

矿物微区分析 概论

周剑雄 编著

科学出版社

矿物岩石分析

概论

.....

.....

14628

122
82
3

矿物微区分析概论

周剑雄 编著

科学出版社

1980

内 容 简 介

本书较为全面地叙述了微区成份、形态和结构分析这一极为重要的现代实验技术的进展。重点介绍了电子探针、离子探针、扫描电子显微镜、激光探针和透射电子显微镜等微区分析方法的基本原理、地质样品分析及地质应用,总结并反映了国内矿物微区分析的部分实践经验和研究成果。

本书可作为地质科技人员和地质院校师生的矿物微区分析的入门参考书,也可作为从事微区分析实验人员的参考手册,对冶金、电子、医学和其他材料部门的科技人员也具有一定的参考价值。

矿物微区分析概论

周 剑 雄 编 著

*

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街 137 号

中 国 科 学 院 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1980 年 12 月 第 一 版 开本: 787×1092 1/16

1980 年 12 月 第一次印刷 印张: 13 1/4 插页: 34

印数: 0001—1,280 字数: 304,000

统一书号: 13031·1398

本社书号: 1931·13—14

定 价: 3.60 元

前 言

微区分析是指在固体样品的某一微小区域进行直接成份分析的一种分析技术,通常还可以同时进行微区的结构测定、形态观察和其他物性的研究。近年来,这项技术从仪器制造、实验技术到实际应用等方面,在国内外均获得了飞速的发展。其中较为重要的技术,如电子探针、离子探针、扫描电子显微镜、激光探针、透射电子显微镜以及俄歇电子谱仪等,已经普遍应用于冶金、地质、电子、医学、农业和各类材料部门的各个有关领域,构成了一个很重要的现代实验分析技术,受到了广泛的重视。在地质领域内,特别是在与矿物、岩石、矿床有关的许多地质工作中,微区分析也日益显示出重要的作用。

本书是在综合国内外资料的基础上编写而成,内容偏重于地质应用。为便于地质和非地质专业人员能对这些现代实验技术有一个概括的了解,对微区分析的一些主要方法的基本原理和仪器结构等也作了简要的介绍。在实验技术和地质应用等方面,除对国内外情况作了综述外,尽可能地结合自己几年来的一些工作实践进行阐述,列举了应用微区分析解决国内一些地质问题的实例,使微区分析方法同我国地质工作更为密切地结合起来。但是,由于水平有限,书中难免会有一些谬误之处,恳请读者批评指正。

在本书编写过程中,先后得到北京钢铁研究院、北京铀矿地质研究所、北京矿冶研究院和中国地质科学院矿床研究所、地质研究所等单位的许多同志的大力支持,地质博物馆以及全国许多地质单位和个人为本书提供过标本和资料,中国地质科学院矿床研究所绘图室、地质研究所照相室承担了图件清绘和照片洗印工作。在本书编写过程中,李林、陈克樵、方业龙、王文瑛、周科子等同志给与了许多帮助,在此一并致谢!

周 剑 雄

1978 年 9 月于中国地质科学院

目 录

第一章 矿物微区分析概述	1
第二章 电子探针及其地质应用	10
一、概述	10
二、电子探针在地质应用中的某些特点	10
三、电子探针的基本原理和基本结构	12
(一) 电子探针基本原理	13
(二) 电子探针的基本结构	19
(三) 电子探针的发展趋势	23
四、分析试样的准备	25
(一) 样品的制备	25
(二) 样品的初步观察与研究	27
(三) 导电膜的喷镀	28
五、矿物样品的分析	29
(一) 定性分析	29
(二) 定量测定	30
(三) 定量分析的修正方法	35
六、地质应用实例	53
(一) 微粒微量矿物鉴定的重大突破	53
(二) 在矿产综合评价中的应用	59
(三) 矿物内部化学性质的新揭露	61
(四) 矿物的元素地球化学研究	63
(五) 岩石学研究	66
(六) 矿物阴极发光的初步研究	67
(七) 矿物中某些元素价态的测定	69
(八) 矿物晶体结构的某些研究	72
(九) 矿物、岩石的常规分析和颗粒分析	73
(十) 其他方面的应用	75
第三章 离子探针及其地质应用	78
一、概述	78
二、性能	79
三、原理	80
(一) 离子探针的基本原理	80
(二) 一次离子与物质的相互作用	81
四、仪器	84
五、IMS-300 型离子探针分析器	88
六、样品制备	90

