

文章编号: 0254 - 5357(2010)03 - 0212 - 05

土壤样品中贵金属活动态提取技术

赵伟¹, 王玉林², 钟莅湘¹, 温婷婷¹, 孙爱琴¹

(1. 河南省岩石矿物测试中心, 河南 郑州 450012;

2. 河南省地质矿产勘查开发局第三地质调查队, 河南 信阳 464000)

摘要: 介绍了土壤样品中贵金属铂、钯、金的水提取态、黏土吸附态与可交换态、有机质结合态以及铁锰氧化物结合态等不同相态的提取方法与测定方法。方法检出限为铂 0.03 ng/g, 钯和金 0.01 ng/g。实验了铂、钯、金活动态金属各种提取液介质中痕量贵金属的稳定性、固-液分离方法、提取温度的影响及提取液的处理方法。通过在南非隐伏铂钯矿或矿化区的试验, 结果表明所圈定的异常与实际矿(化)体相符, 为识别隐伏贵金属铂钯矿床提供了有效信息, 对寻找隐伏矿床具有一定的指导意义。

关键词: 贵金属; 活动态; 电感耦合等离子体质谱法; 提取液; 深穿透地球化学

中图分类号: O655.6; O657.63; O614.826; O614.823; O614.123 文献标识码: A

Extraction and Determination Methods for Mobile Forms of Precious Metals in Soil Samples

ZHAO Wei¹, WANG Yu-lin², ZHONG Li-xiang¹, WEN Ting-ting¹, SUN Ai-qin¹

(1. Geoanalysis Center of Henan Province, Zhengzhou 450012, China;

2. The 3rd Geological Survey Team of Henan Geological Exploration Bureau, Xinyang 464000, China)

Abstract: The extraction techniques and determination methods for the mobile forms of platinum, palladium and gold in soil samples are developed. The detection limits for precious metals in soil samples were 0.03 ng/g for Pt, 0.01 ng/g for Pd and Au in mobile forms of water extractable, clay absorbed and exchangeable, organic phase and Fe-Mn oxides bonded metals. The stability of trace platinum, palladium and gold with various mobile forms in a variety of extraction media was tested. And the solid-liquid separation methods, the effect of extraction temperature on the precious metal extraction, as well as the treatment of the extractants were also tested. The method was successfully applied to the identification of buried platinum and palladium deposits in South Africa with satisfactory results and will provide guidance in searching for hidden mineral deposits.

Key words: precious metal; mobile form; inductively coupled plasma-mass spectrometry; extractant; deep-penetrating geochemistry

深穿透地球化学是国际地球化学界共同面临的课题,同时也是目前勘查地球化学的研究热点之一。深穿透地球化学探测深度大,测量来自深部矿体的直接信息,且信息极其微弱。研究活动态提取技术,提取来自深部矿体的直接信息,对地质找矿具有积极的指导意义。勘查地球化学家在 20 世纪末研究并提出了许多深穿透地球化学方法,主要有地气法^[1-4]、

酶提取法^[5-6]、地球化学方法(CHIM)^[7-9]、元素有机态法(MPF)^[10]、活动金属离子法(MMI)^[11-12]、金属活动态法(MOMEQ)^[13-15]。研究的活动态元素主要有 Au、Ag、Cu、Pb、Zn、Fe、Mn、As、Sb、Bi、Hg 等, Pt、Pd 活动态分析尚未见报道。Pt、Pd、Au 分析方法报道较多,主要有石墨炉原子吸收光谱法^[16-17]、扫描质子探针^[18]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[19-22]、

收稿日期: 2010-01-11; 修订日期: 2010-03-10

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目资助(2007AA06Z133)

