体光谱(Cantillo *et al.*, 1984)、X射线荧光光谱(XRF)(Xue *et al.*, 2022)等。硼酸锂盐有以下几个优势:在氧化环境下,它们不破坏铂金器皿;它们几乎可以分解所有的岩石和矿物,包括黄玉、尖晶石、金红石、锆石等,并且很容易溶解在稀盐酸或稀硝酸当中(Walsh, 1980);用它们制备的用于XRF分析的玻璃片易于长时间保存;最后,硼酸锂盐易于纯化,也可用于微量元素分析(Bennett and Oliver, 1976)。熔样用的坩埚可以是优质的石墨坩埚(Cremer and Schlocker, 1976),样品和硼酸盐熔体很容易从石墨坩埚中倾倒入用于分析(Van Loon and Parissis, 1969)。但是,有学者建议不使用还原性的石墨坩埚,而使用非还原性材料制成的铂坩埚,否则在高温熔样过程中,铂会损失(Bennett and Oliver, 1971)。样品和硼酸锂盐熔剂的比例通常在1:3到1:10之间,当需要分析微量元素时,需要适当降低稀释比例(Crock *et al.*, 1984)。

碱金属碳酸盐、碱金属氧化物和氢氧化物是最早发展的助熔剂,包括碳酸钠、氢氧化钠、过氧化钠以及与钠盐等效的钾盐(Shell, 1954),还包括焦硫酸钾、碱性氟化物等(Shell, 1954)。碳酸钠熔融,常用的样品熔剂比为1:3(酸性岩)到

1:5(基性岩),当样品为橄榄岩时,比例可以增加至1:10。通常,碳酸钠的熔融温度为900~1200℃,主要采用铂坩埚进行熔融。但是碳酸钠分解成的氧化钠容易侵蚀铂坩埚,在使用时,要格外注意控制熔融温度。当目标样品是硫化或者砷化镍钴矿时,常用碳酸钠和硝酸钾的混合熔剂(二者比例为1:2到1:4),硝酸钾比例不能过多,以防止侵蚀铂坩埚或者和砷化物反应过快。碳酸钠熔融后的熔块,如用水提取,则溶液呈强碱性,两性元素多进入溶液,而钴镍留在沉淀中。氢氧化钠是强碱性熔剂,难于纯化并且容易和坩埚反应,因此,仅用于一些特定环境当中(Shapiro and Brannock, 1956)。相比于碳酸钠,氢氧化钠需要的熔融温度较低,700~800℃,甚至低至400~450℃。由于银坩埚和金坩埚相比于铂坩埚,对熔融碱金属的耐受力更强,当使用氢氧化钠熔融时,前者应用更为普遍。但是由于银和金的熔点低于铂,因此,在使用银坩埚和金坩埚时,要控制加热温度(Dodson, 1962),且样品熔剂比一般为1:10,甚至更高。氢氧化钠熔融矿样后,以水提取,钴、镍和稀土生成沉淀。过氧化钠是氧化性极强的熔剂,可以轻易的分析锡石和铬铁矿,甚至铬尖晶石等(Rodgers, 1972)。当样品中含有尖晶石、锆石、砷化物、硫化物及其类似物时,常用到过氧化钠熔剂。它几乎可以分解所有的矿石,并氧化成高价态。但是这个熔剂很少单独使用,是因为其腐蚀性太强,很难找到不被它腐蚀,又能在其中进行样品分解的容器,因而通常与碳酸钠或者氢氧化钠混合使用,以减弱其氧化性。特别是采用“镶边衬底”的方法,利用碳酸钠在银、金和铂坩埚中打底,然后快速的在一个相对较低的温度下进行样品分解(480±20℃)(Seelye and Rafer, 1950)。如果必须要使用铂坩埚,就要特别注意,温度尽量不要超过540℃(Cresser and Hargitt, 1976),因为在600~700℃熔融时,铂坩埚很容易熔穿。此方法中的样品熔剂比一般为1:3到1:6。采用过氧化钠熔融,常常采用“烧结”的方式。相较于“全熔”指的是样品粉末全部分解,而“烧结”,只是在所加熔剂不足情况下将样品基体分解,方便待测元素溶解进入后续加入的稀酸溶液中。对于矿石样品,由于含有硫化物和还原性金属物质,在使用铂坩埚时,采用以上各种熔剂,包括硼酸盐、碱金属碳酸盐、碱金属氧化物和氢氧化物时,都要特别注意,需要将样品在马弗炉中灼烧进行预氧化,或者加入氧化剂(如硝酸钾、硝酸铵)以维持氧化环境。钴、镍主要赋存于超基性岩中,一般要用过氧化钠+氢氧化钠在铂坩埚中510±10℃熔融,才能彻底分解样品(李连仲, 1991)。过氧化钠的熔融物极易用水浸出,并可使一些元素相互分离,同样钴、镍定量留于沉淀中。通常情况下,熔剂侵蚀硅酸盐岩石的有效性,按照 $\text{Na}_2\text{CO}_3 < \text{NaOH} < \text{Na}_2\text{O}_2$ 的顺序增加。表2列出了各个熔剂的物理特性和应用(Potts, 1992)。

## 3 全岩样品钴、镍元素含量的分析方法

最早测定硅酸盐和其它岩石中钴的方法,主要采用了分

表 2 用于分解硅酸岩的不同熔剂和坩埚

Table 2 Salts used as fluxes to decompose silicate rocks

熔剂	熔点(°C)	坩埚
LiBO <sub>2</sub>	845	铂、铂黄、石墨
Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	930	铂、铂黄、石墨
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	851	铂、镍
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	891	铂、镍
NaOH	318	锆、铂、金、银、镍
KOH	360	锆、铂、金、银、镍
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	741	锆
Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	480	锆

离法,原理是基于钴、镍硫化矿物在碱溶液中的不溶性,即硫化钴、镍矿物与锰、锌的硫化物一起沉淀。然而,考虑到钴、镍在硅酸岩中较低的含量,采用这种分离法获取的分析结果的准确度让人存疑。后期发展的镍的重量法分析,是以丁二酮肟为络合剂,将其与其他杂质元素分离。通常,重量法只适合高镍含量(百分含量)样品的分析。而对于低至微克每克级别的样品,则可采用丁二酮肟作为显色剂,采用比色法对镍含量进行分析(Sandell and Perlich, 1939)。随着科学技术的进步,各种各样针对钴、镍的分析方法相继建立起来。最先建立起来的是比色法和原子吸收法(AAS),之后更加简单、快速的多元素同时分析技术蓬勃发展,如电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)、X射线荧光光谱法(XRF)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)等。全岩分析技术成熟之后,微区分析技术也很快发展起来,如电子探针(EMPA)和激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)。

### 3.1 比色法

比色法(Colorimetric method)也称分光光度法,是通过测定被测物质在特定波长处或一定波长范围内光的吸收度,对该物质进行定性和定量分析的方法。其主要原理是朗伯-比尔定律(Beer-Lambert Law),即:当一束平行单色光垂直通过某一均匀非散射的吸光物质时,其吸光度与吸光物质的浓度及吸收层厚度成正比。比色法是以生成有色化合物的显色反应为基础的,包括两个步骤:首先是选择适当的显色试剂与待测组分反应,形成有色化合物,然后再比较或测量有色化合物的颜色深度。比色法通常是单元素分析,因此,我们下面分别对钴、镍两种元素的分析方法进行总结。

**钴的比色法** 钴的比色法分析可以追溯到1921年, Braley and Hobart (1921)采用丁二酮肟做为显色剂,然而镍也可以与丁二酮肟显色,因此当这两种元素共存时,限制了其应用范围。除此之外, $\alpha$ -亚硝基- $\beta$ -萘酚(Jones, 1918)、铁氰化铵(DeGray and Rittershausen, 1942)、硫氰酸铵(Young and Hall, 1946)等显色剂也被开发。其中应用最为广泛的是Young and Hall (1946)报道的方法,硫氰酸铵和钴反应形成的蓝色络合物可以被异戊醇从水相中萃取。这个方法主要用于硫化矿物的分析,当被用来分析硅酸岩和碳酸岩时,灵

敏度稍显不足。钴还可以与双硫脲形成紫红色配合物,然后利用氯仿或者四氯化碳萃取后进行分析(Carmichael and McDonald, 1961)。特别需要说明的是,对于玄武岩及其类似的岩石采用比色法分析其中的钴元素含量几乎不存在什么困难,但是当分析对象是花岗岩或者是钴含量在 $1 \times 10^{-6}$ 以下的岩石样品时,就需要格外谨慎小心。因此,分析化学家也致力于寻找高选择性和高灵敏度的化合物,用于对钴的比色分析。亚硝基R盐是分析化学家熟知的显色剂,其与钴在酸性介质中,可以形成稳定的红色络合物。但是,亚硝基R盐本身的颜色较为显著,会产生一个明显的背景吸收,需要用硝酸或者溴淋洗掉过剩的显色剂。除此之外,亚硝基R盐与钴的显色反应最好在柠檬酸-磷酸-硼酸的缓冲溶液中进行,尽管镍或者铜会与双硫脲萃取剂形成有颜色的络合物,但是这些络合物在滚烫的盐酸中会被分解掉,不干扰分析。其步骤可以简单归结为:首先,采用氢氟酸、硝酸和高氯酸溶解样品;其次,样品溶解并调节pH值后,将溶液转移至分液漏斗,加入双硫脲和四氯化碳萃取后,钴-双硫脲络合物转移至四氯化碳相;多次萃取合并有机相后,蒸干四氯化碳,加入硫酸、盐酸提取萃取分离出来的钴元素;再次,加入柠檬酸缓冲溶液和亚硝基R盐进行显色。最后,利用分光光度计在475nm处显色(McKelvey, 1961; Shipman and Lai, 1956)。上述步骤是一个典型的液液萃取流程,起到了分离浓缩的作用。另外,采用离子交换树脂分离,再利用乙二胺四乙酸(EDTA)和环己二胺四乙酸(CyDTA)进行配位显色的工作也有报道(Jacobsen and Selmer-Olsen, 1961)。由于比色法是一个传统方法,其分析方法较多,还可以用其它显示剂,如7-碘-8-羟基喹啉-5-磺酸(Eldawy *et al.*, 1976)和二乙基二硫代氨基甲酸酯(Chilton, 1953)等,在此就不一一列举。

**镍的比色法** 采用过硫酸和溴做为强氧化剂,镍和丁二酮肟可形成深红色的络合物,可进一步用于比色法分析。许多元素,特别是铁、铜元素会干扰分析测定,所以需要采用液液萃取(Rader and Grimaldi, 1961)或者离子交换(Easton and Lovering, 1963)提前进行分离。一般采用强碱性阴离子交换树脂对镍进行分离,除去铁和其它干扰元素。铁、铜、钴、镉和锌在强酸性条件下可保留在树脂柱上,而镍、铝、钛、钙、镁以及碱金属元素不保留,从而实现分离(Liberman, 1955)。分离后的镍溶液,加入饱和溴水进行氧化,再加入丁二酮肟进行显色。

