

泰思肯集成矿物分析仪对岩矿样品精细扫描中 不同实验条件的对比研究

董昕¹, 张泽明¹, 田作林¹, 戎合¹, 艾钰洁²

(1. 中国地质科学院地质研究所, 北京 100037; 2. 泰思肯(TESCAN)中国总部, 上海 201112)

摘要: 泰思肯集成矿物分析仪(TESCAN Integrated Mineral Analyzer, 简称TIMA)是基于扫描电子显微镜、加载多个X射线能谱仪和其他探测器、自动识别矿物并成像的分析系统。TIMA已广泛应用到岩石学、矿物学、地球化学、石油、古生物等地球科学领域中,特别是在针对矿物成分和结构复杂、粒径细小的地质样品以及数量大且样品重复性高的实验需求时,它具备分析快速并且能获得统计学数据的优势。为了达到分析测试目的,同时节约成本,选择最佳的实验条件至关重要,但相关研究往往被忽视。因此,本文以陕西省略阳县铍厂沟金矿床中的含金矿化黄铁绢英岩样品为例,使用TIMA在不同扫描模式和分析类型以及多种实验参数设置条件下,对样品进行了分析测试,比较了测试结果的矿物相组成数据、小区域矿物相图和元素分布图的图像质量以及矿物颗粒粒径等统计数据。研究结果表明,影响TIMA分析质量的主要因素为背散射像素间距、能谱测试点间距以及X射线采集计数;实验条件的选择主要取决于样品的矿物成分、粒径和测试分析的目的。

关键词: 泰思肯集成矿物分析仪(TIMA); 矿物学; 实验条件; 细粒; 金矿床

中图分类号: O657.62; P575

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2023)06-0907-12

Comparative study on different analytical conditions in fine scanning of rocks and minerals by TESCAN Integrated Mineral Analyzer

DONG Xin¹, ZHANG Ze-ming¹, TIAN Zuo-lin¹, RONG He¹ and AI Yu-jie²

(1. Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 2. TESCAN China, Shanghai 201112, China)

Abstract: TESCAN Integrated Mineral Analyzer (TIMA) is an analysis system based on a scanning electron microscope that incorporates multiple X-ray spectrometers and other detectors. It could automatically identify minerals and produce images. TIMA has been widely applied in earth sciences, including petrology, mineralogy, geochemistry, petroleum, and paleontology, particularly in the rapid analysis of some geological samples with complex mineral composition and structure and small grain size, and a large number of repetitive samples to obtain statistical data for research purposes. In order to achieve the goals of analysis and save costs, it is crucial to select the optimal analytical conditions, but this aspect is often overlooked. This article takes sample of gold-bearing pyrite-sericite-quartz altered rock from the Huachanggou gold deposit in Lueyang County, Shaanxi Province, as an example. Using TIMA, the samples were analyzed under different scanning modes, analysis types, and various experimental

收稿日期: 2023-06-06; 接受日期: 2023-08-11; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目(DD20221630); 国家自然科学基金项目(42372082)

作者简介: 董昕(1982-), 女, 博士, 研究员, 矿物学、岩石学、矿床学专业, E-mail: dongxin5811935@163.com。

网络首发时间: 2023-08-29; 网络首发地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1966.P.20230829.0901.002.html>

parameter settings. The study compared the mineral phase composition data, image quality of mineral phase maps and elemental distribution maps in a small field, as well as statistical data such as mineral grain size. The results indicate that the main factors influencing the quality of TIMA analysis are the backscattered electron (BSE) pixel spacing, energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) test dot spacing, and X-ray acquisition counts. The selection of analytical conditions primarily depends on the mineral composition, mineral grain size, and the purpose of the analysis.

Key words: TIMA; mineralogy; analytical condition; fine grain; gold deposit

Fund support: Project of China Geological Survey(DD20221630); National Natural Science Foundation of China (42372082)

光学显微镜的诞生,突破了人类的视觉极限,为我们打开了认知微观世界的大门。但随着科学技术的发展,光学显微镜有限的分辨力已经无法满足人们的观测需求,例如岩石中一些细粒($<5\ \mu\text{m}$)或低含量($<1\%$)的矿物。20世纪30年代初,随着电子光学理论的建立,电子显微镜(例如透射电子显微镜和扫描电子显微镜)应运而生(周剑雄等,2006;施明哲,2022)。尽管目前大多数的扫描电镜可以获得岩石和矿物的高分辨率图像,但是可能无法提供量化且统计学的数据报告,例如矿物颗粒粒径、周长、面积和矿物间共生关系等统计学结果。此外,许多用于研究矿物学的分析技术是手动操作的,特别是当需要对同一类型的样品进行大批量且重复性的分析并获得统计学的数据集时,手动操作的仪器便显得不够便利且缺乏准确性,操作者的偏见、误差和疲劳也会影响数据的结果(Fandrich *et al.*, 2007; Pirrie and Rollinson, 2011)。这时,自动化定量分析的优点就显现了出来。自动矿物学识别技术早在20世纪70年代中叶就开始出现,它可以给出矿物颗粒的相组成等定量化数据(Grant *et al.*, 1976; Grant and Reid, 1981)。目前,依靠扫描电镜进行矿物自动分析的设备或系统包括 QEMSCAN (Gottlieb *et al.*, 2000)、MLA (Gu, 2003)、RoqSCAN (Oliver *et al.*, 2013)、TIMA (Hrstka *et al.*, 2018)、AMICS、IN-CAMineral、Mineralogic Mining、Maps Mineralogy 和 BPMA 等。

上述系统不仅被广泛运用到岩石学和矿物学研究中,在古生物学、油气和矿石加工等其他地球科学领域也获得了广泛应用。自动化分析细粒矿物的能力不仅取决于实验样品本身的矿物学物理、化学特性,还受到仪器的功能和操作条件的影响。因此,在无法改变实验样品物性和仪器功能的情况下,选择适宜的操作条件至关重要。通过对同一样品在相同

仪器上使用不同操作条件进行测试对比,可以突出显示不同操作条件对实验结果的影响。本文以泰思肯集成矿物分析仪(TIMA)为例,在不同扫描模式和分析类型以及多种实验参数设置条件下,对陕西铍厂沟金矿床样品含金矿化的黄铁绢英岩进行了多次分析,比较了测试的矿物相组成和矿物相图、元素组成和元素分布图以及矿物颗粒粒径等多种统计结果,以期获得不同操作条件对实验结果的具体影响。

1 泰思肯集成矿物分析仪简介

TIMA 是捷克泰思肯公司在高分辨率肖特基场发射(field emission gun, FEG)扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM;型号为TESCAN MIRA)基础上,集成多个(最多4个)X射线能谱仪(energy dispersive X-ray spectrometer, EDS)和其他探测器,高分辨快速、自动识别并成像的矿物分析系统。TIMA 最核心的工作原理就是基于从样品中不同矿物相快速获取背散射(backscattered electron, BSE)图像和X射线能谱数据的差异,确定矿物相的边界和矿物成分,同时将所测能谱化学成分和谱图与矿物数据库里的相关信息进行对比匹配来确认矿物的种类。根据试样室大小和容纳样品数量,TIMA系统的试样室包括GM(一次性放置9个大小为 $27\ \text{mm}\times 47\ \text{mm}$ 的光薄片,或者22个直径为 $25\ \text{mm}$ 或15个直径为 $30\ \text{mm}$ 的环氧树脂靶)、LM(一次性放置2个大小为 $27\ \text{mm}\times 47\ \text{mm}$ 的光薄片,或者7个直径为 $30\ \text{mm}$ 或 $25\ \text{mm}$ 的环氧树脂靶)和AutoLoader(进样数量为2~100个直径为 $30\ \text{mm}$ 或 $25\ \text{mm}$ 的环氧树脂靶)。TIMA系统除了扫描电镜基本配置的二次电子(secondary electron, SE)和BSE以及若干个EDS探测器外,还可以选择加载阴极荧光(cathodoluminescence, CL)等探测器和电镜镜筒内探测器

