

元素的赋存状态、样品粒度、取样量 对试样代表性的影响

郭玉生

核工业部西北地勘局二〇三所

影响试样的代表性,必然影响测定的准确度。这是一个客观存在的,具有普遍性的问题。在岩矿成分的测试中,当测定常量元素或较低含量元素时,元素的赋存状态、样品粒度及取样量对分析试样代表性的影响,似乎不那么重要;但当测定岩矿中的微量、痕量、超痕量元素时,由于岩矿试样固有的特点,这种影响就显得相当重要了。现在提出这个问题讨论是非常必要的,因为随着地质研究的发展,对微量、痕量元素分析的要求越来越高;另一方面,随着分析仪器和分析技术的发展,元素的检出能力越来越高。也就是,微量、痕量元素分析的必要性和可能性正日益增长。这一问题的进一步研究,对各种微量、痕量的分析方法和数据运用,同时对选送分析试样,提出分析项目,都会提出有益的见解。但这个问题是非常复杂的,它涉及到待测元素的赋存状态,样品粒度及其分布函数,取样量代表性等问题的量化。然而,这些数据是很难精确测量的。鉴于问题的复杂性,本文中不得不作某些假设,并假定样品粉碎加工完全符合操作规程。

一、粉末样品的颗粒性及矿物颗粒的数目

当把岩矿样品磨至足够细,甚至肉眼已看不清其颗粒时,在显微镜下,仍看到是颗粒状的。即使将样品加工至0.01—0.1微米的粒径时,在电子显微镜下观察,仍看到是呈颗粒状的,如图1。粉末样品是由许许多多的颗粒组成的,对分析工作者来说,承认

这样的观念是很重要的。岩矿试样有其自身的特点,岩石由矿物组成,当把岩石粉碎时,则矿物的结合解离,并以单矿物粉末存在,粉碎越细,矿物间的结合破坏越完全,其单矿物颗粒性就越完全。显然,岩矿试样是一种或数种成分不同,结构不同的矿物粉末混和物。要精确知道一克岩矿试样中有多少颗粒组成,是件很困难的事。因这首先应知道该岩矿试样中各种矿物的含量、比重、以及每个颗粒的体积。但我们可粗略地计算出一克试样的颗粒数。各种矿物都有精确的密度,而且知道地壳岩石的平均密度为 $2.8\text{g}/\text{cm}^3$,地幔岩石平均密度为 $3.3\text{g}/\text{cm}^3$,玄武玻璃的密度为 $2.74\text{g}/\text{cm}^3$,为这一计算提供了依据^[1]。



图1 取人工基物的“回收物”用日立HX-11型透射电子显微镜观察其形貌
($\times 40000$)

当我们称取一克含有微量锆英石的岩石试样,试问其中共有多少个颗粒呢?有多少锆英石颗粒呢?显然,锆英石的颗粒数与其含量有关,也与其粒度有关。试样中总的矿

物颗粒数, 是其含各矿物颗粒总和。假设一克该试样中共含有 10^8 个颗粒, 其中含锆英石的颗粒数为1、10、100、1000、10000个颗粒几种情况。当一克试样中只有一颗锆英石时, 我们称0.2克试样测定锆, 无论怎样, 也不会获得准确的结果。如果含有10个颗粒时, 取0.2克试样, 其中必须含2个颗粒时, 才能获得准确的结果。随着锆英石颗粒数增多, 取样的代表性也增加。这就存在一个样品粉碎的粒度问题。表1中计算出了一克花岗岩样品的总颗粒数和以锆英石为例的颗粒数。我们假定样品颗粒为球形, 平均半径为 r_0 , 则

$$\text{样品总的颗粒数} = \frac{1g}{\frac{4}{3}\pi r^3 \times 2.8g/cm^3} = \frac{0.0853}{r^3}$$

$$\text{锆英石颗粒数} = \frac{1g \times \text{锆英石百分含量}}{\frac{4}{3}\pi r^3 \times 4.6g/cm^3}$$

