# DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2020071701

# 利用微区 XRF 技术的大洋固体矿产成分快速无损检测

# 林梵宇1, 尹希杰1, 黄威2, 黄杰超1, 梁毓娜1

1. 自然资源部第三海洋研究所, 厦门 361005

2. 中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 青岛 266071

摘要:深海固体矿产主要由铁锰结核、富钴结壳和多金属热液硫化物组成,元素在矿产中原位的分布和含量,对了解矿物成因、 品位以及评估其经济价值有重要指示作用。本研究利用微区 XRF 分析技术对铁锰结核、富钴结壳、热液硫化物 3 种大洋类型 矿产样品,进行高分辨、原位和无损的多元素空间分布检测,结果显示了不同元素在 3 种类型矿物中的空间分布特征。通过对 测试数据进一步处理和优化成图流程,可以获得特定元素在矿物中半定量分布图,并对不同元素在矿物空间分布的差异性和 相关性进行对比分析,从而建立一种肉眼可见的测试大洋矿产资源样品中元素原位分布的新方法。

关键词:结核;结壳;热液硫化物;微区 XRF;元素分布;原位;无损

中图分类号: P744 文献标识码: A

#### Application of micro-XRF technology to rapid and nondestructive detection of inorganic elements

#### in ocean minerals

LIN Fanyu<sup>1</sup>, YIN Xijie<sup>1</sup>, HUANG Wei<sup>2</sup>, HUANG Jiechao<sup>1</sup>, LIANG Yuna<sup>1</sup>

1. Third Institute of Oceanography, MNR, Xiamen 361005, China

2. Qingdao Institute of Marine Geology, China Geological Survey, Qingdao 266071, China

**Abstract:** A great amount of solid minerals, such as ferromanganese nodules, cobalt-bearing crusts and polymetallic hydrothermal sulfides, occur in the deep ocean. The in-situ distribution of the contents of various elements in the minerals are important indicators to their genesis, identification, grade and evaluation of economic value. In this study, three types of mineral samples, including ferromanganese nodules, cobalt-bearing crusts and polymetallic hydrothermal sulfides, were analyzed with micro-XRF technology, and high-resolution, in-situ and non-destructive multi-element mapping analysis was adopted to reveal the difference in spatial distribution of different elements in different types of mineral samples. Through the analysis of test data and the optimization of mapping process, we can compare the correlation and difference in specific element distribution and semi-quantitative content, so as to establish a new method for disclosing the visible deep-sea mineral element distribution psatterns.

Key words: nodules; crusts; hydrothermal sulfides; micro-XRF; element distribution; in situ; nondestructive

大洋中广泛分布铁锰结核、富钴结壳和热液硫 化物等重要战略矿产资源,它们对当今人类社会的 生存和发展至关重要。铁锰结核是一种矿物集合 体,通常具有经济价值的结核主要分布在水深约 3 500~6 500 m、沉积速率极慢的深海平原内,主 要由水羟锰矿、钙锰矿和水钠锰矿等锰的氧化物, 以及一系列非晶质的铁的羟基氧化物和少量混入 的碎屑矿物所组成,主要有价金属是 Ni、Cu、Co、 Mn、Mo、Li 以及稀土元素等<sup>[1-4]</sup>。富钴结壳与水生 成因型铁锰结核的矿物和化学成分极为相似,分布 在深海底且由于底流的冲刷而未被沉积物所覆盖 的几乎所有岩石表面都能形成富钴结壳。组成富 钴结壳的矿物类型比较单一,主要为水羟锰矿和一 系列非晶质的铁的羟基氧化物,此外还含有少量 诸如石英和长石等碎屑矿物,富钴结壳的 Co、Ti、 Mn、Ni、Pt、Zr、Nb、Te、Bi、Mo、W、Th、REE 和铂 族元素等金属丰度较高,具有重要经济价值,受到 科学界和工业界的广泛关注<sup>[5]</sup>。结核、结壳样品的

作者简介:林梵宇(1984—), 男, 工程师, 博士, 从事元素检测方向研究, E-mail: linfanyu@tio.org.cn

通讯作者:尹希杰(1977—), 男, 博士, 副研究员, 从事稳定同位素方向研究, E-mail: yinxijie@tio.org.cn

资助项目:中国地质调查局地质调查项目(DD20191010, DD20190578);青岛海洋科学与技术国家实验室海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室开放基金(MMRZZ01809)

