



核物探X射线荧光法在我国 锡矿地质中的应用

章 晔 谢庭周 梁致荣
成都地质学院
黄国强 于 建

概 述

放射性同位素X射线荧光方法可以定量测定锡的重量浓度或面积浓度。在化探领域里,它可以测定分散晕上的疏松沉积物或分散流底部沉积物中的锡重量浓度,用来寻找锡矿化异常。评价锡的矿化异常时,通常要进行槽探、井探,甚至坑探或钻探。这阶段应用X射线荧光技术可在岩矿露头表面(如在槽探、井探、坑探中)或钻孔岩芯进行现场测量,划分矿层厚度,计算“线储量”。在钻孔中也可以进行X射线荧光测井,划分矿层、计算储量,提供井壁的锡矿化情况,弥补岩芯提取率的不足。

物理与化学的依据

应用放射性同位素源所放出的X射线,照射到研究介质的某一原子上,逐出内层原子,形成电子空位,当邻近壳层的电子补充到该电子空位后,将放射出特征X射线(或称荧光)。

根据特征X射线或荧光的能量大小,可区别元素,因特征X射线的能量(E)正比于某元素的原子序数(Z)的平方,从而进行定性分析;根据特征X射线或荧光强度,可以测出研究介质中的重量浓度或品位,从而进行定量分析。根据工业品位的规定,可划分矿层厚度,将矿层厚度乘其平均品位,即得“线储量”,可作储量计算的依据。所以苏联用此法来代替或部分代替传统的刻槽取样,形成一种新的方法叫作X射线取样法。同理在岩芯和钻孔中都可计算重量浓度或面积浓度,以及矿层厚度,进行储量计算。

锡矿往往构成分散晕和分散流,在水系底部沉积物中可发现锡的异常,沿着路线可随时加密

测点,追索分散晕,进一步测量疏松沉积物,揭示锡的盲矿体。

锡的丰度为10 ppm,低异常可达50 ppm。国外已采用Si(Li)半导体探测器,能够达到这一检出限。当前国内考虑到半导体探测器价格昂贵,仍采用闪烁计数器,检测限约100~200 ppm数量级。因测量速度较快,一次测量只需几十秒钟,工作效率高,可以较快地发现化探异常。

一旦发现矿化异常,则可加密测网,进行详查或初勘。

仪器装备

成都地质学院和重庆地质仪器厂联合设计的便携式X射线荧光仪和X射线荧光测井仪现已投入批量生产,能满足地质、采矿、选冶等领域的工作需要。为了测锡元素,使用放射性同位素 ^{241}Am 放出X射线,能量59 KeV,激发产生锡的特征X射线(能量为25 KeV)。根据特征X射线的强度可以测定锡的重量浓度或面积浓度。仪器的各项技术指标可参阅说明书。

方法技术

(一) 正确获取数据及资料整理

1. 首先将仪器调整到正常工作状态;
2. 测出锡的特征X射线谱;
3. 用 ^{241}Am 源和Ag/Pd平衡滤光片;
4. 以荧光强度为纵座标,以已知化学分析锡含量为横座标,作出对应不同锡含量的工作曲线,用以确定未知样品的锡含量;
5. 在原生露头或钻孔中,或是利用岩芯,根据工业品位要求,划分锡矿层厚度。根据含锡矿层的平均品位,乘以锡矿层厚度,即得锡的“线储量”;

6. 测定疏松沉积物或水系底部沉积物中锡含量, 绘出异常平面图或平面剖面图, 指示化探异常的确切位置。

(二) 方法技术

在通常情况下, 锡的特征X射线强度与研究介质中锡含量成正比, 这时方法技术比较简单, 如前所述。

但是, 地质样品中往往有多种元素共生, 相互作用, 特别是X射线荧光技术不需进行化学分离, 因此产生所谓基体效应, 即元素间的相互干扰。为了消除基体效应, 必须采取必要的技术措施。

