

文章编号: 0254 - 5357(2006)04 - 0355 - 05

红外显微镜在地质学的应用与前景

李芳^{1,2}, 吕新彪¹, 刘艳荣³

(1. 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北 武汉 430074;

2. 中国地质大学研究生院, 湖北 武汉 430074;

3. 中国地质大学资源学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 在参阅大量文献的基础上, 论述了国内外红外显微镜在地质学应用的现状和前景, 介绍了红外显微镜设备及工作原理和样品制备方法, 并重点论述了目前红外显微镜应用于不透明矿物的内部特征、流体包裹体及微古生物等方面研究取得的成果, 指出了红外显微镜地质应用中尚存在的问题和解决方法。

关键词: 红外显微镜; 地质学; 不透明矿物; 内部特征; 流体包裹体; 微古生物

中图分类号: O657.33; P616.2 **文献标识码:** A

Application and Prospect of Infrared Microscopy in Geology

LI Fang^{1,2}, LIU Xin-biao¹, LIU Yan-rong³

(1. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources,
China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;

2. School of the Graduate, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;

3. School of the Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: Based on the literatures, the present development and the prospects of the infrared microscopic application in geology were reviewed. The infrared microscopic equipments, their operating principles and sample preparation methods were introduced. The applications and recent developments were emphasized, especially in researches on the internal characteristics of opaque minerals, fluid inclusions and microfossils. And the existing problems and their solving approaches were also discussed.

Key words: infrared microscopy; geology; opaque mineral; internal characteristics; fluid inclusion; microfossil

红外技术早在上世纪初就已经应用到矿物学研究领域。1928年, Lecomte^[1]首次用红外射线研究辉钼矿和辉锑矿的近红外光学特征, 并对其进行一系列矿物学结构研究。之后不少地质学家将红外光谱技术应用于矿物学的成分分析和结构研究中。显微红外技术发展比较晚, 主要包括两个方面: 一是显微红外光谱技术; 另一个是显微红外光

学成像技术。1983年 Bio-Rad/Dieilab 公司推出第一台傅立叶变换红外显微光谱仪(FTIR), 可以对显微中远红外光谱进行测定, 主要用于微量有机物质的成分分析, 目前此项技术已广泛应用于化学分析和化工产品检测。1984年, Campbell 等^[2]自行组装了第一台红外光学显微镜, 以近红外光作光源, 实现了对不透明矿物内部结构和流体包裹体的

收稿日期: 2006-01-14; 修订日期: 2006-03-24

基金项目: 中国地质大学(武汉)留学回国人员资金资助项目(CUGLX0305)

作者简介: 李芳(1981 -), 女, 山东威海人, 硕士研究生, 矿物、岩石、矿床学专业。E-mail: lfang811117@163.com。

红外光学成像研究。1987年, Campbell等^[3]还将这项技术结合显微测温分析, 应用于不透明矿物流体包裹体热力学特征研究。随后进行了一系列不透明-半透明矿物流体包裹体测定, 包括黑钨矿^[4-6]、硫砷铜矿^[7]、辉锑矿^[6,8]、赤铁矿和黑锰矿^[9]等, 其中研究最多的是黄铁矿^[6-7,10-12]。在此期间, Mancano等^[7]首次测定了黄铁矿流体包裹体的冰熔点温度; Lüders等^[6]首次测定黄铁矿流体包裹体均一温度等。近几年, 日本、澳大利亚和法国等国的地质学家也相继应用红外显微镜对不透明-半透明矿物的流体包裹体及其对成矿的意义作了一些研究工作, 取得了一些进展。

在国内, 由于技术和设备方面的原因, 一直没有开展这方面的研究。1991年, 许国建^[13]指出红外显微镜应用于不透明矿物流体包裹体的重要意义, 但并没有开展过具体的实验研究工作。近来, 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室成功组装了一台先进的红外显微镜, 初步试验表明其性能可以达到国外同类显微镜的精度和分辨率水平。