分光光度计价廉物美,但是,由于采用了大量的化学试剂,程序冗长、乏味、需要训练有素的操作者,特别是比色法较低的灵敏度对于低含量元素分析已显得力不从心。因此,在日益注重环保的背景下逐渐退出了历史舞台,被其他方法所替代。

### 3.2 原子吸收光谱法

1955年,澳大利亚的沃尔什首先提出原子吸收应用于化学分析的概念,并于1960年和他的同事们设计制造出了最

简单的原子吸收光谱仪(atomic absorption spectrometer, 即 AAS), 这标志着世界上第一台原子吸收光谱仪的诞生。其原理与比色法一样, 即朗伯-比尔定律。有了原子吸收光谱仪后, 使得分析钴和镍的流程大大简化。在样品分解后, 不需要加入掩蔽剂和缓冲溶液, 也不需要进行较长时间的显色反应。甚至不需要进行液液萃取或者离子交换树脂分离, 即可对钴和镍进行分析(Nakamura *et al.*, 1992)。

在硅酸盐岩石中, 钴的最灵敏线在 240.7nm, 其原子吸收测定通常不受干扰(Langmyhr, 1977)。只有当铁的含量特别高时, 铁会引起分子吸收, 使钴的结果变高, 可以采用基体匹配的方法配制相应的标准曲线。镍的原子吸收测定相对容易, 采用 232.0nm 最灵敏谱振线, 2nm 单色器狭缝宽度, 就可以提供足够的灵敏度(Ward *et al.*, 1969)。但在碳酸盐岩中, 测定会受到溶解出的大量钙的分子吸收的干扰(Angino and Billings, 1967)。当待测样品中的钴含量非常低时, 分离富集则是非常必要的。待测元素经过分离后, 既可以与比色法联用, 也可以和原子吸收光谱法等方法进行联用。如采用液液萃取法, 可以同时分离富集钴和镍(ármannsson, 1977)。也可以采用离子交换树脂进行分离, 分离后, 钴和镍的测定不受基质效应的影响, 而该分析流程也能为准确测定钴提供普遍依据。Mazzuotelli *et al.* (1976) 建立了一种阴离子交换树脂和阳离子交换树脂相结合的分 离方式, 可以实现钴和镍等多种元素的测量。但是, 如果目标元素仅仅是钴, 这个流程稍显复杂。为此, Kuroda and Seki (1979) 发展了一种简单的单柱阳离子交换树脂分离法, 可以用于硅酸盐样品中低含量钴的准确测定。对于镍, Victor (1987) 发展了一种两柱阳离子交换树脂的分离方法, 该方法用于岩石样品中微克含量的镍的分离和原子吸收光谱测定, 获得了满意的结果。最初, 分析化学家主要采用的是批式分析, 样品处理和检测是分段进行的。后来, 随着分析需求的发展, 越来越希望实现实时分析, 为此, 在线分析提上日程。Santelli *et al.* (1989) 提出了用 1-亚硝基-2-萘酚进行沉淀, 连续预浓缩火焰原子化原子吸收光谱法测定钴的方法。传统的火焰原子吸收光谱法, 其检出限在  $n \times 10^{-6}$  这一水平, 而采用石墨炉原子吸收光谱法, 其检出限可达  $n \times 10^{-9}$ , 可用于痕量样品分析(Kryazhov *et al.*, 2014)。

### 3.3 电感耦合等离子体发射光谱

从外部向分析样品提供等离子体能量时, 待测元素(原子)被激发。当受激原子返回低能位置时, 以光量子的形式放出能量, 就得到原子发射光谱。然后用光学光谱法测量发射的光, 这种方法称为电感耦合等离子体原子发射光谱法(Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy, 缩写为 ICP-OES), 它是一种非常灵敏的样品元素识别和定量技术。与其它元素分析技术(如原子吸收光谱法)相比, 样品在等离子体中被加热到 7000 ~ 8000K, 高温使化合物解离, 有效消除了化学干扰, 其优势还包括线性动态范围宽、分析速

度快以及对基体更高的耐受力。其中, 最大的优势是多元素同时分析能力, 这是比色法和原子吸收光谱法所不能比拟的。ICP-OES 是一种相对比较的分析方法, 做分析测试之前需要利用标准溶液建立分析曲线。通常, 有两种方法, 一种是利用标准储备溶液合成, 这需要考虑不同元素间的兼容性和稳定性(Potts, 1992); 另一种是利用直接溶解的岩石参考物质, 采用这种方法建立曲线的溶液和样品溶液有更好的基体匹配性(Walsh, 1980)。由于 ICP-OES 较高的灵敏度, 用其测定岩石样品中的钴和镍比较简单, 当样品溶解并稀释到一定体积后, 即可直接上机分析。在样品消解过程中, 加入高沸点的高氯酸, 可以赶走  $\text{SiF}_4$ , 降低最终测试溶液的浓度和粘度, 降低由此引发的干扰(Uchida *et al.*, 1980)。由于较高的电离温度, 重质量元素将产生复杂的谱线, 随之也带来了干扰问题。当钴含量较低时, 最好采用 345.3nm 处的原子线, 而不是 228.6nm 处的离子线, 尽管前者的灵敏度较低, 但是后者受到的谱线干扰较为严重。基于同样的原因, 镍选择了 351.5nm 谱线。如果除了测钴和镍外, 还需要测硅和稀土的话, 采用偏硼酸锂碱熔样是一个非常好的选择。Germanique (1994) 测定了 14 个日本地质调查局的参考物质, 在波长 228.6nm 处, 采用 ICP-OES 测钴的检出限为  $0.53 \times 10^{-6}$ 。根据 Xue *et al.* (2020) 的数据, 采用偏硼酸锂碱熔样, 在波长 231.6nm 处, ICP-OES 测钴的检出限为  $15 \times 10^{-6}$ 。

### 3.4 X 射线荧光光谱

XRF 光谱分析法(XRF)是利用初级 X 射线光子或其它微观离子激发待测物质中的原子, 使之产生荧光(次级 X 射线)而进行物质成分分析和化学态研究的方法。其定量分析的依据是 Bragg 定律和 Moseley 定律。XRF 主要用于全岩样品分析, 通常分为两大类: 波长色散 X 射线荧光(WD-XRF)光谱仪和能量色散 X 射线荧光(ED-XRF)光谱仪(Ichijama *et al.*, 2013)。

WD-XRF 在经过 20 世纪 50 年代和 60 年代的发展, 逐渐商业化后, 被许多实验室采用作为岩石分析的标准仪器技术(Norrish and Hutton, 1969)。特别是在 Claisse (1957) 发展了熔片制样技术之后, XRF 熔片分析技术逐渐成为岩矿分析实验室的主流技术。XRF 与 ICP-OES 相比, 其最大的优势是仪器高度的稳定性和准确性, 其缺点是灵敏度较差。钴和镍在岩石样品中含量较低, 适合用粉末压片法进行分析(Enzweiler and Webb, 1996; Verma *et al.*, 1992)。Wang *et al.* (2004) 测定了海山磷矿中的主、次、微量元素, 包括钴和镍, 相比于前人的工作, 其将样品粉末从  $< 74\mu\text{m}$ , 进一步粉碎到  $< 40\mu\text{m}$ , 提高了分析的准确度和精密度。Li *et al.* (2023b) 进一步发展了粉末压片法, 将压片机的压力从常规的 30t, 提高到了 100t, 在此压力下, 粉末样品发生相变, 制备的样品压片更加平滑, 有利于减少矿物效应和颗粒效应的干扰, 提高准确度和精密度, 其提供的钴和镍检出限分别为  $2.7 \times 10^{-6}$  和  $2.0 \times 10^{-6}$ 。XRF 分析是一种表面分析技术, 分析

的准确度和精密密度严重依赖所制备样品的表面平整度和样品粒度。在 Claisse (1957) 发展了硼酸盐熔融制样技术之后, 迎来了 XRF 分析技术的发展和应 用高潮。熔片法将样品溶解分散到硼酸盐试剂当中, 由于熔融作用, 物相均一, 粒度影响消除, 再加之通过熔剂稀释, 基体效应下降, 因此测量精度和准确度较好。由于熔剂的稀释, 信号强度降低导致检出限变差。为了提高钴和镍的分析能力, 提高样品和熔剂的稀释比是一个可行的办法, 稀释比为 1 : 10 (Yamasaki, 2014)、1 : 5 (Mori, 2007)、1 : 1 (Nakayama *et al.*, 2007) 等。根据 Zhang *et al.* (2020) 的研究, 采用 0.6g 样品, 1 : 10 的稀释比, 镍的检出限在  $5.6 \times 10^{-6}$ 。而 Krishna *et al.* (2016) 采用 2g 样品, 1 : 5 的稀释比分析主微量元素, 镍的检出限在  $2.6 \times 10^{-6}$ 。当然, 2g 的样品消耗量无疑是非常巨大的, 对于珍稀样品, 显得过分奢侈。Xue *et al.* (2020) 则尝试利用 30mg 样品, 采用 1 : 100 的稀释比, 对珍稀样品进行全岩分析, 镍的检出限为  $27.5 \times 10^{-6}$ 。

ED-XRF 包括台式和便携式。ED-XRF 最大的优点是几乎不需要样品前处理, 适合用于野外勘察测量, 实现快速和无损的现场分析。XRF 分析是极其依赖参考物质的, 特别是基体匹配的参考物质。对 WD-XRF 来说, 参考物质非常广泛, 包括日本地质调查局、美国地质调查局、中国地球物理和地球化学勘探研究所等机构已经发展了各类全岩参考物质。WD-XRF 可以利用以上参考物质构筑分析曲线。而 ED-XRF 面临的分析对象更为广泛, 并且其分析方式以原位无损分析为主, 因此, 参考物质也成为制约 ED-XRF 发展的最大瓶颈。因此, 科研人员需要根据研究需求开发相应的参考物质, 并且需要进行大量的谱线重叠校正工作 (Rowe *et al.*, 2012)。Quiniou and Laperche (2014) 评估了采用便携式 XRF 分析红土矿中镍和铁的误差来源和样品处理方式。他们发现当样品进行适当制备 (干燥、粉碎和造粒) 时, 便携式 XRF 的分析结果可以与常规实验室的分析结果具有较高的一致性。样品的化学成分、含水量和粒径不同是现场测量的潜在误差来源。Croffie *et al.* (2020) 评估了松散粉末, 压片和加入粘结剂压片制样方法, 对台式 ED-XRF 分析土壤样品的影响。数据表明, 加入粘结剂的样片可以获得更好的回收率, 其中镍的检出限为  $1.9 \times 10^{-6}$ 。除了样品制备, 基体校正对于 ED-XRF 也是一项考验, Wang *et al.* (2022) 在此方面开展了很多工作, 他们利用便携式 ED-XRF 建立了一种基体校正方法, 通过对散射背景、康普顿峰和瑞利峰进行校正, 可快速测量不同岩石样品的目标元素含量。

