

闵红, 刘倩, 张金阳, 等. X射线荧光光谱 - X射线粉晶衍射 - 偏光显微镜分析 12种产地铜精矿矿物学特征[J]. 岩矿测试, 2021, 40(1): 74 - 84.

MIN Hong, LIU Qian, ZHANG Jin - yang, et al. Study on the Mineralogical Characteristics of 12 Copper Concentrates by X - ray Fluorescence Spectrometry, X - ray Powder Diffraction and Polarization Microscope[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(1): 74 - 84.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202004020038】

X射线荧光光谱 - X射线粉晶衍射 - 偏光显微镜分析 12种产地铜精矿矿物学特征

闵红¹, 刘倩², 张金阳³, 周海明¹, 严德天³, 邢彦军², 李晨¹, 刘曙^{1*}

(1. 上海海关工业品与原材料检测技术中心, 上海 200135;

2. 东华大学化学化工与生物工程学院生态纺织教育部重点实验室, 上海 201620;

3. 中国地质大学(武汉)资源学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 我国是世界上最大的铜精矿进口国, 研究不同产地铜精矿的矿物学特征, 能支撑铜精矿原产地分析及相关固体废物属性鉴定。本文研究对象为来自 8 个国家 12 个矿区的进口铜精矿样品, 采用 X 射线荧光光谱 (XRF)、X 射线粉晶衍射 (XRD) 以及偏光显微镜进行综合分析, 探寻这些矿区铜精矿的元素组成、矿物组合特征, 探讨不同成因类型铜精矿的矿物学差异。X 射线荧光光谱分析表明铜精矿样品主要元素为 Cu、Fe、S、O, 普遍含有 Zn、Si、Al、Mg、Ca、Pb; X 射线粉晶衍射物相分析表明铜精矿样品主要物相为黄铜矿, 其次常含有黄铁矿和闪锌矿等物相; 偏光显微镜光片鉴定表明铜精矿样品金属矿物中黄铜矿的含量在 88% ~ 98% 之间, 观察到黄铜矿与闪锌矿、黄铁矿、磁黄铁矿共生, 闪锌矿与斑铜矿、砷黝铜矿共生, 黄铜矿、砷黝铜矿和斑铜矿共生等连生体矿相。结合铜精矿不同成矿类型分析表明, 斑岩型、矽卡岩型、火山成因块状硫化型铜矿床样品中常见黄铜矿、黄铁矿、闪锌矿, 并分别含有黑云母、草酸钙石、硫酸铅特征矿物; 铁氧化物铜金矿床样品主要矿物为黄铜矿, 常见磁黄铁矿、滑石特征矿物。通过本文采用多种技术表征不同产地铜精矿样品元素含量、物相组成、矿相组成的差异, 能够全面分析不同产地铜精矿样品的矿物学特征, 对进口铜精矿的风险识别和管控具有重要意义。

关键词: 铜精矿; X 射线粉晶衍射; X 射线荧光光谱; 偏光显微镜; 矿物特征

要点:

(1) 12 种不同产地铜精矿主要元素为 Cu、Fe、S、O, 普遍含有 Zn、Si、Al、Mg、Ca、Pb。

(2) 12 种不同产地铜精矿主要物相为黄铜矿, 常与黄铁矿、闪锌矿共生。

(3) 不同成矿类型的铜精矿矿物学特征不同, 可用于原产地分析。

中图分类号: P575.5; P575.4 文献标识码: A

铜精矿是低品位含铜原矿石经过选矿工艺处理达到一定质量指标的精矿, 是冶炼铜及其合金的基础工业原料。我国是全球最大的铜精矿进口国, 但进口铜精矿中伪报、掺杂、以废充矿等现象屡有发

生, 危害国家经济、环境安全。判定进口申报品名为“铜精矿”的货物是否与申报相符、是否存在以废充矿, 通常需要采用多种检测技术手段获得的理化特性结合相关资料对货物进行属性分析。铜精矿的矿

收稿日期: 2020 - 04 - 02; 修回日期: 2020 - 05 - 31; 接受日期: 2020 - 11 - 02

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFF0215400, 2017YFF0108905)

作者简介: 闵红, 高级工程师, 从事矿产品检测及标准化研究。E - mail: minhong@ customs. gov. cn.

通讯作者: 刘曙, 正高级工程师, 从事矿产品检测及标准化研究。E - mail: liu_shu@ customs. gov. cn.

物学特征是开展铜精矿属性鉴定的重要支撑材料,通过采集不同产地进口铜精矿的矿物学特征,构建产地特征信息数据库,可以为铜精矿原产地分析及固体废物属性鉴定提供参考和借鉴。

世界陆地铜矿基础储量的一半分布于南美洲,其次是亚洲和北美洲。国外对矿床的产出环境和成矿类型的形成及分布规律有深入研究^[1-7]。例如 Rozendaal 等^[8]分析了南非 Okiep 铜矿区铜熔渣的结构、矿物学和化学特性; Soysouvanh 等^[9]研究了老挝斑岩型 Phu Kham 矿床的矿物学和地球化学特征; Velasco 等^[10]对伊比利亚黄铁矿带火山岩剖面中的主要矿物(针铁矿、赤铁矿、石英和黄钾铁矾)的分布及地球化学数据进行统计分析,将三个独立的区域区分开来。我国梅燕雄等^[11]对全球成矿域及成矿带的成矿特征进行了研究,并对不同地质成因铜精矿的矿物组成及元素含量差异进行总结;张强等^[12]对世界铜矿资源的储量分布、铜矿山生产状况进行了分析。X射线荧光光谱、X射线粉晶衍射、显微镜观察等技术被普遍应用于地质样品矿物特征和成因研究^[13-23]。但在已报道文献中,多数是对某一特定产地的铜矿山的矿床学研究,或是针对个别未知属性的含铜样品进行固体废物属性鉴定,未见X射线荧光光谱、X射线粉晶衍射、显微镜观察联用研究不同产地来源的铜精矿矿物学特征的系统性报道。

本文采集来自澳大利亚、巴西、厄立特里亚、印度尼西亚、美国、墨西哥、智利和秘鲁8个国家12个矿区的进口铜精矿代表性样品,应用X射线荧光光谱、X射线粉晶衍射和偏光显微镜观察开展综合分