七、样品分析	90
(一) 定性分析	90
(二) 定量分析	92
八、应用实例	95
(一) 同位素比值的测定	95
(二) 矿物中超微量元素的研究	96
(三) 矿物的超轻元素分析	98
(四) 岩石矿物的微区分析	99
(五) 面分析和深度分析的应用	100
第四章 扫描电子显微镜及其地质应用	104
一、概述	104
二、扫描电子显微镜成象原理	106
(一) 扫描电子图象的衬度	108
(二) 扫描电子图象的分辨率	112
(三) 放大倍数和视域深度	113
三、仪器的基本组成和发展趋势	113
(一) 仪器的基本组成	113
(二) 仪器的发展趋势	117
四、样品制备	119
(一) 金属膜的制作	119
(二) 地质样品的制备	123
五、扫描电子图象的分析技术	124
(一) 缺陷象的表现及其原因	124
(二) 电子通道图的分析技术	128
(三) 立体分析技术	133
六、应用实例	138
(一) 沸石的研究	138
(二) 石英颗粒的表面研究	139
(三) 显微莓群的研究	141
(四) 石油地质方面的应用	141
(五) 古生物学方面的应用	142
(六) 其他应用及其趋势	144
第五章 激光显微探针及其地质应用	147
一、概述	147
二、激光的基本原理	149
三、激光显微发射光谱仪	151
(一) 激光光谱仪的基本特点	151
(二) 激光光谱仪的基本装置	152
(三) 激光光谱的定性分析和定量分析	155
四、地质样品的制备	160
五、地质应用	160

六、发展趋势	163
第六章 透射电子显微镜及其地质应用	166
一、概述	166
二、透射电子显微镜的基本性能与特点	166
三、基本原理	168
(一) 电子与电子波长	168
(二) 透射电子显微镜的成象原理	169
(三) 透射电子图象的衬度	170
(四) 透射电子图象的分辨率	172
四、透射电子显微镜的基本组成和发展趋势	174
(一) 基本组成	174
(二) 透射电子显微镜的发展趋势	177
五、样品制备	178
(一) 一般要求	179
(二) 地质样品的制备	179
(三) 颗粒样品的制备	180
(四) 间接观察样品的制备	180
(五) 矿物薄膜样品的制备	182
六、应用实例	185
(一) 粘土矿物的电子显微镜研究	185
(二) 沉积岩的电子显微镜研究	187
(三) 矿物结构的直接观察研究	188
(四) 矿物的显微双晶和出溶作用的研究	189
(五) 晶体缺陷及其地质意义的研究	191
(六) 金属矿物的研究	192
附录	195
附录 I ZAF 修正法公式中的符号说明	195
附录 II α 因子表	196
附录 III 常见硅酸盐和氧化物的 β 因子及其主要组成	198
附录 IV 常见硫化物的 δ 因子表	200
附录 V 超轻元素的质量吸收系数	204
图版 1—67	

第一章 矿物微区分析概述

近年来,由于工业对矿物原料日益增长的需求和地质学以及有关学科的发展,特别是由于现代新技术新方法的发展和引进,不仅向矿物学提出了一系列新的课题,同时,促进了矿物学的发展,推动矿物学迅速走向对矿物的物理、化学微观特征的深入研究。其中,一类是以固体物理学中引进的波谱学为手段进行研究,一般称之为矿物波谱学,包括红外光谱、喇曼光谱、穆斯堡尔谱、核磁共振、电子顺磁共振等。据此,可以更加深入地研究矿物的细微结构,这不仅有助于矿物鉴定和矿物物理性质的研究,也有助于晶体化学、地球化学的研究,以及促进矿物材料科学的发展。另一类则主要利用电子光学、离子光学和激光等新技术的发展成果,制成了电子探针(全称电子探针X射线显微分析仪)、离子探针(全称离子探针质谱仪)、激光探针、扫描电子显微镜、俄歇电子谱仪、光电子谱仪、分析电子显微镜等。这类仪器通常以研究矿物微区化学成份为主要任务,也兼作矿物表面形态、结构特征和某些物理性质的研究。这类新技术的应用,突破了矿物微区分析的难关,为矿物学及其有关学科的发展,为解决某些矿产的综合评价和综合利用,提供了有力的分析手段。这些矿物微区分析技术的应用,可以说是继偏光显微镜之后,使矿物学获得了又一次新的飞跃,并开始逐步形成了对矿物进行微区成份分析、形貌观察和结构测定的一门新技术、新学科——即矿物微区分析,或称微区矿物学。

