

张广玉, 赵世煌, 邓晃, 等. 手持式 X 射线荧光光谱多点测试技术在地质岩心和岩石标本预研究中的应用[J]. 岩矿测试, 2017, 36(5): 501 – 509.

ZHANG Guang-yu, ZHAO Shi-huang, DENG Huang, et al. Application of P-XRF Multi-point Analysis Technique in Pre-research of Geological Core and Rock Specimens[J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(5): 501 – 509.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201610120156】

手持式 X 射线荧光光谱多点测试技术在地质岩心和岩石标本预研究中的应用

张广玉, 赵世煌, 邓晃, 郭跃梅, 井德刚, 汪艳芸
(国土资源实物地质资料中心, 河北 廊坊 065201)

摘要: 目前国内外比较先进的岩心无损测试, 主要采用高光谱技术及 XRF 扫描技术, 这两种扫描范围较大的快速分析方法, 均存在着精度要求越高测试时间越长、完整岩心数据精度较高、不完整岩心及岩石标本数据精度较差的问题, 难以满足馆藏地质标本取样范围小、快速、准确的要求。本文应用手持式 X 射线荧光光谱分析技术, 以多点测试加权平均的计算方法, 改善复杂的样品岩性、矿物种类等因素的影响, 提高了分析结果的准确性。结果表明: 本方法与定量分析结果比较, 具有指示半定量范围作用的测试结果超过 82%, 加权平均值比算术平均值的指示效果提高了近 22%, 多点测试的准确度得到了明显提高。并且, 该方法具有测试元素较多、粗糙标本经微处理后便可随时测试等优点, 较好地解决了馆藏地质标本取样的应用问题。通过这次预研究, 新发现了部分铅锌矿标本银元素含量较高、Zk0901 钻孔(黄沙坪矿区) 168.46 ~ 171.24 m 的 Mo 元素平均值为 0.3% 等具有实际意义的研究数据, 为馆藏地质标本再利用提供了重要的找矿信息。

关键词: 手持式 X 射线荧光光谱仪; 地质岩心和岩石标本; 多点测试; 加权平均

中图分类号: O657.31 **文献标识码:** A

由于馆藏地质标本的珍贵性, 其在开发利用过程中, 需要一种无损、方便的测试方法, 对标本进行预先分析和研究。目前, 国内外比较先进的岩心无损测试技术, 基本上是采用高光谱技术及 XRF 扫描技术。高光谱技术是通过岩石矿物的光谱特征及变化规律, 分析矿物成分、结构特征等^[1], 主要用于分析岩心及岩石标本的无机矿物、烃类、岩性等; XRF 扫描技术用于岩心元素半定量分析^[2-3]。上述两种较大范围的快速扫描技术, 均存在着完整岩心数据精度较高、不完整岩心及岩石标本数据精度较差的问题, 如要获得良好的精度则测试时间较长, 难以满足馆藏地质标本取样范围小、快速、准确的要求。而手持式 X 射线荧光光谱(P-XRF) 多点测试具有测试元素较多、可随时查看分析数据、样品测试面积小、对粗糙标本经微处理后便可及时测试等诸多优点, 更适合于馆藏地质标本取样前的预研究。

为解决馆藏地质标本取样前的预研究问题, 本文探讨了 P-XRF 多点测试技术在地质岩心和岩石标本预研究中的实际应用效果。首先通过对粗糙标本的微处理, 消除样品表面粗糙的影响, 再利用 P-XRF 分析技术, 以多点测试加权平均计算的方法, 改善复杂的样品岩性、矿物种类等因素的影响, 提高了本方法分析结果的准确性。将多点测试结果与样品破碎后定量测试结果比较, 探讨本分析方法半定量结果的指示范围。在黄沙坪铅锌矿接替资源勘查 Zk0901 钻孔岩心预研究中, 新发现了 168.46 ~ 171.24 m 之间 Mo 元素异常, 含量 0.3%; 黄沙坪部分铅锌矿标本中 Ag 元素较高, 并在随后的定量

分析结果中得到了验证。根据这些测试数据,探讨了P-XRF多点测试技术在馆藏地质标本预研究中的应用效果。

1 实验部分

1.1 实验样品的选择及制备

选择有代表性的典型矿山标本——黄沙坪多金属矿岩心及岩石矿物标本,作为本次P-XRF多点测试实验、馆藏地质标本取样预研究的样品。P-XRF多点测试实验样品包括:3个方铅矿闪锌矿,2个铁钼钨多金属矿,闪锌矿、磁铁矿化矽卡岩、灰岩及铜矿岩心各一个;预研究样品Zk0901钻孔岩心及部分岩石矿物标本,其岩性主要包括:灰岩、石英斑岩、蚀变石英斑岩、矽卡岩、黄铁铅锌矿石、花岗岩、黄铜铅锌矿石、黄铜矿石等。

根据《地质矿产实验室测试质量管理规范》,本次P-XRF多点测试实验样品在无损测试完成后,全部样品制备成160目混匀,在60℃下烘干8h。由天津地质矿产研究所分别采用ICP-OES、XRF法测试,其测试结果作为对比的参考值。

1.2 测试仪器及测试条件

本次实验测试选择的仪器为X-MET7500型手持式能量色散X射线荧光光谱仪。目前,XRF分析技术主要用于硅酸盐类岩石矿物的定量分析^[3],根据X-MET7500型手持式X射线荧光光谱仪矿物分析技术方案,仪器厂商提供的各元素的典型检出限(二氧化硅基质),符合P-XRF多点测试技术的要求。