收稿日期: 2020-07-17; 改回日期: 2020-09-29. 蔡秋蓉编辑

元素组成可对不同成矿阶段的作用进行定性评估, 其生长速率是其生长过程中环境因素变化的重要 指示性标志,与树木年轮类似的环状结构是海底 环境变迁作用的直接结果,因此,某些元素的比例 (例如锰铁比),通常可作为评估环境变化趋势的风 向标。锰铁比的大幅度下降可能暗示着此时期发 生过磷酸盐化侵入等古海洋学事件的发生。6。锰、 钴、铜等元素的分布特征,则可用于指示结壳生长 过程中的地质作用变化,包括水生沉积作用、碎屑 沉积作用、磷酸盐化作用、生物作用等<sup>[7]</sup>。针对取 自西太平洋麦哲伦海山的富钴结壳中多种元素的 微区分布特征研究,通过铝铁锰钴镍铜等几种元 素的相互关系和比值特点,能反映亚洲季风气候演 变、海水氧化性演变和冰室期—变暖期的古气候 演变等环境因素变化带来的联系<sup>®</sup>。热液硫化物是 现代海底热液作用形成的一种含有 Cu、Zn、Au、 Ag等多种金属的重要固体矿产资源,主要矿物包 括黄铁矿、白铁矿等铁硫化物,以及极具经济价值 的黄铜矿、闪锌矿、方铅矿等,此外还包括诸如氯 铜矿、蛋白石、重晶石、磁黄铁矿等次要矿物。热 液硫化物通常出现在地质断裂活动带或大洋中脊, 由海底热液溶解周围岩石中的金属并从地下喷出 后沉积形成<sup>[10]</sup>。由于热液硫化物所在的活动区通 常存在极端生物群落,其环境特点的研究对于生 物医药等行业具有良好的应用价值。因此,热液 硫化物不仅仅是矿藏资源,其元素分布特点对于探 究环境变迁乃至发掘深海生物资源及医药资源的 成因都有重要意义。综上所述,以上这些类型矿产 中元素的微区分布特征对于理解其形成原因、富集 机制、迁移演化以及评估其经济价值具有关键意 义,并可助力矿产开采选冶方法技术研究和效率的 提升。

微区分析是对固体样品的一个微小区域直接 进行成分分析的技术,主要方法包括微区 XRF、激 光剥蚀 ICPMS、电子探针、扫描电镜、俄歇电子谱 仪等。其中微区 XRF 技术的原理是利用 X 射线轰 击样品表面,造成原子的内层电子脱离原有轨道, 外层轨道的电子填充至内层轨道,并释放出与其轨 道间能级差对应的特征谱线,可通过能谱检测器检 测特定能谱信号强度值,实现样品表层元素种类的 识别及半定量分析。与其他微区技术相比,该技术 的优势在于原位无损的样品分析检测,无需对样品 进行复杂的前处理,以及能够轻松检测直径在 0.5 cm 到 10 cm 甚至更大面积的样品。此外,该方 法可一次性分析样品中大部分元素,便于同时对多 种元素分布特征进行了解。此前, Boning 等<sup>[11]</sup> 将微 区 XRF 技术应用于陆缘沉积物钻取岩心制成的地 质薄片样品中钙、铁、钾、锶、钛和硫等主量元素的 分布和半定量分析。由于这几种元素通常作为古 气候和古环境中的重要示踪元素,因此,其分布特 征可指示其沉积物质来源,并推测其成岩演化作 用。而另一些研究人员将该技术用于检测咸海沉 积物岩心样品中钙和钛的信号响应值,以揭示岩心 的组成和变化趋势。结合年代环境变化特点,研究 人员进一步将钙作为该地区水含量变化指标性元 素,将钛作为该地区风力和风频率变化指标性元 素<sup>[12]</sup>。在矿物鉴定领域, 微区 XRF 技术可用于指示 铅锌矿和闪锌矿中硫、铁、锌、镉等异常元素的分 布特点,从而用于区分方铅矿和闪锌矿等类质同相 矿物,提高了铅锌类矿物鉴定的准确性[13]。研究人 员也将该技术应用于多件矿物样品的蚀变过程中 元素含量及变化分析,将铜锌等作为找矿的直接指 示元素,认为铬、锰、钴等元素与蚀变剖面的矿化 程度呈现负相关关系,并借此技术区分了黝铜矿和 黄铁矿[14]。

本文将微区 XRF 这一新技术应用于大洋铁锰 结核、富钴结壳、热液硫化物样品,以检测多种元 素的分布特征,并对不同元素在空间分布上的相似 性及差异性进行比较。同时对获得的数据进行后 续处理及可视化图像优化等,对该技术在大洋矿产 资源调查和研究方面的应用进行探索。

1 材料与方法

#### 1.1 主要仪器

实验涉及的主要仪器设备包括:微区 X 射线荧 光分析仪(ixrfsystems 公司,型号 ATLAS),采用 10 μm 光斑的聚束毛细管 X 射线透镜为激发源, X 射线光 管最大功率 50 kV,最大电流 1 000 μA。检测器采用 面积为 150 mm<sup>2</sup> 的铍窗能谱检测器。本设备对样品 的检测深度根据样品基质不同存在显著差异,针对 本文中的结核结壳及热液硫化物类样品而言, X 射 线的穿透深度通常为几十微米到一两百微米。

### 1.2 样品来源

铁锰结核样品及结壳样品采集自菲律宾海,热 液硫化物样品采集自西南印度洋。将待检测的样 品选取合适截面进行切割、打磨和抛光处理。一般 情况下,结核和结壳样品由于存在孔洞或疏松度较 高,需要进行注胶处理,而热液硫化物样品则无需该步骤。

