维普资讯 http://www.cqvip.com

21-27

硫化物矿物电子探针能谱快速定量分析

P575.1
P578.2

张丽彦
(北京矿冶研究总院·北京·100044)
陈克樵 於晓晋
(中国地质科学院矿床所·北京·100073) (北京科技大学地质系·北京·100083)

电子探针在地质普查找矿、矿床成因与评价以及矿产综合利用等方面的研究中,均会碰到大量的硫化物矿物的分析测试任务。在能谱定量分析方法的基础上新开发出矿物能谱快速定量分析方法,建立了数十种硫化物矿物能谱谱库,并编制了矿物自动检索和拟合的计算机程序。该方法提高了矿物定量分析精度,缩短了分析时间,保证了生产、科研任务的顺利完成。

关键词 硫化物矿物 电子探针 能谱快速定量分析

1 前言

硫化物矿物是硫(可以有少量的碲)离子与造种元素阳离子,主要为亲铜元素,其次为过渡元素(共30余种)以离子键形式结合的一大类矿物[1],常形成具有工业意义的矿床。因此,在地质生产和科研工作中常需要对硫化物矿物进行分析测试。

电子探针分析的优点主要有:(1)微区、微量不破坏样品和重复分析(验证);(2)元素分析范围广,波谱从4号铍(Be)元素至92号铀(U)元素,能谱从11号钠(Na)元素至92号铀(U)元素。

2 能谱快速定量分析方法

电子探针定量分析包括:波谱定量分析、能谱无标样定量分析和定量分析。一般情况下,波谱定量分析结果的精度能达到98%以上,误差1%左右;能谱无标样定量分析结果的精度在50%左右,误差50%±;而能谱定量分析结果的精度能达到95%以上,误差小于5%。因此,能谱定量分析结果精度虽比不上波谱定量分析结果的精度,但基本上能够满足地质科研样品的分析测试要求。

能谱分析的最大优点是分析速度快,样品制备不需要波谱分析样品制备那么严格,这个特点对某些样品量微、颗粒细小(甚至1粒几十微米)的矿物来说是至关重要的。

能谱定量分析过程为:(1)对测试样品进行能谱定性分析,了解该样品的组成元素种类;(2)收集测试样品的标准谱;(3)根据测试样品的组成元素选择标样(一种或若干种组成元素及含量已知的矿物或金属),分别收谱;(4)输入标样元素的含量(%);(5)输入定量校正计算方法指令,计算机终端打印出被测样品的组成元素及为分含量。

能谱快速定量分析,首先需要收集大量的、组分已知的硫化物矿物,建立矿物能谱标准谱库。同时,编制根据未知样品能谱图的组成元素,能自动从矿物能谱标准谱库中查询,并检索出同类矿物作标样,进行峰值强度的比较和校正计算,最终给出未知样品组成

本文1997年2月收到,张启芳编辑。

维普资讯 http://www.cqvip.com

元素百分含量的程序。这样一来能谱定量分析过程变得异常简单，只需对未知样品收一次谱后，计算机就能打印出该样品组成元素的定量分析结果。这种方法使原能谱定量分析过程中省略了能谱定性分析、标样的临时选择、收集标样元素谱、标样元素含量的输入等步骤。与此同时，因为能谱快速定量分析是采用与未知样品基本相同的同类矿物作标样，因此，能谱快速定量分析结果的精度比一般能谱定量分析结果的精度要高。

3 能谱快速定量分析样品的制备

3.1 岩、矿石样品的制备[2]

薄片规格不宜过大，一般宽25mm，长＜55mm，薄片与载玻璃之间用环氧树脂胶粘结，不用传统的加拿大树胶，因为加拿大树胶在电子束激发下易溶化，影响探针定量分析结果，薄片样品磨平抛光后不需加盖玻璃；光片规格，长、宽均＜20mm，高10mm±。对需做电子探针能谱快速定量分析的样品，分析部位须用记号圈出并编号，对每个分析区画出简单的素描图，在图上标出分析点的位置（图1、图2）。制成的光、薄片样品喷镀上一层导电膜（碳膜）后即可上机分析。

