

文章编号: 1009-3850(2009)04-0105-06

四川九龙里伍铜矿主要矿石矿物扫描电镜能谱分析

戴 婕¹, 孙传敏², 丁俊¹, 冯孝良¹

(1. 成都地质矿产研究所, 四川 成都 610082 2. 成都理工大学, 四川 成都 610059)

摘要: 运用扫描电镜能谱分析 (SEM+EDS) 方法对里伍铜矿主要矿石矿物的研究表明: 闪锌矿中含有质量分数大于 8% 的 Fe 元素, 黄铜矿和磁黄铁矿中含有少量的 C 元素。在矿石样品中首次发现硒铋矿的类质同像矿物、自然铋及核燃料氧化物。

关键词: 里伍铜矿; 矿石矿物; 扫描电镜能谱分析

中图分类号: P575.2

文献标识码: A

1 地质背景与矿床特征

里伍铜矿田位于扬子地台西侧的江浪穹隆构造内的变质核杂岩中, 主要受环穹隆的滑脱构造体系控制。包括里伍、黑牛洞、挖金沟、柏香林、中咀、上海底、白岩子、笋叶林等铜矿床 (点)。矿田面积约 130 km², 近年在黑牛洞、中咀等矿区取得新的重要找矿进展, 显示极好的找矿前景^[1-3]。

里伍铜矿区 (江浪穹隆构造核部) 出露中元古界里伍岩群 (P₁), 岩性以云母片岩、云母石英片岩、片状石英岩为主, 夹斜长角闪岩即变基性岩, 其原岩为一套含基性火山岩的沉积碎屑岩建造。主要含矿层位为古界里伍岩群中段 (P₁l)。区内主要构造为江浪背形构造和环状剥离断裂构造。岩浆岩为斜长角闪岩、长英质变粒岩, 变质基性次火山岩、变质中碱性次火山岩, 主要分布于里伍岩群中段, 呈条带状、透镜体产出。

里伍铜矿产于含矿蚀变带内, 矿体在蚀变带中成群成带产出, 矿体形态以扁豆状、似层状、透镜状为主, 在垂向上呈交错重叠或平行重叠。由于控制矿体的片理破碎带与岩性界面近于平行, 局部有小角度斜交, 所以矿体出现顺“层”与穿“层”的特征。

矿床的矿石类型主要有浸染状矿石、条带脉状团块状矿石、致密块状矿石和石英 (电气石) 脉型矿石。不同的矿石类型具有一定的分布特征: 致密块状矿石往往分布于矿体的中部; 条带脉状团块状矿石以及石英脉型矿石分布于矿体的边部; 而浸染状矿石分布于靠近矿体的围岩中^[3]。

矿石具有自形晶结构、半自形它形粒状结构、包含结构、共边结构、交代浸蚀结构、交代残余结构, 具有典型的热液充填交代成因的矿石结构特征。

里伍铜矿床主要矿石矿物主要为黄铜矿、黄铁矿、磁黄铁矿、闪锌矿, 含少量方黄铜矿、斑铜矿、方铅矿、钛铁矿等, 伴生金银矿。脉石矿物主要为石英、绢云母、白云母、黑云母、绿泥石、长石等。

2 扫描电镜能谱分析 (SEM+EDS)

2.1 扫描电镜分析原理

扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, 英文缩写 SEM) 是用极细的电子束在样品表面扫描, 试样为块状或粉末颗粒, 成像信号可以是二次电子、背散射电子或吸收电子^[4]。本次测试采用的是背散射电子, 即被固体样品中原子反射回来的一部分入射电子^[5]。

背散射电子像分析是一种按矿物平均原子序数大小显示的图像,即样品表面平均原子序数较高的区域,产生较强的信号,其背散射电子图像上显示出灰度较亮的区域。各矿物图像明暗差别显著,易于识别,矿物各自的形态与分布特征也十分醒目。因此,可以根据背散射电子成分图像亮暗衬度来判断由不同原子序数组成矿物物相上的差异,对矿物组成差异较大物相的区分非常有用。扫描电镜的观察倍率从15~30万倍。本次测试放大倍数为40倍。

