

# 粉末压片-X 射线荧光光谱法测定 深海富铁粘土中主次量组分

李 强, 张学华

(广州海洋地质调查局, 广东广州 510760)

**摘要:**富铁粘土赋存于深海大洋的某些区域, 目前缺乏富铁粘土相关标准物质和分析方法, 实验利用台式 X 射线荧光光谱仪(XRF)结合压片法制样现场快速测定深海富铁粘土样品中的  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Pb}$  和  $\text{Y}$  等组分。优化选择压力 30 t 和保压 35 s 的制样条件; 采用多金属结核和富钴结壳、深海及近海沉积物国家标准物质以及定值深海富铁粘土样品绘制校准曲线, 解决了缺少富铁粘土标准物质的问题。对 18 个组分的测量条件进行了优化, 使用经验系数法校正了主要成分  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Fe}$  和  $\text{Mn}$  的基体效应。方法的检出限为 3.67~1172  $\mu\text{g/g}$ 。精密度试验结果表明, 各组分测定值的相对标准偏差(RSD,  $n=7$ ) 在 0.3%~2.2% 之间。方法用于实际样品的分析, 其分析结果与实验室采用其他方法的测定结果吻合, 能够满足野外现场富铁粘土样品中多种组分同时快速分析的要求。

**关键词:** X 射线荧光光谱仪; 深海富铁粘土; 主次量组分; 粉末压片

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2018)04-0057-06

远洋沉积物是研究深海地质作用以及古海洋环境的重要窗口, 气候和环境等变化信号可以通过海洋上层生态过程传递至海洋沉降颗粒物, 并将信息保存于沉积物中。目前, 可以利用海洋沉积物中碳酸盐、有机碳和自生元素(Mn、Al)等以及与陆源有密切关系的主量元素和示踪元素等组分, 研究沉积物源区的古化学侵蚀状况和古气候变化<sup>[1]</sup>, 同时, 深海沉积物中的富铁粘土<sup>[2]</sup>由于可能赋存大量稀土元素和金属钇, 已成为继大洋多金属结核、富钴结壳和多金属硫化物之后的潜在大洋海底资源。因此, 开展深海富铁粘土中主次量元素以及稀土元素的含量分析, 对探讨沉积物的形成条件、物源区性质以及气候环境特别是富稀土区域的稀土资源评价具有重要意义<sup>[3-6]</sup>。

现场分析测试是海上地质勘查的重要技术手段, 通过组分含量和分布的研究, 可准确及时地指导地质研究者现场工作。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<sup>[7-8]</sup>, 是野外现场

多元素分析的主要方法。目前, X 射线荧光光谱法应用于大洋多金属结核和富钴结壳样品中主、次量元素和主要有用金属元素的测定比较成熟<sup>[9-10]</sup>。本研究探索了 X 射线荧光光谱法在深海富铁粘土样品主次量组分的船载分析方面的应用潜力, 采用压片法制样<sup>[11-13]</sup>, 在某大洋航次野外勘查现场, 使用台式 X 射线荧光光谱仪, 尝试建立主要成分  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{Fe}$  和稀土元素  $\text{Y}$  以及微量元素  $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Pb}$  的分析方法, 为野外地质勘查中资源初步评价、现场决策和成矿研究提供技术支撑。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及工作条件

Supermini200 型 X 射线荧光光谱仪(日本理学公司); MM400 型研磨机(德国莱驰公司); 台式手动压片机(上海新诺仪器设备有限公司); Axios 型波长色散型 X 射线荧光光谱仪(荷兰帕纳科); Optima 8300DV 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国

收稿日期: 2017-08-09

作者简介: 李 强(1984—), 男, 工程师, 硕士, 主要从事海洋地质样品的 X 射线荧光光谱分析工作; E-mail: lq28477697@163.com

珀金埃尔默股份有限公司); X Series 2 型电感耦合等离子体质谱仪(美国赛默飞世尔科技公司)。

实验用光谱仪是小型化的台式波长色散型 X 射线荧光分析仪器, 有良好分辨率和轻元素灵敏度, 可分析元素范围从<sub>9</sub>F~<sub>92</sub>U, 无需冷却水。仪器采用