1. 常用的是依据荧光强度 (荧光脉冲数/秒) 与样品中锡含量成正比的方法。

2. 如果研究介质中存在基体效应, 采用 (荧光强度 $\Delta I / I_{\text{吸收片}}$) 代替单一的荧光强度 (ΔI), 可改善测量效果。

3. 如还不理想, 可采用特征X射线 散射X射线* 代替单一的荧光强度。理论依据是:

$$I_i = K_i \cdot \bar{\tau}_j^a \cdot q_a \cdot \mu_i^{\text{ph}} = K_x \cdot q_a \cdot \mu_i^{\text{ph}}$$

$$I_s = K_s \frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot \mu_s^{\text{ph}} = K_s \cdot \bar{\sigma}_n \cdot \mu_s^{\text{ph}}$$

式中

$$\mu_i^{\text{ph}} = (\mu_j + \mu_l) \cdot [\rho_a \cdot D(1 - q_a) + \rho_n \cdot D \cdot q_a]$$

$$\mu_s^{\text{ph}} = (\mu_j + \mu_s) \cdot [\rho_a \cdot D(1 - q_a) + \rho_n \cdot D \cdot q_a]$$

I_i —待测元素的荧光强度;

I_s —放射源初始射线在样品中的散射射线强度;

K_i —与荧光的和散射射线的探测效率及几何条件等有关的系数;

$\bar{\tau}_j^a$ —元素K或L线的光电质量吸收系数 (cm^2/g);

q_a —待测元素在样品中的质量浓度;

μ_i^{ph} —荧光的有效质量吸收系数;

μ_s^{ph} —散射射线的有效质量吸收系数;

$\bar{\mu}_i$ —荧光射线在样品中的质量吸收系数;

$\bar{\mu}_j$ —放射源初始射线在样品中的质量吸收系数;

$\bar{\mu}_s$ —散射射线在样品中的质量吸收系数;

$\bar{\sigma}_n$ —散射射线总截面 (包括相干和非相干散射截面之和);

$I_{i, \infty}$ —待测元素的荧光强度之饱和厚度的强度;

D —射线作用深度即饱和厚度;

ρ_a —待测元素密度;

ρ_n —填料的密度。

令样品的平均密度为 ρ ,

$$\frac{1}{\rho} = \frac{q_a}{\rho_a} + \frac{(1 - q_a)}{\rho_n}$$

则 $I_i = K_x \cdot q_a \cdot \{[\mu_j + \mu_l] \cdot D \cdot \rho_a \cdot \rho_n / \rho\}$

当射线作用深度达到样品饱和厚度 D 时,

$$D = \frac{\ln [1 - (I_i / I_{i, \infty})]}{\rho_n (\mu_j + \mu_l)}$$

$$= 2 \cdot \rho_n (\mu_j + \mu_l)$$

$$I = K_x \cdot q_a \cdot \rho \cdot 2 \rho_a$$

同理,

$$I_s = K_s \cdot \bar{\sigma}_n \cdot \{1 \cdot [\rho_a \cdot D(1 - q_a) \cdot (\bar{\mu}_j + \bar{\mu}_s) + \rho_n \cdot D \cdot q_a (\mu_j + \mu_s)]\}$$

$$= K_s \cdot \bar{\sigma}_n \cdot \{1 / [(\mu_j + \mu_s) \cdot D \cdot \rho_a \cdot \rho_n / \rho]\}$$

$$= K_s \cdot \bar{\sigma}_n \cdot \rho / 2 \rho_a$$

特征X射线/散射线

$$= \eta = (I_i / I_s) = (K_x / K_s) \cdot (1 / \bar{\sigma}_n) \cdot q_a$$

式中 K_x 和 K_s 是两个比例系数;

$\bar{\sigma}_n$ 是一次射线所散射的总截面 (即 $\sigma_{\text{相干}} + \sigma_{\text{非相干}}$); 其中相干散射截面 $\sigma_{\text{相干}}$ 随着散射物质原子序数 Z 增大而线性增加, 而非相干散射截面 $\sigma_{\text{非相干}}$ 正好相反, 随着原子序数 Z 增大而减小, 因而一次射线的散射总截面 $\bar{\sigma}_n$ 随着散射物质的原子序数 Z 变化而变得不灵敏。因此测定 (I_i / I_s) 只和样品中待测元素重量浓度 q_a 成比例, 与基体的原子序数 Z 、基体密度 ρ_n 、待测元素的密度 ρ_a 等变得关系不密切, 从而可以消除基体效应。

