

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2025.246>



岩石主微量元素的便携式 X 射线荧光光谱仪分析校准及应用

赵 森^{1,2}, 王鑫玉^{1*}, 孙明道^{1*}

1. 中国科学院广州地球化学研究所深地过程与战略矿产资源全国重点实验室, 广东广州 510640
2. 中国科学院大学地球科学与行星学院, 北京 100049

摘要: 便携式 X 射线荧光光谱仪 (pXRF) 能够快速无损地原位分析常见岩石的主微量元素组成。为提高 pXRF 在地质样品分析中的准确性, 选取了 39 件地质参考物质, 包括火成岩、碳酸盐岩、碎屑沉积岩和沉积物等, 使用 Olympus Vanta pXRF 对其粉末压片进行测定分析, 并依据实测元素含量的多次测定平均值与参考物质推荐值之间的相关关系建立校准曲线。确定了 TiO₂、Sr、Zr、Y、Nb、Cu 本身良好的精密度和准确度; 发现了 SiO₂ 和 CaO 含量在碳酸盐岩与火成岩、碎屑沉积岩—水系沉积物—土壤之间受基体效应影响明显, 需对其分别建立不同的校准方程进行校准; 此外, 通过回归分析, 显著提高了 Al₂O₃、Fe₂O₃^T、MnO、K₂O、Rb、Zr、Pb、Zn、Cr、Ni、Nb 元素的测量准确性。而后选取燕山科学钻探的凌源钻孔 (YSDP-4) 前 150 m 岩心为研究对象, 将其 pXRF 校正前后的数据与熔片法进行对比, 结果证实校准后的数据与全岩粉末数据更加贴合。结果证实通过该方法可以有效提高数据准确度, 并扩展了 pXRF 仪器在岩心快速扫描分析中的广泛应用潜力。

关键词: 手持 XRF; 主微量分析; 地质参考物质; 燕山科学钻探; 地球化学。

中图分类号: P591

文章编号: 1000-2383(2026)02-756-11

收稿日期: 2025-01-22

Calibration and Application of Portable X-Ray Fluorescence Spectrometer for Major and Trace Element Analysis of Rocks

Zhao Shen^{1,2}, Wang Xingyu^{1*}, Sun Mingdao^{1*}

1. State Key Laboratory of Deep Earth Processes and Strategic Mineral Resources, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China
2. College of Earth Sciences and Planetary Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Portable X-ray fluorescence spectrometer (pXRF) enables rapid and non-destructive in-situ analysis of major and trace element compositions in common rocks. To improve the accuracy of pXRF in geological sample analysis, 39 geological reference materials were selected, including igneous rocks, carbonate rocks, clastic sedimentary rocks, and sediments. Olympus Vanta pXRF was used to analyze their powder pellets, and calibration curves were established based on the correlation between the average values of multiple measurements of the actual element contents and the recommended values of the reference materials. This study confirmed the good precision and accuracy of TiO₂, Sr, Zr, Y, Nb, and Cu themselves. It was found that the contents of SiO₂ and CaO were significantly affected by matrix effects between carbonate rocks and igneous rocks, as well as between clastic sedimentary rocks, stream sediments,

基金项目: 国家自然科学基金委基础科学中心项目《克拉通破坏与陆地生物演化》(No. 42288201)。

作者简介: 赵森(2001—), 男, 硕士研究生, 主要从事地幔地球化学研究。E-mail: zhaosen@gig.ac.cn

* **通讯作者:** 孙明道, E-mail: mdsun@gig.ac.cn; 王鑫玉, E-mail: wangxy@gig.ac.cn

引用格式: 赵森, 王鑫玉, 孙明道, 2026. 岩石主微量元素的便携式 X 射线荧光光谱仪分析校准及应用. 地球科学, 51(2): 756-766.

Citation: Zhao Shen, Wang Xingyu, Sun Mingdao, 2026. Calibration and Application of Portable X-Ray Fluorescence Spectrometer for Major and Trace Element Analysis of Rocks. *Earth Science*, 51(2): 756-766.

and soils, requiring the establishment of different calibration equations for calibration. In addition, through regression analysis, this study significantly improved the measurement accuracy of elements such as Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , K_2O , Rb , Zr , Pb , Zn , Cr , Ni , and Nb . Subsequently, the first 150 m core of the Lingyuan drill hole (YSDP-4) from the Yanshan Scientific Drilling Project was selected as the research object, and the pXRF data before and after calibration were compared with the fusion method. The results confirmed that the calibrated data were more consistent with the whole-rock powder data. The results demonstrate that this method can effectively improve data accuracy and expand the wide application potential of pXRF instruments in rapid core scanning analysis.

Key words: handheld XRF; major and trace element analysis; geological reference materials; Yanshan Scientific Drilling; geochemistry.

0 引言

手持X射线荧光光谱仪(pXRF)是一种用于元素分析和材料科学研究的仪器,其基本原理基于X射线荧光现象.当高能X射线照射样品时,样品中原子的内层电子被激发后形成空穴(Jenkins and de Vries, 1970),随后外层电子发生跃迁以填补该空穴,并释放出具有特定能量的次级X射线,这些射线的能量由元素原子结构决定,根据莫塞莱定律(West *et al.*, 2013),特征X射线的频率(或能量)与元素原子序数的平方成正比,每种元素拥有独特的特征谱线.通过检测这些特征谱线,XRF能够识别样品中的元素种类和含量.根据接收器的差别,XRF可分为波长色散X射线荧光光谱仪(WD-XRF)与能量色散X射线荧光光谱仪(ED-XRF),pXRF一般为ED-XRF,其使用能量色散探测器(如硅漂移探测器,SDD)测量特征X射线的能量.虽然精度上可能稍逊于台式的WD-XRF设备,但其便携性强、检测无损、分析速度快、工作状态稳定、有良好的空间分辨率与时间分辨率使得它成为现场即时分析的理想选择(Steiner *et al.*, 2017).然而pXRF在分析测试中也存在局限性,例如因X射线能量的限制,无法分析如Li、B、Be等轻元素;不能提供与XRF相媲美的精密度和准确度,多用于揭示元素相对含量的变化(Piorek, 1994; 郭金珂, 2023);内置校准曲线为分析金属、岩石、土壤等多种物质设计,缺少有针对特定岩性样品的专门校准等.因此,为实现pXRF校准,王新等(2025)通过样品粉末化、压平处理与多次重复测量,结合ICP-MS数据对准确度进行校正验证,并评估了pXRF的稳定性与准确性;宋依晖等(2025)测试前使用页岩标准样品校准pXRF仪器稳定性,并在测试时控制测试元素内部误差($\pm 2\%$ 至 $\pm 20\%$)的方式对pXRF进行校准;Richards(2019)使用标准参考物质进行线性回归校准,并与ICP-MS或WDXRF交叉验证.为提高pXRF分析岩石样品的准确度和实用性,本

文旨在通过分析标准物质、建立校准曲线的方法对pXRF多元素的测试数据进行校准、评估校准误差、最终将所构建的校准方法应用于实际钻孔岩心样品中,进而增强pXRF在室内岩心快速扫描的实用性.

