

文章编号: 0254-5357(2015)02-0201-06

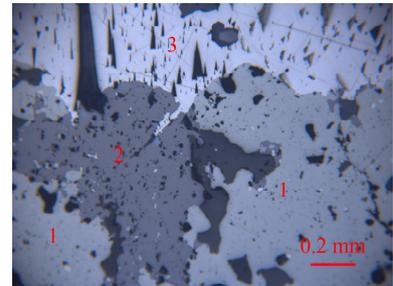
DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2015.02.008

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

梁述廷, 刘玉纯, 刘 瑱, 林庆文, 刘志伟
(安徽省地质实验研究所, 安徽 合肥 230001)

摘要: 铜矿物种类繁多, 赋存状态各异, 成分复杂, 由于共生矿物和伴生矿物的存在, 增加了传统岩矿鉴定工作的难度。特别是铜矿物间存在的类质同象现象(黝铜矿和砷黝铜矿)和铜矿物与其他矿物间(磁黄铁矿和方黄铜矿)存在镜下光学特征相似的现象, 应用偏光或反光显微镜难以给铜矿物准确定名。本文应用具有微区分析功能的 X 射线荧光光谱仪扫描铜矿物标本谱图, 通过选择测量条件、测量方式和干扰校正模型(谱线重叠和基体效应)建立了类质同象物相的鉴定方法。该方法具有较高的精密度和准确度, 对黄铜矿标本进行 12 次测定, S、Fe、Cu 的相对标准偏差(RSD)分别为 0.74%、0.86%、0.18%; 对铜矿物标准样品进行单次测定, 待测元素的测量结果与推荐值的相对误差均小于 6%。该方法可准确甄别出黝铜矿与含银砷黝铜矿、磁黄铁矿与方黄铜矿; 测量效率高, 能够提供主量元素和主要伴生元素的二维或三维图像, 直观地呈现矿物的分布情况, 为铜矿物的准确定名和矿物的综合利用提供了有价值的信息。

关键词: 铜矿物; 类质同象; X 射线荧光光谱法; 微区分析; 银砷黝铜矿; 黝铜矿; 磁黄铁矿; 方黄铜矿
中图分类号: O657.34 **文献标识码:** A



铜矿物在自然界存在形式多样, 有原生带、次生富集带和氧化带等, 共生矿物和伴生矿物众多, 各类矿物均存在类质同象(例如黝铜矿和砷黝铜矿)或者镜下光学特征相似(例如磁黄铁矿和方黄铜矿)的现象, 传统的岩矿鉴定方法利用偏光、反光显微镜或实体显微镜等设备难以鉴别, 对于此类矿物的鉴别需要借助化学分析方法或微区分析技术。化学分析是测定单矿物的一种比较重要的分析方法, 但样品需破碎、淘洗、磁选、人工镜下挑选、研磨、溶矿(酸溶或碱熔)、检测等分析流程, 效率极其低下。

微区分析技术(电子探针、同步辐射、全反射微区分析)已在地质、环境、考古和材料科学等领域获得了应用。在半导体材料方面, 微探针和同步辐射技术^[1-4]为掺杂元素的行为研究提供了新的方法; 在考古方面, 陈朝方等^[5]应用微区能量色散 X 射线荧光元素成像法测定陶瓷中重金属元素; 在地质学方面, Lemelle 等^[6]应用 X 射线荧光光谱(XRF)微

区分析技术分析陨石; Alsecz^[7]应用微束 X 射线荧光微区测定了铀矿石; 宋卫杰等^[8]应用微束微区 X 射线荧光探针分析仪检测了矿石内的矿物颗粒。研究内容既有定性描述(绘制待测组分测区分布图), 也有定量分析。但所用分析仪器价格昂贵, 普及率不高, 制样复杂(电子探针、同步辐射), 或者分辨率不高(微束 X 射线分析仪、全反射 X 射线光谱仪), 谱线重叠严重等问题难以满足岩矿鉴定的实际需要。

