Vol.43, No.6 Dec., 2019

doi: 10.11720/wtyht.2019.0151

刘松.X 荧光快速测量在松桃大路锰矿勘查中的应用[J].物探与化探,2019,43(6):1262-1267.http://doi.org/10.11720/wtyht.2019.0151 Liu S.The application of X-ray fluorescence rapid measurement to the exploration of the Dalu manganese deposit in Songtao[J]. Geophysical and Geochemical Exploration,2019,43(6):1262-1267.http://doi.org/10.11720/wtyht.2019.0151

# X 荧光快速测量在松桃大路锰矿 勘查中的应用

### 刘松

(贵州省有色金属和核工业地质勘查局物化探总队,贵州都匀 558000)

摘要:野外找矿工作中,地质人员最揪心的就是等待样品化验成果数据。笔者团队在大路锰矿工作中,通过 X 荧光仪对该区锰矿钻探岩心进行快速测量,发现该方法的测量数据对锰矿的富集地层判断精度高,对矿体的判读准确度也极高,而且通过仪器精准标定后,其测量结果与室内化验室数据进行对比,接近程度很高,尤其是对于品位大于 5%以上的锰矿(化)层,测量结果与化验室结果误差一般都在 5%以内。本次研究成果对野外矿体确认及岩心采样段、采样长度的决定具有客观的、高效的指导意义。

关键词:大路锰矿;X 荧光快速分析;钻孔采样;副样;岩矿化验

中图分类号: P632 文献标识码: A 文章编号: 1000-8918(2019)06-1262-06

0 引言

野外地质找矿工作中,大多数地质人员都常存在对矿石成分、矿(化)体判别不准,取样化验等待时间过久等一系列的问题,尤其是进入一个完全不熟悉的新区域,该类问题更为突出。在鉴定成果未出来之前,常会因对矿层的判断拿不定主意而造成野外工作窝工,或者在鉴定结果出来之前工作成果描述不符导致很多资料进行二次修改、返工等。本次的大路锰矿工作中也不例外。

大路锰矿工作区位于松桃断陷沉积盆地中,以寒武系、震旦系、南华系及青白口系沉积地层为主<sup>[3-4]</sup>,其中锰矿主要产于南华系大唐坡组底部,该地层地表均未出露,属全隐伏的锰矿床,矿体埋深在1300~1500 m之间。通过对该区地层、构造以及断陷盆地边界等问题的研究,初步判断该区具有较好的锰矿成矿前景,于是进行了钻孔验证。但由于经验不足,对锰矿石的具体特征无直接认知证据,在钻孔 ZK103 打出锰矿后,对其含锰矿(化)岩心段采样位置及采样长度总是难以精确把握,地质人员对部

分采样分段工作存在了不同分歧。

为解决这一棘手问题,采用手持 X 荧光快速分析仪参与工作,通过对含矿段测量结果与实验室检测结果进行客观对比分析,发现测量结果与化验结果极为相近,为此便对钻孔岩心各地层进行系统测量,对各地层的含锰规律获得了比较客观的认识。笔者将对该方法在本次野外工作中的测量原理、测量数据与化验室结果进行对比分析,并将该方法在本项目应用中遇到和解决的问题进行探讨,以供同行借鉴。

#### 1 X 荧光仪器及基本原理

便携式 X 荧光仪应用范围广,且具有轻便、快速、高效、低投入的优点<sup>[1-6]</sup>,本次工作采用成都理工大学赖万昌教授等研发的 IED-2000T 手持式多元素 X 荧快速分析仪。该设备可实现现场数据采集、分析处理等工作,其基本原理为微型低功率 X 光管激发 X 射线, X 射线辐照待测样品,使样品激发出特征 X 射线(X 荧光),采用 SI-PIN 探测器对特征 X 射线(X 荧光)进行接收(见图 1),通过与标准射线

收稿日期: 2019-03-18; 修回日期: 2019-07-08

作者简介: 刘松(1983-),男,白族,贵州都匀人,本科,工程师,研究方向:矿产勘查 地球物理勘查。Email:112401489@ qq.com

进行对比,换算出样品中元素含量<sup>[7-10]</sup>。该仪器各性能与检出限指标详见表 1。

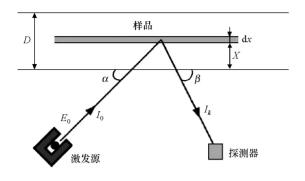


图 1 手持 X 荧光仪工作示意

Fig.1 Working schematic diagram of hand-held X-ray fluorescence instrument

表 1 IED-2000T 手持式多元素快速分析仪检出限特征 Table 1 Detection limit characteristic of IED-2000T hand-held multi-element rapid analyser

