

王学求, 张勤, 白金峰, 等. 地球化学基准与环境监测实验室分析指标对比与建议[J]. 岩矿测试, 2020, 39(1): 1 - 14.

WANG Xue - qiu, ZHANG Qin, BAI Jin - feng, et al. Comparison of Laboratory Analysis Parameters and Guidelines for Global Geochemical Baselines and Environmental Monitoring[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(1): 1 - 14.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201906050080】

地球化学基准与环境监测实验室分析指标对比与建议

王学求^{1,2}, 张勤^{1,2}, 白金峰^{1,2}, 姚文生^{1,2}, 刘妹^{1,2}, 刘雪敏³, 王伟^{1,2}

- (1. 自然资源部地球化学探测重点实验室, 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 河北 廊坊 065000;
2. 联合国教科文组织全球尺度地球化学国际研究中心, 河北 廊坊 065000;
3. 成都理工大学, 四川 成都 610059)

摘要: 全球高质量一致性地球化学基准数据和建立全球地球化学一张图平台, 是持续监测全球环境变化的定量参照标尺。本文通过对中国、欧洲、美国和澳大利亚汞、镉、钨地球化学数据对比和中国同一实验室间隔 15 年两次分析数据对比发现: 镉元素在不同实验室和同一实验室间隔 15 年分析的数据是一致的(相关系数 0.96), 汞元素一致性较差(相关系数 0.74), 钨元素不具有可比性(相关系数 0.56)。镉元素分析结果的高度一致是因为分析方法相同的和检出限相近; 汞元素一致性较差, 特别是低含量汞存在显著差异, 是因为分析方法不同和检出限不同; 钨元素在不同实验室不具有可比性是因为实验室分析方法存在显著差异。环境变化量必须大于野外采样误差(RE_{smpl})和实验室重复样误差(RD_{lab})之和($RC_{\text{env}} > RE_{\text{smpl}} + RD_{\text{lab}}$), 才能确认观测点发生了环境显著变化。因此, 必须将采样误差和实验室分析误差降到最低。本文提出实验室分析的 6 点基本要求: ① 原始样品过 10 目筛, 使用无污染加工到粒度小于 200 目; ② 使用成熟的多方法分析 71 种元素 + 其他指标, 其中主量组分以玻璃熔片 X 射线荧光光谱法(XRF)分析为主, 微量元素以四酸分解样品, 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)和电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)为主要分析技术, 配合其他特殊分析方法; ③ 分析检出限必须低于地壳克拉克值, 报出率不低于 90%; ④ 使用的标准物质必须具有涵盖所有分析元素的认定值; ⑤ 实验室重复样分析相对误差含量小于 3 倍检出限 $RD \leq 40\%$, 大于 3 倍检出限 $RD \leq 20\%$, 主量元素、铁族元素和重金属元素重复样分析相对误差 $RD \leq 20\%$; ⑥ 主量组分 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 FeO 、 MnO 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 、 TiO_2 、 P_2O_5 、 H_2O^+ (结晶水)、有机碳、 CO_2 、 SO_2 等 15 项, 或 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 FeO 、 MnO 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 、 TiO_2 、 P_2O_5 、LOI(烧失量)等 12 项加和为 99.3% ~ 100.7%。

关键词: 地球化学基准; 汞; 镉; 钨; 采样误差; 实验室分析误差

要点:

- (1) 对比了中国、欧洲、美国和澳大利亚地球化学数据。
- (2) 分析了汞、镉、钨三个典型元素地球化学数据产生差异的原因。
- (3) 提出需要将采样误差和实验室分析误差降到最低, 保证地球化学基准值的准确性。

中图分类号: P59 文献标识码: A

收稿日期: 2019 - 06 - 05; 修回日期: 2019 - 08 - 26; 接受日期: 2019 - 09 - 01

基金项目: 国家重点研发计划项目“穿透性地球化学勘查技术”(2016YFC0600600); 中国地质调查局地质调查项目“化学地球基准与调查评价”(DD20190450)

作者简介: 王学求, 博士, 博士生导师, 研究员, 长期从事勘查地球化学研究。E-mail: wangxueqiu@igge.cn。

全球变化是当今社会普遍关注的热点问题。地质过程和气候变化等能够导致地表化学元素含量与空间分布的缓慢变化,人类活动(如采矿、工农业生产、生活排放等)和某些快速的自然灾害(如洪水、火山、地震、海啸等)等能在短时间内引起地表化学元素含量与空间分布的快速变化。要监控这些全球地球化学变化,特别是监控人类排放的重金属和放射性等注入量,首先要建立全球地球化学基准^[1]。地球化学基准是用于量化识别自然和人为引起的变化^[2]。全球地球化学基准(Global Geochemical Baseline)是按照统一的基准网格,采集有代表性的样品,使用国际公认的方法或标准,获得一致性化学元素及其化合物的含量数据,并以基线地球化学图的形式表示元素的空间分布,用含量数据和分布图件共同作为监控地球化学变化和全球资源评价的定量参照标尺(王学求,2012)^[3-4]。地球化学基准用含量基准值数据和空间分布图件共同表达,基准值用于衡量元素含量的高低变化,基准图用于衡量空间变化,即面积大小变化。地球化学基准是监测环境变化的重要依据,通过定期采样观测自然和人为活动引起的化学物质变化量。因此,地球化学基准与观测具有空间(spatial)和时间(temporal)属性,获得不同尺度(全球、国家、区域、局部尺度)空间数据和不同时间数据的变化(variation)和分布(distribution),建立“化学地球”大数据平台(王学求等,2010)^[5-6],用于监测环境变化,供科学团体、政府决策和社会公众查询使用。

本文聚焦全球地球化学基准计划进展,通过对比不同实验室和同一实验室不同年代的测试数据,分析数据一致性和不一致性的原因,提出对实验室分析的建议。

表1 已经完成的和正在进行的全球尺度地球化学填图计划

Table 1 Finished and on-going global-scale geochemical mapping projects in the world

国家	中文名称	英文名称	简称	开展时间	文献
中国	全国环境地球化学监控网络及全国动态地球化学图计划	Environmental Geochemical Monitoring Networks and Dynamic Geochemical Maps in China	EGMON	1992—1996	[8]
中国	中国地球化学基准计划	China Geochemical Baselines	CGB	2008—2014	[9-11]
欧洲	欧洲地球化学填图基准值计划	FOREGS Geochemical Baseline Mapping Programme	FOREGS	1996—2004	[12-13]
欧洲	欧洲农牧业区土壤地球化学填图计划	EuroGeoSurveys Geochemical Mapping of Agricultural and Grazing Land Soil Project	GEMAS	2007—2015	[11-17]
美国	北美土壤地球化学景观计划	North American Soil Geochemical Landscapes Project	NASGLP	2007—2016	[18-20]
澳大利亚	澳大利亚国家地球化学调查计划	National Geochemical Survey in Australia	NGSA	2007—2011	[21-22]
与中国合作的国家	“化学地球”大科学计划	International Science Cooperation on “Mapping Chemical Earth”	Chemical Earth	2016—	[23]

1 全球地球化学基准进展概况

为了获得全球地球化学基准数据,1984年,国际原子能机构(IAEA)提出了“一张全球地球化学图(a world geochemical map)”的概念(Darnley, 1990)^[7],指出要用统一的标准方法建立三种放射性元素(U、Th、K)的全球地球化学基准图,作为天然放射性本底,用于监控全球放射性注入量。1986年,切尔诺贝利核电站爆炸,导致大量放射性物质外泄,并随风扩散,使欧洲许多国家遭受污染。欧洲大陆因为过去没有U、Th、K地球化学基准数据,无法计算该事故注入自然界中的放射性物质量。最后科学家达成共识:要使用统一的地球化学填图手段,为自然界所有元素建立全球地球化学基准。因此,1988年开始实施的国际地质对比计划IGCP 259和IGCP360(Darnley等, 1995)^[1],在各国政府的支持下,开展了7个全球(洲际)尺度地球化学基准填图计划(表1)^[8-23],涉及近40个国家,截至2016年,覆盖面积近3700万km²,约占全球陆地面积的25%。这些大计划的陆续开展,为绘制“全球地球化学一张图”,建立全球地球化学基准,了解全球资源分布、环境变化、土地利用、农牧业增产等问题具有奠基性意义。

2 全球地球化学基准数据对比

要建立全球地球化学基准,绘制“全球地球化学一张图”,不可避免地要把不同国家和地区的地球化学填图数据放在一起进行研究和对比。在研究不同国家的计划时,会发现数据之间存在明显的偏差。这些偏差的来源有多种,大致可以分为两类:一类是自然变化,由地质背景、地质过程、土壤环境、气候、人类活动、不同的采样介质等因素引起;另一

