孙伟涛, 郑有业,牛学瑶,等. 手持式 X 射线荧光光谱分析仪在斑岩铜矿快速勘查中的应用[J]. 岩矿测试,2021,40(2):206 – 216.

SUN Wei – tao, ZHENG You – ye, NIU Xue – yao, et al. Practicality of Hand – held XRF Analyzer in Rapid Exploration of Porphyry Copper Deposit[J]. Rock and Mineral Analysis,2021,40(2):206 – 216. 【DOI: 10.15898/j.cnki.11 – 2131/td.201905020054】

手持式 X 射线荧光光谱分析仪在斑岩铜矿快速勘查中的应用

孙伟涛[1,2], 郑有业[2*], 牛学瑶[1], 秦越强[1], 王伟[1], 乔衍溢[1], 邸宝刚[1], 侯红星[1], 张蜀冀[1], 丛鹏飞[1]
(1. 中国人民武装警察部队黄金第二总队(中国地质调查局廊坊自然资源综合调查中心), 河北 廊坊 065000;
2. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083)

摘要: 现场 X 射线荧光光谱(XRF)测量因样品的不平度效应、不均匀效应和湿度效应等面临的技术难题,使得手持式 XRF 现场原位分析结果与实验室分析结果存在一定偏差。本文现场手持式 X 射线荧光光谱分析仪的测试时间、样品含量、测试距离、样品干湿度和样品粒度等测试条件对测试结果的影响进行了定量研究。结果表明:在最佳测试时间 90s 条件下,得到 Cu、Mo、Pb、Zn 元素测定限分别为 57μg/g、14μg/g、24μg/g、38μg/g 并给出测定限计算公式;现场分析测试距离应小于 5mm 并保持样品表面干燥,块状样品测试方法最简单但测试结果变化最大,样品粉碎至粒径 80 目以上测试结果精准度最好,但制样过程较复杂,样品粉碎后的混合状态是现场测试的最佳策略。对西藏驱龙斑岩铜矿岩心扫描的实际应用表明,手持式 XRF 分析仪适合于现场原位分析,可满足野外斑岩铜矿圈定矿体等快速勘查评价要求,提高了工作效率并降低勘查成本。

关键词: 手持式 X 射线荧光光谱分析仪; 原位分析; 样品粒度; 测试时间; 元素测定限; 斑岩铜矿勘查

要点:

(1) 现场手持式 XRF 测试因样品不均匀效应等多因素导致分析结果存在较大偏差。

(2) 定量研究了块状岩石样品在多种条件下对测试结果的具体影响。

(3) 优化测试条件后,可直接用岩心现场原位测试值来圈定斑岩铜矿体。

中图分类号: O657.31 **文献标识码:** B

随着现代分析技术向高精度、快速化和智能多元素分析主流趋势的发展[1],X 射线荧光光谱法(XRF)应运而生并广泛用于实验室分析,尤其是手持式 XRF 分析仪因其独特的原位、无损、经济、便捷等优势[2],使之在地质找矿勘查[3-9]、水土质量评价[10-13]、空气环境污染[14-15]、场地污染调查[16]、食品药品检测[17]、考古文物[18-19]、艺术品鉴定[[20]、产品质量检测[21]、刑事侦查[22]、海洋生物元素检测[23]等多领域中具有实验室分析不可替代的地位和应用价值。在地质勘探领域,实验室分析对样品的破坏性、制样的复杂性和测试的长周期性,难以满足大面积、多样品的勘查效率需求,手持式 XRF 分析仪可对岩石原生露头、钻孔岩心块状样品、土壤和水系沉积物等进行多元素现场快速分析和扫描[24],实现对元素异常的现场评价及追索查证,大大减少普查的盲目性和样品采集量,显著降低了工作成本[25]。

现场原位分析由于受基体效应、不平度效应、密度效应、湿度效应、矿化不均等多因素制约[26],其分析结果和实验室分析结果往往存在一定偏差[27]。例如矿化不均导致不同点位的现场原位分析结果波动性较大,基体效应的存在使得现场原位分析测试结果偏低。而对于影响现场原位测试结果的一系列

收稿日期: 2019 – 05 – 02; **修回日期:** 2020 – 01 – 15; **接受日期:** 2020 – 11 – 04
基金项目: 国家重点研发计划项目"深地资源勘查开采——深部资源预测系统技术研究与示范"(2017YFC060150);
中国地质调查局地质调查项目"鄂尔多斯市煤炭矿集区生态修复支撑调查"(DD20208078)
第一作者: 孙伟涛,硕士研究生,矿物学、岩石学、矿床学专业。E – mail: 1509274474@qq.com。
通信作者: 郑有业,博士,教授,主要从事矿产普查与勘探工作。E – mail: zhyouye@163.com。

测试条件的研究也多集中在理论研究或定性描述方面,对于不同测试条件的具体影响程度却没有更详细地探究。国外学者 Maria 等[16]、McComb 等[28]针对便携式仪器和实验室分析结果的偏差给出了很好的拟合曲线,但只研究了粉末样品的拟合效果。针对减小各种影响因素的校正方法,周四春等[29]提出了"最佳测网"、张广玉等[30]提出了"多点加权平均"来最大程度减小矿化不均的影响,但明显增加了现场测试工作量和难度,难以满足大量样品测试的效率需求;Ge 等[31]、杨桂兰等[11]、张志鹏等[32]、赵霞等[33]研究了水分含量对土壤样品测试结果的影响,而对岩石样品没有论述;杨帆等[4]开展了便携式 XRF 分析仪在地球化学勘查中的适用性研究,周曙光等[34]在此基础上研究了块状和粉末状样品不同样品状态对测试结果的影响对比,但没有进一步讨论样品不同粒度对分析结果的影响情况。

为研究手持式 XRF 分析仪在野外地质勘探中对地质样品的分析实用性和应用方法,本文将手持式 XRF 分析技术应用于西藏驱龙斑岩型铜矿的钻孔岩心样的扫描,开展了针对现场不同测试时间、测试样品含量、测试距离、样品干湿性和样品粒度对测试结果的具体影响的实验,讨论了手持式 XRF 分析仪现场测试的局限性和解决方案,在允许适当损失精度的前提下,寻找最快、最便捷地获得测试结果的最佳测试条件,并通过对驱龙矿区 16 线剖面铜异常区域的圈定验证了最佳测试条件的有效性,为手持式 XRF 分析仪的现场测试提供了技术支撑。