前人的研究成果表明, 红外显微镜在地质学研究方面的贡献已突出, 也将成为地质学进一步深入研究的有利技术手段。

1 红外显微镜工作原理及研究设备

1.1 工作原理

人类眼睛能够感应的可见光波长范围为 350~750 nm, 对应量子能量范围为 1.65~3.5 eV。矿物在肉眼之下之所以分为透明矿物、半透明矿物和不透明矿物, 这是由矿物电子跃迁所需能量(能级差)和可见光能量大小所决定的。当矿物电子跃迁能级差高于可见光的能量时, 可见光不被吸收而透射出来, 矿物则显现透明; 而当矿物电子跃迁能级差低于或等于可见光的能量时, 可见光被吸收从而使矿物不透明。石英、方解石、浅色闪锌矿等典型的透明矿物的能级差 > 3.5 eV, 可见光不被吸收而直接透过矿物, 从而使其晶莹剔透。大多数硫化物矿物在可见光表现出红色或黄色, 表明它们吸收了可见光中短波蓝光和绿光, 透射出红光和黄光, 如赤铁矿和辰砂等; 但绝大多数金属矿物能级差 < 1.65 eV, 吸收所有的可见光而不透明(图1)。

理论上, 某些金属矿物能级差比近红外射线能量高, 从而不吸收红外射线; 而在近红外条件下呈现透明(近红外波长 780~2500 nm, 对应量子能量 < 1.65 eV)。利用矿物这一性质, 地质学家开展

了半透明-不透明矿物的红外透射成像研究, 揭示半透明-不透明矿物的光学性质和内部结构, 为矿物学研究领域开辟一种新的研究手段。但由于人类眼睛对红外光无法直接感应, 必须借助于红外电子感应和影像生成技术, 直到上世纪 80 年代中期后, 才制造出用于观测研究类型的红外光学显微镜。这标志着真正实现了对半透明-不透明矿物内部结构和流体包裹体的研究。

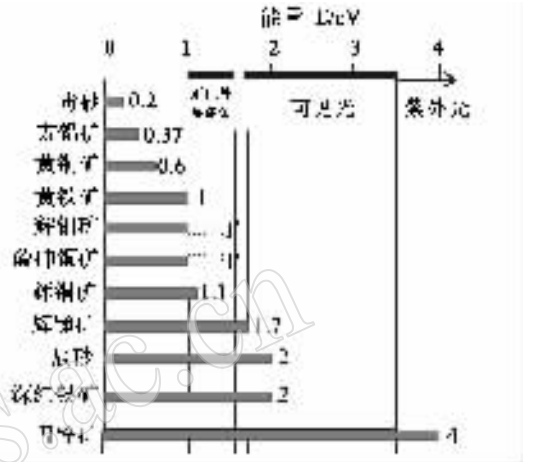


图1 几种半导体矿物能级差值^[14]

Fig. 1 Band gap energies for some semiconducting minerals^[14]

图中*表示红外显微镜($\lambda \leq 1.9 \mu\text{m}$)下透明。

1.2 仪器设备和样品制备

1.2.1 仪器设备

主体部分为红外显微镜, 配置红外 TV 照相机及计算机等辅助成像设备。流体包裹体热力学温度测定使用气流型加热-冷却台。

1.2.2 样品制备

样品的制备要求双面抛光薄片, 抛光效果好; 由于主矿物为半透明-不透明矿物, 故薄片要比常规透明矿物测温薄, 厚度一般在 90~120 μm 。

2 红外显微镜在地质学的应用

自 1984 年以来, 红外显微镜在地质学方面得到高度重视和广泛应用, 为地质研究提供了有利的技术手段。目前应用主要有以下方面。

2.1 不透明矿物内部特征研究

常规偏光显微镜只能观察透明和半透明矿物的内部结构、构造及流体包裹体等特征; 而金属矿物, 如黄铁矿、黄铜矿、黝铜矿、黑钨矿、闪锌矿等, 在常规偏光显微镜下为半透明或不透明, 很难开展

