

文章编号: 0254 - 5357(2014)05 - 0625 - 09

红外光谱/扫描电镜等现代大型仪器岩石矿物鉴定技术及其应用

杜谷¹, 王坤阳¹, 冉敬¹, 王凤玉¹, 潘忠习¹

(中国地质调查局成都地质调查中心, 四川 成都 610081)

摘要: 传统的光学显微镜由于分辨率、放大倍数的限制,对于细微颗粒的定性分析不准确,矿物的定量分析存在一定的误差,对纳米-微米级矿物形貌及结构特征的观察束手无策。随着油气勘探及地质找矿的不断深入,需要提供岩石中所有矿物、孔隙及微量元素的信息,因此整合傅里叶红外光谱仪、X射线衍射仪、拉曼光谱仪、扫描电镜的优点,建立以大型仪器为基础的岩石矿物鉴定方法是当前地质工作的需要。红外光谱光谱范围为 $7500 \sim 370 \text{ cm}^{-1}$,能对固、液、气样品中含量高于30%的矿物进行快速、准确的定性分析;主要用于有机质分析,其次还可对部分具有极性键的无机化合物及金属氧化物进行分析。

X射线衍射仪能快速地对样品中含量大于15%的矿物进行较为准确的定量分析;现今主要用于各类晶质矿物的定性分析,同时也可对碳酸盐岩矿物等不含水矿物进行定量分析。拉曼光谱仪光谱范围为 $200 \sim 1000 \text{ nm}$,空间分辨率为横向 $0.5 \mu\text{m}$ 、纵向 $2 \mu\text{m}$,通过对包裹体进行测试能直接获得成岩过程中的温度、压力、流体成分等信息;目前主要用于流体包裹体成分的测试,其次还可对分子极化度会发生变化的液态、粉末及固体样品进行定性分析。扫描电镜分辨率达到 1 nm ,能清晰地观察到纳米-微米级矿物的形貌特征及矿物的结构特征;主要用于纳米-微米级的任何非磁性固体矿物的形貌及相关关系的观察。通过大型仪器建立的岩石矿物鉴定方法具有更高的分辨率,显著地提高了岩矿鉴定的精准度,大大拓宽了岩矿鉴定的范围(如鉴定纳米/微米级的矿物、矿物的不同变种等),能够全面、精准地提供岩石矿物的矿物含量和矿物组成、客观准确的成岩作用信息、清晰的矿物微观形貌及结构特征,而且仪器功能相互重叠,测试结果相互验证,保证了测试结果的可靠性。与传统光学显微镜鉴定方法相比,现代大型仪器岩石矿物鉴定技术为揭示矿物间的共生、反应、演化、岩石的成因、沉积/成岩环境等提供了依据,为地质工作提供准确、全面的矿物定性定量、组构特征及成岩作用等信息,为地质工作的顺利完成奠定了坚实的基础。

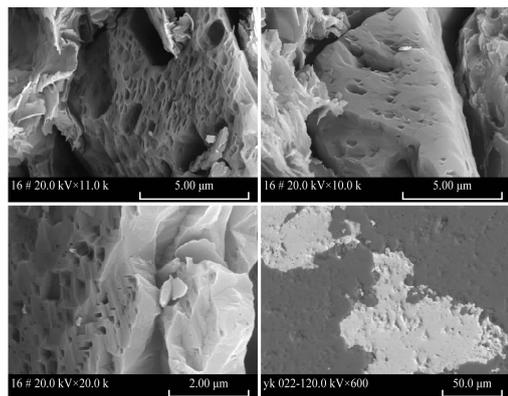
关键词: 岩石矿物鉴定; 红外光谱仪; 拉曼光谱仪; X射线衍射仪; 扫描电镜

中图分类号: P575.4; P575.5; P575.2

文献标识码: A

随着地质工作的不断深入,需要岩矿鉴定提供更加精细的矿物信息,光学显微镜作为简单高效的岩石矿物鉴定分析技术,通过对晶体的形态、解理、突起、颜色及干涉色等进行观察,进而综合分析完成对岩石中矿物的定性分析。例如,石英在镜下一般

无色透明, $N_o = 1.5329 \sim 1.544$, $N_e = 1.5404 \sim 1.553$,正低突起,干涉色为一级灰白,无解理;云母在镜下常见极完全 $\{001\}$ 解理,具多色性,闪突起明显, $N_g - N_p = 0.036 \sim 0.049$,干涉色常在 $2 \sim 3$ 级,极少数达到4级;方解石在镜下常呈菱形,闪突起显



收稿日期: 2013 - 08 - 21; 修回日期: 2014 - 07 - 29; 接受日期: 2014 - 08 - 01

基金项目: 中国地质大调查项目“沉积岩岩石矿物鉴定现代检测技术方法研究”(201011029 - 1)

作者简介: 杜谷,教授级高级工程师,从事岩矿鉴定研究工作。E-mail: dugucgs@163.com。

著,干涉色为高级白干涉色。光学显微镜对岩石中矿物的定量分析主要根据视域中矿物的面分布对岩石中矿物的含量进行分析,因此存在较大的主观性;对变种矿物及微细矿物的鉴定中,由于光学显微镜分辨率、放大倍数等因素的限制,很难对其进行分析。例如,碳酸盐矿物变种有60余种,不同变种矿物的伴生矿物及成因各异,但是由于光性差异较小无法对其做出准确的鉴定;微细的黏土矿物由于矿物粒径常为数个微米,一般呈微粒集合体或纤维状产出,镜下很难将各种黏土矿物区分开来。

