

基于便携式 X 射线荧光光谱法的深海沉积物现场成分快速检测及适用性评估

黄威^{1,2}, 胡邦琦^{1,2}, 徐磊¹, 廖时理³, 路晶芳¹, 宋维宇¹, 丁雪¹, 虞义勇¹, 郭建卫¹
HUANG Wei^{1,2}, HU Bangqi^{1,2}, XU Lei¹, LIAO Shili³, LU Jingfang¹, SONG Weiyu¹,
DING Xue¹, YU Yiyong¹, GUO Jianwei¹

1. 中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 山东 青岛 266071;

2. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室/海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室, 山东 青岛 266237;

3. 自然资源部第二海洋研究所/自然资源部海底科学重点实验室, 浙江 杭州 310012

1. Qingdao Institute of Marine Geology, China Geological Survey, Qingdao 266071, Shandong, China;

2. Laboratory for Marine Mineral Resources/Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266237, Shandong, China;

3. Second Institute of Oceanography/Key Laboratory of Submarine Geosciences, Ministry of Natural Resources, Hangzhou 310012, Zhejiang, China

摘要: 远洋粘土、硅藻软泥、铁锰结核及结壳是常见的深海沉积成因物质类型, 在开展深海地质调查工作时及时获得这些物质的成分信息, 对于提升海上地质调查效率和认知能力十分重要。通过便携式 X 射线荧光光谱法 (pXRF) 对菲律宾海深水区域 60 个样品进行分析, 并结合实验室测试结果, 评估 pXRF 能测出的 24 种元素含量数据的稳定性、准确性及相关性, 探讨 pXRF 在海上地质调查工作中对于深海沉积物现场成分快速检测的适用性。通过综合对比研究发现, Ca、Cu、Fe、K、P、Pb、Sr、Zn、Zr 九种元素稳定性、准确性和相关性较好, 可以直接用于定性乃至定量研究工作。Al、Ba、Mn、Mo、Ni、Rb、Si、Ti、Th、V 十种元素的三项指标参数等级略低, 可用于含量高低判定和趋势分析等定性研究工作。Bi、Cs、Mg、Sb、Sc 五种元素的测试效果较差, 本法不建议使用。取样量充足且分布均匀、湿样烘干至恒量后研磨过筛、封装时充分压实平整、测试时间增长、选择合适的标准物质校正和检验、重点和异常样品增加测试次数等措施的执行有利于获得高精度的 pXRF 海上测试数据。未来对更多类型和数量深海样品开展 pXRF 现场分析, 将有利于建立更精准的测试方法流程, 达到现场快速揭示样品成分特征、确定底质类型及圈定矿化异常等目的, 为海上关键决策的部署和实施提供参考和借鉴。

关键词: 深海沉积物; pXRF; 稳定性; 准确性; 相关性

中图分类号: P736.21; P736.12 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-2552(2021)02/03-0423-11

Huang W, Hu B Q, Xu L, Liao S L, Lu J F, Song W Y, Ding X, Yu Y Y, Guo J W. Rapid in-situ assaying of deep-sea sediments by portable X-ray fluorescence spectrometry and its applicability assessment. *Geological Bulletin of China*, 2021, 40 (2/3): 423-433

Abstract: The pelagic clay, diatom ooze, ferromanganese nodules and crusts covering a large area of the abyssal plains are the common types of deep-sea sediments. It is very important to detect the composition of these sediments timely and accurately for improving the efficiency and cognitive ability of marine geological survey. Based on the assay of 60 samples collected from Philippine Sea by portable

收稿日期: 2020-05-06; **修订日期:** 2020-12-28

资助项目: 青岛海洋科学与技术试点国家实验室海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室自主课题《帕劳海脊两侧海盆锰结核的铂族元素和铼钨同位素记录的海脊形成演化事件》(编号:MMRZZ201808)、国家自然科学基金项目《菲律宾海盆底层水体性质对中新世气候转型的响应机制》(批准号:41976192)、中国地质调查局项目(编号:DD20191010、DD20190578)、大洋“十三五”资源环境类课题《硫化物合同区热液硫化物成矿作用与成矿规律》(编号:DY135-S1-1-02)

作者简介: 黄威 (1981-), 男, 硕士, 高级工程师, 从事海底成矿作用与物质循环研究。E-mail: huangw@mail.cgs.gov.cn

通信作者: 徐磊 (1982-), 男, 硕士, 高级工程师, 从事海洋地球化学测试及环境影响评价研究。E-mail: xulei2014107@163.com

X-ray fluorescence spectrometry (pXRF), combined with laboratory test results, three key parameters of stability, accuracy and correlation of 24 elements detected, and its applicability of rapid detecting of deep-sea sediments to marine geological survey was discussed. Through comprehensive comparative study, it is found that nine elements, Ca, Cu, Fe, K, P, Pb, Sr, Zn and Zr, have good stability, accuracy and correlation, and can be directly used in qualitative and even quantitative research. The three index parameters of Al, Ba, Mn, Mo, Ni, Rb, Si, Ti, Th and V are slightly lower, which can be used for qualitative research and trend analysis. The elements of Bi, Cs, Mg, Sb and Sc are not recommended to use because of their poorly testing results. The measures beneficial to acquire high precision test data include adequate and uniform sampling volume, grinding and screening after drying to a constant of wet samples, adequate compaction and flattening during packaging, increasing test time, selecting appropriate reference materials for calibration and inspection, and increasing test times for key and abnormal samples. With the increase of the type and number of deep sea samples in the future, the pXRF method will be conducive to the establishment of more accurate test methods, so as to quickly reveal the composition characteristics of samples in the field and delineate mineralization anomalies etc. In this way, it can be used as a reference for the decision-making and deployment of key offshore projects.

Key words: deep-sea sediments; pXRF; stability; accuracy; relativity

在以往传统的深海地质调查工作中,海上采集的沉积物、岩石、矿石等固态样品往往仅进行简单的目视观测与描述分类,难以得到其定性乃至定量的成分数据。由于深海调查船连续作业时间普遍较长,这些地质样品可能需要几个月甚至长达一年时间才能进入陆上实验室测试分析,容易造成海上重要地质特征的遗漏,极大地滞后了科研人员对调查区地质现象的解译和沉积、成岩成矿机制的探究。船载化学成分实验室虽然分析精度高,但对船舶条件和现场分析人员的要求苛刻,通常存在于诸如“乔迪斯·决心号”、“地球号”等大洋钻探船上^[1],普通海洋地质调查船难以配置,且船载实验室处理和测试分析的流程复杂、周期较长^[2-3],对采集的大批量地质样品测试分析的迫切需求难以满足。基于 X 射线荧光光谱法测试固态物质元素含量的便携式分析仪(pXRF)小巧轻便,操作简单,无需进行复杂的前处理,可快速、高效、无损、可靠地完成化学成分测试,用途广泛,成本低且效果良好^[4-7]。然而,海上地质调查所处环境与陆地差异较大,船舶条件相对简陋,无可避免地摇晃、样品含水率较高、测试环境湿度大等特点都要求进一步检验 pXRF 测试在海上作业中的适用性和可靠性,并尽量简化测试流程,以适应海上 24 h 不间断作业的繁忙状况,从而为海上地质现象的准确解释与物质形成演化机制的精确分析,以及现场关键决策部署提供重要参考和借鉴。

