

野外 X 射线荧光勘查技术应用进展

葛良全, 赖万昌, 张庆贤, 王广西, 杨强, 曾国强

成都理工大学“地学核技术”四川省重点实验室, 四川成都, 610059

在矿产资源勘查的各个阶段, 野外地质和工程技术人员都迫切需要了解地质体中多元素含量的数据。一些元素在一定的条件下, 可以通过对显晶矿物的观察用目估的方法获得; 但大部分元素在大多数条件下只能通过取样分析的方法获得。而常规的取样分析获取样品中元素含量数据的工作流程是: 野外采样—样品运输—样品加工—化学分析。显然, 由于获得元素含量的时间远远滞后于实际生产, 而不能及时指导野外地质工作。而采用野外 X 荧光勘查技术彻底改变了这一工作流程, 该技术主要是利用野外 X 射线荧光仪器在野外对地质目标体进行原位测量, 实时获取地质目标体中多元素的含量数据, 其花费时间仅数十秒至几分钟。这不仅仅节约了样品运输、加工和化学试剂的费用, 更主要的是由于获取元素含量数据的时间大大缩短, 使许多原来在野外想知道、想解决的地质、地球化学问题在野外现场得到解决, 这相当于给野外技术人员多一只眼睛和增加一只手。

采用手提式 X 射线荧光仪可以在地面实时获得水系沉积物、天然岩石或土壤中元素的含量, 该方法常被称为现场 X 荧光方法, 在地质普查中应用于化探异常点和矿化点查证, 可快速发现异常、评价异常和追踪异常源^{[1]~[15]}; 采用 X 射线荧光测井仪可以在井孔中实现 X 射线荧光测井, 在井场实时获取矿层品位和矿层线储量, 该方法被称为 X 射线荧光测井技术^{[16]~[20]}; 采用海底 X 射线荧光仪可以通过拖曳方式对海底或湖底沉积物进行原位测量, 实时获取沉积物中多元素含量, 该方法被称为海底 X 射线荧光探测技术^{[21]~[23]}。在火星探测和月球探测中, X 射线荧光仪安装在火星登陆车和月球登陆车上, 实现对火星和月球岩石、土壤的快速分析, 这是获取火星和月球岩石、土壤物质成分的最有效和最直接的方法^{[24]~[26]}。

1 仪器设备

从现场 X 射线荧光仪所采用的激发源、探测器和电子线路单元的不同, 以及仪器整体技术指标角度, 现场 X 射线荧光仪可划分为四代^[27]。第一代仪器以放射性同位素为激发源、以 NaI(Tl)闪烁计数器为 X 射线探测器、以模拟电子线路为硬件特征, 仪器只能读出特征 X 射线特征峰的面积计数。为提高仪器对特征 X 射线的能量分辨能力, 在样品和探测器之间安装了能量平衡滤片对, 以透过片和吸收片的差值计数来确定被测元素的含量。第一代仪器两次数据采集才能测定一种元素的含量, 而且仪器分析检出限也较差, 最低检出限一般为 0.01%wt 左右^[28-32]。第二代仪器以正比计数器为 X 射线探测器, 在模拟电子线路基础上, 采用了模数变换器实现多道脉冲幅度分析, 并且应用嵌入式微机芯片, 使仪器能够处理较简单的基体效应校正模型, 直接读出元素的含量。第二代仪器一次数据采集可同时分析 2-4 种元素的含量, 但仪器检出限改善有限, 它是二十世纪八十年代的主流产品^[33-35]。第三代仪器以室温半导体探测器为主要特征, 在电子线路单元上, 引入高性能的微处理器芯片, 可实时实现较复杂的 X 射线仪器谱的解析算法和基体效应校正模型, 使便携式 X 射线荧光仪体积更小、功能更强大、操作更便利。第三代仪器一次测量可同时分析几种元素, 甚至于二十余种元素的含量, 而且具有较高的准确度和精确度, 分析检出限可达百万分之几^[36-42]。第四代仪器的显著技术特征是以微型 X 射线发生器为 X 射线激发源, 以室温半导体探测器为 X 射线探测器, 采用全数字化电子线路设计, 具有数字滤波与成形、数字稳谱等功能^[43-44]。

表 1 是在中国地质调查局资助下研发的具有自主知识产权的第四代手提式 X 射线荧光仪对部分元素的仪器检出限, 以及部分岩石的元素丰度值。

表 1 手提式 X 荧光仪对部分元素的分析检出限与部分岩石丰度 (单位: 10^{-6} g/g)