带微区分析功能的波长色散 X 射线荧光光谱仪(WDXRF)具有价格相对便宜、稳定性好, 分析速度快、分辨率高等优点, 测区面积可根据需要鉴定矿物的大小进行调整, 实现原位分析。Ramos 等^[9]应用该技术测定了薄膜里的元素分布情况; 梁述廷等^[10-11]鉴定了铅锌矿石和钨矿石。本文通过研究待鉴定矿物的测量条件(分析线、能量窗口), 测量方式(滤光片、样品自旋)和干扰校正模型(重叠干扰、基体效应), 建立了铜矿石类质同象物相的鉴定

收稿日期: 2014-01-30; 修回日期: 2015-02-16; 接受日期: 2015-03-04

基金项目: 安徽省国土资源厅科技项目(2010-g-35)

作者简介: 梁述廷, 教授级高级工程师, 主要从事 X 射线荧光光谱分析与应用研究。E-mail: 2290153532@qq.com。

方法,获取了矿物的微区原位化学成分、含量及元素赋存状态特征。该方法为铜矿物的鉴定工作提供了一种快速、便捷的手段,而且为矿产综合利用工作提供了极有价值的信息。

1 实验部分

1.1 测量仪器

Rigaku ZSX Primus II 型波长色散 X 射线荧光光谱仪(日本理学电机株式会社)。配备可视 CCD 视频摄像机构、极坐标样品平台($r-\theta$)、端窗铍靶 X 射线管,30 μm 超薄铍窗、额定功率 4 kV,工作电压 55 kV,工作电流 60 mA。

1.2 样品制备

将待鉴定的矿物标本进行切割(尽量选择矿物富集的部位,切下来的岩片如有孔洞或疏松需注胶),平面处理(粗磨、细磨和精磨),抛光(选用三氧化二铬抛光剂),制备成 35 mm \times 35 mm 的光片。

1.3 标准样品和分析元素

选用中国地质科学院矿产资源研究所研制的铜矿物电子探针标准样品 34 件。

铜矿物有自然铜、黄铜矿、辉铜矿、斑铜矿、黝铜矿、砷黝铜矿、黑铜矿、赤铜矿、车轮矿、磷铜矿、铜蓝、透视石、绿松石等矿物。其中的主元素有铜、铁、硫、砷、锑、铅、铝、硅、磷等,伴生元素有金、银、锌、钴、镍、铋、汞、硒、碲、钙、镁等。

1.4 测量条件优化

矿物标本与普通地质样品有所不同,地质样品中的痕量元素在矿物标本中可能是主元素,分析线和 PHA 的选择一定要在矿物标本的扫描图上选择,尽管 XRF 的谱线简单,重叠干扰少,但主元素的重

叠干扰依然存在,如 As $K\alpha$ ($2\theta = 34.00^\circ$) 与 Pb $L\alpha$ ($2\theta = 33.93^\circ$) 的干扰,在选择分析谱线时尽可能规避这种受干扰严重的谱线,选择不受谱线重叠干扰或重叠干扰程度小的分析线 Pb $L\beta_1$ ($2\theta = 28.26^\circ$)。需要注意的是,主元素的高次线干扰通过 PHA 的设定不一定能够全部去除,回归校准曲线时仍需考虑其干扰影响。

1.5 测量方式优化

2θ 角在 $11^\circ \sim 18^\circ$ 区域内,由于受到靶线(Rh)相干散射和非相干散射的影响,背景强度较大。选择 Zr 滤光片可显著降低背景强度,减弱靶线的影响,从而提高 Ag 等元素的检出率。

样品旋转对谱峰平滑度影响较大,扫描的谱峰为锯齿状(图 1),给伴生元素的甄别带来困难,因此选择样品不旋转的测量方式。通过试验确定的检测元素(主元素及主要伴生元素)、测量方式等测量条件见表 1。