1 pXRF的应用现状

1.1 pXRF在岩浆岩与成矿研究中的应用

pXRF在岩浆岩与成矿研究中的应用广泛,为地质溯源、岩石分类、矿产勘查及矿床评价提供了高效便捷的分析手段. Palumbo *et al.* (2015)使用BrukerTracer3型号pXRF,分析巴拿马Baru火山玄武岩以及周边古人类遗址中的玄武岩,发现Baru火山玄武岩高Sr且可分为高Nb和低Nb两类,而遗址样品还有一类具备低Nb低Sr特征,不符合Baru玄武岩特点,进而认为公元300—900年期间巴拿马就已经与邻国哥斯达黎加等有了贸易交换. Adams *et al.* (2021)使用BrukerTRACER™5ipXRF对西澳大利亚Yilgarn克拉通地区的镁铁质和超镁铁质岩石中的Ca、Al、Ni元素含量进行分析,并利用上述元素比值(例如Ca/Al)等相关指标得出了上述岩石表面的风化情况. pXRF在矿产勘查领域被用于圈定化学异常区域以及矿石品位的分析. Konstantinov and Strujkov(1995)在俄罗斯东北部的Ducat矿区进行研究,测量了含石英脉中的Au、Ag、Sn、Pb、Zn和Cu等元素的浓度. 并依据pXRF检测出Ag的异常值较高,并且进一步勘探发现这些岩脉附近存在高品位的银矿体. Urbano *et al.* (2020)使用OlympusVanta™系列pXRF对巴西QuadriláteroFerrífero铁矿区的矿石样品的Fe和P元素进行分析,并根据Fe含量对矿石—废料进行分类,提高了铁和磷品位方面的分类准确性. Ryan *et al.* (2017)对国际大洋发现计划(IODP)第352航次位于伊豆—小笠原—马里亚纳(Izu-Bonin-Mariana)前弧钻取的新生代火山岩与沉积物样品进行分析. 其根据pXRF结果与

船载 ICP-OES 及岸基波长色散 XRF 数据高度一致,证明其在火山岩分析中的定量准确性,并根据 Ti/Zr、V/Ti 元素比值等指标,构建了前弧玄武岩和玻安岩的化学地层剖面,识别出多个喷发单元.

1.2 pXRF 在沉积地球化学的应用

pXRF 能够通过高分辨率检测特定元素的含量变化,从而精确识别岩性、分析古气候变化等,并在快速、无损的高分辨率岩心扫描中展现了巨大的潜力.针对岩性识别与地层构建,马晓潇等(2016)采用 Bruker S1 TURBO SD pXRF 对济阳坳陷沙河街组泥页岩进行高分辨率主量元素扫描,通过 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 比值差异区分灰质泥岩 ($\text{CaO}>15\%$)、泥质灰岩 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3<3$) 等岩性;曹海洋等(2017)以酒泉盆地青西凹陷早白垩世下沟组深湖相泥岩、白云质泥岩为研究对象,选择 Al 为稳定元素,计算各元素浓度与 Al 的比值(如 K/Al 、 Ca/Al 等),元素浓度通过每个元素与 Al 的比值归一化,并结合频谱去判断具有同一周期的地层厚度,进而得出井下沟组一段(SQK1g1)地层旋回性表现出与天文旋回明显的对应关系;廖时理等(2022)对西南印度洋脊龙角区的沉积物的主、微量元素 (CaO , SiO_2 , K_2O , Al_2O_3 等)、金属成矿元素 (Cu , Zn , Fe , Mn 等)进行分析结果表明研究区的沉积物以钙质沉积物为主,包含热液成矿元素和造岩元素等,部分沉积物具有较高的 Cu 、 Zn 、 Fe 、 Mn 、 As 等元素的含量,可能受到了热液活动的影响;宋震等(2024)以福建木兰溪河口的钻孔(MLX-S)为研究对象,通过 XRF 岩心扫描及 ICP-OES 元素分析得出 K/Ti 比值有效记录沉积物物源的变化,MLX-S 孔在约 8.8 ka 前的 K/Ti 值处于高值(最高达 31.6),而后受到流域剥蚀产物和长江源细粒物质的混合的显著影响, K/Ti 比值大幅降低至最低 4.9,反映了 8.8 ka 以来物源组成的显著变化.

2 研究对象

我们使用 Olympus VantappXRF 对用于校准常规 XRF 的国家标准物质粉末压片进行了分析,所选择样品如表一所示.选取的 39 件地质标准参考物质,包含了 15 件火成岩样品(超基性岩、花岗岩、安山岩、玄武岩)、14 件沉积物(石英砂岩、页岩、河流沉积物、池塘沉积物、近岸沉积物)与碎屑沉积岩样品,以及 10 件碳酸盐岩样品.主量元素中碳酸盐岩的标准样品的 SiO_2 、 Al_2O_3 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{T}}$ 等化合物的含量

通常低于火成岩和碎屑沉积岩样品,而 MgO 和 CaO 的含量则较高.火成岩参考样品中 SiO_2 含量范围由 34.3% 至 76.4%.沉积物中 GSR-4(石英砂岩) SiO_2 含量为 89.3%.碳酸盐岩中的 CaO 含量为 33.1%~55.5%、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 则相对火成岩含量较低;微量元素中,火成岩的 Rb 含量(5~466 $\mu\text{g}/\text{g}$)与沉积物(16~470 $\mu\text{g}/\text{g}$)相似、碳酸盐岩的 Rb 含量(1~19 $\mu\text{g}/\text{g}$)则相对较低; Cr (3~10 742 $\mu\text{g}/\text{g}$)、 Ni (2~2 515 $\mu\text{g}/\text{g}$)元素在超基性岩品富集(DZ Σ -1 的 Cr 、 Ni 含量分别为 10 742 $\mu\text{g}/\text{g}$ 、2 515 $\mu\text{g}/\text{g}$;DZ Σ -2 的 Cr 、 Ni 含量分别为 2 874 $\mu\text{g}/\text{g}$ 、2 347 $\mu\text{g}/\text{g}$);Sr 元素的推荐值含量为 26~1 198 $\mu\text{g}/\text{g}$,碳酸盐岩(85~688 $\mu\text{g}/\text{g}$)、火成岩(33~1 198 $\mu\text{g}/\text{g}$)Sr 元素含量整体高于沉积物(26~236 $\mu\text{g}/\text{g}$);Y、Nb、Cu、Co 元素分布均匀,其推荐值分别为 0~67 $\mu\text{g}/\text{g}$ 、0~95 $\mu\text{g}/\text{g}$ 、2~147 $\mu\text{g}/\text{g}$ 、0~102 $\mu\text{g}/\text{g}$;Zr、Ba 元素在不同物质中跨度较大为 5~2 800 $\mu\text{g}/\text{g}$ 、0~13 300 $\mu\text{g}/\text{g}$.As、Pb 等重金属元素则在沉积物(As:1~242 $\mu\text{g}/\text{g}$ 、Pb:8~339 $\mu\text{g}/\text{g}$)中较为富集,As 在火成岩和碳酸盐岩的分布分别为 0~25 $\mu\text{g}/\text{g}$ 、0~10 $\mu\text{g}/\text{g}$;Pb 在火成岩和碳酸盐岩的分布分别为 3~196 $\mu\text{g}/\text{g}$ 、1~156 $\mu\text{g}/\text{g}$.主量元素中,碳酸盐岩的 SiO_2 、 Al_2O_3 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{T}}$ 含量通常低于火成岩和沉积岩,而 MgO 和 CaO 含量较高;微量元素中火成岩和沉积物的 Rb 含量相似,而碳酸盐岩的 Rb 含量较低. Cr 和 Ni 在超基性岩中富集,Sr 元素在碳酸盐岩和火成岩中含量较高,重金属元素 As、Pb 在沉积物中富集,其余元素分布均匀.

