doi: 10. 20239/j. issn. 1671-9492. 2026. 08. 008

电子探针微区分析在矿物基因解析中的应用与进展

王　臻[1,2],叶小璐[1,2],冯　凯[1,2],康东艳[1,2],赵　明[1,2]
(1. 矿冶科技集团有限公司,北京 100160;
2. 矿物加工科学与技术全国重点实验室,北京 102628)

摘　要:复杂金属矿产资源及尾矿二次资源普遍具有矿物组成复杂、目的矿物粒度细、伴生元素含量低、赋存形式多样且分布分散等特征,对选冶流程制定、产品质量控制和资源再评价提出了更高要求。基因矿物加工工程将矿床成因、矿石性质和矿物特性等与可选性密切相关的因素纳入矿物加工“基因”范畴,为复杂矿石选冶研究提供了新思路。电子探针微区分析可在微米尺度上获得矿物中的多元素原位定量数据,并进一步用于矿物化学式计算、端元组成划分、原子比换算、非化学计量特征判别及固溶体组分分析。本文围绕复杂金属矿产资源选冶及二次资源评价需求,系统分析电子探针微区分析在矿物基因解析中的技术基础与应用进展,重点讨论其在含锂云母Li含量估算、磁黄铁矿Fe/S原子比与类型判别、钛磁铁矿和铬铁矿固溶体组分与产品质量评价、钨锡矿物端元组成分析、闪锌矿中In、Ge、Cd等伴生元素微区定量以及尾矿二次资源再评价中的应用。已有研究表明,电子探针数据经结构式、端元组成、原子比和固溶体参数换算后,可有效解释矿物在浮选、磁选、重选、浸出及产品质量控制中的行为差异。后续研究应进一步加强电子探针微区定量数据与自动矿物学、X射线衍射、LA-ICP-MS、选矿试验及流程产品分析数据的结合,推动矿物基因解析由描述性表征逐步转向参数化、定量化评价。

关键词:电子探针;微区定量;矿物基因;矿物化学式;固溶体;伴生元素;尾矿再评价
中图分类号:TD912　　**文献标志码:**A　　**文章编号:**1671-9492(2026)08-0089-10

Application and Advances of Electron Probe Microanalysis in Mineral Gene Analysis

Wang Zhen[1,2], Ye Xiaolu[1,2], Feng Kai[1,2], Kang Dongyan[1,2], Zhao Ming[1,2]
(1. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China;
2. State Key Laboratory of Mineral Processing, Beijing 102628, China)

Abstract: Complex metallic mineral resources and secondary resources from tailings commonly show complicated mineral assemblages, fine dissemination of target minerals, low contents of associated elements, and diverse and dispersed modes of occurrence, posing increasing challenges to process design, product quality control, and resource re-evaluation. Genetic mineral processing engineering incorporates ore genesis, ore properties, mineral characteristics, and other factors closely related to processability into the concept of mineral processing “genes”, providing a new perspective for the beneficiation and metallurgical study of complex ores. Electron probe microanalysis can provide in-situ quantitative multi-element data of minerals at the micrometre scale, which can be further used for mineral structural formula calculation, end-member classification, atomic ratio conversion, non-stoichiometric characterization, and solid-solution component analysis. Focusing on the requirements of processing complex metallic mineral resources and evaluating secondary resources, this paper discussed the technical basis and application progress of electron probe microanalysis in mineral gene analysis. Emphasis was placed on its applications in Li estimation of Li-bearing micas, Fe/S atomic ratio calculation and type discrimination of pyrrhotite, solid-solution component and product quality evaluation of titanomagnetite and chromite, end-member composition

收稿日期:2026-06-01
基金项目:国家重点研发计划项目(2025YFE0220100);矿冶科技集团有限公司青年科技创新基金项目(04-2548)
作者简介:王　臻(1993—),女,陕西咸阳人,博士,高级工程师,主要从事工艺矿物学研究以及矿产资源的可利用性评价工作。

analysis of tungsten-tin minerals, in-situ microanalysis of associated elements such as In, Ge and Cd in sphalerite, and re-evaluation of secondary resources in tailings. Previous studies indicated that electron probe data, after being transformed into mineral structural formula, end-member components, atomic ratios, and solid-solution parameters, could effectively explain differences in mineral behaviour during flotation, magnetic separation, gravity separation, leaching, and product quality control. Future research should further strengthen the integration of electron probe microanalysis data with automated mineralogy, X-ray diffraction, LA-ICP-MS, beneficiation tests, and process product analysis, thereby promoting mineral gene analysis from descriptive characterization toward parameterized and quantitative evaluation.

Key words: EPMA; in-situ microanalysis; mineral gene; mineral structural formula; solid solution; associated elements; tailings re-evaluation

0 引言

随着优质易选冶金属矿产资源的逐渐耗竭，低品位复杂矿石、共伴生矿石及尾矿二次资源正成为开发利用的主要对象[1-3]。这类资源中矿物组成与元素赋存状态的复杂性显著增加，成为制约选冶流程优化、产品质量稳定和资源再评价准确性的关键因素。传统工艺矿物学主要围绕矿物组成、含量、粒度、嵌布关系及有价元素赋存状态开展分析，为流程制定与指标优化提供依据。然而，复杂矿石利用难度的增加，要求矿物学信息的作用从矿物鉴定和特征定性描述，延伸至矿物参数定量提取、选冶响应解释及工艺预测。

基因矿物加工工程将矿床成因、矿石性质和矿物特性等与可选性密切相关的因素纳入矿物加工“基因”范畴，强调通过基因特性的测试、提取、积累与应用，建立矿物固有属性与选矿工艺流程及指标之间的联系[4-6]。在此框架下，矿物基因解析的核心在于将矿物组成、晶体化学特征、粒度与嵌布关系、元素赋存状态及物理化学性质等信息，转化为可测试、可计算、可比较的参数，从而为复杂矿石的分选行为解释和工艺决策提供依据。

电子探针微区分析技术能够在微米尺度上获取矿物主量和微量元素的原位定量数据，其结果可进一步用于矿物化学式计算、原子比换算、端元组分划分、固溶体组分分析及元素替代关系识别。对于需要精确量化参数支撑的矿物体系，电子探针数据可弥补常规元素总量分析难以确定矿物载体以及常规微区元素分析在定量精度方面的不足，为矿物基因解析中的化学成分参数提取提供关键的数据基础(图1)。