1　实验部分

1.1　仪器及工作条件

NitonXL3t GOLDD + 型 950 系列手持式 X 射线荧光光谱分析仪(美国 ThermoFisher 公司),质量小于 1.3kg,可适应 -20 ~ 50℃环境温度,续航 8h 可充电(锂电池),适合野外使用。采用 GOLDD + 探测器,检测窗口 8mm,激发源采用高性能微型 X 射线光管,银靶材,管电压 6 ~ 50kV,管电流 0 ~ 200μA,匹配功率不超过 2W。内置矿土全能模式、土壤分析模式和矿石分析模式 3 种分析模式可选,设置 6 个滤光片,最大程度滤去干扰谱线,并可根据测量要求设置针对主范围、低范围、高范围和轻范围的测试通道时间,各通道之间可根据需要自动切换,可以测试^{12}Mg ~ ^{92}U 之间超过 40 种元素。

1.2　样品采集与制备

本次研究主要使用块状和粉末状样品。其中块状样品采自驱龙矿区钻孔岩心样,样品为直径 75mm 柱状体,岩性以黑云母二长花岗岩和二长花岗斑岩为主,呈细脉浸染状构造,其中的 2 个样品编号分别为 ZK1608 - 40.2 和 ZK1501 - 170。粉末状样品一部分为仪器配置的 2 个标准样品,编号分别为 RM - 646 和 QC - 661,粒径在 200 目以上;另一部分为钻孔块状样品粉碎后样品,即将块状样品表面处理干净后烘干,手工粗碎为小块,缩分出部分样品装入碳化钨研磨罐,逐级破碎后依次取 10 目、20 目、40 目、80 目、> 80 目,然后分别单独制样,同时将剩余部分直接进行粉碎,由于该部分样品粒径大小不均一,称之为"混合"状态。

本次采用松散粉末法制样,试样盒由内环、外环和盖子三套件组成,内环内径 24mm,使用时配以聚丙烯膜制作盒底,试样盒底膜为 TF - 240 - 255 型聚丙烯薄膜,厚度 4μm,直径 65.5mm。

1.3　样品分析

首先使用手持式 XRF 分析仪在矿土全能模式下,对岩石样品和标准样品在不同的测试条件下进行分析测试,而后将所有块状样品送至西藏自治区地质矿产勘查开发局中心实验室进行元素实验室分析。样品粗碎加工至粒径 < 1mm 后,缩分为正、副样两部分,分析样用棒磨机加工 3h,至粒径小于 0.097mm(160 目,实际上已 200 目左右)。

2　结果与讨论

2.1　测试时间和元素含量对测试结果稳定性的影响

2.1.1　测试时间与精密度关系

将标准样品 RM - 646 分别在测试时间 5s、10s、20s、30s、60s、120s、240s 各重复测量 10 次,计算测试值的相对标准偏差(RSD),制作 Cu、Mo、Pb、Zn 和 Ba 五种元素的 RSD 与测试时间关系图(图 1a)。图 1a 表明,RSD 随测试时间增加而减小并趋于稳定,测试值的平均值随测试时间基本无太大变化,表明增加测量次数和测量时间均可以减小测试结果的波动性。

对能被两种滤波器同时检测到的元素,分别用两种滤波器单独测试,并将结果进行对比。对于 Ti 元素(图 1b)、Cd 元素(图 1c)和 S 元素(图 1d),低滤波器下 Ti 元素的 RSD 值比主滤波器下小且变化规律性强,高滤波器下 Cd 元素的 RSD 值比主滤波器下小且变化规律性强,轻滤波器下 S 元素的 RSD 值比低滤波器下小且变化规律性强,低滤波器下 S 元素直到 20s 之后才被检测到。

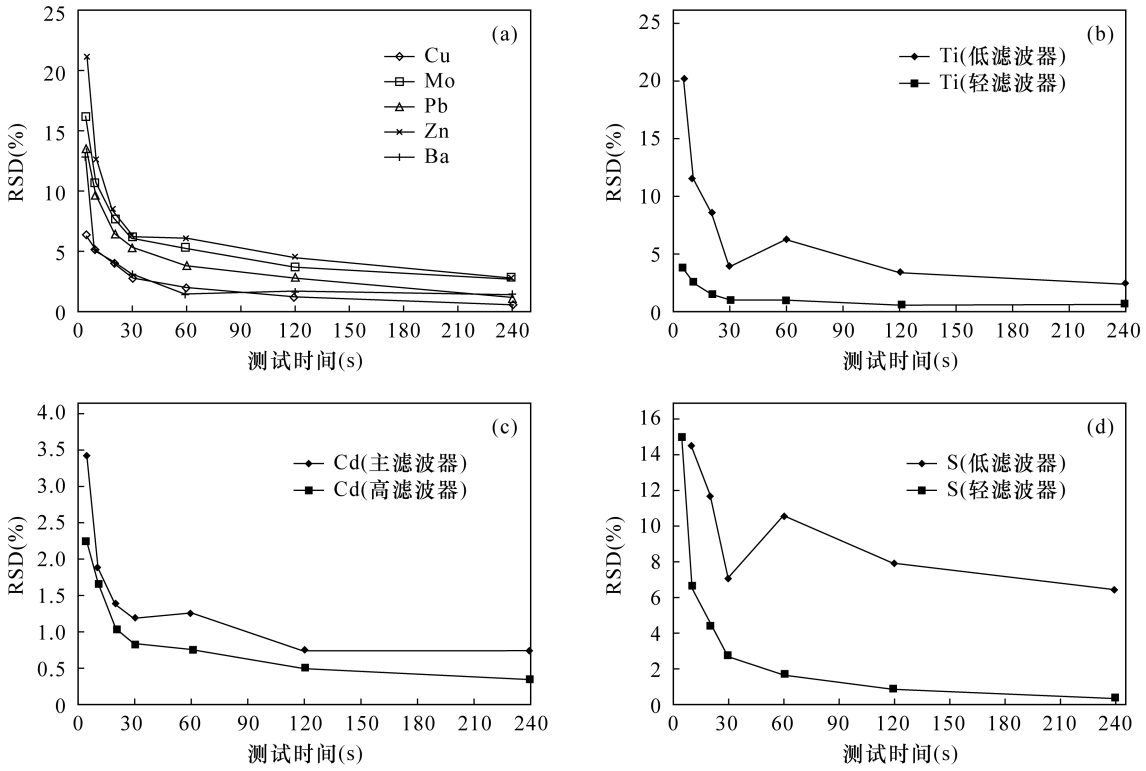


图 1　测试时间对元素测试结果稳定性的影响

Fig. 1　Effect of detection time on the stability of test results for elements

综合分析，Cu、Mo、Pb、Zn 元素在 30s 后测试结果开始稳定，RSD 曲线出现拐点，且 RSD 值基本满足不大于 5% 的要求；60s 后测试结果已经基本稳定，继续增加测试时间对提高精密度意义不大。Ba、S 元素在 20s 后，测试结果开始稳定且 RSD 值基本满足不大于 5% 的要求。Ti 元素在 5s、Cd 元素在 10s 时 RSD 值已小于 5%，可能是含量较高，远大于检出限的原因，但其平均值均在 20s 后才基本稳定。各滤波器测试时间可确定为主滤波器 30s、低滤波器 20s、高滤波器 20s、轻滤波器 20s，单次测试共计 90s。