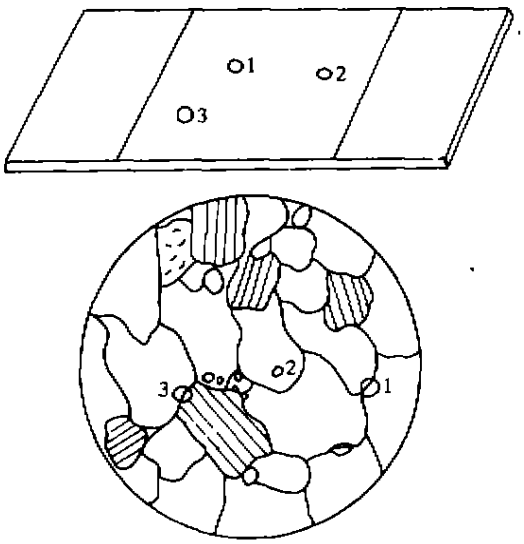

图1 薄片规格与分析区素描示意图

3.2 重砂样品的制备

3.2.1 砂光、薄片的制备方法

取薄片，大小25mm×55mm。取若干环氧树脂置于一小容器中，滴入1/10的三乙醇（体积比），然后搅拌均匀备用。具体制备步骤如下[3]：

（1）在薄片滴上配好的环氧树脂；

（2）将样品等距离地置于环氧树脂中，在酒精灯上烘烤，使矿物沉底，并赶去环氧树脂中的空气；

（3）在烘箱中烘烤，温度控制在80℃左右，直至环氧树脂干燥为止；

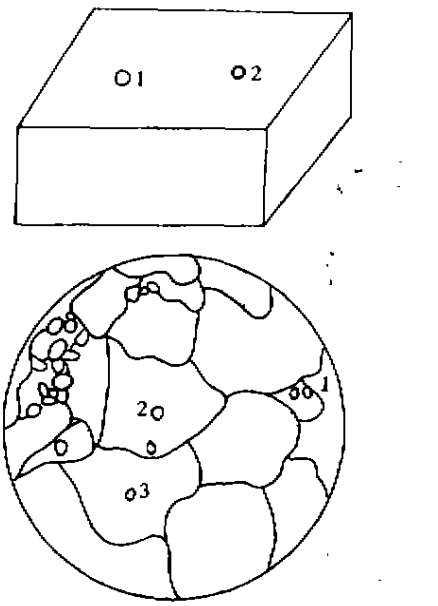

图2 光片规格与分析区素描示意图

（4）将烘干的样品磨平抛光，然后喷镀上一层导电膜，即可上机分析，见图3。

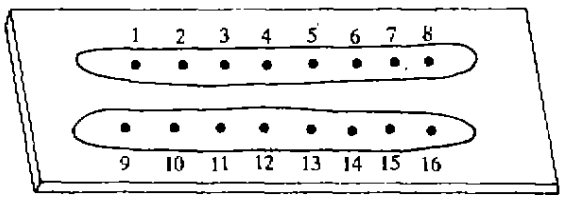

图3 重砂矿物制成的砂光片（和砂薄片）

矿物的磨光面光洁度比较好，能确保样

维普资讯 http://www.cqvip.com

品定量分析结果的精度。

3.2.2　重砂矿物台式制备方法

取规格为Ø10mm×10mm黄铜柱一只,顶面加工成凹面,凹面内径Ø9.5mm,深0.5mm。然后在凹面上刻出等距离的行,并编上记号。样品具体制备步骤如下:

(1)取能溶于丙酮的不干胶少许,置于铜台的凹面上,用吸管吸取丙酮滴一滴在不干胶上,使不干胶溶解,待丙酮蒸发,铜台凹面上均匀地覆盖一层薄薄的不干胶;

(2)将需要做分析的重砂矿物等距离地粘结在铜台的不干胶上。粘结过程中,尽可能使矿物的一个平面朝上,矿物的上表面避免粘上不干胶;

(3)喷镀上一层导电膜,即可上机分析,样品台见图4。

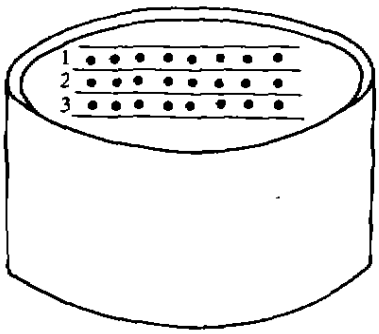

图4　重砂矿物台式样品

这种方法制备的重砂矿物样品,有3个优点:(1)制样简单,操作方便;(2)既能做矿物组成元素的含量测量,还可以做矿物形态或表面特征分析;(3)能减少每次制样过程中的损失。

