

电子探针分析技术 (EPMA) 在地学中的应用综述

龚玉爽, 胡 斌, 付山岭, 柳 智

(中南大学地学与环境工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 在众多的地质分析方法, 尤其是现代仪器分析方法中, 电子探针分析技术 (EPMA) 是一种应用较早、且至今仍具有独特魅力的多元素分析技术。二战以后, 世界经济和社会的迅猛发展极大地促进了科学技术的进步, 电子探针分析技术 (EPMA) 也进入了一个快速发展时期。在分析技术和方法、数据处理与计算机软件、新技术、新方法等的研究与应用方面, 都取得了令人瞩目的成就。

关键词: 电子探针 (EPMA); 地学; 应用研究

电子探针 (EPMA), 全名为电子探针X射线显微分析仪, 又名微区X射线谱分析仪。可对试样进行微小区域成分分析。除H、He、Li、Be等几个较轻元素外, 都可进行定性和定量分析。电子探针的大批量是利用经过加速和聚焦的极窄的电子束为探针, 激发试样中某一微小区域, 使其发出特征X射线, 测定该X射线的波长和强度, 即可对该微区的元素作定性或定量分析。从Castaing奠定电子探针分析技术的仪器、原理、实验和定量计算的基础以来, 电子探针分析 (EPMA) 作为一种微束、微区分析技术在50~60年代蓬勃发展, 至70年代中期已比较成熟; 近年来, 由于计算机、网络技术的迅猛发展, 相关应用软件的开发与使用的加快, 使得装备有高精度的波谱仪的新一代电子探针仪具有数字化特征、人工智能和自动化的分析程序、网络功能以及高分辨率图象的采集、分析及处理能力。EPMA技术具有高空间分辨率 (约 $1\mu\text{m}$)、简便快速、精度高、分析元素范围广 ($4\text{Be} \sim 92\text{U}$)、不破坏样品等特点, 使其很快就在地学等研究领域得到应用。笔者分析整理了前人的研究成果, 本文是对电子探针在地学中的应用作简要的概述。

1 测定地质体年龄中的应用

电子探针化学定年方法最早是由日本Suzuki等 (1991) 提出的, 他们对日本的变质岩、花岗岩、沉积岩中的独居石、锆石等矿物的U, Th, Pb含量进行测量计算, 并与放射性元素 (Th, U) 衰变理论相结合, 形成独特的电子探针化学测年技术, 解决了许多地质问题。目前电子探针测试技术, 只有用U, Th, Pb对锆石、独居石的测年发展的较为成熟, 其基本原理与方法, 国内学者已做了较多的论述。研究表明, 电子探针测定的化学年龄均在传统的同位素法测定年龄的范围之内, 尤其是较古老的地质体, 其测试精度更高。本文只

就测年技术在地学的应用作简要概述。

与传统的测年方法只能提供整个矿物的混合年龄, 或者因为分辨率太低而无法提供更加详细的地质事件信息相比, 电子探针测得的数据来确定地质年龄却能够很好的解释多阶段的地质演化。Michael L. W. 等人对取自Saskatchewan北部Neil海湾的古老岩石样品中的独居石进行了研究, 结果显示独居石具有明显的Th、U、Pb环带, 计算的年龄显示独居石有两个年龄域, 其核部年龄是2.05Ga, 边部年龄是1.88Ga。两种年龄区域的存在, 说明独居石在这地质历史时期经历了不同的地质历史事件, 同时也为多阶段岩以及构造运动的叠加研究提供了可靠的证据, 这是传统的测年方法无法或很难做到的。另外, 由于电子探针的原位分析和高空间分辨率特点, 为区域大地构造和显微构造的形成提供了一种全新的地质年代数据, 从而为变质、变形作用过程中P (压力)-T (温度)-t (时间)-D (变形) 之间的关系提供了绝对时间的制约, 为解决显微构造和结构分析中长期存在的三个问题: (1) 变质组合年代的制约; (2) 变质组构时间的制约; (3) 复杂地质年代数据解释, 提供了新的解决方法。同时, 电子探针化学测年技术也常应用于岩石、矿物和矿床学中, 可对矿石的来源、不同矿物的不同环带、不同世代的成分演化乃至时间演化进行分析, 据此可以得到许多岩石结构、矿床成因、变质作用及地质找矿等方面的信息。在这些方面电子探针都有其独特的优势。

2 矿物鉴定中的应用

通常我们在鉴定矿物时, 最常用的方法就是用偏反光显微镜观察和测定矿物的光学性质和其他物理性质来认识矿物, 因为矿物的光学及物理性质是矿物内在特征的外部表现。但根据这些性质和参数却只能大致地定性认识矿物。并

