

世界大洋地质与矿产标准物质评介

王毅民¹ 王晓红¹ 高玉淑¹ 张学华² 樊兴涛¹

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037; 2. 广州海洋地质调查局, 广东 广州 510760)

摘要: 自 20 世纪 80 年代中以来, 中国相继研制了 4 批共 11 个大洋地质与矿产标准物质, 形成了多金属结核 (GSPN-1~3)、海山富钴结壳 (GSMC-1~3)、富钴结壳的铂族元素 (MCPt-1,2) 和深海沉积物 (GSMS-1~3) 4 个标准物质系列。笔者简介了这些标准物质的研制背景, 评介了中国和世界其他国家 (美国、俄罗斯、印度和日本等) 研制的大洋地质与矿产各标准物质系列, 对比了其定值数据、特点及应用。虽然中国的研制工作起步较晚, 但由于采用了更先进的分析测试技术和国内外多实验室合作定值方式, 使这些标准物质定值组分多、系列性好, 也有较大国际影响。

关键词: 评述; 标准物质; 多金属结核; 富钴结壳; 深海沉积物; 化学组成; 铂族元素

中图分类号: P736.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3657(2010)01-0229-15

20 世纪 80 年代, 随着全世界对海洋, 特别是对国际海底区域资源的关注, 中国也逐步加大了对大洋矿产资源研究开发的力度。先后开展了以大洋多金属结核、海山富钴结壳资源和洋中脊热液活动为重点的国际海底区域的调查、研究和开发活动^[1]。

大洋矿产资源调查与研究开发是一项综合性很强的科技工作, 需要多部门多学科的通力合作。其中物质组成的分析测试就是其必不可少的重要一环。

标准物质是以物质形式存在, 具有一种或多种特性量值的计量标准, 是分析质量监控、分析仪器校准、分析方法评价和仲裁分析的依据^[2]。在相关国家专项持续支持下, 中国已相继研制了大洋多金属结核、海山富钴结壳、富钴结壳铂族元素和深海沉积物 4 个具有一定国际影响的标准物质系列, 成为中国大洋地质与矿产资源研究开发的重要技术支撑。

本文作为该项工作的阶段性总结, 简介了中国研制这些标准物质的背景, 重点对比、评介了中国和世界其他国家的同类标准物质的各自特点与应用意义, 最后也提出了未来发展的建议。

1 中国大洋矿产标准研制的历史背景

英国“挑战者”号调查船的著名环球航行首次发现了大洋锰结核引起了科学家对深海矿产资源的兴趣; 20 世纪 60 年代 Mero 的博士论文及其专著指出了大洋锰结核的巨大经济价值, 引发了世界发达国家和国际财团在全球范围对大洋矿产资源进行大规模调查与研究的热潮^[3-4]。1982 年在第三次联合国海洋法会议上通过《联合国海洋法公约》, 引起了全世界对海洋的关注。

20 世纪 80 年代, 中国开始了以向国际海底管理局筹委会申请“先驱投资者”开辟区为目的的大洋矿产资源调查与研究开发工作, 并于 1991 年获得批准。同年“中国大洋矿产资源研究开发协会”(简称大洋协会, COMRA) 宣告成立, 中国大洋矿产资源研究开发活动进入一个崭新的阶段。1994 年《联合国海洋法公约》正式生效和 1996 年中国人大批准这一条约, 进一步唤起了国人的海洋意识。开发海洋资源、保护海洋环境、维护海洋权益成为人们的共识。

自发现大洋锰结核(亦称多金属结核)的 100 多

收稿日期: 2009-03-12; 改回日期: 2009-06-16

基金项目: “大洋矿产资源研究开发”国家专项“八五”和“九五”计划项目 (DY85-09-03, DY95-05-09) 以及“国际海底研究开发”国家专项“十五”计划项目 (DY105-01-04-15) 资助。

作者简介: 王毅民, 男, 1941 年生, 研究员, 从事地质分析技术研究; E-mail: wym7852@yahoo.com.cn.

年来,世界各发达国家和国际财团进行了大规模调查和范围广泛的研究工作,积累了大量资料,其中最丰富的是其化学成分数据。但是当人们综合、整理和分析这些资料时却发现,由于没有一致的取样和分析规程,特别是缺乏国际公认的分析质量监控手段,这些数据的对比和直接使用是困难的,为此 Flanagan 提出了研制锰结核标准物质的建议^[5-6]。

美国地质调查所(USGS)于 1980 年公布了世界上首批锰结核标准物质 Nod-A-1 和 Nod-P-1 的 19 个元素的最好值;同年,前苏联(USSR)公布了世界上首批深海沉积物标准物质 SDO-1~3 的 20 多个元素的保证值^[7,8]。其后,俄罗斯、德国、印度、日本也相继研制了类似标准^[9]。

富钴结壳是继大洋多金属结核之后发现的又一个储量巨大的深海矿产资源。鉴于大洋锰结核研究由于长期没有标准而使大批化学组成资料难以使用的教训,美国地质调查所(USGS)又及时制备了富钴结壳标准物质 MCC-1,俄罗斯则在制备锰结核标准的同时也制备了一个海山结壳标准物质 SDO-7。

中国在进行大洋多金属结核调查之初就开展了标准物质研制,产生了中国首个大洋多金属结核和深海沉积物标准物质 GSPN-1 和 GSMS-1;在获得“先驱投资者”开辟区之后,又及时补充了新的多金属结核和深海沉积物标准物质 GSPN-2,3 和 GSMS-2,3,从而构成了中国的多金属结核和深海沉积物标准物质系列。在开展海山富钴结壳专项调查之后又很快研制了 3 个样品的富钴结壳标准物质系列(GSMC-1~3)和 2 个样品组成的富钴结壳铂族元素标准物质系列 MCPt-1 和 MCPt-2。

2 中国的大洋矿产标准物质

至今,中国已有的用于大洋地质与矿产资源调查与研究的标准物质包括:多金属结核标准物质系列 GSPN-1~3,深海沉积物标准物质系列 GSMS-1~3、海山富钴结壳标准物质系列 GSMC-1~3 和富钴结壳铂族元素标准物质系列 MCPt-1,2。

2.1 多金属结核标准物质系列 GSPN-1~3

“七五”期间,原地质矿产部和国家海洋局分别立项开展了以向国际海底管理局筹委会申请“先驱投资者”开辟区为目的的大洋科学调查活动,在部控七五项目的支持下(86080-16),海洋地质研究所、中国地质科学院测试所和广州海洋地质调查局合作

研制了大洋多金属结核和海底沉积物标准物质 GSPN-1 和 GSMS-1。

GSPN-1 的原样由“海洋四号”船 HY4-861 航次取自中太平洋海盆(CP 区,当时的重点调查区),由 3 个站位的样品组成,主要为光滑型结核,湿样总重量 70 kg。有 15 个国内实验室参加了合作分析,采用了以等离子体光谱(ICPAES)、分光光度(COL)、原子吸收(AAS)、容量分析(VOL)、X 射线荧光光谱(XRF)和中子活化(NAA)为主的 18 种分析方法,测定组分 73 个,定值组分 56 个(标准值 51 个,参考值 5 个)^[10]。

1987 年中国对“七五”调查计划进行了重大调整:放弃 CP 区调查而转向 CC 区,并最终在 CC 区获得“先驱投资者”开辟区,该区分为东西两个大区块,两区中的结核类型明显不同,而与 CP 区结核差异更大。为了满足开辟区详查和未来开发工作的需求,在中国大洋协会“八五”项目的支持下(DY85-09-03),由岩矿测试技术研究所、国家海洋局第二海洋研究所、广州海洋地质调查局和海洋地质研究所合作研制了新的一批多金属结核标准物质:GSPN-2 和 GSPN-3。GSPN-2 由“海洋四号”船 DY85-1 航次取自 CC 区中国开辟区的西区,主要为光滑型结核,由两个站位的样品组成,湿重 85 kg。GSPN-3 由“海洋四号”船 HY4-881 航次取自中国开辟区东区,为粗糙型结核,由 16 个站位的样品组成,湿样总量约 70 kg。本批标准采用国内外多实验室协同定值方式,有包括台湾大学在内的 15 个国内实验室和来自美国、法国、德国、俄罗斯、加拿大、捷克、印度和巴基斯坦等国的 18 个国外实验室参加了合作分析,采用了以 ICPAES、AAS、XRF、NAA、ICPMS(等离子体质谱)为主的 18 种分析方法,测定组分达 78 个,定值组分达 63 个^[11,12]。