(Inbeam SE/BSE), 以便在测试过程中同时获取 CL 等数据, 并极大地提高 TIMA 系统 SE/BSE 图像的极限分辨率。此外, TIMA 系统中的 1 个能谱探测器可以与另外一台电脑上的 EDAX 公司 TEAM 能谱系统联合起来, 作为单独的能谱仪使用。TIMA 系统详细的工作原理和软、硬件组成已有详文介绍 (Hrstka *et al.*, 2018; 陈倩等, 2021), 本文不再赘述。

中国地质科学院地质研究所的 TIMA 型号为 TIMA3-X FEG LMH。目前系统配置了 4 个 EDS 探测器、黑白 CL 和 Inbeam SE 探测器以及 EDAX TEAM 能谱系统。因此, 该系统除了具有 TIMA 软件的一系列独特功能外, 还可以作为扫描电镜和单独的能谱仪使用。当系统处于扫描电镜分析时, SE 和 BSE 图像分辨率在 30 kV 条件下可达 1.0 nm 和 2.0 nm, 大面积扫描拼合图像可达 5 cm×5 cm; 随着工作距离或加速电压的变化, 放大倍数为 $2 \sim 1 \times 10^6$ 倍。EDS 能量分辨率优于 129 eV (Mn K α), 元素分析范围从 ^4Be 到 ^{92}U , 含量 (质量分数) 检出限约为 0.1%。根据目前实验室的分析数据, TIMA 软件矿物相的 BSE 图像和成分识别的空间分辨率可达 1 μm 。

2 影响分析结果的主要设置

2.1 数据扫描采集模式和测试分析类型

TIMA 系统常规测试条件为加速电压 25 kV (beam energy)、电流 9 nA (absorbed current, 或者 beam intensity 20)、工作距离 15 mm (working distance)。TIMA 目前具有 4 种数据扫描采集模式, 包括高分辨率扫描模式 (high-resolution mapping, HRM)、点阵扫描模式 (dot mapping, DM)、点扫描模式 (point spectroscopy) 和线扫描模式 (line mapping); 有 3 种测试分析类型, 包括模态分析 (modal analysis, MA)、解离分析 (liberation analysis, LA) 和亮相搜索 (bright phase search, BPS)。根据岩石矿物学参数和测试需求的不同, 上述多种数据采集模式可以建立在不同的测试分析类型上 (表 1)。最常用的测试组合是解离分析结合 HRM 或 DM, 二者的工作方式概述如下。

(1) 高分辨率扫描模式 (HRM)

以喷镀导电的光薄片样品为例 (图 1a), 电子束入射到样品上一个等距的规则矩形网格上的区域 (图 1b)。首先, 以预设的像素间距 (pixel spacing), 收集测试点 BSE 信号强度; 如果 BSE 信号超过一定

表 1 TIMA 测试分析类型和相关采集模式

Table 1 TIMA available analysis types and relevant acquisition modes

数据扫描采集 模式	测试分析类型		
	模态分析	解离分析	亮相搜索
高分辨率	√	√	√
点阵扫描		√	√
点扫描		√	√
线扫描		√	

修改自 Hrstka 等 (2018)。

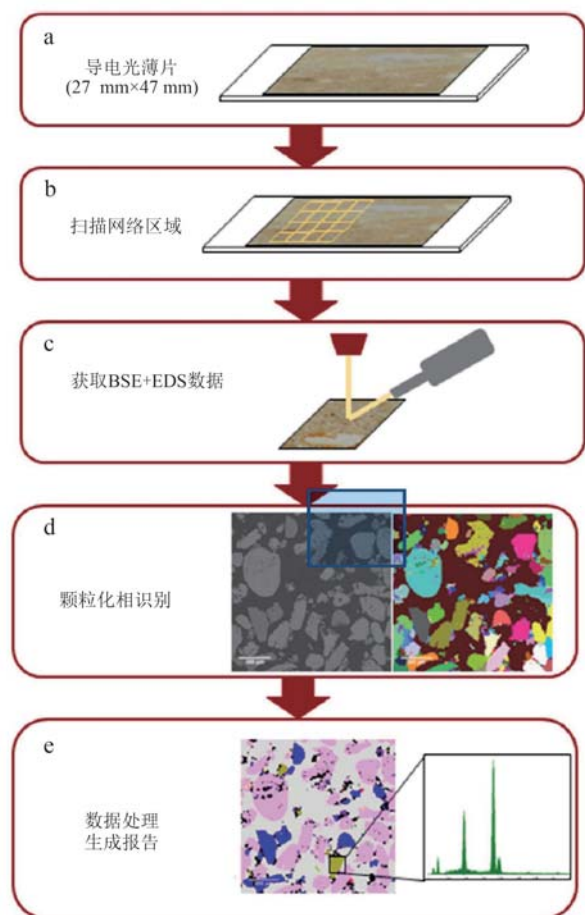


图 1 TIMA 系统工作流程图 [据 Ward 等 (2018) 修改]
Fig. 1 TIMA system workflow diagram (after Ward *et al.*, 2018)

的阈值 (minimum & maximum brightness, 通常设定 15 和 100), 束流就会留在该位置, 直到从 X 射线能谱仪中收集到特定数量的计数 (X-ray counts) (图 1c)。然后, 电子束从左到右移动到下一个测试点。该过程重复进行, 直到整个区域被扫描完。BSE 图像用于区分单个颗粒, 并通过 BSE 图像和 EDS 数据的组合来确定不同矿物相之间的边界 (图 1d)。这种方

法的优点在于它可以解决具有类似平均原子数但具有不同化学成分的矿物相之间的边界(这些相具有相近的BSE灰度)。在矿物相内,每个测试点的EDS数据被拟合以获得高质量的EDS谱图,同时获得平均的BSE灰度。二者结合与矿物相分类中的数据库进行对比匹配,最终确定矿物种类(图1e)。

(2) 点阵扫描模式(DM)

电子束入射到样品上一个等距的规则矩形网格上的区域。网格的间距是通过BSE像素间距来确定的。在每个点上,测定BSE信号强度,当BSE信号超过一定的阈值时获取BSE图像。使用BSE图像区分单个颗粒,并初步确定不同矿物相之间的边界。然后,在每个初步确定的矿物相内选择合适的点,并以该点为原点用矩形EDS测试点网格覆盖整个初步的矿物相。在每个测试点获取设定的X射线计数。如果当EDS数据显示初步矿物相包含具有不同化学成分的多个矿物相时,此时使用高分辨率的BSE图像和低分辨率的EDS数据的组合来改善相分割。这种方法是高分辨率扫描和点扫描模式之间的折衷,虽然准确率略微降低,但胜在速度较快,是目前实验室最常用的数据采集和测试分析选择。