# 1.3 实验方法

1.3.1 微区 XRF 面扫及分析步骤

将抛光的样品固定于样品台上, 调整样品与探 头的距离进行对焦,以X射线光管最大功率50kv 进行能谱面扫,检测器频率(Tc)为1.0 µs。每个测 试点间距根据样品大小和扫描精度要求确定,对于 截面较大的地质样品,间距为15~20 µm,截面较小 的样品间距约 10 μm。每点驻留时间设定为 50 ms, 对扫描后获得能谱峰图进行分析以确定样品元素 组成。针对样品单点扫描的平行性研究,选择了结 核、结壳、热液硫化物样品的随机单点,分别进行 5次单点扫描分析,每次点扫的单点驻留时间 200 s, 检测器频率(Tc)=1.0 μs。扫描完成后,对能谱信号 进行元素组成的谱图解析。针对样品单点扫描的 准确性研究,选择了黄铁矿标样 K18、闪锌矿标样 K52(购自北京齐傲泰矿产与环境科技有限公司), 分别用微区 XRF 进行 3 次单点扫描分析,并将结果 与标样的理论含量值比对。针对样品面扫的最小 单点驻留时间研究,选取热液硫化物样品的小块相 同区域,分别进行10、20、30、50和100ms的梯度 点驻留时间面扫,并将面扫后的数据分析处理进行 对比。

由于能级相当接近的谱峰无法被能谱检测器 完全分离,因此,微区 XRF 的不同元素间可能存在 一定的谱线干扰,相近的能级位置还可能存在元素 的叠加效应造成的合峰或其他干扰峰。此外,由于 微区 XRF 分析的样品类型是原始未处理的样品,基 质的复杂性可能带来一定的基底效应。因此,在软 件系统对元素进行自动识别的基础上,需要根据样 品的实际情况进行排查,确保分析得到的谱峰真实 可信。

1.3.2 数据导出与后处理

微区 XRF 面扫保存能谱数据文件为 sma 格式, 仪器自带数据处理软件可以根据元素能谱信号强 弱信息自动生成相应元素分布图,以不同颜色代表 不同元素,以颜色深浅代表样品元素含量高低。此 外,软件也可针对多种元素进行的叠加处理,以更 好的观察其分布特点和相关性。如需对数据进行 进一步处理优化,则将能谱数据另存为 txt 文件,导 入 originlab 或相关的制图软件,根据导入的数值信 息,选用不同的颜色深浅坐标系,制作样品中不同 元素分布及比例关系的 heatmap、colormap 等多种 热力图。

# 2 结果与分析

### 2.1 大洋铁锰结核样品

观察抛光后的结核样品,可见核部致密度及反 射率较高,外层核纹部位则相对疏松,整个结核由 反射率高低存在差异的矿物交替组成。利用微区 XRF技术对结核样品进行面扫分析多种元素的含 量分布特点,结果如图1所示。每种颜色代表一种 特定元素,颜色含量越深则代表该元素信号强度越 高。在结核核部,主要元素组成为钾、钙、硅、铝 等,分布特征呈现很强的正相关性。在纹层区,则 包含铁、锰、铜、镍等多种元素,其中铁元素和锰元 素的含量和分布呈明显的相关性。此外,在结核样 品中纹层带较厚的部分富含锰、铜和镍元素,而富 含铁的纹层较薄。

以结核样品的锰元素信号强度值为横坐标,铁 元素信号强度值为纵坐标,对两种元素的信号强度 情况进行相关性分析,结果如图2所示,可以发现 两种元素根据其相关性特点主要分为3个不同区 域。区域1中,锰元素含量很低,而铁元素含量则 较高,这部分主要集中在结核的核部,说明核部铁 元素含量大大高于锰元素。区域2中,铁锰两种元 素的含量都比较低并且呈现正相关分布,这类分布 特征主要集中在结核样品的周边边缘。区域3中 可见,结核样品中包括纹层区在内的大部分区域, 铁锰元素的含量呈现负相关性分布特点。因此,经 微区 XRF 技术的数据后处理手段,可对于不同元素 相关性的分布特征进行探索。

# 2.2 大洋富钴结壳样品

通过微区 XRF 技术对结壳样品进行面扫分析, 并对结果半定量后得到元素含量分布图,结果如 图 3 所示,可见该技术可对结壳样品中主要成矿元 素的表面微区半定量分布特征进行展示。在靠近 底部的基岩层中,富含铝、铜、钾、镍、硅、钛、锌等 元素。外壳部分,铁、锰、钛含量较高。结壳内部 的元素分布则根据矿脉差异存在区别性。这些分 布特征对研究成矿作用有指示作用。

铁锰比例关系对矿物形成具有指示作用。将 面扫结果导出数据至 originlab 软件后,以铁锰比例 数据做图,结果如图 4 所示。可见铁锰比例最高的 部分在结壳生长的泥质基质层中,其次在结壳的外



分辨率: 1256\*2000 束斑大小: 0.02mm 点驻留时间: 30ms

图 1 结核样品多元素分布图

a. 设备光学照相机下样品形貌图, b. 钾、钙、硅、铝元素分布情况及4种元素图像叠加,

c.铁、锰、铜、镍元素分布情况及4种元素图像叠加。

Fig.1 Multi element distribution in nodule sample

a. image of sample under optical camera, b. Distribution of K, Ca, Si, Al and the image overlap of the four elements,

c. Distribution of Fe, Mn, Cu, Ni and the image overlap of the four elements.