除以上几种 X 射线光谱外, 还有一种全反射射线荧光光谱法 (TXRF), 它是在 X 荧光分析技术基础上发展起来的一种高灵敏度的痕量元素分析技术。其主要特征是通过反射技术去掉在通常 X 荧光分析中高能散射本底的影响, 提高了分析灵敏度, 具有检出限低、样品用量少、微细颗粒无需完全消化和多元素同时测定的优点 (Yang *et al.*, 2020)。部分研究人员采用了酸消解的前处理方式 (Barreiros *et al.*, 2001;

Maltsev *et al.*, 2020; Muia and Van Grieken, 1991)。然而, 采用酸消解将样品制备成溶液, 然后再利用 TXRF 进行检测, 和 ICP-MS 相比, 其优越性并没有发挥出来。因此, 部分分析化学家采用了将样品制备成悬浊液的前处理方式 (Cherkashina *et al.*, 2014; Stosnach, 2005; Towett *et al.*, 2013)。但是, 制备成悬浊液主要面临样品均一性和样品制备重现性的难题, 因此, 尽管 TXRF 发表了较多论文, 却没有在地质领域广泛应用。

### 3.5 电感耦合等离子体质谱

电感耦合等离子体质谱仪 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS) 是 20 世纪 80 年代发展起来的新的分析测试技术 (Houk *et al.*, 1980), 它以独特的接口技术将电感耦合等离子体 (ICP) 的高温电离特性与四级杆质量分析器 (MS) 的快速灵敏扫描的优点相结合, 形成的一种元素和同位素分析技术。相较于 ICP-OES 技术, 其具有极低的检出限、极宽的动态线性范围、谱线简单、干扰少、分析精度高、分析速度快等多种优势。因此, 自 1983 年首台商业化仪器问世, 电感耦合等离子体质谱仪迅速成为微量元素分析测试最常用的技术手段 (靳新娣和朱和平, 2000)。

ICP-MS 利用待测元素质荷比, 可以定性或定量检测待测元素或元素标的物, 因此待测元素质量数的选择非常重要。钴元素只有一个同位素, 其分析质量数为 59amu; 元素镍有 5 个同位素, 其中  $^{58}\text{Ni}$  丰度最高 (68.27%), 但容易受到  $^{58}\text{Fe}$  同质异位素的干扰, 因此综合考虑到高丰度和低干扰, 分析质量数通常设定为 60amu, 其丰度为 26.10%。目前, 元素含量的定量分析方法主要有外标法、标准加入法和同位素稀释法。外标法是微量元素分析最常用的方法, 根据不同浓度的钴、镍标准溶液的元素信号建立工作曲线, 通过待测样品钴、镍信号线性回归获得其含量。外标法的工作曲线受到样品基体的影响, 为了缓解基体影响, 通常会加入内标元素如 In、Rh、Re 等校正信号的漂移。Sun and Sun (2009) 认为在超基性岩和硫化物的元素分析中, Re 作为内标元素可以更有效降低 Fe、Mg 等基体元素的影响。标准加入法是在样品中直接加入待测元素不同含量的标准溶液并建立标准曲线的方法, 可以有效消除基体效应的影响, 但是此法必须将样品分为多个等份并加入不同量的标准元素溶液进行标准曲线绘制, 因此样品需要较多分析量和较长分析时间 (Saxberg and Kowalski, 1979)。同位素稀释法针对多同位素元素, 在样品中加入待测元素的某一富集同位素, 只需测定样品中元素的同位素比值, 通过元素的同位素比值的变化量来实现元素含量的测定, 能够有效地消除样品在前处理过程的含量损失和仪器测量中基体效应的影响 (Heumann, 1992)。钴由于只有一个同位素, 所以无法采用同位素稀释法; 镍的测量可以通过加入  $^{61}\text{Ni}$  稀释剂后测定  $^{60}\text{Ni}/^{61}\text{Ni}$  比值变化实现地质样品中镍元素含量的准确分析 (Cotta and Enzweiler, 2013)。对于普通硅酸岩样品, 稀释后的消解溶液



表3 全岩钴镍仪器分析方法的检出限

Table 3 Detection limit of cobalt and nickel instrumental analytical methods

样品	方法	方法检出限( $\times 10^{-6}$ )		参考文献
		钴	镍	
钢铁、土壤	比色法	0.01(溶液中)	—	Shipman and Lai, 1956
铜矿	比色法	—	100	褚宁等, 2012
岩石	原子吸收	0.3	—	Santelli <i>et al.</i> , 1989
土壤	石墨炉原子吸收	—	0.3	仲慧, 2017
多金属矿	等离子体光谱	4.5	4.8	韩晓军, 2012
岩石矿物	等离子体光谱	1.05	4.5	王学伟等, 2011
红土镍矿	等离子体光谱	—	—	陈潮炎和张侠, 2016
红土镍矿	等离子体光谱	1.0	0.5	王国新等, 2011
岩石	X射线光谱	—	2.6	Krishna <i>et al.</i> , 2016
土壤	X射线光谱	2.7	2.0	Li <i>et al.</i> , 2023b
岩石	X射线光谱	—	27.5	Xue <i>et al.</i> , 2020
岩石	高分辨等离子体质谱	$18.7 \times 10^{-3}$	—	靳新娣和朱和平, 2000
海洋颗粒物	高分辨等离子体质谱	$0.023 \times 10^{-3}$	$0.3 \times 10^{-3}$	Bowie <i>et al.</i> , 2010
铁陨石	等离子体质谱	$0.007 \times 10^{-3}$	$0.039 \times 10^{-3}$	Duan and Regelous, 2014
硫化物	高分辨等离子体质谱	$0.007 \times 10^{-3}$	$0.035 \times 10^{-3}$	Li <i>et al.</i> , 2016

注:—表示文中未给出相关数据

可以直接上机分析获得钴和镍含量(靳新娣和朱和平, 2000);对于超基性岩样品,尤其是镍含量高达  $1000n \times 10^{-6}$ , 可以进一步加大样品消解溶液的稀释倍数,然后上机分析;对于沉积型磁铁矿和黄铁矿样品,样品消解后大量铁存在与消解溶液中,由于大量基体元素的干扰容易导致待测元素含量偏低。为了获得此类样品中准确的钴和镍含量, Li *et al.* (2016)采用固相萃取法利用 TRU 树脂将基体铁与其它过渡族元素分离; Liu *et al.* (2020)利用泡塑在盐酸介质中对铁的强大吸附能力也实现了此类样品中钴和镍的准确分析。对于超低含量钴、镍样品,钴、镍的分析容易受到无法忽略的同质异位素的干扰,如  $^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}$  和  $^{23}\text{Na}^{36}\text{Ar}$  对  $^{59}\text{Co}$  的干扰及  $^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}$  对  $^{60}\text{Ni}$  的干扰,因此, Bowie *et al.* (2010)利用高分辨等离子体质谱(Element 1, Thermofisher)采用中分辨(分辨率即  $m/\Delta m = 3000$ )测定海洋颗粒物中的  $^{59}\text{Co}$  和  $^{60}\text{Ni}$ ,可以有效消除干扰,降低钴、镍的检出限低至 pg,实现了超低含量钴、镍的准确分析。

比色法、原子吸收光谱法、等离子体光谱法、X射线荧光光谱法和等离子体质谱法这五种常见仪器对全岩钴镍分析的方法检出限总结在表3中。

由上文可知,地质样品全岩钴、镍的分析方法很多。而对于一个未知的地质样品,如何着手对其全岩钴、镍含量进行快速准确的分析,对于非分析化学出身的地质人员可能面临选择上的困惑。因此,本文给出一个简单的方法选择流程图(图3),希望能给相关工作人员一点帮助。

首先需要判断样品的基本特征,如果是硅酸岩样品,可以优先选择 XRF 熔片法。但是 XRF 的缺点是灵敏度较差,除了基性岩和超基性岩外,其它类型的岩石,如花岗岩中的钴含量偏低,可能达不到分析的定量限,就必须采用酸溶液的方式进行样品分解,再利用 ICP-MS 进行分析。如果是矿

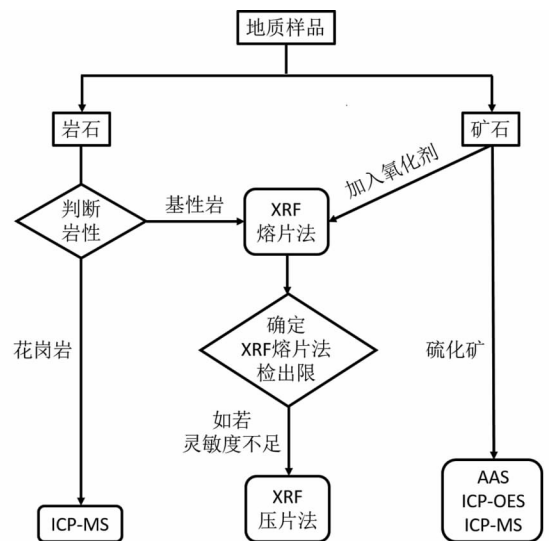


图3 全岩钴、镍含量分析简易流程图

Fig. 3 Simple flow chart for analysis of cobalt and nickel content in bulk rock

石样品,由于样品中存在金属相,在高温熔融制样的过程中,它们会和铂形成合金,损害 XRF 前处理用到的铂金坩埚和模具。这时,可以选择加入硝酸铵氧化剂,将样品转化为氧化态,再进行 XRF 熔片分析。对于硫化物样品,硫具有还原性,它会毒化铂金器皿,这时可以直接采用酸溶液的前处理方式,将样品转化为溶液状态,用 AAS、ICP-OES 或者 ICP-MS 进行分析。对于特别难分解的样品,如铬铁矿,需要用到碱熔液的前处理方式。但是,碱熔的操作难度非常大,非专业人士不能胜任。因此,非特殊样品,不推荐采用碱熔液的处理方式。XRF 分析除了熔片法之外,还有压片法。但是,压片