3 仪器及实验流程

3.1 仪器介绍

本次实验采取型号为 Olympus VantaElement-S 型号的 pXRF,其激发源采用有 4 W 的 X 射线管与 50 kV 的银阳极靶材.4 W 的 X 射线管可以在更短的时间内激发更多的荧光信号,测量时间得以显著缩短,提高了分析效率.4 W 功率允许在更短时间内获得更高的计数率,从而提高信号统计的可靠性和精度.50 kV 的银阳极靶材使其具有较高的 X 射线产额,可以产生强烈且清晰的 X 射线信号.这对提高轻元素和重元素的检测灵敏度都有帮助,并且银阳极在 50 kV 的条件下工作时,本底噪声较低,有助于提高信号的清晰度和检测的可靠性.

3.2 实验方法

本实验包括样品制备、仪器设置、样品分析3个步骤。在样品制备中,为排除样品中岩石矿物成分、粒度、表面平整度等差异所带来的干扰,首先通过压片法对39件国家标准物质粉末进行压片处理,压制成圆饼形,直径约3 cm,高约0.5 cm。在仪器设置阶段,本研究采用仪器出厂设置,内置校准使用NONE,设置两阶段光束,其中光束1为40 kV电压,分析35 s,分析元素包括Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ag、Cd、Sn、Sb、Ba、W、Hg、Pb、Bi、Th、和U;光束2为10 kV电压,分析25 s,包括Mg、Al、Si、P、S、Cl、K、Ca、Ti、以及Mn。在分析过程中,为在可以有效测试到样品的同时避免污染标样,将pXRF探头的距离与标样之间距离保持在1~2 mm之间。按顺序对每一件标样分析5次,以5个数据的平均值及标准差(SE)作为分析结果以及分析结果的误差。

4 分析结果

4.1 岩浆岩标准物质分析结果

火成岩样品的主量元素分析结果显示, SiO_2 、 Al_2O_3 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{T}}$ 实测值范围分别在在21.27%(DZ Σ -1)至52.54%(GSR-18)、0.69%(DZ Σ -2)至11.60%(GSR-7)与0.17%(GSR-18)至20.59%(GSR-10); MnO 测试结果范围从0.01%至0.17%; MgO 、 CaO 、 K_2O 的实测值范围(MgO :0.00~34.85%, CaO :0.00~10.54%, K_2O :0~6.88%)与推荐值范围(MgO :0.12%~40.13%, CaO :0.10%~12.40%, K_2O :0.001%~7.59%)较为接近,但在部分样品中均存在未检出的情况; TiO_2 实测值(0~7.39%)与推荐值(0~7.69%)范围接近,例如GSR-3推荐值为2.36%,实测值为2.01%。

微量元素中Rb(1.6~407.4 $\mu\text{g/g}$)、Sr(1.4~1084.2 $\mu\text{g/g}$)和Y(0~57.6 $\mu\text{g/g}$)的实测值分别接近其推荐值范围(Rb:5~466 $\mu\text{g/g}$; Sr:43~1198 $\mu\text{g/g}$; Y:0.1~62.0 $\mu\text{g/g}$),例如在GSR-3样品中,Rb的推荐值为37 $\mu\text{g/g}$,实测值为34.4 $\mu\text{g/g}$; Sr的推荐值为1100 $\mu\text{g/g}$,实测值为1029 $\mu\text{g/g}$; Y的推荐值为20.6 $\mu\text{g/g}$,实测值为22.0 $\mu\text{g/g}$; Cr(0~7229.6 $\mu\text{g/g}$)与Ni(0~2131.0 $\mu\text{g/g}$)在超基性岩富集(如DZ Σ -1样品的Cr含量达7229.6 $\mu\text{g/g}$ 、Ni含量为2131 $\mu\text{g/g}$); Zr和Co的测试范围分别为0.6~1317.2 $\mu\text{g/g}$ 与0~477.4 $\mu\text{g/g}$; Nb、Pb、Cu的测试结果(Nb:0~63.2 $\mu\text{g/g}$; Pb:0~174.8 $\mu\text{g/g}$; Cu:0~

85.8 $\mu\text{g/g}$)与推荐值(Nb:3~68 $\mu\text{g/g}$; Pb:2.8~196 $\mu\text{g/g}$; Cu:2.0~82.6 $\mu\text{g/g}$)较为接近,上述元素虽有部分元素未检出,单位检出样品的推荐值均小于10 $\mu\text{g/g}$ 。

4.2 碳酸盐岩标准物质分析结果

碳酸岩样品的pXRF分析结果如下,主量元素中 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MnO 的测试结果分别为0.11%~7.54%、0.11%~1.89%、0.01%~0.19%范围之中; $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{T}}$ (0.04%~1.43%)、 TiO_2 (0.00%~0.42%)的测试范围与推荐值较为接近; CaO 测试结果为27.4%~53.8%,与其推荐值范围(30.93%~55.49%)接近,在GSR-23样品中,其实测值为53.76%的同时推荐值为55.49%;在 MgO 测试中,虽其推荐值范围(0.24%~20.14%)但并未有碳酸盐岩样品检出;同时 K_2O (推荐值范围0.01%~0.88%)也在11个碳酸盐岩标准样品中未检出。

微量元素中,Rb、Sr、Y元素的测试范围分别为0.4~16.6 $\mu\text{g/g}$ 、68.4~589.8 $\mu\text{g/g}$ 、0~19.2 $\mu\text{g/g}$; Cr、Cu元素测试值分布均匀,其范围分别为23.6~190.2 $\mu\text{g/g}$ 、0~34.2 $\mu\text{g/g}$; Zr(6.2~2890.8 $\mu\text{g/g}$)、Ni(0~59.2 $\mu\text{g/g}$)、Zn(0~36.2 $\mu\text{g/g}$)元素的测试结果与推荐值较为接近,如在GSR-24样品中Zr的推荐值为6.0 $\mu\text{g/g}$,测试值为6.8 $\mu\text{g/g}$,Ni推荐值51 $\mu\text{g/g}$ 而其测试结果为59 $\mu\text{g/g}$; Nb、Co元素因其推荐值含量较低(Nb:0~2.2 $\mu\text{g/g}$ 、Co:0~6.4 $\mu\text{g/g}$),导致上述元素在碳酸盐岩测试中出现半数以上样品未被检出的结果。

4.3 碎屑沉积岩-水系沉积物-土壤标准物质分析结果

在碎屑沉积岩-水系沉积物-土壤标准物质测试中包含14个沉积物样品,涵盖一个重复样品GSR-4(石英砂岩)。重复样品的实测值在大部分元素上呈现高度一致性(如 $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{T}}$ 、Sr、Zr),少量元素可能源于仪器状态波动(如 SiO_2 其中重复测试的石英砂岩样品(GSR-4)结果为68.74 \pm 4.03和60.50 \pm 5.86);主量元素测试中, SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 测试值结果分别为21.55%至68.74%、0.19%至2.80%与2.79%至18.97%; $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{T}}$ 、 K_2O 实测结果($\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{T}}$:1.16%~15.44%、 K_2O :0.00%~4.06%)与推荐值范围($\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{T}}$:1.50%~18.76%、 K_2O :0.20%~5.20%)接近; CaO 、 MnO 测试结果分别为0~6.90%、0.01%~0.19%与其推荐值范围(CaO :0.02%~8.27%、 MnO :0.02%~0.23%)接近,尤其在GSR-4的测试结果中 CaO 的测试值为0.21%与推荐值接

