王冠,戴婕,王坤阳,等.应用能谱 – 扫描电镜分析铜矿床伴生元素的赋存状态[J]. 岩矿测试,2021,40(5):659 – 669.
 WANG Guan, DAI Jie, WANG Kun – yang, et al. Occurrence of Associated Elements in a Copper Mine by EDX – SEM[J]. Rock and Mineral Analysis,2021,40(5):659 – 669.
 【DOI: 10.15898/j. cnki. 11 – 2131/td. 202012240172】

应用能谱 – 扫描电镜分析铜矿床伴生元素的赋存状态

王冠, 戴婕*, 王坤阳, 杨颖, 胡志中

(中国地质调查局成都地质调查中心,四川成都 610081)

摘要:铜矿床中的伴生元素通常具有较高经济价值,其矿物颗粒细小,往往从微米级到纳米级,因此难以被 发现和获得利用,进而导致无法系统地对其赋存状态进行研究。本文以"里伍式"铜矿床中的矿石矿物为研 究对象,通过背散射图像、二次电子像观察以及 X 射线光谱点、线与面分析技术的相互佐证,获得铜矿床伴 生元素矿物物相、形貌特征、赋存状态、定性/定量及分布规律等信息。实验中选取扫描电镜的加速电压 20kV、发射电流10μA、能谱脉冲处理活时间100s,同时对样品前处理、测试过程中的关键技术进行详细探 讨,形成了一套有效的分析铜矿床中有关伴生元素的能谱 - 扫描电镜(EDX - SEM)微区分析方法。应用该 方法分析查明四川里伍铜矿床中全、银、钴、铋、硒等元素的赋存状态,这些元素以独立矿物存在或类质同象 的形式分布在其他矿物中。通过对这些伴生元素赋存状态的研究,为矿物工业价值的认定、矿床资源评价、 伴生元素的回收利用提供了微观依据,为矿山的开采、选矿以及冶炼工艺过程的制定提供了技术支撑。 关键词:能谱 - 扫描电镜;铜矿床;伴生元素;赋存状态;类质同象

要点:

- (1)建立了铜矿床伴生元素的赋存状态特征的能谱-扫描电镜分析方法,优化了实验条件。
- (2) 通过背散射像、二次电子像观察以及能量色散 X 射线光谱点、线、面分析技术的相互佐证,解决了铜矿 床中伴生元素不易观察的难题。
- (3)四川里伍铜矿床中金银钴铋硒等伴生元素以独立矿物存在或类质同象形式分布在其他矿物中,该成果 为矿床的资源评价、选冶工艺提供了微观依据。

中图分类号: P575.2 文献标识码: A

铜矿床的伴生元素 Co、Ag、Au、Pd、Pt、Fe、Cd、 Bi、In、Tl、Se、Te 等都具有较高的经济价值,而目前 这些伴生元素没有获得有效应用,其原因在于没有 相应的研究方法对这些伴生元素进行深入研究,使 其赋存特征不清楚,直接影响了原生铜矿床的评价、 开采和选炼^[1-6],进而影响了铜矿床的价值和开发 技术路线的设定,导致资源流失较为严重。

传统的化学分析方法^[7-8]可以测定铜矿床成矿 元素含量,现代大型分析仪器如 X 射线荧光光谱法 (XRF)^[9]、电感耦合等离子体质谱法(ICP – MS)^[10] 可以解决伴生元素的微量分析问题,但上述方法均 是通过样品的碎样加工、溶解或是粉末压片分析,其 结果反映的是岩石矿物的整体状况,不能反映矿物 的个体信息^[11]。光学显微镜鉴定虽然能提供一定 粒径的矿物学相关信息,但由于一方面受到光学显 微镜放大倍数的制约,另一方面受到矿物本身的限 制(如矿物被氧化、蚀变、包裹等情况),矿物的光性 特征会随之发生一定的变化。铜矿床中的伴生矿物 往往颗粒细小,从微米级到纳米级,元素或以类质同 象^[12]形式存在于其他矿石矿物中,以往由于技术条 件的限制而难以被发现和利用。就铜矿床中常见的 金矿物而言,自然金是原生金矿石最主要的金矿物,

收稿日期: 2020-12-24;修回日期: 2021-03-25;接受日期: 2021-05-04

基金项目:中国地质调查局地质调查项目"镍矿石中主次元素分析及铜矿成矿元素分析方法研究"(1212011120267)

第一作者:王冠,硕士,高级工程师,主要从事岩石矿物分析研究。E-mail: 38380020@qq.com。

通信作者:戴婕,博士,高级工程师,主要从事矿物学、地球化学研究。E-mail: daijiegirl@163.com。

在扫描电镜(SEM)出现以前,只有粒径大于 200μm 的金矿物才能被光学显微镜发现,而现在的电子探 针、扫描电子显微镜^[13]已能观察、测定纳米级的矿 物^[14]。Wang 等^[15]利用透射电子显微镜(TEM)和 扫描俄歇显微镜(SAM)分析观察到 20~100nm 的 金颗粒。但是,由于种种原因,漏测、错定的现象常有 发生,一是受仪器分辨率所限,例如探测极限很高的 同步辐射 X 射线荧光光谱仪^[16]、扫描质子探针^[17]等 也无法获得微细矿物的形貌特征:二是即使有足够的 分辨率,在常规分析条件下也难以发现和鉴别这些微 细矿物。到目前为止,中国还没有相关的一套标准方 法可以借鉴。因此,鉴定这类较复杂的矿物时,特别 是研究矿床中具有较高经济价值的 Au、Ag、Co、Se、 W、Ge、Cd 等伴生元素时^[18-21],由于其所含元素的成 分未知、赋存状态及含量特征各异,其微区分析方法 有别于矿床中常见主成矿元素的分析方法。