表4 部分国内外铜镍矿参考物质

Table 4 Some domestic and foreign copper-nickel ore reference material

编号	类型	钴 镍	
		质量分数 ( $\times 10^{-6}$ )	质量分数 ( $\times 10^{-2}$ )
GBW07145	镍矿石	49	0.11
GBW07146	镍矿石	104	0.33
GBW07147	镍矿石	262	1.02
GBW07148	镍精矿	1300	5.93
GBW07149	镍精矿	2000	9.01
GBW07233	铜矿石	76	9.6
GBW07234	铜矿石	16.9	5.6
GBW07296	多金属结核	1700	1.55
GBW(E)070108	镍矿石	420	5.71
GBW(E)070109	镍矿石	420	1.17
GBW(E)070110	镍矿石	140	0.892
GBW(E)070111	镍矿石	430	1.7
GBW(E)070112	镍矿石	650	1.86
GBW(E)070113	镍矿石	600	1.97
GBW(E)070114	镍矿石	550	2.18
GBW(E)070115	镍矿石	410	3.98
GBW(E)070116	镍矿石	330	1.3
OREAS 74b	科马提岩型硫化镍	490	3.38
OREAS 78	钴镍硫化矿	23.74*	25.79
OREAS 85	镍铜钴岩浆矿石	178	0.344
OREAS 184	红土镍矿	903	1.02
SU-1b	镍铜钴矿石	672	1.953
UM-2	超镁铁质岩型铜镍矿	120	0.29

注: \*表示含量单位为 $10^{-2}$ ; GBW系列来自于中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所; OREAS系列来自于澳大利亚 OREAS 公司; SU-1b 和 UM-2 来自于加拿大矿物和能源技术中心

法面临许多难题, 主要是样品的矿物效应和颗粒效应。由于 XRF 是一种相对比较的分析方法, 如果想要获得准确的结果, 就必须发展一系列和待测样品具有相似组成的样品作为参考物质。而发展参考物质, 非常耗时费力, 需要多家实验室, 多种方法联合定值, 成本非常高昂。目前, 国内外已经发展了较多钴镍矿参考物质, 本文列出部分常用的参考物质, 以方便读者查阅和参考(表4)。

## 4 矿物原位镍、钴含量分析方法

### 4.1 制靶

依据研究对象的不同和样品种类的差异, 可分为光薄片、岩石块及单矿物三种。光薄片主要由载玻片、岩石片、盖玻片三部分组成, 并由树胶胶结在一起。制作光薄片主要分为以下几步: 切片、真空吸附浸渍、磨削、载片、切除、研磨和抛光。首先把准备好的岩石标本按需要的方位用切片机切成薄片, 如果岩石足够坚硬致密, 可切成长宽均 $3 \sim 5$ cm 的岩石切片。接着用低粘度环氧树脂填补毛细孔以彻底清洁并

真空吸附浸渍, 从而支撑样品材料。打磨样品后进行抛光, 使磨光面非常光滑完整, 再用清水冲洗, 并把烘箱温度调至 $47^{\circ}\text{C}$ 烘烤 12h。将光面用树胶粘贴在载玻片上, 固结后切割样品, 降低样品厚度, 减少研磨时间。继续对样片的另一面进行研磨, 将玻璃片磨制成半透明。最后将已磨制平整、光滑、半透明的试片放到玻璃板上, 用指肚在 800 号金刚砂上摩擦至 $0.03\text{mm}$ 厚左右, 再清洗干净、烘干。在盖玻片上放少量树胶, 加热后盖在薄片上, 注意要把里面的气泡全部赶出, 并放在干燥箱中烘干。为避免测试过程中打穿, 制备薄片时厚度应 $> 30\mu\text{m}$ , 一般探针片为 $50\mu\text{m}$ , 激光片为 $70 \sim 100\mu\text{m}$ 。岩石块制备相对简单, 首先把准备好的岩石标本按需要的方位用切片机切成薄片, 然后对观测面进行抛光即可。单矿物分析前需要先制备样品靶。制备样品靶时, 先使用环氧树脂灌注粘贴在双面胶上的单矿物颗粒, 固化后再进行抛光(王静等, 2020)。通用靶直径为 1 英寸(2.54cm), 厚度 $5\text{mm}$ , 每个靶放置未知样品 $4 \sim 8$ 个左右, 每个未知样品不少于 20 颗粒。

### 4.2 电子探针

电子探针全称为电子探针显微分析仪(Electron Probe Micro-analyzer, EPMA), 主要用于研究物质表面的元素组成及分布。它利用聚焦高能电子束轰击固体样品表面的微小范围(微米级), 激发样品组成元素的特征 X 射线, 通过测定 X 射线的强度并与标准样品进行对比, 从而确定样品的化学成分。从 Casting 奠定电子探针分析技术的仪器、原理、实验和定量计算的基础以来, 电子探针作为一种原位微束技术在 20 世纪 50 至 60 年代蓬勃发展, 70 年代中期已发展成为了一项较为成熟的分析测量技术, 并在此后的 30 余年间得到了广泛应用(Jercinovic *et al.*, 2011; Jia *et al.*, 2022; 李小犁, 2021; 张迪等, 2019)。

钴、镍常以高浓度富集或微量赋存于硫化物中, 也可呈微量元素存在于硅酸盐矿物中。目前矿物中钴、镍元素的原位分析方法主要包括电子探针(EPMA)和激光剥蚀等离子体质谱(LA-ICP-MS)。电子探针是分析固体物质表面元素组成和分布的常用手段, 具有高空间分辨率、无损、便捷等优势。然而, 电子探针通常以测试矿物主元素为主, 对微量元素( $< 0.1\%$ )测试存在以下局限: (1) 当元素含量为 $100\text{n} \times 10^{-6}$ 级别甚至更低时, 测试数据的准确度和精确度有待提高; (2) 由于缺乏匹配的微量元素监控标样, 无法评估测试数据的准确度和精确度; (3) 分析时间延长导致分析效率降低, 二者无法兼顾。前人在测试硫化物/硅酸盐中钴、镍元素时, 常规测试条件如下: 加速电压 $15 \sim 20\text{kV}$ , 束流 $20 \sim 30\text{nA}$ , 束斑 $1\mu\text{m}$ , 以 $(\text{Ni}, \text{Fe})_2\text{S}_3$ 或者 $\text{NiO}$ 作为镍的标样, 以 $\text{CoAs}_3$ 、 $\text{CoO}$ 或者金属钴作为钴的标样, 目前, 尚无低含量钴、镍监控标样。该方法具有谱峰易重叠、精度差、检出限高等缺点(Ratié *et al.*, 2015; White *et al.*, 2014; Zhao *et al.*, 2018)。

随着新兴衍射晶体和高计数率波谱仪的使用、电子光学

系统稳定性的提高以及分析校正软件的开发等,电子探针微量元素分析技术发展迅速。Zack *et al.* (2002) 在 30kV、80nA 条件下测试金红石中 12 个元素,成功将微量元素的检出限将至  $20 \times 10^{-6} \sim 80 \times 10^{-6}$  ( $1\sigma$ )。Müller *et al.* (2003) 在 20kV、200nA 测试条件下分析石英中钠、铝、钾、铁和钛五种元素的含量,并获得  $10 \times 10^{-6} \sim 60 \times 10^{-6}$  的检出限 ( $1\sigma$ )。对于硅酸盐中钴、镍元素, Sobolev *et al.* (2007) 在 20kV、200nA 条件下,将橄榄石钴、镍元素的检出限将至  $6 \times 10^{-6} \sim 15 \times 10^{-6}$  ( $1\sigma$ )。Jia *et al.* (2021, 2022) 研发了斜方辉石和尖晶石微量元素标样,并建立了相关微量元素的分析方法,将斜方辉石和尖晶石钴、镍检出限降至  $7 \times 10^{-6} \sim 18 \times 10^{-6}$  ( $1\sigma$ )。基于斜方辉石和尖晶石微量元素标样的开发,电子探针分析相应矿物钴、镍元素的准确度达到了 10% ( $1\sigma$ ) 以内。Li *et al.* (2023a) 开发了用于原位微量元素分析的单斜辉石标样。然而,目前仍缺乏硫化物钴、镍的微量元素标样,标样的开发是未来电子探针微量元素测试发展的重中之重 (Jia *et al.*, 2021, 2022)。

#### 4.3 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱

激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱 (LA-ICP-MS) 是 20 世纪 80 年代后期以来发展最快的新型原位微区分析技术 (Gray, 1985)。它将激光剥蚀进样系统与 ICP-MS 分析检测系统联用,突破了常规溶液进样的局限,消除了溶液进样带来的一些多原子离子干扰问题,提高了进样效率。其原理是将激光微束聚焦于样品表面使之熔蚀气化,由载气将剥蚀微粒带到等离子体中离子化,经质谱系统按质荷比分离,最后由检测器测定不同质荷比的离子 (Sylvester, 2001)。

LA-ICP-MS 具有原位、实时、快速的分析优势及灵敏度高、检出限低 ( $10^{-9}$ )、空间分辨率高 ( $5 \sim 10\mu\text{m}$ ) (Günther and Hattendorf, 2005)、多元素同时测定及可提供同位素比值信息等特点,被广泛用于分析固体样品中的主、微量元素 (Flem *et al.*, 2002; Norman *et al.*, 1996),尤其在稀土元素 (Jarvis and Williams, 1993)、铂族元素 (Jarvis *et al.*, 1995) 及同位素分析中具有非常大的优势。与电子探针相比,其检出限低了 5~7 个数量级,更适合微量元素的分析。相比于离子探针,LA-ICP-MS 样品制备简单、分析速度快、成本低。然而,在 LA-ICP-MS 原位微区分析过程中由于硫化物的激光剥蚀特性与硅酸盐及氧化物不同,分析校准用的标准物质又极少,严重阻碍了这一技术在硫化物矿物微区分析中的应用。部分学者通过对激光器的能量密度、剥蚀频率、氦气流速以及质谱仪的 RF 功率、采样深度、载气 (氦气) 流速等主要工作参数进行优化,采用激光能量密度和剥蚀频率组合来讨论元素分馏效应,通过 ICP-MS 工作参数的调谐及氦气和氮气的匹配来提高分析信号的灵敏度及稳定性 (Eggins *et al.*, 1998),使钴、镍相对标准偏差 < 10% (魏均启等, 2019)。元素含量分析一般采用低分辨模式 ( $m/\Delta m = 300$ )。激光剥蚀束斑大小一般为  $30 \sim 120\mu\text{m}$ ,能量密度为  $3 \sim 10\text{J}/\text{cm}^2$ ,剥蚀

频率为 4~8Hz,可根据待测样品的不同设置相应的测试参数。通过剥蚀 NIST SRM 612 优化质谱仪参数使得 U/Th 比值变化范围在 0.95~1.05 之间,氧化物 (ThO/Th) 产率低于 0.5%,而铀、钍达到最高灵敏度。测试样品时,每 8~10 个点需插入一组标准物质,以对分析结果进行仪器质量分馏校正。通常利用 NIST SRM 610、USGS GSD-1G、MPI-DING StHs6/80-G 或 MASS-1 作为外标,硅、铝、钙、铁或硫作为内标进行校正,使用 GLITTER (Griffin *et al.*, 2008)、ICPMSDataCal (Liu *et al.*, 2008) 或 Iolite (Paton *et al.*, 2011) 软件进行元素含量计算。