X-MET7500仪器预制的矿物基本参数法校准曲线可分析的元素包括:Ag、Al、As、Au、Ba、Bi、Ca、Cd、Cl、Cr、Co、Cu、Fe、Hg、K、Mn、Mo、Nb、Ni、P、Pb、Pt、Rb、S、Se、Si、Sn、Sb、Tl、Ta、Ti、U、V、W、Zn、Zr。矿物基本参数法校准曲线基本上可以涵盖馆藏地质标本测试范围。

仪器测试条件:在X-MET7500手持式X射线荧光光谱仪给定的众多方法中选择“矿物”,此方法是针对地质探矿制定的方法;在仪器分析模式选项中,选择“全元素分析”,此模式适合扫描较大的元素范围;分析时间选择60s,经过时间条件实验,要得到稳定准确的数据输出,元素周期表中钠元素到氯元素等轻元素及金、铂等贵金属元素^[4]测试时间是120s,其余元素测试时间为60s。测试数据输出方式可以选择Excel表格,其使得多点测试的结果计算非常方便。一般情况下,仪器测试时间可持续

8h,测试完成后及时充电,每次使用时间不宜过长,以免给测试结果带来影响。

1.3 实验方法

P-XRF原位测试技术属于半定量分析,仪器的精密度、准确度,通过对多金属标准样品GBW07162、GBW07163、GBW07164压片的测试,证明基本达到了定量分析要求;测试方法的准确度、稳定性,通过样品测试时对GBW07162压片的质量监控,结果表明基本达到了定量分析要求。P-XRF原位半定量测试,主要测试干扰来源于样品表面的物理特征;其准确度主要取决于样品的岩性分布、矿物均匀程度及测试点的代表性等因素。本方法通过评估测试点权重、微处理样品测试点、加权平均计算等步骤,消除或减弱P-XRF原位测试的干扰因素,增加了测试的准确度。

1.3.1 测试点的估计权重

测试点的选择要求:主要矿物、标志矿物是必选的测试点。选择测试点应体现出矿物晶体颗粒与非矿物晶体标本(基体岩石)的比例,比例合适时,以各个元素测试点数据的平均值作为标本元素的测试结果。如果测试点的数量不是矿物晶体颗粒与非矿物晶体标本比例数值之和的整数倍数时,考虑估计权重。

估计权重:矿物晶体质量或某一岩性质量占整个标本质量的百分比,称为该矿物晶体或岩性的估计权重。如果标本中矿物、岩性密度相当,可用体积百分比代替质量百分比;如果标本中矿物、岩性密度相差较大,还应考虑体积与质量之间的换算;体积不容易估算时,稀疏型分布的矿物晶体颗粒,可估算其表面积与标本表面积的面积百分比作为估计权重,密集型与分散型分布的矿物晶体颗粒,以标本单位面积内颗粒总面积与标本的单位面积百分比作为估计权重。

1.3.2 测试点的选择

标本岩性分布比较均匀测试点的选择:矿物晶体密集型分布选点较为简单,每个测试点间距大致2cm;分散型与稀疏型分布选点时,在每个测试点间距大致2cm的基础上,大颗粒矿物(直径大于9mm)要评估测试点占标本的权重(f_n);小颗粒矿物(直径小于9mm)除了要评估小颗粒矿物的测试点占标本权重(f_{nx})外,还要评估发射窗口内的矿物颗粒与整个发射窗口之间的权重(f_c),小颗粒测试点矿物晶体权重 $f_n = f_{nx} \times f_c$ 。

标本岩性分布不均匀测试点的选择:按不同的

矿种、岩性分成几个区域,如方铅矿、闪锌矿;铁矿、铁矿化矽卡岩、矽卡岩、灰岩等。标本单一岩性区域占标本的权重称为岩性区域估计权重,测试点数目按各岩性区域估计权重分配。在单一岩性区域内按标本岩性比较均匀的选点方法选点测试。测试点矿物权重(f_n)是岩性区域权重(f_a)与区域内矿物权重(f_{na})的乘积: $f_n = f_{na} \times f_a$ 。

1.3.3 样品测试要求及多点测试步骤

样品测试的要求:在仪器矩形窗口对称性中间位置有一个圆形,这个圆形为 X 射线的发射窗口,测试样品时,这个圆形对准样品测试点。仪器探测器沿着整个岩心深度方向测试,尽量消除曲面影响,整块标本在预先选定的测试点原位测试,标本测试点间距一般为 2 cm 左右。

Zk0901 岩心的测试要求:每米岩心测试两个点,有矿物异常时,随时做多点测试。在测试点预定长度的范围内,选择外形比较规整、岩心的截面与外表面比较一致、外表面比较均匀的岩心作为测试样品,要求样品测试点在一定长度内(50 cm)有一定的代表性。岩心测试以筛查为主,避免随机选择测试点或以长度标准教条地选择测试点。

测试步骤:打开仪器开关,仪器自检完成后,按照 1.2 节仪器条件分别编辑测试方法、分析模式、分析时间、测试初始编号。测试时,样品要始终处于稳固状态。对于无平面的样品测试点,手持仪器,发射口对准测试点,轻压贴实测试样品,扶稳仪器;对于有平面的样品测试点,仪器稳定放置在操作平台,样品放置于仪器上方,测试点对准仪器发射口。扣动仪器测试扳机,保持测试状态,当仪器出现“嗡鸣”时,一次测试结束,此时可查看测试数据,如果与计算机联机,可随时查看数据。再次测试时测试编号递增,仪器测试条件可在每次测试完成后随时改变。样品测试时,首先测试标准样品压片,确认仪器工作状态稳定、准确后测试工作样品,一个工作时段完成后,再次用标准样品确认并备份数据。

