

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*

陈倩¹, 宋文磊^{1**}, 杨金昆¹, 胡轶², 黄军², 张涛¹, 郑国顺¹

(1 西北大学地质学系大陆动力学国家重点实验室, 陕西 西安 710069;

2 泰思肯(TESCAN)中国总部技术应用部, 上海 201112)

摘要 近年来, 矿物自动定量分析系统已广泛应用于地质、石油、矿业、冶金、考古和环境等领域, 而中国对该系统在岩矿研究领域的应用则刚刚起步。文章以捷克泰思肯电镜公司(TESCAN)的全自动矿物分析系统 TIMA (TESCAN Integrated Mineral Analyzer)为例, 简述了该系统的基本原理、硬件和软件组成。TIMA 是基于扫描电镜和能谱分析的岩石矿物全自动化定量分析系统, 能同时进行极高分辨率的背散射与 X 射线能谱快速成像, 且配备专业的矿物处理软件辅助分析结果并生成报告。该系统在岩矿研究方面主要有以下方面的功能和应用: ① 获取岩矿样品的整体形态和矿物及元素的种类、含量及分布; ② 查明矿物的结构构造、共生、连生和包裹关系特征; ③ 提供特定矿物和亮相搜索模块, 可以快速准确寻找细小目标矿物和金、银和铂等贵金属以及稀有、稀土金属。TIMA 系统将分析测试和数据处理分开, 可满足不同用户需求, 对矿物成分和结构的定量解析达到微米的尺度, 相对于传统光学显微镜和扫描电镜在地质微区信息提取方面具有不可替代的优势。文章以榴辉岩、蚀变蛇纹岩和花岗岩-伟晶岩的全岩矿物组成和成分, 古沉积物反映沉积环境的演化, 稀土矿石的元素赋存状态和矿物共生组合关系, 金、银和锆石等特定矿物的寻找, 变形和出溶结构, 锆石和石英的阴极发光联用以及优化选矿工艺流程等具体实例展示了 TIMA 在岩矿研究中的应用。

关键词 地质学; TIMA; 扫描电镜; 能谱分析; 自动定量; 矿物学

中图分类号: P575.9

文献标志码: A

Principle of automated mineral quantitative analysis system and its application in petrology and mineralogy: An example from TESCAN TIMA

CHEN Qian¹, SONG WenLei¹, YANG JinKun¹, HU Yi², HUANG Jun², ZHANG Tao¹ and ZHENG GuoShun¹

(1 State Key Laboratory of Continental Dynamics, Department of Geology, Northwest University, Xi'an 710069, Shaanxi, China;

2 Technology Application Department of TESCAN China, Shanghai 201112, China)

Abstract

In recent years, automated mineral quantitative analysis systems have been increasingly widely used in geology, petroleum, mining, metallurgy, archaeology, and the environment. Domestically, the application of this system in petrology and mineralogy study is just getting started. This paper takes TESCAN Integrated Mineral Analyzer (TIMA) as an example to present the fundamental principles, instruments, and software that constitute this

* 本文得到国家自然科学基金项目(编号:41973036)资助

第一作者简介 陈倩, 女, 1997年生, 硕士研究生, 地球化学专业。Email: 2511064208@qq.com

** 通讯作者 宋文磊, 男, 1984年生, 博士, 博士生导师, 矿物学, 岩石学, 矿床学专业。Email: wlsong@nwu.edu.cn

收稿日期 2021-02-11; 改回日期 2021-03-08。赵海杰编辑。

system, as well as its application in petrology and mineralogy. TIMA is an automated quantitative analysis system for rocks and minerals based on scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectrometry (EDS). It can obtain high-resolution back-scattered electrons images and EDS data simultaneously and use professional mineral processing software to assist analysis results and generate reports. The system has the following main functions and applications: ① Obtain the overall morphology of the rock samples and the classification, abundance, and distribution of minerals and elements; ② Identify the mineral structure, association, interlocking, and inclusion relationship characteristics; ③ Find out the locations of the minor target minerals of interest and precious metals such as gold, silver, and platinum as well as rare metal and rare earth elements. Both online analysis testing and offline processing data TIMA software systems were used to meet different users' needs. Compared with traditional optical microscopes and scanning electron microscopes, TIMA has irreplaceable advantages in extracting geological information from micro-regions. This paper reviews the application of TIMA in petrology and mineralogy study, including the mineral abundance and whole-rock chemical compositions of eclogites, altered serpentinites, and granite-pegmatite; paleo-sediments reflecting the evolution of the sedimentary environment; the elemental deportment and mineral association of rare earth element ores; the search of specific minerals of interest such as gold, silver and zircon; deformation and dissolution structure and texture; combined cathodoluminescence of zircon and quartz and the optimization of mineral processing process.

Keywords: geology, TIMA, scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray analysis, automated quantitative, mineralogy

近年来,固体地球科学领域的发展越来越侧重于地质样品的微观结构和精细矿物学的研究。通常对地质样品矿物学和结构的观察主要使用光学显微镜和扫描电镜,但光学显微镜对一些低含量矿物(<1%)和光性特征复杂的矿物识别效果较差;由于分辨率的限制,通常也无法识别样品中微米级的矿物及其含量;同时,受主观判断因素影响,使用显微镜对矿物含量等定量统计的结果误差极大。相对于光学显微镜,扫描电镜在反映岩矿物质微区信息方面具有放大倍数高、分辨率高、景深大、立体感强和样品制备简单且基本不损伤样品的优点,可观测微米至纳米级的形貌结构以及元素含量和分布信息(吴立新等,2005;于立芳等,2008;焦汇胜等,2011;吉利明等,2012;李威等,2015;施明哲,2015;张慧等,2016;任小明,2020)。在使用扫描电镜分析时,日均可拍摄照片和能谱测试点数量有限,对于复杂样品而言,也只能获得样品局部且碎片化的信息。此外,上述观测并没有关于矿物学参数的量化信息,即使同样的样品,也会因上机观测方法及观测人员不同而得到不同的信息。然而,由于天然岩矿样品矿物类型多样、结构复杂多变、颗粒繁多且大小不等(毫米至微米级),使用传统的光学和扫描电镜均很难做到对这些样品全面、细致和量化的观测,研究过程也相当耗时

且极易遗漏重要信息。

20世纪70年代,澳大利亚CSIRO(Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization;英联邦科学和工业研究组织)在扫描电子显微镜(SEM)基础上利用能谱探测器(EDS),并结合计算机图形和数据软件处理技术最早开发设计出扫描电镜矿物自动定量分析系统,在矿业生产中用于自动定量分析矿石、矿渣和尾矿的矿物种类、微观结构和化学成分。之后20多年,该系统一直在高校、科研院所实验室和个别矿山企业中研发和完善。2000年以后全自动矿物分析系统开始商业化,最早是在北美市场,主要用于优化选矿和冶金工艺流程方面(张慧等,2016)。目前,全球市场开发的全自动矿物分析系统主要有QEMSCAN、MAPS、AMICS和TIMA等主要厂商和型号。该系统适用于矿业、煤炭、石油与天然气、地质、资源、环境、材料和质检等领域。近几年来,中国也开始引进该系统,起初主要应用于矿山生产的工艺矿物学研究(王俊萍等,2015;李建华等,2018;温利刚等,2018),目前,越来越多地应用到固体地球科学基础理论的研究中。文章以捷克TESCAN电镜公司的TIMA为例,介绍了该系统的基本原理和功能,并结合实际案例简述了其在具体岩矿研究中的功能和应用。

1 TIMA 的组成及工作原理

1.1 TIMA 工作原理

如图1所示,扫描电镜的基本原理是在电镜筒上,由热场发射产生的一束高能电子束通过电磁透镜聚集和电场加速,入射到样品上,与样品相互作用,导致样品核外电子或原子核中的电子发生散射,引起电子束的运动方向或能量(或两者同时)发生改变,从而产生反应样品不同特征的各种信号如二次电子(SE:形貌衬度为主,兼顾成分衬度)、背散射电子(BSE:成分衬度为主,兼顾形貌衬度)、特征X射线(用于能谱EDS/波谱WDS成分分析)、阴极荧光(CL:检测痕量元素和微结构分析)、透射电子(TE:成分、厚度、晶体结构和取向关系等)、俄歇电子和吸收电流(AC:接电流表测量吸收电流)等,这些电子信号可以反映样品的表面形貌、成分和晶体结构等特征,扫描电镜通过搭载在样品上面的各种探测器(如SE、BSE、EDS和CL等)选择性地利用其中的特征信号成像,以达到分析测试的目的。

一个入射电子可产生多个二次电子,电子束产生的电子的强度及能量分布如图1a、b所示。扫描电镜获取的信号往往不是单次散射所得,而是电子经过多次散射以及能量损失后的总效应。SE和BSE信号主要用于对样品的观察,EDS和WDS的成分分析是利用非弹性散射产生的特征X射线能量和强度进行定性和定量分析。此外,电子束在样品的作用范围不是一个点,而是一个类似梨形的区域(图2),

深度和宽度为1至几 μm ,对样品基本是无损的检测,区域大小与原子序数和加速电压有关。

TIMA全自动矿物分析系统是基于SEM和EDS的岩石矿物全自动化定量分析系统,其硬件和软件高度集成。该系统的主要原理就是在一套矿物分析软件控制下运用扫描电镜先快速获取待测样品表面的BSE图像和X射线能谱数据,根据BSE和能谱所反映出来的矿物成分差异来确定样品中不同矿物相的边界,然后通过所测能谱成分和谱图与矿物数据库里的信息对比匹配来确认矿物的种类。同时应用现代图形技术和计算机数据处理技术,将所获样品形貌以及数十万至数百万的能谱测试点进行统计和拟合计算,从而快速、准确地测定矿物组成及含量、粒度大小及分布、元素赋存状态和矿物的解离度等。

图3展示了TIMA对一个矿石碎渣做成的样品测试基本流程:通常用几min至十几min快速获取整个样品的低分辨率BSE全景图像,根据此图像用户可选择任意大小和形状的需要分析的区域(图中为全选);将所选测试区域平均切割成由若干正方形区块(Field)组成,这些区域的大小用户可自行设定(通常为500~1000 μm);测试分析时以区块为单位,样品台自动位移,扫描完成一个区块后再移动到下一个区块开始扫描;在区块内,BSE拍照和EDS测试以预先设定好的像素参数进行逐点分析;测试完成后,TIMA软件自动拼合统计每个区块内所获取的所有BSE图像和EDS数据,区分不同物相,利用EDS谱图准确鉴定矿物,通过伪彩显示不同的矿物相及其结构关系。TIMA的整个测试过程根据

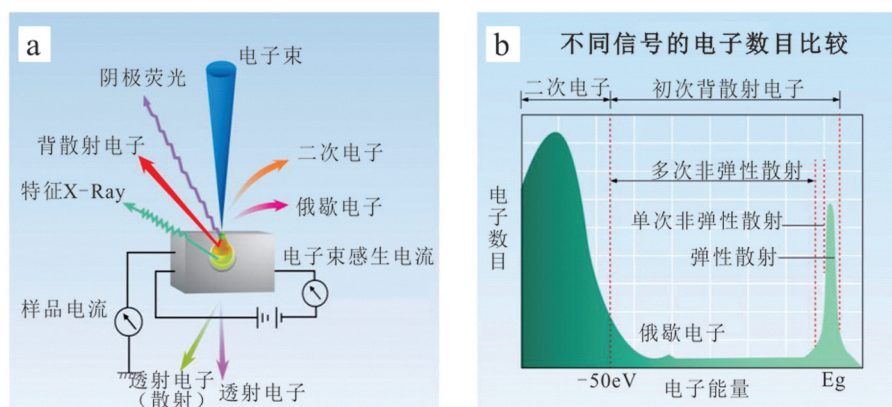


图1 扫描电镜的电子束与样品相互作用示意图(a)和电子的能量分布和强度示意图(b)(修改自吴立新等,2005;于立芳等,2008;李威等,2015;施明哲,2015)

Fig. 1 Schematic diagram of interaction between electron beam and sample (a) and energy distribution and intensity diagram of electron (b) of scanning electron microscope (modified after Wu et al., 2005; Yu et al., 2008; Li et al., 2015; Shi, 2015)

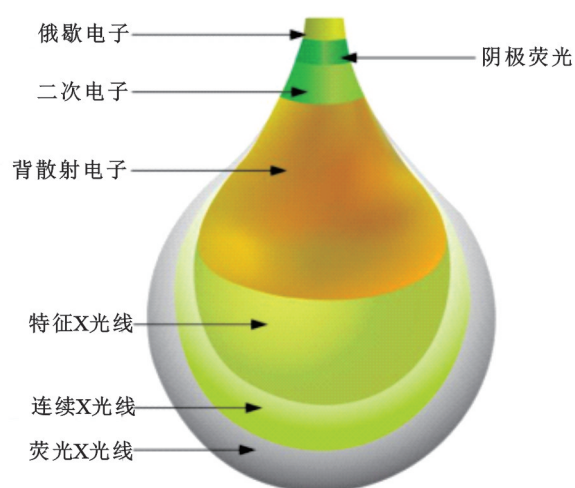


图2 扫描电镜各种信号的穿透深度(修改自吴立新等, 2005; 于立芳等, 2008; 李威等, 2015; 施明哲, 2015)

Fig. 2 The penetration depth of various signals in scanning electron microscopy (modified after Wu et al., 2005; Yu et al., 2008; Li et al., 2015; Shi, 2015)

设定好的参数自动运行,用户只需要选好测试区域、模式和像素参数,无需人为干预,便可运行数天,可

以获得大量的数据以满足统计需要,而且具快速、全面、准确和可重现的特点。

值得一提的是, TIMA 能够快速准确的获取矿物的能谱成分信息是采用了 TESCAN 公司独特的低计数谱图拟合算法(图4)。简单来讲,为了保证测试速率,由能谱探测器快速获取的能谱信号通常计数率低(约 1000),谱图呈现锯齿状,这种情况下,高含量的元素会出现含量的偏差,一些低含量的元素也并不能很好的检测出来。TIMA 软件可以将一个分割单元内(如同一个矿物颗粒内)所有像素点获取的锯齿状、低计数的谱图叠加拟合计算,获该分割单元(或矿物)平滑清晰且高计数的谱图,这种方法不仅有利于矿物的准确识别,还有助于准确检测到低含量的元素,提高了检测的灵敏度。

1.2 TIMA 硬件组成

TIMA 全自动矿物分析系统主要由硬件和软件 2 部分系统组成。图 5 为西北大学地质学系大陆动力学国家重点实验室的 TIMA 系统(型号 TIMA3 X GMH)。硬件主机是一台高分辨率肖特基场发射扫描电子显微镜(型号 TESCAN MIRA3),在其基础上

