

双束扫描电镜-透射电镜在研究岩浆硫化物矿床铂族元素赋存状态中的应用

梁庆林^{1,2}, 宋谢炎^{1*}

(1. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550081; 2. 中国科学院大学, 北京 100039)

全球约 90% 的铂族元素 (PGE) 富集在岩浆硫化物矿床中 (Naldrett, 2004)。岩浆硫化物矿床中常见的贱金属硫化物 (BMS) 包括磁黄铁矿、镍黄铁矿和黄铜矿, 有的矿床如杨柳坪、Sudbury 矿石中还含有辉砷钴矿-辉砷镍矿固溶体 (CGSS)。PGE 通常形成铂族元素矿物 (PGM) 或以类质同象的形式赋存在贱金属硫化物中 (Cabri et al., 2002)。前人通过 LA-ICPMS 分析发现, 贱金属硫化物中存在亚微米级的富 PGE 包裹体。研究贱金属硫化物中 PGE 的赋存状态及富 PGE 包裹体成因, 能够揭示 PGE 在高温硫化物熔体中的活动行为 (Liang et al., 2019)。获得亚微米级富 PGE 包裹体形态特征, 准确的化学成分及其与贱金属硫化物之间的微区结构是弄清其 PGE 赋存状态和富 PGE 包裹体成因的先决条件。

传统分析方法, 如 SEM、EPMA、LA-ICPMS 无法获取贱金属硫化物中亚微米级富 PGE 包裹体准确的化学成分以及它与贱金属硫化物的结构关系。尽管透射电镜 (TEM) 可以在纳米尺度对样品进行分析, 获得样品的化学成分、晶体结构以及微区结构信息, 然而传统的透射电镜样品制备方法, 例如三角抛光法、离子减薄法无法精确的对感兴趣的位置进行制样。因而我们很难利用 TEM 对矿物中稀少的微米级-亚微米级包裹体进行研究。

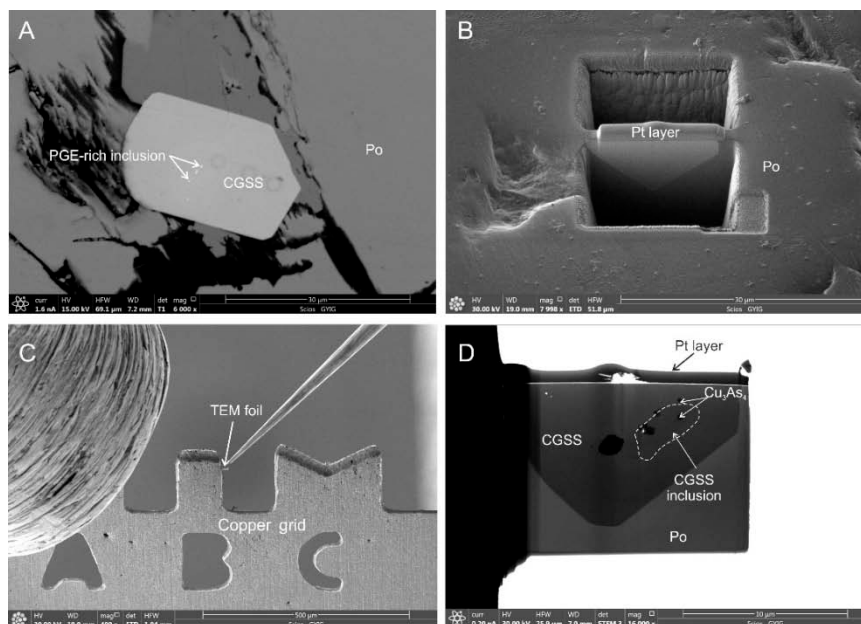
双束扫描电镜-透射电镜 (Dual Beam SEM-TEM) 联用技术使在纳米尺度上获得微米级-亚微米级研究对象的晶体结构、化学成分和微区结构信息成为可能 (Wirth, 2004; Wirth et al., 2009)。双束扫描电镜同时装备了电子枪和离子枪, 具备在纳米尺度进行高分辨率成像、成分分析和制造切割的能力。利用双束扫描电镜, 可以快速的找到并定位感兴趣的区域并制得 TEM 样品。前人对杨柳坪矿床的研究发现, 辉砷钴矿-辉砷镍矿固溶体是矿石中的一种常见副矿物, 并且含有较高含量的 PGE (Song et al., 2004)。本次研究首先利用双束扫描电镜的电子束扫描样品, 获取高分辨背散射图像, 发现部分辉砷钴矿-辉砷镍矿固溶体中存在多个纳米级重元素颗粒, 扫描电镜能谱分析表明这些颗粒富集 Ir, Ru, Rh 和 Pt。这些纳米级富 PGE 颗粒区域, 是理想的制备透射电镜样品的位置 (图 1A)。在制备透射电镜样品过程中, 首先利用双束扫描电镜离子枪对目标区域沉积 Pt 形成保护层, 避免感兴趣区域被离子轰击破坏 (图 1B)。其次, Ga 离子束在目标区域前后各轰击出一个凹槽, 并将 TEM 样品减薄至 1 微米左右 (图 1B)。随后利用离子束将 TEM 样品 (典型尺寸为 $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}\times 0.08\mu\text{m}$) 从薄片上切割下来并用机械臂转移焊接到铜网上 (图 1C)。

