

用扫描电镜-图象分析方法研究 某区稀土、铌矿石的元素赋存状态

任英忱、孙未君、马凤俊、程敏清

(冶金部天津地质调查所)

林天辉、陈义星、蔡新兴

(上海钢铁研究所)

某区西部矿区稀土、铌矿物是该区有意义的工业矿物。该类矿物的定量准确程度,将直接影响将来的工艺流程。该区稀土、铌矿物具有含量低、种类多、颗粒细,且某些矿物的光性近似、难于鉴定、矿石又遭受表生氧化等特点,故用传统的在显微镜下数颗粒法困难较大。为提高定量的精度,作者采用 \times 射线微区分析结合图象分析进行稀土、铌矿物的定量方法。通过工作,查明该区的 Nb_2O_5 90%呈独立矿物存在,在铌矿物中主要为铌铁矿类。铌铁矿类又可细分为铌铁矿、锰铌铁矿和铌锰矿,并能确定其含量,而这是数粒法无法达到的。 \times 射线微区分析和图象分析近代仪器的工作量,事先经过数学概率计算,在保证统计精度和样品代表性的前提下,将工作量减少到合理限度。用扫描电镜-图象分析进行矿物定量,国外虽有先例^①,但象该区这样的微、细、杂矿石的矿物定量,尚未见报导。

一、定量流程方案的制定

用扫描电镜结合图象分析进行矿物定量,第一步是区分和识别矿物,就是根据矿物所含的特征元素在电镜下进行面扫描(其图象如图版I-1、2、3、4),然后,再将特征元素的 \times 射线面分布图象进行重叠(见图版I-5),用图象分析仪将重叠的部分定出矿物的种类,并通过计算机准确计算出每种矿物的面积值和面积百分比。这种方法区分矿物准确,计算出的矿物含量精度高,但这种方法不能直接用在矿物含量稀少(仅有0.1—1%的样品)的全矿石的砂光薄片上。因为扫描照片的全视域,在分辨清楚的前提下,仅能容下150—200个颗粒。而某区矿石铌矿物含量为0.08%,稀土矿物含量为1.5%。这样,即使投入大量的扫描工作,也不会收到任何效果。为此,在扫描之前,要使稀土、铌矿物富集,就要制定一个定量的流程方案,以便去掉(几乎)全部的脉石矿物,使稀土、铌矿物在样

品中得到最大限度地富集。为此,制定这流程应考虑以下方面:

(一) 定量全过程的金属量平衡,计算出的金属量平衡系数应达到部颁化学分析误差标准。矿石 Nb_2O_5 含量0.06%,金属量平衡系数应不小于85%; TR_2O_3 含量1%的矿石,金属量平衡系数应在90%以上。为达到上述指标,对流程中的每一步骤要求如下:

1. 流程中为去掉脉石矿物所用的化学试剂对铌、稀土矿物都应该溶解很少,并要经过单矿物溶解实验,借以保证稀土、铌呈独立矿物状态的部分数字的可靠性。

笔者用 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ +酒石酸,去掉样品中的含氟矿物,用 HCl +酒石酸冷溶磁铁矿及碳酸盐矿物,这两种试剂对各种铌矿物的溶解量均很少,详见表1。

2. 对分离过程中排除的磁铁矿、含铁白云石、云母、闪石都要精确定量、称重,分析出每种矿物中 Nb_2O_5 、 TR_2O_3 含量,并计算出分数量。被排除的矿物应不夹带稀土、铌的单独矿物,并通过显微镜、物相分析等多种方法进行检查,对查出的少量独立矿物,要计算其含量,并加回到富集样中。

3. 对流程各部分的分样,都要保证其代表性,对扫描电镜制作砂光薄片样品,应严格按缩分公式进行。扫描视域的选择,应事先在砂光片上划出方格网,按代表性排列视域,借以减少矿物定量过程的随机误差。

(二) 为了避免重选中粗粒轻矿物与细粒重矿物混杂在一起,同时,限于矿物分离技术的现状,矿石破碎后,还应分级进行提纯,目前分四个粒级: $0.097 \sim +0.074mm$, $-0.074 \sim +0.045mm$, $-0.045 \sim +0.02mm$, $-0.02mm$ 。

^① G.巴贝瑞等,1981,国外岩矿鉴定现代技术方法,地质矿产部情报研究所出版。

表1 在化学试剂中铌矿物及脉石矿物溶出量

Table 1. The amounts Nb, obtained by dissolve niobium minerals and gangue of mineral of in chemical reagent

