

文章编号: 0254-5357(1999)04-0284-04

含金矿物中金及微量元素的质子探针分析

张建军¹, 马光祖¹, 周世俊², 戴中宁², 李九龄³

(1. 中国地质科学院岩矿测试技术研究所, 北京 100037; 2. 复旦大学物理二系, 上海 200433;
3. 中国地质科学院矿床地质研究所, 北京 100037)

摘要: 利用质子探针对黄铁矿、毒砂、人工合成矿物中的 Au 及 Cr 、 Mn 、 Cu 、 As 和 Pb 微量元素进行了分析。实验表明, 质子探针微区分析技术可测定痕量金及其它微量元素; 不同矿物中金的检出限不同, 黄铁矿中 Au 的检出限为 $3 \mu g/g$, 毒砂中 Au 的检出限为 $30 \mu g/g$ 。

关键词: 金; 质子探针; 黄铁矿; 毒砂

中图分类号: 0614.123; 0657.62; P578.292

文献标识码: B

近年来, 随着地球化学、成因矿物学和工艺矿物学的发展, 尤其是对含金矿物中的赋存状态和本质特征的深入研究, 不仅要求分析工作者能对矿物进行整体(bulk)分析, 而且需要提供微区原位(*in situ*)的分析结果。

大多数常规的微区分析都是由电子探针(EMP)来完成的, 通常获得的检出限为 $1\ 000 \mu g/g$ 左右。离子探针^[1]和激光探针^[2]也可进行微区分析, 但对含金矿物的分析报道很少, 而且这两种方法均是破坏性的。基于加速器技术的质子探针(PMP)在过去10年中得到了迅速的发展, 早在质子探针的发展初期, PMP技术就用于闪锌矿颗粒中的微量元素分析^[3]。Cabri^[4,5]和Sie^[6,7]等人曾利用PMP测定了多种含金及铂族元素矿物。PMP技术结合火试金预富集, 可测定矿物中低至 $5 ng/g$ 的金及铂族元素。

在氰化物堆浸提取金的过程中, 浸取率直接影响到黄金的产量, 而影响浸取率的因素很多, 如铜矿物的存在会消耗浸取液, 某些微粒金被其它矿物所包裹, 阻止了正常的浸取, 这其中重要的因素就是金以固溶体存在于某些矿物中, 如含砷黄铁矿和毒砂, 而这些矿物本身也要消耗一定量的氰化物, 所以, 除非这些矿物含一定量具有经济价值的金, 否则这类矿物在选矿时就应当除去。对这类矿物中的金进行

PMP分析, 非常有利于优化选矿工艺^[6]。

1 仪器及实验

复旦大学的PMP系统^[8]是基于两台General Ionex加速器, 每台加速器为3 MeV, 两台串联最大可提供6 MeV的加速能量。

无论是自然的还是实验室合成的样品, 其共存矿物相都非常小, 一般都在几十微米的水平上。该PMP质子束斑最小可聚焦到 $2 \mu m$, 但这时的束流强度只有30 pA, 考虑到空间分辨率和束流强度方面的因素, 本实验选择束斑为10~20 μm , 束流强度约为1 nA。

一个微摄像探头(CCD)装于靶室内观察样品及质子束的聚焦情况。由计算机控制的步进电机可提供X、Y方向上 $25 mm \times 25 mm$ 的位移, 通过CCD和控制步进电机位移, 可把质子束打在样品感兴趣的位置。

质子束以 90° 角入射到样品上, 硅(锂)探测器与样品间距离为3.4 cm。本实验用Kevex公司硅(锂)半导体探测器, 有效探测面积 $30 mm^2$, 对Mn K α 线(5.9 keV)分辨率为160 eV。步进电机位移和质子激发X射线(PIXE)谱采集, 均由一台IBM微机控制。

矿物样品的X射线能谱往往是主量元素占主

收稿日期: 1999-04-09; 修订日期: 1999-07-21

基金项目: 地矿部行业基金(编号: 900032)。

作者简介: 张建军(1964-), 男, 河北宣化人, 副研究员, 目前从事分析仪器应用开发。

导地位。为了减弱主线的强度,降低堆积效应,改善微量元素的检出限,在样品与探测器之间加吸收片是非常必要的。本次工作选用 16.7 μm 铝膜(一层或多层)为吸收片,以减弱含金矿物黄铁矿 PIXE 谱中 S K α 和 Fe K α 的谱线强度,从而降低了 Au 的检出限。