大家都知道,当1847年偏光显微镜引进地质学的时候,几乎使地质学的各个学科都获得了巨大的进步。特别是矿物学、岩石学、矿床学等学科得到了迅速的发展。但是,工业生产的发展,矿物原料需要量的日益增长,向地质工作者提出了大量的新微细杂矿物的分析研究任务。传统的光学显微镜技术,虽然仍不断有所进步,但不能适应这种需要,其他一些矿物分析方法,如差热分析、X射线结构分析、硬度比重等物性的测定、化学分析、光谱分析等,对新微细杂矿物也常难奏效。多年以来,人们在传统分析方面也作了种种努力,如:摸索微量或半微量化学分析方法解决少量矿物的成份分析;设计旋转针测定小至几十微米的透明矿物的光性;引进光电技术提高测定不透明矿物反射率的精度和减小测量区域;用相差显微镜测定粒度小至5微米的矿物折光率;用干涉显微镜测矿物表面0.03微米的高差等。虽然这些方法的改进和提高,有助于矿物的分析研究,但对新微细杂矿物的分析研究一直未能获得较好的效果,不但阻碍了矿产资源的综合评价和综合利用,也在某种程度上影响矿物学、岩石学和矿床学等学科的发展,成为地质工作中急待解决的一个重大问题。

本世纪三十年代发展起来的电子显微镜技术,由于它的分辨率要比光学显微镜好上千倍,曾为解决新微细杂矿物的分析研究带来了希望。十分遗憾的是,由于制备厚约一千埃的矿物薄膜的方法长期以来未能解决,和当年电子显微镜本身性能尚不完善等所局限,用它解决某些细分散矿物问题,如粘土矿物的研究、硅质岩(隐晶质的二氧化硅)的研究、金属矿物中细包体研究等虽然取得了一定的成效,但还不能满足地质工作更为广泛的需要。

1950 年电子探针 X 射线显微分析仪(简称电子探针)的问世,立刻受到普遍重视。六十年代初,随着电子探针技术的成熟和仪器商品化,该仪器大量地引进了地质学领域。由于电子探针可直接在岩石或矿石的光薄片上进行小至 1 立方微米的微区化学成份分析,能直接观察微区内化学元素(从 ${}^4\text{Be}$ — ${}^{238}\text{U}$) 的分布状况,并能进行矿物表面物性观察和某些结构特征的研究,为矿物微区化学成份和物理性质的研究,特别是为新微细杂矿物的分析研究别开了生面,矿物微区分析也由此逐渐开始发展起来。因此,电子探针的应用被人们视为可以与偏光显微镜引入地质学相提并论的矿物研究工具的又一次重大变革。

六十年代以来,电子探针分析技术不断得到发展和提高,并使电子探针分析作为一项标准分析技术,扩大应用于其他电子光学仪器中。例如,传统的电子显微镜亦往往配上了电子探针分析的附件,用以进行微区成份分析。有人将此称之为分析电子显微镜。扫描电子显微镜也大多附有电子探针分析的附件。而且,由于扫描电子显微镜发展的需要,促进了 X 射线的能谱分析。从发展趋势来看,扫描电子显微镜和电子探针将合并为一个仪器。除此以外,人们又开始用其他微束,如离子束、激光束、质子束、显微火花源等作为微区分析的探针,并与其他一些常规分析技术相结合,构成了许多新型的微区分析工具(见表 1-1)。其中值得注意的有离子探针质谱仪、激光显微发射光谱仪、激光探针质谱仪、扫描电子显微镜、俄歇电子谱仪、特征能量损失电子谱仪、质子探针等。它们都对矿物微区分析方法作了不同程度和不同方面的补充和发展。现重点地简述如下。