上述 3 个标准物质原样的样品类型不同,取自不同海域,其主要元素的含量有一定范围,又有适当的含量梯度,可构成一个很好的标准物质系列,又能与国际上的同类标准构成更好的系列,具有较大应用价值和广泛国际影响^[13]。这些标准物质已分别于 1991 年、1997 年被国家技术监督局批准为国家一级标准物质(Primary Reference Material),国家标准物质编号分别为:GBW07249、GBW07295 和 GBW07296。

2.2 深海沉积物标准物质系列 GSMS-1~3

深海沉积物标准物质 GSMS-1 和 GSMS-2,3

是分别与 GSPN-1 和 GSPN-2,3 一起制备完成的。GSMS-1 的原样由“海洋四号”船 HY4-871 航次来自太平洋 CC 区,由 4 个站位的样品组成,主要为硅质软泥,湿样总量 150 kg。参加合作分析的实验室与 GSPN-1 相同,主要分析方法为 ICPAES、AAS、COL、XRF、VOL、NAA 等 18 种,定值组分 56 个。

GSMS-2 的原样由“海洋四号”船 DY85-1 航次来自太平洋 CC 区,由多个站位的样品组成,主要为硅质软泥。GSMS-3 的原样由国家海洋局“向阳红 16 号”船采自中太平洋海盆(CP 区),为以钙质软泥为主的钙硅质软泥组合样。GSMS-2,3 与 GSPN-2,3 同时制备,参加合作分析的实验室与 GSPN-2,3 相同,主要分析方法以 XRF、ICP-AES、AAS、NAA、ICP-MS 和 COL 为主的 18 种,测定组分达 81 个,定值组分 63 个。

3 个样品取自不同海域,沉积类型也有差异,特别是在主要元素(CaO、SiO₂、Al₂O₃ 和 TFe₂O₃ 等)的含量具有一定梯度,构成了太平洋多金属结核分布区内较好的深海沉积物标准物质系列。这些标准物质已分别于 1991 年、1997 年被国家技术监督局批准为国家一级标准物质,国家标准物质编号分别为:GBW07313、GBW07315 和 GBW07316。

2.3 富钴结壳标准物质系列 GSMC-1~3

自 1981 年德国“太阳”(Sonne)号调查船首次对海山富钴结壳进行专项调查(Midpac I 航次)以来,引发了全世界对海山富钴结壳资源的调查和研究热潮^[4]。“九五”期间,中国启动了海山富钴结壳资源的专项调查,在中国大洋协会“九五”项目的支持下(DY95-05-09),由国家地质实验测试中心、国家海洋局第二海洋研究所、广州海洋地质调查局、中国地质科学院矿床研究所与俄罗斯大洋地质与矿产资源研究所(VNII Okeangeologiya)合作研制了 3 个取自不同区域海山区的富钴锰结壳标准物质 GSMC-1~3。GSMC-1 的原样由俄罗斯大洋地质与矿产资源研究所采自西太平洋麦哲伦海山,GSMC-2 由海洋四号船 DY95-7 航次采自西太平洋 MD 海山,GSMC-3 由大洋一号船 DY95-8 航次采自中太平洋 CA 海山。参加协同分析和合作定值的有 7 个国内实验室和美、英、法、德、澳大利亚、比利时、西班牙、俄罗斯等的 9 个国外实验室。测试组分达 57 个,定值组分 46 个。其中 GSMC-1,2 有 43 个组分定为标准值,10 个组分作为参考值;GSMC-3 有 45 个组分定为标准值,8 个

组分作为参考值。这 3 个标准采自不同海区和海山,基本代表了中国调查区结壳的主要类型,主要资源元素也有一定含量梯度,能够形成系列,基本能满足中国近期结壳资源调查、评价和研究中控制分析质量的要求^[15,16]。该标准已于 2004 年被批准为国家一级标准物质,国家标准物质编号分别为:GBW07337, GBW07338 和 GBW07339。

虽然海山富钴结壳和多金属结核一样均为在大洋环境下形成的铁锰氧化物沉积矿产,其基本化学组成差别也并不很大,但由于其产状与结构存在较大差异(结壳的上、中、下层的化学组成有较大变化),致使在分析取样和样品制备上却大有不同(无论是例行分析样品还是标准物质制备)。美国结壳数据库中每个样品的分析结果都有取样说明(上、中、下部或全样等),这是分析者和数据使用人都要特别注意的。

2.4 富钴结壳铂族元素标准物质系列 MCPt-1,2

海山富钴结壳是以高品位的 Co 又富含高经济价值的 Pt 而著称的深海矿产资源。经过近 30 年的调查和研究,人们对结壳中的 Co 资源已有了较多了解,但对其中 Pt 资源的研究程度还很低。其重要原因是结壳中 PGEs 品位分析的难度大,分析方法不成熟,特别是缺乏用于分析质量监控和分析方法评价的相应标准物质,致使获得和积累的品位数据少、可靠性差、可比性差。美国(USGS)、前苏联和中国已先后研制了富钴结壳标准物质:MCC-1、SDO-7 和 GSMC-1,2,3,但只有 SDO-7 给出了 Pt、Pd 的参考值,其他样品均未能提供 PGEs 的任何定值数据。

为推动富钴结壳资源研究中铂资源的研究工作,在“国际海底区域研究开发”国家专项“十五”项目的支持下(DY105-01-04-15),中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所与国家地质实验测试中心合作研制了两个富钴结壳铂族元素标准物质 MCPt-1 和 MCPt-2。其原样分别由中国大洋协会(COMRA)和俄罗斯大洋地质与矿产资源研究所提供。MCPt-1 由“大洋一号”船采自中太平洋海山区,样品类型比较复杂,典型的板状结壳较少,主要为不同形状(扁球、椭球)的结核状结壳;MCPt-2 采自西太平洋麦哲伦海山区的 MA35 海山,样品主要为典型的板状结壳。样品采用气流磨进行超细加工,平均粒度 d₅₀ 分别为 1.8 μm 和 1.5 μm(大约相当于 2000 目)。PGEs(除 Rh 外)采用同位素稀释-ICP 质谱法定

值,而其他元素采用 XRF、ICP-AES 和 ICP-MS 测定。测试组份达 68 个,除提供了 PGEs 的定值数据外,还提供了 62 个主、次、痕量元素的信息值,为大洋富钴结壳资源研究开发中铂族元素分析质量监控、分析仪器校准、分析方法评价和仲裁分析提供计量标准^[17,18]。

3 世界其他国家的大洋矿产标准

3.1 美国的锰结核标准物质系列:Nod A-1 和 Nod P-1

Nod-A-1 和 Nod-P-1 由 USGS 制备,原样由深海探险有限公司提供。Nod-A-1 取自大西洋,Nod-P-1 取自太平洋,被加工样约 45 kg。美、英、南非和加拿大四国的 11 个实验室参加了合作分析。采用的分析方法包括重量法、容量法、比色法、发射光谱法、中子活化分析、原子吸收法和 X 射线荧光光谱法。样品干燥温度采用 110 °C。测定元素 49 个,1980 年首次公布时只给出 19 个元素的最好值,后来又测定了其中的 11 个稀土元素,将定值元素增加到 30 个^[7,19]。这两个样品广为世界各国所使用,在中国大洋锰结核资源调查之初也采用了这两个标准作监控,为中国先驱投资者申请书中的品位数据提供了对比依据^[20]。

3.2 俄罗斯的锰结核标准物质系列:SDO-4~6 和 HFS-17,18

SDO-4~6 是俄罗斯(原苏联,USSR)研制的首批大洋锰结核标准物质,由伊尔库茨克大学应用物理研究所(RIAP)和原苏联科学院海洋研究所(IO)于 1983—1989 年合作完成。这些样品是由原苏联科学院海洋所利用“勇士”号、“库尔恰托夫院士”号和“门捷列夫”号科学调查船在太平洋几个航次中采集的。SDO-4,5 取自太平洋 CC 区,SDO-6 取自赤道南太平洋。原样经球磨至小于 80 μm 。样品重量分别为 120 kg、180 kg 和 220 kg。有 77 个实验室参加了合作分析。经 3 次定值(1990 年,1991 年和 1994 年),定值组分均达到 66 个^[19,21,22]。

NFS-17 和 NFS-18 是由全苏矿物原料研究所(ВИМС)与大洋地球物理勘探设计研究院负责研制的。原苏联的 17 个实验室的 79 名科学家参加了样品制备和合作分析。样品粒度 <71 μm 部分的质量分数分别为 96.4%和 98.1%。最小取样量为 0.1g (Mn、Si、Na、Zn、Ni)和 0.5 g (Co、Fe、Ca、P、Al、K、Mg