## 5 镍同位素分析

多接收电感耦合等离子体质谱 (MC-ICP-MS) 是一种对液体和固体样本进行高精度同位素分析的技术,自 1992 年引入市场以来,其发展迅速应用广泛。MC-ICP-MS 通过将 ICP 源的良好特性与微控制器阵列可达到的精度相结合,简化了通常使用热电离质谱 (TIMS) 进行的测量 (Douthitt, 2008)。MC-ICP-MS 是同位素地球化学和宇宙化学的基本分析技术,结合了电感耦合等离子体源卓越的电离优势和扇形磁场多接收质谱仪的精确测量性能,可用于地球科学、环境生物学、生物化学、生态学和考古学等领域。

镍有 5 个稳定同位素, $^{58}\text{Ni}$ 、 $^{60}\text{Ni}$ 、 $^{61}\text{Ni}$ 、 $^{62}\text{Ni}$ 、 $^{64}\text{Ni}$ ,丰度分别为 68.0769%、26.2231%、1.1399%、3.6345% 和 0.9256% (Gramlich *et al.*, 1989)。与其它稳定同位素体系类似,镍同位素以  $\delta^n\text{Ni}$  表示, $\delta^n\text{Ni}$  为样品  $^n\text{Ni}/^{58}\text{Ni}$  比值 (其中 n 为 60、61、62) 相对于纯镍标准物质 (NIST-SRM 986) 的同位素比值偏差 (公式 1),常用  $\delta^{60}\text{Ni}$  表示其比值,单位为 ‰。镍同位素测试可使用多接收电感耦合等离子体质谱仪 (MC-ICP-MS)。由于质谱仪测试受到基质效应、多原子离子和带双电荷离子等因素干扰,镍元素从地质样品中的分离提纯尤为重要,是制约地质样品镍同位素分析的主要因素 (Gall *et al.*, 2012)。

$$\delta^n\text{Ni} = \left[ \left( \frac{^n\text{Ni}/^{58}\text{Ni}}{\text{sample}} \right) / \left( \frac{^n\text{Ni}/^{58}\text{Ni}}{\text{SRM986}} \right) - 1 \right] \times 1000 \quad (1)$$

相对铁、镁等元素,镍的含量较低,加之镍的化学性质与钠、镁、钙等主量元素相似,因此,将镍从硅酸盐中分离较为困难 (Gall *et al.*, 2012)。早期镍元素提取、纯化要使用昂贵的特效树脂,需要有机试剂,且还要调节样品 pH 值至中性。受这些因素限制,镍同位素在地球科学中的应用相对于铜、锌、铁等同位素体系进展较慢 (Beunon *et al.*, 2020)。Gall *et al.* (2012) 率先对地球样品开展了镍同位素研究,建立了“三柱法”提取硅酸盐中的镍,并在样品中加入双稀释剂监测过柱和仪器测试过程可能产生的镍同位素分馏。“三柱法”方法需要使用氨水、丁二酮肟 (DMG)、柠檬酸铵、氢氧化钠等多种试剂,流程较为复杂,镍回收率在 85%~95% 之间。Wu *et al.* (2019) 将前处理改进为“四步五柱”,该方法先后使用 AG50W-X8 阳离子和 AG1-X8 阴离子交换树脂,处理后可除去样品中绝大部分基质元素且镍损失小于 8%。该方法

要求样中镍含量为  $600 \times 10^{-9} \sim 800 \times 10^{-9}$ , 比以往所需样品量有所降低, 并且不需要使用 DMG, 而以往镍提取过程主要利用  $\text{Ni}^{2+}$  和 DMG 之间的强络合 (Wu *et al.*, 2019)。Beunon *et al.* (2020) 创新了“两步法”分离技术, 只需两步过柱 AG1-X8 (200 ~ 400 目) 即可从硅酸盐中提取镍。该方法利用阴离子交换树脂在盐酸和乙酸介质中对不同元素的选择性吸附作用, 第一步先从溶液中提取镍和少量其它元素, 第二步去除提取含镍溶液中的杂质。该方法也不需要其它化学试剂和有机物, 更不需要调整溶液 pH 值, 镍的回收率可达到 96% 以上, 流程空白可以控制在  $0.25 \times 10^{-9}$  以内, 可以直接采用样品-标样间插法测量。

镍同位素在地球科学中的应用具有悠久的历史。早期主要应用于铁陨石的研究 (Auerbach, 1967; Shukolyukov and Lugmair, 1993)。由于  $^{60}\text{Fe}$  到  $^{60}\text{Ni}$  较短的半衰期 (约 1.49 Ma) (Kutschera *et al.*, 1984), 镍同位素的非质量平衡分馏可用于追踪太阳系的演化。2000 年以后, 镍同位素的质量分馏过程成为研究生物地球化学过程、环境科学、全球大氧化事件的有力手段 (Archer *et al.*, 2020; Ratié *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2019)。2015 年至今的研究基本厘定了地球主要圈层岩石的镍同位素组成 (图 4) (Gall *et al.*, 2017; Klaver *et al.*, 2020; Saunders *et al.*, 2020)。在镁铁-超镁铁岩相关的镍钴矿床中, 西澳科马提岩、加拿大肖德贝里和美国 Eagle 和 Tamarack 等矿床研究表明镍同位素在不同岩石和矿物存在较大的分馏, 镍的轻同位素倾向于在硫化物中富集 (Gall, 2011; Smith *et al.*, 2022)。Ratié *et al.* (2015) 对巴西 Barro Alto 超基性岩风化剖面开展了镍同位素研究, 发现从超镁铁岩 → 赋矿红土带 → 粘土层的  $\delta^{60}\text{Ni}$  值从 0.28‰ 逐渐变为 -0.29‰, 认为红土中含镍矿物的生成伴随重镍同位素亏损。上述研究表明镍同位素是示踪岩浆铜镍矿床成矿过程和评价风化程度与红土型镍矿潜力的重要手段。尽管镍同位素分析技术的发展方兴未艾, 但在成矿过程的分馏机制与控制因素还有待进一步研究。

## 6 总结和展望

钴和镍是我国紧缺的战略性矿产资源, 广泛应用于飞机发动机、燃气轮机、锂离子电池等领域。为了加快我国钴、镍矿床的地质勘探及开发利用, 满足经济建设需求, 为更好查明钴、镍的赋存状态、分布规律, 进而揭示成矿机制, 进行矿产资源评估, 有必要建立和完善钴、镍的分析技术。近几十年来, 国内外分析工作者在地质样品钴、镍分析的样品前处理和仪器分析方面取得了一系列进展。

在样品前处理方面, 酸溶和碱熔法依然是主流的前处理技术。酸溶法的优点是酸易纯化, 本底低, 适合微量元素分析。碱熔法的优点是, 碱的分解能力更强, 熔融温度更高, 有利于地质样品的完全分解, 但是本底较高。采用酸溶法, 主要利用氢氟酸、盐酸、硝酸、硫酸、高氯酸等无机酸及其组合。

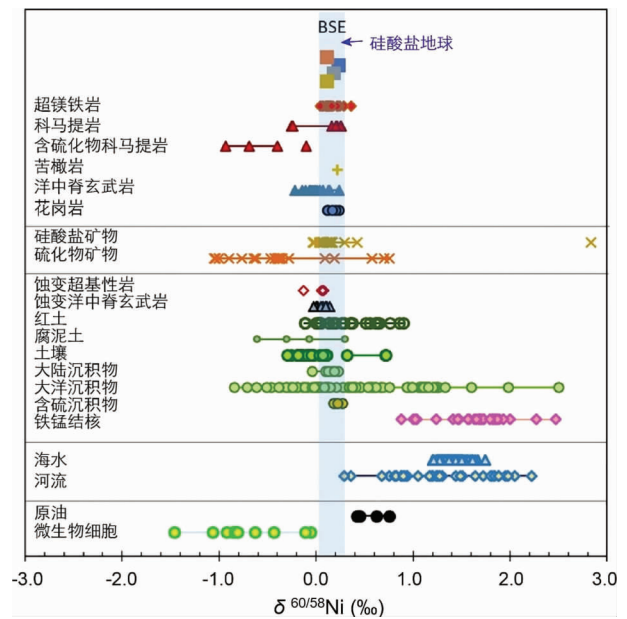


图 4 已报道的地球上部分样品的镍同位素组成 (据 Saunders *et al.*, 2020)

Fig. 4 Reported Ni isotopic ratios of samples from the earth (after Saunders *et al.*, 2020)

高压密闭酸溶法, 在高温高压条件下更有利于难溶组分的分解, 同时降低酸用量可有效降低污染, 避免挥发元素的损失。后续发展起来的微波消解技术, 可使容器内压力增加, 反应温度提高, 提高反应速率, 缩短样品制备时间, 越来越受到欢迎。碱熔法主要采用硼酸盐、碱金属碳酸盐、碱金属氧化物和氢氧化物及其组合进行样品分解。主要反应容器是银坩埚、金坩埚和铂坩埚。其中, 利用硼酸锂盐加铂坩埚的制样组合, 目前最为普及。

仪器分析方法需和样品前处理手段相对应, 钴、镍的元素分析方法包括比色法、原子吸收光谱法、等离子体光谱法、X 射线荧光光谱法、等离子体质谱法等。整体发展经历了从单元素分析到多元素同时分析的过程。比色法由于灵敏度不高, 操作繁琐, 已经逐渐被淘汰。等离子体光谱法和等离子体质谱法相比于原子吸收光谱法, 具有多元素同时分析和线性范围宽的优势。X 射线荧光光谱法相比于等离子体光谱法和等离子体质谱法灵敏度差, 但是具有样品前处理简单的优势。当样品中钴、镍含量较高时, 采用压片法和熔片法极大地简化了前处理流程, 提高了效率。样品前处理和仪器分析技术是紧密结合的, 相比于原子吸收光谱法、等离子体光/质谱法采用的湿法溶样分析, X 射线荧光光谱法的固体样片制样更为简单快速。但是, 后者需要大量的参考物质构建分析曲线, 并且要求待分析样品和参考物质尽量要基体匹配, 因此以应用需求为导向, 发展能覆盖对应样品含量的钴、镍样品的参考物质是未来发展的重点。

相对全岩钴、镍分析, 矿物微区局部的钴、镍信息能够提

供更为精细的信息变化,电子探针和激光剥蚀电感耦合等离子体质谱是实现微米尺度高空间分辨率分析的重要手段。由于钴、镍经常在硫化物中富集,但是硫化物的剥蚀特性与硅酸盐、氧化物不同,受到的干扰也较严重,尤其是极度缺乏硫化物标准物质,严重阻碍了 LA-ICP-MS 在硫化物矿物中的广泛应用。因此,开发硫化物原位微量元素分析标样是未来的工作之重。