类是野外采样和实验室分析造成的偏差。前者自然存在,正是我们所需要的,后者是人为产生,要识别真实的人为和自然引起的环境变化,实验室分析是关键,需要通过严格的要求和质量控制来尽量减少这一偏差。Xie(1995)^[24]在“国际地球化学填图对分析的要求”一文中,提出了两条要求:①微量和痕量元素分析检出限要低于地壳克拉克值;②使用统一的参考样对分析过程进行监控。作者认为这两条只是最基本要求,远不能满足作为地球化学基准用于监控环境变化的要求。Reimann 等(2012)^[25]认为要实现数据的全球对比面临着相当大的挑战,因为采样介质、采样方法、制样和分析方法上的微小区别便会对数据产生很大的影响。分析的质量控制被认为是地球化学填图中最重要的环节。

为了研究这些计划获得的数据是否一致,本文选择中国、欧洲、澳大利亚和美国等不同实验室分析数据进行可比性研究,以数据高度一致性的 Cd、不一致的 Hg 和 W 为例,分析不同实验室之间的偏差和同一实验室不同批次之间的偏差产生的原因,在此基础上提出地球化学基准用于监测环境变化的理论依据,并对实验室分析提出几点要求。

2.1 中国和欧洲分析数据的对比

Yao 等(2011)^[26]开展了中国与欧洲分析数据的对比研究工作,采用 FOREGS 计划的土壤样品分析副样,按全球地球化学填图采样格子进行组合,组

合样在中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所(本文简称“物化探所”)中心实验室分析了 71 种元素。同时,对每个采样格子内所有样品的 FOREGS 分析数据取平均值作为组合样 FOREGS 计划的分析值,通过数据统计、散点图、地球化学图等方式进行了对比研究。研究发现,Si、Sr、Al、Zr、Ba、Fe、Ti、Rb、Mn、Gd、Ca、Ga、Mg、P、Pb、Na、Y、Th、As、U、Sc、Cr 和 Co 共 23 个元素,双方数据和地球化学图高度一致(表 2)。Ni、K、Tb、Tl、Cu、S、Sm、La、Ce、Pr、Nd、Eu、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ta、Nb、Hf、Dy、Cd、Cs、Sb、In、Mo、I 和 Se 共 28 个元素,双方数据存在一定偏差,但地球化学图的相似性较好(表 2)。其他元素,如 Ag、V、Hg、Bi、I、Sn、Te,双方的数据存在明显偏差。分析表明,高水平的分析实验室(如欧洲与中国)取得的数据大部分可以对比。

2.2 欧洲和澳大利亚分析数据的对比

Reimann 等(2012)^[25]对比了欧洲 GEMAS 计划和澳大利亚 NGSa 计划的数据。这两个计划分析了相同的标准物质(internal exchanged standards: GEMAS – Ap、GEMAS – Gr、ORIS、SoNE – 1),分别计算标样结果的算术平均值,并通过以下两条标准来评价元素之间的可对比性:①算术平均值之间的偏差小于 25%;②平均值均高于检出限。结果表明:欧洲 GEMAS 和澳大利亚 NGSa 计划的 26 个元素(As、Ba、Ce、Co、Cr、Ga、Nb、Ni、Pb、Rb、Sr、Th、V、Y、

表 2 三次对比所挑选的一致性和不一致性元素

Table 2 Elements with consistent and inconsistent results by data comparability

全球(洲际)尺度地球化学基准填图计划	一致性的元素	不一致性的元素
欧洲 FOREGS 计划样品在中国和欧洲不同实验室分析数据的一致性对比	23 个元素(完全一致):As, Ba, Co, Cr, Ga, Gd, Mn, P, Pb, Rb, Sc, Sr, Th, Ti, U, Y, Zr, Al ₂ O ₃ , CaO, TFe ₂ O ₃ , MgO, Na ₂ O, SiO ₂ 21 个元素(存在微小偏差):Ce, Cu, Dy, Er, Eu, Hf, Ho, K ₂ O, La, Lu, Nb, Nd, Ni, Pr, S, Sm, Ta, Tb, Tl, Tm, Yb	7 个元素:Ag, V, Hg, Bi, I, Sn, Te
欧洲 GEMAS 计划和澳大利亚 NGSa 计划样品中插入相同的标准物质数据一致性对比	26 个元素:As, Ba, Ce, Co, Cr, Ga, Nb, Ni, Pb, Rb, Sr, Th, V, Y, Zn, Zr, Al ₂ O ₃ , CaO, K ₂ O, TFe ₂ O ₃ , MgO, MnO, Na ₂ O, P ₂ O ₅ , SiO ₂ , TiO ₂	—
中国 EGMON 计划、欧洲 FOREGS 计划和澳大利亚 NGSa 计划数据的一致性对比	26 个元素:Ba, Ce, Co, Cr, Cu, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Sr, Th, V, Y, Zn, Zr, Al ₂ O ₃ , CaO, K ₂ O, TFe ₂ O ₃ , MgO, MnO, Na ₂ O, P ₂ O ₅ , SiO ₂ , TiO ₂	—
中国 CGB 计划、欧洲 FOREGS 计划、澳大利亚 NGSa 计划、北美 NASGLP 计划数据一致性对比	27 个元素:Al ₂ O ₃ , CaO, K ₂ O, MgO, MnO, Na ₂ O, P ₂ O ₅ , TFe ₂ O ₃ , TiO ₂ , As, Ba, Ce, Co, Cr, Cu, La, Nb, Ni, Pb, Rb, Sc, Sr, Th, U, V, Y, Zn	11 个元素:Ag, Be, Bi, Cd, Cs, Ga, Hg, Mo, Sb, Sn, W

Zn、Zr、Al₂O₃、CaO、TFe₂O₃、K₂O、MgO、MnO、Na₂O、P₂O₅、SiO₂、TiO₂),烧失量(LOI)和14个王水提取的元素(Ag、As、Bi、Cd、Ce、Co、Cs、Cu、Fe、La、Li、Mn、Mo、Pb)能够进行直接对比(表2)。

2.3 中美欧澳分析数据的对比

上述两节仅对两个实验室数据进行了对比,没有对样品制备、分析指标、分析方法、检出限和报出率、质量控制来进行全面对比。刘雪敏等(2015)^[27]以澳大利亚NGSA计划、中国EGMON和欧洲FOREGS计划为例,通过评价采样介质、样品制备、分析指标、分析方法、检出限和报出率、质量控制来判断这三个计划数据之间的一致性,并提出了7条数据评价标准:①各计划采样介质基本一致,都具代表性,并用统一的标准方法采集;②采样粒度相同;③选择所有计划都分析的元素;④用成熟的分析方法对各元素进行全量分析;⑤分析检出限小于IGCP 259/360推荐的检出限,或者小于大陆地壳丰度;⑥报出率不低于80%;⑦都使用标准物质进行质量控制,并且报出的元素在标样中有认定值,质量控制满足要求。三个计划同时满足以上7个条件的元素共有26个:Ba、Ce、Co、Cr、Cu、Mo、Nb、Ni、Pb、Rb、Sr、Th、V、Y、Zn、Zr、Al₂O₃、CaO、K₂O、MgO、MnO、Na₂O、P₂O₅、SiO₂、TFe₂O₃、TiO₂。

按照以上7条评价标准,针对最新开展的4个计划,包括中国CGB计划、欧洲FOREGS计划、澳大利亚NGSA计划、北美NASGLP计划(仅用美国的数据,后文用“美国NASGLP计划”替代),挑选出具有直接可比性的元素。这4个计划共同分析的元素有38个(包括9个主量元素:Al₂O₃、CaO、K₂O、MgO、MnO、Na₂O、P₂O₅、TFe₂O₃、TiO₂;29个微量元素:Ag、As、Ba、Be、Bi、Cd、Ce、Co、Cr、Cs、Cu、Ga、Hg、La、Mo、Nb、Ni、Pb、Rb、Sb、Sc、Sn、Sr、Th、U、V、W、Y、Zn),其中27个元素(包括9个主量元素:Al₂O₃、CaO、K₂O、MgO、MnO、Na₂O、P₂O₅、TFe₂O₃、TiO₂;18个微量元素:As、Ba、Ce、Co、Cr、Cu、La、Nb、Ni、Pb、Rb、Sc、Sr、Th、U、V、Y、Zn)数据具有可比性,其他11个微量元素(Ag、Be、Bi、Cd、Cs、Ga、Hg、Mo、Sb、Sn、W)不具有可比性(数据不合格),数据不具有可比性的原因^[27]见表3。