1965 年离子探针质谱仪的开始应用,为矿物微区分析提供了新的手段。离子探针质谱仪微区分析的范围虽然通常也只能达到几个平方微米,与电子探针差不多。但是,它可以分析周期表中的所有元素,分析灵敏度亦比电子探针高几个数量级,能检测含量低至百万分之一(ppm)或十亿分之一(ppb)的杂质元素。这对于研究矿物中超轻元素,如 H、Li、Be、B、C、N、O、F,和研究矿物微量元素地球化学及稀散元素的赋存状态,是较为有利的。同时,由于它能进行矿物微区的同位素组成分析,这不仅对于矿物学本身,而且对于同位素地质学,包括稳定同位素地质学和同位素年代学,将具有重大的意义,因此,有人将此仪器的出现称之为微区分析中富有革命性的发展。但是,目前离子探针用于定量分析还是比较困难,有时甚至无法进行。

1960 年固体激光器的首次试制成功,为光谱分析等提供了新光源。1963 年首次应用激光与光谱分析相结合,实现了微区分析范围约 100 微米(直径)的局部分析,并于次年制成了商品仪器。由于设备简单、相对灵敏度较高、分析速度快等特点,得到了人们的重视。我国许多实验室,在自力更生的基础上,也先后试制成功各种类型的激光显微发射光谱仪(简称激光光谱仪),在岩矿分析工作中收到了一定的成效。从发展趋势看,这种激光光谱仪有可能部份取代目前的光谱常规分析,使光谱分析的样品大为缩减。继激光光谱仪之后,有人试用激光束为探针,取代一次离子源,试制成了激光探针质谱仪。这种微区分析工具,虽然还有许多问题有待解决,但由于采用了质谱分析,使它具有与离子探针质谱仪相同的特性,被视为很有发展前途的微区分析工具。激光技术还可与原子吸收光谱仪和气相色谱仪等结合,制成相应的微区分析仪器,但目前还不够成熟。

六十年代在微区分析方面第三个大的成就是扫描电子显微镜技术进入了实用阶段。扫描电子显微镜的原理早在 1935 年就有人提出,但只是到了六十年代,由于电子光学技术和固体探测技术的发展,才于 1965 年制成了可供实用的仪器,并很快被广泛地应用于

表 1-1 激发源及所组成的微区分析仪器

激发源 (探针)	信 息	信 息 应 用			仪 器
		成 分 分 析	图 象	衍射或衍射效应	
电子	特征 X 射线	晶体分光谱仪 X 射线能谱仪	成分分布图 (特征 X 射线)	柯塞尔图	电探、扫描、电镜 扫描、电镜、电探
	俄歇电子	俄歇电子谱仪	成分分布图 (俄歇电子)		俄歇、扫描
	特征能量损失电子	特征能量损失电子谱仪	特征能量选择电子图		电镜 (特征能量分析电镜)
	背散射电子	与原子序数有关	背散射电子图象(形 貌图象、成分图象)	电子通道图	电探、扫描和部分电镜
	吸收电子	与原子序数有关	吸收电流图象		电探、扫描
	阴极发光	阴极发光谱	阴极发光图象		扫描、电探
	二次电子		二次电子图象	电子通道图	扫描、电探、电镜
	透射电子(扫描)		透射电子图象(衍射)	选区电子衍射、 衍衬、菊池线	电镜、扫描
	低能电子			低能电子衍射	低能电子衍射仪
	电动势				扫描、电探
离子	二次离子	四极质谱仪、双聚焦质谱 计			二次离子质量分析器 (微区较大)
		双聚焦质谱计			离子探针质谱计
		磁稜镜-反射镜-磁稜镜	离子分布图象		直接成象质量分析器
	特征 X 射线	波长或能量分散谱仪			离子探针 X 射线谱仪
激光	用于取样或直接产生等离子体等	发射光谱仪			激光显微发射光谱仪
		原子吸收光谱仪			激光探针原子吸收谱仪
		气相色谱仪			激光探针气相色谱仪
		质谱仪			激光探针质谱仪
质子	特征 X 射线	波长或能量分散谱仪			质子探针
X 射线 紫外线	光电子	光电子谱仪			光电子谱仪(表面分析)
火花源 (微区)	离子	质谱仪			火花源探针质谱计
	光谱	光谱仪			局部光谱分析仪