定量对比数据:由天津地质矿产研究所根据相应的国家标准方法提供分析报告,其采用的分析方法为 ICP-OES、XRF 法。

1.3.4 测试的干扰因素及处理方法

岩石的 P-XRF 原位测试,属于半定量分析,除与普通 X 射线荧光光谱分析相同的光谱干扰以外,干扰产生的因素还包括:测试点的表面粗糙程度、样品表面清洁程度、样品的干湿程度、样品的均匀程度、测量时仪器的稳固程度、样品岩性复杂程度等。

处理方法:湿的标本及表面粗糙的样品都会对测试产生影响^[4-5],湿的标本必须处理干燥后再用于测试;如果测试点不平整,把砂纸绑在小木条上,磨出测试平面(80 目粗磨,120 目细磨,如果剖光,效果会更好),然后用细毛刷清理待测标本表面。平整、光洁的测试点表面,可以较好地消除样品表面粗糙对测试的影响;尽量将仪器固定放在平面上,样品放在测试窗口上测试,消除“手持仪器”不稳定的影响;采用多点测试加权平均计算的方法,减少样品不均匀对测试结果准确度的影响;选用与测试点基体比较一致的方法,减少基体效应,并减少复杂样品岩性对测试的影响。

1.3.5 测试数据的加权平均计算

首先,P-XRF 方法只是测试样品的表面;其次,馆藏地质标本的岩性、体积、矿物晶体颗粒大小的分布差异很大。因此,P-XRF 多点测试算术平均值的代表性较差时,采用加权平均的方法,改善多点测试结果的准确性。

测试数据的加权平均计算公式为:

$$x_c = x_1f_1 + x_2f_2 + \cdots + x_nf_n$$

当只有部分数据需要加权平均计算,其他数据估计权重相等时,为方便测试数据的加权平均计算,推导出加权平均结果与总体平均值的关系:

$$x_c = x_1f_1 + x_2f_2 + \cdots + x_if_i + [n\bar{x} - (x_1 + x_2 + \cdots + x_i)] \times f_{n-i} / (n-i)$$

当只有一个数据需要加权平均计算,其他数据估计权重相等时,加权平均结果与总体平均值的关系:

$$x_c = x_1f_1 + (n\bar{x} - x_1) \times f_{n-1} / (n-1)$$

此推导公式在使用 Excel 计算加权平均时效率很高。式中: x 代表测试数据; x_c 代表加权平均结果; $\bar{x}$ 代表相应一组测试数据的平均值, n 为相应一组测试数据的个数; i 为需要加权平均的一组测试数据的个数; $f_1, f_2, \cdots, f_i$ 为需要加权平均计算的测试数据的估计权重; f_{n-i} 为剩余权重, $f_{n-i} = 100\% - (f_1 + f_2 + \cdots + f_i)$ 。

2 结果与讨论

2.1 标样测试值与推荐值对比及仪器验证

多点测试实验样品及 Zk0901 钻孔主要矿体为多金属矿,因此,使用多金属标准物质 GBW07162、GBW07163、GBW07164 压片对仪器的精度、准确度进行验证。表 1 中标准样品的测量结果(测量平均值为 10 次测试的平均值,“-”表示没有检出数据)

表 1 标样比对及仪器的精密度和准确度

Table 1 A comparison of analytical data of the standard samples, the precision and accuracy of the instrument