200 W Pd 靶 X 光管, 工作管电压 50 kV, 电流 4.00 mA, 标准配备 LiF200、PET、RX25 等分光晶体, PC 和 SC 两种检测器, 光栏直径 30 mm, 12 转塔样品室, WIN7 环境下的 Supermini200 分析操作和维护中文软件包。各分析组分测定条件见表 1。

表 1 X 射线荧光光谱仪测量条件

Table 1 Working conditions of X-ray fluorescence spectrometer

元素	分析线	分析晶体	探测器	电压	电流	峰位角	峰测量时间
Element	Line	Crystal	Detector	Voltage/kV	Current/mA	Peak/(°)	Peak time/s
Na	K $\alpha$	RX25	PC	50	4.00	46.640	25
Mg	K $\alpha$	RX25	PC	50	4.00	38.348	25
Al	K $\alpha$	PET	PC	50	4.00	144.550	20
Si	K $\alpha$	PET	PC	50	4.00	108.886	10
P	K $\alpha$	PET	PC	50	4.00	89.266	25
K	K $\alpha$	PET	PC	50	4.00	50.506	25
Ca	K $\alpha$	PET	PC	50	4.00	45.010	20
Ti	K $\alpha$	LiF200	SC	50	4.00	86.084	20
Mn	K $\alpha$	LiF200	SC	50	4.00	62.950	5
Fe	K $\alpha$	LiF200	SC	50	4.00	57.500	5
Cu	K $\alpha$	LiF200	SC	50	4.00	45.010	20
Zn	K $\alpha$	LiF200	SC	50	4.00	41.780	20
V	K $\alpha$	LiF200	SC	50	4.00	76.910	20
Sr	K $\alpha$	LiF200	SC	50	4.00	25.164	20
Zr	K $\alpha$	LiF200	SC	50	4.00	22.540	20
Ba	L $\alpha$	LiF200	SC	50	4.00	87.130	20
Pb	L $\alpha$	LiF200	SC	50	4.00	33.920	20
Y	K $\alpha$	LiF200	SC	50	4.00	23.780	20

## 1.2 标准样品及各组分的含量范围

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, 选择与待测样品组成相同或相近的标准样品可以最大限度地消除这些影响。富铁粘土一般赋存于深海海盆, 富含 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Mn、Fe 和 Y 等组分, 目前相关标准物质缺乏。本法选用与富铁粘土样品组成相近的相关标准物质: 多金属结核国家标准物质 GBW 07249、GBW 07295 和 GBW 07296 及其混合标样, 富钴结壳国家标准物质 GBW 07337~GBW 07339 及其混合标样, 锰矿国家标准物质 GBW 07261、GBW 07263 和 GBW 07266, 以及海洋沉积物国家标准物质 GBW 07313、GBW 07315 和 GBW 07316; 并挑选了部分 P 和 Y 含量较高的定值富铁粘土样品作为校准样品, 各组分的含量范围见表 2。

## 1.3 样品制备

本研究使用样品由广州海洋地质调查局于某大洋航次在太平洋某海盆采集。实验样品在 105 °C 烘干 4 h, 玛瑙研钵粗碎, 缩分出部分样品装入碳化钨研磨罐, 用研磨机研磨 1.5 min, 然后装入塑料环, 在

表 2 校准样品中各组分的含量范围

Table 2 Content range of components in calibration samples

组分	含量范围	组分	含量范围
Component	Content range	Component	Content range
Na <sub>2</sub> O	0.62~5.72	Fe	1.22~38.88
MgO	0.11~4.05	Cu	130~1890
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.26~13.75	Zn	137~1600
SiO <sub>2</sub>	5.43~33.17	V	69.0~617
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.33~7.04	Sr	267~1500
K <sub>2</sub> O	0.07~3.42	Zr	94.0~659
CaO	0.08~33.49	Ba	48.8~4400
TiO <sub>2</sub>	0.06~2.20	Pb	29.3~1500
Mn	0.31~45.39	Y	84.0~1083