3 数据不一致的原因分析

下面用Hg、Cd、W三个典型元素对比,来分析各计划元素数据一致性和不一致性的原因。

3.1 不同实验室分析数据之间的偏差

要对比不同国家的实验室分析数据之间的偏

表3 共同分析的38个元素有11个元素数据不合格的原因

Table 3 Reasons why 11 elements analyzed by four projects could be directly comparable

元素	不具有可比性的原因
Ag	检出限不符合要求:美国 NASGLP、澳大利亚 NGSA 报出率不符合要求:澳大利亚 NGSA、美国 NASGLP 质量监控不符合要求:澳大利亚 NGSA
Be	检出限不符合要求:澳大利亚 NGSA 报出率不符合要求:欧洲 FOREGS、澳大利亚 NGSA 质量监控不符合要求:澳大利亚 NGSA、美国 NASGLP
Bi	检出限不符合要求:欧洲 FOREGS 质量监控不符合要求:澳大利亚 NGSA、美国 NASGLP
Cd	报出率不符合要求:澳大利亚 NGSA、美国 NASGLP 质量监控不符合要求:澳大利亚 NGSA
Cs	质量监控不符合要求:欧洲 FOREGS 报出率不符合要求:美国 NASGLP
Ga	质量监控不符合要求:澳大利亚 NGSA、美国 NASGLP
Hg	报出率不符合要求:澳大利亚 NGSA 质量监控不符合要求:澳大利亚 NGSA
Mo	质量监控不符合要求:澳大利亚 NGSA、美国 NASGLP
Sb	检出限不符合要求:澳大利亚 NGSA、美国 NASGLP 报出率不符合要求:澳大利亚 NGSA 质量监控不符合要求:澳大利亚 NGSA
Sn	检出限不符合要求:欧洲 FOREGS 报出率不符合要求:欧洲 FOREGS 质量监控不符合要求:澳大利亚 NGSA、美国 NASGLP
W	检出限不符合要求:欧洲 FOREGS 报出率不符合要求:欧洲 FOREGS、欧洲 FOREGS 质量监控不符合要求:澳大利亚 NGSA、美国 NASGLP

差,最好的方法是把相同的样品送至不同的实验室进行分析。Yao 等(2011)即用这种方法对比了欧洲FOREGS计划的分析实验室(本文简称FOREGS实验室)和中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所(IGGE)实验室(本文简称IGGE实验室)的分析数据之间的偏差。

本文以Cd、Hg和W这3个元素为例,讨论实验室分析偏差的原因。表4分别列出了FOREGS和IGGE实验室分析Cd、Hg和W的方案、数据的中位数及两个实验室数据之间的相关系数;图1为两个实验室分析数据的散点图;图2为用相同的色阶,利用两个实验室的分析数据绘制的Cd、Hg和W地球化学图。

镉(Cd):两个实验室分析结果高度一致。两个实验室都是在样品酸溶后用ICP-MS分析Cd,检出限差异不大(FOREGS和IGGE实验室分别为

0.01mg/kg和0.03mg/kg),但报出率几乎一致(分别为95%和94%),中位数几乎一致(分别为0.10mg/kg和0.11mg/kg),两个实验室之间的数据显著相关,在“ $y=x$ ”线周围散点分布(图1),相关系数为0.96,地球化学图的分布也几乎一致(图2)。FOREGS和IGGE实验室使用几乎相同的方法,都是酸溶、ICP-MS仪器分析、检出限相近,因此测得的Cd数据是一致的。

汞(Hg):两个实验室分析结果不一致。FOREGS实验室直接用测汞仪测定样品中的Hg含量,IGGE实验室在王水溶样后,用氢化物发生-原子荧光光谱法分析Hg含量,后者的检出限(0.002mg/kg)较前者(0.0001mg/kg)低20倍,报出率都为100%,后者的中位数(0.041mg/kg)是前者(0.028mg/kg)的1.5倍。数据之间的相关系数为0.74。从图1的散点图中可以看出,高含量的数据分布在“ $y=x$ ”线周围,但低含量的数据,IGGE实验室分析的数据明显高于FOREGS实验室的数据,在低含量部分数据相关性较差。地球化学分布图中(图2),南欧的分布模式几乎一致,但北欧显著不同。欧洲北部土壤受冰碛物的影响,其化学成分与南部土壤差异较大,其中Hg含量南高北低,中间的界限与欧洲最后一次冰期

的冰碛物覆盖范围大体一致。用两个实验室分析数据绘制的Hg地球化学图的异同点也说明高含量的Hg是一致的,可以直接进行对比,而低含量的Hg存在显著的实验室偏差。这种偏差主要来自于实验室分析方法的不同,主要是方法检出限,也可能与溶样方法和仪器测试方法有关。

钨(W):两个实验室分析结果显著不一致。W在两个实验室的溶样方法、分析方法、检出限、报出率、中位数均存在显著差异,相关系数仅有0.56,在散点图上仅高含量的W数据在“ $y=x$ ”线周围分布。FOREGS实验室W的检出限太高(5mg/kg),数据报出率仅有3%。这两个实验室制作的地球化学图(图2)存在显著差异。

从以上对比可以看出,不同实验室要取得一致性数据,要求实验室分析方法,包括溶样、分析仪器和方法检出限必须一致。

3.2 同一实验室不同时间分析的批次误差

要持续监测重金属环境变化(人为或自然变化),同一实验室不同时间(年代)和批次的分析数据必须高度一致。本课题组用EGMON(1994—1996年)计划和CGB(2008—2012)计划,时间间隔15年,通过对比这两个计划研究了中国土壤在这15

表 4 Cd、Hg 和 W 在 FOREGS 和 IGGE 实验室的分析方法、中位数及两实验室数据之间的相关系数

Table 4 Analytical method, the median and correlation between FOREGS and IGGE laboratory for Cd, Hg and W								
元素	实验室	分析粒度 (mm)	溶样方法	分析方法	检出限 (mg/kg)	报出率 (%)	中位数 (mg/kg)	相关系数
Cd	FOREGS	2	氢氟酸、硝酸	ICP-MS	0.01	95	0.10	0.96
	IGGE	2	氢氟酸、硝酸、高氯酸、王水	ICP-MS	0.03	94	0.11	
Hg	FOREGS	2	-	测汞仪	0.0001	100	0.028	0.74
	IGGE	2	王水	HG-AFS	0.002	100	0.041	
W	FOREGS	2	熔融制片	XRF	5	3	3	0.56
	IGGE	2	氢氟酸、硝酸、高氯酸、王水	ICP-MS	0.3	96	96	

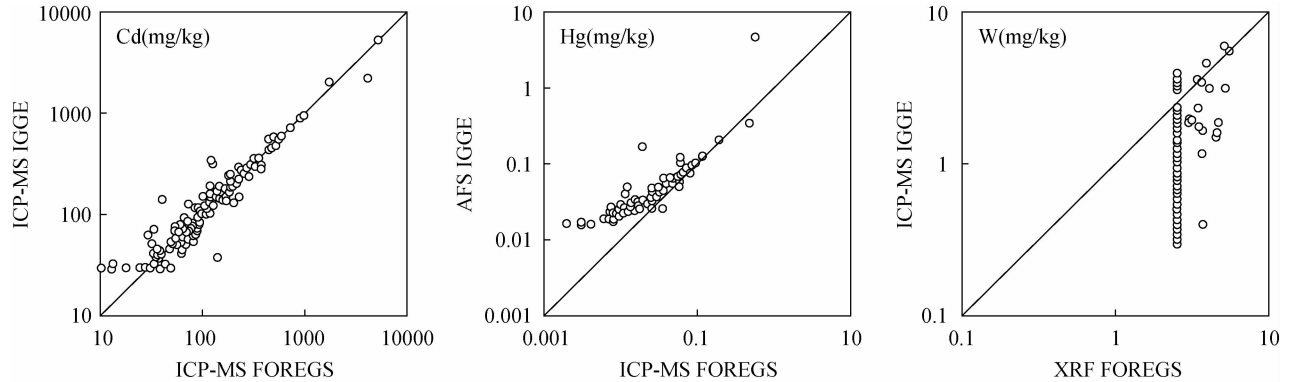


图 1 FOREGS 和 IGGE 实验室分析 Cd、Hg 和 W 数据相关性散点图^[26]

Fig. 1 Scatter diagrams of Cd, Hg and W data from FOREGS and IGGE laboratory^[26]