深海沉积物是地球上最大的沉积体,通常可分为远洋粘土和生物软泥 2 类,由深海水体中稀释未溶的碎屑物质沉积而成,以陆源物质的较低堆积速

率和存在较高的自生成因组分、浮游生物残骸等为典型特征^[8-9]。这些大面积覆盖深海底的物质,不仅直接记录了物质循环、环境演变、早期成岩等作用过程信息,而且蕴藏着丰富的潜在矿产资源^[10-11]。因此,及时揭示现场采集样品的成分信息,有助于提升海上地质工作的效率与成果,精确锁定室内研究目标。本文通过海上 pXRF 和后续陆上实验室,对在菲律宾海采集的深海沉积物及沉积成因的深海铁锰结核、结壳样品的主量和微量元素进行了测试分析,研究这 2 种测试结果的差异性和相关性,评估 pXRF 现场测试数据的稳定性和准确性,从而划分出适用于海上现场定量分析、定性趋势分析及无法使用 3 种级别的元素分类,并进一步探究影响 pXRF 测试精准度的因素,以期更好地为海上地质调查工作服务。

1 分析方法与流程

本文现场 pXRF 和实验室测试分析的物质包括在菲律宾海利用箱式取样器、重力柱取样器和地质拖网获取的远洋粘土、硅藻软泥 2 类沉积物,以及在深海底常见的铁锰结核和结壳 2 类沉积成因的矿石。样品共 60 个,其中,远洋粘土 39 个、硅藻软泥 7 个、铁锰结核和结壳 7 个、远洋粘土和硅藻软泥的混合物 7 个。除 3 个铁锰结核结壳样品分布在 2000 m 以浅深度外,其余样品的水深基本位于本区碳酸盐补偿深度附近及以深位置^[12-13],为 4000 ~ 6500 m,因此缺少钙质软泥组分。

1.1 pXRF 方法流程

海上测试使用的 pXRF 设备型号为美国尼通

公司生产的 XL3t 950, 搭配高性能 GOLDD+探测器, 测试窗口直径为 8 mm, 可分析元素范围为 Mg~U 等 43 种。pXRF 元素成分测试分析参照中国大洋航次调查现场地质工作的相关内容^①, 并根据本海区样品的实际情况和简洁高效的原则进行了适当修改, 具体步骤如下: ①选样烘干, 现场采集不少于 100 g 的典型湿样置于托盘中, 参照国家标准《海底沉积物化学分析方法》(GB/T 20260—2006) 的样品烘干温度, 在烘箱内烘干至恒量^[14], 以避免湿样对测试精准度的影响; ②研磨制样, 将烘干后的样品用玛瑙研钵研磨, 过 60 目(约 0.25 mm)标准筛, 在充分均匀搅拌后压实置入塑料样品杯中, 并用厚度 4 μm 的超低疏聚丙烯薄膜密封; ③自检测试, 分析前先对仪器进行自检, 当显示仪器自检结果正常后, 使用测试架对样品进行分析, 避免手持仪器晃动等因素造成的误差, 分析模式采用矿土全能模式, 每个样品在不同的点位进行 3 次分析, 每次测试时间为 240 s; ④检验校正, 分析过程中采用标准物质 CRM 180-649 NIST2709a 进行检验和标定, 当标准物质中某元素的测试值与推荐值差异明显, 且标准物质多次测试均如此时, 将标准物质测试值与推荐值之间的倍数引入到样品的测试结果进行校正计算。

本次海上现场 pXRF 能检测出含量的元素共有 30 种。其中, Cd、Hf、Hg、Ta、U、W 6 种元素在 pXRF 分析中高于检测限的几率不超过 30%, 故不参与讨论。其余 Al、Ba、Bi、Ca、Cs、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Mo、Ni、P、Pb、Rb、Sb、Sc、Si、Sr、Th、Ti、V、Zn、Zr 24 种元素在 pXRF 中能检出的几率均高于 75%。这些元素能涵盖深海沉积物和铁锰结核结壳的主要成分或重点关注元素中的绝大部分^[9, 15-16]。本次利用 pXRF 对 4 类样品中重要海底成矿元素 Co 进行测试, 得出的含量值几乎都低于检测限, 而在 7 个通常富含 Co 的结核和结壳样品中, 只有 1 个样品测出了 Co 含量, 且与实验室测试值相差数倍。造成以上现象的部分原因是 Co 的检测限较高^②($90 \times 10^{-6} \sim 100 \times 10^{-6}$), 远高于相邻的 Mn、Fe、Ni、Cu 等元素, 而远洋粘土、硅藻软泥等样品的 Co 含量又大多低于检测限。此外, Co 的极高检测限也表明 pXRF 目前对 Co 的测试不理想。有学者曾对 NIST 2780 标准物质进行数十次重复检验后, 发现 Co 的离散系数超过 300%^[17]; 在陆上对大洋铁锰

结核和结壳内 10 多种元素含量的测试中, Co 的相对偏差最大^[18]; 通过对多种标准物质及海底表层沉积物的 Co 元素含量测试准确性对比检验后, 发现其准确性极低^[19-20]。这些研究工作和本文的测试结果表明, pXRF 对深海沉积物中 Co 含量的检测效果还有很大的提升空间。

1.2 实验室方法流程

海上调查工作结束后, 封装在 pXRF 样品杯内的样品被取出送至自然资源部海洋地质实验检测中心进行元素含量测试。主量元素 Al、Ca、Fe、K、Mg、Mn、P、Si、Ti 的含量用 Axios PW4400 X 射线荧光光谱仪进行分析。将样品进一步干燥磨碎至 200 目(约 0.075 mm)后, 加入 0.4 g 样品和 4 g $45\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{LiBO}_2 + 5\text{LiF}$ 混合熔剂, 充分混合后在 1070℃ 条件下高温熔融。然后将熔融物倒入 95% Pt + 5% Au 的合金坩埚模子制备玻璃样片后, 测试这 9 种元素的含量。微量元素含量用 Thermo X Series 2 等离子体质谱仪测定。将 200 目粉末样品加入 NaOH 溶液, 置于已升温至 700℃ 的高温炉中熔融 10 min, 取出冷却后, 用水提取, 将元素形成氢氧化物沉淀, 加三乙醇胺掩蔽 Fe、Al, 加 EDTA 溶液络合 Ca、Ba, 过滤。将氢氧化物沉淀溶于 2 mol/dm 的盐酸, 经强酸性阳离子交换树脂分离富集后, 再用 5 mol/dm 的盐酸洗涤。将淋洗液蒸发、定容后测试 Ba、Bi、Cs、Cu、Mo、Ni、Pb、Rb、Sb、Sc、Sr、Th、V、Zn、Zr 等微量元素的含量。为了监控测试准确度和稳定性, 检测过程参考国标《海底沉积物化学分析方法》(GB/T 20260—2006)^[14], 并分别进行 20% 重复样分析和与基体性质一致的国家一级标准物质同步分析, 分析元素含量检测相对误差小于 5%, 分析结果准确可靠。