作者简介: 赵伟(1955-),男,河南郑州人,高级工程师,从事分析方法研究工作。E-mail: zhaowei6998@163.com。

电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)^[23]、中子活化分析法^[24]、发射光谱法^[25]等。本文主要研究了土壤样品中贵金属活动态提取方法及测试技术,采用微波密闭加压溶解,小体积定容,优级纯试剂降低空白,提高了测定方法的灵敏度,对Pt、Pd、Au的水提取态、黏土吸附态与可交换态、有机质结合态及铁锰氧化物结合态各个活动态贵金属含量与已知隐伏铂钯矿或矿化区的相关性进行了探索研究。通过对南非布什维尔德杂岩体地区土壤样品的Pt、Pd、Au活动态测试,结果表明圈定的异常与实际矿(化)体相符。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Thermo X Series 2型电感耦合等离子体质谱仪(美国Thermo公司)。工作条件为:入射功率1400 W,工作气体氩气,冷却气流量13.0 L/min,辅助气流量0.8 L/min,雾化气流量0.88 L/min,取样锥孔径1.0 mm,截取锥孔径0.7 mm,测量方式:跳峰,停留时间10 ms/点,扫描次数40次,测量时间60 s。

1.2 标准溶液和主要试剂

Pt、Pd、Au标准储备溶液:分别称取0.1000 g金属Pt、Pd、Au,置于3个100 mL烧杯中,用王水溶解后加入0.2 g NaCl,在水浴上蒸干。用8 mol/L HCl赶HNO₃三次。加入10 mL浓HCl,20 mL水,待盐类溶解后将溶液移入100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液Pt、Pd、Au的浓度均为1 mg/mL。

Pt、Pd、Au标准溶液:分别移取2 mL Pt、Pd、Au标准储备溶液于200 mL容量瓶中,用1.2 mol/L HCl稀释至刻度,摇匀。此溶液Pt、Pd、Au的浓度均为10 μg/mL。标准溶液现用现配。

水提取态提取剂:去离子水。

黏土吸附态和可交换态提取剂:50 g/L柠檬酸铵溶液。

有机质结合态提取剂:0.1 mol/L NaOH-0.1 mol/L Na₄P₂O₇溶液,pH=13。

铁锰氧化物结合态提取剂:0.3 mol/L柠檬酸铵-20 g/L盐酸羟胺溶液。

1.3 实验方法

称取20.000 g土壤样品于塑料提取瓶中,准确加入100 mL去离子水,拧紧瓶盖并置于回旋振荡机上振荡1 h,静置30 min后过滤,残渣放入塑料瓶中备下一活动态用,溶液用于测定水提取态金属;依次加入黏土吸附态与可交换态、有机质结合

态、铁锰氧化物结合态提取液100 mL,振荡、过滤同水提取态。在盛有提取液的封闭溶样瓶中加入15 mL HCl、10 mL饱和KClO₃溶液,拧紧瓶盖并摇匀。将封闭溶样瓶置于微波炉中,中火加热5 min,保温30 min。取出后用活性炭吸附富集、灰化,灰分用2 mL新配制的王水溶解,置于水浴锅上加热,蒸至近干时,加入两滴HCl赶HNO₃两次,取下。坩埚冷却至室温后,加入10 mL 0.6 mol/L HCl,用细玻璃棒搅动,在选定的仪器条件下用ICP-MS测定,试验各种因素对提取效果的影响。

2 结果与讨论

2.1 活动态金属提取技术

2.1.1 水提取态

离子在土壤表面的吸附力属静电作用力,土壤阳离子交换容量(Cation Exchange Capacity, CEC)一般100 g土中为 $x \sim xxx$ meq。采用去离子水提取剂,提取对象主要为金属离子、部分纳微米级超微细金属、可溶性盐类中的金属、可溶性胶体及可溶性无机络合物金属与可溶性有机络合物金属。

2.1.2 黏土吸附态和可交换态

黏土矿物土壤的阳离子交换量从高到低的顺序为:蒙脱石、蛭石(表面积700~800 m²/g,CEC为每100 g土中70~150 meq)>伊利石、绿泥石>高岭石>多水高岭石(表面积30 m²/g,CEC为每100 g土中3~50 meq)。在温暖和潮湿的环境下,非晶质的铝硅酸盐(水铝英石、伊毛缟石)是痕量元素的主要吸附体。采用50 g/L柠檬酸铵溶液提取剂,提取对象主要为黏土矿物表面吸附或黏土矿物层间可交换组分。