和 Mo)。1990 年的标准物质证书分别给出了 15 和 16 个组分的标准值及 6 和 5 个组分的参考值。

3.3 日本和印度的锰结核标准物质:JMn-1 和 No.388

JMn-1 是由日本地质调查所(GSJ)制备的。其原样是由“白岭丸”号调查船于 1982 年采自赤道太平洋。130 kg 湿结核经 10 年风干,用高铝球磨机研磨,过 60 目 (<246 μm) 筛。经粒度分析:15.6~44.2 μm 的颗粒约占 10%,小于 15.6 μm 者占 90%。用 ICP-AES 检验了主、微量元素均匀性,用 FI-ICP-MS 检验了痕量元素的均匀性,其 F 值均小于其相应的临界值,7 个被检测元素的 RSD 小于 4%。1995 年,GSJ 公布了 29 个组分的分析结果^[23]。

No.388 由印度国家冶金实验室(NML)制备,有 9 个印度国内实验室参加合作分析。标准样证书给出了 SiO₂、Mn、Fe、Co、Ni 和 Cu 共 6 个组分的保证值。

3.4 俄罗斯的深海沉积物标准物质系列:SDO-1~3,8,9

SDO-1,2,3 是由原苏联科学院海洋研究所与伊尔库茨克大学于 1975—1979 年合作研制的首批海底沉积物标准物质。SDO-1,2 原样由“门捷列夫”号调查船第 14 航次采自太平洋。SDO-1 为深灰色还原型泥质沉积物,密度为 2.49 g/cm³;SDO-2 为红色氧化型沉积物,密度为 2.88 g/cm³,基本为泥岩及粉砂岩构成的软泥。SDO-3 原样由“库尔恰托夫院士”号调查船第 22 航次取自红海,为白色氧化型钙质软泥,密度为 2.54g/cm³。采用球磨加工,过 80 μm 筛。加工后的样品量分别为 60 kg、70 kg 和 130 kg。分析时的最小取样量应在 50 mg 以上。有 32 个国内实验室和 2 个国外实验室(捷克和保加利亚)参加合作分析^[24]。经 3 次定值(1990 年,1991 年和 1994 年),定值组分分别达 59、57 和 55 个。

SDO-8,9 是与 SDO-4~6 一起制备的。SDO-8 取自太平洋西南极海域,为硅质软泥;SDO-9 是取自太平洋海域的组合样,主要为深海红粘土。样品加工及均匀性检验同 SDO 4,5,6。加工后的样品量为 100 kg 和 50 kg。参加 SDO-8,9 定值的分别有 77 个和 56 个实验室。经 1990、1991 和 1994 年 3 次定值,定值组分分别达 65 和 63 个。

3.5 美国和俄罗斯的富钴结壳标准物质:MCC-1 和 SDO-7

德国“太阳号”对海山富钴结壳的首次专项调查

之后,又与美国合作执行了新的结壳调查航次(1984,1985和1986);美国地质调查所的S. P. Lee考察船和夏威夷大学的调查船也进行了一系列对专属经济区的结壳调查,引起了全世界对结壳资源的注意。鉴于结核大规模调查所积累的大量化学数据难以使用的教训,在专项调查不久,USGS就制备了一个富钴结壳标准样品:MCC-1用于对结壳分析质量监控,成为建立结壳化学组成数据库的基础^[25]。MCC-1是一个组合样品,由Midpac I航次取自太平洋莱茵群岛海域。文献仅分别提供了用XRF和AAS及CP-AES三种方法测定的24个元素的平均值,但至今未公开发布该标准的研制资料。

俄罗斯的结壳标准物质SDO-7采自太平洋海山区,也是一个结壳组合样(未公布取样站位资料)。该样与SDO-4~6一起制备。有56个实验室参加了合作分析,经1990,1991和1994年3次定值,定值组分达62个。

4 中外大洋矿产标准物质的特点及数据对比

4.1 锰结核标准物质

4.1.1 概况

至今已知的锰结核标准物质已有12个,其中取自印度洋、大西洋的各1个,太平洋10个(又以太平洋CC区居多)。这些标准的大体取样位置见图1,样品概况列于表1,定值数据集中列于表2。

4.1.2 特点评介

Nod-A-1是至今唯一取自大西洋的锰结核标准物质,而Nod-P-1是取自太平洋CC区东北部的一个典型CC区结核标准。他们研究了结核中含水和失水的特性并提出以110℃为干燥温度,为世界各国所仿效。在特性值方面,Nod-A-1中的Si、Al、K和Na的值在已知的同类标准中是最低的,而Ca、Mg、Sr和V又为最高值;Nod-P-1中的Ba和Mo

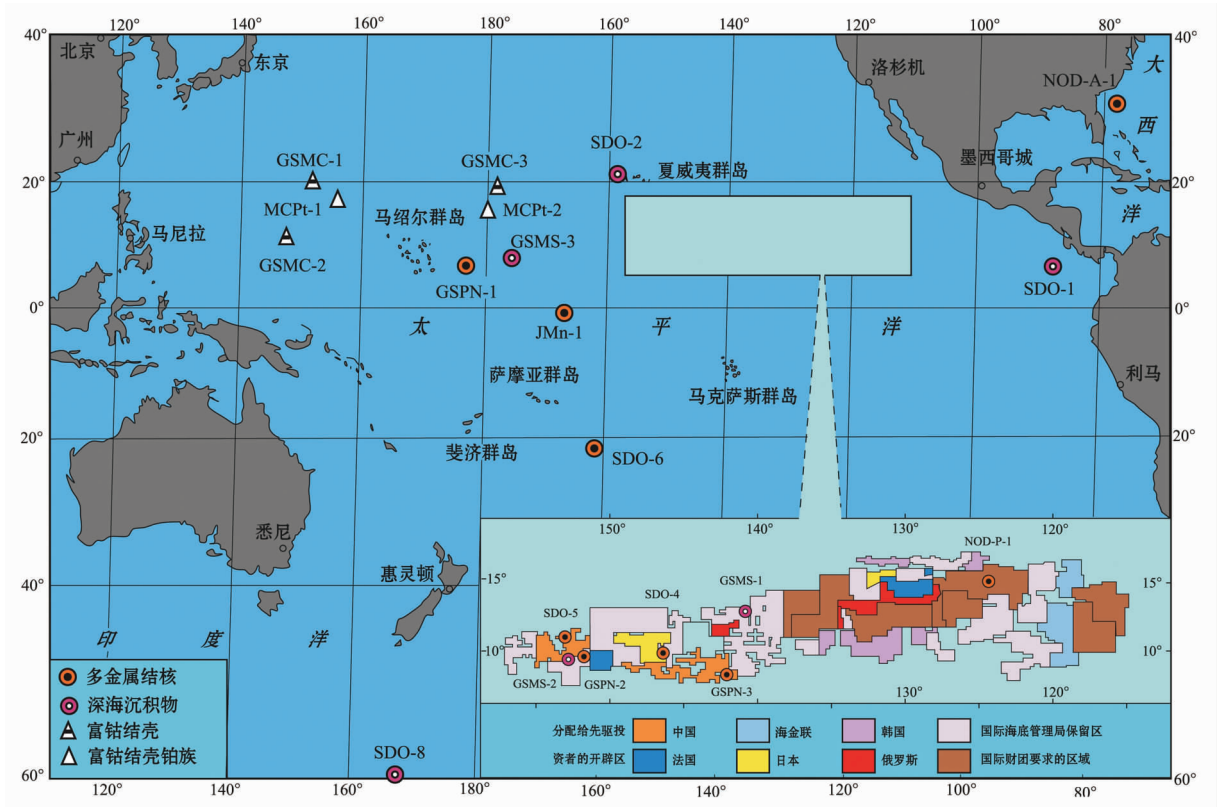


图 1 世界大洋矿产标准物质采样位置图

Fig.1 Sampling locations of reference materials for ocean minerals in the world

(续表 2)