2 分析结果

2.1 pXRF 测试数据的稳定性

本文所有样品的 pXRF 元素含量测试均在样品不同部位执行 3 次, 计算出平均值($\bar{X}$)和标准偏差(σ), 然后用离散系数(C_v)反映不同元素间测试稳定性的差异, 计算公式如下:

$$C_v = \frac{\sigma}{\bar{X}} \times 100\% \quad (1)$$

本文样品各元素含量测试值的离散系数分布特征见图 1, 全部元素的离散系数均低于 40%。其

中,所有样品离散系数均小于 5% 的元素为 Ca、Fe、K、Si、Sr、Ti,指示 pXRF 对于深海沉积成因样品这 6 种元素的含量测试极稳定。离散系数小于 10% 的元素除以上 6 种外,还包括 Al 和 Cu。在所有测试了 Ba 元素含量的样品中,除 1 个硅藻软泥样品外,其余样品 Ba 元素的离散系数均低于 7%。此样品 Ba 元素含量的 3 次测试值差异较大,可能因为烘干后的硅藻软泥密度小,封装时未能充分压实,造成样品杯内粉末样品不同部位的孔隙度和平整度差异较大。此外,该样品 Mg、Ni、P 的离散系数同样比其他所有样品的值大,进一步暗示此样品未遭受充分压实。对 Zr 元素进行测试后发现,仅 2 个远洋粘土样品的离散系数超过 10%,且最大值仅为 10.4%。Pb、Cs、Zn、P 4 种元素的离散系数分布特征与 Zr 相似。Pb 和 Cs 元素各仅有 2 个样品的离散系数超过 10%,前者样品类型为远洋粘土-硅藻软泥混合物,离散系数值为 11.6% 和 10.3%,后者为远洋粘土,离散系数值为 12.1% 和 10.9%。涉及 Zn 元素的 pXRF 测试仅发现 1 个远洋粘土样品的离散系数超过 10%,为 12.3%,其余样品系数值均不超过 6.5%。P 元素则有 2 个样品的离散系数超过 10%,系数值最高的是前文中提到的制样时可能未充分压实的样品,为 15.2%,另 1 个样品的系数值为 10.2%,其

余样品的离散系数均低于 10%。由此推断,Al、Ba、Cs、Cu、P、Pb、Zn、Zr 8 种元素含量的 pXRF 测试值较稳定。

除以上 14 种元素外,Ni、V、Rb 3 种元素的离散系数分布范围较窄,均不超过 20%。其中,除 4 个硅藻软泥样品外,其余样品 Ni 元素的离散系数均不超过 8.7%,硅藻软泥样品 pXRF 海上含量测试的波动性在 Ni 元素上体现较明显。与 Ni 元素不同,硅藻软泥样品的 V 元素离散系数最大值不超过 5.8%,反而是远洋粘土样品离散系数呈现出更强的波动性特征,离散系数最低值不足 0.4%,但有 3 个样品的离散系数超过 14%,最大值为 17.9%。Rb 的离散系数分布特征与 Ni、V 存在明显差异,离散系数最高的 2 个样品类型为铁锰结核和结壳,分别为 18.3% 和 13.8%。除这些元素外,Mo 和 Mn 元素均只有 1 个硅藻软泥样品的离散系数高于 20%,分别为 20.5% 和 25.6%。而 Th 元素也仅有 1 个铁锰结核结壳样品的离散系数达到 23.9%,其余样品的离散系数值均低于 20%。Mn、Mo、Ni、Rb、Th 和 V 6 种元素的 pXRF 含量海上测试的重现性一般,在使用时需要慎重。

Bi、Mg、Sb、Sc 4 种元素的离散系数明显偏大,波动性较强,且高于 20% 的样品数量明显比其他元

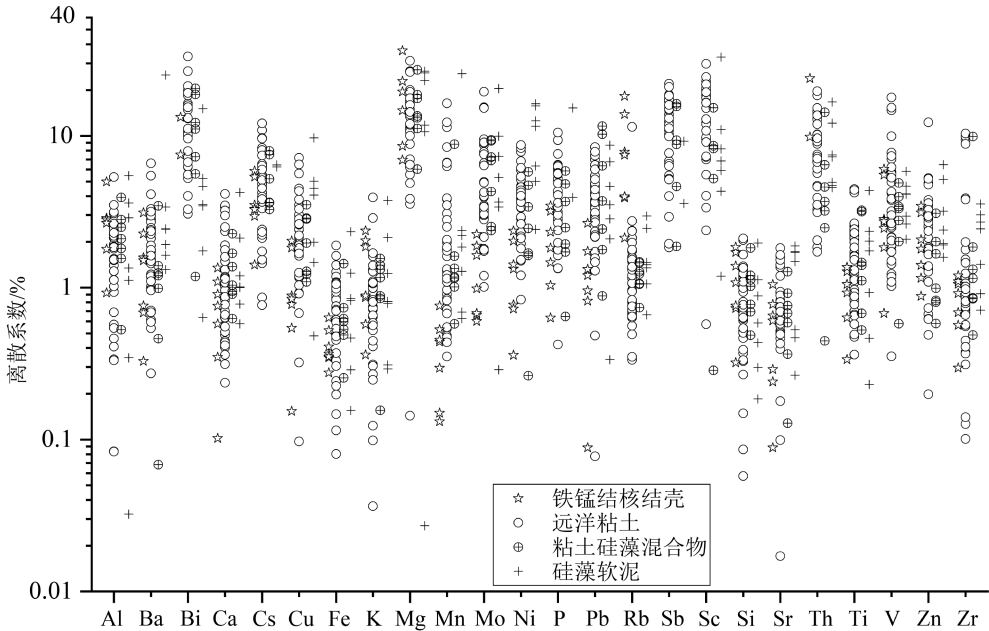


图1 各类型样品不同元素离散系数分布特征

(为避免样品间相互叠置遮掩,将不同类型样品在横坐标上进行轻度错位排列)

Fig. 1 Variation coefficient distribution of detected elements for four types of sedimentary samples