本文聚焦于电子探针微区定量数据在矿物基因解析中的参数表征作用，分析其在典型矿物和尾矿二次资源研究中的应用，以期为复杂金属矿产资源选冶流程优化、产品质量控制、伴生元素综合利用及资源再评价提供参考。

1 电子探针微区定量分析基础

电子探针通过聚焦高能电子束激发样品产生特征X射线，并利用波谱仪(WDS)进行定量分析[7-10]。WDS具有高谱线分辨率、低背景噪声和高峰背比等优势，可用于矿物主量、次要及部分低含量元素的精

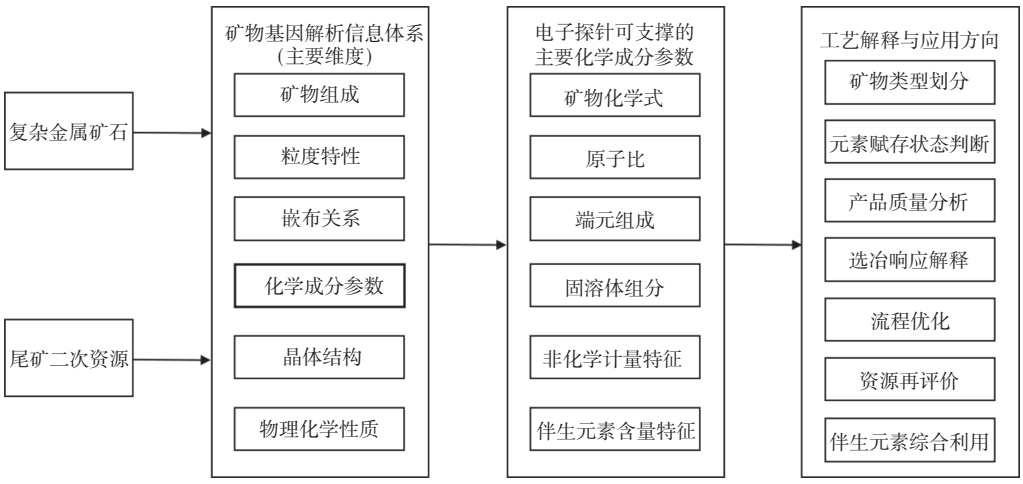


图1 矿物基因解析中电子探针化学成分参数的作用定位

Fig. 1 Role of EPMA-derived chemical composition parameters in mineral gene analysis

确测定[7-11]。在矿物基因解析中，许多问题不仅需要判断某一元素是否存在，更要求获得可靠的质量分数、阳离子数或原子比。例如，磁黄铁矿的Fe/S比值、黑钨矿的Fe/Mn比值、铬铁矿的Cr/Fe比值、尖晶石族矿物的镁值Mg#(Mg#=100×Mg/(Mg+Fe^{2+})，原子比)和铬值Cr#(Cr#=100×Cr/(Cr+Al)，原子比)，以及钛磁铁矿中Ti-V-Cr-Al-Mg等元素的配分，均需定量数据支撑。

电子探针定量结果的准确性受样品制备、标样选择、加速电压、束流、束斑直径、计数时间、峰位选择、背景扣除及基体校正等多重因素影响[7-10]。针对硫化物、氧化物、硅酸盐等不同矿物体系，应根据目标元素、矿物稳定性和所需检测限优化分析条件。对于含挥发组分或易受束流影响的矿物，需严格控制束流密度与分析时间；对于低含量伴生元素，则应通过延长计数时间、优化谱线选择及采用合适标样来提高定量可靠性[10-11]。在常规分析条件下，WDS电子探针对大多数元素的检出限通常在100×10^{-6}至300×10^{-6}之间，具体取决于元素种类、基体成分和分析条件；在优化束流、延长计数时间等特殊条件下，部分元素检出限可降至30×10^{-6}以下[7, 10, 12]。但需指出，针对低含量关键金属及稀散元素的微区定量，在矩阵匹配标样选择、基体效应校正及精密度评价等方面实验室间仍存在一定差异，当元素含量接近或低于检出限量级时，定量精度受限，必要时可引入LA-ICP-MS等高灵敏度技术进行佐证[7, 11]。典型矿物体系的常规WDS定量分析条件归纳见表1。

在实际工艺矿物学研究中，电子探针分析效果不仅取决于仪器测试条件，还与研究对象识别、关键微区选择和测点布置密切相关。针对原矿样品、流程产品以及尾矿二次资源，可结合矿物类型、共生关系、流程去向和异常富集特征，选取单矿物内部、矿物边界与交代区、包裹体与微细共生体、异常富集区以及产品或尾矿中特征矿物开展分析。相应的微区定量数据可用于解释矿物内部成分差异、元素替代与富集特征、矿物载体及赋存形式、流程产品中元素去向，并为再选、浸出及资源评价提供依据(图2)。

2　典型矿物化学成分参数的电子探针解析

2.1　含锂云母及硅酸盐矿物的化学式计算与元素估算

含锂云母是电子探针参数化应用的典型对象。Li是云母分类与资源评价的关键元素，但电子探针无法直接测定。Tischendorf等[13]利用电子探针数据建立含锂云母Li含量估算方法，并提出用于图解表达的分类图；Yavuz[14]开发LIMICA程序，用于根据云母电子探针数据估算Li含量并开展三八面体云母分类；Wang等[15]采用机器学习方法改进云母中Li含量估算；Breiter等[16]对相关经验方法的可靠性和适用边界进行了讨论。上述研究表明，Si、Al、Fe、Mg、Mn、F、Rb等元素的电子探针定量结果，可为含锂云母化学式计算、Li含量间接估算和云母类型划分提供成分基础。

基于电子探针数据获得的矿物化学参数，可进一步用于含锂云母类型划分及不同云母相之间的成分差异分析。如图3所示，电子探针成分数据经参数计算后可投影到含锂云母分类图中，用于区分铁锂云母、富锂白云母等不同类型；同时，沿矿物颗粒或不同云母相设置测点，可反映F、FeO、Rb_2O、Cs_2O及计算Li_2O含量的变化特征，从而将微区成分数据与矿物类型划分和后续工艺意义解释联系起来。

在选冶研究中，含锂云母的矿物化学组成与浮选、磁选、焙烧浸出及产品质量评价均有关联。Korbel等系统总结了锂云母浮选中晶体化学特征、表面性质和药剂制度对分选行为的影响[17]；Gao等[18]综述硬岩锂矿中锂辉石、锂云母、铁锂云母和透锂长

