

X 射线荧光技术在锑矿上的应用

章 晔 谢庭周 周四春

(成都地质学院)



物探与化探

应用轻便X 射线荧光仪和X 射线荧光测井仪,在我国某锑矿上进行了试验。对锑矿粉末样品、锑的化探样品、原始产状锑矿X 射线取样、块状岩

心及充满泥浆的锑矿钻孔进行了分析测量,并与化学分析比较,结果十分一致。特别是在消除基体效应方面取得了良好的效果。

放射性同位素X 射线荧光技术在地质勘探工作中应用的特点是:仪器轻便,射线防护简单,操作容易,便于现场使用,测量速度快,对样品中元素含量能进行定量或半定量测定。在普查找矿阶段,可用来对某些地质远景地段进行及时检查,从而加速岩体评价。在化探工作中,可对中等强度以上的化探分散晕异常地段和水系底部沉积物的淘洗重矿物进行半定量或定量测量^[1],及时发现和验证异常。在矿床勘探中,可作为野外地质队实验室的快速分析手段;在探槽、探井、坑道等山地工程表面,可直接测定元素含量,划分矿层厚度,圈定矿体界限^[2],用以代替或部分代替刻槽取样。用于块状岩心测量或在钻孔中进行X 射线荧光测井^[3],可及时查明矿化地段,划分矿层,测得元素含量,为指导钻孔进度和岩心取样及时提供依据,也为计算储量开辟了新的途径。

理 论 基 础

X 射线荧光技术的基本原理是:当放射性同位素源所放出的X 射线射在岩矿样品中各元素原子上时,原子受激;受激原子在退激时,发射出

具有一定能量的特征X 射线(即荧光)。测量并区分特征X 射线的能量大小即可定性地得知含有何种元素;测得对应于某一元素的特征X 射线强度,即可测得单位时间内的荧光脉冲信号计数,进而测得岩矿样品中某一元素的含量,用以进行“定量”分析。

特征X 射线(荧光)强度的大小通常与样品中待测元素的含量成正比。但地质样品中,除待测元素外,还有成分复杂的基体。应用荧光技术分析样品,不需对样品进行化学分离处理。因此,样品基体中的某些元素将“增强”或“吸收”待测元素的荧光强度,以致荧光强度与待测元素含量不呈线性关系,这就不可避免地会带来误差,甚至造成测量困难。消除这种“基体效应”国内外都在探索之中。

我们在某锑矿区进行工作时,发现有这样的规律:锑含量高于6%的样品,荧光强度与含量呈非线性关系(图1);含量低于0.1%的样品也有这种非线性关系,而且上下波动很大。这是由于样品基体中的杂质不同,待测元素的密度 ρ_A 和基体密度 ρ_H 有变化造成的。

为消除“基体效应”,曾利用“特征X 射线强度与散射射线强度的比值”和“锑含量”之间的关系,这一关系是呈线性的,不受样品中各元素的原子序数Z的影响,也不受待测元素密度 ρ_A 及基体密度 ρ_H 的影响。其理论基础如下^[4]:

$$\begin{aligned} \Delta I &= \frac{K_X Q S}{\rho_A D (1-Q) (\mu_j + \mu_x) + \rho_H D Q (\mu_j + \mu_x)} \\ &= \frac{K_X Q S}{(\mu_j + \mu_x) D [\rho_A (1-Q) + \rho_H Q]} \end{aligned} \quad (1)$$

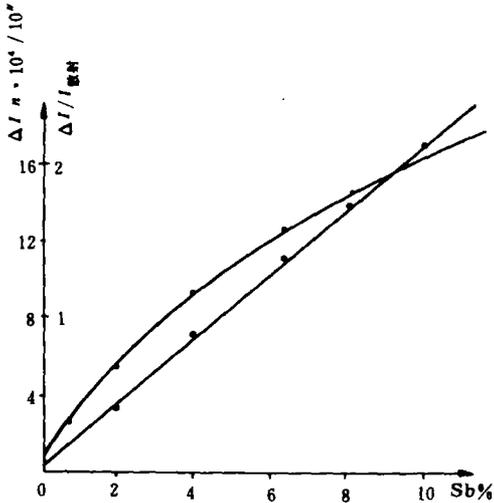


图1 锑含量与X荧光强度的关系曲线

式中: ΔI —待测元素在样品中的特征X射线强度(或称荧光强度); K_X —取决于探测器总效率、激发源光子产额、X射线激发截面等总和的比例系数; Q —样品中待测元素的浓度; S —样品的测量面积; D —样品饱和层厚度; ρ_A 和 ρ_H —分别为待测元素和基体的密度; μ_j 和 μ_i —激发源一次射线和待测元素特征X射线的有效质量衰减系数。