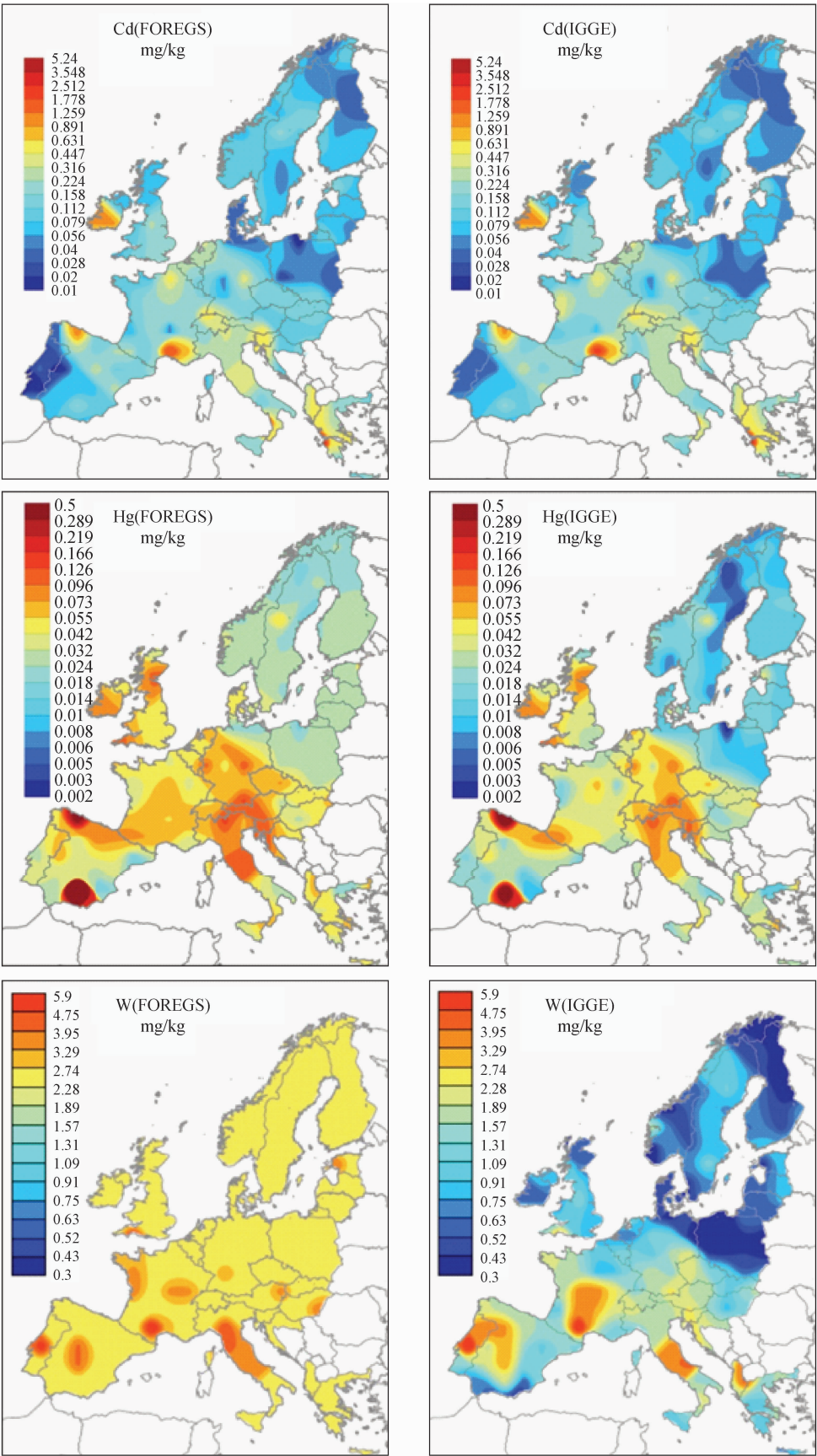


图 2 FOREGS 和 IGGE 实验室分析 Cd、Hg 和 W 地球化学图对比^[26]
Fig. 2 Comparison of geochemical maps of Cd, Hg and W from FOREGS and IGGE laboratory^[26]

年中化学元素含量与分布的变化。这两个计划采集的样品均在 IGGE 实验室进行分析,但在对比之前还要考虑分析时间的不同所造成的数据之间的批次误差,这样才能判断数据是否能够直接进行对比。以下以 Cd 和 Hg 两个重金属为例,阐明同一实验室在不同时间分析产生误差的原因。表 5 列出了 EGMON 和 CGB 计划中分析 Cd 和 Hg 的分析方法及数据的主要统计参数的对比。

这是全国性的间隔 15 年两次采样,由于人为或自然作用,某些点位样品会发生变化,这种变化将对单点含量和整个样本平均值产生较大影响,但中位数基本保持不变,因为中位数是居于数列中间位置的那个数据,不受极大值或极小值的影响,中位数可以代表一组地球化学数据的集中趋势。因此,能代表数据一致性的是中位数和 25% 的分位数值,特别是土壤深层样品几乎不会受到人类活动影响。

EGMON 和 CGB 两个计划对 Cd 都是用四酸(氢氟酸、硝酸、高氯酸、王水)溶样,EGMON 计划使用原子吸收光谱法(AAS)分析,CGB 计划使用 ICP-MS 分析。两种分析方法的检出限比较接近,分别是 0.02mg/kg 和 0.01mg/kg,二者仅相差 2 倍,报出率均为 100%。EGMON 计划和 CGB 计划深层样品的中位数分别是 0.12mg/kg 和 0.11mg/kg,几乎一致;表层中位数分别是 0.12mg/kg 和 0.14mg/kg,表层略有增加(表 5)。可以认为这两个计划 Cd 的分析数据是一致的,可以用于 Cd 的变化对比。如果不考虑个别点偶然性的显著变化,平均值可以衡量所有点总体变化情况,可以排除偶然因素的影响。对比 CGB 计划和 EGMON 计划,发现表层土壤 Cd 含量的平均值均显著增加,最大值由 3.06mg/kg 到 45.98mg/kg,平均值由 0.15mg/kg 到 0.26mg/kg,这

15 年 Cd 的平均值增加了 73%,而深层土壤 Cd 的平均值仅从 0.13mg/kg 到 0.17mg/kg,增加了 30%。从空间分布来看,显著增加的地区主要位于华南和大兴安岭中南段有色金属开采与冶炼集中区,珠三角、长三角和京津冀城市群人口密集地区,说明这一增加的量主要由人类活动注入有关。这 15 年中土壤 Cd 含量的变化主要受人类活动的影响,如采矿活动、工业、农业、城市化等。

两个计划分析 Hg 的分析方案一致,王水溶样后,用冷蒸汽-原子荧光光谱分析(CV-AFS)。EGMON 计划的检出限(5μg/kg)比 CGB 计划检出限(0.5μg/kg)高出了 1 个数量级,相差 10 倍,报出率均为 100%。如果两次分析结果是一致的,深层样品的中位数应该是一致的或没有显著变化,但 EGMON 计划深层样品的中位数(32μg/kg)是 CGB 计划深层样品中位数(18.4μg/kg)的 1.7 倍(表 5)。两个计划 Hg 的数据不具有可比性,CGB 计划数据显著低于 EGMON 计划,造成数据不一致的最主要原因是 EGMON 计划的检出限太高,含量低于 5μg/kg 的样品均未报出,说明 Hg 的分析方法也不够稳定。

从上述讨论和数据对比可以看出,Cd 的分析方法非常稳定,Cd 元素在不同实验室和同一实验室间隔 15 年分析的数据是一致的(相关系数 0.96);Hg 元素一致性较差(相关系数 0.74)。Cd 元素分析结果的高度一致是因为分析方法相同和检出限相近;Hg 元素一致性较差,特别是低含量 Hg 存在显著差异,是因为分析方法不同和检出限不同。

4 对实验室分析的建议

量化环境的变化要建立全球地球化学基准,用

表 5 EGMON 和 CGB 计划中 Cd 和 Hg 分析数据主要统计参数

Fig. 5 Statistical parameters of Cd and Hg in EGMON and CGB projects

元素	计划	分析方案	检出限	报出率 (%)	土壤层位	最小值 (mg/kg)	最大值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)	中位数 (mg/kg)	25% 分位数	75% 分位数
Cd	EGMON (1995 年)	四酸溶样,	0.02mg/kg	100	表层(0~25cm)	0.02	3.06	0.15	0.12	0.09	0.16
		AAS 分析		100	深层(100cm)	0.03	0.44	0.13	0.12	0.09	0.16
	CGB (2010 年)	四酸溶样,	0.01mg/kg	100	表层(0~25cm)	0.02	45.98	0.26	0.14	0.1	0.2
		ICP-MS 分析		100	深层(100cm)	0.02	21.2	0.17	0.11	0.08	0.16
元素	计划	分析方案	检出限	报出率 (%)	土壤层位	最小值 (μg/kg)	最大值 (μg/kg)	平均值 (μg/kg)	中位数 (μg/kg)	25% 分位数	75% 分位数
Hg	EGMON (1995 年)	王水溶样,	5μg/kg	100	表层(0~25cm)	5.0	9300	94	31	17	0.071
		CV-AFS 分析		100	深层(100cm)	5.0	1680	70	32	17	67
	CGB (2010 年)	王水溶样,	0.5μg/kg	100	表层(0~25cm)	0.5	20201	68.8	26.5	13.4	56.5
		CV-AFS 分析		100	深层(100cm)	0.5	60001	65.5	18.4	11.0	36.5

