

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 Shu-guang, LIAO Shi-bin, ZHOU Ke-fa, 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. [DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201704110051]

便携式 X 射线荧光光谱仪在岩石样品分析中的应用研究

周曙光^{1,2}, 廖世斌¹, 周可法¹, 王金林¹, 刘盈娣¹
(1. 中国科学院新疆生态与地理研究所, 新疆 乌鲁木齐 830011;
2. 新疆矿产资源与数字地质实验室, 新疆 乌鲁木齐 830011)

摘要: 便携式 X 射线荧光光谱仪(PXRF)因具有快速、无损检测元素含量的能力,通常被用于野外或实验室地质样品的元素含量检测工作中,对于大多数地质样品,在 2 min 内就能够获得几十种元素的半定量 – 定量分析结果。但在实际应用中,被测样品的表面平整度、样品中物质的均一性和施测时间等因素都会影响元素分析结果。为了进一步了解样品类型和分析测试方法等因素对元素分析的具体影响,本文对比了 PXRF 与实验室分析结果、岩石和粉末样品 PXRF 分析结果、不同检测时间所得 PXRF 分析结果的关系,在不损失过多分析精度的前提下提出了通过 PXRF 降低勘查成本、提高工作效率的方案。结果表明:用 PXRF 直接分析岩石样品时,大多数元素的分析结果可靠性较差,尤其是成矿预测工作中常用的 Cu、Pb、Zn、As 和 Ni 等元素;粉末样品的 PXRF 分析结果与实验室分析结果具有较好的相关性,表明对岩石样品进行粉碎处理能够明显改善 PXRF 分析质量;元素种类不同,岩石和粉末样品 PXRF 测量结果的相关性也不同。因此,在实际工作中可以根据感兴趣的目标元素确定是否需要岩石样品进行粉碎制样处理;检测时间对元素含量分析结果没有明显影响,对于特定元素,如果能够在较短时间内获得其含量信息,则无需增加检测时间。

关键词: 便携式 X 射线荧光光谱仪; 岩石样品; 岩石粉末样品; 元素含量; 检测时间

中图分类号: O657.31 **文献标识码:** A

便携式 X 射线荧光光谱仪(PXRF)因具有便携、快速和不损伤测试对象的特点,因此,被广泛应用于地质勘查^[1-2]、土壤质量评价^[3-5]、食品检测^[6-7]、质检^[8-9]等领域。在地质和矿产资源勘查中,使用 PXRF 可以快速检测出岩石或粉末样品中数十种元素的含量,野外工作人员可以根据检测结果更加准确地判定出岩石类型或实时指导采样规划^[10-12]。如果按照一定的线距和点距分析大范围内多点的元素含量,则可快速了解该区域内示矿元素含量的分布特征,通常由此获得的某些元素含量分布特征与实验室常规分析结果是一致的^[10]。李向超^[13]认为美国研制的 XL3t – 500 便携式 X 射线荧光光谱仪的软件设计存在不足,使得在含有钡元素的样品中钡元素的检测结果偏高,研究提出了经验校正公式,使得校正后的结果能够满足野外现场对钡元素进行半定量甚至定量分析,进而快速追踪异常的要求。PXRF 和便携式 X 射线衍射仪结合使用,还可以限定岩性、不同单元的接触带、热液蚀变和矿床类型^[14]。

虽然如上所述的众多研究表明 PXRF 在地质和矿产资源勘查工作中进行多元素含量分析的可靠性,但也有研究认为, PXRF 在使用过程中会受到多种因素的影响,进而使得所测数据的可靠性变差。如 Young 等^[15]认为样品制备与否会显著影响 PXRF 的分析结果,而且 PXRF 对于不同元素具有不同的分析准确度。Hall 等^[16]认为使用 PXRF 分析化探

收稿日期: 2017 – 04 – 11; 修回日期: 2017 – 09 – 21; 接受日期: 2018 – 01 – 02
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U1503291);新疆维吾尔自治区国际合作项目(20156017);新疆维吾尔自治区重点实验室基金资助项目(2016D03006)
作者简介: 周曙光, 博士, 助理研究员, 主要从事数学地质、勘查地球化学和成矿预测相关研究。
E-mail: zhoushuguang@ms.xjb.ac.cn.

