

矿物的电子显微镜研究

李林 周剑雄 张家云 编



地质出版社

矿物的电子显微镜研究

李 林

周剑雄 编

张家云

地 质 出 版 社

矿物的电子显微镜研究

李 林

周剑雄 编

张家云

地质矿产部书刊编辑室编辑

责任编辑：王 曙

地质出版社出版

(北京西四)

妙峰山印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·全国新华书店经售

开本：850×1168 1/32 印张：67/16 字数：166,000

1984年5月北京第一版·1984年5月北京第一次印刷

印数：1—3,020册 定价：1.00元

统一书号：15038·新1016

前 言

在近代电子显微术的发展过程中,电子显微镜发展历史最长,使用范围最广。特别是近年来,随着仪器的改进和制样分析技术的提高,电子显微镜不仅仍是现代显微术中分辨率最高、放大倍数最大的一种电子光学仪器,而且已成为研究直径小于100 埃的微区形态、成分和结构等重要的综合分析手段。正因如此,目前电子显微镜不仅在冶金、材料、生物、医学和农业等一些传统的使用部门得到了更为广泛的应用,而且,也在地质领域中打开了新的应用前景。十年前,国外月岩研究的兴起,推动了矿物薄膜的电子显微镜研究,经过这几年的努力,现在已经在研究矿物的出溶作用、多型相变和变形作用等方面取得了一定的成效,为矿物学、岩石学、矿床学及其有关学科的发展起了一定的作用。

李四光同志生前在地质工作中十分注重电子显微镜技术的应用。他既注意宏观的地壳运动对地质构造的影响,也非常注意微观世界中所保存的地质作用的各种形变痕迹。努力开拓和发展我国矿物薄膜的电子显微镜研究,将使我们从更微观的世界中获得丰富的第一手资料。从这个意义来说,这正是我们前辈所希望的,也是当今地质工作所必须。所以,本书的出版,如能使更多的同志熟悉并运用电子显微镜技术,更好地促进我国地质事业的发展,那正是编者所热切期望的。

李 林

一九八〇年七月于北京

目 录

前 言

第一章 概述	1
第二章 电子显微术基础	14
一、绪言	14
二、电子衍射	19
1. 电子衍射几何条件	19
2. 用选区衍射作相的鉴定	21
3. 菊池线	23
三、电子衍射花样的解释	27
1. 概述	27
2. 衍射花样的校准和测量	28
3. 单胞的测量	28
4. 测角台的使用	30
5. 多重衍射；空间群消光法则	34
6. 二维电子衍射花样	35
四、完整晶体的衬度	37
1. 运动学理论	37
2. 动力学理论	38
五、不完整晶体的衬度	39
1. 概述	39
2. 分析信息的必要条件	40
3. 点阵缺陷的一般判据	42
4. 平面缺陷	43
5. 位错	50
6. 小体积缺陷	52

六、高压多束效应和衬度.....	53
第三章 实验技术.....	58
一、岩石、矿物薄膜的制备.....	59
1.直接压制或剥制的矿物碎片和解理片	61
2.薄片的制备	62
3.离子减薄法	63
4.离子减薄仪	64
5.样品减薄程序	66
6.化学减薄法	69
二、电子显微镜的各种样品台.....	72
1.顶插式样品台	72
2.侧插式样品台	73
3.倾斜样品台	73
4.热台	74
5.冷台	77
6.拉伸台	78
7.环境室	78
8.原地实验	80
9.原地实验的动态记录	82
三、立体显微术.....	83
第四章 出溶作用.....	86
一、沉淀成核和亚稳分解.....	86
1.均匀成核	88
2.非均匀成核	89
3.中间相	89
4.亚稳分解	91
二、沉淀物的生长和粗化.....	92
1.沉淀物的生长	92
2.相变速率	92
3.粗化	94

