

文章编号: 0254 - 5357(2013)06 - 0924 - 07

扫描电镜 - X 射线能谱仪在丹巴地区铂族矿物物相特征分析中的应用

王坤阳¹, 徐金沙¹, 饶华文², 裴眼路³

(1. 成都地质矿产研究所, 四川 成都 610081; 2. 中国石油塔里木油田, 新疆 库尔勒 841000;
3. 中国石油大港油田研究院, 天津 300280)

摘要: 丹巴地区铜镍硫化物铂族矿床品位低、铂族矿物颗粒细、铂族元素间的类质同象普遍, 此类铂族资源的赋存状态研究及矿石的选冶长期以来都是较为棘手的问题。本文采用扫描电镜 - X 射线能谱仪器组合, 对丹巴铜镍硫化物铂族矿床中含量达到 1‰ 的元素进行快速的定性/定量分析, 研究了铂族矿物原位的赋存状态和形貌特征。通过扫描电镜观察到该矿床的铂族矿物主要为砷铂矿、锑钯矿、碲锑钯矿, 其次以自然铂、硫砷锑矿、硫砷铋矿, 呈椭圆状、纺锤状等形式赋存于黄铁矿、磁黄铁矿及蛇纹石中, 部分以类质同象的形式存在, 极少量的铂与钯元素呈固溶体形式存在。X 射线能谱分析表明该矿床中主要的铂族元素为 Pt、Pd, 其次为 Ru、Rh、Ir、Os; 点分析表明砷铂矿中 Pt 的含量为 52.84%, 锑钯矿中 Pd 的含量为 45.15%; 线扫描和面扫描分析表明铂族元素主要分布在含铁的硫化物中, Pt、Pd 等铂族元素的含量与铁、镍的含量成正相关关系, 反映了丹巴地区铂族元素亲铁、亲镍、亲硫的地球化学特征。



关键词: 扫描电镜; X 射线能谱仪; 铂族矿物; 赋存状态; 形貌特征

中图分类号: P618.53; P575.2 **文献标识码:** A

铂族 (PGEs) 矿物及其合金具有稳定的物理化学特性, 被广泛应用于化学、石油等工业领域^[1]。且随着现代工业的不断发展对铂族矿物的需求日益增加, 因此寻找铂族矿物是地质找矿的热点之一^[2]。铂族元素的赋存状态是国内外学者研究的热点问题, 但是由于铂族元素的丰度值很低, 在地壳中的含量约 0.4 ng/g, 铂族矿石中含量至少达到 4 μg/g^[3]。且铂族元素常以伴生元素的形式存在, 铂族矿物颗粒极其细小, 因此对其赋存状态等物相特征的研究相当困难, 需要借助新方法、新技术。目前研究铂族元素赋存状态等物相特征时, 常采用扫描电镜、X 射线能谱仪、电子探针和 X 射线衍射获得铂族矿物的成分和结构的衍射图像^[4]。Jannessary 等^[5]运用扫描电子显微镜背散射电子信号观察伊

朗东部地表露头含硫化物的铬铁岩及硅酸盐中自形、半自形的硫钨、硫钼矿及其共生硫化物等矿物, 进而为铂族矿物的研究提供依据。Fleet 等^[6]运用扫描电子显微镜背散射电子信号及二次电子信号观察邦苏塞苏沉积层中铂族矿物的形貌特征, 进而观察到该层中 Pt - Pd 合金等铂族矿物具有葡萄状结晶习性。

丹巴杨柳坪地区 Cu - Ni 硫化物矿床与金宝山独立铂族矿床形成同形成于二叠纪, 但是相对于金宝山铂族矿床, 丹巴地区 Cu - Ni 硫化物矿床中铂族元素的含量较低, 铂族矿物零星分布。由于铂族元素物理化学性质相似, 类质同象普遍存在, 且丹巴地区 Cu - Ni 硫化物矿床中铂族矿物在矿石中的分布存在较强的非均质性, 因此长期以来很难对该矿

收稿日期: 2013 - 04 - 10; 接受日期: 2013 - 05 - 16

基金项目: 中国地质调查局项目——铂族元素赋存状态研究 ([2012]01 - 054 - 010)

作者简介: 王坤阳, 硕士研究生, 助理工程师, 主要从事扫描电子显微镜、电子探针仪器分析及石油地质工作。

E-mail: wnagkunyang_1213@163.com。

床中铂族矿物的赋存状态、矿物形貌特征、铂族矿物间的相关关系及铂族矿物中元素的分布规律等物相特征进行系统的分析。本文应用场发射扫描电镜(SEM)与X射线能谱仪(EDS)组合,对含量达1%的铂族元素进行定性、定量分析,进而系统对丹巴Cu-Ni硫化物矿床中铂族矿物的赋存状态、形貌特征进行研究,从而为矿床评价、矿床成因、成矿环境、成矿作用及矿石的选冶提供科学依据。