由机械选矿或人工挑选的含金单矿物颗粒约为 100 目。选择有代表性的颗粒用丙酮洗净,小心地把它们粘在 1.5 cm $\times$ 1.5 cm 玻璃载片上,并在其表面镀一层导电胶,先送电子探针测定被测颗粒的主成分,然后再用 PMP 测定这些颗粒的微量成分。在质子束轰击样品时,样品与一个束流积分仪相联,PIXE 谱记数的同时,记录下束流强度和积分电荷,束流强度用于观测质子束的稳定性,积分电荷用于定量分析计算。

2 定量计算软件的改进

厚靶定量分析软件 TTPIXE^[9] 是一个无标样定量 PIXE 分析软件,它需要考虑在全部能谱范围内的峰强度,以便进行所有元素的归一化处理。为照顾所有谱线,要求不加吸收片或 funny 膜,这对于测定矿物样品中微量元素很不利,主要是检出限和准确度不够理想。本次研究在原软件的基础上,对 TTPIXE 程序做了某些修改,关键是结合 EMP 所提供的矿物主量成分数据,使 TTPIXE 更加适合于矿物中微量元素的测定,其优点如下:

① 已知主量元素成分,根据实验条件可准确计算被分析元素 X 射线的分支比,这对于 AXIL 程序准确拟合出小峰的计数是很有必要的。

② 在安排实验时,可把主要对象集中在微量元素上,可选择较合适的吸收片而获得良好的检出限。

③ 在计算模型上,质量吸收系数 μ 和阻止本领 $S(E)$ 具有加和性:

$$\mu = \sum \mu_j(E) C_j; S(E) = \sum S_j(E) C_j; \sum C_j \approx 1$$

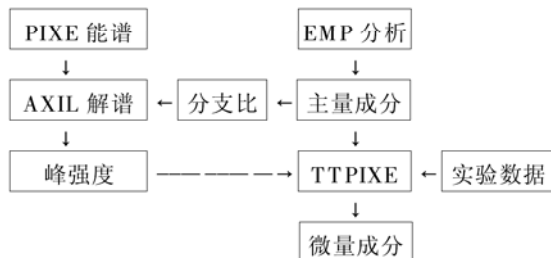


图1 主要计算过程框图

Fig. 1 Scheme of main calculating procedure

样品中对吸收效应和阻止本领的主要贡献来自于主量成分,可由 EMP 测出的主量成分($\sum C_j$)直接计算 μ 和 $S(E)$, 这使计算过程大大简化,软件的运行时间也相应缩短。本次工作的主要计算过程见图 1。

3 结果与讨论

图 2、图 3 分别为黄铁矿和毒砂的 PIXE 能谱图。

由于加了铝吸收片,低能部分的峰强度大大衰减, S K α 线已被滤掉, Fe K α 峰强度也降低了很多,主要是连续韧致辐射背景降低不少,对于黄铁矿 Au 的检出限约降低 1/2; 但对于毒砂矿物, Au L α 线在 As K α 的尾峰上,因为样品中大量 As 的存在, K α 拖尾现象严重,对 Au 的检出限改善不大。

AXIL 解谱时,可直接得到 Au L α 线下的背景计数(B),由检出限公式^[10] $L_D = 3.29 \sqrt{B}$,可计算出黄铁矿中 Au 的检出限为 3 $\mu\text{g/g}$, 毒砂中 Au 的检出限为 30 $\mu\text{g/g}$ 。本次工作所测得的黄铁矿、毒砂、人工合成黄铁矿中微量金及其它元素的含量见表 1。

表1 含金矿物中金及其它几种元素的含量

Table 1 Concentration of gold and other trace elements in gold-bearing minerals $w_B/10^{-6}$