三、辉石中的出溶作用.....	95
1.各种辉石相的关系.....	95
2.单斜辉石.....	97
3.斜方—单斜辉石.....	101
四、角闪石中的出溶作用.....	103
五、长石中的出溶作用.....	104
1.碱性长石.....	104
2.斜长石.....	110
(1) 晕长石.....	110
(2) 拉长石.....	111
(3) 倍长石.....	114
(4) 斜长石相图.....	115
第五章 多形相变.....	117
一、矿物的相变分类.....	117
二、相变的原因.....	119
三、相变形成的界面类型.....	120
四、矿物多形相变的实例.....	121
(一)非滑切界面的相变.....	121
1.尖晶石.....	121
2.氧化硅矿物.....	124
3.单斜辉石.....	124
4.长石.....	126
5.方柱石.....	131
(二)滑切界面的相变.....	132
1.斜锆石.....	132
2.斜方辉石.....	132
第六章 矿物中的变形结构.....	134
一、矿物变形的条件.....	135
二、缺陷在变形中的作用.....	136
三、位错的衬度.....	140

四、矿物变形结构的研究	144
1. 石英	144
2. 辉石	149
3. 橄榄石	152
五、小结	155
第七章 特殊技术及其应用	158
一、电子扫描技术及其应用	158
(一) 扫描电子束激发的各种信息	159
1. 背散射电子	162
2. 二次电子	163
3. 吸收电子	166
4. 俄歇电子和特征X射线	166
5. 阴极致发光	169
6. 透射电子	171
(二) 扫描技术的应用	172
二、电子显微镜中的成分分析技术	176
(一) 电子显微镜中常用的各种成分分析技术	177
1. 电子显微镜和X射线分光谱仪的结合	177
2. 电子显微镜和特征能量损失电子谱仪的结合	178
3. 扫描透射电子显微镜和电子谱仪的结合	179
4. 透射电子显微术和X射线能谱分析技术的结合	179
(二) 薄膜中X射线的发射	179
(三) 薄膜的定量分析	182
1. 电子与薄膜的交互作用	182
2. 用X射线能谱仪测定X射线的强度	185
3. 薄膜样品的定量分析	188
(四) 成分分析技术的应用	190
1. 纤维状水硅铝钙石的成分分析	190
2. 两个斜方辉石中出溶片晶的分析	191
3. 倍长石中出溶片晶的分析	193

第一章 概 述

直到最近，矿物工作者还是习惯使用两种经典工具——光学显微镜和X射线衍射仪——来研究矿物。用光学显微镜能测定矿物的各种光性数据，能观察研究大于0.3微米的双晶和出溶片晶。而根据X射线衍射仪所收集的数据，能精确地推导出大小为1—100埃单位晶胞中的原子位置。但是，这种X射线晶体结构的测定是以假定所有的晶胞完全相同为前提，只能得到数千个单位晶胞的平均值。近年来，各种波谱学测量技术在矿物研究中的应用有了飞速的发展，但是，它们也都不可能将100—1000埃尺度内矿物的一些重要结构信息直接成象。譬如，很久以前，人们已知道X射线照片上的漫反射应归因于矿物中存在着细小的相畴(domain)，劳厄图中的星芒或精细结构中较小的消光系数等都说明，这些矿物的晶体是不完整的，都包含着某些结构缺陷，但一直得不到直观的证据和作进一步深入研究。电子显微镜技术的发展突破了这类长期未能解决的难关。目前，电子显微镜已成为研究矿物中小至数埃范围的晶体结构、晶体缺陷、双晶、出溶、相变以及晶体变形等最理想的工具。能获得说明矿物生成的物理化学条件、地质环境等重要信息，为矿物学、岩石学、矿床学和地球化学等学科提供更为微观的新资料。本书的目的就是向地质工作者，特别是矿物工作者介绍电子显微镜在这一新领域中所取得的重大进展，列举一些实例说明电子显微镜在矿物研究中的重要作用和发展前景。

X射线衍射技术成功后不久，即在矿物学中得到应用，与之相反，电子显微镜最初只限于在冶金工作中得到重要的应用。直至第一台电子显微镜商品仪器出现(1939年)之后的三十年，即在七十年代初，电子显微镜才逐步成为矿物和岩石研究工作的重要

