电子探针分析在地质工作中的应用

王凤阁　陈振玠

电子探针分析是近三十年来发展极为迅速的显微分析测试技术之一。它是用聚焦成1微米左右的电子束，直接轰击样品表面，在约1平方微米的区域内，对组成元素激发产生的特征X射线进行分光，从而求得其波长和强度，对该微区的元素进行定性和定量分析。

探针分析引进地质工作，对鉴定细小矿物，查定矿石中微量元素的赋存状态，是一种有效的手段，解决了鉴定工作中存在的一些难题。因此，它对矿床综合评价，查明矿石矿物成分及有益有害元素的赋存状态和分布特点，确定选冶流程，合理地利用矿产资源以及寻找贵金属、希有元素原料基地等，都是直接有效的分析测试手段。

近年来，我们应用探针分析测试了大量样品，提供了一些分析数据，取得了一定成果。现仅根据我们工作中的体会，对探针分析在地质工作中的应用情况，作一介绍。

一　电子探针分析特点

1.探针分析在微区分析方面具有特效。分析范围最小直径可达1微米，同时可在样品表面随意选点分析。因此，所用样品量很少，在光片、薄片或重砂的一个细小颗粒矿物上，就能测得元素的含量及其分布特征。

2.分析样品污染少，制备简便，分析速度快。

3.分析元素范围，包括从原子序数5（硼）至92（铀）共八十多种元素。有的仪器可分析到4号元素铍。

分析的相对灵敏度，根据不同元素而异，一般可达0.01～0.1%，但其绝对感量比其它分析仪器高，一般为10^{-11}～10^{-15}克。

探针分析的精确度，以百分含量计，可达2%左右。

4.通过各种图象可直接观察和拍照分析微区内元素的分布和矿物表面形态。图象分辨率可达100Å以下。

5.可记录、观察和拍照分析区域内沿某一直线元素的相对浓度变化，即元素含量分布曲线。

6.不损坏样品。

二　样品要求及其制备方法

（一）样品要求

1.样品表面必须平坦、光滑，因此要经过研磨、抛光。

2.样品必须导电良好。不导电或导电不良的样品如非金属矿物，在研磨抛光后，需将样品置于真空喷镀装置，喷镀一层厚约几百Å的碳膜或铝膜，使表面具有良好的导电性。

3.样品规格，对EB—3型分析仪而言，直径25.4毫米，厚度17毫米，小于这个规格的不同形状的样品也可。

（二）样品制备方法

1.*以金属矿物为主的矿石样品*　以金属矿物为主的块状矿石，金属矿物成脉状或网脉状、稠密浸染状的矿石样品，只要制成上述规格的光片（方法与矿相用光片相同），即可直接进行分析。

2.*造岩矿物和岩石样品*　先按上述要求制成薄片，不加盖片，然后在镜下观察鉴定，将要分析的矿物用铅笔圈出，要求圈内

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

只有一种待测矿物，再喷镀一层碳膜，才能进行分析。

3.*颗粒矿物或重砂样品* 先将颗粒矿物镶嵌在导电物质中，然后制成光片，研磨抛光，如果是金属矿物，可直接分析；非金属矿物要经过镀层。

采用电木粉加石墨粉做镶嵌物质，按总重量称取60%电木粉，40%的纯石墨粉进行混合，搅拌均匀。两种配料的粒度越细越好，一般在120目以下。

样品制备方法是：取一片厚约0.3毫米的铜片，制成与样品相同的规格，把待测矿物颗粒按顺序放在上面，如果颗粒太细，可放在双筒镜下，每个样品放上一个小铜圈，以便把样品分开，同时也利于测试时寻找样品。

把已放好样品的铜片移置到成型装置的模具中，倒入5～10毫升配制好的镶嵌物质，加热加压约5～7分钟，取出冷却后，去掉铜片，样品就暴露在平面上，再研磨抛光即可。

4.*矿物粉末样品* 目前主要是进行岩石成分分析测定元素平均含量时，才将岩样磨成粉末状（一般在－200目以下），均匀后再制成探针分析样品。我们是采用加压固结的办法，制成块状样品。