2.1.2　元素含量与测试结果不确定度关系

测试结果不确定度与测试时间、元素含量均密切相关，选取具有浓度梯度的一系列样品分别在 5s、10s、20s、30s、45s、60s 测试时间下制作 Cu、Mo、Pb、Zn 四种元素不同浓度下测试时间与相对不确定度关系图（图 2）。由图知，相对不确定度随时间增大而减小，元素含量越低，其相对不确定度越大，测试结果可靠性越差；低于某个含量时其测试值将不可靠，甚至无法检测出元素，即低于检出限（LOD）。

据 Niton 手持式 XRF 分析仪出厂参数，该仪器提供的检出限为测试时间 60s 时，以 3 倍标准偏差（即 99.7% 置信区间）计算得出。根据 X 射线分析仪理论检出限（LOD）的计算公式[35]（$LOD = \frac{3}{m}\sqrt{\frac{I_0}{t}}$），仪器检出限与测试时间 t 的平方根成反比，以此计算 30s 时以上四种元素参考检出限分别为 16.97μg/g、4.24μg/g、7.07μg/g、11.36μg/g。通过对采集样品大量实际测试，统计所得检出限分别为 15.88μg/g、3.63μg/g、6.13μg/g、10.28μg/g，检出限计算理论值稍高于实际值，但非常接近，将检出限理论值作为参考的检出限是可以接受的。

经验表明，测量相对不确定度不大于 20% 时，作为定量结果就可以被接受，定量分析能被测定到的元素的浓度下限称为测定限（C_D）[36]。通过计算，当相对不确定度不大于 20% 时，根据元素测定限公式 $C_D = \frac{10}{3}LOD$，计算出 Cu、Mo、Pb、Zn 测定限分别为 56.56 μg/g、14.14μg/g、23.57μg/g、37.71μg/g。据图 2，在 30s 测试时间下，当相对不确定度不大于 20% 时，样品中 Cu、Mo、Pb、Zn 元素的浓度范围分别为 54 ~ 70μg/g、8 ~ 19μg/g、18 ~ 31μg/g、29 ~ 53μg/g，计算值与实际值比较吻合，计算结果可靠。对所有元素用相同计算方法，得到该仪器能达到元素定量分析的最小浓度参考值（表 1）。

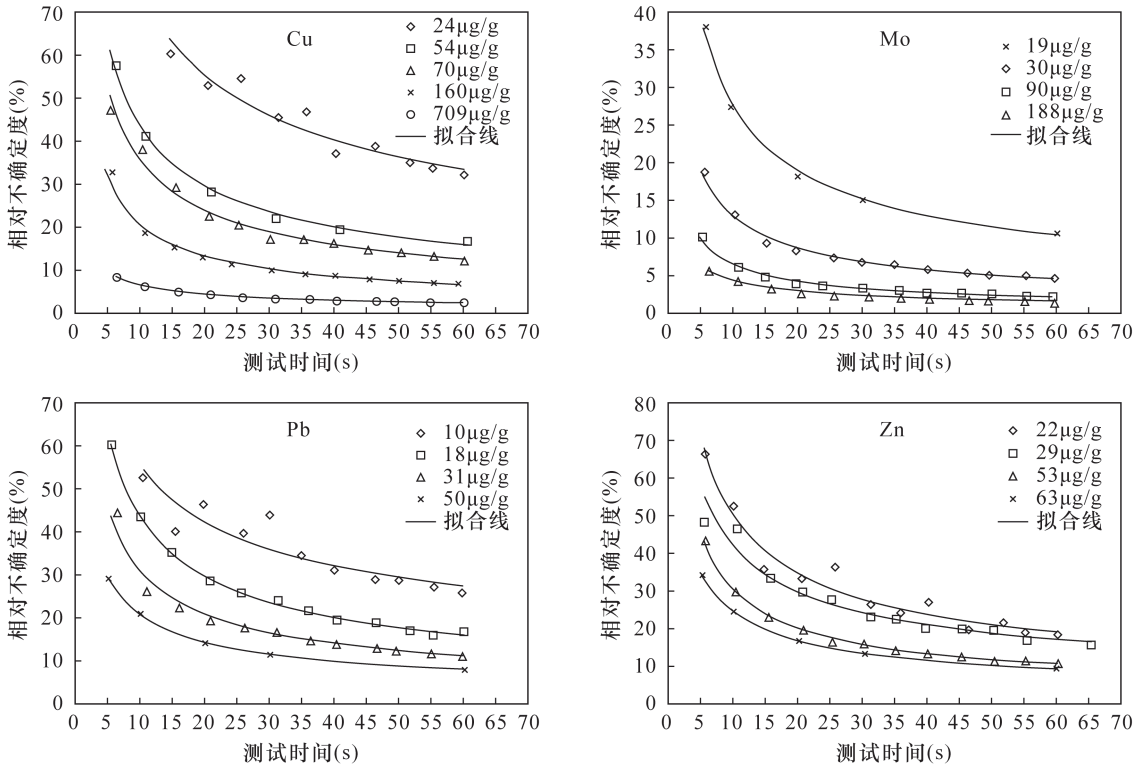


图 2　不同含量元素的测试时间与相对不确定度关系

Fig. 2　Relationship between the test time and relative uncertainty of elements with different concentrations

表 1　手持式 XRF 分析仪检出限(LOD)及测定限参考值

Table 1　Detection limits (LOD) and determination limit reference values of hand-held XRF analyzer

待测元素	检出限(μg/g)	测定限(μg/g)	待测元素	检出限(μg/g)	测定限(μg/g)
Ba	61	202	Zn	11	38
Sb	21	69	Cu	17	57
Cd	26	87	Ni	35	118
Pd	14	46	Co	28	94
Sb	9	29	Fe	49	165
Ag	A/S	A/S	Mn	85	283
Mo	4	14	Cr	35	115
Nb	4	14	V	17	58
Zr	4	14	Ti	17	58
Sr	4	14	Ca	87	289
Rb	4	14	K	69	231
Bi	4	14	Cl	104	346
As	4	14	S	121	404
Se	4	14	P	433	1443
Au	23	75	Si	N/A	N/A
Pb	7	24	Al	866	2887
W	57	189	Mg	6062	20207

2.2　测试距离对测试结果的影响

将标准样品 RM-646 在测试距离 d 分别为 0、2mm、4mm、6mm、8mm、10mm、12mm 进行测试,并将测试值与标准值进行对比。

对比结果表明,几乎所有元素在测试距离 $d=0$ 时测试值最大,随测试距离变大,测试值呈减小趋势,不同元素在测试距离增大过程中的测试值减小幅度不完全一样,Th、Mn、W、P、Mg 元素随测试距离增大出现低于检出限情况,Mg、Al、Si、P、Mn 等主量元素波动幅度明显高于微量元素,测试距离超过 4~6mm时偏离程度明显变大。建议测试距离控制在 5mm 以下。