元素	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Sr	Ag	Sb	Sn	Ba	Pb
检出限	20	20	20	5	5	5	10	10	10	20	30	10
克拉克值	100	950	5.6	55	70	1.8	375	0.07	0.2	2	425	12.5
岩浆岩	1~36000	500~3000	14000~94000	27~59	48~100	10~24	141~270	50~100		<1~600	3~4000	0.01~>600
沉积岩				30~35	0.1~150	5~22	245~2075	0.19~2.2		0.1~40	10~5000	.01~400
变质岩				30~35			315~388	0.3~1.0		0.7~21	90~1500	0.1~100

1)表中元素的地壳克拉克值与岩石丰度据“元素地球化学”(刘英俊等, 1984)

2 方法技术

现场 X 射线荧光测量时, 为了提高野外 X 射线荧光仪对目标元素分析检出限、精确度和准确度, 除了严格执行野外仪器工作的质量保证、质量控制的操作方法规程外, 建立一套克服现场 X 射线荧光分析影响因素的定量分析技术是关键。这些影响因素及其校正的技术方法包括: 非目标元素特征 X 射线谱和散射本底的干扰及其解析技术^{[45]-[47]}、基体效应及其校正技术^{[48]-[51]}、不平度效应及其校正技术^{[52]-[54]}、湿度影响及其校正技术^{[55]-[57]}等。随着微电子技术和嵌入式计算机技术的发展, 在第三代和第四代野外 X 射线荧光仪上可实现较复杂的各类校正模型的算法和定量分析软件。X 射线仪器谱的解析方法和基体效应校正方法往往都融合在定量分析软件中, 使仪器最终提供目标元素的含量数据。如成都国辐公司生产的 GFX 系列便携式 X 射线荧光仪配套有 GFXRF1.0 软件, 并有 1.2 和 2.0 的升级版本, 该套软件具有傅立叶-高光谱解析模块、影响系数基体效应校正模块和经验基本参数校正模块, 对地质样品中部分元素(如 K、Ti、V、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Sr、Sn、Sb、Ba、Pb 等)的分析准确度基本满足 1/5 地球化探样品的测定误差要求^[58]。

3 应用实例

3.1 1/5 万化探样品野外快速分析

在云南某铜矿远景区, 采用手提式 X 荧光仪对 1/5 万水系沉积物化探样品进行了快速测定, 在野外驻地获得了 K、Ca、Ti、Fe、Cu、Zn、Pb、As、Sr 等多元素含量数据。数据处理结果表明: 铜异常主要围绕桃花村岩体呈不规则椭圆状分布, 80×10^{-6} g/g Cu 含量等值线圈定的区域长约 2km, 宽约 1.2km, 并出现两个明显的浓集中心, 最高铜含量

大于 600×10^{-6} g/g, 这一结果与实验室光谱分析结果(两个月后提供)相一致。铅、锌异常也分布在岩体的内外接触带, 呈零星分布, 总体上含量低、规模小。钾异常反映了桃花村岩体, 2.5% 钾含量等值线圈定的范围与岩体的分布基本一致。

在驻地捕捉 1/5 万水系沉积物铜异常后, 随即应用手提式 X 荧光仪到野外现场测量土壤次生晕, 追踪上述异常源, 在第三天发现一条宽约 100m, 长大于 1.5km 的含金属硫化物的硅化蚀变带, 在该蚀变带上, Cu 呈明显的高值^[59]。

3.2 土壤次生晕多元素现场分析

四川某银、金多金属矿床位于义敦岛弧带北段昌台火山-沉积盆地中。该区残、坡积物覆盖率达 90% 以上。应用手提式 X 荧光仪进行土壤次生晕测量, 将 X 荧光探头直接置于 B 层土壤或残坡积物上, 快速分析 Cu、Zn、As、Pb 等元素。10 天测量结果表明, 以 10 勘探线为界, 可分为南、北两个地球化学异常区。并现场布置浅部地质工程三处。揭露表明, 北部的 Pb、Zn 高异常区主要是与强硅化的结晶灰岩有关, 异常主要在结晶灰岩与流纹岩的内、外接触带附近; 南部的 Zn、As、Pb 低异常反映低温热液型 Ag-Au-As-Sb-Hg 多金属矿化带, 在 TC0 号探槽内发现了厚 20m 左右的层状 Ag-Au 矿体, 进一步地质工作评价为中型银矿床, 并伴生金^[60]。

