

岛津 EPMA 对矿物中变价元素的测试——磁铁矿的分析

EPMA-025

摘要：矿物中变价元素的含量，往往能够反映其形成的地质条件，具有标志性意义，一直是地质学家们比较关注的问题。但以往电子探针对于这方面的测试却存在着不少的问题。本文充分利用岛津电子探针在硬件上的优势，采用全元素测试，包括超轻元素氧在内的测试思路对磁铁矿进行了测试，并根据电价平衡原则计算出变价元素的含量，得到了较为理想的测试结果。

关键词：全元素 超轻元素 氧变价元素 磁铁矿 EPMA

矿物中变价元素的含量，往往能够反映其形成的地质条件，具有标志性意义，一直是地质学家们比较关注的问题。但电子探针作为一种元素微区定量的测试仪器，在涉及到不同状态元素定量测试的时候一直是一个很大的问题。

一个典型的例子就是矿物中的元素 Fe，在矿物定量测试方面一直以全铁 (FeO) 的形式输出测试结果，虽然也可以改为以 Fe₂O₃ 或 Fe₃O₄ 的形式输出，但实际样品往往都是这些不同价态的铁氧混合构成，而不是单一的结构。出现这样的问题实质都是因为元素 O 的不直接测试，而是通过配比的形式给出的传统矿物定量测试方法导致的。

虽然针对不同价态的 Fe 的氧化物含量测试，曾经有学者尝试使用 L β /L α 的比例不同进行定量化研究，结果却总有些不尽人意，便利性和实用性也不够，导

致实际生产中采用这种方法的人寥寥无几，更多的停留在研究层面^[1-3]。

对于矿物来说，以往最主要的问题是氧元素含量不能够很准确地通过电子探针定量（这是由超轻元素的特性决定的），不得不使用配氧的方式测试矿物。

岛津电子探针高达 52.5° 的特征 X 射线取出角，兼具灵敏度和分辨率的全聚焦晶体，以及超轻元素专用的大尺寸晶面间距分光晶体的配置，这些特长对于超轻元素的定量具有硬件上的优势。

本文使用岛津电子探针通过对变价元素 Fe 的含氧矿物中元素氧的定量测试，再根据电价平衡原则计算出变价元素的含量，得到了满意的测试结果。相信这种测试思路和方法将会有效地促进某些地质问题的解决或是更深层次的认识。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津电子探针 EPMA-1720 电子探针显微分析仪

1.2 分析条件

加速电压：15 kV
束流：20 nA
束斑直径：5 μ m
测试时间：定量 10s

■ 样品前处理

地质透射偏光薄片试样，表面喷镀碳膜后进行测试。

■ 结果与讨论

当元素化合时，其外层电子由于受到其他元素核外电子干扰影响，能量可能会有些许的变化，这会导致在



核外电子跃迁产生特征 X 射线的能量与理论值有所偏离。在测试轻元素时尤甚，因为轻元素的核外电子层数较少，受干扰时表现的更为明显。为了了解所选择的主峰受其他化合元素可能带来的干扰以及标样选择对结果的影响，首先进行了待测试元素的峰形特征的确认和标样的相互验证。

3.2 标样选择—铁和氧的主峰 K α 峰形确认

对于 Fe 元素，蓝、紫、黑、绿和红线分别为测试的纯物质 Fe、Fe₂O₃、Fe₃O₄ 和 FeS₂ 的标样以及待测试样的 K α 线形；右图的绿、红、蓝和紫色线形分别为待测 SiO₂、Fe₃O₄、Fe₂O₃ 的标样和待测试样的 O K α 线形。