原位测量 钾(K)~铀(U)	检出限/10-6
Cu ,Zn ,Ga ,Ge ,As ,Se	≤10
Co、Ni、Br 到 Mo、Ag 到 U	11~100
K 、Ca、Sc、Cr、Mn、Fe、Tc、Ru、Rh、Pd	101 ~ 1000
Al "Si "P "S "Cl "Ar	>1000

### 2 X 荧光测量 Mn 的条件及测量方法

该区的锰矿位于松桃断陷盆地中,属于沉积型锰矿,故岩心上的锰矿分布比较均匀。本次采用线状布点方式对岩心进行 X 荧光测量,采用 2 m 点距对钻孔揭露的所有地层含锰特征进行测量研究,在含锰相对高的区域加密测量。对于锰矿矿层,采用 0.3 m 点距布点,大致确定锰矿(化)层厚度,对于锰含量突变段加密测量,直至含量突变界限找到。

# 3 X 荧光测量在地层含锰特征对比与研究中的应用

#### 3.1 研究区地层特征

区内地层主要出露寒武系(娄山关群、平井组、高台组、清虚洞组、杷榔组、变马冲组、九门冲组)、震旦系(留茶坡组、陡山沱组)、南华系(南沱组、大塘坡组、铁丝坳组)及新元古界青白口系红紫溪组等[11-12]。各地层的岩性特征分别为:

寒武**深変**換群( $\epsilon_{2-3}l_s$ )—清虚洞组( $\epsilon_{1q}$ )地层

岩性主要以浅灰色—深灰色白云岩、灰岩、砂质白云岩、泥质白云岩为主。

寒武系下统杷榔组( $\epsilon_{1p}$ )—震旦系上统留茶坡组( $\mathbf{Z}_{2}l$ )地层主要以深灰色、灰黑色粉砂质页岩、炭质页岩、页岩为主。

震旦系下统陡山沱组( $\mathbf{Z}_{1}d$ )为灰、深灰色厚层—块状细晶白云岩夹黑色炭质页岩及黏土岩,底部为灰白色中厚层硅质岩。

南华系上统南沱组( $Nh_2n$ )以灰、灰绿、黄绿色、黄灰、深灰色厚层块状含砾粉砂岩、冰碛含砾粉砂质 黏土岩、粉砂岩为主。

南华系下统大塘坡组(Nh<sub>1</sub>d),上部为灰色至深灰色层纹状炭质粉砂岩夹黑色炭质页岩;中部为黑色炭质页岩夹深灰色层纹状炭质粉砂岩;下部为黑色薄层炭质页岩夹灰黑色、钢灰色块状菱锰矿组成,局部夹厚 0.15~0.20 m 的浅灰色凝灰岩,方解石脉发育,呈细脉状交差产出,黑色炭质页岩和块状菱锰矿中,见线状、星点状和结核状黄铁矿。

南华系下统铁丝坳组(Nh<sub>1</sub>t)岩性主要为黄灰、灰色块状砾质砂岩、砂泥质砾岩、岩屑砂岩、杂砂岩。

新元古界青白口系红紫溪组(Qbh)以紫红色砂质板岩、灰绿色变余石英砂岩为主。

#### 3.2 X 荧光测量各地层中锰含量特征对比

为了研究各地层中锰含量的分布规律,对该区及周边出露的地层,以及钻孔揭露的各地层岩性进行 X 荧光快速测量和统计,为确保其具有代表性,除红紫溪组的测量成果没有钻孔对比数据外,其余的每个地层的测量值均由地表露头和钻孔岩心测量数据共同统计,而且测点均匀布设在工作区内不同地层中。在统计中发现,地表出露地层与岩心揭露对应地层的测量结果较为接近,数据间无明显差异变化,本文未单独对地表地层测量数据与岩心测量数据做对比统计,表 2 中的数据为地表地层与钻孔岩心数据共同统计的结果。根据统计结果,对该区的地层含锰特征获得如下几点认识。