标准物质编号	参数	K	Ca	Fe	Cu	Zn	Mo	Pb	Ag
GBW07162	测试值(10^{-2})	3.4531	0.974	4.7645	0.2915	0.9461	—	0.4382	—
		3.4582	1.0992	4.8356	0.2877	0.9551	—	0.4423	—
		3.2551	1.0017	4.7656	0.2883	0.9449	—	0.4394	—
		3.1777	0.9875	4.7793	0.2828	0.9561	—	0.4338	—
		3.2403	0.9843	4.773	0.2926	0.9426	—	0.4362	—
		3.2625	1.0214	4.8075	0.29	0.9557	—	0.4362	—
		3.3445	1.0273	4.778	0.2892	0.9423	—	0.4341	—
		3.0078	1.051	4.7383	0.2935	0.945	—	0.4369	—
		3.3879	1.0118	4.7721	0.2931	0.9544	—	0.4356	—
		3.2673	1.0005	4.7656	0.287	0.9485	—	0.4404	—
	测试平均值(10^{-2})	3.28	1.02	4.78	0.289	0.95	—	0.437	—
	测试标准偏差	0.128	0.035	0.025	0.003	0.005	—	0.0026	—
	标准推荐值(10^{-2})	3.20	1.09	4.68	0.264	0.83	0.0028	0.43	0.0018
	平均对数误差	0.069	0.031	0.009	0.040	0.058	—	0.007	—
GBW07163	测试值(10^{-2})	2.7104	3.4276	8.1561	1.0563	4.4566	—	1.8589	—
		2.803	3.3968	8.0981	1.0722	4.4487	—	1.8832	—
		2.8377	3.4365	8.1555	1.0763	4.446	—	1.8664	—
		2.7945	3.5425	8.2024	1.0644	4.4817	—	1.8874	—
		2.9583	3.6365	8.1719	1.0638	4.4993	—	1.8846	—
		2.93	3.4532	8.1665	1.0829	4.4558	—	1.8755	—
		2.8418	3.6078	8.1459	1.0634	4.4766	—	1.8838	—
		2.8808	3.4353	8.1544	1.0704	4.476	—	1.8667	—
		2.7854	3.4879	8.1216	1.0656	4.443	—	1.8744	—
		2.7154	3.5049	8.1345	1.0724	4.4374	—	1.8833	—
	测试平均值(10^{-2})	2.83	3.49	8.15	1.07	4.46	—	1.88	—
	测试标准偏差	0.078	0.076	0.027	0.007	0.019	—	0.009	—
	标准推荐值(10^{-2})	2.57	3.36	8.4	1.05	4.26	0.0024	2.17	0.022
	平均对数误差	0.040	0.017	0.013	0.008	0.020	—	0.063	—
GBW07164	测试值(10^{-2})	1.6024	12.5016	11.2131	2.8348	0.1503	0.0175	0.0506	0.1035
		1.6443	12.7964	11.2722	2.8573	0.1476	0.016	0.0533	0.1042
		1.6226	12.4336	11.1696	2.8454	0.149	0.0165	0.0502	0.1024
		1.5004	12.5389	11.2186	2.8517	0.1485	0.0164	0.0539	0.1031
		1.5228	12.8013	11.2538	2.8685	0.1506	0.0172	0.0521	0.1033
		1.6321	12.7293	11.2898	2.8532	0.1483	0.017	0.0514	0.1028
		1.5983	12.617	11.2007	2.8572	0.147	0.0161	0.054	0.1025
		1.6589	12.7461	11.3028	2.8648	0.1449	0.0167	0.0526	0.1039
		1.6211	12.6284	11.1792	2.8512	0.1493	0.0164	0.0529	0.1036
		1.6201	12.5642	11.2896	2.832	0.1467	0.0163	0.0515	0.1046
	测试平均值(10^{-2})	1.60	12.63	11.24	2.85	0.148	0.0166	0.052	0.103
	测试标准偏差	0.049	0.121	0.046	0.011	0.002	0.0005	0.0012	0.0007
	标准推荐值(10^{-2})	1.49	12.29	11.4	2.8	0.143	0.0137	0.056	0.101
	平均对数误差	0.048	0.012	0.006	0.008	0.016	0.084	0.030	0.009

显示,仪器的精度(标准偏差表示)、准确度(平均对数误差表示)基本达到了定量测试要求,仪器工作稳定,测试数据准确。因此,可以推断,XRF 多点测试的关键就在于测试点的选择及估计权重的准确性。由于样品的多样性,要较好地估计矿物成分的权重,首先要考虑岩石矿物及矿物颗粒的分布情况^[6]。

2.2 测量过程的质量监控

本方法采用多目标区域地球化学调查规范

— 504 —

(DD2005-01)中平均值与标准值之间对数误差表示准确度。在多点测试实验和 Zk0901 钻孔的测试过程中,每次测试开始及结束时,使用 GBW07162 压片对测试过程中仪器的准确度、稳定性进行质量监控。表 2 中列出了共 8 次 23 组数据,从质量监控的总体来看,仪器工作状态稳定,测试结果的精密度和准确度基本达到了定量分析要求。

表 2 GBW07162 的 23 组数据统计结果
Table 2 The statistical results of 23 sets for GBW07162

测试 序号	GBW07162 中各元素测量数据						
	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	Pb
	(10 ⁻²)	(10 ⁻²)	(10 ⁻²)	(10 ⁻²)	(10 ⁻²)	(10 ⁻²)	(10 ⁻²)
1	3.4364	1.0398	0.1194	4.7941	0.2888	0.9494	0.4390
2	3.3785	1.0585	0.1073	4.8527	0.2848	0.9578	0.4422
3	3.6527	1.1180	0.1073	4.8529	0.2918	0.9647	0.4437
4	3.1380	0.9982	0.1053	4.7887	0.2853	0.9470	0.4359
5	3.3007	1.0278	0.1058	4.8311	0.2877	0.9645	0.4416
6	3.3234	0.9928	0.1060	4.8266	0.2957	0.9636	0.4337
7	3.2225	1.0322	0.1101	4.7905	0.2913	0.9528	0.4399
8	3.3736	0.9695	0.1060	4.8474	0.2909	0.9511	0.4446
9	3.3723	1.0737	0.1126	4.8001	0.2911	0.9557	0.4428
10	3.3101	1.1161	0.1109	4.8188	0.2926	0.9611	0.4405
11	3.1333	1.0014	0.1102	4.7982	0.2901	0.9509	0.4357
12	3.5239	1.0820	0.1064	4.8330	0.2914	0.9609	0.4468
13	3.3801	1.0361	0.1111	4.8253	0.2928	0.9651	0.4456
14	3.6695	1.1404	0.1060	4.8803	0.2912	0.9602	0.4515
15	3.2199	1.0596	0.1108	4.8181	0.2918	0.9536	0.4401
16	3.3085	0.9923	0.1132	4.8318	0.2921	0.9342	0.4364
17	3.4585	1.0789	0.1102	4.8804	0.2901	0.9502	0.4405
18	3.6573	1.0537	0.1177	4.7542	0.3014	0.9652	0.4482
19	3.3174	0.9594	0.1106	4.7755	0.2907	0.9435	0.4416
20	3.4079	1.1176	0.1100	4.8354	0.2865	0.9568	0.4525
21	3.5316	0.9770	0.1067	4.7535	0.2870	0.9501	0.4459
22	3.5331	1.0213	0.1037	4.7928	0.2891	0.9578	0.4458
23	3.3660	0.9832	0.1192	4.7969	0.2896	0.9574	0.4433
平均值	3.39	1.04	0.109	4.82	0.29	0.96	0.44
标准偏差	0.148	0.051	0.0043	0.034	0.0034	0.0076	0.0047
推荐值	3.20	1.09	0.091	4.68	0.264	0.83	0.43
平均对数 误差	0.025	0.020	0.081	0.012	0.041	0.0611	0.012