在10% AlCl ₃ · 6H ₂ O + 酒石酸中溶出量				在浓HCl + 酒石酸冷浸时的溶出量			
矿物	溶出率(%)	铌矿物	Nb ₂ O ₅ 的溶出率(%)	矿物	溶出率(%)	铌矿物	Nb ₂ O ₅ 的溶出率(%)
萤石	99.82	易解石	0.24	磁铁矿*	99.61	易解石	0.57
方解石	100	黄绿石	0.13	磁铁矿**	99.60	黄绿石	0.07
白云石	100	褐钨铌矿	0.09	赤铁矿	99.18	褐钨铌矿	2.34
铁白云石	100	铌铁矿	0.20	褐铁矿	99.70	铌铁矿	0.07
菱铁矿	100	钛铁金红石	0.04			钛铁金红石	0.06
磷灰石	99.92	铌钙矿	0.01			铌钙矿	0.02
氟碳铈矿	69.01	包头矿	0.24			包头矿	0.26
氟碳钙铈矿	96.51						
黄河矿	99.54						

注：*为浸取5分钟的结果，**为浸取20分钟的结果。

(三) 要尽量简化流程, 这样就很容易计算出稀土、铌的独立矿物量和分散量, 计算出每种矿物的含量。流程简化了, 中间的随机误差也会随之减少。

(四) 通过数学概念计算, 本着经济原则将扫描的工作量减少到合理限度。

根据上述要求, 笔者制定出铌、稀土矿物定量流程方案:

(一) 铌赋存状态研究流程 (即铌矿物定量方案):

从矿石样中按上述四个粒度分别富集铌矿物, 经过化学试剂溶解脉石矿物, 再用手淘或重液分离出残渣中的闪石、云母等轻矿物。使矿样中的 Nb₂O₅ 由0.06% 增到18.13%。

铌的赋存状态研究, 主要求出两部分数值:

1. 求铌的独立矿物量和金属量: 通过对砂光片 x 射线和图像分析, 求出铌矿物的面积百分比 (见表2)。再求矿物重量百分比和计算出金属量。

2. 求出铌的分散量 (包括以下三部分):

(1) 化学试剂溶解出的 Nb₂O₅ 量, 即在萤石、磁铁矿、铁白云石及稀土氟碳酸盐中、甚至独居石 (如用 HClO₄ 焙烧步骤) 中的分散 Nb₂O₅ 量。

(2) 手淘、重液分离出轻矿物, 通过数粒法, 计算出闪石、云母等矿物面积百分比, 求出重量百分比和金属量。

(3) 富铌砂光薄片脉石矿物含 Nb₂O₅ 分散量。

其流程见图1。

(二) 稀土元素赋存状态研究流程 (即稀土矿物定量流程):

由于矿石中的 TR₂O₃ 含量较低, 一般仅在1%左右, 因而需要富集稀土矿物。

从矿石中按上述四个粒度分别富集稀土矿物, 步骤如下: 1. 磁选分离, 将磁铁矿等磁性矿物排出; 2. 重液分离, 将白云石、闪石、云母等轻矿物分离出来; 3. 电磁选, 分离铁氢氧化物。

计算稀土元素的独立矿物:

1. x 射线扫描和图像分析, 得出稀土矿物的面积百分比, 这是稀土呈独立矿物形式存在的最主要部分;

2. 数粒法和物相分析, 从分离出的脉石矿物中查出夹带的稀土独立矿物。

计算稀土元素的分散量:

1. 从分离出脉石矿物的砂光薄片上, 用数粒法计算出各种脉石矿物面积百分比, 再算出重量百分比和 TR₂O₃ 的金属量;

2. 扫描砂光薄片脉石矿物含 TR₂O₃ 分散量。整个流程见图2。

二、X-射线微区分析结合图像分析方法

本方法首先要查清氧化铁矿石内存在的主要铌、稀土矿物种类及其化学成分特征。然后, 根据各矿物的主要元素组合加以判别, 如 Ce-P 为独居石, Ce-Ba 为黄河矿, 多余的 Ce 为氟碳铈矿; Nb-Fe 为铌铁矿; Nb-Fe-Mn 为锰铌铁矿; Nb-Ti