注: Cu、Zn、V、Sr、Zr、Ba、Pb 和 Y 的计量单位为  $\mu\text{g/g}$ 。

30 t 的压力下保压 35 s, 采用台式手动压片机制样, 装入样品盒中待测, 剩余样品留作副样。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品粒度的影响

压片法制样简单高效, 但是粒度效应是影响分析

结果准确度的重要因素,一般来说,原子序数越低,粒度效应的影响越大。克服粒度效应的重要手段是通过增加研磨时间来减小粒度效应的影响,本文考察了不同研磨时间对富铁粘土样品中各组分测定强度的影响,即称取 10.00g 预先粗碎的样品 8 份,分别研磨 30、60、90、120、150、180、210 和 240s,在相

同的条件下压片制样,然后按照选定的仪器条件测定试样中相应组分的 X 射线强度,结果见表 3。由表 3 可以看出,试样研磨 60~90s 时,各组分的 X 射线荧光强度趋于稳定,研磨 90s 时样品能全量过 0.074mm 标准筛,模具没有严重粘附现象,为保证样品的制备效果,研磨时间选定为 90s。

表 3 研磨时间的影响  
Table 3 Influence of grinding time

研磨时间 Grinding time/s	荧光强度 Intensity/keps										
	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Mn	Fe	Sr
30	0.611	1.173	13.333	25.813	3.762	3.561	17.217	0.287	14.719	72.829	1.248
60	0.593	1.144	12.825	24.944	3.693	3.456	16.824	0.282	14.456	71.457	1.220
90	0.613	1.142	12.838	24.947	3.631	3.444	16.734	0.272	14.437	71.362	1.227
120	0.623	1.131	12.743	24.773	3.532	3.406	16.408	0.278	14.252	70.697	1.215
150	0.639	1.180	12.131	24.067	3.648	3.354	16.881	0.284	14.584	71.964	1.239
180	0.619	1.149	12.040	23.833	3.588	3.320	16.530	0.276	14.322	70.770	1.218
210	0.663	1.152	12.605	24.661	3.535	3.388	16.476	0.273	14.306	70.883	1.227
240	0.685	1.186	12.736	25.022	3.660	3.459	16.974	0.278	14.666	72.698	1.257

## 2.2 基体效应与谱线重叠校正

对于粉末压片制样,基体、粒度和矿物效应是分析误差的主要来源。本法使用经验系数法校正基体效应,所用的数学公式见式(1)和式(2):

$$X_i = bI_i + c \quad (1)$$

$$W_i = X_i(1+k + \sum A_{ij}F_j) + \sum B_{ij}F_j + C \quad (2)$$

式中: $W_i$  为  $i$  元素校正含量,%; $X_i$  为  $i$  元素未校正含量,%; $I_i$  为  $i$  元素的特征 X 射线谱线强度; $F_j$  为  $j$  元素含量,%; $A_{ij}$  为  $j$  元素对  $i$  元素基体校正系数; $B_{ij}$  为  $j$  元素对  $i$  元素重叠校正系数; $b$ 、 $c$ 、 $k$ 、 $C$  均

为常数。 $SiO_2$ 、 $CaO$ 、 $Fe$  和  $Mn$  是深海粘土的主要成分,因此,主要对它们的吸收增强效应进行校正。

## 2.3 校准曲线

采用 X 射线荧光光谱仪测定多个校准样品中  $Na_2O$ 、 $MgO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $P_2O_5$ 、 $K_2O$ 、 $CaO$ 、 $TiO_2$ 、 $Mn$ 、 $Fe$ 、 $Cu$ 、 $Zn$ 、 $V$ 、 $Sr$ 、 $Zr$ 、 $Ba$ 、 $Pb$  和  $Y$  的 X 射线荧光强度,使用数学校正方程(1)和(2)通过多元回归,同时求出校准曲线的斜率、截距、谱线重叠干扰系数和基体校正系数,各组分的校准曲线参数[包括截距( $D$ )、斜率( $E$ )和相关系数( $r$ )]见表 4。