2.3 多点测试半定量分析及效果比较

在一个岩性比较宽泛的测试范围内,小于 50% 的偏差在预研究中可以比较准确地提示出标本能否满足研究目的。如:研究地质年代^[7]时,测年要用到的钾、铅、铀、锆、铷、硫、锶、碳等元素,可视半定量中元素含量的大小选择不同的分析方法、适当的选择取样位置、满足测试需求的最小取样量,提高地质标本的使用效率。

2.3.1 半定量测试结果分析

半定量测试结果与实际值的相对偏差为 30%、50% 时,确定半定量所指示的元素含量范围。样品真值在实验测试分析时是无法获得的,只能用在一定置信水平下的一个区间,表示样品真值的范围。一般情况下,定量分析测试结果与真值有一定的误差,故统计时采用偏差计算。以样品定量分析结果作为实际值,为了把相对偏差小于 30%、50% 时的

半定量指示范围比较清晰地表示出来,假定 x 是半定量测量结果, m 代表样品实际值,考虑到偏差的对称性,根据相对偏差公式就有: $2(x - m)/(x + m) < 30\%$, $2(x - m)/(x + m) > -30\%$; $2(x - m)/(x + m) < 50\%$, $2(x - m)/(x + m) > -50\%$,简化结果为: $17x/23 < m < 23x/17$; $3x/5 < m < 5x/3$ 。考虑到 $17x/23$ 、 $23x/17$ 两个质数比值(约为 $0.74x \sim 1.35x$) 看上去比较复杂,用略小于相对偏差 30% 半定量指示范围的 $3x/4 \sim 4x/3$ (约为 $0.75x \sim 1.33x$) 代替就显得比较简单。

相对偏差小于 30% 时,半定量指示出实际值的范围是 $3x/4 \sim 4x/3$,对于取样研究有很强的参考意义;相对偏差小于 50% 时,半定量指示出实际值的范围是 $3x/5 \sim 5x/3$,对于取样研究也具有参考意义,同样具有指示半定量范围作用。

2.3.2 多点测试半定量效果比较

方铅矿、闪锌矿 SYS - 13,岩性分布比较均匀,小颗粒矿物晶体,密集型分布;磁铁矿化矽卡岩 SYS - 6,岩性分布均匀,无明显矿物晶体颗粒;铜矿岩心 YX - 1,岩性分布均匀无明显铜矿晶体颗粒。计算时无需加权,直接计算平均值。通过对钾、钙、锰、铁、锌、铅、铜、锆、钼、钨等主要矿物元素的计算统计,标本的算术平均值与定量分析结果对比,相对偏差在 30% 以下的占 66.7%,在 30% ~ 50% 占 20.8%,大于 50% 只占 12.5%。说明只要标本岩性分布、矿物晶体分布均匀,选择好适当的测试点,半定量测试效果则很好。

方铅矿、闪锌矿 SYS - 10、SYS - 12,磁铁矿化标本,矿物分布不均匀,目视难以分辨矿物颗粒,权重估计比较困难,测试结果用算术平均值表示,其大于 50% 的相对偏差较多,半定量测试效果较差。

灰岩 SYS - 4,岩性比较均匀分布,无矿物晶体,定量分析钙元素含量高达 38.1%,换算成碳酸钙为 95% 以上,加上其他造岩元素硅、铁、钾、钠、锰、镁的氧化物,总和已经达到 100%,其他元素含量极低。多点测试时,其他元素报出半定量参考值并参加半定量效果统计,钙元素测试结果的平均值与定量测试结果对比,相对偏差小于 30%。

方铅矿、闪锌矿 SYS - 1 为磁铁矿化基体,体积大约为 64 cm³,尖角位置有一块较大方铅矿、闪锌矿晶体颗粒聚集,按 2 cm 一个测试点,只能分配 2 号、20 号测试点,晶体颗粒聚集体积大约为 20 cm³。考虑到方铅矿与闪锌矿的矿物平均密度与磁铁矿基体之间密度相近,目视矿物估计权重大约 30%,分配

2 号、20 号测试点,每个测试点的权重为 15%;铁钼钨多金属矿 SYS-17,岩性均匀分布,矿物晶体为线性分布,目视估计权重约为 1%,分配 17 号测试点;铁钼钨多金属矿 SYS-18,岩性均匀分布,矿物晶体为线性分布,目视估计权重约为 3%~5%,分配 3 号、7 号测试点,权重各占 2%。