且有一些不同种类的矿物之间其光性和物理性质往往非常相似，这就使常用的方法遇到了困难，尤其是在鉴定微细矿物和其他稀有元素矿物时，更难以准确测定其光性和物性。因此要想准确鉴定矿物，必须有其化学成分和晶体结构等方面的信息才能进行准确测定。电子探针能以优于 $1\mu\text{m}^3$ 的空间分辨率可以准确地测定矿物的化学成分从而准确地得出矿物化学式，而且能对光片或光薄片上的矿物一面用显微镜观察一面进行分析，且它不对样品造成损害，从而使电子探针成为最有效和最常用的矿物鉴定手段。

例如，Ramdohr等于1940年对取自瑞典某地的一个矿物样品进行化学分析并对混入的车轮矿和毒砂杂质进行修正，认为有一种分子式为 $\text{Pb}_3\text{Sb}_2\text{S}_6$ 的独立矿物，并取名为Falkmanite，但在以后的研究中存有怀疑。直到1987年McQueen在对澳大利亚某铅锌矿中的矿物进行EPMA研究中发现了一种组成为 $\text{Pb}_{5.35}\text{Sb}_{3.65}\text{As}_{0.04}\text{Si}_{0.92}$ 的矿物，并结合x射线衍射分析结果确认它就是Ramdohr所描述的Falkmanite（针硫锑铅矿），使对该矿物的长期存疑得以结束。

此外，鉴于电子探针对矿物鉴定的独特优势，其在新矿物的发现与研究中也得到了广泛的应用，从电子探针问世以来，尤其近年来多种新矿物的发现大都与电子探针有关，这再次印证了电子探针测试技术的独特优势。

3 系列矿物研究中的应用

组成矿物的一些元素之间，由于其化学性质、原子半径、键性等相似性，常常可互相取代，从而使自然界矿物中普遍存在类质同象而形成许多成分复杂的系列矿物。通过系列矿物的研究可以了解矿物结构和物理性质与化学成分之间的关系，进而可为研究成矿环境的物理化学条件、元素赋存状态、稀有贵重元素和矿床综合评价等方面提供信息。众所周知，在系列矿物中某种或某几种化学成分在一定范围内的变化并不一定总会引起其光学性质的明显变化，因此用传统的矿物鉴定和分析方法研究系列矿物就会显得极为困难。而电子探针不仅能分别分析不同矿物颗粒的化学成分，还能检测同一颗粒内不同部位的成分差异，因此电子探针自然地就成为了研究系列矿物最有效的手段之一。

Harney等（1990）对南非某铂矿中的Pt-Pd矿物进行了大量的EPMA工作，结果表明在该铂矿中存在一个完整的Pt-Pd-Bi-Te类质同象矿物系列，其成员有碲铂矿（Pd，Pt）（Te，Bi）₂，等轴碲铂矿（Pd，Pt）BiTe，碲铂矿（Pt，Pd）（Te，Bi）₂和斜碲铂矿PdBi，在该矿物系列中，Pd和Pt之间、Te和Bi之间均呈完全类质同象取代。通过系列矿物的研究，可为成矿预测，矿产的综合开发与利用提供信息。

4 固溶体分离矿物研究中的应用

固溶体分离作用所形成的各种矿物相常常以微晶形式

（数微米甚至小于 $1\mu\text{m}$ ）相互穿插交错，根本无法进行挑选和分离，在有些体系中不同相之间光学性质的差异甚微以至于很难在光学显微镜下进行区别。而电子探针的应用则使得固溶体分离矿物的研究工作能比较有效地进行，用二次电子图象（SEI）或背散射电子图象（BEI）或特征X-射线图像可以将不同的固溶体分离矿物相清楚地区别开来，然后通过电子探针定点定量分析即可获得空间分辨率约 $1\mu\text{m}^3$ 的各种矿物相的化学成分数据。

张淑君的研究表明，在徐州某地一光片在反光显微镜下观察到磁铁矿中一种出溶矿物，反射色为灰白色，均质，初步鉴定为钒钛磁铁矿，经能谱定性检查，主要成分为Fe、Zn、Mn、Ti，电子探针定量分析结果：

FeO: 60.98×10^{-2} , ZnO: 17.55×10^{-2} ,
Mn: 4.4×10^{-2} ,
TiO₂: 1.86×10^{-2} ,
Al₂O₃: 1.43×10^{-2} ,
MgO: 0.87×10^{-2} , SiO₂: 0.17×10^{-2} ,

分子式为 ZnFe_2O_4 ，该矿物为锌铁尖晶石，属正尖晶石型磁铁矿亚族矿物，作Zn元素的面分析，显示了典型的格子状，叶片状固溶体出溶结构，所反映的结构细节优于反光显微镜下所拍摄的照片，显示了电子探针点、面分析结合的优越性。

5 矿物环带结构研究中的应用

矿物环带结构的研究对地球化学、成因矿物学和工艺矿物学研究中等有重要意义。而电子探针独特优点即可以任意选取不同环带或某一环带中的不同部位测定其化学成分，而且探针扫描图象可直观地展示环带的形貌和成分特征。毛水和等（1992）在湖北某高磷赤铁矿的综合利用试验中，利用电子探针查明了由Al、Si、P、Mg等元素组成的粘土矿物、胺磷矿、绿泥石、石英、方解石、白云石等微细质点散布在赤铁矿形成的絮状和网状结构的空隙之中，进而找出了用机械选矿手段无法将赤铁矿与脉石矿物彻底分离、铁精矿品位不理想的原因。