2.2 能谱分析原理

电子能谱 (energy dispersive spectrum, 英文缩写EDS)是用一定能量的光电子束或光子与样品表面相互作用。当具有一能量的单色光打到样品上时,样品中的原子将吸收其能量,从而使得表面原子中不同能级的电子脱离原子而成为自由电子逸出。在原子轨道中的电子只要其结合能小于原单色光能量,就会被激发成具有一定动能的自由电子,即光电子,同时产生俄歇电子和荧光 X射线。这些电子带有样品表面的信息,并具有特征能量,利用电子能谱仪的能量分析器收集这些电子,通过电场作用使得只有一定动能的电子进入电子检测系统;于是从电场强度求得电子的动能,从检测系统得到对应电子的数目,以两者关系作图,就得到电子强度按其能量的分布曲线,即电子能谱图^[6]。

本文采用的能谱分析相对于波谱分析(电子探针中运用)误差相对较大,但对样品要求相对较低,便于操作。

3 分析结果

本文分别对里伍矿床主要矿石矿物闪锌矿、黄铜矿、磁黄铁矿等进行单矿物分析。

3.1 闪锌矿电镜能谱分析

图1为闪锌矿的背散射电子图像。被测试闪锌矿的粒度约为1000×500μm(图1a),100×150μm(图1b),其分别被造岩矿物和磁黄铁矿所包裹。闪锌矿表面都有磨片时形成的大小不一的小凹坑。

对背散射电子图像中的闪锌矿进行能谱分析的结果显示:闪锌矿中除含有峰值较高的主要元素Zn和S的谱图外,还含有峰值相对较低的Fe和C(图2a)。在谱同时,闪锌矿中还出现含量较低Mn元素,说明闪锌矿中有Mn与Fe类质同像的现象(图2b)。C元素的出现可能是由于样品表面被C污染所致。该杂质一般是从体相分凝到表面。

闪锌矿成分分析的结果显示:S、Fe、Zn的质量百分含量分别为37.31%、8.25%、54.45%,原子百分含量分别为54.27%、6.89%、38.85%。15个样品点中有9个样品点中铁的质量百分含量均大于8%(表1),表1中样品6、7、8、9、11号中铁的含量小于8%,含量最低为6.62%(7号样品),也接近8%,故矿区的闪锌矿为铁闪锌矿。同时,Fe元素被Mn元素部分替代形成等价类质同像。

3.2 黄铜矿的电镜能谱分析

在黄铜矿背散射电子图像中可以看出黄铜矿以不等颗状分布在其它矿石矿物中,也见以树枝状、脉状穿插于闪锌矿中(图3)。

对黄铜矿背散射电子图像中的点进行能谱分析的结果表明(图4),谱图2和谱图3中显示该矿物中含有峰值最高的S元素和峰值相对较高的Fe元素,以及峰值相对较低的Cu元素,这3种元素为黄铜矿的主要成分。另外还可以看出,除含有杂质元素C元素外,还含有少量的Al元素和Cr元素的峰值。从选择的14个样品点的能谱成分分析结果来看

