



能量色散 X 射线荧光光谱法现场测定地质样品中 20 种元素

李丽君,何 炼,马健生,张渝金

中国地质调查局 沈阳地质调查中心,辽宁 沈阳 110034

摘 要: 为提高矿产勘查效率,缩短异常查证周期,野外现场快速测定地质样品具有现实意义。本文采用能量色散 X 射线荧光光谱技术,开展地质样品中 Cu、Pb、Zn 等 20 种元素的现场测定方法研究,并对方法的不确定度进行了评估。通过方法性能验证,地质样品中各元素的质控指标均符合《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130—2006)的要求。方法的不确定度评估对比结果进一步验证了方法的可靠性。实际样品的现场测试结果与实验室内的测试结果相符,证明了该方法对于异常查证、提高地球化学勘查效率的适用性,能够满足野外现场快速批量测定地质样品中 Cu、Pb、Zn 等 20 种元素的要求。

关键词: 能量色散 X 射线荧光光谱法;现场测定;不确定度评估;地质样品

ON-SITE DETERMINATION OF 20 ELEMENTS IN GEOLOGICAL SAMPLES BY ENERGY DISPERSIVE X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY

LI Li-jun, HE Lian, MA Jian-sheng, ZHANG Yu-jin

Shenyang Center of China Geological Survey, Shenyang 110034, China

Abstract: To improve the efficiency of mineral exploration and shorten the anomaly verification period, it is of practical significance to determine geological samples quickly in field. The energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy (EDXRF) is used to study the on-site determination of 20 elements such as Cu, Pb and Zn in geological samples. The uncertainty of the method is evaluated. Through performance verification of the method, the quality control indexes of all elements in the geological samples conform with the requirements of *Quality Management Standard for Geological and Mineral Laboratory Testing* (DZ/T 0130—2006). The comparison results of uncertainty evaluation further verify the reliability of the method. The test results of samples in field are consistent with those in laboratory, confirming the applicability of the method for anomaly verification and efficiency increasing of geochemical exploration. The method can meet the requirements of rapid batch determination of 20 elements in field geological samples.

Key words: EDXRF; on-site determination; uncertainty evaluation; geological sample

0 前言

地质工作是国民经济和社会发展的基础和先导,传统的工作方式周期长,严重影响矿产资源的勘查效

率,在西部和偏远地区这种矛盾表现尤为突出^[1],而现场快速分析因其快速高效的特点成为了近年来国内外分析测试工作发展的重要趋势^[2]。

收稿日期:2021-06-07;修回日期:2021-07-06。编辑:李兰英。

基金项目:中国地质调查局项目“内蒙古 1:5 万李家园子、黄花庙、哈达图幅区域地质调查”(DD20190039-06);“野外现场快速分析装备示范应用与推广”(12120113091000)。

作者简介:李丽君(1972—),女,硕士,高级工程师,从事环境样品测试及分析方法研究,通信地址 辽宁省沈阳市皇姑区黄河北大街 280 号,E-mail//475876904@qq.com

目前,随着现场分析测试技术的发展,多种现场测定手段在水质、地质样品分析、土壤地球化学等方面得到了广泛应用并取得了良好的效果.王洪亮等^[3]采用紫外-可见分光光度法现场测定了海水中的硝酸盐和亚硝酸盐;孙仓等^[4]采用轻便式测汞仪快速测定了事故现场的汞元素应急检测;刘晓等^[5]利用便携式锂钾分析仪现场测定了钾盐矿产资源;张伊挺等^[6]采用便携式近红外光谱仪结合富集技术测定了水质中的镍离子和铜离子.能量色散 X 射线荧光光谱(EDXRF)法,作为一种无损多元素快速分析手段,在野外现场批量测定地质样品的应用中更为普遍^[7-12].樊兴涛等^[1]采用车载 EDXRF 技术快速测定了内蒙和新疆两地覆盖区地质样品中的 49 种元素,其中能够准确定量的元素有 20 种;张颖等^[13]利用船载实验室现场测定了海洋沉积物中的 34 种元素,为海洋地质调查工作提供了技术支撑.蒯丽君等^[14]利用酸消解-车载实验室现场测定了祁曼塔格多金属矿中高品位铜铅锌,拓展了现场测定元素的含量范围.