4　矿物能谱快速定量分析

矿物能谱快速定量分析方法建立的矿物能谱标准谱库,包括:单质元素、金属互化物、氧化物、硅酸盐、磷酸盐、硫酸盐、硫化物和硫盐矿物近200余种(包括矿物种和亚种)。因此,对与标准谱库内相同或相似的矿物均能使用我们建立的矿物能谱快速定量分析方法分析。

4.1　实验条件

加速电压25KV,束流2×10^{-5}A,每种矿物能谱定量分析的收谱时间为50s,能谱图照相时间为5s。

4.2　实验结果

矿物组成元素的定量分析结果,以及根据定量分析结果计算的矿物化学式见表1。常见硫化物矿物谱图见图5,图6。

从表中分析结果可以看出,矿物定量分析结果的精度能满足矿物学研究的要求。矿物的定量结果经矿物化学式计算,与标准的矿物化学式基本一致。

5　讨论

矿物能谱快速定量分析方法是在能谱定量分析方法的基础上新开发出的一种定量方法。该方法从电子探针定量分析的原理上,没有作根本性的改变,只是作了两方面改进:(1)建立标准矿物能谱谱库;(2)编制了矿物自动检索和拟合的计算机程序。因此,该方法较原能谱定量方法和波谱定量方法有一些优点,但也保留了能谱定量分析方法的固有弱点。主要有以下几方面特点:

(1)分析速度比原能谱定量分析快一倍左右。如果对未知样品的定量,用该方法与波谱定量相比较,分析时间不到波谱定量的1/4。因此,这种定量分析方法更适用于地质普查找矿样品和综合利用研究过程中的产品检查样品的分析。

(2)分析结果的精度比原能谱定量分析结果的精度要高。因为电子探针的定量方法是未知样中的组成元素与标样中的同一元素的强度比值,还需经过原子序数(Z)、吸收(A)、荧光(F)校正(简称ZAF校正)。能谱快速定量分析方法是采用同类矿物作标准,因此标样与试样两种物质的原子序数效应、吸收效应和荧光效应基本相同,所以定量结果的精度比采用非同类物质要高[4]。