随着地质勘探的不断深入及科技技术的进步,傅里叶红外光谱仪、X射线衍射仪、拉曼光谱仪、扫描电镜大型仪器日益广泛地应用于岩石矿物鉴定。傅里叶红外光谱(FTIR)通过对分子振动和转动的研究,不仅能获得矿物的特征红外吸收光谱,还可提供分子的空位、间隙原子等信息,进而从分子的层面对岩石中矿物进行分析。运用红外光谱对含非极性分子和大分子官能团的矿物进行分析,得到的红外谱图效果较好,此外红外光谱的附件日益成熟,通过配备不同的附件红外光谱能够提供更全面的分子结构信息,更精准地对岩石中的矿物进行定性分析。X射线衍射(XRD)不仅可根据晶体的衍射揭示晶体内部结构,还可根据衍射强度建立物质定量分析关系。拉曼光谱(Raman)根据拉曼光谱图中的特征峰可准确地进行定性分析,而且激光拉曼光谱应用于流体包裹的研究已经具有30多年的历史,能够无损地对包裹体进行分析,获得包裹体成分及其含量等信息。扫描电镜(SEM)作为微区分析的主要手段之一,分辨率可达纳米级、放大倍数为数十万倍,可清晰地观察岩石中矿物的结构及微观构造特征。

尽管红外光谱仪、扫描电镜等仪器在各自的分析领域都建立了一套独立完整的测试方法,然而,岩石矿物鉴定作为地质工作的基础,需要综合分析岩石定性、定量、结构构造及成岩作用,才能提供准确的测试结果,为地质工作提供依据。单台仪器所获得的矿物信息是有限的,无法准确地提供全部岩石矿物鉴定所需的信息,因此通过整合各大型仪器优点,建立大型仪器岩石矿物鉴定方法技术体系,不仅是仪器发展的方向,也是岩矿鉴定的需求。本文阐述了傅里叶红外光谱仪、X射线衍射仪、拉曼光谱仪、扫描电镜四类分析仪器为基础的岩石矿物分析技术的优势和具体应用,为区域地质调查等地质工作的研究提供准确、全面的矿物定性定量、组构特征及成岩作用等信息,进而为矿物的成因、沉积/成岩

环境及演化进行研究,为地质工作的顺利完成奠定坚实的基础。

1 红外光谱法

矿物的定性分析是岩矿鉴定的主要内容之一,目前光学显微镜仍然是矿物定性分析的主要测试手段之一,但是由于部分岩石中矿物的光性特征差异较小、薄片厚度差异引起的光学特性的变化及偏反光显微镜自身的分辨率与放大倍数等因素的影响,无法形成矿物定性分析的标准鉴定方法。此外由于鉴定人员专业水平等差异,在岩矿鉴定过程中会出现错判、漏判等情况,无法准确对岩石中矿物进行精准分析。红外光谱仪通过对矿物的反对称伸缩振动、对称伸缩振动、伸缩振动等进行测试,可获得矿物精准的分子结构信息,进而准确、快速地对矿物进行定性分析,而且通过建立矿物的数据库,形成矿物标准的定性分析方法,从而可以避免鉴定人员专业水平差异等因素而导致的误差。

1.1 红外光谱技术特点

红外光谱作为物质结构分析的四大谱学之一,具有分析速度快、操作简便、良好重复性、高灵敏度及信噪比高等优点。同时红外附件也在不断地发展,不断地更新换代,先进的红外附件的出现,使傅里叶红外光谱功能更为全面,性能更加稳定。德国布鲁克公司(Bruker)生产的Vertex70型傅里叶变换红外光谱作为第三代红外光谱,光谱范围 $15000 \sim 370 \text{ cm}^{-1}$,具有波数准确度高精度优于 0.01 cm^{-1} 、分辨率高(对矿物的分析中一般采用 4 cm^{-1})、高光通量、低噪音、测量速度快、操作方便、重复性好、灵敏度高、试样用量少仪器结构简单等优点,可有效探测不同晶体结构间的细微差别^[1]。

在矿物的定性测试中,对于含量高于30%的矿物,红外光谱仪能快速通过对矿物官能团对应的吸收峰的强度、位置与形状,推断矿物的结构,准确对矿物进行定名;对于岩石中含量低于30%的矿物,由于不同组分基团之间的相互作用使得谱带变宽、变形,甚至发生位移,因此对于岩石中低含量矿物红外光谱仍无法对其进行精准分析。而且,红外光谱定量分析是一种复杂、繁琐的间接分析技术,通过建立校正模型来实现对未知样本进行定量分析或采用矿物实测曲线归一化后进行定量分析,在定量分析中需根据样品的特性采用不同的浓度。测试中样品浓度过低时,在红外谱图中前者会出现“平滑峰”;样品浓度过高时会出现“锯齿峰”,从而使得分析结

果产生误差^[2-3]。因此,在实际定量分析过程中,红外光谱法结合 X 射线衍射法综合对矿物的含量进行分析,可得到准确可靠的结果。此外,红外光谱法对包裹体期次及成熟度分析过程中,由于其他矿物在 3000 cm^{-1} 处的强吸收干扰,影响包裹体吸收峰面积的测量,使得分析结果不准确,所以此类分析需结合激光拉曼光谱法完善对包裹体的测量,进而准确地提供流体成分等信息。