近、MnO 的测试结果与推荐值均为 0.02%；MgO 推荐值范围为 0 至 3.40%，但其实测值为 0 至 21.61%。

微量元素中 Rb (14.3~405.8 $\mu\text{g/g}$)、Sr (20.8~200.7 $\mu\text{g/g}$)、Y (8.2~60.3 $\mu\text{g/g}$)、Zr (89.0~469.3 $\mu\text{g/g}$) 的测试结果与推荐值都较为接近；在 GSR-5 测试结果中 Rb, 推荐值为 205 $\mu\text{g/g}$ 、实测值为 187 $\mu\text{g/g}$ 、Sr 的实测值为 78.8 $\mu\text{g/g}$ 、推荐值为 90.0 $\mu\text{g/g}$ 、Y 的实测值 24.6 $\mu\text{g/g}$ 、推荐值为 26.0 $\mu\text{g/g}$ 、Zr 的实测值为 89.0 $\mu\text{g/g}$ 、推荐值为 96.0 $\mu\text{g/g}$ ；Ni、Cu、Zn、Pb 等重金属元素的测试结果如下：Ni 元素测试结果分别为 0~277 $\mu\text{g/g}$ 、16~136 $\mu\text{g/g}$ 、6~606 $\mu\text{g/g}$ 与 4~472.5 $\mu\text{g/g}$ 。

5 讨论

5.1 校正曲线建立

前述分析结果表明，pXRF 测试结果通常存在偏差，但 TiO_2 、Sr、Zr、Y、Nb 与 Cu，pXRF 的特征谱线位于仪器响应与探测器效率较高的能区，且与基体主峰重叠较少，因此其具有较好的测试结果，pXRF 测试数据（除 TiO_2 、Sr、Zr、Y、Nb、Cu 外）与标准物质推荐值之间存在差异。本研究拟基于最小二乘法方法，对主量元素（Si、Ca、Ti、Fe）和微量元素（如 Sr、Zr、Rb 等）进行拟合，而对于有明显偏离线性回归方程异常点的元素（Al、Mn、K），我们采用稳健回归分析（RANSAC）。其主要思路是将对异常值影响较大的最小二乘回归中的目标函数进行修改，在进行校准时剔除显著偏出线性拟合线的数据点以确保校准曲线的准确性，所建立的校准曲线如图 1 所示。

5.1.1 主量元素 主量元素 pXRF 数据与参考值（附表 1）之间的拟合情况可归纳为 4 种类型：第一类是元素因其 pXRF 的特征谱线位于仪器响应与探测器效率较高的能区，使其测试值与推荐值接近，拟合之后的准确度提升幅度有限，例如 TiO_2 拟合结果 $y=1.072 7x+0.056 6$ （图 1b， $R^2>0.99$ ）；第二类为通过拟合可以有效提高数据准确度，且拟合度强（ $R^2>0.9$ ）如 Al_2O_3 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{T}}$ 、MnO、 K_2O ，其推荐值（ y ）与实测值（ x ）的线性拟合方程分别为 Al_2O_3 ： $y=1.534 2x-0.268 0$ （图 1c， $R^2=0.99$ ）、 $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{T}}$ ： $y=1.195 2x+0.120 9$ （图 1d， $R^2=0.99$ ）、MnO 的校准方程为 $y=1.249x+0.002$ （图 1e， $R^2=0.99$ ）、 K_2O ： $y=1.062x+0.675$ （图 1g， $R^2=0.98$ ）；第三类元素受基体的影响其推荐值与实测值可用两段拟合所表达，

如 CaO、 SiO_2 ，碳酸盐岩（CaO 推荐值在 30.9%~55.5%）的推荐值与实测值的线性拟合结果为 $y=0.890 4x+7.990 7$ （ $R^2=0.98$ ），而火成岩/沉积物（CaO 推荐值在 0.1%~12.4%）的推荐值（ y ）与实测值（ x ）的线性拟合结果为 $y=1.121 5x+0.435 4$ （ $R^2=0.99$ ），上述两个拟合曲线的交点为（ $x=28.41$ ， $y=32.30$ ），因此在样品测试结果小于 28.41% 时，采用 $y=1.121 5x+0.435 4$ 进行校准；碳酸盐岩与火成岩、硅酸盐沉积物的 SiO_2 元素推荐值与实测值也必须分段拟合（图 1a），碳酸盐岩（ SiO_2 推荐值在 0.3%~11.1%）的推荐值（ y ）与实测值（ x ）成线性关系，线性拟合结果为 $y=1.721 2x-1.558 0$ （ $R^2=0.93$ ），火成岩/沉积物（ SiO_2 推荐值在 32.7%~89.3%）的推荐值（ y ）与实测值（ x ）不成线性关系，采用多项式拟合，其拟合结果为 $y=-0.010 7x^2+2.146 2x-7.325 4$ （ $R^2=0.96$ ），两个拟合曲线的交点为（ $x=24.33$ ， $y=40.32$ ），在样品测试值小于 24.33% 时，采用 $y=1.721 2x-1.558 0$ 进行校准；第四类为 pXRF 测试值与推荐值之间不存在显著线性关系的元素，如 MgO 和 P_2O_5 等，由于原子序数小，激发能量不足，它们的电子更倾向通过俄歇效应跃迁，导致无次级 X 射线释放，pXRF 荧光产额显著偏低（Weindorf *et al.*, 2014），无法有效检出或通过拟合校准的方式，提高数据准确性。

5.1.2 微量元素 微量元素 pXRF 测试数据的校准曲线分析表明，微量元素的拟合情况分为 3 种，第一类是元素本身具有较高准确性如 Sr、Y、Cu、As 元素，第二类为通过拟合可以有效提高数据准确度如 Rb、Zr、Pb、Zn、Cr、Ni、Nb 元素，第三类为推荐值与实测值本身不具备良好的拟合相关性，如 Mo、S、Ba、Co 等。在第一类元素中，数据本身也具有良好的线性关系，并且拟合的线性方程中斜率均小于 1.1，其中，Sr、Y、Cu、As 元素校准曲线分别为 $y=1.092 2x+5.239 4$ （图 1h， $R^2=0.99$ ）， $y=1.061x+0.006$ （图 1l， $R^2=0.99$ ）， $y=1.013x-1.288$ （图 1m， $R^2=0.87$ ）， $y=1.089 9x$ （图 1n， $R^2=0.99$ ）。第二类元素经线性拟合后可显著提高数据的准确性，这些元素的回归分析成线性分布，且上述元素决定系数 R^2 均大于 0.9，与第一类元素区别在于线性拟合方程中斜率与截距更加显著，这一类元素包括 Rb、Zr、Pb、Zn、Cr、Ni、Nb 元素，其校准方程分别为 Rb： $y=1.140 2x+1.546 4$ （图 1j， $R^2=0.99$ ）；Zr： $y=1.125 1x-1.496 1$ （图 1i， $R^2=0.99$ ）；Pb： $y=0.348x+$