维普资讯 http://www.cqvip.com

(3)样品制备方法比较简便,而且制备过程不损耗样品,这对需做系统矿物学研究的微细矿物来说尤其重要。

表 1 硫化物矿物能谱快速定量分析结果

样品编号	矿物组成元素及含量(%)*					矿物化学式	矿物名称**
6-1	S 53.45		Fe 46.55			计算式:$Fe_{0.83}S_{1.67}$ 简 式:FeS_2	黄铁矿
6-3	S 39.61		Fe 60.39			计算式:$Fe_{1.08}S_{1.23}$ 简 式:$Fe_{1-x}S$	磁黄铁矿
6-4	S 33.48	Fe 48.20	Ni 18.30			计算式:$Fe_{0.86}Ni_{0.31}S_{1.04}$ 简 式:$(Fe,Ni)_9S_8$	四方硫铁矿
6-2	S 34.94	Fe 30.43	Cu 34.62			计算式:$Cu_{0.54}Fe_{0.54}S_{1.09}$ 简 式:$CuFeS_2$	黄铜矿
620	S 20.16		Cu 79.84			计算式:$Cu_{1.26}S_{0.63}$ 简 式:Cu_2S	辉铜矿
616	S 25.55	Fe 11.13	Cu 63.32			计算式:$Cu_{1.00}Fe_{0.20}S_{0.80}$ 简 式:Cu_5FeS_4	斑铜矿
C-62	S 13.49	Ag 1.29	Pb 85.22			计算式:$(Pb_{0.41},Ag_{0.01})_{\Sigma=0.42}S_{0.42}$ 简 式:(Pb,Ag)S	方铅矿
B-29	S 32.91		Zn 67.09			计算式:$Zn_{1.03}S_{1.03}$ 简 式:ZnS	闪锌矿
613	S 33.98	Fe 19.12	Zn 46.89			计算式:$(Zn_{0.72},Fe_{0.34})S_{1.06}$ 简 式:(Zn,Fe)S	铁闪锌矿
C65	S 40.07		Mo 59.95			计算式:$Mo_{0.62}S_{1.25}$ 简 式:MoS_2	辉钼矿
69	S 35.32		Ni 64.68			计算式:$Ni_{1.10}S_{1.10}$ 简 式:NiS	针镍矿
C55	S 12.65	Fe 0.63	Ag 86.82			计算式:$(Ag_{0.80},Fe_{0.01})_{\Sigma=0.81}S_{0.39}$ 简 式:$(Ag,Fe)_2S$	螺状硫银矿
S12	S 28.22		Sb 71.68			计算式:$Sb_{0.59}S_{0.88}$ 简 式:Sb_2S_3	辉锑矿
S41	S 21.94		Sn 78.06			计算式:$Sn_{0.66}S_{0.68}$ 简 式:SnS	硫锡矿
65	S 18.71		Bi 81.29			计算式:$Bi_{0.39}S_{0.58}$ 简 式:Bi_2S_3	辉铋矿
S13	S 21.79		Cd 78.21			计算式:$Cd_{0.70}S_{0.68}$ 简 式:CdS	硫镉矿
S1	S 29.08		Ge 70.92			计算式:$Ge_{0.98}S_{0.91}$ 简 式:GeS	硫锗矿
S2	S 13.88	Fe 1.00	Hg 85.12			计算式:$(Hg_{0.42},Fe_{0.02})_{\Sigma=0.44}S_{0.43}$ 简 式:	辰 砂
C67	S 21.20	Fe 34.64	As 44.16			计算式:$Fe_{1.02}As_{0.60}S_{0.66}$ 简 式:FeAsS	毒 砂
S3	S 20.01	As 43.00	Co 12.88	Ni 15.03		计算式:$(Ni_{0.27},Co_{0.22})_{\Sigma=0.49}As_{0.57}S_{0.62}$ 简 式:(Ni,Co)AsS	辉砷镍矿
C64	S 27.40	Fe 10.58	Cu 27.62	Zn 4.77	Sn 29.63	计算式:$Cu_{0.45}Sn_{0.23}(Fe_{0.19},Zn_{0.04})S_{0.85}$ 简 式:$Cu_2Sn(Fe,Zn)S_4$	黝锡矿
H19	S 14.11	Cu 15.02	Ag 70.77			计算式:$Ag_{0.66}Cu_{0.24}S_{0.44}$ 简 式:Ag_3CuS_2	硫铜银矿
S9	S 31.54	As 68.46				计算式:$As_{0.91}S_{0.98}$ 简 式:AsS	雄 黄
S14	S 39.15	As 60.85				计算式:$As_{0.81}S_{1.22}$ 简 式:As_2S_3	雌 黄

* 计算机已对矿物组成元素含量(%)进行了归一化计算; ** 根据矿物定量结果计算的矿物化学式确定的。

(4)对带铍窗探头的能谱仪来说,对含水矿物、含超轻元素(元素周期表 9 号以前的元素)的矿物以及矿物中的微量元素(含量在 1/万以下)就无法与波谱定量分析相比较,这是因为能谱的元素分析范围窄,元素检出灵敏度比较低的固有弱点所决定的。