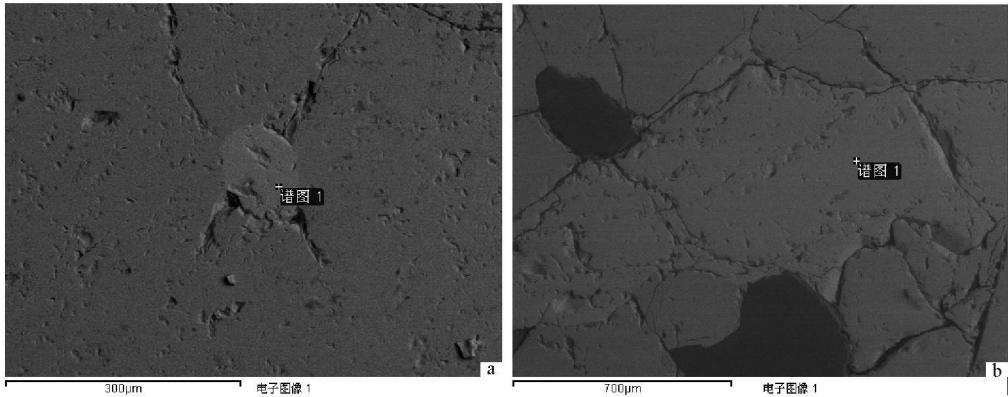


图1 闪锌矿背散射电子图像
Fig 1 Backscattered electron images of sphalerite

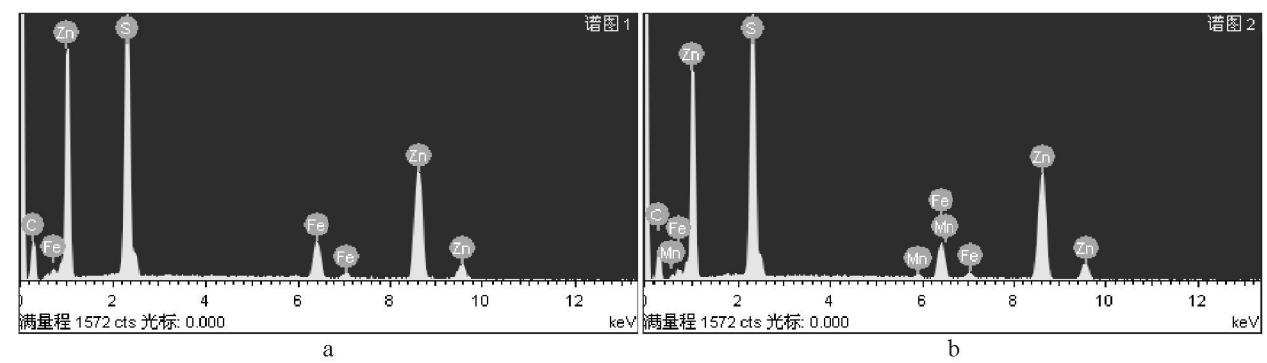


图 2 闪锌矿能谱图
Fig 2 Energy dispersive spectra of sphalerite

表 1 闪锌矿成分分析测试结果
Table 1 Analytical results of sphalerite

编号	样品号 (点号)	重量百分比 /%				原子百分比 /%			
		S	Fe	Zn	Mn	S	Fe	Zn	Mn
1	HDX-1-4	37.31	8.25	54.45	—	54.27	6.89	38.85	—
2	HN-1-12	36.51	9.93	53.56	—	53.31	8.33	38.36	—
3	HN-1-9	36.82	9.13	54.04	—	53.70	7.65	38.65	—
4	HN-1-14	36.82	9.77	53.41	—	53.66	8.17	38.17	—
5	HN-5	36.25	8.03	55.73	—	53.16	6.76	40.09	—
6	IWB2-1-1	36.30	6.62	57.08	—	53.31	5.58	41.11	—
7	IWB2-1-3	35.42	6.64	57.94	—	52.35	5.64	42.01	—
8	IWB2-3-5	36.88	7.32	55.80	—	53.88	6.14	39.99	—
9	IWB2-3-6	36.59	7.08	56.33	—	53.58	5.95	40.47	—
10	IWB2-6-3	37.44	9.20	53.35	—	54.35	7.67	37.98	—
11	IWB2-6-6	36.03	7.38	56.59	—	52.97	6.23	40.80	—
12	ZZ-2-1	35.74	8.48	55.78	—	52.58	7.17	40.26	—
13	ZZ-2-2	35.70	8.69	55.62	—	52.52	7.34	40.14	—
14	ZZ-2-6	35.89	8.43	55.68	—	52.75	7.11	40.14	—
15	HDX-1-5	36.98	8.39	54.11	0.52	53.88	7.01	38.67	0.44

注：—表示不含有或含有的量很少，在测试范围之外。分析者：国土资源部成都地质矿产研究所分析测试中心，仪器型号：日立 S-4800 论文中引用的所有数据及图像均由徐金沙提供。

(表 2), 黄铜矿中主要成分的质量百分比为 Cu 31.14% ~ 31.99%; Fe 29.12% ~ 30.28%; S 34.14% ~ 39.07%, 微量元素 A 和 Cr 的质量百分含量的变化范围分别为 1.70% ~ 2.09%, 0.49% ~ 1.85%。14 个样品点中仅 HN-4-3 同时含有 A 和 Cr 另外各有一个样品分别含有 A 和 Cr, 在一定程度上说明黄铜矿中的微量元素 A 是比较少的, 而且不是普遍含有, A 元素可能来自围岩。C 元素与金元素、Cu 元素形成类质同像, 说明成矿

物质属于深源的, 这与含矿地层为中元古界的古老基底相符合。

3.3 磁黄铁矿的电镜能谱分析

对矿石中的磁黄铁矿选择 16 个样品点进行能谱分析, 除显示矿物的主要元素 Fe 和 S 外, 在 3 个样品中还显示 C 元素的峰值, 分别含 C 质量百分比为 0.62%、0.47%、1.15%, HN-4-10 样品点中还含有 1.48% 的 Na 元素 (表 3), Na 元素可能来自围岩。C 元素与金属元素 Fe 元素形成类质同像, 可能说明成矿物质来源于深部。