制样方法是：首先利用上述制样用的成型装置，再用硬质合金制成与样品规格相同的两个元柱体，其顶面要磨平并抛光到探针分析要求的光度。将其中的一个放入成型装置的模具内，光面朝上，用铜丝（φ0.5毫米）绕成直径3毫米的小圈，放在上面中心，随后将粉末样品加入铜圈内，再把另一块硬质合金元柱体光面朝下放在上面。此时样品处于两个合金柱体之间的铜圈内，开始加压，取出后的样品为两面光的元形小薄片，即得到所需要的块状样品。按照颗粒样品的制备方法，将几个样品压制在一个样品坐上，此种样品表面光滑，不需再研磨抛光，直接喷镀碳膜即可分析。

三 探针分析在地质工作中的应用

几年来，根据我们的体会，探针分析在地质工作中的应用范围，主要有以下几个方面：

（一）测定矿物化学成分，确定矿物名称 探针分析可以查定矿物中的元素种类，测定其含量，并确定名称。探针分析在微区测试方面的优越性，为细小矿物的鉴定和分析提供了有利条件。在岩矿鉴定工作中，特别是不透明矿物的鉴定，由于很多矿物的光学和物理性质相似，往往难以区别和鉴定。另外，由于矿物细小或呈连生体和细脉状而难以分选，往往得不到单矿物进行成分分析。所以过去认为是希少的一些矿物，应用探针分析后，发现其中有些并不希少。

例如，我国很多地区与基性—超基性岩有关的铜镍矿床和铬铁矿床中，相继发现了多种铂族矿物。我们对几个地区的工作表明，铂族元素原矿品位在0.5克/吨以上者，通过光片鉴定，常可找到几微米大小的铂族矿物，用探针可直接测定矿物化学成分，确定矿物名称，从而加快了鉴定工作。几年来，已鉴定出几十种铂族矿物，并发现了一些新种属，促进了铂族金属的普查勘探工作。

又如，硒化物类矿物，过去认为是希少的，由于粒度小，又与某些矿物性质相似而常被忽略。某地的砂岩铜矿，通过探针分析，发现了多种硒矿物，现已定名的有硒铅矿PbSe、硒汞矿HgSe、硒铜汞矿（Cu，Hg）Se、硒银矿Ag_2Se、硒铜银矿（Cu，Ag）$_2$Se、硫硒铜银矿（CuAg）$_3$(SeS)$_2$、兰硒铜矿$Cu_{2-x}Se$、红硒铜矿$Cu_{4-x}Se$和硒铜矿Cu_3Se_3九种。这种砂岩铜矿硒的品位较高，有综合利用价值，很可能是硒的一个重要来源，这在我国还是一种新的矿床类型。

国内以往发现的钴矿物种属不多，通过探针分析和鉴定工作，我们在海南石录铜钴矿床中，初步确定了钴除呈类质同象分散于八种铁镍硫化物中外，还鉴定出辉砷钴矿（Co，Fe）AsS、砷方硫钴矿（Co，Fe）（AsS）$_2$（暂定名）、付硫锑钴矿CoSbS、硫镍钴矿$NiCo_2S_4$、硫钴镍矿$CoNi_2S_4$、钴镍黄铁矿（CoNiFe）$_9S_8$和硫铜钴矿Co_2CuS_4等七种钴矿物。其中，付硫锑钴

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

矿和砷方硫钴矿在我国是首次发现。这些钴矿物的分析鉴定，不仅对钴的开采利用进一步提供了资料，对研究该矿床也有实际意义。

对希土元素矿物的分析，探针可直接测得希土元素的分量值，速度快，方法简便。同时对其在矿石中的赋存状态、矿物之间的生成关系和元素地球化学特征等方面的研究，探针分析也是行之有效的。