析,对比元素含量、物相组成特征及差异,探讨不同地质成因类型铜精矿样品的矿物学特征。

1 实验部分

1.1 样品来源

根据 GB/T 14263—2010《散装浮选铜精矿取样、制样方法》,在上海口岸铜精矿卸货过程中采集代表性样品,制备粒度不大于 100 μm 化学分析样。采集样品来自 8 个国家 12 个矿区共计 12 个样品。样品编号为 Cu-1 至 Cu-12,申报原产地为:澳大利亚 Eloise,巴西 Sossego,厄立特里亚 Bisha,印度尼西亚 Grasberg,美国 Pinto Valley,墨西哥 Cananea,智利 Collahuasi、Escondida、Los Pelambres、Andina,秘鲁 Antamina、Cerro Verde。通过系统的文献调研^[24-27],在查阅矿床地质和矿化蚀变等特征的基础上确定了矿床的成因类型,详细信息如表 1 所示。

1.2 样品分析鉴定方法

(1) X射线荧光光谱元素分析

分析样于 105 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干 4h 后,采用压片机压片,压制样品在 30t 压力下维持 30~60s,压制样品表面需均匀且无裂纹、脱落现象。测量仪器为德国布鲁克公司 S8 波长色散 X 射线荧光光谱仪,测量条件为:工作电压 50kV,工作电流 50mA,测试方法为 Best-vas 28mm,光谱仪环境为真空。

(2) X射线粉晶衍射物相鉴定

取适量分析样均匀装入样品框中,用玻璃片把粉末压紧、压平至与样品框表面呈一个平面。将试样片放入 X 射线衍射仪样品台上进行分析。测试仪器为德国布鲁克公司 D8 Focus X 射线衍射仪,测

表 1 不同铜精矿样品产地及成矿类型信息

Table 1 Origin and metallogenic type information of different copper concentrates

样品编号	国别	矿区(英文名)	矿区(中文名)	成矿类型 ^[28]
Cu-1	澳大利亚	Eloise	埃洛伊斯	铁氧化物铜金型(IOC)
Cu-2	巴西	Sossego	索赛戈	铁氧化物铜金型(IOC)
Cu-3	厄立特里亚	Bisha	比萨	火山成因块状硫化物型(VMS)
Cu-4	印度尼西亚	Grasberg	格拉斯伯格	斑岩型
Cu-5	美国	Pinto Valley	平托谷	斑岩型
Cu-6	墨西哥	Cananea	卡纳内阿	斑岩型
Cu-7	智利	Collahuasi	科亚瓦西	斑岩型
Cu-8	智利	Escondida	埃斯康迪达	斑岩型
Cu-9	智利	Los Pelambres	洛斯帕布兰雷斯	斑岩型
Cu-10	智利	Andina	安迪纳	斑岩型
Cu-11	秘鲁	Antamina	安塔米纳	矽卡岩型
Cu-12	秘鲁	Cerro Verde	赛罗佛尔迪	斑岩型

量条件为:Cu K α 线,采用连续扫描模式,工作电压40kV,电流40mA,扫描范围为5°~75°,步长为0.5°/步,扫描速度为0.5s/步。

(3) 偏光显微镜矿相鉴定

将岩石切割磨制成厚度约为0.03mm,黏在载玻片上,打开偏光显微镜电源开关,检查并确认照明系统完好,由弱到强逐步调节灯光亮度,对岩石标本上的矿物依据晶形、颜色、光泽、硬度等性质辨认出矿物种类,并进行记录,采用计数器或图像分析仪精确统计矿物含量(体积分数)。测试仪器为尼康Nikon LV100POL,测量条件为500倍放大倍率。

2 结果与讨论

2.1 X射线荧光光谱分析铜精矿元素特征

采用波长色散X射线荧光光谱无标样分析方法对12个不同产地铜精矿样品进行检测,检出元素共计33种,分别为O、Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Se、Rb、Sr、Zr、Mo、Ag、Cd、Sb、Pb、Bi、Ba、Ho、Ce、Er。其中,O、Cu、Fe、S是12个样品中最主要的检出元素,含量总和为76%~88%;Zn、Si、Al、Mg、Ca、Pb元素含量基本都大于1%,但在12个样品中含量差异较大;其余元素的含量均低于1%。X射线荧光光谱无标样分析数据与宋义等^[22]对进口铜精矿主要组分含量的检测结果相一致。

对12个不同产地铜精矿样品的主要检出元素制作折线图(图1),从图中能直观地看出Cu、Fe、S元素含量均在18%~30%,O元素含量在4%~20%,Al、Mg、Ca和Pb元素含量低于4%,Zn和Si元素含量低于8%。可以发现Cu-3样品中Ca未

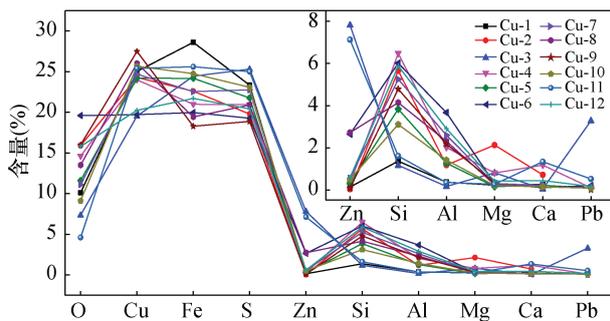


图1 铜精矿样品主要元素含量折线图

Fig. 1 Linear chart of content of main elements in copper concentrates

检出,Al含量低于0.4%,S含量最高达25.32%,Pb含量最高达3.29%;Cu-11样品中O含量最低为4.6%,Ca含量高达1.18%。

在对铜精矿的元素含量作单一的比较后,对元素之间的含量比进行比较。结果发现Cu/S含量比均在1附近;Cu/Fe含量比大于1的样品来自智利、印度尼西亚、美国和巴西,小于1的样品来自墨西哥、秘鲁、厄立特里亚和澳大利亚(表2)。Cu/Fe与Cu/S含量比的不同在一定程度上揭示了不同产地铜精矿的物相含量存在差异。同时比较了12种矿区铜精矿的酸碱性,(CaO+MgO)/(SiO₂+Al₂O₃)比值范围为0.02~0.5,均为酸性矿石。

2.2 X射线粉晶衍射分析铜精矿物相特征

X射线荧光光谱的检测结果能够表征铜精矿的元素组成,基于元素组成及含量信息,结合XRD技术手段,可以进一步获得不同产地铜精矿的物相信息,明确各元素的赋存形态。对样品进行X射线粉晶衍射分析,将原始数据进行平滑、背底扣除、衍射

