

地质资料选编（三十一）

电子探针分析 在地质工作中的应用

中国地质科学院 情报所 地矿所 电子探针组 合编

一九七七年四月

编者的话

电子探针分析是一种新型的现代化实验手段，近年来，国内外都给予了很大的重视，特别是在国外应用日益广泛。按发展趋势来看，电子探针分析仪在地质工作中将成为岩矿鉴定必不可少的标准设备。其基本特点是进行以微米为单位的微区分析，尤其是~~具有~~以前的传统岩矿分析方法所无法做到的边观察边分析和在光片中不破坏产状的情况下，~~能~~分析出共生矿物中各种化学成分的特点。在电子计算机的控制下它能够做到精确的定性、定量分析。

电子探针分析虽然是分析矿物，但其结果对于岩石学、矿床学等地质领域的工作推动很大。

首先，在矿物学研究工作中，电子探针对发现和鉴定新矿物有重大的作用。据1976年国外资料报道，地球上的94种矿物，陨石中的19种矿物，月球上的3种矿物，共计116种以上的新矿物的鉴定，都采用了电子探针。每年得到国际矿物学协会新矿物名称委员会承认的30种左右新矿物中，有70—80%使用电子探针确定的。特别是近年来，在矿物的化学成分修正工作中，多半采用电子探针分析法。电子探针分析不仅可很好地定量鉴定矿物的条带结构、溶蚀结构和不均一性，而且可以定量鉴定固体包裹体的性质。

其次，在岩石学研究工作中，电子探针主要用以借提供共生矿物组合的成分关系来查明形成这些岩石的物理条件。近年来着重分析了以前难以作到的火山岩基质物质，特别是熔岩、岩床、层状岩体的造岩矿物，以及火山玻璃物质，并且已经开始用来解决前寒武纪的沉积变质岩问题。

电子探针也是研究矿床学所不可缺少的设备。由于电子探针可以定性、定量地，而且比较快速地进行矿物化学成分分析，所以，对金属矿床的研究具有极大的重要性。一方面，使一部分仅仅按光性鉴定的矿物得出了正确的化学式，另方面，还发现了一些过去一直疑而不决的矿物。矿石矿物往往形成置换型固溶体，对它们很难按镜下光性确定其成分，但采用电子探针便易于作到定量分析，而且有可能知道矿物组合及其化学成分，这些资料对推断矿床生成条件是极其重要的。

为了配合我国在地质工作中进一步开展电子探针分析的需要，我们遵照毛主席~~洋为中用~~的教导，结合地质工作实际选编了一些文章，汇集成册，供广大地质工作者、岩矿和地层古生物鉴定人员以及科研和教学单位的同志们参考。

本选编大体分为三部分：

- (一) 电子探针分析在我国地质工作中应用的现状；
- (二) 电子探针分析在国外地质工作中的应用现状；
- (三) 仪器和方法。共计12篇文章，10多万字。

限于编者水平，编译中的缺点、错误在所难免，请读者指正。

编者

1977年3月

目 录

1. 地质实验工作中的电子探针分析及其应用	(1)
2. 电子探针分析在矿物学中的应用	(24)
3. 电子探针分析在岩石学中的应用	(37)
4. 电子探针分析在矿床学中的应用	(47)
5. 现代电子显微镜对解决地质任务的可能性	(65)
6. 粉末样品的处理和研磨薄片的制作方法	(74)
7. 镀膜在电子探针分析中的影响	(78)
8. 不稳定样品的定量	(82)
9. 电子探针分析中硅酸盐、氧化物的标准样品	(87)
10. 硅酸盐与氧化物矿物中 Fe^{+2} 和 Fe^{+3} 的处理	(91)
11. 在电子探针分析含水矿物中 H_2O 的处理	(95)
12. 用电子探针分析直接测定碳酸盐矿物中的 CO_2	(99)

地质实验工作中的电子探针分析及其应用

近年来，电子探针分析技术在国内外已逐步成为一项常规的分析方法而广为地质工作者所熟悉。国内此类仪器还不多，使用亦不太普遍。特别是与电子探针有关的扫描电子显微镜技术，在地质工作中应用得更少。但为了能使这些种分析方法在地质工作中更广泛地得到应用，更好地为我国社会主义建设服务，我们根据一年多来的粗浅实践，将电子探针分析及其有关扫描电子显微镜技术的基本原理、送样要求、实际应用等问题，作一简要介绍。

仪器的基本原理和性能

电子探针仪全称电子探针X射线显微分析仪。最早问世于1950年，1960年后才进入实用阶段。六十年代以来，随着电子探针分析技术本身的不断完善，扩大了应用范围。例如，在传统的透射式电子显微镜上往往配上电子探针分析附件，用于进行微区成份分析。故有人将此称为分析电子显微镜。又如扫描电子显微镜也大多附有电子探针附件。由于扫描电子显微镜发展的需要，促进了更为微小区域(约数百埃)的X射线的能谱分析的发展，使电子探针微区分析技术有了进一步的发展。同时，电子探针仪本身，也逐渐具备了一机多用的性能。

现以我们使用的JSM-35型扫描电子显微镜为例，简要地介绍一下此类仪器的基本原理和主要性能。

JSM-35型扫描电子显微镜兼具电子探针和扫描电子显微镜的性能。既能进行矿物微区的成分分析，也能作分辨率较好、放大倍数较高的表面形态观察，而且还可以装配X射线能谱分析仪，进行更为微小区域的成份分析。

该仪器的基本原理就是将电子枪发射的电子经两个电磁透镜聚焦成直径为0.01—1微米的电子束，直接轰击矿物表面。然后根据矿物中被激发出来的各种元素的特征X射线来确定被轰击微区内的化学成份。并利用矿物表面同时激发出来的二次电子信号进行扫描电子显微镜的形态观察(见图1)。该仪器在作成份分析时，不仅能作某一微区的定性或定量测定，分析小至约1立方微米体积样品中的各种元素(从₅B至₉₂U)，亦能沿某一直线测定元素的浓度分布曲线(见照片7)。还可以对样品表面进行扫描。观察某一面积内元素分布的特点(见照片4，15-19等)。这三种分析方式的交叉使用，并配合偏反光显微镜的研究，对分析研究矿物特别有利。该仪器在作扫描电子显微镜进行微区形态观察时，可以获得分辨率率为100埃的二次电子图象。这种图象聚焦深度大，在观察研究岩石矿物的结构、晶形以及微生物时，立体感强，放大倍率高(见照片39-91)(有效放大倍数可达10万倍)。此外，此仪器还可以观察背散射电子图象(包括成份象和形貌象)、吸收电子图象、矿物电子荧光等，用以进一步研究试样的元素成份、表面形态和其他方面的物性资料(照片4—9)。