素多,指示 pXRF 在海上现场对深海沉积成因样品中这些元素含量的分析稳定性较差。

2.2 pXRF 测试数据的准确性

本次海上 pXRF 含量测试数据的准确性用相对误差(E_r)来表征, E_r 代表了 pXRF 测试值与实验室测试值(T)之间的符合程度,计算公式如下:

$$E_r = \frac{E_a}{T} \times 100\% \quad (2)$$

式中, E_a 为 pXRF 测试值与实验室测试值之差的绝对值。

在所有 24 种元素中,Bi、Cs、Sb、Sc 这 4 种元素的相对误差极大。所有样品 Cs 元素($n=54$)的相对误差均高于 60%。在能够检测出 Bi 和 Sb 的样品($n=46$ 和 47)中,均仅有 1 个样品的相对误差低于 10%,其余均高于 60%;涉及 Sc 元素的样品中相对误差低于 60%的数量为 17 个,不及高于检测限样品总量($n=46$)的 40%。其余 20 种元素的相对误差较小,97.4%的含量数据($n=1182$)的相对偏差低于 60%,具体分布特征见图 2。

在这 20 种元素中,Fe 的 pXRF 海上现场含量测试准确性最理想。Fe 元素涉及的 4 种类型 60 个样品中,仅有 1 个硅藻软泥样品的相对偏差达到 23.2%,其余样品均低于 20%。除 Fe 外,Zn 的准确

性也很高,仅有 1 个硅藻软泥样品和 1 个远洋粘土样品的相对偏差超过 20%,分别为 26.1%和 20.5%,其余样品的相对偏差均不足 20%。因此判定,Fe 和 Zn 的 pXRF 海上现场含量测试准确性极佳。Cu、Mn、P、Sr、Zr 5 种元素的 pXRF 与实验室含量测试值之间的相对误差适中,每种元素均仅有 1 个样品的相对误差超过 40%,且出现在远洋粘土样品 Zr 含量测试中的相对误差最大值仅为 65.8%。Ca、K、Mg、Pb、V 5 种元素皆有 2 个样品的相对误差值高于 40%,最高值为 94.6%,出现在远洋粘土的 K 元素含量测试中,次高值仅为 58.1%,出现在远洋粘土-硅藻软泥混合物的 Pb 含量测试中。由此表明,pXRF 在海上现场对 Ca、Cu、K、Mg、Mn、P、Pb、Sr、V、Zr 元素的测试准确性良好。

剩余的 Al、Ba、Mo、Ni、Rb、Si、Th、Ti 8 种元素,均有不低于 3 个以上的样品相对偏差高于 40%。其中,Al、Ni、Si 均仅有 1 个样品的相对误差超过 60%,分别为 119.3%、235.9%和 69.1%。而 Mo 和 Th 相对误差超过 60%的样品数量高达 8 个,其余元素相对误差超过 60%的样品数量分布于以上两者之间。这 8 种元素含量相对误差的分布特征暗示,这些元素在海上现场 pXRF 含量测试中的效果一般,使用这些元素进行现场地质现象解读和地质作用过程

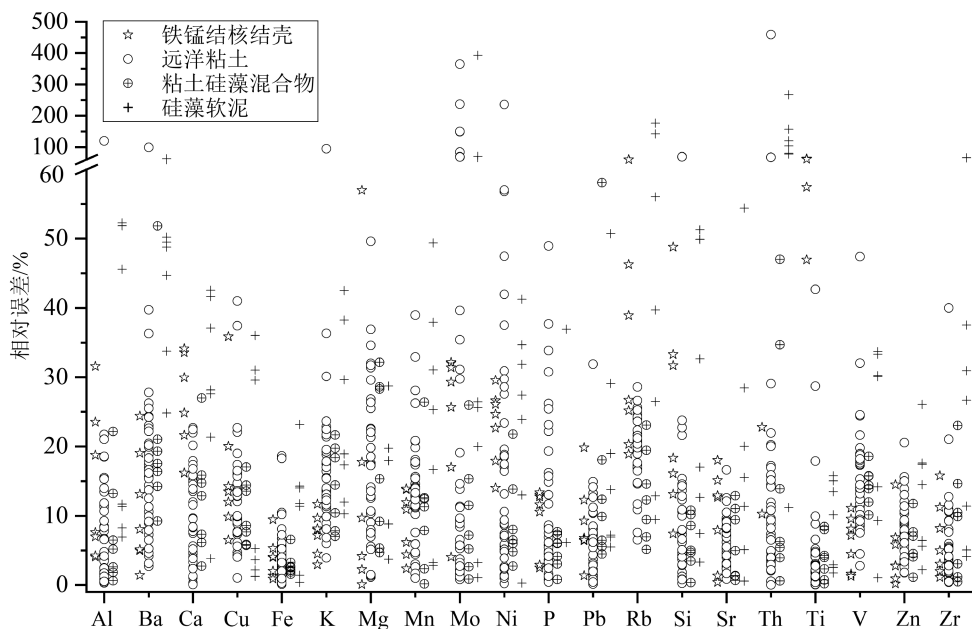


图 2 各类型样品不同元素相对误差分布特征

(为避免样品间相互叠置遮掩,将不同类型样品在横坐标上进行轻度错位排列)

Fig. 2 Relative error distribution of detected elements for four types of sedimentary samples

推演时,还需要引入其他信息加以辨析确认。

2.3 pXRF 与实验室测试数据的相关性

本文使用皮尔逊相关系数反映 pXRF 海上现场测试数据与实验室分析数据之间的线性相关关系。该系数值(R)用协方差(cov)和标准偏差(σ)进行表征,计算公式如下:

$$R = \frac{\text{cov}}{\sigma} \quad (3)$$

本文各类型样品 24 种元素的 pXRF 与实验室含量测试值之间的线性相关关系见图 3—图 5。

其中,海上现场 pXRF 分析与实验室测试结果之间的相关系数高于 0.99 的元素有 9 种,按照相关系数值高低排列如下:Ca($R=0.999$, $n=60$)、Mn($R=0.998$, $n=60$)、Ni($R=0.997$, $n=60$)、Fe($R=$

0.996, $n=60$)、Zn($R=0.995$, $n=60$)、Sr($R=0.993$, $n=60$)、V($R=0.993$, $n=59$)、Zr($R=0.992$, $n=60$)、Cu($R=0.990$, $n=60$)。这 9 种元素在 60 个样品中除 1 个远洋粘土样品的 V 元素含量外,其余海上现场 pXRF 均能检测出,且与实验室含量测试值之间的相关性极佳,展示出良好的测试效果。相关系数值位于 0.99~0.90 之间的元素共有 9 种,按照相关系数值降序排列为 Pb($R=0.986$, $n=60$)、Mo($R=0.986$, $n=59$)、P($R=0.963$, $n=53$)、K($R=0.961$, $n=60$)、Ba($R=0.941$, $n=60$)、Al($R=0.931$, $n=60$)、Th($R=0.921$, $n=55$)、Rb($R=0.919$, $n=60$)、Si($R=0.914$, $n=60$),这些元素较高的相关系数表明,pXRF 与实验室测试结果之间存在较好的协同变化关系。此外,Ti 元素的情况较特殊,在远洋