表2 铜精矿样品中Cu/Fe、Cu/S及(CaO+MgO)/(SiO₂+Al₂O₃)的比值

Table 2 Ratio of Cu/Fe, Cu/S and (CaO+MgO)/(SiO₂+Al₂O₃) of copper concentrates

样品编号	国别	矿区	Cu/Fe	Cu/S	(CaO+MgO)/(SiO ₂ +Al ₂ O ₃)
Cu-6	智利	Los Pelambres	1.5030	0.9688	0.0291
Cu-11	智利	Escondida	1.3392	0.9292	0.0320
Cu-10	印度尼西亚	Grasberg	1.1429	1.0024	0.1250
Cu-5	智利	Collahuasi	1.0949	0.9908	0.0354
Cu-2	巴西	Sossego	1.0748	1.1420	0.2441
Cu-7	智利	Andina	1.0376	1.0724	0.0425
Cu-8	美国	Pinto Valley	1.0004	1.1107	0.0400
Cu-4	秘鲁	Antamina	0.9918	1.0244	0.4327
Cu-9	墨西哥	Cananea	0.9875	1.0363	0.0228
Cu-12	秘鲁	Cerro Verde	0.9327	1.0632	0.0512
Cu-1	澳大利亚	Eloise	0.8749	1.2258	0.1551
Cu-3	厄立特里亚	Bisha	0.7991	0.9652	0.4007

峰辨认、峰位确认,将样品衍射峰与标准卡片进行比较,鉴定各样品的物相组成,并寻找不同产地铜精矿的物相特征。各个样品的 X 射线粉晶衍射样品的物相分析结果见表 3,衍射图如图 2 所示。分析结果表明铜精矿中的主要物相为黄铜矿(CuFeS_2),与宋义等^[22]利用 X 射线粉晶衍射分析铜精矿样品物相组成主要为硫化铁铜(CuFeS_2)的结论相一致。此外,在斑岩型、矽卡岩型及火山成因块状硫化物型铜矿床样品中含黄铁矿(FeS_2)和闪锌矿(ZnS),不同产地的铜精矿还可能含有斑铜矿(Cu_5FeS_4)、磁黄铁矿(Fe_7S_8)、硫酸铅矿(PbSO_4)、滑石 $[\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2]$ 、黑云母 $[\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ 、勃姆石 $[\text{AlO}(\text{OH})]$ 和草酸钙石($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)等,可作为不同产地铜精矿的鉴别依据。

2.3 偏光显微镜矿相鉴定结果

通过偏光显微镜光片鉴定观察样品的矿物形貌,重点观察其连生矿物特征。本次研究的 12 个不同产地的铜精矿样品中,共观察到 11 种金属矿物,分别为:黄铜矿(Chalcopyrite)、黄铁矿(Pyrite)、闪锌矿(Sphalerite)、斑铜矿(Bornite)、铜蓝(Covellite)、辉钼矿(Molybdenite)、磁黄铁矿(Pyrrhotite)、磁铁矿(Magnetite)、辉铜矿(Chalcocite)、砷黝铜矿(Tennantite)、硫砷铜矿(Enargite)。在铜精矿样品中,金属矿物中黄铜矿的含量在 88% ~ 98% 之间,大部分样品由黄铜矿(主体)与黄铁矿(一般 < 5%)组成,两矿物含量超过 90%。铜精矿样品普遍出现但含量少的矿物是黄铁矿、闪锌矿,如表 4 所示(表中未标明具体百分含量的矿物其鉴定结果为微量)。

表 3 铜精矿样品 X 射线粉晶衍射物相分析结果

Table 3 X-ray powder diffraction phase analysis of copper concentrates

样品编号	国别	矿区	成矿类型	X 射线粉晶衍射谱图物相分析结果
Cu-1	澳大利亚	Eloise	IOCG 型	黄铜矿、石英、磁黄铁矿
Cu-2	巴西	Sossego	IOCG 型	黄铜矿、石英、滑石
Cu-3	厄立特里亚	Bisha	VMS 型	黄铜矿、黄铁矿、闪锌矿、滑石、硫酸铅矿
Cu-4	印度尼西亚	Grasberg	斑岩型	黄铜矿、黄铁矿、闪锌矿、石英、黑云母、斑铜矿
Cu-5	美国	Pinto Valley	斑岩型	黄铜矿、黄铁矿、闪锌矿、石英、勃姆石
Cu-6	墨西哥	Cananea	斑岩型	黄铜矿、黄铁矿、闪锌矿、石英、黑云母、勃姆石
Cu-7	智利	Collahuasi	斑岩型	黄铜矿、黄铁矿、闪锌矿、石英、黑云母、勃姆石、斑铜矿
Cu-8	智利	Escondida	斑岩型	黄铜矿、黄铁矿、闪锌矿、石英、黑云母、勃姆石
Cu-9	智利	Los Pelambres	斑岩型	黄铜矿、黄铁矿、闪锌矿、石英、黑云母
Cu-10	智利	Andina	斑岩型	黄铜矿、黄铁矿、闪锌矿、石英、黑云母
Cu-11	秘鲁	Antamina	矽卡岩型	黄铜矿、闪锌矿、黄铁矿、草酸钙石
Cu-12	秘鲁	Cerro Verde	斑岩型	黄铜矿、黄铁矿、闪锌矿、石英、黑云母

表 4 铜精矿偏光显微镜金属矿物鉴定结果

Table 4 Metal minerals in copper concentrate based on polarizing microscope observation

样品编号	国别	矿区	成矿类型	偏光显微镜观察光片鉴定结果
Cu-1	澳大利亚	Eloise	IOCG 型	黄铜矿 98% + 磁黄铁矿 1% + 黄铁矿 + 闪锌矿
Cu-2	巴西	Sossego	IOCG 型	黄铜矿 98% + 黄铁矿 + 斑铜矿 + 铜蓝
Cu-3	厄立特里亚	Bisha	VMS 型	黄铜矿 97% + 黄铁矿 2% + 闪锌矿 + 铜蓝
Cu-4	印度尼西亚	Grasberg	斑岩型	黄铜矿 88% + 斑铜矿 7% + 黄铁矿 4% + 闪锌矿 + 铜蓝 + 磁黄铁矿 + 辉钼矿
Cu-5	美国	Pinto Valley	斑岩型	黄铜矿 98% + 黄铁矿 1% + 铜蓝 + 磁铁矿 + 辉钼矿
Cu-6	墨西哥	Cananea	斑岩型	黄铜矿 95% + 闪锌矿 2% + 黄铁矿 1% + 铜蓝 1% + 辉钼矿 + 辉铜矿
Cu-7	智利	Collahuasi	斑岩型	黄铜矿 91% + 黄铁矿 5% + 斑铜矿 2% + 铜蓝 1% + 闪锌矿 + 辉钼矿 + 砷黝铜矿 + 硫砷铜矿
Cu-8	智利	Escondida	斑岩型	黄铜矿 88% + 黄铁矿 5% + 斑铜矿 3% + 铜蓝 3% + 闪锌矿 + 磁铁矿 + 辉钼矿 + 砷黝铜矿
Cu-9	智利	Los Pelambres	斑岩型	黄铜矿 93% + 黄铁矿 3% + 斑铜矿 2% + 铜蓝 1% + 闪锌矿 + 辉钼矿 + 砷黝铜矿
Cu-10	智利	Andina	斑岩型	黄铜矿 99% + 黄铁矿 + 闪锌矿 + 斑铜矿 + 铜蓝 + 辉铜矿
Cu-11	秘鲁	Antamina	矽卡岩型	黄铜矿 98% + 闪锌矿 1% + 黄铁矿 + 斑铜矿 + 辉钼矿 + 辉铜矿 + 砷黝铜矿
Cu-12	秘鲁	Cerro Verde	斑岩型	黄铜矿 97% + 铜蓝 1% + 黄铁矿 1% + 闪锌矿 + 辉钼矿