常规的显微光学研究。随着红外电子成像技术的发展,现在可以利用红外显微镜对一些半透明及不透明矿物进行深入的研究。

前人研究发现,适合红外显微镜研究的矿物主要有:黄铁矿、黑钨矿、硫砷铜矿、辉钼矿、辉锑矿、砷黝铜矿、黝铜矿、银镍黝铜矿、硫锑铜银矿、钛铁矿、赤铁矿、铬铁矿、车轮石、辰砂等矿物^[10,15]。

研究不透明矿物的内部特征主要包括生长环带、畸变结构等。生长环带的存在使单个晶体出现了明暗相间的条纹(图 2)。目前它的形成原因主要有两种:①明暗条纹间成分的差异,如硫砷铜矿生长环带暗条纹中 Sb/As 比值最高^[2];②明暗条纹成分并没有变化,由矿物中元素存在的状态不同引起的,如砷黝铜矿生长环带中铁离子状态不同或晶格缺陷造成的^[2]。

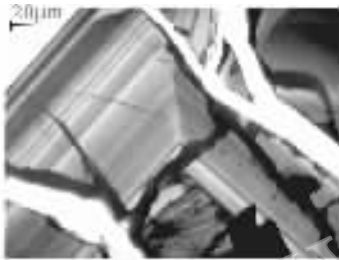


图 2 黄铁矿生长环带结构

Fig. 2 Growth zoning structure of pyrite

2.2 不透明矿物流体包裹体研究

流体的包裹体的研究是地质学研究中重要内容之一。它可以提供大量有关地质流体性质、成分、地质作用过程等微观信息,已逐渐成为地质学各分支学科研究的重点对象。早期矿物流体包裹体的研究主要针对石英、方解石等透明矿物开展,而这些矿物往往只是一些成矿过程中的伴生矿物,与金属矿物的生成条件有一定差异;因此,有些地质学家曾对透明矿物流体包裹体所提供的有关流体与成矿物理化学条件能否代表成矿时的实际流体和成矿条件表示了质疑^[3,5],认为有必要对金属矿物的流体包裹体进行直接的研究。

1990 年, Campbell 等^[5]在对英格兰康沃尔市的 Cligga Head 矿床中共生石英、锡石和黑钨矿流体包裹体的对比分析中发现,黑钨矿与石英和锡石的均一温度(homogeneous temperature, t_h)相差很大。

从图 3 可以看出,薄片黑钨矿在锡石之后形成,但石英和黑钨矿、锡石之间的关系却无法确定。

于是在该薄片不同位置取点测定三种矿物的均一温度,得出直方图(图 4)可以清楚地判断三者均一温度之间的关系。图 4 中可以看出,石英和锡石的均一温度相差近 50℃,对应压力差相当于 60 MPa,根据温度的变化得出矿物生成的顺序为:锡石→黑钨矿→石英。石英和锡石的流体包裹体数据无法正确反映黑钨矿形成的物理化学条件,从而证实了看似与之共生的脉石透明矿物并不能成为矿床研究的主要依据。

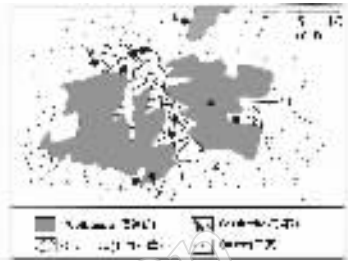


图 3 Cligga Head-C1 样品薄片素描图^[5]

Fig. 3 Sketch of thin section from Cligga Head-C1 sample^[5]