图 2 结核样品铁锰元素相关性及分布情况

a. 区域 1, 锰元素强度极低, 处于结核核心位置, b. 区域 2, 铁锰元素含量呈正相关, 处于样品周边,

c.区域3,铁锰元素含量呈反相关,处于样品纹层区。

Fig.2 Correlation and distribution of iron and manganese in a nodule sample

a. region 1, low Mn intensity, in the core, b. region 2, the intensity of Fe and Mn is positively correlated around the sample,

c. region 3, the intensity of Fe and Mn is negatively correlated in the lamina area of the sample.

壳部分,而在结壳内部呈现纹层化分布。外部凸起处的部分,铁锰比例也呈现同样的分布形貌。因此,微区 XRF 技术可以很好的对整个结壳样品中的铁锰比例进行分析,软件对数据进行处理后可以得到直观的铁锰比例图像。

除铁锰元素外, 钴元素也是结壳样品中重点关注的元素。然而, 由于钴元素的 Kα 层能谱峰与铁元素的 Kβ 层能谱峰位置基本重合, 钴元素的 Kβ 层能谱峰与镍元素的 Kα 层能谱峰位置也存在一定重合, 因此, 检测中可能存在干扰, 且尝试了对样品添

加滤镜进行面扫,或增加面扫频率 Tc 值以获得更 高分辨率的能谱特征谱图等手段,依然无法解决干 扰问题。最终,通过单点计算功能,分别选取了钻 元素的 Kα层能谱峰和 Kβ 层能谱峰分析,扣除铁或 镍元素的干扰背景,形成 Kα层能谱峰和 Kβ 层能谱 峰的两幅钴元素分布图进行比对。由于该方法生 成的两个分布图为不同能谱峰各自扣除不同的干 扰并独立成图,若具有可比性,则可认为其结果是 更加可信的。结果如图 5 所示,两图的重合情况良 好,依据软件的数据处理技术扣除背景干扰,得到



图 3 结壳样品中多元素含量分布图

a. 设备光学照相机下样品形貌图, b. 铝元素分布情况, c. 铬元素分布情况, d. 铜元素分布情况, e. 铁元素分布情况, f. 钾元素分布情况, g. 锰元素分布情况, h. 镍元素分布情况, i. 硅元素分布情况, j. 钛元素分布情况, k. 锌元素分布情况。

Fig.3 Multi element distribution in crust sample

a. image of sample under optical camera, b. distribution of Al, c. distribution of Cr, d. distribution of Cu, e. distribution of Fe, f. distribution of K, g. distribution of Mn, h. distribution of Ni, i. distribution of Si, j. distribution of Ti, k. distribution of Zn.



图 4 结壳样品中铁锰元素含量比值 a. 设备光学照相机下样品形貌图, b. 铁锰元素含量比值色块图。 Fig.4 The ratio of Fe (wt%) to Mn (wt%) in a crust sample

a. image of sample under optical camera, b. Colormap of the ratio of Fe (wt%) to Mn (wt%).



图 5 结壳样品钴元素分布图

a. 设备光学照相机下样品形貌图, b. 钴元素分布色块图(Kα特征能谱线), c. 钴元素分布色块图(Kβ特征能谱线)。

Fig.5 Co distribution in a crust sample

a. image of sample under optical camera, b. heatmap of  $Co(K\alpha)$ , c. heatmap of  $Co(K\beta)$ .

了钻元素在该结壳样品上的分布情况。

### 2.3 洋中脊热液硫化物样品

对于热液硫化物样品,硫、铜、锌等元素是研究 者重点关注的几种常见元素。由图6可知,微区 XRF 技术可以清晰地获得深海热液硫化物样品中硫、 铜、锌等元素的分布特征。在该样品中,硫元素占 据样品表面积的大部分,而铜元素呈带状分布,间 隔着小面积的锌元素块状分布。各元素的叠加图 上可清楚地观察到,在铜、锌元素含量较高的部分, 硫元素含量相应降低,几种元素呈现交替分布的特 点。如图6方框中的线扫描分析结果所示,两端铜 元素响应值的显著升高,这与面扫结果中铜元素的 两条带状分布是对应的,而中央区域锌元素强度的 大幅度提升,与面扫中锌元素于铜元素包围中的块 状分布特征也是对应的。因此,该技术可对热液硫 化物中的不同金属矿产特征进行分析鉴定。