2.2 实验设置参数

上述测试条件中,涉及到几个实验设置参数,对测试速度和数据质量影响较大,在此做详细说明。

(1) 加速电压

离开栅极一定距离,有一个中心有孔的阳极,在阳极和阴极间加有一个很高的正电压,它使电子束加速而获得能量。加速电压值越大,电子束能量越大。理论上,更高的加速电压可以提高束流聚焦度,产生更小的束斑尺寸,从而提高图像分辨率和清晰度。然而,这种成像改善可能会影响样品的成分分析。增加加速电压会导致激发更多的样品材料体积(相互作用体积)。更大的相互作用体积会在相邻的测试点之间产生更多的分析重叠,导致分析细粒矿物时特别棘手。然而,为了获得更好的化学成分分辨率,降低加速电压同时必须平衡能够识别矿物所需的激发X射线谱线的能量。目前,TIMA系统普遍设定25 kV的加速电压,在该条件下,对小于3 μm 的矿物颗粒,EDS采集的谱线可能包含相邻矿物的混合光谱,因此可以将电压降低到15 kV,但是需要建设对应的矿物数据库。

(2) 间距

间距是指2个像素/测试点(包括BSE像素间距和EDS测试点间距)之间的水平距离,也叫步长。对于使用相同操作条件进行扫描的区域,较小的步长会产生更高分辨率的图像,因为区域由更多的像素组成。但是,以更小的步距间隔绘制区域需要更多的时间。虽然使用较大步长进行扫描分析可能更快,但应该谨慎,因为会降低结果的空间分辨率,导致细粒矿物相和结构细节被忽略。更小的步长可以提高识别细粒矿物的可能性。TIMA系统在点阵扫描分析时,点间距是确定能谱网格的水平和垂直间距的参数,EDS点间距必须是BSE像素间距的奇数倍,例如目前TIMA系统常用的DM扫描设置为BSE像素间距2 μm 和EDS点间距6 μm ,或者BSE像素间距3 μm 和EDS点间距9 μm 。

(3) 计数

对TIMA系统来说,指在每个测试点采集的X射线事件数。计数的数量主要取决于电流、停留时间和探测器的角度(电压和样品成分也在较小程度上影响计数)。增加每个测试点获得的计数数量具有类似增加停留时间的效果。更高的计数数量改善了计数统计学和矿物相解释的置信度,但在固定电流下需要更长的分析时间。获取的计数数量也可以通过增加加速电压来改变。然而,增加加速电压会存在上述潜在的负面影响(见上文的加速电压)。此外,选择更大和更多的EDS探测器或将探测器放置更靠近样品也会增加计数率。对于TIMA系统,可以增加EDS探测器配置,例如从3个增加到4个探测器,测试时间会减少约8%(对相同测试样品,在同等测试条件下);TIMA系统默认的X射线计数为1 000(通常情况可以满足能谱识别矿物的计数要求),可设置范围为100~100 000。

3 分析样品概述

本文的测试样品含金矿化的黄铁绢英岩(样品号HCG-4,图2;图2c中仅显示体积分数>0.01%的矿物相)采自陕西省略阳县的铔厂沟金矿床。该金矿床位于秦岭褶皱系南部,构造位置处于秦岭微板块和扬子陆块之间的勉略缝合带内南缘。金矿床中的矿石矿物种类较多,已报道的包括黄铁矿、自然金、黄铜矿、斑铜矿、褐铁矿、闪锌矿、方铅矿、硫钴

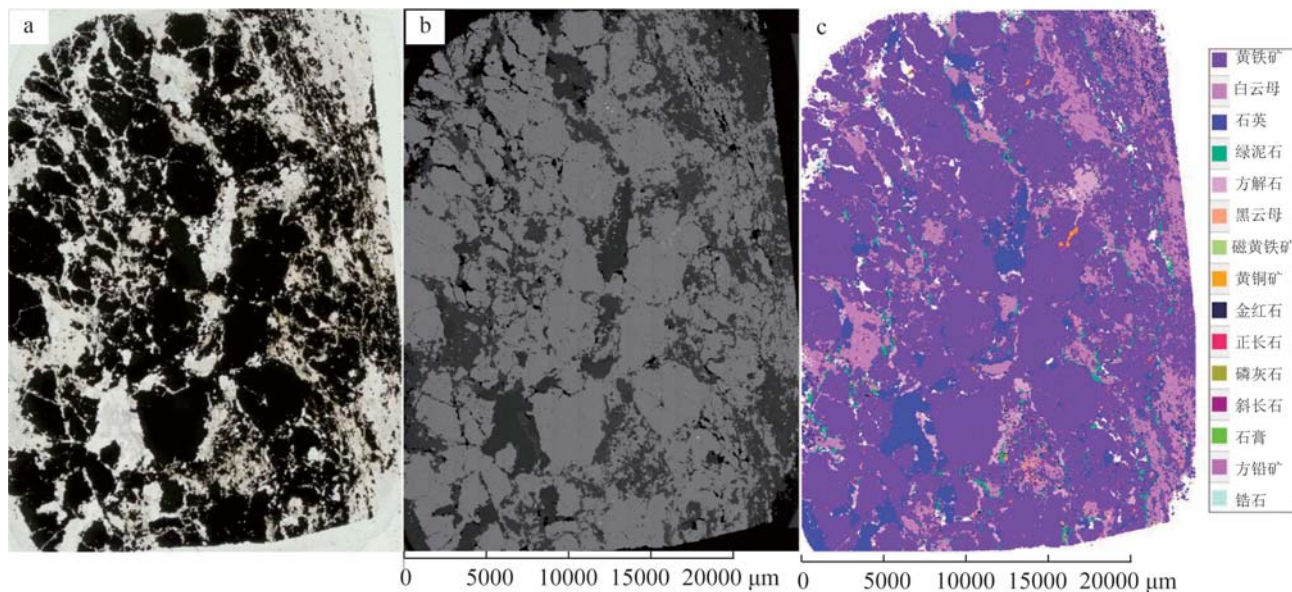


图2 铍厂沟金矿样品薄片的单偏光照片(a)、TIMA扫描BSE图像(b)和TIMA扫描矿物相图(c)
Fig. 2 Photomicrograph under plane-polarized light(a), BSE image by TIMA(b) and mineral phase map by TIMA (c) of the thin section of the samples from Huachanggou gold deposit

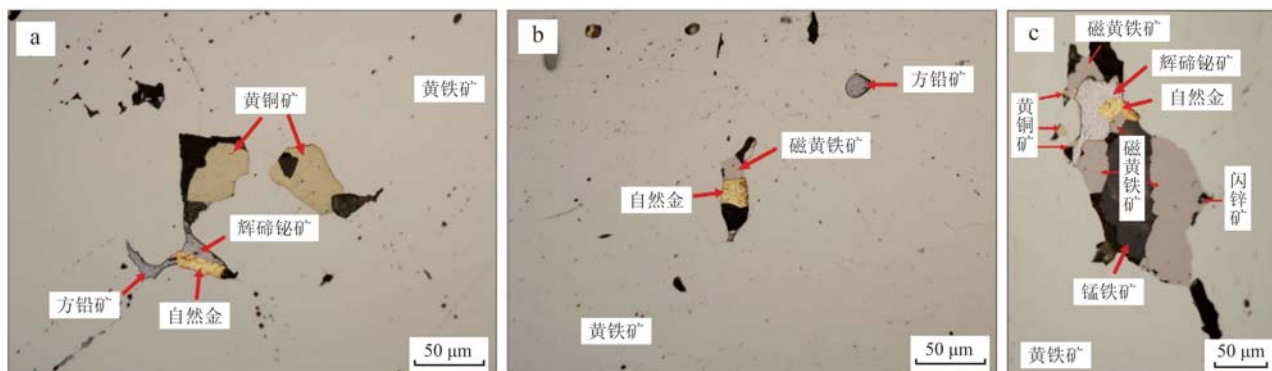


图3 铍厂沟金矿样品中自然金的赋存状态(反射光)
Fig. 3 The occurrence state of native gold in gold deposit from Huachanggou gold deposit (reflected light)

