

文章编号: 0254-5357(2014)04-0512-05

手持式 X 射线荧光光谱仪在富钴结壳资源勘查中的应用

张学华, 李 强, 黄雪华, 姚会强
(广州海洋地质调查局, 广东 广州 510760)

摘要: 便携式 X 射线荧光光谱仪具有快速、无损分析的特点, 本文重点研究了手持式 X 射线荧光光谱仪在富钴结壳碎块和浅钴岩心野外现场原位分析中的应用能力。采用压片法制样, 以富钴结壳国家标准物质 (GBW 07337 ~ GBW 07339) 和多金属结核国家标准物质 (GBW 07249、GBW 07295 和 GBW 07296) 作为校准样品, 建立了手持式 X 射线荧光光谱仪测定富钴结壳样品的校准曲线。方法经国家标准物质 GBW 07339 验证, 元素 Mn、Fe、Co、Ni 和 Cu 的精密度 (RSD) 在 0.3% ~ 3.0% 之间, 满足富钴结壳样品现场分析的要求。在海上资源勘查现场, 应用手持式 X 射线荧光光谱仪对富钴结壳碎块和浅钴岩心原样进行了现场原位分析。富钴结壳碎块原样烘干后直接测试分析数据与实验室压片制样 XRF 分析数据对比表明, Mn、Fe、Co、Ni 和 Cu 元素的测定值一致性良好; 浅钴岩心的原位分析数据与实验室人工分层分析数据对比表明, 各层位 Mn、Fe、Co、Ni 和 Cu 元素直接测试数据与实验室压片制样 XRF 分析数据分布趋势基本一致。实际应用研究表明, 手持式 X 射线荧光光谱仪适合于现场原位分析, 满足野外富钴结壳资源快速评价的要求, 同时原位分析能更真实地反映原始富钴结壳岩心不同层位中各元素的变化特征, 为进一步研究富钴结壳成矿机制提供更丰富的数据资料。

关键词: 手持式 X 射线荧光光谱仪; 富钴结壳资源勘查; 原位分析

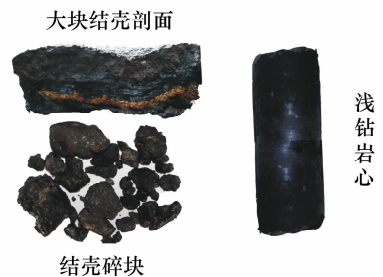
中图分类号: O657.34 **文献标识码:** A

富钴结壳赋存在水深数千米的海山上, 一般以板壳状、巨砾状、砾状及结核状等多种形态产于玄武岩、火山碎屑岩、礁灰岩及磷块岩等硬质基底上, 厚度从 0.8 cm 到 20 cm, 富钴结壳具有明显的分层结构, 从与海水接触的表面到与基岩接触的底面一般可分为较致密的褐煤层、疏松多孔层和致密亮煤层, 各层的化学成分含量有较大差异。富钴结壳富含 Mn、Co、Ni、Pt、Pb、Ag、Ti 和 Ce 等^[1] 多种元素, 特别是富含陆地上相对匮乏的 Co 元素, 因此, 富钴结壳是具有重大开发潜力的矿产资源^[2]。

X 射线荧光光谱法 (XRF) 是一种比较成熟的现代分析测试技术, 具有快速、精密和准确进行多元素同时分析的特点, 同时避免复杂的酸消解, 可直接对粉末^[3] 或者固体样品进行快速测定, 是野外地质勘查中多元素快速分析的首选方法^[4-8]。随着大洋调

查的深入, 破坏性的样品分析方式已不能适应大洋调查工作的要求, 因此, 开展简单、高效的现场原位分析法相关应用研究具有重要的现实意义。

近年来, 以高性能微型 X 射线发生器为激发源、电制冷硅漂移检测器和全数字化 X 射线能谱采集器等为技术特征的第四代便携式仪器高速发展, 分辨率和可靠性有了很大提高, 在现场原位分析中有着更为广阔的应用前景。目前, 国内外学者已有一些相关的研究报道^[9-13]。作者曾采用手持式 X 射线荧光光谱仪结合松散粉末法制样测定富钴结壳样品中的 Mn、Fe、Co、Ni、Cu 和 Zn^[14], 并对富钴结壳样品的原位分析进行了初步探索, 由于受矿化不均匀和含水率等因素的影响, 原样品 Mn、Fe、Co 和 Ni 的原位测定值较松散粉末制样后测定值偏低。本文进一步考察了在海上富钴结壳资源勘查现场, 应用