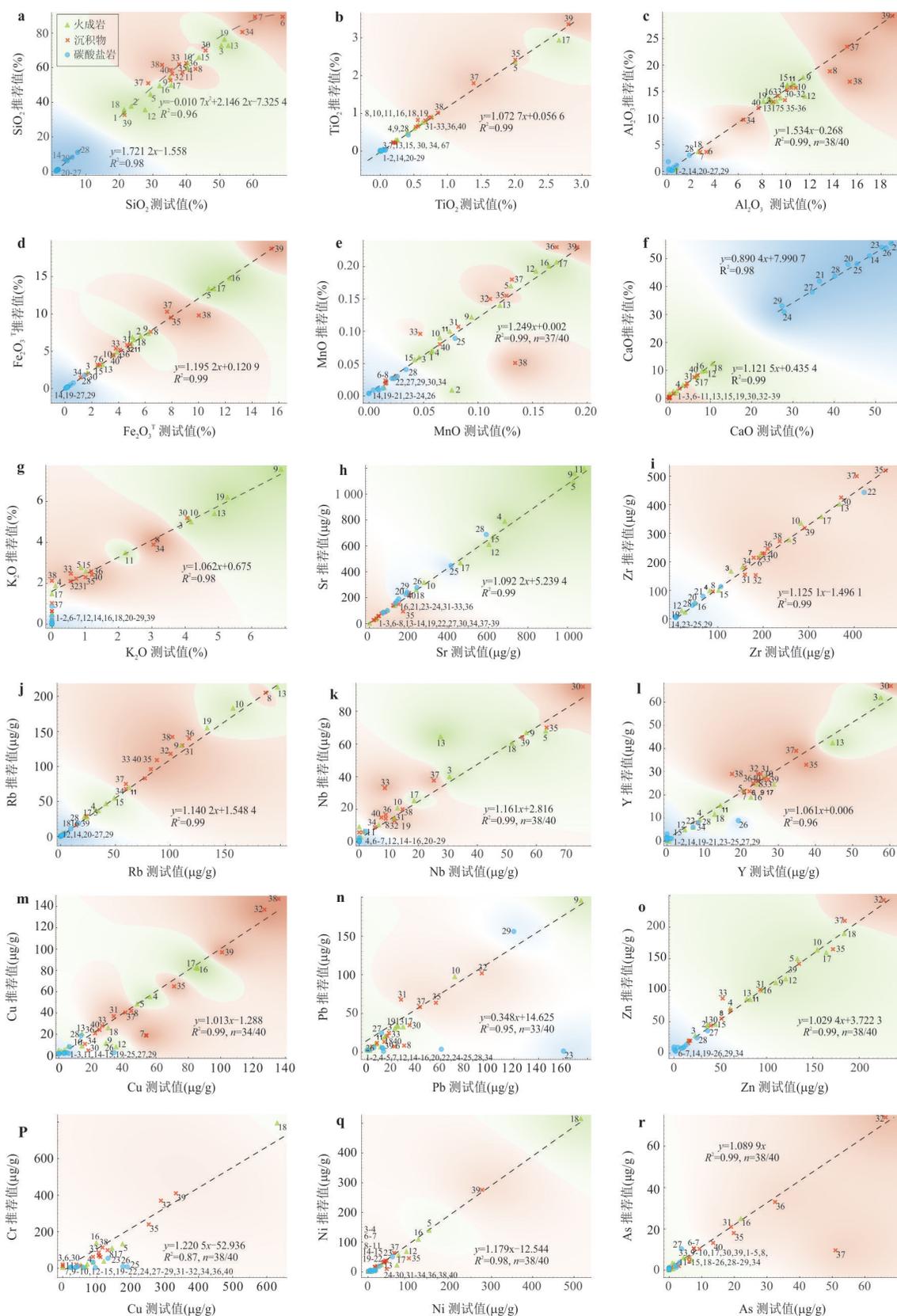


图 1 标准样品推荐值与测试值散点图以及对应校准曲线

Fig.1 Scatter plots of recommended values vs. measured values for standard samples and corresponding calibration curves
 a~g. 主元素 SiO₂、TiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃^T、MnO、CaO、K₂O 的实测值与推荐值散点图及拟合方程；h~r. 微量元素 Sr、Zr、Rb、Nb、Y、Cu、Pb、Zn、Cr、Ni、As 的实测值与推荐值散点图及拟合方程。

14.625 (图 1o, $R^2=0.95$) Zn: $y=1.029 4x+3.722 3$ (图 1o, $R^2=0.99$), Cr 元素 $y=1.220 5x-52.936 0$ (图 1p, $R^2=0.99$), Ni 元素 $y=1.179x-12.544$ (图 1q, $R^2=0.98$). 第三类元素其测试结果与推荐值两者之间不存在显著的线性关系,其原因可能是元素特征 X 射线能量相近或重叠,导致光谱间相互干扰.例如, Ba 的 $L\beta$ 会与 Ti 的 $K\beta$ 线与铈 Ce 的 $L\alpha$ 线发生重叠,这使得测量 Ba 时容易出现误差; Fe 的 $K\beta$ 线与 Co 的 $K\alpha$ 线非常接近,导致 Co 的测试结果受到干扰 (Gallhofer and Lottermoser, 2018).

5.1.3 校准后数据准确度评价 为快速了解哪些元素具有较好的分析准确度、哪些元素的准确度较差,我们计算了校正后各元素与化合物的外部误差,并且计算了相对外部误差 (RE) 的平均值.如图 2 所示,我们绘制各误差分布图.主量元素中的 SiO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、CaO 与微量元素中的 Sr、Rb、Y、Zr、Zn、Nb 的 RE 值表现良好;推荐使用上述方程进行校准,而其他元素诸如 Cu、As、Nb、Ni、Pb、Cr 等,不推荐使用上述方程进行校准.

5.2 pXRF 测试的误差

建立校准曲线可显著提升分析数据的准确性,使其能够与参考物质的推荐值及全岩粉末分析结果进行有效对比.在实际应用中,除关注元素含量分析值外,还需对分析结果的误差范围进行系统评估.尽管仪器输出的结果中会标注固有误差 (例如 SiO_2 的仪器测量误差为 $0.02\% \sim 0.26\%$),此类误差仅反映设备本身的短期重复性,无法全面表征实际

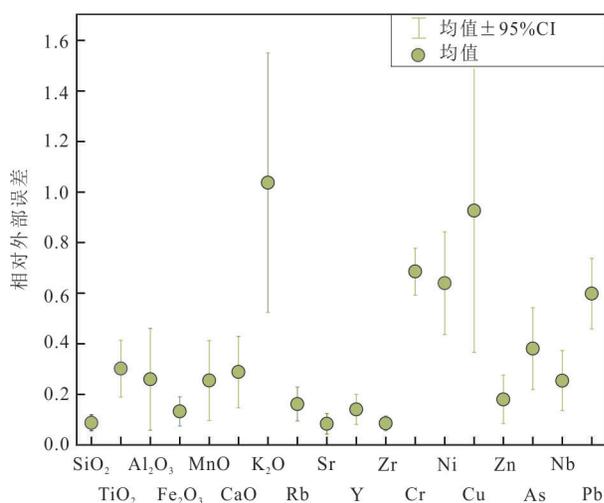


图 2 各元素的准确度分布图

Fig.2 Accuracy distribution map of each element

绿点代表各个元素计算的外部误差平均值,并且将第 5 百分数与第 95 百分数作为准确度分布图的上下边界

分析场景中的不确定性.为更真实地评估误差水平,需进一步考察空白值、内部误差、以及外部误差.

5.2.1 空白值 (Blank) 在 pXRF 测试中,空白值的确定是评估仪器背景噪声和元素检出限的重要步骤.因 pXRF 在扫描空气时自动停止,因此本文选择高纯石英玻璃标准样品 (SiO_2 含量高达 99.9%) 作为本次实验中的空白样品;空白样测试结果中 SiO_2 含量高达 98.1% ,其余大多数元素未被检出,在所选择校准的元素中仅 Al_2O_3 、 $Fe_2O_3^T$ 、Zr、Mo 等被检出,其检测结果为 $2 200 \mu\text{g/g}$ 、 $46 \mu\text{g/g}$ 、 $6 \mu\text{g/g}$ 、 $4 \mu\text{g/g}$.此外,一些本文未进行定量分析的元素,如 Cl ($920 \mu\text{g/g}$)、Se ($3 \mu\text{g/g}$)、W ($9 \mu\text{g/g}$)、Bi ($24 \mu\text{g/g}$) 也被检出,空白值测试结果表明,仪器背景干扰可控,所选元素的检出限满足实验需求,确保了后续定量分析的准确性.