2.3　样品表面干湿度对测试结果的影响

自然条件下短时间内岩石样品内部含水率变化不大,而表面含水性受环境影响大,本文主要考虑样品表层的含水性。将样品 ZK1608-40.2 和 ZK1501-170,放入仪器测试架内固定位置,计算样品表面完全润湿和正常干燥的原位测试值比值(表 2)。

从表 2 可知,微量元素湿干比值多分布在 0.8~1.1 之间,完全润湿状态下测试值有时偏大有时偏小,偏小居多。Mn、Cr、Au、As、Ag、Pd、Bi 等部分元素在润湿状态下因低于检出限而无法被检测出,表明样品含水性会影响检测限;主量元素比值多分

表 2　完全润湿与干燥状态下样品测试值比值

Table 2　Comparison of sample test values under complete wetting and drying conditions

样品编号	元素湿干比值																
	Cu	Mo	Pb	Zn	Rb	Sr	Zr	Th	Ba	Hg	Nb	Co	Ti	Cd	Sc	Mn	Cr
ZK1608－40.2	0.76	0.82	0.94	1.04	0.91	1.01	0.83	0.87	1.00	0.90	0.78	0.95	0.71	1.02	1.02	0.86	0.95
ZK1501－170	0.93	0.94	0.07	0.86	1.09	0.96	0.99	1.06	1.04	1.07	0.94	1.10	0.82	1.05	1.05	–	–

样品编号	元素湿干比值															
	Au	As	Ag	Pd	V	Bi	Fe	Ca	K	S	Al	P	Si	Cl	Mg	Bal
ZK1608－40.2	0.31	–	–	–	0.81	0.88	0.77	0.74	0.65	0.39	0.21	0.18	0.36	0.48	–	1.61
ZK1501－170	–	–	–	–	0.75	–	0.97	0.45	0.96	0.24	0.27	–	0.53	0.56	–	1.66

注：“－”表示该元素在润湿状态下没有被检测出，即低于仪器此时的检出限。

布在 0.2～0.7 之间，润湿状态下测试值明显减小，受含水性影响较大，P、Mg 元素在润湿状态下低于检出限而无法检测出；测试结果的 Bal 项（样品中不能被检测出的其他元素含量之和）比值约 1.6，表明润湿状态下该值明显增大，基体效应明显增强。综合分析，样品表面外来水分的增加会增强样品基体效应，导致元素测试值呈减小趋势，部分低于检出限，且主量元素的减小幅度大于微量元素，说明样品中的水分对测试结果会产生两种影响[24]。陈宇亮等[37]通过对第四纪沉积物岩心中水分的研究，也认为水容易在样品的表面和测试样品的仪器之间形成水膜，干扰扫描元素的测试结果，对扫描结果造成差异，特别是对主量轻元素（Al、Si 等）的测试产生影响[33]。

2.4　测试粒度对测试结果稳定性的影响

岩石 PXRF 原位测试之所以属于半定量分析，岩石矿化不均匀是非常重要的影响因素[30]。为研究粒度效应影响，选取三块样品，分别在块状、混合、10 目、20 目、40 目、80 目、>80 目七种状态下测试，制作三个样品所有测试值和平均值对比图（图 3）。

据图 3 可知，不同状态下测试值的平均值变化趋

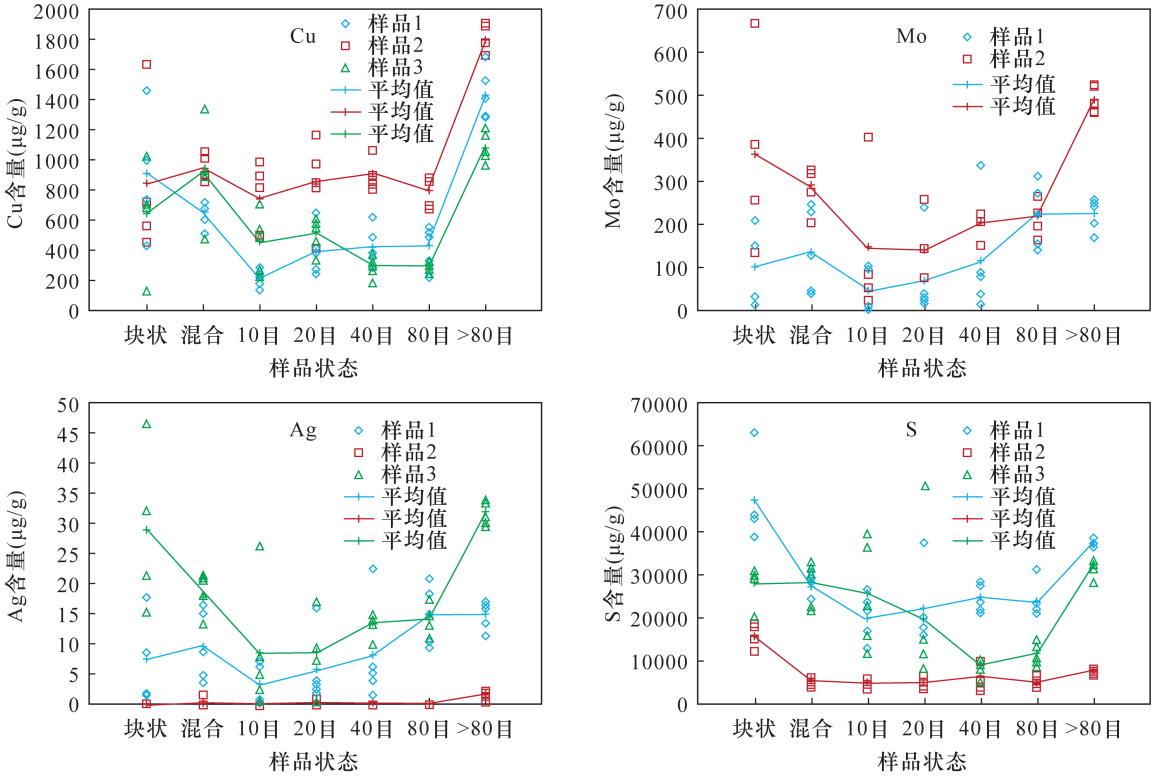


图 3　样品状态对各元素测试值的影响

Fig. 3　Effect of sample status on analytical results of elements

势基本一致,随样品颗粒由粗至细,平均值先减小后增大, 10 目时最小。块状样品多点测量的测试值分布最分散,变化范围最大,是矿化不均匀的直接体现;从 10 目至 >80 目测试值分散程度减小, >80 目测试值分布最集中,平均值也最大;混合状态下测试结果介于 10 目与 >80 目之间,说明样品粗碎后的混合状态测试结果比 10 目好,比 >80 目差,具"折中"效果。