表1　典型矿物体系电子探针定量分析常规条件参考

Table 1　Reference analytical conditions for EPMA analysis of typical mineral systems

矿物体系	加速电压/kV	束流/nA	束斑直径/μm	主要分析元素及特征谱线	峰值计数时间/s	背景计数时间/s	基体校正方法
硫化物(磁黄铁矿、闪锌矿等)	20	20～30	1～2	Fe Kα、S Kα、Zn Kα、Cu Kα、Mn Kα	20～30	10～15	ZAF/PAP
氧化物(钛磁铁矿、铬铁矿等)	15	20	1～5	Fe Kα、Ti Kα、V Kα、Cr Kα、Mg Kα、Al Kα	10～20	5～10	ZAF/PAP
硅酸盐(含锂云母等)	15	10～20	2～10	Si Kα、Al Kα、Fe Kα、Mg Kα、Mn Kα、F Kα、Rb Lα	10～20	5～10	ZAF/PAP
钨锡矿物(黑钨矿、锡石等)	15～20	20	1～3	W Lα、Mn Kα、Fe Kα、Sn Lα、Nb Lα、Ta Lα	20～30	10～15	ZAF/PAP
闪锌矿(低含量伴生元素)	25	100	＜1	In Lα、Ge Lα、Cd Lα、Zn Kα、Fe Kα	60～120	30～60	ZAF/PAP

注：上述分析条件为常规参考范围，实际条件应根据目标元素、矿物稳定性、仪器配置及所需检出限优化调整。

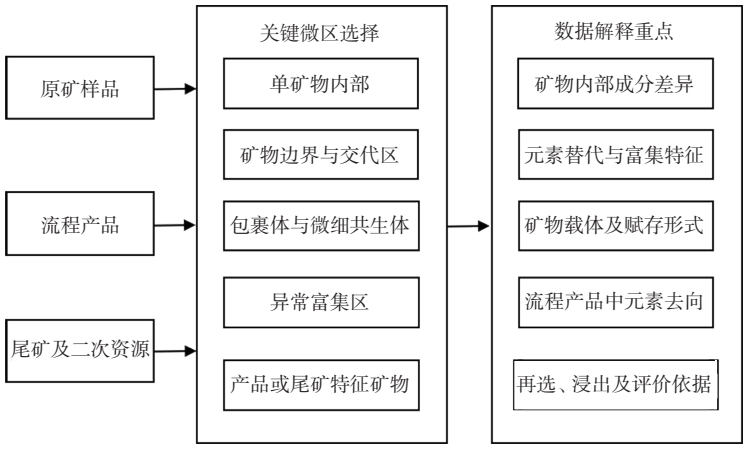
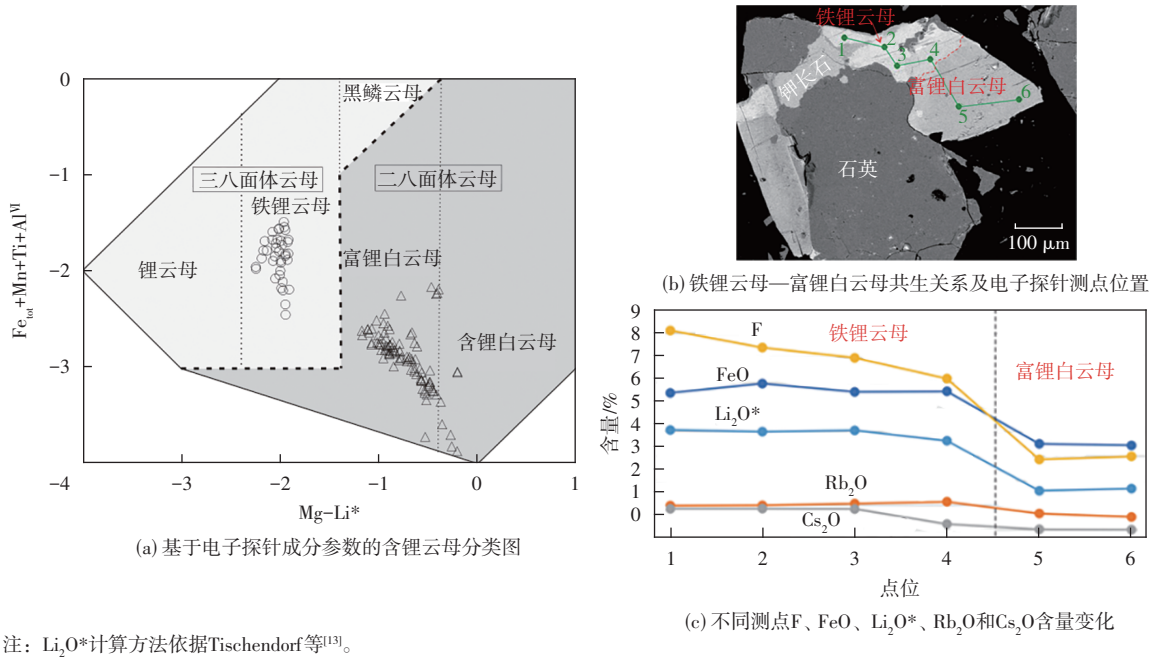


图2 电子探针关键微区选择与测点布置逻辑

Fig. 2 Logic of key micro-area selection and analytical spot arrangement for EPMA



(a) 基于电子探针成分参数的含锂云母分类图

(b) 铁锂云母—富锂白云母共生关系及电子探针测点位置

(c) 不同测点F、FeO、Li_2O*、Rb_2O和Cs_2O含量变化

注：Li_2O*计算方法依据Tischendorf等[13]。

图3 含锂云母电子探针数据的分类与成分剖面示例

Fig. 3 Classification and compositional profile of Li-bearing micas based on EPMA data

石的提锂工艺，指出不同矿物类型对预处理和浸出路径具有明显影响。对于铁锂云母，Fe含量与磁性密切相关。Chelgani等[19]研究了铁锂云母化学组成与磁化率之间的关系，指出化学组成变化会影响其磁选响应；Siame等[20]针对瓷土生产中的云母质废料，采用浮选、湿式强磁选、焙烧和浸出流程回收锂，其中磁性产物主要为铁锂云母，说明铁锂云母的含铁特征可作为磁选富集的重要依据。Jandová等[21]对铁锂云母废料制备锂、铷产品开展研究，也表明磁选富集后的铁锂云母精矿可进一步通过焙烧—浸出处理实现有价组分回收。