图中序号为流体包裹体测温点。

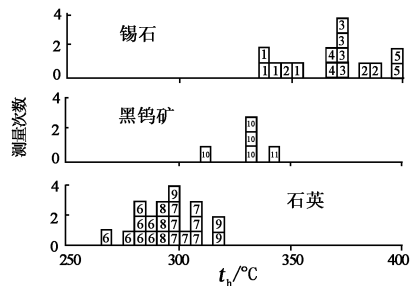


图 4 Cligga Head-C1 样品中锡石、黑钨矿和石英的均一温度直方图^[5]

Fig. 4 Histograms of homogeneous temperature of cassiterite, wolframite and quartz from Cligga Head-C1 sample^[5]

应用红外显微镜对不透明矿物流体包裹体观测的内容,与常规的偏光显微镜下透明矿物流体包裹体研究内容基本一致^[16]。不透明矿物的流体包裹体按成因也可分为原生、次生、假次生。其中原生包裹体是矿石矿物生长过程中随机捕获的,其成分、均一温度和盐度能够直接地反映成矿流体的性质;次生包裹体对于矿石形成后的地质演化历史研究具有重要的意义。不透明矿物流体包裹体岩相学观察内容有流体包裹体的大小、相态(气相、液相,很少见到子矿物)、形态(以不规则状、卡脖子状、椭圆形为主,其次为长形、近圆形、负晶形等)和充填度 F 。不透

明矿物流体包裹体研究最重要部分是红外显微镜的热力学研究,测定矿物的熔点和均一温度,它将直接提供成矿流体形成的温度、压力、盐度等条件。

2.3 古生物研究

高成熟度沉积物孢粉残余中暗色或不透明有机围岩中微化石,虽然在扫描电镜(SEM)或入射光中可以进行充分的研究,但是其内部特征仍然不清楚。使用红外显微镜可以对孢粉如孢子、疑源类、几丁虫类、蠕虫腭化石、植物碎屑和动物碎屑等进行深入的研究^[17]。红外显微镜为微观古生物学研究发展发挥了一定的作用。

红外显微镜在地质学其他方面的应用还有待将来进一步研究和发展。

3 红外显微镜应用出现的问题及解决方法

红外显微镜应用过程中出现的主要问题是透明矿物在红外射线下的透明度变化,主要来自以下方面。

3.1 矿物自身的特征导致的红外不透明

3.1.1 微量元素造成透明度的变化

半导体矿物如硫化物矿物等在红外透射中透明度变化范围比较大,主要的原因是微量元素的存在导致矿物电子跃迁能级差的降低,从而导致矿物在近红外条件下不透明。Richards等^[10]指出进入黄铁矿晶格中 $w(\text{As}) > 0.5\%$ (质量分数)时,黄铁矿将完全不透明。这正是由于As置换黄铁矿中的S使电子跃迁能量降低,如黄铁矿(FeS_2)的能级差约为1.0 eV,而毒砷(FeAsS)则降低至0.2 eV。

3.1.2 不同成因的同种矿物透明度的变化

红外显微镜研究并不是适合所有成因的不透明矿物。适合研究的矿物主要来自于伟晶岩型和热液型矿床,其他类型的矿床都会影响矿物的透明度。同种矿物一般形成于低温矿床的透明度较小,沉积型矿床则根本不透明。

3.1.3 流体包裹体透明度的变化

很多不透明矿物的流体包裹体整体为黑色,如赤铁矿和黄铁矿等矿物中均已见到。这种现象的存在目前有两种解释:①由主矿物与包裹体的流体相存在强折射造成的^[10];②被捕获的流体与主矿物发生反应,在包裹体内壁上形成某些显微矿物,这些矿物容易吸收红外射线而造成流体包裹体变暗^[11]。