组分	Nod- A-1	Nod- P-1	SDO -4	SDO -5	SDO -6	NFS -17	NFS -18	JMn -1	No. 2388	GBW07249 (GSPN-1)	GBW07295 (GSPN-2)	GBW07296 (GSPN-3)
Cd, 10 ⁻⁶			9	17	5						10	23
Cr, 10 ⁻⁶			17	18	19			(28)		10.0	17	18
Cs, 10 ⁻⁶			(30)	(30)	(30)			(1.3)			0.84	1.2
F, 10 ⁻⁶			(300)	(200)	(100)					(289)	400	300
Ga, 10 ⁻⁶			(20)	(10)	(7)					5.5	27	38
Hf, 10 ⁻⁶			(10)	(8)	(10)						10	3.9
Hg, 10 ⁻⁶											0.20	0.5
Li, 10 ⁻⁶			70	140	40			(69)		11.1	78	205
Mo, 10 ⁻⁶	(448)	(762)	430	520	330	610	420			371	473	622
Nb, 10 ⁻⁶			48	20	90					(64.9)	48	21
Pb, 10 ⁻⁶	(846)	(555)	710	400	980	450	800	(455)		948	709	328
Rb, 10 ⁻⁶			16	21	10			(16)		8.3	16	17
Sb, 10 ⁻⁶			(20)	(30)	(20)			(38)		28.1	31	46
Sc, 10 ⁻⁶			12	11	13					13.4	13	9.4
Se, 10 ⁻⁶			(6)	(6)	(7)							
Sn, 10 ⁻⁶			(3)	(2)	(5)							
Sr, 10 ⁻⁶	(1748)	(680)	900	640	1100			(808)		0.12	869	561
Ta, 10 ⁻⁶			(5)	(5)	(2)							
Te, 10 ⁻⁶			(1)	(1)	(4)							
Th, 10 ⁻⁶			31	17	38					32.5	26	15
Tl, 10 ⁻⁶			(100)	(200)	(100)					133	150	167
U, 10 ⁻⁶			5	4	8					9.3	6.2	3.8
V, 10 ⁻⁶	(770)	(570)	400	430	480			(458)		588	456	442
W, 10 ⁻⁶										61.0	67	61
Y, 10 ⁻⁶	(116)	(94)	160	110	140					159	133	84
Zn, 10 ⁻⁶	(587)	(1595)	770	1200	580			(1090)		563	918	0.16
Zr, 10 ⁻⁶			600	320	600					659	618	256
La, 10 ⁻⁶	(118)	(104)	150	90	140					239	184	96
Ce, 10 ⁻⁶	(732)	(294)	500	200	900					998	620	249
Pr, 10 ⁻⁶										55.1	49	29
Nd, 10 ⁻⁶	(94)	(119)	150	80	140					238	198	121
Sm, 10 ⁻⁶	(21.1)	(29.5)	40	22	30					51.9	46	31
Eu, 10 ⁻⁶	(4.96)	(7.5)	(10)	(8)	(10)					12.7	11	7.6
Gd, 10 ⁻⁶	(26.1)	(28.2)	<i>(50)</i>	<i>(40)</i>	<i>(40)</i>					56.2	48	28
Tb, 10 ⁻⁶			<i>(8)</i>	<i>(5)</i>	<i>(5)</i>					8.6	7.6	4.6
Dy, 10 ⁻⁶	(22.8)	(26.8)	<i>(30)</i>	<i>(20)</i>	<i>(30)</i>					48.9	42	27
Ho, 10 ⁻⁶			<i>(3)</i>	<i>(1)</i>	<i>(3)</i>					9.9	8.2	5.1
Er, 10 ⁻⁶	11.7	12.5	<i>(20)</i>	<i>(3)</i>	<i>(10)</i>					26.4	21	13
Tm, 10 ⁻⁶			<i>(2)</i>	<i>(0.6)</i>	<i>(0.9)</i>					3.6	3.1	1.9
Yb, 10 ⁻⁶	(13.8)	(12.7)	21	13	14					24.3	20	12
Lu, 10 ⁻⁶	(2.24)	(1.78)	(2)	(2)	(2)					3.5	2.9	1.8
Ru, 10 ⁻⁶												
Rh, 10 ⁻⁶			<i>(0.003)</i>	<i>(0.003)</i>	<i>(0.004)</i>							
Pd, 10 ⁻⁶			<i>(0.006)</i>	<i>(0.006)</i>	<i>(0.003)</i>							
Os, 10 ⁻⁶												
Ir, 10 ⁻⁶												
Pt, 10 ⁻⁶			0.19	0.1	0.21							

注:表中括号内为参考值,斜体字为信息值;∑,%表示主、次组分百分含量总和。

为最高者,这在标准物质系列使用中是很有用的。应该指出,至今公布的这两个标准物质的各元素的特性值仍然是参考值(Proposed Values)而非标准值。

SDO-4~6 是国际上第二批锰结核标准物质系列。从每个样品的重量(均超过 100 kg)、取样位置、原样品类型及特性值分布可以看出原苏联在这一领域大量而系统的基础研究工作。该标准系列的设计不仅考虑到实用,又满足了更广泛的科学研究的需要。参加该批标准物质合作的实验室之多(尽管大部分为本国实验室)、定值组分之多也是国际锰结核标准物质之最。其中 Se、Sn、Ta 和 Te 及贵金属元素 Ag、Au、Rh、Pd 和 Pt 的定值也是其他国家所未有的。另外,除 Pr 以外的全部稀土元素的定值也是除中国外其他国家还未做到的。在元素特性值方面,与其他锰结核标准物质相比,比较有意义的是:SDO-4 的 Cs 和 Hf 具有最高值;SDO-5 的 B 和 Ce 具有最低值;SDO-6 的 Cd、Sb、Mo 和 F 最低,而 Th、Nb、Co 和 Ti 最高,代表了南太平洋高 Co、低 Cu、Ni 的结核类型。

NFS-17 和 NFS-18 的文献资料较少,从这两个标准物质证书中提供的 17 个元素的特性值来看,NFS-17 非常接近 Nod-P-1,而 NFS-18 很接近 SDO-4。

JMn-1 的粒度较粗(仅 60 目),均匀性检验的总误差(RSD)仅控制在小于 4%。文献公布的定值数据只是 GSJ 一个实验室的值,而且所用分析方法也非权威的或绝对方法。因此在本文中该值只作为参考值列出。从给出的各元素的特性值来看,JMn-1 很接近于 GSPN-2 的各元素值。

No.2388 是代表了与太平洋锰结核不相同的印

度洋多金属结核的化学组成特点。从标准物质证书中列出的 6 个组分的定值数据来看,较接近 SDO-4 的元素组成,只是其 Co 的含量值是所有已知锰结核标准中最低的。

中国大洋标准物质研制起步较晚,这就为借鉴经验,创新发展创造了条件。GSPN-1~3 的明显特点是:系列性好(不仅自成系列,也与世界同类标准形成含量范围大、又具有明显含量梯度的标准系列),所用方法新,测定、定值组分多(特别是全部稀土元素的定值其他国家同类标准所没有的)。大洋矿产资源开发国际性很强,国际合作有利于量值统一和技术交流。GSPN-2,3 有 27 个国外实验室参加合作,这在各国大洋标准物质研制中是最多的,这就使这些标准物质具有较大的国际影响。但中国大洋矿产资源调查起步晚、时间短、地域范围小(主要在中国开辟区附近,而对于广泛的科学研究的适应性较差,而且所制样品总量也较少。

在特性值方面:GSPN-1 的 Al、Mg、Ba、Cr 和 Ga 值最低,而 Fe、Co、As、B、Zr、La 和 Ce 具有最高值;GSPN-3 的 Fe、Ca、As、Bi、Nb、Pb、Sr、Th、Zr 和 La 等元素具有最低值,而 Mn、Ni、Cu、Cd、Ga、Sb 和 Zn 具有最高值,是一个很有特色的标准物质。

4.2 富钴结壳标准物质

4.2.1 概况

与锰结核相比,国际上富钴结壳标准物质是较少的,基本概况如表 3,定值数据列于表 4。

另外,俄罗斯大洋地质与矿产资源研究所还有一个自己实验室所用的富钴结壳分析监控样品系列:1-A,2-A,3-A,5-A,7-A 和 8-A。有 21 个组分的参考值,Co 的品位分别为:0.397%,0.434%,0.267%,

表 3 世界富钴结壳标准物质概况

Table 3 General information of Co-rich crust reference materials in the world

样品名	研制国	测定组分	标准值	参考值	信息值	Co, 10 ⁻² (Pt), 10 ⁻⁶	样品粒度, 目	合作实验室 (国外)	发布 时间
MCC-1	美国	24		24		0.68	200	2	1989
OOPE604 (SDO-7)	俄罗斯	62	37	25		0.27	200	77 (5)	1986
GBW07337 (GSMC-1)	中国	57	46	7	4	1.28	200	16 (9)	2004
GBW07338 (GSMC-2)	中国	57	46	7	4	0.53	200	16 (9)	2004
GBW07339 (GSMC-3)	中国	57	47	6	4	0.55	200	16 (9)	2004
MCPt-1	中国	68	6		62	0.62(0.4)	2000	1	2009
MCPt-2	中国	68	6		62	1.6(1.5)	2000	1	2009