维普资讯 http://www.cqvip.com

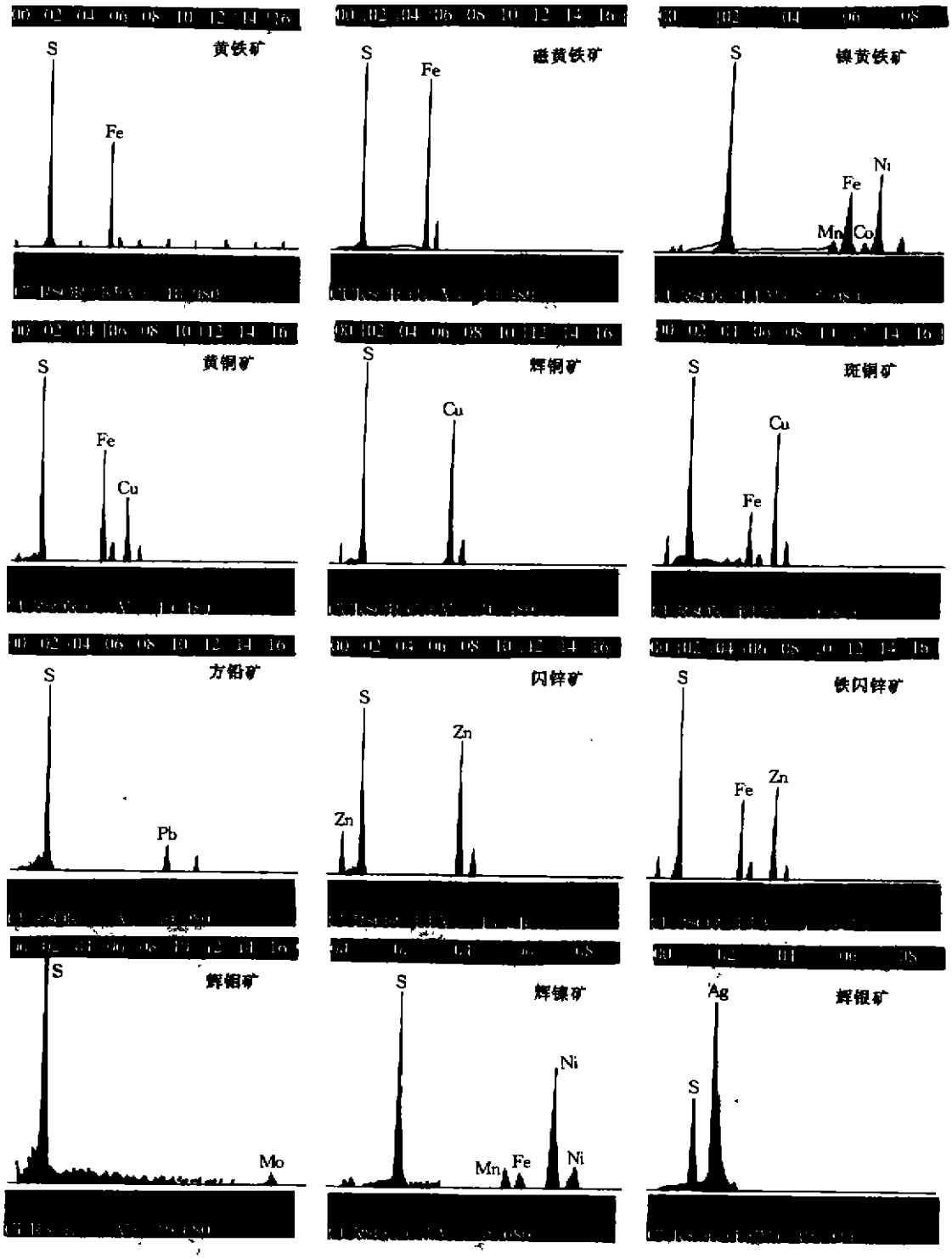

图 5　硫化物矿物能谱快速定量分析能谱图

维普资讯 http://www.cqvip.com

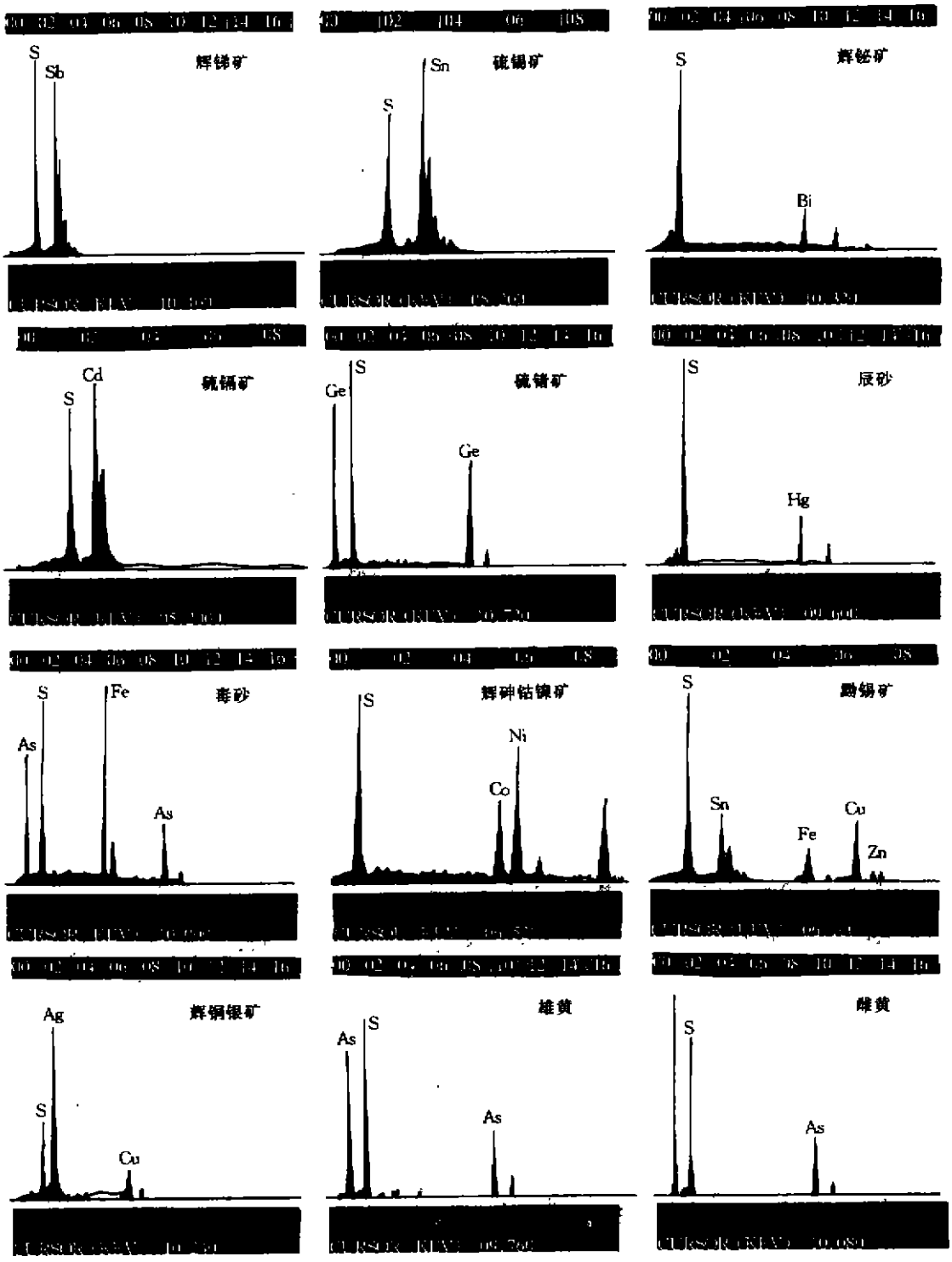

图 6 硫化物矿物能谱快速定量分析能谱图

维普资讯 http://www.cqvip.com

参考文献

1 王濮,潘兆橹,翁玲宝,等.系统矿物学.北京:地质出版社,1982

2 陈克樵.硫化物和硫盐矿物电子探针定量分析方法研究.中国地质科学院矿床所所刊,1989,1:167~180

3 陈克樵.电子探微区分析技术在地学中的应用.国外矿床地质(增刊),1986:51~84

4 周剑雄,陈克樵,等.电子探针分析.北京:地质出版社,1988

RAPID QUANTITATIVE ANALYSIS OF SULPHIDE MINERALS BY USING ELECTRON MICROPROBE WITH EDAX

Zhang Liyan, Chen Keqiao, Yu Xiaojin

A large number of tests concerning with the electron microprobe analysis of sulphide minerals would be encountered in the geological prospecting and exploration, study of genesis and comprehensive utilization for various ore deposits. A rapid quantitative analysis method was