收稿日期: 2013-12-25; 修回日期: 2014-01-28; 接受日期: 2014-06-16

基金项目: 太平洋富钴结壳伴生有用元素分布特征及成矿远景评价 (DY125-13-R-07)

作者简介: 张学华, 高级工程师, 主要从事海洋地质样品的 X 射线荧光光谱分析研究工作。E-mail: ctxhua@tom.com。

手持式X射线荧光光谱仪对富钴结壳碎块和浅钴岩心进行现场原位分析的应用能力,以相关国家标准物质为校准样品建立了校准曲线,采用手持式X射线荧光光谱仪对富钴结壳碎块原样、烘干样以及富钴结壳岩心进行了原位分析,并与实验室压片法制样X射线荧光光谱分析结果进行对比,研究目的是充分发挥便携式分析设备的功能,提高现场高效快速分析的能力,为野外资源勘查中资源初步评价、现场决策和成矿研究提供重要的技术支撑。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

DELTA Premium 型手持式X射线荧光光谱仪(美国Innov-X公司)。该仪器为能量色散型X射线荧光光谱仪,质量1.5 kg(包含电池),适应工作环境:湿度0~95%,温度-20~50℃。4 W的Rh靶微型直板电子X射线管,电压0~40 kV,电流0~200 μA可调,8个滤光片可自动切换,硅漂移(SDD)探测器,能量分辨率<165 eV(FWHM, Mn K α),最大计数率200 kcps,带彩色触摸显示屏,不连接计算机也可动态显示分析结果,配置DELTA仪器控制和数据处理软件。经过条件实验,测定条件为:光管电压40 kV,电流80 μA,测量时间40 s。

1.2 样品制备

富钴结壳是生长在海底的一种壳状自生沉积物,主要由铁锰氧化物构成,颜色为黑色或褐黑色,结构较为疏松,表面布满花蕾形的瘤状体,分为板状、砾状和钴结核三种类型。本研究的样品由广州海洋地质调查局于某大洋航次在太平洋采集,采样方式为浅钻。

在105℃烘干4 h,手工粗碎为小块,缩分出部分样品装入碳化钨研磨罐,用Retsch MM400型研磨机研磨2 min,再用玛瑙研钵研磨至约0.074 mm,然后硼酸镶边垫底,采用台式手动压片机压片,装入样品盒中待测,剩余样品留作副样。

2 校准曲线的制作

对于压片法制样,粒度、矿物和基体效应是分析误差的主要来源。为了最大限度地消除基体效应,本法选用与待分析样品类型相似的富钴结壳国家标准物质GBW 07337、GBW 07338和GBW 07339以及多金属结核国家标准物质GBW 07249、GBW 07295和GBW 07296作为校准样品。首先选取手持式X射线荧光光谱仪自带的预校准模块矿产模式

(mining mode),测定标准样品中Mn、Fe、Co、Ni和Cu的含量,测定值与标准值线性拟合获取校正因子,建立校准曲线。各元素校准曲线见表1。

表1 各元素校准曲线

Table 1 Calibration curve of the elements

分析元素	校准方程	相关系数 R^2
Mn	$y = 0.9142x + 1.5633$	0.9994
Fe	$y = 1.0244x - 0.2017$	0.9998
Co	$y = 1.1543x + 0.1702$	0.9896
Ni	$y = 1.1011x + 0.0139$	0.9991
Cu	$y = 1.1144x + 0.0460$	0.9981

选用国家一级标准物质GBW 07339按照上述样品制备方式重复制备5个样片,按照实验方法进行测定,计算所得相对标准偏差(RSD)列于表2。从表2数据可见,Mn和Fe精密度小于0.6%;含量相对较低的元素Co、Ni和Cu精密度小于3%,Mn、Fe、Co、Ni和Cu的测定结果与标准值一致性良好,说明本方法的测试数据是可靠的。

表2 方法精密度

Table 2 Precision tests of the method

元素	元素含量(%)							RSD (%)
	标准值	分次测定值						
Mn	20.50	20.70	20.57	20.53	20.66	20.61	20.61	0.3
Fe	14.90	14.71	14.88	14.78	14.84	14.96	14.83	0.6
Co	0.56	0.57	0.56	0.56	0.56	0.57	0.56	1.0
Ni	0.40	0.39	0.40	0.40	0.42	0.41	0.40	2.8
Cu	0.15	0.15	0.15	0.15	0.14	0.15	0.15	3.0