5.2.2 内部误差 (S1) 内部误差指在相同分析条件下多次测量同一样品所得结果的离散程度,反映分析方法的短期稳定性.本研究将每个标准物质在相同条件下独立分析 5 次,以各样品测量结果的标准偏差 (SD) 算术平均值作为内部误差的定量指标,计算公式如下:

$$S_1 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}}. \quad (1)$$

分析结果表明,主量元素中, SiO_2 的内部误差通常低于 2% ,仅在高 Si 样品 (GSR-1、GSR-4、GSR-5) 误差较高 ($2\% \sim 6\%$); CaO 通常低于 1% ,仅在个别碳酸盐样品 (GSR-21、GSR-22) 中约为 2% ; TiO_2 、 $Fe_2O_3^T$ 及 MnO 的内部误差分别在 0.1% 、 0.17% 和 0.006% 以内; Al_2O_3 和 K_2O 的内部误差整体低于 0.60% 和 0.06% .

微量元素方面,大部分样品的 Rb、Nb、Y 的内部误差均低于 $5.0 \mu\text{g/g}$ (除 GSR-1 中 Rb 元素内部误差为 $12 \mu\text{g/g}$); Sr、Zr 元素多数样品误差在 $10.0 \mu\text{g/g}$ 以内,少数碳酸盐样品 (如 GSR-21、GSR-22) 的 Sr 元素的内部误差可达 $20 \mu\text{g/g}$ 和 GSR-27 的 Zr 元素内部误差可达 $18 \mu\text{g/g}$; Cr、Ni、Cu、Zn 及 As 元素的内部误差则分别控制在 $80 \mu\text{g/g}$ 、 $35 \mu\text{g/g}$ 、 $14 \mu\text{g/g}$ 、 $12 \mu\text{g/g}$ 及 $7 \mu\text{g/g}$ 以内.结合绝对内部误差分析结果,主量元素除 SiO_2 以外,其余元素误差均低于 1% ;微量元素除 Cr 和 Ni 外,内部误差多低于 $1 \mu\text{g/g}$.为全面评估分析方法可靠性,需进一步分析相对内部误差.

相对内部误差分析显示, $Fe_2O_3^T$ 表现最为稳定,

平均相对内部误差仅为2%;其次是CaO、SiO₂和K₂O,平均相对内部误差分别约为3%至4%。MnO、MgO、TiO₂和Al₂O₃的相对内部误差也仍在15%以内。微量元素中,Rb、Sr、Y、Zr、Ni、Zn和Cu相对内部误差均低于20%;但Cr、As、Ba、Nb、Pb元素的相对内部误差受低含量样品的影响有所升高,分别为31%、42%、49%、33%和74%。但大部分元素的相对内部误差仍接近中华人民共和国地质矿产行业标准(DZ/T0011-2015)《地球化学普查规范(1:50000)》规定的实验室内部质量控制标准(即在三倍检出限以上数据精密密度小于17%)。整体来看,各元素相对内部误差表现出随浓度增加而逐渐降低的趋势,进一步验证了方法在不同浓度水平下的良好稳定性。

5.2.3 外部误差(S₂) 外部误差指在测量或实验过程中,由于外部因素或系统性问题导致的测量结果与真实值之间的偏差,在本文中主要讨论的外部误差的对象是经过校准后的数据 X_{cal} 与推荐值 X_{ref} 的偏差,即标准样品某元素的推荐值与校准值之差的绝对值,其公式如下:

$$S_2 = \left| X_{ref} - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_{cal,i} \right| \quad (2)$$

由于碳酸盐岩与硅酸盐岩的SiO₂和CaO含量差异显著,因此对上述化合物的外部误差分别进行讨论。碳酸盐岩SiO₂的外部误差大部分样品小于0.5%,仅GSR-13达到1.39%;CaO外部误差均低于2%。硅酸盐岩中SiO₂的外部误差控制在10%以内,CaO则控制在1%以内。此外,TiO₂、Fe₂O₃^T和MnO元素经校正后绝对外部误差与相对外部误差均在0.30%以内,表现出良好的测试准确性。Al₂O₃的绝对外部误差范围为0.02%~3.36%,整体较为均匀;K₂O在所有检测样品中绝对误差小于1.6%,相对外部误差低于1%。MnO经校正后,大多数样品绝对误差低于0.04%,仅GSR-18达0.36%。微量元素方面,Rb与Sr元素的相对外部误差均值低于15%,绝对误差方面,Rb多数样品小于10 μg/g,仅GSR-11(13.62 μg/g)与GSS-5(24.35 μg/g)稍高;Sr元素除个别样品(如GSR-27,误差达440 μg/g)外,其他均控制在50 μg/g以内。Nb与Y元素的绝对误差普遍小于6.5 μg/g和6 μg/g,仅GSR-11、GSD-14样品稍高(Nb:20~30 μg/g,Y约11 μg/g);Cr与Ni元素由于在超基性岩中含量较高,绝对误差明显升高(分别低于150 μg/g和50 μg/g);Cu、Zn元素的绝对误

差均低于30 μg/g。

综合对比主量与微量元素内部误差与外部误差可见:主量元素(如CaO、SiO₂)的内部误差一般较低,但外部误差可能因样品基体效应而升高,如碳酸盐岩中CaO的外部误差达到2%;微量元素(如Sr)的外部误差显著高于内部误差,提示其误差更多地源于基质或校准方法的差异。此外,内部与外部误差之间并未呈现显著相关性,例如样品3的K₂O内部误差高(0.14%),但外部误差(0.13%)却位于平均水平,说明仪器短期波动导致的内部误差并未直接影响到外部误差。

5.3 校正方法的应用

在pXRF测试中,未经校准的原始数据往往存在一定误差(如6.2所示),直接影响元素定量分析的准确性。尹永青等(2024)使用Rb、Cr、Hg、Ba等微量元素含量指标反映沉积环境的变化,但其元素含量未经校准,且Cr、Ba元素存在光谱间相互干扰。为对比未校准数据与校准后的数据的差异,本文选择YSDP-4的岩心样品作为研究对象。辽西喀左盆地(YSDP-4钻孔所在地)是一处火山沉积盆地,岩性组合高度多样,涵盖火成岩、碳酸盐岩、碎屑岩多种岩石类型。因岩心样品可以更好的反映沉积环境,YSDP-4主要针对九佛堂组时期下白垩统阿普特阶地层进行钻探以重建古气候,目前Sun *et al.* (2025)通过pXRF扫描获取了26772个主要元素数据点(每5 cm一个点),通过得出的黑色页岩Ca/Fe比值序列对YSDP-4钻孔进行天文地层分析,识别出明显的405 ka和125 ka米兰科维奇周期旋回信号。这一发现为建立岩芯高分辨率年代模型奠定了基础。然而前人pXRF所测得的数据未经校准,可能会存在如图3所示SiO₂的pXRF数据在校准前后的对比中表现出明显不同的变化趋势。因此为确保pXRF数据的准确性,pXRF的校准是十分必要。本文选取凌源钻孔前150 m岩心样品用于验证校准的必要性。如图3所示,左侧为岩心柱状图、右侧分别为pXRF扫描测得的SiO₂含量数据,以及校正后的SiO₂数据,红点代表实验室XRF测试的SiO₂数据,其作为高精度参考值。趋势线为pXRF连续扫描的SiO₂含量曲线,分代表校正前和校正后的数据。通过本方法校准前后的数据对比可以发现,未校正数据SiO₂含量明显偏离真实值,整体上呈现未校正的pXRF测试值偏低的现象。而校正后数据与pXRF数据更接近全岩粉末数据结果,更真实反映了SiO₂