表 3 中列出了具体的样品平均结果统计,其中定量分析值由天津地质矿产研究所根据相应的国家标准方法提供的分析报告。P-XRF 多点测试结果与定量分析值对比,没有采用定量分析中常用的 *F* 检验的方法比较两组数据的显著性差异,而是采用半定量分析中常用的相对偏差来表示半定量范围。表中“-”表示低于仪器检出限或本次定量分

析数据没有参考值,各元素含量单位为 10⁻²,列表中只显示了相对偏差的绝对值。

根据 P-XRF 多点测试平均结果统计数据,得到多点测试标本算术平均值与加权平均结果半定量统计效果图,见图 1。仅加权标本统计,P-XRF 多点测试加权平均值与定量测试结果相比,相对偏差在 0~50% 以内的超过 82%,比算术平均值提高了近 22%;全部标本统计,加权平均值相对偏差在 0~50% 以内的超过 84%,比算术平均值提高了近 8%,说明经过加权平均的半定量测试效果比较好,可以更为准确地提示标本能否满足科研目的。由此可以看出,多点测试加权平均的关键在于测试前仔细选择测试点及估计权重的准确性。如果先使用手持式

表 3 P-XRF 多点测试平均结果统计
Table 3 Statistics of average results for P-XRF multi-point test

样品编号	指标	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	Zr	Mo	Sn	Ta	W	Pb
sys-13	算术平均值(%)	-	0.243	0.125	27.01	0.134	10.24	0.0020	0.021	-	-	-	0.033
	定量分析值(%)	-	0.19	0.11	33.06	0.0972	11.6	0.00206	0.0292	-	0.00002	0.0024	0.106
	相对偏差(%)	-	24.76	13.30	20.13	32.0	12.42	2.33	29.92	-	-	-	104.1
sys-6	算术平均值(%)	-	17.85	0.468	31.59	-	0.058	0.00087	0.0021	-	-	0.022	0.0055
	定量分析值(%)	0.00017	19.51	0.44	27.9	-	0.087	0.0011	0.00154	-	-	0.0146	0.062
	相对偏差(%)	-	8.87	6.26	12.43	-	38.50	22.78	33.63	-	-	42.27	167.0
yx-1	算术平均值(%)	0.0719	1.433	0.118	9.73	0.115	0.0144	0.0019	0.0025	-	-	-	-
	定量分析值(%)	0.095	1.72	0.14	9.82	0.069	0.018	0.0028	0.0026	-	-	-	-
	相对偏差(%)	27.61	18.17	16.38	0.84	50.07	21.6	37.96	3.92	-	-	-	-
sys-10	算术平均值(%)	0.0049	1.68	0.117	26.80	0.116	12.52	-	-	-	0.0327	0.00013	15.25
	定量分析值(%)	0.0035	1.18	-	16.8	0.0415	5.22	0.00048	0.00029	-	0.042	0.00008	46.9
	相对偏差(%)	33.08	35.41	-	45.88	94.9	82.3	-	-	-	24.81	45.78	101.8
sys-12	算术平均值(%)	0.0465	7.55	3.91	15.08	0.276	15.26	-	-	0.260	0.0311	0.0025	18.54
	定量分析值(%)	0.03	1.63	-	24	0.28	15.2	0.00035	-	0.231	0.044	0.0032	15.7
	相对偏差(%)	43.17	129	-	45.60	1.26	0.42	-	-	12.1	34.22	21.01	16.64
sys-4	算术平均值(%)	0.156	49.74	0.029	0.509	0.0018	0.0061	0.00063	0.00023	-	-	-	-
	定量分析值(%)	0.21	38.1	0.025	0.7	0.0020	0.4	0.00049	0.00014	-	-	-	-
	相对偏差(%)	29.18	26.51	16.93	31.51	12.63	193.9	25.52	46.05	-	-	-	-
sys-1	算术平均值(%)	0.088	0.517	0.0755	26.42	0.171	14.25	0.0036	-	-	0.0473	0.0012	5.52
	定量分析值(%)	0.083	0.61	0.064	30.4	0.117	18.4	0.00068	0.00004	-	0.065	0.00076	16.6
	相对偏差(%)	6.35	16.44	16.55	14.00	37.4	25.36	136.9	-	-	31.50	41.53	100.1
	加权平均值(%)	0.071	0.508	0.0703	26.73	0.162	12.43	0.0084	-	-	0.05	0.0009	10.03
	加权相对偏差(%)	15.45	18.08	9.50	12.83	32.72	38.7	169.8	-	-	26.15	15.15	49.31
sys-17	算术平均值(%)	0.157	27.33	0.732	11.41	0.0026	0.022	0.0104	0.489	-	0.0013	0.641	0.0110
	定量分析值(%)	0.09	26.09	0.54	10.2	0.0016	0.0308	0.0113	0.435	-	0.00007	0.114	0.0291
	相对偏差(%)	54.42	4.65	30.20	11.27	50.7	32.29	7.64	11.78	-	180.4	139.6	90.05
	加权平均值(%)	0.153	25.78	0.682	10.89	0.0026	0.020	0.0101	0.426	-	0.00066	0.129	0.0102
	加权相对偏差(%)	51.90	1.17	23.38	6.56	49.78	42.4	10.65	1.97	-	163.5	12.39	96.21
sys-18	算术平均值(%)	0.204	32.29	0.486	14.09	-	0.028	-	0.311	-	-	0.773	0.005
	定量分析值(%)	0.15	26.5	-	14	-	0.0492	-	0.178	-	-	0.192	0.232
	相对偏差(%)	30.79	19.70	-	0.66	-	52.08	-	54.63	-	-	120.4	191.4
	加权平均值(%)	0.198	33.37	-	13.88	-	0.03	-	0.258	-	-	0.2	0.0038
	加权相对偏差(%)	27.92	22.95	-	0.88	-	48.6	-	36.67	-	-	3.93	193.4