3 富钴结壳碎块样品的原位分析

为满足海上富钴结壳资源勘查中快速资源评价的要求,本研究考察了手持式X射线荧光光谱仪在富钴结壳样品原位分析中的应用能力。使用手持式X射线荧光光谱仪分别对4块富钴结壳样品JQ-1、JQ-2、JQ-3、JQ-4原样品及烘干样(原样品烘干后)进行原位多点测定($n=4$),分别计算平均值,并与该样品按1.2节压片法制样方式处理后的手持式XRF测量结果比较,结果见表3。数据表明,原样直接测定结果相较烘干后测定结果明显偏低,现场原位分析主要是受测量面不平、矿化不均匀和含水率等因素的干扰,推断本批样品受含水率的影响更为突出;原样烘干后直接测定结果的平均值与压片法制样处理

后的测定值较为一致,完全满足现场化学分析的要求。

表3 样品分析结果对比

Table 3 Comparison of analytical results with different methods

站位号	分析方式	元素含量(%)				
		Mn	Fe	Co	Ni	Cu
JQ-1	原样	22.25	8.38	0.39	0.55	0.17
	烘干样	25.85	10.69	0.49	0.70	0.18
	压片制样	26.19	10.81	0.51	0.75	0.17
JQ-2	原样	21.79	11.59	0.66	0.47	0.15
	烘干样	26.46	14.23	0.77	0.59	0.17
	压片制样	26.95	13.96	0.81	0.63	0.15
JQ-3	原样	20.08	15.66	0.42	0.29	0.12
	烘干样	23.64	20.19	0.52	0.38	0.11
	压片制样	23.41	20.25	0.55	0.41	0.11
JQ-4	原样	20.45	7.47	0.48	0.52	0.14
	烘干样	23.18	10.51	0.58	0.69	0.13
	压片制样	22.86	10.23	0.59	0.66	0.13

4 富钴结壳岩心样品的原位分析

4.1 富钴结壳岩心样品的原位分析与实验室分析对比

选取一个较完整的富钴结壳岩心,长度约8 cm,类型为L[P]Ⅲ,从上表面向下,第一层为致密层,长度2 cm,第二层为疏松层,长度2 cm,第三层为致密亮煤层,长度4 cm。在海上勘查现场,以轴向1 cm为测试间隔,采用手持式X射线荧光光谱仪对岩心进行7组测试,每组测试以岩心径向为基准进行四个方向的原位测试,计算平均值;在实验室,以轴向1 cm为取样间隔,按1.2节制样方法处理,采用帕纳科Axios波长色散X射线荧光光谱仪测定。各层位的实验室测试结果与现场原位分析的结果对照见图1。由图1可以看出,对于上述两种方法,Ni和Cu元素的测试结果较为一致;Mn、Fe和Co元素的测试结果相差较大,但是Mn和Fe元素的变化趋势基本一致;Co元素的原位分析变化趋势呈锯齿状,与实验室测试结果变化趋势相差较大,但是与文献[15]报道的变化规律较为一致。

现场原位分析由于受含水率、矿化不均、密度效应等因素的影响,现场原位分析结果和实验室分析结果存在偏差。本文通过富钴结壳岩心各层位现场原位测试的平均值与实验室分析平均值对比获取Mn、Fe、Co、Ni和Cu的校正系数,对富钴结壳岩心各层位的现场原位分析结果进行校正,并与实验室测试结果对比见图2。由图2可以看出,经过校正

后,Mn、Fe、Ni和Cu元素的变化趋势一致性良好;Co元素在3 cm和5 cm处分别出现高值和低值,可能是特定区域Co含量偏高或者偏低所致,而实验室分析时,由于取样量较大,在研磨过程中样品经过充分的混合,因而没有上述的高值和低值的出现。

由此可见,富钴结壳岩心的现场原位分析与实验室人工分层分析得到的Mn、Fe、Ni和Cu元素的分布趋势基本一致,经过适当校正后,除Co元素外,两种方法得到的分析结果一致性良好,同时原位分析更适合于原始富钴结壳样品的各元素的分布研究,能更真实地反映原始富钴结壳岩心不同层位中各元素的变化特征。