表 1 分析元素 X 射线荧光光谱测量条件

Table 1 Measurement conditions of analyzed elements by XRF

分析元素及分析线	晶体	PHA	探测器	滤光片	$2\theta(^{\circ})$		计数时间(s)	
					谱峰	背景	谱峰	背景
S $K\alpha$	Ge	130 ~ 300	FPC	无	110.81	116.7	4	2
Al $K\alpha$	PET	90 ~ 330	FPC	无	144.63	147.5	4	2
Si $K\alpha$	PET	110 ~ 320	FPC	无	109	111.5	4	2
P $K\alpha$	Ge	70 ~ 310	FPC	无	141.2	143.3	4	2
Fe $K\alpha$	LiF200	90 ~ 380	SC	无	57.5	60.3	4	2
Cu $K\alpha$	LiF200	100 ~ 300	SC	无	45.01	46.6	4	2
Pb $L\beta_1$	LiF200	90 ~ 300	SC	无	28.24	29.6	4	2
As $K\alpha$	LiF200	90 ~ 320	SC	无	33.98	35.4	10	5
Ag $K\alpha$	LiF200	110 ~ 300	SC	Zr	16.00	17.5	10	5
Sb $K\alpha$	LiF200	100 ~ 300	SC	Zr	13.45	17.5	4	2

注:PHA 为脉冲高度分析器,准直器选用 S4。

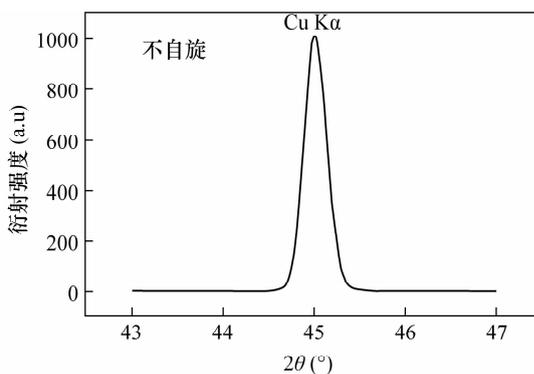
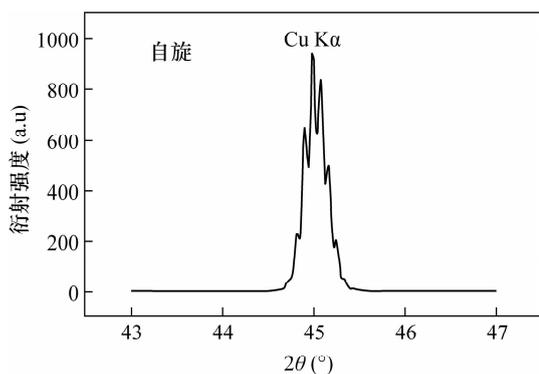


图 1 样品旋转与否测量的荧光谱图比较

Fig. 1 Comparison of X-ray fluorescence spectra under sample rotation or not

2 X 射线微区分析干扰校正及技术指标

2.1 谱线干扰及基体校正

分析软件提供了基体校正和谱线重叠校正公式。其数学模型为:

$$w_i = (BI_i^2 + CI_i + D)(1 + K_i + \sum \alpha_{ij}w_j) + \sum \beta_{ij}w_j + C_i$$

式中: w_i —标准样品中分析元素 i 的推荐值或未知样品中分析元素 i 校正后的含量; w_j —共存元素 j 的含量或荧光强度; K_i 、 C_i —常数; I_i —分析元素 i 的强度; B 、 C 、 D —校准曲线常数; α_{ij} —共存元素 j 对分析元素 i 的吸收-增强校正系数; β_{ij} —共存元素 j 对分析元素 i 的重叠校正系数。