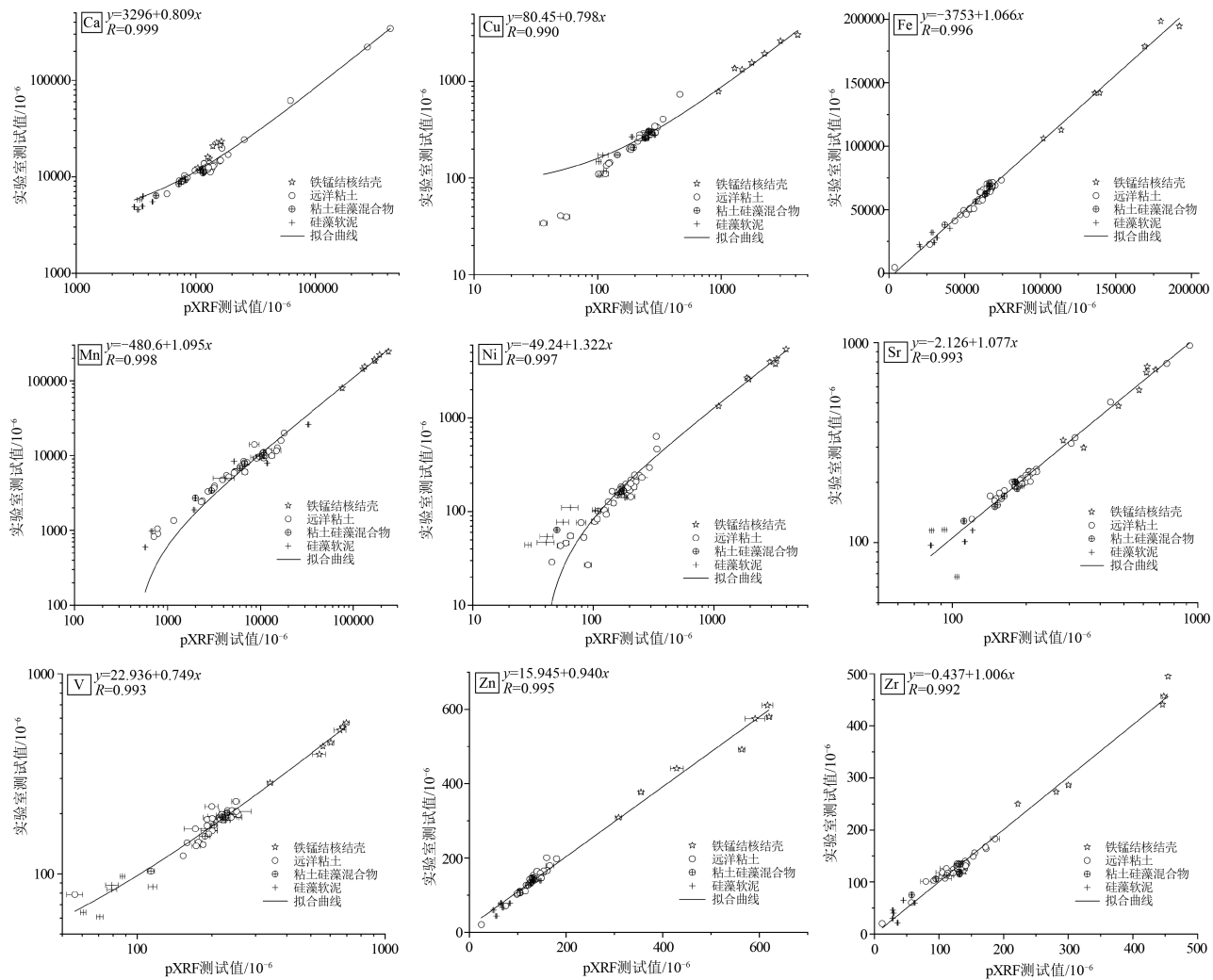


图 3 相关系数高于 0.99 的元素

Fig. 3 Elements with correlation coefficient higher than 0.99

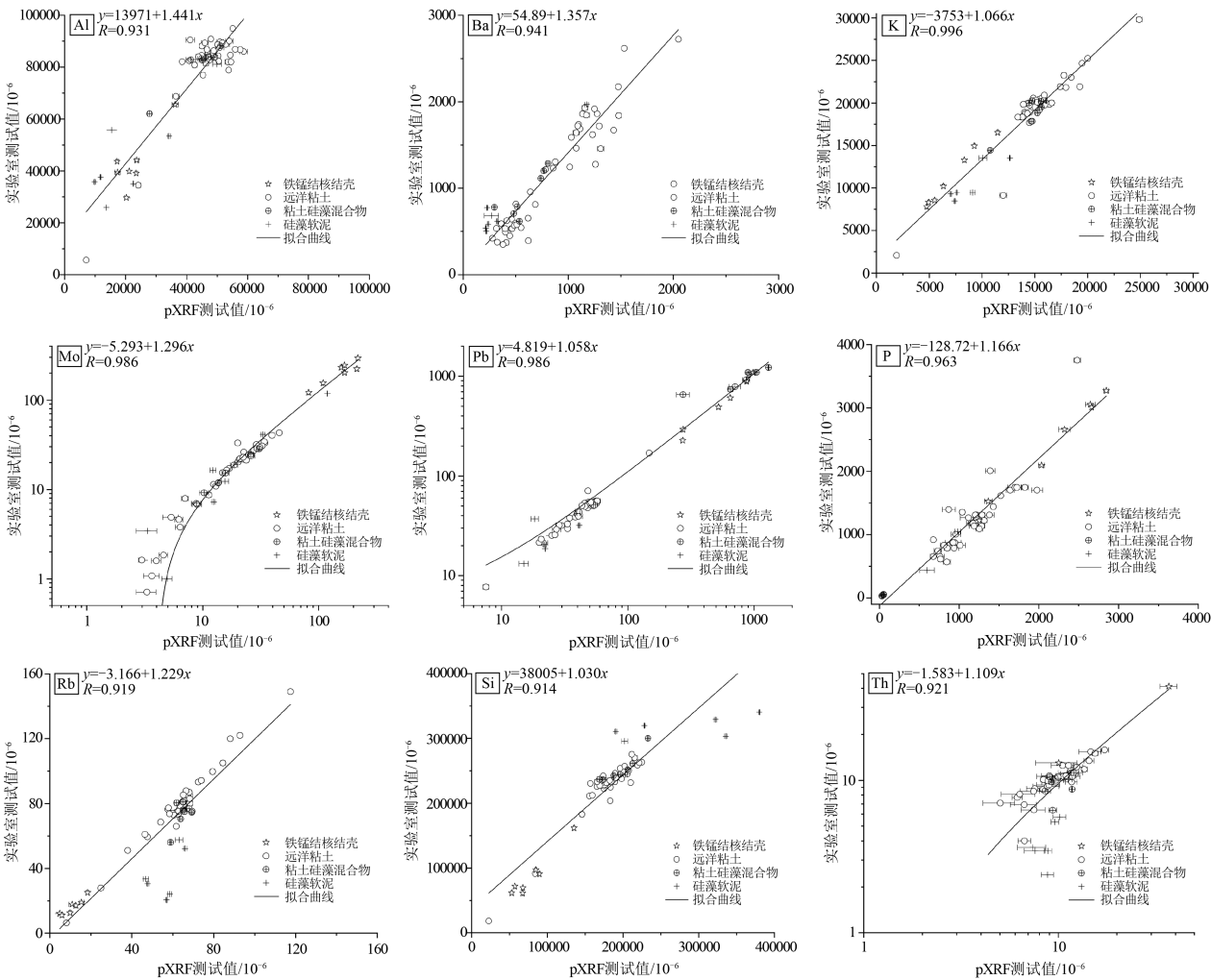


图 4 相关系数为 0.90~0.99 的元素

Fig. 4 Elements with correlation coefficient between 0.90 and 0.99

粘土、铁锰结核结壳、硅藻软泥及远洋粘土-硅藻软泥混合物这 4 类物质中各自的相关系数值均不低于 0.95 (图 6), 但当所有样品一起进行统计分析时则降至 0.684 ($n=60$, 图 5)。考虑到样品数量较多, 类型差异较大时, 可以分别进行统计分析, 因此将 Ti 元素纳入 pXRF 与实验室含量测试值之间相关关系较好的范畴。

剩余元素的相关系数值大幅度降低, 且能够有效检出的样品数量也相对变少, 其中 Bi 为 0.677 ($n=46$), Mg 为 0.540 ($n=56$)。这 2 种元素的 pXRF 与实验室含量测试值之间的相关性整体较差。

其余 3 种元素的 pXRF 与实验室含量测试值之间的相关性极差, 在海上现场地质调查工作中难以

有效使用。它们包括呈现出负相关关系的 Cs ($R=-0.702, n=54$), 以及几乎未展示出相关关系的 Sc ($R=0.141, n=46$) 和 Sb ($R=-0.012, n=47$)。

