

岛津 EPMA 测试含超轻元素 B 的矿物电气石

EPMA-026

摘要：电气石矿物成因较为复杂，其化学性质稳定，且与地质环境密切相关，是岩石成因的一种指示矿物，准确的微区定量有重要的地质学意义。但由于电气石中含有超轻元素 B 以及 H_2O ，所以其定量一直是微区分析领域的一大难点。本文使用电子探针并结合全元素测试的思路对含 B 矿物电气石进行微区化学成分分析，获得了令人满意的结果。结果同时表明，全元素测试的方法——即包括硅酸盐、硅铝酸盐、硼硅酸盐等在内的矿物也可直接测氧，对于含水或变价元素矿物可得到更为理想的元素定量结果。

关键词：电气石 超轻元素 B EPMA

电气石，即托玛琳石，是一种含硼硅铝酸盐矿物。宝石学上，电气石族里能够达到珠宝级的一个种类俗称碧玺。英语名称 Tourmaline 意为“混合宝石”。电气石一般为柱状结晶体状态，并且可含有铁、镁、钠、锂、钾等元素。正是由于含有多种致色元素，碧玺可呈现各式各样的颜色，一般颜色越浓艳，商业价值越高。

电气石矿物地质成因相当复杂，常以副矿物的形式广泛分布于岩浆岩、沉积岩、变质岩和热液矿床中，它的化学性质稳定，耐磨、耐蚀，并且各种电气石的成因各不相同，其化学成分与地质环境密切相关，是岩石成因的一种指示矿物。

电气石是地壳中 B 的最重要的载体矿物之一，同时富含 H_2O 。由于 B 属于超轻元素，微区准确定量测试具有一定的困难性。很多文献中对于 B 的含量都是通过计算得到。

岛津 EPMA，配备兼具高灵敏度和高分辨率的全聚焦晶体，以及 52.5° 的高取出角，对于超轻元素的准确分析具有很好的优势。

本文通过使用不同方法——常规的氧化物配比定量及全元素定量分析对电气石矿物进行测试，获得了满意的结果。

■ 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：面分析 200nA、定量测试 20nA

束斑直径：1 μ m

测试时间：面分析 45ms/point、定量 10s (B 为 30s)

1.3 样品处理

地质透射偏光薄片试样，表面喷镀碳膜后进行测试。



■ 超轻元素的特点及测试难点

超轻元素 Be、B、C、N、O 和 F 的 K 线系特征 X 射线具有波长长 ($\geq 1.2\text{nm}$)、能量低 ($\leq 1\text{keV}$) 特点。基于超轻元素特征 X 射线的特点，用电子探针定量分析时有如下难点：

- (1) 原始辐射的衰减很大，与其他元素相比，特征 X 射线强度和峰背比要低很多；
- (2) 根据布拉格衍射： $2d\sin\theta=n\lambda$ ，对于超轻元素而言，需要晶面间距 d 值较大的分光晶体来分光，晶体制作难度大；

(3) 谱线干扰。虽然谱线干扰问题普遍存在，但在超轻元素分析中尤为突出。对超轻元素来说， $K\alpha$ 线是唯一可供选择的线系，它们没有 $K\beta$ 线，更没有 L 线系可供测量。因此只要这一谱线有干扰，测量就难以进行。而重元素的 L 线、M 线，甚至 N 线，以及它们的高次衍射常常在超轻元素 $K\alpha$ 线附近出现；

(4) 超轻元素峰位受结合状态影响很大。对于原子序数 4~10 的超轻元素，核外电子只有 K 和 L 两层，相应的特征 X 射线是由 L 层的价电子跃迁到 K 壳层的空位上所产生的。在形成化合物时，L 层电子容易受到化学结合状态的影响。从而使其特征 X 射线的波长、波峰形态因化合物不同而有所差异，进而将直接影响超轻元素的定量分析。

■ 电气石的测试结果与讨论

4.1 定量分析

4.1.1 标样的选择

标样的选取原则一般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。由于没有找到合适的电气石作为标样，本次测试选用了简单化合物作为标样进行微区的定量测试。选择的标样见下表 1。