1 扫描电镜分析

1.1 分析条件

仪器型号: Hitachi S-4800 型场发射扫描电镜(日本日立公司)。

仪器条件: 加速电压 20 kV, 提取电压 4.9 kV, 发射电流 10 μ A, 工作距离 15 mm, 放大模式: 高倍模式, 信号接收器: 背散射电子接收探头, 聚光镜电流 5, 物镜光栏 100 μ m。

1.2 矿物形貌观察与结果

Hitachi S-4800 型场发射扫描电镜的二次电子图像的分辨率可达到纳米级(1 nm), 且二次电子产率主要由矿物表面形貌决定, 因此二次电子是矿物

形貌特征研究的最佳工具^[7]。丹巴地区铂族矿物属于多期、多成因矿物; 各种铂族矿物粒径较小。通过光学显微镜无法观察到铂族矿物表面的形貌特征, 但是扫描电镜通过采集矿物表面激发出的二次电子, 再配合调节合适的亮度、恰当的对比度、适中的放大倍数及正确的消象散位置等实验条件, 能清晰观察铂族矿物表面微观形貌特征, 进而为矿床的成因、矿物的形成期次提供依据。

本文采用 Hitachi S-4800 型场发射扫描电镜, 通过二次电子及背散射电子(BSE)图像对丹巴铜镍硫化物铂族矿床中铂族矿物表面形貌及形状等特征进行观察。发现自然铂表面呈微孔结构; 碲铋钨矿表面呈絮状, 局部可见片状生长层; 砷铂铋矿呈核心被砷钨矿包裹, 外围被辉砷钨矿呈不均匀环带环绕(图 1a、b、c、d)。铂族矿物颗粒形状不规则, 砷铂铋矿常呈港湾状、圆状及三角形状; 碲铋钨矿呈纺锤体状、椭圆形、长柱状及菱形(图 2a、b、c、d)。铂族矿物自形晶体很少见, 一般为它形晶体。铂族矿物颗粒大小在几微米到几十个微米的范围内, 一般为 20~30 μ m。铂族矿物与其他矿物接触有三种类型: 直线接触和曲线接触(图 3a、b)。通过对铂族