3 适用性评估

3.1 pXRF 测试数据的选择与使用

对所采集的地质样品在海上现场完成 pXRF 元素含量测试后, 需要同时参考 pXRF 数据多次测试的稳定性、pXRF 相对于实验室测试数据的准确性及两者之间相关关系的优劣, 选择测试效果良好的元素准确地揭示相关地质特征和解释地质现象。因此, 需要对这 3 种指标参数进行等级划分。测试稳定性好、准确性高及相关关系理想的元素在进行定性乃至定量的分析解释时, 可信度较高, 而不符

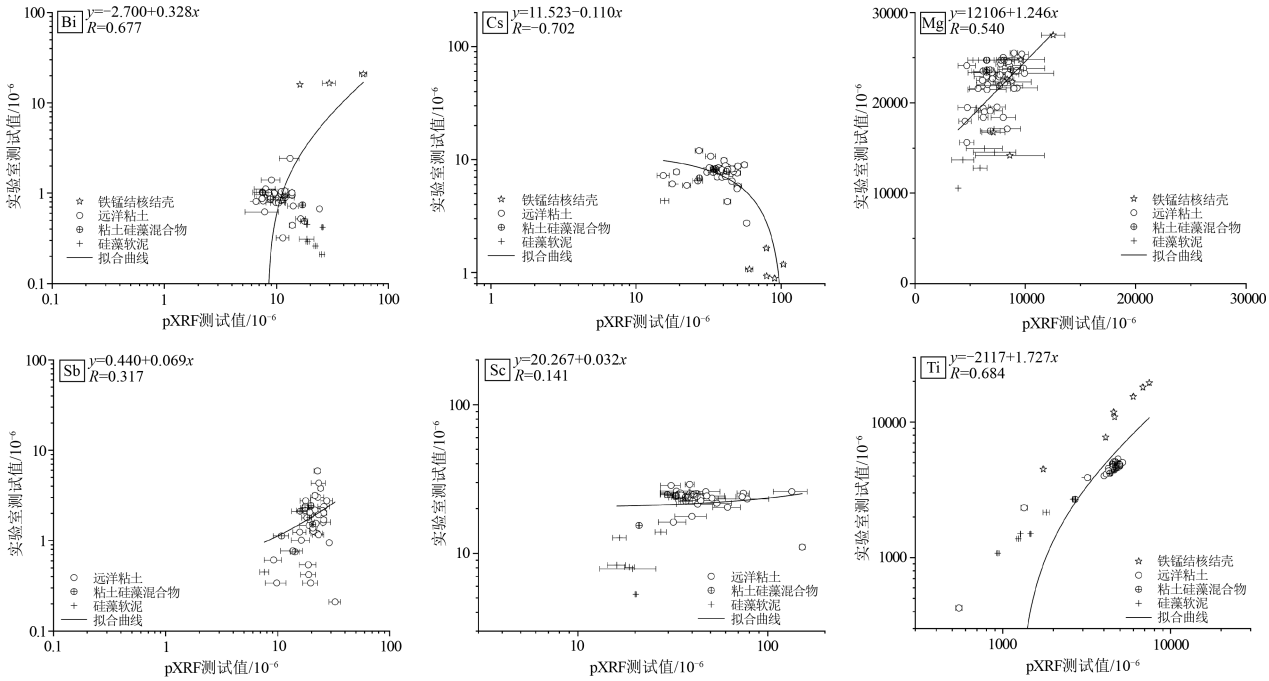


图 5 相关系数低于 0.90 的元素

Fig. 5 Elements with correlation coefficient less than 0.90

合以上条件的元素在使用时,需要引入其他信息进行多方佐证。具体分级依据和结果见表 1。

依据对菲律宾海深水区域沉积成因样品进行的海上现场 pXRF 测试的稳定性,pXRF 测试数据与实验室测试数据的准确性对比,以及它们之间的

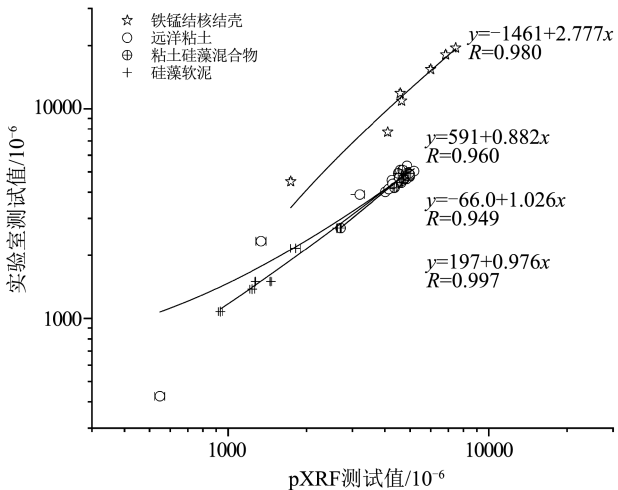


图 6 四类深海沉积成因样品 pXRF 和实验室 Ti 元素含量测试数据的相关关系

Fig. 6 Correlation between Ti content of four types of deep sea sedimentary samples detected by pXRF and that of conventional laboratory analysis