表 4 18 个组分的校准曲线参数

Table 4 Parameter of calibration curve for 18 components

组分 Component	$D$	$E$	$r$	组分 Component	$D$	$E$	$r$
$Na_2O$	-0.34	7.1307	0.9987	$Fe$	-0.41	0.1696	0.9996
$MgO$	-1.49	11.1940	0.9961	$Cu$	84.8	1998	0.9995
$Al_2O_3$	0.77	1.1237	0.9984	$Zn$	97.0	1572	0.9988
$SiO_2$	-0.95	0.6970	0.9990	$V$	17.6	2700	0.9959
$P_2O_5$	-0.01	0.8499	0.9984	$Sr$	-86.4	623.3	0.9982
$K_2O$	-0.21	1.4960	0.9965	$Zr$	-5.02	422.2	0.9988
$CaO$	0.01	0.1562	0.9995	$Ba$	-4.09	17551	0.9978
$TiO_2$	-0.01	0.9399	0.9994	$Pb$	-98.5	1895	0.9999
$Mn$	-0.02	0.2524	0.9999	$Y$	-7.24	513.3	0.9971

由表 4 可知,经过相关校正和多元回归,各组分的校准曲线线性相关系数较好。其中以  $Fe$  为代表

的主量组分、 $Sr$  为代表的微量组分的校准曲线见图 1 和图 2。

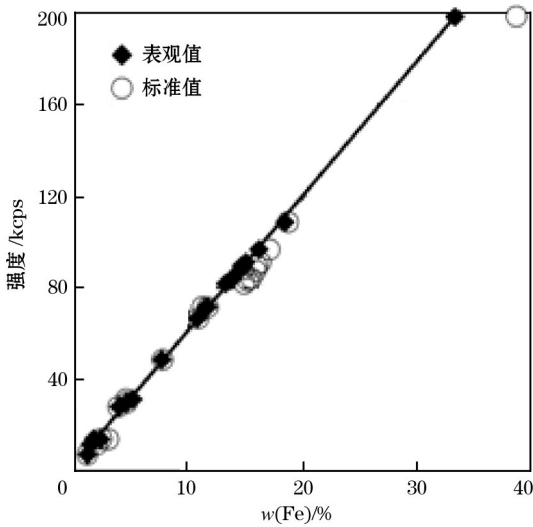


图 1 Fe 的校准曲线

Fig. 1 Calibration curve of Fe

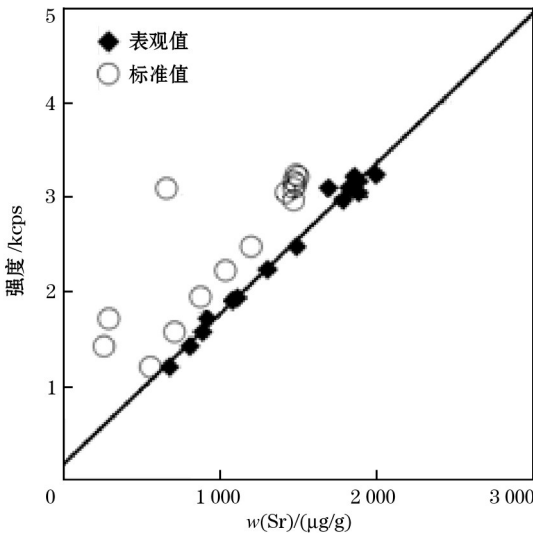


图 2 Sr 的校准曲线

Fig. 2 Calibration curve of Sr

## 2.4 检出限

由于样品类型的不同,导致各组分的散射背景、重叠干扰程度和灵敏度存在较大差异,因而不同样品中同一组分的检出限也不相同,因此,采用检出限<sup>[14]</sup>公式  $L_D = (3/m) \times \sqrt{I_b/t_b}$  得出的理论检出限不能较好地体现实际样品中各组分的检出水平。本文选取各组分含量相对较低的实际样品,连续测定 12 次,计算各组分测定结果的标准偏差,以标准偏差的 3 倍作为相应组分的检出限,结果见表 5。