表 1 元素测试的标样选择

元素	B	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Mn	Fe
标样名称	碳化硼	石英	正长石	方镁石	刚玉	石英	萤石	金红石	锰	磁铁矿
标样组成	BN	SiO ₂	NaAlSi ₃ O ₈	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaF ₂	TiO ₂	Mn	Fe ₃ O ₄
测试晶体	LSA200	LSA70	RAP	RAP	RAP	PET	PET	LiF	LiF	LiF

4.1.2 轻元素峰位的确定

对于轻元素，其主峰 $K\alpha$ 的峰位受化合物结合状态影响较大，所以需要确认其峰位特征。图 1.a 中蓝色为未知待测试样中的 B 的 $K\alpha$ 峰形特征，其 X 射线特征波长值为 6.89506nm，红色为标样 BN 的峰形特点，其特征波长值为 6.84119nm。这是由于标样为 N 化物结合形式，而待测试样为氧化状态，所以在进行定量测试的时候，要分别设定不同的特征峰值，而且要针对具体的背景选择合适的背景扣除位置。图 1.b 中石英标样和未知试样的 O 状态较为一致，所以峰形特征重合的很好。

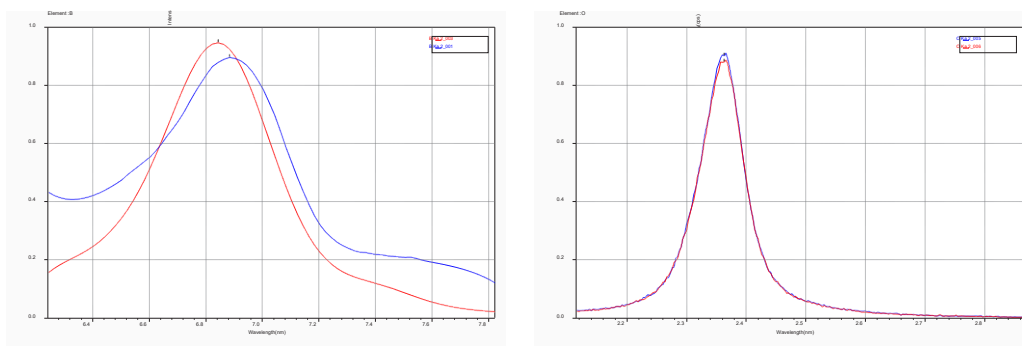


图 1 待测试样和标样中 B 与 O 的特征 X 射线 $K\alpha$ 的峰形，a.B; b.O

4.1.3 全元素的定量测试

针对元素 B 分别设定不同的 $K\alpha$ 特征波长，选择电气石颗粒环带上不同的背散射图像特征位置进行微区的定量测试。考虑到试样含水，而元素 O 亦是可以进行定量测试的，这里采用把所有能够检出的元素都进行定量测试的全元素分析方法。这种测试思路对于含水或含有变价元素的定量测试和计算比较有意义。各特征测试位置见图 2，测试结果见表 2。

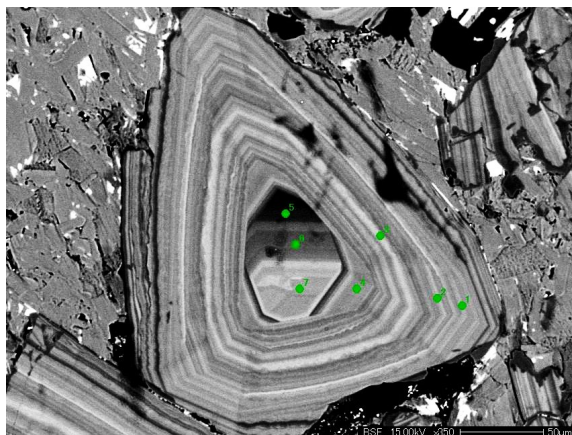


图 2 电气石背散射图像及定量测试位置

表 2 全元素定量测试结果 (Wt%)