表 4 世界富钴结壳标准物质定值数据

Table 4 Certified values of Co-rich crust reference materials in the world

组分	MCC-1*	SDO-7	GBW07337 (GSMC-1)	GBW07338 (GSMC-2)	GBW07339 (GSMC-3)	MCPt-1	MCPt-2
SiO ₂ , 10 ⁻²	(9.99)	22.3	10.3	9.4	11.3	11.1	7.6
Al ₂ O ₃ , 10 ⁻²	(2.52)	6.71	2.1	2.2	2.70	2.6	2.0
TFe, 10 ⁻²	(13.88)	15.48	17.1	15.5	14.9	15.4	15.6
TFe ₂ O ₃ , 10 ⁻²	(19.84)	22.13	24.4	22.2	21.3	22.0	22.3
TMn, 10 ⁻²	(20.2)	15.37	23.2	21.7	20.5	21.4	21.6
MnO ₂ , 10 ⁻²			35.1	34.6	31.6		
MgO, 10 ⁻²	(1.96)	2.29	1.85	1.9	1.8	2.1	5.8
CaO, 10 ⁻²	(4.11)	5.13	4.6	7.4	7.9	7.0	9.9
Na ₂ O, 10 ⁻²		2.24	1.47	2.36	2.32	2.5	2.3
K ₂ O, 10 ⁻²	(0.85)	1.18	0.76	0.71	0.83	0.9	0.6
TiO ₂ , 10 ⁻²	(1.70)	1.56	2.2	1.9	1.9	1.97	2.0
P ₂ O ₅ , 10 ⁻²	(1.44)	1.61	1.59	3.3	3.7	3.15	5.1
TS, 10 ⁻²		(0.16)	(0.12)	(0.26)	(0.23)		
CO ₂ , 10 ⁻²		(0.5)	(1.4)	(1.1)	(1.05)		
H ₂ O+, 10 ⁻²		(6.5)	(8.7)	(8.8)	(8.6)		
LOI, 10 ⁻²		11.4					
Co, 10 ⁻²	(0.68)	0.27	1.30	0.52	0.56	0.62	1.6
Cu, 10 ⁻²	(0.07)	0.13	0.14	0.13	0.15	0.13	0.11
Ni, 10 ⁻²	(0.42)	0.34	0.44	0.40	0.40	0.42	0.43
Cl, 10 ⁻²		(0.8)	(0.04)	(1.05)	(0.83)		
Σ, 10 ⁻²							
Ag, 10 ⁻⁶		(0.1)				0.16	1.43
As, 10 ⁻⁶	(196)	140	212	194	175	182	188
Au, 10 ⁻⁶		(0.002)					
B, 10 ⁻⁶						166	160
Ba, 10 ⁻²	(0.192)	0.16	0.185	0.18	0.21	0.24	0.17
Be, 10 ⁻⁶		3				4.3	4.1
Bi, 10 ⁻⁶		(30)	45	(46)	(37)	42.6	41
Br, 10 ⁻⁶						42.7	42
Cd, 10 ⁻⁶	(3.2)	(5)	4.0	3.6	3.3	4.3	5
Cr, 10 ⁻⁶	(25.5)	67				18.7	17
Cs, 10 ⁻⁶		(1)	(0.6)	(0.9)	(0.5)	0.6	0.5
F, 10 ⁻²		(0.20)					
Ga, 10 ⁻⁶		(8)				58	43
Ge, 10 ⁻⁶						2.1	2
Hf, 10 ⁻⁶		(5)	(9.3)	(9.0)	(10)	9.9	10
I, 10 ⁻⁶						-	58
In, 10 ⁻⁶						0.3	0.3
Li, 10 ⁻⁶		19				3.8	2.9
Mo, 10 ⁻⁶	(399)	350	493	523	440	420	447
Nb, 10 ⁻⁶		60	(58)	53	53	58	50
Pb, 10 ⁻²	(0.137)	0.105	0.15	0.16	0.14	0.13	0.14
Rb, 10 ⁻⁶		19	(10)	11	12	10.9	8
Sb, 10 ⁻⁶		(30)	44	40	39	32	36
Sc, 10 ⁻⁶		19	13	13	12.4	14.5	11.7
Se, 10 ⁻⁶						10.4	9
Sn, 10 ⁻⁶		(5)				8.9	10

(续表 4)

组分	MCC-1*	SDO-7	GBW07337(GSMC-1)	GBW07338(GSMC-2)	GBW07339(GSMC-3)	MCPT-1	MCPT-2
Sr, 10 ⁻²	(0.129)	0.11	0.147	0.15	0.147	0.14	0.15
Ta, 10 ⁻⁶		(1)				0.3	0.2
Te, 10 ⁻⁶						76	68
Th, 10 ⁻⁶		28	(27)	16.2	(16)	15.4	8.5
Tl, 10 ⁻⁶		100	(153)	(152)	146	152	153
U, 10 ⁻⁶		6	12	11	11	11.2	11
V, 10 ⁻⁶	(530)	540	603	617	556	506	521
W, 10 ⁻⁶			88	75	70	55.4	54
Y, 10 ⁻⁶	(159)	160	239	251	247	270	260
Zn, 10 ⁻⁶	(609)	600	676	606	592	640	660
Zr, 10 ⁻⁶		550	656	602	642	611	568
La, 10 ⁻⁶		120	352	323	306	291	272
Ce, 10 ⁻⁶	(866)	1000	1320	1000	1100	1055	1035
Pr, 10 ⁻⁶			72	63	62	54	44
Nd, 10 ⁻⁶		100	289	246	246	256	191
Sm, 10 ⁻⁶		27	61	49	50	48.6	38
Eu, 10 ⁻⁶		(7)	14	12	12	12	9.6
Gd, 10 ⁻⁶		(20)	65	58	55	53	45.4
Tb, 10 ⁻⁶		(3)	9.4	8.4	8.0	7.9	6.7
Dy, 10 ⁻⁶		(20)	58	52	51	48.9	42
Ho, 10 ⁻⁶		(2)	11.3	10.5	10.2	10.2	9.1
Er, 10 ⁻⁶		(10)	32	30	29	30	27.4
Tm, 10 ⁻⁶		(2)	4.4	4.3	3.9	4.2	3.8
Yb, 10 ⁻⁶		6	31	28	27.5	32.3	25.6
Lu, 10 ⁻⁶		(3)	4.5	4.2	4.1	4.3	4.1
Ru, 10 ⁻⁶						0.022	0.083
Rh, 10 ⁻⁶						0.017	0.065
Pd, 10 ⁻⁶		(0.003)				0.0038	0.032
Os, 10 ⁻⁶						0.0011	0.0070
Ir, 10 ⁻⁶						0.008	0.037
Pt, 10 ⁻⁶		(0.4)				0.408	1.539

注: * 笔者将文献中 XRF、AAS、ICP-AES 三种方法的平均值进行了平均作为参考值数据列出。斜体字为信息值; 括号内为参考值。

0.49%, 0.219% 和 0.220%。

4.2.2 特点简介

尽管 MCC-1 仅提供了 22 个元素的参考值, 至今亦未公开发布和定值, 但由于它是第一个典型(从主要资源元素的品位看)的富钴结壳标准, 对 20 世纪 80 年代富钴结壳调查和评价中化学数据的质量监控起了重要作用。

SDO-7 虽然是世界上第一个公开发布的海山结壳标准物质, 但从主要资源元素 Co 的品位看却不是典型的富钴结壳, 而带有较多的基质。然而由于它提供了 62 个组分的定值数据, 特别是包括 Pt、Pd 和 Au、Ag 的参考值, 仍然是一个很有影响的海山结壳标准物质。

GSMC-1~3 恰好弥补了 MCC-1 和 SDO-7 的不足。样品取自世界大洋海山富钴结壳最重要的

分布区域: 中太平洋海山区和西太平洋麦哲伦海山区, 样品中钴的品位既有较大的含量范围又有一定的含量梯度, 形成一个标准物质系列, 具有较大的实用价值。

MCPT-1,2 是专门用于富钴结壳铂族元素分析的标准物质系列, 以满足富钴结壳资源研究中铂族元素研究评价的需求。它是国际上首批提供全部铂族元素定值数据的富钴结壳标准物质。该标准在技术上具有两大特色: ①采用了现代超细粉碎加工技术——气流磨, 使样品粒度达 2000 目, 远远小于传统标准物质 200 目的粒度, 成为目前国际上最细的标准物质, 这就大大减少了分析取样量; 测定 PGEs 的取样量为 1 g, 仅为传统取样量的 1/10~1/20; 测定其他元素的取样量为 2 mg, 仅为 200 目样品的 1/50。②采用了权威分析方法——同位素稀释-等离