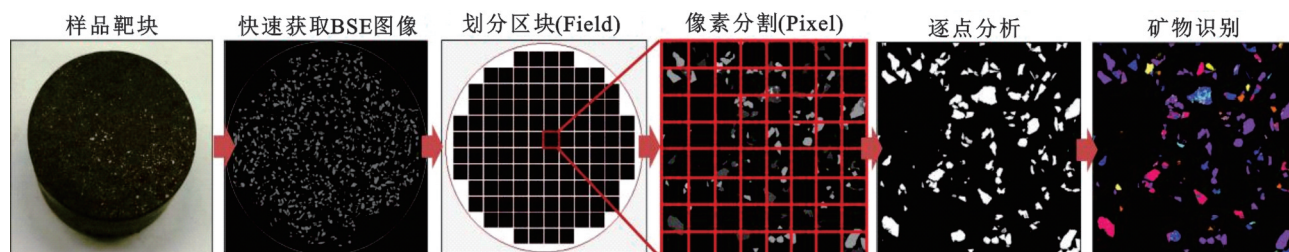


图3 TIMA 的测试过程示意图
Fig. 3 Test process diagram of TIMA

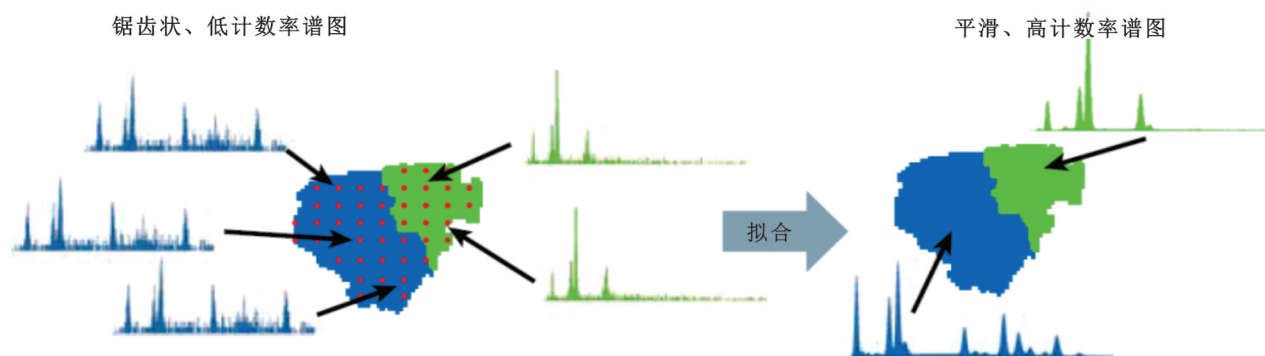


图4 TIMA 的谱图拟合示意图
Fig. 4 Spectrum summing algorithm schematic diagram of TIMA

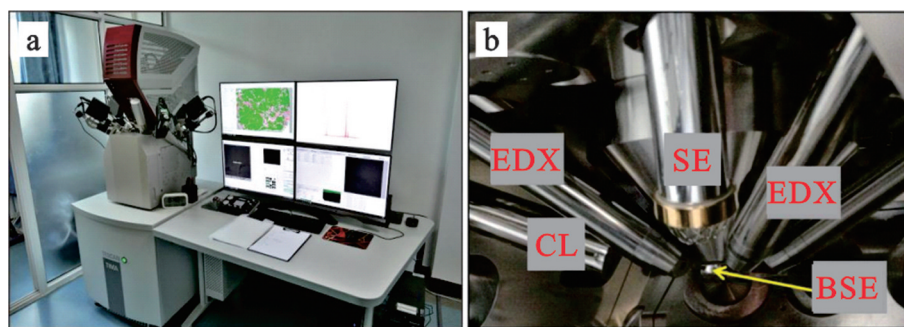


图5 西北大学大陆动力学国家重点实验室TIMA3 X GMH系统(a)以及系统配备9个探测器(b)

注:探测器包括4个高通量硅漂移探测器(探测面积30 mm²;600 kcps);镜筒内SE和BSE探测器;超快速YAG闪烁体BSE探测器;二次电子Everhart-Thornley型探测器和彩色阴极发光(350~850 nm)探测器。TIMA3 X GMH系统拥有超大舱体,可以一次性放置9个大小为47 mm×27 mm的光薄片样品,或22个直径为25 mm的环氧树脂块样品;超大舱体做样量大,除了提高分析效率外,也可保证同一批样品数据具有较高的一致性

Fig. 5 The TIMA3 X GMH system of the State Key Laboratory of Continental Dynamics at Northwestern University (a) and the system are equipped with nine detectors (b)

Note: Detectors include four high-throughput silicon drift detectors (detection area 30 mm²; 600 kcps); In-beam SE, BSE detectors; ultra-fast YAG scintillator BSE detector; SE Everhart-Thornley type detector and color cathodoluminescence (350~850 nm) detector. The TIMA3 X GMH system has an oversized chamber that can accommodate up to nine thin section samples of 47 mm×27 mm in size, or 22 epoxy resin blocks of 25 mm in diameter. The oversized chamber can not only improve the analysis efficiency, but also ensure the high consistency of the same batch of sample data

通常搭载背散射电子、阴极发光和二次电子探测器以及4台快速X射线能谱仪。

TIMA系统可以最多加载4个能谱探头,TESCAN的数字脉冲处理器(DPP)将扫描电镜单元与4个能谱探测器很好地联系了起来,具有同步性(图6)。此外,TESCAN DPP还具有很高的兼容性,其中一个能谱探头也可以与EDAX电脑联系起来,与APEX能谱系统配合使用。这样,能谱探测器除了能够完成TIMA数据的自动采集,还可以作为独立的EDAX APEX能谱仪使用,进行元素的点、线和面成分分析。4个能谱配置可以保证在4个垂直方向

上同时接收样品表面受电子束照射后所溅射出来的特征电子信息。4个方向的接收通道同时工作一方面可以在极短时间内很快获取更多,更可靠的计数,保证了数据的质量和可重复性;另一方面可以保证在自动测试时遇到样品表面不平整或不规则矿物的条件下也能够获取足够的能谱计数来识别矿物,有助于一次聚焦便可以分析光薄片尺度大小的样品。

TIMA高分辨率的BSE成像和能谱系统可以分析小至0.2 μm的矿物成分。BSE和EDS信号的校准使用固定的校准标准如Pt法拉第杯、Mn、Cu、SiO₂、C和Au元素。常用测试条件如下:高真空模式,实验中加速电压为25 kV,电流为9 nA,工作距离为15 mm,电流和BSE信号强度使用铂法拉第杯自动程序校准,EDS信号使用Mn标样校准。测试中使用解离分析的点阵模式,获取BSE图和EDS数据,每个点的X射线计数为1000 kcps。像素大小为3 μm,能谱步长为9 μm。

此外,TIMA系统除了BSE、EDS和SE探测器的标准配置外,还可以选择配置加载彩色或黑白阴极发光(CL)、背散射衍射(EBSD)探测器及激光拉曼光谱系统(例如TESCAN RISE型号),以便在测试过程中同时获取CL、EBSD和拉曼光谱数据。

TIMA对测试样品的前处理要求和普通扫描电镜一样。由于天然样品导电性差,使用TIMA系统进行地质样品分析时通常都需要镀一层导电涂层

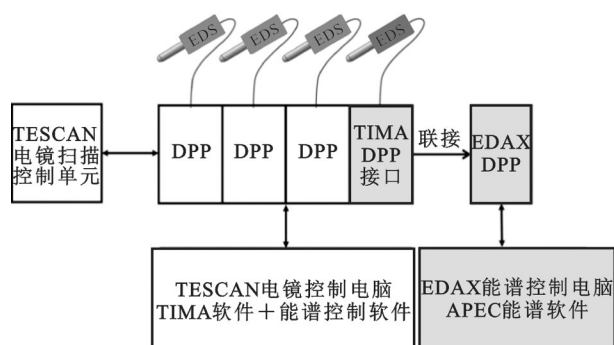


图6 TIMA的电镜和能谱连接整体结构示意图

Fig. 6 Schematic diagram of the overall structure of the connection between the scanning electron microscope and the energy spectrometer of TIMA

(如碳膜、金膜或铬膜等),以便减少观测时产生的荷电,并增强二次电子或背散射电子信号,获得更好的信噪比。TIMA可以分析抛光的岩矿块样、薄片以及粘在导电胶带上的粉末样。由于测试只需对样品距焦调试一次,后面会根据设定焦距参数对整个样品进行全自动扫描,因此样品的平整度和抛光好坏都直接影响到数据结果的质量。

1.3 TIMA 软件功能

TIMA所有的功能通过一套高度集成且同时具备矿物测试和数据处理的TIMA软件来实现。TIMA软件是用于数据的采集、处理、管理和导出报告的软件。该软件能够在64位Windows系统上稳定的运行和运算。该软件包含联机定量分析(Online)和离线定量分析系统(Offline),并可扩展高级分析模块,用于各种类型分析。前者控制整个TIMA系统,可以控制放样、测试和数据处理的整个过程。使用在线软件处理数据时,此时样品在TIMA舱体中,

可定位到样品中的任意位置进行原位BSE或SE拍照以及获取能谱点、线和面分布数据。离线处理软件不需要样品在样品舱中,这样节约了大量的仪器时间,该软件可以对单个或批量样品进行数据处理,可查看所有元素的面分布和所有测试点的谱图数据。目前TIMA在线和离线软件版本均采用了全新的图形处理技术,主要包括模态分析模块(Modal Analysis Module)、解离分析模块(Liberation Analysis Module)、图像截取软件(Image Archiving Software)、图像测量软件(Image Measurements Software)、图像处理软件(Image Process Software)、颗粒度分析专业版(Particles Advanced Analysis)和亮相搜索软件(Bright Phase Search)等子程序。此外,TIMA软件数据库包含近5000种已知矿物的基本信息,包括化学组成、密度、化学式和成分谱图,方便所测未知矿物谱图与数据库对比参照进行矿物快速准确的识别(图7)。这些矿物信息还链接到国际矿物

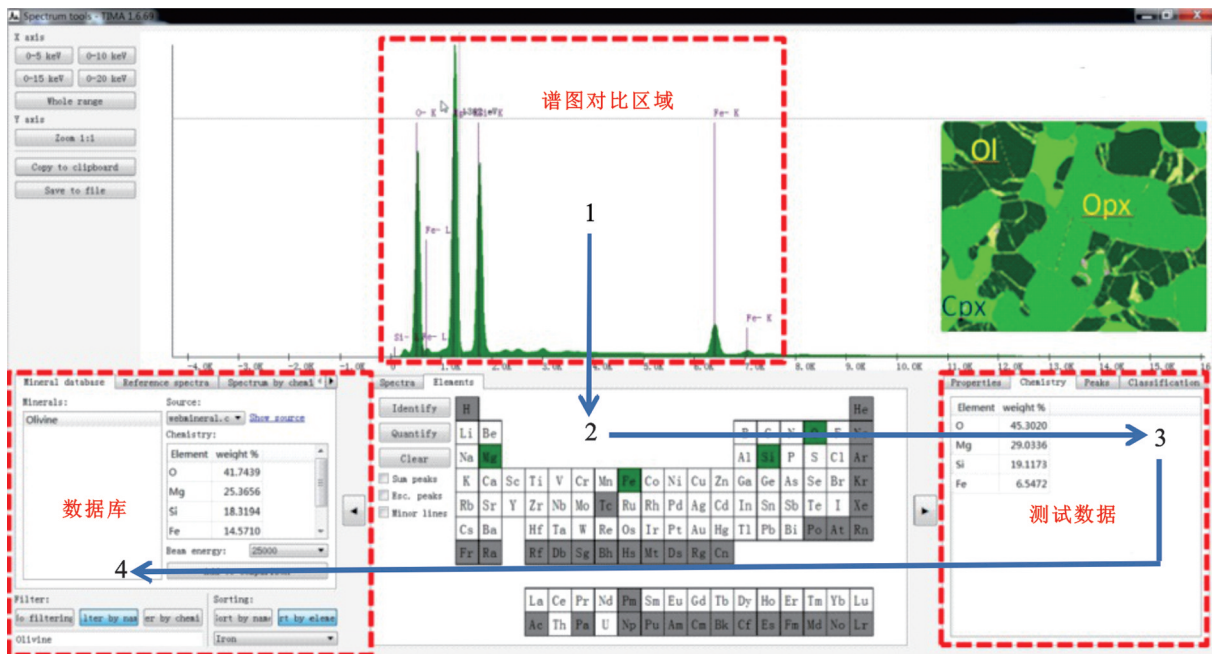


图7 TIMA 离线(Offline)软件中谱图工具的矿物识别流程图

1—获取测试点谱图;2—依据测试点谱图的特征能量值自动进行元素识别;3—自动计算已识别元素的含量;4—依据能谱谱线及测试点元素含量与数据库中的标准或已有矿物能谱谱线和成分进行比对,从而确定该测试点矿物种类和名称
注:TIMA 软件自带矿物数据库涵盖近5000种矿物,基本满足对沉积岩、岩浆岩和变质岩矿物的识别

Fig. 7 Mineral identification flowchart of the spectrogram tool in offline software of TIMA

1—Obtain the spectrum of the test points; 2—Automatic element recognition is carried out according to the characteristic energy value of the test point spectrum; 3—Automatically calculates the composition of identified elements; 4—By comparing with the standard or existing mineral spectrum and composition in the database, the mineral species and name of the test point can be determined.

Note: The TIMA software comes with a mineral database covering nearly 5000 minerals, basically meeting the requirements of mineral identification of sedimentary rocks, magmatic rocks and metamorphic rocks

专业网站 <http://webmineral.com/>, 方便随时查看更多矿物学信息。

TIMA 软件可以实现以下方面的功能和应用:

① 获取岩矿样品的整体形态和矿物及元素的种类、含量及分布;② 查明矿物的结构构造、共生、连生和包裹关系特征;③ 提供特定矿物和亮相搜索模块,可以快速准确寻找细小目标矿物和金、铂等贵金属以及稀有和稀土金属;④ 选矿和冶炼过程中矿物及成矿元素的品位和回收率计算;⑤ 对储油层岩石特征、岩屑分类、孔隙组合及孔隙度的测量。TIMA 系统将分析测试和数据处理分开,可满足不同用户需求。

2 矿物全自动定量分析系统(TIMA)的数据采集和测试模式

2.1 数据采集模式(Acquisition Modes)

TIMA 目前共有4种X射线数据扫描采集模式,分别是高分辨模式、点模式、线模式和点阵模式(图8)。下面将以大小约为 $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ 且含长石、石英、锆石和黄玉这4种矿物的假定样品为例(图9),简述4种扫描模式的工作方式。

(1) 高分辨率扫描模式(TIMA High-resolution mapping, THRM)

此模式下,BSE像素和能谱步长为同一设定值(如 $2\ \mu\text{m}$),对设定的像素区域同时获取BSE图像和EDS信号。该模式下像素和步长值通常很小(如 $2\ \mu\text{m}$),逐点同步获取BSE和EDS数据,测试点覆盖了所分析区域所有内容,识别出所有矿物(图9a)。该模式下对含1万个颗粒的样品可以获得非常多的测试点(达500万),但耗时相对很长(168 min),适用于处理结构和成分复杂的地质样品或矿物颗粒较小需要高精度识别的其他样品。

(2) 点扫描模式(TIMA Point spectrometry, TPS)

点扫描模式BSE和EDS测试不同步。首先根据设定像素值获取BSE图像,将具不同BSE灰度的区域认定为不同矿物,然后在灰度均一区域(同一矿物)的最大内切圆的中心点位置获取EDS数据(图9b),用于识别矿物。点扫描模式非常快,对同样含10 000个颗粒的样品获取40 000个测试点,仅需要2 min,但该测试对于具有相同BSE灰度的物相(如长石和黄玉)难以区分,容易漏测矿物(如黄玉)。适用于感兴趣矿物相对于其他矿物具有明显BSE灰度差异的样品以及岩矿样品的快速鉴定。

(3) 线扫描模式(TIMA Line mapping, TLS)

该模式主要有2个参数,即“像素点间距”和“线间距”。“像素点间距”为2个测试点之间的水平距离;“线间距”为2条相邻测试线之间的距离。线扫描模式的BSE和EDS测试同步,根据设定像素和线距沿平行线进行逐点扫描(图9c)。与点扫描模式相比,线扫描模式的优势在于可以区分平均原子序数相似但化学性质不同的矿物相之间的边界,且仍然可以提供很高的速度,特别适用于层状或分带样品的测试。不足之处在于容易遗漏所布测试线间的小矿物,如图9c中黄玉和锆石则被遗漏。

(4) 点阵扫描模式(TIMA Dot mapping, TDM)

点阵扫描模式是最为常用的模式,结合了高分辨率和点扫描2种模式的优点。首先以设定像素值获取BSE图像,EDS数据的采集一方面根据设定的网格步长逐点采集(高分辨模式),另一方面对灰度有差别的区域会自动布点采集数据(点模式),然后将2种方式获取的数据全部综合起来识别矿物。如图9d显示,在点阵模式下,不管是BSE图像有明显差异的矿物(如长石、石英、锆石),还是BSE图像差别不大的矿物(如长石和黄玉),都可以被区识别,