developed based on the Energy Dispersive Analysis of X-ray(EDAX); the spectrum data bank of tens of sulphide minerals was established, the automatic search and fitting procedure was also programmed. By this method the analytic accurency is improved, and the time shortened.

Key words sulphide mineral, electron microprobe, rapid quantitative analysis

《岩土工程设计计算与施工》丛书出版

随着国民经济的飞跃发展,各种土建工程以及和岩土打交道的有关工程遍及全国,其有关施工技术也发展较快。为更好地指导岩土工程施工技术,我们编写了《岩土工程设计计算与施工》丛书,包括了《灌注桩工程设计计算与施工》、《锚固工程设计计算与施工》、《托换工程设计计算与施工》、《基坑支护工程设计计算与施工》、《注浆工程设计计算与施工》、《地基处理工程设计计算与施工》等六分册。该丛书既有一定的理论深度,又有较强的实用性。可供从事岩土工程勘察、设计、施工及科研的工程技术人员和大专院校有关专业师生参考和学习。

丛书由彭振斌教授任主编,约 120 万字,中国地质大学出版社出版。欲购者请向北京安外安贞里二区十一楼一层《地质与勘探》编辑部(邮编 100029)、湖北省武汉市武昌喻家山中国地质大学出版社(邮编 430074)索取订单或直接订购,也可向湖南省长沙市中南工业大学地质系(邮编 410083)编者订购。

《岩土工程设计计算与施工》丛书编写委员会