# 2.4 单点扫描及数据平行性分析

为验证设备的稳定性,针对结核、结壳及热液 硫化物分别选取了随机单点,各进行5次单点扫描 分析,其半定量均值、标准偏差(STDEV),相对标准 偏差(RSD)如表1和表2所示。对于结核样品,除 镁元素外,RSD值为0.1%~5.0%,平行性良好。而 镁元素由于原子序数低,含量不到0.1%,平行性较 差,RSD值为35.3%。对于结壳样品,结果与结核样 品类似,除镁元素外,RSD值为0.1%~12.7%,大部 分元素RSD值在5.0%以内。镁元素两点RSD值 分别为20.0%和74.1%,其半定量含量均低于0.05%。 对于热液硫化物样品,选取了3个点分别进行点扫 描,除其中1个样品的钙元素RSD值为49.8%以 外,其余元素的RSD值为0.3%~22.5%,大多数元 素RSD值小于10%。由此可见,大部分元素5次点 扫平行性的相对标准偏差相对较小,对于少量含量 特别低的元素,如结核结壳样品中的镁元素以及热 液硫化物中的钙等元素,由于信号值很低或基质干 扰较大,所以相对标准偏差相对较大。由于能谱设 备属于半定量检测设备,在不存在标样及样品基质 背景复杂的情况下,认为多次点扫描证实了样品检 测的各元素平行性大体良好,可以真实反映元素在 样品中的分布特征。

#### 2.5 单点扫描及数据准确性分析

为验证设备的半定量准确度,针对黄铁矿、闪 锌矿分别选取了随机单点,各进行3次单点扫描分 析,其半定量均值、相对标准偏差(RSD)以及与标 样理论值的对比如表3和表4所示。黄铁矿中,铁 元素含量检测均值为43.29%,标样理论值为46.64%, 检测误差为7.18%;硫元素含量检测值为53.21%,标 样理论值为53.19%,误差为0.04%。闪锌矿中,锌元 素含量检测值为62.97%,标样理论值为66.96%,误 差为5.96%;硫元素含量检测值为33.60%,标样理论 值为32.71%,误差为2.72%。由此可见,针对上述两 种矿物标样的检测结果与标样理论值比对误差较 小,元素含量的平行性和准确度良好,因此,面扫结 果可以较真实地反映元素在样品中的分布特征。

#### 2.6 面扫单点驻留时间

面扫时单点的驻留时间是重要的仪器参数。 长驻留时间有助于低强度的能谱峰与基质背景分 离,而低原子序数的元素及低含量的元素一般信号 强度较低,因此长驻留时间有利于上述元素被检测 到。而驻留时间越短意味着扫描总时长越短,实验 效率得以提高。为研究适合地质矿产类样品的合 适单点驻留时间,对同一热液硫化物样品区域尝试 了5个不同的时间梯度,即10、20、30、50和100 ms, 进行面扫分析,结果如表5所示。

半定量数据比对结果显示,4组数据在该样品



分辨率: 2500\*1354 束斑大小: 0.02mm 点驻留时间: 30ms

图 6 热液硫化物样品多元素分布图

a.硫、锌、铜元素分布情况叠加图, b.硫元素分布情况, c.锌元素分布情况, d.铜元素分布情况, e.设备光学照相机下样品形貌图, f.样品红线位置硫、锌、铜元素强度的线扫描结果。



a.Overlap of S<sub>x</sub> Zn and Cu, b. distribution of S, c. distribution of Zn, d. distribution of Cu, e. image of sample under optical camera, f. linescan for S<sub>x</sub> Zn and Cu from the sample red line position.

上的元素含量并无显著差异。然而在实际的能谱峰 图分析中,10 ms 的驻留时间下,部分低含量或低原 子序数元素能谱峰未能与背景有效分离,可能导致 选取元素种类时遗漏。20 ms 的驻留时间下,能与 背景基本分离,考虑到不同样品的差异性,建议选 择 30 ms 作为兼顾效率和检测准确度的最优方案。

3 讨论

本实验结果表明,微区 XRF 技术可以清晰地得 到了各样品的主要元素的分布特征,为矿物资源形 成过程中的环境变化机制及矿脉分析提供非常有 参考价值的信息。在结核样品中,通过该技术获得 了元素在不同纹层的清晰的分布情况,并对数据后 处理得到了铁锰元素在该样品上的分布相关性。 在结壳样品中, 钴元素的判定和分析一直是微区分 析的难点。由于钴元素的能谱峰常常为含量相当 高的铁元素的次级峰所掩盖, 在分析时通常存在困 难, 因此, 需要通过对钴元素的次级峰进行分析确 认该元素的存在。我们成功分析了结壳样品中钴 元素的分布特征, 同时通过数据处理对铁锰含量比 进行了半定量分析。在热液硫化物样品中, 通过线 性分析等数据后处理手段, 可以得到锌、铜等元素 不同矿物层的清晰间隔。这些分布特征数据对于 后续研究人员进一步发掘矿产特征及环境变化因 素提供了良好的基础。总之, 该分析技术及相应的 数据后处理技术, 对于分析深海结核结壳及热液硫 化物样品的元素分布特征情况及相关性、差异性具