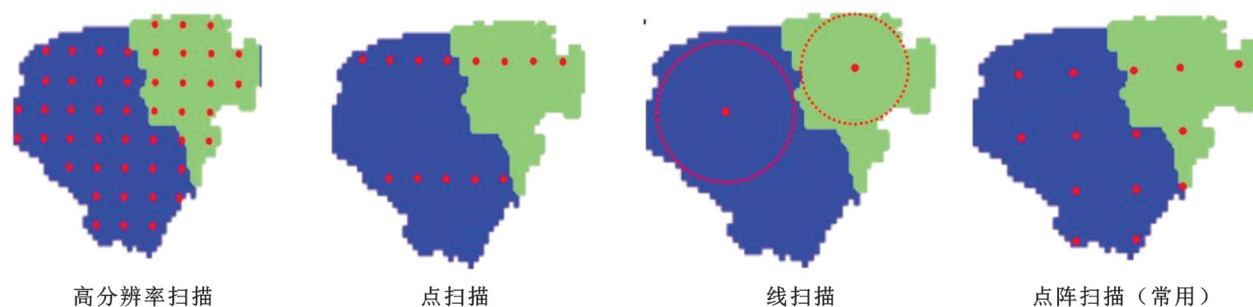


图8 TIMA的4种数据采集模式示意图

Fig. 8 Schematic diagram of four data acquisition modes of TIMA

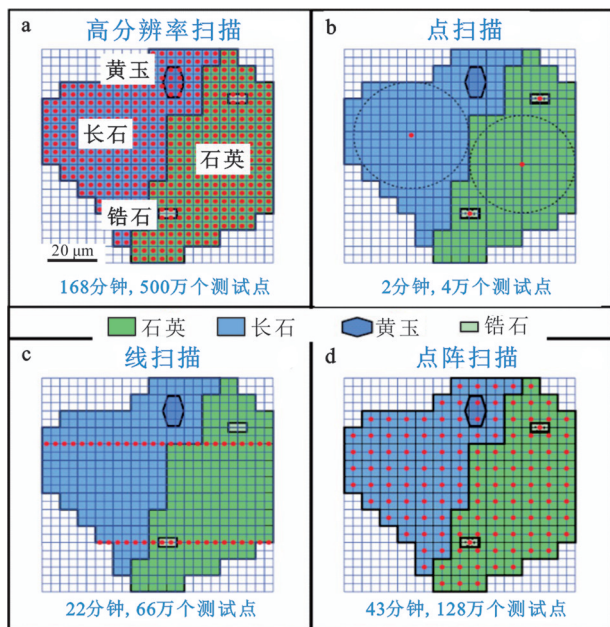


图9 TIMA的4种数据采集模式原理示意图(据Hrstka et al., 2018)

注:所有采集模式设置BSE像素为 $2.5\mu\text{m}$,能谱步长为 $5\mu\text{m}$;线扫描的线间距为 $30\mu\text{m}$

Fig. 9 Sketch illustrating the principles of 4 types of TIMA data acquisition modes (after Hrstka et al., 2018)

Note: In all acquisition modes, BSE pixel was set as $2.5\mu\text{m}$, and dot spacing was set as $5\mu\text{m}$. TIMA Line mapping was performed with line spacing of $30\mu\text{m}$

而且测试时间也较短。由此可见,该模式既能兼顾扫描速度又能提供更加完善的矿物学信息,实际测试工作中使用最多。

2.2 分析模式

TIMA根据以上多种数据采集模式可以建立不同的测试分析类型即分析模式,以便根据具体需求提供不同的岩石学和矿物学参数信息。目前主要有模态分析、解离分析和亮相搜索3种分析模式。

(1) 模态分析

模态分析是最基本的分析方法,是通过“高分辨率扫描模式”收集统计岩矿样品的模态信息。电子束以等间距的网格同时采集BSE和EDS数据,对每个测试点的能谱信号与矿物数据库中的成分匹配,以确定矿物类型。模态分析速度较快,适用于对岩矿样品矿物组成(如矿物种类和含量)的快速鉴定,但不能获取颗粒大小、矿物解离和共生关系等结构信息。

(2) 解离分析

解离分析可以同时获取样品的模态和结构信

息,最为常用。该分析通过分割算法将具相同BSE信号的能谱数据结合成簇,或将每个单相颗粒内所有测试点的能谱数据叠加,以得到单相颗粒更高质量的能谱数据,进而与数据库进行矿物匹配识别。解离分析基本可以获取TIMA功能内的所有矿物学参数,包括矿物和元素种类、含量、分布、形态、大小、共生关系、解离度和自由表面积等。在解离分析的“点阵扫描”数据采集模式下,以 $47\text{mm}\times 27\text{mm}$ 的探针片样品为例,设定BSE像素点间距和信号获取时间分别为 $3\mu\text{m}$ 和 $50\mu\text{s}$,EDS步长 $9\mu\text{m}$ 和X射线能谱信号收集计数为1000,在常用TIMA工作条件下,仅用约5h就能对整个样品进行全景扫描,快速全面获取其全部矿物学信息。

(3) 亮相搜索

亮相搜索主要是对样品中稀少的金、铂等贵金属以及稀有和稀土金属的搜索功能,同时也可搜索特定BSE衬度的矿物。由于矿石金属元素的原子序数较大,相对于一些非金属元素和硅酸盐矿物在扫描电镜的BSE照片中显示中较高的灰度(亮相)。该模式首先快速获取整个样品的BSE图像,再根据设定的BSE灰度阈值筛选和定位出高亮相元素或矿物,然后再对高亮相元素或矿物的寄主矿物或周围共生矿物进行详细的BSE和EDS分析(分析范围可设定,亮相搜索模式示意图如图10所示)。亮相模式下用户可根据样品的特征和实际工作需求选择合适的数据采集方式(如高分辨率或者点阵扫描),提高测试效率。亮相模式过滤掉了大部分低于设定BSE阈值的区域,大大节约了时间成本,适用于在大量样品中快速寻找和定位有用的金属元素

2.3 影响测试速率和数据质量的主要因素

影响TIMA分析速率主要有以下因素:

(1) 分析模式和数据采集模式对测试速率的影响上文已经详述,在此不再赘述。

(2) 测试点间距:同一分析模式和数据采集模式下,BSE像素和EDS步长的大小均会对测试时间有很大的影响。数值越小(最小可达 $0.2\mu\text{m}$),时间越长,获取的数据分辨率也越高。据以往经验,大多数样品在BSE像素为 $3\mu\text{m}$ 和EDS步长 $9\mu\text{m}$ 条件下测试时间较合适。

(3) BSE的获取时间和X射线的采集计数:BSE信号收集时间通常设置在 $100\mu\text{s}$ 及以内,数值越大,时间会有所增长,通常根据情况设定为 $50\mu\text{s}$ 或

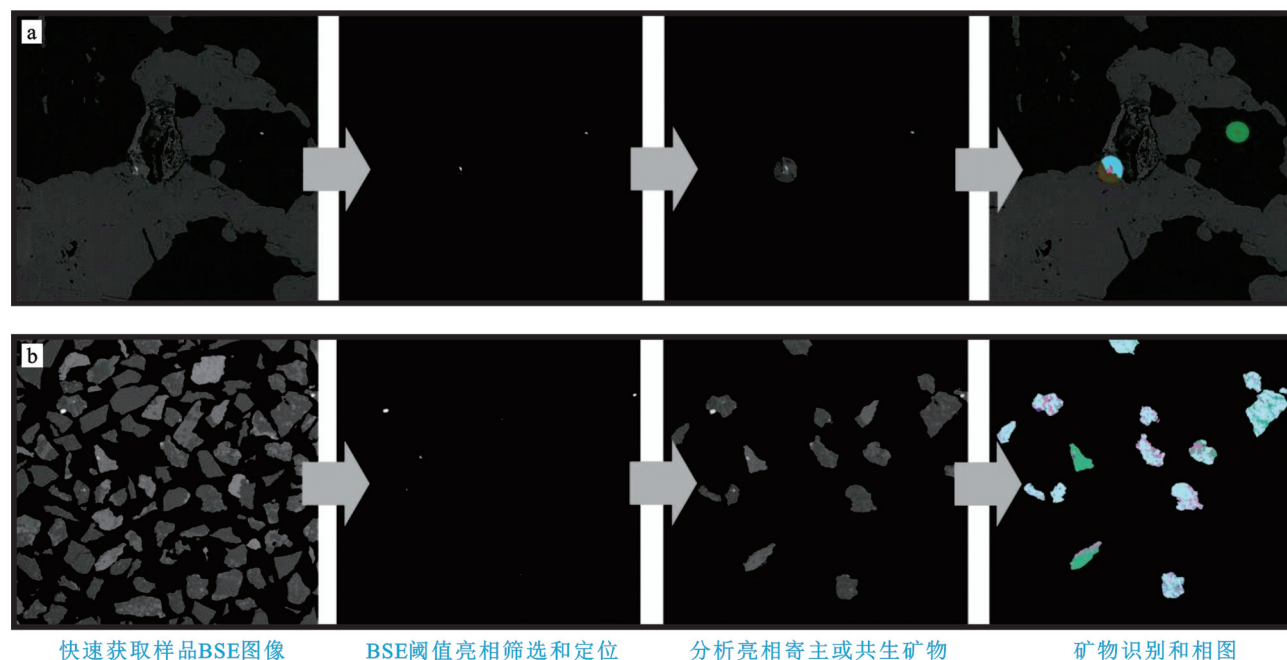


图10 用TIMA对矿石(a)和矿渣(b)样品的亮相搜索模式示意图

Fig. 10 Diagram of bright phase search patterns for ore (a) and slag (b) samples using TIMA

100 μs 。X射线的计数越高,所获矿物成分谱线精度越高,但特别需要注意的是,X射线的计数高低对测试时间的影响特别大。TIMA分析时通常X射线使用1000至2000的计数,可以满足大部分样品的需求。但对于分析黏土矿物或一些成分较为接近的硅酸盐矿物,至少要10000的X射线计数才能将这些矿物识别和区分出来,但测试时间也会相应地增加好几倍。

(4) 矿物颗粒粒径大小:TIMA对结晶较好和颗粒较大的岩矿样品的测试速度很快,但对颗粒细小或矿物成分复杂的样品分析速度较慢,这主要是由于后者系统将会自动采集更多的能谱数据点来区别矿物。

(5) 样品平整和抛光程度:样品表面不平整或抛光效果不好会使原本均一的矿物颗粒出现表面的凸起和凹陷,系统会误认为是不同的矿物相从而增加测试点,导致分析时间延长;表面瑕疵还会造成同一颗粒不同测试点的BSE和EDS信号出现差异,从而使相分割算法和矿物解离变得更复杂。

(6) 其他探测器的联用:除BSE和EDS数据信号以外,TIMA还可以同时获取CL和SE等信号。其中同时获取SE信号时通常不会使测试时间变长,但要同时获取CL信号会使TIMA分析时间大大增加。

综上所述,影响TIMA分析速度的因素诸多,但其中影响较大的因素为BSE像素间距、EDS测试步长以及每一测试点X射线的采集计数。X射线的采信计数和样品表面的抛光程度都会影响到数据的质量。因此,用户需要根据样品特征及所需样品信息选择适合的参数进行测试,从而节约成本,达到分析测试目的。

2.4 数据量及报告类型

TIMA一次测试能够快速获取海量的背散射和能谱数据,通常每秒可以获取500 000个X射线计数。例如,使用BSE像素为3 μm ,EDS步长为9 μm 的点阵扫描数据采集模式对面积大小约6 cm^2 (约普通薄片面积大小)的天然样品进行解离分析,每个X射线计数点驻留时间为50 μs ,仅需4~5 h就可完成对整个样品的数据采集,收集海量X射线计数高达 1.1×10^{10} ,可实现多种矿物学参数统计计算。

TIMA软件可以对各种矿物学参数提供多种报告形式。用户可以导出样品中任意感兴趣区域的BSE图像、SE图像、特定或全部矿物相图、元素分布图等高清图像,也可以将单个或批量样品中矿物的种类、含量、共生关系和元素赋存状态等结果以饼状图、柱状图、折线图和Excel报表等形式导出。

3 TIMA在岩矿研究中的应用实例

如上所述,TIMA既可以得到岩矿样品的全岩矿物及化学组成、元素赋存状态及矿物共生组合关系,还能快速准确寻找细小目标矿物和金、银、铂等贵金属以及稀有和稀土金属。下面将以具体实例介绍TIMA在岩矿研究中的应用。

3.1 全岩矿物和化学组成研究

3.1.1 榴辉岩的全岩矿物组成和成分

TIMA可以快速准确的提供全岩和单矿物的化学成分信息,包括样品中矿物的质量及体积分数、岩石或矿物中元素的质量分数等,与传统湿化学方法(ICP-MS)相比,数据结果具有较高的一致性(Aylmore et al., 2017),且更方便快捷。

板块构造何时启动一直存在争论,其主要原因在于缺少岩石学证据。榴辉岩是由俯冲板块在深俯冲过程中遭受超高压变质作用形成,是研究该科学问题的标志性岩石。Xu等(2018)在中国华北克拉通中北部的内蒙古丰镇和河北怀安一带的幔源火成碳酸岩内发现了极少量的厘米级榴辉岩捕虏体。由于样品非常稀少且珍贵,不宜破碎做全岩粉末地球化学分析,研究团队使用TIMA对包体进行了研究。结果显示,该包体主要由绿辉石和石榴子石组成,其

次为蓝晶石、石英、帘石、多硅白云母和角闪石等,其中石榴子石中还包裹了大量由进变质作用形成的各种细小且不规则的石英、蓝晶石、帘石和角闪石等矿物颗粒(图11)。同时,TIMA矿物相图的伪彩效果还显示出了造山带榴辉岩典型的流变结构特征。值得注意的是,除了展示出榴辉岩的矿物种类和结构关系外,TIMA还能给出样品中矿物的体积和质量分数,同时测算出其全岩化学组成(表1),这有助于使用全岩化学组成和矿物组合限定榴辉岩形成过程中的压力和温度条件,结果表明所研究榴辉岩记录了古元古代冷俯冲过程的低温高压变质作用,对现代板块体制的启动时间限定为至少早于~1.8 Ga。

3.1.2 蚀变和未蚀变岩石的矿物学对比研究

地球上普遍存在的流体-岩石相互作用是地球动力学过程的基本组成部分。大规模的构造活动引起的流体-岩石作用影响着地壳的流变性和重磁性,同时经常伴随着热液矿床的形成和碳汇过程。以往大量的研究主要集中在晶体范围的流体-岩石作用研究,而对区域尺度上流体-岩石相互作用的时间长度知之甚少。

Beinlich等(2020)以挪威北部蛇绿岩中的1个出露新鲜的热液蚀变体系为例,建立了1个多元素对流-扩散-反应的流体迁移模型。在该研究体系中,新鲜的蛇纹岩受流体交代蚀变成了皂石岩。对反应

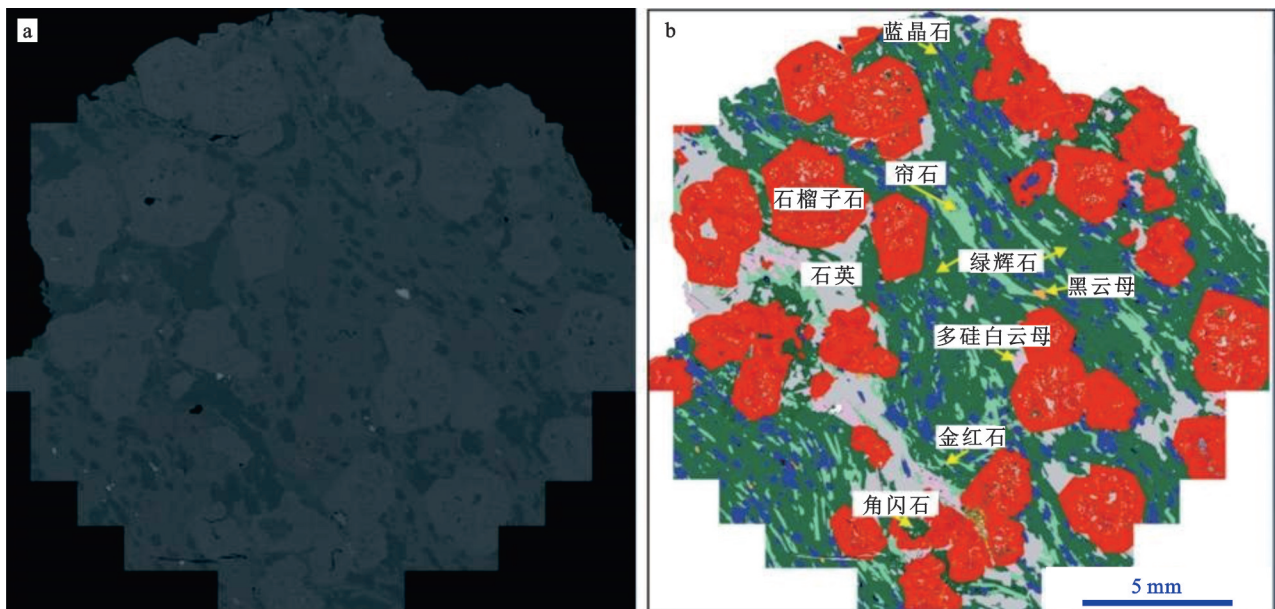


图11 碳酸岩内榴辉岩捕虏体的全景BSE(a)和TIMA矿物相图(b)(修改自 Xu et al., 2018)