镍矿、辉砷镍矿、辉砷钴矿、菱铁矿、磁铁矿、钛磁铁矿、辉钼矿、白铁矿、磁黄铁矿和锌砷黝铜矿;脉石矿物主要有石英、白云石、含铁白云石和钠长石,次要矿物为绢云母、白云母以及少量的磷灰石、电气石和金红石等(杨隆勃等, 2013)。自然金呈以下4种状态产出:包裹金,自然金被包裹于黄铁矿等矿物中,是最主要的产出状态;连生金,自然金与黄铜矿、辉砷铋矿、磁黄铁矿、方铅矿等矿物紧密连生(图3);裂隙金,自然金赋存在黄铁矿等自身裂隙中;粒间金,自然金沿伴生矿物颗粒间充填。

杨隆勃(2013)电子探针分析结果表明,自然金中 Au 含量为 93.57%~98.41%, Ag 为 1.76%~4.11%,有少量 Cu(0~1.32%);黄铁矿中 S 含量为

52.53%~53.06%, Fe 为 45.39%~46.32%;磁黄铁矿中 Fe 含量为 59.08%~60.36%,而 S 为 38.67%~39.74%;黄铜矿中 Cu 含量为 34.02%~34.67%, S 为 34.7%~35.72%, Fe 为 28.84%~30.66%;方铅矿中 Pb 含量为 84.15%~86.51%, S 为 12.82%~13.24%,有少量 Fe(0.12%~1.92%);闪锌矿中 S 含量为 32.58%, Zn 为 64.63%,有少量 Fe(0.95%)。

4 测试结果

TIMA 的常用功能包括全岩矿物和化学组成以及元素赋存状态、矿物颗粒的分布和统计以及矿物间共生关系、贵金属和稀有金属的亮相快速搜索等。

下文将围绕上述功能详细展开测试,使用的分析类型和扫描模式以及相关设置参数见表2,获得的小区矿物相图见图4(图中各扫描条件详见表2;图4a~4h中灰色代表空气或/和环氧树脂填充的空隙)。

表2 TIMA 系统扫描 HCG-4 样品不同分析类型和扫描模式的设置参数以及报告图表
Table 2 Setting parameters and reports for different analysis types and acquisition modes of sample HCG-4 scanned by TIMA

分析类型	解离分析	解离分析	解离分析	解离分析	解离分析	解离分析	解离分析	解离分析	解离分析	亮相搜索
扫描模式	点阵扫描	点阵扫描	点阵扫描	点阵扫描	点阵扫描	点阵扫描	点阵扫描	高分辨率扫描	高分辨率扫描	点阵扫描
像素间距/ μm	3	2	1	1	1	1	1	3	1	0.5
点间距/ μm	9	6	3	3	3	3	3	N/A	N/A	1.5
X 射线计数	1 000	1 000	1 000	1 000	2 000	3 000	9 000	1 000	1 000	1 000
域宽度/ μm	1500	1500	1500	600	600	600	600	600	600	600
扫描域数量	346	346	346	4	4	4	4	4	4	4
最小-最大亮度/%	15~100	15~100	15~100	15~100	15~100	15~100	15~100	15~100	15~100	80~100
总持续时间	4:31'25"	9:16'38"	33:35'16"	4'18"	7'21"	10'24"	27'33"	3'44"	31'51"	3'40"
文中涉及图	4a,5 灰色	2c,4b,5 红色	5 蓝色,6	4c,7a,7d,7g,7j	4d	4e,7b,7e,7h,7k	4f,7c,7f,7i,7l	4g	4h	4i
文中涉及表	3~7	3~7	3~7							

N/A: 不适用。

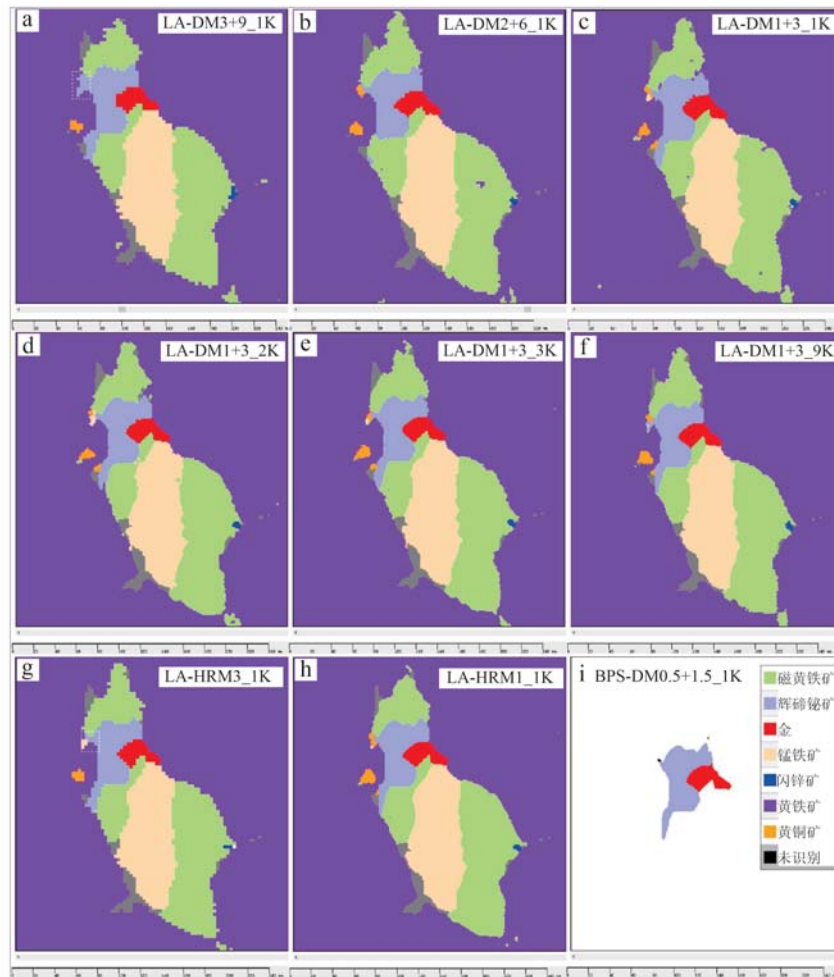


图4 TIMA 系统不同条件扫描样品 HCG-4 的小区域矿物相图

Fig. 4 Small field mineral phase maps of sample HCG-4 scanned by TIMA under different conditions

含金矿化的黄铁绢英岩(样品号 HCG-4)用解离分析结合点阵扫描模式分别进行了3种 BSE 像素间距和 EDS 测试点步长条件的测试(分别为 BSE 3 μm +EDS 9 μm 、BSE 2 μm +EDS 6 μm 、BSE 1 μm +EDS 3 μm),均识别出 29 种矿物相(表 3),岩石主要由黄铁矿、白云母、石英、绿泥石、方解石和黑云母组成,金的含量(体积分数)为 0.000 3%~0.000 4%。