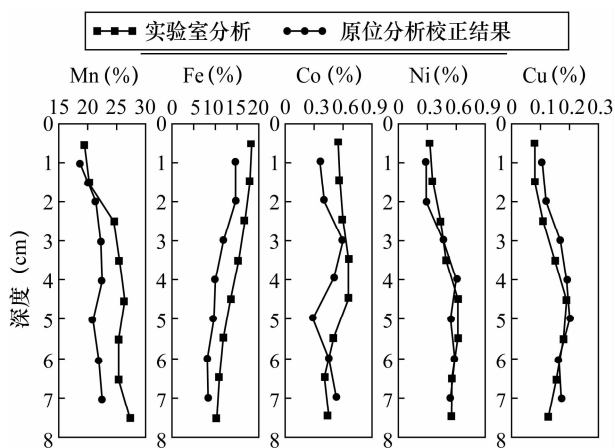


图1 岩心的原位分析校正前结果与实验室分析结果对比
Fig. 1 Comparison of analytical results from in-situ and laboratory analysis of crust core

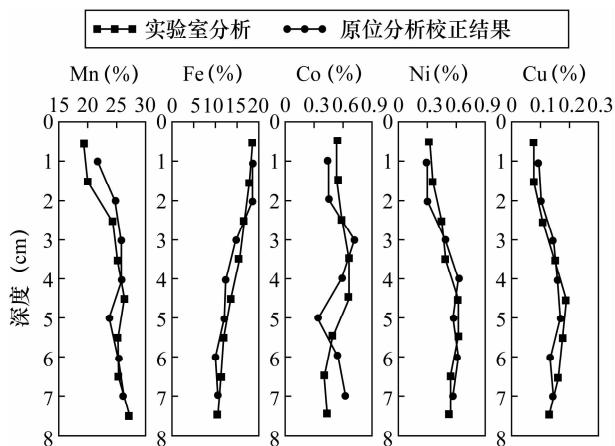


图2 岩心的原位分析校正后结果与实验室分析结果对比
Fig. 2 Comparison of analytical results from correction of in-situ analysis and laboratory testing of crust core

4.2 富钴结壳岩心样品的品位预测

Co、Ni 和 Cu 的质量分数之和为品位,品位和 Mn、Fe 比值随深度的变化趋势见图 3。由图 3 可以看出,随着深度的增加,品位和 Mn、Fe 比值(Mn/Fe)的变化趋势基本一致,因此, Mn/Fe 比值可以指示品位的高低,在野外富钴结壳资源勘查现场,采用手持式 X 射线荧光光谱仪对富钴结壳样品中 Mn 和 Fe 进行原位分析,可以快速发现异常,提高资源勘查效率。

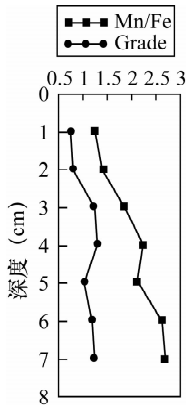


图3 Mn/Fe 比值和品位随深度的变化趋势

Fig. 3 Variations of the ratio and grade of Mn/Fe with depth

5 结语

海上资源勘查现场的应用研究表明,手持式 X 射线荧光光谱仪可以快速进行富钴结壳样品中 Mn、Fe、Co、Ni 和 Cu 元素的原位分析。采用手持式 X 射线荧光光谱仪对富钴结壳样品中 Mn 和 Fe 进行原位分析,研究 Mn/Fe 比值可以指示品位的高低,可以快速发现异常,提高资源勘查效率。方法简便、灵敏,精密度和准确度满足大洋富钴结壳勘查现场分析的要求,可以为富钴结壳资源现场初步评价提供可靠的技术支撑。

富钴结壳岩心样品的现场原位分析及其与实验室人工分层分析对比表明,两种测试方法得到的各元素分布趋势基本一致,证明了原位分析数据的可靠性,同时现场原位分析更适合于原始富钴结壳岩心样品的各元素的分布研究,更能反映不同层位各元素的变化特征,为进一步研究富钴结壳的成因和成矿机制提供更丰富的数据资料,具有广阔的应用前景。

原位分析主要受含水率、测量面不平和矿化不均匀等因素的干扰,由于已获取的数据比较有限,本文只是利用已有数据进行了简单校正,今后需要收集更为丰富的数据,以进行更为系统的校正模型研究,进一步提高准确度。