元素 El.	毒砂(5) ^① arsenopyrite	黄铁矿(7) pyrite	人工合成黄铁矿(6) synthesis pyrite
Au	29~ 112(65) ^②	0~ 35(11)	0~ 80(29)
Cr	25~ 55	52~ 109	54~ 266
Mn	20~ 87	42~ 120	15~ 112
Cu	29~ 132	50~ 420	0~ 552
As		261~ 7 219	0~ 1 452
Pb	0~ 7	8~ 97	0~ 409

① 括号中数据为矿物颗粒数; ② 括号中数据为平均值。

实验共测定了 18 个颗粒,不同颗粒的含金量差异很大,即使同种矿物不同颗粒的金含量也有一定差别。如毒砂共分析了 5 个颗粒,金含量范围为 29 ~ 112 $\mu\text{g/g}$, 平均值 65 $\mu\text{g/g}$ 。

黄铁矿的分析表明,其中有较高含量的 As 存在(低至 261 $\mu\text{g/g}$, 高至 7 219 $\mu\text{g/g}$)。实验结果还表明, Au 含量和 As 含量之间并无相关性。7 个颗粒中金含量的平均值约为 11 $\mu\text{g/g}$ 。本工作所测定

的多种矿物中的金均为超显微金,即可能是胶体金或晶格金。由上述结果可以认为毒砂矿物中金的含量远高于黄铁矿中金的含量,这一推断与文献[6]是一致的。

作者从方法学的角度认为矿物中 Au 的 PMP 分析结果是可靠的,为微区分析中测定痕量金及其它微量元素提供了一个新的方法,也为金的新矿物研究和金的赋存状态研究提供了有价值的数