在用此类仪器作岩矿分析时通常有以下一些优点。

1. 微区、微量。可以分析的最小样品约1立方微米。重量约 10^{-11} 克。所需试样量之少，是其他化学分析和仪器分析不能与之相比。

2. 可以在光薄片上直接测定矿物成分。与传统的偏反光显微镜的研究相配合，对于矿物的分析研究具有较为重要的意义。而且可以省掉大量的单矿物分离工作，避免了挑选不纯和人工污染等所引起的误差。

3. 分析时不破坏样品，可以进行多次重复分析多方面的测量，这对于鉴定稀少、细小、量微的矿物甚为重要。

4. 能直接在试样表面进行点、线、面实体分析。可直接研究岩矿样品中化学成份的空间变化。这为揭露矿物内部化学性质的特点提供了新的手段。有利于赋存状态的研究。

5. 在作微区成份分析的同时，还可以作形态观察和其他信号的测试，能进行某些特殊的研究。如细小矿物的形态、晶面测角、岩矿表面地质作用的痕迹、矿物的电子荧光特征等。

此外，除了原子序数1至4号元素外，不论其分析对象和成份的千变万化，都可以用同一仪器和同一方法来分析，手续简便，分析速度快，成本低。对于化学分析比较困难的稀土族元素和铂族元素，电子探针则较易分析。

但是，事物总是一分为二的。电子探针分析在地质方面的应用，有其特殊的问题和困难。其主要原因归结于地质样品本身的特点。充分了解这一方面的情况对我们应用电子探针是十分有益的。

1. 大多数地质样品导电性差。如透明矿物基本上是不导电的。部份不透明矿物也只能算是半导体。这些矿物都不能直接进行分析。需喷镀一层导电膜，以消除样品的电荷效应，

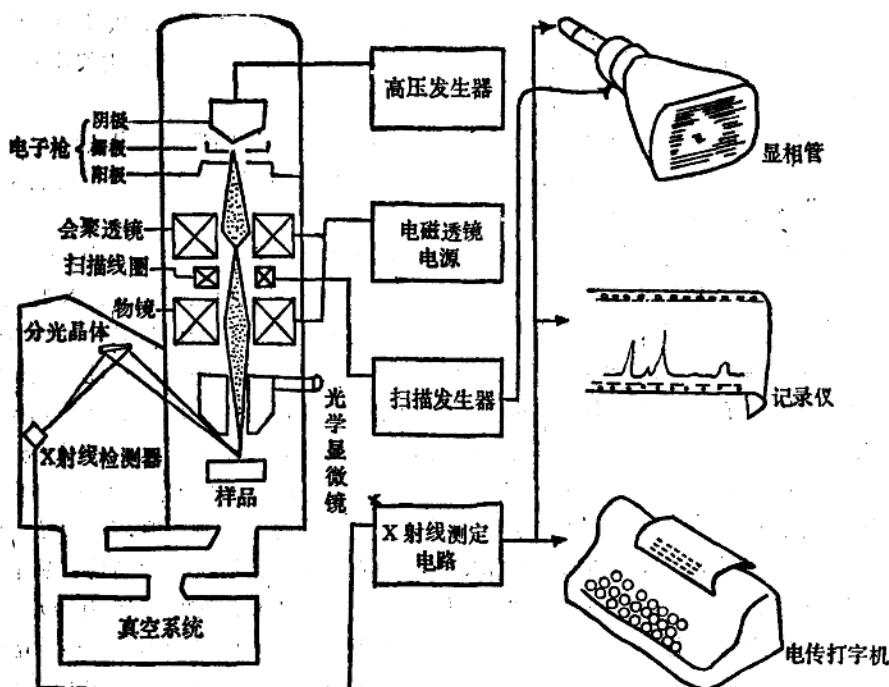


图1 电子探针基本原理和结构方块图

防止电子束的位置、大小、形状和强度发生漂移。在做电子探针分析时通常喷镀碳膜。在做扫描电子显微镜观察时则喷镀金、白金或银、铝等金属。由于导电膜的影响给定量分析带来了一定的困难。

2. 大多数地质样品导热性差。在电子轰击时，样品温度升高，在某种情况下，甚至会引起矿物中某些挥发组份的蒸发。如某些磷酸盐、卤化物、含水矿物，甚至钠长石、火山玻璃等都有这种情况发生，影响定量分析的精度。必要时应采取一些措施，如喷镀一层导电、导热性较好的金属膜，或减少计数时间，或扩大电子束直径，降低加速电压和束流，以减小热的负荷。

3. 大多数岩石和矿石等地质样品，常是机械性能各不相同的几个相的集合体，要磨制表面光滑的高质量的光薄片十分困难。而这又恰是精确定量的重要前提。

4. 地质实验工作中所分析的造岩矿物大多数都是原子序数较小的元素，如氧、硅、铝、铁、镁、钙、钠和钾等。因这些元素的特征X射线波长较长，吸收效应大，测量比较困难。

5. 矿物常因类质同象、吸附等原因，可含十多种元素之多。因此校正计算较为复杂。出于同样原因，标准样品的制备和选择也比较困难。

以上这些问题和困难，随着有关技术的改进，随着仪器精度和自动化程度的提高，以及校正理论和方法的逐步完善，已经或将要获得较为满意的解决。使电子探针分析在地质工作中发挥更为重要作用。

我国有关部门的广大工人和技术人员遵照伟大领袖毛主席“**独立自主、自力更生**”的伟大教导，已先后试成制功了性能达到世界先进水平的扫描电子显微镜和初步试制成功了电子探针仪器。这为我们地质实验工作更为广泛地应用电子探针仪和扫描电子显微镜创造了良好的条件。

二、分析试样的准备

电子探针显微分析的试样准备是获得良好分析结果的第一步。需要送样的地质人员密切配合。许多初次送电子探针分析试样的同志，由于缺少或不了解其中一些关键问题，常常影响了分析结果，或使分析时间成倍的增加，结果事半功倍，既浪费了人力物力，又达不到预期的效果。因此，地质人员初步了解一些电子探针的样品制备和样品的初步观察研究等方面的要求，是十分必要的。

(一) 样品的制备

凡作电子探针分析的样品必须首先满足下述四个条件：

(1) 样品的大小合适。制成的样品不得大于仪器样品座的最大内径。不同型号的电子探针样品座内径各不相同，在制样时必须弄清这一点，不然则应当尽量把样品尽可能制得小一些，以直径不大于8毫米，高度不大于5毫米为宜。

(2) 样品表面应具备良好的导电性。对于导电性较差的绝大多数的透明矿物，或相嵌于透明矿物中的不透明矿物，都必须在分析前用喷镀仪在样品表面喷镀上一层导电膜。不然无法进行定性或定量分析。需要喷镀的样品最好预先用导电胶、锡薄等相嵌在大小合适的铜圈