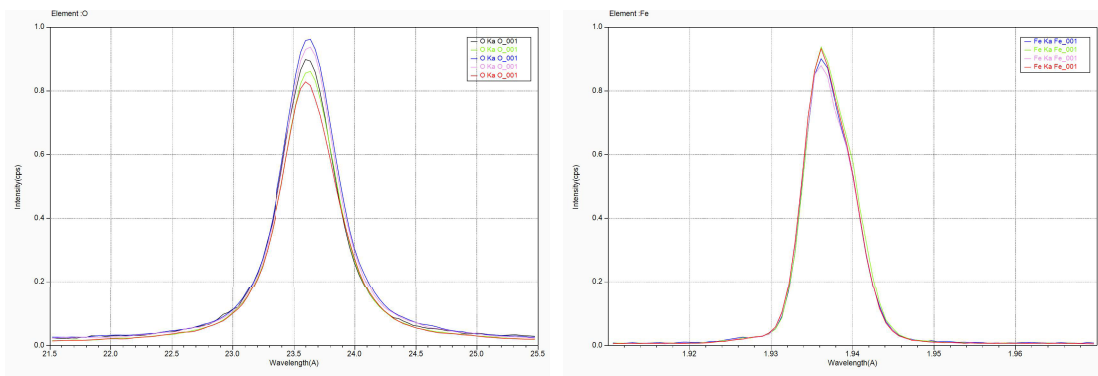


图 1 Fe 和 O 元素的 K α 主峰特征

从测试得到的峰形可以看出，元素 Fe 在第四周期，产生特征 X 射线 K α 的内层电子不会受到因与其他元素化合造成的峰形和峰位干扰，因此纯 Fe、Fe₂O₃、Fe₃O₄ 甚至 FeS₂ 的 K α 峰形特征都和待测试样的峰位和峰形重合的很好。而对于超轻元素 O，原子核外只有两个电子层，其特征 K α 射线由最外层的 L 层向内层的 K 层跃迁产生。实测结果显示，不同于一般的阳离子，如超轻元素的 Be、B 等第二周期的元素受化合状态的影响导致的峰形或峰位偏移那么大，标样物质 SiO₂、Fe₂O₃ 和 Fe₃O₄ 的 K α 均与未知试样的峰位峰形符合的很好。

3.2 标样的相互印证

定量测试一般使用 ZAF 修正，从早期的经验 + 物理理论模型发展到现在，很多电子探针学者和物理学家不断补充完善修正模型，提出不同的修正方法。ZAF 修正中，对于轻元素影响最大的是 A (吸收) 的修正，质量吸收系数 μ/ρ 和 X 射线深度分布函数 $\phi(\rho z)$ 决定了整个修正模型的特点。传统 ZAF 修正中，许多元素对轻元素的 K α 射线质量吸收系数数据都不可靠，不同研究人员得到的数据相差也很大。现在各种广泛使用的修正方式如 Philibert-Tixier-Reed、Duncumb-Philibert-Reed、Love-Scott(II) 等，都试图建立既适用于重元素又适合轻元素的统一修正模型，但在轻元素定量分析方面仍有一定的进步空间。所以，标样的一般选取原则是尽可能使用结构与待测试样相同成分相近的物质作为标准参考试样，其次考虑简单的化合物或纯物质。这种思路就是尽可能减少修正带来的影响。

使用下列方案相互验证选择标样可能对定量结果的影响：

- (1) 标样：铁 - 纯铁，氧 - 石英；验证样：磁铁矿，赤铁矿
- (2) 标样：铁 - 纯铁，氧 - 磁铁矿；验证样：磁铁矿，赤铁矿
- (3) 标样：铁 - 纯铁，氧 - 赤铁矿；验证样：磁铁矿，赤铁矿
- (4) 标样：铁 - 磁铁矿，氧 - 磁铁矿；验证样：磁铁矿，赤铁矿
- (5) 标样：铁 - 赤铁矿，氧 - 赤铁矿；验证样：磁铁矿，赤铁矿

表 1 不同标样的测试结果 (Wt%) 每个样品测试三次

Sample	方案 (1)			方案 (2)			方案 (3)		
	O	Fe	Total	O	Fe	Total	O	Fe	Total
赤铁矿	32.31	69.15	101.46	30.11	69.04	99.15	29.77	68.78	98.55
	32.54	68.79	101.33	29.93	69.25	99.18	29.78	69.15	98.93
	32.41	68.87	101.28	30.15	69.41	99.56	29.85	69.06	98.92
磁铁矿	30.18	72.19	102.37	27.67	71.33	99.00	27.62	72.15	99.76
	30.07	72.28	102.34	27.97	71.31	99.28	27.73	72.28	100.02
	30.23	71.95	102.19	27.87	71.36	99.23	27.63	72.33	