笔者通过采用能量色散 X 射线荧光光谱(EDXRF)技术,采集大兴安岭成矿带地质样品,对地质样品中 As、Ba、Ca、Cu、Cr、Fe、Ga、K、Mn、Ni、Nb、Pb、Rb、Sr、Th、Ti、U、Y、Zn、Zr 等 20 种元素的现场测定进行方法研究,从而建立了野外现场地质样品中 20 种元素的分析方法,并对方法的不确定度进行评估.通过与室内实验室的测定结果对比,表明野外现场的测定数据可靠,适用于野外现场地质样品中 Cu、Pb、Zn 等 20 种元素的快速批量分析.

1 实验部分

1.1 仪器和设备

车载实验室^[2](配颚式破碎机);能量色散 X 射线荧光光谱仪(XEPOS,德国 Spectro 公司);聚丙烯试样薄膜(TF240,德国 Fluxana 公司);试样盒若干;取样钻机(TGQ-10A 型,北京探矿工程研究所).

1.2 标准物质

土壤国家一级标准物质 GBW07401、GBW07404、GBW07406、GBW07408、GBW07447;岩石国家一级标准物质 GBW07103、GBW07104、GBW07105、GBW07110、GBW07726(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所).

1.3 样品的采集及加工

样品由“大兴安岭成矿带铜铅锌等现场实验室建设与应用示范”项目组采自大兴安岭成矿带多宝山矿区,共计采集样品 200 件.样品经粗碎、中碎、细碎后加工至 200 目,缩分后,一部分送至室内实验室做对比用,一部分用作野外现场测定.

2 结果与讨论

2.1 测试条件的确定

样品处理条件及能量色散光谱仪的条件,参考文献[1-2],同时考虑到大兴安岭成矿带地质样品呈现的 Cu、Pb、Zn 含量偏高,矿区分布较广,矿物成分组成主要为石英及斜长石(二者含量之和为 60.5%~89.0%)的特点,针对快速圈定目标靶区,提高找矿效率的目的,选择野外现场能够准确定量的 20 种元素进行测定.同时,按照文献[2]的条件调节车载实验室的温度、湿度环境条件,调节车载能量色散 X 荧光光谱仪的仪器测试条件,同时为了提高测定的灵敏度,本方法增加了测量时间.仪器的最佳测定条件如表 1.

表 1 EDXRF 法各元素测试条件
Table 1 Determination conditions for elements by EDXRF

测量元素	X 光管条件		二级靶 (偏振靶)	测量时间 t/s
	U/kV	I/mA		
Fe、Cr、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Rb、 Sr、Y、Pb、Th、U	40	0.88	Mo	150
Zr、Nb、Ba	49.5	0.7	Al ₂ O ₃	150
K、Ca、Ti、Mn	35	1.0	Co	150

2.2 准确度和精密度的确定

根据实际样品中 Cu、Pb、Zn 元素的含量范围,本研究选择含量与实际样品中含量尽可能接近的标准物质,兼顾现有标准物质的种类,确定土壤标准物质 GBW07401、GBW07404、GBW07406、GBW07408、GBW07447;岩石标准物质 GBW07103、GBW07104、GBW07105、GBW07110、GBW07726,按照确定的测试条件进行测试,每个标准物质分别测定 7 次,测定结果如表 2、表 3(扫描首页 OSID 二维码可见).

从表 2 岩石为基体计算的方法准确度和精密度结果可知,20 种元素的相对误差范围在-9.3%~+9.5%之间,相对误差控制限在 2.3%~26.7%之间,均小于对应

元素的相对误差控制限 Y_B , 相对标准偏差 RSD 在 0~12.0% 之间, 小于 15%; 从表 3 以土壤为基体计算的方法准确度和精密度结果可知, 20 种元素的准确度 $\Delta \lg C$ 范围在 -0.04~+0.04 之间, 均小于 0.1 的准确度控制限, 精密度 λ 范围在 0.0026~0.042 之间, 均小于 0.17 的精密度控制限, 从而表明测定岩石及土壤中 20 种元素的方法准确度和精密度均满足《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130—2006) 中相应元素的方法准确度和精密度的允许限制要求, 表明本实验确定的分析方法适用于基体为岩石和土壤的地质样品。