1.2 红外光谱技术的应用

随着红外光谱技术的不断发展,红外光谱的定量分析逐渐成为分析测试研究的热点之一。在油气地球化学领域,红外光谱仪应用于干酪根类型、成熟度及油气包裹体成分等领域的研究已经成熟,作为传统的干酪根地球化学特征研究方法,通过干酪根中基团对红外光吸收波段和强度的不同,研究有机质的类型、成熟度等,进而为烃源岩的形成环境、生烃能力及有机质类型等研究提供依据。近年来,红外光谱法已经广泛应用于油气包裹体的成分、丰度、均一温度等方面的研究,从而为油气藏评价、盆地古地温及盆地构造史等提供依据^[4]。同时红外、近红外光谱技术与其他分析方法的结合日益广泛地应用于地质分析各个领域^[5-6]。例如,运用红外光谱法在不同热模拟温度下,对新疆塔里木盆地库车坳陷阳霞侏罗纪煤中抽提的干酪根进行测定,确定该区为Ⅲ型干酪根,进而为烃源岩演化提供依据;通过红外光谱法对西北地区侏罗系和白垩系沉积盆地中的干酪根进行测试,不仅划分有机质类型和成熟度,还通过脂族结构指数与芳香结构指数将烃源岩划分为煤沼相、湖沼过渡相和湖相;采用红外光谱法对大庆的海拉尔盆地中乌 27、巴 16、希 3 井样品中的包裹体进行测定,根据甲基与亚甲基的特征红外吸收峰,不仅可判断包裹体中有机质的成熟度,还可通过计算甲基与亚甲基的比值划分不同的成藏期次。巴 16 井第一期油气包裹体比值为 $8.03 \sim 9.92$,成熟度很低;第二期油气包裹体比值为 $1.42 \sim 5.79$,成熟度较高。希 3 井只有一期成藏,其比值为 $3.25 \sim 5.44$,成熟度较高^[7-11]。此外,红外光谱在野外地质调查研究工作中区分层状硅酸盐中单矿物(黏土矿物、绿泥石、蛇纹石等),含羟基之硅酸盐矿物(绿帘石、闪石等),硫酸盐矿物(明矾石、黄铁钾矾、石膏等),碳酸盐矿物(方解石、白云石等),金属卤化物和金属硫化物等非常有效,根据 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动在红外光谱中吸收强度,较易判断酮类、醛类、酸类、酯类及酸酐等有机化合物的官能团。

采用德国布鲁克公司生产的 Vertex70 型傅里叶变换红外光谱仪 Hyperion 显微镜,对贵州仁怀地区震旦系灯影组碳酸盐岩进行测试。根据白云石 $1441\text{ cm}^{-1} \pm$ 、方解石 $1426\text{ cm}^{-1} \pm$ 的吸收峰可快速对方解石与白云石进行区分(图 1),白云石($\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$)、方解石(CaCO_3)均为三方晶系,根据选择定则白云石与方解石振动模式有对称伸缩振动(ν_1)、面外弯曲振动(ν_2)、非对称振动(ν_3)、面内弯曲振动(ν_4)。

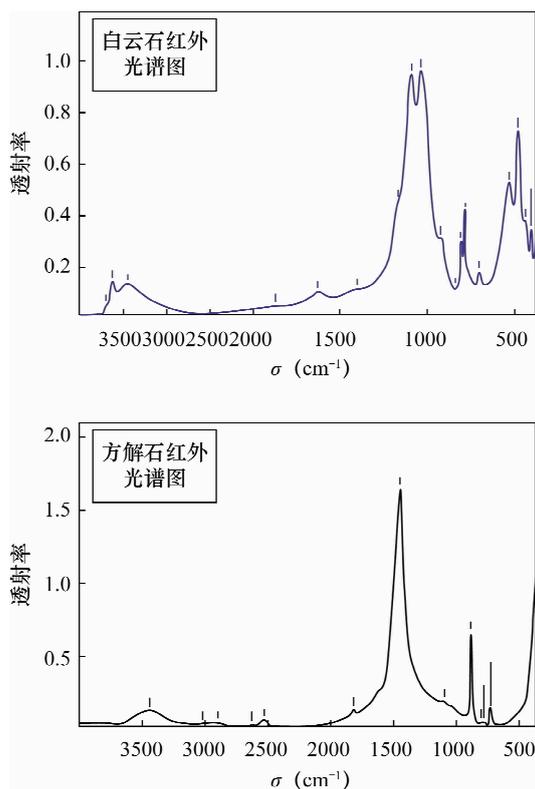


图1 白云石与方解石红外光谱图

Fig. 1 Infrared spectra of dolomite and calcite

在白云石红外谱图中可以观察到在 $1500 \sim 500\text{ cm}^{-1}$ 一般有 $5 \sim 6$ 个吸收带,包括对称伸缩振动(ν_1) $1050\text{ cm}^{-1} \pm$ 、面外弯曲振动(ν_2) $881\text{ cm}^{-1} \pm$ 、非对称振动(ν_3) $1446\text{ cm}^{-1} \pm$ 、面内弯曲振动(ν_4) $729\text{ cm}^{-1} \pm$ 。其中 ν_3 为一宽峰吸收最强,同时也是白云石的特征吸收峰; ν_1 的吸收强度较中~弱,在 $1000 \sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 呈现为一肩宽峰;在 $2526\text{ cm}^{-1} \pm$ 出现弱的吸收峰,吸收强度与 ν_3 相差 2 个数量级,为反对称伸缩振动与伸缩振动的和频峰; $1819\text{ cm}^{-1} \pm$ 出现的弱吸收峰为对称伸缩振动与面内弯曲振动的和频峰。方解石红外谱图中可以观察到在 $1500 \sim$