本文以"里伍式"铜矿床中的矿石矿物为研究 对象,通过低倍的背散射图像捕获了矿物的异常灰 度,找到其赋存的空间,结合高倍背散射图像完成赋 存状态、矿物间相关关系等物相特征的观察;利用二 次电子像获取矿物的晶体形态等形貌特征;利用能 量色散 X 射线荧光光谱仪的点、线、面分析方法,获 得铜矿床伴生元素矿物定性/定量及分布规律等信 息,解决了铜矿床伴生矿物微细不易辨识、容易遗漏 和错定的难题,形成了一套有关铜矿床伴生元素的 能谱 - 扫描电镜(EDX - SEM)^[22-24]微区分析方法, 为矿产资源的综合利用提供重要支持。

1 实验部分

1.1 样品采集及制备

铜矿床的种类繁多,矿物成分和微区形貌特征 变化多样。本次方法研究选取"里伍式"铜矿床的 矿石矿物^[25]:黄铜矿、辉铜矿、孔雀石等为研究对 象。样品选自四川九龙县里伍铜矿床,不同的编号 代表不同的采样地点,相关信息见表1。

样品制备:观察野外采回的岩石标本,选取有代 表性的区域进行切取(光片),然后粗磨、细磨、抛光 制样,使其样品表面达到最佳光洁度。将制好的岩 石光片放入干燥器内干燥一周左右,以确保在切割、 抛光样品时,样品内的微孔、缝隙中吸附的水分被充 分干燥。干燥好的光片在高真空镀膜仪中蒸镀碳导 电膜,厚度控制在 25nm 左右。本次实验采集的矿 石样品化学分析结果见表1。

2021 年

1.2 仪器及工作条件

实验采用显微镜和能谱 - 扫描电镜(EDX - SEM)从不同尺度观察和分析样品的形貌和性状。 样品测试分析前采用 Hitachi HUS - 5GB 真空镀膜 仪在样品表面镀碳。

能谱 - 扫描电镜(EDX - SEM)为牛津能谱仪 IE250X - Max50 与日本日立 Hitachi S - 4800 型场 发射扫描电镜,扫描电镜二次电子分辨率可达到 1nm,放大倍数为 20~8×10⁵。该仪器具体的工作 条件列于表 2。

1.3 实验步骤

1.3.1 扫描电镜(SEM)分析

运用日立 S-4800 型扫描电子显微镜,在加速 电压 20kV、发射电流 10µA、工作距离 15mm 的条件 下,根据铜矿矿物与载体矿物及基岩不同的灰度识 别矿物,捕获不同粒径或同一粒径矿物的形态特征 及其与金属矿物、脉石矿物间的包裹关系、穿插关 系,以及在岩石中的分布规律等矿物学特征。在完 成矿物的相关关系观察之后,采集二次电子,再利用 二次电子图像,获得铜矿床伴生矿物的晶体形态、表 面光洁度等形貌特征。

1.3.2 能谱(EDX)定性分析

在完成上述矿物学特征观察的同时,运用 X 射 线光谱仪可快速、准确地对含量达千分之一的元素 进行定性/定量分析,同时可清晰地呈现分析视域中 组成元素的相关关系及分布规律等信息。首先利用 点分析方法,对粒径较大的矿物,在同一矿物或同一 灰度的矿物测几个点位,根据重现性给出正确的分 析结果。对粒径较小的矿物,或存在环带等特殊结 构的矿物进行线扫描分析,排除载体矿物组成元素 的干扰,重构矿物组成元素的谱图,再利用面扫描分 析可获得矿物间的穿插、包裹关系及元素在整个视 域的分布规律,同时可防止矿物遗漏。面扫描分析 也可以与线扫描分析同时进行,开展综合分析。