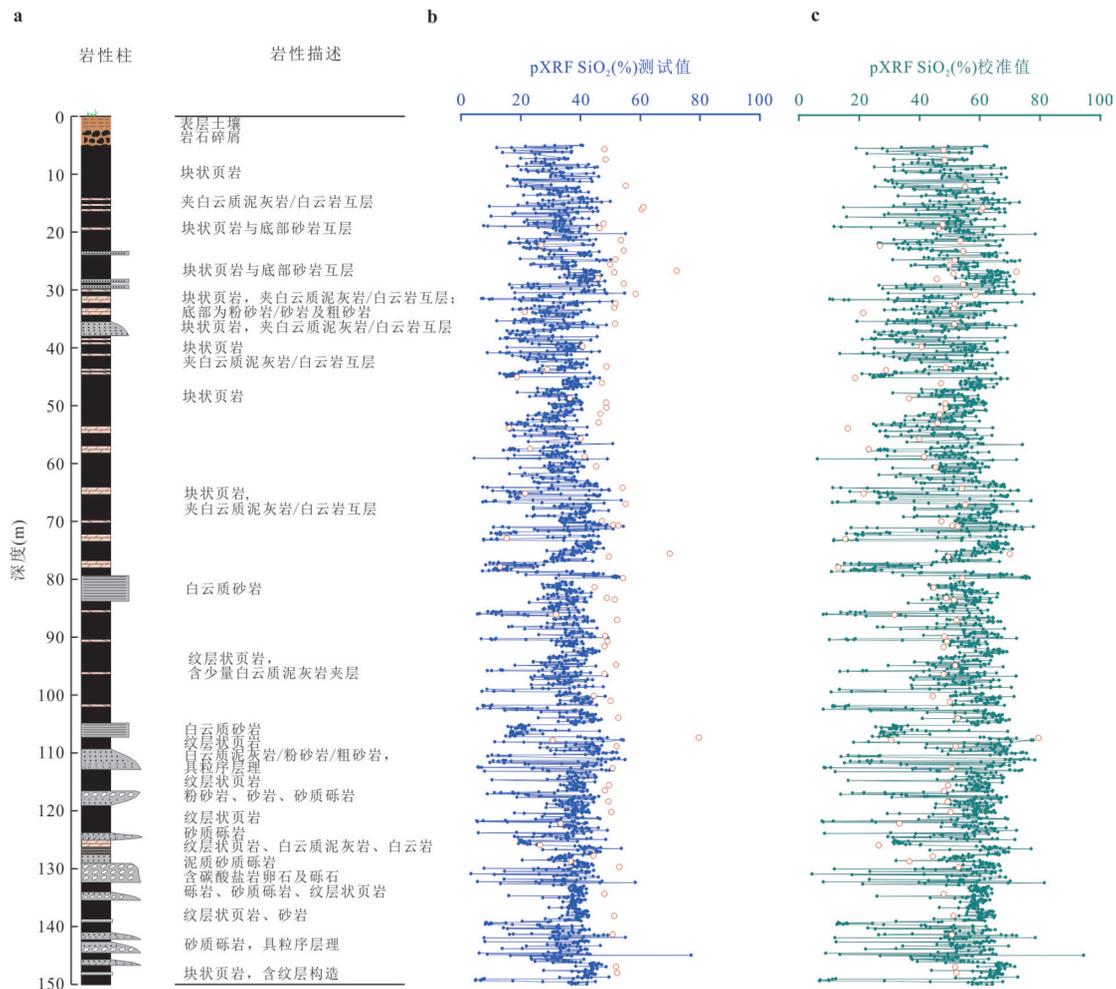


图3 凌源钻孔上部部分岩性柱与描述以及pXRF测试结果与校正后的数据对比

Fig.3 Lithological column and description of the upper part of the Lingyuan drill hole, and comparison between pXRF test results and corrected data

红点代表全岩粉末测试出的结果；a图表示了凌源钻孔0~150 m深度的岩性描述，包括砾状泥岩、夹白云岩薄层、纹层状泥岩、砂质泥岩、白云质砂岩多种岩性；b图为使用pXRF测试得到的未校准的SiO₂含量；c图为使用校准曲线校准后的SiO₂含量数据，校准后数据与标准测定之间较高的吻合程度

分布；例如表层(0~10 m)：含岩石碎屑和土壤，校正后更平滑且与XRF红点吻合；块状页岩层(如20~30 m)：校正后SiO₂含量进一步降低，与XRF数据一致。白云质砂岩层(如70~80 m)：校正后整体显著下降，与XRF数据匹配。并且校准后的数据呈现出趋势一致性：校正后趋势线与XRF测试更吻合，尤其在岩性突变处(如页岩—砂岩界面)误差减小，表明校正模型有效，减少了pXRF现场快速检测易受基体效应和仪器波动导致的偏差，校正后数据可靠性显著提升。

6 结论

我们通过分析标准物质、建立校准曲线对

pXRF测试的多元素的测试数据进行校准、评估校准误差、将校准方法应用于YSDP-4钻孔岩心样品中，得到以下结论：

(1) 本文通过对39件地质参考物质的分析，确定了pXRF对TiO₂、Sr、Zr、Y、Nb、Cu元素本身良好的精密度与准确度，实测值无需校正，直接使用即可与全岩粉末数据匹配。

(2) 通过分析推荐值与测试值的关系，确定SiO₂和CaO在碳酸盐岩与火成岩、碎屑沉积岩—水系沉积物—土壤之间需要分段进行校正；Al₂O₃、Fe₂O₃^T、MnO、K₂O、Rb、Zr、Pb、Zn、Cr、Ni、Nb等元素可以通过线性回归的方法进行，上述元素定量测试数据质量得到了较大提升。

(3) pXRF在岩石主微量元素分析中表现出良

好的适用性,但需系统评估误差以确保数据可靠性.空白值测试表明仪器背景干扰可控,检出限满足需求.内部误差分析显示主量元素(如 SiO_2 、 CaO)精密度高(误差多 $<2\%$),而 TiO_2 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{T}}$ 等化合物校正后外部误差均低于 0.3% .

(4)本文结合YSDP-4钻孔前150 m岩心的pXRF数据,并与全岩粉末样品进行对照,进一步验证了pXRF在校准后的可靠性,也证实了pXRF在岩心快速扫描中的广泛应用潜力.

致谢:本文受国家自然科学基金委基础科学中心项目《克拉通破坏与陆地生物演化》(42288201)的资助,感谢李向雨、杨帆、付世阳、林钦同学的讨论意见.