2.3 方法检出限

X 射线荧光光谱技术的方法检出限 (L_D) 与样品的基体有关^[15-16], 因此方法的检出限与样品的不同基体有关, 同时由于基体成分不同, 检出限的计算方式不同, 检出限也相差较大^[17-18]。考虑到本方法现场测定大兴安岭成矿带 20 种元素的主要目的是为了快速圈定异常靶区, 不需要追求更低的检出限, 因此, 本研究采用 3 倍的测定结果标准偏差为方法检出限 (3S)。取土壤标样 GBW07404 和岩石标物 GBW07105 作为基体样品, 每个样品分别测量 7 次, 以测定结果的 3 倍标准偏差计算方法检出限, 其中土壤和岩石标准物质中 11 种含量较低元素的方法检出限如表 4、表 5 (扫描首页 OSID 二维码可见)。

从表 4 中可以看出, 采用现场分析方法测定土壤中较低含量的 Cu、Pb、Zn 等 11 种元素的方法检出限在 0.08×10^{-6} ~ 3.5×10^{-6} 之间, 低于《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130—2006) 中多目标地球化学调查 (1:250 000) 土壤样品化学成分分析中的检出限要求。从表 5 可看出, 采用现场分析方法测定岩石标准物质中较低含量 Cu、Pb、Zn 等 11 种元素的方法检出限在 0.1×10^{-6} ~ 2.6×10^{-6} 之间, 低于文献[19]和《硅酸盐岩石化学分析方法第 28 部分: 16 个主次成分量测定》(GB 14506.28—2010) 中方法检出限。表 4、5 表明, 现场分析方法在野外现场测定 11 种多元素的方法完全能够满足地质找矿, 快速圈定靶区的要求。

2.4 分析方法的不确定度评估对比

对于地质样品来说, 方法的不确定度主要包括 A 类不确定度和 B 类不确定度。A 类不确定度可以统计方法计算求得, A 类扩展不确定度为 2 倍的 A 类不确定度, B 类扩展不确定度可根据元素认定值的 2 倍标

准偏差计算。本文根据国家标准《测定不确定度评定和表示》(GB 27418—2017)、欧盟和国际上分析方法不确定度的评估^[20-22]方法, 通过计算 20 种元素的总扩展不确定度, 对野外现场分析方法的不确定度进行评估, 从而判断野外现场分析方法的可靠性。结果如表 6 (扫描首页 OSID 二维码可见)。

根据欧盟和国际上对分析方法不确定度的评价标准, 当元素测定平均值和认定值的绝对差 Δ_m 小于该元素的 A 类扩展不确定度 U_A 时, 表示测量值和认定值之间不存在显著性差异。根据《测量不确定度评定和表示》(GB 27418—2017) 不确定度的评价标准, 当元素测定平均值和认定值的绝对差 Δ_m 小于该元素的总不确定度 ($U_{\text{总}} = \sqrt{U_A^2 + U_B^2}$) 时, 表示元素的测量值和认定值之间不存在显著性差异。由表 6 数据可知, 本研究的现场分析方法测定土壤和岩石标准物质的 20 种元素的测定平均值和认定值绝对差 Δ_m 均小于该元素的 A 类扩展不确定度 U_A , 同时 20 种元素的测定平均值和认定值绝对差 Δ_m 均小于元素的总不确定度 $U_{\text{总}}$, 表明在 95% 置信水平下, 本研究所采用的现场分析方法测定土壤和岩石标准物质的结果与认定值之间没有显著性差异, 表明本方法的准确度是可靠的。

2.5 现场实验室测定结果与室内实验室测定结果的对比

根据《中国地质调查局地质调查技术标准》的相关要求, 进行野外样品采集和现场分析, 并按一定比例抽取现场实验室分析样品送往实验室内利用 X 荧光光谱仪进行对比测试。将二者测试结果进行比对, 从而确保检测分析结果的准确性和分析方法的可行性。其中 6 个样品的野外现场和室内测试的对比结果如表 7 (扫描首页 OSID 二维码可见)。

从表 7 中可以看出, 6 个样品中 20 种元素的相对偏差在 0~11.6% 之间, 均小于 15%, 表明元素现场测定平均值与实验室内测定平均值之间无明显差异。