综合分析,块状样品制样最简单,但自身不均匀性较大,测试结果波动幅度高,采用多点测试取平均可以一定程度上减小不均性影响,但不确定性较大,且多点测试平均值整体低于实际含量值;样品粉碎后 >80 目的粉末样是现场制样最佳方法,测试结果较稳定,但制样过程较麻烦;样品粉碎后混合状态是一种"折中"办法,既简化了 >80 目粉末状样品的复杂制样过程,同时测试结果稳定性和准确性比块状样品有所提升, 是现场测试的最佳策略。

3　驱龙铜矿岩心样原位分析的应用

3.1　驱龙 ZK1601 -1 钻孔现场分析与实验室分析结果对比

为评价本次研究对斑岩铜矿勘查的应用效果,选取驱龙矿区典型钻孔 ZK1601 - 1,对其孔深 1175m 内柱状岩心样采集手持式 XRF 现场数据,对 Cu、Mo 成矿元素现场数据与实验室分析数据进行对比(图 4)。

定性对比,两种测试结果 Cu、Mo 元素含量随深度变化规律基本一致,吻合度较高;但整体上 Cu 元素现场测试值明显低于实验室值,Mo 元素现场测试值分布范围和变化强度明显高于实验室值,可能是由于该矿区辉钼矿以细脉状产出,现场测试时部分测试区域集中于矿脉部位引起。部分深度处出现的"尖峰"异常部位与实验室分析结果有"错位"的现象,可能是两种测试方法采样间距不一致造成的。定量对比分析,利用SPSS软件统计分析,对230个

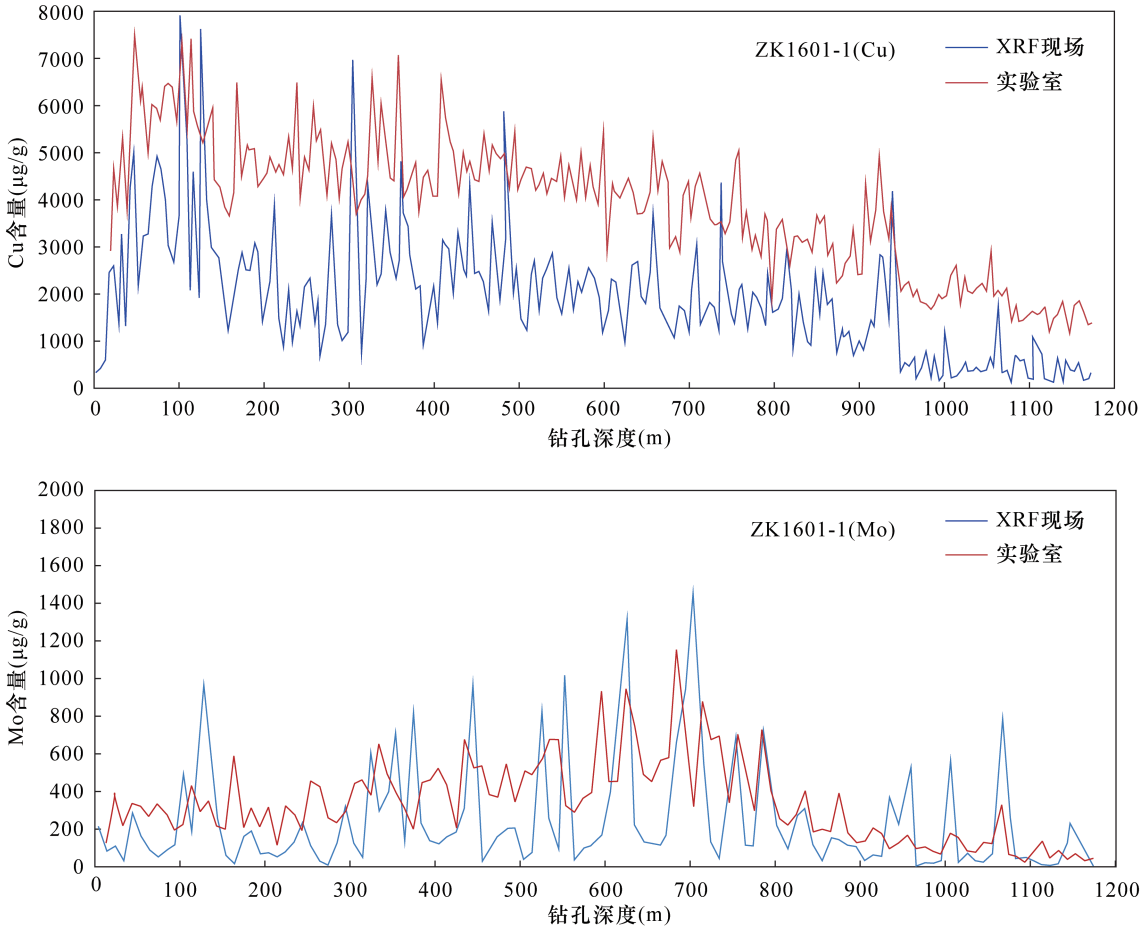


图 4　Cu 元素含量现场分析与实验室分析数据对比图

Fig. 4　Comparison of Cu element analytical results obtained from on - site and laboratory

测试样品数据,建立两类测试方法的 Cu、Mo 元素 X-Y散点图,计算相关系数 Cu 为 0.707,Mo 为 0.682,具显著正相关性。总体上来说,手持式 XRF 分析仪作为一种现场快速评价手段,测试结果可以在一定程度上反映元素的异常分布。