表 3 TIMA 系统点阵模式 3 种步长设置条件扫描样品 HCG-4 获得的矿物相体积分数 $\varphi_{\text{B}}/\%$

Table 3 Mineral phase volume fraction obtained from sample HCG-4 scanned with three step size settings in TI MA DM acquisition mode

矿物相	DM3+9_1K	DM2+6_1K	DM1+3_1K
黄铁矿	67.806 2	67.866 9	67.863 3
白云母	15.741 9	15.577 4	15.488 5
石英	7.740 5	7.774 2	7.769 5
绿泥石	3.542 4	3.545 6	3.545 5
方解石	3.184 7	3.196 6	3.171 3
黑云母	1.214 0	1.252 9	1.329 4
磁黄铁矿	0.232 0	0.244 1	0.274 9
黄铜矿	0.241 1	0.246 8	0.252 6
金红石	0.088 9	0.095 3	0.103 3
正长石	0.050 0	0.047 3	0.045 7
磷灰石	0.031 8	0.031 2	0.030 9
斜长石	0.023 5	0.021 1	0.023 3
石膏	0.012 7	0.016 8	0.026 7
方铅矿	0.015 5	0.015 6	0.016 0
锆石	0.014 7	0.009 5	0.004 1
黝帘石	0.008 6	0.007 6	0.005 6
重晶石	0.003 7	0.005 5	0.008 7
高岭石	0.004 8	0.005 1	0.004 6
针铁矿	0.004 0	0.004 0	0.003 3
斑铜矿	0.003 3	0.003 8	0.003 9
独居石	0.003 1	0.003 1	0.003 0
辉碲铋矿	0.002 8	0.002 9	0.002 9
锰铁矿	0.002 5	0.002 9	0.002 8
榍石	0.001 0	0.001 6	0.001 4
闪锌矿	0.000 7	0.000 8	0.001 2
白云石	0.001 4	0.000 8	0.000 5
赤铁矿	0.000 4	0.000 6	0.000 6
菱铁矿	0.000 3	0.000 6	0.000 3
自然金	0.000 3	0.000 4	0.000 4
未识别	0.022 7	0.018 9	0.015 1
其他	0.000 4	0.000 2	0.000 5
Total	100.000 0	100.000 0	100.000 0

仅列出体积分数>0.000 3%的矿物相;DM3+9_1K:点阵扫描模式,像素间距为 3 μm ,点间距为 9 μm ,X 射线计数 1 000;DM2+6_1K:点阵扫描模式,像素间距为 2 μm ,点间距为 6 μm ,X 射线计数 1 000;DM1+3_1K:点阵扫描模式,像素间距为 1 μm ,点间距为 3 μm ,X 射线计数 1 000。

基于识别出的矿物体积分数、数据库中相应矿物的元素组成和密度,TIMA 计算出了样品的化学成分组成(表 4),质量分数大于 0.1%的元素包括 S、Fe、O、Si、Al、K、Ca、Mg、C 和 F,该化学成分组成与识别出的岩石主要矿物可以相对应。其中,S 元素主要赋存在黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿中,Fe 元素主要赋存在黄铁矿、绿泥石、磁黄铁矿、黄铜矿、黑云母中,Cu 元素主要赋存在黄铜矿和斑铜矿中,而 Au 元素全部赋存在自然金中(表 5)。

表 4 TIMA 系统点阵模式 3 种步长设置条件扫描样品 HCG-4 获得的化学元素组成 $w_{\text{B}}/\%$

Table 4 Chemical compositions obtained from sample HCG-4 scanned with three step size settings in TI MA DM acquisition mode

元素	DM3+9_1K	DM2+6_1K	DM1+3_1K
S	42.59	42.62	42.62
Fe	37.48	37.50	37.52
O	9.79	9.77	9.76
Si	4.85	4.84	4.84
Al	2.31	2.29	2.29
K	1.08	1.07	1.07
Ca	0.82	0.82	0.82
Mg	0.44	0.44	0.45
C	0.24	0.24	0.24
F	0.11	0.11	0.11
Cu	0.08	0.09	0.09
H	0.08	0.08	0.08
Ti	0.05	0.06	0.06
Pb	0.02	0.02	0.02
其他	0.03	0.03	0.03
Total	99.99	99.99	99.99

3 种步长设置条件同表 3。

对于金矿产来说,快速获得自然金的赋存状态和粒度,综合利用与其共生的金属矿物至关重要。TIMA 系统对样品进行矿物相的准确识别后,软件可以对矿物颗粒的粒径、面积、周长、长度、宽度和椭圆率等进行统计计算。例如在样品 HCG-4 中,当设定参数为背散射像素间距 1 μm 和能谱点间距 3 μm 的扫描条件下,TIMA 识别出自然金 51 个颗粒,最小粒径为 1.13 μm ,最大粒径为 27.17 μm ,51 个自然金粒径中值为 3.39 μm ,平均值为 5.15 μm ,其中 13 个颗粒粒径集中在 1.95~2.72 μm (表 6、图 5)。此外,与自然金接触面积最大的矿物是黄铁矿,其次是方解石,然后依次是辉碲铋矿、磁黄铁矿、方铅矿、锰铁

表5 TIMA系统点阵模式3种步长设置条件扫描样品HCG-4获得的代表性元素赋存状态 $w_B/\%$

Table 5 The occurrence state of representative elements in minerals obtained from sample HCG-4 scanned with three step size settings in TIMA DM acquisition mode

矿物相	DM3+9_1K	DM2+6_1K	DM1+3_1K
S元素			
黄铁矿	99.57	99.56	99.52
磁黄铁矿	0.22	0.23	0.26
黄铜矿	0.19	0.19	0.20
其他	0.02	0.02	0.02
Total	100.00	100.00	100.00
Fe元素			
黄铁矿	98.56	98.53	98.46
绿泥石	0.68	0.68	0.68
磁黄铁矿	0.41	0.43	0.49
黄铜矿	0.19	0.19	0.20
黑云母	0.15	0.16	0.16
其他	0.01	0.01	0.01
Total	100.00	100.00	100.00
Cu元素			
黄铜矿	94.28	94.43	94.51
斑铜矿	2.93	3.28	3.35
其他	2.79	2.29	2.14
Total	100.00	100.00	100.00
Au元素			
自然金	100.00	100.00	100.00
Total	100.00	100.00	100.00

3种步长设置条件同表3。

表6 TIMA系统点阵模式3种步长设置条件扫描样品HCG-4获得的自然金粒度分布和统计结果

Table 6 Gold grain size distribution and statistics of gold mineral obtained from sample HCG-4 scanned with three step size settings in TIMA DM acquisition mode

粒度	中点值/ μm	DM1+3_1K	DM3+9_1K	DM2+6_1K
矿物粒度分布/个				
1.00(含)~1.40	1.18	2	0	0
1.40(含)~1.95	1.65	4	0	0
1.95(含)~2.72	2.30	13	0	4
2.72(含)~3.79	3.21	8	7	4
3.79(含)~5.29	4.48	6	3	7
5.29(含)~7.38	6.25	8	7	5
7.38(含)~10.30	8.72	6	3	5
10.30(含)~14.38	12.17	1	1	1
14.38(含)~20.07	16.99	1	0	1
20.07(含)~28.00	23.70	2	2	2
合计		51	23	29
矿物粒度统计/ μm				
最小值		1.13	3.39	2.26
最大值		27.17	26.87	27.17
中值		3.39	5.86	5.05
平均值		5.15	7.32	6.96