续上表

Sample	方案 (1)			方案 (2)			标称值		
	O	Fe	Total	O	Fe	Total	O	Fe	Total
赤铁矿	29.85	68.97	98.81	29.94	69.42	99.36	30.06	69.72	99.78
	29.99	69.26	99.25	29.97	69.64	99.61			
	30.00	69.01	99.01	30.08	69.63	99.71			
磁铁矿	27.82	72.31	100.13	27.84	72.23	100.07	27.66	72.15	99.81
	27.81	72.54	100.36	27.84	72.45	100.29			
	27.82	72.10	99.91	28.00	72.36	100.36			

从上面的测试结果可以看出, 以石英作为氧的标样 (即方案 (1)) 由于和待测试样的基体差异较大, 即使经过 ZAF 修正, 相对于其他对比组方案, 得到的氧含量也是偏高的。所列举的方案中, 铁和氧元素选择赤铁矿或磁铁矿矿物得到的结果都相对比较理想。

3.3 待测试样的微区测试及计算

首先使用定性分析的方法对待测试样进行全谱分析, 确认能够检出的所有元素, 得到的定性分析谱图见图 2。

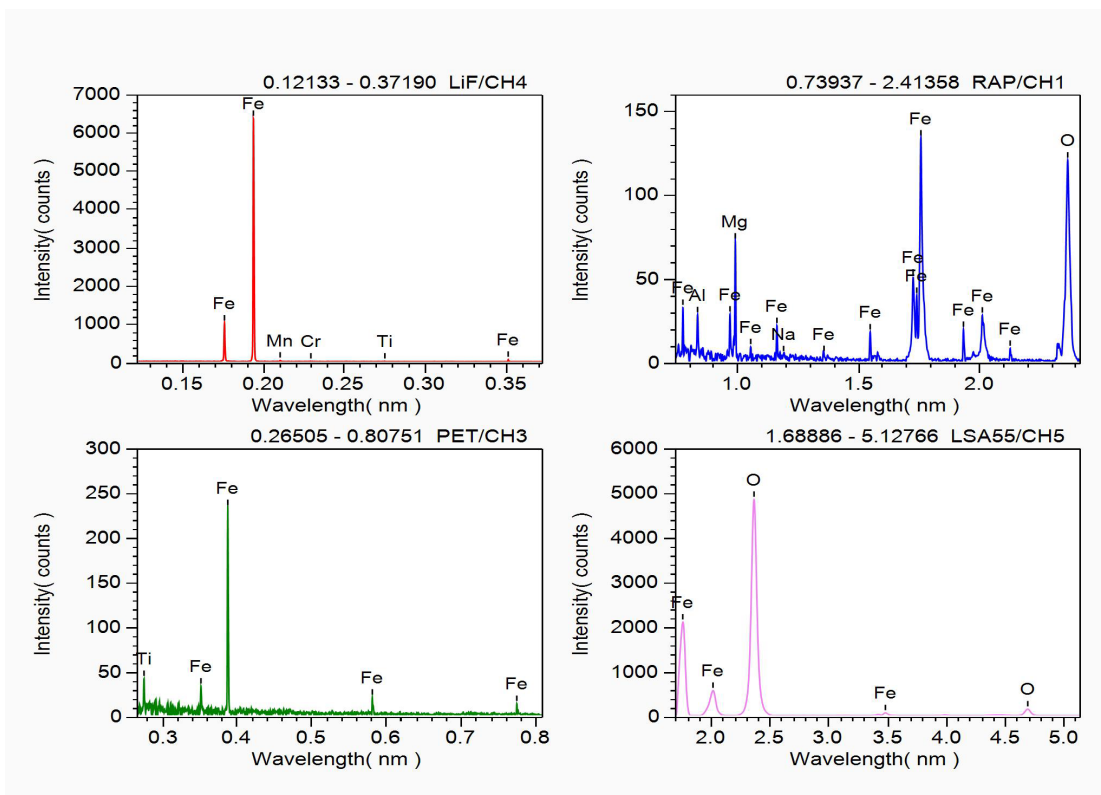


图 2 待测试样的全谱定性分析谱图

根据定性分析的结果选择所有的元素进行定量分析（全元素分析，包括氧元素）。微区元素定量测试结果的质量百分比和原子百分比分别见表 2 和表 3。

表 2 各元素含量的质量百分比 (Wt%)