透射电镜配备的明场 (BF)、暗场 (DF)、高角度暗场 (HAADF) 检测器以及能谱仪, 能快速地在纳米尺度上对样品进行详细的分析。透射电镜明场图像显示样品中 CGSS 核心存在一个椭圆状包裹体, 其衬度略低于 CGSS, 其于其余微米-纳米级包裹体具有更低的衬度 (图 1D)。利用能谱仪和电子选区衍射 (SAED) 分析表明, 椭圆状包裹体仍为 CGSS, 与寄主 CGSS 具有相近的化学成分但具有不同的结晶学方向。微米-纳米级包裹体多呈自形, 为富 Ir, Rh 和 Pt 的 Cu_3As_4 颗粒, 多数位于 CGSS 包裹体和 CGSS 接触部位。根据以上研究结果, 我们认为在 CGSS 结晶过程中, Cu 无法进入 CGSS 晶体并在边界富集, 从而结晶出 Cu_3As_4 , 硫化物熔体中的 PGE 倾向于进入 Cu_3As_4 晶格。 Cu_3As_4 在单硫化物固溶体结晶的同时或之前结晶。

项目基金: 国家自然科学基金 (批准号: 41473050; 41630316; 41772067)

作者简介: 梁庆林, 男, 博士研究生, 博士阶段主要利用 SEM-FIB-TEM 联用技术从事贱金属硫化物中贵金属元素赋存状态研究。

*通讯作者: E-mail: songxieyan@vip.gyig.ac.cn



A-CGSS 中包含的富 PGE 包裹体；B-TEM 样品上的 Pt 保护层及前后凹槽；C-机械手转移 TEM 样品并焊接到铜网上；D-CGSS 中的 CGSS 和 Cu_3As_4 包裹体（明场图像）

图 1 双束扫描电镜制样过程（A-C）及 CGSS 中的 CGSS 和 Cu_3As_4 包裹体（D）

参考文献:

- Cabri, L.J., 2002. The platinum-group minerals. In: Cabri, L.J. (Ed.), *The Geology, Geochemistry, Mineralogy and Mineral Beneficiation of Platinum-Group Elements*. vol. special volume 54. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Calgary, pp. 13–129.
- Liang, Q.-L., Song, X.-Y., Wirth, R., Chen, L.-M., and Dai, Z.-H., 2019, Implications of nano- and micrometer-size platinum-group element minerals in base metal sulfides of the Yangliuping Ni-Cu-PGE sulfide deposit, SW China: *Chemical Geology*, v. 517, p. 7-21.
- Naldrett, A. J. 2004. *Magmatic sulfide deposits: geology, geochemistry, and exploration*. Springer.
- Song, X.Y., Zhou, M.F., Cao, Z.M., 2004. Genetic relationships between base-metal sulfides and platinum-group minerals in the Yangliuping Ni-Cu-(PGE) sulfide deposit, southwestern China. *Can. Mineral.* 42, 469–483.
- Wirth, R. 2004. Focused Ion Beam (FIB): A novel technology for advanced application of micro- and nanoanalysis in geosciences and applied mineralogy. *European Journal of Mineralogy*. 16(6): 863-876.
- Wirth, R., et al. 2009. Unusual micro- and nano-inclusions in diamonds from the Juina Area, Brazil. *Earth and Planetary Science Letters*. 286(1): 292-303.