便携式 X 荧光光谱仪在铅锌矿实物地质资料服务利用中的应用

汪艳芸　邓晃　井德刚

（中国地质调查局国土资源实物地质资料中心，河北三河，065201）

摘要：实物地质资料的无损检测对于地质学研究具有十分重要的意义。便携式 X 荧光分析方法具有分析速度快、无损检测、多元素测试和样品制备简单等特点，它能降低分析测试成本，保护实物地质资料的完整性，为实物地质资料服务利用提供更加准确的数据，因此在实物地质资料测试方面更具独特的优势。本文从介绍实物地质资料的属性及意义，未来地质分析发展的趋势及便携式 X 射线荧光仪的原理、检出限，分析准确度、精密度等方面入手，进而探讨该方法在铅锌矿实物地质资料中应用的可行性。

关键词：便携式 X 荧光　铅锌矿　实物地质资料

1、实物地质资料的属性及意义

实物地质资料是指以岩芯、岩屑、标本、化石、样品等实物为载体的地质矿产资料，是纷繁地质现象的缩影，是观察研究地球的重要基础，具有不可再生性、唯一性和原始性[1]。从资料属性的角度分析，实物地质资料有其自身的特点，不同于一般的其他实物，作为实物地质资料，需具备三个特殊条件：必须是作为地质工作研究对象而由地质专业技术人员在地质工作过程中系统采集的；实物地质资料有其自身的地质意义；具有详细的采集地质背景资料记录[2]。实物地质资料是研究和评价地质矿产的重要依据，是各类地质工作中积累的资料信息，是地质工作中形成的最宝贵的结晶，具有重要的保存与利用价值。充分开发这些资源，可以更深刻地认识地质矿产条件，甚至取得新的重要发现或重大突破，是部署与实施地质矿产勘查和科学研究工作的重要基础。

2、未来地质分析的发展趋势

地质找矿的重大突破首先依赖于成矿理论的突破，而成矿理论的突破依赖于矿物化学组成、同位素、矿物结构、物性等实验数据作为支撑，特别是准确可靠的矿物微区原位痕量元素和同位素的实验测试数据在基础地质理论和成矿理论研究中发挥着越来越重要的作用。实物地质资料相比普通的岩矿石具有特殊而重要的地位，对实物地质资料的利用其中重要的一方面是利用物质成分。在这种背景下，研究适合实物地质资料的分析测试技术已经成为实物地质资料服务利用中的重要内容。整理国家实物地质资料馆档案发现，原有实物地质资料测试元素有限，测试方法陈旧，而近年来，原位与微区元素分析技术成为资源领域中重要的检测手段及支撑技术，X 射线荧光（XRF）、电感耦合等离子体发射光谱（ICP-AES）、电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）以及不同类型的激光、探针和质谱等大型多元素分析和微观地

版权所有·国土资源实物地质资料中心

质体的分析技术已取代了传统的原子吸收、光度法和极谱法等单元素和宏观分析技术，成为现代地质分析的主角，学科交叉和相互渗透使得地质分析突破了传统的无机分析的格局，分析领域已从单纯资源分析向资源环境物料分析并重的方向发展。

3、便携式 X 荧光光谱仪

X 射线荧光光谱是一种被广泛认可的用于金属和金属矿的分析方法。便携式 X 荧光光谱仪测试原理：试样中被测元素的原子受到来自于 X 射线管的一次 X 射线激发而引起内层电子的跃迁，同时发射出具有一定能量的 X 射线二次荧光，利用高性能的 X 射线硅漂移 SDD 检测器探测试样中被测元素所发出的各种能量的特征 X 射线，根据检测器输出信号的能量大小和强度来对被测元素进行定性和定量分析[3-4]。便携式 X 荧光光谱仪能在极短的时间内完成快速分析和现场直接测定各种类型的矿石样品，包括钻芯、岩浆或者粉末，土壤、沉积物以及其他类似的样品，属不需样品前处理的非破坏性测试。

4、实验部分

无损测试可进行定性半定量分析，不破坏样品，利于实物地质资料的长期保存。实物地质资料在服务利用过程中尽可能使用原位无损检测技术，挑选简单、快速、信息量大的分析方法，可以用来全面了解各种岩石、土壤、矿石、矿物的成分大致含量，为选择合理的分析方法、查明化学分析的干扰成分、制定各种合理的分析方案等提供依据。