注: 电探——电子探针; 扫描——扫描电子显微镜; 俄歇——俄歇扫描电子显微镜或俄歇电子谱仪; 电镜——透射电子显微镜

各个需要观察物质细微结构和形态的领域。现在, 大多数扫描电子显微镜都备有电子探针附件, 可兼作微区成份分析。有些型号的仪器如法国的 CAMEBAX、英国的 S180、日本的 JSM-35c、JXA-733 和 JSM-50 等几乎同时兼备了扫描电子显微镜和电子探针的所有特性。因而, 这种新型仪器不仅作为电子探针在地质学中有重大的作用, 而且对于地质

表 1-2 各种微区分析方法的主要特点

分 析 方 法	形态观察分辨率	结构分析最小微区	成分分析最小微区 (直径)	成 分 分 析 的 主 要 特 点			备 注
				检测元素范围 (原子序数)	检测极限 ppm	是否破坏样品	测 量 精 度 %
电子探针	吸收电流图像: 1 微米	柯塞尔图: 数十微米	≥4	100—500	否	1—5	测量微区较小, 分析精度较好, 不破坏样品
离子探针	用光学显微镜		全部	0.1—100	是	大部分不能定量	破坏样品, 定量困难, 但能作超轻元素分析和同位素测量, 检测极限小
扫描电子显微镜 (带 X 射线能谱仪)	二次电子象: 70 埃	选区电子通道图: 10 微米	500—1000 埃	11—92	500—1000	否	较差, 有些样品可以得到近似定量的结果
分析电子显微镜 (带 X 射线能谱仪)	透射电子象: 最高 1—2 埃	选区电子衍射: 200 埃	200 埃	11—92	1000—10000	否	对薄膜和微粒样品可以进行最小微区的形态、成分和结构分析
分析电子显微镜 (带晶体分光谱仪)	透射电子象: 数埃	选区电子衍射: 数百埃	约 1000 埃	11—92	> 1000	否	由于带了分光谱仪, 透射电镜的其他性能稍差
激光显微发射光谱仪	用光学显微镜		> 20 微米 (3—50 微米)	金属元素	1—10	是	微区大, 精度低, 破坏样品, 但检测极限较低, 分析速度较快
俄歇扫描电子显微镜 (俄歇电子谱仪)	二次电子象: 100 埃		数微米	> 3 对超轻元素更有效		否	可以作表面 10 埃的分析, 但多数仪器的微区仍较大, 定量有困难

低能电子衍射仪	低能电子衍射 1 毫米				否		可以作表面几个原子层的结构分析
光子探针	能		一般为数毫米	>3 对超轻元素更有效	否	定量有一定困难	可以作表面几个原子层的成分分布,但微区较大
能量分析电子显微镜	同一一般电子显微镜		100 埃	轻元素	否	较差	在成分分析方面检测范围小,分辨率差,精度差,但分析微区极小
质子探针			一般为数毫米 最小为 10—100 微米	11—92 (能谱) 4—92 (光谱)	否	有些样品可以得到近似定量的结果	探测极限小,分析深度小(约100埃),可在真空中测量
原子探针					是		适于表面分析,是场离子显微镜与质谱计的组合
局部光谱分析 (火花源)			直径0.4 毫米 深 5—8 微米	金属元素	是	定量精度 ±15—20%	微区较大,现已逐步为激光显微光谱所替代
火花源探针质谱计			25 微米(最小) 2 微米深 0.2 微米	全部	是	100—1000	轰击面积较大时,灵敏度为 0.03 ppm
分子探针			数微米				资料不详