子体质谱法(ID-ICP-MS)定值,大大提高定值数据的权威性。

4.3 深海沉积物标准物质

4.3.1 概况

海洋约占地球表面的 71%,而海底又被不同类型、平均厚度约 500 m 的沉积物所覆盖。其中深海沉积物所覆盖的区域超过地球表面的一半。沉积物是海洋的重要组成部分,携带着与源物质、沉积环境与演化和矿产资源有关的丰富信息,是地质、环境及矿产资源信息的良好载体,不仅是海洋地质学家的研究对象,而且近年来也成为环境科学,特别是第四纪环境与全球变化研究关注的热点。目前已知的深海沉积物标准物质共有 8 个,除 SDO-3 外,均采自

太平洋不同海域。这些标准的大体取样位置见图 1,样品概况列于表 5,定值数据集中列于表 6。

4.3.2 特点评介

从 SDO-1~3,8,9 五个海底沉积物标准物质的取样位置、沉积物类型和定值元素数量及特性值分布等方面表明了俄罗斯在海洋地质方面广泛深入的系统研究工作。这些样品取样位置广,沉积物类型差异大,元素含量有较大梯度,这就增加了在海洋基础地质方面的应用价值。

中国的 GSMS-1~3 取自东太平洋海盆的 CC 区附近,主要服务于结核资源研究工作。在特性值方面,全部稀土元素的定值是一特色;在这 8 个标准所构成的系列中,也有多个元素处于端值而显出特色。

表 5 世界深海沉积物标准物质概况

Table 5 General information of marine sediment reference materials in the world

名称	研制国	取样位置	CaO, 10 ⁻²	测定组分	标准值百分总和, %	合作实验室(国外)	发布时间	
OOPE101(SDO-1)	俄罗斯	东太平洋	9.20	64	36	98.96	32(3)	1980
OOPE201(SDO-2)	俄罗斯	夏威夷	7.63	62	35	99.80	32(3)	1980
OOPE401(SDO-3)	俄罗斯	红海	39.23	60	34	100.07	32(3)	1980
OOPE402(SDO-8)	俄罗斯	南太平洋	6.40	69	41	98.93	77(5)	1986
OOPE501(SDO-9)	俄罗斯	太平洋	3.03	65	41	97.08	56(5)	1986
GBW07313(GSMS-1)	中国	太平洋 CC 区	1.71	72	50	99.56	15	1991
GBW07315(GSMS-2)	中国	太平洋 CC 区	5.74	81	58	99.8	32(18)	1996
GBW07316(GSMS-3)	中国	太平洋 CP 区	22.6	81	58	99.7	32(18)	1996

表 6 世界深海沉积物标准物质定值数据

Table 6 Certified values of marine sediment reference materials in the world

组分	SDO-1	SDO-2	SDO-3	SDO-8	SDO-9	GBW07313(GSMS-1)	GBW07315(GSMS-2)	GBW07316(GSMS-3)
SiO ₂ , 10 ⁻²	41.8	43.5	11.9	59.6	48.8	53.86	51.1	31.6
Al ₂ O ₃ , 10 ⁻²	12.7	14.37	3.6	8.96	15.97	13.75	11.41	7.7
TFe ₂ O ₃ , 10 ⁻²	6.92	11.82	2.44	5.05	9.23	6.58	5.93	3.81
FeO, 10 ⁻²	0.56	2.86	0.17	1.25	0.20	(0.29)	(0.30)	(0.23)
MnO, 10 ⁻²	1.04	0.265	0.218	0.365	1.77	0.43	0.59	0.40
MgO, 10 ⁻²	3.21	4.58	3.44	3.16	3.17	3.38	3.02	2.04
CaO, 10 ⁻²	9.2	7.63	39.23	6.40	3.03	1.71	5.74	22.6
Na ₂ O, 10 ⁻²	4.45	4.00	1.96	4.52	3.50	4.81	4.43	3.75
K ₂ O, 10 ⁻²	1.33	1.34	0.51	1.39	2.79	2.95	2.32	1.61
TiO ₂ , 10 ⁻²	0.73	2.3	0.3	0.59	0.98	0.67	0.61	0.39
P ₂ O ₅ , 10 ⁻²	0.23	0.27	0.23	0.12	0.72	0.45	0.48	0.33
TS, 10 ⁻²	0.12	0.17	0.19	(0.17)	(0.15)	0.31	(0.25)	(0.20)
CO ₂ , 10 ⁻²	6.00	2.4	32.2	(2.7)	1.0	0.38	3.6	17.3
H ₂ O ⁺ , 10 ⁻²	(7.5)	(4.6)	(2.2)	(2.6)	(6.4)	5.39	(5.8)	(4.0)
Corg, 10 ⁻²						(0.25)	(0.3)	(0.26)
LOI, 10 ⁻²	17.5	9.3	36.6	(9.6)	9.3	(9.93)	(13.0)	(25.8)
Cl, 10 ⁻²	(4.0)	(2.9)	(1.7)	(3.0)		4.07	3.9	3.5
Ag, 10 ⁻⁶	(0.5)	(0.2)	(0.3)	(0.04)				

(续表 6)

组分	SD0-1	SD0-2	SD0-3	SD0-8	SD0-9	GBW07313(GSMS-1)	GBW07315(GSMS-2)	GBW07316(GSMS-3)
As, 10 ⁻⁶	(20)	(10)	(30)	20	32	5.8	7.1	4.6
Au, 10 ⁻⁶	(0.01)	(0.009)	(0.002)	0.004	0.005			
B, 10 ⁻⁶	50	(80)	(10)	70	70	125	125	84
Ba, 10 ⁻⁶	0.32	0.13	0.01	0.15	0.11	0.44	0.31	0.25
Be, 10 ⁻⁶	1.4	1.8	1	1.6	2.1		1.9	1.5
Bi, 10 ⁻⁶					(5)		0.9	0.57
Br, 10 ⁻⁶							145	125
Cd, 10 ⁻⁶	(4)	(4)	(4)	(2)	(3)		(0.25)	(0.3)
Co, 10 ⁻⁶	38	46	12	30	160	76.7	81	53
Cr, 10 ⁻⁶	66	260	34	80	90	58.4	59	38
Cs, 10 ⁻⁶	(2)	(2)	(2)	3	5	9.4	6.8	4.5
Cu, 10 ⁻⁶	170	180	30	140	320	424	357	231
F, 10 ⁻²	(0.04)	(0.05)	(0.07)		(0.12)	(0.13)	0.11	0.08
Ga, 10 ⁻⁶	10	12	5	11	14	23.7	18	12
Ge, 10 ⁻⁶	(8)	(2)	(4)	(2)	(2)			
Hf, 10 ⁻⁶	(2)	(4)	(2)	(2)	(4)		3.6	2.3
Hg, 10 ⁻⁶							0.95	0.13
In, 10 ⁻⁶				(0.02)				
Li, 10 ⁻⁶	50	35	13	18	60	60.0	51	35
Mn, 10 ⁻⁶	4	1.7	4	2.8	38	7.2	14	5.7
Nb, 10 ⁻⁶	(10)	(20)	(10)	10	12	(15.1)	11	6.9
Ni, 10 ⁻⁶	190	150	38	100	370	150	167	108
Pb, 10 ⁻⁶	10	18	11	24	62	29.3	37	22
Rb, 10 ⁻⁶	28	37	11	46	90	97.3	73	50
Sb, 10 ⁻⁶	(2)	(2)		(0.8)	(4)	1.85	2.0	1.3
Sc, 10 ⁻⁶	23	26	6	17	32	25.6	23	15
Se, 10 ⁻⁶	(3)	(2)	(2)	(6)				
Sn, 10 ⁻⁶	2	3.3	210	3.2	4			
Sr, 10 ⁻⁶	500	510	1200	340	290	267	298	667
Ta, 10 ⁻⁶	(0.7)	(2)	(1)	(0.8)	(1)		(0.6)	(0.41)
Te, 10 ⁻⁶	(100)	(40)	(100)	(1)				
Th, 10 ⁻⁶	2.4	5	3	5	14	13.9	11	7.0
Tl, 10 ⁻⁶	(3)			(1)	(3)			
U, 10 ⁻⁶	(4)	(4)	(2)	(1.5)	(2.5)	1.98	1.9	1.1
V, 10 ⁻⁶	120	200	57	85	150	112	101	69
W, 10 ⁻⁶	(2)					5.5	5.3	4.1
Y, 10 ⁻⁶	(30)	33	9	16	150	104	98	69
Zn, 10 ⁻⁶	240	130	100	90	160	160	137	142
Zr, 10 ⁻⁶	90	170	80	100	190	177	140	94
La, 10 ⁻⁶	13	25	7	15	80	67.8	62	44
Ce, 10 ⁻⁶	25	50	(20)	33	100	92	82	55
Pr, 10 ⁻⁶					(20)	20.1	17	12
Nd, 10 ⁻⁶	(20)	(40)	(50)	13	(80)	91.8	75	51
Sm, 10 ⁻⁶	4	9	3	2.5	20	21.5	18	12
Eu, 10 ⁻⁶	(1)	(3)	(0.6)		(5)	5.3	4.5	3.0
Gd, 10 ⁻⁶	(4)	(8)		(4)	(30)	22.0	18	12
Tb, 10 ⁻⁶				(0.7)	(4)	3.4	3.1	2.0
Dy, 10 ⁻⁶				(2)	(10)	19.9	17	11
Ho, 10 ⁻⁶				(0.3)	(2)	4.3	3.6	2.4
Er, 10 ⁻⁶				(2)	(9)	11.0	9.8	6.3
Tm, 10 ⁻⁶				(0.3)	(2)	1.54	1.4	0.96
Yb, 10 ⁻⁶	3	(3)	(1)	2.2	15	9.8	8.9	5.8
Lu, 10 ⁻⁶		(0.8)	(0.3)	(0.3)	(2)	1.46	1.3	0.89
Rh, 10 ⁻⁶				(0.003)				
Pd, 10 ⁻⁶	(0.006)	(0.004)	(0.001)	(0.003)	(0.007)			
Pt, 10 ⁻⁶	(0.006)			(0.007)	(0.02)			