500 cm^{-1} 范围内一般有 4~5 个吸收带,包括碳酸钙 CO_3^{2-} 反对称伸缩振动 (ν_3) 1433 $\text{cm}^{-1} \pm$ 、面外弯曲振动 (ν_2) 878 $\text{cm}^{-1} \pm$ 、面内弯曲振动 (ν_4) 713 $\text{cm}^{-1} \pm$ 、对称伸缩振动 (ν_1) 红外吸收峰非常弱,反对称伸缩振动 (ν_3) 吸收峰最强,而且峰宽较大;在 2980、2873、2511、1795 cm^{-1} 还出现中~弱的吸收峰,前两个吸收峰是方解石中 CO_3^{2-} 反对称伸缩振动吸收峰的一级倍频峰;2511 cm^{-1} CO_3^{2-} 吸收峰是 CO_3 反对称和对称伸缩振动的和频峰,1795 cm^{-1} 吸收峰是 CO_3 对称伸缩振动和面内弯曲振动和频峰。方解石中常含有 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 等元素,由于不同元素的原子半径的差异会影响晶格振动频率,从而导致面内弯曲振动 (ν_4) 在红外光谱图中发生变化,所以在方解石的红外光谱中可根据面内弯曲振动 (ν_4) 的变化对方解石族矿物的矿物种进行鉴定(表 1)。

表 1 矿物红外吸收特征峰

Table 1 Characteristic infrared spectrometric peak of minerals

矿物	ν_2	ν_3	ν_4
白云石	881 \pm	1441 \pm	729 \pm
方解石	876 \pm	1426 \pm	713 \pm
菱镁矿	886 \pm	1445 \pm	747 \pm

运用红外光谱仪进行矿物定性分析克服了光学显微镜下光性差异小、需染色对矿物区分的琐碎环节,而且随着红外光谱仪相关软件的智能化、操作的简单化及分析测试成本的降低,使得红外光谱仪在岩矿鉴定的定性分析中可得到广泛的应用。

2 X 射线粉晶衍射法

岩石中矿物的定量分析是岩石定名、矿床评价及矿石选冶的重要依据,因此是岩矿鉴定的主要内容之一。由于岩石中矿物的复杂性,岩石中矿物精准定量分析一直是岩矿鉴定的难点之一,近年来随着计算机科学的发展,使得光学显微镜下对矿物进行定量分析成为现实,并得到广泛使用。然而,在实际应用过程中,显微镜的放大倍数、矿物的光学特性鉴定、统计矿物的粒径及选择区域的代表性等因素均会直接影响矿物定量分析的精度^[12]。运用 X 射线粉晶衍射根据矿物的衍射强度与含量成正相关关系,快速准确地对岩石中矿物含量进行分析,且随着数据库的完善能够快速对自然界 95% 以上的矿物种进行快速、准确的定量分析^[13]。

2.1 X 射线粉晶衍射技术特点

X 射线衍射法是测定晶体结构的主要方法,具有分析数据重现性好、对样品无损伤、分析成本低、分析范围广、分析速度快等优点。目前 X 射线衍射仪主要应用于矿物的定量分析,晶体结构分析,矿物有序度研究,类质同象研究,结晶度研究,晶胞参数测定,结晶过程、相转变及矿物表面物相研究等,从而为矿物成因、矿床成因、矿床资源评价及矿物岩石应用等提供科学依据。X 射线粉晶法常用的定量分析方法有:直接分析法、内标法、基体清洗法(K 值法)、增量法(冲稀法)、无标样法等,根据不同的样品选择合适的方法均能获得较理想的结果。荷兰帕纳科 X'PertPro X 射线衍射仪,大大提高了录谱强度、灵敏度和分辨率,使得微量相或微量样的鉴定更加可行容易。

但在岩石中各种不同的矿物紧密共生、伴生,当矿物含量低于 15% 其衍射峰较弱,较易受其他矿物衍射峰的影响,因此很难对其进行准确的定量分析。此外,由于黏土矿物成分、结构易变从而导致分析结果存在误差,因此在对黏土矿物进行分析时需结合扫描电镜、电子探针等大型仪器,通过综合分析进而准确地对岩石中矿物含量进行分析。

2.2 X 射线粉晶衍射技术的应用

碳酸盐矿物的定量分析,在光学显微镜下多采用染色法,但是通过染色法估算方解石与白云石的含量存在较大的随机性和主观性,很难客观准确地获得碳酸盐矿物的含量。然而采用 X 射线衍射法能快速、准确地对其进行定量分析。例如,采用 X 粉晶衍射,能快速对碳酸盐岩中方解石与白云石的含量进行分析,且结果与化学分析结果吻合^[14]。其次,元素的类质同象是元素赋存状态的一种形式,是矿床综合评价的依据之一,同时类质同象反映的元素属性也是地球化学研究的重要依据。运用 X 射线粉晶衍射分析川西微晶白云母的矿物类质同象特征,首次发现矿床中存在白云母-多硅白云母矿物组合,具有重要地质意义^[15]。在白云石有序度研究中,通过 X 射线衍射仪对白云石(015)与(110)晶面进行测试,根据二者反射强度比值 $\delta = I_{(015)} / I_{(110)}$ 准确计算白云石有序度,当两条衍射线强度相等时白云石有序度为 1,如果 Ca 元素增加白云石 $I_{(015)}$ 衍射强度会减弱,导致白云石的有序度小于 1^[16-18]。运用 X 射线粉晶衍射法对川东二叠系储层中的白云石有序度进行分析,发现二叠系长兴组的白云石有序度较高,认为川东二叠系长兴组的白云石为埋藏白云化模式形成,具有重要的实际