因此，含锂云母研究中电子探针数据的作用不只体现在Li含量间接估算，还体现在Fe、F、Rb、Cs等元素特征与分选、焙烧浸出及产品利用方向之间的联系。除含锂云母外，云母、绿泥石、角闪石、滑石、蛇纹石等硅酸盐脉石矿物中Fe、Mg、Al、F等元素替代关系，也可能影响矿物表面性质、泥化程度、浮选药剂消耗及精矿杂质指标。电子探针分析结果可为这些矿物的化学式计算、元素替代关系判断和矿物化学参数提取提供成分数据，并可结合X射线衍射、红外光谱、表面电性测试等结果进一步解释其对工艺流程的影响[1-2,6]。

2.2 磁黄铁矿的Fe/S原子比与非化学计量特征

磁黄铁矿是典型的非化学计量硫化物，通式常表

示为$Fe_{1-x}S$，其Fe缺位程度与晶体结构、磁性、氧化行为及浮选响应有关[22]。在含磁黄铁矿的硫化矿石中，磁黄铁矿可能进入铜精矿、硫精矿或锡重选产品，对铜硫分离、镍铜矿浮选、锡重选及硫精矿质量产生影响。

Multani等[23]比较了不同磁黄铁矿超结构在不同粒级中的浮选回收差异，指出磁黄铁矿结构类型和粒度分布会影响其浮选行为。Rezvani等[24]围绕磁黄铁矿识别与定量问题开展研究，指出磁黄铁矿浮选行为的复杂性与其非化学计量组成和晶体结构密切相关。Ye等[25]以锡铜多金属矿为对象，结合电子探针、扫描电镜能谱和X射线衍射等方法分析流程产品中的磁黄铁矿类型，指出强磁性磁黄铁矿主要影响铜浮选，而六方磁黄铁矿会影响锡石重选回收。叶小璐等[26]在高砷硫精矿砷硫分离研究中采用磁选—浮选联合流程，为含磁黄铁矿硫化矿产品质量控制提供了工艺参考。

电子探针可通过Fe和S的定量结果计算Fe/S原子比，并进一步换算磁黄铁矿化学式，为其非化学计量特征和类型判别提供成分依据。由于不同磁黄铁矿超结构通常具有相对明确的Fe/S比值范围，并对应不同磁性和浮选行为，因此在工艺矿物学研究中，可利用电子探针成分数据对单斜、六方等磁黄铁矿类型进行初步划分，并据此分析其在流程产品中的分布及对磁选、浮选和重选过程的影响[25]。对于结构型关系复杂或需要进一步确认的样品，可结合X射线衍射、磁性测试或其他结构分析方法进行校核。由此，电子探针数据不仅可作为矿物化学层面的定量依据，也可为磁黄铁矿类型识别和分选行为解释提供快速有效的参数支撑。

2.3　钛磁铁矿与铬铁矿的固溶体组分与产品质量参数

钛磁铁矿和铬铁矿均属典型固溶体矿物，其工艺评价需要关注Fe、Ti、V、Cr、Mg、Al等元素在矿物中的配分和替代关系。电子探针定量结果可用于获得阳离子组成，并进一步计算固溶体组分及产品质量相关参数。

钛磁铁矿中Ti、V、Cr、Mg、Al等元素可进入磁铁矿结构，也可表现为钛铁矿出溶、镁铝尖晶石共生等形式[27-29]。Zhu等对攀枝花钒钛磁铁矿开展工艺矿物学研究，利用电子探针分析钛磁铁矿和钛铁矿的元素组成，并揭示钛磁铁矿、钛铁矿及镁铝尖晶石之间的成分差异和共生关系[28]。Tan等[29]研究Ti富磁铁矿中的出溶结构及其矿物学成因，说明Ti、Fe、Mg、Al等元素配分与磁铁矿-钛铁矿出溶关系密切。这些研究表明，电子探针数据可用于解释磁选过程中Fe、Ti、V等元素的产品分布及精矿质量变化。

铬铁矿产品等级常受Cr_2O_3含量、Cr/Fe比值、SiO_2、Al_2O_3、MgO等指标制约。Pownceby等对南非铬铁矿开展自动矿物学和定量矿物学研究，综合运用化学分析、X射线衍射、显微镜、QEMSCAN和电子探针等方法，分析铬铁矿的矿物组成、主要脉石杂质及提质方案[27]。电子探针通过对尖晶石族矿物中Cr、Fe、Mg、Al的定量测定，可计算Cr/Fe、Mg#和Cr#等参数，并用于判断产品用途和提质方向[27]。因此，钛磁铁矿和铬铁矿的电子探针研究应重点关注固溶体组分、元素配分与产品质量参数之间的关系。

2.4　钨锡矿物的端元组成与元素替代关系

钨锡矿物的回收及产品质量控制通常涉及重选、磁选、浮选及冶炼等环节。黑钨矿、白钨矿、锡石的粒度、嵌布关系和伴生矿物特征影响回收效果，而Fe/Mn比值、Nb-Ta-W替代、Fe-Ti等杂质元素进入矿物晶格的程度，则进一步影响矿物类型划分、磁性差异及产品质量。

黑钨矿系列由铁钨矿和锰钨矿端元组成，Fe/Mn比值是矿物类型划分和成分演化分析的重要参数。Wang等[30]利用Fe/(Fe+Mn)等参数分析石英脉型黑钨矿矿物化学差异和成矿流体演化。虽然此类研究多服务于成因解释，但Fe/Mn端元组成对矿物磁性差异、重选产品质量及矿物类型识别同样具有选冶意义。

锡石中Fe、Nb、Ta、W等元素替代关系也可通过电子探针进行定量分析。Fosu等[31-32]综述锡石提取冶金研究进展时指出，锡石矿物学特征、伴生矿物和杂质元素对锡回收及冶金过程具有重要影响。Fu等[33]针对钨锡尾矿中黑钨矿和锡石的联合选别流程开展研究，指出尾矿中残余目的矿物的粒度、组成和伴生关系是制定再选流程的关键依据。在锡铜多金属矿选矿中，Ye等[25]还指出磁黄铁矿进入锡粗精矿会导致S含量偏高，从而影响产品质量。因此，钨锡矿物的电子探针分析应与流程产品考查结合，重点解释端元组成、元素替代和伴生矿物对重选、磁选及产品质量的影响。