2.1.3 有机质结合态

在土壤中,金属离子与有机质的结合,其结合机理主要包括吸附、络合及螯合等。有机物分子中与金属结合起主要作用的是羧基功能团(-COOH)以及其他功能团如氨基(-NH₂)、巯基(-SH)等。土壤有机质对金属离子的最大结合当量一般与羧基功能团的数目相当。采用0.1 mol/L NaOH-0.1 mol/L Na₄P₂O₇提取剂(pH=13),提取对象主要为部分有机物结合或有机物表面吸附金属。

2.1.4 铁锰氧化物结合态

土壤中氧化物的量要远远高于锰氧化物,但锰氧化物对痕量元素的吸附能力要远大于前者。铁氧化物与痕量元素的结合形式有:表面吸附、共沉淀、键结合。在土壤中对痕量元素结合起主要作用的是锰的非晶质氧化物。采用0.3 mol/L柠檬酸铵

-20 g/L 盐酸羟胺提取剂,提取对象主要为矿物颗粒表面铁锰氧化物膜吸附或结合态金属。

2.2 各种提取液介质中痕量贵金属的稳定性

溶液中痕量贵金属的稳定性较差,易被各种器皿表面吸附。活动态贵金属在各种表生地球化学样品中的含量一般很低。研究活动态的提取方法,需了解痕量贵金属在各种活动态提取液中的存在特点,探索增强其在提取液中稳定性的简便方法,

指导建立贵金属活动态的提取方法。

试验了 Pt、Pd、Au 在 1.2 mol/L HCl(1[#])、去离子水(2[#],水提取态提取剂)、50 g/L 柠檬酸铵溶液(3[#],黏土吸附态提取剂)、0.1 mol/L NaOH-0.1 mol/L Na₄P₂O₇溶液(4[#],有机质结合态提取剂)、0.3 mol/L 柠檬酸铵-20 g/L 盐酸羟胺溶液(5[#],铁锰氧化物结合态提取剂)中的稳定性,结果见表 1。

表 1 不同提取液中金和钯稳定性试验

Table 1 Stability test of Au and Pd in different extraction solutions

放置 时间	m_B/ng									
	Au(1 [#])	Au(1 [#] +KCl)	Pd(1 [#])	Pd(1 [#] +KCl)	Au(2 [#])	Au(2 [#] +KCl)	Pd(2 [#])	Pd(2 [#] +KCl)	Au(3 [#])	Au(3 [#] +KCl)
1 h	5.34 ± 1.25	5.79 ± 0.55	5.48 ± 0.61	6.50 ± 1.31	5.08 ± 0.76	4.94 ± 1.10	4.56 ± 0.06	4.82 ± 0.65	6.14 ± 0.29	5.50 ± 1.17
3 h	5.15 ± 0.45	5.05 ± 1.06	8.73 ± 1.48	6.50 ± 1.14	2.52 ± 0.75	4.71 ± 0.43	4.25 ± 2.08	8.59 ± 1.36	5.03 ± 0.65	5.40 ± 1.99
17 h	4.68 ± 0.46	5.89 ± 1.21	5.02 ± 0.49	5.47 ± 0.53	3.50 ± 0.95	4.34 ± 0.87	3.19 ± 0.66	4.25 ± 0.70	4.96 ± 0.32	4.93 ± 0.30
24 h	3.51 ± 0.28	3.96 ± 0.59	5.22 ± 0.21	4.60 ± 0.68	3.15 ± 0.10	4.35 ± 0.25	4.07 ± 0.75	5.00 ± 1.82	4.73 ± 0.35	4.60 ± 0.39
48 h	4.98 ± 0.37	4.93 ± 0.57	4.76 ± 0.95	4.36 ± 0.64	2.10 ± 0.35	3.06 ± 0.47	2.65 ± 0.20	3.62 ± 0.55	4.48 ± 0.84	5.46 ± 0.69
96 h	3.97 ± 0.53	5.30 ± 1.42	3.76 ± 0.15	4.06 ± 0.63	1.09 ± 0.41	4.23 ± 0.44	2.22 ± 0.48	3.40 ± 0.70	4.56 ± 1.02	4.78 ± 0.59
7 d	4.87 ± 0.64	6.22 ± 0.34	3.93 ± 0.25	3.80 ± 0.50	0.65 ± 0.45	4.76 ± 0.47	0.95 ± 0.54	2.84 ± 0.51	5.75 ± 0.47	4.07 ± 1.75
14 d	5.20 ± 3.71	6.91 ± 1.81	3.21 ± 1.27	4.34 ± 0.37	0.67 ± 0.12	6.92 ± 0.51	2.51 ± 0.64	3.27 ± 1.75	5.68 ± 4.32	4.53 ± 1.78
21 d	6.09 ± 0.25	3.74 ± 2.50	4.82 ± 0.79	3.08 ± 0.24	1.03 ± 0.34	3.13 ± 2.12	3.82 ± 1.94	4.07 ± 1.81	4.09 ± 1.04	6.58 ± 1.44
>21 d	5.70 ± 0.30	4.14 ± 0.90	6.62 ± 0.32	5.62 ± 0.43	1.14 ± 0.36	5.97 ± 2.14	4.26 ± 1.34	7.82 ± 1.14	5.20 ± 0.30	3.70 ± 0.21
Loss	0.64 ± 0.20	0.62 ± 0.10	0.68 ± 0.27	0.69 ± 0.03	36.0 ± 5.05	8.78 ± 1.14	30.03 ± 5.68	6.36 ± 1.39	2.18 ± 0.11	1.49 ± 0.19