工具之一。其主要原因在于受仪器性能和制样技术所限。特别是早期出现的一些样品制备技术，如电抛光和化学减薄等，只适用于冶金，不适用于硅酸盐矿物，因此，多年来电子显微镜研究矿物的制样方法，仅限于复型和粉末法，只开展些粘土矿物和少数沉积岩、金属矿物的结构构造等方面的研究工作。只是到了近年来，由于离子减薄技术的应用，可以从一个标准薄片上较容易制得某一感兴趣区域的薄膜样品，且方位不受矿物解理面的限制，为使电子显微镜用作倍数极高的岩相观察提供了先决条件。电子显微镜在矿物研究中应用较慢的第二个原因是，电子衍射理论的发展经历了一个较长的过程。电子衍射理论最初是由冶金和物理工作者从事简单的金属结构的研究而发展起来的 (Bollmann; Hirsch等, 1956)，不能完全适用于结构复杂的矿物研究。如在矿物中要获得双束条件是非常困难的，矿物中弹性各向异性的影响也较大。即便是现在，衍射理论的研究还不能适应矿物研究的需要，在许多方面还不能定量地解释实验所得的资料。这正如以下几章中将看到的那样，这些重要的基础研究还有待于进一步发展完善。

早在1939年就有人用复型法间接研究矿物(Eitel等)。最早用电子显微镜直接研究的矿物是云母 (Amelinckx, 1952) 和粘土矿物(Honjo和Mihama, 1954)。六十年代初，已有大量的关于粘土矿物形态研究、结构分析等方面的文献发表，并一连出了几本有关粘土矿物电子显微镜研究的专著 (Beutelspacher和Van der Marel, 1968)。因此，本书中将不再包括这方面的研究内容。六十年代中，先后有一些矿物工作者从事电子显微镜工作，使电子显微镜在矿物学中的应用得到了发展。特别是1970年之后开展的月岩样品的研究，促使矿物学工作者与材料科学工作者、物理学家等广泛结合，极大地推动了现代矿物学的发展，使电子显微镜开始成为研究矿物的真正有力工具。现在已不仅对长石、辉石、橄榄石、石英等最常见的造岩矿物进行了较为深入的研究，其他矿物，如角闪石、硅灰石、刚玉、方解石、磁黄铁

矿、钛铁矿、磁铁矿、赤铁矿等，几乎每一类矿物都或多或少地作过电子显微镜的某些研究，并获得了一些新的资料。

矿物的电子显微镜研究的重要性可用一些例子加以说明。从这些简要的、具有一定代表性的应用实例中可以清楚地看到，矿物薄膜的电子显微镜研究技术，每个现代矿物、岩石、矿床及其有关学科的地质工作者，都应该对它有所了解。

1. 矿物结构的直接观察测定

用X射线衍射法测定矿物结构是根据X射线衍射所产生的散射波的振幅的测定来进行的。因为X射线的波长为0.5—2埃，原子衍射时引起的相漂移不能用实验方法测定，单位晶胞中电子密度的分布不能用结构因子的傅里叶变换直接求算。在电子显微镜中，电子衍射花样是在物镜的后焦面获得的，这与X射线衍射的情形相似，样品中静电位差的傅里叶变换对应于电子密度的分布(图1-1a)。但是，与X射线衍射不同的是，在理想条件下，电子显微镜能在成象平面中获得衍射花样的反向变换(图1-1b)。现已初步总结了获得某些矿物的高分辨图象的方法，可得到分辨率为1.2埃的电子密度的二维图象。对某些大原子样品而言，在这种图象中即能辨认单个原子的衬度。数十埃的晶体缺陷、双晶等的观察更不成问题。分辨率受多种因素的控制，其中球差是一个最严重的影响因素。同时，这种高分辨率图象只能从数百埃厚的薄膜样品上获得。这些都要求有较高的实验技术。因此，稳定度较好的超高压电子显微镜的使用有很大的优越之处。因为它产生的电子波长短，分辨率高，透射能力大。

图1-1b是电气石的静电位差的 z 投影图象，此图十分接近于X衍射方法所测定的晶体结构(图1-1c)。Iijima认为，这种从单位晶胞到单位晶胞的衬度变化归因于短程有序。用X射线衍射方法是不能直接弄清这样一些结构的。可见，X射线衍射方法能精确测定晶格中单位晶胞的平均电子密度，而电子显微镜能直观地研究极小区域内晶体的结构。