意义^[17]。此外,白云石的有序度还可为成岩演化史、沉积环境及油气运移通道及矿物成因提供依据。

运用荷兰帕纳科 X'PertPro X 射线衍射仪,采用拟合法将重庆南川志留系小河坝组长石砂岩测试结果与国际范围内广泛认可的 IUDD 粉末衍射文件进行拟合,获得岩石中石英含量为 65%,钾长石含量为 25%,黏土矿物含量为 10% (图 2)。此方法不仅操作简单、分析快捷,而且用于对比的数据库收录了超过 25861 条以上的矿物和矿物相关的条目,基本上覆盖了自然界全部的矿物,确保了测试结果的权威性与准确性。

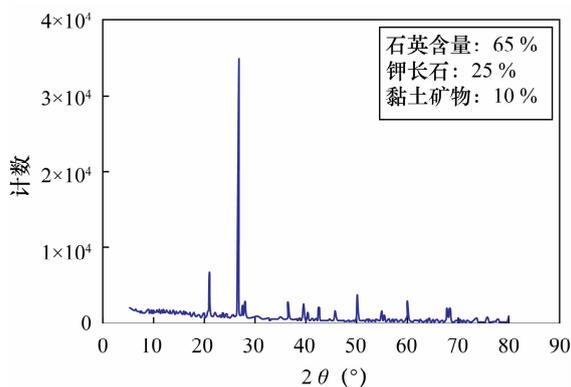


图 2 长石砂岩 X 射线衍射定量分析图谱

Fig. 2 Quantitative analysis spectrum of feldspar sandstone by X-ray diffraction

3 激光拉曼光谱法

岩石的成岩作用研究作为岩矿鉴定的主要内容之一,不仅可揭示岩石的沉积史与埋藏史,还可为油气的运移等研究提供依据。光学显微镜下通过观察岩石中矿物间的相关关系及矿物的形态特征,间接地推导岩石沉积与埋藏过程中的物理化学条件。此种方法虽然简便,但是分析结果与鉴定者水平、经验息息相关,因此存在较大的主观性。目前,拉曼光谱测试包裹体的温度与成分等已是一项成熟的测试技术,运用激光拉曼光谱仪可准确、快速地对岩石中流体包裹体的成分进行准确测试,还可根据拉曼位移与温度、压力间的相关关系获得岩石埋藏过程中的物理化学条件,此外还可根据在 $1580 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1350 \sim 1380 \text{ cm}^{-1}$ 中振动频率强度、谱峰的半高宽及形状等指标,从而获得沉积岩中有机质的成熟度及形成温度等信息,进而为岩石的埋藏史、沉积环境及生油/气研究提供依据^[19-20]。

3.1 拉曼光谱技术优势与应用

拉曼光谱是一种分子光谱微区分析技术,能直接、准确、快速、无损地对样品进行测试,且测定的频率范围宽,样品用量极少,无需做前处理。拉曼光谱法主要用于矿物、包裹体、岩石熔体和古生物的分子结构及成分信息。目前拉曼光谱仪主要应用于包裹体温度、成分的测试,快速准确地对气相、液相、水溶液相和固体包裹体特别是单个包裹体成分进行非破坏性分析,是目前最为先进的包裹体成分分析方法。英国 Renishaw invia 拉曼光谱仪的通光率 $>30\%$,光谱范围 $200 \sim 1000 \text{ nm}$,空间分辨率为:横向 $0.5 \mu\text{m}$ 、纵向 $2 \mu\text{m}$,灵敏度较其他激光拉曼光谱高,更为稳定。

运用激光拉曼光谱可对包裹体中的 $\text{CH}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 体系进行测试,根据拉曼位移呈现的一级指数递减趋势,可指示流体包裹体的压力;根据 1580 cm^{-1} 的尖锐峰、 $2200 \sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ 二级峰区域中吸收峰与半峰宽的差异能快速有效地识别鄂尔多斯大牛地气田烃源岩与煤样品中的有丝质体、半丝质体、镜质体及壳质体等有机显微组分^[21-22]。运用激光拉曼光谱法对贵州烂泥沟金(汞、锑)矿床中包裹体进行研究,发现该区流体包裹体中含有许多有机质以及其他无机成分,进而为该矿的成矿流体性质研究提供科学依据^[23]。通过测试包裹体均一温度、捕获温度、压力的计算为烃源岩及储层的演化、油气勘探开发及成矿规律等提供科学依据,还可根据包裹体产出及分布特征为油气生成-运移-聚集提供依据^[24]。此外,运用拉曼光谱还可分析 N、O、H 同位素并成功分析方解石中的氧同位素^[25-26]。

近年,随着仪器的不断发展,拉曼光谱仪与其他仪器的组合对矿物/元素进行分析逐渐成为拉曼光谱发展的主要方向之一。将激光拉曼与近红外光谱结合可有效地降低荧光背景,进而提供反映物质结构的精细谱带,同时根据分子的散射强度与样品浓度成正相关关系,可对矿物的含量进行定量分析。但是需根据不同的样品选择不同的浓度,当样品浓度过低较难精确获得待分析区的晶体结构、化学成分等信息。

3.2 流体包裹体的拉曼光谱分析

采用英国 Renishaw invia 拉曼光谱仪对贵州仁怀震旦系灯影组碳酸盐岩中气液包裹体成分及均一温度进行测试,根据拉曼光谱谱图中峰位识别出有甲烷、二氧化碳(图 3),再根据拉曼谱图中甲烷的位