令样品的平均密度为 ρ , 则

$$\frac{1}{\rho} = \frac{Q}{\rho_A} + \frac{1-Q}{\rho_H}$$

或 $\rho_A(1-Q) + \rho_H Q = \rho_A \rho_H / \rho$ (2)

饱和层厚度 D 为

$$D = \frac{\ln[1 - (\Delta I / I_s)]}{\rho_H(\mu_j + \mu_x)} \approx \frac{2}{\rho_H(\mu_j + \mu_x)} \quad (3)$$

将(2)、(3)式代入(1)式得

$$\Delta I = \frac{K_X Q S \rho}{2 \rho_A} \quad (4)$$

另外, 设散射射线强度为 I_s [4], 则

$$I_s = \frac{K_S \bar{\sigma}_H S}{\rho_A D(1-Q)(\mu_j + \mu_S) + \rho_H D Q(\mu_j + \mu_S)} \quad (5)$$

式中: K_S —取决于探测器总效率、激发源光子产额等总和的比例系数; $\bar{\sigma}_H$ —依赖于角度的一次射线散射的总散射系数($\sigma_{\text{相干}} + \sigma_{\text{非相干}}$); μ_S —散射射线的有效质量衰减系数; 式中其他参数同公式(1)。

当样品达到饱和层厚度 D , 则(5)式为

$$I_s = \frac{K_S \bar{\sigma}_H S \cdot \rho}{2 \rho_A} \quad (6)$$

我们所应用的特征X射线(荧光)强度和散射射线强度的比值, 可由(6)式除(4)式求得, 即

$$\frac{\Delta I}{I_s} = \frac{K_X}{K_S} \cdot \frac{1}{\bar{\sigma}_H} \cdot Q \quad (7)$$

上述式中 K_X 和 K_S 是两个比例系数, $\bar{\sigma}_H$ 是一次射线散射的总系数($\sigma_{\text{相干}} + \sigma_{\text{非相干}}$), 其中相干散射系数 $\sigma_{\text{相干}}$ 随着散射物质原子序数 Z 的增大而线性增大; 非相干散射系数 $\sigma_{\text{非相干}}$ 正好相反, 随原子序数 Z 的增大而减小, 因而一次射线散射总系数 $\bar{\sigma}_H$ 不随散射物质的原子序数 Z 的变化而发生大的变化。故 $\Delta I / I_s$ 只和样品中待测元素重量浓度 Q 呈线性比例关系, 而与基体的原子序数、基体的密度、待测元素的密度关系变得不密切了。图1中实测结果表明, $\Delta I / I_s$ 与锑含量的关系确为“线性”关系, “基体效应”得到了有效的克服, 从而取得了良好的结果。

只要基体中待测元素的含量不太高, 公式(7)都是适用的; 高含量尚须加以修正, 即调节散射射线的窗宽大小, 来纠正“欠补偿”或“过补偿”。

室内样品的测定

地质工作中往往有大量的刻槽取样的样品, 岩心取样的样品以及地球化学探矿的样品, 这些样品已进行了碎样过程。对这些粉末样品很容易将X射线荧光分析与化学分析的结果进行对比, 或基本工作量由前者来承担, 后者只作检查, 这样可以节省开支, 加快速度, 取得较大的经济效益。

在室内对粉末样品的测量是这样进行的:

首先将样品作出特征X射线谱和散射射线谱, 如图2。

为了使测量样品达到饱和层厚度, 我们分别对锑的特征X射线($\text{SbK}\alpha$)能量和散射射线能量(小于59.6 KeV)测量其饱和层厚度(图3、图4和图5)。当然, 只要样品对散射射线能量(小于59.6 KeV)达到饱和层厚度, 则特征X射

线能量 (SbK α) 也一定能达到饱和层厚度。

由特征X射线强度和散射射线强度作出 $\Delta I/I_s$ 的比值与锡含量的关系曲线 (图1)。对未知含量的样品, 只要测出 $\Delta I/I_s$, 就可在上述关系曲线上查得待测样品中锡含量的值。