在这一研究方面，总的目的是要实现单原子的清晰分辨，这

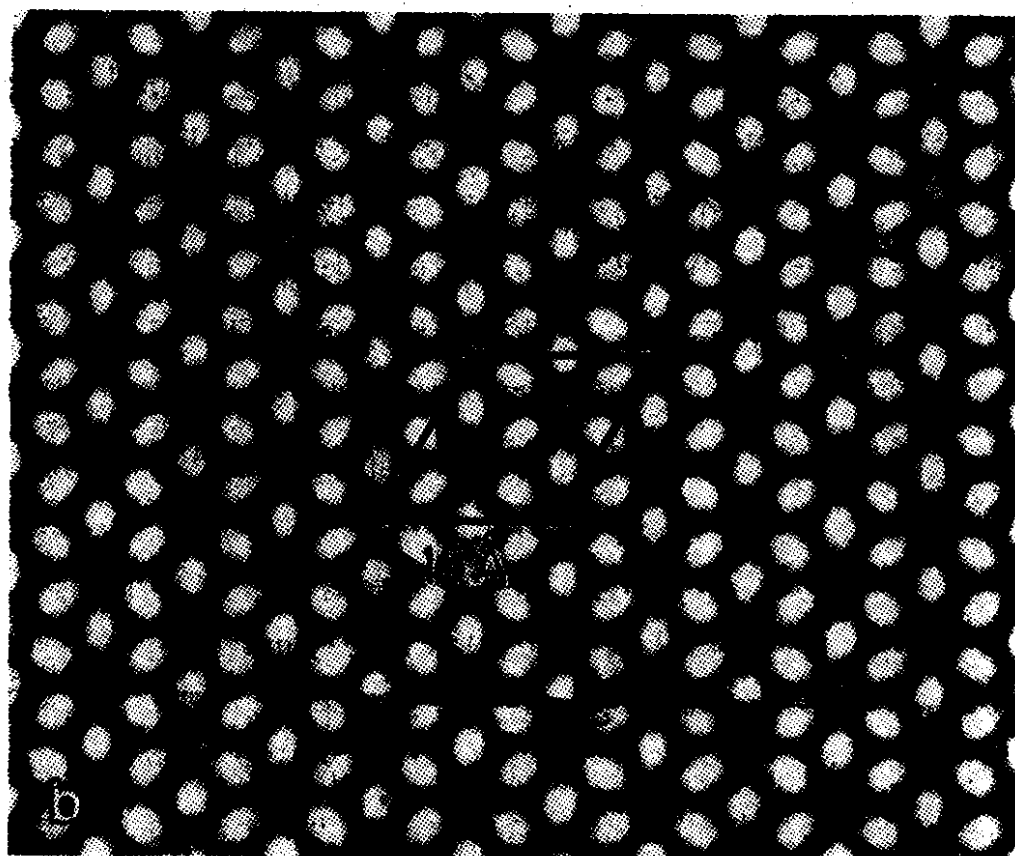
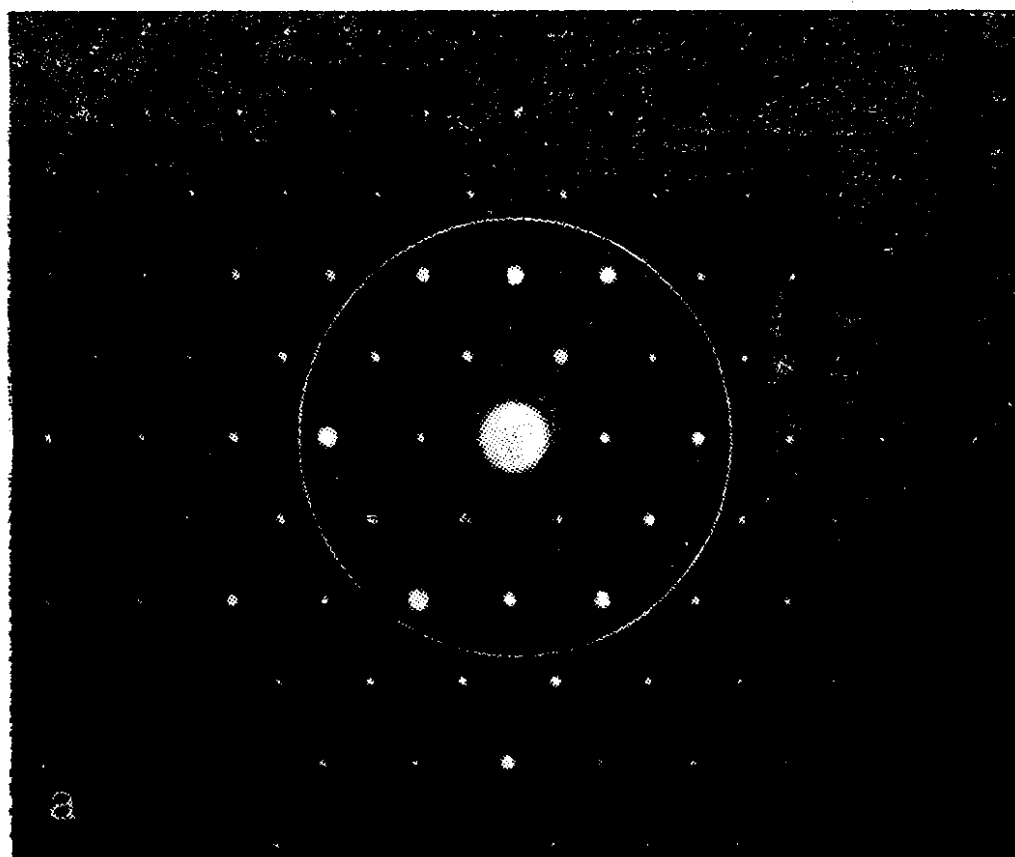