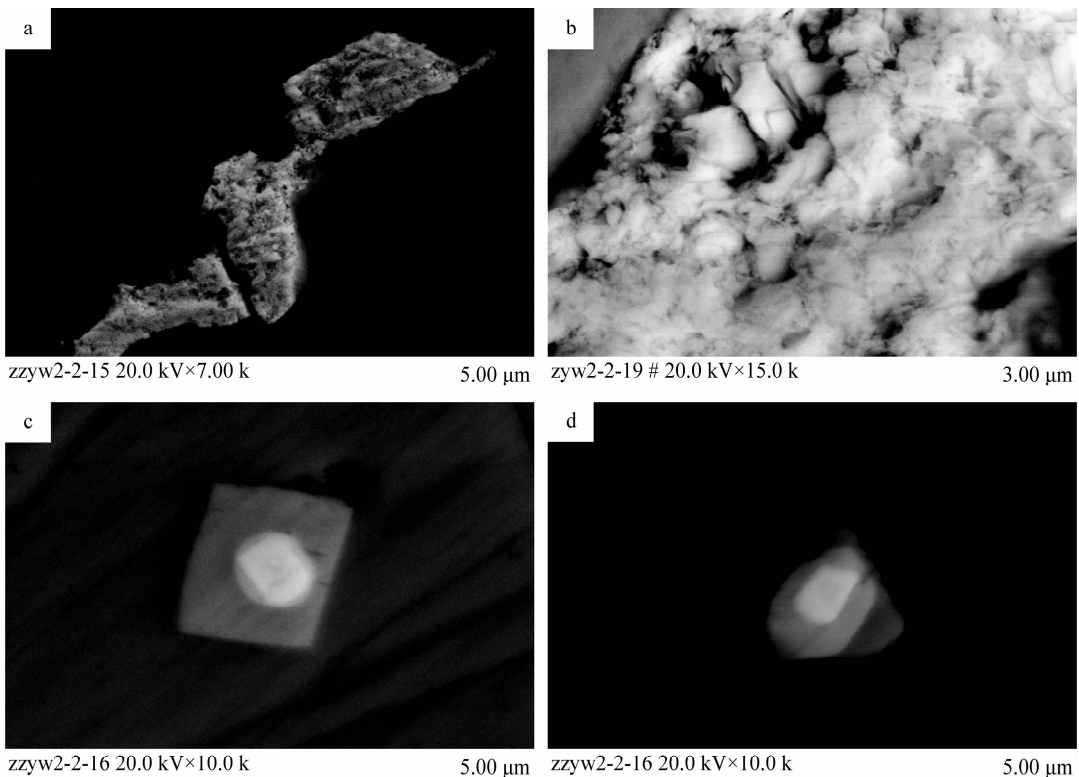


图1 铂族矿物形貌图像

Fig. 1 The morphology images of platinum group minerals

a—自然铂表面微孔结构; b—碲铋钨矿表面呈絮状, 局部见生长层; c、d—环带状结构。

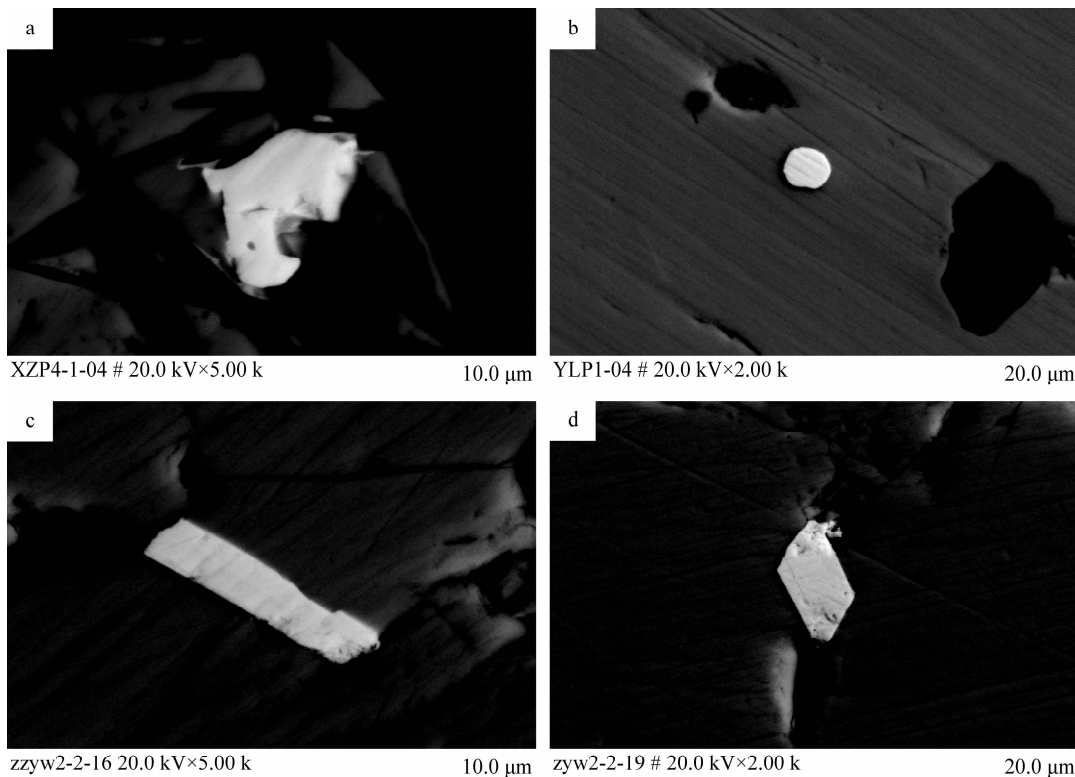


图2 铂族矿物形状图像

Fig. 2 The shape images of platinum group minerals

a、b—砷铂矿呈港湾状及圆状；c、d—碲铋钨矿呈长柱状及菱形。

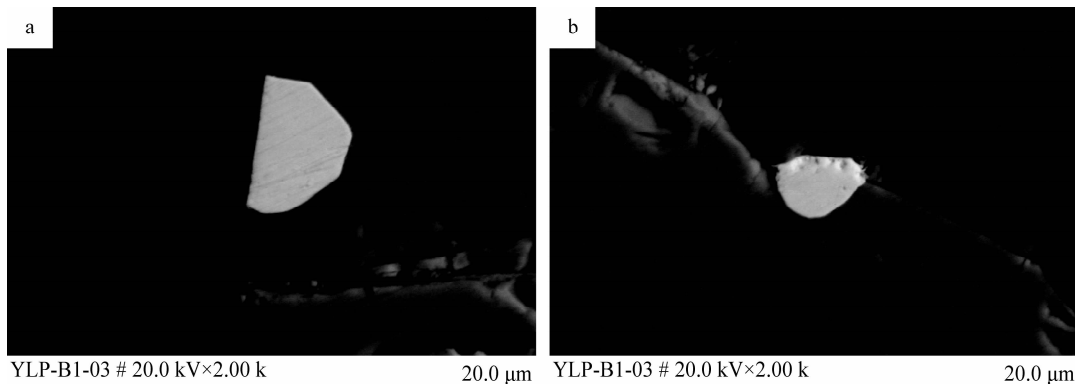


图3 铂族矿物与其他矿物的接触关系

Fig. 3 The contact relationship between platinum group minerals and other minerals

a—砷铂矿与硅酸盐矿物呈直线接触；b—碲铋钨矿与黄铁矿呈曲线接触。

矿物形貌特征观察,如碲铋钨矿的晶体生长层可为成矿阶段流体的物理化学条件提供依据^[8-9]。

1.3 赋存状态观察与结果

矿物的背散射电子的产率主要受元素的原子序数决定,在背散射电子图像中由于元素原子序数的差异,形成不同灰度进而识别矿物的界线,因此背散射电子是观察矿物赋存状态的有力工具。Hitachi S-4800型场发射扫描电镜在高真空条件下,通过入

射电子束轰击样品表面,入射电子与原子核发生近弹性碰撞,在矿物1 μm区域内产生背散射电子,形成灰度不同的背散射电子图像,再配合调节适宜的实验条件可观察矿物的赋存状态。

本次采用 Hitachi S-4800型扫描电镜对丹巴铜镍硫化物铂族矿床的铂族矿物赋存状态进行研究。发现砷铂矿常以各种不规则形状的独立矿物出现在黄铁矿、磁黄铁矿、镍磁黄铁矿颗粒内部及边