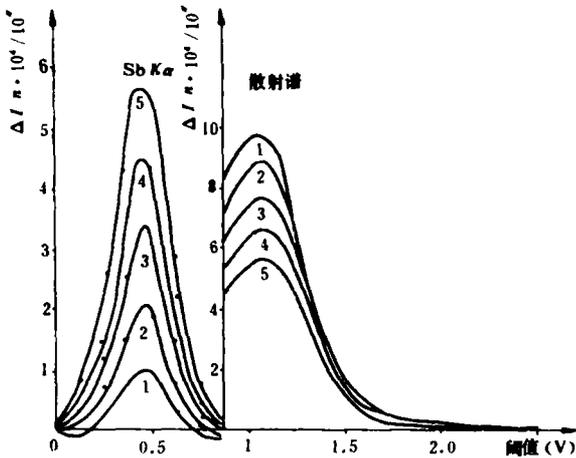


图2 锡矿样特征谱和散射谱

1—0.7% Sb_2 , 2—1.95% Sb_2 , 3—3.93% Sb_2 , 4—6.39% Sb_2 ,

5—10.12% Sb

(SbK α —26 KeV)

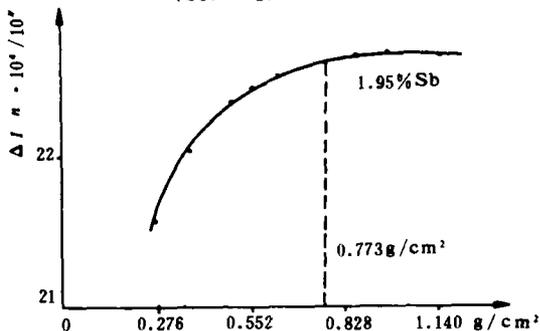


图3 荧光强度与样品厚度关系曲线

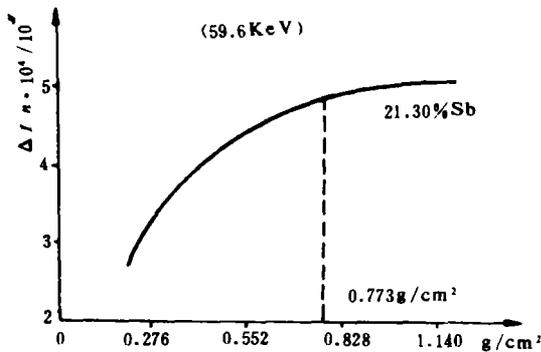


图4 荧光强度和样品厚度的关系曲线

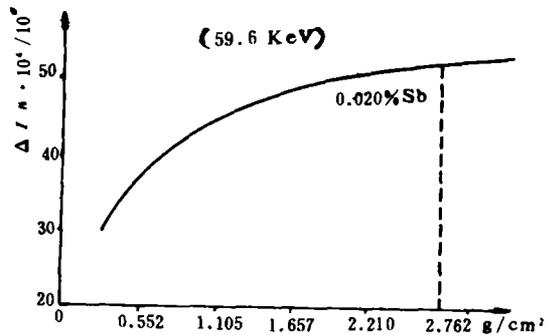


图5 荧光强度和样品厚度的关系曲线

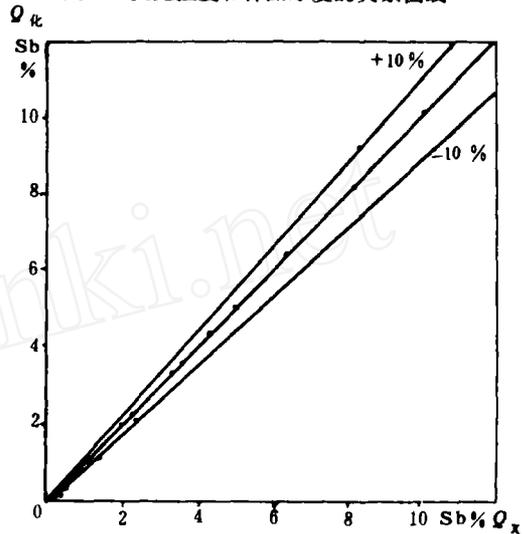


图6 荧光分析和化学分析结果相对误差对比图

表1

锡含量范围 (%)	灵敏度 (实测)	准确度 (%)	精确度 (%)
0.01~21.0	0.01% Sb	0.79	10

所用激发源— ^{241}Am ; 源强—3毫居里; 滤光片 (穿透片)—钨; 滤光片 (吸收片)—银

大量工作证明, X射线荧光分析与化学分析的结果是一致的, 无系统偏差, 误差均在允许范围内。工作质量评价见表1。

特别值得指出的是, 对某锡矿区的化探样品既作了化学分析又作了X射线荧光分析, 结果相当符合 (见图7)。钻探验证在百余米深处打到了盲矿体。

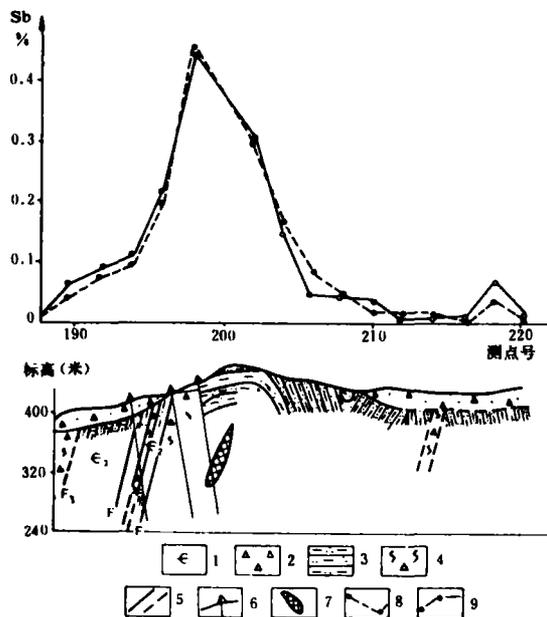


图7 某锡矿化探144号测线综合剖面图