							1		
	结核样品				结壳样品点1	ł	结壳样品点2		
元素	5次点扫 均值/%	5次点扫标准 偏差/%	相对标准 偏差/%	5次点扫 均值/%	5次点扫标准 偏差/%	相对标准 偏差/%	5次点扫 均值/%	5次点扫标准 偏差/%	相对标准 偏差/%
Mg	0.098	0.035	35.3	0.113	0.023	20.0	0.063	0.046	74.1
Al	0.597	0.020	3.3	0.320	0.018	5.5	1.820	0.107	5.9
Si	1.873	0.013	0.7	1.961	0.050	2.6	7.834	0.303	3.9
Р	0.252	0.004	1.8	0.382	0.009	2.3	0.286	0.036	12.7
S	0.222	0.006	2.7	0.259	0.002	0.8	0.170	0.017	10.0
Cl	2.296	0.019	0.8	1.348	0.028	2.1	1.569	0.012	0.8
K	0.788	0.004	0.5	0.682	0.005	0.8	1.354	0.039	2.9
Ca	4.011	0.012	0.3	5.147	0.017	0.3	5.857	0.026	0.4
Ti	2.391	0.006	0.3	2.668	0.008	0.3	1.777	0.009	0.5
V	0.258	0.006	2.5	0.329	0.009	2.8	0.281	0.022	7.7
Cr	0.286	0.008	2.9	0.245	0.009	3.7	0.499	0.010	2.1
Mn	50.880	0.037	0.1	44.081	0.049	0.1	34.971	0.461	1.3
Fe	32.746	0.069	0.2	39.651	0.079	0.2	41.289	0.154	0.4
Co	1.269	0.007	0.5	1.066	0.012	1.1	0.506	0.031	6.2
Ni	0.761	0.004	0.5	0.534	0.003	0.6	0.594	0.008	1.4
Cu	0.303	0.004	1.5	0.170	0.004	2.2	0.252	0.005	1.8
Zn	0.157	0.008	5.0	0.150	0.010	6.4	0.142	0.007	5.2
Sr	0.081	0.002	2.4	0.104	0.002	2.3	0.107	0.003	2.8
Pb	0.730	0.014	2.0	0.788	0.014	1.7	0.629	0.012	1.9

# 表 1 微区 XRF 在结核、结壳样品中的平行性验证

Table 1 Verification of parallelism of micro-XRF in nodule and crust samples

# 表 2 微区 XRF 在热液硫化物样品中的平行性验证

Table 2 Verification of parallelism of micro-XRF in hydrothermal sulfide

	热液硫化物点1			热液硫化物点2			热液硫化物点3		
元素	5次点扫 均值/%	5次点扫标准 偏差/%	相对标准 偏差/%	5次点扫 均值/%	5次点扫标准 偏差/%	相对标准 偏差/%	5次点扫 均值/%	5次点扫标准 偏差/%	相对标准 偏差/%
Al	0.484	0.065	13.5	0.178	0.022	12.3	0.180	0.022	12.4
Si	1.076	0.242	22.5	0.102	0.013	12.7	1.045	0.021	2.0
S	26.594	0.917	3.4	42.930	0.424	1.0	34.685	0.084	0.2
Cl	1.954	0.279	14.3	0.671	0.419	62.4	3.446	0.021	0.6
K	0.161	0.008	4.8	0.066	0.005	7.0	0.324	0.015	4.8
Ca	0.067	0.034	49.8	0.008	0.001	7.2	0.034	0.003	7.6
V	0.098	0.013	13.3	0.204	0.038	18.8	2.422	0.031	1.3
Cr	1.102	0.200	18.2	54.463	0.681	1.2	19.171	0.059	0.3
Fe	39.325	0.472	1.2	0.017	0.001	8.1	0.023	0.002	7.1
Cu	27.629	0.633	2.3	0.223	0.005	2.4	6.521	0.133	2.0
Zn	1.511	0.235	15.5	1.138	0.106	9.3	32.146	0.240	0.7

		Table 3	Accuracy verification of micro-XRF in pyrite standard sample						
黄铁矿标样K18	点1/%	点2/%	点3/%	3次点扫相对标准偏差/%	3次点扫均值/%	标样理论值/%	检测误差/%		
Fe	43.01	43.51	43.36	0.59	43.29	46.64	7.18		
S	53.38	53.32	52.93	0.46	53.21	53.19	0.04		

表 3 微区 XRF 在 黄铁矿标样中的准确度验证

表 4 微区 XRF 在闪锌矿标样中的准确度验证 Table 4 Accuracy verification of micro-XRF in sphalerite standard sample

闪锌矿标样 K52	点1/%	点2/%	点3/%	3次点扫相对标准偏差/%	3次点扫均值/%	标样理论值/%	检测误差/%
Zn	62.96	62.33	63.62	1.02	62.97	66.96	5.96
S	33.68	33.72	33.41	0.50	33.60	32.71	2.72

#### 表 5 不同单点驻留时间下的微区 XRF 面扫结果比对

 
 Table 5
 Comparison of micro-XRF area scanning results under different point dwell time