于监控全球环境变化,要求间隔一定时间进行再次观测取样,首先是多次观测采样和实验室分析数据必须一致性。王学求和谢学锦^[28]提出地球化学样品变化是由自然变化、采样误差、样品加工误差和分析误差四部分组成,用公式^[28]表述为:

$$S^2 = S_{\text{nt}}^2 + S_{\text{smpl}}^2 + S_{\text{prc}}^2 + S_{\text{anal}}^2 \quad (1)$$

式中: S_{nt} —采样介质的自然变化, S_{smpl} —取样引起的变化, S_{prc} —样品加工引起的变化, S_{anal} —分析引起的变化。

采样介质的自然变化(这里将天然和人为注入引起的变化统称为自然变化,也称为环境变化,以下用 S_{env} 来表述)是由采样地点的物质变化决定的,这正是我们进行环境监测时所需要获得的变化量。采样误差是由样品的不均匀性和操作的规范性决定的,可以通过野外组合样和采样质量控制加以改善。实验室分析数据显示的是最后总的变化,即 S ,并不能确认由哪一步引起的,采样变差可以通过两个重复样进行计算,样品加工和分析我们合并为实验室变差(S_{lab}),可以用同一个样品分成两份实验室重复样来进行计算,我们将公式(1)变化为:

$$S_{\text{env}}^2 = S^2 - (S_{\text{smpl}}^2 + S_{\text{lab}}^2) \quad (2)$$

公式(2)可以量化环境的真实变化。理论上来说,如果我们能将采样误差和实验室分析变差降到“0”,监测到的环境变化就是实验室给出的两次采样分析结果。事实上是不可能的。所以在相隔一段时间再次进行观测采样,能否鉴别出环境变化则取决于采样变差和实验室分析变差。环境变化(S_{env}^2)必须大于采样变差(S_{smpl}^2)和实验室分析变差(S_{lab}^2)之和,即 $S_{\text{env}}^2 > S_{\text{smpl}}^2 + S_{\text{lab}}^2$,才能鉴别出来。对于每个观测点而言,环境变化量(RC_{env})必须大于野外采样误差(RE_{smpl})和实验室重复样误差(RD_{lab})之和,即 $RC_{\text{env}} > RE_{\text{smpl}} + RD_{\text{lab}}$,才能确认观测点发生了环境显著变化。因此,必须将采样误差和实验室分析误差降到最低。实验室分析误差是由人为因素、方法准确度、精密度和检出限引起的,是关系到能否鉴别环境变化的关键因素。作者^[9,28]对采样误差进行了专门讨论,本文只为了最大程度地降低实验室误差,取得高精度一致性数据,对实验室分析提出如下要求。

(1) 粒度小于10目的原始样品无污染加工到粒度小于200目

全球地球化学基准计划的主要目的是为全球环境变化提供定量数据,因此大部分国家实施的地球化学基准计划,样品粒度都是小于2mm(相当于10目)。土壤粒级划分在各个国家略有不同,为了获

得全球一致性数据,兼顾环境、土壤、农业和矿产资源评价需求,规定原始样品粒度小于2mm。这一粒度规定与国际土壤学会(International Union of Soil Science)第二届国际土壤年会建议的土壤粒级划分标准相一致,包含粗砂(coarse sand,粒级0.2~2.0mm)、细沙(fine sand,粒级0.02~0.2mm)、粉砂(silt,粒级0.002~0.02mm)和黏土(clay,粒级<0.002mm)^[29-30]。样品自然风干后,在野外驻地或运回实验室过10目筛。过筛过程也是样品均匀化过程。

使用无污染加工到粒度小于200目(74 μm)。样品制备是保证元素分析质量的最重要环节之一。无污染加工,包括样品加工过程中操作不当引入的污染和加工设备材料可能引入的污染。对于操作过程可能引入的污染,实验室都比较注意。这里要特别强调碎样设备可能引入的污染。样品制备设备常用的材料包括不锈钢、玛瑙、高铝瓷等。不锈钢材料含有Fe、Mn、Cr、C等,玛瑙材料是 SiO_2 ,高铝瓷材料是 Al_2O_3 。在样品制备过程中,设备带来的材料成分污染问题,建议使用不同材料设备分别制样,不锈钢材料设备加工样品不能用于Fe、Mn、Cr、C分析,玛瑙材料设备加工的样品不能用于 SiO_2 分析,高铝瓷材料设备不能用于 Al_2O_3 分析。

(2) 使用成熟的方法分析71种元素+其他指标

为什么要分析元素周期表中几乎所有的元素?元素周期表中铀以前的92种元素在自然界都存在,这些元素与基础地质、矿产资源、环境、健康、农作物生长等密切相关。包括造岩元素: SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 K_2O 、 MgO 、 MnO 、 Na_2O 、 P_2O_5 、 TiO_2 、 CO_2 、 H_2O^+ ;贵金属元素: Au、Ag、Pd、Pt、Os、Ir、Rh、Ru;贱金属元素: Cu、Pb、Zn、W、Sn、Mo、Al、Mg、Co、Ni、As、Sb、Hg、Bi、Cd;稀土元素: Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu;稀有分散元素: Ga、Ge、In、Tl、Nb、Ta、Li、Rb、Cs、Be、Zr、Hf、Se、Te;黑色金属元素: Fe、Mn、Cr、Ti、V;能源金属: U、Th;有毒重金属元素: Cd、Hg、As、Pb、Cr、Cu、Zn、Ni;放射性元素: U、Th、K、Ra;卤族元素: F、Cl、Br、I;生物营养元素: C、N、P、K、Ca、Na、Fe、Mg、O、Zn、Se、Si。

要满足上述需求,分析的元素至少要达到71个(Ag、As、Au、B、Ba、Be、Bi、Br、C、Cd、Cl、Co、Cr、Cs、Cu、F、Ga、Ge、Hf、Hg、I、In、Li、Mn、Mo、N、Nb、Ni、P、Pb、Pd、Pt、Rb、S、Sb、Sc、Se、Sn、Sr、Ta、Te、Th、Ti、Tl、U、V、W、Zn、Zr、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TFe_2O_3 、 MgO 、

CaO、Na₂O、K₂O),经费允许和实验室能力有条件的建议增加 10 个指标(Re、Ir、Os、Rh、Ru、CO₂、H₂O⁺、Fe²⁺、LOI、pH),总分析指标超过 71 个。

表 6 是推荐的 81 项指标多方法分析体系^[31]。

表 6 全球地球化学基准使用的分析方案

Table 6 Laboratory analysis scheme of global geochemical baselines

序号	分析指标	指标 个数	分析方法
1	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TFe ₂ O ₃ , CaO,MgO, Na ₂ O,K ₂ O,P ₂ O ₅ ,MnO,TiO ₂	10	玻璃熔融制片-X 射线 荧光光谱法
2	(SiO ₂), (Al ₂ O ₃), (TFe ₂ O ₃),(CaO),(MgO), (Na ₂ O),(K ₂ O),As,Ba, Br,Ce,Cl,Co,Cr,Cu,Ga, La,(Mn),Nb,Ni,(P),Pb, Rb,S,Sr,Th,(Ti),V,Y, Zn,Zr	31	粉末压饼-X 射线 荧光光谱法
3	Bi,Cd,(Co),Cs,(Ga),Hf, In,Li, Mo,(Nb),(Ni), (Pb),(Rb),Sb,Sc,Ta, (Th),Tl,U,W,(Zn)	21	电感耦合等离子体质谱法
4	(Y),(La),(Ce),Pr,Nd, Sm,Eu,Gd,Tb,Dy, Ho, Er,Tm, Yb, Lu,(Sc), (Tl)	17	电感耦合等离子体质谱法
5	Te	1	电感耦合等离子体质谱法
6	Re	1	电感耦合等离子体质谱法
7	Pt,Pd	2	电感耦合等离子体质谱法
8	(Ba), Be,(Cr),(Cu), (Li),(Mn),(P),(Sr), (Ti), (V), (Zn), (Al ₂ O ₃), (CaO), (K ₂ O),(MgO),(Na ₂ O)	16	电感耦合等离子体质谱法
9	(As),(Sb)	2	氢化物-原子荧光光谱法
10	Hg	1	冷蒸气-原子荧光光谱法
11	Se	1	氢化物发生-原子荧光光谱法
12	Ge	1	氢化物发生-原子荧光光谱法
13	Ag,B,(Mo),(Pb),Sn	5	发射光谱法
14	Au	1	原子吸收光谱法
15	Os,Ru	2	分光光度法
16	Ir	1	分光光度法
17	I	1	分光光度法
18	Rh	1	极谱法
19	F	1	离子选择性电极法
20	N, C	2	氧化燃烧-气相色谱法
21	Org. C	1	氧化燃烧电位法
22	FeO	1	容量法
23	H ₂ O ⁺	1	重量法
24	pH	1	电位法
25	CO ₂	1	数学计算