探针分析对细小矿物能够比较精确地测定元素含量，确定矿物名称，因此对矿物学的研究和发展起到了积极的作用。在这方面，许多国家作了大量的工作，取得了很多成果，近几年发现的新矿物中，多数是探针分析鉴定的，同时，对早已鉴定过的矿物，又重新作了鉴定，得出了更确切的结论。

（二）矿物固溶体成分的测定 自然界中，矿物呈固溶体分离结构存在的情况相当普遍。过去分析矿物固溶体的成分，由于难以分选而非常困难。应用探针分析，通过面扫描查定固溶体的组成元素，既简便又直观。例如，钛磁铁矿矿石中的磁铁矿与钛铁晶石呈固溶体分离结构，作钛元素的分布扫描图象，明显表示出钛铁晶石沿磁铁矿解理析出。又如，某地黄铜矿与针镍矿呈固溶体格子状分离结构，作铜和镍的扫描图象就很清楚地区分开了。同样，在某地铜矿中硫钴镍矿与针镍矿呈固溶体分离格子状结构，这两种矿物光学性质相似，同时都是镍的矿物，而硫钴镍矿含Co5.22～6.47%，作钴元素的扫描图象，就明显的表示出来。

（三）环带结构的矿物成分测定 自然界中，矿物呈环带结构是一种常见的现象，多数矿物形成环带结构，是由于成分的变化或含有杂质成分引起的。尽管环带在光学和物理性质上有差异，但由于难以分选，因而无法准确了解化学成分和含量变化。探针可以分别测定矿物每一环带的化学成分和含量及其赋存形式等，对了解矿物形成时的物理化学条件及元素的分布规律，是有实际意义的。

我们在研究某地锰矿石中有益伴生成分钴、镍和铜的赋存状态时，探针分析查明，上述元素不是均匀地分布在所有的锰矿物中，而主要赋存在锂硬锰矿中，且Co、Ni、Cu总含量趋于一恒定值。锂硬锰矿由于结晶程度不同，形成的环带中Co、Ni、Cu含量有明显的变化，说明胶体溶液在沉积过程中，这些元素离子浓度的不均匀性。

我国铁铜矿床中普遍存在的含钴黄铁矿，是钴的一个重要来源。钴在黄铁矿中呈类质同象存在，但含量很不均匀，往往形成环带。探针分析可直接测定不同环带钴含量的变化规律，查明其分布特点是与矿床形成条件密切有关。此外，在黄铁矿中常包含有钴的独立矿物，有的也呈环带结构，与含钴黄铁矿环带不易区分。如湖南某地铜矿中，辉砷钴矿和黄铁矿关系十分密切，常在黄铁矿中呈环带或包果黄铁矿呈包含结构，探针分析确定为辉砷钴矿。

湖南某地黄铁矿矿石含Co0.40%、Ni 0.039%，探针分析查明，一般黄铁矿含Co、Ni极微，而主要在方硫钴镍矿中，其成分（%）为：$Co_{13.1}$；$Ni_{29.6}$；Fe_{48}；$S_{53.4}$，计算化学分子式为$(NiCoFe)_{0.98}S_2$，此矿物沿黄铁矿充填交代，形成环带状。

（四）查定矿石中元素赋存状态 矿石中的有益组分，除表生条件下常以吸附状态存在外，主要有两种形式：一是参与矿物的结晶格架（或为主要成分，或为类质同象混入物）；二是呈细小的矿物包果体。

通过探针分析在矿物表面上的扫描图象，可直观地看到元素的分布情况。如果某元素在矿物中是分散分布而又相对均匀，便可初步确定为呈类质同象存在，例如钛铁金红石中的钛、铌、铁即属此类。如果元素以细小包果体存在，其分布通常是极不均匀的，表现为特别富集于某一点、几点或小面积上。现在用探针研究矿物包果体的资料很多，甚至改变了过去认为许多元素都是呈类质同象形式存在的看法。例如某地黑色锡石含$Ta_2O_5$2.21%，$Nb_2O_5$1.7%，以前认为它们是类质同象混入。探针分析发现锡石的裂隙中有细小的细晶石和铌铁矿包果体。又如通常认为黑云母是一种载体矿物，常含有一定数量的希有、希土元素，一般也认为是呈类质同象存在，但对某地含TR_2O_3为