部分样品中 Cu、Pb、Zn 三种元素的实验室测试结果 (S) 与野外现场测试结果 (Y) 比对见图 1—6。

图 1、3、5 表明, Cu、Zn、Pb 的野外现场测定值 (Y) 与实验室内测定值 (S) 之间的关系趋于线性, 说明二者相符程度较好, 表明野外测试结果可靠性高; 图 2、4、6 则表明 Cu、Zn、Pb 的野外现场测定值与室内测定值比值 (Y/S) 与野外现场测定值 (Y) 的关系越趋于 1.0, 表

明此区间范围内的元素含量的野外现场测试数据越可靠,与实验室测试结果更符合,从而进一步验证了本方法的可靠性.

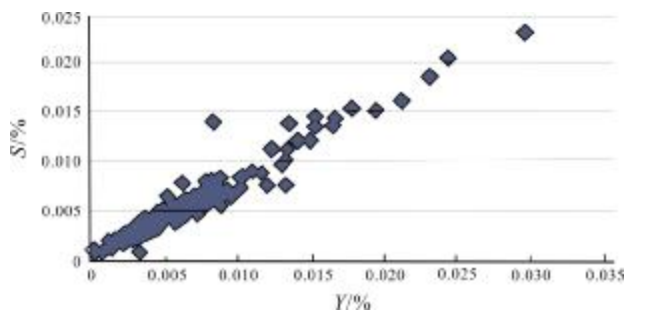


图 1 Cu 元素的现场测定值 Y 与实验室内测定值 S 关系图
Fig. 1 The Y vs. S diagram of Cu element

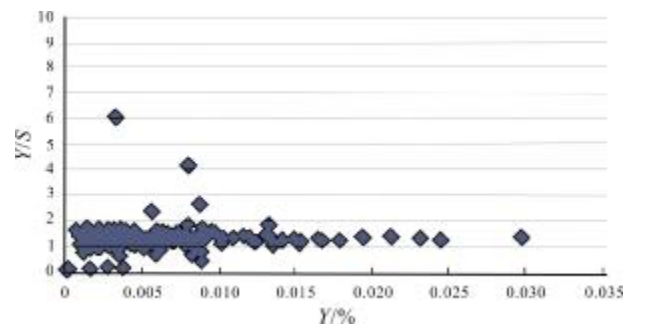


图 2 Cu 元素的 Y 值与 Y/S 值关系图
Fig. 2 The Y vs. Y/S diagram of Cu element

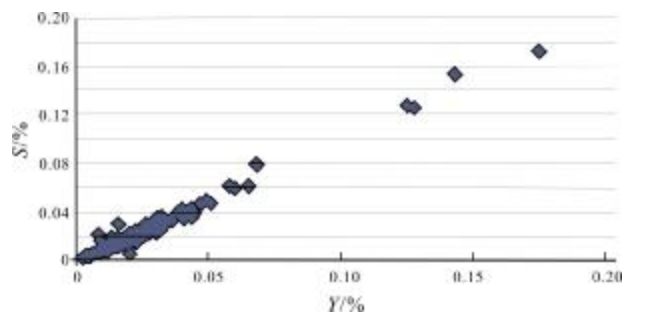


图 3 Zn 元素的现场测定值 Y 与实验室内测定值 S 关系图
Fig. 3 The Y vs. S diagram of Zn element

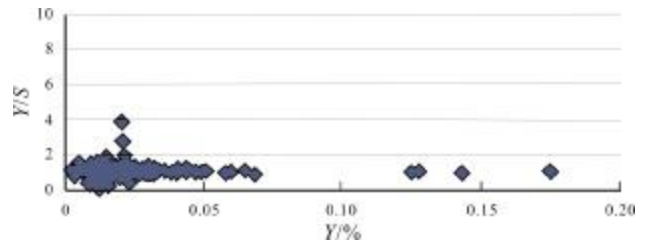


图 4 Zn 元素的 Y 值与 Y/S 值关系图
Fig. 4 The Y vs. Y/S diagram of Zn element