4. “谱比标准法”消除基体效应。

$$\eta = (I_i + I'_s) / I'_s$$

式中 I'_s 表示在特征谱区的散射本底;

当 $q_a = 0$ 时, $\eta_0 = I'_s / I'_s$, 则

$$\eta = \eta_0 + (\mu_s^{\text{ph}} / \mu_i^{\text{ph}}) \cdot q_a$$

* 关于“峰背”法可参考《地质实验》1979年第9辑

$$\text{而 } \eta_0 \approx \mu_s / \mu_1 = \mu_s / \mu_s$$

$$\text{所以 } \bar{\eta} = \eta / \eta_0 = 1 + Kq_s$$

这里假定锡矿带的 η_0 和围岩的 η_0 是一致的,则可消除基体效应,若不一致,还会产生误差。但是该方法能使在不同散射角下测得的曲线归一化,减少仪器的影响。

5. 组合源二次激发法。在地质勘探中所测的锡含量一般并不太高,因此希望激发源的光子能量接近于锡的吸收限能量(29KeV)。这时使用所谓二次激发法,就是使放射源的初级射线先与某元素制成的靶相互作用,使靶元素产生的特征X射线来激发待测元素,进而测量待测元素的荧光强度。

用高原子序数的材料(如钨)作成圆柱状,把放射源置于圆柱内部照射靶元素,在其出射的准直孔四周屏蔽其本身特征X射线(即用轻物质屏蔽),二次激发法可以消除不必要的辐射,而只能有靶元素的特征X射线。

若用闪烁计数器测锡($\text{SnK}\alpha = 25\text{KeV}$),用 $Z = 62$ 的钐(Sm)作靶元素是有效的,因Sm靶的特征X射线能量为40KeV。

因此用 ^{170}Tm (Sm)构成组合源测锡是可行的,比单纯用 ^{170}Tm 源激发锡可提高测锡灵敏度5~6倍。探测器的能量分辨率可从45%提高到32%。

我们用半衰期较长的 ^{241}Am 源,效果也是好的。

6. 补偿法。在锡矿上,随着介质的有效原子序数增大,一次散射射线极大值发生位移,当介质从铝改变到铁,随着研究深度变浅而有效散射角相应变小,从而导致一次散射射线极大值向右移动约1.5KeV。然而 $\text{SnK}\alpha = 25\text{KeV}$ 的极大值仅有微小变化,则 I_s 和 I_0 的相对变化就不相等。因此,最初 η 随着 Z_{eff} 的变化而变化,随着介质原子序数增大, η 不再减小,因而基体的影响增大,所以谱位移能够导致在高原子序数介质中产生假异常。

这种假异常是可以排除的,只要恰当地选择记录 I_s 的道宽和谱段,使得在谱段的左半部脉冲计数率的减少,能够被特征谱峰所在右半部强度

的增加所补偿。

通常平衡滤片通带两侧的平衡性小于1%,在特定条件下,有意识地使通常右侧的平衡性不等于1%,而选择最佳值,正好补偿特征X射线的强度。这个方法在我国某铜矿和某锡矿上应用很有效。这也属于一种补偿法。

7. 放射源双束法。在测量锡元素时,基体效应的影响可以用放射源双束法加以消除,甚至在基体有效原子序数变化很大时,也能消除。此时在探头中使用两个不同能量的放射源,一个称主源,一个称辅源。辅源原则上可选用任何一种能量大于主源辐射能量的同位素源,它要求这样放置,使其射线首先射到探测器所能观察到的地带,并能穿过研究介质中的某个距离。