1—寒武系中组；2—浮土；3—轻变质泥质砂岩；4—断层破碎带；5—断层（虚线为推测的）；6—钻孔；7—矿体；8—化学分析结果；9—荧光分析结果

现场测量

曾在某锡矿区进行现场测量。该锡矿主要为辉锡矿，偶含微量黄铁矿和毒砂，脉石矿物主要有石英和绢云母。根据光谱分析结果，矿石除含锡外，还含有As (0~0.05%)，Pb (0.001~0.005%)，Zn (0~0.1%)，Cu (0.02~0.1%)，Ag (0.002%) 等。在该矿区，已做了不少探槽、坑道和钻探等揭露工作，有大量刻槽取样品和钻孔岩心样品可供试验。

我们在坑道原生露头上进行了X射线荧光测量。由于锡矿化很不均匀，移动几厘米，锡含量就变化很大。虽是在刻槽取过样的部位测量，所测对象已不能完全代表原来样品的物质。原来刻槽取样的线储量为8.1063 (Sb%·米)，我们的结果是8.1319 (Sb%·米)。两种方法的结果仍一致(图8)。

这种方法比刻槽取样进行化学分析的效率

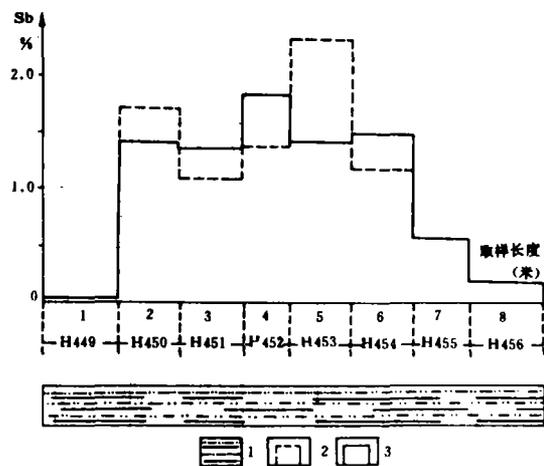


图8 在坑道壁原生露头上的测量结果
1—轻变质泥质砂岩；2—X射线荧光分析结果；3—化学分析结果

高，费用省，而且减少对人体的危害。

用同样测量仪器对块状岩心和岩心粉末进行测量，也都取得与化学分析相同的结果。

最后我们还在钻孔中进行了X射线荧光测井，图9是其中的一例。该钻孔的孔径为100毫米，水位19米，井壁破碎，用泥浆护壁。测量是在充有泥浆的条件下进行的。孔斜为75°。每10米测一个点。按岩心编号和取样长度计算井中的平均荧光强度，换算成井壁的锡含量。测量结果也是令人满意的，与化学分析结果相近。