样品时能够满足野外现场分析对精密度和准确度的要求,但是其无法分析含量太低的元素。杨桂兰等^[17]使用 PXRF 分析土壤重金属污染情况时发现,检测时间和样品含水量对 PXRF 分析结果有明显影响。邝荣禧等^[18]和冉景等^[19]研究认为,土壤样品通过风干、研磨处理可以明显提高 PXRF 测定结果的准确性。杨帆等^[20]认为,前人主要从分析测试角度讨论了便携式能量色散 XRF 光谱仪在地质样品分析中的可行性,但缺乏其在实际地球化学勘查工作中的适应性、野外现场快速测定地质样品的数据可靠性及其与地质实验室常规室内分析结果的对比。为了研究 PXRF 在地质样品测试工作中的准确性及应用方法,并为人们开展野外地质勘查工作提供切实可行的方法指导,本研究将 PXRF 技术应用于东天山卡拉塔格矿集区的岩石地球化学样品分析工作,主要探讨样品类型和分析时间等不同处理情况下所得 PXRF 结果之间及其与实验室常规分析结果之间的关系,明确 PXRF 在勘查地球化学工作中的局限及解决方案,最终达到提高工作效率、降低勘查成本的目的。

1 研究区概况

东天山卡拉塔格矿集区在新疆哈密市区西方约 130 km 处,该矿集区位于吐哈盆地南缘的古生代构造隆起带中^[21-22]。近些年来,该矿集区内已有多个铜金多金属矿床被发现,包括红海大型 VMS 型铜锌矿床、红山浅成低温热液型铜金矿床、红石—梅岭浅成低温热液型铜矿床及玉带斑岩型铜钼矿床等^[23]。卡拉塔格以南 50 km 就是土屋—延东—赤湖大型铜矿带,作为该铜矿带北侧新发现的一个铜成矿带,卡拉塔格铜(金)成矿潜力备受关注。然而,由于在卡拉塔格矿集区已有很大的面积被风积物和坡积物覆盖,这给野外地质工作带来很大挑战,尤其使化探工作难以开展。开始于 20 世纪 70 年代末的我国化探扫面工作也没有在此类覆盖区开展,因此,在戈壁覆盖区开展化探工作方法研究具有积极的现实意义,有助于加快覆盖区矿产资源勘查和开发进程。

2 实验部分

2.1 样品特征

本研究中的地球化学样品采自玉带铜钼矿区附近的区域,由于研究区的大部分平坦和沟谷地带被山体碎石和风成沙等覆盖,细粒沙土的代表性较差,因此,本研究采集的样品为裸露在地表的原位岩石,

岩块直径一般在 10 cm 以内,同一个点位采集 3~5 块岩石。采样线距 200 m,点距 50 m,使用塑料自封袋盛放样品。本研究共设置样线 13 条,每条样线长约 5 km,共获得有效样品 319 件。

2.2 元素含量分析

在实验室内,首先使用美国 ThermoFisher Scientific(Niton)公司生产的尼通 XL3t 950 便携式 X 射线荧光光谱仪(PXRF)对样品(岩石)进行分析,仪器工作模式设定为矿土全能(矿石 Cu/Zn)模式。分析时,每件样品重复测量 3 次,以改善元素含量分析结果的稳定性和代表性,每次测量时间设定为 120 s。同时,为了对比不同测试时间对元素含量分析结果的影响,还随机选择 48 件样品,分别进行 30 s 测量和 60 s 测量。

使用 PXRF 分析所有样品后,将其送到新疆有色地质勘查局分析测试中心进行元素含量分析。由于研究区主要分布的是铜镍硫化物矿床和铜铅锌多金属矿床,同时也为了降低分析成本,本次分析的目标元素确定为 Ag、As、Cd、Co、Cu、Hg、Mo、Ni、Pb、S、Sb、Sn、Ti 和 Zn 共 14 种,其中,As、Hg 和 Sb 元素的分析方法为原子荧光光谱法(AFS),Ti 元素的分析方法为电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES),Ag 和 Sn 元素的分析方法为原子发射光谱法(AES),S 元素使用管式炉滴定法分析,其他元素使用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)分析。样品加工、分析测试、质量监控均按《地球化学普查规范》(DZ/T 0011—2010)和《地质矿产实验室测试质量管理规范》进行,所有分析方法的检出限都符合规范要求。为了监控样品分析的精密度,实验选用了 4 个国家一级标准样(GBW07305a、GBW07312、GBW07360、GBW07361)作为监控样,每 50 件样品插入 4 件监控样。

最后使用 PXRF 光谱仪对新疆有色地质勘查局分析测试中心送回的副样(粉末)进行分析,分析方法与前述使用 PXRF 分析岩石样品的分析方法相同。

3 结果与讨论

3.1 岩石样品 PXRF 与实验室分析结果对比

将岩石样品的 PXRF 分析结果和新疆有色地质勘查局分析测试中心的实验室分析结果(图 1)进行对比发现,两种分析数据之间总体上没有明显的相关关系,说明使用 PXRF 直接分析岩石样品时,数据质量较差。本文以 Cu、Pb、Zn、As、Ni 和 S 等成矿预