界,少部分以包裹体的形式赋存于黄铁矿等载体矿物中。磁黄铁矿、黄铁矿中的砷铂矿,常穿切数个磁黄铁矿颗粒,部分延伸到蛇纹石或碳酸盐矿物中,少量砷铂矿被蛇纹石包裹。碲铋矿、六方碲铋矿、铋矿、铋碲矿呈各种不规则形状出现在载体矿物的裂隙、边缘及载体矿物孔隙中,少量碲铋矿赋存于蛇纹石中,硫砷铋矿颗粒呈六边形及纺锤状位于载体矿物辉砷铋矿颗粒内部,极少铂、钯呈固溶体的形式存在,极少硫砷铋矿被辉砷铋矿呈环带包裹,这些特征可为丹巴铜镍硫化物铂族矿床中铂族矿物的选冶及矿床中铂族资源评价提供依据。

2 X射线能谱分析

丹巴铜镍硫化物铂族矿床的铂族矿物由于成因复杂、形成期次各异,铂族矿物与载体矿物间相互穿插,形成的矿物与元素的相关关系较为复杂;且铂族元素间物理化学性质相似,存在较为普遍的类质同象。本文采用能量分辨率 129 eV、检出限为 1% 的 Oxford 能谱仪对丹巴杨柳坪地区的铂族矿物中各元素的含量进行分析测试。

2.1 分析条件

仪器型号: Oxford EDS 牛津 X 射线能谱仪(英国牛津仪器公司)。

仪器条件: X 射线激发电压 20 kV, 处理时间: 死时间 35% ~ 40%, 采集时间 100 s(点分析)、1800 s(线扫描)、3600 s(面扫描), 数据处理原则: 3 倍标准偏差原则, 能量范围: 0 ~ 20 keV。

2.2 能谱分析结果

丹巴铜镍硫化物铂族矿床中铂族元素的含量较低。通过化学全岩分析, 元素 Pd 含量在 32.2×10^{-9} ~ 4.01×10^{-6} , Pt 含量在 8.94×10^{-9} ~ $1.67 \times$

10^{-6} , Rh 含量在 6.65×10^{-9} ~ 70.7×10^{-9} , Ru 含量在 0.4×10^{-9} ~ 62.7×10^{-9} , Ir 含量在 0.69×10^{-9} ~ 28.5×10^{-9} , Os 含量在 2.22×10^{-9} ~ 23.3×10^{-9} , 表明该矿床中主要的铂族元素为 Pt、Pd 元素, 其次为 Ru、Rh、Ir、Os 元素。