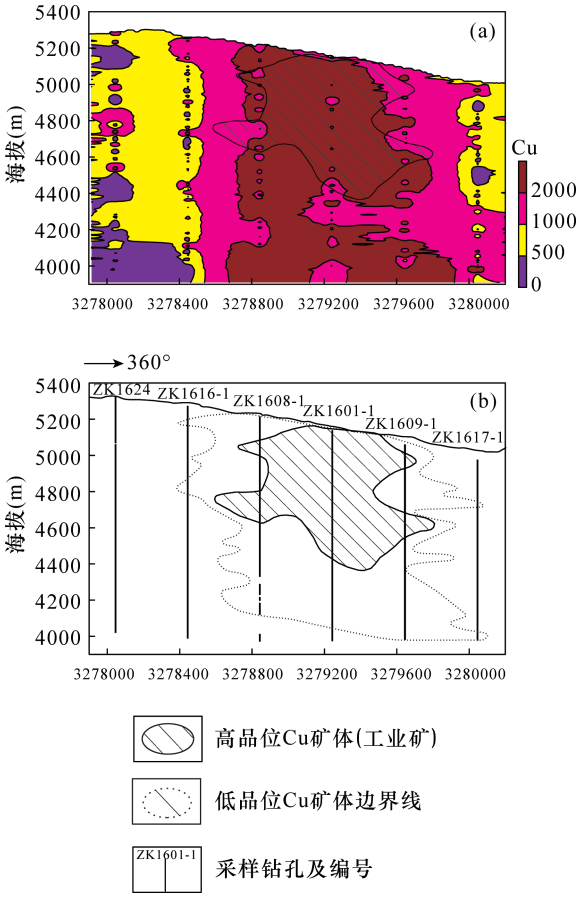
3.2　驱龙 16 线剖面矿体对比

采集驱龙矿区 16 号勘探线剖面上 6 个钻孔共计 5614 块岩心样品的现场 XRF 数据,制作 16 线剖面 Cu 元素异常分布图,并与该剖面矿体分布图进行对比(图 5)。由图可知,Cu 元素原生晕内带异常(大于 2000μg/g)分布范围与 Cu 矿体在该剖面空间分布位置整体套合较好,尤其是地表至中间部位与矿体套合程度很高,但在钻孔控制底部的"非矿部位"也出现内带异常,暗示其深部可能有 Cu 元素异常,具有找矿潜力。对比结果充分验证了手持式 XRF 分析仪现场测试结果的可靠性,表明该仪器最佳测试条件研究成果有效性显著,使用手持式 XRF 分析仪在最佳测试条件下能够在野外勘查时快速追踪矿体,可减少野外样品采集的盲目性,降低野外工作量,提高勘查效率,具有推广价值和实践意义。

4　结论

本文在精度允许范围内,确定了 Niton XL3t GOLDD + 型手持式 XRF 分析仪在最佳测量时间 90s 条件下 Cu、Mo、Pb、Zn 等元素的测定限及计算方法。块状样品表面干湿性、表面凹凸性和样品粒度均会对测试值产生影响,且不同元素影响程度不同,整体上轻元素影响较大,现场测试距离应控制在 5mm 以下并保持样品表面干燥。块状样品测试方法简单,但结果波动性最大;样品粉碎后可改善测试结果,粉碎至粒径 80 目以上效果最佳但制样过程复杂,工作效率降低,样品粉碎后的混合状态具"折中"效果,是现场测试的最佳策略。实际工作中应根据测试目的、效率和精度等不同要求,选择不同的测试条件组合方案,优化测试条件后,可直接用岩心现场原位测试值来圈定斑岩铜矿体。

本次对最佳测试条件的研究方法、过程和结果进行了详细分析,定量讨论了不同测试条件对测试结果的影响程度,对该仪器或同类型仪器在地质勘探的现场分析测试中具有较好的指导和借鉴意义。但现场 X 射线荧光原位分析的影响因素很多,本次对驱龙矿区的异常圈定仅选取了成矿元素 Cu 和 Mo,其他元素的测试效果尚不清楚,是下一步研究的方向和重点。



a—现场 XRF 分析数据; b—16 勘探线剖面采样位置和矿体分布图。

图 5　Cu 元素的原生晕剖面特征及矿体分布图

Fig. 5　Primary halo profiles of Cu element and ore body distribution map

5　参考文献

[1]　王毅民,王晓红,高玉淑. 地球科学中的现代分析技术[J]. 地球科学进展,2003,18(3):476-482.
Wang Y M, Wang X H, Gao Y S. Modern analytical technologies in Earth sciences[J]. Advances in Earth Sciences,2003,18(3):476-482.

[2]　Bosco G L. Development and application of portable, hand-held X-ray fluorescence spectrometers[J]. Trends in Analytical Chemistry,2013,45:121-134.

[3]　詹勇,马林霄,曾瑞垠. 便携式 X 射线荧光仪在刚果(金)Kapolowe 铜钴矿勘查中的应用[J]. 矿物学报,2015(A1):1118-1119.
Zhan Y, Ma L X, Zeng R Y. Application of portable X-ray fluorescence instrument in exploration of Kapolowe copper-cobalt deposit in Congo(King)[J]. Acta Mineralogica Sinica,2015(A1):1118-1119.

[4]　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.

[5] 时培哲,刘高杰,张文,等. 手持式 XRF 快速分析仪在海外地质勘查中的应用[J]. 黄金,2018,39(11):79 - 83.
Shi P Z, Liu G J, Zhang W, et al. Application of handheld XRF rapid analyzer in overseas geological exploration[J]. Gold,2018,39(11):79 - 83.

[6] 李孜腾,肖福权. 便携式 XRF 在有色金属矿山地质勘查中的应用范围与方法——以沙溪斑岩型铜矿为例[J]. 世界有色金属,2019(13):120 - 121.
Li Z T, Xiao F Q. Application range and method of portable XRF in geological exploration of non - ferrous metal deposits—To Shaxi porphyry copper deposit as an example [J]. World Nonferrous Metals, 2019 (13): 120 - 121.

[7] Zhang W, Lentz D R, Charnley B E. Petrogeochemical assessment of rock units and identification of alteration/mineralization indicators using portable X - ray fluorescence measurements: Applications to the Fire Tower Zone(W - Mo - Bi) and the North Zone (Sn - Zn - In), Mount Pleasant deposit, New Brunswick, Canada [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2017, 177: 61 - 72.

[8] Liao S L,Tao C H,Li H M,et al. Use of portable X - ray fluorescence in the analysis of surficial sediments in the exploration of hydrothermal vents on the southwest Indian Ridge[J]. Acta Oceanologica Sinica,2017,36(7):66 - 76.

[9] Ribeiro B T, Silva S H G, Silva E A, et al. Portable X - ray fluorescence (pXRF) applications in tropical soil science[J]. Ciencia E Agrotecnologia,2017,41(3): 245 - 254.

[10] 王豹,余建新,黄标,等. 便携式 X 射线荧光光谱仪快速监测重金属土壤环境质量[J]. 光谱学与光谱分析,2015,35(6):1735 - 1740.
Wang B, Yu J X, Huang B, et al. Fast monitoring soil environmental qualities of heavy metal by portable X - ray fluorescence spectrometer[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,2015,35(6):1735 - 1740.

[11] 杨桂兰,商照聪,李良君,等. 便携式 X 射线荧光光谱法在土壤重金属快速检测中的应用[J]. 应用化工,2016,45(8):1586 - 1591.
Yang G L, Shang Z C, Li L J, et al. Application of portable - XRF spectrometrt for rapid determination of common heavy metals in soil [J]. Applied Chemical Industry,2016,45(8):1586 - 1591.