或铝圈内，使样品电流由样品至铜圈，再至样品座，构成一通路。喷镀用的喷镀仪一般电子探针实验室和电子显微镜实验室都有配备。

(3) 表面要非常光滑平坦。在作定性分析时，这一条件要求不严。但在定量分析时，必须把样品磨得越平越好。样品表面的任何凹凸不平，都将严重的影响X射线的出射角，并使吸收和萤光效应产生很大的不同。结果使定量分析的误差大为增加。所以，采用无突起磨光法是十分必要的。

(4) 要防止样品表面的污染。引起样品表面污染的原因很多，必须在每一工作步骤中防止造成污染。如在磨片过程中，为防止磨料的污染、相邻矿物的污染、以及氧化薄膜的形成，必须经常用蒸馏水和酒精清洗，并及时擦干净。在作分析位置的标记时，切勿用手摸矿物的表面，也不能将钢笔水等污染分析对象。在作矿物侵蚀时，必须考虑可能带入或带出的元素。侵蚀反应最好在探针分析后再进行。此外，磨好的样品不能在空气中久置，喷镀好的样品也需马上进行分析，否则都有可能因氧化而影响分析精度。

由此可见，对于导电性较好的金属矿物光片，其制样方法与普通的矿相光片的制作完全相同，只是大小有所差别。对于不导电的矿物或周围为不导电矿物所包围的导电矿物，则需要喷镀导电膜。如对薄片中各种矿物相进行微区分析时，首先要去掉盖玻璃片，用酒精洗掉矿物表面的加拿大树胶或冷杉胶，必要时进一步抛光一下，然后切成合适大小，并用镀膜机在矿物表面喷镀一层厚约200—300埃的炭膜。为了防止加拿大树胶等污染，最好用环氧树脂来替代它粘结薄片。对于砂样一类颗粒矿物，样品的制作方法就要比通常的砂光片复杂些。尽管制作的步骤和原理大体相当。主要区别在于用什么样的粘结物粘颗粒矿物。而又必须使样品适合电子探针分析条件。普通砂光片是用环氧树脂或电木制成的，它们都不导电，不适宜于做电子探针的分析样品。中国科学院地化所的工人发扬“**独立自主，自力更生**”的精神，成功地制成了导电胶，是一种比较理想的制作电子探针砂光片的材料。这种导电胶具有良好的导电性，可以再次软化粘结砂矿样，硬化后结构致密，易于磨平、抛光，无重元素沾染样品，易加工，成本低等。导电胶的具体配制方法是将占配料总重量30%的637环氧树脂和占总重量10%的118硬化剂放进烧杯中，在水浴锅上加热混合，再将占总重量60%的纯细石墨粉徐徐加入并搅拌均匀。然后冷却，在尚未完全硬化时填入铝管（或钢管），并置烘箱内在80℃—100℃温度下烘2—3小时，使其完全硬化，取出磨平抛光待用。在装砂矿样时，只要让小铝管稍稍加热，使导电胶受热软化，其表面膨胀刚刚鼓起时，立即将铝管顶面压在矿物微粒或粉末上（矿物最好置于玻璃板上）。冷却磨平抛光，即成符合要求的试样。此外，我们也曾试用90%的电木粉和40%的纯细石墨粉混合压制的导电性较良好的电木砂光片。也完全符合电子探针分析的要求。

(二) 样品的初步观察与研究

为了使电子探针分析得以顺利进行，提高分析速度和精度。在电子探针分析之前必须对样品进行充分的光学观察鉴定及其他力所能及的某些研究。

(1) 选择分析区域。

这是必定要作的一个步骤。不能掉以轻心，因为电子探针中的光学显微镜寻找分析区域与普通偏光显微镜的操作差别很大，寻找起来比较困难，这不仅仅因为电子探针中的光学显微镜分辨率差，光源色调带黄等，更主要是由于光学显微镜的物镜、样品台等都置于高真

空中，试样的调节完全在真空中控制，无法用肉眼判别分析区域是否已移至物镜中心附近。因此，必须在分析区域作上标记。标记通常可用针、陶瓷铅笔、钢笔等（注意：切勿污染分析区域！），或用硬度计等打上记号。此外，还应画出分析区域的高倍素描图，如条件许可的话，应摄制高倍的显微照片。这样找样时就会顺利些。如果矿物十分细小，或光学性质十分接近，用电子探针中的光学显微镜往往是无法分辨的，此时作标记更为重要，并尽可能地利用其他特征矿物来指示分析位置。如果上述方法万一失败，则可借助各种扫描图像来寻找分析位置。

在选择分析位置时还必须注意如下几点：

（I）须作分析的矿物颗粒最好大于2—3微米，或更大些。

（II）应选择表面比较平坦的矿物颗粒。

（III）必须注意矿物互相包埋情况，防止分析时发生干扰。

（2）确定分析内容：

对于欲分析的样品必须事先详细地确定分析要求和分析内容，具体说有以下几个方面：

（I）定点分析的位置。最好标于素描图上，并编上顺序号。

（II）定点分析项目。列出可能存在的需作分析的主要元素和次要元素。

（III）为达到某些分析目的而需确定采用的其他分析方式。如线扫描、面扫描，记录仪记录或其他图象的观察。

为了加快分析速度，得到满意的分析结果。在电子探针分析之前，充分利用其他各种岩石鉴定方法和激光光谱等分析手段，对矿物的化学组成作一粗略的了解，是颇为有益的。这里特别提倡的是激光光谱分析方法的应用，它可以为电子探针分析先作出定性分析，大大提高电子探针的分析速度。

此外，在分析之前，对某一类矿物的化学组成的特点有所了解，便以在分析过程中对所分析的矿物能作出迅速的判断，或能迅速地提出其他要分析的元素项目。

对于专门进行扫描电子显微镜观察的样品，基本要求亦与电子探针试样相同，只是因为测试目的不同而稍有区别。电子探针样品愈平愈好，而扫描电子显微镜的样品则需保持原状，如进行矿物断口或岩石矿石的断面观察时，一定要敲出新鲜面来观察，力避人为影响和污染。又如在进行微生物和重砂矿物表面地质现象观察时，必须清除外来的一些沾污物，然后置于样品台上，镀金后即可直接观察。

三、矿物样品的分析

任何样品的电子探针分析顺序一般均包括分析区的选择，定性分析和定量分析（包括定量测定和数据处理）。

矿物样品分析之第一步是进行元素的定性分析，这种分析有三种方法：

（1）转动衍射晶体，用记录仪记下各衍射峰的位置和形态。用这种方法可以检测0.05—0.5%的所有元素。但检查所需的时间较长，约1—2小时。在实际分析中，因此花费时较多，很少采用，而用计数仪直接检查有无各种元素的特征x射线的峰值，这种方法检查速度比较快，但容易漏掉某些低含量的元素。目前已有采用电子计算机来控制这种定性