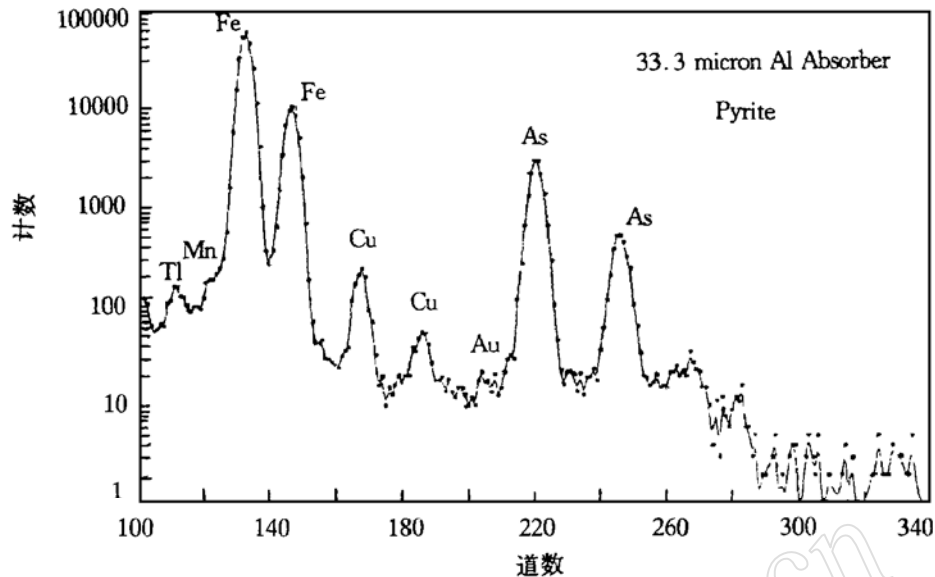


图2 黄铁矿的 PIXE 能谱图

Fig.2 PIXE spectra of pyrite

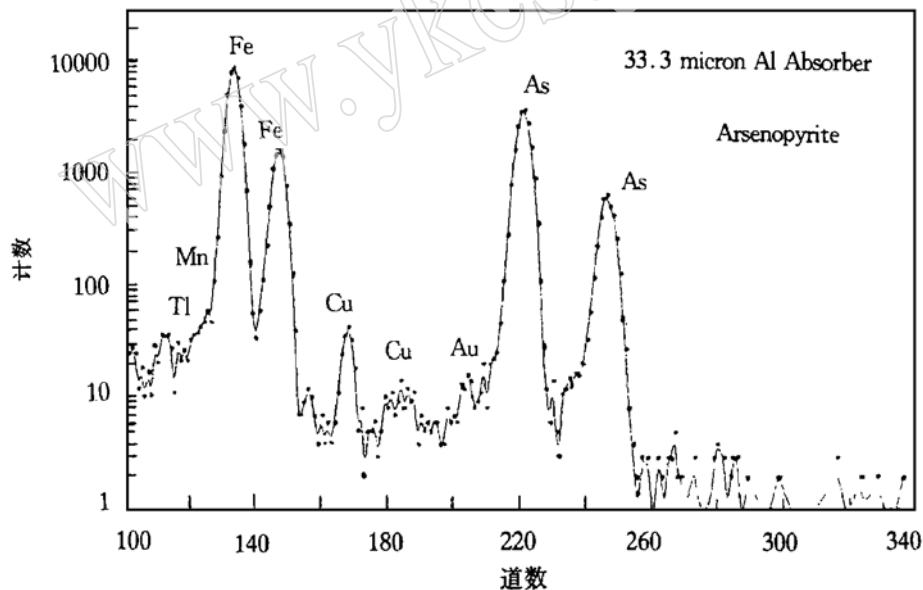


图3 毒砂的 PIXE 能谱图

Fig.3 PIXE spectra of arsenopyrite

4 参考文献

- [1] Liebl H. Ion Probe Microanalysis[J]. *J Phys.* 1975, E8: 437.
- [2] Hillenkamp F, Unsolo E, Kanfmenn R, et al. A High Sensitivity Laser Microprobe Mass Analysis[J]. *Appl Phys.* 1975 (8): 341.
- [3] Hozowitz P, Grodzins L. Scanning Proton induced X-ray Microspectrometry in an Atmospheric Environment[J]. *Science.* 1975, 189: 796.
- [4] Cabri L J, Black H, Goresy A E L, et al. Quantitative Trace element Analysis of Sulfides from Sudbury and Stillwater by Proton Microprobe[J]. *The Canadian Mineralogist.* 1984, 22: 521.

- [5] Cabli L J, Campell J L. Proton Microprobe Analysis of Trace Elements in Sulfides from Some Massive sulfide deposits[J]. *Canadian Mineralogist*. 1985, 23: 183.
- [6] Sie S H, Ryan C G, Cansons D R, et al. Application of the Proton Microprobe in Mineral Exploration and Processing[J]. *Nucl Instru and Meth*. 1989, B40/41: 690.
- [7] Sie S H, Griffin W L, Ryan C G, et al. The Nuclear Microprobe as a Tool in Geology and Mineral Exploration [J]. *Nucl Instru and Meth*. 1991, B54: 284.
- [8] Zhou S J, Ren C G, Yang F J, et al. Microbeam PIXE Observation of the Au-Fe Coherent Phenomenon Over Dimensions of Several Hundred Micrometers[J]. *Nucl instru and Meth*. 1991, B58: 109.
- [9] Zhang J J, Ma G Z, Zhou S J, et al. Quantitative Standardless PIXE Microprobe Analysis of Mineral Grains [A]. Proc of Int. 5th Beijing Con. and Exhib. on Instru. Analysis[C]. Beijing: 1993, October, C144.
- [10] Ryan C G, Cousins D R, Sie S H. Quantitative PIXE Microanalysis of Geological Material Using the CSIRO Proton Microprobe[J]. *Nucl Instru and Meth*. 1990, B47: 55.

Determination of Gold and Other Trace Elements in Gold-Bearing Minerals by Proton Microprobe

ZHANG Jian-jun¹, MA Guang-zu¹, ZHOU Shi-jun²,
DAI Zhong-ning², Li Jiu-ling³

(1. Institute of Rock and Mineral Analysis, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China;

2. Department of Nuclear Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China;

3. Institute of Mineral Deposit, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract: Gold and other trace elements in pyrite, arsenopyrite and synthetic pyrite were determined by proton microprobe. The results show that the detection limits for gold are different in different minerals: 3 $\mu\text{g/g}$ in pyrite and 30 $\mu\text{g/g}$ in arsenopyrite.

Key words: gold; proton microprobe(PMP); pyrite; arsenopyrite