- 1) 锰含量在地层中由底板至地表具有低一高—低的分布规律,从 $\epsilon_{2-3}$  ls 到 Nh<sub>1</sub>n,地层中的锰含量虽然有一定变,但整体变化不大,而在 Nh<sub>1</sub>d 地层内,锰含量要高出其他地层 2~5 倍; Nh<sub>1</sub>d 下部的 Nh<sub>1</sub>t、Qbh 地层锰含量逐渐减小。由此可以看出, Nh<sub>1</sub>d 是该区目前发现的主要含锰地层。
- 2) 无论是地表地层还是岩心数据, Nh<sub>1</sub>d 地层 均表现为从上部至下部,锰含量逐渐增高,在该地 层下部锰含量在 3%~36.04%之间,远高于其他地 层中的含量,且多数区域锰含量达到锰矿品位含

		1111-7671		
T. 1.1. 2. M.		.1	v	

Table 2 Manganese content characteristic for X-ray fluorescence measurement in working
--

工作区 X 带来测量各地层 Mn 今量特征统计

地层	岩性	Mn 含量范围/%	Mn 平均含量/%	备注
€2-3 <i>ls</i>	自云岩	0.19~1.33	0.59	高值位于层间页岩互层与白云岩接触部位
$\epsilon_{2p}$	砂质白云岩	0.25~0.84	0.65	
$\epsilon_{2g}$	白云岩	$0.15 \sim 0.92$	0.52	
$\epsilon_{1q}$	白云质灰岩	0.32~0.89	0.45	
$\epsilon_{1p}$	页岩夹砂岩	0.13~1.89	0.85	最高值位于层间页岩与砂岩接触部位
$\epsilon_1 b$	炭质页岩夹砂岩	$0.53 \sim 1.02$	0.87	最高值位于层间页岩与砂岩接触部位
$\epsilon_{1j}$	灰岩夹炭质页岩	0.12~2.07	0.93	最高值位于层间页岩与砂岩接触部位
$\mathbf{Z}_2 l$	炭质、粉沙质页岩	0.78~2.67	1.36	最高值位于层间页岩与砂岩接触部位
$\mathbf{Z}_2 d$	白云岩夹砂质页岩	0.16~0.98	0.79	最高值位于层间页岩与白云岩接触部位
$\mathrm{Nh}_2 n$	含砾粉砂质黏土岩	0.84~2.98	1.19	最高值位于砾岩与粘土岩接触部位
$\operatorname{Nh}_1 d$	炭质、砂质页岩	1.95 ~ 36.04	5.19	最高值位于地层底部块状棱锰矿中
$\operatorname{Nh}_1 t$	含砾砂岩	1.63~3.06	2.23	最高值位于地层分界接触部位
$\mathrm{Qb}h$	砂质板岩	0.86~1.06	0.96	最高值位于地层分界接触部位

量标准,尤其是大塘坡组 $(Nh_1d)$ 底部与铁丝坳组 $(Nh_1t)$ 接触部位锰含量达到最高,为锰矿主矿体产出部位。

- 3)据相关化探异常研究,工作区地表有较好的锰地球化学异常存在,而在测区地表未发现出露锰矿体。通过本次 X 荧光测量发现,各地层中由南华系大塘坡组(Nh<sub>1</sub>d)往两侧地层延伸,随着距离 Nh<sub>1</sub>d 地层越远,地层中锰的平均含量呈逐渐减少趋势,该区地表锰异常应为 Nh<sub>1</sub>d 内锰矿层中锰的晕移与地层中所含锰共同叠加引起的。
- 4) 南华系大塘坡组(Nh<sub>1</sub>d)以外的不同地层中,不同岩性锰含量也存在一定的变化规律,一般页岩、黏土岩的锰含量比其对应层中的灰岩、砂岩、白云岩、砾岩中锰含量高,而且各地层中的最高值往往出现在页岩、黏土岩与的灰岩、砂岩、白云岩、砾岩等岩性的层间接触部位,应为地下锰运移过程中受到页岩、黏土岩的隔挡和吸附,在灰岩、砂岩、白云岩、砾岩与页岩、黏土岩的接触间隔部位进行富集所引起。

## 4 X 荧光测量在评价矿化体中的应用

#### 4.1 经验判断取样与 X 荧光测量后采样效果研究

大路锰矿床是一个完全隐伏型的锰矿床,前期研究认为该区具有好的成矿前景,这主要是从该区的断陷盆地特征与其西面已经发现的道托锰矿的地质特征综合总结对比所提出。但在野外工作中,工作组对锰矿体、矿石特征的认识、判断经验不足,导致该区第一个钻孔编录取样中认识存在偏差,后期通过 X 荧光源量结果与实验室成果进行对比研究