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

0.21%的黑云母作探针查定，发现了含希土元素较高的褐帘石包果体。

很多矿床中的方铅矿、闪锌矿和黄铜矿常含银，过去也认为是以类质同象形式存在，但实际上不少银的独立矿物是以细小包果体形式存在。

研究元素的赋存状态，可为综合利用矿产资源和选择合理的选矿方法提供可靠的数据，同时对矿床研究和综合评价也有重要参考价值，现举例说明如下：

1.*黄铁矿中钴的赋存状态和分布特点的研究* 过去这方面的研究工作很多，认为含钴黄铁矿中CoS_2分子百分数不超过6%，并认为自然界中不存在Co—Fe二硫化物的中间成分。有人提出钴在黄铁矿中呈类质同象状态均匀分布，并作过含钴黄铁矿的晶胞常数测定，以确定钴含量与晶胞常数的关系，但往往得不出规律性。

我们通过二十多个铁铜矿床的标本鉴定和探针分析，发现不同成因矿床黄铁矿中的钴是以类质同象状态分布，但含量变化很大（即使同一颗粒也如此），往往形成含钴千分之几到28%的环带。这就说明，自然界中的CoS_2和FeS_2之间，钴与铁可呈类质同象连续取代，从而证实了黄铁矿中CoS_2的分子百分数不超过6%的界限是不存在的，而铁钴二硫化物的中间成分确实是存在的。另外要准确地测定黄铁矿中钴的含量与晶胞常数的关系，首先必须根据黄铁矿各部位钴的含量分别取样，再测定其晶胞常数，否则是得不出规律性的。

2.*对钨、锡、铌、钽矿床锡石中铌钽赋存状态的研究* 过去认为这类矿床锡石所含的铌、钽通常是以类质同象形式分布的。我们应用探针分析发现，广西某地的铌、钽花岗伟晶岩矿床，锡石中的铌、钽，除部分呈类质同象取代锡石中的锡外，随着矿床中钽、铌含量的增高，其中有较多的钽、铌独立矿物呈细小包果体形式产出。钨、锡石英脉中的锡石，一般含铌、钽较低，大部分是以类质同象形式分布的，少部分以铌、钽矿物包果体见于锡石中。通过对锡石中铌、钽赋存状态研究，证明其分布特征和它产出的地质体中铌、钽分布规律是一致的。

3.*铜矿和铜镍矿床中贵金属的研究* 我国铜矿床中伴生的金、银，其储产和产量都占有较大的比例。铜—镍矿床中伴生的铂族元素，是铂族资源的主要来源。例如，夕卡岩型铜矿含金较富，含铜砂岩矿床伴生有较富的银。以往在冶炼过程中虽从铜精矿中回收了部分金、银，但由于赋存状态不清，损失较大。探针分析为贵金属矿物的鉴定和赋存状态的查定提供了有效的手段。

（五）检查矿石中的有害杂质元素 查清矿石矿物中各种有害杂质元素及其分布，对拟定选冶流程，变害为利，是必要的。

某地宁乡式赤铁矿矿石，为高硅、高磷、低硫矿石，为查明铁矿石中硅、磷的存在形式，探针分析证实赤铁矿鲕核的成分并不是单一的石英，还有相当数量的硅铁混合物。磷则主要呈细晶磷灰石分布在胶结物中。

有的铁矿石含砷较高，只有查清铁矿中砷的赋存状态，才能采取有效的除砷方法。

某地铅锌矿含汞，探针分析证实汞主要呈类质同象存在于闪锌矿中。其次在方铅矿和白铅矿中有几种汞的独立矿物和含汞的矿物包果体。

（六）岩石和造岩矿物的探针分析 目前探针越来越多地用于分析造岩矿物，国外已有这方面的报导，但未见岩石全分析方面的报导。我们经过实践摸索，解决了分析方法的一些困难，能够对岩石进行全分析。