X 射线能谱点分析不仅能对砷铂矿、铋矿、辉砷铋矿等铂族矿物进行定性及定量分析, 还能对铂族矿物中类质同象元素的含量进行分析。本文对铂族矿物进行点分析(分析位置如图 4 所示), 分析结果见表 1, 得到砷铂矿中 Pt 元素的含量在 52.84%, 铋矿中 Pd 元素的含量在 45.15%, 硫砷铋矿中 Ir 元素的含量在 35.26%, 与矿物的理论值误差在 5% 之内。

X 射线能谱线扫描分析, 通过采集同一扫描线上各元素的特征 X 射线, 并通过脉冲曲线的高低起伏反映各元素在同一扫描线上的浓度变化特征。在对砷铂矿的线扫描图像中, 根据 Pt 元素与 Pd 元素的浓度曲线变化特征, 发现丹巴铜镍硫化物铂族矿床中砷铂矿中的 Pt 元素与 Pd 元素呈正相关关系分布(图 5), 说明在砷铂矿中 Pd 元素常与 Pt 元素共生。通过线扫描分析揭示的元素间的相关关系, 表明丹巴铜镍硫化物铂族矿床中铂族元素具有强烈的亲铁、亲镍及亲硫特征。

X 射线能谱面扫描分析, 通过在矿物表面反复的光栅扫描, 采集感兴趣区域内所有元素的特征 X 射线, 并在屏幕中相应位置以亮点表示, 以此可以观察区域内元素的面分布规律及矿物间的嵌布特征。本文对铂族矿物进行 X 射线面扫描分析, 发现铂族矿物主要赋存在黄铁矿、磁黄铁矿、镍磁黄铁矿颗粒的内部及裂隙(图 6), 从而可了解铂族元素的地球化学特征, 进而为矿物的分布规律提供依据。

表 1 铂族矿物能谱点分析结果

Table 1 Analytical results of platinum group elements by EDS point analysis

序号	含量 w/%												
	Pd	Pt	Rh	Os	Ir	Sb	Te	As	Co	Ni	Fe	S	Bi
1	33.29	-	-	-	-	44.87	14.69	-	-	5.10	1.17	0.25	-
2	13.51	-	-	-	-	-	61.21	-	-	9.04	2.06	-	14.18
3	-	52.84	-	-	-	2.78	-	40.62	-	1.35	2.41	-	-
4	-	-	10.64	3.26	-	-	0.67	35.34	8.34	5.41	5.47	20.26	-
5	45.15	-	-	-	-	50.87	2.76	-	-	-	1.22	-	-
6	-	9.64	7.14	-	35.26	-	-	27.67	1.21	1.62	4.46	13.00	-
7	-	54.72	1.59	-	-	-	-	40.43	-	-	1.06	2.19	-
8	-	34.29	-	-	-	5.12	-	38.87	-	-	1.72	-	-