分析，可在几分钟内把主要元素都检查出来。

(2) 用锂漂移硅半导体固体探测器直接探测各种能量的x射线，用多道分析器进行能谱分析，可以在几分钟内把样品中各元素的特征x射线的能量和强度显示在萤光屏上。对于定性分析十分简单方便，但国内目前的许多电子探针不常带此种附件。

(3) 把正比计数管等直接对准样品，对样品发射的x射线进行脉冲能量监视。这种方法比较简单，但分辨率太差，只有少数仪器采用此法对样品作一初步定性检查。

(4) 用线扫描或区域扫描的方法进行定性检测。

线扫描可以在分析微区的任意一条直线上进行，可把某一元素沿此线的相对浓度变化，在记录仪上记录下来，或在萤光屏上显示出来。

区域扫描的定性分析主要是通过观察特征x射线图象来实现的，但也可以用吸收电子图象和背散射电子图象进行分析。特征x射线区域扫描分布图能定性地显示出微区中某一元素的分布情况。白点越密的地方，元素含量越高，反之越低（见照片66，磁铁矿中锡的分布）。但由于背景的影响，在不含某一元素的地方，也有少量的白点。照片15是钼的分布图，从中可看出钼的分布大体上有三种情况，最多的为碳硫钼矿，磷结核的边缘也含一些钼（左下角）。其他一些地方有零星小白点，代表背景值，实际不含钼。

一旦矿物的定性成分知道，就可进行定量分析。定量分析实际上包括两个紧密相关的定量测定和数据处理过程。在一般的电子探针定量分析中，是用定标器测量试样中某元素的特征x射线的强度和纯标样的同名谱线的强度，然后按下式求得试样中元素A的含量：

$$C_A = \frac{I_A}{I_{(A)}} C_{(A)}$$

其中： C_A 为试样中元素A的含量

I_A 为试样中元素A的x射线强度

$C_{(A)}$ 为标样中元素A的含量

$I_{(A)}$ 为标样中元素A的x射线强度

但是，这种关系实际上总是不能成立的。因为所测定的 I_A 和 $I_{(A)}$ 受其他因素的影响是各不相同的，必须作吸收效应、原子序数、萤光效应等三项校正。应用这三项方法计算的称为ZAF法。

鉴于常用的ZAF方法已有较多的文章作过论述和介绍，这里不作赘述，现仅将一些特殊的矿物定量方法简述如下：

(1) 用校正曲线进行定量分析

当分析二元或多元素组成的矿物样品时，如果只有二个元素的含量可变，如橄榄石 Mg_2SiO_4 — Fe_2SiO_4 、斜方辉石 $MgSiO_3$ — $FeSiO_3$ 、斜长石 $NaAlSi_3O_8$ — $CaAl_2Si_2O_8$ 等，除了漂移校正外，其余的校正，都可以用校正曲线来进行校正。图2就是橄榄石铁和镁的定量分析的校正曲线。这种校正曲线只少有三个成分已知的组成变化较大的标准样品才能获得。其中一个标样作为参考标样，在定量分析时，只要测出试样与参考标样的某一元素特征x射线的强度比，就可以从校正曲线上查出该元素在试样中的百分含量。如图2所示，若测知某橄榄石的铁x射线与参考标样的铁x射线的强度比为1.6，由校正曲线直接查知，某橄榄石中铁的含量为14%。

这种定量分析方法的优点是校正曲线一旦建立，可以使用很长时期，避免复杂的校正。但是，收集合适的标样往往困难较大，并且，测量x射线的强度必须在同一加速电压和相近电流下进行，以使校正效果更好。

(2) 用相似的矿物或合成矿物作标样进行定量分析。

选用与试样化学成份相近的矿物或合成矿物进行定量分析，不但简化了分析程序，而且可以提高分析精度。通常被挑作标样的可以是天然矿物、合成矿物或其他人造物质和人造玻璃。但是，一组分析过的均一的矿物标样不是总可以得到的。寻找与试样的结构和成份类似的标样，则更为困难。多年来，已有数百个这样的标样，在各实验室中被广泛应用。但是这样的标样数量还很有限。

在考虑一个矿物或合成矿物是否可用作标样，必须作如下检查：

(I) 应在偏反光显微镜下仔细检查有无包裹体、反应边、出溶叶片和其他成份不均等特征。

(II) 用电子探针仔细检查矿物的每一部份，作数百个矿物主要成份的点分析，以检查矿物是否均一。

(III) 须进行化学分析，测定矿物中主要元素的含量，其分析结果总量应接近于100%，矿物中各元素的实际含量与理论分子式也应相近。

通过上述检查，如能证实此矿物成分比较均一，又无杂质，实际成份与理论分子式接近，则就可以选作标样。近来，亦有人提出稍不均一的样品作为标样，其方法是或采用粗电子束的方法，避免由标样不均匀而引起的误差，或采用统计的方法，从不均匀的标样中挑选出比较均一的样品作标样。例如，在利用化学分析过的铬尖晶石($FeCr_2O_4$)作矿物标样时曾发现，每一颗粒的铬尖晶石化学成份是均一的，只是各颗粒间有所差异。为了利用这些铬尖晶石作为标样，用电子探针分析了许多颗粒的铬尖晶石Fe、Mg、Cr和Al。在漂移校正后，把每一个元素的记数率作一平均，然后挑选接近于平均的颗粒作为标样。其标样的成份参照化学分析结果来确定。

(3) 阿尔比和本斯(Albee 和 Bence) 的定量方法

对于二元合金系统的校正曲线可用下列线性函数表示：

$$\frac{C_{AB}^A}{K_{AB}^A} = \alpha_{AB}^A + (1 - \alpha_{AB}^A) \cdot C_{AB}^A \quad (1)$$

在这个方程式中： C_{AB}^A 是二元合金AB中A元素的含量， K_{AB}^A 是二元合金AB中元素A相对于纯元素A的特征x的射线强度比， α_{AB}^A 为合金AB中元素的辐射参数，若 $\alpha_{AB}^A > 1$ 时，表示以吸收为主，若 $\alpha_{AB}^A < 1$ 时，表示以萤光为主。