X 射线荧光光谱仪对标本进行粗扫描,根据标本的元素含量,运用分子量模型将元素换算成矿物的相对含量^[8],再确定测试点、估计权重,实际测试效果更好。

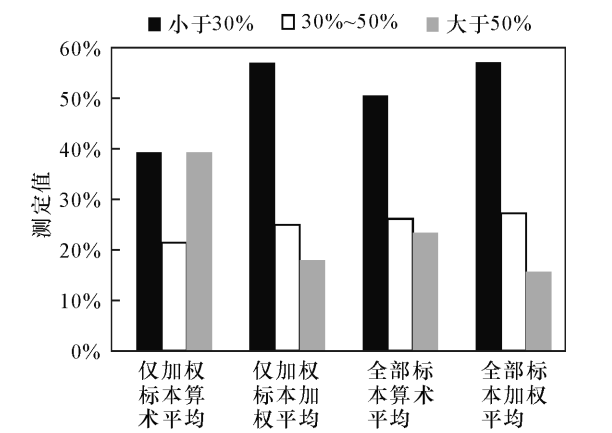


图 1 标本算术平均值与加权平均结果半定量统计

Fig. 1 Statistics of arithmetic mean and weighted average of semi-quantitative analysis

2.4 预研究的实际应用效果

利用手持式 X 荧光射线光谱仪,完成了馆藏地质标本中铅锌矿物标本及岩心的测试。这次预研究时,在铅锌矿物标本中,新发现方铅矿晶体中伴生元素银的含量很高,有些可达 0.1% 以上,同时方铅矿、闪锌矿中铂、金的含量与锌的含量也有一定的关联^[9]。编号为 SYS - 1、SYS - 10、SYS - 11、SYS - 12、SYS - 15、SYS - 20 的方铅矿、闪锌矿标本,银元素定量测试结果分别为(单位 10⁻⁶):150、156、137、175、134、135,具有较好的综合利用前景^[10]。虽然对于整个黄沙坪多金属矿区来说,总体上贵金属含量并不突出,但是对于冶炼工艺研究及有价金属回收研究而言具有非常好的应用前景^[11]。

本研究快速测试了 Zk0901 钻孔(深度 850 m)的 1395 个测试点,大范围筛查测试的数据,对于有重要成矿前景的部分采用多点测试的方法给予确认。Zk0901 钻孔测试结果显示,大部分矿物元素异常区域与原始柱状图数据吻合,证明了手持式 X 射线荧光光谱仪分析技术在实际应用中的可靠性,同时发现在 168.46 ~ 171.24 m 岩心的 Mo 元素异常(平均值为 0.3%),不仅含量较高而且矿物层较厚,也是具有实际意义的钼矿找矿前景,值得进一步研究。因此,如果在预研究时及时统计、分析找矿指示元素的异常^[12],可为研发新矿提供更丰富的找矿依据。

3 结论

P - XRF 多点测试技术,具有测试元素比较多、可随时查看分析数据、样品测试面积小、对粗糙标本经微处理后便可随时测试等诸多优点,与利用高光谱技术等较大规模扫描相比,更适合于馆藏地质标本取样前的预研究。P - XRF 多点测试加权计算,可以大幅度提高标本主矿物中伴生矿物半定量测试的准确性,揭示的高含量的伴生矿物可有效提升矿山综合利用价值,本次的预研究证明了 P - XRF 多点测试技术在地质岩心和岩石标本预研究中有着广泛的应用前景。

致谢:本次课题研究使用的湖南省桂阳县黄沙坪铅锌矿岩心、标本及资料,来源于国土资源馆藏地质标本中心,感谢国土资源实物地质资料中心相关领导和工作人员在取样过程中给予的帮助。

4 参考文献

[1] 梁树能,甘甫平,闫柏琨,等. 绿泥石矿物成分与光谱特征关系研究[J]. 光谱学与光谱分析,2014,34(7): 1763 - 1768.

Liang S N, Gan F P, Yan B K, et al. A study on the relationship between the composition and spectral feature parameters in chlorite [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014,34(7):1763 - 1768.

[2] Mathieu M, Roy R, Launeau P, et al. Alteration mapping on drill cores using a HySpex SWIR - 320m hyperspectral camera: Application to the exploration of an unconformity-related uranium deposit (Saskatchewan, Canada) [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2017, 172:71 - 88. DOI:10. 1016/j. gexplo. 2016. 09. 008.

[3] 高鹏鑫,王瑞红,张慧军,等. 岩心扫描信息采集技术方法与应用分析[J]. 中国矿业,2015,24(增刊): 441 - 446.

Gao P X, Wang R H, Zhang H J, et al. Technical methods and application analysis on the information collection of core scanning [J]. China Mining Magazine, 2015, 24 (Supplement):441 - 446.

[4] 陈宇亮,郑洪波. XRF 岩心扫描在第四纪沉积物研究中的应用[J]. 海洋地质前沿,2014,30(4):51 - 58.

Chen Y L, Zheng H B. The application of XFR core scanning to quaternary sediments [J]. Marine Geology Frontiers, 2014,30(4):51 - 58.