3.3 岩矿石露头测量, 圈定矿化范围、示踪热液活动流向

应用手提式 X 射线荧光仪可在探槽、浅井、坑道等地质工程上或在钻孔岩芯上, 对天然产状下的原生岩矿石进行原位快速测定, 现场划分矿化地段, 为地质取样提供依据。在岩石露头上布置精测剖面, 了解地质体中成矿元素及其伴生元素的含量, 进而确定元素在水平或垂向上的分布规律, 可

在野外现场进行地质、地球化学研究，特别是在肉眼难以准确鉴定矿物的区段更具有实用意义。如在西藏某金矿远景区，应用手提式 X 荧光仪在普查区二十多条含金石英脉与其围岩地段测定铜、铅、锌等元素的含量，统计结果表明，该矿脉在该区域是以充填方式为主，交代作用甚弱^[61]。

3.5 X 射线荧光测井确定矿层品位

表 2 是 X 射线荧光测量井分层解释结果与劈芯取样分析结果的对比。勘探井位于拉拉铜矿区外围，开孔直径 $\Phi 150\text{mm}$ ，终孔直径 $\Phi 75\text{mm}$ ，井深为 1398m，井液为泥浆。实际测井中，首先将 X 荧

光探管下放至 1300 米，采用上拉连续 X 射线荧光测井方式，对测井地段快速扫描一次，上拉平均速度为 3.48m/min，谱线采集时间为 100s；然后再下 X 荧光探管，在可能的矿化地段采用上拉点测方式，每点测量时间为 100s；在边界或工业矿层上，测量点距为 20-30cm，边界品位之外，测量点距约为 50cm。从表 2 可看出，由劈芯取样化学分析方法提供的矿层平均为 0.128%，X 射线荧光测井提供该矿层的平均品位为 0.112%，两者相对误差为 12.5%^[62]。

表 2 某勘探井 X 射线荧光测井铜矿分层解释信息（以 0.1% 含量为边界品位）

矿化层编号	X 射线荧光测井				劈芯取样化学分析				相对偏差(%)
	矿层深度(m)	矿层厚度(m)	矿层平均品位(%)	线储量(%m)	矿层深度(m)	矿层厚度(m)	矿层平均品位(%)	线储量(%m)	
Z01	301.60~305.04	3.44	0.105	0.3612	301.60~308.59	6.99	(0.02)	0.1398	
Z02	308.05~309.41	1.36	0.106	0.1442	308.59~310.79	2.20	0.02	0.044	
Z03	310.01~319.21	9.20	0.114	1.2528	310.79~323.35	12.56	0.225	2.8260	
Z04	319.41~321.41	2.00	0.102						
Z05	323.76~328.51	4.75	0.101	0.4798	323.35~324.91	1.56	0.096	0.1498	
Z06	329.15~330.40	1.35	0.167	0.2255	324.91~330.40	5.49	(0.096)	0.5274	
总矿层厚度、线储量		22.1		2.4635		28.80		3.6866	
Z01—Z06 矿层平均品位			0.112		Z01—Z06 矿层平均品位			0.128	12.50

3.6 海底沉积物非破坏性快速分析

海底 X 射线荧光探测系统可在海底对沉积物进行原位测定，也可在船上对采集的海底沉积物进行非破坏性的快速分析，为海洋矿产勘查或环境调查及时提供必要的信息。成都理工大学核自院自行研制的 ANTG-2001 型海底 X 射线荧光探测系统在船上对我国南海某海域海底沉积物快速测量，结果表明海底表层沉积物中 Fe、Mn、Zn 等元素的富集程度比深部明显增高，向下 15cm 后各元素的含量基本稳定^[63]。

4 结论

野外 X 射线荧光分析技术已广泛应用于我国

地质普查和勘探的各个阶段，并发挥重要作用，已成为矿产资源勘查的重要勘查技术之一。该方法具有仪器轻便、现场多元素分析、实时提供分析结果等显著特点，尤其在物化探异常点的二、三级查证和矿化点检查中，可在野外发现异常，并及时追索异常、评价异常，进而加速地质认识，提高找矿效果，缩短找矿周期，节约找矿成本。

本文得到 863 计划资源环境技术领域课题（课题编号 2010AA061863）的资助。

参考文献（63 篇，略）