[12] 邝荣禧,胡文友,何跃,等. 便携式 X 射线荧光光谱法(PXRF)在矿区农田土壤重金属快速检测中的应用研究[J]. 土壤,2015,47(3):589 - 595.
Kuang R X, Hu W Y, He Y, et al. Application of portable X - ray fluorescence (pXRF) for rapid analysis of heavy metals in agricultural soils around mining area [J]. Soils,2015,47(3):589 - 595.

[13] 周树斌. 便携式 X 荧光仪在重金属水污染检测中的应用[D]. 北京:中国地质大学(北京),2017.
Zhou S B. Application of portable X - fluorescemeter in heavy metal water pollution detection[D]. Beijing:China University of Geolsciences (Beijing),2017.

[14] 罗斌,葛良全,王卓,等. 手持式 X 荧光分析仪在空气颗粒物分析中的应用[J]. 安全与环境学报,2013,13(6):112 - 114.
Luo B,Ge L Q,Wang Z,et al. Application of handheld X - ray fluorescence analyzer in the analysis of air particulate matter [J]. Journal of Safety and Environment,2013,13(6):112 - 114.

[15] 李秋实,葛良全,王卓,等. 手持式 XRF 分析仪快速检测大气颗粒物中 Cu、Zn、Pb 含量[J]. 核电子学与探测技术,2014,34(5):667 - 670.
Li Q S,Ge L Q,Wang Z,et al. Determination of Cu,Zn,Pb in atmospheric particulate matter by the handheld X - ray fluorescence analyzer[J]. Nuclear Electronics & Detection Technology,2014,34(5):667 - 670.

[16] Maria L, Matz N, Britta E. Metal contamination at recreational boatyards linked to the use of antifouling paints—Investigation of soil and sediment with a field portable XRF [J]. Environmental Science and Pollution Research,2016,23:10146 - 10157.

[17] 聂黎行,张烨,朱俐,等. 便携式 X 射线荧光光谱快速无损分析牛黄清心丸(局方)中汞、砷含量及均匀度[J]. 光谱学与光谱分析,2017,37(10):3225 - 3228.
Nie L X,Zhang Y,Zhu L,et al. Fast and nondestructive analysis of content of mercury and arsenic and homogeneity of Niuhuang Qingxin pills by portable X - ray fluorescence spectrometry[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,2017,37(10):3225 - 3228.

[18] Karydasa A G,Kotzamani D,Bernard R. A compositional study of a museum jewellery collection (7th - 1st BC)

by means of a portable XRF spectrometer[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2004, 226:15 – 28.

[19] 先怡衡,李延祥,杨岐黄. 便携式 X 荧光光谱结合主成分分析鉴别不同产地的绿松石[J]. 考古与文物, 2016(3):112 – 119.
Xian Y H, Li Y X, Yang Q H. Portable X – ray fluorescence spectra combined with master component analysis to identify turquoises from different origins[J]. Archaeology and Cultural Relics, 2016(3):112 – 119.

[20] Adlington L W, Freestone I C. Using handheld pXRF to study medieval stained glass: A methodology using trace elements[J]. MRS Advances, 2017, 2:1785 – 1800.

[21] 吴遵红,张立红,吕程,等. 便携式 X 射线衍射分析仪在压力管道腐蚀检测中的应用[J]. 特种设备安全技术, 2017(3):55 – 58.
Wu Z H, Zhang L H, Lv C, et al. Application of X – ray diffraction analyzer in pressure pipe corrosion detection [J]. Safety Technology of Special Equipment, 2017(3): 55 – 58.

[22] 庄岩,王晓琳,郭威,等. 便携式 X 射线荧光光谱分析仪快速检测弹着痕迹[J]. 刑事技术, 2019, 44(3): 246 – 249.
Zhuang Y, Wang X L, Guo W, et al. Using portable X – ray fluorescent spectrometry to rapidly test the impact marks at gunshot spot[J]. Forensic Science and Technology, 2019, 44(3):246 – 249.

[23] Bull A, Brown M T, Turner A. Novel use of field – portable – XRF for the direct analysis of trace elements in marine macroalgae [J]. Environmental Pollution, 2017, 220:228 – 233.

[24] 杜兴胜,熊超,窦小平,等. 现场 X 射线荧光光谱分析在钻孔岩芯测量中的应用[J]. 核电子学与探测技术, 2014, 34(6):775 – 779.
Du X S, Xiong C, Dou X P, et al. Application of on – site X – ray fluorescence spectral analysis in drilling core measurement [J]. Nuclear Electronics and Detection Technology, 2014, 34(6):775 – 779.

[25] Bruno L. A review of pXRF (field portable X – ray fluorescence) applications for applied geochemistry[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2018, 188: 350 – 363.

[26] 唐晓勇,倪晓芳,商照聪. 土壤中铁元素对铬元素 p – XRF测定准确度的影响与校正[J]. 岩矿测试, 2020, 39(3):158 – 165.
Tang X Y, Ni X F, Shang Z C. Effect and correction of iron in soil on accuracy of chromium determination by portable X – ray fluorescence spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(3):158 – 165.

[27] 张学华,李强,黄雪华,等. 手持式 X 射线荧光光谱仪在富钴结壳资源勘查中的应用[J]. 岩矿测试, 2014, 33(4):512 – 516.
Zhang X H, Li Q, Huang X H, et al. Application of handheld X – ray fluorescence spectrometer in the exploration of cobalt – rich crust resources[J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(4):512 – 516.

[28] McComb J Q, Rogers C, Han F X, et al. Rapid screening of heavy metals and trace elements in environmental samples using portable X – ray fluorescence spectro – meter: A comparative study [J]. Water, Air & Soil Pollution, 2014, 225(12):1 – 10.

[29] 周四春,赵友清,张玉环. 克服矿化不均匀效应的 X 荧光取样最佳测网[J]. 核技术, 2000, 23(9): 632 – 636.
Zhou S C, Zhao Y Q, Zhang Y H. Best mesh for X – ray fluorescence sampling to overcome mineralization uneven effect[J]. Nuclear Technology, 2000, 23(9):632 – 636.

[30] 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 G Y, Zhao S H, Deng H, 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.

[31] Ge L Q, Lai W C, Lin Y C. Influence of and correction for moisture in rocks, soils and sediments on *in situ* XRF analysis[J]. X – ray Spectrometry, 2005, 34 (1): 28 – 34.

[32] 张志鹏,孙东,曹楠,等. 便携式 XRF 在快速评价矿区土壤修复效果中的应用探索[J]. 四川环境, 2019, 38 (4):156 – 160.
Zhang Z P, Sun D, Cao N, et al. Application of portable XRF in rapid evaluation the effect of soil rehabilitation in mining areas [J]. Sichuan Environment, 2019, 38 (4):156 – 160.