2.5　闪锌矿的微量元素赋存与综合利用

闪锌矿是In、Ge、Cd等伴生元素的重要载体之一。对于这类低含量元素，仅依据元素总量数据难以判断其具体矿物载体、是否进入闪锌矿晶格、能否随锌精矿富集，或是否受微细包裹体和次生改造控制。电子探针微区定量分析可用于测定闪锌矿中相关元素含量，并结合矿物共生关系和流程产品分布判断其综合利用潜力。

Schirmer等[34]针对闪锌矿中In的电子探针定量提出多点校准方法，使用不同In、Cd掺杂的ZnS晶体建立校准曲线，提高了In微区定量的可靠性[11]；其后续研究还采用EPMA和APT分析闪锌矿中In和Sb的分布特征，并基于EPMA结果讨论Cu、In、Sb之间的相关关系。Tiu等[32]关于闪锌矿浮选的研究表明，闪锌矿化学组成、粒度及解离特征共同影响浮选回收，电子探针可用于验证关键矿物化学数据。White等[35]在铅锌矿山废弃物研究中对闪锌矿和异极矿开展电子探针分析，获得了Ge在不同矿物中的含量数据，为风化条件下Ge矿物载体变化判断提供了依据。

从选冶角度看，若In、Ge、Cd等元素稳定进入闪锌矿晶格，则可能随锌精矿富集并在冶炼过程中回收或控制；若其与微细包裹体、次生矿物或局部交代有关，则需结合磨矿、浮选、冶金及尾矿再评价进行综合判断。因此，闪锌矿的电子探针研究应重点关注低含量元素定量可靠性、矿物载体识别及其在流程产品中的去向。

2.6 尾矿与二次资源的矿物载体与赋存特征识别

尾矿和历史矿山废弃物是矿物基因解析的重要拓展对象。随着原生矿石品位下降和资源综合利用需求增加，尾矿中残留有价及伴生元素的资源价值受到更多关注[35-37]。尾矿样品具有元素含量低、矿物颗粒细、次生矿物发育、空间分布不均等特点，单纯全元素分析难以判断残余有价及伴生元素的矿物载体、赋存形式和后续可利用方式。

White等[35]研究表明，铅锌矿山废弃物在风化过程中Ge会发生重新分配，风化和次生矿物形成可能改变其矿物载体。Brough等[3]指出，矿山废弃物的工艺矿物学表征对其再处理和环境风险评价具有基础作用；Bevandić等[36]对历史Pb-Zn矿山废弃物中金属赋存状态的研究，强调了解析金属元素矿物载体和工艺可回收性的重要性；Vitti等[37]综述尾矿再处理与价值再评价时也指出，尾矿资源化需结合矿物学、工艺及环境约束综合判断。

上述研究表明，尾矿二次资源评价不仅需要明确元素总量，更需要确定元素所在矿物、赋存形式及其在再选、浸出或环境过程中的行为。电子探针可与自动矿物学、X射线衍射、浸出试验和选矿试验相结合，用于建立从元素总量、矿物载体到工艺可利用性的评价路径。

综上，电子探针微区定量数据在不同矿物体系中的参数提取重点及工艺指示意义各有侧重，相关内容归纳见表2。

由表2可知，电子探针数据经矿物化学式、原子比、端元组成、固溶体组分及微量元素赋存特征等参数化处理后，可将微区成分信息转化为具有工艺解释意义的矿物化学参数，为后续选冶响应分析和工艺应用提供依据。

表2 典型矿物体系电子探针参数及其工艺指示意义

Table 2 EPMA-derived parameters and their process-indicative significance in typical mineral systems

矿物体系	关键电子探针参数	可计算矿物化学参数	主要工艺指示意义	代表性文献
含锂云母	Si、Al、Fe、Mg、Mn、F、Rb、Cs	Li间接估算、云母类型、结构式	指示浮选、磁选、焙烧浸出及产品利用差异	[13-21]
磁黄铁矿	Fe、S	Fe/S原子比、Fe缺位、非化学计量特征	判断磁性差异、结构类型及其对浮选、磁选和重选的影响	[22-26]
钛磁铁矿	Fe、Ti、V、Cr、Mg、Al	固溶体组分、元素配分、Ti/V/Cr等元素特征	解释磁选产品质量、钒钛分布及精矿质量变化	[28-29]
铬铁矿	Cr、Fe、Mg、Al	Cr/Fe、Mg#、Cr#	评价铬铁矿品位、提质方向及产品用途	[27]
黑钨矿/锡石	Fe、Mn、W、Sn、Nb、Ta、Ti	Fe/Mn比、端元组成、元素替代关系	解释重选、磁选差异及钨锡产品质量	[25, 30-31, 33]
闪锌矿	Zn、Fe、Mn、In、Ge、Cd、Sb、Cu	微量元素含量、伴生元素赋存特征	判断In、Ge、Cd等伴生元素载体及综合利用潜力	[11, 32-33, 35]
尾矿二次资源	残余有价元素、伴生元素、次生矿物成分	矿物载体、赋存形式、元素富集特征	支撑尾矿再选、浸出评价、环境风险与资源再评价	[3, 35-37]

3 化学成分参数的工艺应用方向

3.1 微区定量与整体表征协同

电子探针微区分析适用于关键矿物和关键微区的精准定量，能够获得矿物主量、次量及部分低含量元素的原位定量数据，并进一步用于矿物化学式、原子比、端元组成、固溶体组分和非化学计量特征等参数计算。然而，复杂金属矿石通常具有矿物组成不均、粒度分布复杂、嵌布关系多样和微细粒矿物分布不均等特点，少量电子探针点分析结果难以直接代表矿石整体性质。因此，在矿物基因解析中，电子探针数据不宜孤立使用，而应与自动矿物学、X射线衍射、SEM-EDS、LA-ICP-MS、选矿试验和流程产品分析等数据协同解释。

自动矿物学系统能够获得矿物组成、颗粒粒度、解离特征和金属分布等统计信息，已广泛用于矿物加工问题研究[38]。Warlo等[39]研究表明，自动矿物学在微米级微量矿物识别方面仍受扫描分辨率和混合X射线信号影响；Blannin等[40]则指出，自动矿物学定