Data	Na Ka	O Ka	Fe Ka	Mg Ka	Ti Ka	Al Ka	Cr Ka	Mn Ka	Total
1	0.011	27.754	70.246	0.521	0.09	0.156	0.121	0.279	99.178
2	0.019	28.075	70.642	0.519	0.079	0.165	0.111	0.235	99.844
3	0.004	27.939	70.42	0.521	0.083	0.128	0.099	0.23	99.423
4	0.013	28.216	70.072	0.49	0.053	0.125	0.092	0.26	99.322
5	0.008	27.82	70.478	0.511	0.067	0.108	0.128	0.251	99.371
6	0.022	27.958	70.357	0.398	0.052	0.129	0.073	0.184	99.172
7	0.031	27.889	70.257	0.481	0.082	0.149	0.109	0.229	99.227
8	0.003	27.877	70.413	0.468	0.1	0.156	0.138	0.27	99.425
9	0	27.916	70.468	0.482	0.072	0.1	0.09	0.199	99.327
Average	0.012	27.938	70.373	0.488	0.075	0.135	0.107	0.238	99.365
SD	0.01	0.137	0.165	0.039	0.016	0.023	0.02	0.031	0.192
RSD	81.615	0.492	0.234	8.045	21.308	16.85	19.151	13.254	0.193

表 3 各元素含量的原子百分比 (At%)

100	Na Ka	O Ka	Fe Ka	Mg Ka	Ti Ka	Al Ka	Cr Ka	Mn Ka	Total
1	0.016	57.26	41.519	0.708	0.062	0.191	0.077	0.168	100
2	0.027	57.421	41.39	0.698	0.054	0.2	0.07	0.14	100
3	0.005	57.417	41.459	0.705	0.057	0.156	0.062	0.137	100
4	0.019	57.798	41.12	0.66	0.036	0.152	0.058	0.155	100
5	0.011	57.301	41.586	0.693	0.046	0.131	0.081	0.151	100
6	0.031	57.573	41.506	0.539	0.036	0.157	0.046	0.111	100
7	0.044	57.42	41.439	0.652	0.056	0.182	0.069	0.137	100
8	0.005	57.353	41.501	0.633	0.068	0.191	0.087	0.162	100
9	0	57.452	41.547	0.653	0.049	0.122	0.057	0.119	100
Average	0.017	57.444	41.452	0.66	0.052	0.165	0.067	0.142	
SD	0.014	0.161	0.137	0.053	0.011	0.028	0.013	0.019	
RSD	81.661	0.28	0.331	7.996	21.372	16.795	19.215	13.271	

根据测试的结果,按照电价平衡法则以及扣除其他阳离子的氧离子占比后进行计算,得到 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的原子百分比分别为 11.836% 和 29.616%, 即 $\text{Fe}_{41.452}\text{O}_{56.260}$, 从而可知 FeO 和 Fe_2O_3 的摩尔百分含量分别为 42.731% 和 53.460%, 相应的质量百分含量分别为 25.804% 和 71.741%。其他元素含量如下表 4。