放置 时间	m_B/ng									
	Pd(3 [#])	Pd(3 [#] +KCl)	Au(4 [#])	Au(4 [#] +KCl)	Pd(4 [#])	Pd(4 [#] +KCl)	Au(5 [#])	Au(5 [#] +KCl)	Pd(5 [#])	Pd(5 [#] +KCl)
1 h	4.65 ± 0.13	5.52 ± 1.65	5.15 ± 1.15	7.22 ± 0.45	5.43 ± 0.16	7.58 ± 0.84	4.91 ± 1.53	4.84 ± 1.08	4.38 ± 0.83	6.15 ± 1.26
3 h	6.11 ± 0.39	4.68 ± 0.87	6.27 ± 0.85	5.43 ± 1.69	7.72 ± 0.36	4.95 ± 0.99	1.73 ± 2.37	5.31 ± 0.72	1.61 ± 2.38	3.43 ± 0.75
17 h	2.59 ± 0.60	2.63 ± 0.21	4.55 ± 0.21	4.48 ± 0.72	6.63 ± 2.85	8.01 ± 1.86	3.34 ± 0.50	3.78 ± 0.33	2.98 ± 0.60	2.79 ± 0.29
24 h	4.52 ± 0.86	4.83 ± 0.85	5.46 ± 0.54	4.70 ± 1.06	5.69 ± 0.85	6.90 ± 0.93	4.80 ± 1.20	3.46 ± 0.56	2.83 ± 0.76	1.81 ± 0.82
48 h	4.18 ± 0.80	2.87 ± 0.39	4.88 ± 1.24	3.55 ± 0.32	4.28 ± 0.06	4.14 ± 0.65	5.15 ± 0.78	4.54 ± 0.52	1.54 ± 0.73	1.64 ± 0.34
96 h	2.08 ± 0.81	2.63 ± 0.70	5.11 ± 0.23	5.19 ± 0.43	4.07 ± 0.54	3.95 ± 0.66	5.25 ± 1.38	3.79 ± 1.56	1.77 ± 0.25	1.08 ± 0.29
7 d	1.79 ± 0.55	1.44 ± 0.55	5.76 ± 1.37	4.67 ± 1.14	4.04 ± 1.29	2.64 ± 0.67	4.92 ± 2.47	4.39 ± 0.34	1.74 ± 0.80	1.58 ± 0.38
14 d	2.13 ± 0.44	2.21 ± 0.63	6.48 ± 1.01	4.87 ± 0.88	3.93 ± 0.70	2.64 ± 0.67	3.99 ± 1.37	4.98 ± 2.19	2.73 ± 0.33	3.07 ± 0.75
21 d	3.58 ± 0.20	3.63 ± 0.21	4.59 ± 1.98	5.90 ± 0.84	4.95 ± 1.43	5.81 ± 0.26	5.21 ± 0.57	5.20 ± 1.08	4.17 ± 1.02	3.31 ± 0.70
>21 d	5.69 ± 0.51	4.96 ± 1.31	3.77 ± 1.61	5.81 ± 1.18	4.96 ± 1.25	6.28 ± 1.98	3.42 ± 0.10	4.67 ± 0.44	2.76 ± 0.95	4.03 ± 0.13
Loss	6.16 ± 1.14	6.34 ± 0.77	0.80 ± 0.23	0.62 ± 0.23	1.11 ± 0.20	0.65 ± 0.07	2.80 ± 0.46	2.99 ± 0.03	22.53 ± 0.45	20.34 ± 0.15