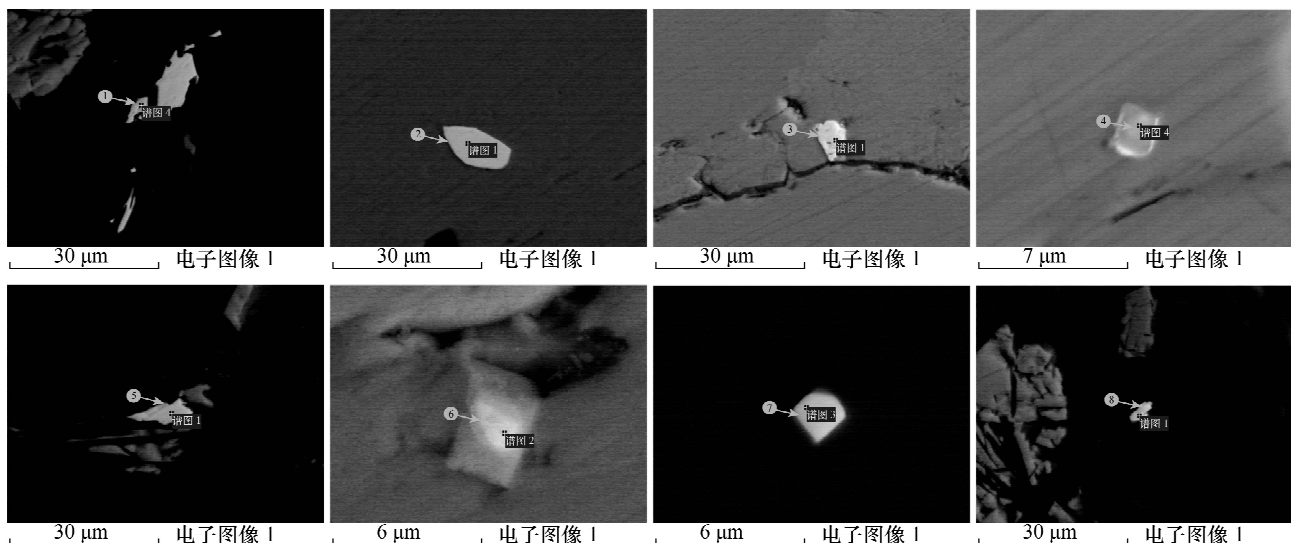


图 4 X 射线能谱点分析的位置

Fig.4 The location maps of EDS point analysis

1—碲铋钨矿点分析位置；2—碲钨矿点分析位置；3—砷铂矿点分析位置；4—硫砷钨矿点分析位置；5—碲钨矿点分析位置；6—含铂的砷碲钨矿点分析位置；7—砷铂矿点分析位置；8—含碲的砷铂矿点分析位置。

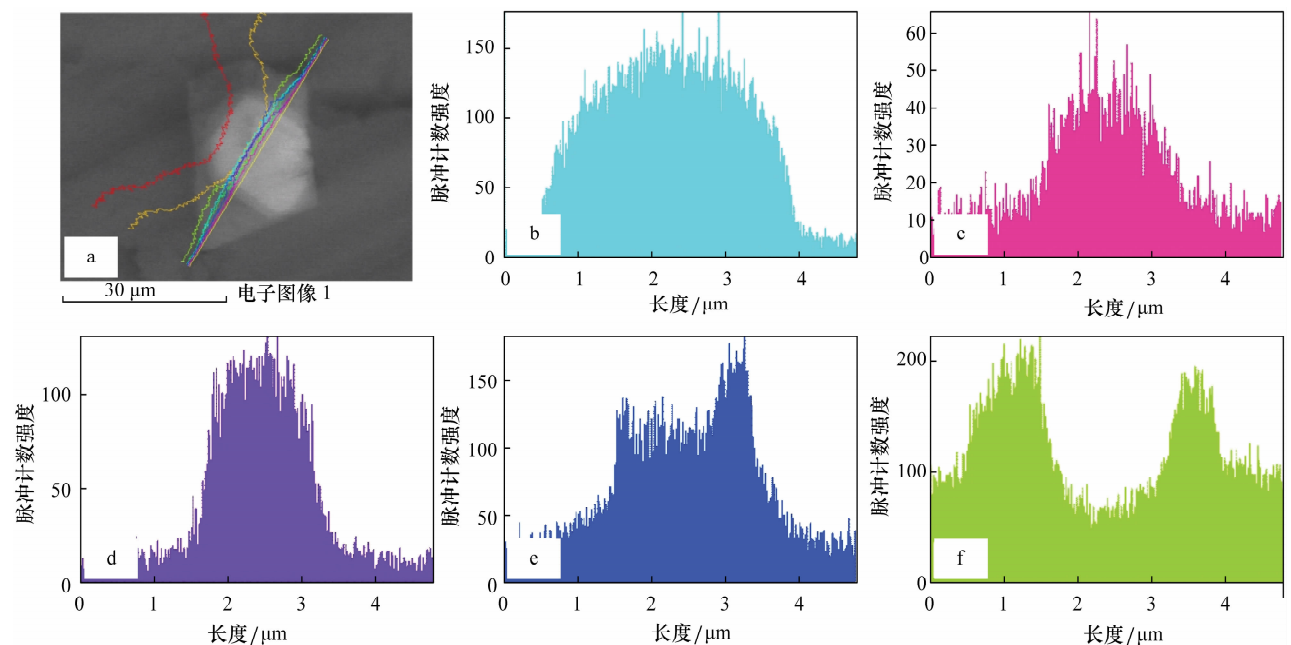


图 5 X 射线能谱线扫描分析图像

Fig.5 The images of EDS line scanning analysis

铂与铋元素呈正相关关系分布在核心区域；铈元素分布在中间区域；钨元素分布在边缘。

a—线扫描位置图；b—碲元素线扫描图；c—铂元素线扫描图；d—铋元素线扫描图；e—铈元素线扫描图；f—钨元素线扫描图。

3 结语

扫描电镜以铂族矿物为研究对象,从矿物的层面对丹巴铜镍硫化物铂族矿床中铂族矿物的赋存状态及其他物相特征进行观察;Oxford EDS 牛津能谱仪以铂族元素为研究对象,从元素的层面展示铂族