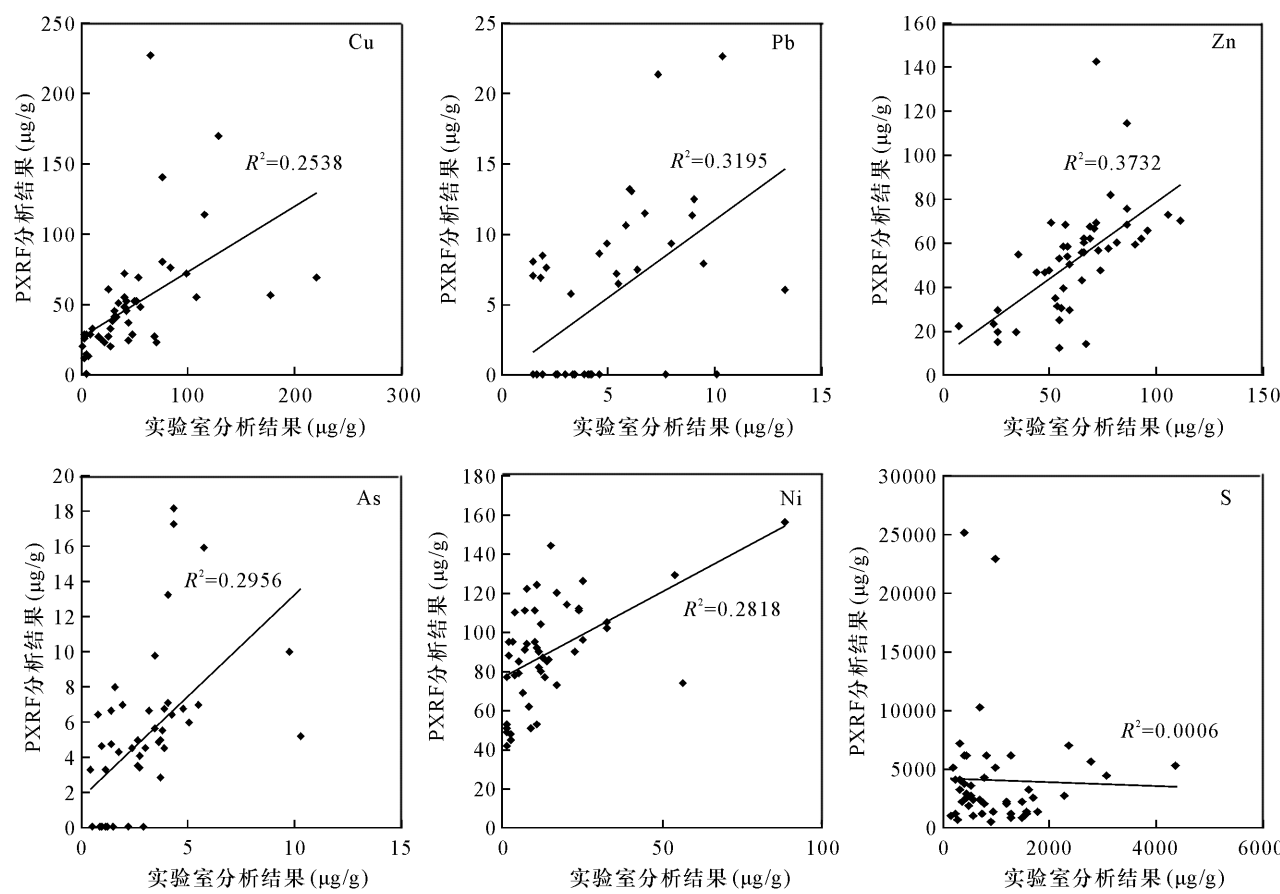


图 1 岩石样品 PXRF 与常规实验室分析结果对比
Fig. 1 A comparison of the analytical results of rock samples by PXRF and laboratory

测中常用的元素为例进行说明, PXRF 方法与常规实验室方法获得的 Cu、Pb、Zn、As 和 Ni 的含量之间仅呈弱相关关系, 相关系数均在 0.3 左右, 表明 PXRF 方法获得的元素含量数据可靠性差。对于 S 元素, 这两种方法的分析结果甚至呈负相关, 表明不能直接通过 PXRF 方法获得岩石样品中的 S 元素含量, 这一结果也可能与 S 元素在岩石样品中的异质性分布有关, 因为样品的异质性会明显影响 PXRF 分析结果^[24]。Cu、Pb 和 As 元素的分析结果显示, 由于 PXRF 的检出限低于实验室大型仪器, 使用 PXRF 方法无法分析出它们在部分岩石样品中的含量, 这与 Young 等^[15]研究的结论一致, 即认为 PXRF 的检出限较常规方法高, 样品中的元素含量太低时, 无法得到可靠的结果。总体上, 对于同一个样品中的同一种元素, PXRF 分析结果与实验室分析结果之间没有数量级的差异。