注:带括号的元素为采用两种以上方法进行对检的元素。

采用成熟的多方法进行全量分析,主量元素以玻璃熔片法和粉末压片法制样,X 射线荧光光谱法(XRF)分析。微量元素以四酸分解样品,电感耦合等离子体质谱法和电感耦合等离子体发射光谱法为主干,配合其他特殊分析方法。

(3) 分析方法检出限必须小于地壳克拉克值

表 7 中建议国际地球化学填图对沉积物或土壤样品 71 种元素分析测试方法检出限最低要求。所有元素或指标的报出率应≥90%,报出率达不到要求的,需采取有效措施降低方法检出限或采用检出限更低的分析方法进行分析。报出率(*P*)是指实验室能报出元素含量数据大于或等于方法检出限的样品数(*N*)占样品总数(*M*)的百分比($P=N/M\times100\%$)。

表 7 各项元素/指标分析方法检出限要求

Table 7 Method detection limits for analytical parameters

序号	元素/指标	分析方法 检出限	序号	元素/指标	分析方法 检出限
1	Ag	0.02	37	Sn	1
2	As	1	38	Sr	5
3	Au	0.0002	39	Ta	0.1
4	B	1	40	Te	0.01
5	Ba	5	41	Th	2
6	Be	0.5	42	Ti	10
7	Bi	0.05	43	Tl	0.1
8	Br	1	44	U	0.1
9	Cd	0.02	45	V	5
10	Cl	20	46	W	0.2
11	Co	1	47	Zn	4
12	Cr	5	48	Zr	2
13	Cs	0.5	49	Y	1
14	Cu	1	50	La	1
15	F	100	51	Ce	1
16	Ga	2	52	Pr	0.1
17	Ge	0.1	53	Nd	0.1
18	Hf	0.2	54	Sm	0.1
19	Hg	0.0005	55	Eu	0.1
20	I	0.5	56	Gd	0.1
21	In	0.02	57	Tb	0.1
22	Li	1	58	Dy	0.1
23	Mn	10	59	Ho	0.1
24	Mo	0.2	60	Er	0.1
25	N	20	61	Tm	0.1
26	Nb	2	62	Yb	0.1
27	Ni	2	63	Lu	0.1
28	P	10	64	SiO ₂	0.05 *
29	Pb	2	65	Al ₂ O ₃	0.05 *
30	Pd	0.0002	66	TFe ₂ O ₃	0.05 *
31	Pt	0.0001	67	MgO	0.05 *
32	Rb	5	68	CaO	0.05 *
33	S	30	69	Na ₂ O	0.05 *
34	Sb	0.05	70	K ₂ O	0.05 *
35	Sc	1	71	TC	0.1 *
36	Se	0.01			

注:数据单位为 μg/g,标注“*”单位为%。

(4) 标准物质的质量控制要涵盖所有测试元素

使用标准物质对实验室分析方法的准确度和精密度进行严格控制,且采用的标准物质必须有该元素的定值。全球地球化学基准蓝皮书推荐使用中国的水系沉积物(GSD)和土壤(GSS)系列标准样及加拿大的水系沉积物(STSD)系列标准样作为监控分析质量。加拿大水系沉积物 STSD-1~STSD-4 只给出 52 个元素定值,用加拿大标准样无法对其他 20 几个元素进行质量控制。因此,建议采用插入中国国家一级地球化学标准物质进行质量控制。

中国国家一级地球化学标准物质包括土壤地球化学系列标准物质(GSS)、水系沉积物地球化学系列标准物质(GSD)、泛滥平原沉积物地球化学系列标准物质、金地球化学标准物质(GAu)和铂族元素地球化学标准物质(GPt)。全球地球化学基准采集的是河漫滩沉积物和泛滥平原沉积物,因此建议使用土壤标准物质系列(GSS-1、GSS-2、GSS-17、GSS-19、GSS-25、GSS-26、GSS-27)^[32](http://www.gbwl14.org/d_120453.htm; http://www.gbwl14.org/d_120461.htm)和泛滥平原沉积物系列标准物质^[33]监控分析质量。选择国家一级标准物质 12 个,用选用的分析方法分别对每个标准物质进行 12 次平行分析,分别计算每个标准物质中每个元素 12 次测定的平均值与该标准物质的认定值之间的对数误差($\Delta \lg \bar{C}$)来衡量方法的准确度;分别计算每个标准物质中每种元素 12 次测定的相对标准偏差(RSD)来衡量方法的精密度。所选分析方法的准确度和精密度测定结果应符合表 8 的要求。

表 8 分析方法的准确度和精密度要求
Table 8 Guidelines for analytical accuracy and precision

含量范围 (w)	准确度 ($ \Delta \lg \bar{C} $)	精密度 (RSD)
小于 3 倍检出限	≤ 0.10	$\leq 17\%$
大于 3 倍检出限	≤ 0.05	$\leq 10\%$
1%~5%	≤ 0.04	$\leq 8\%$
>5%	≤ 0.02	$\leq 3\%$

注: $|\Delta \lg \bar{C}| = |\lg \bar{C}_i - \lg C_s|$; $RSD = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - C_s)^2}{n-1}}}{C_s} \times 100\%$;
 \bar{C}_i 为标准物质 12 次测量值的平均值;
 C_s 为标准物质的认定值;
 C_i 为标准物质的第 i 次测量值; n 为标准物质的测量次数 12。

(5) 重复样质量控制

实验室重复样质量控制,按所送样品总数随机抽取 5% 的样品,编成密码样,交由熟练技术人员单独进行重复分析,按表 9 公式计算相对误差(RD)。根据区域化探规定,原始分析数据含量 3 倍检出限以内 $RD \leq 40\%$,大于 3 倍检出限 $RD \leq 20\%$ 为合格。重复性检验按单元素合格率统计,即某元素重复性检验合格率 = 合格样品数/重复性检验样品总数 $\times 100\%$,重复性检验合格率要求 $\geq 85\%$ 。实际上,根据中国地球化学基准计划分析结果,除少数几个元素(卤族元素),绝大多数元素 90% 以上重复样相对误差均小于 20%。因此,我们推荐采用更严格的规定相对误差 $RD \leq 20\%$ 为合格,合格率 $> 90\%$ 。

野外采样误差质量控制,按抽取 3%~5% 原始点位采集重复样,大于 1000 个点位的按 3% 采集重复样,小于 1000 个点位的按 5% 采集重复样。按表格 9 中的公式计算野外采样相对误差(RE)。含量小于 3 倍检出限的 $RE \leq 50\%$ 为合格,含量大于 3 倍检出限的 $RE \leq 25\%$ 为合格。

从全国地球化学基准项目重复样分析统计结果来看,主量元素、铁族元素和重金属元素(汞除外)的实验室重复样相对误差小于 20%,野外重复样相对误差小于 25%。因此,为了更可靠地获得地球化学基准数据,用于识别环境变化,建议主量元素、铁族元素和重金属元素,无论含量小于 3 倍检出限,还是大于 3 倍检出限,实验室重复样分析相对误差 $RD \leq 20\%$,野外重复样分析相对误差小于 25%,一批样品实验室重复样分析相对误差中位数 $\leq 10\%$,野外重复样分析相对误差中位数小于 12.5%。

表 9 实验室重复样和野外重复样相对误差要求
Table 9 Requirement for relative errors of laboratory replicate analysis and sampling duplicate samples

项目	实验室重复样	野外重复样
计算公式	$RD = \frac{ C_1 - C_2 }{(C_1 + C_2)/2} \times 100\%$	$RE = \frac{ S_o - S_d }{(S_o + S_d)/2} \times 100\%$
小于 3 倍检出限	$\leq 40\%$	$\leq 50\%$
大于 3 倍检出限	$\leq 20\%$	$\leq 25\%$
主量元素、铁族元素和重金属元素	$\leq 20\%$, 中位数 $\leq 10\%$	$\leq 25\%$, 中位数 $\leq 12.5\%$

注: RD—实验室重复样相对误差; RE—野外采样相对误差;
 C_1 —实验室重复样第一次分析; C_2 —实验室重复样第二次分析; S_o —野外原始样; S_d —野外重复样。