量结果需要关注采样统计与不确定性表达。因此，电子探针与自动矿物学之间具有互补关系：自动矿物学用于整体统计和关键矿物定位，电子探针用于关键矿物及微区的高精度定量。进一步地，X射线衍射可用于物相和结构类型校核，SEM-EDS可用于微区形貌观察和快速筛查，LA-ICP-MS可补充痕量元素信息，选矿试验和流程产品分析则可将矿物化学参数与实际工艺指标建立联系。不同技术方法在矿物基因解析中的协同作用见表3。

表3　电子探针与其他矿物学分析技术在矿物基因解析中的协同作用

Table 3　Synergistic roles of EPMA and other mineralogical analytical techniques in mineral gene analysis

技术方法	主要获得信息	与电子探针的互补关系	在矿物基因解析中的作用	代表性文献
自动矿物学	矿物组成、粒度、解离度、金属分布	提供整体统计和关键矿物定位，电子探针提供高精度微区定量	建立整体矿物分布与关键矿物成分之间的对应关系	[2,38-40]
X射线衍射	矿物物相、晶体结构、结构类型	校核电子探针难以直接判别的结构类型	用于磁黄铁矿、黏土矿物、尾矿次生矿物等结构识别	[22,24-25]
SEM-EDS	微区形貌、半定量元素组成、矿物共生关系	快速筛查点位，电子探针进一步精确定量	支撑点位选择、矿物识别和包裹体判断	[25,27-28]
其他微区微量元素分析	微量、痕量元素含量及分布	补充电子探针对极低含量元素或局部富集特征识别的不足	用于伴生元素载体判断、元素相关性分析和资源潜力评价	[11,34,35]
选矿试验与流程产品分析	回收率、品位、杂质含量、产品去向	将电子探针参数与实际工艺指标建立联系	解释分选行为、产品质量和回收损失原因	[1,3,25-26,32,37]

由表3可知，电子探针数据的工艺解释价值不仅取决于单点成分分析精度，还取决于其与整体矿物组成、结构类型、微量元素分布及流程产品指标之间的对应关系。通过多源数据协同，可提高电子探针分析点位选择的代表性，并增强微区定量结果对选冶行为解释和工艺优化的支撑作用。

在复杂矿石、尾矿和流程产品研究中，可先通过显微镜、自动矿物学和图像分析明确矿物分布、粒度和连生关系，再针对关键矿物、边界区域、包裹体或异常富集区开展电子探针分析。通过整体统计与微区定量相结合，可提高电子探针分析点位的针对性和代表性，使微区成分数据更好地服务于矿石整体评价、流程产品解释和选冶工艺优化。

3.2　矿物化学参数与选冶指标关联

通过电子探针获得的矿物化学参数，只有与流程产品性质和选冶指标相结合，才能进一步转化为工艺解释依据。后续研究可在原矿、精矿、中矿和尾矿等流程产品中同步获取矿物化学参数、矿物组成、粒度嵌布特征和选冶指标，分析关键元素配分、产品质量变化和回收损失之间的关系。通过这种方式，可减少单点成分数据与工艺指标之间的脱节，使电子探针结果更好地服务于流程优化和产品质量控制。

3.3　尾矿二次资源中的应用

在尾矿二次资源研究中，电子探针分析应与尾矿再选、浸出评价和环境风险分析等具体应用场景相结合。对于再选对象，可重点分析残余目的矿物的成分、粒度和连生关系；对于伴生元素综合利用，可重点识别其矿物载体、晶格进入情况和流程产品去向；对于风化尾矿和矿山废弃物，可结合次生矿物组成判断元素固定、迁移和释放特征。通过与自动矿物学、X射线衍射、浸出试验和流程产品分析结合，电子探针数据可用于判断尾矿中有价组分的再利用方式和工艺适应性。

4　矿物基因解析中化学成分参数的规范化表达

电子探针微区分析获得的矿物化学成分数据，是矿物基因解析中化学成分维度的重要定量信息。相关数据经矿物化学参数计算后，可进一步转化为矿物化学式、端元组成、原子比、固溶体组分、非化学计量特征、微量元素含量等成分参数，并用于支撑矿物类型划分、元素赋存状态判断和产品质量分析。

围绕复杂金属矿石和尾矿二次资源评价，电子探针数据可从样品来源、矿物类型、分析点位、元素含量、化学式参数、端元组成、原子比、固溶体组分、矿物载体、流程产品去向及对应选冶指标等方面进行规范化整理。通过这种表达方式，可使单点成分数据与矿物组成、流程产品和选冶指标之间形成对应关系。

在此基础上，规范化表达的重点应由元素含量罗列转向具有工艺解释意义的矿物化学成分参数构建。对于含锂云母、磁黄铁矿、钛磁铁矿、铬铁矿、钨锡矿物、闪锌矿及尾矿二次资源等典型对象，可进一步建立矿物化学参数与选冶响应之间的对应关系，为复杂矿石的工艺评价、流程优化及资源再评价提供更精细的矿物学依据。电子探针微区成分数据经参数化计算转化为矿物基因编码参数，并最终输入选冶工艺预

测模型，完整数据流转路径见图4，该框架展示了矿物基因解析由微观成分表征向选冶工艺预测延伸的潜在方向。

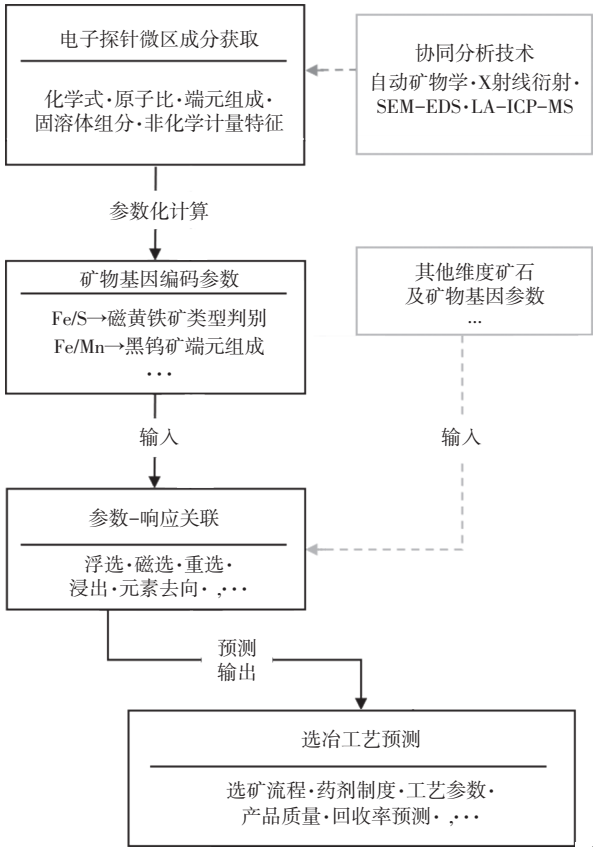


图4 电子探针微区参数在工艺预测中的数据流转路径示意图

Fig. 4 Schematic diagram of data flow path of EPMA parameters towards process prediction