Data	Na	O	Si	Ti	Mg	Ca	Mn	B	Al	Fe	Total
1	1.43	49.28	15.90	0.41	1.37	0.17	0.04	3.83	16.47	10.22	99.11
2	1.46	49.00	15.89	0.30	1.51	0.15	0.04	4.00	16.62	10.11	99.08
3	1.35	49.07	15.87	0.23	0.93	0.10	0.07	3.96	16.86	10.95	99.37
4	1.61	48.93	16.03	0.40	1.84	0.13	0.06	3.93	16.56	9.85	99.33
5	1.30	49.82	16.78	0.16	3.09	0.07	0.06	3.96	17.97	5.28	98.47
6	1.23	49.57	16.36	0.24	1.72	0.06	0.04	3.97	17.58	8.25	99.03
7	1.40	48.91	16.01	0.27	0.61	0.03	0.05	3.95	17.58	11.33	99.50

把上面侧得到的单元素定量结果转换为氧化物形式的结果，见表 3。

表 3 元素氧化物形式的定量换算结果 (Wt%)

Data	Na ₂ O	SiO ₂	TiO ₂	MgO	CaO	MnO	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	FeO	Total
1	1.91	33.54	0.69	2.22	0.23	0.05	12.90	30.62	13.30	95.47
2	1.94	33.52	0.51	2.46	0.21	0.05	13.46	30.90	13.17	96.20
3	1.79	33.52	0.38	1.51	0.14	0.09	13.32	31.32	14.26	96.27
4	2.14	33.84	0.67	2.99	0.18	0.08	13.25	30.80	12.82	96.77
5	1.74	35.51	0.27	5.04	0.10	0.05	13.36	33.55	12.82	96.51
6	1.64	34.56	0.41	2.80	0.09	0.05	13.38	32.73	10.76	96.42
7	1.86	34.56	0.45	0.99	0.04	0.07	13.32	31.47	14.74	96.42

4.1.4 氧化物形式的定量测试

为了对比，再采用传统的定量测试方法，即对硅酸盐矿物不再测试元素 O，采用根据化合态补氧的方式进行补齐给出，结果见表 4。两种测试方法得到的结果可以相互印证，具有更好的参考意义。

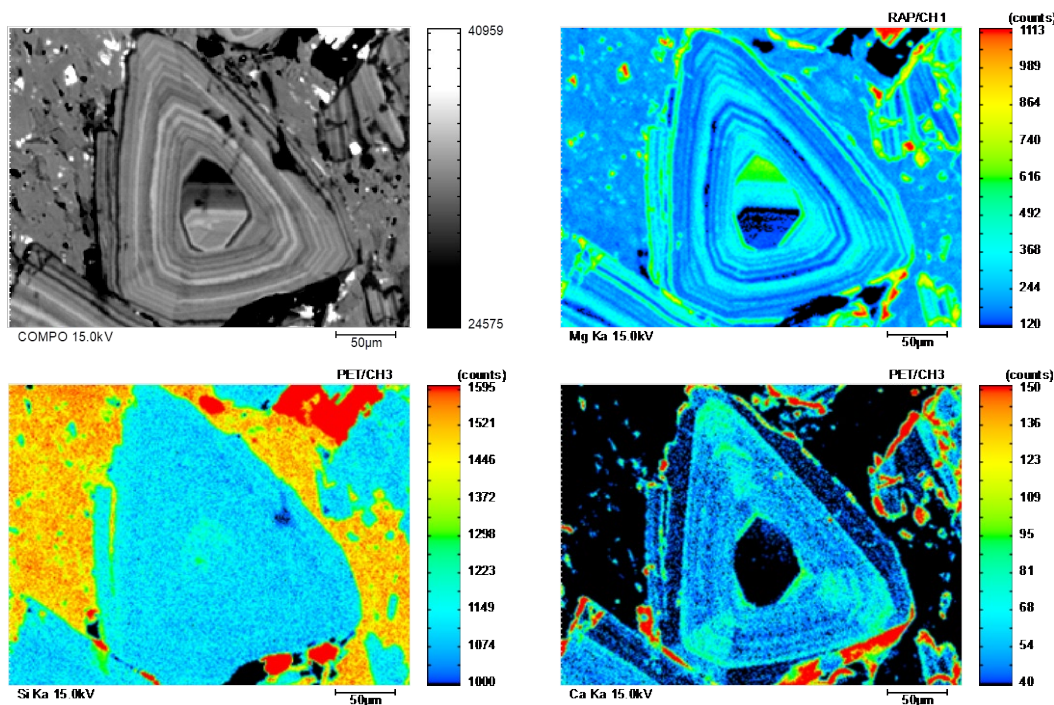
表 4 氧化物定量测试结果 (Wt%)