探针除能对造岩矿物某一微区成分分析外，已能分析岩石样品的平均化学成分，可直接对岩石化学成分各元素的氧化物定量。岩石和造岩矿物的探针分析氧化物总量与化学分析结果比较，其相对误差为±2%，这与分析金属矿物的误差是一致的。

这一方法比化学分析速度快，并能紧密结合岩矿鉴定工作进行。常规化学分析结果代表一个地质体所取大量样品的平均成分，而探针分析除了可以用常规化学分析相同的样品之外，还可直接采用岩矿鉴定研究所取的标本或薄片，所得的化学成分则代表某一具体部位的化学成分，如蚀变岩石中的蚀变残余体，岩石中不同成分的细条带，捕虏体以及陨石表面的熔壳等。这比化学分析所得的平均成分更具有实际代表性。

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

因此，探针岩石定量分析，将有助于岩石类型的划分、地球化学特征、特定部位化学成分特点以及岩石的形成、发展和演化等方面的研究。

造岩矿物探针定量分析，对测定一些细小造岩矿物的化学成分，鉴定矿物名称，使许多镜下不易辨认的疑难矿物，得到了可靠的分析数据。同时还可以研究造岩矿物的条带结构、溶离片晶、反应边和包果体以及过去认为极难分离的火山岩基质矿物和玻璃质成分等。

特别是为主要造岩矿物种属亚类划分如辉石类、角闪石类、橄榄石类、长石类、石榴石类、绿泥石类和云母类等提供了方便，也使一般光学方法测试数据，与其化学成分的关系更紧密地联系起来，有利于进一步探讨成岩、成矿理论上的一些问题。

探针分析能迅速、准确地测定斜长石系列的 An 值。例如南大地质系岩矿教研组对江苏六合马头山碱性辉绿岩中斜长石研究结果表明，在五轴旋转台上测绘了“马3—3”号样斜长石主要光率体方位和结晶学方位，确定斜长石成分 An = 44.0 。“马 3 — 3”斜长石单矿物作化学分析结果：

化学成分（重量%）														An分子%
SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	MnO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	H_2O^+		总量	
57.36	0.18	26.30	0.06	0.51	0.10	0.00	8.13	5.98	0.56	0.19	0.40		99.77	44.5

根据化学成分，计算斜长石成分An = 44.5。对作化学分析斜长石付样用油浸法测得折光率Np = 1.548，解理面上 Np = 1.550，确定斜长石成分 An = 41.5 。在作光性方位测定的斜长石上，再作探针分析（四个点平均分析值）结果：

化学成分（重量%）											An分子%
SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O		总量	
56.78	0.12	26.72	0.60	0.05	0.14	8.34	6.40	0.55		99.70	43.3

* FeO为全铁

根据探针分析斜长石化学成分，计算斜长石成分 An = 43.3 。与斜长石成分总平均值（An = 43.3）是一致的。

在黑龙江省某斑岩铜矿床钾化蚀变带中条纹长石的研究中，通过探针分析确定其特点：①条纹长石主晶为钾长石，嵌晶为钠长石所组成。②对20个条纹长石晶体，分别作了总的K_2O、Na_2O的平均成分分析为K_2O = 12.90%，Na_2O = 3.14%，K_2O : Na_2O = 4.11 : 1 。③根据条纹长石 K_2O、Na_2O的总平均成分求得钾长石矿物含量占76.24%，钠长石矿物含量占 26.74%，钾长石 : 钠长石 = 2.85 : 1 。④条纹长石中主晶钾长石含 Ba0.07～0.25%，平均为0.148% 。⑤条纹长石嵌晶钠长石含 CaO 平均值为0.265%，确定其An = 1.29。