谱线重叠干扰有一次线谱线重叠干扰和高次线谱线重叠干扰。一次线谱线重叠干扰又分为同线系谱线重叠干扰(例如 Fe $K\beta$ 对 Co $K\alpha$ 的干扰, Ag $K\alpha$ 对 Cd $K\alpha$ 的干扰)和不同线系谱线重叠干扰(例如 Pb $M\alpha$ 对 S $K\alpha$ 的干扰)。一次线重叠干扰无法避免,对测定结果的影响较大,只能采用谱线重叠干扰校正予以扣除。高次线谱线重叠干扰,例如 Pb $L\beta$ (2)对 Fe $K\alpha$ 的干扰、Cu $K\alpha$ (4)对 P $K\alpha$ 的干扰一般通过 PHA 窗口的调节加以消除。但当干扰元素的含量很高时,高次线重叠干扰存在的可能性仍然较大,在进行谱线重叠校正时也必须认真加以考虑。

基体效应包括吸收效应和增强效应,由于经验系数法没有考虑强度与含量间的物理模型,该校正法对各种类型的分析对象都有很好的适应性,不仅可以校正元素间的吸收-增强效应,还可以对矿物效应进行相应的修正。在回归校准曲线校准系数时,同时对基体效应、矿物效应和谱线重叠校正系数进行计算。

2.2 方法精密度

按表 1 的测量条件对某黄铜矿标本连续测定 12 次,元素 S、Fe、Cu 的测定平均值分别为 33.98%、30.16%、34.47%,相对标准偏差(RSD)分别为 0.7%、0.9%、0.2%,满足了地质矿产实验室测试质量管理规范(DZ/T 0130.9—2006)的监控要求,表明测量的精密度较好。

2.3 方法准确度

为验证本法的可靠性,对铜矿物的原生带、次生富集带、氧化带 3 件标准样品进行单次测定。标准样品中各待测元素的测量结果与推荐值之间的相对误差均小于 6%(表 2),说明方法的准确度较高,可以满足实际样品的检测需求。

表 2 标准样品测定结果

Table 2 Analytical results of elements in standard samples

标准样品	矿物名称	元素	元素含量(%)		相对误差(%)
			推荐值	测定值	
样品 66 (原生带)	黄铜矿	S	34.85	35.57	2.07
		Fe	30.48	30.6	0.38
		Cu	34.55	34.17	-1.1
样品 K60 (次生富集带)	辉铜矿	S	20.2	21.37	5.79
		Cu	79.8	80.72	1.15
样品 Y17 (氧化带)	赤铜矿 铜蓝	Cu	79.54	79.01	-0.67
		Cu	55.28	52.68	-4.70

3 X 射线荧光光谱微区分析技术在铜矿物鉴定中的应用

3.1 磁黄铁矿与方黄铜矿的鉴定

某矿物标本 A 目标区(图 2 铜分布分析图黑色部分)采用传统岩矿鉴定方法给出的结论是磁黄铁矿或方黄铜矿(光学显微镜下光学特征相似),不能确定是哪一种矿物。利用本法的定性分析模型扫描矿物标本,结果显示 Cu、Fe、S 的谱峰强度异常(图 2),说明标本中确实存在铜矿物或铁矿物。

元素分布分析图(图 2)显示,目标区内铜黄色部分(图 2 铜分布分析图黑色部分)的 Fe、S 的异常分布高度一致,Cu 的异常分布在右下角,表明目标区矿物是磁黄铁矿而非方黄铜矿。

3.2 黝铜矿与含银砷黝铜矿的鉴定

另一黝铜矿($Cu_{12}Sb_4S_{13}$)标本 B,由于其化学组成中类质同象替代现象非常广泛,除了 Sb 与 As 形成完全类质同象,Ag、Zn、Fe 等还可有限替代 Cu,它们在光学显微镜下的光学特征极其相似,传统岩矿鉴定方法很难鉴别区分出黝铜矿、砷黝铜矿、含银黝铜矿等,仅能笼统地给出黝铜矿的结论。

本法的标本定性扫描图(图 3)显示,除 S、Cu、Sb 的谱峰强度异常外,Pb、Zn、Cd、Ag 也有异常谱峰出现,说明标本中不仅存在黝铜矿,还存在铅矿物和锌矿物。