3.4 方铅矿、黄铁矿的电镜能谱分析

本次研究还选择了矿石矿物中的方铅矿、黄铁矿做分析, 方铅矿、黄铁矿的能谱图中仅显示其主要组成元素的峰值, 说明在方铅矿和黄铁矿中可能不含有其它微量元素和杂质元素。

3.5 其它矿物

1. 硒铋矿的类质同像矿物

在 HN-4-4 样品的扫描电镜背散射电子图像中 (图 5), 可以看到一种亮白色呈椭球状、条带状分布的矿物, 这种矿物分布于造岩矿物中。该矿物的能谱图显示 (图 6) 含有峰值较高的 Bi 和 Se 元素, 以及峰值相对较低的 Te 和 Fe 元素。Bi Se Te Fe 四种元素的原子百分比为 57.92%、29.35%、3.73%、9.00%, 计算其化学式为 (Se Fe)₂(Bi Te)₃, 确认该矿物为硒铋矿, 其中 Fe 替代 Se, Te 替代 Bi 形成同价类质同像。以往地质研究工作中虽在该区发现有硒铋矿, 但其类质同像的矿物并没有研究发现。

2 自然铋

在图 7 的视域中心有一呈板条状、亮度很高的白色矿物, 长约 50 μm, 宽约 5 μm。该矿物被灰白色铁闪锌矿包裹。选择亮色矿物的一点做能谱分析

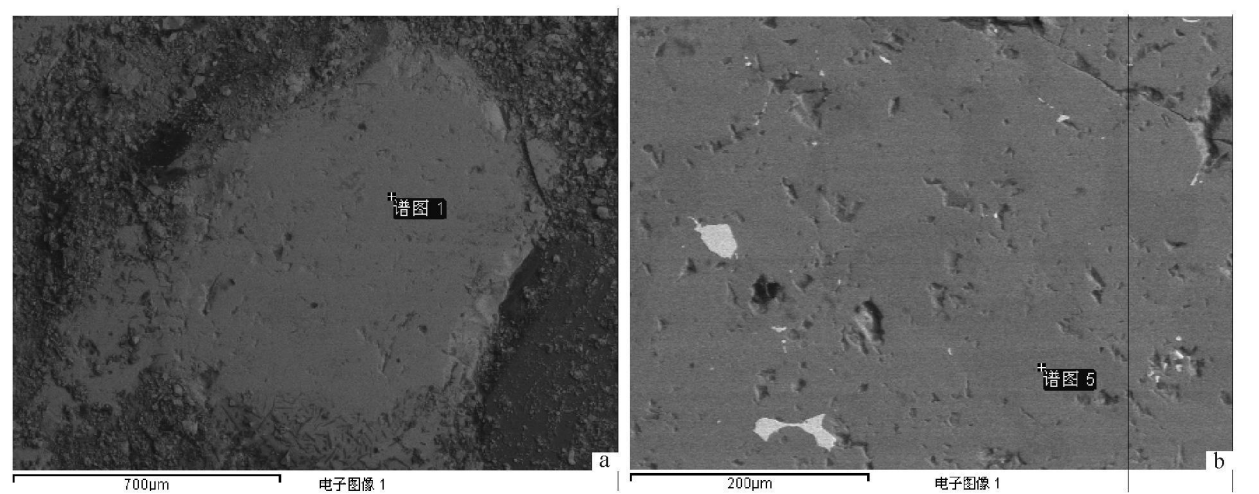


图 3 黄铜矿背散射电子图像
Fig 3 Backscattered electron images of chalcopyrite

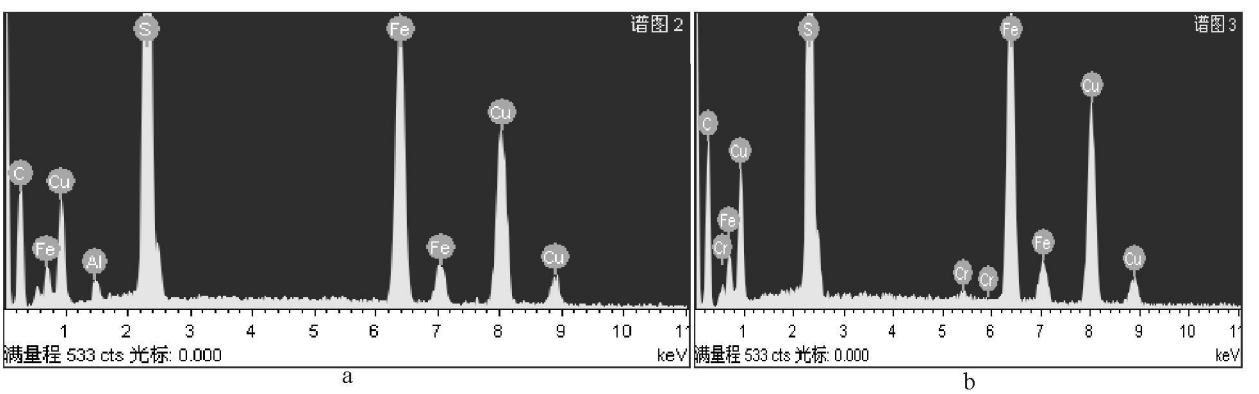


图 4 HN-4-2能谱图
Fig 4 Energy dispersive spectra of chalcopyrite

表 2 黄铜矿成分分析结果
Table2 Analytical results of chalcopyrite

序号	样品号 (点)	质量百分比 /%					原子百分比 /%				
		S	Fe	Cu	Al	Cr	S	Fe	Cu	Al	Cr
1	HDG-1-1	38.52	29.48	31.99	1.70	—	53.81	23.64	22.55	2.82	—
2	HDG-1-2	38.43	29.44	32.14	—	—	53.71	23.62	22.67	—	—
3	HDG-1-3	38.95	29.55	31.49	—	—	54.24	23.63	22.13	—	—
4	HN-1-1	38.27	30.11	31.62	—	—	53.52	24.17	22.31	—	—
5	HN-1-2	37.55	30.28	32.17	—	—	52.76	24.43	22.81	—	—
6	HN-1-3	38.06	30.13	31.81	—	—	53.30	24.22	22.48	—	—