镍同位素已经逐渐应用到钴镍矿床研究中,近年有望通过典型矿床剖析明确多种成矿过程中镍同位素的行为与分馏机制,如岩浆、热液蚀变、风化淋滤等。钴镍矿床中镍同位素的深入研究,尤其是镍与其它同位素体系的联合,将为成矿理论的深化与创新提供支撑。在此过程中,镍元素的分离技术创新和新测试方法的建立将简化分析流程并有望提高分析精度,碰撞反应池技术在镍同位素测试方面也有望取得新进展。

**致谢** 感谢四位评审人对本文进行了大量的修改,以及提出的建设性意见和建议。

## References

Angino EE and Billings GK. 1967. Atomic Absorption Spectrometry in Geology. Amsterdam; Elsevier, 441–154

Archer C, Vance D, Milne A and Lohan MC. 2020. The oceanic biogeochemistry of nickel and its isotopes; New data from the South Atlantic and the Southern Ocean biogeochemical divide. *Earth and Planetary Science Letters*, 535: 116118

Ármannsson H. 1977. The use of dithizone extraction and atomic absorption spectrometry for the determination of cadmium, zinc, copper, nickel and cobalt in rocks and sediments. *Analytica Chimica Acta*, 88(1): 89–95

Auerbach N. 1967. Nuclear structure of the nickel isotopes. *Physical Review*, 163(4): 1203–1218

Balaram V and Rao TG. 2003. Rapid determination of REEs and other trace elements in geological samples by microwave acid digestion and ICP-MS. *Atomic Spectroscopy*, 24(6): 206–212

Barreiros MA, Pinheiro T, Araújo MF, Costa MM, Palha M and da Silva RC. 2001. Quality assurance of X-ray spectrometry for chemical analysis. *Spectrochimica Acta Part B; Atomic Spectroscopy*, 56(11): 2095–2106

Bennett H and Oliver GJ. 1971. Loss of cobalt and iron from lithium tetraborate fusions in graphite crucibles. *Analyst*, 96(1143): 427–431

Bennett H and Oliver GJ. 1976. Development of fluxes for the analysis of ceramic materials by X-ray fluorescence spectrometry. *Analyst*, 101(1207): 803–807

Bernas B. 1968. New method for decomposition and comprehensive analysis of silicates by atomic absorption spectrometry. *Analytical Chemistry*, 40(11): 1682–1686

Beunon H, Cheronozhkin SM, Mattielli N, Goderis S, Doucet LS, Debaille V and Vanhaecke F. 2020. Innovative two-step isolation of Ni prior to stable isotope ratio measurements by MC-ICP-MS: Application to igneous geological reference materials. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35(10): 2213–2223

Bowie AR, Townsend AT, Lannuzel D, Remenyi TA and van der Merwe P. 2010. Modern sampling and analytical methods for the determination of trace elements in marine particulate material using magnetic sector inductively coupled plasma-mass spectrometry.

*Analytica Chimica Acta*, 676(1–2): 15–27

Braley SA and Hobart FB. 1921. A new method for the detection and estimation of cobalt. *Journal of the American Chemical Society*, 43(3): 482–484

Burman JO, Ponter C and Bostrom K. 1978. Metaborate digestion procedure for inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. *Analytical Chemistry*, 50(4): 679–680

Cantillo AY, Sinex SA and Helz GR. 1984. Elemental analysis of estuarine sediments by lithium metaborate fusion and direct current plasma emission spectrometry. *Analytical Chemistry*, 56(1): 33–37

Carmichael I and McDonald A. 1961. The colorimetric and polarographic determination of some trace elements in the standard rocks G-1 and W-1. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 22(2–4): 87–93

Carr MH and Turekian KK. 1961. The geochemistry of cobalt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 23(1–2): 9–60

Chen CY and Zhang X. 2016. Determination of calcium, magnesium, iron, cobalt and nickel in laterite nickel ore. *China Resources Comprehensive Utilization*, 34(10): 29–30 (in Chinese)

Cherkashina TY, Panteeva SV and Pashkova GV. 2014. Applicability of direct total reflection X-ray fluorescence spectrometry for multielement analysis of geological and environmental objects. *Spectrochimica Acta Part B; Atomic Spectroscopy*, 99: 59–66

Chilton JM. 1953. Simultaneous colorimetric determination of copper, cobalt, and nickel as diethyldithiocarbamates. *Analytical Chemistry*, 25(8): 1274–1275

Chu N, Jiang XG, Li WG and Wang YJ. 2012. Determination of Ni in nickel laterite ores by ammonium persulfate-dimethylglyoxime spectrophotometry. *Rock and Mineral Analysis*, 31(3): 479–483 (in Chinese with English abstract)

Claisse F. 1957. Accurate X-ray fluorescence analysis without internal standards. *Norelco Reporter No. III*: 3–19, 95–106

Cotta AJB and Enzweiler J. 2013. Determination of Cr, Cu, Ni, Sn, Sr and Zn mass fractions in geochemical reference materials by isotope dilution ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 37(1): 35–50

Cremer M and Schlocker J. 1976. Lithium borate decomposition of rocks, minerals, and ores. *American Mineralogist*, 61(3–4): 318–321

Cresser MS and Hargitt R. 1976. A double-fusion method for the total element analysis of soils and rocks containing chromite. *Analytica Chimica Acta*, 82(1): 203–205

Crock JG, Lichte FE and Wildeman TR. 1984. The group separation of the rare-earth elements and yttrium from geologic materials by cation-exchange chromatography. *Chemical Geology*, 45(1–2): 149–163

Croffie MET, Williams PN, Fenton O, Fenelon A, Metzger K and Daly K. 2020. Optimising sample preparation and calibrations in EDXRF for quantitative soil analysis. *Agronomy*, 10(9): 1309

DeGray RJ and Rittershausen EP. 1942. Colorimetric determination of cobalt. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, 14(11): 858–859

Dodson EM. 1962. Analysis of ruby and sapphire maser crystals. *Analytical Chemistry*, 34(8): 966–971

Douthitt CB. 2008. The evolution and applications of multicollector ICPMS (MC-ICPMS). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 390(2): 437–440

Duan XX and Regelous M. 2014. Rapid determination of 26 elements in iron meteorites using matrix removal and membrane desolvating quadrupole ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29(12): 2379–2387

Easton AJ and Lovering JF. 1963. The analysis of chondritic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 27(7): 753–767

Eggins SM, Kinsley LPJ and Shelley JMG. 1998. Deposition and element fractionation processes during atmospheric pressure laser sampling for analysis by ICP-MS. *Applied Surface Science*, 127–129: 278–286

Eldawy MA, Tawfik AS and Elshabouri SR. 1976. Rapid and sensitive colorimetric determination of cobalt (II). *Journal of Pharmaceutical*

- Sciences, 65(5): 664–666
- Enzweiler J and Webb PC. 1996. Determination of trace elements in silicate rocks by X-ray fluorescence spectrometry on 1 : 5 glass discs: Comparison of accuracy and precision with pressed powder pellet analysis. *Chemical Geology*, 130(3–4): 195–202
- Flem B, Larsen RB, Grimstedt A and Mansfeld J. 2002. In situ analysis of trace elements in quartz by using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Chemical Geology*, 182(2–4): 237–247
- Gall L. 2011. Development and application of nickel stable isotopes as a new geochemical tracer. Ph. D. Dissertation. Oxford: Oxford University, 1–245
- Gall L, Williams H, Siebert C and Halliday A. 2012. Determination of mass-dependent variations in nickel isotope compositions using double spiking and MC-ICPMS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27(1): 137–145
- Gall L, Williams HM, Halliday AN and Kerr AC. 2017. Nickel isotopic composition of the mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 199: 196–209
- Germanique JC. 1994. Major, trace and rare-earth elements in fourteen GSJ reference samples; Determination by X-ray fluorescence spectrometry and inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Geostandards Newsletter*, 18(1): 91–100
- Gramlich JW, Machlan LA, Barnes IL and Paulsen PJ. 1989. Absolute isotopic abundance ratios and atomic weight of a reference sample of nickel. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 94(6): 347–356
- Gray AL. 1985. Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry. *Analyst*, 110(5): 551–556
- Griffin WL, Powell WJ, Pearson NJ and O'Reilly SY. 2008. GLITTER: Data reduction software for laser ablation ICP-MS. In: Sylvester P (ed.). *Laser Ablation-ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues*. Mineralogical Association of Canada, 308–311
- Günther D and Hattendorf B. 2005. Solid sample analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 24(3): 255–265
- Han XJ. 2012. Study on the determination of seven kinds of elements in polymetallic ore samples with ICP. *China Non-metallic Minerals Industry*, (6): 31–32, 36 (in Chinese with English abstract)
- Hazen RM, Hystad G, Golden JJ, Hummer DR, Liu C, Downs RT, Morrison SM, Ralph J and Grew ES. 2017. Cobalt mineral ecology. *American Mineralogist*, 102(1): 108–116
- Heumann KG. 1992. Isotope dilution mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 118–119: 575–592
- Houk RS, Fassel VA, Flesch GD, Svec HJ, Gray AL and Taylor CE. 1980. Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements. *Analytical Chemistry*, 52(14): 2283–2289
- Ichiyama Y, Morishita T, Tamura A and Arai S. 2013. Petrology of peridotite xenolith-bearing basaltic to andesitic lavas from the Shiribeshi Seamount, off northwestern Hokkaido, the Sea of Japan. *Journal of Asian Earth Sciences*, 76: 48–58
- Ingamells CO. 1970. Lithium metaborate flux in silicate analysis. *Analitica Chimica Acta*, 52(2): 323–334
- Jacobsen E and Selmer-Olsen AR. 1961. Spectrophotometric determination of cobalt with 1, 2-diaminocyclohexanetetraacetic acid. *Analytica Chimica Acta*, 25(5): 476–481
- Jarvis KE. 1990. A critical evaluation of two sample preparation techniques for low-level determination of some geologically incompatible elements by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Chemical Geology*, 83(1–2): 89–103
- Jarvis KE and Williams JG. 1993. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS): A rapid technique for the direct, quantitative determination of major, trace and rare-earth elements in geological samples. *Chemical Geology*, 106(3–4): 251–262
- Jarvis KE, Williams JG, Parry SJ and Bertalan E. 1995. Quantitative determination of the platinum-group elements and gold using NiS fire assay with laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Chemical Geology*, 124(1–2): 37–46
- Jeffery PG. 1957. Notes. Decomposition of oxide minerals by fusion with borax. *Analyst*, 82(970): 66–67
- Jeffery PG. 1975. *Chemical Methods of Rock Analysis*. 2<sup>nd</sup> Edition. Oxford: Pergamon Press, 215–347
- Jercinovic MJ, Williams ML, Allaz J and Donovan JJ. 2011. Addressing accurate trace element analysis at high spatial resolution in EPMA. *Microscopy and Microanalysis*, 17(Suppl. 2): 576–577
- Jia LH, Mao Q, Su B, Wu ST, Huang LL, Yuan JY, Zhang D and Chen Y. 2021. MK-1 orthopyroxene: A new potential reference material for in-situ microanalysis. *Minerals*, 11(12): 1321
- Jia LH, Chen Y, Mao Q, Zhang D, Yuan JY, Li XG, Wu ST and Zhang DP. 2022. Simultaneous in-situ determination of major, trace elements and Fe<sup>3+</sup>/Σ Fe in spinel using EPMA. *Atomic Spectroscopy*, 43(1): 42–52
- Jin XD and Zhu HP. 2000. Determination of 43 trace elements in rock samples by double focusing high resolution inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 28(5): 563–567 (in Chinese with English abstract)
- Johnson WM and Maxwell JA. 1981. *Rock and Mineral Analysis*. 2<sup>nd</sup> Edition. New York: John Wiley & Sons, Inc., 95–108
- Jones EG. 1918. A method for the colorimetric estimation of cobalt. *Analyst*, 43(510): 317–319
- Klaver M, Ionov DA, Takazawa E and Elliott T. 2020. The non-chondritic Ni isotope composition of Earth's mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 268: 405–421
- Krishna AK, Khanna TC and Mohan KR. 2016. Rapid quantitative determination of major and trace elements in silicate rocks and soils employing fused glass discs using wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 122: 165–171
- Kryazhov A, Panova S, Kolpakova N and Pshenichkin A. 2014. Determination of Au, Pb, Ni and Co in mineral raw materials by atomic absorption spectroscopy with graphite furnace. *Procedia Chemistry*, 10: 437–440
- Kuroda R and Seki T. 1979. Accurate determination of cobalt in silicate rocks by a combined cation-exchange separation; Atomic absorption spectrophotometry. *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie*, 296(2): 146–148
- Kutschera W, Billquist PJ, Frekers D, Henning W, Jensen KJ, Xiuzeng M, Pardo R, Paul M, Rehm KE, Smither RK, Yntema JL and Mausner LF. 1984. Half-life of <sup>60</sup>Fe. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 5(2): 430–435
- Langmyhr FJ. 1977. Direct atomic-absorption spectrometric analysis of geological materials: A review. *Talanta*, 24(5): 277–282
- Li LZ. 1991. *Handbook of Rock and Mineral Analysis*. 3<sup>th</sup> Edition. Beijing: Geological Publishing House, 1–1103 (in Chinese)
- Li WJ, Wang GL, Gao BY, Wang YT, Jin XD, Zhang LC and Sakyi PA. 2016. Determination of multi-element concentrations at ultra-low levels in alternating magnetite and pyrite by HR-ICP-MS using matrix removal and preconcentration. *Microchemical Journal*, 127: 237–246
- Li WJ, Wang J, Cui MM, Liu X, Jia LH, Chen KY, Wu ST, Gao BY, Xue DS, Liu YH, Li C, Luo Y and Su BX. 2023a. Natural clinopyroxene reference materials for in situ microanalysis. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 47(1): 199–210
- Li XL. 2021. Several perspectives on microprobe trace elements analysis. *Geological Journal of China Universities*, 27(3): 306–316 (in Chinese with English abstract)
- Li XL, Yu ZS, Xu JL, Pan YS, Bo W, Liu B, Zhang PP, Bai JF and Zhang Q. 2023b. The technique of high-pressure powder pressing with polyester film covering for XRF of geochemical samples. *X-Ray*