5 结论

1) 电子探针微区分析可为矿物基因解析中的化学成分表征提供高精度原位定量数据，尤其适用于需要进一步计算矿物化学式、原子比、端元组成、非化学计量特征和固溶体组分的矿物体系。其分析结果可作为矿物化学成分参数提取的定量基础。

2) 对于成分差异具有判别意义或工艺指示意义的矿物体系，电子探针数据可用于揭示元素替代、端元变化、固溶体组成及微量元素赋存差异，并进一步解释矿物类型差异、产品质量变化及伴生元素富集规律对选冶响应的影响。

3) 电子探针分析结果应与自动矿物学、X射线衍射、LA-ICP-MS、流程产品分析和选矿试验结果结合使用。通过矿物组成、粒度嵌布、结构类型、微量元素分布和选冶指标等信息的综合解释，可进一步提高电子探针数据对复杂矿石流程优化、产品质量控制和尾矿二次资源评价的支撑作用。

参考文献

[1] Lotter N O. Modern process mineralogy: an integrated multi-disciplined approach to flowsheeting[J]. Minerals Engineering, 2011, 24(12): 1229-1237.

[2] Gu Ying, Schouwstra R P, Rule C. The value of automated mineralogy[J]. Minerals Engineering, 2014, 58: 100-103.

[3] Brough C P, Warrender R, Bowell R J, et al. The process mineralogy of mine wastes[J]. Minerals Engineering, 2013, 52: 125-135.

[4] 孙传尧，周俊武，贾木欣，等. 基因矿物加工工程研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2018(1): 1-7.
Sun Chuanyao, Zhou Junwu, Jia Muxin, et al. Research on genetic mineral processing engineering[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2018(1): 1-7.

[5] 方明山，肖仪武，李磊. 基于矿石基因的铜选矿回收率预测方法探讨[J]. 有色金属工程, 2021(10): 100-107.
Fang Mingshan, Xiao Yiwu, Li Lei. Discussion on prediction method of copper recovery based on ore gene[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2021(10): 100-107.

[6] 孙乾予，印万忠，宋振国. 影响典型铜矿物可浮性的晶体化学基因研究[J]. 金属矿山, 2020, 49(6): 42-47.
Sun Qianyu, Yin Wanzhong, Song Zhenguo. Study on the relationship between floatability and genetic characteristics of crystal chemistry of copper minerals[J]. Metal Mine, 2020, 49(6): 42-47.

[7] Llovet X, Moy A, Pinard P T, et al. Electron probe microanalysis: a review of recent developments and applications in materials science and engineering[J]. Progress in Materials Science, 2021, 116: 100673. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2020.100673.

[8] Donovan J J, Singer J W, Armstrong J T. A new EPMA method for fast trace element analysis in simple matrices[J]. American Mineralogist, 2016, 101(8): 1839-1853.

[9] Yang Shuiyuan, Jiang Shaoyong, Mao Qian. Electron probe microanalysis in geosciences: analytical procedures and recent advances[J]. Atomic Spectroscopy, 2022, 43(2): 186-200.

[10] Donovan J J, Allaz J M, Handt A V D, et al. Quantitative WDS compositional mapping using the electron microprobe[J]. American Mineralogist, 2021, 106(11): 1717-1735.

[11] Schirmer T, Ulrich T. A multi-point calibration method for electron probe microanalysis(EPMA)of indium in

sphalerite(ZnS)[J]. Scientific Reports, 2025, 15: 7915. DOI: 10.1038/s41598-025-91085-x.

[12] Batanova V G, Sobolev A V, Magnin V. Trace element analysis by EPMA in geosciences: detection limit, precision and accuracy[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2018, 304: 012001. DOI: 10.1088/1757-899x/304/1/012001.

[13] Tischendorf G, Gottesmann B, Förster H J, et al. On Li-bearing micas: estimating Li from electron microprobe analyses and an improved diagram for graphical representation[J]. Mineralogical Magazine, 1997, 61: 809-834.

[14] Yavuz F. LIMICA: a program for estimating Li from electron-microprobe mica analyses and classifying trioctahedral micas in terms of composition and octahedral site occupancy[J]. Computers & Geosciences, 2001, 27(2): 215-227.

[15] Wang Lu, Su Cheng, Wang Luoqi, et al. Refined estimation of Li in mica by a machine learning method[J]. American Mineralogist, 2022, 107(6): 1034-1044.

[16] Breiter K, Vašinová Galiová M, Korbelová Z, et al. Can lithium contents in mica be correctly calculated? Tischendorfs proposal 25 years after[J]. Mineralogical Magazine, 2023, 87(6): 878-886.

[17] Korbel C, Filippova I V, Filippov L O. Froth flotation of lithium micas: a review[J]. Minerals Engineering, 2023, 192: 107986. DOI: 10.1016/j.mineng.2022.107986.

[18] Gao Tianming, Fan Na, et al. Lithium extraction from hard rock lithium ores(spodumene, lepidolite, zinnwaldite, petalite): technology, resources, environment and cost[J]. China Geology, 2023, 6(1): 137-153.

[19] Chelgani S C, Leißner T, Rudolph M, et al. Study of the relationship between zinnwaldite chemical composition and magnetic susceptibility[J]. Minerals Engineering, 2015, 72: 27-30.

[20] Siame E, Pascoe R D. Extraction of lithium from micaceous waste from China clay production[J]. Minerals Engineering, 2011, 24(14): 1595-1602.

[21] Jandová J, Dvořák P, Vu H N. Processing of zinnwaldite waste to obtain Li_2CO_3[J]. Hydrometallurgy, 2010, 103(1/2/3/4): 12-18.

[22] Tang Xiaoqin, Chen Ye. A review of flotation and selective separation of pyrrhotite: a perspective from crystal structures[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2022, 32(4): 847-863.