3.2 岩石粉末样品的 PXRF 和实验室分析结果对比

图 2 显示, 用 PXRF 对岩石粉末样品进行测量时, 其分析结果与实验室常规分析结果之间呈较强的相关关系, 除 As 元素之外, 相关系数都在 0.55 以

上, 实验室和 PXRF 方法测得的粉末样品中 Cu 和 Zn 元素含量间的相关系数甚至达到 0.96 和 0.90。如果去除 S 元素分析结果中的两个离群值, S 元素的 PXRF 分析结果和实验室分析结果之间的相关系数也达到 0.90。Cu、Pb、As、Ni 和 S 元素的分析结果显示, 由于 PXRF 的检出限限制, 因此无法使用 PXRF 检测出它们在某些粉末样品中的含量。本部分的研究结果表明, 将岩石样品粉碎后再使用 PXRF 进行分析, 可以得到更加准确的元素含量信息, 这一结果与冉景等^[19]的研究结果一致。

3.3 岩石样品粉碎前后 PXRF 分析结果对比

为了对比岩石样品粉碎前后使用 PXRF 进行元素含量分析的差异。本研究分析了 48 个岩石样品及其对应的粉末样品, 每个样品的分析时间均为 120 s。结果发现, 无论是岩石样品还是粉末样品, 使用 PXRF 在大多数 (>54%) 样品中均能检测到的元素有 21 种 (Bi、Zr、Mn、Nb、Fe、Ti、Ba、K、Ca、Rb、V、Th、Cr、Zn、Sr、Al、Si、As、Cu、Pb、Ni), 其中, 样品粉碎前后元素含量的相关系数大于 0.5 的有 12 种 (Bi、Zr、Mn、Nb、Fe、Ti、Ba、K、Ca、Rb、V、Th), 说明

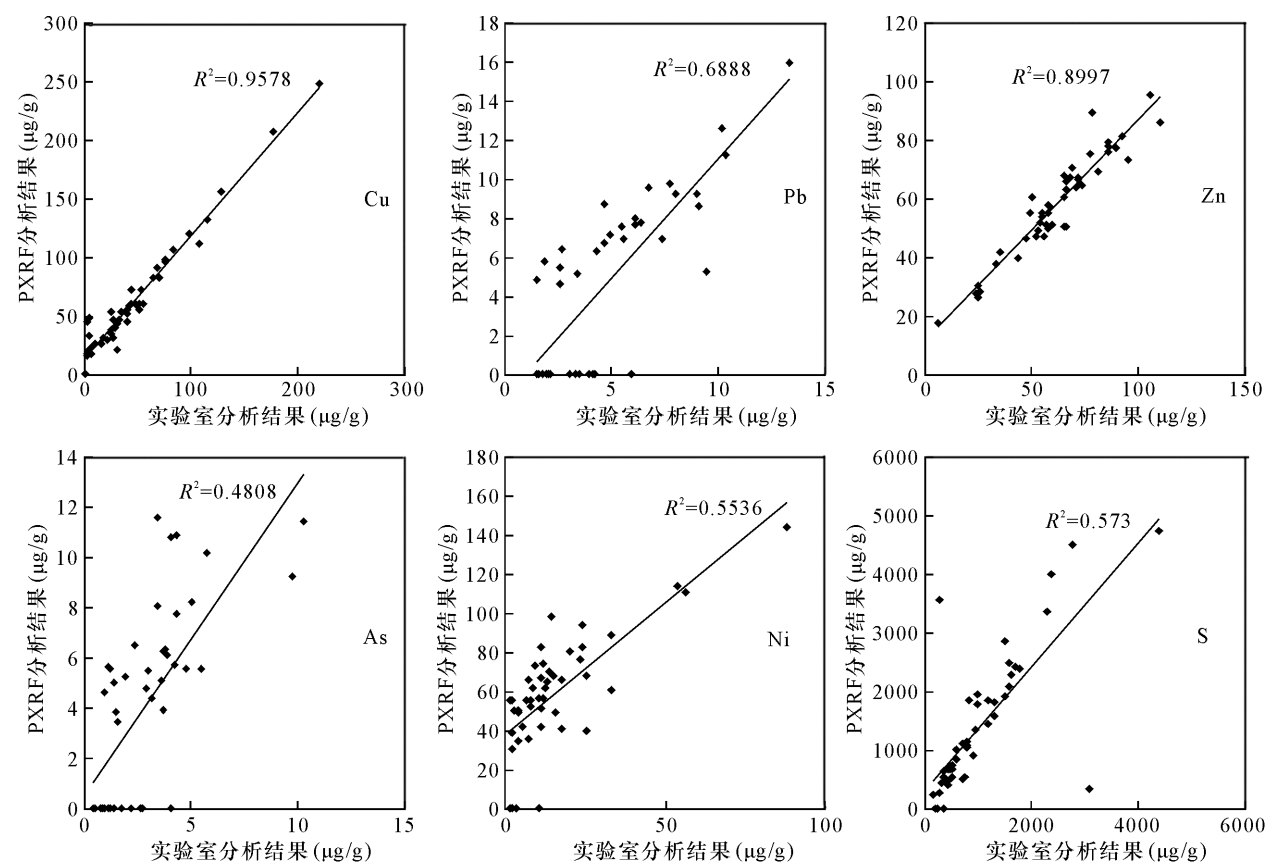


图 2 实验室分析结果与岩石粉末样品的 PXRF 分析结果对比

Fig.2 A comparison of the analytical results of rock powder samples by PXRF and laboratory