元素分布分析图(图 3)显示,标本目标区内钢灰色部分(元素分布分析图显示部分)的 Cu、Sb、Ag、Fe、S 分布的异常区域高度一致(S 最高含量分布与其他元素不一致是由于闪锌矿存在造成的,因为闪锌矿的硫含量远高于黝铜矿的硫含量),表明黝铜矿中含有 Ag、Fe。微区定量分析(图 3 锒分布分析 1 处)各元素的含量结果(%)为:Cu 38.24, Sb 21.48, S 24.12, Zn 6.31, As 5.15, Ag 1.95, Fe 1.46;

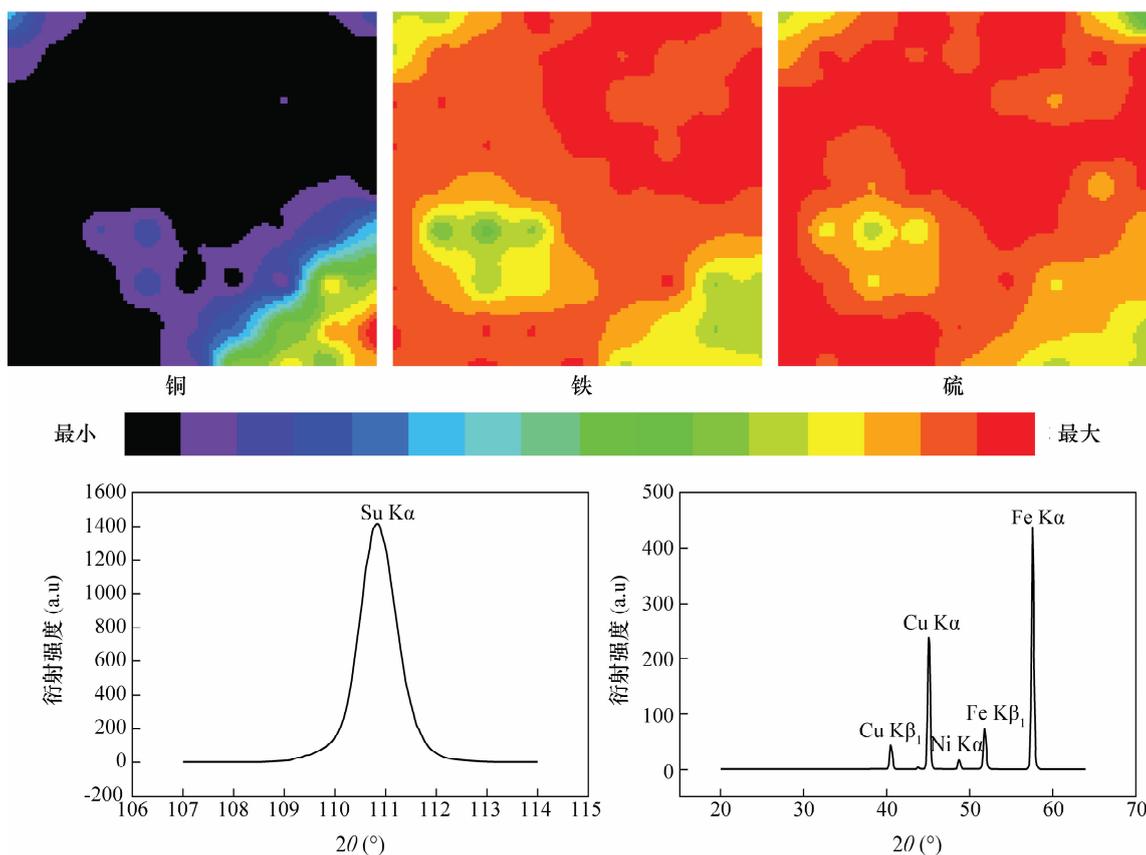


图 2 铜矿物标本 A 元素的分步分析二维图像和定性扫描图谱

Fig. 2 Two-dimensional distribution images and qualitative scanning spectra of elements for the copper mineral specimen A