Fig. 11 Panoramic BSE (a) and TIMA mineral phases map (b) of eclogite xenoliths in carbonatites (modified after Xu et al., 2018)

表1 TIMA获取的碳酸岩内榴辉岩捕虏体的矿物体积分数、质量分数以及全岩化学组成(修改自 Xu et al., 2018)

Table 1 Mineral volume fraction, mass fraction and chemical composition of eclogite xenoliths in carbonatites using TIMA (modified after Xu et al., 2018)

矿物名称	$\psi(B)/\%$	$w(B)/\%$	组分	$w(B)/\%$
绿辉石	36.50	34.59	SiO ₂	49.21
石榴子石	33.90	41.54	TiO ₂	0.14
蓝晶石	8.76	9.00	Al ₂ O ₃	20.09
石英	8.60	6.60	FeO	6.93
帘石	7.20	5.70	MgO	10.16
多硅白云母	1.52	1.21	CaO	11.86
角闪石	0.87	0.79	MnO	0.20
黑云母	0.39	0.35	Na ₂ O	0.99
金红石	0.10	0.15	K ₂ O	0.17
其他	0.16	0.20	H ₂ O	0.22
总和	98.00	100.13	总和	99.97

界面两侧的TIMA相识别显示蚀变反应形的新矿物主要包括皂石/滑石、菱镁矿、白云石和绿泥石,其中碳酸盐矿物的含量相对于反应界面的距离具有较大的变化。作者精细计算了流体驱动的速度,认为流体在岩石中以10 cm/yr的传播速度有序运移,这个速度相当于板块运动的最快速度和洋中脊扩张速率。这表明在大陆碰撞和俯冲带中,大规模流体参与的岩石和矿物化学和物理性质转变(如碳固定、矿床形成和地壳性质变化等)很可能仅在几十年的时间尺度上便可完成,因而从地质角度来看是在瞬间进行的。

3.1.3 花岗岩-伟晶岩演化矿物学研究

稀有金属伟晶岩与花岗岩的成因关系是一个长

期争论的话题(吴福元等,2007)。在以往研究中,野外能观测到从花岗岩体直接过渡到稀有元素伟晶岩岩脉的现象非常稀少。英国西南部Cornwall地区的Tregonning花岗岩体显示出从花岗岩体到浅色花岗岩脉再到细晶岩和伟晶岩的转变。Breiter等(2017; 2018)用TIMA获取了该岩体不同层位的矿物组成相图,其中一部分实测剖面(1~6)的矿物含量组成如图13a所示。该序列的矿物组成表现出钾长石(28%→6.5%)、石英(33%→10%)和白云母(12%→2%)含量的减少以及钠长石(16%→72%)含量增加的特征,即矿物演化趋势显示出结晶分异方向。在石英-钠长石-钾长石三角图中(图13b),岩石成分由石英+钾长石为主,向钠长石为主转变,即向浅色花岗质熔体方向演化。该研究为花岗岩到伟晶岩的岩浆演化提供了关键的矿物学证据。

3.1.4 古沉积物反映沉积环境的变化

沉积物物源分析是再现盆地演化、古地理环境以及构造背景非常重要的手段。沉积物的矿物组成在不同的构造和地理条件下具有不同的特征,其变化在一定程度上能反映其物源性质和构造背景。传统方法对沉积物矿物学特征的研究主要是基于光学镜下和普通扫描电镜的人为统计观测,多为定性分析,工作量大,且结果受主观因素影响较大(徐亚军等,2007;杨仁超等,2013)。TIMA可以快速分析沉积物中的矿物种类、含量、分布、粒径、面积和矿物的微观形貌。与传统方法相比,TIMA分析速度更快、一次性获取的信息量更大,并且实现定量分析,提高了物源分析的准确性。

Ward等(2017)使用TIMA研究了西澳大利亚巴

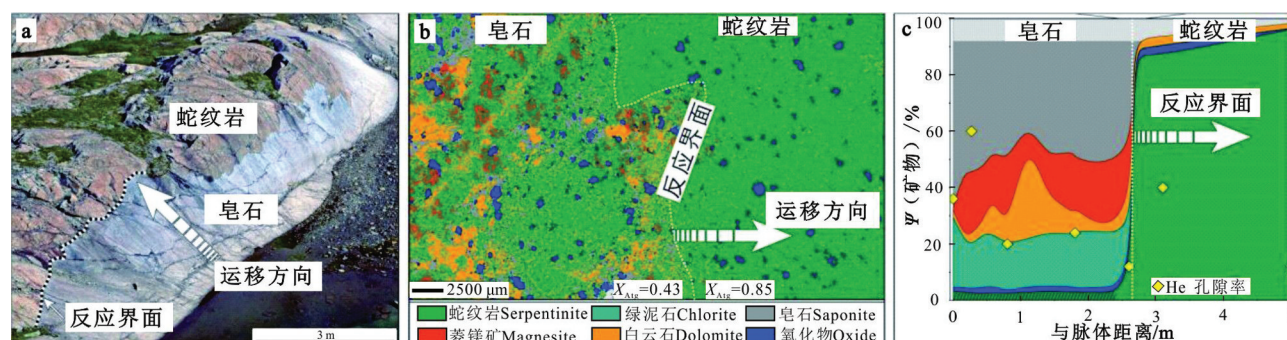


图12 挪威北部蛇绿岩蛇绿岩蚀变成皂石岩的野外露头照片(a)、蚀变反应界面两侧的TIMA矿物相图(b)和反应界面两侧矿物种类和含量变化图(c)(修改自 Beinlich 等, 2020)

Fig. 12 Photos of field outcrop of serpentinite erosion into saponite in northern Norway (a), TIMA mineral phases map on both sides of the erosion reaction interface (b) and diagram of changes in mineral species and composition on both sides of the reaction interface (c) (modified after Beinlich et al., 2020)

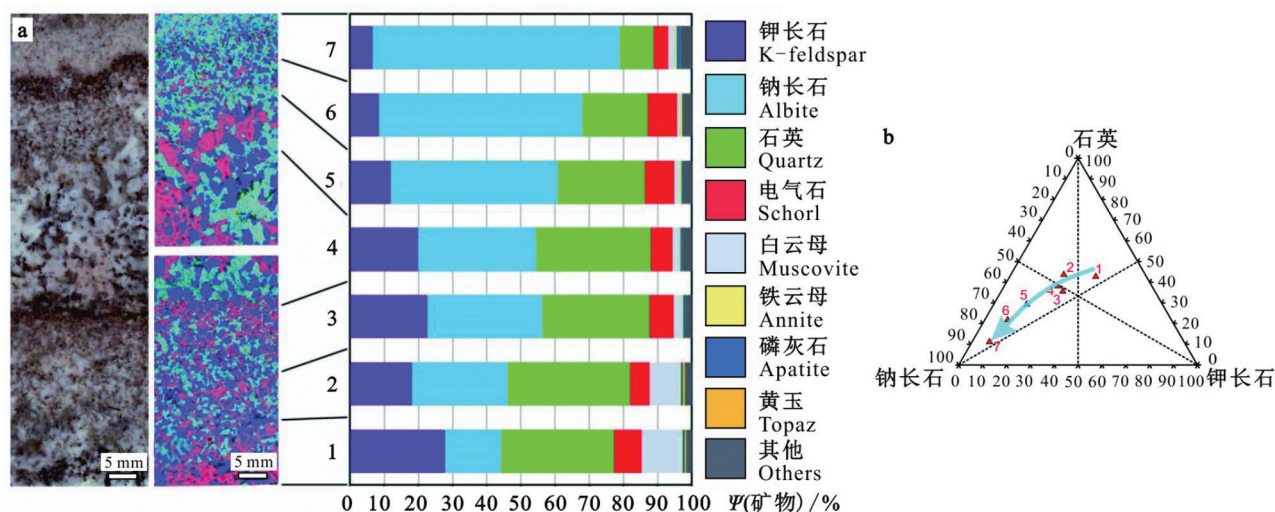


图13 英国 Cornwall 地区花岗岩体不同层位的矿物相图(a)和矿物成分变化图(b)(修改自 Breiter et al., 2017)

Fig. 13 Mineral phases map (a) and mineral composition change diagram (b) of granite bodies in different horizons in Cornwall area, UK (modified after Breiter et al., 2017)

罗岛地区跨越约5万年的沉积物剖面。研究表明在约5~1.2万年之间的沉积物,矿物成分复杂,矿物组成主要以石英、长石、磷灰石和铁氧化物为主;而到末更新世,矿物组合特征演化为以碳酸盐矿物为主的单一矿物组合(图14)。这种矿物演化趋势与冰期后的海平面上升导致暴露的沿岸平原被淹没有关。与来自大陆的陆相硅质碎屑沉积物输入减少,而来自海洋的碳酸盐沉积物贡献增加的变化趋势相一致。此外,TIMA分析还识别出了全新世沉积物中的磷灰石质的生物骨骼、牙齿及贝壳碎片(图15),同样反映了海洋生物群对全新世沉积物的贡献不断增加。此外,TIMA的解离分析可以直观表征出矿物共生组合关系(见下文),对于反映沉积事件及更详细的年代地层和考古地层等方面研究有着极大的帮助。

3.2 元素赋存状态与矿物共生组合关系

目前常用的XRF、ICP-AES/OES和ICP-MS等全岩化学分析测试方法通常都需要对岩矿样品进行破碎、磨粉、制样或溶解等前处理,虽然可以获取样品中元素的精确含量,但并不知道这些元素的赋存状态是什么。TIMA可以直接获取样品中能谱检测范围内任意元素的含量、赋存状态以及任意已识别特定矿物和其他矿物的共生组合关系,对解析复杂矿石有极大的帮助。文章对某地稀土矿床的矿石进行了TIMA的解离分析,区分出多种不同矿化类型的矿石,获得了不同类型矿石中各元素的定量赋存

状态。图16显示了不同稀土矿石中La、Ce、P和S元素的赋存状态:La和Ce虽然同为稀土元素,但它们的赋存状态明显不同,如La主要赋存于独居石和氟碳铈矿中,而Ce元素除富集在上述2种矿物以外,少量还赋存于黄铁矿、方钨矿、铈硅石和氟碳钙铈矿中。P主要赋存在独居石和磷灰石中;S以黄铁矿为主,但在有的矿石中主要赋存于重晶石中。

图17显示了与矿石矿物独居石有共生关系的矿物相对百分含量图。结果表明独居石与白云石和萤石的共生关系最为密切,此外,一些矿石中独居石还与磷灰石、磁铁矿、黑云母或重晶石共生在一起。这说明即使在同一矿床中,同一矿物在不同的矿石类型也可以具有多样的矿物共生组合关系。这些信息是详细研究矿石的成因和提高工艺矿物学的基础。

3.3 金、银等贵金属和稀有金属的亮相快速搜索

TIMA亮相搜索分析模式可快速获取高亮度相的矿物数据,有效识别稀少细微的金、银、铂族、稀有、稀散和稀土元素。某地矽卡岩型铜-银-金多金属矿床中硫化物种类繁多,文章使用了TIMA亮相搜索功能快速寻找其中的金、银等贵金属。分析模式为解离模式,BSE阈值设定为50%,这个值可以过滤掉大部分的硅酸盐矿物。测试过程中,首先快速得到整个样品的BSE图像(图18a),根据BSE阈值设定,系统只选择分析BSE灰度 $\geq 50\%$ 的矿物进行解离分析(图18b),然后通过矿物识别,寻找到与斑铜矿

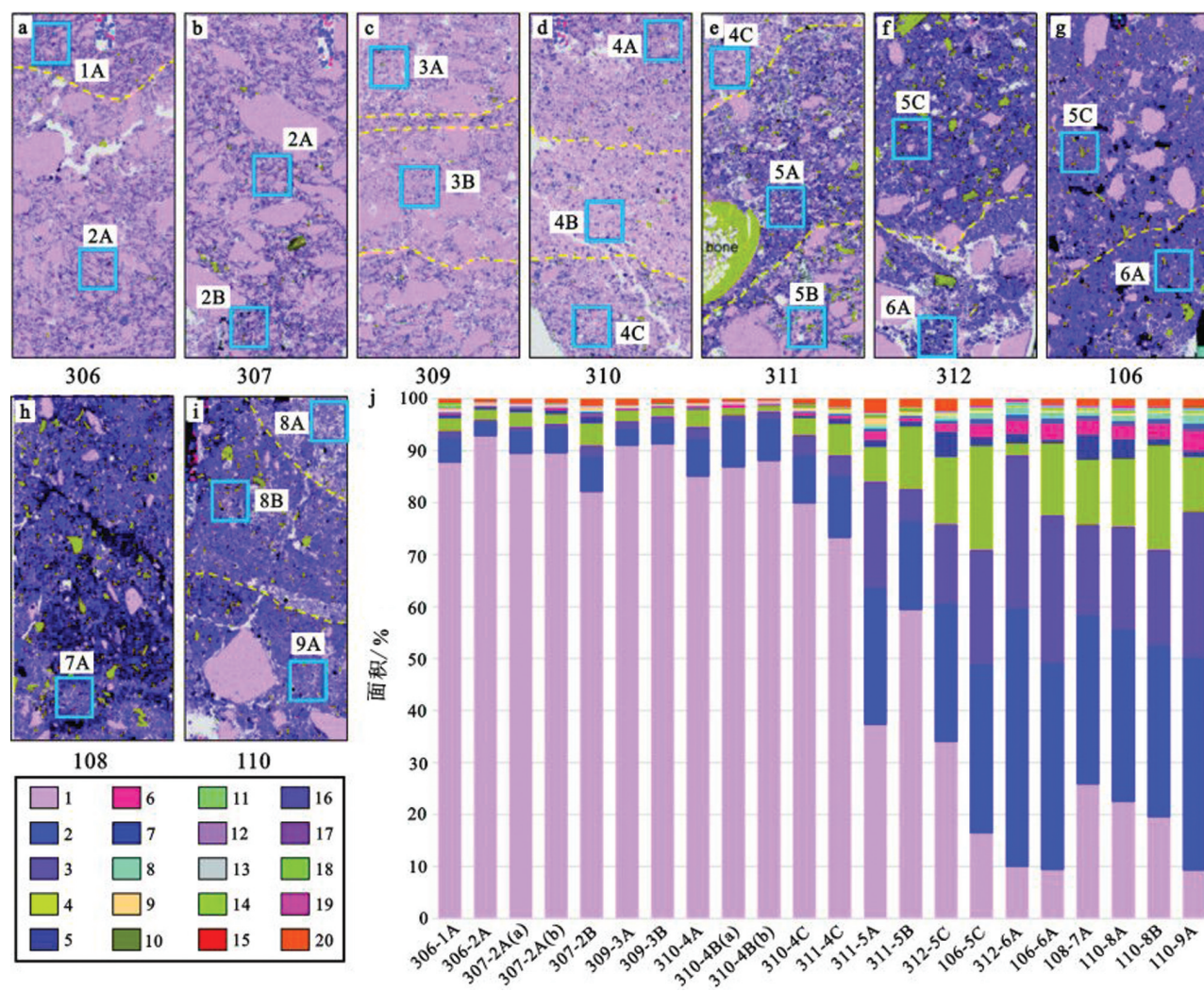


图14 巴罗岛地区不同时代沉积物的矿物相图(a~i)和矿物含量相对变化图(j)(据 Ward et al., 2017)