如果研究的目的是探索这些元素的含量和空间分布特征,则可以直接使用 PXRF 在野外获得比较可靠的半定量分析结果,甚至可以得到接近实验室常规分析方法得到的结果(如 Bi、Zr、Mn 和 Nb),这与 Hall 等^[16]在使用 PXRF 分析未筛分冰积物样品时认为 PXRF 能够获得非常准确的 Se 元素含量这一结论相似。对于一些成矿预测常用示踪元素(Zn、As、Cu、Pb 和 Ni),岩石样品粉碎前后 PXRF 所测数据的相关系数均小于 0.5,说明岩石样品粉碎处理能够明显影响 PXRF 分析结果。因此,如果项目的研究目标是发现成矿相关的区域地球化学异常,并且样品类型为岩石或岩屑时,无法直接通过 PXRF 获得可靠数据,建议先对样品进行粉碎处理,再使用 PXRF 进行分析。

3.4 检测时间对 PXRF 分析结果的影响

除了上述讨论的样品类型和分析方法会对 PXRF 分析结果产生影响,杨桂兰等^[17]使用 PXRF 对土壤重金属进行研究时发现,分析时间也是影响 PXRF 结果的一个重要因素,由此建议将仪器分析时间设定在 120 s 以上。为了探明 PXRF 分析时间

对岩石及其粉末样品元素含量检测结果的影响,本研究使用 PXRF 对 48 个岩石及其粉末样品进行分析,分析时间分别设定为 120 s、60 s 和 30 s。图 3 分析结果表明,无论是岩石样品还是粉末样品, PXRF 能够检测出的元素种类与分析时间成正比,分析时间相同时, PXRF 能够从岩石样品和粉末样品中检测出的元素种类和数量差别不明显。

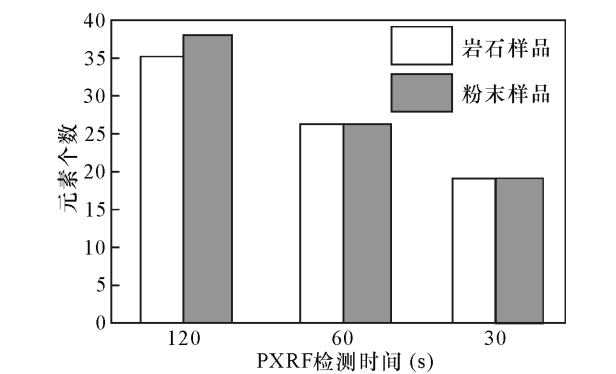


图 3 检测时间对检测元素个数的影响

Fig. 3 The influence of detection time on the number of detectable elements

不同分析时间所得各种元素的相关系数列于表1,表中所列元素表示PXRF分析时间为120 s时,大多数样品(>52%)中都能够检测出的元素。对比发现,不同分析时间所得同一种元素的PXRF检测结果之间呈正相关关系,尤其是Bi、Zr、Mn、Nb、Fe、Ti、Rb、Zn、Sr和Cu共10种元素的PXRF检测结果之间具有极强的正相关关系。并且对比发现,除Ti元素外,不同PXRF分析时间能够检测到的同一样品的同一元素含量之间没有明显差异,而对于Ti元素,PXRF分析时间为120 s和60 s时所检测的含量之间没有明显差异,但它们与30 s时间所检测的Ti元素含量差异明显。对于K、Ca和Cr元素,只有在检测时间为120 s或60 s时才能使用PXRF检测出其在粉末样品中的含量。对于Ba、V、Al和Si元素,只有在检测时间为120 s时才能用PXRF检测出其在粉末样品中的含量。

综上所述,对于岩石粉末样品,在确定合适的PXRF分析时间时,需要根据目标元素的种类进行区别对待,有些元素只需要30 s就可以得到可靠数据,而其他一些元素则需要较长的分析时间才能获得可靠数据。

表1 PXRF检测时间不同时所测元素含量间的相关关系
Table 1 The influence of detection time on the analytical results of PXRF

元素	检测时间不同时的相关系数			元素	检测时间不同时的相关系数		
	120 s-60 s	60 s-30 s	120 s-30 s		120 s-60 s	60 s-30 s	120 s-30 s
Bi	0.86	0.86	0.96	Pb	0.605	0.4726	0.4753
Zr	0.9966	0.9976	0.9972	As	0.52	0.53	0.36
Mn	0.9987	0.9991	0.999	Th	0.4304	0.459	0.5531
Nb	0.8769	0.8856	0.8781	K	0.9979	-	-
Fe	0.9995	0.9995	0.999	Ca	0.9999	-	-
Ti	0.9949	0.87	0.8801	Cr	0.7743	-	-
Rb	0.9819	0.8289	0.8332	Ba	-	-	-
Zn	0.8749	0.9335	0.916	V	-	-	-
Sr	0.9995	0.9998	0.9993	Al	-	-	-
Cu	0.95	0.96	0.94	Si	-	-	-
Ni	0.6792	0.5595	0.4274				