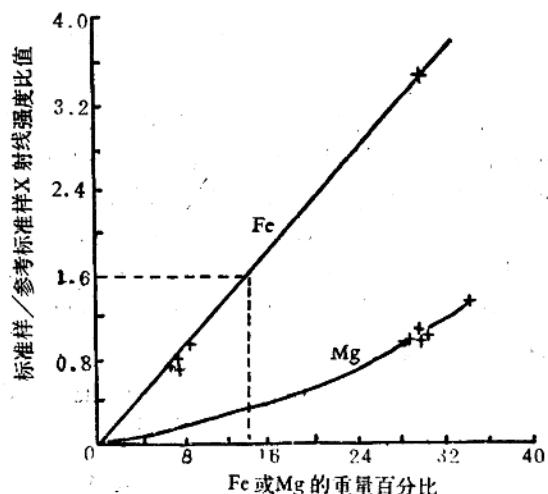


图2 橄榄石中Fe和Mg定量分析校正曲线。

当 C_{AB}^A 接近于零时，则可得：

$$\alpha_{AB}^A = \frac{C_{AB}^A}{K_{AB}^A} \quad (2)$$

对于某一化合物系统，当 α_{AB}^A 一旦确定， C_{AB}^A 就可以 K_{AB}^A 直接算得：

$$C_{AB}^A = \alpha_{AB}^A \cdot K_{AB}^A \quad (3)$$

阿尔比和本斯根据上述基本原理，进一步提出了不用纯元素，而用氧化物或简单的矿物和人造化合物作为端元矿物，并推导出相应的经验系数 α ，用于多元体系的矿物分析，特别是复杂的铝硅酸盐和含水矿物的分析（见表 1）。

在多元组份的矿物 (U) 中，元素 A 的浓度 C_A^A 可从下式算得：

$$C_A^A = \beta_A^A \cdot K_A^A \quad (4)$$

其中： K_A^A 为多元组份矿物中元素 A 相对于纯 A 氧化物中同一特征 x 射线的强度比。 β_A^A 可由下式确定：

$$\beta_A^A = \frac{K_A^A \cdot \alpha_A^A \text{ 氧化物} + K_B^B \cdot \alpha_B^B \text{ 氧化物} + K_C^C \cdot \alpha_C^C \text{ 氧化物} + \cdots K_N^N \cdot \alpha_N^N \text{ 氧化物}}{K_A^A + K_B^B + K_C^C + \cdots K_N^N} \quad (5)$$

表 1 α 因子表

	氧化物										
	H ₂ O	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO
Na	1.7 ₆	1,000	1.8 ₈	1.2 ₃	1.27	1.4 ₈	1.6 ₆	1.9 ₀	2.2 ₄	2.3 ₉	2.5 ₄
Mg	1.49	1.9	1,000	1.021	1.116	1.1 ₈	1.2 ₂	1.3 ₅	1.5 ₁	1.5 ₉	1.6 ₇
Al	1.47	1.53	1.62 ₅	1,000	1.013	1.08	1.18	1.2 ₃	1.2 ₈	1.31	1.37
Si	1.2 ₀	1.260	1.29 ₀	1.338	1,000	0.98	1.026	1.041	1.10	1.105	1.189
K	1.1 ₈	1.15	1.17	1.18 ₀	1.20 ₀	1,000	0.9 ₃	0.9 ₄	0.9 ₈	0.9 ₅	0.9 ₇
Ca	1.1 ₃	1.1 ₂	1.1 ₃	1.11 ₁	1.18 ₀	1.21	1,000	0.8 ₆	0.8 ₉	0.8 ₆	0.903
Ti	1.1 ₆	1.11	1.14	1.15	1.16 ₁	1.14	1.16 ₅	1,000	0.8 ₄	0.8 ₂	0.91 ₂
Cr	1.2 ₀	1.1 ₄	1.1 ₆	1.16	1.1 ₇	1.1 ₁	1.1 ₃	1.1 ₁	1,000	0.9 ₂	0.8 ₀
Mn	1.2 ₈	1.20	1.21	1.21	1.24	1.1 ₃	1.1 ₆	1.1 ₄	1.0 ₄	1,000	0.98
Fe	1.25	1.1 ₅	1.16	1.1 ₆	1.165	1.1 ₂	1.15	1.1 ₂	1.0 ₈	1,000	1.000

注：最后一位较小的数字表示该值的可靠程度较小。

现以合成玻璃 Ca₃Al₂Si₅O₁₂ 的分析为例加以说明。该样品经背景校正后的计数（十秒）分别是：Al 为 29812，Si 为 20896，Ca 为 26548。标样的计数分别是：Al₂O₃ 中的 Al 为 141239，SiO₂ 中的 Si 为 56544，CaSiO₃ 中的 Ca 为 34602。根据上述测量数据，首先算得 K 值：

$$K_{\text{Al}}^{41} = 29812/141239 = 0.2111 \text{ (或 } 21.11\% \text{ Al}_2\text{O}_3 \text{)}$$

$$K_{\text{Si}}^{41} = 20896/56544 = 0.3696 \text{ (或 } 36.96\% \text{ SiO}_2 \text{)}$$

$$K_{\text{Ca}}^{41} = 26548/34602 \times 0.482/1.093^* = 0.3383 \text{ (或 } 33.83\% \text{ CaO)}$$

合计 0.9190 (或 91.90)

用上述 K 值和表 1 中纯氧化物的 α 因子，可以算得 β 因子。

$$\beta_{\text{Al}}^{41} = \frac{K_{\text{Al}}^{41} \cdot \alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{41} + K_{\text{Si}}^{41} \cdot \alpha_{\text{SiO}_2}^{41} + K_{\text{Ca}}^{41} \cdot \alpha_{\text{CaO}}^{41}}{0.2111 + 0.3696 + 0.3383} \quad (6)$$

$$\beta_{\text{Al}}^{41} = \frac{2.211 \times 1.000 + 0.3696 \times 1.013 + 0.3383 \times 1.180}{0.2111 + 0.3696 + 0.3383} = 1.0715$$

同样可算得：

$$\beta_{\text{Si}}^{41} = 1.0872 \qquad \beta_{\text{Ca}}^{41} = 1.0979$$

$$C_{\text{Al}}^{41} = 0.2111 \times 1.0715 = 0.2262 \text{ (或 } 22.62\%)$$

$$C_{\text{Si}}^{41} = 0.3696 \times 1.0872 = 0.4018 \text{ (或 } 40.18\%)$$

$$C_{\text{Ca}}^{41} = 0.3383 \times 1.0979 = 0.3714 \text{ (或 } 37.14\%)$$

合计：0.9994 (99.94)

再用新的 Cu 作为 K 值，根据等式 (6) 重新算出更近似的 β 因子，并用新的 β 值算出第三次 Cu 近似值：

$$C_{\text{Al}}^{41} = 0.2111 \times 1.0721 = 0.2263 \text{ 实际含量: } 22.63\%$$

$$C_{\text{Si}}^{41} = 0.3696 \times 1.0802 = 0.4015 \qquad 40.02\%$$

$$C_{\text{Ca}}^{41} = 0.3383 \times 1.0975 = 0.3713 \qquad 37.35\%$$

合计：0.9991 100%

虽然作了三次近似计算，结果已很接近实际含量。由此可见，此法用于含氧矿物，特别是铝硅酸盐和含水矿物具有一定的实用价值。国外有人将此法编制成电子计算机程序，用电子计算机进行矿物定量校正，获得了比较满意的结果。