铜矿床样品伴生元素赋存状态研究实验的具体 流程如图1所示。

2 结果与讨论

2.1 扫描电镜 – 能谱测量条件的优化

2.1.1 扫描电镜加速电压和发射电流的选择

本方法研究的元素中涵盖了从元素周期表第二 周期到第六周期的元素,还有原子序数较高的元素 Au,兼顾定量分析所需加速电压应为分析特征 X 射

— 660 —

表1 矿石样品采集信息及化学分析结果

Table 1 Collection information and chemical analysis results of ore samples

样品编号	矿石性状或岩性	采样地点	Cu 含量(×10 ⁻²)	Au 含量(×10 ⁻⁶)	Ag 含量(×10 ⁻⁶)
KKLWB2 – 1	块状矿石	里伍本部 B2 矿体	12.92	0.30	< 10.0
KKLWB2 – 2	块状矿石	里伍本部 B2 矿体	21.70	0.31	< 10.0
KKLWB2 – 5	块状矿石	里伍本部 B2 矿体	3.70	< 0.10	16.8
KKLWB2 – 6	块状矿石	里伍本部 B2 矿体	1.56	< 0.10	< 10.0
JKLWB2 – 7	浸染状矿石	里伍本部 B2 矿体	4.15	0.17	16.8
WYLWB2 - 16	浸染状矿石	里伍本部 B2 矿体	-	0.15	< 10.0
WYLWB2 - 17	浸染状矿石	里伍本部 B2 矿体	-	0.15	< 10.0
KKLW – 3	块状矿石	里伍本部	3.04	< 0.10	< 10.0
KKLWB1 – 1 – 1	块状矿石	里伍本部 B ₁ 矿体	16.55	< 0.10	17.9
KKLWA2 – 3	块状矿石	里伍本部 A2 矿体	10.06	0.72	59.0
KKLWA2 – 8	块状矿石	里伍本部 A2 矿体	7.37	0.55	64.9
GKLWE1 – 8	网脉状 – 块状矿石	里伍本部 E1 矿体	5.45	0.14	123.0
GKLWA2 - 10	网脉状 – 块状矿石	里伍本部 A2 矿体	3.93	0.16	36.3
GKLWA2 - 11	网脉状 – 块状矿石	里伍本部 A2 矿体	10.98	2.38	16.5
KKHN – 1	块状矿石	黑牛洞	19.99	0.11	< 10.0
KKHN – 2	块状矿石	黑牛洞	14.74	0.18	< 10.0
KKHN – 3	块状矿石	黑牛洞	15.61	< 0.10	< 10.0
KKHN – 4	块状矿石	黑牛洞	15.88	0.15	< 10.0
KKHN – 7	块状矿石	黑牛洞	15.35	0.87	51.1
KKHN – 13	块状矿石	黑牛洞	19.10	0.12	-
HWJG – 6	块状矿石	挖金沟	10.77	0.13	34.4
WJG – 7	块状矿石	挖金沟	1.58	0.23	11.6
JK207H141/6	浸染状矿石	黑牛洞	-	0.20	< 10.0
TK207H154/5	条带状矿石	黑牛洞	-	0.16	14.2
KK207H16 – 1	块状矿石	黑牛洞	-	0.11	< 10.0
KK207H222/6	块状矿石	黑牛洞	-	0.13	33.0
KK207H234/6	块状矿石	黑牛洞	-	0.20	20.5
TKZK20841H18	条带状矿石	黑牛洞	-	0.12	-
KKZZ – 5	块状矿石	中咀	4.37	< 0.10	29.0
KKZZ – 6	块状矿石	中咀	4.97	< 0.10	29.6
KKZZ – 7	块状矿石	中咀	17.72	< 0.10	15.4
WY1P – 7	二云母石英片岩	中咀	-	0.10	10.8

表2 能谱 – 扫描电镜工作条件

Table 2 Working conditions of EDX - SEM instrument

实验内容	加速电压 (kV)	发射电流 (µA)	工作距离 (mm)	处理时间 (s)	活时间 (s)	死时间
扫描电镜的背散射电子 (BSE)观察	20	10	15	-	-	_
二次电子(SE)影像观察	20	10	15	-	-	-
EDX 定性分析	20	10	-	6	100	$20\% ~\sim 40\%$
EDX 定量分析	20	10	-	6	100	$20\% ~\sim 40\%$
EDX 线分析	20	10	-	2	依据线扫描的长短和元素含量高低而定	$20\% ~\sim 40\%$
EDX 面分析	20	10	-	2	依据面分析区域大小和元素含量高低而定	$20\% \sim 40\%$

线激发电压的 2~3 倍的原则,在同一发射电流、对 比度、亮度及放大倍数的条件下,分别用 10kV、 15kV、20kV、25kV的加速电压轰击样品。加速电压 在 10kV、15kV 时,电子束无法激发出较高能量元素 的特征 X 射线(如 Fe、Ni 元素的特征 X 射线未激发出),无法准确对矿物进行定性/定量分析;在 20kV 的加速电压下空间分辨率适中,激发出的背散射电子、特征 X 射线等电子信号强烈,背散射电子图像



图1 铜矿床伴生元素赋存状态研究方法流程

Fig. 1 Flow chart of method for occurrence study of associated elements in copper deposit

的灰度略低,对于原子序数较高的矿物会遗失部分 矿物的细节特征,电子束能够激发 Au 元素等重元 素的特征 X 射线,确保元素特征 X 射线信息的全面 采集;25kV 的加速电压较高,空间分辨率降低,激发 的电子信号太强烈,得到的背散射电子图像灰度低, 整个背散射电子图像呈亮色调,原子序数接近的矿 物间不存在色差,无法观察到重原子组成矿物的细 节特征。因此,考虑到整个方法的适用性及分析效 率,本方法首选 20kV 作为加速电压的分析条件。

发射电流的大小与岩石中元素的含量相关。为确 保铜矿床伴生元素在较低含量的情况下能检出元素的 含量,尽可能地准确获取矿物中类质同象元素的相关 信息,本实验选择束电流10µA 为电流的分析条件。

2.1.2 能谱处理时间条件的选择

-662 -

能谱处理处理时间长,可以获得较好的谱图分 辨率,避免重叠峰,获得准确的分析结果,但采集速 率较低,耗时长。条件实验中分别为处理时间为 6(档)和5(档)的条件下,对同一银金矿颗粒进行 研究。结果表明处理时间为6(档)时,银金矿的元 素含量为:Cu 0.81%,Fe 1.57%,Au 82.63%,Ag 14.99%;处理时间为5(档)时,得到的谱图中出现 了元素U的干扰谱线(图 2),删除干扰谱线后银金 矿中元素含量为:Cu 1.40%,Fe 0.80%,Au 79.38%, Ag 18.42%。从成分结果可以看出,主元素 Au 含