移获得其均一温度为 193.7°C, 从而提供成矿流体的物理化学条件及成矿温度等信息。

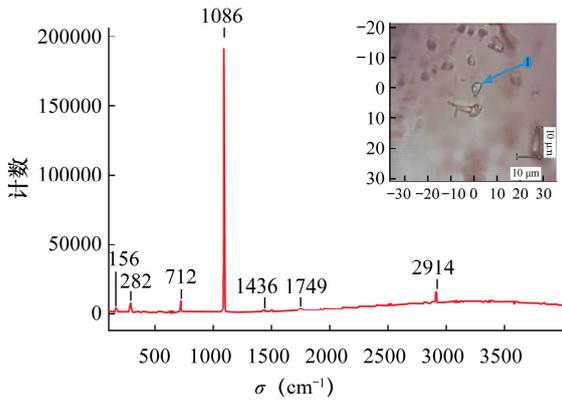


图3 包裹体拉曼光谱图

Fig. 3 Raman spectra for the inclusion

4 扫描电镜法

岩石的组构不仅与岩石的成因密切相关, 还可为沉积环境、油气储集性能及岩石分类命名等研究提供依据, 因此作为岩矿鉴定的主要内容之一。目前, 光学显微镜作为岩石结构组分观察的主要手段, 主要观察岩石中矿物的相关关系、矿物的赋存状态、空隙的形态及分布等特征。然而随着地质勘探的不断深入微细矿物、页岩储集空间等的研究在地质工作中日益重要, 但是由于光学显微镜的分辨率及放大倍数的限制无法观察到微米/纳米级矿物的形貌特征及孔隙的形态、分布规律。扫描电镜分辨率达到 1 nm、放大倍数达到数十万倍, 通过二次电子图像可清晰地观察到纳米/微米矿物的表面形貌特征、微孔隙的形态及分布等, 进而为岩石的成因、矿物的选冶及储层评价等提供依据。此外, 扫描电镜通过对微孔隙的形态进行观察, 还可推断储层埋藏阶段主要的成岩作用类型等信息^[27]。

4.1 扫描电镜技术优势与应用

扫描电镜作为微区原位分析的主要测试仪器之一, 具有分辨率高、景深大、放大倍数大、图像立体感强等优点。其中常规扫描电镜、透射扫描电镜、环境扫描电镜在地质找矿及石油勘探中使用频率较高、普及较广。扫描电镜主要用于对矿物的形貌特征观察、矿物间的相关关系、矿物的赋存状态及页岩气储层中的微米-纳米孔隙进行观察。日立 S-4800 型场发射扫描电镜二次电子分辨率为 1 nm, 放大倍数为 20~80 万倍, 可清晰地对结构、构造及微区形貌

特征进行观察。扫描电镜与其他仪器的组合也是其优势之一, 例如扫描电镜与 X 射线技术结合, 能快速对矿物进行定性/量分析, 是一种能对微观结构进行全面分析的组合^[28-29]。透射电镜可用于对矿物的内部结构特征进行观察, 进而指示矿物的成因。

黏土矿物是沉积岩中的主要矿物之一, 是影响油气开发的主要因素之一, 不同的黏土矿物对储层有不同程度的影响, 通过扫描电镜可以在不破坏试样的状态下清晰地观察到高岭石呈片状、蒙脱石呈絮状、伊利石呈蜂窝状及丝缕状、绿泥石呈针叶片状, 进而了解各种黏土矿物的形态特征。如: 伊利石一般不存在于富钾的碱性条件; 蒙脱石形成于富钠与钙的碱性条件; 高岭石常存在于酸性环境。此外, 随着埋藏深度的增加、pH 值的变化及 K^+ 的加入, 高岭石易变为伊利石。通过扫描电镜下黏土矿物的形貌特征进而了解不同矿物的特性, 从而为地层对比、成岩作用过程、成岩阶段及次生变化、盆地埋藏史恢复及热演化等提供依据^[30]。近年由于非常规天然气的勘探需求, 扫描电镜广泛用于油页岩及致密砂岩中纳米孔隙的观察, 进而提供页岩中孔隙类型及孔隙分布的特征, 为储层物性特征研究及储层评价提供依据^[31]。页岩中的纳米/微米孔隙是页岩气赋存的主要场所, 决定了页岩中游离气、吸附气的储集能力; 页岩中发育的微裂隙不仅为页岩气的运移提供了通道, 还可作为游离气的赋存空间, 提高了储层性能^[32-34]。运用扫描电镜背散射电子信号观察伊朗东部地表露头含硫化物的铬铁矿及硅酸盐中自形、半自形的硫钨矿、硫钼矿及其共生硫化物等矿物, 还观察到铂族矿物以浸染状、乳滴状及其他不规则形状分布于载体矿物中, 从而为铂族矿物的研究及矿床的评价提供依据^[35-36]。因此运用扫描电镜对矿物的微区进行观察, 可获得矿物原位、立体、真实的形貌特征及矿物间的相关关系, 且不破坏岩石的组构。目前扫描电镜与能谱仪的结合日益紧密, 不仅可直接观察矿物的形貌特征, 还可对矿物组成元素进行分析。因此运用扫描电镜对岩石中矿物结构构造进行研究, 可为岩石的沉积环境、成因及矿床的成矿规律等提供依据。

4.2 黏土矿物的扫描电镜分析

采用日立 S-4800 型场发射扫描电镜在 Acc: 15 kV, 放大倍数: $\times 2000$, 观察四川盆地二叠系阳新统黏土岩新鲜断面中矿物的形貌特征, 在二次电子图像中, 可观察到高岭石及其转化的伊利石的形态特征, 高岭石呈较标准的自形六方板状、厚度 0.5~1 μm , 边缘部分溶蚀呈锯齿状。伊利石由高岭石转化而来, 呈絮状、丝条状、丝缕网络分布于高岭石的