稳定性实验所用容器为活动态提取用塑料瓶,取上述提取溶液各 200 mL,加 10 mL $\rho(\text{Pt,Pd,Au}) = 50 \text{ ng/mL}$ 溶液,在不同时间内取溶液 20 mL,测定其 Pt、Pd、Au 含量。表 1 中 Loss 是指在最后一次取液后,将瓶中溶液倒去,用水冲洗一次,再向瓶中加入 30 mL HCl 和 10 mL H₂O₂,盖上瓶盖,置于振荡机振荡 1 h,放置 24 h 后再振荡 1 h,测定溶液中 Pt、Pd、Au 含量。

Pt 与 Pd 的测量数据相近,表 1 中未列出 Pt 的实验数据。实验表明,痕量 Pt、Pd、Au 在实验溶液中是不稳定的,从表 1 中容器壁对贵金属的吸附数据分析,1.2 mol/L HCl(1[#])中贵金属的稳定性最

好,其次是有机质结合态提取液(4[#])、黏土吸附态提取液(3[#])、铁锰氧化物结合态提取液(5[#]),最差的是水提取态提取液——去离子水(2[#])。在去离子水的实验中,稳定实验进行 21 d 后,瓶壁对贵金属的吸附量将超过总量的 50%。在各提取液中加入适量 KCl 后,可提高贵金属在提取液中的稳定性,对于去离子水提取液的效果特别明显。

各种提取液中痕量贵金属在几个小时内相对稳定,在放置 24 h 后不稳定性的表现明显。在活动态的提取过程中,应适当增加提取液与样品的振荡时间,缩短静置时间。

2.3 提取液固-液分离方法

试验了提取液与待测样品或前一相的提取残渣的分离方法:①用0.45 μm滤膜常压过滤;②中速定量滤纸常压过滤;③中速定量滤纸减压过滤;④倾泻法取清液;⑤提取液用量为200 mL,用倾泻法取清液。不同提取方法的分离效果对比见图1。

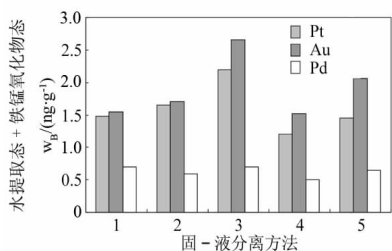


图1 活动态提取固-液分离方法对比

Fig. 1 Comparison of extraction and separation effects with different filtering methods

- 1—用0.45 μm滤膜常压过滤; 2—中速定量滤纸常压过滤;
3—中速定量滤纸减压过滤; 4—倾泻法取清液;
5—提取液用量为200 mL,用倾泻法取清液。

从图1可明显看出,减压过滤法的活动态提取效果明显要好于其他方法。对于常压过滤法,过滤速度慢,不适于大批量样品分析。倾泻法操作简单;但在实际样品提取过程中,发现对于不同样品,可提取的清液量变化较大。如在进行荒漠覆盖区样品的铁锰氧化物结合态提取时,部分样品用倾泻法分离出的提取液体积不到加入提取液体积一半,倾泻法一般不宜采用。Pt、Pd、Au活动态在提取过程中存在很明显的重吸附现象,固-液分离迅速,有利于减少重吸附对提取率的影响,减压过滤方法的速度快,提取率高,故在Pt、Pd、Au活动态提取中选用减压过滤的固-液分离方法。

2.4 提取温度的影响

土壤表面吸附的金属离子与提取液中的离子交换反应速度很快,温度影响并不太大;但土壤颗粒是通过物理吸附的方式吸附金属分子,温度升高可降低土壤的物理吸附量,活动态的提取率提高。由于Pt、Pd、Au活动态的提取操作需要的流程较长,样品往往数量较多,操作一般在室温下进行,不进行特殊控制。