图 1-1

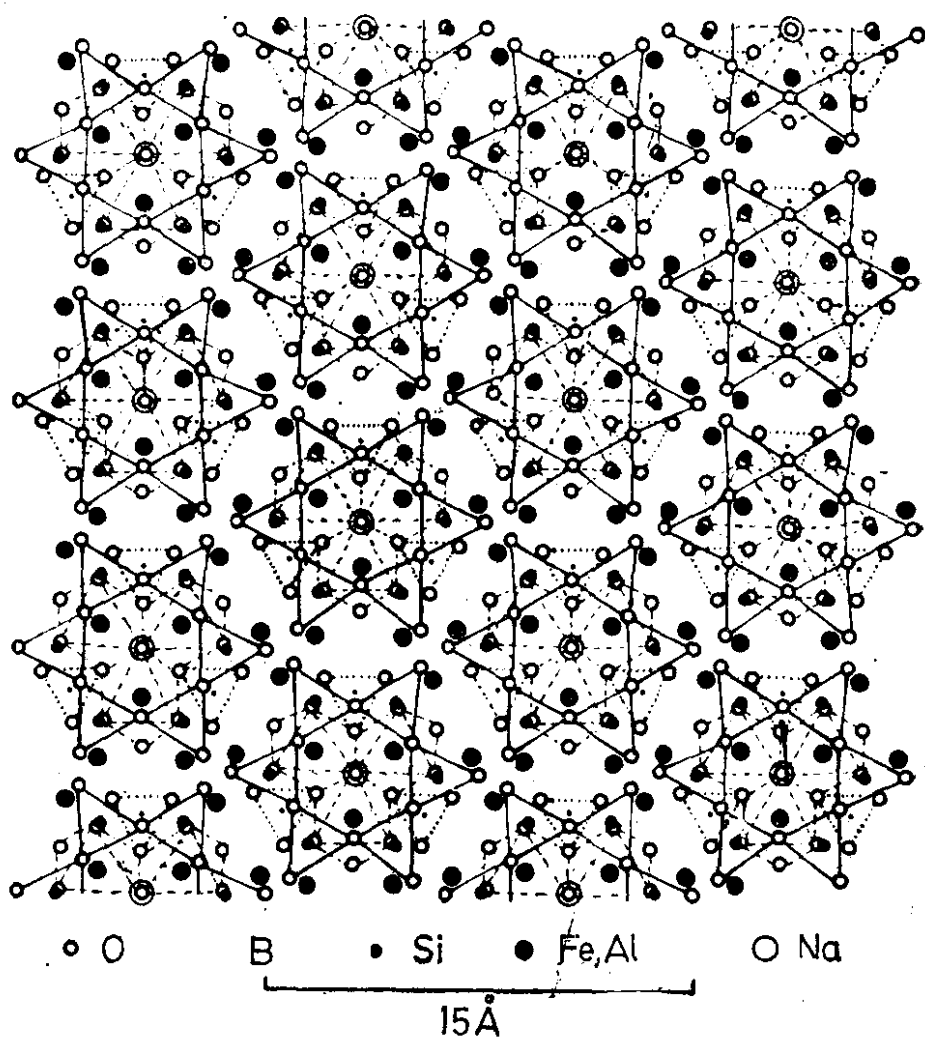


图 1-1 电气石的结构(据Iijima, 1973)