6 蚀变矿物晕研究中的应用

热液矿床的围岩蚀变，在蚀变类型、蚀变强度和蚀变规模等方面都有很大变化，这种变化常反映在岩石成分、结构构造、物理性质等在时空上的差异，从而形成蚀变矿物晕。蚀变矿物晕可看成是热液蚀变时，蚀变矿物的重新组合和分布，是元素“扩散”和“交代”的产物。蚀变矿物组合的特征，随着矿床类型、热液性质、原岩组分及所处构造部位的不同而变化，如硅化、碳酸盐化、绿泥石化等蚀变类型的岩石，在空间上可单独存在，也可相互叠加呈明显或不明显的分带现象。陈代章等在研究粤北乐家湾锑矿床、湘西沃溪金

铋钨矿床与闽东镜洋叶蜡石矿床过程中，分别采用矿物-地球化学剖面法和电子探针研究了蚀变矿物晕特征，发现前者虽然分析精度较高，但工作量大，周期长，需要破坏样品才能查明岩石的成分，对了解岩石在微构造范围内的成分变化是十分困难的而且难以满足相关要求，然而岩石在小范围内的成分变化正是我们研究围岩蚀变作用所需要的内容，它能提供许多有关蚀变-矿化过程中元素地球化学行为的重要信息。而采用电子探针对于岩石样品进行化学成分分析方法的试验研究表明，用电子探针对于某些岩石定向光薄片直接测量，能达到与化学分析近似的结果，为研究蚀变矿物晕及矿物蚀变晕的成分提供较为可信的依据。

7 构造分析中的应用

范国传等利用电子探针技术研究了构造变形与变质作用之间的关系。由于韧性剪切作用使矿物组合发生变质作用，在这种韧性剪切变形的条件下，矿物的成分也会发生改变。分别观察随着韧性剪切作用强度的不断增加，从早期麻粒岩相退化到晚期麻粒岩相的变质作用过程中矿物成分的变化，如石榴长英片麻岩，由于部分熔融韧性剪切形成的条带状构造，随着韧性剪切作用强度的不同，使岩石呈现由弱变强的均质体-过渡带-暗色条带的分带，经电子探针进行成分测定的结果可知，从弱带到强带石榴石矿物中MnO、CaO的含量迅速降低，在弱带及过渡带MgO变化不大，FeO含量略偏低，这说明温度的升高；在变形强带MgO含量逐渐升高，

指示温度进一步上升，这是符合石榴石矿物成分随温度不断升高的变化规律的。而Al₂O₃的含量逐渐升高则是温度升高过程中压力不断加大的结果。上述说明通过电子探针分析，使我们了解了韧性剪切作用与矿物成分变化规律之间的关系，对地质构造作用及变形与变质作用关系的解释提供必要的依据。

除上述应用之外，尚有其他许多的应用，如电子探针还可进行沉积岩及水系沉积物的岩源、宝石矿物、药用矿物、宇宙矿物及矿产的综合开发与利用等方面的研究。在矿物学方面还可以深入进行矿物固态包裹体、矿物蚀变交代、元素赋存状态等的研究，对某些元素还可进行价态的探索。限于篇幅，此处不再赘述。随着科技的不断发展，电子探针与其他技术相结合在地学领域中的应用将越来越广泛。

参考文献

- [1] 张照志，等. 电子探针化学测年技术及其在地学中的应用[J]. 现代地质，2001，15(1).
- [2] 党青宁，等. 独居石电子探针定年及其在新疆东天山变质作用研究中的应用[J]. 高校地质学报，2004，10(4).
- [3] 郭国林，等. 电子探针化学测年技术及其在地学中的应用[J]. 华东理工学院学报，2005，28(1).

（上接第175页）

8 讨论

通过本例评定发现：在多个不确定度来源当中，在使用有证标物时，所引入的相对标准不确定度为0.34%，较其他因素而言，标样本身引入的不确定度分量最大。其次就是峰面积测量过程产生的不确定度分量较大。而且由于前处理较简单，试样制备过程引入的不确定度分量并不大。因此，试验在使用标样和峰面积计算时一定要特别注意，其它因素的影响（在正常操作情况下）可以忽略。本试验最终扩展不确定度的评定结果在符合上述方法和条件的规范化测量的情

况下可直接引用。

参考文献

- [1] HG3307-2000 40%氧乐果乳油.
- [2] JJG705-2002 液相色谱仪计量检定规程.
- [3] JJG196-2006 常用玻璃量器计量检定规程.
- [4] CNAS-CL06 化学分析中不确定度的评估指南.
- [5] JJF1059-1999 测量不确定度评定与表示.