注:表中“120 s-60 s”列表示PXRF检测时间为120 s和60 s时所测各种元素含量间的相关系数。

3.5 PXRF检测结果影响因素分析

3.5.1 样品粉碎处理的影响

研究发现,对于岩石样品,实验室常规分析结果与PXRF分析结果之间仅呈弱相关关系,但两种方法得到的元素含量之间没有数量级的差异,这说明使用PXRF直接分析岩石样品时具有一定的参考价

值。马德锡等^[25]研究也认为PXRF分析结果与实验室常规分析结果对各元素在不同样品中的含量高低反映是一致的。但本研究认为,由于岩石样品分析误差较大,这可能会导致化探异常圈定不准确,不利于指导实际的矿产资源勘查工作。将岩石样品制成粉末后获得的PXRF分析结果与实验室常规分析结果之间具有较好的正相关关系,说明粉碎处理能够显著改善PXRF的分析结果,对于某些元素(如Cu和Zn),通过PXRF能够得到非常接近于实验室常规分析的结果,邝荣禧等^[18]、冉景等^[19]和Fisher等^[26]的研究也表明,使用PXRF分析粉末样品能够得到更精确的结果。通过对比岩石样品粉碎前后的PXRF分析结果发现,元素种类不同时,样品粉碎前后的PXRF分析结果间的相关性也不同,如样品粉碎与否对某些元素(如Bi和Zr)的PXRF分析结果影响并不明显,但是对Zn、As、Cu、Pb和Ni等常用的矿产资源勘查示踪元素具有显著影响。因此,无论样品类型如何,在使用PXRF时,需要根据目标元素种类进行区别对待^[15,27-28]。

3.5.2 分析时间的影响

对于岩石粉末样品,不同PXRF分析时间检测到的元素含量也不一样^[17],结合不同分析时间所得检测结果发现,如果某种元素在大多数样品中的含量都普遍较高,则不同分析时间对该元素PXRF检测结果的影响非常小。如果某种元素在大多数样品中的含量都比较低,增加检测时间有利于获得该元素更加准确的含量信息。另外,需要注意的是,不同公司生产的不同型号的PXRF光谱仪之间可能也有差异,因此,在实际使用时还需要参照仪器特点及感兴趣的目标元素进行合适的分析时间设置。

3.5.3 样品重复测量的影响

样品中元素含量的异质性分布会影响PXRF分析结果,Hall等^[16]在使用PXRF分析未筛分冰积物中元素含量时也证明了这一现象。为了减轻元素含量异质性分布对分析结果的影响,人们通常会对同一件样品进行多次重复测量。本研究对比了岩石样品PXRF单次测量与3次重复测量所得平均值之间的差异,结果表明,对于不同的元素,3次重复测量的平均值与单次测量结果间的相关性也不同,但总体上两种方法所得元素含量间具有较强或极强的正相关关系,相关系数介于0.47~0.94之间,这一结果表明PXRF具有较好的稳定性。另一方面,通过对比单次测量结果与3次重复测量所得平均值的折线图发现,两种结果没有明显差异。因此,本研究认

为,对于岩石样品中异质性分布较强的元素,即使使用PXRF进行多次重复测量也不能明显改善元素含量的准确度,在使用PXRF检测此类元素时需要慎重。

4 结论

应用PXRF直接分析岩石样品中多种元素的含量时,其准确度较低,可靠性较差,只能进行初步的定性分析;粉末样品的PXRF分析结果明显优于岩石样品,在允许适当精度损失的情况下,将岩石进行粉碎处理,然后用PXRF代替比较昂贵的实验室大型仪器分析可以显著降低成本并提高工作效率;在开始大量样品分析工作之前,建议首先在有资质的实验室对少量有代表性的样品进行精确分析,同时使用PXRF对样品进行分析,通过结果对比确定是否可以直接用PXRF获取符合研究要求的目标元素含量,然后制定适当的PXRF分析方案。对于PXRF分析时间的设置,在30~120 s这一时间范围内,PXRF分析时间与能够检出的元素数量成正比,但是对于30 s就能够检出的元素,增加PXRF检测时间并不能明显改善元素含量分析的准确度。因此,如果能够使用PXRF在30 s内获得目标元素的含量,则无需增加检测时间。

本文系统研究了PXRF在分析岩石样品时的诸多问题,但对土壤和水系沉积物等常见化探样品分析工作中涉及的诸如粒度对分析结果的影响情况没有进行讨论,需要在以后的工作中给予加强。本研究认为,随着PXRF技术的进步以及仪器价格的不断降低,对于至今仍然没有开展中小比例尺勘查地球化学扫面工作的广袤东疆戈壁地区,尤其是盆山边缘有一定程度基岩出露的矮山丘陵地区,能够使用PXRF进行有效的大面积勘查地球化学扫面工作,以高效并且相对低廉的方式初步筛选出地球化学异常区,然后开展针对性的异常查证,能够有效推动矿产资源开发进程。

5 参考文献

[1] 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.