$$= \frac{\text{锆英石含量}(g) \times 0.0519}{r^3}$$

花岗岩密度近似为 $2.8g/cm^3$; 锆英石密度为 $4.6g/cm^3$ 。

从表1可以看到, 锆英石的颗粒数随其

表 1 一克花岗岩中一定量锆英石的颗粒数

试样颗粒平均直径 (mm)	试样颗粒平均半径 (mm)	一克样品中矿物颗粒总数	锆英石的矿物含量(A)及锆含量(B)(%)							
			A 1	0.1	0.01	0.001	0.0001	0.00001	0.000001	0.0000001
			B 0.498	0.498 $\times 10^{-1}$	0.498 $\times 10^{-2}$	0.498 $\times 10^{-3}$	0.498 $\times 10^{-4}$	0.498 $\times 10^{-5}$	0.498 $\times 10^{-6}$	0.498 $\times 10^{-7}$
1	0.5	682	4	4×10^{-1}	4×10^{-2}	4×10^{-3}	4×10^{-4}	4×10^{-5}	4×10^{-6}	4×10^{-7}
0.5	0.25	546×10	33	33×10^{-1}	33×10^{-2}	33×10^{-3}	33×10^{-4}	33×10^{-5}	33×10^{-6}	33×10^{-7}
0.2	0.1	853×10^2	119	519×10^{-1}	519×10^{-2}	519×10^{-3}	519×10^{-4}	519×10^{-5}	519×10^{-6}	519×10^{-7}
0.097	0.049	725×10^3	441	141	441×10^{-1}	441×10^{-2}	441×10^{-3}	441×10^{-4}	441×10^{-5}	441×10^{-6}
0.05	0.025	545×10^4	332	332×10	332	332×10^{-1}	332×10^{-2}	332×10^{-3}	332×10^{-4}	332×10^{-5}
0.02	0.01	852×10^5	119	519×10^2	519×10	519	519×10^{-1}	519×10^{-2}	519×10^{-3}	519×10^{-4}
0.01	0.005	682×10^6	415	415×10^3	415×10^2	415×10	415	415×10^{-1}	415×10^{-2}	415×10^{-3}
0.005	0.0025	545×10^7	332	332×10^4	332×10^3	332×10^2	332×10	332	332×10^{-1}	332×10^{-2}
0.002	0.001	853×10^8	119	519×10^5	519×10^4	519×10^3	519×10^2	519×10	519	519×10^{-1}
0.001	0.0005	682×10^9	415	415×10^6	415×10^5	415×10^4	415×10^3	415×10^2	415×10	415
0.0005	0.00025	546×10^{10}	332	332×10^7	332×10^6	332×10^5	332×10^4	332×10^3	332×10^2	332×10
0.0002	0.0001	853×10^{11}	119	519×10^8	519×10^7	519×10^6	519×10^5	519×10^4	519×10^3	519×10^2

含量增高而增加; 随其颗粒直径减少, 而成指数增加。要使试样有良好的代表性, 待测元素的矿物颗粒必须有足够的数目。增大取样量, 相应也增加了待测元素的矿物颗粒的数目, 提高了试样代表性的置信度。

二、元素赋存状态与试样代表性的关系

岩矿试样具有如下特征, 它是具有固定组成和结构的矿物颗粒的集合体, 不同矿物成分相差很大, 甚至完全不同, 矿物的数量

和分布也是千差万别的。这些都是影响试样代表性的重要因素。因此, 为了深刻地认识这个问题, 分析工作者应对地质体有一定的认识。地质学家指出, 地壳是由岩浆岩、沉积岩、变质岩三大岩类组成的, 其中又以岩浆岩为主。据统计, 岩浆岩约占地壳总重量的65%左右, 变质岩为26%, 沉积岩为9%。岩浆岩中又以侵入岩的酸性岩和喷出岩的基性岩分布最广, 其次是中性岩, 而碱性岩和

超基性岩的分布量极少。根据全球5919个岩浆岩样品的算术平均值,岩浆岩总的平均化学成分相当于闪长岩。从矿物角度而言,地壳是由几种主要的造岩矿物组成的,如表2。长石占整个大陆地壳组成的58%左右(体积)。角闪石和辉石占整个大陆地壳体积的13%左右。其次还有石英、云母等也占较大比重。试样中矿物量的多少,和试样的代表性有密切的关系。元素在地质体中的赋存状态是多种多样的,也是相当复杂的。组成独立的矿物,是元素赋存的主要形式。元素以分散状态、类质同象、吸附状态、机械混入、包裹体等形式存在于其它矿物之中,也是十分普遍的现象^[2]。元素在地壳中含量相差很大,分布也极不均匀。当某元素以矿物形式存在时,则该元素在试样中的均匀性,与其形成的矿物量和矿物粉碎的粒度有关,

如锆石、锡石、方铅矿、晶质铀矿、钼矿等。当某元素以分散状态、吸附状态、类质同象状态存在于其它矿物中时,其均匀性、代表性与其所依存的矿物的颗粒数量和粒度有关。例如长石是分布最广的矿物,分散在长石中的杂质元素具有良好的均匀性和代表性。碱性长石中含微量的Fe、Ba、Rb、Cs、Pb、稀土等;正长石中,K离子可部分被Ba代替,还可被Rb代替;一部分 Al^{3+} 被 Fe^{3+} 、 Ga^{3+} 代替。地壳中的Ga主要以类质同象形式赋存于长石中,很少形成独立矿物,所以镓在试样中的代表性很强。又如钼以类质同象存在于锆石中,则钼的代表性、均匀性主要取决于锆石的数量和粒度。至今已发现的矿物约有三千多种,主要矿物近百种,每种矿物都有自己的特定组成和伴生元素,构成了岩矿试样不均匀性的潜在因素。

表2 火成岩主要岩类平均矿物成分(据 Larsen 1964)