2.5 提取液处理方法

提取液与样品或与提取残渣分离后,进入提取剂溶液中的Pt、Pd、Au,在富集过程中并不能完全被富集,因此需要对提取液进行处理,使Pt、Pd、Au完全转化为络合离子状态,以便进行富集与测定。本文试验了HCl-H₂O₂溶解蒸至小体积调整酸度吸附和HCl-KClO₃微波密闭加压溶解,两种方法

效果基本相同。微波密闭加压溶解需要时间短,易控制。本文采用微波密闭加压溶样方法。

3 方法检出限

取12份100 mL去离子水,用微波密闭加压溶解方法处理后,在选定的仪器条件下用ICP-MS法测定,由于Pt、Pd、Au在预富集过程中,其他贱金属元素均不富集,因此不会干扰Pt、Pd、Au的测定。其他活动态提取液,经富集的灰分与水提取态富集后的灰分相一致,测量结果相近。Pt、Pd、Au活动态提取时取样量为20 g,故采用ICP-MS法测定,Pt的检出限为0.03 ng/g, Pd、Au的检出限均为0.01 ng/g。

4 南非布什维尔德杂岩体异常区验证

南非布什维尔德杂岩体地区是世界上铂族元素储量最丰富的地区之一,河南省岩石矿物测试中心与南非地质科学委员会联合开展了铂族元素地球化学勘查研究的科技合作。取该地区某剖面的16个样品,进行了Pt、Pd、Au活动态的提取实验,以验证Pt、Pd、Au活动态分析方法的可行性。实验区应远离采矿区,选区跨越该地区的两个含铂矿层。该地区土壤发育较好,矿体埋藏较深。土壤样品能较好地代表深部矿化及表生环境的原始信息。土壤为黑土,有机质较发育。分析样品的4个活动相态,结果见图2。

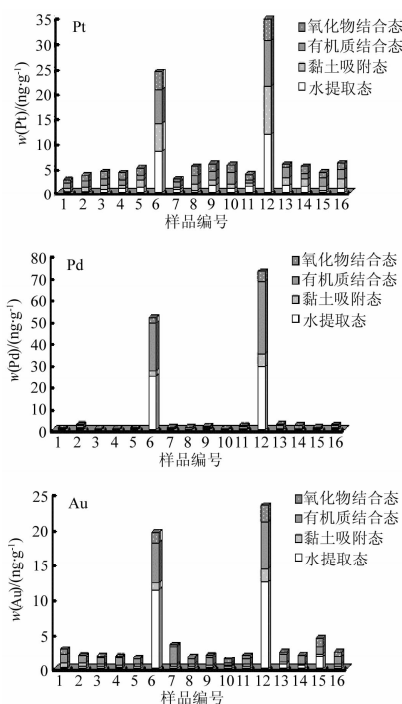


图2 南非布什维尔德杂岩体地区Pt、Pd、Au活动态测试试验
Fig. 2 Application of the method in the Bushveld Complex area of South Africa

在 Pt、Pd、Au 三元素活动态测试结果中,6[#]样与 12[#]样的活动态测试结果明显高于其他点,采样点下部分别为 Merensky 和 UG2 铂矿层处。

在 4 个活动相态中,Pt、Pd、Au 的水提取态与有机质结合态要明显高于黏土吸附态与铁锰氧化物结合态的含量,这与该处土壤中有机物较发育的表生环境是相符的。测量结果与地质情况相吻合,Pt、Pd、Au 活动态测量可以反映深部地质体的含矿信息,可为勘查工作提供新的地球化学信息。