- Spectrometry, 52(1): 2–12
- Li Y and Audétat A. 2015. Effects of temperature, silicate melt composition, and oxygen fugacity on the partitioning of V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Ag, Sn, Sb, W, Au, Pb, and Bi between sulfide phases and silicate melt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 162: 25–45
- Qi L, Hu J and Gregoire DC. 2000. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta*, 51(3): 507–513
- Liberman A. 1955. The determination of small amounts of nickel in copper ores and concentrates containing iron and cobalt. *Analyst*, 80(953): 595–598
- Liu YH, Xue DS, Li WJ, Li CF and Wan B. 2020. A simple method for the precise determination of multi-elements in pyrite and magnetite by ICP-MS and ICP-OES with matrix removal. *Microchemical Journal*, 158: 105221
- Liu YS, Hu ZC, Gao S, Günther D, Xu J, Gao CG and Chen HH. 2008. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard. *Chemical Geology*, 257(1–2): 34–43
- Maier WD and Groves DI. 2011. Temporal and spatial controls on the formation of magmatic PGE and Ni-Cu deposits. *Mineralium Deposita*, 46(8): 841–857
- Makishima A, Nakamura E and Nakano T. 1999. Determination of zirconium, niobium, hafnium and tantalum at ng · g<sup>-1</sup> levels in geological materials by direct nebulisation of sample HF solution into FI-ICP-MS. *Geostandards Newsletter*, 23(1): 7–20
- Makishima A, Tanaka R and Nakamura E. 2009. Precise elemental and isotopic analyses in silicate samples employing ICP-MS: Application of hydrofluoric acid solution and analytical techniques. *Analytical Sciences*, 25(10): 1181–1187
- Maltsev AS, Ivanov AV, Chubarov VM, Pashkova GV, Panteeva SV and Reznitskii LZ. 2020. Development and validation of a method for multielement analysis of apatite by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry. *Talanta*, 214: 120870
- Mazzuotelli A, Frache R, Dadone A and Baffi F. 1976. Ion-exchange separation and atomic-absorption determination of fifteen major, minor and trace elements in silicates. *Talanta*, 23(11–12): 879–882
- McKelvey VE. 1961. *Analytical Methods in Geochemical Investigations of the Pierre Shale*. Washington, DC: The United States Government Publishing Office, 1–45
- Mori Y. 2007. X-ray fluorescence analysis of major and trace in carbonate rocks using glass bead sample. *Bulletin of the Kitakyushu Museum of Natural History and Human History Series A Natural History*, (5): 1–12
- Muia L and Van Grieken R. 1991. Determination of rare earth elements in geological materials by total reflection X-ray fluorescence. *Analytica Chimica Acta*, 251(1–2): 177–181
- Müller A, René M, Behr HJ and Kronz A. 2003. Trace elements and cathodoluminescence of igneous quartz in topaz granites from the Hub Stock (Slavkovsky Les Mts., Czech Republic). *Mineralogy and Petrology*, 79(3): 167–191
- Nakamura T, Oka H, Morikawa H and Sato J. 1992. Determination of lithium, beryllium, cobalt, nickel, copper, rubidium, caesium, lead and bismuth in silicate rocks by direct atomization atomic absorption spectrometry. *Analyst*, 117(2): 131–135
- Nakayama K, Shibata Y and Nakamura T. 2007. Glass beads/X-ray fluorescence analyses of 42 components in felsic rocks. *X-Ray Spectrometry*, 36(2): 130–140
- Norman MD, Pearson NJ, Sharma A and Griffin WL. 1996. Quantitative analysis of trace elements in geological materials by laser ablation ICPMS: Instrumental operating conditions and calibration values of NIST glasses. *Geostandards Newsletter*, 20(2): 247–261
- Norrish K and Hutton JT. 1969. An accurate X-ray spectrographic method for the analysis of a wide range of geological samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33(4): 431–453
- Paton C, Hellstrom J, Paul B, Woodhead J and Hergt J. 2011. Iolite: Freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(12): 2508–2518
- Patten C, Barnes SJ, Mathez EA and Jenner FE. 2013. Partition coefficients of chalcophile elements between sulfide and silicate melts and the early crystallization history of sulfide liquid: LA-ICP-MS analysis of MORB sulfide droplets. *Chemical Geology*, 358: 170–188
- Potts PJ. 1992. *A Handbook of Silicate Rock Analysis*. New York: Springer, 47–76
- Quiniou T and Laperche V. 2014. An assessment of field-portable X-ray fluorescence analysis for nickel and iron in laterite ore (New Caledonia). *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 14(3): 245–255
- Rader LF and Grimaldi FS. 1961. *Chemical Analyses for Selected Minor Elements in Pierre Shale*. Washington, DC: The United States Government Publishing Office, 1–45
- Ratié G, Jouvin D, Garnier J, Rouxel O, Miska S, Guimarães E, Cruz Vieira L, Sivry Y, Zelano I, Montarges-Pelletier E, Thil F and Quantin C. 2015. Nickel isotope fractionation during tropical weathering of ultramafic rocks. *Chemical Geology*, 402: 68–76
- Rodgers KA. 1972. The decomposition and analysis of chrome spinel. A survey of some published techniques. *Mineralogical Magazine*, 38(299): 882–889
- Rowe H, Hughes N and Robinson K. 2012. The quantification and application of handheld energy-dispersive X-ray fluorescence (ED-XRF) in mudrock chemostratigraphy and geochemistry. *Chemical Geology*, 324–325: 122–131
- Sandell EE and Perlich RW. 1939. Determination of nickel and cobalt in silicate rocks. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, 11(6): 309–311
- Santelli RE, Gallego M and Valcárcel M. 1989. Determination of cobalt at low levels in silicate rocks by atomic absorption spectrometry using a continuous on-line precipitation-dissolution procedure based on 1-nitroso-2-naphthol. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 4(6): 547–550
- Saunders NJ, Barling J, Harvey J and Halliday AN. 2020. Heterogeneous nickel isotopic compositions in the terrestrial mantle-Part 1: Ultramafic lithologies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 285: 129–149
- Saxberg BEH and Kowalski BR. 1979. Generalized standard addition method. *Analytical Chemistry*, 51(7): 1031–1038
- Seelye FT and Rafter TA. 1950. Low-temperature decomposition of rocks, ores and minerals by sodium peroxide using platinum vessels. *Nature*, 165(4191): 317–317
- Shapiro L and Brannock WW. 1956. *Rapid analysis of silicate rocks*. Washington, DC: The United States Government Printing Office
- Shell HR. 1954. Possible loss of iron during sodium carbonate fusion of silicates and rocks. *Analytical Chemistry*, 26(3): 591–593
- Shipman WH and Lai JR. 1956. General photometric microdetermination of cobalt with Nitroso-R salt. *Analytical Chemistry*, 28(7): 1151–1152
- Shukolyukov A and Lugmair GW. 1993. Live iron-60 in the early solar system. *Science*, 259(5098): 1138–1142
- Smith JM, Ripley EM, Li CS and Wasylenki LE. 2022. Cu and Ni isotope variations of country rock-hosted massive sulfides located near midcontinent rift intrusions. *Economic Geology*, 117(1): 195–211
- Sobolev AV, Hofmann AW, Kuzmin DV, Yaxley GM, Arndt NT, Chung SL, Danyushevsky LV, Elliott T, Frey FA, Garcia MO, Gurenko AA, Kamenetsky VS, Kerr AC, Krivolutskaya NA, Matvienkov VV, Nikogosian IK, Rocholl A, Sigurdsson IA, Sushchevskaya NM and Teklay M. 2007. The amount of recycled crust in sources of mantle-derived melts. *Science*, 316(5823): 412–417
- Stosnach H. 2005. Trace element analysis using a benchtop total reflection X-ray fluorescence spectrometer. *Powder Diffraction*, 20(2): 141–145
- Su BX, Qin KZ, Jiang SY, Cao MJ, Zhang ZC, Zhang HL, Xue GQ, Zhou TF and Mo JP. 2023. Mineralization regularity, scientific