(a)电子衍射花样，倒易格子的 $hk0$ 面，圆代表物镜光阑的大小；(b)高分辨率电子显微镜图象，平行四边形示单位晶胞，铀版图为电气石结构的 z 投影，其低电子密度区与(b)图中白色区域相对应

是现代电子显微镜的艰巨任务之一。这一目的一旦实现，对矿物结构的研究将有较大的实际意义。

2. 深入研究矿物的超显微双晶和出溶片晶等超显微结构

某些矿物的X射线结晶学的研究曾指出，这些矿物中含有显微镜观察不到的超显微双晶和出溶片晶。例如，一个光性均一的钾长石的X射线的旋进照片(图1-2a)，曾解释为钠长石和微斜长石的混合所致，并指出两者是按钠长石双晶律组成双晶。根据X射线衍射强度亦能估算出各自的体积百分比。但毕竟一直无法直接得以证实。而采用电子显微镜的暗场观察技术，可以直接在

薄膜样品上研究这些超显微双晶和出溶片晶的形态和结构(图1-2b), 犹如在光学显微镜下研究数微米以上的双晶那样方便。1965年McConnell和Nissen首先证实了Laves(1950)关于正长石含有结晶方位极不相同的相畴的假设, 他们将此称为畸变波(waves of distortion)。如果这些相畴更大些, 即可形成光学显微镜下能直接观察的微斜长石的双晶结构。又如对石英中巴西双晶、道芬双晶面的衍衬观察, 可以直接确定双晶界面的详细结构。对斜长石、辉石和其他一些矿物的出溶片晶也进行过许多研究。在一些传统地被看作是均一的矿物中, 亦发现了这种超显微结构。电子显微镜在研究这些超显微结构时, 在作形态、结构研究的同时, 还可以利用电子显微镜的一些微区成分分析附件, 如X射线能谱仪、特征能量损失电子谱仪、X射线波长分光谱仪等作直径为数百至数千埃的微区成分分析。这些微区形态、结构和成分的综合分析结果, 对于探讨矿物中普遍发育的双晶、出溶机理、多形相变, 特别是对于这些超显微结构形成的早阶段作用, 包括非均匀成核作用、生长和亚稳分解(spinodal decomposition)等有着重要的意义。

长期以来, 许多人推测硅酸盐矿物中存在着反相畴结构。Laves和Goldsmith(1954)、Megaw(1962)等都曾指出, 钙长石和倍长石中的相畴具有相反的Al/Si排列, 即它们被一个相邻的单位晶胞边界已错动了的界线所分开(图1-3a)。他们是根据X射线衍射图中漫反射和特殊反射群(b-反射)的条纹假定存在着这些相畴。但是一直无法直接证实其存在。1971年Christie等首次用电子显微镜的亮场和暗场技术拍摄了这种反相畴的边界(位移矢量为 $\frac{1}{2}[a+b]$ 的b-反相畴)。图1-3b表示钙长石中c-反相畴界, 它是由Ca的位置错动而引起的。反相畴界亦在高分辨率的图象中直接可见, 图1-3c示钙长石中(111)条纹和c-反相畴界, 其位移矢量是 $\frac{1}{2}[a+b+c]$ (McLaren和Marshall, 1974)。