图 2 铀元素的干扰谱线



量(Au 82.63%)高于处理时间为5(档)的条件下 Au 含量(Au 79.38%),可以理解为处理时间长,搜 集到的主要元素的信号越多。考虑到结果精准性, 基本上选择的处理时间都为最长时间6(档)。因 此,选定活时间为100s,处理时间为6(档),对应的 最佳死时间参数在20%~40%范围内。

2.2 铜矿床伴生元素矿物物相特征

矿物的背散射电子(BSE)的产率主要受元素的 原子序数决定,矿物的组分及含量不同,所产生的背 散射信号量也不同,因此成像区域中选择适中的灰 度、形成色阶清晰的图像,是研究矿物赋存状态等物 相特征的首要前提。在观察过程中,应遵循低倍下 寻找矿物、高倍下观察矿物的原则,同时结合铜矿床 伴生矿物的粒径特征,选择合适的观察倍数,获得适 宜的观察视域,确保观察的系统性与全面性。其次 是 BSE 观察到疑似目标矿物时,需经二次电子影像 (SE)确认是否为光片内的自身矿物,而非污染物, 同时应根据矿物的特征,选择有效放大倍率对代表 性的区域进行观察,采用过高的放大倍数会减少矿 物的形貌信息、降低观察效率。此外,还应规避二次 电子边缘效应及调节适宜的对比度与亮度,使图像 灰度适中,矿物细节清晰。

本次利用场发射扫描电镜观察,发现铜矿床中伴 生元素的存在形式为:①金元素^[26-28]。主要以独立 金矿物(图 3a)——银金矿形式(图 3 中的 b 和 c)分 布在黄铜矿、磁黄铁矿的裂隙中,其次少量以类质同 象(图 3d)形式分布在铋矿物和银矿物中。②银元 素^[29]。主要以独立银矿物单质银、块硫铋铅银矿、碲 银矿(图 3e)、块辉铋铅银矿、硫铋银矿(图 3f)、硫铋 金银矿、碲铋银矿、碲银矿的形式存在,这些银矿物主 要以包裹体形式包裹在黄铜矿、闪锌矿、磁黄铁矿中, 另外也有少量的 Ag 元素以类质同象形式分布在铋矿 (a)自然金

谱图2

40µm

(c)银金矿

(b)银金矿

谱图1

30µm

10µm



图 3 铜矿床中伴生元素的赋存状态图

Fig. 3 Occurrence state images of associated elements in copper deposit

物(如单质铋、自然铋、叶碲铋矿)中,或以类质同象形 式分布在方铅矿中。③钴元素^[30-32]。主要以独立 钴矿物硫锑钴矿形式存在,硫锑钴矿与磁黄铁矿共 生,另外少量的钴元素以类质同象形式分布在独居 石中。④铋元素。独立矿物有铋华、叶碲铋矿、赫碲 铋矿、铋碲矿,这些铋矿物往往与碲矿物(如碲银 矿)紧密共生(图3中g、k、j),且往往呈包裹体形式 主要分布在矿石矿物方铅矿(图 3i)、闪锌矿、黄铜 矿、磁黄铁矿(图 3h)、铈独居石(图 3l)中。⑤硒元 素^[33]。主要以类质同象形式分布在方铅矿中。

2.3 铜矿床伴生元素特征

应用能谱进行铜矿床伴生元素成分点分析时, 关键是要确认低含量的元素是否真实存在,这关系 到检测极限的问题。在 EDX 定量分析的软件中,设 有测试结果对应的标准偏差值,以3 倍标准偏差值 作为判定元素是否存在的依据。只需依据"质量百 分含量 >3δ 或 <3δ"进行取舍。如在测试银金矿的 元素 Fe、Cu、Ag、Au 时,各元素的标准偏差分别为 Fe 0.15,Cu 0.22,Ag 0.44,Au 0.49,以3 倍标准偏 差值作为判定元素是否存在依据,这些元素的质量 百分含量分别为 Fe 0.80%,Cu 1.40%,Ag 18.42%, Au 79.38%,符合要求。

开展线分析时,通常洗择矿物背散射电子像明 暗分布变化(即矿物成分变化)较明显的部位进行 线定位,且铜矿床伴生矿物与载体矿物间的物相分 界线应在分析视域的中心部位,以确保图像质量。 本次实验在观察含 Au 矿物中 Au 元素的分布情况 时,由于 Au 的含量较其他元素低,在图 4 中的 a 和 b(蓝色线为金的含量分布曲线)很难看出 Au 的含 量情况及其与其他元素的相关关系,因此采取峰值 曲线累加的办法,将 Au 元素在该直线上的含量分 布情况放大累加显示出来(图4c)。从图中可以看 出,Au的含量在该直线较背景值含量高,并重复出 现4个波峰峰值,由此说明,Au元素在该直线上的 分布有变化,分别以类质同象形式分布在含铋的单 矿物和含银的单矿物中,该载金矿物又嵌布于磁黄 铁矿中,从而推断该单质铋是由辉铋矿或铋的硫化 物氧化而来,Au、Ag 元素可能为成矿后期在低温条 件下随迁移富集并不均匀地分布在单质铋中。

本次利用能量色散 X 射线荧光光谱仪,测试条件设置为采集速率 1.3kcps、采集时间 100s、脉冲处理时间 100 μs,可准确地分析铜矿床伴生元素的组成及含量,结果列于表 3。从表中数据可以看出,铜