后得到了改进。以该区所施工的第一个钻孔 ZK103 对比研究结果为例,两次对照研究成果见图 2。

在钻孔施工完工后,通过对岩心地质特征的初步判断,该孔锰矿层预计厚度 11.5 m,上段(图 2 中的 8~11 m 处)矿层为灰黑色、钢灰色条带状菱锰矿夹厚 0.05~0.15 m 的灰黑色含锰碳质页岩互层,下段为含方解石、石英细脉的灰黑色、钢灰色块状、气泡状菱锰矿。但通过取样化验,除下段块状锰矿层达到锰矿标准外,上部 8~11 m 处的预计矿层检测结果分别为 8.24%、11.12%、9.07%,全都低于国家规定的锰矿边界品位标准(碳酸锰矿边界品位为10%<sup>[5]</sup>)。矿体厚度由预计的 11 m 缩减到 8.01 m。

为了进一步了解其成矿规律,采用手持 X 荧光快速分析仪对该段锰矿层进行细致测量。通过测量发现预计的上部矿段,仅有 9.15~10.2 m 处的锰含量超过 11%,10.2~11 m 段锰含量在 5%以下,8.45~9.15 m 段锰含量在 3.13%~7.63%之间。于是对岩心的 7.5~11 m 段进行重新分段采样化验,其二次化验结果为11~10.2m段锰含量为1.72%,10.2~9.15 m 段锰含量为 14.12%,9.15~8.45 m 段锰含量为 3.87%,8.45~7.5m 段猛含量为 16.93%。从而使该孔的锰矿层由 1 层增加至 2 层,矿体厚度由第一次采样确认的 8.01 m 提升到了 9.6 m,上段增加矿层 1.15 m,下段矿层厚度增加了 0.44 m。

#### 4.2 X 荧光校正后的测量结果与化验结果对比

为了研究 X 荧光测量结果与化验成果的对比 关系,本次试着对 ZK103 孔含矿段岩心的 X 荧光测 量数据、化验室加工化验后留存的副样的 X 荧光测 量数据与化验室化验结果数据进行对比分析,其中 岩心测量数据采用多点测量值几何平均获得平均

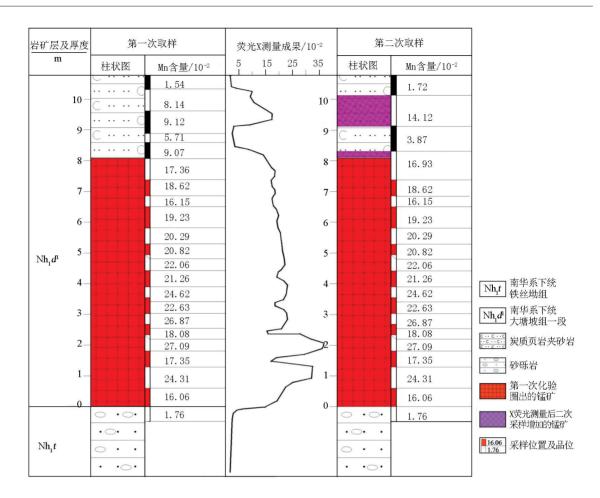


图 2 地质判断采样与 X 荧光测量后采样成果对照

Fig.2 Comparison of sampling result after geological judgment sampling and X-ray fluorescence measurement

#### 表 3 ZK103 钻孔岩心、副样手持 X 荧光测量锰含量与化验成果对照

Table 3 Comparison of manganese content measured by hand-held X-ray fluorescence in core and accessory sample of ZK103 bore with laboratory results

化验号 —		X 荧光测量结果		化验室结果
	岩心 Mn 含量/%	几何平均 Mn 含量/%	副样中 Mn 含量/%	Mn 含量/%
H29	0.92~4.15	1.98	2.36	1.72
H28	10.06~18.85	15.74	14.81	14.12
H27	2.52~8.58	3.06	4.99	3.87
H26	12.63~19.74	16.43	15.13	16.93
H25	17.56~21.45	18.01	19.65	18.62
H24	17.78~18.63	18.15	16.78	16.15
H23	17.64~19.23	20.18	21.56	19.23
H22	18.85~22.98	21.08	21.42	20.29
H21	19.76~22.65	19.87	19.87	20.82
H20	19.55~23.06	22.16	22.16	22.06
Н9	20.45~24.24	22.46	22.46	21.26
Н8	23.18~26.79	28.11	28.11	24.62
H7	25.87~30.15	28.01	28.64	26.87
Н6	14.65~30.23	22.44	19.12	18.08
H5	30.25~36.04	34.04	29.59	27.09
H4	15.48~27.65	18.56	16.89	17.35
Н3	27.65~30.12	28.88	25.15	24.31
H2	23.12~11.87	17.49	16.86	16.06
H <del>1</del>	1.45~7.73	3.59	2.93	1.76