反相畴界的形成, 通常可看作是有序化的结果, 并且仅在具有超细结构的晶体中发现。因此, 它们的出现、大小和形态, 反应

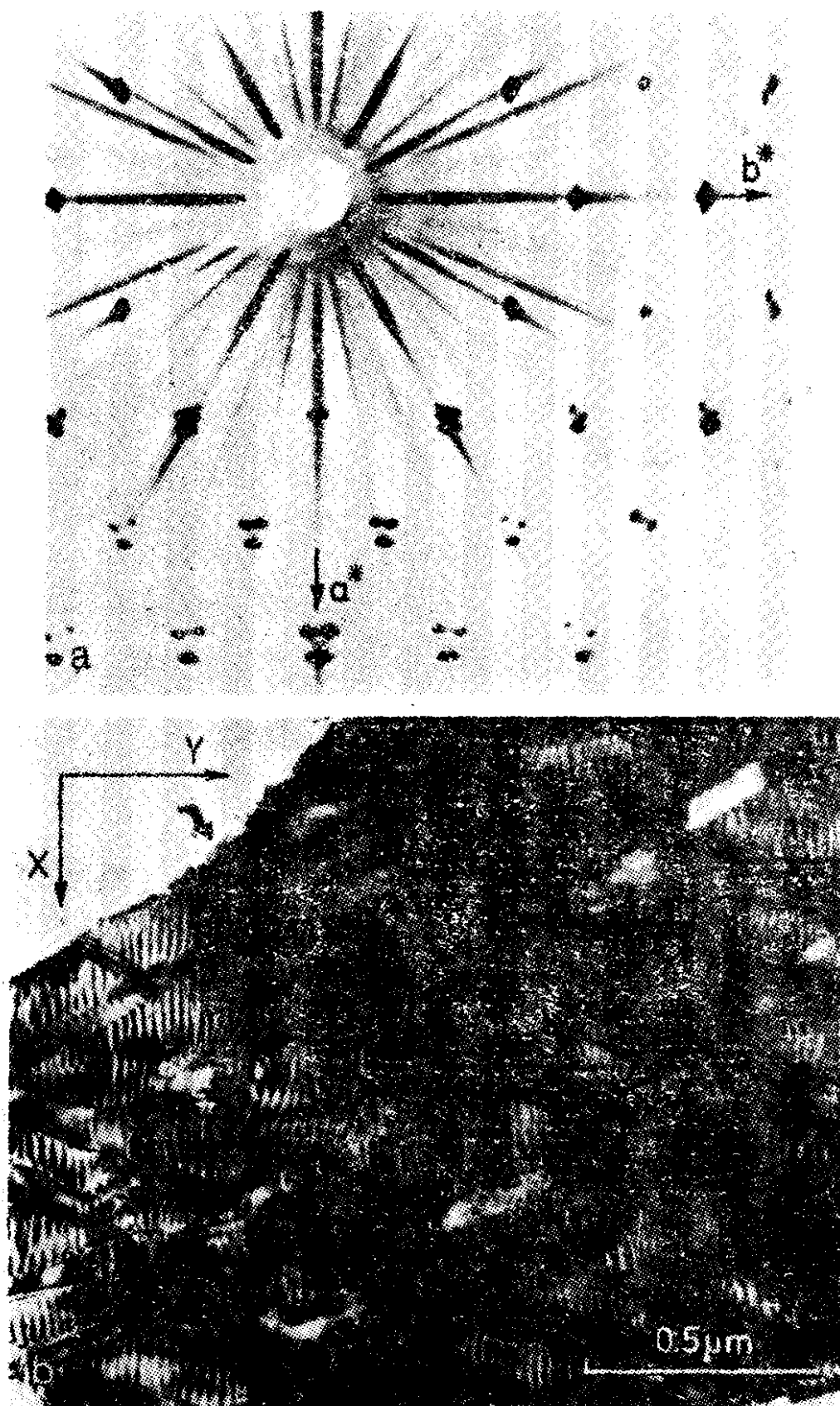


图 1-2 隐条纹长石中的出溶作用(据Brown)

(a) $hk0$ 衍进照片 ($\text{CuK}\alpha$)，漫散条纹的双点与微斜长石中 (010) 钠长石双晶有关， a^* 所示的较长反射线也与 (010) 钠长石双晶有关；(b) 同一晶体的电子显微镜图象，较窄的 Z 形条带是微斜长石，有两个双晶方位，条纹部分为钠长石双晶

```

X Y X Y X | X Y X Y X | X Y X Y
X Y X Y X | X Y X Y X Y X | X Y
X Y X | X Y X Y X Y X Y X | X Y
X Y X | X Y X Y X Y X Y X | X Y
X Y X | X Y X Y X | X Y X Y X Y
X Y X | X Y X Y X | X Y X Y X | X
Y X Y X Y X Y X | X Y X Y X | X
Y X Y X | X Y X Y X Y X | X Y X
X Y X Y X Y X | X Y X Y X Y X
X Y X Y X Y X | X Y X Y X Y X
X Y X Y X Y X | X Y X Y X Y X
Y X Y X | X Y X Y X | X Y X Y X
Y X Y X Y X | X Y X Y X Y X | X
Y X Y X Y X Y X Y X | X Y X Y