7	HN-1-4	37.55	30.28	32.17	—	—	52.76	24.43	22.81	—	—
8	HN4-2	36.10	29.41	32.79	1.70	—	50.45	23.60	23.12	2.82	—
10	HN4-3	38.05	29.40	31.98	—	0.56	53.28	23.64	22.59	—	0.49
11	HN4-5	34.14	31.14	32.63	2.09	—	48.93	25.62	23.60	—	1.85
12	IW-5-1	38.25	29.82	31.93	—	—	53.51	23.95	22.54	—	—
13	IW-5-2	38.25	29.82	31.93	—	—	53.51	23.95	22.54	—	—
14	IW-5-3	39.07	29.12	31.81	—	—	54.39	23.27	22.34	—	—

表 3 磁黄铁矿成分分析结果
Table 3 Analytical results of Pyrrhotite

编号	样品号	质量百分比/%				原子百分比/%			
		S	Fe	Cr	Na	S	Fe	Cr	Na
1	HDG-1-6	42.19	57.81	—	—	55.97	44.03	—	—
2	HDG-1-8	42.62	57.38	—	—	56.40	43.60	—	—
3	HDG-1-9	43.14	56.86	—	—	56.92	43.08	—	—
4	HDG-1-1	42.60	57.40	—	—	56.38	43.62	—	—
5	HDG-3-1	41.36	58.64	—	—	55.13	44.87	—	—
6	HDG-3-2	42.12	57.88	—	—	55.89	44.11	—	—
7	HDG-3-3	40.46	59.54	—	—	54.21	45.79	—	—
8	HDG-3-4	41.78	58.22	—	—	55.55	44.45	—	—
9	HDG-3-5	41.40	58.60	—	—	55.16	44.84	—	—
10	HDG-3-6	40.05	59.95	—	—	53.78	46.22	—	—
11	HN-1-4	41.61	58.39	—	—	55.38	44.62	—	—
12	HN-1-5	42.09	57.91	—	—	55.87	44.13	—	—
13	WJG-5-2	39.36	60.03	0.62	—	53.04	46.45	0.51	—
14	WJG-5-3	41.29	57.23	—	1.48	54.17	43.11	—	2.72
15	HN-4-10	41.03	58.50	0.47	—	54.77	44.84	0.39	—
16	LWB2-1-2	40.92	57.93	1.15	—	54.64	44.41	0.95	—