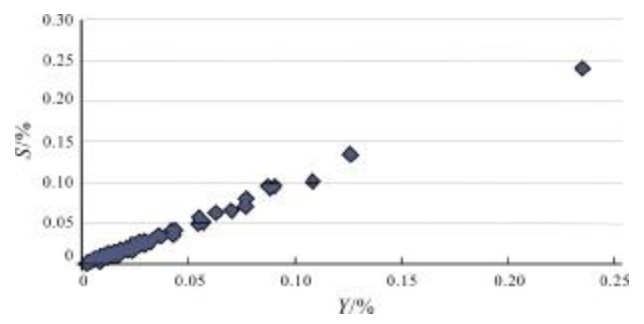


图 5 Pb 元素的现场测定值 Y 与实验室内测定值 S 关系图
Fig. 5 The Y vs. S diagram of Pb element

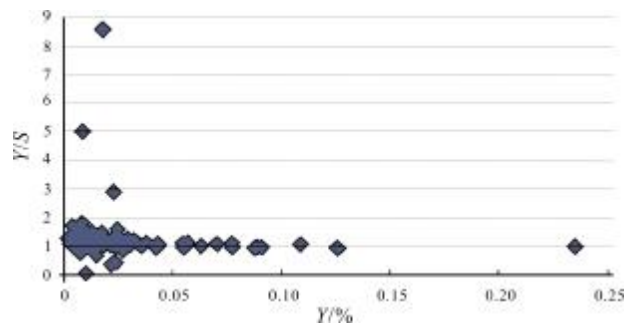


图 6 Pb 元素的 Y 值与 Y/S 值关系图
Fig. 6 The Y vs. Y/S diagram of Pb element

部分其他元素的野外现场测试结果与实验室内测试结果对比见图 7—9.

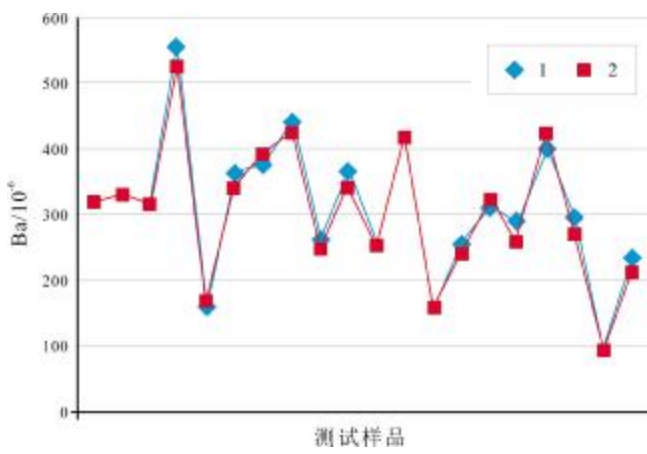


图 7 部分样品中 Ba 元素的野外现场与实验室测试结果对比图
Fig. 7 Comparison of on-site and laboratory test results of Ba elements in some samples
1—实验室测试结果(laboratory test result); 2—野外现场测试结果(on-site test result)

图 1—9 表明,在野外实验室利用小型 X 荧光能量色散光谱仪测定各元素的样品结果与实验室测定结

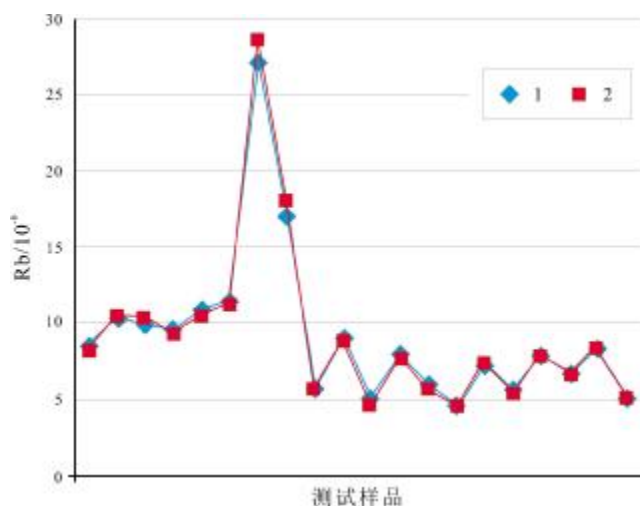


图 8 部分样品中 Rb 元素的野外现场与实验室测试结果对比图

Fig. 8 Comparison of on-site and laboratory test results of Rb elements in some samples