移动记录散射射线强度 I_s (即改变阈值和道宽),在双束探头中就可以得到从“欠”补偿到“过补偿”的基体效应值,也就是说,总能找到这样一个区域,在此区域内, I_s 随着基体原子序数的变化,将与 I_0 作同步变化。从而将其基体效应得到有效的克服,其主要原因考虑到测量过程中的基体效应比较完全和直接。

应用实例

1. 1979年和1980年两次到四川某锡矿区工作。该锡矿区处于晋宁期摩沙营花岗岩体东部突起部位的外接触带上,属南岭纬向构造带西延部分。矿层呈似层状赋存在变质砂岩、白云大理岩和变质辉绿岩中。

应用放射性同位素X射线荧光技术,在该矿区做过以下工作:

(1) 岩矿粉末样品测定。对锡元素的灵敏度为0.02~0.01%。其准确度与化学分析结果对比,无系统偏差,在规范允许误差范围内。本方法测量精确度对相对标准偏差而言,控制在3%以内,必要时延长读数时间,可保证测量精度。

(2) 为了证实能否用此技术作化探找矿手段,测定了岩体中的锡含量分布。地质技术人员希望能研究锡矿的物质来源,用于研究锡矿的成因。因此使用轻便型X射线荧光仪在某花岗岩体内接触带基岩露头上直接测量锡元素的荧光强度

变化, 结果见图 1。该图表明, 有些测点锡的荧光强度高, 有些测点则低, 反映出不同介质中锡的荧光强度变化, 而且比围岩锡的荧光强度普遍增高。从矿床成因角度来看, 锡矿的物质来源与

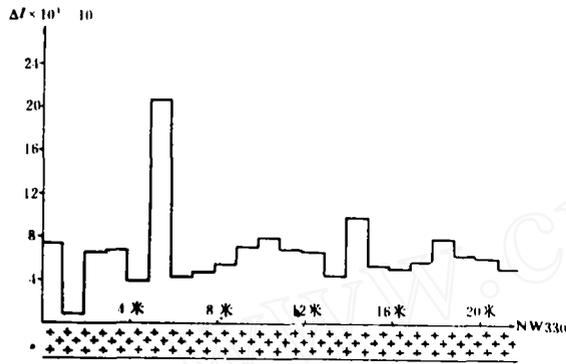


图 1 唐家湾花岗岩体内接触带
基岩露头上测得的结果

花岗岩体有关。同理说明用在化探找锡异常也是可以的, 它也可以反映一般疏松沉积物或水系底部沉积物的荧光强度变化, 圈出锡的分散晕, 从而发现盲矿体。

(3) 用轻便型 X 射线荧光仪对岩芯和就地对探槽进行非破坏性的测量, 直接测定锡的品位。图 2 是在 Tc 181 号探槽的原生露头上直接测定锡品位的结果。不难看出, 14、15、16、17 号样