3种步长设置条件同表3。

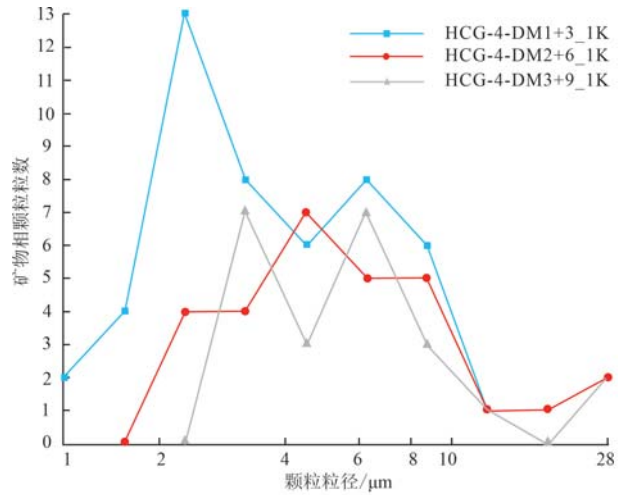


图5 TIMA系统点阵扫描模式3种步长条件扫描样品HCG-4获得的自然金颗粒粒径分布图

Fig. 5 Gold grain size distribution diagram obtained from sample HCG-4 scanned with three types of step size settings in TIMA DM acquisition mode

矿和黄铜矿(表7)。矿物颗粒图(图6)更直观地反映出了每个自然金颗粒的形态、粒度、产出状态以及与其共生的矿物种类,并可以定位其在薄片中的准确位置。

表7 TIMA系统点阵模式3种步长设置条件扫描样品HCG-4获得的与自然金相关的矿物相体积分数 $\varphi_B/\%$

Table 7 Mineral phase volume fraction associated with gold mineral obtained from sample HCG-4 scanned with three step size settings in TIMA DM acquisition mode

	DM1+3_1K	DM3+9_1K	DM2+6_1K
黄铁矿	54.15	52.58	48.67
方解石	17.66	18.05	21.14
辉碲铋矿	12.58	14.91	14.17
磁黄铁矿	6.86	7.96	6.41
方铅矿	5.52	1.99	6.13
锰铁矿	2.26	3.98	3.14
黄铜矿	0.97	0.52	0.33
Total	100.00	100.00	100.00

3种步长设置条件同表3。

此外,本次研究还用亮相搜索分析(点阵扫描模式下),对较小区域进行了测试。在相同的测试区域,我们用更精细的背散射像素间距(0.5 μm)设置,却更快速(用时3'40",表2)地识别出了小区域内的自然金矿物以及与其共生的辉碲铋矿(图4i)。根据样品HCG-4中自然金的背散射灰度均大于80%,

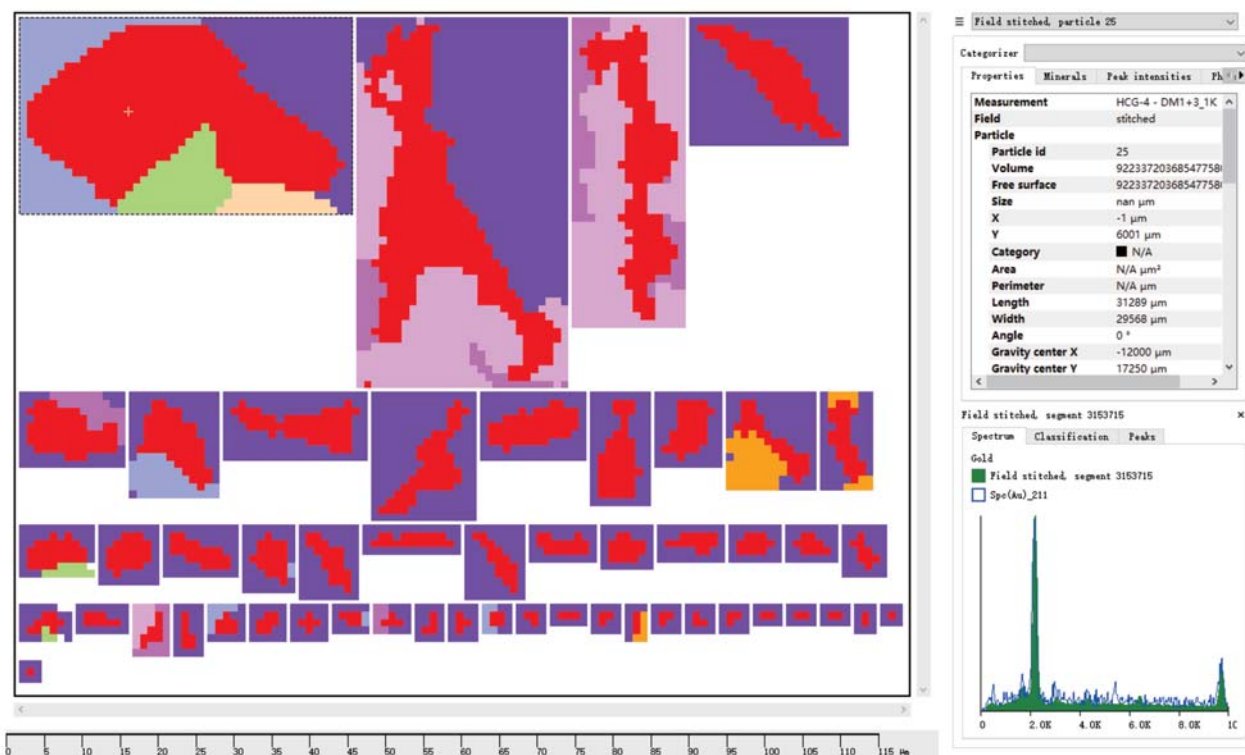


图 6 TIMA 系统点阵扫描模式扫描样品 HCG-4 获得的自然金矿物颗粒图

Fig. 6 Gold grain viewer obtained from sample HCG-4 scanned in TIMA DM acquisition mode

我们设置的 BSE 阈值在 80%~100% 之间(表 2), 因此过滤掉了绝大多数的矿物。

5 讨论

5.1 相识别结果对比

本次所有测试均使用目前实验室已建立的一套统一的相分类方案进行矿物识别, 系统自动识别后, 笔者对每种矿物的 EDS 谱图进行了检查和验证。因此, 必须具备测试样品的矿物学知识, 才能获得准确的结果并进行数据解释。

在常用的点阵扫描模式下(X 射线计数均为 1 000), 设置 3 种不同的步长参数都识别出了 29 种矿物、甚至是体积分数仅为 0.000 3% 的自然金, 但是矿物含量数据略有不同(表 3)。在矿物相图方面, 如果需要显示大比例尺、小区域的相图, 小步长就显示出了优势。设置的像素间距越小, 图像越精细, 越能够更真实地反映矿物的形态特征。以样品薄片反射光照片为依据(图 3c), 对比图 4a~4c、4c~4f 和 4g~4h, 我们得到点阵扫描模式下 BSE 1 μm+EDS 3 μm 设置(图 4c)、X 射线计数越高(9 000, 图