1—实验室测试结果(laboratory test result); 2—野外现场测试结果(on-site test result)

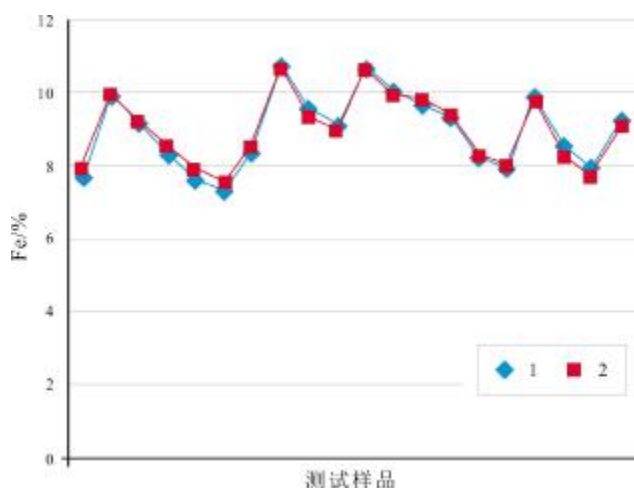


图 9 部分样品中 Fe 元素的野外现场与实验室测试结果对比图

Fig. 9 Comparison of on-site and laboratory test results of Fe elements in some samples

1—实验室测试结果(laboratory test result); 2—野外现场测试结果(on-site test result)

果一致性较好,各元素平均相对偏差均低于 30%,大部分元素的相对偏差均在 10%以内,这说明野外实验室测试结果的准确度及可靠性是有保证的。

2.6 现场测试结果分析

在 200 件样品的现场测试过程中,根据样品的性质每 10 件样品中插入一件土壤或岩石国家标准物质,

同时插入一件重复样,与样品同时测定。部分样品中 Cu、Zn、Pb、Ga 四个元素的测定结果如表 8 (扫描首页 OSID 二维码可见)。

野外现场测定结果表明,200 件样品中 Cu 元素含量在 0.002% 以上的样品为 68 个,含量范围在 0.002%~0.04208% 之间; Pb 元素含量范围在 0.0016% 以上的样品为 179 个,含量范围在 0.00169%~0.3113% 之间; Zn 元素含量范围在 0.02% 以上的样品个数为 50 个,含量范围在 0.02%~0.1371% 之间; Ga 元素含量在 0.001% 以上的样品为 196 个,含量范围在 0.001%~0.00399% 之间。满足多金属矿石的矿物成分含量的要求^[23]的样品共计 50 个。同时,同一采样点土壤、土壤加岩石、岩石样品中元素含量整体上表现为土壤加岩石的含量为最高,岩石的含量最低的趋势。岩石中各元素的含量随着采样深度的增加呈增高的趋势,与文献[6]的研究结果一致。现场测试结果为下一步加密采样,开展异常查证提供了基础数据,节约了样品采集及测试的成本,缩短了勘查周期,提高了勘查效率。

3 结论

1) 通过采用车载能量色散 X 射线荧光光谱仪,建立了地质样品中 Cu、Pb、Zn 等 20 种元素的现场测定方法,通过方法的性能验证及方法的不确定度评估,证明了方法的可靠性和适用性。野外现场和实验室内的测试结果一致性,表明本方法能够快速实现样品现场批量测试,提高地质勘查效率。

2) 车载能量色散 X 射线荧光光谱仪对大兴安岭成矿带 Cu-Pb-Zn 等多元素的现场测试,表明现场实验室对于国家矿产资源调查及利用具有重要推广作用和广阔的应用前景。

3) 由于本研究选择的标准物质相对较少,个别元素的线性范围较窄,对于元素含量较高的样品具有一定的局限性,可根据需要选择元素含量较高的标准物质,扩大方法的适用范围。

参考文献(References):

- [1] 樊兴涛,李迎春,王广,等. 车载台式能量色散 X 射线荧光光谱仪在地球化学勘查现场分析中的应用[J]. 岩矿测试, 2011, 30(2): 155-159.
- Fan X T, Li Y C, Wang G, et al. On-site geochemical exploration