Data	Na ₂ O	SiO ₂	TiO ₂	MgO	CaO	MnO	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	FeO	Total
1	1.85	33.37	0.61	2.23	0.26	0.05	12.88	30.91	13.37	95.51
2	1.82	33.84	0.31	2.43	0.14	0.09	13.21	32.27	12.04	96.13
3	1.80	33.55	0.40	1.12	0.14	0.09	13.04	30.95	15.24	96.32
4	1.81	33.60	0.39	2.33	0.20	0.04	13.20	31.99	12.40	95.95
5	1.80	35.17	0.30	5.68	0.13	0.00	13.26	33.10	6.56	95.99
6	1.63	33.93	0.32	2.79	0.09	0.04	13.10	32.89	10.85	95.63
7	1.57	33.86	0.31	1.00	0.04	0.03	13.01	32.72	13.44	95.98

电气石族矿物的化学通式可用 $WX_3Y_6[Si_6O_{18}](BO_3)_3(OH, F)_4$ 表示。通常情况下，W 主要是 Na 和 Ca，X 主要是 Mg、Fe、Mn、Li 和 Al，Y 主要是 Al。根据上面定量测试的结果，按照诸阳离子的不同，可以把此电气石归类为以黑电气石和镁电气石为主形成的完全类质同象颗粒矿物，或有锂电气石相的存在。自然界中广泛分布着这种电气石。

4.2 元素面分析

此电气石颗粒具有鲜明的环带特征，并且在核心位置有不同的包裹体，针对主要元素进行元素的分布特征扫描分析，结果见图 3。



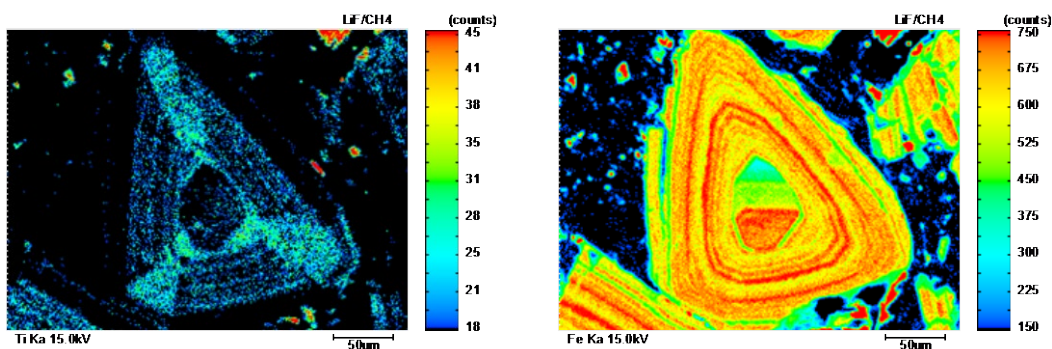


图3 电气石颗粒环带和包裹体的元素分布特征

此电气石颗粒虽然具有发育完好的同心韵律环带特征以及内生的包裹体，尤其是镁和铁的交替环带特征明显，结合微区成分来看，元素之间的差异并不是很大。从Ca和Ti的分布特征来看，柱状晶的三方柱显著发育。

■ 结论

本文分析总结了微束分析领域超轻元素准确测试的难点，以及仪器厂商给出的解决方案，针对含有超轻元素B的电气石给出了测试方法和测试思路，实际试样测试中两种测试方法均获得了理想的测试结果。

岛津电子探针通过配置高灵敏度和高分辨率的波谱仪、对轻元素和超轻元素具有更高灵敏度的52.5°较高特征X射线取出角以及专用的分光晶体等手段，在包含超轻元素的定量测试中表现明显，以往不能直接测试，只能通过计算的B和O等元素都可以很好的应对，本文对含B的电气石的定量测试获得了比较满意的结果。

另外，全元素的测试方法也比较有意义，比如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。依赖于对某些含变价元素（如Fe）的含氧矿物中氧元素能够单独准确定量测试，再根据电价平衡原则就可以计算出变价元素的含量，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