1—方解石;2—石英;3—钙长石;4—磷灰石;5—钛闪石;6—正长石;7—铁氧化物;8—钠长石;9—铁白云石;10—电气石;11—镁铝直闪石;
12—白云母;13—铁阳起石;14—钛铁矿;15—金红石;16—阳起石;17—斜长石;18—石膏;19—石榴子石;20—其他

Fig. 14 TIMA mineral maps (a~i) and relative variation in minerals content (j) of sediments from different ages on Barrow Island region (after Ward et al., 2017)

1—Calcite; 2—Quartz; 3—Anorthite; 4—Apatite; 5—Kaersutite; 6—Orthoclase; 7—Iron oxide; 8—Albite; 9—Ankerite; 10—Schorl;
11—Magnesiogedrite; 12—Muscovite; 13—Ferroactinolite; 14—Ilmenite; 15—Rutile; 16—Actinolite; 17—Plagioclase;
18—Gypsum; 19—Garnet; 20—Others

共生的碲银矿(图18c)。

在矿床研究中利用亮相搜索模式还有助于查明除主要矿种以外伴生的稀有稀土金属资源。某地钼矿的研究表明,除辉钼矿以外,矿石中还有与辉钼矿密切交织共生的稀土矿物如独居石和氟碳铈矿(图19),由于稀土矿物的BSE灰度与辉钼矿相似,在普通电镜观测中容易将其遗漏,但亮相搜索结合解离分析能很好的识别和区分这些矿物。经统计,该矿石中稀土资源量较大,可作为伴生资源开发利用。

Haluzova等(2015)利用TIMA亮相搜索功能对Rozany矿床中硫化物成矿特征、形成条件和演化规律进行了研究。研究对象包括6个块状矿石样品、2个浸染状矿石和1个辉绿岩。10 h内在8个矿石样品中识别出了超过29 000个潜在的目标颗粒,通过能谱相匹配以识别矿物,检索出了63个铂族矿物及其分布规律。通过共生关系研究发现,铂族矿物不仅存在于贱金属硫化物和硫化物-硅酸盐颗粒边界中,而且还存在于基质硅酸盐矿物如角闪石和绿泥

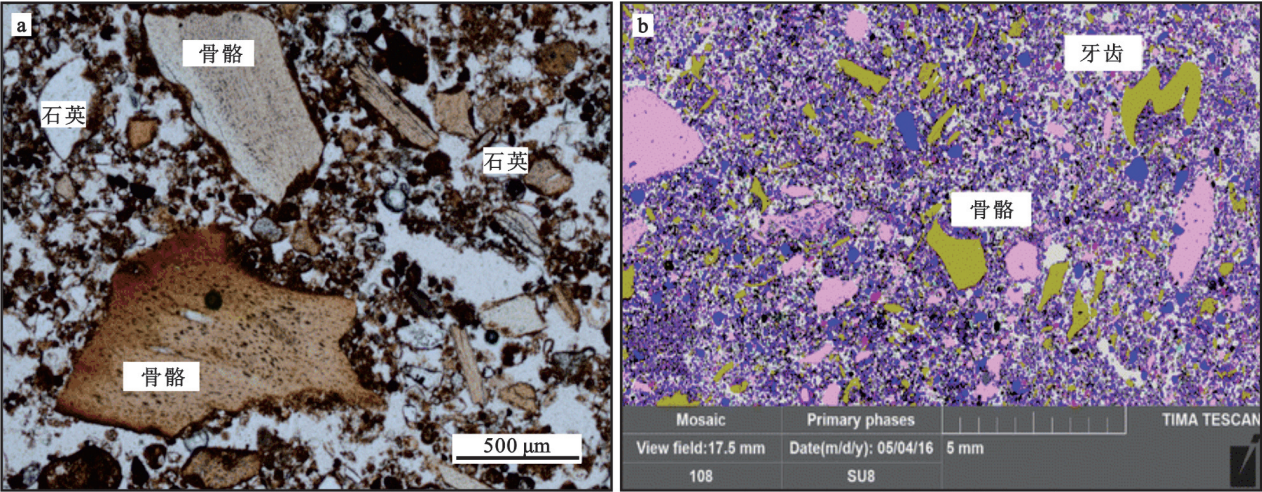


图 15 巴罗岛地区沉积物中的生物碎屑(据 Ward et al., 2017)

Fig. 15 Bioclasts in the sediments of the Barrow Island region (after Ward et al., 2017)

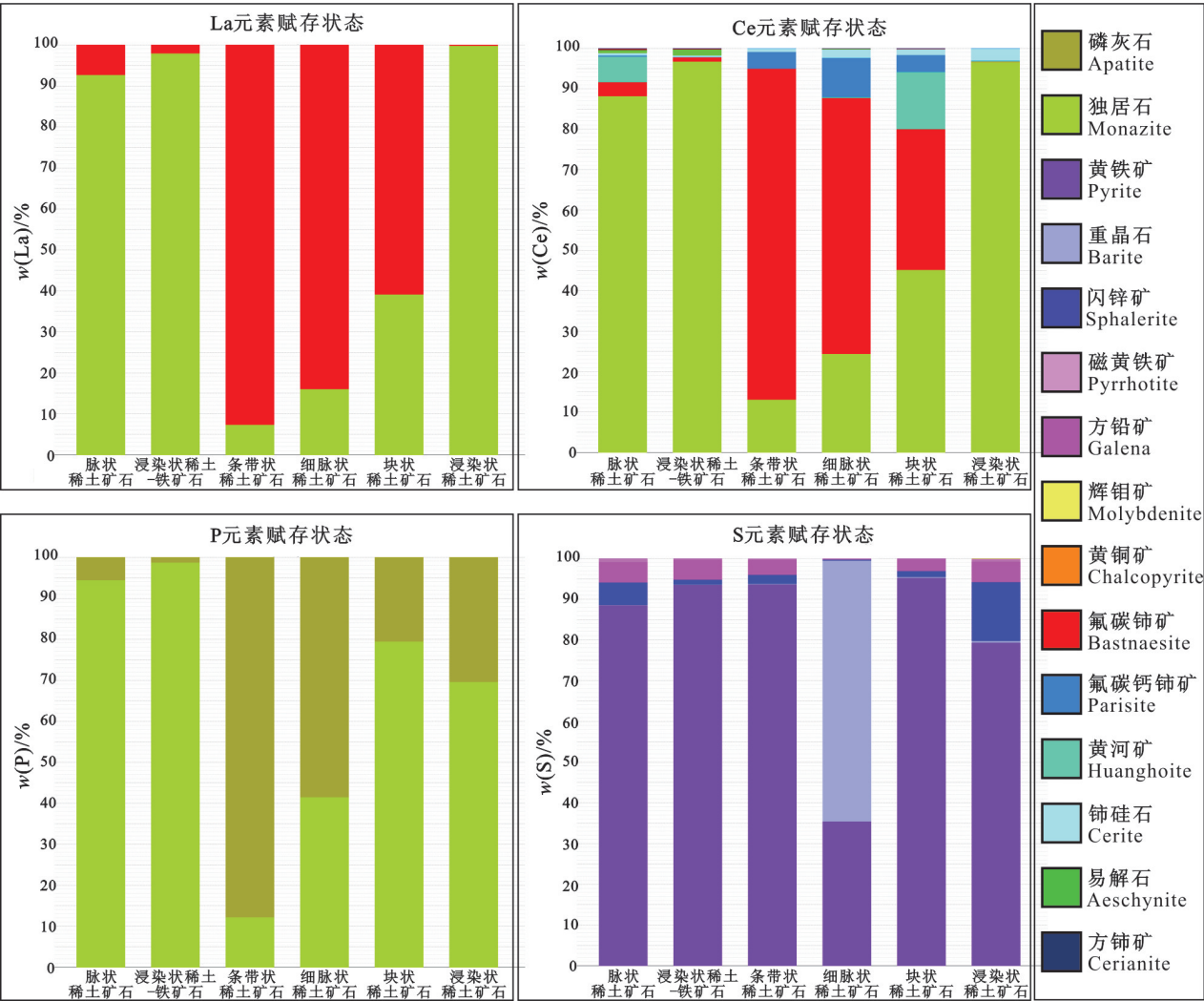


图 16 某稀土矿床中不同类型矿石中P、S、La和Ce元素的赋存状态分布特征图

Fig. 16 Distribution characteristics of P, S, La and Ce elements in different types of ores in a rare earth deposit

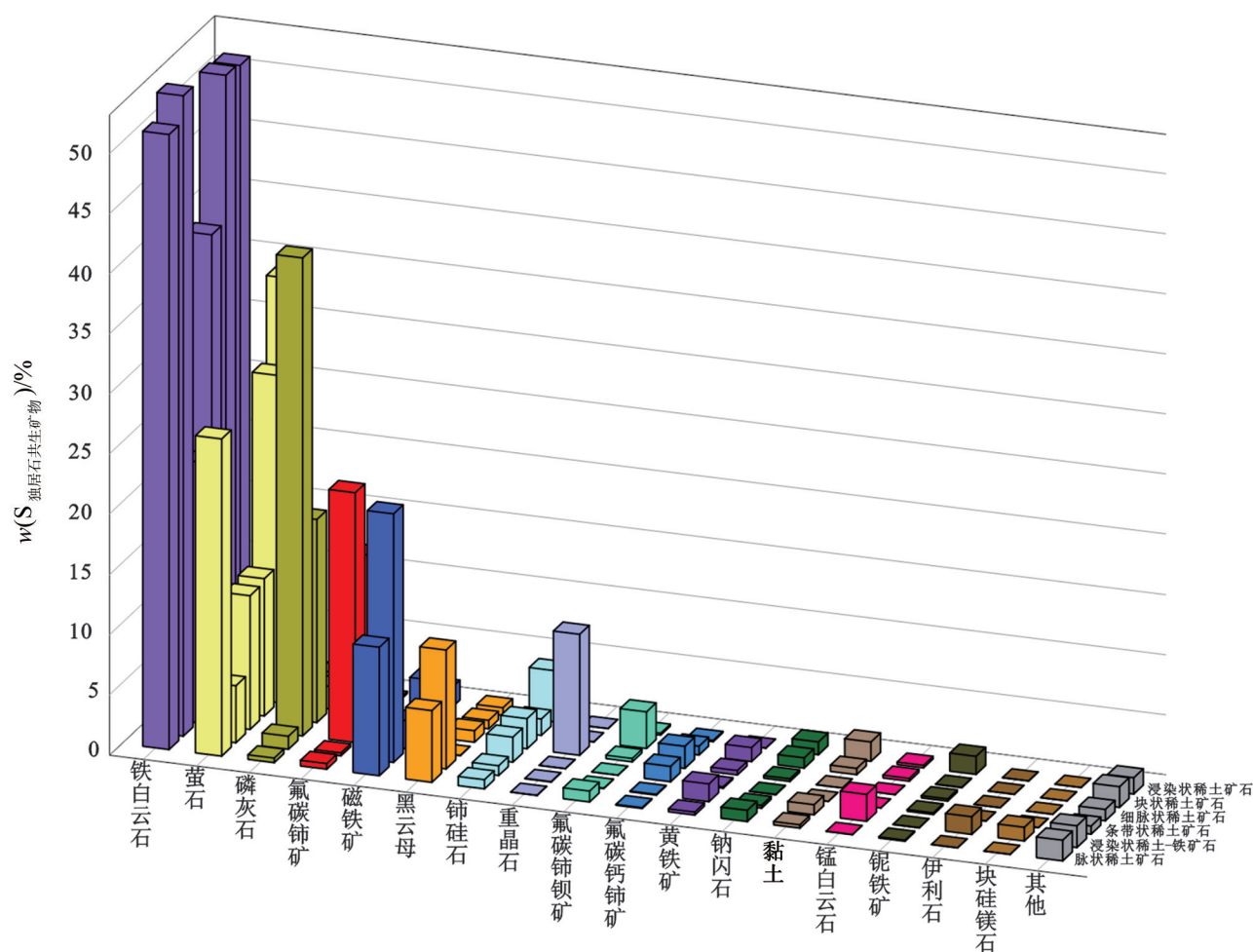


图 17 某稀土矿床中不同矿石中的独居石与其他矿物的共生矿物关系图

Fig. 17 Mineral association diagram of monazite and other minerals from different ores in a rare earth deposit

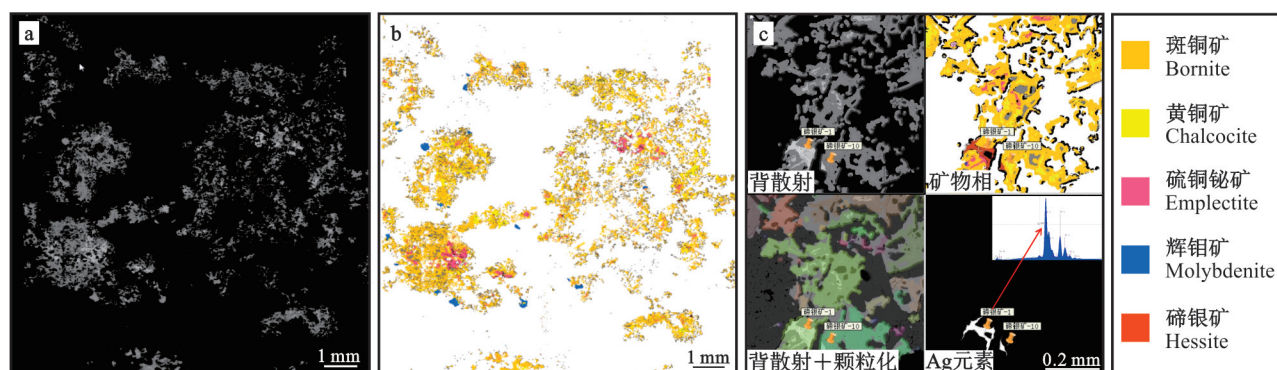


图 18 TIMA 亮相搜索获取的某地矽卡岩型铜-银-金多金属矿床中矿石样品 BSE 图像(a)、矿物相图(b)以及局部特征图(c)

Fig. 18 BSE image (a), mineral phases map (b) and field map (c) of ore samples in a skarn type copper-silver-gold polymetallic deposit by TIMA bright phase search patterns

石中,这表明部分铂族矿物的形成与岩浆后期热液过程有关。亮相搜索功能为寻找细微贵金属矿物提

供了一种快捷途径,有助于评价矿床的经济潜力,并与其他镍-铜-铂族元素矿床对比解释矿床成因,

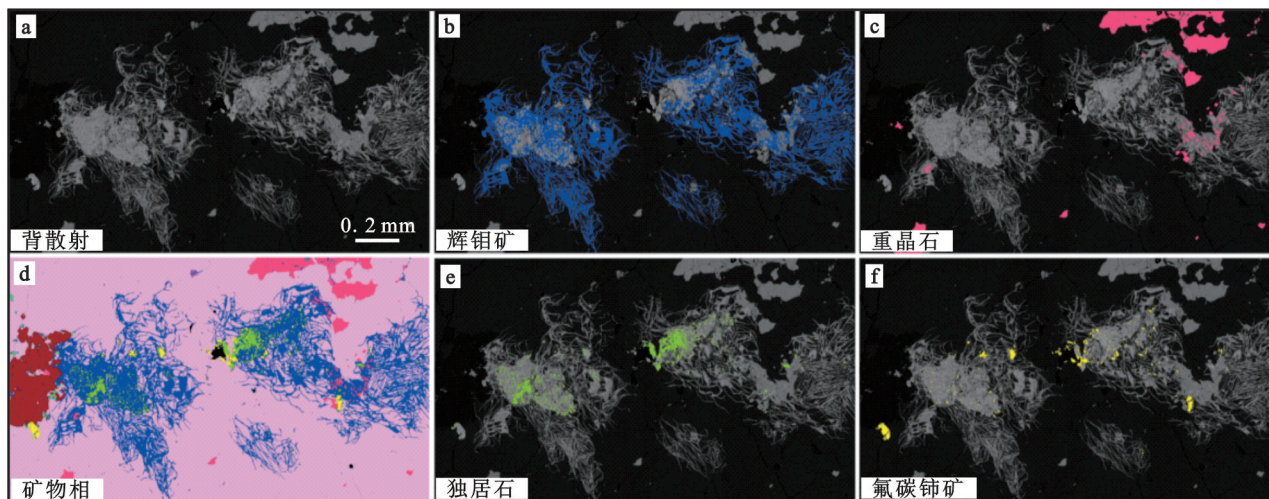


图19 TIMA分析得到的某地辉钼矿矿石中伴生的稀土(独居石和氟碳铈矿)资源分布特征

a. 背散射图; b. 辉钼矿相图; c. 重晶石相图; d. 矿物相图; e. 独居石相图; f. 氟碳铈矿相图

Fig. 19 The distribution characteristics of the associated rare earth elements (monazite and fluorobesicite) resources in a molybdenite ore by TIMA analysis

a. BSE image; b. Molybdenite phase map; c. Barite phase map; d. Mineral phases map; e. Monazite facies map; f. Bastnaesite phase map