元素及与其他元素之间的相关关系及分布规律。结合扫描电镜与 Oxford EDS 牛津能谱仪对丹巴铜镍硫化物铂族矿床中铂族矿物进行系统研究,发现该矿床中主要的铂族元素为铂与钨,其次为铈、铋、钨、钼;主要铂族矿物有砷铂矿、碲钨矿、碲铋钨矿,其次为自然铂、硫砷钨矿、砷碲钨矿,以及极少的铂与

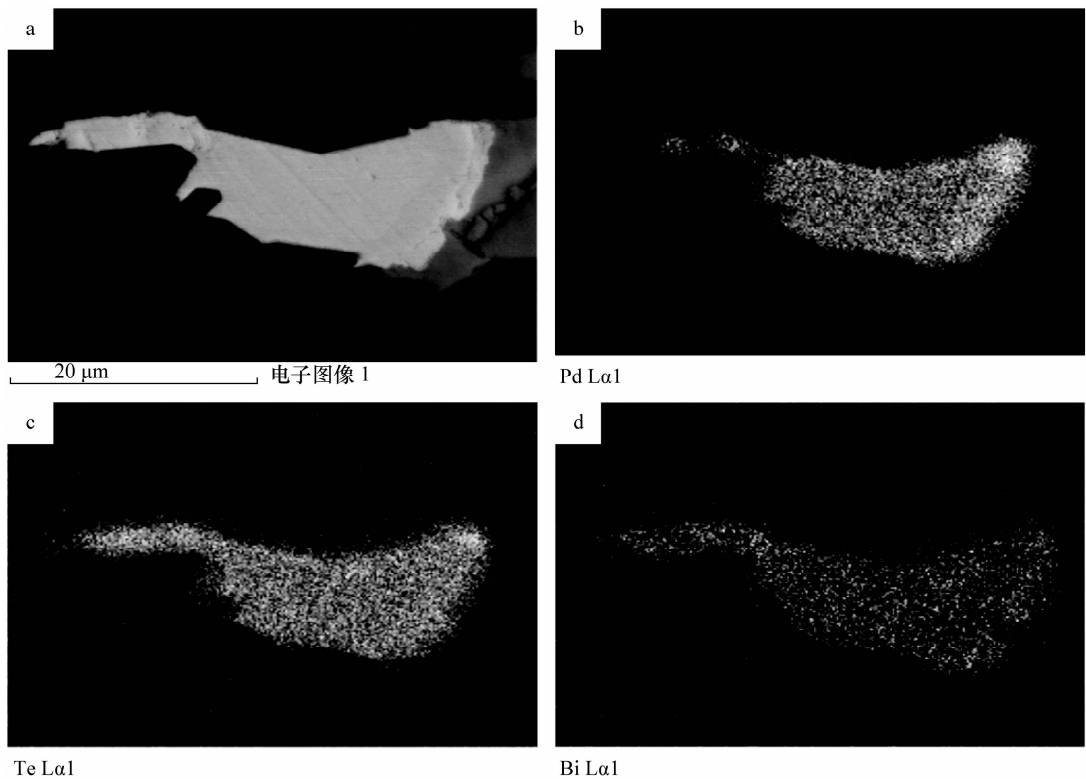


图6 X射线能谱面扫描图像

Fig. 6 The images of EDS surface scanning analysis

背散射电子图像中灰度最高的矿物主要由碲、铋及钯元素组成。a—面扫描位置；b—钯元素面分布图；c—碲元素面分布图；d—铋元素面分布图。

钯的固溶体。结合能谱的点、线、面扫描分析发现该矿床中铂族矿物主要赋存于含铁、镍的硫化物中,从而也揭露了该矿床中铂族元素的亲铁、亲镍、亲硫的地球化学特征,进而为成矿规律及找矿提供了依据。

与化学物相分析方法及电感耦合等离子体质谱/光谱、X射线荧光光谱等仪器分析技术相比较,SEM-EDS组合仪器的灵敏度、检出限等技术指标不及上述仪器或分析方法,但是由于样品前处理的差异使得前者仅能准确地对全岩中铂族元素的含量进行分析,无法以铂族矿物为研究对象。SEM-EDS仪器组合不仅能够观察到微米级/纳米级铂族矿物的原位赋存状态及形貌特征,还能快速对矿物中各种含量达到1‰的元素进行快速的定性/定量分析,但是由于铂族元素的痕量性检出限为1‰还不能满足地质勘探的需求,因此在特定的条件下还应结合其他元素分析仪器提高元素分析的检出限及精准度。

4 参考文献

- [1] 赫尔伯特 L J 著,刘道荣译. 铂族元素的地质环境 [M]. 北京: 地质出版社,1988: 1-15.
- [2] 宋谢炎,曹志敏,罗辅勋. 四川丹巴杨柳坪铜镍铂族元

素硫化物矿床成因初探[J]. 成都理工大学学报(自然科学版),2004,31(3): 256-264.