## 2.5 方法精密度

选用多金属结核国家一级标准物质 GBW 07295 重复制备 7 个样片,按照上述实验方法进行测定,计算所得结果的相对标准偏差(RSD)列于表 6,可

表 5 各组分的检出限

Table 5 Detection limits of each component  $\mu\text{g/g}$

组分 Component	检出限 $L_D$	组分 Component	检出限 $L_D$
Na <sub>2</sub> O	524	Fe	617
MgO	428	Cu	23.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	349	Zn	6.25
SiO <sub>2</sub>	1 172	V	3.67
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	290	Sr	18.4
K <sub>2</sub> O	181	Zr	7.73
CaO	646	Ba	15.9
TiO <sub>2</sub>	128	Pb	29.4
Mn	199	Y	13.5

表 6 方法精密度

Table 6 Precision of the method

组分 Component	平均值 Average $w/\%$	RSD/%	组分 Component	平均值 Average $w/\%$	RSD/%
Na <sub>2</sub> O	2.16	1.5	Fe	18.42	0.5
MgO	2.07	0.9	Cu	0.27	0.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.64	0.4	Zn	558	1.3
SiO <sub>2</sub>	13.46	0.9	V	571	0.4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.73	0.9	Sr	1202	0.8
K <sub>2</sub> O	0.69	0.9	Zr	668	0.7
CaO	2.81	0.7	Ba	1491	1.9
TiO <sub>2</sub>	1.70	0.7	Pb	947	1.3
Mn	21.16	0.3	Y	159	2.2

注: Cu、Zn、V、Sr、Zr、Ba、Pb 和 Y 的计量单位为  $\mu\text{g/g}$ 。

见各组分测定结果的相对标准偏差为 0.3%~2.2%。

## 2.6 样品现场分析及实验室分析对比

选取某大洋航次的部分深海富铁粘土样品,在实验室内进行分析,并与现场 X 射线荧光光谱仪测定结果进行对比,结果见表 7。由表 7 可知,现场结果与实验室结果吻合较好,满足 DZ/T 0130—2006 《地质矿产实验室测试质量管理规范》的要求。

## 3 结语

利用海洋沉积物国家标准物质、多金属结核及富钴结壳国家标准物质和定值深海富铁粘土样品为校准样品,解决了缺少深海富铁粘土标准样品的问题。采用粉末压片制样,以 X 射线荧光光谱仪为测定手段,使用经验系数法校正基体效应,建立的方法可定量分析深海富铁粘土样品中的 18 种组分,包括稀土元素 Y,并成功利用 Y 的可靠结果进行了稀土总量评估。本方法具有快速、简便和低能耗的特点,满足海上现场分析的要求,可以为现场资源勘查提供可靠技术支撑。

表7 深海富铁粘土现场分析结果与实验室内结果对照

Table 7 Comparison of results from laboratory and on-site analysis of abyssal iron-rich clay

w/%

组分 Component	FeClay-1			FeClay-2			FeClay-3		
	现场值 On-site w/%	实验室值 Laboratory w/%	相对偏差 RD/ %	现场值 On-site w/%	实验室值 Laboratory w/%	相对偏差 RD/ %	现场值 On-site w/%	实验室值 Laboratory w/%	相对偏差 RD/ %
Na <sub>2</sub> O	3.77	3.72	1.3	3.39	3.32	2.1	2.14	2.08	2.9
MgO	2.64	2.73	-3.3	3.78	3.76	0.5	2.57	2.66	-3.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.76	6.93	-2.5	7.54	7.80	-3.3	2.19	2.12	3.3
SiO <sub>2</sub>	21.81	21.61	0.9	18.59	18.78	-1.0	13.26	13.38	-0.9
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.82	2.91	-3.1	4.18	4.29	-2.6	2.36	2.43	-2.9
K <sub>2</sub> O	2.10	2.14	-1.9	2.17	2.23	-2.7	0.86	0.84	2.4
CaO	16.11	16.23	-0.7	7.25	7.42	-2.3	26.41	26.70	-1.1
TiO <sub>2</sub>	0.43	0.46	-6.5	0.25	0.24	4.2	0.075	0.070	7.1
Mn	2.83	2.80	1.1	3.51	3.57	-1.7	1.23	1.27	-3.1
Fe	10.32	10.23	0.9	15.96	16.01	-0.3	8.86	8.68	2.1
Cu	1310	1365	-4.0	1520	1497	1.5	730	683	6.9
Zn	243	231	5.2	396	382	3.7	180	175	2.9
V	278	256	8.6	303	328	-7.6	317	298	6.4
Sr	823	808	1.9	710	704	0.9	1285	1314	-2.2
Zr	289	286	1.0	417	414	0.7	183	177	3.4
Ba	2513	2544	-1.2	3838	3846	-0.2	1023	1009	1.4
Pb	740	733	1.0	862	851	1.3	667	656	1.7
Y	695	708	-1.8	1030	1052	-2.1	395	381	3.7