4.1 仪器设备

本实验采用结合了牛津仪器 45KV 的光管、高计数率和高分辨率的大面积 SDD 探测器的牛津 X-MET7500 分析仪。该仪器通常能够一次性检测出 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb 等多达 25 多种矿石及金属元素。如需检测某些其他种类的金属元素，可以根据实际应用情况对机器进行相应的调整。

便携式 X 荧光光谱仪 X-MET7500 对各元素的典型检测限如表 1 所示：（受样品基体、干扰元素、测量时间等因素影响而不同）。

表 1：检出限 ppm

Meas time	Mg	Al	P	S	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni
60s	5300	1000	120	100	15	15	106	58	34	22	9	6
Meas time	Cu	Zn	As	Se	Sr	Zr	Nb	Mo	Rh	Ag	Cd	Sn
60s	4	3	3	3	3	6	6	5	20	16	26	28
Meas time	Sb	Ta	W	Au	Pt	Hg	Tl	Pb	Bi	U		
60s	34	9	8	11	6	5	5	5	6	6		

4.2 实验样品的选取

选取国家实物地质资料馆馆藏湖南省桂阳县黄沙坪铅锌矿实物地质资料为主要研究对

版权所有·国土资源实物地质资料中心

象，该矿区位于南岭构造带中段北缘，处于郴州-蓝山北东向基地构造岩浆岩带与郴州-邵阳北西基底构造岩浆岩带的交汇部位，耒阳-临武南北向构造带中段，湘南著名的千里山——骑田岭矿集区的西部，处于南岭钨锡钼铋铅锌铜铁锰金银等元素高度浓集的地球化学快体中。矿体主要有矽卡岩型钨钼矿体、矽卡岩型铜锌矿体、砂岩中的矽卡岩型铜矿体、充填交代型铅锌矿体、充填交代型银铅锌矿体等。

4.3 实验测试

实验采用 mining-fp 矿物检测模式，测试时间 60s。

4.3.1 准确度测试

GBW07162 粉末直接测试与硼酸压片测试三次平均值结果如表 2 所示。

表 2：便携式 X 射线荧光光谱仪测定标准样品 GBW07162 结果

名称	K_2O10^{-2}	$CaO10^{-2}$	Mn 10^{-2}	Fe 10^{-2}	Cu 10^{-2}	Zn 10^{-2}	As 10^{-2}	Mo 10^{-6}	Cd 10^{-6}	Sb 10^{-6}	Pb 10^{-2}
GBW07162 粉末%	4.01	1.49	0.11	4.82	0.29	0.96	0.03	0.0049	0.0035	0.0126	0.44
GBW07162 压片%	3.29	1.02	0.11	4.78	0.29	0.95	0.03	0.0046	0.0056	0.0107	0.44
推荐值	3.85±0.13	1.52±0.12	0.091±0.007	4.68±0.15	0.264±0.008	0.83±0.04	0.043±0.005	28±3	32±2	94±15	0.43±0.02

Mg、Al 等轻金属元素及其他含量在 10^{-6} 数量级的元素未检出。K、Ca、Mn、Fe、Cu、Zn、As、Pb 测试结果与推荐值相符。

4.3.2 精密度测试

对硼酸压片处理后的 GBW07162 标准物质连续测定 10 次，计算相对标准偏差见表 3。

表 3：精密度

Name	K 10^{-2}	Ca 10^{-2}	Mn 10^{-2}	Fe 10^{-2}	Cu 10^{-2}	Zn 10^{-2}	As 10^{-2}	Mo 10^{-6}	Cd 10^{-6}	Sb 10^{-6}	Pb 10^{-2}
gbw07162	3.4531	0.974	0.112	4.7645	0.2915	0.9461	0.0261	0.0047	0.005	0.0096	0.4382
gbw07162	3.4582	0.0992	0.1028	4.8356	0.2877	0.9551	0.0266	0.005	0.0067	0.0122	0.4423
gbw07162	3.2551	1.0017	0.1112	4.7656	0.2883	0.9449	0.0264	0.0044	/	0.014	0.4394
gbw07162	3.1777	0.9875	0.1023	4.7793	0.2828	0.9561	0.0269	0.0043	0.0045	0.0098	0.4338
gbw07162	3.2403	0.9843	0.1133	4.773	0.2926	0.9426	0.0265	0.0041	0.0047	0.0151	0.4362
gbw07162	3.2625	1.0214	0.1095	4.8075	0.29	0.9557	0.0264	0.0045	0.0043	0.0106	0.4362
gbw07162	3.3445	1.0273	0.104	4.778	0.2892	0.9423	0.0256	0.0048	0.0063	0.0078	0.4341
gbw07162	3.0078	1.051	0.1149	4.7383	0.2935	0.945	0.0255	0.0046	0.0067	0.0086	0.4369
gbw07162	3.3879	1.0118	0.1036	4.7721	0.2931	0.9544	0.028	0.0051	0.0061	0.009	0.4356
gbw07162	3.2673	1.0005	0.1119	4.7656	0.287	0.9485	0.0259	0.0048	0.0064	0.0107	0.4404
RSD%	4.11	3.65	4.46	5.54	1.14	0.60	2.72	6.76	39.49	22.00	0.63