(4) 弗雷泽 (Frazer) 等人的定量方法

在作电子探针定量分析时，对所测的 x 射线强度比进行各项校正时，这些影响因素常是非线性的，并主要取决于电子束的加速电压。弗雷泽等人认为，当工作电压 E_0 减小并接近于某一分析元素的特征 x 射线的临界激发电压 E_c 时，吸收效应、荧光效应和电子背散射效应等减小到几乎忽略不计。但电子阻止本领 S 则例外。由于在工作电压 E_0 等于临界激发电压 E_c 时，离化切面 Q 为 0，没有 x 射线发射出来，实际分析不能进行。因此，他们提出采用尽可能接近 E_c 的两个或多个工作电压 E_0 ，来获得标样与试样中某一元素的特征 x 射线强度比 K (即 $I_A/I_{(A)}$)。然后线性外推至 E_c ，可求得 $E_0=E_c$ 时的 K 值，再作电子阻止本领的校对，即可得到比较满意的分析结果。

现以图 3 为例，将此方法的实际步骤简述如下：

* $0.482/1.093$ 是矽灰石中 CaO 的浓度除于矽灰石中 CaO 的 β 因子。

然后即可用等式 (4) 标出 C_{Al}^{41} 的二次近似值。

(I) 选择接近临界激发电压 E_c 的两个或多个工作电压 E_0 ，测其相对应的 x 射线强度比 K 值。图 3 中用 ϕ 表示的，即为在三个不同工作电压下测得的 K 值。

(II) 将实测的几个 K 值作线性外推，可求得临界激发电压时的 K 值，即得 $E_0 = E_c$ 时的 K_{E_c} 。图 3 中左边第一个 ϕ 即为 K_{E_c} 。

(III) 因为 $E_0 = E_c$ 时，电子阻止本领 S 的效应不会消失。上述所得的 K_{E_c} 必须用电子阻止本领的校正因子进行校正。这个因子可用贝蒂 (Bethe) 公式求得。图 3 中的 \otimes 即为校正后所得的结果，显见与化学分析结果最为接近。

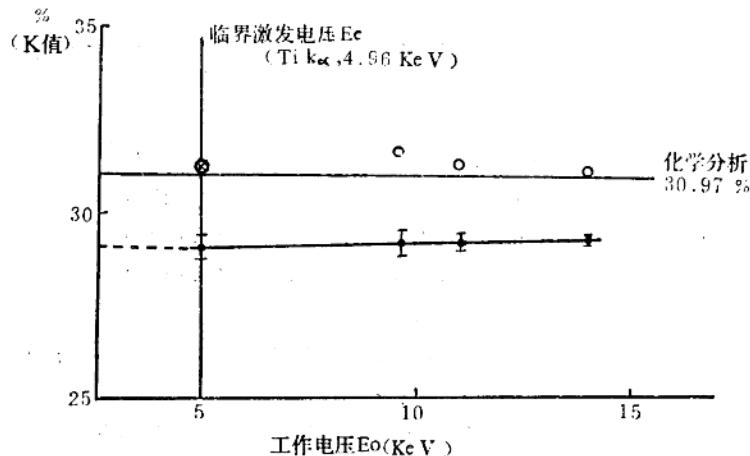


图 3 钛铁矿中钛的分析标样用金纯钛

ϕ —实测的 x 射线强度比 K。 4.96KeV 处的为外推结果，
○—用 ZAF 法校正所得结果， \otimes —为弗雷泽方法所得结果。

四、应用举例

有关电子探针在地质工作中的应用，过去我们曾作了一些概括性的介绍。这里仅就我们一年多来的实践，通过一些实例，介绍一下电子探针以及扫描电子显微镜在地质工作的某些应用。

1. 矿物分析鉴定

矿物分析鉴定是一项基础地质工作。不仅直接与普查找矿、勘探评价、以及综合利用密切相关，同时，也是矿物、岩石和矿床等地质科学的研究工作中的一项重要工作。许多矿物用普通的光学方法总是得不到肯定的结论，特别是不透明矿物。一些新、杂、微、细矿物，虽然采用破碎、分选后进行化学分析取得一定的成果，但总的说来速度慢，成本高、精度差。特别是当矿物只有几个微米大小，或互相紧密连生，或呈固溶体、反应边时，那就基本上无法获取其成份的分析结果，严重地影响矿物的鉴定，而电子探针正是在这一方面能发挥其长处，为矿物鉴定提供了一个有力的手段。

如电子探针对铂族矿物的鉴定起着极为重要的作用。在电子探针应用之前，铂族矿物只

有廖廖几个，而目前已激增至 150 多个。其中绝大多数的化学成份是由电子探针分析的，电子探针是发现这些新矿物的重要手段。如我所铂矿组以电子探针为主要手段之一，在燕山地区发现并正式命名了红石矿等十多个新的铂族矿物。在祁连山、西庄等地的铬矿中，用电子探针也初步查明有一些新的铂族矿物。许多实践证明，在含铂族元素的基性、超基性岩体中，或在含铂的铜镍硫化矿床和铬铁矿床中，铂族元素通常是呈独立矿物存在，改变了过去传统地认为铂族元素呈类质同象的错误结论。

又如在金银矿物的鉴定中，电子探针也有极为重要的作用。因为金银矿物通常量微颗粒小，无法获取足够化学分析的单矿物量。我们在实践中先后分析了来自江西、河北、青海、吉林、山东等地的几批金银矿物，取得了较好的效果。鉴定出了一批金银自然元素矿物、金银互化物、以及硫化物、碲化物和含银的复硫盐类。如在分析某地金银互化物时，用光学显微镜是较难区分含银自然金、银金矿和金银矿等矿物，而用电子探针分析则可较快地取得了鉴定用的可靠数据。