- analysis by vehicle-loaded energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2011, 30(2): 155–159.
- [2] 赵恩好, 王建国, 樊兴涛, 等. 偏振激发能量色散X射线荧光光谱仪在野外矿区现场实验室的应用探讨[J]. *冶金分析*, 2019, 39(4): 31–37.
- Zhao E H, Wang J G, Fan X T, et al. Discussion on the application of polarization excitation energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer in field mining on-site laboratory [J]. *Metallurgical Analysis*, 2019, 39(4): 31–37.
- [3] 王洪亮, 任国兴, 马然, 等. UV-VIS 现场测定海水中硝酸盐和亚硝酸盐研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2010, 33(12F): 372–374, 444.
- Wang H L, Ren G X, Ma R, et al. Research progress on in situ determination of nitrate and nitrite using UV-VIS spectrophotometry in sea water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 33(12F): 372–374.
- [4] 孙仓, 卢雁, 刘畅. 便携式测汞仪应急监测地表水中的汞[J]. *环境保护科学*, 2014, 40(2): 104–106.
- Sun C, Lu Y, Liu C. Emergency monitoring of mercury in surface water by portable mercury analyzer [J]. *Environmental Protection Science*, 2014, 40(2): 104–106.
- [5] 刘晓, 袁继海, 孙东阳, 等. 便携式锂钾分析仪在钾盐资源现场勘查中的应用[J]. *地球学报*, 2021, 42(4): 573–578.
- Liu X, Yuan J H, Sun D Y, et al. On-site application of portable Li-K analyzer in the exploration of potash resources[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 2021, 42(4): 573–578.
- [6] 张伊挺, 王翠翠, 樊梦丽, 等. 基于便携式近红外光谱仪的重金属离子定量分析研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, 36(12): 4100–4104.
- Zhang Y T, Wang C C, Fan M L, et al. Quantitative analysis of heavy metal ion based on portable NIR spectrometer[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, 36(12): 4100–4104.
- [7] 杨帆, 郝志红, 刘华忠, 等. 便携式能量色散X射线荧光光谱仪在新疆东天山浅钻化探异常查证中的应用[J]. *岩矿测试*, 2015, 34(6): 665–671.
- Yang F, Hao Z H, Liu H Z, et al. Application of Minipal 4 portable energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer in the verification of geochemical anomaly delineated by shallow hole drill core in eastern Tianshan[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2015, 34(6): 665–671.
- [8] 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 Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn in cobalt-rich crusts by portable X-ray fluorescence spectrometer [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2013, 32(5): 724–728.
- [9] 焦距, 詹秀春, 翟磊, 等. 无外接电源富集装置-手持式XRF 现场分析水体中重金属[J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(1): 267–272.
- Jiao J, Zhan X C, Zhai L, et al. On-site analysis of heavy metals in water with handheld X-ray fluorescence and pre-concentration device without external power supply[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, 37(1): 267–272.
- [10] Weider S Z, Nittler L R, Starr R D, et al. Evidence for geochemical terranes on mercury: Global mapping of major elements with Messenger's X-ray spectrometer[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2015, 416: 109–120.
- [11] Escórate P, Bailo D, Guesalaga A, et al. Energy dispersive X-ray diffraction spectroscopy for rapid estimation of calcite in copper ores [J]. *Minerals Engineering*, 2009, 22(6): 566–571.
- [12] 张鹏, 张寿庭, 邹灏, 等. 便携式X荧光分析仪在萤石矿勘查中的应用[J]. *物探与化探*, 2012, 36(5): 718–722.
- Zhang P, Zhang S T, Zou H, et al. The application of portable X-ray fluorescence analyzer to fluorite prospecting [J]. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 2012, 36(5): 718–722.
- [13] 张颖, 汪虹敏, 王赛, 等. X 荧光光谱仪在实验室-调查船测定海洋沉积物元素的对比研究[J]. *海洋科学进展*, 2018, 36(4): 550–559.
- Zhang Y, Wang H M, Wang S, et al. Comparison of energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometer used in the lab and on the research vessel for the determination of element concentrations in marine sediments[J]. *Advances in Marine Science*, 2018, 36(4): 550–559.
- [14] 蒯丽君, 樊兴涛, 詹秀春, 等. 酸消解-车载偏振能量色散X射线荧光法现场测定祁曼塔格多金属矿中高品位铜铅锌[J]. *岩矿测试*, 2013, 32(4): 538–546.
- Kuai L J, Fan X T, Zhan X C, et al. On-site analysis of Cu, Pb and Zn in polymetallic ores from Qimantage area by vehicle-loaded polarized energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer with acid digestion[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2013, 32(4): 538–546.
- [15] 殷惠民, 杜祯宇, 李玉武, 等. 能量色散X射线荧光光谱仪和简化的基体效应校正模型测定土壤、沉积物中重金属元素[J]. *冶金分析*, 2018, 38(4): 1–10.
- Yin H M, Du Z Y, Li Y W, et al. Determination of heavy metal elements in soil and sediment by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer with simplified matrix effect correction model [J]. *Metallurgical Analysis*, 2018, 38(4): 1–10.
- [16] 常梅. 能量色散X射线荧光光谱仪校准方法探讨[J]. *分析仪器*, 2020(1): 93–95.
- Chang M. Study on calibration method of energy dispersion X-ray fluorescence spectrometer[J]. *Analytical Instrumentation*, 2020(1): 93–95.
- [17] 李小莉, 谢应强, 王雪莲, 等. 熔融制样-能量色散X射线荧光光谱仪分析硅酸盐中32种组分[J]. *冶金分析*, 2019, 39(7): 29–35.
- Li X L, Xie Y Q, Wang X L, et al. Determination of thirty-two components in silicate by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer with fusion sample preparation[J]. *Metallurgical Analysis*, 2019, 39(7): 29–35.