学中需要研究显微结构、构造的领域,如微古生物学、孢粉学、微构造地质学,以及对于研究细微矿物的晶体形态、晶面测角、晶面特征、矿物断口、矿物包裹体等都具有独特的作用。因为扫描电子显微镜的图象观察与实体光学显微镜相比,分辨率要好几百倍,聚焦景深大几百倍。此外,装有透射电子检测器附件的扫描电子显微镜,还可以替代普通电子显微镜,用于研究细分散矿物和矿物薄膜。

总之,目前所发展的许多微区分析仪器,原理不一,种类繁多(见表 1-2)。通常不仅局限于进行矿物成份的微区分析,还可以作如下几个方面的分析研究:

测定微区化学成份 这类微区分析仪器是通过对下述各种信息的检测来进行微区成份分析的。如:特征 X 射线、二次离子(或一次离子)、发射光谱、俄歇电子谱、光电子谱、电子荧光、吸收电子、背散射电子等。一般可以直接在光片、薄片或岩石、矿物的断面上测定矿物中元素含量及其空间变化。离子探针质谱仪等还可以测定矿物中各元素的同位素组成。从定量分析的精确度来说,电子探针最好。从探测极限和检测元素的范围来说,离子探针质谱仪为最好。分析区域,以电子光学仪器中采用的 X 射线能谱法为最小,可达几百埃。分析的深度则以俄歇电子谱仪、光电子谱仪及离子探针为最小,甚至能达到单个原子层的水平。

研究微区结构 这类微区分析仪器中的结构分析与 X 射线结构分析不同,是通过下列一些特殊方法来实现的,如:透射电子选区衍射、扫描透射电子衍射、透射电子高分辨率直接观察法、水纹图形法、衍衬法、电子通道图、菊池线图、柯塞尔衍射图、类柯塞尔衍射图、低能电子衍射图等。主要用于研究微区区域数百埃到数埃的晶体的缺陷、固溶体的出溶作用、双晶和相变。有些观察方法可以用来直接测定晶胞大小、晶体取向和其他结晶学数据。X 射线结构分析通常只能测定微观结构的宏观平均效应。从这一点来说,上述结构分析方法可以说是 X 射线结构分析的重要补充和发展。

微区域的形态观察 扫描电子显微镜可以直接观察样品表面形态,分辨率为 70 埃,要比实体显微镜的分辨率 50 微米高好几个数量级。透射电子显微镜可以直接观察细分散物质的形态,也可以通过复型方法间接观察块状样品的表面形态,分辨率应比扫描电子显微镜还好,但得取决于样品的制备,如采用复型法时,受复型本身结构的限制,通常的分辨率也只能达到二三十埃。

兼作其他物理性质的研究 这类仪器中有些还能兼作电子荧光的观测研究、电动势的研究、元素的价键与配位数的研究、物质表面科学的研究和物质形变特性的研究。在附有热台、冷台和应力台的仪器上,还可对试样的各种物理化学性能进行动态观察和测试。

这类微区分析方法的共同特点是:

(1) 微粒、微量 所需样品的大小均在毫米级以下,通常为微米级。如电子探针和离子探针质谱仪可以分析 1 平方微米或几平方微米样品的成份。激光光谱的样品稍大,直径需在 10—20 微米左右。样品重量只有 10^{-9} — 10^{-15} 克。这是任何化学分析和光谱分析所无法与之相比的。数年前的俄歇电子谱仪,分析区域最小也得数平方毫米,而现在的俄歇电子谱仪分析微区已小至数微米,并可用二次电子的扫描图像来确定分析位置,分析的深度只有几个埃,因而它现在也已成为微区表面分析的重要工具。

(2) 快速 与过去许多传统的方法相比,这类分析方法可以直接在光薄片上分析,省

去令人厌烦的矿物分离和人工挑选工作,不仅节省了许多时间,而且可以避免人工分选所带来的误差。对于那些新微细杂和紧密连生无法挑选的矿物,其优越性更为突出。再从分析方法本身来看,由于微区分析大多采用物理分析方法,分析速度是普通化学方法无法相比的,特别是目前许多微区分析仪器配有电子计算机进行程序操作控制和数据自动处理。分析速度更为提高。