注:括号内为参考值。

5 结 语

化学组成是矿产资源最重要的基础资料之一。在著名的美国锰结核和铁锰结壳数据库中,数据量最大的都是其化学组成资料。著名海洋地质学家 Cronan 特别强调研究海底矿产化学组成的重要意义,而整理、总结这些资料的研究工作都成为世界大洋矿产资源研究中的经典之作:像 Mero 给出的太平洋、大西洋锰结核中 27 种元素的最大值、最小值和平均值;Mckelvey 等人利用 SIO 的 SNDB 中的 2 401 个站位的资料,列出 2 300 多个站位的 Mn、Fe、Co、Ni 和 Cu 和其他 51 个元素的含量范围和平均值;Haynes 等人利用美国内务部国家矿务局 (USBM) 和商务部国家海洋与大气局 (NOAA) 合作项目的部分成果,综合了太平洋锰结核化学成分的数据,给出了 74 个元素的含量范围、中值、平均值和相应的站位;俄罗斯海洋地质学家 Andreev 总结了世界各大洋富钴结壳的资料给出了 62 个元素的平均含量;俄罗斯海洋地球化学家 Baturin 总结了世界各大洋锰结核、富钴结壳和深海沉积物的地球化学资料给出了结核、结壳和沉积物 64 个元素的含量范围和平均值。特别是美国斯克里斯普斯海洋研究所(SIO)收集了前人的资料,于 20 世纪 70 年代末至 80 年代初建立的世界海洋沉积数据库 SNDB,有 6 000 多个站位的资料,包括 6 500 多个锰结核和结壳样品的数十个元素的化学组成数据和 Manheim 等总结的世界大洋海山富钴结壳的地球化学组成资料^[26-31]。然而整理、总结这些资料需要对其原始数据可靠性进行评价,而标准物质是这种评价最重要的依据。鉴于标准物质数据的代表性和可靠性,这些数据还被用来计算评价世界大洋锰结核和深海沉积物的平均化学组成,其结果并不亚于已知的权威数据^[32]。

可喜的是,中国的大洋矿产资源调查研究一开始就十分重视相应标准物质的研制与应用工作,致使中国在这方面的工作能后来居上。国际海底管理局秘书长南丹先生在国家地质实验测试中心参观时对中国大洋矿产标准物质的研究工作非常感兴趣。因为国际海底管理局正式成立后,也面临着制定规范和建立标准的任务,这是一项重要的基础性建设。

由美国国家海洋与大气局(NOAA)、国际原子能机构(IAEA)和联合国环境计划署(UNEP)联合主办的国家间海洋委员会的不定期刊物“海洋科学中

的标准及标准物质”载有世界各国研制的各种海洋材料的标准物质。中国的地质标准物质已有 300 多个,形成了种类比较齐全的地质标准物质体系,成为近 30 年来最重要的地质分析成果之一^[33]。中国海及大陆架沉积物标准物质系列和大洋矿产的标准物质也成为这个体系的重要组成部分^[34]。虽然海洋地质标准物质目前仍然较少,但随着中国海洋研究开发事业的发展和技术要求的提高,其品种与数量也将会有大的增长。

致谢:感谢俄罗斯科学院海洋研究所的 A. P. Lisitsin 通讯院士、V. N. Lukashin 博士、G. N. Baturin 博士、俄罗斯国家海洋地质和地球物理数据中心主任 V. S. Shcherbakov 博士、日本地质调查所 A. Usui 博士和印度国家冶金实验室的 N. Ghosh 博士提供的样品和有关资料。感谢地质矿产部海洋办公室和中国大洋协会办公室多年来对项目的关心、指导与支持。

参考文献 (References):

- [1] 中国大洋协会. 进军大洋十五年 [M]. 北京: 海洋出版社, 2006: 1-377.
China Ocean Mineral Resources R&D Association. Anabasis to Ocean for 15 Years[M]. Beijing: Ocean Press, 2006;1-377(in Chinese).
- [2] 王毅民, 高玉淑, 王晓红. 中国地质标准物质研制和标准方法制定的成果与思考[J]. 岩矿测试, 2006, 25(1):55-63.
Wang Yimin, Gao Yushu, Wang Xiaohong. A review on study of a geochemical reference materials and reference methods in China[J]. Rock and Mineral Analysis, 2006, 25 (1): 55-63 (in Chinese with English abstract).
- [3] Murry J, Renard A F. Report on Deep-sea Deposits Based on Specimens Collected During the Voyage of H. M. S. Challenger, 1872-1876 [C]//Thomson C W (ed.). Report on the Scientific Results of the Voyage of H. M. S. "Challenger", Vol. 5. London: Spottiswoode, 1891.525.
- [4] Mero J L. The Mineral Resources of the Sea [M]. New York: Elsevier Publ Co, 1965:277-279.
- [5] Frazer J. The Reliability of Available Data on Element Concentrations in Seafloor Manganese Nodule, in Manganese Nodules: Dimensions and Perspectives. Dordrecht, D. Deidel. 1979: 21-36.
- [6] Flanagan F J. Reference samples for the earth sciences [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta. 1974, 38(12):1731-1744.
- [7] Flanagan F J, Gottfried D. USGS Rock Standards III: Manganese-Nodule Reference Samples USGS-Nod-A-1 and USGS-Nod-P-1. Washington D C: USGS Prof. Paper 1155, 1980: 1-39.
- [8] Свидетельство на Стандартный Образец СДО -1,2,3 ГСО 1756-80, 1757-80, 1758-80, Иркутск, 1980.
- [9] Wang Yimin, Song Haowei, Wang Xiaohong. Ocean Manganese