并能对进一步的工作提供新的指导方向。

3.4 特定矿物的搜索和研究

TIMA独有的特定矿物搜索功能,在快速寻找目标矿物及稀少细微矿物方面同样有着极为广泛的应用。天然样品中一些矿物包裹体通常能够反应重要的成岩成矿信息,但包裹颗粒通常非常细小(毫米至微米级),有时与寄主岩石和矿物在结构和成分上差别并不显著,因而普通光学显微镜和扫描电镜对于寻找和识别这些包含在捕虏体中且非常稀少的来自地球深部的(高压)矿物效果并不明显。Xu等(2017)在上述榴辉岩包体的石榴子石内利用TIMA发现了超硅石榴子石(超高压矿物,主要在深源金刚石或者陨石冲击坑中有零星发现)包体(图20)。超硅石榴子石相对于普通石榴子石具有高Si、高Mg、低Al、Ca的特征,可以通过TIMA软件显示所有石榴子石特定元素的变化鉴别出超硅石榴子石。分析显示超硅石榴子石具有高的三价铁 Fe^{3+} ($\text{Fe}^{3+}/\text{全Fe}=0.87$),远高于目前金刚石内发现的超硅石榴子石($\text{Fe}^{3+}/\text{全Fe}<0.4$)。该发现为碳酸岩岩浆起源于地幔过渡带提供了直接的矿物学证据,同时异常富三价Fe超硅石榴子石说明地幔过渡带存在局部富氧成分,这与俯冲地壳物质相关。

文章还使用TIMA特定矿物搜索功能(Grain Viewer)对碳酸岩内榴辉岩捕虏体(Xu et al., 2018)中的锆石进行了搜索和定位,以通过锆石定年对榴

辉岩的形成时代进行进一步限定,结果很快就定位到了大小仅有数十微米且层层包裹于绿辉石中的蓝晶石和帘石的微细锆石颗粒(图21)。

Slavík等(2016)对西班牙中部的Pyrenees富Th沉积层利用TIMA进行古生态学方面研究,TIMA解离分析查明Th元素主要赋存于独居石之中。通过颗粒搜索和查看功能将沉积层中分布零星且粒径细小的独居石颗粒全部统计出来,获取了上千个颗粒

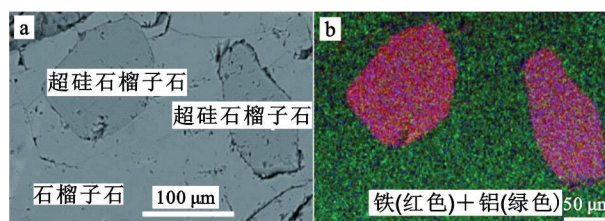


图20 TIMA分析得到的榴辉岩捕虏体中的超硅石榴子石(据Xu et al., 2017)

a. 石榴子石中超硅石榴子石(Majorite)包体的背散射图; b. 元素分布图显示超硅石榴子石包体相对于赋存矿物石榴子石具有高铁(红色)和低铝(绿色)的含量特征

Fig. 20 Ultra-silica garnet in eclogite xenoliths by TIMA analysis (after Xu et al., 2017)

a. BSE image of ultra-silica garnet (Majorite) inclusions in garnet; b. Elemental distribution map shows that the ultra-siliceous garnet has higher iron (red) but lower aluminum (green) contents than that of the host garnet

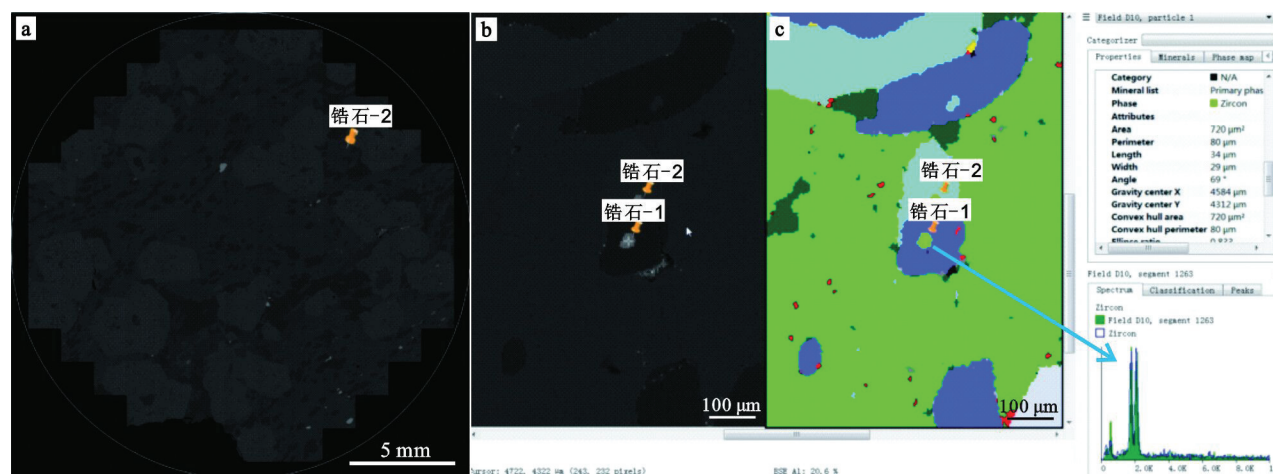


图21 碳酸岩内榴辉岩捕虏体中的锆石嵌布特征

Fig. 21 Zircon distribution in eclogite xenoliths in carbonatites

大小在1~80 μm 的独居石颗粒,这些独居石的结构较为复杂多变,多数颗粒周围被亏损Th的石英、方解石和白云母等矿物所包围(图22a)。通过BSE图像、矿物相图和Th、Al元素分布图的对比可以发现,一些独居石的元素分布并不是均一的(图22b),其核部富Th,幔部Th含量较低,而最外围再次富集Th,表明独居石经历了多期的成核和生长过程,这对于探讨沉积环境的变化具有非常重要的指示意义。

3.5 岩石和矿物的结构构造特征研究

岩石和矿物的结构构造特征也是地质学研究的重要内容之一,如变形变质结构、出溶和交代蚀变等特征可以反映岩石和矿物形成时的物理和化学条件。一些复杂的结构由于其中矿物具有相似的光学和BSE特征,通常很难表现出来。TIMA的矿物相成图使用了专业的计算机图形技术,可以清晰划分出不同矿物间的相边界,同时对不同的矿物赋予伪彩,使得矿物相图非常可视化,不同矿物之间的结构关系更加直观地表现出来。如文章对某地稀土矿床矿石的矿物面扫分析分析结果显示钠闪石、钠铁闪石及磷灰石具有明显的流动变形结构(图23),表明其在形成时受一定程度的应力影响。图24展示了某地区糜棱岩的TIMA矿物相图,可以清楚地看到以钠长石为主的碎斑结构。

磷灰石在许多岩石和矿石中经常出现,磷灰石通常较富稀土等各种微量元素,但该矿物很容易受流体交代作用发生溶解-再沉淀现象。文章对某铜矿床中受流体交代的磷灰石进行了TIMA分析,发现其中细小矿物包裹体多达十余种(图25),这是

由磷灰石本身的成分特征和交代流体的化学性质共同决定的,对铜成矿作用具有非常重要的指示意义。

3.6 与阴极发光(CL)联用

矿物的阴极发光(CL)特征被广泛应用于矿物成分和成因的研究中。锆石U-Pb定年是地质年代学研究中最常用和最有效的方法之一,但在对锆石定年过程中发现经常会获得差异较大的年龄数据,即使是同一块样品也会出现不同的年龄,这就需要对这些具有不同年龄的锆石进行细致的矿物学特征对比。TIMA的相分析和CL联用技术可以同时获取矿物的成分和CL图像,两者结合可以对矿物颗粒进行内部结构观察。图26使用TIMA同时获取了一些锆石的矿物相图和CL图,矿物相图结果表明许多锆石中都包裹着非常细小的矿物,但这些微细包体在CL图像下并不容易被识别。其中,磷灰石、磷钇矿和独居石本身也是富Th和U的矿物,它们的存在很可能对定年结果产生了很大的影响。因而在测年之前,对锆石的显微矿物学观察尤为重要。

锆石作为一种常见的副矿物,广泛存在于各类岩石中,但不同环境条件下形成的锆石具有不同的形态和结构,通过对锆石的内部结构和化学特征进行详细研究可以区分锆石的生长期次和对应期次的成因(吴元保等,2004)。TIMA可以快速实现锆石等定年矿物在岩矿样品中的精确定位和产状分析,可以不用挑选制靶,直接进行原位定年、微量元素或同位素分析,实现真正意义上的原位分析技术,为寄主岩石的形成时代和演化历史提供更加准确的制约。

Breiter等(2019)对俄罗斯Transbaikalia东部地

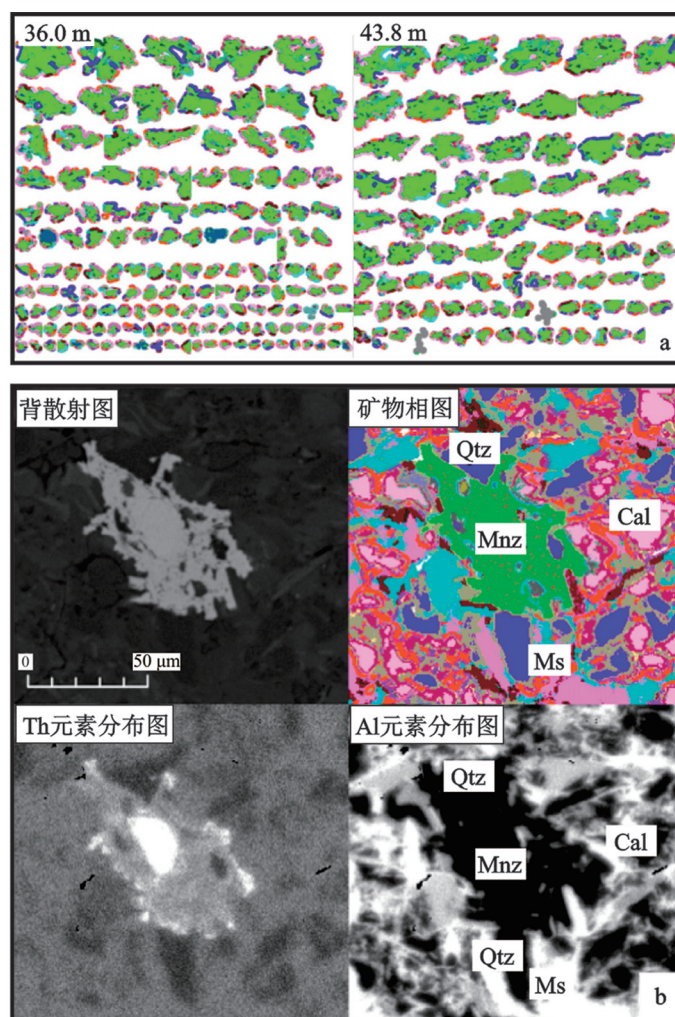


图22 西班牙中部Pyrenees地区沉积层中的独居石特征研究(据Slavík et al., 2016)

a. 不同沉积层独居石颗粒展示及分布特征;b. 某一独居石的分布特征,包括背散射图、矿物相图、Th元素分布图及Al元素分布图

Qtz—石英;Mnz—独居石;Cal—方解石;Ms—白云母

Fig. 22 Characteristics of monazite in the Pyrenees region of central Spain (after Slavík et al., 2016)

a. Display and distribution of monazite grains in different sedimentary layers; b. Distribution characteristics of a monazite, including

BSE map, mineral phase map, Th element distribution map and Al element distribution map

Qtz—Quartz; Mnz—Monazite; Cal—Calcite; Ms—Muscovite

区具垂向分带的Orlovka富锂、富氟稀有金属花岗岩岩体使用TIMA(同时获取矿物相和CL图像)和激光剥蚀电感耦合等离子质谱(LA-ICP-MS)进行了研究,揭示了该花岗岩岩体垂向分带的制约条件和矿床成因。由于石英相对于长石、云母和萤石等造岩矿物在岩浆期后热液活动中较为稳定,因此用石英的矿物学和化学特征可以更好反映其形成条件。矿物学研究发现深成岩体中不同深度的石英虽然都与钠长石、钾长石和黑云母等矿物共生,但TIMA的超大区域CL面扫描结果显示这些石英具有不同的CL图像特征:来自较深部位黑云母花岗岩中的石英晶体多呈半自

形和自形,其CL图像具有强烈的环带特征,但无矿物包裹体(图27a、b),LA-ICPMS分析显示富集Ti和Li元素;相比之下,深成岩体顶部锂云母花岗岩中的石英晶体CL图像无明显环带特征,但出现钠长石矿物包裹体(图27c、d),其成分也显示富Al和Ge。结合上述特征,作者认为深部黑云母花岗岩经历了复杂的岩浆演化和重结晶过程,而顶部的锂云母花岗岩是深成花岗岩残余熔体不断向上强烈分异演化的产物。

3.7 优化选矿工艺流程

对矿产资源的综合高效利用是全球矿业发展的主要方向。对于很多低品位、细颗粒和矿物共生复

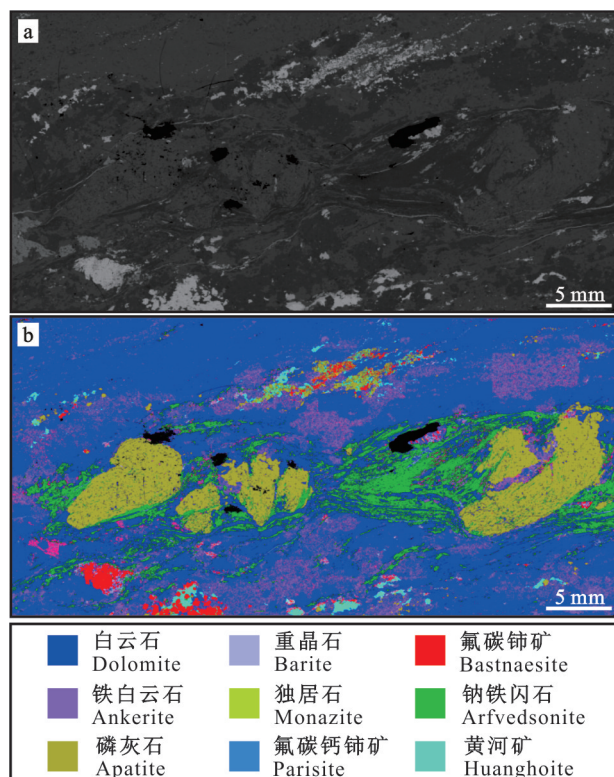


图23 某地稀土矿床矿石中变形结构的BSE图像(a)和矿物相图(b)

Fig. 23 BSE image (a) and mineral phase map (b) of deformed structure in a rare earth deposit

杂的矿石,其选矿难度大,传统的光学显微镜很难实现在选矿工艺上的提升。优化选矿工艺需要全面了解矿石中有用元素及矿物的含量及分布特征(朱天

乐,1994),TIMA提供矿物学参数(如矿物解离度)统计性分析、矿石品位和回收率计算以及在微米尺度下区分细粒复杂的矿物共生关系,能够精确监控和优化粉碎、浮选、重选、磁选或浸出等选矿工艺,优化选矿工艺流程,加强资源综合利用。