表明或边缘(图4)。通过对黏土矿物的形貌特征进行观察,从而为储层评价、成岩作用及成岩阶段的分析提供依据。

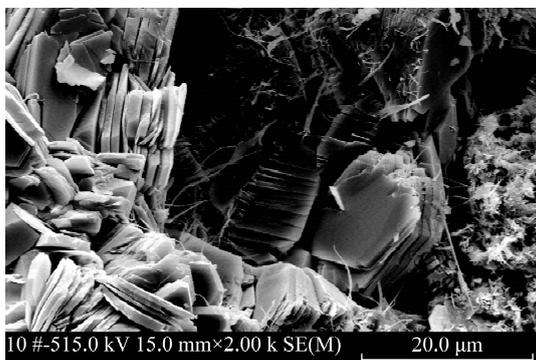


图4 高岭石二次电子图像

Fig.4 Two electronic image of kaolinit

5 结语

岩石矿物鉴定作为地质工作的基础,是一项综合性极强的分析测试工作,只有准确地对岩石中矿物的种类、含量、结构及构造特征等进行正确的分析,才能提供准确的岩石沉积环境、岩石成因、矿物组合及成岩变化等信息。随着仪器的发展,仪器联用成为分析测试常采用的手段,因此整合谱学与微区分析的优点,形成新的分析测试方法,将其应用于岩石矿物鉴定,是大型仪器的发展方向,同时也是岩矿鉴定研究的主要内容。

以红外光谱仪、X射线衍射仪等谱学仪器、扫描电镜为基础,建立的现代岩石矿物鉴定方法,能够全面、精准地提供岩石中矿物信息、准确的矿物含量、客观准确的成岩作用信息、清晰的矿物微观形貌及结构特征,而且仪器功能相互重叠,测试结果相互验证,保证了测试结果可靠性,为油气勘探及地质找矿提供了全面、精准、可靠的分析测试结果。以这些现代大型仪器构建的岩石矿物鉴定方法,与传统的光学显微镜方法相比,不仅大大地提高了岩矿鉴定的精准度,还大大拓宽了岩矿鉴定的范围(如纳米/微米级的矿物、矿物的不同变种等),能够准确、快速、客观地鉴定岩石中的矿物,进而为地质勘探奠定了坚实的基础。

6 参考文献

[1] 赵瑶兴,孙祥玉.有机分子结构光谱鉴定[M].北京:科学出版社,2003:2-30.
[2] 李军华,吴炜,何艳.近红外光谱对天然岩石中矿物成

分含量测定的研究[J].光谱学与光谱分析,2013,33(1):85-88.
[3] 修连存,郑志忠,俞正奎.近红外光谱仪测定岩石中蚀变矿物方法研究[J].岩矿测试,2009,28(6):519-523.
[4] 褚小立,许育鹏,陆婉珍.用于近红外光谱分析的化学计量学方法研究与应用进展[J].分析化学,2008,36(5):702-709.
[5] Kemeny G J. Handbook of Near-Infrared Analysis [M]. New York:Marcek Dekker,2001:1-6.
[6] 李敬岩,褚小立,田松柏.红外光谱快速测定原油硫含量[M].石油学报,2012,28(3):476-480.
[7] 李岩,王云鹏,赵长毅,卢家灿.煤中干酪根在热演化中结构变化的红外光谱研究[J].矿物岩石地球化学通报,2013,31(1):97-101.
[8] 陈建平,罗平,李晋超.用干酪根红外光谱划分烃源岩有机相[J].科学通报,1998,43(5):544-547.
[9] 邹育良,霍秋立,俞萱.油气包裹体的显微红外光谱测试技术及应用[J].矿物岩石地球化学通报,2006,25(1):108-109.
[10] 鲁雪松,宋岩,柳少波,蒲泊伶,张鼎,张宝收.流体包裹体精细分析在塔中志留系油气成藏研究中的应用[J].中国石油大学学报,2012,36(4):46-52.
[11] Pironon J, Barres Q. Semi-quantitative FT-IR microanalysis limits: Evidence from synthetic hydrocarbon fluid inclusions in sylvite[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1990, 54: 509-518.
[12] Allard B, Sotin C. Determination of mineral phase percentages in granular rocks by image analysis on a microcomputer[J]. *Computer and Geosciences*, 1988, 14(2):261-269.
[13] 庞小丽,刘晓晨,薛雍.粉晶X射线衍射法在岩石学和矿物学研究中的应用[J].岩矿测试,2009,28(5):452-456.
[14] 郝原芳,赵爱林.方解石、白云石定量分析——X射线衍射法快速分析[J].有色矿冶,2005,21(5):58-60.
[15] 邓苗,汪灵,林金辉.川西微晶白云母的X射线粉晶衍射分析[J].矿物学报,2006,26(2):131-136.
[16] 钟倩倩,黄思静,邹明亮.碳酸盐岩中白云石有序度的控制因素[J].岩性油气藏,2009,21(3):51-55.
[17] 曾理,万茂霞,彭英.白云石有序度及其在石油地质中的应用[J].天然气勘探与开发,2004,27(4):64-72.
[18] Fuchtbauer H. Sediments and sedimentary rocks[M]// Engelhardt W V, Fuchtbauer H, Muller G. Sedimentary petrology. New York-Toronto-Sydney: Halsted Press Division, John Wiley & Sons, 1974:303-305.