矿床中的伴生元素 Au、Ag、Co、Bi、Te、W 等的含量 被准确测出,并根据元素在矿物中含量,确定元素赋 存状态。如:Au 元素含量为98.74%,忽略背景值 Fe 1.24%的含量,确定 Au 以自然金的形式存在。 Au 元素含量为86.23%,Ag含量为2.83%,忽略 10.64%的背景值影响,确定 Au 以银金矿的形式存 在。Co 元素含量为24.23%,Sb含量为57.56%, S含量为15.59%,忽略 Fe 和 Te 分别为0.83%和 1.89%的含量,确定 Co 元素赋存在硫锑钴矿中。用 同样的方法,确定 Bi 以单质铋、赫碲铋矿、硫铋银 矿、碲铋矿等形式存在;Te 以碲铋矿、赫碲铋矿形式 存在;W 以白钨矿形式存在。

在对粒径较小的矿物进行定量分析时,由于电 子束呈水滴状扩散,载体矿物的组成元素同时会被 激发,导致定量分析结果存在较大的不准确性。为 了对定量分析结果进行修正,需结合元素的线、面分 布图像排除载体矿物组成元素的干扰,重构待测矿 物组成元素的谱图,以修订定量分析结果,进而获得 元素在整个视域的分布规律、矿物间的穿插、包裹关 系及分布规律等矿物学信息。

2.4 方法中的关键技术

综上所述,为了准确获得铜矿床伴生元素定性/ 定量及分布规律等信息,避免出现矿物的漏定和错 定,本研究的重点在于如何确定含研究元素的独立 矿物,而此时的矿物是光学显微镜及其他方法不能 确定的,特点一定是粒径很小。因此,在研究前首先 要判断元素可能以何种矿物形式存在(不常见的矿 物需查阅矿物手册)^[34],并且要根据可能的矿物计 算其矿物平均原子序数,再根据平均原子序数估计 BSE像的灰度范围,然后以合适的放大倍数观察样



图4 含金矿物的线扫描图

Fig. 4 Line scan images of gold - bearing minerals

2021年

表3 矿物能谱分析结果

Table 3 Energy spectrum analysis results of the minerals

矿物名称	化学式	元素含量(%)												
		S	Fe	Co	\mathbf{Sb}	Те	Zn	Те	Bi	Au	Ag	W	Ca	0
硫锑钴矿	CoSbS	15.59	0.83	24.13	57.56	1.89 -	-	-	-	-	-	-	-	-
赫碲铋矿	$\operatorname{Bi}_7\operatorname{Te}_3$	-	0.73	-	-	-	3.12	24.70	71.45	-	-	-	-	-
赫碲铋矿	$\operatorname{Bi}_7\operatorname{Te}_3$	-	1.04	-	-	-	2.26	25.19	71.50	-	-	-	-	-
自然金	Au	-	1.26	-	-	-	-	-	-	98.74	-	-	-	-
银金矿	AgAu	-	1.06	-	-	-	-	-	-	76.51	22.43	-	-	-
类质同象金	Au	3.15	4.11	-	-	34.93	-	-	-	5.60	52.22	-	-	-
银金矿	AgAu	-	10.64	-	-	-	-	-	-	86.53	2.83	-	-	-
碲银矿	$\mathrm{Ag}_{2}\mathrm{Te}$	1.61	3.42	-	-	-		37.38		-	57.59	-	-	-
硫铋银矿	${\rm AgBiS}_2$	17.31	1.54	-	-	-	-	0.98	65.53	-	14.65	-	-	-
单质铋	Bi	-	3.73	-	-	-	-		96.27	-	-	-	-	-
单质铋	Bi	-	-	-	-	-	-		100	-	-	-	-	-
碲铋矿	$\mathrm{Bi}_{2}\mathrm{Te}_{3}$	-	-	-	-	-	-	36.62	63.38	-	-	-	-	-
碲铋矿	$\mathrm{Bi}_{2}\mathrm{Te}_{3}$	-	-	-	-	-	-	46.75	53.25	-	-	-	-	-
白钨矿	$CaWO_4$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	63.14	13.97	22.89
白钨矿	$CaWO_4$	-	0.98	-	-	-	-	-	-	-	-	60.55	13.59	24.88

注:"-"表示未能检出该元素。

品,匹配适中的亮度、对比度,使得图像灰度适中、层次清晰,从而捕获所需矿物信息。

本次所研究的铜矿床伴生元素其原子序数均较高,因此,在低倍下观察时,将目标确定在矿物的背散射像较亮的矿物,然后放大观察,通过能谱点、线、面分析,排除基体干扰,确定其所含元素,进而得知特定元素在该矿物中的含量,从而了解该伴生元素的赋存特征。其次,制样过程中一定要保证分析面抛光,彻底清除表面污染物,样品至少保证在24h以上充分干燥,镀膜时考虑样品的特性确保所镀碳膜的厚度,粘接样品时一定要保证粘稳。

3 结论

本文建立了铜矿床伴生元素的赋存状态特征的 EDX – SEM 分析方法,该方法解决了铜矿床伴生矿 物微细不易辨识、容易遗漏和错定的难题,通过低、 高倍的背散射图像、二次电子像以及能谱色散 X 射 线荧光光谱仪点、线、面分析等技术手段的相互结 合,消除基体干扰,确保了测试数据的准确性。优化 选取扫描电镜的加速电压 20kV、发射电流 10µA、能 谱脉冲处理活时间 100s,准确获得矿物定性/定量 及分布规律等信息。通过该方法,查明了里伍铜矿 床矿石中金、银、钴、铋、硒等伴生元素的赋存状态, 这些元素以独立矿物存在或类质同象的形式分布在 黄铜矿、闪锌矿、磁黄铁、铈独居石等其他矿物中。