物质的量为: (Cu + Fe + Zn) 0.725, (Sb + As) 0.245, S 0.75; 配位数为: (Cu + Fe + Zn) 2.95, (Sb + As) 1, S 3.06。测量结果与黝铜矿 (Cu₁₂Sb₄S₁₃) 成分理论值 (Cu 45.77%, Sb 29.22%, S 25.00%) 比较接近, 其中 8% 左右的 Cu 被 Zn、Fe 替代, 5% 左右的 Sb 被 As 替代, 该矿物定名为含银砷黝铜矿。

图 3 二维图像左上角检测点 (硫分布分析图 3b 处) 按梁述廷等^[10]提供的方法进行微区定量检测, 测定结果为: Zn 65.22%, S 31.39%; 物质的量为: Zn 1.00, S 0.98; 配位数为: Zn 1.02, S 1。测定结果与闪锌矿 (ZnS) 成分理论值 (Zn 67.10%, S 32.90%) 非常接近, 定名为闪锌矿。同时解释了谱线图上 Cd 异常的原因 (Cd 为闪锌矿伴生元素)。

4 结语

通过研究 X 射线荧光光谱微区分析的测量方式、谱线重叠干扰、基体效应和矿物效应等测量条件, 建立了以 X 射线荧光光谱微区分析为主的铜矿物鉴定方法, 解决了互为类质同象矿物 (银砷黝铜矿与黝铜矿) 以及其他光学特征相似的矿物 (磁黄

铁矿与方黄铜矿) 在光学显微镜下难以鉴定的难题。该方法在矿产勘查、矿床地质研究、矿物工艺学研究、矿产综合利用和新矿物的综合研究等方面具有广阔的应用前景。

然而, 本研究在鉴定矿物中的微量元素时, 由于谱线强度低及最小限制光栏是 0.5 mm, 鉴定小颗粒矿物时只能进行定性分析。

5 参考文献

[1] 吴强, 刘亚雯, 魏成连, 等. 用 XRF 微探针研究掺杂元素锗在单晶硅中的分布 [J]. 光谱学与光谱分析, 1995, 15(2): 99 - 102.
Wu Q, Liu Y W, Wei C L, et al. A Study on Quantitative Distribution of Impurity Ge in Silicon Crystal by X-ray Micro-fluorescence Analysis [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 1995, 15(2): 99 - 102.

[2] 吴强, 刘亚雯, 魏成连, 等. 用同步辐射 X 射线荧光微区分析技术测定单晶硅中的掺杂元素 As [J]. 核技术, 1994, 17(8): 476 - 480.
Wu Q, Liu Y W, Wei C L, et al. Determination of As Impurity in Silicon Crystal by Synchrotron Radiation Excited X-ray Fluorescence Micro-analysis [J]. Nuclear