元素	100ms/%	50 ms/%	30 ms/%	20 ms/%	10 ms/%
Al	0.11	0.13	0.10	0.12	0.12
Si	0.52	0.53	0.52	0.52	0.51
S	43.35	43.24	43.34	43.23	43.33
Cl	4.00	3.91	3.90	3.94	3.95
K	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03
Ca	0.10	0.11	0.11	0.11	0.11
Cr	1.67	1.67	1.70	1.67	1.67
Fe	45.90	46.06	46.02	46.07	45.99
Cu	1.39	1.40	1.38	1.40	1.38
Zn	2.86	2.87	2.84	2.86	2.86
As	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Cd	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02

有优势,其分析结果对环境或气候变化具有启示作 用,对矿产资源勘探开发具有重要的现实意义。

微区 XRF 技术通过 X 射线轰击固体样品表面 并收集特定元素的能谱信息,从而得到样品表面的 元素组成及分布特点。与常见的激光剥蚀-ICPMS 联用<sup>[15-16]</sup>等技术相比,该技术的优点在于原位无损 分析,可以一次性得到一系列元素分布结果,可以 处理面积较大(厘米数量级)的样品。该技术在测 试大洋固体矿产样品中的元素分布情况时,对于 铁、锰等大多数原子序数适中的元素效果良好,部 分原子序数较低(小于 Mg)的元素 X 射线会直接穿 透无法形成激发光能,而稀土元素等原子序数特别 高的元素由于所需激发能量很高导致往往不能被 X射线充分激发。对于以上不足,可以采取替代性实 验方案加以补充解决,例如在微区 XRF 获得元素组 成的能谱信息后,在具备标准品的情况下通过激光 剥蚀-ICPMS 联用技术<sup>[17]</sup> 对感兴趣的更加微小的区 域进行定量检测,或通过同步辐射技术[18-20]分析原 子序数较小或较大的元素分布特点。影响微区 XRF 技术测试大洋固体矿产样品定量精度的因素较多, 例如,样品基质的复杂程度会影响关注元素信号的 背景强度以及归一化过程,空气介质的干扰以及面 扫时单点驻留时间的长短会降低检测信号的强度 数值[21]。本研究采用了抽真空的检测方式避免信 号在空气介质中的损失,适当延长单点驻留时间可 在兼顾效率的同时获得清晰可分辨的元素谱峰并 成图。总之, 微区 XRF 技术基于其分析的原位无损 特征和快捷便利性,在针对面积较大的深海地质样 品的元素组成分析上具有明显的优势,结合图形后 处理技术可以得到肉眼可见的元素分布情况。

# 4 结论

本研究将微区 XRF 技术成功应用于多种大洋 固体矿产样品,实现了其无机元素成分的快速无损 检测。通过图像叠加、不同元素相关性点群分析及 比例热力图分析等数据后处理手段,对检测得到的 信息进行可视化展示。通过对标准样品的单点扫 描,验证了检测的准确度及平行性。通过对不同驻 留时间的参数梯度实验,验证了合适的检测条件。 综上,本研究将微区 XRF 技术应用于结核、结壳、 热液硫化物样品,并从实验参数优化、数据平行性 及准确度验证、数据后处理分析及可视化展示等多 个方面进行了探讨,对大洋固体矿产样品的无机元 素分布检测提供了技术支撑。

#### 参考文献 (References)

- 高亚峰. 海洋矿产资源及其分布[J]. 海洋信息, 2009(1): 13-14.
   [GAO Yafeng. Marine mineral resources and their distribution [J]. Marine Information, 2009(1): 13-14.]
- [2] 崔木花,董普,左海凤. 我国海洋矿产资源的现状浅析[J]. 海洋开发 与管理, 2005, 22(5): 16-21. [CUI Muhua, DONG Pu, ZUO Haifeng. Brief analysis on the current situation of the marine mineral resources of China [J]. Ocean Development and Management, 2005, 22(5): 16-21.]
- [3] Hein J R, Mizell K, Koschinsky A, et al. Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high- and green-technology applications: Comparison with land-based resources [J]. Ore Geology Reviews, 2013, 51: 1-14.
- [4] Kuhn T, Wegorzewski A, Rühlemann C, et al. Composition, formation, and occurrence of polymetallic nodules [M]//Sharma R. Deep-Sea Mining: Resource Potential, Technical and Environmental Considerations. Cham: Springer International Publishing, 2017: 23-63.
- [5] Hein J R, Koschinsky A. Deep-ocean ferromanganese crusts and nodules [M]//Turekian K K. Treatise on Geochemistry. 2nd ed. Oxford: Elsevier, 2014: 273-291.
- [6] 朱节清, 王毅民. 锰结核微区元素分布及生长速率变化研究[J].
   B辑, 1993, 23 (4): 417-422. [ZHU Jieqing, WANG Yimin. Study on element distribution and growth rate of manganese nodules [J].
   Chinese Science: Chemistry, Life science and Geoscience, 1993, 23 (4): 417-422.]
- [7] 赵宏樵,郑存江,初凤友,等. 富钴结壳中成矿元素的微区分布特征 及其地质意义[J]. 海洋学研究, 2009, 27(2): 84-89. [ZHAO Hongqiao, ZHENG Cunjiang, CHU Fengyou, et al. Mirco-area distribution characteristics of the elements in co-rich crust and its geological significance [J]. Journal of Marine Sciences, 2009, 27(2): 84-89.]
- [8] 龙晓军,赵广涛,杨胜雄,等.西太平洋麦哲伦海山富钴结壳成分特 征及古环境记录[J].海洋地质与第四纪地质,2015,35(5):47-55. [LONG Xiaojun, ZHAO Guangtao, YANG Shengxiong, et al. Chemical composition and paleoenvironmental record of the co-rich crust from Magellan seamount in Western Pacific [J]. Marine Geology and Quaternary Geology, 2015, 35(5):47-55.]
- [9] German C R, Seyfried W E Jr. Hydrothermal processes [M]//Holland H D, Turekian K K. Treatise on Geochemistry. 2nd ed. Oxford: Elsevier, 2014: 191-233.
- [10] 李目. 我国科学家首次在大洋中脊发现新的海底热液活动区[J]. 北 京大学学报: 自然科学版, 2007, 43(3): 389. [LI Mu. The first discovery of a new hydrothermal active area in the mid ocean ridge by Chinese scientists [J]. Journal of Peking University: Natural Science, 2007, 43(3): 389.]
- Böning P, Bard E, Rose J. Toward direct, micron-scale XRF elemental maps and quantitative profiles of wet marine sediments [J].
   Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 2007, 8 (5): Q05004.
- [12] Sorrel P, Oberhänsli H, Boroffka N, et al. Control of wind strength and