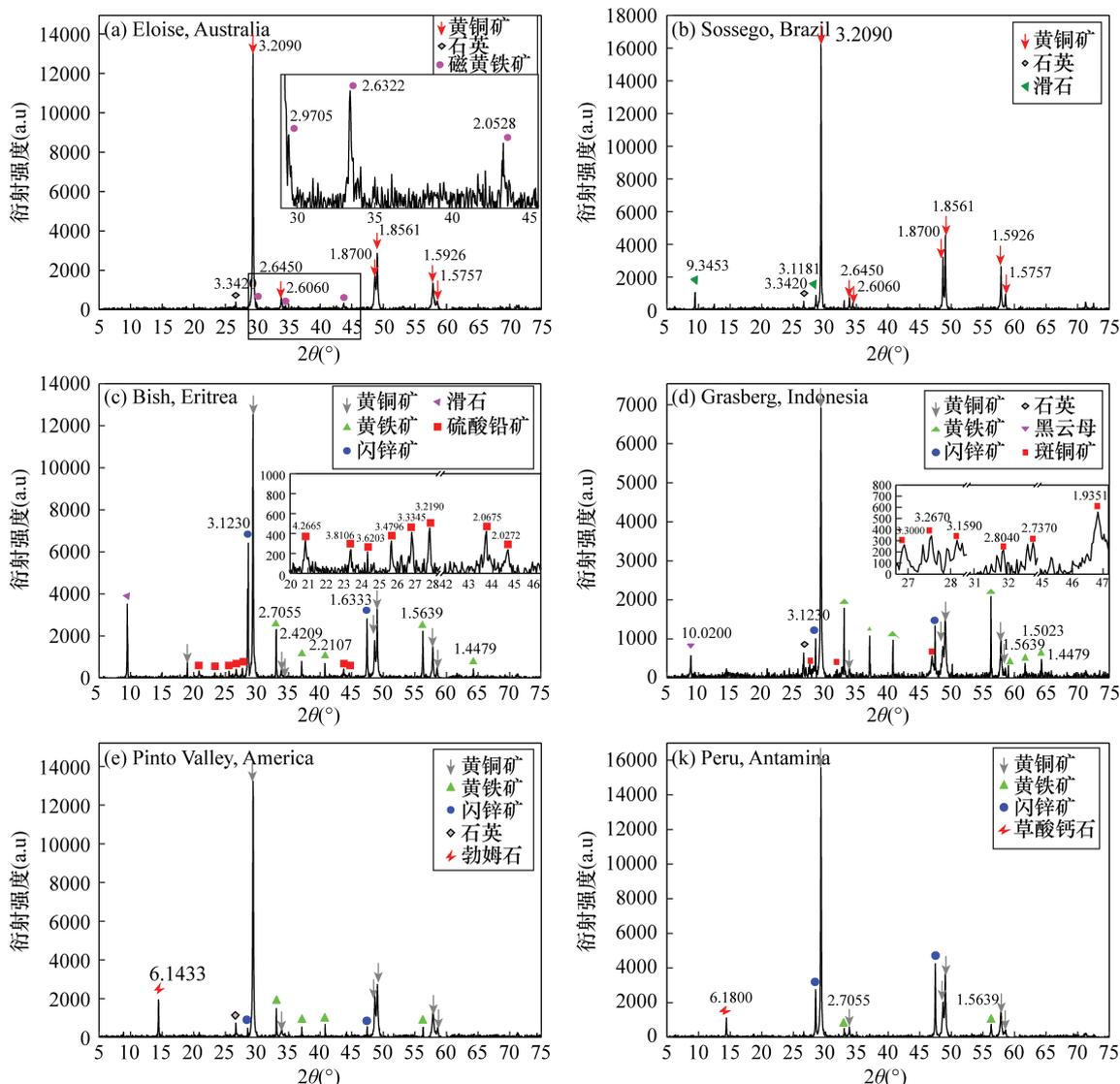


图 2 铜精矿样品 X 射线粉晶衍射图像

Fig. 2 X-ray powder diffraction pattern of copper concentrates

2.3.1 偏光显微镜观察铜精矿不透明矿物单体

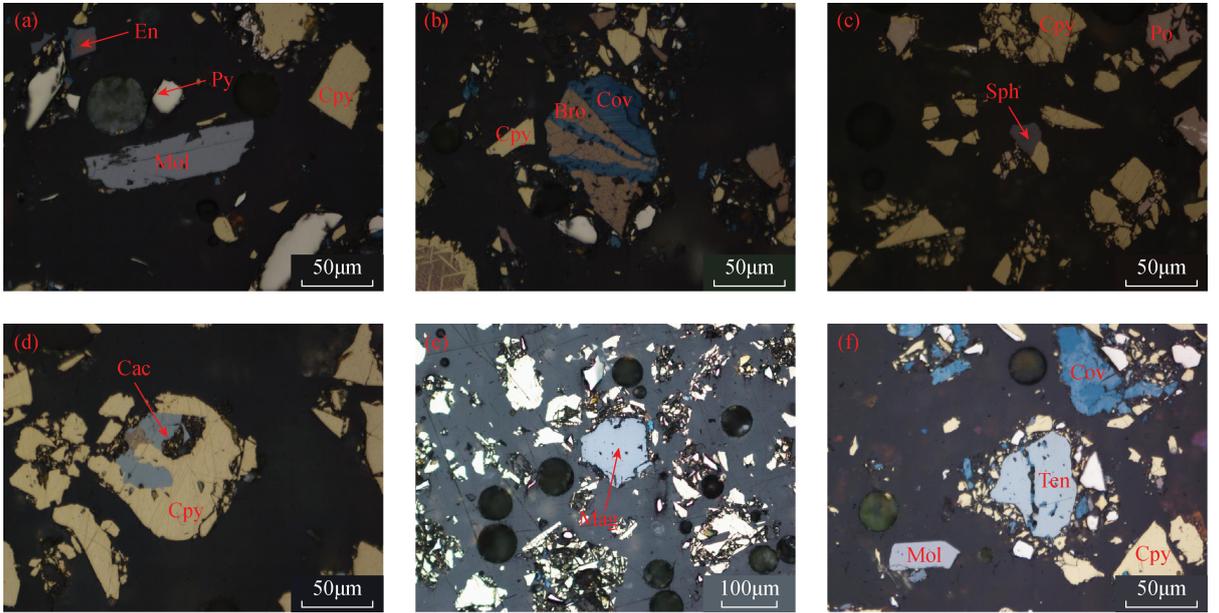
不同产地的铜精矿样品鉴定的金属矿物含量在 60% ~ 98%，偏光显微镜中观察到的矿物如图 3 所示。铜精矿样品的黄铜矿矿物按颗粒大小分为两群，颗粒粒度小的一群为 50 μm 左右，颗粒粒度大的一群约 100 μm 左右。如图 3a 和 b 所示，黄铜矿总体呈铜黄色，有较高反射率和弱非均质性，中低硬度（小于钢针），易磨光，表面光滑；黄铁矿（Py）呈浅黄色，高反射率和均质性，高硬度（大于钢针），常呈自形、半自形晶；辉钼矿（Mol）呈灰白色，中等反射率，极显著的双反射和极强的非均质性（偏光色暗蓝和白色微带玫瑰紫色），低硬度，晶形常为弯曲的长板状和纤维状；硫砷铜矿（En）颗粒粒度大的一群约 100 μm 左右，浅粉红灰白色，易磨光，呈柱状晶形或其他粒状，强非均质