4f) 和高分辨率扫描模式下步长越小(1 μm 步长, 图 4h) 的矿物相图更贴近真实的矿物形态, 矿物接触边界更平滑, 矿物识别结果也更加准确(3 μm 步长条件下黄铜矿小颗粒被识别为辉碲铋矿, 见图 4a、4g 中白色虚线框内)。但是, 测试设置步长越小或(和) X 射线计数越高, 测试时间越长(表 2), 成本也越高。因此我们在测试前要了解自己的样品情况, 选择合适的参数, 平衡测试需求, 以期获得满意的结果。

5.2 图像效果对比

上文已述, 对于可视化来说, 像素间距的选择是关键。当显示整个样品的全貌图时, 差距可能不明显; 但是当显示小区域大比例尺的图像时, 大步长设置尽管也能识别出绝大多数矿物颗粒, 但是其形状、大小与矿物真实情况存在较大差距。如图 4a~4h 中蓝色代表的闪锌矿, 虽然不同步长都将其识别出来, 但是大步长(BSE 3 μm) 条件下, 相图中闪锌矿颗粒(图 4a 和 4g) 呈条状, 与样品真实情况(粒状) 在形态上相差很大, 甚至小区域内的部分黄铜矿小颗粒被识别为其他矿物(图 4a、4g 中白色虚线框内)。除了步长外, X 射线计数也会影响矿物相图和元素分布图的图像质量。增加 X 射线计数不仅有助于获

得满足矿物识别的高计数、平滑的能谱谱图,而且可以提高低含量元素的检测能力和元素图分辨率。例如,图7是样品 HCG-4 同一小区域均用点阵扫描模式、BSE 1 μm +EDS 3 μm 条件下、不同 X 射线计数设置完成的(详见表2)。对于 Ag 元素(仅在自然金中含有<5%的含量,见上文3分析样品概述),9 000 计数条件下的 Ag-L 谱线元素图像最清晰(比较图 7a~7c),并且可以识别出自然金颗粒的形态(图 7c)。

而对于 S 元素,它在黄铁矿中的质量分数高达 50% 以上(见上文分析样品概述),因此在 1 000 计数条件下黄铁矿的 S-K 谱线元素图也可以显示得很清晰(图 7d~7f);但是方铅矿中的 S 含量为 10% 左右(见上文分析样品概述),在高的计数条件下,图像信噪比提高,肉眼可见方铅矿颗粒 9 000 计数下 S-K 谱线图更均匀(图 7f),而 1 000 计数下,出现黄和红色的斑驳情况(图 7d)。

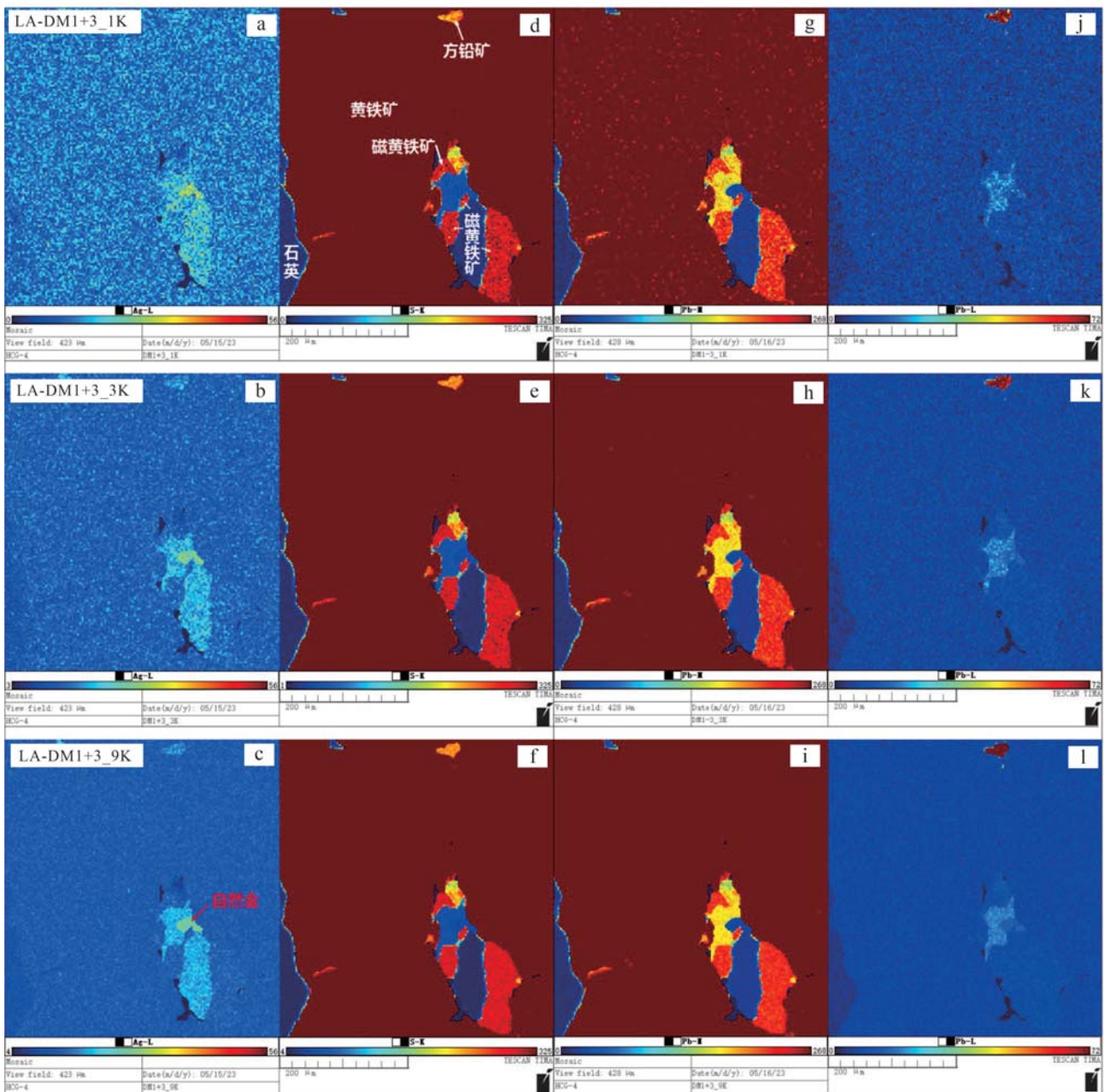


图7 TIMA 系统点阵扫描模式3种X射线计数条件扫描样品HCG-4获得的代表性元素假彩色图

Fig. 7 Representative element false color maps obtained from sample HCG-4 scanned with three types of X-ray counts settings in TIMA DM acquisition mode

由于能谱的能量分辨率有限,某些元素存在重叠的谱峰,例如 Ba 与 Ti、Y 与 P、S-K 系与 Pb-M 系、Br-L 系与 Al-K 系等(施明哲, 2022),因此,我们看到如果按照 Pb-M 图(图 7g~7i)显示,黄铁矿和磁黄铁矿(含有高的 S 元素含量和不含 Pb 元素)具有非常高的 Pb 含量,这是因为能谱没有将 S 元素与 Pb 元素的特征峰区别出来,这种情况我们通过 Pb 元素的 L 谱系元素图可以将二者区别开(图 7j~7l)。