```

a

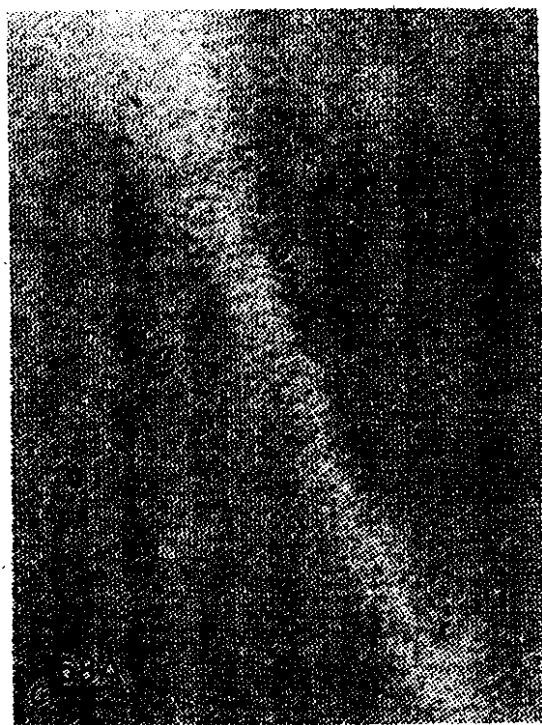


图 1-3 钙长石中的反相畴结构

(a) 长石中反相关系示意图 (据Megaw, 1962); (b) 变质岩中钙长石 (An94—95) 的c-反相畴界, 位移矢量为 $\frac{1}{2}[a+b+c]$, 暗场图象; (c) 钙长石 (An100) 中 (111) 面的直接格分辨率图象, 可见到位移 $\frac{1}{2}[a+b+c]$ 横切c-反相畴边界 (据McLaren和Mashall, 1974)

了岩石冷却演化过程。Müller等(1972)曾观察了迅速淬火的火山岩和缓慢退火的变质岩中钙长石的c-相畴的大小及其变化, 并

得到了一些有意义的结果。

图1-4是具复杂显微结构的月球玄武岩辉石的电子显微镜照片，有两组出溶片晶和反相畴结构。一个可能的解释是：当玄武熔浆冷却时，一个均匀的辉石晶体先分解为富钙的普通辉石和贫钙的易变辉石，因此产生了一组平行于(100)的较大的片晶结构。当温度进一步下降时，在先前的片晶中又产生了次一级的出溶片晶。普通辉石出溶少量易变辉石，易变辉石出溶少量的普通辉石。这一组更精细的片晶平行于(001)。在更低温度时，由于 $[\text{SiO}_3]$ 链位置级序的变化，使易变辉石的对称性从 $C2/c$ 转变为 $P2_1/c$ ，并产生反相畴。这样一个复杂的显微结构，证明月球玄武岩的冷却是相当缓慢的，并可划分出几个明显的阶段。

3. 矿物中变形结构的研究

受到变形作用的岩石中矿物位错的研究具有特别重要的意义，根据位错的几何形态，特别是柏格斯矢量的方向，能测定滑移系统的性质。例如，具有诸如结状、网状和环状等特点的位错显微结构，可以提供位错运动的性质。而这些位错运动是先前发生变形时的物理条件，如温度、应力、应变和时间的函数。

冶金工作者首先奠定了位错运动的机制（见Hull于1965年编写的著作）。在低温条件下，只需很小的剪切应力，位错即可沿着一个滑移面作“缓慢”的运动。位错增殖，即位错密度的增加，以及由于相互作用等原因，迫使变形晶体的应变能量增大。图1-5a表示在这种低碳钢中有很高的位错密度，这是低温下物质塑性变形（冷加工）的典型结构。在高温下退火或塑性变形（热加工）时，位错离开滑移面，攀移而达到平衡位置，形成位错网（图1-5b）。攀移也可以通过晶格空位的扩散作用来完成。这时需要激活能和温度控制。当进一步冷却时，位错沿一定的小角度边界排列，把变形晶体分割成细小颗粒（图1-5c）。这种作用是一个释放先前变形过程中所积累的应变能量的过程。另一种可能是由于重结晶作用形成的。即沿晶粒边界和在严重应变区新的无位错晶粒的成核作用而形成的。