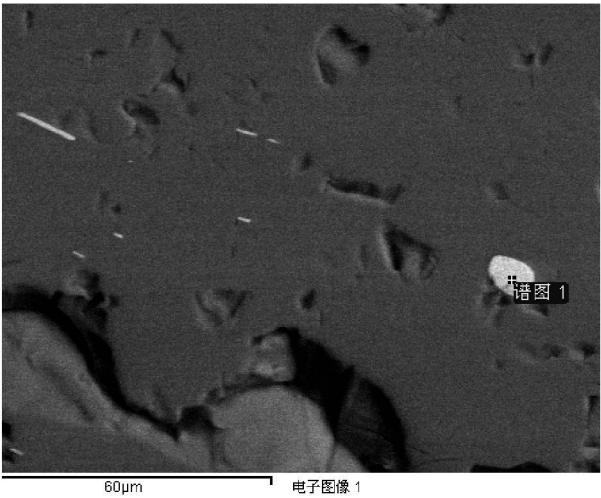


图 5 HN-4-4背散射电子图像
Fig 5 Backscattered electron images of guana juatite

(图 8), 显示峰值最高的 B 元素, 及峰值相对较低的 Zn 元素和 Fe 元素, 三者的原子百分比分别为 86.53%、9.89%、3.57%。矿该矿物为里伍铜矿新发现的自然铋。其中的 Zn 元素和 Fe 元素可能来自于铁闪锌矿。

3 核燃料氧化物
在背散射电子图像(图 9)中呈颗粒状的白色矿物, 被造岩矿物和金属矿物包裹。从图 10中可以看

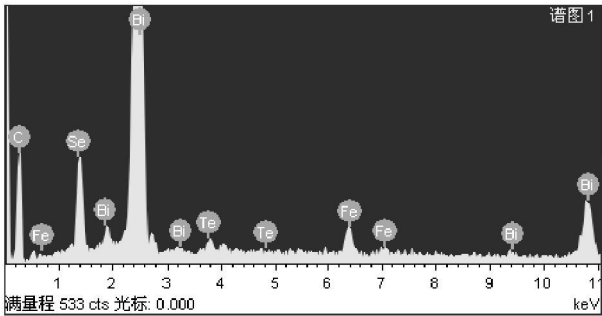


图 6 HN-4-4能谱图
Fig 6 Energy dispersive spectra of guana juatite

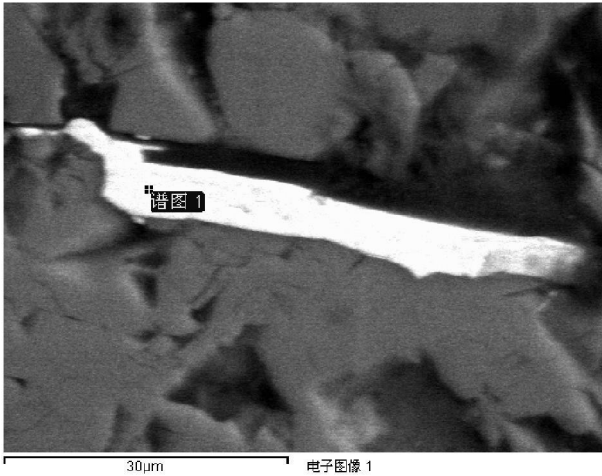


图 7 HN-4-11背散射电子图像
Fig 7 Backscattered electron images of bismuth

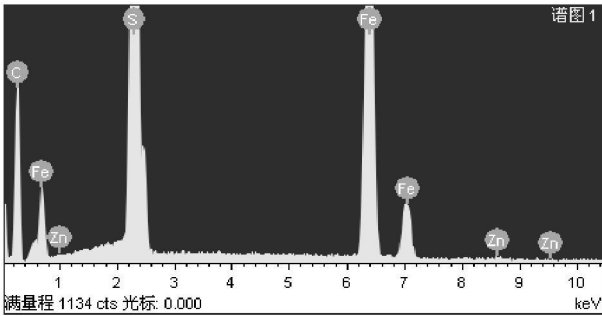


图 8 HN-4-11能谱图
Fig 8 Energy dispersive spectra of bismuth

到峰值很高的 Th U 元素, 也可以看到峰值相对较低的 S 元素和 O 元素。Th U Si O 的原子百分含量比为 11.86%、2.75%、14.46%、70.92%, S 元素可能来自于造岩矿物, Th U O 可能组成化学式为 (Th U) O 的一种混合氧化物的核燃料。