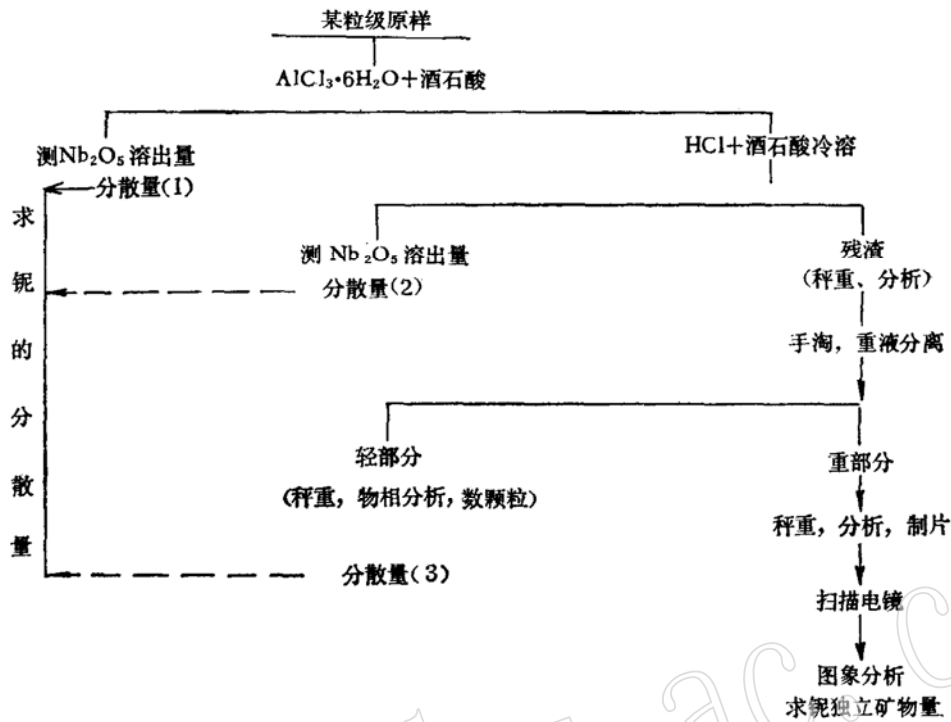


图 1 铌赋存状态研究流程图

Fig 1 Diagram of researching process on the existence of niobium

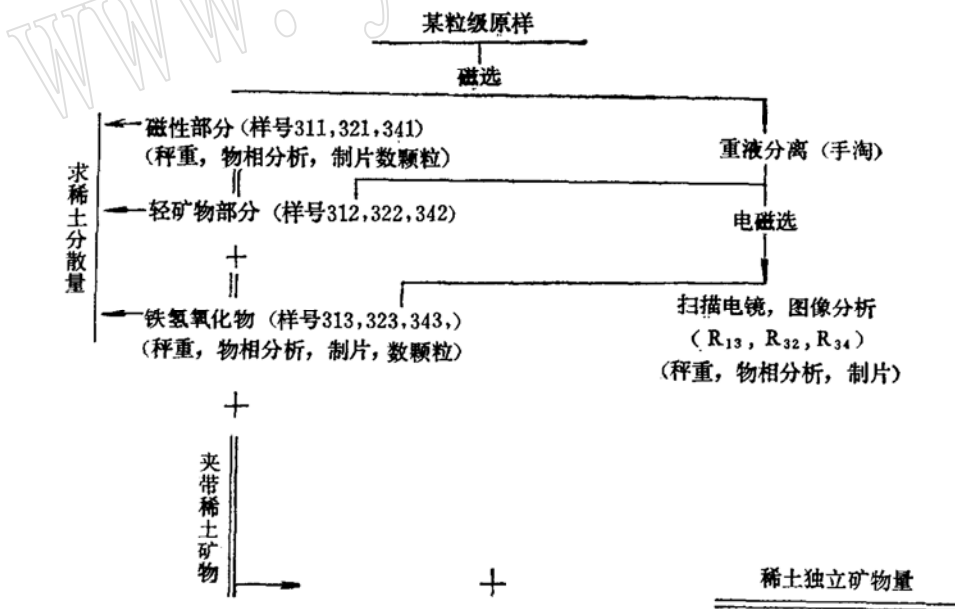


图 2 稀土元素赋存状态研究流程图

Fig 2 Diagram of researching process on the existence of rare earth elements

-Fe为钛铁金红石, Nb-Ti-Ce为易解石, Nb-Ce为褐饰铌矿, Nb-Mn为铌锰矿, Nb-Ca为铌钙矿或黄绿石(二者在镜下根据均质与否再加以区别), Nb-Ti-Si为包头矿。