- [18]刘菊琴, 李小莉. 波长与能量色散复合型 X 射线荧光光谱仪测定海洋沉积物、水系沉积物、岩石和土壤样品中 15 种稀土元素[J]. 冶金分析, 2018, 38(5): 7-12.
- Liu J Q, Li X L. Determination of fifteen rare earth elements in ocean sediment, stream sediment, rock and soil samples by wavelength dispersion-energy dispersion combined type X-ray fluorescence spectrometer[J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38(5): 7-12.
- [19]李迎春, 张磊, 周伟, 等. 熔融制样-波长色散和能量色散 X 射线荧光光谱仪应用于硅酸盐类矿物及疑难样品分析[J]. 岩矿测试, 2020, 39(6): 828-838.
- Li Y C, Zhang L, Zhou W, et al. Determination of major and minor elements in rocks, soils and sediments and complex samples by wavelength and energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer with fusion sampling[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(6): 828-838.
- [20]Gazulla M F, Rodrigo M, Vicente S, et al. Methodology for the determination of minor and trace elements in petroleum cokes by wavelength-dispersive X-ray fluorescence (WD-XRF) [J]. X-Ray Spectrometry, 2010, 39(5): 321-327.
- [21]袁静, 刘建坤, 郑荣华, 等. 高能偏振能量色散 X 射线荧光光谱仪特性研究及地质样品中主微量元素分析[J]. 岩矿测试, 2020, 39(6): 816-827.
- Yuan J, Liu J K, Zheng R H, et al. Studies on characteristics of high-energy polarized energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometer and determination of major and trace elements in geological samples [J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(6): 816-827.
- [22]王祎亚, 詹秀春. X 射线荧光光谱测定地质样品中 27 种组分分析结果不确定度的评估[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(4): 1118-1123.
- Wang Y Y, Zhan X C. The uncertainty evaluation of analytical results of 27 elements in geological samples by x-ray fluorescence spectrometry [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 34(4): 1118-1123.
- [23]《岩石矿物分析》编委会. 岩石矿物分析[M]. 4 版. 北京: 地质出版社, 2011.
- Editorial Board of Rock and Mineral Analysis. Rock and mineral analysis[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011. (in Chinese)

(上接第 95 页/Continued from Page 95)

- [72]Peacock J R, Thiel S, Heinson G S, et al. Time-lapse magnetotelluric monitoring of an enhanced geothermal system[J]. Geophysics, 2013, 78(3): B121-B130.
- [73]Didana Y L, Thiel S, Heinson G, et al. Magnetotelluric monitoring of hydraulic fracture stimulation at the Habanero enhanced geothermal system, Cooper Basin, South Australia[J]. ASEG Extended Abstracts, 2016, 2016(1): 1-9.