(3) 三维方向的成份分析 以前的许多分析方法只能对样品进行整体分析,而微区分析方法可以提供样品在三维方向上成份的变化情况。如电子探针可以得到定点分析、线浓度分布曲线和面分布图象等结果。离子探针质谱仪采用一次离子刻蚀,除了可以得到元素(离子)面分布图象外,还可以得到分辨率为10埃的深度浓度分布曲线,观测元素在样品深度方向的变化。这种分析方式易于揭露矿物成分和矿物物理性质与原始结构的关系。

(4) 简便 微区分析方法大多可以直接在光薄片上进行分析,与矿物光性研究紧密结合,有助于矿物的分析鉴定和各种研究。

(5) 制样和分析程序总的说来不太复杂。

综上所述,目前广泛地应用于地质、冶金、生物、陶瓷和各种材料部门对物质进行微观分析和研究的微区分析仪器,在地质勘探和地质科研中的重要作用是十分明显的。地质工作者都知道,矿物学是地质学中最基础的学科。矿物的化学成份及元素赋存状态等问题,不仅是岩石、矿物、矿床和地球化学研究中的关键问题,也是其他一些地质学科的重要问题。同时,它将直接影响普查勘探和矿产资源的综合评价和综合利用。例如,在六十年代之前,地质工作者普遍认为铜镍硫化矿床中,铂族元素大多呈类质同象形式存在于磁黄铁矿等硫化物中。电子探针等微区分析仪器的使用,使微粒微量的铂矿物分析鉴定成为可能,发现了大量新的独立的铂族矿物(见表2-11)。使原来只有十多种的铂族矿物猛增至一百多种。改变了原先的许多结论。在我国许多与基性或超基性岩有关的铜镍硫化矿床中,铂矿品位在0.5克/吨以上的,均可找到独立的铂族矿物。这不仅大大地丰富了铂族矿物的矿物学内容,也有助于铂矿成因的研究和铂矿的普查勘探,对于铂矿的选冶则更具实际的指导意义。从这个例子中,我们可以清楚地看到微区分析在地质工作中的重要作用。又如,矿物中广泛发育的多形相变,如磁黄铁矿常有4C型、nC型和NA型等多形相变。矿物中也广泛发育着由于出溶作用而形成的一些固溶体结构或双晶。对于这些矿物学中最常见的现象,长期以来只能靠光学显微镜和X射线结构分析等进行研究。由于光学显微镜不能观察0.2微米以下的精细结构,X射线结构分析也不能给出局部的具体的结构变化情况。因此,无法研究多形相变、出溶作用最关键的早期成核作用和分解作用。透射电子显微镜的使用为这些研究提供了可能。但只是到了最近几年,由于电子显微镜分辨率的进一步提高,电子衍射理论的进一步发展,特别是矿物薄膜样品制备方法的重大突破,用电子显微镜进行这方面的研究才取得了大量成果,从本质上弄清了某些金属矿物、硅酸盐矿物的相变和出溶机理,被一些人称为近年来矿物、地球化学的重要进展之一。总之,大量的实际工作已经表明,微区分析在以下一些方面已经或正在发挥着较大的作用:

用作常规的矿物鉴定 例如用电子显微镜根据形态或电子衍射图作粘土矿物的鉴定。用电子探针X射线显微分析等方法,获得比较好的分析结果,也可用来分析鉴定矿

物。由于分析区域小,所以对于微粒微量矿物,或因连生、相互交代而不能分离的矿物,其意义更大。有时甚至成了唯一的鉴定手段。由于微区分析方法的应用,新矿物不断发现。我国近年来发现的道马矿、伊逊矿和硫砷钨矿(见图版 2、5、22)等就是首先由电子探针发现和确证的。

查明矿石或选冶产品中有益元素和有害元素的赋存状态 这对为综合利用和技术加工提供基础资料有重要作用。譬如,我国某钒钛磁铁矿的伴生金属铬的赋存状态,我国某硼矿中锡的赋存状态,我国一些铁锡矿中的锡的赋存状态,由于采用了一些微区分析手段,取得了较好的研究成果。又如一些金、银、铂等贵金属矿床的评价也离不开电子探针等微区分析手段。