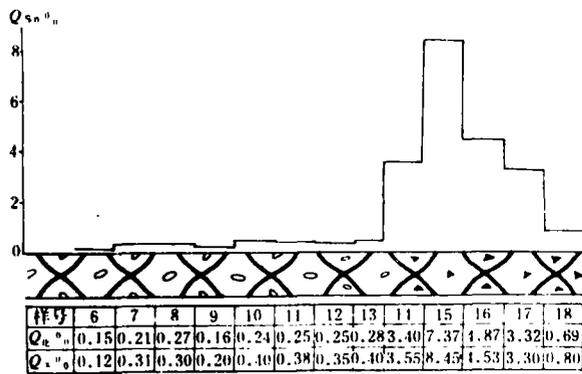


图 2 在 Tc 181 号探槽原生露头上直接
测锡品位的结果

品的化学分析结果与 X 荧光测量结果非常接近。一个工人刻槽 1 米, 需 8 小时, 易患矽肺病, 效率低, 成本高; 化验分析周期长, 容易出现差错。

而 X 荧光测量可在现场直接求得 Sn% 的品位, 显示出它的优越性。

(4) 我们应用 X 射线荧光测井仪在充满水液的 ZK129 钻孔中实测了锡矿层位, 测锡的探测限为 0.1% Sn, 因而不会漏掉锡矿体。

知道了含矿层和厚度以及平均品位可以立即计算出“线储量”。实测钻孔剖面见图 3。可以

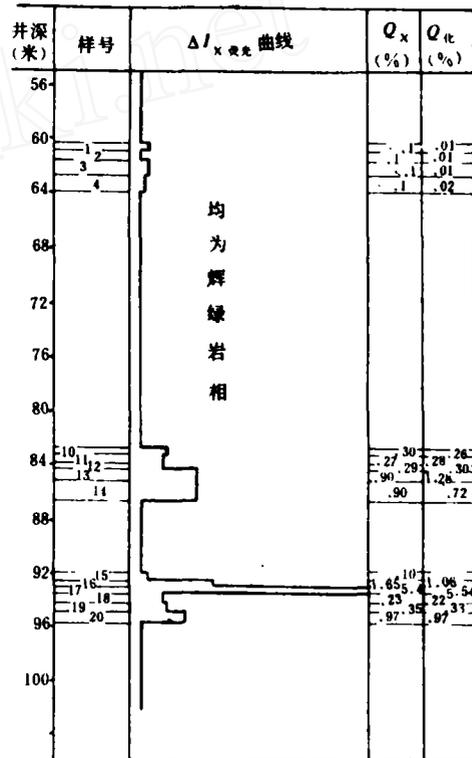


图 3 用 X 射线荧光测井仪实测锡矿层位的结果

看出, 锡含量大于 0.1% 时, 岩芯化学分析结果与 X 射线荧光测井结果一致。

2. 1982 年在广西某锡矿工作, 发现该区锡矿样的荧光强度与锡含量不成正比关系, 跳动较大, 误差也大 (图 4)。

尔后, 我们采用特征 X 射线与散射射线的比值 (即 $\Delta I/I_s$) 代表纵座标, 横座标仍为 Sn%。锡的特征谱强度 ΔI 和散射射线强度 I_s 测定结果见图 5。图中, 左边斜线包围面积为锡特征谱强度 ΔI , 右边斜线包围面积为散射射线强度 I_s 。以 $\Delta I/I_s$ 作纵座标绘图, 得图 6。该图表明, 如果采用 $\Delta I/I_s$ 测量结果, 图 4 中不同样品都落在图

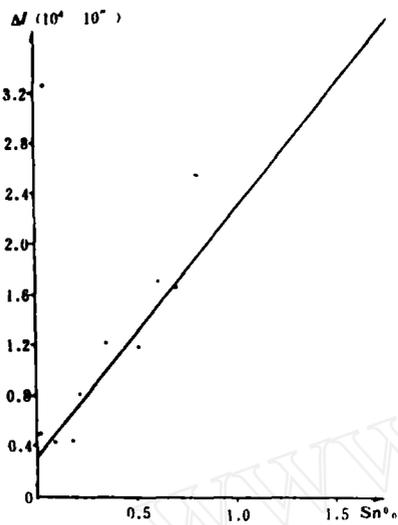
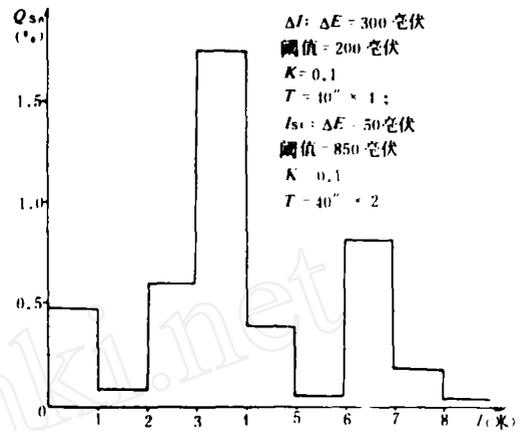


图4 广西某锡矿X荧光工作曲线



样号	893	919	933	1621	2168	2239	2262	2263	2266
$Q_{Sn} \%$	0.515	0.088	0.610	1.780	0.347	0.019	0.848	0.216	0.040
$Q_{Sn} \%$	0.490	0.080	0.610	1.780	0.300	0.05	0.830	0.190	0.035