Gilligan等(2017)对澳大利亚昆士兰州西北部Mount Isa铀矿床矿石进行碱浸出实验,探究在不同浸出条件下铀的赋存状态,以便更高效的提取铀。研究人员首先对矿石粉末进行了XRD分析,数据表明矿石中主要矿物为石英、钠长石、绿泥石、黑云母、方解石和白云石。随后使用TIMA分析后,除上述矿物,还识别出了含量低于2%的副矿物(表2)。此外,TIMA显示有51%的铀以铀矿的形式存在,而其余的铀则在铀石中。其中铀矿可根据硅含量的不同分为铀矿和高硅铀矿(图28)。

研究人员在不同介质及温度等条件下对原矿石进行了一系列的碱浸出实验。浸出残渣XRD结果表明在不同碱浸出条件下,原矿石和残渣的矿物学特征差别不大。然而,对残渣的TIMA分析表明,碱浸出后铀的赋存状态发生了改变,铀石的溶解程度更高,其次为铀矿,高硅铀矿最难溶,这表明硅的存在使难溶的铀矿更加难溶。对90℃高温有氧浸出的残渣TIMA分析表明,铀石的铀含量明显高于残渣与铀矿,说明在该条件下铀石更容易浸出。可见,与XRD相比,TIMA分析矿物和元素的检出限更低,而且还可以给出有用元素的赋存状态,且不受矿物结晶程度及变形的影响,分析结果更快速准确,

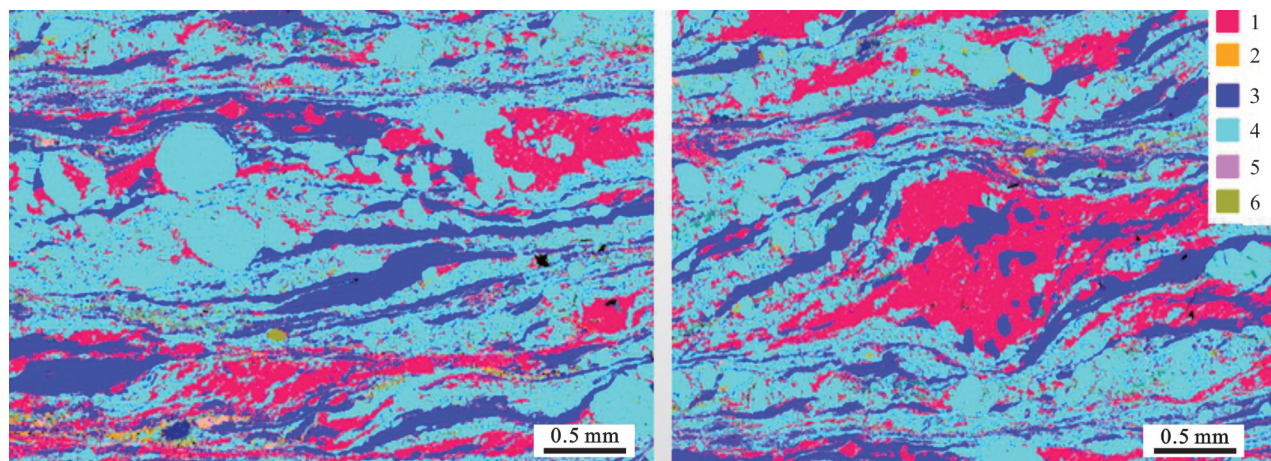


图24 某地区糜棱岩的TIMA矿物相图,显示明显的变形(a)和碎斑结构(b)

1—正长石;2—黑云母;3—石英;4—钠长石;5—白云母;6—磷灰石

Fig. 24 TIMA mineral phases map of mylonite in a region shows obvious deformation(a) and fragmental structure(b)

1—Orthoclase; 2—Biotite; 3—Quartz; 4—Albite; 5—Muscovite; 6—Apatite

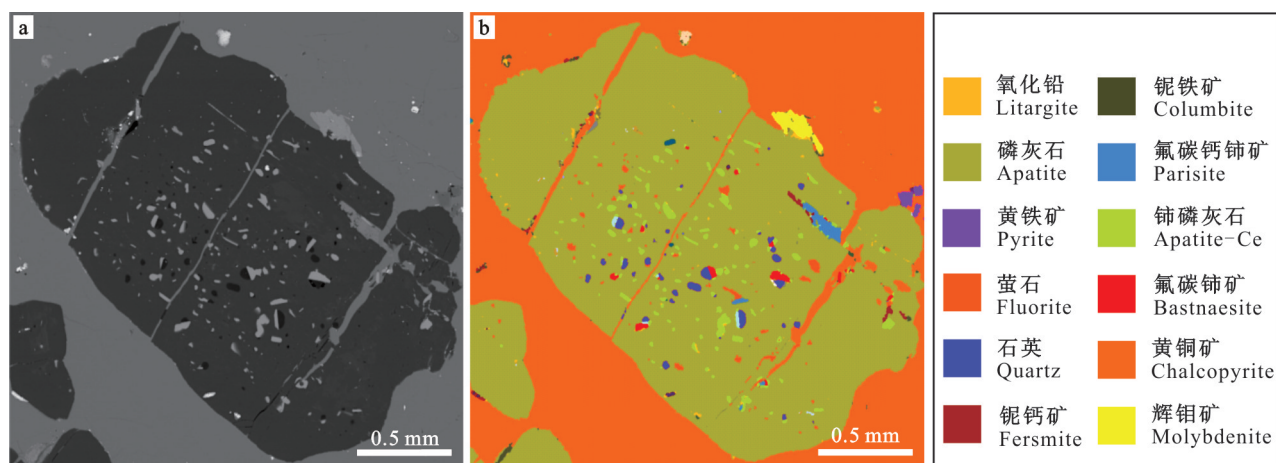


图25 某铜矿石中受流体交代的磷灰石中溶解-再沉淀形成的多种矿物包体的BSE(a)及矿物相图(b)

Fig. 25 BSE image (a) and mineral phases map (b) of various mineral inclusions formed by solution-reprecipitation in fluid-metasomatized apatite in a copper ore

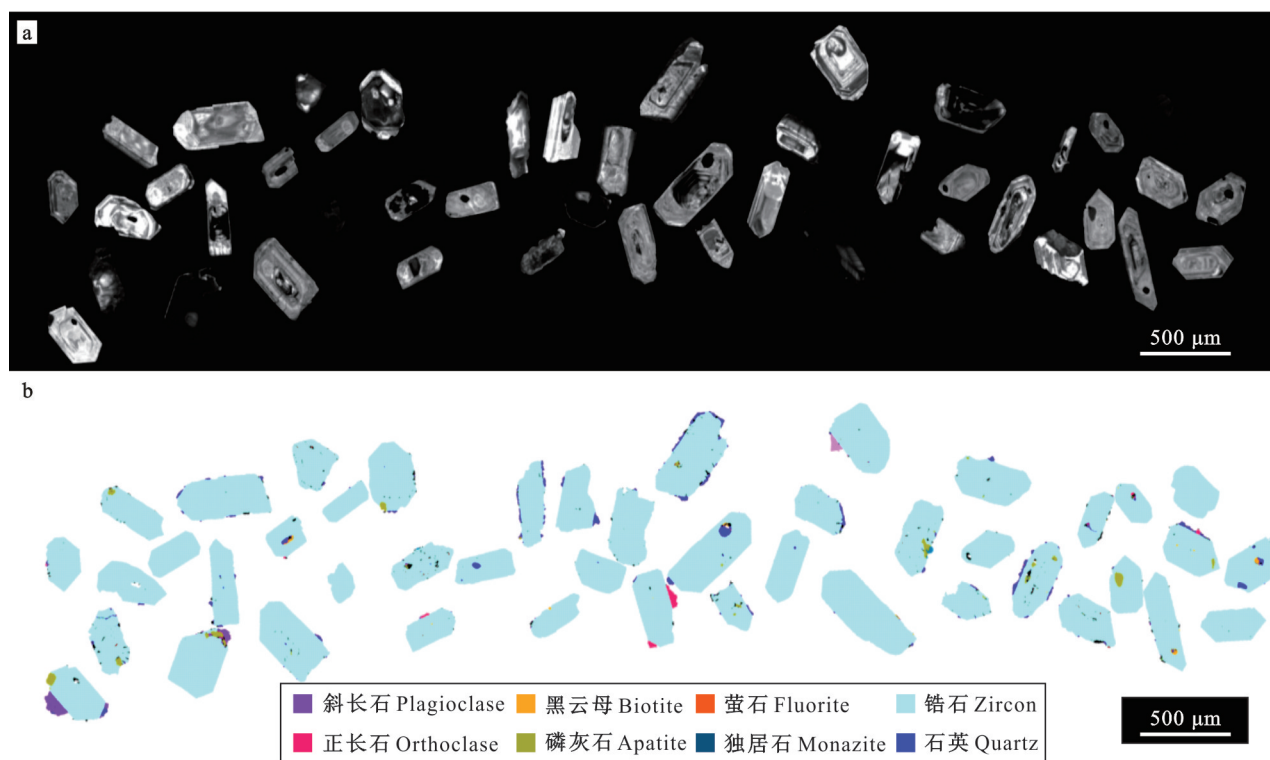


图26 TIMA矿物相分析和CL联用技术对锆石矿物学特征的研究

a. 锆石颗粒CL图; b. 锆石颗粒TIMA相图

Fig. 26 Study on the mineralogical characteristics of zircon by TIMA mineral facies analysis and CL combined technique

a. CL image of zircon grains; b. TIMA phase map of zircon grains

更能有效地监控整个浸选过程。

Mark 等(2019)在澳大利亚新南威尔士州 Orange 地区发现了金、银、锌、铅和铜的高品位多金属矿化作用,且大多赋存于硫化物中。这样的矿石选

冶难度非常大,需要对这些矿石进行全面的矿物学特征解析,从而制定合适的选矿流程。图29直观展示了TIMA分析的Orange地区不同岩性(斑岩-流纹英安岩和富硫砂岩-页岩)硫化物矿石的矿物组成特

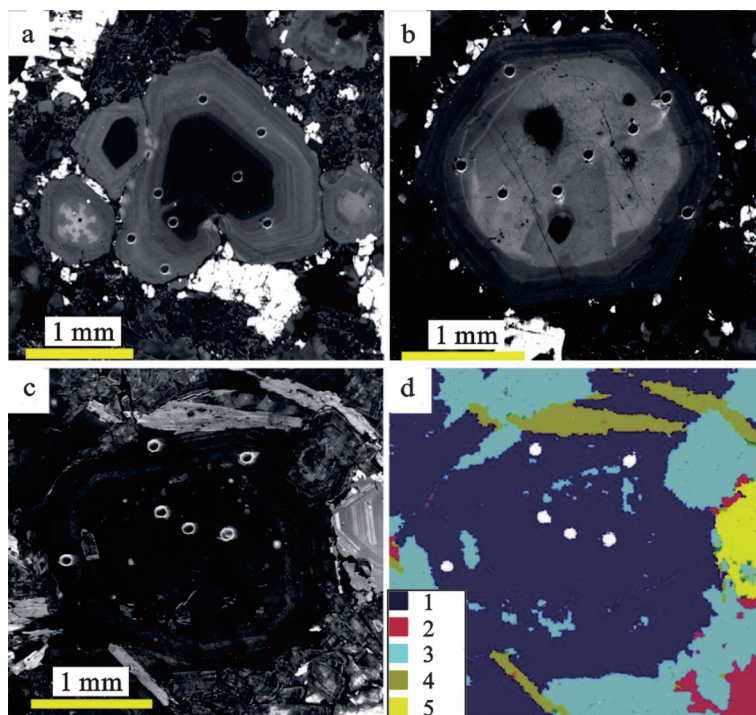


图 27 俄罗斯东特兰斯地区具垂向分带的 Orlovka 富锂、富氟稀有金属花岗岩中石英的产出特征

(a、b、c 为 CL 照片, d 为矿物相图, 修改引自 Breiter et al., 2019)

1—石英; 2—钾长石; 3—钠长石; 4—锂云母; 5—黄玉

Fig. 27 Characteristics of quartz production from Orlovka lithium-rich and fluorine-rich rare metallic granites with vertical zoning in East Transbaikalia, Russia (a,b,c, CL image; d, Mineral phases map, modified after Breiter et al., 2019)

1—Quartz; 2—K-feldspar; 3—Albite; 4—Lepidolite; 5—Topaz

表 2 TIMA 获取的 Mount Isa 铀矿石中的矿物种类及质量分数 (Gilligan et al., 2017)

Table 2 Mineral species and mass fractions from the Mount Isa uranium ore by TIMA analysis (Gilligan et al., 2017)

矿物相	化学式	$w(B)/\%$
石英	SiO_2	37.78
钠长石	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	21.36
钙长石	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	13.19
绿泥石	$\text{Mg}_5\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_8$	8.80
方解石	CaCO_3	5.05
石榴子石	$\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	4.25
赤铁矿/磁铁矿	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$	3.09
黑云母	$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	1.71
白云石/铁白云石	$\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{CO}_3)_2$	1.60
磷灰石	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	0.98
硅灰石	CaSiO_3	0.50

征,其中斑岩-流纹英安岩中的矿渣样品中是有用金属矿物颗粒和脉石矿物颗粒混杂一起,其中有用颗粒为含闪锌矿、黄铁矿和方铅矿的颗粒,其余颗粒为不含硫化物的颗粒,以石英和白云母/绢云母为主;

而富硫砂岩-页岩矿渣多为含闪锌矿、黄铁矿和方铅矿的有用颗粒。研究人员还发现斑岩-流纹英安岩以及富硫砂岩-页岩中黄铁矿的形态、大小以及与其他矿物的包裹和共生关系也有明显区别(图 29c、d)。斑岩-流纹英安岩和富硫砂岩-页岩中的大部分黄铁矿以独立颗粒形式出现,但后者黄铁矿颗粒相对前者较大;少量黄铁矿呈细小颗粒与石英共生,但富硫砂岩-页岩中黄铁矿颗粒更大;斑岩-流纹英安岩中还含有大量砷黄铁矿;富硫砂岩-页岩中部分黄铁矿还与闪锌矿共生。TIMA 对上述复杂硫化物共生关系的精细解析,有助于优化进一步的选矿流程。

4 结语和展望

综上所述,矿物全自动定量分析系统(TIMAS)可以提供岩矿样品从全景到细微颗粒全面且细致的各种矿物学参数,观测面积大且快速、高效,在地学微区信息提取方面有不可替代的优势,已经广泛地应用于地学研究的各个领域。文章仅列举了部分应用

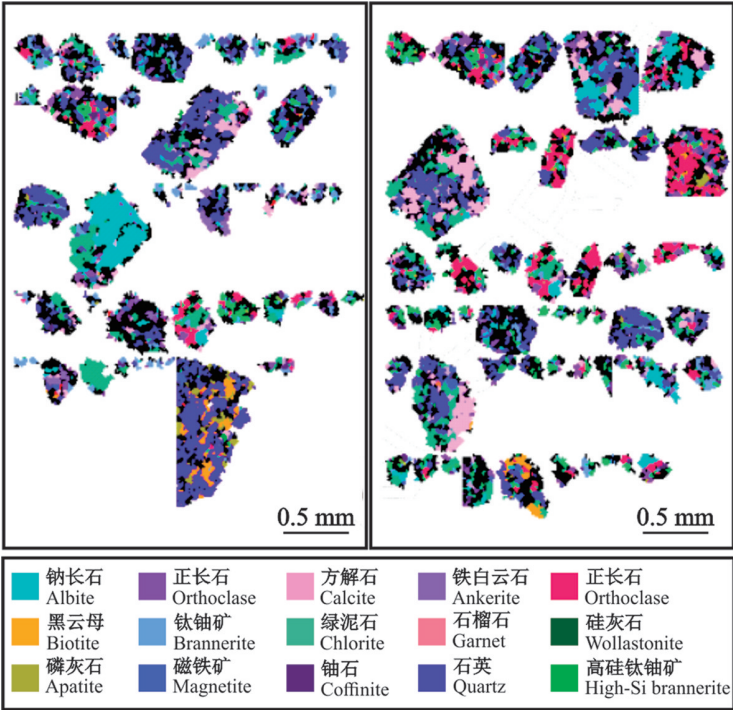


图28 Mount Isa 矿石矿渣样品的矿物相图(修改自 Gilligan et al., 2017)