- Nodule and Sediment Reference Materials [J]. *Marine Georesources & Geotechnology*, 1998, 16(4):321-334.
- [10] Chen Guofang, Wang Jiwu. The Preparation of Marine Geochemical Certified Reference Materials—Polymetallic Nodule GSPN-1 and Marine Sediment GSMS-1 from the Pacific Ocean [J]. *Geostandards Newsletter*, 1998, 22(1):119-125.
- [11] Wang Yimin, Luo Daihong, Gao Yushu, et al. A preliminary study on the preparation of four Pacific Ocean polymetallic nodule and sediment reference materials: GSPN-2, GSPN-3, GSMS-2 and GSMS-3 [J]. *Geostandards Newsletter*, 1998, 22(2):247-255.
- [12] 王毅民, 李家熙, 高玉淑, 等. 太平洋多金属结核及沉积物标准物质研制 [J]. *地球学报*, 1998, 19(3):298-307.
Wang Yimin, Li Jiaxi, Gao Yushu, et al. The collaborative study on geochemical reference materials of Pacific polymetallic nodules and sediments [J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 1998, 19(3):298-307 (in Chinese with English abstract).
- [13] 王毅民, 王晓红, 宋浩威, 等. 中国的大洋多金属结核及沉积物标准物质系列 [J]. *地球科学进展*, 1998, 13(6):533-541.
Wang Yimin, Wang Xiaohong, Song Haowei, et al. A review on ocean polymetallic nodule and sediment reference materials prepared by China [J]. *Advance in Earth Sciences*, 1998, 13(6):533-541 (in Chinese with English abstract).
- [14] Halbach P, Manheim F T. Potential of cobalt and other metals in ferromanganese crusts on seamounts of the Central Pacific basin [J]. *Marine Mining*, 1984, 4(4):319-336.
- [15] Wang Xiaohong, Gao Yushu, Wang Yimin, et al. Three seamount Co-rich crust reference materials: GSMC-1~3 [J]. *Geostandards Newsletter*, 2003, 27(3):251-257.
- [16] 王毅民, 高玉淑, 王晓红, 等. 海山富钴壳标准物质研制 [J]. *海洋学报*, 2007, 29(2):82-91.
Wang Yimin, Gao Yushu, Wang Xiaohong, et al. A series of seamount cobalt-rich crust reference materials [J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 2007, 29(2):82-91 (in Chinese with English abstract).
- [17] Wang Yimin, Wang Xiaohong, Gu Tiexin, et al. Two Co-Rich Crust PGEs Ultra-Fine Reference Materials: MCPT-1 and MCPT-2 [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*. 2010, 34(1): (in Press)
- [18] 王毅民, 顾铁新, 高玉淑, 等. 富钴壳铂族元素超细标准物质研制 [J]. *分析测试学报*, 2009, 28(10):1105-1110.
Wang Yimin, Gu Tiexin, Gao Yushu, et al. A study of two Co-rich crust PGEs ultra-fine reference materials [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2009, 28(10):1105-1110 (in Chinese with English abstract).
- [19] Govindaraju K. compilation of working values and sample description for 383 geostandards [J]. *Geostandards Newsletter*, 1994, 18(Special Issue):1-158.
- [20] Wang Yimin, Lian Guoli, Teng Yunye. Determination of multiple elements in manganese nodules on board using XRS [J]. *Marine Mining*, 1991, 10(3):259-264.
- [21] Берковиц Л А, Обольянинова В Г, Батурич Г Н. О Стандартных Образцах Железомарганцевых Конкреций И Вмещающих Осадков. *Океанология*. 1990, 30(3):455-463.
- [22] Berkovits L A, Obolyaninova V G, Parshin, et al. A system of sediment reference samples: 00. *Geostandards Newsletter*, 1991, 15(1):85-109.
- [23] Terrashima S, Usui A, Imai N. Two new GSJ geochemical references samples: syenite Jsy-1 and manganese nodule JMn-1 [J]. *Geostandards Newsletter*, 1995, 19(2):221.
- [24] Berkovits L A, Lukahin V N. Three Marine Sediment Reference Samples: SDO-1, SDO-2 and SDO-3 [J]. *Geostandards Newsletter*, 1984, 8:51-56.
Берковиц Л А, Лукашин В Н. Стандартные Образцы Химического Составы Океанских И Морских Осадков. *Геохимия*. 1986, 1:96-103.
- [25] Manheim F.J. and Lane-Bostwick C. M. Chemical composition of ferromanganese crusts in the world ocean. USGS open-File Report 89-020, Woods Hole, 1989:475p.
- [26] Cronan D S. *Underwater Minerals*. London: Academic Press Inc., 1980:127-130.
- [27] Mckelvey V E. *Subsea Mineral Resources*. Chapter A of USGS Bulletin 1689. Washington D C. 1983:105.
- [28] Haynes B W, Law S L, Brron D C. An elemental description of Pacific manganese nodules [J]. *Marine Mining*, 1986, 5(3):244.
- [29] Baturin G N. *The Geochemistry of Manganese and Manganese Nodules in the Ocean*. Dordrecht: D. Reidel Publ.Co. 1988:342.
- [30] Батурич Г Н. Руды Океана. Москва: Наука, 1993:88-95 (303c).
Baturin G N. *Oceanic Ores*. Moscow: Nauka, 1993, 88-95.
- [31] Андреев С И. *Металлогения Железомарганцевых Образований Тихого Океана*. Санкт-Петербург: Недра, 1994:66-67 (191c).
Andereev S I. *Metallogeny of Ferromanganese Formations of the World Ocean* [M]. St.-Petersburg: Nedra Publishers, 1994:66-67.
- [32] 王毅民, 王晓红, 宋浩威, 等. 太平洋锰结核及沉积物的平均化学组成 [J]. *地球科学进展*, 1999, 9(10):918-924.
Wang Yimin, Wang Xiaohong, Song Haowei, et al. The average chemical compositions of Pacific manganese nodules and sediments [J]. *Advance in Earth Sciences*, 1999, 9(10):918-924 (in Chinese with English abstract).
- [33] 王毅民, 陈幼平. 近 30 年来地质分析重要成果评介 [J]. *地质论评*, 2008, 54(5):653-669.
Wang Yimin, Chen Youping. Review on important achievements of geoanalysis in last 30 years in China [J]. *Geological Review*, 2008, 54(5):653-669 (in Chinese with English abstract).
- [34] 王毅民, 王晓红, 高玉淑, 等. 中国海及大陆架沉积物标准物质系列 [J]. *中国地质*, 2009, 36(5):1145-1153.
Wang Yimin, Wang Xiaohong, Gao Yushu, et al. A review on a series of China sea and continental shelf sediment reference materials [J]. *Geology in China*, 2009, 36(5):1145-1153 (in Chinese with English abstract).

A review on reference materials for oceanic geology and mineral resources in the world

WANG Yi-min¹, WANG Xiao-hong¹, GAO Yu-shu¹, ZHANG Xue-hua², FAN Xing-tao¹

(1. *National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;*

2. *Guangzhou Marine Geological Survey, Guangzhou 510760, Guangdong, China*)

Abstract: Since the 1980's, totally 4 batches and 11 pieces of oceanic geology and mineral resource reference materials have been prepared by China. Four oceanic reference material series of polymetallic nodules (GSPN-1~3), cobalt-rich seamount crusts (GSMC-1~3), Platinum group elements (PGE) in Co-rich crust (MCPT-1, 2) and deep-sea sediments (GSMS-1~3) have been formed. In this paper, a brief introduction to the background for the preparation of the above reference materials is presented. In addition, emphasis is placed on the comparison of the certified values, characteristics and applications of the oceanic geology and mineral resources reference materials prepared by China and such foreign countries as the United States, Russia, India and Japan. Compared with things of these foreign countries, the preparation work of oceanic reference materials started relatively late in China; nevertheless, as some advanced analytical techniques were adopted and quite a few foreign laboratories participated in the collaborative analysis programme, many components were analyzed and certified, and three good oceanic reference material series were developed in China. These reference materials have had considerable influence in the world.

Key words: review; reference material; polymetallic nodule; Co-rich crust; deep-sea sediments; chemical component; platinum group elements

About the first author: WANG Yi-min, male, born in 1941, professor, engages in the analysis of geological materials and the preparation of geochemical reference materials; E-mail: wym7852@yahoo.com.cn.

2008 年度地质科学类期刊前 30 名影响因子排序表

序次	期刊名称	影响因子	序次	期刊名称	影响因子
1	地质科学	3.233	16	岩石矿物学杂志	0.775
2	矿床地质	1.891	17	岩矿测试	0.735
3	岩石学报	1.786	18	地质力学学报	0.651
4	石油实验地质	1.644	19	工程地质学报	0.623
5	地质学报	1.566	20	中国岩溶	0.617
6	中国科学(D 辑)	1.392	21	地质科技情报	0.602
7	地质论评	1.393	22	海洋地质与第四纪地质	0.599
8	中国地质	1.207	23	地质与勘探	0.488
9	高校地质学报	1.159	24	西北地质	0.444
10	沉积学报	1.141	25	新疆地质	0.442
11	地质通报	1.135	26	水文地质工程地质	0.423
12	现代地质	1.038	27	沉积与特斯地质	0.359
13	地层学杂志	1.019	28	地质找矿论丛	0.333
14	冰川冻土	0.922	29	水文	0.325
15	矿物岩石	0.901	30	世界地质	0.323

注:表中数据引自中国科学技术信息研究所编《2009 年版中国科技期刊引证报告(核心版)》,北京:科学技术文献出版社。