电子探针在鉴定铂族矿物、金银矿物、以及金属硫化物、硒碲化合物等金属矿物固然有着较为重要的意义，在鉴定以硅酸盐为主的透明矿物时也同样具有一定的意义。譬如，某地产出的铬铁矿石中，含有较为大量的细鳞片状矿物，是云母抑或是滑石在镜下很难区分。但用电子探针测定其不含钾和铝，而含大量镁。很快就定为滑石。又如某地斑岩铜矿的绢云母化问题，一直了解得不太清楚。此类矿物不仅在镜下不易鉴定其确切属于何种云母类矿物。同时由于不易分离出单矿物样品，也较难利用差热分析、 \times 光衍射等方法作出鉴定。我们试用电子探针对其主要成份钾、铝、硅、钙、铁、镁、钠等元素进行了分析测定。根据这些分析结果，不只是查明了与斑岩铜矿化直接有关的这些云母类矿物成份的特点，弄清了这些云母类矿物蚀变水化的程度。同时对于指示找矿和探讨矿床成因提供了一些新的数据。再如，沸石类的矿物，因其本身颗粒常常极为细小，接近于粘土矿物，且又经常与其他相互连生在一起，用常规的方法无法了解其成份的特点。我们用电子探针分析方法首次对浙江某地的沸石进行了研究，发现斜发沸石为钾型， K_2O 的含量可达 6.3% 之多，丝光沸石主要为钙型， CaO 的含量可达 4%，而钾、钠含量较低。同时，我们又配合使用扫描电子显微镜对其形态进行了观察，发现丝光沸石通常呈纤维状，而斜发沸石呈板柱状，二者绝然不同（见照片 10—13）。

几年来，国内外以电子探针为主要手段而发现的新矿物已有二百多种，这就可以想见电子探针用于鉴定矿物方面的重要作用。

2. 电子探针在综合评价、综合利用中的重要作用。

电子探针本身的特点，决定其适以研究矿石中有益或有害元素的赋存状态，我们用电子探针先后配合所内外各有关单位在这一方面做了一些工作。如：湖南某氧化矿石中的钨，吉林某铅锌矿中的银，甘肃某铜镍硫化矿中的铂，湖南某硼矿中的锡，江西某斑岩铜矿中的金、银，广东某铁矿中的有害元素锡，华北某富铁矿中的钴、镍，华东某铁矿中的钴、钛、钒，四川某铁矿中的铬，以及一些含多金属的黑页岩矿中钒、钼等。在这些工作中，为查明有益或有害元素的赋存状态取得了一些分析数据，为综合评价、综合利用提供了基础资料。如四川某铁矿伴生有储量可观的铬，但铬的赋存状态一直不太清楚。我们配合 820 研究组，以电子探针为主要手段，做了些工作，基本上查明了铬的赋存状态。铬除了部份呈类质同象存在

于钒钛磁铁矿中，还经常以含钛镁铝的高铁铬铁矿和铬尖晶石等独立铬矿物出现（见表2）。这对于铬的综合评价和综合利用，对于指示找铬工作，以及在此类矿物和矿床方面的研究，都具有一定的意义。又如，湖南某硼矿含有可达综合利用品位的锡，但锡呈什么形态存在一直不太清楚。我们配合有关队作了些工作，基本查明此硼矿中的锡主要呈黑硼锡铁矿存在于矿石中。黑硼锡铁矿在国外见于极个别的产地，研究程度较差，而我们国内首次发现的黑硼锡铁矿，却以大量的矿石矿物出现，这为进一步研究和丰富锡矿床和黑硼锡铁矿的矿物学内容提供了新的资料。电子探针分析还初步证实，此矿物亦存在着一个类质同象系列，锡的含量在5—11%内变化，镁在7—16%内变化，铁在23—33%内变化。通常镁高，锡、铁低，反之镁低，锡、铁就高，又如我们在配合广东某大型铁锡矿的工作中，电子探针对于查明铁矿石中有害元素锡的赋存状态亦发挥了较好的作用。该矿床的铁矿石中普遍含有千分之几的锡，严重地影响铁矿资源的利用，但长期以来锡究竟以什么形态存在于矿石中一直没有弄清楚。电子探针分析初步证实锡部分呈类质同象存在于磁铁矿中，但分布是不均匀的，一般含量仅达千分之一，而局部可为百分之一左右。此外，还可以见到一些独立的锡矿物，含锡量

表2 四川某铁矿中铬矿物的电子探针分析结果

	Cr_2O_3	FeO	MgO	Al_2O_3	TiO_2	V_2O_5	MnO_2
含钛高铁铬铁矿	21.0	68.8	1.62	4.54	5.32	0.64	
"	18.55	58.3	4.96	12.27	3.42	0.43	0.288
"	17.65	61.0	3.41	12.25	2.75		
"	16.90	59.2	6.59	7.58	5.12	0.46	0.275
"	16.65	67.4	2.28	6.78	4.37	0.63	0.368
"	12.72	67.6	3.61	6.22	6.06	0.67	
"	11.80	69.5	1.87	6.65	6.89	0.56	0.41
"	10.30	79.3	2.24	4.05	9.38	0.53	0.12
"	10.25	64.5	4.09	4.53	13.27		
含铬磁铁矿	10.25	64.5	4.09	4.53	13.27		
"	3.13	80.8	1.31	2.74	11.78	0.67	
"	2.37	70.5	2.82	2.01	9.96	0.76	
铬尖晶石	18.40	29.5	12.45	31.10	0.42	0.20	0.136
"	17.83	29.2	20.5	22.6	0.67	0.34	
"	12.82	24.1	26.6	38.2	0.40		
"	12.22	46.5	5.18	20.01	7.37	1.76	0.36
"	11.61	28.5	28.9	34.12	0.40	0.10	
"	3.01	18.1	39.1	36.10	0.02		
"	2.43	41.0	24.6	28.1	3.92	0.36	

说明：电子探针不能区分 FeO 和 Fe_2O_3 ，本来给出的 FeO 结果是根据金属铁换算的。
从表1可以看出这三类矿物存在着一个类质同象系列。

可达百分之二十至三十，还含有大量的钙。故初步定为国内首次发现的锡硼钙石，有利于进一步查明此矿床中锡的赋存状态和解决其综合利用问题。又如我国一些含多金属的黑色页岩矿石中，常含有高达百分之几的钼，但钼究竟以什么形式存在，众说纷云，我们用电子探针分析了采自几个地区的样品，认为钼可能以一种新的胶体矿物—碳硫钼矿的形式存在（分子式为 $KMoS_2 \cdot mFeS_2 \cdot nNiS_2 \cdot hC$ ）（见照片 14—19, 20—22）。硫钼矿在自然界极为少见，且未作过较深的研究，硫钼矿作为沉积作用的产物而发现于沉积层中，至今也几乎未见报导。

3. 通过分析研究矿物内部化学成份的变化。

进一步揭露矿物化学成份的某些特点，以深入研究矿物的标型特征，交代蚀变作用，矿物环带结构，矿物固熔体，包裹体等。为提供找矿标志，为研究矿物及矿床成因，以及其他地质作用等提供了某些资料。

例如，我们曾经分析过山东某地金刚石矿中的钛铁矿，此矿物的X衍射数据与标准的钛铁矿毫无区别，但电子探针分析发现，此矿物在成份上与钛铁矿有较大的差别：①含有 5.6% 的铬，②钛含量比一般的钛铁矿高很多，而铁却只有 17% 左右，③含有 5% 左右的镁。因此初步认为此矿物也可能是金刚石矿床的一个新的标志矿物。是值得我们今后工作中注意的一个问题。