该矿床钾化蚀变带主要以条纹长石形式出现，比较精确确定条纹长石成分，为研究该蚀变带特征提供了依据。

再如在我国吉林陨石成分研究中，运用探针对橄榄石和辉石作了分析测定，见下表：

吉林陨石中橄榄石成分Fa值与
辉石成分Fs值的测定

测定方法*	Fa分子%	Fs分子%
化学分析法	18.7	14.1～14.3
折光率法	16～18	13～17
X射线粉晶衍射d130法	16～18	
探针法	18.67	15.3

*除探针分析外，其它值由科学院贵阳地化所测定

分析数据表明，各种方法测定吉林陨石

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

利用构造形迹判断地层层序的方法

孙 克 恩

众所周知，用来确定地层层序的构造可以分为两类。一是原始沉积构造，这是指由沉积作用形成的各种沉积构造现象，常见的有韵律层理，流水层理、波痕、泥裂以及冲刷痕迹等等。另一是岩石在地应力作用下形成的构造形迹，这类构造又叫做次生构造，包括褶皱形成时的层间滑动以及由这种滑动所产生的张裂隙、劈理、片理和拖褶曲等。本文着重介绍在构造变动强烈而又复杂的褶皱区，如何利用构造形迹判断地层层序。

当地应力作用超过了岩石的一定强度、使岩石开始变形造成褶皱时，就会产生层间滑动。由于这种滑动便会在翼部岩层中发生一些层间褶曲、轴面劈理和羽状裂隙等。层间滑动的特点是：一个正常褶曲，当为背斜时，其两翼的上层（新）相对下层（老）向着背斜的枢纽滑动；若为向斜时，则其下层（老）相对上层(新)向着合斜的枢纽滑动。根据这一特点，如果褶曲倒转了（图1），只要能判别那些层与相邻另一些层之间的滑动方向，即可确定那层新、那层老（即岩层的顶、底板）。通常上层向上运动，则地层层序正常；“下层”向上运动，则地层层序倒转。野外鉴定层间滑动现象、确定相对移动方向的方法，大致可以归纳为以下几点：

图1 倒转褶曲层间滑动方向示意图

1.利用层间滑动引起的拖褶曲，判别层间滑动的移动方向 拖褶曲是层间滑动发生时硬岩层中间的软岩层中形成的不对称的有规律的很多小褶曲。拖褶曲的轴面或其不对称性代表了岩层间的相对运动方向。如果一个褶皱为倒转褶皱时，则可利用拖褶曲现象推断褶曲的正常翼和倒转翼。确定的方法是根据拖褶曲的指示方向（锐角所指方向为力偶作用方向）判别上、下层的运动方向（图2）。

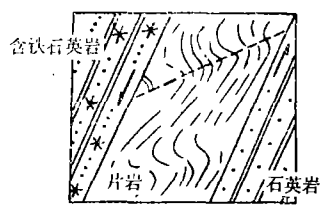

图2 拖褶曲指示层间滑动方向

中橄榄石和辉石成分基本是一致的。从而可以确定橄榄石属贵橄榄石，平均Fa＝18.7。斜方辉石属古铜辉石，Fs＝14.1～15.3。

此外由南大地质系岩矿教研组在某地碱性玄武岩研究中对单斜辉石矿物应用探针分析确定本区新生代碱性玄武岩辉石成分，主要是富Ca的单斜辉石，属透辉质普通辉石。单斜辉石成分随碱性玄武岩的分离结晶作用而变化，早阶段形成的单斜辉石贫Si、富Al，晚阶段形成的富Si、贫Al，而向晚阶段演化过程中，越来越富（Fe＋Mn），有时还增加Ti和Na。因此探针分析单斜辉石成分，不仅能够对它作出准确定名，更有助于推断岩浆成分、岩浆演化和岩石形成条件。

总之，探针分析在地质工作上应用是广泛的，其应用领域还正在扩大。但电子探针也不是万能的，还不能代替其它分析方法，只能是相互配合，发挥其特长。探针分析还存在一些问题，对Fe^{2+}和Fe^{3+}不能分开测定，H_2O^+、H_2O^-也不能分析，对其它元素分析的灵敏度和精度与其它分析方法相比还不够高等等，都有待进一步改进提高。

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net