性；铜蓝（Cov）呈蓝色反射色，显著反射多色性（深蓝色微带紫色 - 蓝白色），特强非均质性，特殊偏光色（45°位置为火红 - 棕红色）；斑铜矿（Bor）有特殊的反射色（玫瑰色），中硬度（大于铜针，小于钢针），均质性，磨光好，常与其他铜矿物共生。如图 3c 所示，闪锌矿（Sph）呈纯灰色，低反射率和均质性，中等硬度，常见棕红色或褐红色内反射，常见黄铜矿出溶；磁黄铁矿（Po）乳黄色微带玫瑰色，较高反射率，中硬度，强非均质性。如图 3d 所示，辉铜矿（Cac）白色微带浅蓝色，中等反射率，弱非均质性，低硬度，常与其他铜矿物共生。如图 3e 所示，磁铁矿（Mag）灰白色微带浅棕色，中等反射率，均质性、高硬度，强磁性。如图 3f 所示，砷黝铜矿（Ten）以灰白色微带蓝绿色为特征，中等反射率，中等硬度，均质性。

2.3.2 偏光显微镜观察铜精矿连生体组合

所测铜精矿样品中的连生体矿物含量在 2% ~ 40% 之间, 在偏光显微镜中观察到的连生体矿相如图 4 所示。图 4a 为黄铜矿与闪锌矿共生; 图 4b 为

黄铜矿与黄铁矿共生, 黄铁矿自形, 形成较早; 图 4c 为闪锌矿与斑铜矿共生; 图 4d 为黄铜矿与磁黄铁矿共生; 图 4e 为闪锌矿与砷黝铜矿共生; 图 4f 为黄铜矿、砷黝铜矿和斑铜矿共生。

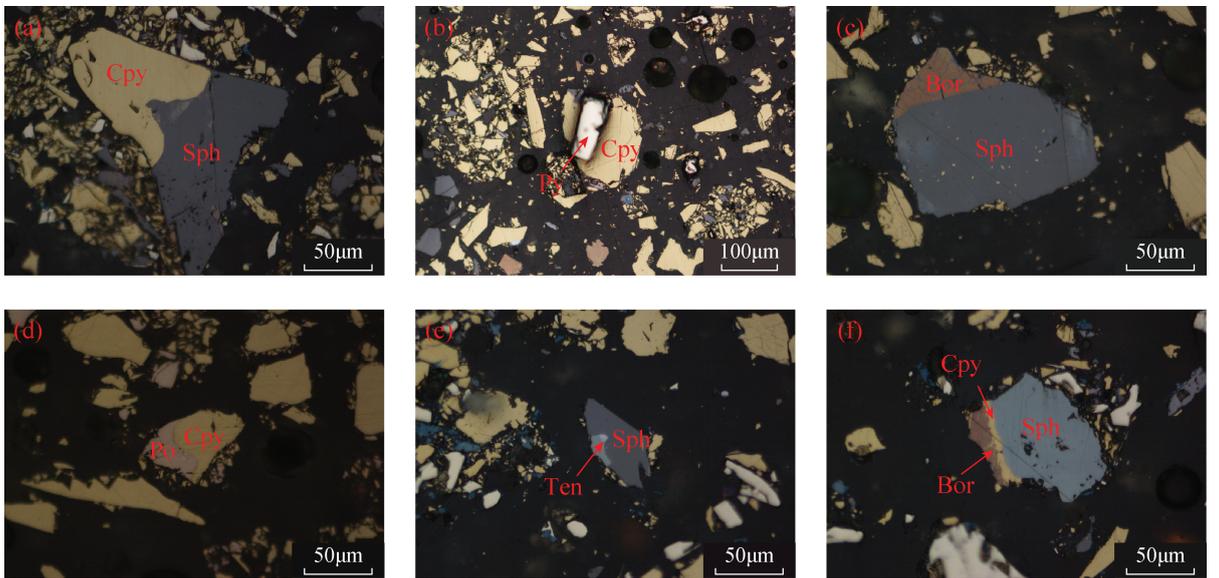


Cpy—黄铜矿; Bro—斑铜矿; Cov—铜蓝; Py—黄铁矿; Sph—闪锌矿; Ten—砷黝铜矿; En—硫砷铜矿; Mol—辉钼矿; Po—磁黄铁矿; Cac—辉铜矿; Mag—磁铁矿。

a 和 b 为 Cu-7 样品; c 和 d 为 Cu-1 样品; e 为 Cu-5 样品; f 为 Cu-8 样品。

图 3 铜精矿单体矿物显微矿相图像

Fig. 3 Photomicrographs of monomer minerals in copper concentrates



a 为 Cu-3 样品; b 和 c 为 Cu-11 样品; d 为 Cu-1 样品; e 为 Cu-8 样品; f 为 Cu-7 样品。

图 4 铜精矿连生体矿物显微矿相图像

Fig. 4 Photomicrographs of locked minerals in copper concentrates

2.4 不同成矿类型铜精矿样品的特征

铜矿资源类型多样,按地质-工业类型可分为斑岩型、砂页岩型、黄铁矿型、铜镍硫化物型、铜-铀-金型、矽卡岩型等类型。其中前4种合计占总储量的96%左右^[28]。斑岩型铜矿床是世界最主要的铜矿床,占世界铜矿总储量的55%左右^[29]。本文在分析12类不同产地铜精矿矿物学特征的基础上,尝试从X射线荧光光谱、X射线粉晶衍射、显微镜观察结果总结不同成因类型铜精矿的共性特征,以便用于进口铜精矿申报信息的符合性验证。此次研究分析的铜矿样品8件为斑岩型,1件为矽卡岩型,2件为铁氧化物铜-金型,1件为火山成因块状硫化物型,样本数量相对有限,主要目的是为12类不同产地铜精矿的符合性验证提供参考依据。