又例如，湖北某稀有矿床中产出的铌铁矿，虽然晶形很好，但发育着环带构造和含有大量的包体。用常规的方法进行鉴定，往往是有许多困难的。用电子探针进行定点分析和面扫描（见照片 23—28）可以清楚地看到，这种矿物严格说来是由多种矿物组成的集合体，颗粒的外侧是由铌铁矿环带所组成，内部则主要为铌钛铁轴矿组成，同时还含有大量的富钙包体（见照片 28），此包体经电子探针分析证实是方解石。另外从照片 24 和照片 26 可看到铌铁矿颗粒内部还有一些富钛和富轴包体。其富钛包体可能为钛铁矿。较为清楚地查明了此矿床中主要矿石矿物的成份特点，为阐明矿物、矿床的成形取得了一些新的数据。

又如，铬铁矿蚀变的研究，过去由于没有电子探针，研究起来困难很多，无法获取成份分析的资料。我们用电子探针分析研究了某地铬铁矿的蚀变问题，从分析结果来看，蚀变铬铁矿（常呈反应边）与未蚀变的铬铁矿成份差别很大（见照片 29—33）。同时从电子探针定点分析也可看到，中心部份为原生的富铁铝铬铁矿，主要成份 FeO (Fe_2O_3 包括在内) 23.26%， Al_2O_3 24.65%， MgO 13.07%， Cr_2O_3 38.07%。边缘部份为蚀变了的高铁矿，主要成份 FeO 58%， Al_2O_3 0.39%， MgO 2.75%， Cr_2O_3 37%。由此可见在形成蚀变铬铁矿的过程中，镁、铝从铬铁矿中带出，铬则几乎没有变化（见照片 31）。所以有人认为蛇纹石化中，镁铝来自蚀变铬铁矿，这种说法不是没有道理的。

电子探针在研究矿物固溶体或包裹体时，也有很大的优越性。固溶体或包裹体通常是无法测定其成份，只有电子探针才能进行分析。譬如某地钒钛磁铁矿中常有大量的尖晶石类的固溶体，过去一直认为都是钛铁尖晶石，经电子探针分析发现，其中有不少尖晶石应属于铬尖晶石。又如岩石中常有一些呈包裹体出现的金属矿物，这些矿物的深入研究对于阐明侵入体的形成条件，确定含矿性，以及研究岩石和矿床的成因等问题都是十分有意义的，由于岩石中的这些矿物数量少、颗粒小，电子探针亦能较好地发挥其长处。照片 34、35 是华东宁沪地区火山岩中黝方石中的金属矿物包体的背散射电子图象和 $FeK\alpha$ X 射线图象，根据扫描图象和点分析的结果，确定此包体为磁黄铁矿。磁黄铁矿通常为原生一岩浆成因的硫化物，

也就是说含有磁黄铁矿包体的母岩是火山岩是不成问题，这里有一个问题是值得我们进一步研究的，通常原生一岩浆成因（火山成岩）的硫化物常为椭圆形、圆形或液滴状，这里所见的为极规则的柱状，这倒是非常特殊的。

4. 扫描电子显微镜形态观察方法在地质工作中的应用。

因限于篇幅，这里难以全面地介绍这方面的情况，只根据我们工作的滴点情况谈一下这方面的应用。

扫描电子显微镜形态观察新技术的出现，活跃了一切极需进行表面形态和结构研究的所有领域。地质工作也不例外，这里选印了我们摄制的一些照片（39—56）。从照片可以看出，扫描电子显微镜形态观察技术的应用，首先为现代生物和古生物学的研究提供了新的十分有力的工具，特别是对于微古生物类，其意义更为重大，它大大地提高了人们对古生物形态学的研究，从而在更完善的形态学的基础上研究古生物分类、古生物地层和古生态等诸方面问题。到目前为止，在古生物研究方面，无论是微古生物，还是大化石，无论是动物化石，还是植物化石，无论是古代，还是现代，均有人作过不同程度的扫描电子显微镜的研究，取得了一定的成效。

照片 43—48、56 是对我国某地的硅藻进行扫描电镜观察中的一小部份照片。照片 43c 和 44a 为该硅藻的光学显微镜照片。从照片对比中可以看到，扫描电子显微镜的照片立体感强，能观察到光学显微镜所不能观察到的微细结构。如小环藻属的壳面扭曲和壳缘结构，在光学显微镜下无法观察，而扫描电镜显示得淋漓尽致。又如远距直链藻 (*Malosira distans*)，两个壳体的相构造，在光学显微镜下根本看不到，而在扫描电镜下显示得一清二楚。

扫描电子显微镜对有孔虫的研究也具有较为重要的意义。过去一般用 160—200 倍的实体显微镜进行有孔虫的研究，细微结构的观察颇受限制。如有孔虫的壁孔，过去只能看到有或没有。采用扫描电子显微镜就可以清楚地看到壁孔的形态和排列（见照片 41、42），这将在分类学上具有一定的意义。这里我们举一例子，说明扫描电子显微镜对于有孔虫的正确分类和鉴定方面的重要作用。如普尔斯基（Polski）在 1959 年定了一个新亚种，叫园饼希望虫亚洲变种 *Elghidium discoidale var. asiaticum*，我们在用扫描电子显微镜观察某地有孔虫时发现，这种有孔虫不具隔壁桥，而只有缝合线坑（见照片 39a, 39b）。所以它不是希望虫属，而应是筛九字虫属 (*Cribrocionion*)，并应从亚种提升为种，称之为亚洲筛九字虫 (*Cribrocionion asiaticum*)。

扫描电子显微镜观察方法在岩矿方面的应用还不太普遍，但已有不少的工作成果足以说明，这种观察方法必将日益显示其重要的作用。例如，用扫描电镜观察石英砂颗粒表面形态可以研究黄土和其他地层的成因及其物质来源。这比过去采用电子显微镜的研究方法既简便而效果又好。照片 57a 和 57b 是我国华北某地第四纪地层中石英砂颗粒的扫描电镜照片，照片 57b 的石英颗粒应是风成的，表面具有许多风蚀坑。照片 57a 的形态非常特殊，既不象石英的贝壳状断口，也不象化学溶蚀的结果，有可能是冰川作用的产物。对于其他一些重砂矿物的形态观察也可达到同样的目的。如我们曾对北京附近某前寒武纪铁矿中的锆石形态进行过观察。发现这些锆石具有较好的磨圆度，甚至可见外生地质作用的一些痕迹。较有说服力地证明此铁矿应为沉积变质成因的，而不是火成的。

利用电子探针和扫描电镜进行环境地质和陨石、月岩以及宇宙尘埃的工作，国外开展得较