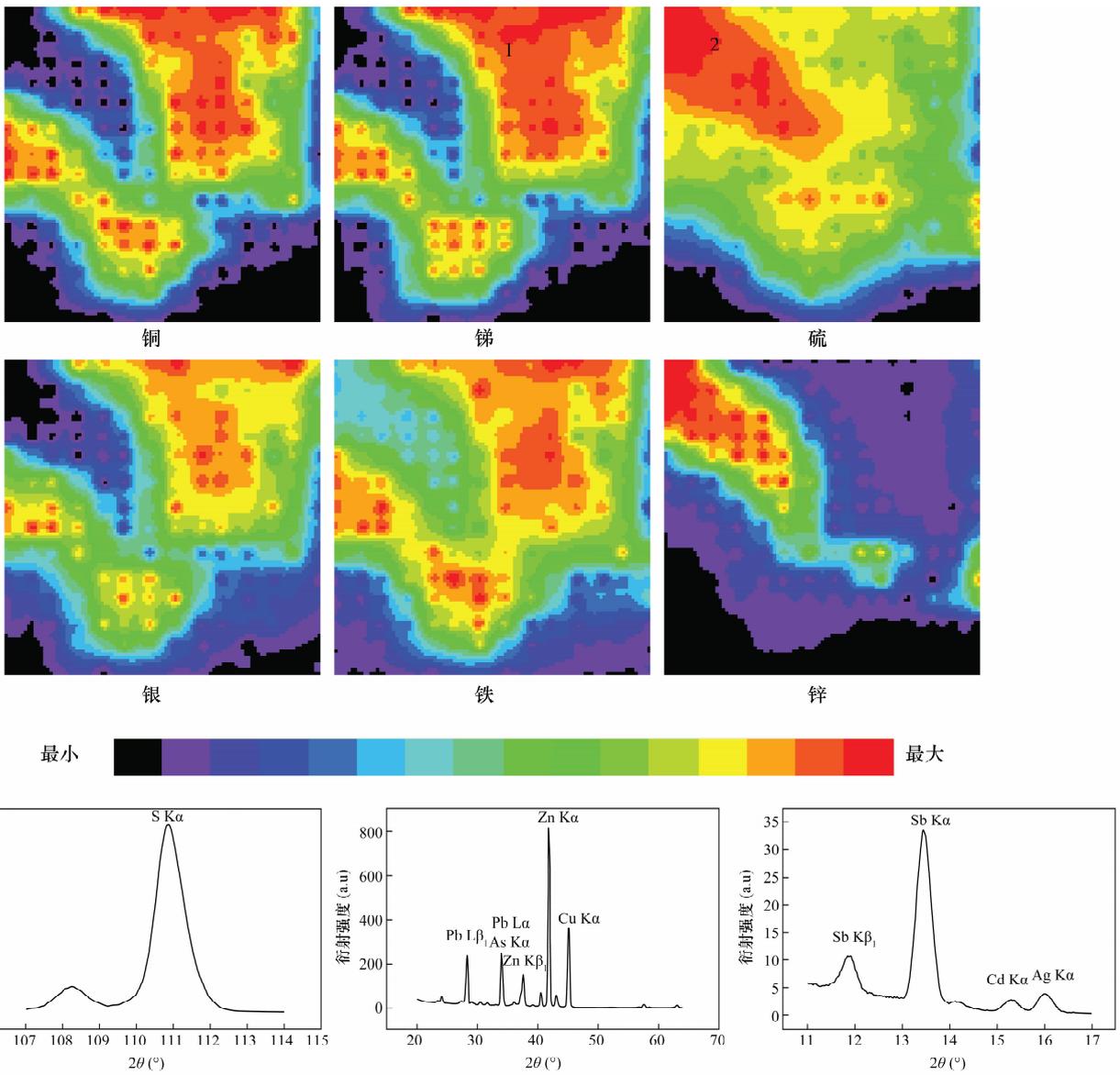


图 3 铜矿物标本 B 元素的分布分析二维图像和定性扫描图谱

Fig. 3 Two-dimensional distribution images and qualitative scanning spectra of elements for the copper mineral specimen B

Techniques,1994,17(8):476-480.

[3] 刘亚雯,范钦敏,吴应荣,等. 硅中掺杂元素砷的三维微分析[J]. 光谱学与光谱分析,1997,17(4):96-99.
Liu Y W, Fan Q M, Wu Y R, et al. Three-dimensional Microanalysis of Arsenic Impurity in Silicon [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,1997,17(4):96-99.

[4] 闻莺,袁汉章,朱腾,等. 半导体硅材料中掺杂元素锗的 SRXRF 微区分析研究[J]. 分析实验室,1994,13(3):77-79.
Wen Y, Yuan H Z, Zhu T, et al. A Study on Microanalysis of the Doping Elements Ge in Si Semiconductor Material by SRXRF [J]. Analysis Laboratory,1994,13(3):77-79.

[5] 陈朝方,许彩芸,彭彬,等. 微区能量色散 X 荧光元素成像法测定陶瓷中重金属元素[J]. 食品安全质量检

测学报,2013,4(4):1046-1052.