[33] 赵霞,郑景明,司莉青,等. 水分对于便携式 X 射线荧光光谱仪测定土壤中元素含量的影响[J]. 冶金分析, 2018, 38(7):24 – 30.
Zhao X, Zheng J M, Si L Q, et al. Influence of water content on the determination of elements in soil by portable X – ray fluorescence spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38(7):24 – 30.

[34] 周曙光,廖世斌,周可法,等. 便携式 X 射线荧光光谱仪在岩石样品分析中的应用研究[J]. 岩矿测试,2018,37(1):56 – 63.
Zhou S G, Liao S B, Zhou K F, et al. Application of portable X – ray fluorescence spectrometer in the analysis of rock samples [J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(1): 56 – 63.

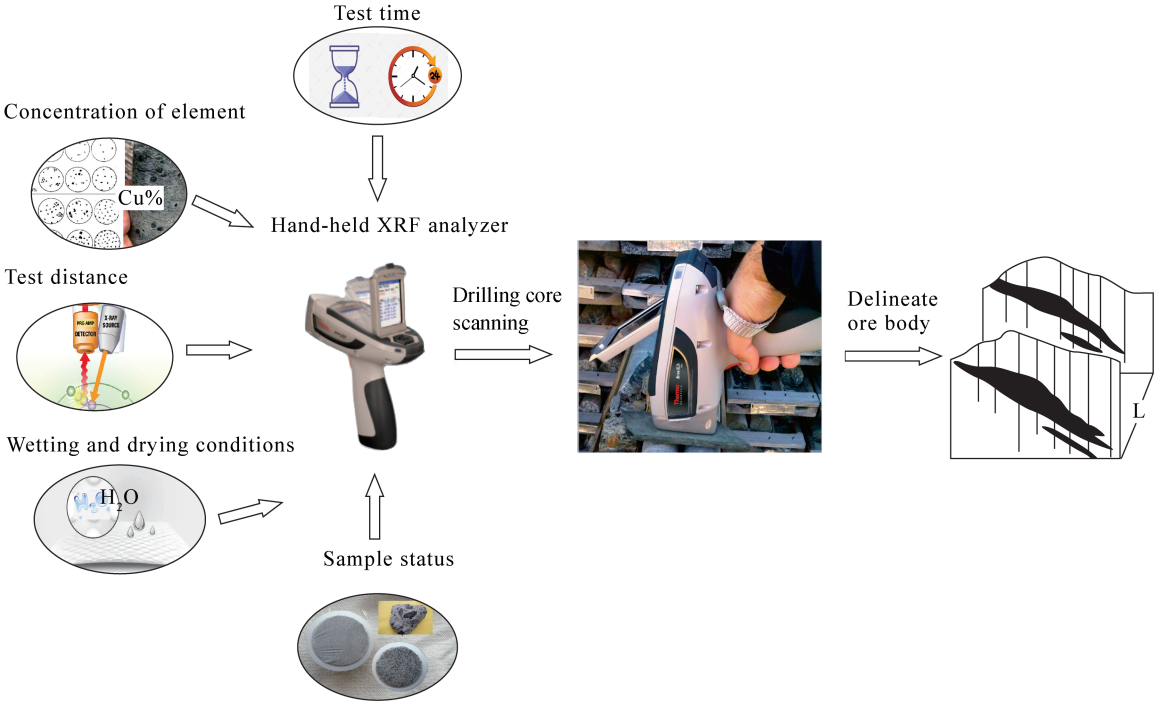
[35] 夏传波,姜云,郑建业,等. X 射线荧光光谱法测定地质样品中氯的含量[J]. 理化检验(化学分册),2017,53(7):775 – 779.
Xia C B, Jiang Y, Zheng J Y, et al. XRFS determination of chlorine in geological samples [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2017, 53(7): 775 – 779.

[36] 杜海燕,赖万昌,石希瑜,等. 便携式 X 荧光仪检出限影响因素的研究[J]. 核技术,2018,41(1):17 – 23.
Du H Y, Lai W C, Shi X Y, et al. Influence factor of the detection limit of portable X – ray fluorescence instrument [J]. Nuclear Techniques, 2018, 41(1): 17 – 23.

[37] 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 – 59.
Chen Y L, Zheng H B. The application of XRF core scanning to quatermaty sediments [J]. Marine Geology Frontiers, 2014, 30(4): 51 – 59.

Practicality of Hand – held XRF Analyzer in Rapid Exploration of Porphyry Copper Deposit

SUN Wei – tao[1,2], *ZHENG You – ye*[2*], *NIU Xue – yao*[1], *QIN Yue – qiang*[1], *WANG Wei*[1], *QIAO Yan – yi*[1], *DI Bao – gang*[1], *HOU Hong – xing*[1], *ZHANG Shu – ji*[1], *CONG Peng – fei*[1]
(1. No. 2 Gold Geological General Party of Chinese Armed Police Force (Langfang Natural Resources Comprehensive Survey Center, China Geological Survey), Langfang 065000, China;
2. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)



HIGHLIGHTS

(1) On-site hand-held XRF analytical results have a large deviation compared to laboratory results due to many factors such as non-uniformity effect of sample.

(2) The influence of block rock samples on the results under various conditions was quantitatively studied and optimized.

(3) After optimizing the analytical conditions, the porphyry copper ore body can be determined directly by the *in-situ* analytical results of the core.

ABSTRACT

BACKGROUND: There is a certain deviation between the on-site analysis results of hand-held XRF and the laboratory analysis results due to the unique technical difficulties in field X-ray fluorescence measurement such as roughness effect, uneven effect and humidity effect of samples.

OBJECTIVES: To seek economic, rapid and practical test conditions of hand-held XRF for rapid exploration of porphyry copper ore in practical work.

METHODS: Influence of test conditions, such as analytical time, sample content, test distance, sample dry humidity and sample particle size on the analytical results of Niton XL3t GOLDD + hand-held XRF was quantitatively studied.

RESULTS: The results showed that, under the best test time of 90s, the determination limits of Cu, Mo, Pb, and Zn were 57μg/g, 14μg/g, 24μg/g, and 38μg/g, respectively, and the calculation formula for the determination limit was given. The field analysis test distance should be less than 5mm and the sample surface should be kept dry. The test method for bulk sample was the simplest but the test results varied the most. When sample was crushed to a particle size of 80 mesh or above, the stability and accuracy of the results were best. Considering that it took a long time to crush sample into 80 mesh, the mixed state of the sample after crushing was better strategy for field testing.

CONCLUSIONS: The practical application of core scanning in Qulong porphyry copper deposit in Tibet shows that the handheld XRF analyzer is suitable for *in-situ* analysis and can meet the requirements of rapid exploration and evaluation such as delineation of copper ore bodies in field, which can greatly improve work efficiency and reduce exploration cost.

KEY WORDS: hand-held XRF analyzer; *in situ* analysis; sample size; test time; determination limit of elements; porphyry copper prospecting