5.3 颗粒数据统计差异

像素间距不仅对图像的分辨率有影响,在一定程度上对矿物相分割的精度也有影响。除了直观表现在矿物相图上外,各种颗粒数据统计结果更能量化说明像素间距选择的差异对结果的影响。以本文样品 HCG-4 中自然金为例,本次研究使用相同的分析类型和扫描模式,进行了 3 种步长条件的测试(表 2),并使用统一相分类方案处理结果。3 种步长测试获得的结果在颗粒分布和统计计算中差异显著。如表 6 所示,在 BSE 1 μm +EDS 3 μm 条件下,共识别出 51 个自然金颗粒,而 BSE 3 μm +EDS 9 μm 条件下,只识别出 23 个自然金颗粒。前者识别出最小颗粒粒径为 1.13 μm ,后者识别出的最小颗粒粒径为 3.39 μm 。此外各个粒度分布区间内所得结果也不相同,直观显示见图 5,3 种步长获得的颗粒集中分布粒径完全不同,从 1~3 μm 步长,颗粒最多分布粒径中值分别为 2.30 μm (图 5 蓝线)、4.48 μm (图 5 红线)以及 3.21 和 6.25 μm (图 5 灰线)。矿物颗粒粒度的统计结果对贵金属矿物选矿方法和磨矿细度的确定至关重要(朱炳玉等, 2010),同时也会显著影响应用晶体粒度分布(CSD)理论来研究火成岩的结晶作用及其动力学的结果(Marsh, 1988)。因此,当要掌握细颗粒样品的组成或样品细节时,需要选择更小的步长。

6 结论

泰思肯集成矿物分析仪(TIMA)对陕西省略阳县铍厂沟金矿床中的含金矿化黄铁绢英岩样品的精细扫描结果表明,测试参数的选择主要取决于所研究样品的矿物成分、粒径以及测试分析的目的。而影响 TIMA 分析结果的主要因素为 BSE 像素间距和 EDS 测试点步长以及 X 射线采集计数。虽然不同步长条件下,岩石所含矿物种类基本上都能被识别出来,但是当步长较大的时候,细小颗粒可能会被漏

掉,图像分辨率也较低,导致矿物学统计计算结果与真实情况相差显著。此外,X 射线计数的增加不仅可以提高获得的能谱谱图质量,从而有助于矿物的识别,而且能增加矿物相图和元素分布图的分辨率,改善统计学的置信度。然而,无论是更小的步长还是更多的 X 射线计数,都会导致测试时间的增加。因此,我们需要根据样品的物理化学特征和测试目的,在尽可能节约成本的前提下,选择适宜的参数进行测试。

致谢 中国黄金集团地质有限公司李冰、赵辉工程师提供样品,中国地质科学院地质研究所邱添副研究员在文章撰写过程提出建议,中国地质大学(北京)郭明明、芦维瑞和吴双鹏硕士在实验中提供帮助,以及中国地质科学院矿产资源研究所陈振宇研究员和西北大学宋文磊副教授在评审过程中提出宝贵意见,在此一并致谢!

References

- Chen Qian, Song Wenlei, Yang Jinkun, *et al.* 2021. Principle of automated mineral quantitative analysis system and its application in petrology and mineralogy: An example from TESCAN TIMA[J]. *Mineral Deposits*, 40 (2): 345~368 (in Chinese with English abstract).
- Fandrich R, Gu Y, Burrows D, *et al.* 2007. Modern SEM based mineral liberation analysis[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 84 (1~4): 310~320.
- Gottlieb P, Wilkie G, Sutherland D, *et al.* 2000. Using quantitative electron microscopy for process mineralogy applications[J]. *JOM*, 52: 24~25.
- Grant G, Hall J S, Reid A F, *et al.* 1976. Multicompositional particle characterization using the SEM-microprobe [C]// *Scanning Electron Microscopy*, Part 3. ITT Research Institute, Chicago, 401~408.
- Grant G and Reid A F. 1981. An efficient algorithm for boundary tracing and feature extraction[J]. *Computer Graphics and Image Processing*, 17 (3): 225~237.
- Gu Y. 2003. Automated scanning electron microscope based mineral liberation analysis an introduction to JKMR/FEI mineral liberation analyser[J]. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 2 (1): 33~41.
- Hrstka T, Gottlieb P, Skála R, *et al.* 2018. Automated mineralogy and

- petrology-applications of TESCAN Integrated Mineral Analyzer (TIMA) [J]. *Journal of Geosciences*, 151: 47~63.
- Marsh B D. 1988. Crystal size distribution (CSD) in rocks and the kinetics and dynamics of crystallization I. Theory [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 99: 277~291.
- Oliver G M, Ly C V, Spence G, *et al.* 2013. . A new approach to measuring rock properties data from cores & cuttings for reservoir & completions characterization; An example from the Bakken Formation[C]// *Proceedings of the SPE Unconventional Resources Conference and Exhibition-Asia Pacific*, Brisbane, Australia, November, 11~13.
- Pirrie D and Rollinson G K. 2011. Unlocking the applications of automated mineral analysis[J]. *Geology Today*, 27 (6): 235~244.
- Shi Mingzhe. 2022. Principles and Practical Analysis Techniques of Scanning Electron Microscopy and Energy Spectrometer [M]. Beijing: Electronic Industry Press, 1~400(in Chinese).
- Ward I, Merigot K and McInnes B I A. 2018. Application of quantitative mineralogical analysis in archaeological micromorphology: A case study from Barrow Is. , Western Australia[J]. *Journal of Archaeological Method and Theory*, 25: 45~68.
- Yang Longbo. 2013. The Study of the Metallogenic Characteristics and Metallogenic Mechanism of the Huachanggou Gold Deposit in Shanxi, China[D]. China University of Geosciences(Beijing), 26~34(in Chinese with English abstract).
- Yang Longbo, Liu Jiajun, Wang Jianping, *et al.* 2013. Study of occurrence of native gold in the Huachanggou gold deposit, Shanxi Province, China[J]. *Geoscience*, 27 (2): 303~313(in Chinese with English abstract).
- Zhou Jianxiong and Chen Zhenyu. 2006. Discussion on the Problem of Scanning Electron Microscope Length Measurement[M]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology Press, 182~212(in Chinese).
- Zhu Bingyu, Liu Jiajun, Zhu Yiguang, *et al.* 2010. Gold occurrence of the Jinshan gold deposit, Yining, Xinjiang, China[J]. *Geological Bulletin of China*, 29 (7): 1 049~1 055(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈倩, 宋文磊, 杨金昆, 等. 2021. 矿物自动定量分析系统的基本原理及其在岩矿研究中的应用——以捷克泰思肯公司TIMA为例[J]. *矿床地质*, 40 (2): 345~368.
- 施明哲. 2022. 扫描电镜和能谱仪的原理与实用分析技术[M]. 北京: 电子工业出版社, 1~373.
- 杨隆勃. 2013. 陕西略阳铼厂沟金矿床成矿特征与成因机制研究[D]. 中国地质大学(北京), 26~34.
- 杨隆勃, 刘家军, 王建平, 等. 2013. 陕西略阳铼厂沟金矿床金的赋存状态研究[J]. *现代地质*, 27 (2): 303~313.
- 周剑雄, 陈振宇. 2006. 扫描电镜测长问题的讨论[M]. 成都: 电子科技大学出版社, 182~212.
- 朱炳玉, 刘家军, 朱亿广, 等. 2010. 新疆伊宁金山金矿床金的赋存状态[J]. *地质通报*, 29 (7): 1 049~1 055.