6 参考文献

- [1] 王建平. 大洋中 Ni、Co、Pt 资源概况及开发建议[J]. 中国矿业, 2004, 13(8): 40-43.
- [2] 刘玉山, 吴必豪. 海底金属矿产资源的开发——回顾与未来展望[J]. 矿床地质, 2005, 24(1): 81-84.
- [3] 詹秀春, 樊兴涛, 李迎春, 王祎亚. 直接粉末制样—小型偏振激发能量色散 X 射线荧光光谱法分析地质样品中多元素[J]. 岩矿测试, 2009, 28(6): 501-506.
- [4] 张学华, 吉昂, 卓尚军, 陶光仪. SZ-1 型同位素 X 射线荧光分析仪分析多金属结核中锰铁钴镍铜[J]. 岩矿测试, 1999, 18(2): 124-127.
- [5] 吴小勇, 陈永君, 王毅民. Si-PIN 探测器便携式 X 荧光分析仪在海洋多金属结核结壳分析中的应用[J]. 岩矿测试, 2002, 21(1): 33-36.
- [6] 葛良全, 赖万昌, 林延畅. 现场 X 射线荧光检测技术研究[J]. 四川地质学报, 2006, 26(2): 117-120.
- [7] 樊兴涛, 李迎春, 王广, 白金峰, 姚文生, 袁继海, 詹秀春. 车载台式能量色散 X 射线荧光光谱仪在地球化学勘查现场分析中的应用[J]. 岩矿测试, 2011, 30(2): 155-159.
- [8] 葛良全. 现场 X 射线荧光分析技术[J]. 岩矿测试, 2013, 32(2): 203-212.
- [9] 葛良全, 赖万昌, 林玲, 林延畅. 水底沉积物原位 X 射线荧光测量中水分的影响与校正[J]. 核技术, 2004, 27(4): 273-276.
- [10] 夏庆霖, 成秋明, 陆建培, 肖文, 桑浩, 袁兆宪, 刘艳, 邱俊玲. 便携式 X 射线荧光光谱技术在泥河铁矿岩心矿化蚀变信息识别中的应用[J]. 地球科学——中国地质大学学报, 2011, 36(2): 336-340.
- [11] Gazley M F, Vry J K, Plessis E D, Handler M R. Application of portable X-ray fluorescence analyses to metabasalt stratigraphy, Plutonic Gold Mine, Western Australia[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2011, 110: 74-80.
- [12] Rowe H, Hughes N, Robinson K. The quantification and application of handheld energy-dispersive X-ray fluorescence (ED-XRF) in mudrock chemostratigraphy and geochemistry[J]. *Chemical Geology*, 2012, 324: 122-131.
- [13] 韩平, 王纪华, 陆安祥, 马智宏, 潘立刚. 便携式 X 射线荧光光谱分析仪测定土壤中重金属[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(3): 826-829.
- [14] 李强, 张学华. 手持式 X 射线荧光光谱仪测定富钴结壳样品中锰铁钴镍铜锌[J]. 岩矿测试, 2013, 32(5): 724-728.
- [15] 赵宏樵, 郑存江, 初凤友, 王笑笑. 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.

Application of Hand-held X-ray Fluorescence Spectrometer in the Exploration of Cobalt-rich Crust Resources

ZHANG Xue-hua, LI Qiang, HUANG Xue-hua, YAO Hui-qiang

(Guangzhou Marine Geological Survey, Guangzhou 510760, China)

Abstract: A portable X-ray Fluorescence Spectrometer (XRF) can be used for field analysis with the advantages of rapidity and non-destruction; the applications of hand-held XRF in in-situ analysis of cobalt-rich crust chunks and core are described. The calibration curve for cobalt-rich crusts was established using national certified reference materials such as GBW 07337, GBW 07338 and GBW 07339. The proposed method has been validated by analyzing certified reference materials; the relative standard deviation was 0.3% – 3.0%, which is appropriate for analysis of cobalt-rich crust in field. The hand-held XRF was utilized for in-situ analysis of cobalt-rich crust chunks and drilling core in marine exploration. A comparison of the results from in-situ analysis of dried crust chunks and those obtained from the hand-held XRF instrument after pressed powder sample preparation is presented, and good consistencies were found for the elements of interest. The data of in-situ analysis of crust core was evaluated by comparing with that obtained from laboratory testing after powder was layered artificially; the results based on two different methods indicate that distribution features of Mn, Fe, Co, Ni and Cu are similar. The methodology has been proved to be an effective method for in-situ analysis, which can meet the need of fast evaluation of cobalt-rich crusts resources, meanwhile, the proposed method, is appropriate for distribution research of Mn, Fe, Co, Ni and Cu in original cobalt-rich crust, which is helpful for the study of mineralization in different metallogenic stages of the crust.

Key words: hand-held X-ray Fluorescence Spectrometer; exploration of cobalt-rich crusts; in-situ analysis