Fig.28 Mineral phases map of slag samples from Mount Isa ore (modified after Gilligan et al., 2017)

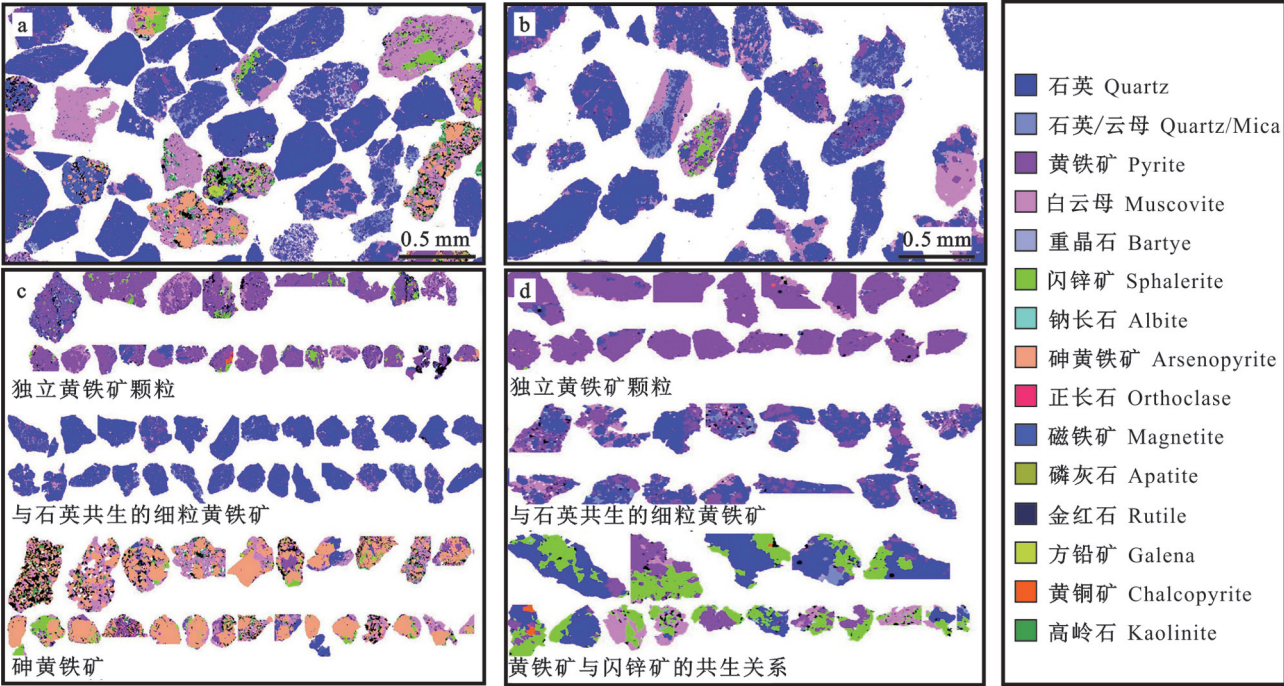


图29 Orange 地区不同岩性硫化物矿石中黄铁矿赋存特征研究

a. 斑岩-流纹英安岩中矿渣颗粒的矿物相图; b. 富硫砂岩-页岩中矿渣颗粒的矿物相图; c. 斑岩-流纹英安岩硫化物矿渣中黄铁矿的赋存特征; d. 富硫砂岩-页岩硫化物矿渣中黄铁矿的赋存特征

Fig.29 Distribution characteristics of pyrite in sulfide ores of different lithologies in Orange area

a. Mineral phases map of slag grains in porphyry-rhyodacite; b. Mineral phases map of slag grains in sulphur-rich sandstone-shale; c. Distribution characteristics of pyrite in porphyry-rhyodacite sulfide slag; d. Distribution characteristics of pyrite in sulphur-rich sandstone-shale sulfide slag

案例,还有更多的拓展应用需要研究人员和实验技术人员共同开发。尽管TIMA在矿物自动识别方面有明显优势,但是仍然有其不足之处。由于矿物化学组成是基于能谱分析,对矿物成分的鉴定相对于电子探针的波谱分析存在着一定的误差,尤其对过低含量的元素不能检测出来或检测误差很大。另外,TIMA不能区分识别同质多相矿物,如黄铁矿和白铁矿,红柱石-蓝晶石-夕线石等;在识别成分相似的硅酸盐矿物,如辉石类、闪石类矿物和黏土类矿物等,也会出现较大的误差,需要具有岩矿专业技术背景的人工干预对数据结果进行优化、改变和剔除错误分类。建议配合光学显微镜、电子探针(EPMA)、激光显微拉曼光谱、X粉晶衍射(XRD)等传统矿物鉴定方法联合使用,互相弥补,提高测试分析准确度。此外,TIMA与普通扫描电镜和电子探针一样,不能分析H、He和Li等超轻元素,实际测试工作中经常通过矿物化学计量或其他测试手段(如质谱)将这些元素的含量代入到矿物化学组成中参与数据计算。值得注意的是,目前TIMA使用的矿物分类数据库多是统一的数据库,特定岩石和矿床类型的独立数据库相对较少,目前对复杂岩矿样品的矿物数据处理依然需要较长的时间。各个实验室对具体岩石和矿石类型数据库的完善和及时共享,将极大地推动矿物全自动定量分析系统技术的发展。

近年来,固体地球科学领域研究越来越侧重于样品的微观结构和精细矿物学的观察“见微知著”,矿物学工作是后续任何高级分析测试的基础;全球乃至国家层面的地学大数据和数字地球的实现需要量化的岩石学和矿物学参数信息;今后很长一段时间,中国对矿产资源(尤其关键金属)的需求仍然存在较大缺口,其中关键金属矿产通常以“稀”“伴”“细”为主要特征,难识别、难分离和难提取,需要精细量化的矿物测试技术;绿色矿山的发展有赖于矿产资源综合利用水平的提高(回收伴生元素,减少废弃和污染物)。自动化定量矿物分析系统可以使非岩矿专业的人士也能参与到矿物学研究中,有助于和地球物理学、生态学、考古学、岩土工程、环境科学和材料学等学科进行跨学科结合。因此,包括TIMA在内的矿物全自动定量分析系统在中国未来科研和生产领域将有非常大的应用前景。

致 谢 感谢北京大学张波老师和匿名审稿人对本文提出的宝贵意见。

References

- Aylmore M G, Eksteen J J, Jones M G and Wells M. 2019. The mineralogy and processing potential of the Commonwealth project in the Molong Volcanic Belt, central eastern New South Wales, Australia[J]. *Ore Geology Reviews*, 111: 102976.
- Aylmore M G, Merigot K, Quadir Z, Rickard W D A, Evans N J, McDonald B J, Catovic E and Spitalny P. 2018. Applications of advanced analytical and mass spectrometry techniques to the characterisation of micaceous lithium-bearing ores[J]. *Minerals Engineering*, 116: 182-195.
- Beinlich A, John T, Vrijmoed J C, Tominaga M, Magna T and Podladchikov Y Y. 2020. Instantaneous rock transformations in the deep crust driven by reactive fluid flow[J]. *Nature Geoscience*, 13(4): 307-311.
- Breiter K, Durisova J, Hrstka T, Korbelova Z, Galiova M V, Muller A, Simons B, Shail R K, Williamson B J and Davies J A. 2018. The transition from granite to banded aplite-pegmatite sheet complexes: An example from Megiliggar Rocks, Tregonning topaz granite, Cornwall[J]. *Lithos*, 302: 370-388.
- Breiter K, Durisova J, Hrstka T, Korbelova Z, Vankova M H, Galiova M V, Kanicky V, Rambousek P, Knesl I, Dobes P and Dosbaba M. 2017. Assessment of magmatic vs. metasomatic processes in rare-metal granites: A case study of the Cinovec/Zinnwald Sn-W-Li deposit, Central Europe[J]. *Lithos*, 292: 198-217.
- Gilligan R and Nikoloski A N. 2017. Alkaline leaching of brannerite. Part 2: Leaching of a high-carbonate refractory uranium ore[J]. *Hydrometallurgy*, S0304386X17300464.
- Guhl A C, Greb V G, Schulz B and Bertau M. 2020. An improved evaluation strategy for ash analysis using scanning electron microscope automated mineralogy[J]. *Minerals*, 10(5):484
- Haluzova E, Ackerman L, Pasava J, Jonasova S, Svojtka M, Hrstka T and Veselovsky F. 2015. Geochronology and characteristics of Ni-Cu-(PGE) mineralization at Rozany, Lusatian granitoid Complex, Czech Republic[J]. *Journal of Geosciences*, 60(4): 219-236.
- Hrstka T, Gottlieb P, Skála R, Breiter K and Motl D. 2018. Automated mineralogy and petrology-applications of TESCAN Integrated Mineral Analyzer (TIMA)[J]. *Journal of Geosciences*, 63(1): 47-63.
- Ji L M, Qiu J L, Xia Y Q and Zhang T W. 2012. Micro-pore characteristics and methane adsorption properties of common clay minerals by electron microscope scanning[J]. *Acta Petroli Sinica*, 33(2):249-256(in Chinese with English abstract).
- Jiao H S and Li X T. 2011. Scanning electron microscope energy spectrometer and spectrometer analysis techniques[M]. Changchun: northeast Normal University Press. 1-388(in Chinese with English abstract).
- Li J H and Sun X J. 2018. Application of MLA technology in process mineralogy research on copper-molybdenum ore[J]. *Transactions*

- of Nonferrous Metals Society of China (Mineral Processing), (5): 1-5(in Chinese with English abstract).
- Li W, Jiao H S and Li X T. 2015. Scanning electron microscopy and microanalysis techniques[M]. Changchun: Northeast Normal University Press. 1-267(in Chinese).
- Ren X M. 2020. Principles of scanning electron microscopy/energy spectroscopy and special analytical techniques[M]. Beijing: Chemical Industry Press. 1-234(in Chinese).
- Shi M Z. 2015. Principles and practical analysis techniques of scanning electron microscopy and energy spectrometer[M]. Beijing: Electronic Industry Press. 1-400(in Chinese).
- Slavík L, Valenzuela-Ríos J I, Hladil J, Chadimová L, Liao J C, Hušková A, Calvo H and Hrstka T. 2016. Warming or cooling in the Pragian? Sedimentary record and petrophysical logs across the Lochkovian-Pragian boundary in the Spanish Central Pyrenees[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 449, 300-320.
- Wang J P, Wu H M and Wang L. 2015. Application of MLA in the study of silver occurrence status[J]. *Mining and Metallurgy*, 24 (1): 77-77(in Chinese with English abstract).
- Ward I, Merigot K and McInnes B I A. 2017. Application of quantitative mineralogical analysis in archaeological micromorphology: A case study from Barrow Is. Western Australia[J]. *Journal of Archaeological Method and Theory*, 25(19-20): 1-24.
- Wen L G, Zeng P S and Zhang X C. 2018. Application of the automated mineral identification and characterization system(AMICS) in the identification of rare earth and rare minerals[J]. *Rock and Mineral Analysis*, (2):121-128,129(in Chinese with English abstract).
- Wu F Y, Li X H and Yang J H. 2007. Discussions on the petrogenesis of granites[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 23(6): 1217-1238(in Chinese with English abstract).
- Wu L X and Chen F Y. 2005. Development of modern SEM and its application in material science[J]. *Wisco Technology*, (6): 36-40(in Chinese with English abstract).
- Wu Y B and Zheng Y F. 2004. Genetic mineralogy of zircon and its constraints on U-Pb dating interpretation[J]. *Chinese Science Bulletin*, 49(16):1589(in Chinese with English abstract).
- Xu Y J, Du Y S and Yang H J. 2007. Prospects of sediment provenance analysis[J]. *Geological Science and Technology Information*, (3): 26-32(in Chinese with English abstract).
- Xu C, Kynicky J, Tao R, Liu X, Zhang L F, Pohanka M, Song W L and Fei Y W. 2017. Recovery of an oxidized majorite inclusion from Earth's deep asthenosphere[J]. *Science Advances* 3(4): e1601589.
- Xu C, Kynicky J, Song W L, Tao R B, Lu Z, Li Y X, Yang Y C, Pohanka M, Galiova M V, Zhang L F and Fei Y W. 2018. Cold deep subduction recorded by remnants of a Paleoproterozoic carbonated slab[J]. *Nature Communications*, 9: 2790.
- Yang R C, Li J B, Fan A P, Zong M and Zhang T. 2013. Research progress and development tendency of provenance analysis on terrigenous sedimentary rocks[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 31(1): 99-107(in Chinese with English abstract).
- Yu L F, Yang Z J, Zhou Y Z, Zhao W X, Li H Z and Gu Z H. 2008. The application summary of scanning electron microscope (SEM) and environment scanning electron microscope(ESEM) in geoscience[J]. *Graduate Journal of Sun Yat-sen University(Natural Science, Medical Edition)*, (1): 54-61(in Chinese with English abstract).
- Zhang H, Jiao S J and Li G H. 2016. The research on unconventional oil and gas reservoir by scanning electron microscope[M]. Beijing: Geological Publishing House. 1-253(in Chinese).
- Zhu T L. 1994. Discussion on the free fractional degree of minerals in separation technology[J]. *Jiangsu Geology*, (2): 119-122 (in Chinese).

附中文参考文献

- 吉利明, 邱军利, 夏燕青, 张同伟. 2012. 常见黏土矿物电镜扫描微孔隙特征与甲烷吸附性[J]. *石油学报*, 33(2):249-256.
- 焦汇胜, 李香庭. 2011. 扫描电镜能谱仪及波谱仪分析技术[M]. 长春: 东北师范大学出版社. 1-388.
- 李建华, 孙小俊. 2018. MLA 技术在某铜钼矿选矿工艺研究中的应用[J]. *有色金属(选矿部分)*, (5): 1-5.
- 李威, 焦汇胜, 李香庭. 2015. 扫描电子显微镜及微区分析技术[M]. 长春: 东北师范大学出版社. 1-267.
- 任小明. 2020. 扫描电镜/能谱原理及特殊分析技术[M]. 北京: 化学工业出版社. 1-234.
- 施明哲. 2015. 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. 1-400.
- 王俊萍, 武慧敏, 王玲. 2015. MLA 在银的赋存状态研究中的应用[J]. *矿冶*, 24(1): 77-77.
- 温利刚, 曾普胜, 詹秀春. 2018. 矿物表征自动定量分析系统(AM-ICS)技术在稀土稀有矿物鉴定中的应用[J]. *岩矿测试*, (2):121-128,129.
- 吴福元, 李献华, 杨进辉. 2007. 花岗岩成因研究的若干问题[J]. *岩石学报*, 23(6):1217-1238.
- 吴立新, 陈方玉. 2005. 现代扫描电镜的发展及其在材料科学中的应用[J]. *武钢技术*, (6):36-40.
- 吴元保, 郑永飞. 2004. 锆石成因矿物学研究及其对 U-Pb 年龄解释的制约[J]. *科学通报*, 49(16):1589.
- 徐亚军, 杜远生, 杨江海. 2007. 沉积物物源分析研究进展[J]. *地质科技情报*, (3):26-32.
- 杨仁超, 李进步, 樊爱萍, 宗敏, 张涛. 2013. 陆源沉积岩物源分析研究进展与发展趋势[J]. *沉积学报*, 31(1): 99-107.
- 于丽芳, 杨志军, 周永章, 赵文霞, 李红中, 古志宏. 2008. 扫描电镜和环境扫描电镜在地质领域的应用综述[J]. *中山大学研究生学刊(自然科学、医学版)*, (1):54-61.
- 张慧, 焦淑静, 李贵红. 2016. 非常规油气储层的扫描电镜研究[M]. 北京: 地质出版社. 1-253
- 朱天乐. 1994. 对选矿工艺中矿物单体解离度的探讨[J]. *江苏地质*, (2):119-122.