Chen C F, Xu C Y, Peng B, et al. Detection of Heavy Metal Elements in Glaze Layer of Ceramic by Micro-energy Dispersive X-ray Fluorescence [J]. Journal of Food Safety and Quality,2013,4(4):1046-1052.

[6] Lemelle L, Salome M, Fialin M, et al. In Situ Identification and X-ray Imaging of Microorganisms Distribution on the Tatahouine Meteorite [J]. Spectrochimica Acta Part B,2004,59:1703-1710.

[7] Alseicz A. Analytical Performance of Different X-ray Spectroscopic Techniques for the Environmental Monitoring of the Recultivated Uranium Mine Site[J]. Spectrochimica Acta Part B,2007,62:769-776.

[8] 宋卫杰,葛良全,杨健. 微束微区 X 荧光探针分析仪在矿石微粒分析中的应用[J]. 核电子学与探测技术,

2009,29(4):828-831.

Song W J, Ge L Q, Yang J, et al. Apply of Micro-beam Micro-district X-fluorescent Probe Analyzer in Tiny Particles Analysis [J]. Nuclear Electronics & Detection Technology, 2009, 29(4):828-831.

[9] Ramos S S, Reig F B, Adelantado J V G, et al. Study and Dating of Medieval Ceramic Tiles by Analysis of Enamels with Atomic Absorption Spectroscopy, X-ray Fluorescence and Electron Probe Microanalysis [J]. Spectrochimica Acta Part B, 2002, 57:689-700.

[10] 梁述廷, 刘玉纯, 刘瑱, 等. X射线荧光光谱微区分析在铅锌矿石鉴定上的应用[J]. 岩矿测试, 2013, 32

(6):897-902.

Liang S T, Liu Y C, Liu Z, et al. Application of In-situ Micro-X-ray Fluorescence Spectrometry in the Identification of Lead-Zinc Ore [J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(6):897-902.

[11] 梁述廷, 刘玉纯, 刘瑱, 等. X射线荧光光谱微区分析在钨矿石鉴定上的应用[J]. 冶金分析, 2013, 33(11):27-32.

Liang S T, Liu Y C, Liu Z, et al. Application of X-ray Fluorescence Microanalysis to the Identification of Tungsten Ore [J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(11):27-32.

Application of In-situ Micro-XRF Spectrometry in the Identification of Copper Minerals

LIANG Shu-ting, LIU Yu-chun, LIU Zhen, LIN Qing-wen, LIU Zhi-wei

(Institute of Geological Experiment of Anhui Province, Hefei 230001, China)

Abstract: There are many types of copper minerals with different occurrences and complex compositions. The paragenesis and associated minerals make it difficult to traditionally identify the rock and mineral. In particular, the isomorphism of tetrahedrite and tennantite and the similar optical characteristics of copper minerals with pyrrhotite and cubanite make the identification of copper mineral difficult by Polarization Microscope or Reflection Microscope. In this paper, an account of how the copper mineral was scanned by X-ray Fluorescence Spectrometry (XRF) with microanalysis is given. By selecting the measurement conditions, measurement modes, and interference correction model (spectral overlap and matrix effects), the identification method was established. This method has excellent precision and accuracy. The relative standard deviations (RSD) of S, Fe and Cu are 0.74%, 0.86% and 0.18%, respectively for 12 repeated analyses of chalcopyrite. Single analysis of copper mineral standard yields the RSD less than 6%. The proposed method can identify tetrahedrite from Ag-As tetrahedrite, and also pyrrhotite and cubanite. This method is effective and can provide two-dimensional or three-dimensional images of the major elements and associated elements, which directly show the distribution of minerals and provides valuable information for accurately naming copper minerals and the comprehensive utilization of minerals.

Key words: copper ore; isomorphism; X-ray Fluorescence Spectrometry; microanalysis; Ag-As tetrahedrite; tetrahedrite; pyrrhotite; cubanite