- [19] 何谋春,张志坚. 显微激光拉曼光谱在矿床学中的应用[J]. 岩矿测试,2001,20(1):43-46.
- [20] 胡凯,刘英俊. 沉积有机质的拉曼光谱研究[J]. 沉积学报,1993,11(3):64-70.
- [21] 陈勇,周瑶琪,查明,林承焰,王强. $\text{CH}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 体系流体包裹体拉曼光谱定量分析和计算方法[J]. 地质论评,2007,56(6):814-821.
- [22] 鲍芳,李志明,张美珍,王汝成. 激光拉曼光谱在有机显微组分研究中的应用[J]. 石油实验地质,2012,34(1):105-109.
- [23] 张志坚,张文淮. 黔西南卡林型金矿成矿流体性质及其与矿化的关系[J]. 地球科学——中国地质大学学报,1999,24(1):74-78.
- [24] 刘德汉,肖贤明,田辉,卢家烂,闵育顺. 含油气盆地中流体包裹体类型及其地质意义[J]. 石油与天然气地质,2008,29(4):492-500.
- [25] Bloom S D, Harney R C, Milanovich F P. Stable isotope measurements in nitrogen and oxygen using Raman scattering [J]. *Applied Spectroscopy*, 1976, 30(1):64-67.
- [26] Rafael V A, Gorokhov Y A, Arkadii Z G. Use of a unabled compressed-hydrogen Raman laser in isotope separation [J]. *Journal of Quantum Electronics*, 1976, 66(9):1123-1124.
- [27] 包书景. 扫描电镜及能谱仪在河南油田石油地质研究中的应用[J]. 电子显微学报,2003,22(6):607.
- [28] 杜婷,周振新,李丽敏,张正极. 扫描电镜中颗粒能谱定量分析的质量效应[J]. 试验技术与方法,2012,48(6):365-367.
- [29] 傅志强,郭俊诚,贺翠翠,赵江勇,刘锡贝. 扫描电镜纳米尺度测量的标准化研究[J]. 标准科学,2012(3):32-35.
- [30] 刘伟新,史志华,朱樱,曹寅. 扫描电镜/能谱分析在油气勘探开发中的应用[J]. 石油实验地质,2001,23(3):341-343.
- [31] 焦淑静,韩辉,翁庆萍,杨峰,姜大强,崔立山. 页岩孔隙结构扫描电镜分析方法研究[J]. 电子显微学报,2012,31(5):432-435.
- [32] 刘大永,郭慧娟,彭平安. 下扬子地区下古生界页岩纳米孔隙特征及其控制因素[J]. 煤炭学报,2013,38(5):778-882.
- [33] 杨峰,宁正福,胡昌蓬. 页岩储层微观孔隙结构特征[J]. 石油学报,2013,34(2):301-311.
- [34] Javadpour F, Fisher D, Unsworth M. Nanoscale gas flow in shale gas sediments [J]. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 2007, 46(10):55-61.
- [35] 赫尔伯特 L J 编著. 铂族元素的地质环境[M]. 北京:地质出版社,1988:1-6.
- [36] Godel B, Barnes S J. Platinum ore in three dimensions: Insights from high-resolution X-ray computed tomography [J]. *Geology*, 2010, 38(12):1127-1130.

Application of IR/SEM and Other Modern Instruments for Mineral Identification

*DU Gu*¹, *WANG Kun-yang*¹, *RAN Jing*¹, *WANG Feng-yu*¹, *PAN Zhong-xi*¹

(Chengdu Geological Survey Center, China Geological Survey, Chengdu 610081, China)

Abstract: Due to the limitations of resolution and magnification for the traditional optical microscope, qualitative analysis for fine particles is inaccurate and quantitative analysis of minerals contains errors, which makes it impossible to obtain accurate nano to micron grade mineral morphology and structure characteristics. With the development of oil and gas exploration and geological prospecting, all minerals in rocks and pores, and trace element information are required. Thus, integrating the Fourier Infrared Spectrometer, X-ray Diffractometer, Raman Spectrometer, and Scanning Electron Microscope, to obtain a mineral identification method on the basis of large-scale instruments, as described here, is essential for current geological work. The Fourier infrared spectral range is $7500 - 370 \text{ cm}^{-1}$, and is ideally suited for rapid and accurate qualitative analysis of minerals of more than 30% content in solid, liquid, or gas samples. It is mainly used for organic matter analysis, and then for some inorganic compounds with polar bond and metal oxide. The minerals which have greater concentration than 15% in the sample can be accurately analyzed quantitatively by X-ray Diffractometer. Nowadays, it is mainly used for qualitative analysis of all kinds of crystal mineral, also for analysis of carbonate minerals that without hydrated. The Raman Spectrometer spectral range is 200 – 1000 nm and the horizontal and vertical spatial resolutions are 0.5 μm and 2 μm , which can be utilized to obtain the temperature, pressure and fluid composition in the process of diagenesis based on the inclusion study. At present, it is mainly used for fluid inclusion composition test, then for qualitative analysis of liquid, powder and solid samples that have polarizability molecular. The resolution of the scanning electron microscope is up to 1 nm, which is suitable to clearly observe the morphology of nano-micron grade mineral characteristics and structure characteristics. It is mainly used for any non magnetic nano-micron grade of solid mineral morphology observation and related relations. This method of rock mineral identification through large-scale instruments is a significant improvement over traditional methods by being able to identify different varieties of minerals at the micro and nano level. It can also provide comprehensive, precise rock mineral content and mineral composition, accurate diagenetic mineral microstructure and structure characteristics. The overlapping instrument functions and mutual verification can ensure the reliability of test results. Compared with the traditional optical microscope identification method, modern large-scale instruments reveal the information on mineral symbiosis, reaction, evolution, the formation of the rock, sedimentary/diagenetic environment, which provide accurate, comprehensive qualitative/quantity, fabric characteristics and diagenesis minerals information in order to complete geological work.

Key words: rock mineral identification; Infrared Spectroscopy; Raman Spectroscopy; X-ray Diffraction; Scanning Electron Microscope