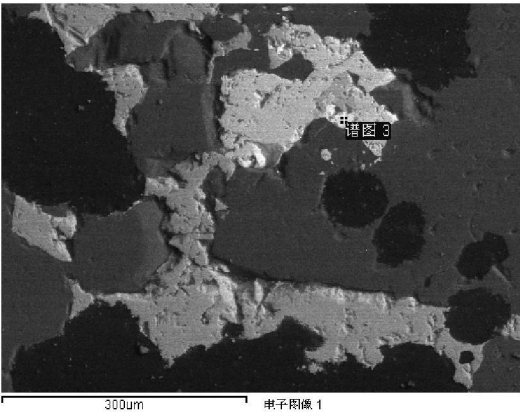


图 9 WJG-1-11背散射电子图像

Fig 9 Backscattered electron images of nuclear fuel oxides

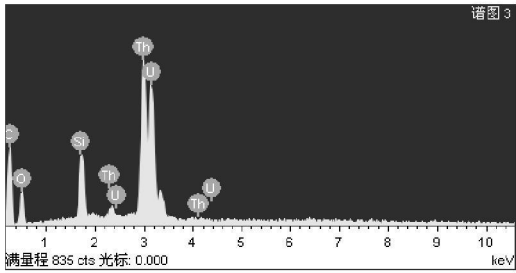


图 10 WJG-1-11能谱图

Fig 10 Energy dispersive spectra of nuclear fuel oxides

4 结 论

(1)闪锌矿中含有质量分数大于或接近 8%的

铁元素,故里伍铜矿中闪锌矿应为铁闪锌矿。

(2)主要矿石矿物黄铜矿和磁黄铁矿中均含有过渡元素 Cr、C 与 Cu、Fe 分别形成类质同像,在一定程度上说明成矿物质属于深源的,这与含矿地层为中元古界的古老基底相符合。

(3)类质同像现象在矿石矿物中常见,少数闪锌矿样品中 Fe 元素被 Mn 元素部分替代形成等价类质同像;在胶黄铁矿与闪锌矿接触部位, Fe 元素被 Zn 元素部分替代形成等价类质同像;自然铋中的 Zn、Fe 也与 Bi 元素形成等价类质同像。

(4)首次发现三种矿物,分别是:化学式为 $(Se, Fe)_2(Bi, Th)_3$ 的硒铋矿的类质同像矿物,含有 Zn 元素和 Fe 元素的自然铋 (Bi) 以及化学组成为 $(Th, U)O$ 的一种可作为核燃料的混合氧化物。

参考文献:

[1] 李建忠,汪名杰,姚鹏,等.四川九龙黑牛洞铜矿床地质特征及其外围找矿方向初探[J].沉积与特提斯地质,2006,26(4):69-77.
[2] 冯孝良,刘严松,张惠华,等.四川九龙江里伍铜矿包裹体研究[J].沉积与特提斯地质,2008,28(2):1-11.
[3] 姚鹏,汪名杰,李建忠,等.里伍式富铜矿床同位素示踪及其成矿地质意义[J].地球学报,2008,29(16):691-696.
[4] 杨菁,朱建华.电子显微镜研究分子筛的新进展[J].江苏化工,2007,35(1):1-4.
[5] 祁景玉.现代分析测试技术[M].同济大学出版社,2006.
[6] 陆靖,屠波,吴性良,等.谱学导论[M].高等教育出版社.

Scanning electron microscopy and energy dispersive spectrum analysis of the ore minerals from the Liwu copper deposit, Jiulong, Sichuan

DAI Jie, SUN Chuanmin, DING Jun, FENG Xiaoliang

(1. Chengdu Institute of Geology and Mineral Resources, Chengdu 610082, Sichuan, China; 2. Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, Sichuan, China)

Abstract: Scanning electron microscopy and energy dispersive spectrum (SEM+EDS) are applied to the identification of the ore minerals from the Liwu copper deposit, Jiulong, Sichuan. The analytical results in this study have revealed that sphalerite contains more than 8% of Fe, and both chalcopyrite and pyrrhotite contain minor amount of Cr. In addition, isomorphous mixtures of guanajuatite, bismuth and nuclear fuel oxides are also identified for the first time in the ore samples.

Key words: Liwu copper deposit; ore mineral; scanning electron microscopy and energy dispersive spectrum analysis