矿物自身的特征造成红外射线下不透明解决的措施有:①适当降低样品的厚度,但最小厚度不能低于30 μm ,一般厚度130~90 μm 为宜;②从晶体

不同的方位进行制片,同时要增加抛光度,以减弱流体与主矿物间的强折射。如果以上方法都无效,则只能放弃该片,有待新的方法用于研究。

3.2 透明度随加热温度的不断升高而下降

不透明矿物流体包裹体温度测定时,降温对矿物的透明度没有影响;但在升温过程中,随着温度的不断升高,矿物的透明度则逐渐降低,直至无法观察。这是由于矿物电子跃迁能级差向红外能量更小的方向偏移,而造成了高温时矿物能级差的降低。如黄铁矿加热至200 $^{\circ}\text{C}$ 就开始模糊,在300 $^{\circ}\text{C}$ 时则完全不透明^[12]。对此采用Goldstein等^[18]提出的循环测温法,可以得到比较准确的测温数据。

4 红外显微镜在地质学应用的前景

20世纪80年代以来,红外显微镜应用于地质学领域的作用越来越突出,补充了矿物学中对不透明矿物内部结构、构造特征的描述和解释,开拓了流体包裹体学发展新的领域。

红外显微镜结合电子探针(EPMA)、扫描电镜(SEM)及激光拉曼光谱(LRS)等技术设备,将可以用于样品内部生长环带及畸变结构中S或Pb同位素分析和痕量元素分析(例如黄铁矿中S/Se和Ni/Co研究),为进一步了解矿物生长过程中化学成分变化、物理条件的改变及矿物各元素之间关系有着重要的作用。

红外显微镜应用中出现了很多问题需要进一步深入的研究得以解释。国外研究工作的重点在于不透明矿物的矿物学和红外透明度,而对于其应用于矿床学的研究还没有引起足够的重视。红外显微镜的半透明-不透明矿石矿物的研究,可以为矿床成因及模型建立提供直接的依据。这将成为今后工作的重点,也是最具有实际研究价值的领域。

随着红外技术和照相机技术的发展,红外观测范围将不断增大。红外照相机分辨率的提高,在地质学方面的作用将越来越突出。目前,我国红外显微镜应用于地质学的研究还是一项新兴的技术手段,具有很好的发展前途,将会引起地质学家广泛的重视。

5 参考文献

- [1] Lecomte J. Le Spectre Infra-rouge: Recuils Des Conférences-rapports de Documentation Sur la Physique [M]. Paris: Blanchard, 1928.
- [2] Campbell A R, Hackbarth C J, Plumlee G S, et al. Internal Features of Ore Minerals Seen with the Infrared