- issues, prospecting technology and research prospect of Co-Ni deposits in China. *Acta Petrologica Sinica*, 39(4): 968–980 (in Chinese with English abstract)
- Sun YL and Sun M. 2009. Determination of ultra-trace rare earth elements in ultramafic and sulfide samples by quadrupole inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24(2): 232–236
- Sylvester PJ. 2001. *Laser-Ablation-ICPMS in the Earth Sciences: Principles and Applications*. Ontario: Mineralogical Association of Canada
- Tan SH and Horlick G. 1986. Background spectral features in inductively coupled plasma/mass spectrometry. *Applied Spectroscopy*, 40(4): 445–460
- Taylor VF, Toms A and Longrich HP. 2002. Acid digestion of geological and environmental samples using open-vessel focused microwave digestion. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 372(2): 360–365
- Towett EK, Shepherd KD and Cadisch G. 2013. Quantification of total element concentrations in soils using total X-ray fluorescence spectroscopy (TXRF). *Science of the Total Environment*, 463–464: 374–388
- Uchida H, Uchida T and Iida C. 1980. Determination of minor and trace elements in silicate rocks by inductively-coupled plasma emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 116(2): 433–437
- Unks VA and Lodochnikova NV. 1961. Abundance of cobalt and nickel in igneous rocks and the earth's crust. *Geochemistry (Translation of Geokhimiya)*, 9: 732
- Van Loon JC and Parissis CM. 1969. Scheme of silicate analysis based on the lithium metaborate fusion followed by atomic-absorption spectrophotometry. *Analyst*, 94(1125): 1057–1062
- Verma SP, Besch T, Guevara M and Schulz-Dobrich B. 1992. Determination of twelve trace elements in twenty-seven and ten major elements in twenty-three geochemical reference samples by X-ray fluorescence spectrometry. *Geostandards Newsletter*, 16(2): 301–309
- Victor AH. 1987. Accurate determination of nickel in south african primary and secondary geochemical reference materials by cation exchange chromatography and atomic absorption spectrometry. *Geostandards Newsletter*, 11(2): 187–192
- Walsh JN. 1980. The simultaneous determination of the major, minor and trace constituents of silicate rocks using inductively coupled plasma spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 35(2): 107–111
- Wang GX, Xu YY, Wang H, Liu F, Wu C and Hu Q. 2011. Determination of Ni, Co and Cu in laterite-nickel ores by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Rock and Mineral Analysis*, 30(5): 572–575 (in Chinese with English abstract)
- Wang J, Su BX, Tang GQ, Gao BY, Wu ST and Li J. 2020. Olivine, clinopyroxene and orthopyroxene reference materials for Li and O isotope in-situ microanalyses and their trace element compositions. *Acta Petrologica Sinica*, 36(4): 1274–1284 (in Chinese with English Abstract)
- Wang M, Gu Y, Lu H, Ge LQ, Zhang QX and Zeng GQ. 2022. Matrix effect correction method based on the main spectral parameters for rock samples in an in situ energy dispersive X-ray fluorescence analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 193: 106438
- Wang SJ, Rudnick RL, Gaschnig RM, Wang H and Wasylenki LE. 2019. Methanogenesis sustained by sulfide weathering during the Great Oxidation Event. *Nature Geoscience*, 12(4): 296–300
- Wang XH, Li GH, Zhang Q and Wang YM. 2004. Determination of major/minor and trace elements in seamount phosphorite by XRF spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 28(1): 81–88
- Wang XW, Zhou JX and Chen QX. 2011. The improvement of ICP-OES method in determination of Ni & Co of rock and mineral. *Yunnan Geology*, 30(2): 200–203 (in Chinese with English abstract)
- Ward FN, Nakagawa HM, Harms TF and Van Sickle GH. 1969. Atomic-absorption methods of analysis useful in geochemical exploration. Washington: The United States Government Publishing Office, 1–49
- Wei JQ, Gui BY, Zhu D, Wang F, Lu L and Pan SY. 2019. Optimization of the working parameters of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry and its application in situ analysis of pyrite. *Resources Environment & Engineering*, 33(4): 587–592 (in Chinese with English abstract)
- White J, Gammons CH and Zieg GA. 2014. Paragenesis of cobalt and nickel in the Black Butte shale-hosted copper deposit, Belt Basin, Montana, USA. *Mineralium Deposita*, 49(3): 335–351
- Wu GL, Zhu JM, Wang XL, Han GL, Tan DC and Wang SJ. 2019. A novel purification method for high precision measurement of Ni isotopes by double spike MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34(8): 1639–1651
- Xue DS, Su BX, Zhang DP, Liu YH, Guo JJ, Guo Q, Sun JF and Zhang SY. 2020. Quantitative verification of 1:100 diluted fused glass beads for X-ray fluorescence analysis of geological specimens. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35(12): 2826–2833
- Xue DS, Tian HC, Zhang DP, Liu YH, Sun JF, Wu ST, Liu SK, Guo S and Wan B. 2022. Quantitative verification of 1:35 diluted fused glass disks with 10mg sample sizes for the wavelength-dispersive X-ray fluorescence analysis of the whole-rock major elements of precious geological specimens. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 193: 106433
- Yamasaki T. 2014. XRF major element analyses of silicate rocks using 1:10 dilution ratio glass bead and a synthetically extended calibration curve method. *Bulletin of the Geological Survey of Japan*, 65(7–8): 97–103
- Yang TB, Fan XY and Zhou JG. 2020. The total reflection X-ray fluorescence. *Scientific Research*, 7(8): 1–12
- Young RS and Hall AJ. 1946. Colorimetric determination of cobalt with ammonium thiocyanate. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, 18(4): 264–266
- Zack T, Kronz A, Foley SF and Rivers T. 2002. Trace element abundances in rutiles from eclogites and associated garnet mica schists. *Chemical Geology*, 184(1–2): 97–122
- Zhang D, Chen Y, Mao Q, Su B, Jia LH and Guo S. 2019. Progress and challenge of electron probe microanalysis technique. *Acta Petrologica Sinica*, 35(1): 261–274 (in Chinese with English abstract)
- Zhang DP, Xue DS, Liu YH, Wan B, Guo Q and Guo JJ. 2020. Comparative study of three mixing methods in fusion technique for determining major and minor elements using wavelength dispersive X-ray fluorescence spectroscopy. *Sensors*, 20(18): 5325
- Zhang HR, Hou ZQ, Yang ZM, Song YC, Liu YC and Chai P. 2020. A new division of genetic types of cobalt deposits; Implications for Tethyan cobalt-rich belt. *Mineral Deposits*, 39(3): 501–510 (in Chinese with English Abstract)
- Zhao J, Liang JL, Long XP, Li J, Xiang QR, Zhang JC and Hao JL. 2018. Genesis and evolution of framboidal pyrite and its implications for the ore-forming process of Carlin-style gold deposits, southwestern China. *Ore Geology Reviews*, 102: 426–436
- Zhao JX, Li GM, Qin KZ and Tang DM. 2019. A review of the types and ore mechanism of the cobalt deposits. *Chinese Science Bulletin*, 64(24): 2484–2500 (in Chinese with English Abstract)
- Zhong H. 2017. Determination of nickel in soil by graphite furnace atomic absorption spectrometry with direct suspension sampling. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 27(2): 166–168 (in Chinese with English Abstract)

## 附中文参考文献

- 陈潮炎, 张侠. 2016. 红土镍矿中的钙、镁、铁、钴、镍等含量测定. *中国资源综合利用*, 34(10): 29–30
- 褚宁, 蒋晓光, 李卫刚, 王艳君. 2012. 过硫酸铵-丁二酮肟光度法测定红土镍矿中的镍. *岩矿测试*, 31(3): 479–483



- 韩晓军. 2012. ICP 测定多金属矿样品中 7 种元素的研究. 中国非金属矿工业导刊, (6): 31–32, 36
- 靳新娣, 朱和平. 2000. 岩石样品中 43 种元素的高分辨等离子质谱测定. 分析化学, 28(5): 563–567
- 李连仲. 1991. 岩石矿物分析. 第 3 版. 北京: 地质出版社, 1–1103
- 李小型. 2021. 电子探针微量元素分析的一些思考. 高校地质学报, 27(3): 306–316
- 苏本勋, 秦克章, 蒋少涌, 曹明坚, 张招崇, 张宏罗, 薛国强, 周涛发, 莫江平. 2023. 我国钴镍矿床的成矿规律、科学问题、勘查技术瓶颈与研究展望. 岩石学报, 39(4): 968–980
- 王国新, 许玉宇, 王慧, 刘烽, 吴聘, 胡清. 2011. 电感耦合等离子体发射光谱法测定红土镍矿中镍钴铜. 岩矿测试, 30(5): 572–575
- 王静, 苏本勋, 唐国强, 高炳宇, 吴石头, 李娇. 2020. 橄榄石、单斜辉石和斜方辉石锂、氧同位素原位微区分析标准物质及其微量元素特征. 岩石学报, 36(4): 1274–1284
- 王学伟, 周家喜, 陈庆仙. 2011. ICP-OES 法测定岩石矿物中镍和钴的方法改进. 云南地质, 30(2): 200–203
- 魏均启, 桂博艺, 朱丹, 王芳, 鲁力, 潘诗洋. 2019. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱联用工作参数优化及在黄铁矿原位分析中的应用. 资源环境与工程, 33(4): 587–592
- 张迪, 陈意, 毛骞, 苏斌, 贾丽辉, 郭顺. 2019. 电子探针分析技术进步及面临的挑战. 岩石学报, 35(1): 261–274
- 张洪瑞, 侯增谦, 杨志明, 宋玉财, 刘英超, 柴鹏. 2020. 钴矿床类型划分初探及其对特提斯钴矿带的指示意义. 矿床地质, 39(9): 501–510
- 赵俊兴, 李光明, 秦克章, 唐冬梅. 2019. 富含钴矿床研究进展与问题分析. 科学通报, 64(24): 2484–2500
- 仲慧. 2017. 悬浮液直接进样石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中的镍. 中国卫生检验杂志, 27(2): 166–168