本工作用S-600扫描电镜(英国剑桥)配OR-TEC能谱分析仪(美国)摄取电子像和x射线像(图版I-1, 2, 3, 4) QTM-720图像分析仪(英国剑桥)进行图像数字化以及综合像的再显示;数据的存储和处理在PDP11/35电子计算机(美国DEC公司)上进行。

对本区富集铌矿砂光薄片和富集稀土矿砂光薄片进行了试验。在铌矿片中摄取Nb、Si、Ca、Ti、TR、Fe、Mn等几种射线像,以Nb为主元素,研究了Nb-Ca、Nb-Ti-Si、Nb-Ti-Fe、Nb-Ti-TR、Nb-TR、Nb-Fe-Mn、Nb-Fe等七种特征元素组合的综合像(图版I-5);稀土矿片中摄取TR、Ti(Ba) Nb、P四种射线像,以TR为主元素,研究TR-P、TR-Ti-Nb、TR-Ti(Ba),多余TR等四种综合像。

此方法步骤,现介绍如下:

1. 用x射线微区分析仪对薄片同一视场摄取电子像及待分析矿物所含主要的x射线面分布像。

2. 用图像分析仪把这些图像数字化。一幅像被分成2-3个像素,某一点上有物质(对电子像而言)或有x射线脉冲(对x射像而言),则像素取值'1',否则取值'0'。计算机对同一视场的几张照片进行'套准'处理后,存入软磁盘中(若计算机内有足够大,可不存磁盘)。

3. 计算机首先对电子像和主元素(对铌矿薄片为Nb,对稀土薄片为TR)射线像进行处理、根据图像上各点的毗邻关系,求出颗粒数及每一颗粒的面积,由于每张照片都有放大倍数标尺,计算机可以据此给出绝对面积值。

4. 为了求出某矿物的含量,计算机把组成该矿物的几个特征元素(例如:易解石为Nb-TR-Ti,独居石为TR-P,铌铁矿为Nb-Fe等)的x射线像逐幅逐点进行比较,保留其公有部分,并进行噪声处理,得到一幅只有该矿物颗粒的图像,称之为综合像,可以把综合像重新显示在图像仪的屏幕上,以供核对。

5. 综合像的颗粒轮廓较模糊,直接用来计算颗粒面积误差较大。为了决定某一矿物的百分含量,又要排除一个颗粒中的其它包体矿物,笔者以主元素的射线像上的颗粒面积为基准,计算机把主

元素射线像与矿物综合像作对比,根据综合像上各颗粒的位置,在主元素射线像上找出相应的颗粒,并将主元素射线像上该颗粒的面积作为矿物颗粒面积。计算机将某一矿物的全部颗粒面积累计,并与含Nb(对铌富集砂光薄片)或稀土(对稀土富集砂光薄片)颗粒的总面积相比,得到该矿物在全部含Nb(或稀土)矿物中的面积百分数(见表2)。

6. 对其它元素组合重复步骤4和5,可得到其它矿物所占面积百分数。计算机的程序安排保证一个颗粒只能被统计一次,例如:如果它已作为易解石(Nb-TR-Ti)被统计,就不会再作为铌铁矿(Nb-Fe)被统计。

7. 按统计精度的要求对足够数量的视场重复步骤1-6,即可获得各种矿物在混合样中的体积百分数。

三、统计工作量的计算

数粒法进行的矿物定量是建立在概率函数的理论基础之上的。其误差 σ 应服从于概率函数的经验公式,即:

$$\sigma = 0.67 \sqrt{\frac{A(100-A)}{N}}$$

式中的A为矿石中的稀土、铌矿物的含量;N为用仪器扫描应出现的稀土、铌矿物颗粒数。为使用方便起见,按公式计算出各种品位矿石统计时应测的矿物颗粒数,见表3。

表3 稀土、铌矿物含量与应测颗粒数关系表

Table 3. The relationship between the content of rare earth and niobium minerals and the numtet of grains counted

矿石稀土、铌 矿物含量(%)	应测稀土、铌 矿物颗粒数	应测的脉石 矿物颗粒数	相对允许误 差(%)
0.01	7	70000	25
0.05	36	72000	25
0.10	72	72000	25
1.00	1009	100900	25

大样中铌矿物总的含量为0.082%,单种铌矿含量0.062-0.003%。故用扫描电镜进行矿物定量时,视域内见到70个铌矿物颗粒,足以达到规定的误差要求。

大样稀土矿物总的含量为1.6%,单种稀土矿

物的含量为0.80—0.03%，在用扫描电镜进行矿物定量时，在视域内见到1020个稀土矿物颗粒，即可以达到规定的误差标准。

四、结 果

用上述设计的方法，研究某区西矿稀土、铌元素的赋存状态和矿物定量都得到比较满意的结果。在矿物鉴别上，比单一数粒法有明显的提高。数粒法在砂光薄片上区别独居石和氟碳酸盐类矿物有