- Microscope [J]. *Economic Geology*, 1984, 79: 1387 - 1392.
- [3] Campbell A R, Robinson-Cook S. Infrared Fluid Inclusion Microthermometry on Coexisting Wolframite and Quartz [J]. *Economic Geology*, 1987, 82: 1640 - 1645.
- [4] Campbell A R, Robinson-Cook S, Amindyas C. Observation of Fluid Inclusions in Wolframite from Panasqueira, Portugal [J]. *Portugal Bull Minéral*, 1988, 111: 252 - 256.
- [5] Campbell A R, Panter K S. Comparison of Fluid Inclusions in Coexisting (Cogenetic?) Wolframite, Cassiterite, and Quartz from St. Michael's Mount and Cligga Head, Cornwall, England [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54: 673 - 681.
- [6] Lüders V, Reutel C. Possibilities and Limits of Infrared Microscopy Applied to Studies of Fluid Inclusions in Sulfides and Other Opaque Minerals [C] // *Proceedings of Pan-American Conference on Research on Fluid Inclusions (PACROFI)* VI. Madison, Wisconsin, 1996: 78 - 80.
- [7] Mancano D P, Campbell A R. Microthermometry of Enargite-hosted Fluid Inclusions from the Lepanto, Philippines, High-sulfidation Cu-Au Deposit [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59: 3909 - 3916.
- [8] Bailly L, Bouchot V, Bény C, et al. Fluid Inclusion Study of Stibnite using Infrared Microscopy; An Example from the Brouzils Antimony Deposit (Vendée, Armorican Massif, France) [J]. *Economic Geology*, 2000, 95: 221 - 226.
- [9] Lüders V, Gutzmer J, Beukes N. Fluid Inclusion Studies in Cogenetic Hematite, Hausmannite, and Gangue Minerals from High-grade Manganese Ores in the Kalahari Manganese Field, South Africa [J]. *Economic Geology*, 1999, 94: 589 - 596.
- [10] Richards J P, Kerrich R. Observations of Zoning and Fluid Inclusions in Pyrite using a Transmitted Infrared Light Microscope ($\lambda \leq 1.9 \mu\text{m}$) [J]. *Economic Geology*, 1993, 88: 716 - 723.
- [11] Lüders V, Ziemann M. Possibilities and Limits of Infrared Light Microthermometry Applied to Studies of Pyrite-hosted Fluid Inclusions [J]. *Chemical Geology*, 1999, 154: 169 - 178.
- [12] Kouzmanov K, Baily L, Ramboz C, et al. Morphology, Origin and Infrared Microthermometry of Fluid Inclusions in Pyrite from the Radka Epithermal Copper Deposit, Srednogorie Zone, Bulgaria [J]. *Mineralium Deposita*, 2002, 37: 599 - 613.
- [13] 许国建. 不透明矿物流体包裹体红外显微测温法的应用现状 [J]. *地质科技情报*, 1991, 10(3): 91 - 95.
- [14] Shuey R T. Semiconducting Ore Minerals [J]. *Amsterdam, Elsevier, Developments in Economic Geology Series*, 1975, 4: 415.
- [15] Lüders V. Fluid Inclusion Studies in Ore Minerals by Transmitted near Infrared Light Microscopy [J]. *GeoForschungs Zentrum Potsdam*, 2002, Section 4. 3 Telegrafenberg, D-14473 Potsdam.
- [16] 卢焕章, 范宏瑞, 倪培, 等. 流体包裹体 [M]. 北京: 科学出版社, 2000: 132 - 137.
- [17] Brocke R, Wilde V. Infrared Video Microscopy—An Efficient Method for the Routine Investigation of Opaque Organic-walled Microfossils [J]. *Erlangen*, 2001, 45: 157 - 164.
- [18] Goldstein R H, Reynolds T J. Systematics of Fluid Inclusions in Diagenetic Minerals [J]. *Society for Sedimentary Geology*, 1994, SEPM Short Course, Vol. 31.

欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告

《冶金分析》2007 年征订启事

国内统一刊号: CN 11 - 2030/TF

邮发代号: 82 - 157

国际标准刊号: ISSN 1000 - 7571

国外代号: 1579BM

国际 CODEN: YEFEET

广告经营许可证号: 1000004000026

《冶金分析》杂志是由钢铁研究总院、中国金属学会主办的冶金领域中权威的分析化学专业科技期刊。1981 年创刊,月刊,大 16 开 80 页,国内外公开发行。期刊主要报道冶金分析领域的新技术、新方法、先进经验、研究成果、综述文章及国内外冶金分析动态等,可供冶金、矿山、化工、机械、地质、环保、商检等部门的分析工作者和大专院校相关专业的师生参考。《冶金分析》为中国科技论文统计源期刊,中国科学引文数据库的核心库期刊,全国中文核心期刊,中国期刊网、万方数据网、美国工程信息公司 EI 数据库收录期刊,美国《CA》千种表中我国化工类核心期刊。多年来在“冶金、金属”类专业的统计源期刊中名列前茅,其中 2000 年影响因子值为 0.700,名列全国科技期刊(1411 种)第 56 位,并在“冶金、金属”类专业的统计源期刊中名列第一位。

自 2007 年起,《冶金分析》由双月刊变更为月刊,每期定价 10 元,全年 12 期,合计 120 元。全国各地邮局发行,如有漏订的单位和读者,请直接与编辑部联系。

编辑部地址: 北京海淀区学院南路 76 号 邮编: 100081 电话/传真: 010 - 62182398

E-mail: yjfx@analysis.org.cn yejinfenxi@163.com