[5] 张益,郭妙妙,赵小元,等. 波长色散 X - 荧光光谱法测定铁矿石中镍、铬含量[J]. 金属材料与冶金工程, 2014,42(3):8 - 13.

- Zhang Y, Guo M M, Zhao X Y, et al. Determination of nickel and chromium contents in iron ore by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Metal Materials and Metallurgy Engineering*, 2014, 42(3): 8–13.
- [6] 周路, 韦红, 唐勇, 等. 准噶尔盆地车排子地区侏罗系八道湾组沉积古地貌及岩性分布[J]. *古地理学报*, 2013, 15(3): 383–400.
- Zhou L, Wei H, Tang Y, et al. Sedimentary palaeogeomorphology and lithology distribution of the Jurassic Badaowan Formation in Chepaizi area of Jungar Basin[J]. *Journal of Palaeo Geography*, 2013, 15(3): 383–400.
- [7] 关俊雷, 耿全如, 王国芝, 等. 北冈底斯带日松花岗岩体的锆石 U–Pb 测年和 Hf 同位素组成[J]. *地质学报*, 2014, 88(1): 36–52.
- Guan J L, Geng Q R, Wang G Z, et al. Zircon U-Pb dating and Hf isotope compositions of the Risong granite in North Gangdese, Tibet[J]. *Acta Geological Sinica*, 2014, 88(1): 36–52.
- [8] 马晓潇, 黎茂稳, 庞雄奇, 等. 手持式 X 荧光光谱仪在济阳坳陷古近系陆相页岩岩心分析中的应用[J]. *石油实验地质*, 2016, 38(2): 278–286.
- Ma X X, Li M W, Pang X Q, et al. Application of hand-held X-ray fluorescence spectrometry in the core analysis of Paleogene lacustrine shales in the Jiyang Depression[J]. *Petroleum Geology and Experiment*, 2016, 38(2): 278–286.
- [9] 刘洪津. 青城子铅锌矿田及其外围金银矿床成生关系研究[J]. *矿产与地质*, 2012, 26(6): 476–479.
- Liu H J. Minerogenetic relationship between Qingchengzi Pb-Zn ore field its peripheral Au-Ag deposits[J]. *Mineral Resources and Geology*, 2012, 26(6): 476–479.
- [10] 邵风雨, 周进生. 矿产资源综合开发利用效益分析与建议[J]. *矿产综合利用*, 2013(4): 5–8.
- Shao F Y, Zhou J S. Application and prospect of the electromagnetic crushing and grinding technology in mineral processing[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2013(4): 5–8.
- [11] 赵金艳, 王金生, 郑骥. 有色金属冶炼废渣有价金属湿法回收技术及现状[J]. *矿产综合利用*, 2012(4): 7–11.
- Zhao J Y, Wang J S, Zheng J. Technology and current situation of hydrometallurgical recovery valuable metal from nonferrous metallurgical waster slag[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2012(4): 7–11.
- [12] 佟依坤, 龚庆杰, 韩东昱, 等. 化探技术之成矿指示元素组合研究——以豫西牛头沟金矿为例[J]. *地质与勘探*, 2014, 50(4): 712–724.
- Tong Y K, Gong Q J, Han D Y, et al. Indicator element association in geochemical surveys: A case study of the Niutougou gold deposit in Western Henan Province[J]. *Geology and Exploration*, 2014, 50(4): 712–724.

Application of P-XRF Multi-point Analysis Technique in Pre-research of Geological Core and Rock Specimens

ZHANG Guang-yu, ZHAO Shi-huang, DENG Huang, GUO Yue-mei, JING De-gang, WANG Yan-yun

(Cores and Samples Center of Land and Resources, Langfang 065201, China)

Highlights

- The percentage of semi-quantitative indication is improved by combining hand-held XRF multi-point test technology with weighted average method.
- According to the effect of semi-quantitative indication of the same test data, the weighted average is nearly 22% higher than the arithmetic mean.
- The more accurate semi-quantitative indication range can improve the pre-research effect of geological core and rock sample.
- New molybdenum ore foreground was found in the pre-research of the Huangshaping lead and zinc mine Zk0901 borehole using the presented method.

Abstract: Internationally, two advanced nondestructive methods of drill core testing include hyperspectral technology and XRF scanning technology. Both methods include problems that the higher the accuracy requirements, the higher the accuracy of the complete core data, the less accurate data of the incomplete core and rock specimen, and the difficulty of satisfying fast and accurate requirements of small sampling areas of the geological samples. Portable X-ray Fluorescence Spectrometry (P-XRF) was used for the study described in this paper. The weighted average of the multi-point test method reduces the influence of complex sample lithology and mineral species and improves the accuracy of this method. Compared with quantitative analysis, the results with a semi-quantitative range indicator role are more than 82%. The weighted average is nearly 22% higher than the arithmetic mean, and thus the accuracy of the multi-point test is improved significantly. Furthermore, the method can be used to analyze more elements after the rough processing of specimens, which better solves the sampling problem of specimens in the geological cores and samples library. Through this pre-research, it is found that silver content is higher in some specimens of lead-zinc mine and Mo content is 0.3% in the 168.46 – 171.24 m position of drilling core Zk0901. This study provides important prospecting information for the reuse of the specimens in the geological cores and samples library.

Key words: Portable X-ray Fluorescence Spectrometer; geological cores and rocky specimens; multi-point test; weight average