本研究结果为矿床的成因研究、资源评价、勘查

手段以及矿山的开采、选矿以及冶炼工艺过程的制定等地质工作提供了充分的微观依据。

致谢: 衷心感谢中国地质调查局成都地质调查中心 徐金沙老师对本文实验工作的指导和帮助。

4 参考文献

- [1] 关静芝,景毅,张贺群,等. 某金铜矿工艺矿物学研究
 [J].吉林地质,2019,38(3):72-77.
 Guan J Z, Jing Y, Zhang H Q, et al. Process mineralogical study of a copper ore in Jilin Province[J]. Jilin Geology, 2019,38(3):72-77.
- [2] 宋磊,周少珍. 铜尾矿中铜矿物综合回收影响因素分析[J]. 中国矿业 2014,23(增刊1):178-180.
 Song L, Zhou S Z. Influence factors analysis of separation recycling of copper minerals in copper tailings[J]. China Mining Magazine,2014,23(Supplement 1):178-180.
- [3] 许志华.铜工艺矿物学[J].广东有色金属学报,1999, 9(1):1-8.
 Xu Z H. Technological mineralogy of copper [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of Guangdong,

Transactions of Nonferrous Metals Society of Guangdong, 1999,9(1):1-8.

[4] 饶明生. 刚果(金) 某难选氧化铜矿高效回收选矿工 艺技术研究[J]. 中国金属通报,2020(3):115-117.
Rao M S. Research on high - efficiency recovery and beneficiation technology of a refractory oxidized copper ore in the Democratic Republic of Congo [J]. China Metal Bulletin,2020(3):115-117. [5] 严华山,尹艳芬,艾光华.某铜铅锌伴生金银多金属矿 工艺矿物学研究[J].矿业研究与开发,2015,35(2): 32-36.

> Yan H S, Yin Y F, Ai G H. Process mineralogy research on a Cu – Pb – Zn polymetallic ore associated with gold and silver[J]. Mining Research and Development,2015, 35(2):32-36.

- [6] 孔令采,李正要. 赞比亚某铜矿石工艺矿物学研究
 [J].金属矿山,2015(1):72-76.
 Kong L C, Li Z Y. Study on process mineralogy for a copper ore in Zambia [J]. Metal Mine, 2015 (1): 72-76.
- [7] 吴立毅,王文民,赵晓霞,等.基于火焰原子吸收法实现多金属原矿石中铅锌铜的测定[J].世界有色金属, 2018(14):196,199.

Wu L Y, Wang W M, Zhao X X, et al. Determination of lead, zinc and copper in polymetallic ore by flame atomic absorption spectrometry [J]. World Nonferrous Metals, 2018(14):196,199.

- [8] 尹秀杰.原子吸收分光光度法在矿石矿物分析中的运用[J].黑龙江科学,2020,11(10):66-67.
 Yin X J. Application of atomic absorption spectro photometry in analysis of ore minerals[J]. Heilongjiang Science,2020,11(10):66-67.
- [9] 刘烽,吴骋,吴广宇,等.微波消解-电感耦合等离子 体原子发射光谱法测定高镍铸铁中硅锰磷铬镍铜 [J].冶金分析,2018,38(5):78-82.

Liu F, Wu C, Wu G Y, et al. Determination of silicon, manganese, phosphorus, chromium, nickel and copper in high nickel cast iron by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after microwave digestion [J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38(5):78 – 82.

- [10] 李田义, 柯玲. 滤纸制样 X 射线荧光光谱法测定矿石中的多元素[J]. 岩矿测试, 2010, 29(1):77-79.
 Li T Y, Ke L. Determination of multi elements in ore samples by X ray fluorescence spectrometry with filter paper sample preparation [J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, 29(1):77-79.
- [11] 王玲,王明燕.某铜矿山老尾矿中铜的赋存状态研究
 [J].有色金属(选矿部分),2012(6):1-4.
 Wang L, Wang M Y. Research on copper dissemination state from old tailings in a copper mine[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section),2012(6):1-4.
- [12] 梁述廷,刘玉纯,刘瑱,等. X 射线荧光光谱微区分析 在铜矿物类质同象鉴定中的应用[J]. 岩矿测试, 2015,34(2):201-206.

Liang S T, Liu Y C, Liu Z. Application of *in – situ* micro – XRF spectrometry in the identification of copper — 666 — minerals[J]. Rock and Mineral Analysis,2015,34(2): 201 - 206.