时还有困难。应用此法不仅能准确区分出独居石和氟碳铈矿，而且在稀土氟碳酸盐类中，还可细分出氟碳铈钽矿。区分铌矿物效果更明显，铌铁矿、易解石、褐钨铌矿的所有颗粒的鉴定都正确无误。在矿物定量准确度上和金属量平衡上都比单一数粒法效果显著。另外，此方法有一整套元素扫描照片和计算机打印结果，可以随时检查，使数据再现。此方法得到的 Nb_2O_5 平衡系数为92.31%， TR_2O_3 为96.34%，均达到了冶金部规定的标准。

The Method of Combining Electron Microscope Scanning Analysis with Image Analysis is Used to Exactly Determine the Contents of Rare-Earth Minerals and Niobium Minerals in Ore of a Certain Iron Ore Deposit

Ren Yingchen, Sun Weijun, Ma Fengzun, Cheng Mingqing,
Lin Tianhui, Chen Yixing, Cai Xinxing

Abstract

The method of combining electron microscope scanning analysis with image analysis is used to determine the contents of rare earth minerals and niobium minerals in ores. Before the determination, first of all, categories and the chemical compositions of these main minerals have to be examined thoroughly. The X-ray plane scanning of electron microscope is carried out to differentiate the elements according to the main elements association, for example Ce-P is monazite, Ce-Ti-Nb is eschynite, Huanghoite is Ce-Ba and the rest is bastnaesite. As to the Niobium minerals Nb-Fe is columbite, Nb-Mn and Nb-Fe-Mn is Maganocolumbite, Nb-Ti-Ce is eschynite, Nb-Ca is fersmite and pyrochlore (the further determination by microscope) Nb-Fe-Ti is ilmenorutile, Nb-Ce is brocenate and Na-Ti-Si is baotite. The X-ray plane scanning is carrying out on a special mode polished section on which all rare-earth minerals and niobium minerals are riched by special technological processing.

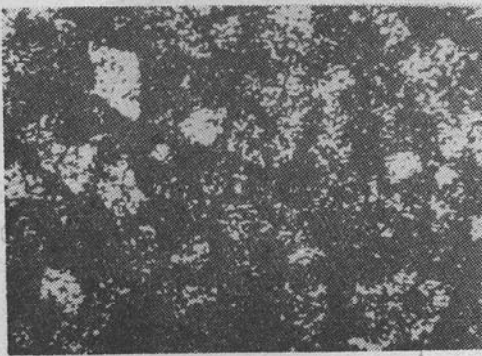
Finally an image analysis instrument is used to process all image photos of the scanning and made them to be overlapping exactly and calculate the dimensions and proportions of each mineral respectively by computer.



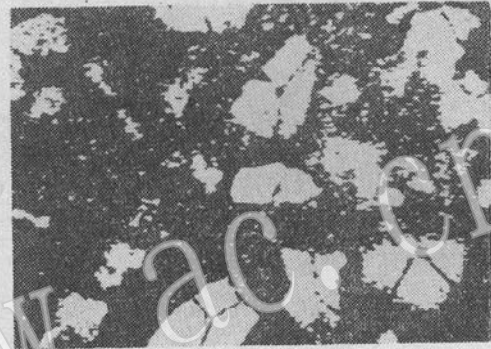
1



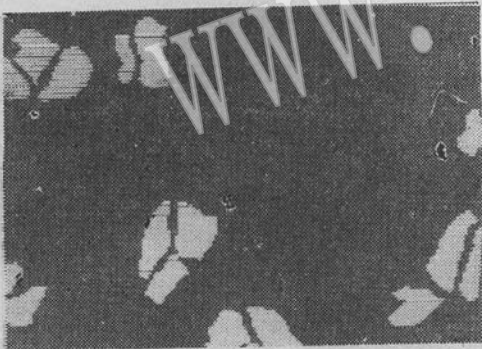
2



3



4



5

图版说明:

- 照片 1 砂光薄片矿物二次电子像
- 照片 2 同一视域MnK α 面扫描像
- 照片 3 同一视域FeK α 面扫描像
- 照片 4 同一视域NdL α 面扫描像
- 照片 5 图像分析仪上Nb-Fe-Mn (即锰铌铁矿) 综合像