矿物种类	岩类	酸性岩		中性岩			基性岩			超基性岩
		花岗岩	正长岩	花岗岩	石英闪长岩	闪长岩	辉长岩	橄辉岩	辉绿岩	
石英	英	25		21	20	2				
正长石	微斜长石	40	72	15	6	3				
更长石	长石	26	12							
中长石	长石			46	56	64				
拉长石	长石						65	63	62	
角闪石	云母	5	2	3	4	5	1		1	
斜方辉石	辉石	1	7	13	8	12	3		1	
单斜辉石	辉石		4		1	3	6			
橄辉岩	辉石				3	8	14	21	29	
磁铁矿	磁铁矿	2	2	1	2	2	7	12	3	95
钛铁矿	钛铁矿	1	1				2	2	2	3
磷灰石	磷灰石	微	微	微	微	微				
榍石	榍石	微	微	1	微	微				

三、试样的粉碎和粒度的分布

目前,粉碎岩矿试样,多采用机械磨盘研磨、球(棒)磨机研磨、振动粉碎、手工或机械玛瑙研钵研磨等。筛分时常用套筛,

其最小孔径可达400目或500目。对化学和光谱分析试样,最常用的筛子是160目或200目,即最大颗粒直径分别是0.097毫米、0.074毫米。采用200目以下的筛子很少,而且筛分起

来相当困难。当采用特殊的方法,如将少量样品加水用玛瑙研钵研细,也可获得约10微米粒径的样品;用电弧蒸发高压静电捕集,可获得0.01—0.1微米的粒度,但样品在电弧中发生了化学反应。这些都是些特殊的加工方法,应用较少。

有关样品粉碎粒度分布函数的报导极少,如一个负200目的样品,究竟其粒度分布怎样呢?实践证明,粒度分布与样品的性质有关,与粉碎方法有关。统计样品颗粒分布的方法也很困难,一般是通过套筛分级,逐级统计。另一种方法是,取一定量样品在显微镜下统计每个粒径的颗粒数。现举二例来说明粒度分布的复杂性及对测试的影响。其一是铀钍标样的样品粒度^[3],该标样通过球磨机研磨,从某批试样看,正200目的重量在1%左右,但过粉碎现象普遍存在,有的试样负350目(粒径小于0.04毫米)的,占原样重量的92%左右。这种现象对于化学分析溶解试样是有利的,因增大了反应表面积。但也可能带来某些缺点,一是易吸潮,结块,不利于在潮湿地区保存。这种试样给物理分析装填样品增加了困难。

另一例是用电弧蒸发-高压静电捕集粉碎的试样。图2是人工基物的“回收物”用日本HN-11型透射电子显微镜,测定粒子大

小的分布。图2表明,在粒径为0.04—0.05微米的颗粒最多,从0.1—0.01微米各粒径均有分布。显然,对于不同试样,用不同粉碎方法制备的试样,都可以作出其粒径的分布图,但其手续是很麻烦的。

根据碎样方式和矿物含量,可大致从表1中查出所取试样中待测成分的颗粒数,从而对其试样代表性的置信度有粗略的估计。

四、讨论与结论

1. 本文从理论上初步探讨了在微量、痕量分析中,元素的赋存状态、样品粒度、取样量对试样代表性的影响。从而指出,分析结果的准确度、精密度不仅与分析方法有关,而且与上述因素有关。

2. 待测元素的含量愈低,上述因素的影响愈明显。

3. 当元素以单矿物形式存在时,试样中其矿物颗粒的数目愈多,试样的代表性愈强;颗粒数愈少,试样的代表性就愈差。例如,当元素含量是0.0001%时,则待测元素在每克试样中的矿物颗粒约5—60粒;小于0.0001%时,则矿物颗粒数就更少。在矿物颗粒数目很少的情况下,要使其在试样中分布很均匀,就更困难了。

4. 当元素以分散状态存在于某些主要矿物中时,则该元素在样品中的代表性就强,有利于提高分析的准确度和精密度。

5. 样品的粒度越细,取样量越多,待测元素的矿物颗粒就越多,有利于提高试样的代表性。

参考文献

- [1] 南京大学地质系矿物岩石教研组编《火成岩石学》地质出版社,1980。
- [2] 王德滋编《光性矿物学》上海人民出版社,1974。
- [3] 罗驾欧《地质科研》3,1979。

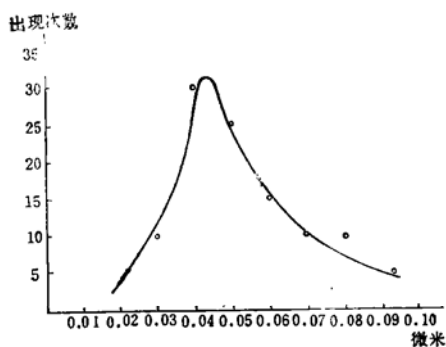


图 2 粒子大小分布曲线
取人工基物的“回收物”用日立HN-11型透射电子显微镜测定粒子大小的分布