样品的元素含量特征及矿物学特征信息如表5所示。从表中数据可知,本次研究的斑岩型、矽卡岩型、铁氧化物铜金型和火山成因块状硫化物型等4种不同成因铜精矿样品均以黄铜矿为主要矿物成分,常见的其他金属矿物有黄铁矿和闪锌矿。4种不同成因铜精矿样品的特征物相分别为黑云母,草酸钙石,磁黄铁矿、滑石及硫酸铅矿;特征矿相分别为斑铜矿、辉钼矿,铜蓝、辉钼矿,磁黄铁矿、斑铜矿、铜蓝,铜蓝。

斑岩型铜矿床样品中的Si和Al含量^[30]相比其他成矿类型的铜精矿样品要高,X射线粉晶衍射物相中常见石英和黑云母等脉石矿物,偏光显微镜观察光片鉴定结果表明该类铜精矿样品中常见辉钼

矿。矽卡岩型铜矿^[31]是在中酸性侵入岩类与碳酸盐岩类(或其他钙镁质岩石)的接触带或其附近,由含矿气水溶液进行交代作用而形成的铜矿床。从X射线荧光光谱分析的元素含量来看,Ca含量为1.34%,Mg含量为0.274%,符合该类矿床的性质。铁氧化物铜金型矿床^[32-34]的样品有Cu-1和Cu-2,其中Cu-1样品X射线粉晶衍射谱图有微量的磁黄铁矿和石英,Cu-2样品的铜精矿样品中的Mg、Al、Si含量分别为2.13%、1.18%、5.66%,在X射线粉晶衍射物相分析中主要表现为滑石和石英的衍射峰。火山成因块状硫化物型铜矿床^[35]样品中的Pb含量较其他铜精矿样品高,在X射线粉晶衍射物相分析中体现为硫酸铅矿。

3 结论

采用X射线荧光光谱、X射线粉晶衍射和偏光显微镜观察联用技术对12个不同产地铜精矿样品的元素组成、物相分析和矿物组成进行综合分析,探讨不同产地铜精矿的矿物学特征。X射线荧光光谱无标样分析表明铜精矿中的主要元素为O、Cu、Fe、S,普遍含有Zn、Si、Al、Mg、Ca、Pb,检出元素共计33种,样品酸碱度为0.02~0.5,属于酸性矿石。X射线粉晶衍射和偏光显微镜观察光片鉴定表明铜精矿的主要物相为黄铜矿,其次常见的金属矿物为黄铁矿和闪锌矿;结合不同矿床的成因类型可知斑岩型和矽卡岩型铜矿床样品中常见黄铜矿、黄铁矿、闪锌矿、辉钼矿,斑岩型铜矿床样品中常见黑云母;铁氧化物铜金矿床样品和火山成因块状硫化物型铜矿床样品矿物组合简单,主要矿物为黄铜矿。

表5 不同成矿类型铜精矿样品的元素含量及矿物学特征

Table 5 Element content and mineralogical characteristics of copper concentrate samples of different metallogenic types

成矿类型	样品编号	XRF分析特征元素含量	XRD分析特征物相	PM分析特征矿相	XRD结合PM分析共性特征
斑岩型	Cu-4、Cu-5、Cu-6、Cu-7、Cu-8、Cu-9、Cu-10、Cu-12	Si(3%~6%) Al(1%~3%)	黑云母	斑铜矿、辉钼矿	主要为黄铜矿,常见黄铁矿和闪锌矿
矽卡岩型	Cu-11	Ca(1.34%) Mg(0.274%)	草酸钙石	铜蓝、辉钼矿	
IOCG型	Cu-1	Mg(0.23%) Al(0.37%) Si(1.37%)	磁黄铁矿	磁黄铁矿	
	Cu-2	Mg(2.13%) Al(1.18%) Si(5.66%)	滑石	斑铜矿、铜蓝	
VMS型	Cu-3	Pb(3.29%)	硫酸铅矿	铜蓝	

不同产地铜精矿的矿物学特征可为铜精矿原产地分析及固体废物属性鉴定提供参考和借鉴,后续可进一步扩大铜精矿样本,丰富原产国、矿区样品来源,完善矿物学信息,构建全面的特征信息数据库,实现铜精矿原产地、掺假智能识别,提高对进口铜精矿的风险管控能力。

致谢:感谢上海海关工业品与原材料检测技术中心在铜精矿代表性样品取制样、实验分析环节给予的支持,感谢中国地质大学(武汉)资源学院在铜精矿样品光片鉴定方面给予的支持。