[2] Liao S, Tao C, Li H, 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.

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

[4] 黄阳晓. 对比等离子发射光谱法/原子荧光法探讨便携式X射线荧光光谱法在测定土壤重金属中的应用 [J]. *广东化工*, 2016, 43 (13): 261–263.

Huang Y X. Compared with plasma emission spectrometry, atomic fluorescence method to investigate the portable X-ray fluorescence spectrometry in determination of the application of the soil heavy metal [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2016, 43 (13): 261–263.

[5] 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.

[6] 廖学亮, 程大伟, 周超, 等. 便携式X射线荧光光谱法检测大米中的镉 [J]. *粮食与饲料工业*, 2014 (9): 62–65.

Liao X L, Cheng D W, Zhou C, et al. Determination of cadmium in rice by portable X-ray fluorescence spectrometer [J]. *Cereal & Feed Industry*, 2014 (9): 62–65.

[7] 耿志旺, 乐健, 杨永健. 便携式X射线荧光光谱仪快速鉴别硫熏八角 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2017, 8 (6): 2277–2281.

Geng Z W, Le J, Yang Y J. Rapid screening of sulfur fumigated star anises by field-portable X-ray fluorescence [J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2017, 8 (6): 2277–2281.

[8] 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.

Ni L X, Zhang Y, Zhu L, et al. Fast and nondestructive analysis of content of mercury and arsenic and homogeneity of Niu Huang Qingxin pills by portable X-ray fluorescence spectrometry [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, 37 (10): 3225–3228.

[9] 蒋小良, 兰丽丽, 叶丽贞, 等. 便携式能量色散X射线荧光光谱法快速检测玩具中5种元素 [J]. *皮革与化工*, 2016, 33 (6): 12–14.

- Jiang X L, Lan L L, Ye L Z, et al. Rapid determination of 5 elements in toys by portable energy dispersion X-ray fluorescence spectrometry [J]. *Leather and Chemicals*, 2016, 33(6): 12–14.
- [10] Arne D C, Mackie R A, Jones S A. The use of property-scale portable X-ray fluorescence data in gold exploration: Advantages and limitations [J]. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 2014, 14(3): 233–244.
- [11] Sarala P. Comparison of different portable XRF methods for determining till geochemistry [J]. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 2016, 16(3–4): 181–192.
- [12] le Vaillant M, Barnes S J, Fisher L, et al. Use and calibration of portable X-ray fluorescence analysers: Application to lithogeochemical exploration for komatiite-hosted nickel sulphide deposits [J]. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 2014, 14(3): 199–209.
- [13] 李向超. 便携式 X 射线荧光光谱仪现场测定地质样品中钛[J]. *冶金分析*, 2014, 34(4): 32–36.
- Li X C. On-site determination of titanium in geological samples by portable X-ray fluorescence spectrometer [J]. *Metallurgical Analysis*, 2014, 34(4): 32–36.
- [14] Uvarova Y A, Gazley M F, Cleverley J S, et al. Representative, high-spatial resolution geochemistry from diamond drill fines (powders): An example from Brukunga, Adelaide, South Australia [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2016, 170: 1–9.
- [15] Young K E, Evans C A, Hodges K V, et al. A review of the handheld X-ray fluorescence spectrometer as a tool for field geologic investigations on Earth and in planetary surface exploration [J]. *Applied Geochemistry*, 2016, 72: 77–87.
- [16] Hall G E M, McClenaghan M B, Page L. Application of portable XRF to the direct analysis of till samples from various deposit types in Canada [J]. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 2016, 16(1): 62–84.
- [17] 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 spectrometry for rapid determination of common heavy metals in soil [J]. *Applied Chemical Industry*, 2016, 45(8): 1586–1591.
- [18] 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.
- [19] 冉景, 王德建, 王灿, 等. 便携式 X 射线荧光光谱法与原子吸收/原子荧光法测定土壤重金属的对比研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(11): 3113–3118.
- Ran J, Wang D J, Wang C, et al. Comparison of soil heavy metals determined by AAS/AFS and portable X-ray fluorescence analysis [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, 34(11): 3113–3118.
- [20] 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.
- [21] 龙灵利, 王京彬, 王玉往, 等. 东天山卡拉塔格矿集区赋矿火山岩地层时代探讨——SHRIMP 锆石 U–Pb 年龄证据[J]. *矿产勘查*, 2016, 7(1): 31–37.
- Long L L, Wang J B, Wang Y W, et al. Discussion on the age of ore-host volcanic strata in the Kalatage ore concentration area, Eastern Tianshan: Evidence from SHRIMP zircon U–Pb dating [J]. *Mineral Exploration*, 2016, 7(1): 31–37.
- [22] 于明杰, 王京彬, 毛启贵, 等. 东天山卡拉塔格地区梅岭铜(金)矿床 M1 号矿体黄铁矿热电性特征及其地质意义[J]. *矿产勘查*, 2016, 7(1): 149–156.
- Yu M J, Wang J B, Mao Q G, et al. Pyroelectricity characteristics of pyrite from the No. M1 orebody in Meiling copper-gold deposit and its geological significance in the Kalatage area, Eastern Tianshan [J]. *Mineral Exploration*, 2016, 7(1): 149–156.
- [23] 于明杰. 东天山卡拉塔格矿集区梅岭铜锌(金)矿床成矿作用[D]: 北京: 中国地质大学(北京), 2016.
- Yu M J. Metellogenesis in Relation to the Meiling Cu–Zn (Au) Deposit in the Kalatage Ore Concentration Area, Eastern Tianshan Mountain, Xinjiang, NW China [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2016.
- [24] Zhu Y, Weindorf D C, Zhang W. Characterizing soils using a portable X-ray fluorescence spectrometer: 1. Soil texture [J]. *Geoderma*, 2011, 167–168 (Supplement C): 167–177.
- [25] 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.
- Ma D X, Yang J, Chen X Q, et al. The application of portable X-ray fluorescence instrument to the polymetallic ore district [J]. *Geophysical &*