由表 3 可以看出，K、Ca、Mn、Fe、Cu、Zn、As、Mo、Pb 等含量基本达到 X-MET7500 荧光仪的检出限，精密度较好，Cd、Sb 检测精密度差。

版权所有·国土资源实物地质资料中心

4.3.3 铅锌矿实物地质资料测试：

便携式 X 射线荧光光谱仪直接测定切割后湖南黄沙坪铅锌矿标本样品，如图 1；测试样品结果与 ICP-MS 等检测结果对比见表 4。

图 1：现场无损测试

表 4：便携式 X 荧光测定实际样品与常规方法对比

样号	处理方式	K（10^{-2}）	Ca（10^{-2}）	Fe（10^{-2}）	Cu（10^{-2}）	Zn（10^{-2}）	Pb（10^{-2}）	As（10^{-6}）	Mo（10^{-6}）
1	无损	0.25	1.16	25.06	0.10	12.49	26.78	/	/
	熔片/酸溶	0.0035	1.18	16.81	0.042	5.22	46.90	208	2.97
2	无损	0.28	5.65	18.03	0.31	16.93	17.62	5963	/
	熔片/酸溶	0.03	1.63	24.02	0.28	15.20	15.70	3200	11.6
3	无损	0.48	0.48	19.88	0.11	19.55	0.19	53518	/
	熔片/酸溶	0.29	0.76	24.72	0.12	24.80	0.34	25200	9.33
4	无损	/●	0.89	24.68	0.09	0.16	11.65	403	14
	熔片/酸溶	0.0022●	0.44	35.33	0.10	0.19	33.50	126	5.00
5	无损	0.23	34.65	13.52	/	0.0129	0.0036	/	298
	熔片/酸溶	0.15	27.00	14.01	0.002	0.05	0.23	22.5	1780
6	无损	0.90	36.49	8.15	/	0.04	0.01	/	70
	熔片/酸溶	1.66	30.78	3.78	0.042	0.03	0.09	38.8	167
7	无损	0.22	19.46	15.72	0.20	14.56	18.07	9338	/
	熔片/酸溶	0.026	4.41	12.18	0.16	21.0	24.0	13600	6.36

注：“/”为未检出

便携式 X 荧光光谱仪检测黄沙坪标本样品同直接测试溶解测试对比发现，便携式 X 荧光光谱仪测定 Cu、Pb、Zn、Fe、Ca 等与常规方法具有一定的可比性，微量元素测试结果差异较大。

版权所有 国土资源实物地质资料中心

5.结论

现场无损检测属于一种定性的快速筛分手段，现场测量数据与实验室得到的测量数据有很大出入都是正常的[3]。首先现场样品与实验室样品并不是很有同质性，数据不可比原因是源于对样品的差别处理，存在基体效应和几何效应的影响[5]。若要获得与实验室可比的精确测试结果，最好是用与实验室完全一致的分析试样来测试。

实物地质资料分析测试以破坏程度小甚至不破坏为原则，保护实物地质资料的完整性，能够快速、无损检测、多元素测定的同时加强实物资料的整体性研究，提高找矿效率、节约找矿成本，为实物地质数据采集与信息共享提供更加准确的数据。对于铅锌矿实物地质资料，便携式 X 射线荧光光谱仪这种无损测试技术适用于定性、半定量检测，异常查证等预研究，但如果在矿体上进行其他目的的测量时，就需要加密测点，尽可能克服几何效应的影响。

参考文献：

1、 周磊，X 射线荧光光谱扫描法在实物地质资料中应用的可行性探讨[J]，广东微量元素科学，2013,20（11），13-17

2、 刘晓文，于景春，田琼，实物地质资料属性特点、重要性及研究意义，公益性地质工作论坛，2006,23-25

3、 王立前，向峰，便携式 X 荧光光谱仪的实测比对与应用[J]，环境科学导刊，2012,32（5），

4、 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

5、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

版权所有：国土资源实物地质资料中心