- [13] 任小明,蔡志伟.提高扫描电镜能谱空间分辨率的方法研究[J].分析科学学报,2020,36(4):579-583.
 Ren X M, Cai Z W. Study on improving the spatial resolution of energy dispersive spectroscopy mapping in scanning electron microscopy[J]. Journal of Analytical Science,2020,36(4):579-583.
- Sie S H, Griffin W L, Ryan C G, et al. The proton microprobe: A revolution in mineral analysis [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1991, 54:281-291.
- [15] Wang K R, Zhou Y Q, Li F Q, et al. SPM and SEM study on the occurrence of micrograined gold in Jinya gold deposit, Guangxi [J]. Chinese Science Bulletin, 1992, 379220:1906 - 1910.
- [16] 任炽刚,周世俊,胡卫明,等. 微米 PIXE 对含金矿样的分析[J]. 科学通报,1991,36(16):1215-1217.
 Ren C G, Zhou S J, Hu W M, et al. Micron PIXE on gold bearing ore samples analysis [J]. Chinese Science Bulletin,1991,36(16):1215-1217.
- [17] 杨晓勇,王奎仁,戴小平,等.质子探针分析方法研究矿石中微细粒金的赋存状态——以皖中沙溪斑岩铜(金) 矿床为例[J].高校地质学报,1998,4(1):43-48.
 Yang X Y, Wang K R, Dai X P, et al. Study on the occurrence of micrograined gold in minerals by application of proton and nuclear microprobes as exemplified by Shaxi porphyry copper and gold deposit Anhui [J]. Geological Journal of China Universities, 1998,4(1):43-48.
- [18] 梁冬云,邱显扬,蒋英,等. 天然铁锰氧化物负载金银规律性研究[J]. 有色金属(选矿部分),2020(4):
 6-12.
 Liang D Y,Qiu X Y,Jiang Y, et al. The gold and silver

loading behavior study of natural iron – manganese oxides [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section),2020(4):6–12.

 [19] 李遥,邓小华,吴艳爽,等. 新疆哈密卡拉塔格块状硫 化物矿床金银赋存状态研究[J]. 地学前缘,2018,25
 (5):69-82.

Li Y, Deng X H, Wu Y S, et al. A study of the occurrences of gold and silver in the massive sulfide deposit in the Kalatagregion, NW China [J]. Earth Science Frontiers, 2018, 25(5):69-82.

[20] 高知睿,赵元艺,曹冲,等.德兴铜矿堆浸场矿石矿物 学、Cu伴生元素地球化学特征及意义[J].岩石矿物 学杂志,2017,36(6):785-799. Gao Z R, Zhao Y Y, Cao C, et al. Ore mineralogy of the heap leaching field of the Dexing copper deposit and geochemistry of Cu and associated elements [J]. Acta Petrologica Et Mineralogica, 2017, 36(6):785-799.

[21] 戴婕,徐金沙,丁俊,等.四川甘孜江浪矿田里伍和黑 牛洞铜矿床伴生金元素的赋存状态研究及成因探讨 [J].矿物岩石,2017,37(1):40-48.

Dai J, Xu J S, Ding J, et al. The study of occurrence state of associated gold and discussion of its genesis for Liwu and Heiniudong copper deposits, Janglang Dome, Sichuan[J]. Mineral Petrology, 2017, 37(1):40 – 48.

[22] 周姣花,周晶,牛睿,等.重砂分级-扫描电镜-能谱等技术研究湖南张家界黑色页岩贵金属元素赋存状态[J].岩矿测试,2019,38(6):649-659.

Zhou J H, Zhou J, Niu R, et al. Study on occurrence of noble mental elements in black shale series in Zhangjiajie, Hunan Province by heavy placer classification – SEM – EDS and other techniques [J]. Rock and Mineral Analysis,2019,38(6):649–659.

 [23] 杨瑞林,白燕.应用能谱-扫描电镜和 X 射线衍射技 术研究原煤伴生矿物中稀土和放射性元素赋存形式
 [J].岩矿测试,2019,30(4):382-393.

Yang R L, Bai Y. The occurrence of rare earth and radioactive elements in the associated minerals with raw coal by EDX – SEM and XRD [J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 30(4):382 – 393.

- [24] 陈丽华,缪昕,于众. 扫描电镜在地质上的应用[M]. 北京:科学出版社,1986:13.
 Chen L H, Miu X, Yu Z. Application of SEM in geology [M]. Beijing:Science Press,1986:13.
- [25] 戴婕,孙传敏,丁俊,等.四川九龙里伍铜矿主要矿石 矿物扫描电镜能谱分析[J].沉积与特提斯地质, 2009,29(4):105-110.

Dai J, Sun C M, Ding J, et al. Scanning electron microscopy and energy dispersive spectrum analysis of the ore minerals from the Liwu copper deposit [J]. Sedimentary Geology and Tethyan Geology, 2009, 29 (4):105-110.

[26] 张达兵,查寿才,武鹏,等.云南大红山铜矿 I 号矿带 金赋存规律研究 [J]. 矿产与地质,2019,33(5): 851-860.

Zhang D B, Zha S C, Wu P, et al. Study on the occurrence regularity of gold in the ore belt No. I of Dahongshan copper deposit, Yunnan [J]. Mineral Resources and Geology, 2019, 33(5):851-860.

[27] 徐晓春,季珂,白茹玉,等.安徽宣城茶亭斑岩铜金矿 床金的赋存状态及金铜成因联系[J].岩石矿物学杂 志,2018,37(4):575-589. Xu X C, Ji K, Bai R Y, et al. Modes of occurrence of gold and genetic connection between gold and copper in the ores from the Chating porphyry copper – gold deposit, Xuancheng City, Anhui Province [J]. Acta Petrologica Et Mineralogica, 2018, 37(4):575 – 589.