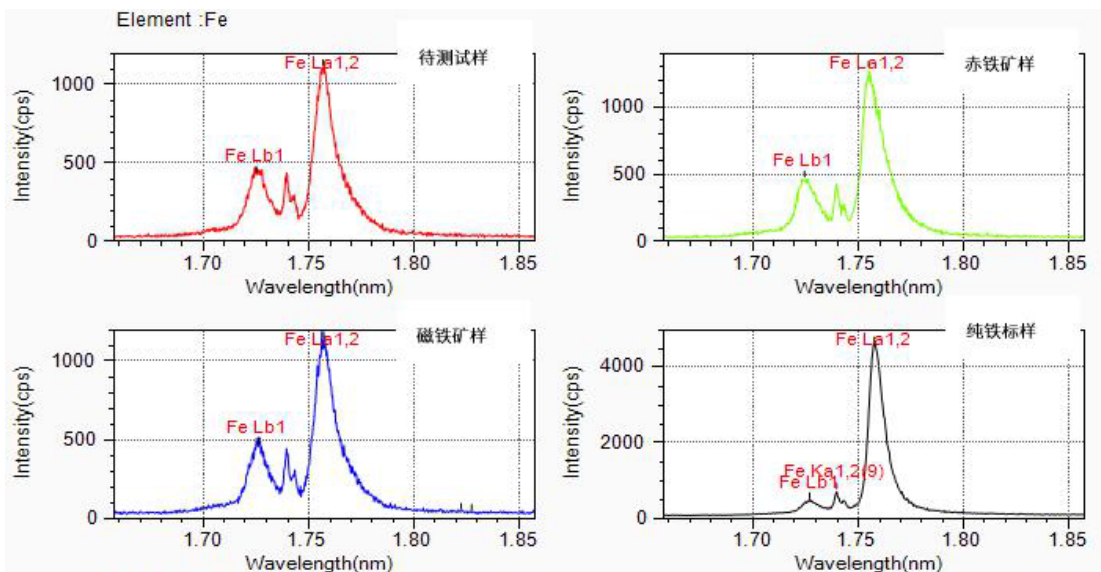
表 4 各元素氧化物的定量计算结果 (质量百分比 Mass% 和摩尔百分比 Mol%)

Data	Na_2O	FeO	Fe_2O_3	MgO	TiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	Cr_2O_3	Total
Mass%	0.160	25.804	71.741	0.799	0.140	0.263	0.154	0.305	99.365
Mol%	0.307	42.731	53.460	2.383	0.188	0.298	0.121	0.513	100

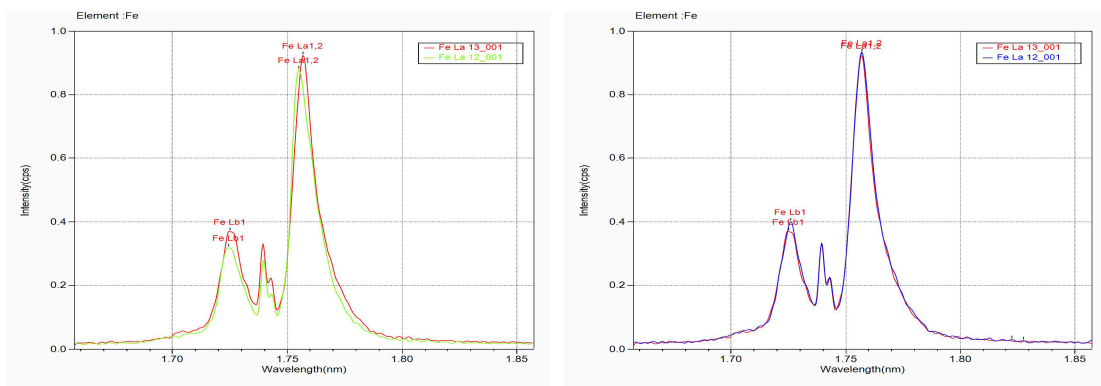
3.4 待测试样中元素 Fe 的状态验证

从上面的 $\text{Fe K}\alpha$ 峰形特征可以知道,内层电子基本不受因与其他元素结合而造成主峰峰形特征变化。但对于 Fe L 系列峰形,研究已经表明^[4-5],当 Fe 与 O 不同的结合状态时, $L\beta$ 与 $L\alpha$ 的比值会有明显的变化,并且这种变化在电子探针可以测试的范围内。在相同的测试条件下比较状态已知的标样与待测试样的 L 线系峰形特征,就可以定性的判断待测试样的元素结合状态。也有人尝试使用这种比值的不同,建立起不用浓度的 Fe 、 FeO 、 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 所对应的比值与含量的关系曲线,但实际使用中往往有很多限制。