4 参考文献

- [1] Mitchell A H G. Mineral deposits and global tectonic settings[M]. London: Academic Press Inc. Ltd, 1981.
- [2] Hutchison C S. Economic deposits and their tectonic setting[M]. New York: Macmillan, 1983.
- [3] Jankovic S. The copper deposits and geotectonic setting of the Thethyan Eurasian metallogenic belt[J]. Mineralium Deposita, 1977, 12(1): 37-47.
- [4] Bradley D, Cand Leach D L. Tectonic controls of Mississippi Valley - type lead - zinc mineralization in orogenic forelands [J]. Mineralium Deposita, 2003, 38(6): 652-667.
- [5] Brzovic A, Villaescusa E. Rock mass characterization and assessment of block - forming geological discontinuities during caving of primary copper ore at the El Teniente mine, Chile[J]. International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences, 2007, 44(4): 565-583.
- [6] Lena V S, Emerson R, Craig A, et al. Spatial and temporal zoning of hydrothermal alteration and mineralization in the Sossego iron oxide copper gold deposit, Carajás Mineral Province, Brazil: Paragenesis and stable isotope constraints[J]. Mineralium Deposita, 2008, 43: 129-159.
- [7] Machault J, Barbanson L, Augé T, et al. Mineralogical and microtextural parameters in metals ores traceability studies[J]. Ore Geology Reviews, 2014, 63: 307-327.
- [8] Rozendaal A, Horn R. Textural, mineralogical and chemical characteristics of copper reverb furnace smelter slag of the Okiep Copper District, South Africa [J]. Minerals Engineering, 2013, 52: 184-190.
- [9] Soysouvanh V, Ariffin K S, Wantanabe K. Ore mineralogy and geochemistry of the Phu Kham Porphyry copper - gold deposit, Hosted within N - E Fault Zone, Lao PDR [J]. Procedia Chemistry, 2016, 19: 961-968.
- [10] Velasco F, Herrero J M, Suárez S, et al. Supergene features and evolution of gossans capping massive sulphide deposits in the Iberian Pyrite Belt [J]. Ore Geology Reviews, 2013, 53: 181-203.
- [11] 梅燕雄,裴荣富,杨德凤,等. 全球成矿域和成矿区带[J]. 矿床地质, 2009, 28(4): 383-389.
Mei Y X, Pei R F, Yang D F, et al. Global metallogenic domains and districts [J]. Mineral Deposits, 2009, 28(4): 383-389.
- [12] 张强,钟琼,贾振宏,等. 世界铜矿资源与矿山铜生产状况分析[J]. 矿产与地质, 2014, 28(2): 196-201.
Zhang Q, Zhong Q, Jia Z H, et al. An analysis on global copper ore resource and copper production of mines [J]. Mineral Resources and Geology, 2014, 28(2): 196-201.
- [13] 刘喜锋,贾玉衡,刘琰. 新疆若羌—且末戈壁料软玉的地球化学特征及成因类型研究[J]. 岩矿测试, 2019, 38(3): 316-325.
Liu X F, Jia Y H, Liu Y. Geochemical characteristics and genetic types of Gobi nephrite in Ruoqiang—Qiemo, Xinjiang [J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(3): 316-325.
- [14] Seetha D, Velraj G. FT - IR, XRD, SEM - EDS, EDXRF and chemometric analyses of archaeological artifacts recently excavated from Chandravalli in Karnataka State, South India [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2019, 162: 114-120.
- [15] Murat H, Necdet T. A combined polarizing microscope, XRD, SEM, and specific gravity study of the petrified woods of volcanic origin from the Camlidere - Celtikci - Gudul fossil forest, in Ankara, Turkey [J]. Journal of African Earth Sciences, 2009, 53: 141-157.
- [16] 孟长峰,薛俊辉. X射线荧光光谱-X射线衍射研究宁夏贺兰石岩石矿物学特征[J]. 岩矿测试, 2018, 37(1): 50-55.
Meng C F, Xue J H. Study on petrological and mineralogical characteristics of the Ningxia Helan stone by X - ray fluorescence spectrometry and X - ray diffraction [J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(1): 50-55.
- [17] 刘倩,秦晔琼,刘曙,等. X射线荧光光谱结合BP神经网络识别进口铜精矿产地[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(9): 2884-2890.
Liu Q, Qin Y Q, Liu S, et al. X - ray fluorescence spectroscopy combined with BP neural network to identify imported copper concentrate origin [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(9): 2884-2890.
- [18] 刘喜锋,张红清,刘琰,等. 世界范围内代表性碧玉的矿物特征和成因研究[J]. 岩矿测试, 2018, 37(5):

- 479-489.
- Liu X F, Zhang H Q, Liu Y, et al. Mineralogical characteristics and genesis of green nephrite from the world [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37 (5): 497-489.
- [19] 李欣桐, 先怡衡, 樊静怡, 等. 应用扫描电镜-X射线衍射-电子探针技术研究河南浙川绿松石矿物学特征[J]. *岩矿测试*, 2019, 38(4): 373-381.
- Li X T, Xian Y H, Fan J Y, et al. Application of XRD-SEM-XRD-EMPA to study the mineralogical characteristics of turquoise from Xichuan, Henan Province [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(4): 373-381.
- [20] Hupp N, Donovan J. Quantitative mineralogy for facies definition in the Marcellus shale (Appalachian Basin, USA) using XRD-XRF integration [J]. *Sedimentary Geology*, 2018, 371: 16-31.
- [21] 吕新明, 田延河, 宁海龙, 等. 波长色散X射线荧光光谱仪和多晶X射线衍射仪联用技术鉴定进口铜矿和含铜物料[J]. *中国无机分析化学*, 2018, 8(4): 21-25.
- Lv X M, Tian Y H, Ning H L, et al. Identification of imports of copper materials by wavelength dispersive X-ray fluorescence (XRF) spectrometer and polycrystalline X-ray diffraction (XRD) spectrometry [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2018, 8(4): 21-25.
- [22] 宋义, 古松海, 孙鑫, 等. 铜精矿与铜冶炼渣的物相鉴别[J]. *冶金分析*, 2015, 35(3): 25-31.
- Song Y, Gu S H, Sun X, et al. Phase identification of copper concentrate and copper smelting slag [J]. *Metallurgical Analysis*, 2015, 35(3): 25-31.
- [23] 咸洋, 闵红, 朱之秀, 等. 多技术联用鉴别含铜物料固体废物属性[J]. *机械工程材料*, 2018, 12(42): 18-26.
- Xian Y, Min H, Zhu Z X, et al. Solid waste characteristic identification of copper-containing materials with a variety of techniques [J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2018, 12(42): 18-26.
- [24] Deckart K, Silva W, Spohnle C, et al. Timing and duration of hydrothermal activity at the Los Bronces porphyry cluster: An update [J]. *Mineralium Deposita*, 2014, 49: 535-546.
- [25] Seedorf E, Dilles H, Proffett M, et al. Porphyry deposits: Characteristics and origin of hypogene features [J]. *Society of Economic Geologists*, 2005, 100: 251-298.
- [26] 毛景文, 罗茂澄, 谢桂青, 等. 斑岩铜矿床的基本特征和研究勘查新进展[J]. *地质学报*, 2014, 88(12): 2153-2175.
- Mao J W, Luo M C, Xie G Q, et al. Basic characteristics and new advances in research and exploration on porphyry copper deposits [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2014, 88(12): 2153-2175.
- [27] 瞿泓滢, 裴荣富, 梅燕雄, 等. 国外超大型-特大型铜矿床成矿特征[J]. *中国地质*, 2013, 40(2): 371-390.
- Qu H Y, Pei R F, Mei Y X, et al. Metallogenic characteristics of superlarge and exceptional superlarge Cu deposits abroad [J]. *Geology in China*, 2013, 40(2): 371-390.
- [28] 周平, 唐金荣, 杨宗喜, 等. 铜矿资源战略分析[M]. 北京: 地质出版社, 2012.
- Zhou P, Tang J R, Yang Z X, et al. Strategic analysis of copper resources [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2012.
- [29] 胡树起, 马生明, 刘崇民. 斑岩型铜矿勘查地球化学研究现状及进展[J]. *物化与化探*, 2011, 35(4): 431-437.
- Hu S Q, Ma S M, Liu C M. The present situation and research advances of exploration geochemistry for porphyry copper deposits [J]. *Geophysical & Geochemical Exploration*, 2011, 35(4): 431-437.
- [30] Lee C T A, Tang M. How to make porphyry deposits [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2020, 628(11): 58-68.
- [31] 翟裕生, 姚书振, 蔡克勤. 矿床学[M]. 北京: 地质出版社, 2011.
- Zhai Y S, Yao S Z, Cai K Q. Deposits [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011.
- [32] Lena V S, Roberto P, Murray W, et al. Mineral chemistry of ore and hydrothermal alteration at the Sossego iron oxide-copper-gold deposit, Carajas mineral province, Brazil [J]. *Ore Geology Reviews*, 2008, 37: 317-336.
- [33] 刘心同, 孙健. 铜矿贸易与质量检测[M]. 青岛: 中国海洋出版社, 2016.
- Liu X T, Sun J. Copper ore trade and quality inspection [M]. Qingdao: China Ocean Press, 2016.
- [34] Chen H Y. External sulphur in IOCG mineralization: Implications on definition and classification of the IOCG clan [J]. *Ore Geology Reviews*, 2013, 51: 74-78.
- [35] Franklin J M, Gibson H L, Jonasson I R, et al. Volcanogenic massive sulfide deposits [J]. *Economic Geologists*, 2005, 100: 523-560.