相关关系分析,同时符合稳定性、准确性和相关性 1 级和 2 级的元素可以满足海上调查研究时现场快速成分确定、物质类型识别、地质现象解释等工作内容的需求。基于此,将 Ca、Cu、Fe、K、P、Pb、Sr、Zn、Zr 9 种元素作为深海地质调查时沉积成因物质海上现场 pXRF 测试分析、定性乃至定量研究的首选元素。在以上元素中,Fe 的 3 项指标参数均为 1 级,Ca、Sr 和 Zn 均有 2 项参数指标符合 1 级的条件,表明在海上测试远洋粘土、铁锰结核结壳、硅藻软泥等沉积成因样品,pXRF 都能给出这 4 种元素稳定准确的定量成分数据,供现场地质调查工作使用。

Al、Ba、Mn、Mo、Ni、Rb、Si、Th、Ti、V 10 种元素在稳定性、准确性和相关性方面不如以上 9 种首选元素。虽然这些元素的 3 项指标参数至少有 1 项在 3 级范畴,但没有任何 1 种元素属于 3 级指标。其中,Al、Ba、Mn、Si、Ti、V 6 种元素均只有 1 项参数指标位于 3 级的范畴,呈现出相对理想的测试效果。因此,这些元素的海上现场 pXRF 含量测试值可用于成分高低判定、趋势分析等定性研究工作。在有条件的情况下,可以在海上对采集的样品进行更精细地处理,增加测试次数,选择更合适的标准物质对

表 1 pXRF 元素含量海上现场测试等级划分及依据

Table 1 Grade classifications of the assay techniques of deep-sea sediments by pXRF and its standards

指标 \等级	1 级	2 级	3 级	4 级
稳定性及 分级依据	Ca、Fe、K、Si、Sr、Ti 离散系数低于 5% 的元素	Al、Ba、Cs、Cu、P、Pb、Zn、Zr 除 1 级外离散系数低于 10% 的元素	Mn、Mo、Ni、Rb、Th、V 除 1、2 级外离散系数 低于 20% 的元素	Bi、Mg、Sb、Sc 除 1~3 级外的元素
准确性及 分级依据	Fe、Zn 相对误差低于 20% 的元素	Ca、Cu、K、Mg、Mn、P、Pb、Sr、V、Zr 除 1 级外相对误差 低于 40% 的元素	Al、Ba、Mo、Ni、Rb、Si、Th、Ti 除 1、2 级外相对误差 低于 60% 的元素	Bi、Cs、Sb、Sc 除 1~3 级外的元素
相关性 及 分级依据	Ca、Cu、Fe、Mn、Ni、 Sr、V、Zn、Zr 相关系数高于 0.99 的元素	Al、Ba、K、Mo、P、Pb、 Rb、Si、Th、Ti 除 1 级外相关系数 高于 0.90 的元素	Bi、Mg 除 1、2 级外相关系数 高于 0.50 的元素	Cs、Sb、Sc 除 1~3 级外的元素

样品进行分类标定和检验,以提升这些元素的测试效果。

海上现场 pXRF 对于 Bi、Cs、Mg、Sb、Sc 5 种元素的测试效果不理想。其中 Sb、Sc 的稳定性、准确性和相关性 3 项指标参数均为 4 级,Bi 的稳定性和准确性均为 4 级,相关性为 3 级,这 3 种元素的 pXRF 含量测试值在海上调查时应避免使用。Mg 的稳定性、准确性、相关性分别为 4 级、2 级和 3 级,而 Cs 的以上 3 项指标参数分别对应 2 级、4 级和 4 级。如果不能使用更符合样品特征的标准物质进行限定,在烘干、压实、平整等制样过程中达不到更好的效果,也不建议使用这 2 种元素。

3.2 影响 pXRF 测试数据精度的因素和改进措施

在海上船舶内进行 pXRF 测试时,选样、制样、上机测试的整个过程及其环境条件都会影响测试效果^[21-22]。为了得到更稳定、准确的 pXRF 含量测试数据,从选样烘干开始就需要慎重对待。所取样品量应充足且均匀性较好,湿样要烘干至恒量。考虑到海上的摇晃状态,难以准确称重待测试样品的重量,所以烘干时间要尽量长,以避免样品含水率过高及水的不均匀分布对测试精准度造成的影响^[23-25]。假如调查船舶较大,实验条件较好,可以考虑使用研磨仪进行研磨,以提升样品的均一性,降低出样粒度,进而达到更好的 pXRF 测试效果^[19, 26]。如果条件有限,可以使用诸如玛瑙研钵等简易工具进行人工研磨,通过均匀混合、标准筛过筛控制等方法,实现类似的效果。

此外,样品研磨完毕封装上机的过程中,需要

在样品杯内充分压实,测试面尽量平整。因为 X 射线在空气中传播时会发生衰减,测试面的不平整会增加照射路径和时间,引起能量衰减,这在船舶摇晃的环境下影响尤为明显^[27]。因此,海上 pXRF 测试的时间可以设置长一些,并尽量将样品研磨成粉末封装上机测试,减少对块状固态样品直接测试数据的使用,测试场所也尽量选择船上平稳的区域,以提升测试精准度。在本文样品中,硅藻软泥因为烘干后密度小,压实效果明显不如其他样品,孔隙大,平整度也较差,所以在诸多元素的测试稳定性和准确性上明显低于其他类型样品。从本文总体测试分析对比情况看,pXRF 在海上现场对 60 目大小粉末样品在 240 s 测试时间里的效果较理想,流程相对简洁易行,可以满足现场元素含量大批量测试的需求。

最后,为了提升海上现场 pXRF 测试的精准度,可以对重点关注的样品进行多次检测,根据测试设备类型尝试更适合的测试模式,并提前准备好与样品成分更相似的标准物质进行检验校正,以得出更准确的数据^[28-29]。此外,可以依据经验和文献资料对 pXRF 海上现场测试值进行初步精准度判断,对认为过高或过低及稳定性差的样品进行多次重复测试,以提升数据的可信度。基于此,在烘干研磨时尽量多制备一些样品,在必要时进行重复封装制样和上机测试。

4 结 论

(1)在海上地质调查工作中,现场使用 pXRF

对菲律宾海深水区域的远洋粘土、硅藻软泥等沉积物,以及沉积成因的铁锰结核和结壳矿石进行了元素含量测试,经过对同一样品多次测试的稳定性评估,并与实验室测试数据进行准确性和相关性对比研究发现,pXRF 快速成分测试整体效果良好,流程简洁易行,可以满足深海地质调查工作中大批量样品元素含量测试的需要。其中,Ca、Cu、Fe、K、P、Pb、Sr、Zn、Zr 9 种元素的稳定性、准确性和相关性 3 项指标参数俱佳,可作为深海地质调查时半定量和定量研究的首选元素。Al、Ba、Mn、Mo、Ni、Rb、Si、Th、Ti、V 10 种元素在稳定性、准确性和相关性方面略差,可以用于含量高低判定、趋势分析等定性研究工作。海上现场 pXRF 对 Bi、Cs、Mg、Sb、Sc 5 种元素的测试效果较差,不建议使用。