(6) 主量组分分析加和质量控制

地球化学基准除了要为基础地质、矿产资源、环境健康、农作物生长提供高质量数据以外,还要为下一步连续监控提供精确数据。样品中所有元素加和应该是 100%,微量元素在地壳中含量大都在百万分之几,含量小于 0.1% 微量元素的总质量仅占地壳的 0.126%,因此计算加和时微量元素可以忽略不计。以往只有对硅酸岩全分析要求 12 项主量元素 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 FeO 、 MnO 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 、 TiO_2 、 P_2O_5 、 H_2O^+ (结晶水) 加和为 100% (99.5% ~ 101.5%)。以前区域化探扫面时采集的是水系沉积物和部分土壤样品,尽管这些主量元素都作了分析,但绝大多数样品加和只达到 70% ~ 80% 左右。原因有两点:一是水系沉积物或土壤有很大一部分组分没有分析,如有机碳、烧失量、结晶水等;二是分析准确性不够。本课题组建立地球化学基准时,主要以土壤样品为主,土壤样品主量组分 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 FeO 、 MnO 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 、 TiO_2 、 P_2O_5 、 H_2O^+ (结晶水)、有机碳、 CO_2 、 SO_2 等 15 项。因此,建议主量元素用玻璃熔片法分析时,上述 15 项加和为 99.3% ~ 100.7%。如果不对结晶水和气体组分进行分析, SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 FeO 、 MnO 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 、 TiO_2 、 P_2O_5 、LOI (烧失量) 等 12 项加和应为 99.3% ~ 100.7%。

5 结论与建议

实验室分析方法的稳定性和准确性是决定地球化学基准值是否能用于监控环境变化的关键因素。地球化学基准是用于观测或监测环境变化,必须将采样误差和实验室分析误差降到最低,环境变化量 (RC_{env}) 必须大于野外采样误差 (RE_{smpl}) 和实验室分析误差 (RD_{lab}) 之和,才能确认监测点发生了环境显著变化。因此,控制实验室分析误差,取得一致性数据,才能保证地球化学基准值能用于监控环境变化。本文通过对比中国、欧洲、美国 and 澳大利亚汞、镉、钨地球化学数据和中国同一实验室间隔 15 年两次分析数据对比发现:镉元素在不同实验室和同一实验室间隔 15 年分析的数据是一致的 (相关系数 0.96),汞元素一致性较差 (相关系数 0.74),钨元素不具有可比性 (相关系数 0.56)。镉元素分析结果的高度一致是因为分析方法相同和检出限相近;汞元素一致性较差,特别是低含量汞存在显著差异,是因为分析方法不同和检出限不同;钨元素在不同实验室不具有可比性,是因为实验室分析方法存在显

著差异。不同实验室和同一实验室使用的分析方法应该成熟而稳定,包括溶样、分析仪器和方法检出限应该一致。

实验室分析应满足 6 条基本原则:原始样品过 10 目筛,使用无污染加工到粒度小于 200 目;使用实验室成熟高精度分析方法,分析 71 种元素 + 其他指标;分析检出限必须低于地壳克拉克值,报出率不低于 90%;使用的标准物质必须具有涵盖所有分析元素的标准值;推荐采用更严格的实验室重复样分析相对误差质量控制,对主量元素和铁族元素相对误差 $\text{RD} \leq 10\%$,对重金属元素相对误差 $\text{RD} \leq 20\%$,合格率 $> 90\%$;主量组分 [SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 FeO 、 MnO 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 、 TiO_2 、 P_2O_5 、 H_2O^+ (结晶水)、有机碳、 CO_2 、 SO_2 等 15 项] 或 (SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 FeO 、 MnO 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 、 TiO_2 、 P_2O_5 、LOI 等 12 项) 加和为 99.3% ~ 100.7%。

国际上,实验室分析方法和标准物质使用还存在分歧。主要分歧有两点:一是样品溶解方法。欧美国家对主量元素 X 射线荧光光谱分析采用玻璃熔片法,中国采用粉末压片法;欧美国家对某些微量元素,如硫化物、砷化物、稀土和磷酸盐、铌钽等更偏向使用碱熔法,而中国使用酸溶法。二是目前还没有国际地球化学标准物质。尽管全球地球化学基准蓝皮书推荐使用中国的水系沉积物 (GSD) 和土壤 (GSS) 系列标准样品及加拿大的水系沉积物 (STSD) 系列标准样品作为监控分析质量,也是当时的权宜之计。加拿大标准样品和中国标准样品使用的样品分解方法不同和当时实验室分析方法精度所限,有些元素推荐值难以满足全球地球化学基准要求,因此下一步需要全球高水平实验室合作研制国际地球化学标准物质。

6 参考文献

- [1] Darnley A G, Björklund A, Bølviken B, et al. A global geochemical database for environmental and resource management: Final report of IGCP Project 259, Earth Sciences, 19, UNESCO Publishing, Paris, 1995, 122 pp. http://www.globalgeochemicalbaselines.eu/wp-content/uploads/2012/07/BlueBook_GGD_IGCP259.pdf (last access 5 March 2014).
- [2] Smith D B, Wang X, Reeder S, et al. The IUGS/IAGC task group on global geochemical baselines [J]. Earth Science Frontiers, 2012, 19: 1 - 6.
- [3] 王学求. 全球地球化学基准: 了解过去, 预测未来 [J].

- 地学前缘,2012,19(3):7-18.
- Wang X Q. Global geochemical baselines: Understanding the past and predicting the future [J]. *Earth Science Frontiers*,2012,19(3):7-18.
- [4] 王学求,周建,徐善法,等. 全国地球化学基准网建立与土壤地球化学基准值特征[J]. *中国地质*,2016,43(5):1469-1480.
- Wang X Q,Zhou J,Xu S F,et al. China soil geochemical baselines networks: Data characteristics [J]. *Geology in China*,2016,43(5):1469-1480.
- [5] 王学求,谢学锦,张本仁,等. 地壳全元素探测——构建“化学地球”[J]. *地质学报*,2010,84(6):854-864.
- Wang X Q, Xie X J, Zhang B R, et al. China geochemical probe: Making “Geochemical Earth” [J]. *Acta Geological Sinica*,2010,84(6):854-864.
- [6] 聂兰仕,王学求,徐善法,等. 全球地球化学数据管理系统:“化学地球”软件研制[J]. *地学前缘*,2012,5(3):43-48.
- Nie L S, Wang X Q, Xu S F, et al. Global geochemical data management: Development of chemical earth software [J]. *Earth Science Frontiers*, 2012, 5 (3): 43-48.
- [7] Darnley A G. International geochemical mapping: A new global project [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1990,39:1-13.
- [8] Xie X, Cheng H. The suitability of floodplain sediment as global sampling medium: Evidence from China. In: G. F. Taylor and R. Davy (Eds.), *Geochemical Exploration 1995* [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1997, 58: 51-62.
- [9] Wang X Q. The CGB sampling team, China geochemical baselines: Sampling methodology [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2015, 148: 25-39.
- [10] Wang X Q, Liu X M, Han Z R, et al. Concentration and distribution of mercury in drainage catchment sediment and alluvial soil of China [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2015, 154: 32-48.
- [11] 王学求,周建,徐善法,等. 全国地球化学基准网建立与地球化学基准值特征[J]. *中国地质*,2016,43(5):1469-1480.
- Wang X Q,Zhou J,Xu S F,et al. China soil geochemical baselines networks: Data characteristics [J]. *Geology in China*,2016,43(5):1469-1480.
- [12] Salminen R,Tarvainen T,Demetriades A,et al. FOREGS Geochemical Mapping Field Manual. Geological Survey of Finland, Espoo, Guide 47, 36 pp., 1 Appendix. <http://arkisto.gsf.fi/op/op47/op47.pdf> (last access 5 March 2014).
- March 2014).
- [13] Salminen R (Chief Editor), Batista M J, Bidovec M, et al. FOREGS Geochemical Atlas of Europe, Part 1—Background information, methodology and maps. Geological Survey of Finland, Espoo, 2005, 526 pp. <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/> (last access 5 March 2014).
- [14] Reimann C, Demetriades A, Eggen O A, et al. Euro-GeoSurveys Geochemistry Expert Group. The EuroGeoSurveys Geochemical mapping of agricultural and grazing land soils project (GEMAS)—Evaluation of quality control results of total C and S, total organic carbon (TOC), cation exchange capacity (CEC), XRF, pH, and particle size distribution (PSD) analyses. NGU Report 2011, 043, 90 pp., http://www.ngu.no/upload/Publikasjoner/Rapporter/2011/2011_043.pdf (last access 5 March 2014).
- [15] Reimann C, Demetriades A, Birke M, et al. EuroGeoSurveys Geochemistry Expert Group. The EuroGeoSurveys Geochemical Mapping of Agricultural and grazing land Soils project (GEMAS)—Evaluation of quality control results of particle size estimation by MIR prediction, Pb-isotope and MMI® extraction analyses and results of the GEMAS ring test for the standards Ap and Gr. NGU Report 2012, 051, 136 pp., http://www.ngu.no/upload/Publikasjoner/Rapporter/2012/2012_051.pdf (last access 5 March 2014).
- [16] Reimann C, Birke M, Demetriades A, et al. Chemistry of Europe's agricultural soils—Part A: Methodology and interpretation of the GEMAS data set. *Geologisches Jahrbuch (Reihe B)*, Schweizerbarth, Hannover, 2014a, 528 pp. <http://www.schweizerbart.de/publications/detail/isbn/9783510968466> (last access 5 March 2014).
- [17] Reimann C, Birke M, Demetriades A, et al. Chemistry of Europe's agricultural soils—Part B: General background information and further analysis of the GEMAS data set. *Geologisches Jahrbuch (Reihe B)*, Schweizerbarth, Hannover, 2014b, 352 pp. http://www.schweizerbart.de/publications/detail/isbn/9783510968473/Geologisches_Jahrbuch_Reihe_B_Heft_B103_Chemistry (last access 5 March).
- [18] Smith D B. Preface: Geochemical studies of North American soils: Results from the pilot study phase of the North American Soil Geochemical Landscapes Project [J]. *Applied Geochemistry*, 2009, 24: 1355-1356.
- [19] Smith D B, Cannon W F, Woodruff L G, et al. History and progress of the North American Soil Geochemical Landscapes Project, 2001—2010 [J]. *Earth Science*