注:Cu、Zn、V、Sr、Zr、Ba、Pb 和 Y 的计量单位为 μg/g;Na<sub>2</sub>O、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、K<sub>2</sub>O、CaO、TiO<sub>2</sub>、Mn、Fe 和 Zr 在实验室采用波长色散型 X 射线荧光光谱仪测定;Cu、Zn、V、Sr、Ba 和 Pb 实验室采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)测定;Y 实验室采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定。

## 参考文献:

[1] 蔡观强,邱燕,彭学超,等.南海西南海域表层沉积物微量和稀土元素地球化学特征及其意义[J].海洋地质与第四纪地质,2010,30(5):53-62.  
CAI Guan-qiang, QIU Yan, PENG Xue-chao, et al. The geochemical characteristics of trace elements and REEs in surficial sediments of the Southwestern South China Sea and their implications[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2010, 30(5): 53-62.

[2] 朱克超,任江波,王海峰,等.太平洋中部富 REY 深海粘土的地球化学特征及 REY 富集机制[J].地球科学-中国地质大学学报,2015,40(6):1052-1060.  
ZHU Ke-chao, REN Jiang-bo, WANG Hai-feng, et al. Enrichment mechanism of REY and geochemical characteristics of REY-rich pelagic clay from the Central Pacific [J]. Earth Science-Journal of China University of Geosciences, 2015, 40(6): 1052-1060.

[3] 张俊,孟宪伟,夏鹏,等.深海沉积物早期成岩过程中的 Ba 循环及其古海洋环境意义[J].海洋科学进展,2009,27(2):275-280.  
ZHANG Jun, MENG Xian-wei, XIA Peng, et al. Barium cycle during the early diagenesis of deep-sea sediments

and its implications for paleoceanographical environment [J]. Advances in Marine Science, 2009, 27(2): 275-280.

[4] 张霄宇,邓涵,张富元,等.西太平洋海山区深海软泥中稀土元素富集的地球化学特征[J].中国稀土学报,2013,31(6):729-737.  
ZHANG Xiao-yu, DENG Han, ZHANG Fu-yuan, et al. Enrichment and geochemical characteristics of rare earth elements in deep-sea mud from seamount area of Western Pacific[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2013, 31(6): 729-737.

[5] 李娜,翟世奎,刘新宇,等.琼东南盆地深水区 LS33-1-1 钻井岩心微量元素地球化学特征及其沉积环境[J].海洋地质与第四纪地质,2014,34(3):1-12.  
LI Na, ZHAI Shi-kui, LIU Xin-yu, et al. The trace elements geochemistry and depositional environment changes recorded in the core of well LS33-1-1 in deepwater area of Qiongdongnan basin[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2014, 34(3): 1-12.