图7 广西某锡矿X荧光分析结果

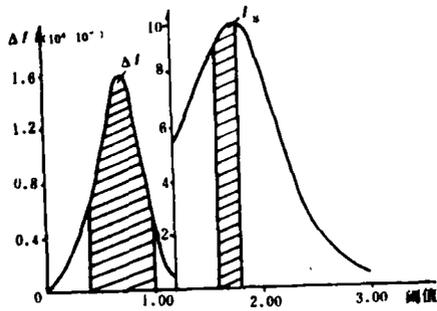


图5

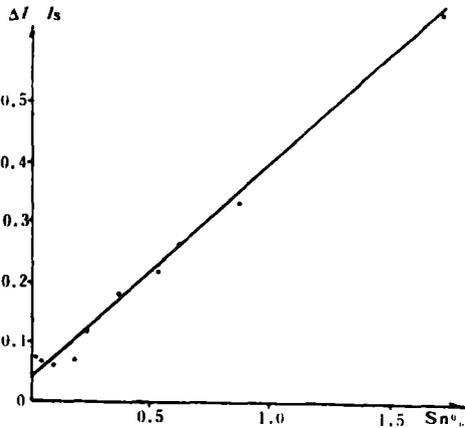


图6

6的直线上,证明已消除了基体效应,取得良好的地质效果。化学分析结果与X射线荧光测量结果见图7。

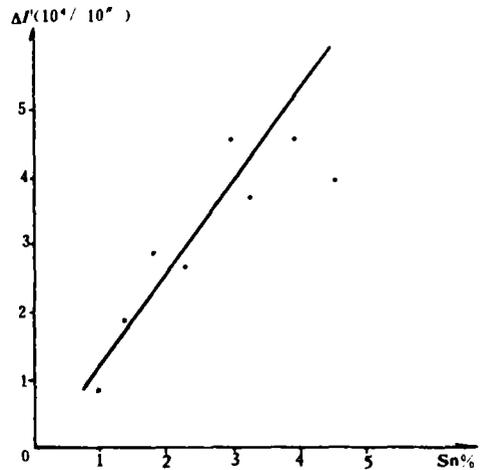


图8 云南某锡矿X荧光工作曲线

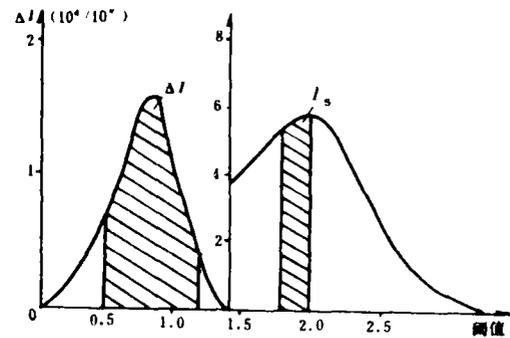


图9

3.1982年云南省地质局第四地质队提供的锡矿样品, 荧光强度 ΔI 与 $\text{Sn}\%$ 也不成比例, 跳动很大(图8)。我们采用特征谱强度 ΔI 与散射射线强度 I_s 之比值 $\Delta I/I_s$ 作基体效应校正, 但结果仍不理想。结合“谱比法”还采取了“补偿法”, 意思是散射射线谱的阈值和道宽不取在峰顶部, 而取在顶峰的左侧, 以斜线表示, 作补偿校正基体效应(图9)。以此求出 I_s , 再以 $\Delta I/I_s$ 为纵坐标绘出图10。该图表明, 图8中的各样品结果都