附件见:<https://doi.org/10.3799/dqkx.2025.246>

Reference

- Adams, C., Dentith, M., Fiorentini, M., 2021. Characterization of Altered Mafic and Ultramafic Rocks Using Portable XRF Geochemistry and Portable Vis-NIR Spectrometry. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 21(2): geochem2020—geochem2065. <https://doi.org/10.1144/geochem2020-065>
- Cao, H. Y., Wang, H., Zhao, R., 2017. The Application of the Handheld Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence (ED-XRF) in the Cyclostratigraphy Research: A Case Study from the Xiagou Formation of the Lower Cretaceous in the Qingxi Sag, Jiuquan Basin. *Earth Science*, 42(12): 2299—2311(in Chinese with English abstract).
- Gallhofer, D., Lottermoser, B. G., 2018. The Influence of Spectral Interferences on Critical Element Determination with Portable X-Ray Fluorescence (PXRF). *Minerals*, 8(8): 320. <https://doi.org/10.3390/min8080320>
- Gary, D., Christian, P. K., Dasgupta, K. A. S., 2017. Analytical Chemistry. Translated by Li, Y. H., East China University of Science and Technology Press, Shanghai(in Chinese).
- Guo, J. K., 2023. Matrix Effect Correction and Application of Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry (Dissertation). Jilin University, Changchun, 2—7(in Chinese with English abstract).
- Ryan, J. G., Shervais, J. W., Li, Y., et al., 2017. 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. *Chemical Geology*, 451: 55—66. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.01.007>
- Jenkins, R., de Vries, J. L., 1970. Practical X-Ray Spectrometry. Macmillan, London.
- Konstantinov, M. M., Strujkov, S. F., 1995. Application of Indicator Halos (Signs of Ore Remobilization) in Exploration for Blind Gold and Silver Deposits. *Journal of Geochemical Exploration*, 54(1): 1—17. [https://doi.org/10.1016/0375-6742\(95\)00003-8](https://doi.org/10.1016/0375-6742(95)00003-8)
- Liao, S. L., Tao, C. H., Zhao, J. N., et al., 2022. Application of PXRF in Sediment Analysis for Geochemical Prospecting in Dragon Horn Area on the Southwestern Indian Ridge. *Bulletin of Geological Science and Technology*, 41(3): 264—272(in Chinese with English abstract).
- Ma, X. X., Li, M. W., Pang, X. Q., et al., 2016. Application of Hand-Held X-Ray Fluorescence Spectrometry in the Core Analysis of Paleogene Lacustrine Shales in the Jiyang Depression. *Petroleum Geology & Experiment*, 38(2): 278—286(in Chinese with English abstract).
- Palumbo, S., Golitko, M., Christensen, S., et al., 2015. Basalt Source Characterization in the Highlands of Western Panama Using Portable X-Ray Fluorescence (PXRF) Analysis. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 2: 61—68. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2015.01.006>
- Piorek, S., 1994. Principles and Applications of Man-Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry. *Trends in Analytical Chemistry*, 13(7): 281—286. [https://doi.org/10.1016/0165-9936\(94\)87065-9](https://doi.org/10.1016/0165-9936(94)87065-9)
- Richards, M. J., 2019. Realising the Potential of Portable XRF for the Geochemical Classification of Volcanic Rock Types. *Journal of Archaeological Science*, 105: 31—45. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2019.03.004>
- Song, Y. H., Duan, L., Cao, J. G., et al., 2025. Geochemical Characterization and Paleoenvironmental Analysis of Black Shale of the Shuijingtuo Formation in Yichang Area, Yangtze Platform, Based on PXRF Core Scanning. *Northwestern Geology*, 58(5): 151—161(in Chinese with English abstract).
- Song, Z., Li, Y. L., Zhao, Y., et al., 2024. Holocene Depositional Environment Evolution at Mulanxi Estuary in Fujian Province: Evidences from XRF Core Scanning. *Earth Science*, 49(6): 2213—2226(in Chinese with English abstract).
- Steiner, A. E., Conrey, R. M., Wolff, J. A., 2017. PXRF Calibrations for Volcanic Rocks and the Application of In-Field Analysis to the Geosciences. *Chemical Geology*, 453: 35—54. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.01.023>
- Sun, M. D., Lin, Q., Ramezani, J., et al., 2025. Terrestrial Ecosystem Response to Early Cretaceous Global Environmental Change: a Calibrated, High-Resolution Aptian Record from Northeast China. *Earth and Planetary*

- Science Letters*, 653: 119206. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2025.119206>
- Urbano, E. E., Costa, J., Graça, L., et al., 2020. Ore-Waste and Ore Type Classification Using Portable XRF: a Case Study of an Iron Mine from the Quadrilátero Ferrífero, Brazil. *Geologia USP-Serie Científica*, 20:3–15. <https://doi.org/10.11606/issn.2316-9095.v20-162436>
- Wang, X., Liang, T., Li, J. Q., et al., 2025. Application of Portable X-Ray Fluorescence Analyzer in Mineral Evaluation of Rare Metal Pegmatite: a Case Study of Chakabeishan Lithium Beryllium Deposit in Qinghai Province. *Acta Petrologica Sinica*, 41(4): 1352–1366 (in Chinese with English abstract).
- Weindorf, D. C., Bakr, N., Zhu, Y. D., 2014. Advances in Portable X-Ray Fluorescence (PXRF) for Environmental, Pedological, and Agronomic Applications. *Advances in Agronomy*. Elsevier, Amsterdam, 1–45. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-802139-2.00001-9>
- West, M., Ellis, A. T., Potts, P. J., et al., 2013. Atomic Spectrometry Update: Review of Advances in X-Ray Fluorescence Spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 40(9): 2275–2289
- Wright, C. T., Johnson, R. L., Lee, K. H., 2016. Portable X-Ray Fluorescence (pXRF) and Its Application in Archaeology. *Journal of Archaeological Science*, 65: 112–123.
- Yi, Y. Q., Zhao, Y., Guo, Y., 2024. Analysis of the Burial Environment of the Early Jehol Biota in the Sichakou Basin, North Hebei Province. *Advances in Geosciences*, 14(5): 676–685. (in Chinese with English abstract)
- Zhou, S. G., Wang, J. L., Bai, Y., et al., 2023. The Application of Portable X-Ray Fluorescence (PXRF) for Elemental Analysis of Sediment Samples in the Laboratory and Its Influencing Factors. *Minerals*, 13(8): 989. <https://doi.org/10.3390/min13080989>

中文参考文献

- 曹海洋, 王华, 赵睿, 2017. 手持X射线衍射仪(ED-XRF)在旋回地层学中的应用: 以酒泉盆地青西凹陷早白垩世下沟组为例. *地球科学*, 42(12): 2299–2311.
- 郭金珂, 2023. 便携式X射线荧光光谱法的基体效应校正及应用(博士学位论文). 长春: 吉林大学, 2–7.
- 廖时理, 陶春辉, 赵江南, 等, 2022. 基于便携式X射线荧光光谱(PXRF)分析的西南印度洋脊龙角区沉积物地球化学找矿研究. *地质科技通报*, 41(3): 264–272.
- 马晓潇, 黎茂稳, 庞雄奇, 等, 2016. 手持式X荧光光谱仪在济阳拗陷古近系陆相页岩岩心分析中的应用. *石油实验地质*, 38(2): 278–286.
- 宋依晖, 段亮, 曹纪港, 等, 2025. 基于pXRF岩心扫描的扬子地台宜昌地区水井沱组黑色页岩地球化学特征. *西北地质*, 58(5): 151–161.
- 宋震, 李亚龙, 赵云, 等, 2024. 基于XRF岩心扫描证据的福建木兰溪河口全新世沉积环境演化重建. *地球科学*, 49(6): 2213–2226.
- 王新, 梁婷, 李积清, 等, 2025. 便携式X射线荧光分析仪在稀有金属伟晶岩含矿性评价中的应用: 以青海茶卡北山锂铍矿床为例. *岩石学报*, 41(4): 1352–1366.
- 尹永青, 赵艳, 郭颖, 等, 2024. 冀北四岔口盆地早期热河生物群的埋藏环境分析. *地球科学前沿*, 14(5): 676–685.