(2)在调查船舶内进行 pXRF 测试时,所取样品量应充足且均匀性较好,湿样应彻底烘干,粉末样品在封装时需要充分压实,且测试面尽量平整,以减少样品粒径、均匀性、潮湿、摇晃等因素对 pXRF 成分测试精准度的影响。建议使用 60 目大小的样品和 240 s 的测试时间,既能满足海上现场测试精准度的需求,也能实现测试的高效便捷。

(3)未来利用更多类型和数量深海地质样品的 pXRF 现场测试和实验室分析,可以更准确地反映 pXRF 测试数据的稳定性、准确性及与实验室数据的相关性,更全面地揭示制约 pXRF 海上测试精准度的因素,并通过与更合适标准物质的联合使用,得出更理想的测试数据。此举将有利于大幅度节省实验室测试经费,缩短测试时间,提升调查效率。精准高效的 pXRF 海上成分测试有利于快速确定所采样品的成分特征和调查区的底质类型,助力有效圈定矿化异常,准确解释各种地质现象,提升海上调查研究成果,为关键决策的部署和实施提供参考借鉴。

致谢:感谢赛默飞世尔科技(中国)有限公司韩冰工程师在海上测试过程中给予的帮助,感谢评审专家对于本文修改完善提出的宝贵意见和建议。

参考文献

- [1] 拓守廷,翦知潜.科学大洋钻探船的回顾与展望[J].工程研究——跨学科视野中的工程,2016,8(2): 155-161.
- [2] Ryan J G, Shervais J W, Li Y, et al. Application of a handheld X-ray fluorescence spectrometer for real-time, high-density quantitative analysis of drilled igneous rocks and sediments during IODP Expedition 352[J]. Chemical Geology, 2017, 451: 55-66.
- [3] Reagan M K, Pearce J A, Petronotis K, et al. Expedition 352 methods[J]. Proceedings of the International Ocean Discovery Program, 2015, 352: 1-45.
- [4] Lemièrre B. A review of pXRF (field portable X-ray fluorescence) applications for applied geochemistry [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2018, 188: 350-363.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] Weindorf D C, Chakraborty S, Li B, et al. Compost salinity assessment via portable X-ray fluorescence (PXRF) spectrometry [J]. Waste Management, 2018, 78: 158-163.
- [8] Dutkiewicz A, O'Callaghan S, Müller R D. Controls on the distribution of deep-sea sediments [J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 2016, 17(8): 3075-3098.
- [9] Li Y H, Schoonmaker J E. Chemical Composition and Mineralogy of Marine Sediments A2 - Holland, Heinrich D [C]//Turekian K K. Treatise on Geochemistry (Second Edition), Oxford: Elsevier, 2014: 1-32.
- [10] Hüneke H, Henrich R. Chapter 4 - Pelagic Sedimentation in Modern and Ancient Oceans [C]//Hüneke H, Mulder T. Developments in Sedimentology. Elsevier, 2011: 63: 215-351.
- [11] 冯士筭,李凤岐,李少菁.海洋科学导论[M].北京:高等教育出版社,1999.
- [12] Berger W H, Adelseck C G, Mayer L A. Distribution of carbonate in surface sediments of the Pacific Ocean [J]. Journal of Geophysical Research, 1976, 81(15): 2617-2627.
- [13] Broecker W S. A need to improve reconstructions of the fluctuations in the calcite compensation depth over the course of the Cenozoic [J]. Paleoclimatology, 2008, 23(1): 1-13.
- [14] 中华人民共和国国家标准.海底沉积物化学分析方法[S].2006.
- [15] Kuhn T, Wegorzewski A, Rühlmann C, et al. Composition, Formation, and Occurrence of Polymetallic Nodules [C]//Deep-Sea Mining: Resource Potential, Technical and Environmental Considerations, Sharma R, Cham: Springer International Publishing, 2017: 23-63.
- [16] Hein J R, Koschinsky A. Deep-Ocean Ferromanganese Crusts and Nodules [C]//Turekian K K. Treatise on Geochemistry (Second Edition). Oxford: Elsevier, 2014, 273-291.
- [17] 袁兆亮.基于 PXRF 技术的露头和本标本尺度元素迁移富集规律研究[D].中国地质大学博士学位论文,2014.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] Gallhofer D, Lottermoser B. The Influence of Spectral Interferences on Critical Element Determination with Portable X-Ray

- Fluorescence(pXRF)[J].Minerals,2018,8(8):320.
- [21] 朱梦杰.便携式 XRF 测定仪在土壤检测中的应用及其影响因素[J].中国环境监测,2019,35(6):129-137.
- [22] Tighe M,Rogan G,Wilson S C,et al.The potential for portable X-ray fluorescence determination of soil copper at ancient metallurgy sites,and considerations beyond measurements of total concentrations[J].Journal of Environmental Management,2018,206:373-382.
- [23] 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.
- [24] Mcgladdery C, Weindorf D C, Chakraborty S, et al. Elemental assessment of vegetation via portable X-ray fluorescence (PXRF) spectrometry[J].Journal of Environmental Management, 2018, 210: 210-225.
- [25] Hennekam R,de Lange G.X-ray fluorescence core scanning of wet marine sediments: methods to improve quality and reproducibility of high-resolution paleoenvironmental records[J].Limnology and Oceanography: Methods,2012,10(12):991-1003.
- [26] Hall G E M,Mcclenaghan M B,Pagé L.Application of portable XRF to the direct analysis of till samples from various deposit types in Canada[J].Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 2015, 16(1):62-84.
- [27] 杜海燕,李凡,吴金杰,等.同步辐射单能 X 射线空气质量衰减系数的测量[J].计量学报,2019,40(2):333-336.
- [28] Arenas-Islas D,Huerta-Diaz M A,Norzagaray-López C O,et al. Calibration of portable X-ray fluorescence equipment for the geochemical analysis of carbonate matrices[J].Sedimentary Geology, 2019,391:105517.
- [29] Rouillon M,Taylor M P.Can field portable X-ray fluorescence (pXRF) produce high quality data for application in environmental contamination research?[J].Environmental Pollution,2016,214:255-264.
- ① 中国大洋矿产资源研究开发协会办公室等.中国大洋航次调查现场地质工作培训教材-西南印度洋合同区试用稿.2016.
- ② 赛默飞世尔科技有限公司.尼通 XL3t 950 型 pXRF 设备对于标准物质检测限的说明.2010.