frequency in the Aral Sea basin during the late Holocene [J]. Quaternary Research, 2007, 67 (3): 371-382.

- [13] 梁述廷,刘玉纯,刘瑱,等. X射线荧光光谱微区分析在铅锌矿石鉴定上的应用[J]. 岩矿测试, 2013, 32(6): 897-902. [LIANG Shuting, LIU Yuchun, LIU Zhen, et al. Application of *in-situ* micro-X-ray fluorescence spectrometry in the identification of lead-zinc ore [J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(6): 897-902.]
- [14] 杨海, 葛良全, 谷懿, 等. 原位微区X射线荧光分析在矿物学研究中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2013(11): 3137-3141. [YANG Hai, GE Liangquan, GU Yi, et al. Application of in situ micro energy dispersive X-ray fluorescence analysis in mineralogy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013(11): 3137-3141.]
- [15] 刘勇胜, 胡兆初, 李明, 等. LA-ICP-MS在地质样品元素分析中的应用[J]. 科学通报, 2013, 58 (32): 3863-3878. [LIU Yongsheng, HU Zhaochu, LI Ming, et al. Applications of LA-ICP-MS in the elemental analyses of geological samples [J]. Chinese Science Bulletin, 2013, 58 (32): 3863-3878.]
- [16] 宋佳泽,黄湘通,杨守业,等.南黄海牡蛎壳元素组成的原位微区分析及环境指示[J].海洋地质与第四纪地质,2020,40(2):70-79. [SONG Jiaze, HUANG Xiangtong, YANG Shouye, et al. In-situ microanalysis of elemental ratios in a single oyster shell from the South Yellow Sea, China and its environmental implications [J]. Marine Geology and Quaternary Geology, 2020, 40 (2):70-79.]
- [17] 吴石头, 王亚平, 许春雪. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱元素微区 分析标准物质研究进展[J]. 岩矿测试, 2015, 34(5): 503-511. [WU Shitou, WANG Yaping, XU Chunxue. Research progress on reference materials for in situ elemental analysis by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34(5): 503-511.]
- [18] 沈亚婷. 原位微区同步辐射X射线荧光和近边吸收谱研究拟南芥幼 苗及根际土壤中铅分布与形态特征[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(3): 818-822. [SHEN Yating. Distribution and speciation of Pb in Arabidopsis thaliana shoot and rhizosphere soil by in situ synchrotron radiation micro X-ray fluorescence and X-ray absorption near edge structure [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 34(3): 818-822.]
- [19] 袁静, 罗立强. 同步辐射微区X射线荧光和吸收谱技术在大气、土 壤和动植物分析中的应用[J]. 核技术, 2014, 37(8): 1-11. [YUAN Jing, LUO Liqiang. Synchrotron μ-XRF and XAFS in element distribution and speciation of air, soil and biological samples [J]. Nuclear Techniques, 2014, 37(8): 1-11.]
- [20] 凡小盼, 赵雄伟, 高强. 同步辐射微束X射线荧光技术在早期黄铜研 究中的应用[J]. 电子显微学报, 2014, 33(4): 349-356. [FAN Xiaopan, ZHAO Xiongwei, GAO Qiang. The application of synchrotron radiation µ-X-ray fluorescence technology to early brass research [J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2014, 33(4): 349-356.]
- [21] van der Ent A, Przybyłowicz W J, de Jonge M D, et al. X-ray elemental mapping techniques for elucidating the ecophysiology of hyperaccumulator plants [J]. New Phytologist, 2018, 218(2): 432-452.