- [3] Mungall J E, Naldrett A J. Ore deposits of the platinum-group elements [J]. *Elements*,2008,4: 253-258.
- [4] Wang K R, Ren C G. SPM and SEM study on the occurrence of micrograined gold in Jinya gold deposit, Guangxi [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1992, 37: 1906-1910.
- [5] Jannessary M R, Melcher F, Lodziak J, Meisel T C. Review of platinum-group element distribution and mineralogy in chromitite ore from southern Iran [J]. *Ore Geology Reviews*,2012, 48: 278-305.
- [6] Fleet M E, de Almeida C M, Angeli N. Botryoidal platinum, palladium and potarite from the Bom Sucesso Stream, Minas Gerais, Brazil: Compositional zoning and origin [J]. *The Canadian Mineralogist*,2002,40: 241-355.
- [7] 郭素枝. 扫描电镜技术及其应用[M]. 厦门: 厦门大学出版社,2006: 30-34.
- [8] 寇大明,黄菲,姚玉增,彭艳东,金成洙. 黄铁矿晶体形貌学研究进展[J]. *矿物学报*,2009,29(5): 333-336.
- [9] 郑巧荣. 电子探针能谱矿物定量分析[J]. *岩矿测试*,

- 1994,13(2): 105-107.
- [10] 王文魁,王继扬,赵珊茸. 晶体形貌学[M]. 北京: 中国地质大学出版社,2001: 10-35.
- [11] 孙逢育. 碳酸盐岩等在电子显微镜下的超微结构及超微化石的研究[J]. 西南石油学院学报,1988,10(1): 13-18.
- [12] 刘永康,叶先贤,李德忍,安贤国. 我国铂族元素矿物的电子探针研究[J]. 地球化学,1984,6(2): 189-194.
- [13] 奚可棠. 苏皖沉积型坡缕石的扫描电镜及能谱分析研究[J]. 矿物学报,1985,5(2): 175-178.
- [14] 黄菲,寇大明,宋丹,王永钱,成秋明,高文元. 山西耿庄黄铁矿晶须形貌的显微观测及其标型意义[J]. 地质学报,2011,85(9): 1486-1491.

Application of SEM and EDS for Phase Characteristics Analysis of Platinoid Mineral in the Danba Area

WANG Kun-yang¹, XU Jin-sha¹, RAO Hua-wen², PEI Yan-lu³

(1. Chengdu Institute of Geology Mineral Resources, Chengdu 610081, China;

2. Petrochina Tarim Oilfield, Kuerle 841000, China;

3. Exploration & Development Research Institute of Dagang Oilfield, Tianjin 300280, China)

Abstract: The study on of occurrence states of PGE resources and the smelting of ore mineral has long been a difficult problem to solve due to low grade copper and nickel sulfide, fine grain and the isomorphism of PGE elements in the Danba area. The phase characteristics and morphological properties of platinum group minerals of copper and nickel sulfide ores in the Danba area by using a combination of Scanning Electron Microscope (SEM) and X-ray Energy Dispersive Spectrometer (EDS) are presented in this paper. Observations demonstrate that platinoid mineral mainly contains sperrylite, stibiopalladinite and antimony tellurium palladium, secondly native platinum, rhodium arsenic sulfur ore and irarsite, which occurs in pyrite, pyrrhotite and serpentine with shapes of oval and cambiform. Platinum and palladium are the main elements of PGE in copper and nickel sulfide deposits in the Danba area, existing mainly in the form of a single mineral, secondly akin to isomorphism, rarely being a solid solution. The contents of platinoid minerals were qualitatively/quantitatively measured by using EDS rapidly. The test quality percentage of platinum element in sperrylite is 52.84%, and the test quality percentage of palladium in stibiopalladinite is 45.15%, with an error of theoretical value is within 5%. PGE are mainly distributed in the iron sulfide by line and area scanning of EDS, and the contents of PGE such as platinum and palladium, are positively correlated with the contents of iron and nickel, which reflects the siderophile, thiophile and chalcophile geochemical characteristics for Danba PGE deposits.

Key words: Scanning Electron Microscope; X-ray Energy Dispersive Spectrometer; platinum group minerals; occurrence status; morphology