- Frontiers,2012,19:19–32.
- [20] Smith D B, Cannon W F, Woodruff L G, et al. Geo – chemical and mineralogical data for soils of the conterminous United States. U. S. Geological Survey Data Series, 2013, 801, 19. <http://pubs.usgs.gov/ds/801/> (last access 5 March 2014).
- [21] Caritat P, de Cooper M. National Geochemical Survey of Australia: The Geochemical Atlas of Australia. Geoscience Australia, Record 2011/20 (2 Volumes), 557 pp. <http://www.ga.gov.au/energy/projects/national-geochemical-survey/atlas.html> (last access 5 March 2014).
- [22] Caritat de P, Reimann C, Smith D B, et al. Chemical elements in the environment: Multi – element geochemical datasets from continental – to national – scale surveys on four continents [J]. Applied Geochemistry, 2018, 89:150–159.
- [23] 王学求. 透视全球资源与环境, 实施“化学地球”国际大科学计划[J]. 中国地质, 2017, 44(1):201–202.
Wang X Q. The initiative for International Cooperation Project of Mapping Chemical Earth for sustaining global resources and environments [J]. Geology in China, 2017, 44(1):201–202.
- [24] Xie X J. Analytical requirements in international geo – chemical mapping[J]. Analyst, 1995, 120:1497–1504.
- [25] Reimann C, Demetriades A, Eggen O A, et al. The EuroGeoSurveys Geochemical Mapping of Agricultural and Grazing Land Soils Project (GEMAS)—Evaluation of Quality Control Results of Aqua Regia Extraction Analysis. Norges Geologiske Undersøkelse Report, 2009. 049, 94 pp., http://www.ngu.no/upload/Publikasjoner/Rapporter/2009/2009_049.pdf (last access 14 July 2013).
- [26] Yao W S, Xie X J, Wang X Q. Comparison of results analyzed by Chinese and European laboratories for FOREGS geochemical baselines mapping samples [J]. Geoscience Frontiers, 2012, 2(2):247–259.
- [27] Liu X M, Wang X Q, Patrice de Caritat, et al. Comparison of data sets obtained by global – scale geochemical sampling in Australia, China and Europe [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2015, 148:1–11.
- [28] 王学求, 谢学锦. 金的勘查地球化学 [M]. 济南: 山东科学技术出版社, 2000.
Wang X Q, Xue X J. Exploration Geochemistry of Gold [M]. Jinan: Shandong Science and Technology Press, 2000.
- [29] 吕贻忠. 土壤学 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2006.
Lü Y Z. Pedology [M]. Beijing: China Agriculture Pres, 2006.
- [30] 方如康. 环境学词典 [M]. 北京: 科学出版社, 2003.
Fang R K. Dictionary of Environmental Science [M]. Beijing: Science Press, 2003.
- [31] 张勤, 白金峰, 王烨. 地壳全元素配套分析方案及分析质量监控系统 [J]. 地学前缘, 2012, 19(3):33–42.
Zhang Q, Bai J F, Wang Y. Analytical scheme and quality monitoring system for China geochemical baselines [J]. Earth Science Frontiers, 2012, 19(3):33–42.
- [32] Xie X J, Yan M C, Li L Z, et al. Usable values for Chinese standard reference samples of stream sediment, soil and rocks GSD9–12, GSS1–8 and GSR1–6 [J]. Geostandards Newsletter, 1985, 9:227–280.
- [33] 刘妹, 顾铁新, 潘含江, 等. 泛滥平原沉积物标准物质研制 [J]. 岩矿测试, 2018, 37(5):558–571.
Liu M, Gu T X, Pan H J, et al. Preparation of seven certified reference materials for floodplain sediments [J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(5):558–571.

Comparison of Laboratory Analysis Parameters and Guidelines for Global Geochemical Baselines and Environmental Monitoring

WANG Xue – qiu^{1,2}, ZHANG Qin^{1,2}, BAI Jin – feng^{1,2}, YAO Wen – sheng^{1,2}, LIU Mei^{1,2},
LIU Xue – min³, WANG Wei^{1,2}

- (1. Key Laboratory of Geochemical Exploration of Ministry of Natural Resources, Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China;
2. UNESCO International Centre on Global – scale Geochemistry, Langfang 065000, China;
3. Chengdu University of Science and Technology, Chengdu 610059, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Geochemical data from China, Europe, the United States and Australia were compared.
- (2) The reasons for the differences in data of mercury, cadmium and tungsten were analyzed.
- (3) It was suggested that sampling error and laboratory analysis error should be minimized to ensure the accuracy of geochemical reference values.

ABSTRACT

BACKGROUND: Global harmonious high – quality geochemical data and accompanying maps are reference baselines for quantifying future human – induced or natural environmental changes.

OBJECTIVES: To ensure the accuracy of geochemical reference values and analysis data, advices were made for laboratory analysis.

METHODS: The analytical data of Cd, Hg and W from China, USA, Europe and Australia were compared and two analysis data collected 15 years apart from one laboratory in China were also compared.

RESULTS: All of the cadmium analysis data were consistent with a correlation coefficient of 0.96. Mercury was poorly consistent with a correlation coefficient of 0.74, and tungsten was not comparable with a correlation coefficient of 0.56. The analysis results of cadmium were highly consistent because the analysis method was the same and the detection limit was comparable. The consistency of mercury was poor, especially the low – content mercury, which was significantly different due to different analysis methods and detection limits. Tungsten was not comparable due to different laboratory analysis methods. The prerequisite for recognition of environmental changes ($RC_{env} > RE_{smp} + RD_{lab}$) was that the change value must be larger than the value of field sampling error (RE_{smp}) and laboratory analysis error (RD_{lab}). Therefore, sampling error and laboratory analysis error must be minimized.

CONCLUSIONS: Six general guidelines are proposed. (1) The original sample is separated through a 10 – mesh sieve and processed to a particle size of less than 200 mesh using a pollution – free method. (2) A total of 71 elements plus other parameters should be determined by well – established multiple analysis methods, e. g. , fused glass bead – XRF for major elements and 4 – acids ICP – MS and ICP – OES for minor elements in combination with other methods. (3) The method detection limits must be lower than crustal abundance of the chemical elements and reportable data percentage must be more than 90%. (4) The geochemical reference materials used for quality control should contain the reported certified CRM values for all elements. (5) Analytical relative errors for the triplicate samples should be less than 40% ($RD \leq 40\%$) if concentration of the element is less than 3 times detection limits, and less than 20% ($RD \leq 20\%$) for the elements with concentration more than 3 times detection limits as well as major elements, Fe – group elements and toxic metals. (6) The total contents of major elements SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO, MnO, MgO, CaO, Na_2O , K_2O , TiO_2 , P_2O_5 , H_2O^+ , CO_2 , SO_2 and organic matters or those of SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO, MnO, MgO, CaO, Na_2O , K_2O , TiO_2 , P_2O_5 and LOI should be at 99.3% – 100.7%.

KEY WORDS: geochemical datum; mercury; cadmium; tungsten; sampling error; laboratory analysis error