进行矿物微区的化学成份、结构和其他物理化学性质等的综合研究 这已大大促进了矿物、岩石、矿床学中的一些基本的矿物学问题的研究和解决,如矿物的标型特征、矿物的蚀变与交代、矿物的固溶体与双晶、矿物中微量元素的地球化学特征等。并提供了多方面的新的研究途径,如矿物的阴极发光特征,矿物中某些元素价态和配位数的测定,矿物晶体的缺陷及其形变,矿物的同位素组成及其丰度等。因此,在矿物学的一些分支学科中,如粘土矿物学、实验矿物学、金属矿物学、矿物地球化学、成因矿物学等方面,所起的作用更为显著。

促使许多地质学科发生深刻的变化 例如,在古生物学研究领域,特别是微古生物的研究方面,随着电子光学仪器日益替代古老的光学显微镜,从研究工具、研究内容直到研究成果方面,都发生了深刻的变化。又如离子探针的出现,已经为同位素地质学,包括稳定同位素和地质年龄等方面的研究展示了新的前景。虽然从目前的仪器水平来看,还不十分理想,但可预期,在不远的将来,我们将能比较精确地测定微区域为数个微米的矿物样品的同位素地质年龄和稳定同位素比值,将使同位素地质学发生深刻的变化。用微区分析方法,主要是电子显微镜,研究形变矿物的晶体结构缺陷虽然刚刚开始,但这可能预示着有可能利用最微观的力学形变来研究规模巨大的地质构造,并预期能获得重要的进展。晶体结构及其缺陷的研究,对于矿物材料的研究也将犹如金属位错的研究对于提高金属强度那样具有重要的作用。

总之,各种微区分析方法的出现和应用,已经或将要大大促进地质工作和各有关地质学科的发展。

目前,微区分析方法已得到足够的重视,在全国科研规划和地质科研规划中放到了应有的地位,我国微区分析仪器的制造不断取得新的成绩,80 万倍电子显微镜、100 埃分辨率的扫描电子显微镜、电子探针、离子探针、激光光谱仪等仪器相继试制成功或投入生产。矿物微区分析工作也在许多部门得到了应用和发展。我们坚信,在实现科学技术现代化的进程中,这项工作一定会获得更快的发展,取得更大的成就,定将有力地推动我国地质事业的发展。

主 要 参 考 文 献

- [1] 田辺良美等(編),1976,走査電子顕微鏡(基礎と応用),共立出版株式会社。
- [2] 内山郁、渡辺融、紀本静雄,1972,X 線マイクロアナライザ,日刊工業新聞社。
- [3] 嶋崎吉彦等,1976,鉱物学雑誌,12 卷,特別号。
- [4] Andersen, C. A. (editor), 1973. Microprobe Analysis, Wiley Interscience.

- [5] Beaman, D. R., Isasi, J. A., 1972, Electron Beam Microanalysis, ASTM STP. 506.
- [6] Birks, L. S., 1971, Electron Probe Microanalysis, Wiley Interscience.
- [7] Phillips, V. A., 1971, Modern Metallographic Techniques and Their Application, Wiley Interscience.
- [8] Sanders, J. V., Goodchild, D. J. (editor), 1974, Electron Microscopy 1974, Abstracts of Papers Presented to the Eighth International Congress, Australian Academic Press.
- [9] Reed, S. J. B., 1975, Electron Microprobe Analysis, Cambridge University Press.
- [10] Wells, O. C., 1974, Scanning Electron Microscopy, McGraw-Hill, New York.
- [11] Wenk, H. -R. (editor), 1976, Electron Microscopy in Mineralogy, Springer-Verlag.
- [12] Грицаенко, Г. С., Ильин, М. И., 1975, Растровая электронная микроскопия минералов. Изв. АН СССР, Сер. Геол., Вып. 7, стр. 21 -34.
- [13] Грицаенко, Г. С. и др., 1969, Методы электронной микроскопии минералов, Изд. «Наука», Москва.