在锡矿区的实践表明，在充满泥浆的钻孔中进行X射线荧光测井以求得锡品位，是完全有可能的。顺便指出1980年8月，联合国在苏联塔什干召开的现代找矿方法会议的成果展览会上，见到它们在锗矿上实现无岩心钻进^[6]，充分发挥了X射线荧光测井的作用。

此外，英国、美国、西德等国家在海洋地质调查中，将本类仪器放在船上，对海底物质样品的多金属元素进行快速分析，尤其是锰结核分析，效果显著。

由此可见，在地质找矿以及在采、选、冶方面，放射性同位素X射线荧光技术是有着广泛的用途的。

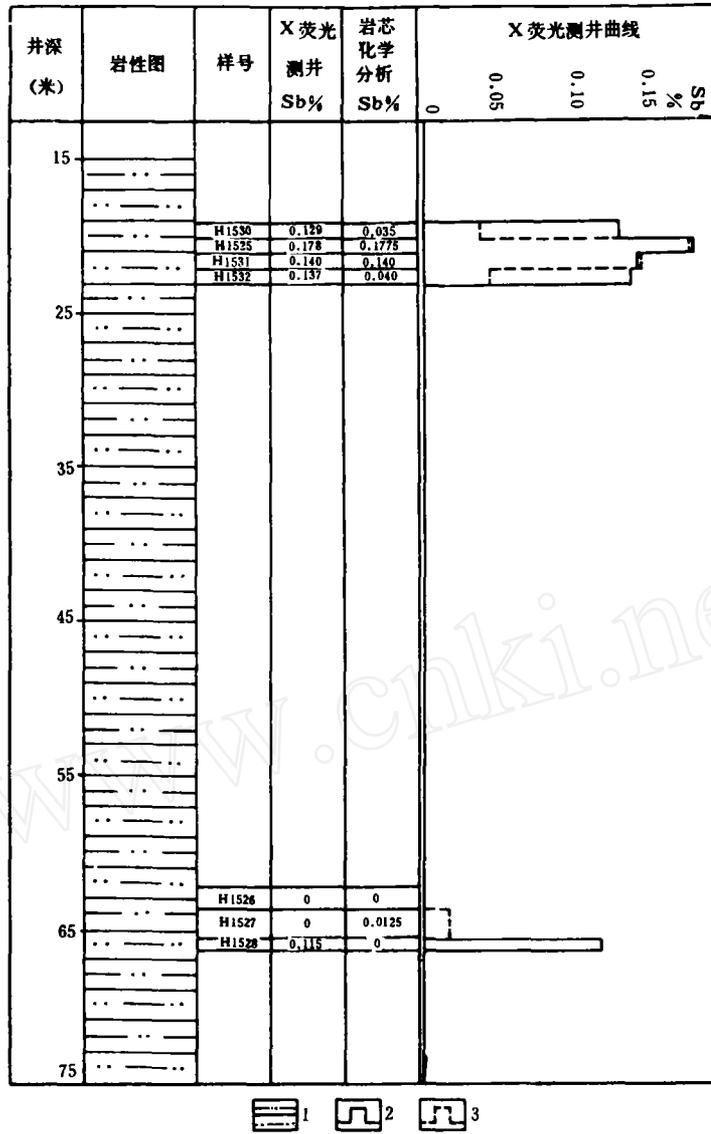


图9 X射线荧光测井柱状图

1—含铈的轻变质泥质砂岩； 2—X 荧光测井结果； 3—化学分析结果

参 考 文 献

[1] Clayton, C.G., et al.: Nuclear Techniques and Mineral Resource. I.A.E.A., Vienna, 1977, p. 395~430

[2] 成都地质学院核地球物理研究室: 核技术, 1981, 第3期, 13~18页

[3] 成都地质学院核地球物理研究室: 核仪器与方法, 1981, 第1期, 1~10页

[4] Арцы башев В.А. И др.: Теоретические основы Методики рентгенометрического опробования гетерогенных сред, Изв.вузов, Геол. И разв. 1980, № 4, стр. 116~123