5 参考文献

- [1] Mann A W, Birrell R D, Mann A T, Humphreys D B, Perdrix J L. Application of the mobile metal ion technique to routine geochemical exploration [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1998, 61(1-3): 87-102.
- [2] Wilhem H J, Zhang H, Chen F L, Elsenbroek J H, Lombard M, De Bruin D. Geochemical exploration for platinum-group elements in the Bushveld Complex[J]. *South Africa: Mineralium Deposita*, 1997, 32(4): 349-361.
- [3] Cook N J, Wood S A, Zhang Y S. Transportation and fixation of Au, Pt and Pd around the Lac Sheen Cu-Ni-PGE occurrence in Quebec, Canada [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1992, 46(2): 187-228.
- [4] Gray D J, Schorin K H, Butt C R M. Mineral association of platinum and palladium in lateritic regolith, Ora Banda sill, Western Australia [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1996, 57(1-3): 245-255.
- [5] Chao T T, Sanzalone R F. Decomposition techniques [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1992, 44(1-3): 65-106.
- [6] Hall G E M. Analytical perspective on trace element species of interest in exploration [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1998, 61(1-3): 1-19.
- [7] Chao T T. Use of partial dissolution techniques in geochemical exploration [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1984, 20(2): 101-135.
- [8] 王学求. 寻找和识别隐伏大型特大型矿床的勘查地球化学理论方法与应用 [J]. *物探与化探*, 1998, 22(2): 81-89.
- [9] Snall S, Liljefors T. Leachability of major elements from minerals in strong scids [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2000, 71(2): 1-12
- [10] Snall S, Liljefors T. Leachability of major elements from minerals in strong scids [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2000, 71(1): 1-12.
- [11] Wang X Q. Leaching of mobile forms of metals in overburden: Development and application [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1998, 61(1-3): 39-55.
- [12] Yeager J R, Clark R J, Mitchell W, Renshaw R. Enzyme leach anomalies associated with deep Mississippi Valley-type zinc ore bodies at the Elmwood Mine, Tennessee [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1998, 61(1-3): 103-112.
- [13] 白金峰, 卢荫麻, 文雪琴. 金的活动态分析方法及其应用 [J]. *物探与化探*, 2006, 30(5): 410-413.
- [14] 王学求, 程志中. 元素活动态测量技术的发展及其意义 [J]. *地质勘查技术*, 1996(2): 17-22.
- [15] 王学求, 谢学锦. 金的勘查地球化学 [M]. 济南: 山东科学出版社, 2000: 121-181.
- [16] 孙爱琴, 唐志中, 姚文生, 闫红岭, 吴建政, 刘逸超. 树脂分离富集-石墨炉原子吸收测定痕量钯 [J]. *贵金属*, 2003, 24(3): 36-40.
- [17] 孙晓玲, 于兆水, 张勤. 泡沫塑料吸附富集-石墨炉原子吸收法测定地质样品中金 [J]. *岩矿测试*, 2002, 21(4): 266-270.
- [18] 李晓林, 朱节清, 邬显慷, 谷英梅, 张成江, 童纯菡, 帅德全, 江云亮. 用扫描质子探针与中子活化分析方法研究微量铂赋存状态 [J]. *核技术*, 1996, 19(1): 9-12.
- [19] 石贵勇, 孙晓明, 屈文俊, 薛婷, 张美, 熊德信, 王生伟. 硫镍试金富集-等离子体质谱法测定西太平洋富钴结壳中的铂族元素 [J]. *岩矿测试*, 2007, 26(2): 113-115.
- [20] 孙亚莉, 管希云, 杜安道. 铋试金富集贵金属元素 I. 等离子体质谱法测定地质样品中痕量铂族元素 [J]. *岩矿测试*, 1997, 16(1): 12-17.
- [21] 李春生, 柴之芳, 毛雪瑛, 欧阳宏. 化学溶解和电感耦合等离子体质谱法研究地质样品中铂族元素的物相分布 [J]. *分析化学*, 1998, 26(3): 267-270.
- [22] 施意华, 熊传信, 黄俭惠. 共沉淀富集分离-ICP-MS 法测定地球化学勘探样品中的超痕量金、铂、钯 [J]. *黄金*, 2009, 30(2): 43-45.
- [23] 谈建安, 黑文龙, 黄兴华, 陈月源. 泡塑吸附-电感耦合等离子体发射光谱法测定矿石中的金 [J]. *岩矿测试*, 2009, 28(2): 147-150.
- [24] 周长祥, 张文娟, 刘耀华, 王卿. 中子活化分析方法测量金的活动态 [J]. *岩矿测试*, 2002, 21(4): 271-274.
- [25] 唐志中, 颜芝, 王军. 活性炭富集化学光谱法测定化探样品中的痕量铂钯金 [J]. *黄金*, 2003, 24(9): 48-50.