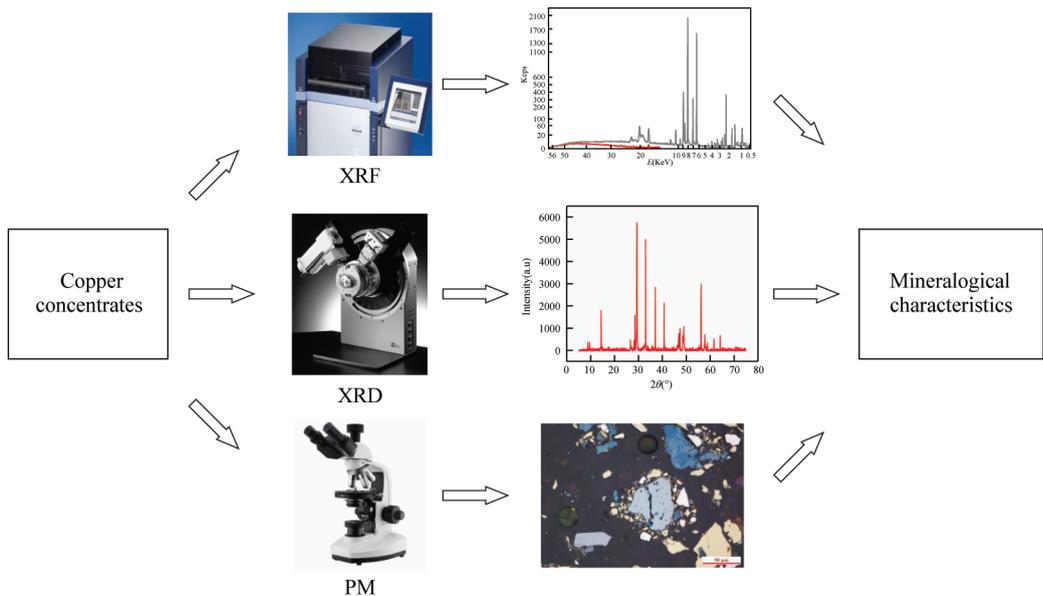
Study on the Mineralogical Characteristics of 12 Copper Concentrates by X - ray Fluorescence Spectrometry, X - ray Powder Diffraction and Polarization Microscope

MIN Hong¹, LIU Qian², ZHANG Jin - yang³, ZHOU Hai - ming¹, YAN De - tian³, XING Yan - jun², LI Chen¹, LIU Shu^{1*}

- (1. Technical Center for Industrial Product and Raw Material Inspection and Testing, Shanghai Customs, Shanghai 200135, China;
- 2. Chemical Engineering and Biotechnology, Key Laboratory of Science and Technology of Eco - Textile, Ministry of Education, Donghua University, Shanghai 201620, China;
- 3. College of Resources, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The main elements of 12 copper concentrates were Cu, Fe, S, O with minor elements of Zn, Si, Al, Mg, Ca, Pb.
- (2) The main phases of 12 copper concentrates were chalcopyrite, associated with pyrite and sphalerite.
- (3) Different types of copper concentrates have different mineralogical characteristics, which can be used for source discrimination.



ABSTRACT

BACKGROUND: China is the largest importer of copper concentrate in the world. Studying the mineralogical characteristics of copper concentrates imported from different origins can be used to support the origin analysis and solid waste identification of copper concentrates.

OBJECTIVES: To investigate the elemental composition and mineral assemblage characteristics of imported copper concentrates from different mining areas, and to discuss the mineralogical differences of copper concentrates of different genetic types.

METHODS: The copper concentrates imported from different mining areas were comprehensively analyzed by X-ray fluorescence spectrometry (XRF), X-ray powder diffraction (XRD) and polarized microscopy (PM).

RESULTS: X-ray fluorescence spectroscopy analysis showed that the main elements of the copper concentrates were Cu, Fe, S, O with minor Zn, Si, Al, Mg, Ca, Pb. X-ray powder diffraction phase analysis showed that the main phase of the copper concentrate sample was chalcopyrite, followed by pyrite and sphalerite. Polarization microscope showed that the content of chalcopyrite in copper concentrates was between 88% and 98%, and it was found that chalcopyrite was associated with sphalerite, pyrite and pyrrhotite, and that sphalerite was associated with bornite, arsenotetrahedrite. Chalcopyrite, arsenotetrahedrite and bornite form intergrowths. Combining the analysis of different genetic types of copper concentrates, samples of porphyry, skarn and VMS deposits were composed of chalcopyrite, pyrite and sphalerite with respective special minerals of biotite, weddellite and lead anglesite. The main minerals of the IOCG deposit samples were chalcopyrite, pyrrhotite and talc.

CONCLUSIONS: Through the combination of XRF, XRD and PM, the elemental content and phase composition of copper concentrate samples were characterized. The mineralogical characteristics of copper concentrate samples from different origins have been more comprehensively analyzed, which is of great significance for risk identification and control of imported copper concentrates.

KEY WORDS: copper concentrates; X-ray powder diffraction; X-ray fluorescence spectrometry; polarizing microscope; mineralogical characteristics