值,副样测量采用化验室的缩分模式选取样品进行模块压实后用手持 X 荧光仪测量其 Mn 含量,并与化验室 Mn 的化验数据做精细对比,其测量结果见表 3。

由表中数据对比发现,无论是副样测量,还是岩心直接测量,X 荧光测量值整体都比实际测量的数据值偏大。野外直接测量岩心平均值与化验室成果数据差值在0.2%~6.79%之间,品位越高测量值相差就越大;副样测量值则与化验室数据极为接近,成果数据差值在0.1%~3.49%之间,变化规律不太明显。通过误差统计计算,岩心直接测量平均值、副样测量值与化验结果的均方相对误差分别为0.07、0.05(不包括两头的控制样)。因此在野外可直接通过对岩心进行 X 荧光测量大致判断矿体厚度及品位,提高野外工作效率。

#### 5 结语

手持 X 荧光快速测量方法是首次应用于松桃地区锰矿床中。通过测量成果及化验结果对比,该方法对锰矿,尤其是对该地区的沉积型碳酸锰矿床的测量,具有测量精度高、获得测量结果快速的优势。对于初在该区进行锰矿勘查的地质工作者,该方法可以帮助地质人员快速掌握研究区的锰矿沉积特征、赋存条件,并对赋矿层位进行判断[14],在最终化验结果出来之前大致估算资源量等。

同时,该方法在锰矿层的采样位置确认上比地 质人员的经验判断结果准确度更高,配合经验进行 取样布设,可更加精准、客观地划定矿层厚度,避免 文中所例举的遗漏矿层、矿层边界判断不准等问题 的发生。

除了避免以上问题发生外,在采样过程中结合该方法,采用先测量后采样的方式,可大大缩减采样件数<sup>[15]</sup>。如本次研究中的 ZK103 孔,前期由于对矿层不了解,每隔一个互层便采一个样,后期通过测量后,只要其结果高于 10%的,无论是否有夹层,均可统一采样,由此也在一定程度上提高了工作进度和经济效益。

#### 参考文献 (References):

[1] 林延畅, 葛良全, 赖万昌. 新一代手提式多元素 X 荧光仪在地质普查中的应用[J]. 物探与化探, 2002, 26(4): 325 - 328.

Lin Y C, Ge L Q, Lai W C. Application of new generation portable multi-element X-ray fluorescence instrument in geological survey

[J]. Geophysical and geochemical exploration, 2002, 26(4): 325 - 328 万方数据

- 2] 李欣宇, 邹灏, 张强, 等. 便携式 X 荧光元素分析法在浅覆盖区萤石矿勘查中的应用与分析——以内蒙古乌力吉敖包萤石矿为例[J]. 物探化探计算技术, 2018, 40(5):125-132.

  Li X Y, Zou H, Zhang Q, et al. Application and analysis of portable X-ray fluorescence element analysis in fluorite exploration in shallow covered area—Taking Wuliji Aobao fluorite deposit in Inner Mongolia as an example [J]. Geophysical and Geochemical Prospecting Computing Technology, 2018, 40(5): 125-132.
- [3] 钱建平, 吴高海, 陈宏毅. 便携式 X 射线荧光光谱仪应用条件 试验及效果[J]. 物探与化探, 2010, 34(4):497-502. Qian J P, Wu G H, Chen H Y. Application conditions test and effect of portable X-ray fluorescence spectrometer[J]. Geophysical and geochemical exploration, 2010, 34(4):497-502.
- [4] 林延畅, 葛良全, 姜海静, 等. 铜钴矿样品 X 荧光快速测定技术的初步研究[J]. 物探化探计算技术, 2007, 29(3):256-259.