- [28] 冯浩轩,申萍,潘鸿迪,等.哈萨克斯坦努尔卡斯甘大型富金斑岩铜矿地质特征及金赋存状态[J].岩石学报,2018,34(3):763-784.
 Feng H X,Shen P,Pan H D,et al. Geological character istics and occurrence of gold in the large Nurkazgan glod rich porphyry copper deposit, Kazakhstan [J]. Acta Petrologica Sinica,2018,34(3):763-784.
- [29] 宋会侠,郭国林,焦学军,等.新疆包古图斑岩铜矿伴 生元素金和银赋存状态初步研究[J]. 岩石矿物学杂 志,2007,26(4):329-334.
 Song H X,Guo G L,Jiao X J, et al. A preliminary study of the modes of occurrence of associated Au and Ag in the Baogutu porphyry copper deposit, Xinjiang Autonomous Region, China [J]. Acta Petrologica Et Mineralogica,2007,26(4):329-334.
- [30] 巴红飞,许永权,段景文,等. 刚果(金)某低品位铜钴 矿选矿工艺试验研究[J]. 湖南有色金属,2019,35 (6):17-23.
 Ba H F, Xu Y G, Duan J W, et al. Separation test research on a low - grade copper - cobalt ore in D. R. C [J]. Hunan Nonferrous Metals,2019,35(6):17-23.
- [31] 穆彪.蒙古某铜矿中钴的赋存状态[J].有色矿冶, 2014,3(1):8-10.
 Mu B. The occurrence state of cobalt in copper ore for

certain mine of Mongolia[J]. Non - Ferrous Mining and Metallurgy,2014,3(1):8-10.
[32] 单连军,穆彪.非洲某铜矿石中钴难选因素的矿物学 研究[J].矿产综合利用,2015(4):49-52.
Shan L J, Mu B. Mineralogical study on the refractory

factors of cobalt in a copper ore originated from Africa [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2015 (4):49 – 52.

[33] 杨敏之. 红透山铜矿床氧化带内硒的地球化学及其 资源环境利用方向[J]. 地质找矿论丛,2004,19(3): 143-146.

Yang M Z. Se Geochemistry in the oxidation of Hongtoushan Cu deposit and its resource – environmental recovery [J]. Contributions to Geology and Mineral Resources Research, 2004, 19(3):143 – 146.

[34] 王濮,潘兆橹,翁玲宝,等.系统矿物学[M].北京:地质出版社,1982:274.
Wang P, Pan Z L, Weng L B, et al. System mineralogy [M]. Beijing:Geological Publishing House,1982:274.

Occurrence of Associated Elements in a Copper Mine by EDX – SEM

WANG Guan, DAI Jie^{*}, WANG Kun – yang, YANG Yin, HU Zhi – zhong (Chengdu Centre of Geological Survey, China Geological Survey, Chengdu 610081, China)

HIGHLIGHTS

- (1) A EDX SEM method to characterize the occurrence of associated elements in copper ores was established with optimized experimental conditions.
- (2) The problem that associated elements in copper deposits were difficult to observe was solved by the techniques of backscattered image, secondary electron image observation and spot, line and mapping analyses of energy dispersive X – ray spectroscopy.
- (3) Gold, silver, cobalt, bismuth, and selenium in the Liwu copper deposit occurred as the independent minerals or in the form of similar isomorphic substitution in other minerals. The research results provided microscopic evidence for the resource valuation of the deposit and the metallurgical process.



ABSTRACT

BACKGROUND: Associated elements in copper deposits are of high economic value. However, they are difficult to locate and utilize because of their fine (micrometer to nanometer) size.

OBJECTIVES: To develop a method for determining the occurrence of associated elements in copper deposits.

METHODS: Backscatter image, secondary electron image, X – ray spectrum point, line and mapping analysis technology were used to determine the mineral phases, morphological characteristics, occurrence, qualitative/ quantitative and distribution laws of the associated elements of the copper deposit. The acceleration voltage of the scanning electron microscope was 20kV, the emission current was 10µA, and the energy spectrum dwelling time was 100s.

RESULTS: The key technologies in the sample pretreatment and analysis were discussed in detail to form a set of effective analyses of copper deposits. The energy spectrum – scanning electron microscope (EDX – SEM) microanalysis method of associated elements was established. Gold, silver, cobalt, bismuth, and selenium were all distributed in other minerals in the form of independent minerals or isomorphic substitution.

CONCLUSIONS: Through the study of the occurrence of the associated elements, a micro basis for the identification of mineral industrial value, mine resource evaluation, and the recovery and utilization of associated elements has been established, and provides technical support for mining, beneficiation and smelting formulation.

KEY WORDS: EDX - SEM; copper deposit; associated elements; occurrence; isomorphism

《锂同位素分析方法创建与地质应用示范》 荣获 2020 年度国土资源科学技术二等奖

由中国地质调查局中国地质科学院矿产资源研究所田世洪研究员主持的《锂同位素分析方法创建与 地质应用示范》荣获2020年度国土资源科学技术二等奖。该成果历经十余年,在我国较早分别建立了全岩 溶液和石英包裹体以及矿物原位锂同位素分析方法,成功研发了11个矿物锂同位素标样。并针对关键科学 问题,开展锂同位素地质应用示范研究,揭示了岩石圈地幔锂同位素的高度不均一性,提出地幔交代作用的 锂同位素判别指标并识别出部分熔融和岩浆分异过程中的锂同位素分馏。率先将锂同位素应用于碳酸岩型 稀土矿床形成机制、铅锌铜多金属矿床成矿流体来源以及铬铁矿床成因研究。

这些研究成果不但开辟了我国锂同位素分析测试技术及其固体地球科学应用示范研究的先河,而且使 我国在该领域的研究在世界占有一席之地。

(中国地质调查局中国地质科学院矿产资源研究所供稿)