[23] Multani R S, Waters K E. Flotation recovery-by-size comparison of pyrrhotite superstructures with and without depressants[J]. Minerals Engineering, 2019, 130: 92-100.

[24] Rezvani A, Raji F, Liu Qi, et al. Identification and quantification of pyrrhotite superstructures in base metal sulfide ore samples: a critical review[J]. Minerals Engineering, 2024, 218: 108975. DOI: 10.1016/j.mineng.2024.108975.

[25] Ye Xiaolu, Tong Xiong, Xie Xian. Influence of mineralogy and mineralogy approach to optimize processing: a case study of tin-copper polymetallic ore[J]. Minerals, 2024, 14(6): 554. DOI: 10.3390/min14060554.

[26] 叶小璐, 袁经中. 某高砷硫精矿砷硫分离技术研究[J]. 矿冶工程, 2017, 37(3): 68-71.
Ye Xiaolu, Yuan Jingzhong. Separation of arsenic and sulfur from high arsenic-bearing pyrite concentrate[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2017, 37(3): 68-71.

[27] Pownceby M I, McCallum D A, Bruckard W J. Automated and quantitative mineralogy applied to chromite ore characterization and beneficiation[J]. Minerals, 2023, 13(3): 440. DOI: 10.3390/min13030440.

[28] Zhu Fuxing, Ma Zhanshan, Gao Guanjin, et al. Process mineralogy of vanadium titanomagnetite ore in Panzhihua, China[J]. Separations, 2023, 10(3): 147. DOI: 10.3390/separations10030147.

[29] Tan Wei, Liu Peng, He Hongping, et al. Mineralogy and origin of exsolution in Ti-rich magnetite from different magmatic Fe-Ti oxide-bearing intrusions[J]. The Canadian Mineralogist, 2016, 54(3): 539-553.

[30] Wang Liqiang, Li Baoliang, Wang Yong, et al. Tracing the Fe-enriched quartz vein-type wolframite mineralization: wolframite U-Pb dating and compositions of wolframite and scheelite from the Anglonggangri and Jiaoxi areas, Xizang, China[J]. Ore Geology Reviews, 2024, 170: 106154. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2024.106154.

[31] Fosu A Y, Bartier D, Diot F, et al. Insight into the extractive metallurgy of tin from cassiterite[J]. Materials, 2024, 17(13): 3312. DOI: 10.3390/ma17133312.

[32] Tiu G, Ghorbani Y, Jansson N, et al. Ore mineral characteristics as rate-limiting factors in sphalerite flotation: comparison of the mineral chemistry(iron and manganese content), grain size, and liberation[J]. Minerals Engineering, 2022, 185: 107705. DOI: 10.1016/j.mineng.2022.107705.

[33] Fu Junhao, Zhang Zhifeng, Han Haisheng, et al.

Combined beneficiation process for wolframite and cassiterite from tungsten tailings: mechanism and case study[J]. Green and Smart Mining Engineering, 2025, 2(4): 427-439.

[34] Schirmer T, Ließmann W, MacAuley C, et al. Indium and antimony distribution in a sphalerite from the "burgstaetter gangzug" of the upper Harz Mountains Pb-Zn mineralization[J]. Minerals, 2020, 10(9): 791. DOI: 10.3390/min10090791.

[35] White S J O, Piatak N M, Mcaleer R J, et al. Germanium redistribution during weathering of Zn mine wastes: implications for environmental mobility and recovery of a critical mineral[J]. Applied Geochemistry, 2022, 143: 105341. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2022.105341.

[36] Bevandić S, Blannin R, Gomez Escobar A, et al. Metal deportment in Pb-Zn mine wastes from a historic tailings pond, Plombières, East Belgium[J]. Minerals Engineering, 2022, 184: 107628. DOI: 10.1016/j.mineng.2022.107628.

[37] Vitti C, Arnold B J. The reprocessing and revalorization of critical minerals in mine tailings[J]. Mining, Metallurgy & Exploration, 2022, 39(1): 49-54.

[38] Schulz B, Sandmann D, Gilbricht S. SEM-based automated mineralogy and its application in geo-and material sciences[J]. Minerals, 2020, 10(11): 1004. DOI: 10.3390/min10111004.

[39] Warlo M, Wanhainen C, Bark G, et al. Automated quantitative mineralogy optimized for simultaneous detection of (precious/critical) rare metals and base metals in a production-focused environment[J]. Minerals, 2019, 9(7): 440. DOI: 10.3390/min9070440.

[40] Blannin R, Frenzel M, Tuşa L, et al. Uncertainties in quantitative mineralogical studies using scanning electron microscope-based image analysis[J]. Minerals Engineering, 2021, 167: 106836. DOI: 10.1016/j.mineng.2021.106836.

(本文编辑 汪东芳)

【缅怀寄语】

与孙传尧先生相处的时日虽短,但先生的音容与教诲,成为我入行之初最深的印记。

初入矿冶领域不久,因从事稀有金属方向研究,我有幸列席柿竹园项目的一次会议。那是我第一次见到先生。"柿竹园法"早已载入我求学时的教材,而今这项工艺的开创者就坐在眼前,询问的却全是最为具体务实的问题。寥寥数语,他便点出我研究思路中的含糊之处,同时提供了一个我从未设想过的研究视角。身为后辈临场的局促忐忑,就在这样平实祥和的对话里悄然消散。

此后两年,我有幸参与先生主持的锂铍钽铌等战略性矿产资源综合利用咨询研究项目,在肖仪武所长带领下承担部分研究工作。数次讨论会上,彼时先生已年近八旬,思路依旧清晰敏锐,常令在场后辈由衷敬佩:从资源禀赋研判到工艺流程论证,层层脉络了然于心。后来我才体味到这份从容的来处——20世纪60年代末,他与同窗奔赴可可托海,把人生最好的十年奉献给了锂铍钽铌资源开发;半个多世纪后,又带领我们这一代人继续求解这类金属资源开发利用的全新课题。山河未改,薪火已传。

先生倡导的基因矿物加工工程,将矿床成因、矿石性质与矿物特性纳入矿物加工"基因"内核,为复杂难处理矿石的研究开辟了新路径。本文关于矿物基因解析的一点浅探,正是循着这条路走来的。谨以此文,遥寄追念。

先生于我辈后学,恰似远山于行路之人:虽未能登临顶峰,却始终能够指引前行的方向。

——王 臻