  Lin Y C, Ge L Q, Jiang H J, et al. Preliminary study on rapid X-ray fluorescence determination of copper and cobalt ore samples [J]. Geophysical and Geochemical Prospecting Computing Technology, 2007, 29(3):256-259.
- [5] 李强, 张学华. 手持式 X 射线荧光光谱仪测定富钴结壳样品中锰铁钴镍铜锌[J]. 岩矿测试, 2013, 32(5):724-728. Li Q,Zhang X H.Determination of ferromanganest, cobalt, nickel, copper and zing in cobalt-rich crust samples with hand-hand X-ray fluorescence[J]. Rock and Mineral Testing, 2013, 32(5):724-728.
- [6] 马德锡,杨进,陈孝强,等。便携式 X 荧光仪在多金属矿区的应用[J]. 物探与化探,2013,37(1):63-66.

  Ma D X, Yang J, Chen X Q, et al. Application of portable X-ray fluorescence instrument in polymetallic mines[J]. Geophysical and geochemical exploration, 2013, 37 (1):63-66.
- [7] Civici N. A field-portable X-ray fluorescence instrument: Design and applications [J]. AIP Conference Proceedings, 2007.
- [8] Civici N. A field-portable X-ray fluorescence instrument: Design and applications [J]. AIP Conference Proceedings, 2007.
- [9] 吴小勇, 陈永君. Si-PIN 探测器便携式 X 荧光分析仪在海洋 多金属结核结壳分析中的应用[J]. 岩矿测试,2002,01. Wu X Y, Chen Y J.Application of portable X-ray fluorescence analyzer with Si-PIN detector in analysis of marine polymetallic nodule crusts[J]. Rock and mineral testing,2002,01.
- [10] 葛良全,赖万昌,林延畅.现场 X 射线荧光检测技术研究[J].四 川地质学报,2006,26(2):117-120. Ge L Q, Lai W C, Lin Y C.On-site X-ray fluorescence detection technology[J]. Sichuan Journal of Geology, 2006,26(2): 117-
- [11] 刘松.道坨超大型锰矿床外围找矿潜力探讨——以大路锰矿为例[J].中国锰业,2017,35(5):30-32.

  Liu S.Discussion on the prospecting potential in the periphery of daotuo super large manganese deposit—Taking Dalu manganese mine as an example[J]. Manganese Industry of China, 2017, 35 ( ): 30-32.
- [12] 糜从斌,刘松.松桃大路锰矿进展性突破工作思路的探讨[J]. 世界有色金属,2016(22):137-139.

- Mi C B, Liu S.Discussion on the working thought of progressive breakthrough in Songtao Dalu manganese mine [J]. World Nonferrous Metals, 2016(22): 137-139.
- [13] DZ/T0200-2002 铁、锰、铬矿地质勘查规范[S]. 中华人民共和国地质行业勘查标准.
  - DZ/T0200-2002 Specification for geological exploration of iron, manganese and chromium deposits [S]. Geological Industry Exploration Standard of the People's Republic of China.
- [14] De X M, Jin Y, Xiao Q C, et al. The application of portable X-ray fluorescence instrument to the polymetallic ore district [J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2013.
- [15] 刘松.地质填图+X 荧光快速测量在三什江金矿靶区预测中的应用[J].世界有色金属,2018(11):232-234.
  Liu S.Application of geological mapping+X-ray fluorescence rapid survey in target area prediction of Sanshijiang gold mine[J]. World

Nonferrous Metals, 2018 (11): 232 - 234.

# The application of X-ray fluorescence rapid measurement to the exploration of the Dalu manganese deposit in Songtao

#### LIU Song

(Geophysical and Geochemical Party, Non-ferrous Metals and Nuclear Industry Geological Exploration Bureau of Guizhou, Duyun 558000, China)

**Abstract:** In the field prospecting work, the most important thing for geologists is to wait for the data of sample test results. The test period is generally relatively long. In the exploration work of the Dalu manganese deposit, the author's group quickly surveyed the drilling cores of the manganese deposit by X-ray fluorescence instrument. It is found that the measurement data of this method have high accuracy in judging the enriched strata of manganese ore and the interpretation accuracy of orebody. Moreover, the instrument is precise. After calibration, the results of measurement are compared with those of laboratory data. The degree of approximation is very high. Especially for manganese ore (chemical) layer whose grade is more than 5%, the error between the results of measurement and laboratory results is generally less than 7%. It has objective and efficient guiding significance for orebody confirmation, core sampling section and sampling length determination in the field.

Key words: Dalu manganese deposit; X-ray fluorescence rapid analysis; borehole sampling; by-sample; rock and mineral analysis

(本文编辑:蒋实)