- Geochemical Exploration, 2013, 37(1): 63–66.
- [26] Fisher L, Gazley M F, Baensch A, et al. Resolution of geochemical and lithostratigraphic complexity: A workflow for application of portable X-ray fluorescence to mineral exploration [J]. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 2014, 14(2): 149–159.
- [27] 董天宇, 王海江, Yungler J A, 等. 便携式 X 射线荧光光谱仪实验室异位检测法的实用性研究[J]. 土壤, 2017, 49(4): 853–857.
- Dong T Y, Wang H J, Yungler J A, et al. Practicality validation of portable X-ray fluorescence for ex-situ measuring soil heavy metals in laboratory [J]. Soils, 2017, 49(4): 853–857.
- [28] Gazley M F, Bonnett L C, Fisher L A, et al. A workflow for exploration sampling in regolith-dominated terranes using portable X-ray fluorescence: Comparison with laboratory data and a case study [J]. Australian Journal of Earth Sciences, 2017, 64(7): 903–917.

Application of Portable X-ray Fluorescence Spectrometer in the Analysis of Rock Samples

ZHOU Shu-guang^{1,2}, LIAO Shi-bin¹, ZHOU Ke-fa¹, WANG Jin-lin¹, LIU Ying-di¹

(1. Xinjiang Institute of Ecology and Geography, Chinese Academy of Sciences, Wulumuqi 830011, China;
2. Xinjiang Laboratory of Mineral Resources and Digital Geology, Wulumuqi 830011, China)

Highlights

- Some problems of Portable X-ray Fluorescence Spectrometer applied in geochemical sample analysis were clarified.
- The analytical results of different types of samples measured by different analytical equipments were compared to establish the optimal experimental schemes.
- A feasible workflow for the application of Portable X-ray Fluorescence Spectrometer was proposed to improve the analytical efficiency of geochemical samples.

Abstract: Portable X-ray Fluorescence Spectrometer (PXRF) is often used in the laboratory and the field because it is a portable, high-efficiency and non-destructive piece of equipment. PXRF can be used to obtain semi-quantitative/quantitative results of multiple elements in geological samples within two minutes. However, there are many factors that can affect the analytical results of geological samples by PXRF, including the surface state, sample heterogeneity, and the measurement time. In order to further understand the effect of sample types and analytical methods on the element contents, the study described here compares the analytical results of rocks by PXRF with those acquired by conventional laboratory analysis. Results of rocks and rock powder samples by PXRF were also compared, and the effect of different detection time on the results of rock powder samples by PXRF was also investigated. A method has been proposed which will reduce the exploration cost and improve work efficiency without a significant loss of analytical precision. The results shows that analytical results of most of the detectable elements is not reliable when analyzing rocks directly by PXRF, especially for the frequently used trace elements (Cu, Pb, Zn, As and Ni). However, PXRF can be used to analyze rock powders and the analytical result is acceptable. There is a difference between the correlation of various elements between rock and rock powder samples by PXRF. Therefore, it is possible to determine whether the rock sample needs to be ground for sample preparation according to the target elements of interest in practical work. The detection time has no obvious effect on the elemental content results. Whether a specific element can be obtained in a relatively short time, further detection time is unnecessary.

Key words: Portable X-ray Fluorescence Spectrometer; rock sample; rock powder sample; element content; measurement time