下面使用纯铁、赤铁矿和磁铁矿标样检测它们的 L 系峰形特征,并和待测试样进行比较,定性判断上面计算变价 Fe 的氧化物含量正确性。测试结果见图 3,其中图 3 中红色、绿色、蓝色和黑色线分别是待测试样、赤铁矿、磁铁矿和纯铁的测试结果。峰形叠加显示表明,待测试样和 Fe_3O_4 的峰位重合的很好,只是 $L\beta/L\alpha$ 比值略低一些。其比值结果见表 5。



a. Fe、Fe₂O₃、Fe₃O₄ 和待测试样的 Fe Lβ 和 Lα



b. 待测试样和 Fe₂O₃ 的峰形重叠比较

b. 待测试样和 Fe₃O₄ 的峰形重叠比较

图 3 不同试样中元素 Fe Lβ/Lα 的峰形特征

表 5 不同状态下的 Fe Lβ 与 Lα 的比值

不同试样	Fe	FeO	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	待测样
Lβ/Lα 经验值	0.083	0.476	0.406	0.367	-
Lβ/Lα 实测值	0.08	-	0.41	0.35	0.39

Fe₃O₄ 等于 FeO·Fe₂O₃，从经验值上看（表 5），FeO 中 Lβ/Lα 比值较大，Fe₂O₃ 比值较小，Fe₃O₄ 的比值在这两者之间，实际的待测样品比经验值还略低一些。说明此待测试样中 Fe₂O₃ 比 FeO 的摩尔含量略高一些。上面我们已计算出 Fe 和 O 的原子比，即 Fe_{41.452}O_{56.260}，以 Fe=3 计，则为 Fe₃O_{4.072}，也与这个判断比较吻合。

结论

在地壳中含量最多的元素是氧，占总量的 48.6%；其次是硅，占 26.3%；其他依次是铝、铁等，所以矿物中硅酸盐和硅铝酸盐占绝大多数。以往使用电子探针对于这些矿物的定量，都是不测试氧，通过配氧的形式给出的。这种处理方式是基于以前测试仪器对于超轻元素测试的灵敏度和精度不够所不得已采取的折中方法。

岛津的当前电子探针仪器 EPMA-1720 系列以及场发射 EPMA-8050G 配置高达 52.5° 的检出角、兼具灵敏度和分辨率的全聚焦晶体以及轻元素和超轻元素检测专用的大晶面间距 LSA 系列晶体，使得超轻元素的检测具有很高的灵敏度。

测试结果表明即使是对于以往大家都忽略不测试的氧也能获得较理想的测试结果。地壳中含量第四位的铁元素，也多以可能的变价状态存在，在氧元素能够准确测试的情况下，很容易计算出对应的变价元素的含量值。这种测试思路和方法的推广，将会给地质学者带来更有价值的参考数据。

参考文献

- [1] 魏宝和, 何锦发. 绿泥石中价态铁的电子探针定量分析方法. 《电子显微学报》, 1990 (3):211-211
- [2] 魏宝和, 何锦发. 利用标准曲线法测定绿泥石中不同价态铁的电子探针定量分析方法. 《材料工程》, 1992 (3):41-43
- [3] 刘惠芳, 雷新荣. 电子探针定量分析 FeO 与 Fe₂O₃ 的新方法: 峰形拟合直接测定法 [J]. 地质科技情报, 2011,30(3):137-142
- [4] 严春莲, 鞠新华, 任群, 等. 电子探针分析钢表面氧化铁皮的状态 [J]. 冶金分析, 2013, 33(7):51-57.
- [5] 吴园园, 张珂, 洪慧敏, et al. 硅钢高温氧化铁皮的显微结构表征 [J]. 冶金分析, 2014, 34(10)

Determination of Variable Valence Element in Minerals by using Shimadzu EPMA—A Case Study on Magnetite Sample

ABSTRACT: The contents of variable valence elements in minerals can often reflect the geological conditions of the formation process, which is of symbolic significance and geologists have always been concerned about it. However, in the past, there were many problems in the quantitative by EPMA. Taking good use of advantages of Shimadzu EPMA, a magnetite sample was tested by all-elements test method, including ultra-light element oxygen. The contents of variable-valence elements were calculated according to the principle of electric neutrality, and the excellent test result was obtained.

Keywords: All elements test method, ultra-light element, oxygen, variable valence element, magnetite, EPMA