[6] 孙维萍,扈传显,韩正兵,等.南极普里兹湾表层沉积物微量元素分布特征及其物源指示意义[J].沉积学报,2016,34(2):308-314.  
SUN Wei-ping, HU Chuan-yu, HAN Zheng-bing, et al. Distribution and sources of trace metals in the surface sediments of Prydz Bay, Antarctica [J]. Sedimentologica

- Sinica,2016,34(2):308-314.
- [7] 徐婷婷,夏宁,张波.熔片制样-X射线荧光光谱法测定海洋沉积物样品中主次量组分[J].岩矿测试,2008,27(1):74-76.
- XU Ting-ting,XIA Ning,ZHANG Bo.Determination of major and minor components in sea sediment samples by fused bead X-ray fluorescence spectrometry[J].Rock and Mineral Analysis,2008,27(1):74-76.
- [8] 刘少玉.海洋沉积物中多种重金属的X射线荧光分析法[J].中国环境监测,2013,29(5):132-134.
- LIU Shao-yu.X-ray fluorescence analysis of multiple heavy metals in ocean sediments[J].Environmental Monitoring in China,2013,29(5):132-134.
- [9] 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.
- LI Qiang,ZHANG Xue-hua.Determination of Mn,Fe,Co,Ni,Cu and Zn in cobalt-rich crusts by portable X-ray fluorescence spectrometer[J].Rock and Mineral Analysis,2013,32(5):724-728.
- [10] 张学华,李强,黄雪华.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 Xue-hua,LI Qiang,HUANG Xue-hua,et al.Application of hand-held X-ray fluorescence spectrometer in the exploration of cobalt-rich crust resources[J].Rock and Mineral Analysis,2014,33(4):512-516.
- [11] 李小莉,何成飞,高文键,等.波长色散X射线荧光光谱法测定津巴布韦化探样品中多组分[J].冶金分析,2016,36(3):17-22.
- LI Xiao-li,HE Cheng-fei,GAO Wen-jian,et al.Determination of multi-components in geochemical exploration samples from Zimbabwe by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry[J].Metallurgical Analysis,2016,36(3):17-22.
- [12] 闵秀云,王德荣,高春亮,等.粉末压片-X射线荧光光谱法测定盐湖样品中的主次元素[J].盐湖研究,2016,24(2):32-36.
- MIN Xiu-yun,WANG De-rong,GAO Chun-liang,et al.Major and minor elements from salt lake samples determined by pressed powder pellet method and X-ray fluorescence spectrometry[J].Journal of Salt Lake Research,2016,24(2):32-36.
- [13] 龚仓.直接粉末进样-能量色散X射线荧光光谱法测定地质样品中多种组分[J].冶金分析,2017,37(3):21-28.
- GONG Cang.Determination of multi-components in geochemical samples by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry coupled with direct powder introduction[J].Metallurgical Analysis,2017,37(3):21-28.
- [14] 罗立强,詹秀春,李国会.X射线荧光光谱仪[M].北京:化学工业出版社,2008:90.

## Determination of major and minor components in abyssal iron-rich clay by X-ray fluorescence spectrometry with pressed powder pellet

LI Qiang,ZHANG Xue-hua

(Guangzhou Marine Geological Survey, Guangzhou 510760, China)

**Abstract:** The iron-rich clay exists in some regions of deep sea and ocean. At present, there are no related standard substances and analysis method for iron-rich clay. The contents of  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$ , Mn, Fe, Cu, Zn, V, Sr, Zr, Ba, Pb and Y in abyssal iron-rich clay sample were rapidly determined in site using desktop X-ray fluorescence spectrometer through sample prepare by pressed powder pellet. The optimum conditions for sample preparation were as follows: the pressure was 30 t and the pressing time was 35 s. The calibration curves were prepared by national standard substances of polymetallic nodule and cobalt-rich crust, deep sea and hemipelagic sediments as well as certified deep sea iron-rich clay samples, solving the problem of lack of iron-rich clay standard substances. The measurement conditions of 18 components were optimized. The matrix effect of major components including  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ , Fe and Mn was corrected by empirical coefficient method. The detection limit was  $3.67\text{-}1172\mu\text{g/g}$ . The results of precision test showed that the relative standard deviations (RSD,  $n=7$ ) were between 0.3% and 2.2% for determination results of each component. The proposed method was applied for the analysis of actual samples. The found results were consistent with those obtained by other methods in laboratory. The proposed method could meet the requirements of simultaneous and rapid analysis of multiple components in iron-rich clay samples in field.

**Key words:** X-ray fluorescence spectrometer; abyssal iron-rich clay; major and minor component; pressed powder pellet