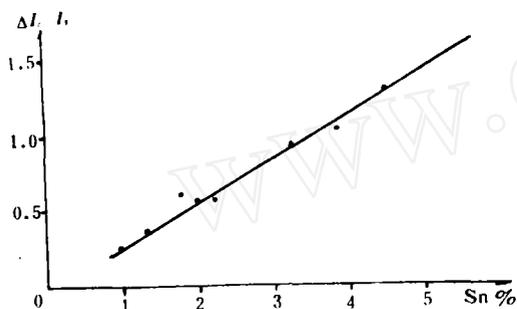
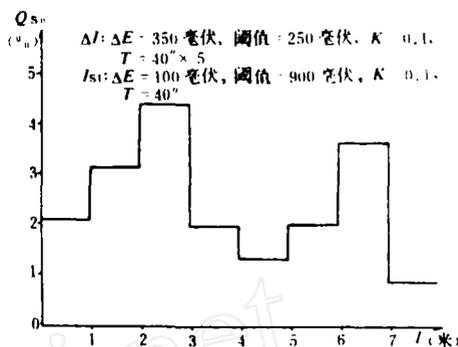


图 10



样号	5605	5606	5608	5639	5657	5683	5733	5793
$Q_s\%$	1.72	3.21	4.45	2.00	1.30	2.23	3.83	0.93
$Q_s\%$	2.15	3.21	4.45	2.00	1.35	2.05	3.70	0.93

图11 云南某锡矿X荧光分析结果

落在图10的直线上, 最后克服了基体效应。化学分析结果与X射线荧光测量的锡含量见图11, 证明所用的方法在这种情况下还是可以取得良好效果的。

综上所述, 核物探X射线荧光法在锡矿地质、采矿、选冶等工作中是有广阔用途的。

外刊摘要

氧化还原化学剩磁——火山岩覆盖区勘探 硫化矿的新参数

氧化还原化学剩磁是一种由活动的氧化还原电池产生的电流所引起的化学剩磁(CRM)。一个被成矿后火山喷物覆盖的氧化还原电池, 在相当长的一段时间内仍将保持活性。电池所产生的电流将通过围岩和覆盖岩石流动。这种电流引起或加快火山喷物中铁的再活动。再活动作用可能以一种矿物交换的形式在原地发生, 或铁的氢氧化物迁移, 然后停积在靠近地表的高氧化还原电位(Eh)处。由铁的再活动而产生的氧化还原化学剩磁, 改变了岩石的原始磁存储。

利用古地磁法探求火山岩覆盖区氧化还原CRM的特征, 是氧化还原CRM法的基础。当一个矿床被火山岩覆盖, 处于与氧化还原电池有关的环境, 则火山岩的磁存储中将存在氧化还原CRM特征。测量磁性岩石的特征, 并对所得曲线进行解释, 即可圈定古老的氧化还原电池的位置。自然界中的氧化还原电池, 通过是与被氧化的硫化矿床有关。因而, 在适宜条件下, 我们可以利用氧化还原CRM作为间接方法探查硫化矿床。

氧化还原CRM是已知最早的古地磁法在硫化矿勘探中的应用, 然而它并不是勘探学家们所期望的一种奏效的回答。它仅是一种手段, 在综合勘探中要恰当地使用。

使用这个方法要有三个条件:

- (1) 氧化还原电池活动早于火山岩喷发。
- (2) 只限于对合适的采样密度有足够露头的地区。
- (3) 下面一些磁性干扰妨碍特征曲线的判别: 1 雷电产生的等温剩磁; 2 给定的冷却单元或岩石类型中矿物的变化; 3 同一岩石类型中不能辨认的多个冷却单元; 4 多种岩石类型; 5 沿火山活动后导电断层的氧化还原作用产生的CRM; 6 火山活动后复杂的构造运动。

在近400米成矿后的火山覆盖物下面的两个斑岩硫化矿床和一个块状硫化矿床上做了实验, 野外结果证明, 尽管有上述条件限制, 但磁存储特征曲线一般还是可以识别的。除硫化矿区外, 在没有硫化矿的一般火山岩表面上并无广泛的假氧化还原CRM异常特征分布。模拟氧化还原CRM原理的实验室工作, 从理论上得到证实。因此, 根据现有研究成果可以认为, 氧化还原CRM法是一种可行的找矿手段。

刘德馨摘译自: Geophysics, 1981,
vol. 46, No. 8, p. 1169

作者: L. O. Bacon和C. L. Elliot