

岛津 EPMA 对含 Be 矿物绿柱石的定量分析

EPMA-016

摘要：铍，属于超轻元素，也是最轻的碱土金属元素。绿柱石是最常见的含 Be 硅酸盐矿物，是提炼铍的重要的矿物原料，同时也是重要的宝石矿物，其测试一直是电子探针微束分析领域的一大难点。本文利用岛津 EPMA-1720 对含 Be 矿物绿柱石进行微区化学成分分析。岛津 EPMA 具有 52.5°高 X 射线取出角、针对超轻元素 Be 和 O 元素分析的超大晶面间距的分光晶体、兼具高灵敏度和高分辨率的 4 英寸约翰逊型全聚焦分光晶体等技术特点，使得对绿柱石的分析，获得了比较满意的结果。

关键词：超轻元素 铍 绿柱石 电子探针

铍元素，原子序数为 4，属于超轻元素范围，也是最轻的碱土金属元素。铍作为一种新兴材料日益被重视，是原子能、火箭、导弹、航空、宇宙航行以及冶金工业中不可缺少的宝贵材料。铍作为重要的战略物质，具有重要的国防和经济价值。

目前已知的含 Be 矿物约为 111 种，其中绿柱石是

最常见的含 Be 硅酸盐矿物，是提炼铍的重要的矿物原料，同时也是重要的宝石矿物，如祖母绿、海蓝宝石等亚种则是价值昂贵的宝石。纯的绿柱石为无色透明，但常由于混入杂质（ Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 等致色离子）而呈现各种不同色调（图 1）。常见的有绿色、黄绿色、深鲜绿色、粉红色等。



图1 无色透明绿柱石和绿色绿柱石

天然纯净的绿柱石(Beryl)化学式为 $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ ，成分通式可表示为 $\text{Rn}^{+1}\text{Be}_{3-n/2}\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot \text{PH}_2\text{O}$ 。R 为一价碱金属元素，自 Li 至 Cs 均可存在，不过含 Rb 者罕见。有时亦可有少的 Fe^{3+} 和 Mg^{2+} 可分别置换 Al^{3+} 和 Be^{2+} 。绿柱石为六方晶系，晶体结构如图 2，为硅氧四面体组成的六方环，环与环之间借 Be^{2+} 、 Al^{3+} 相连， Be^{2+} 作四次配位，形成铍氧配位四面体， Al^{3+} 作六次配位，形成铝氧配位八面体。绕 c 轴方向，上下重叠的环内，形成一个巨大的通道，大阳离子如 K^+ 、 Na^+ 等，以及 H_2O

分子即可赋存其中（图 3）。绿柱石通常产于花岗岩、富 Be 的花岗伟晶岩、云英岩或高温热液矿脉中。

前人对绿柱石一般采用湿化学分析法进行成分分析，该方法虽然保证了分析的精度和准确度，但需要溶解破坏样品，且对样品的纯度要求比较高，对于想获得绿柱石原位微区成分变化信息的研究者来说，一般不采用此类方法。

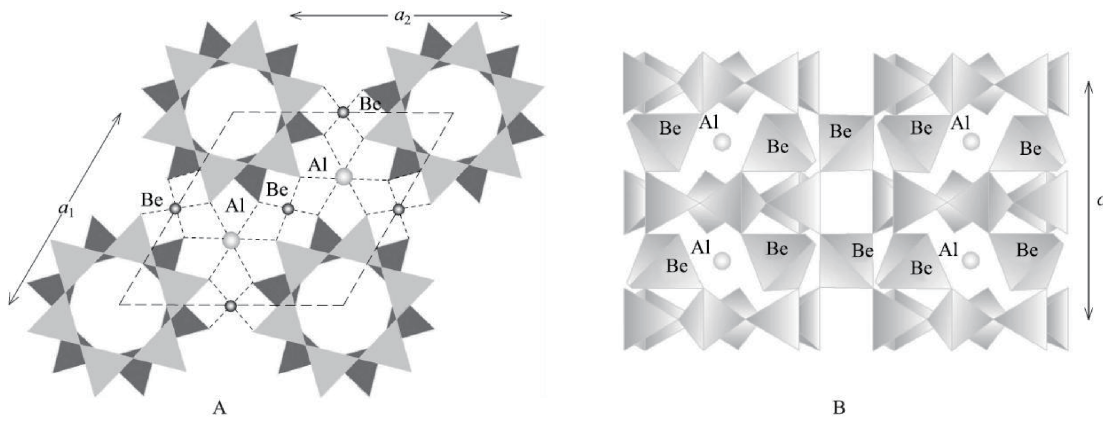


图2 绿柱石晶体结构 A-平行 (0001) 面上的投影 B-平行 (1010) 面的投影 (矿物学导论, p179)

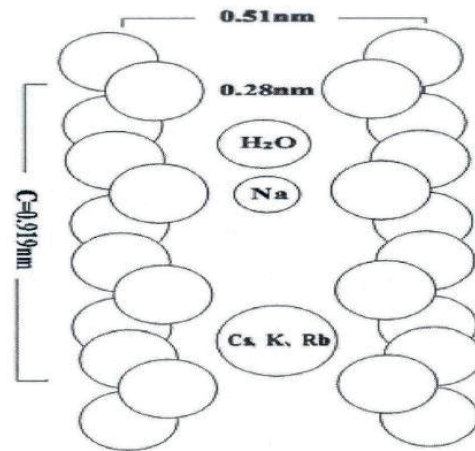


图3 绿柱石结构中碱金属及水分子位置示意图 (禹秀艳, 硕士论文, 新疆大学, p13)

天电子探针作为将样品显微观察和微区分析有效结合起来的定量分析工具, 可对绿柱石进行微米级别的无损分析, 有助于了解绿柱石在微区尺度的成分信息, 进而可一定程度上反映其形成的地质背景。由于绿柱石中的铍、氧元素属于超轻元素范围, 特别是 Be 元素在电子探针可分析元素范围中 K 线系波长最长, 测量难度上也是最难的一个。但对含 Be 矿物如绿柱石进行电子探针微区成分分析, 一直是研究者们持续关注的重要科学

问题。

本文利用岛津 EPMA-1720 对含 Be 矿物绿柱石进行微区化学成分分析。岛津 EPMA 具有 52.5° 高 X 射线取出角、针对超轻元素 Be 和 O 元素分析的超大面网间距的分光晶体、兼具高灵敏度和高分辨率的 4 英寸约翰逊型全聚焦分光晶体等技术特点, 使得对绿柱石的分析, 获得了比较满意的结果。

实验部分

1.1 仪器

岛津电子探针 EPMA-1720

1.2 仪器配置

X 射线检出角: 52.5°

罗兰圆尺寸: 统一 4 英寸

晶体类型: 约翰逊型全聚焦晶体

通道数: 5 通道共 10 种晶体

1.3 分析条件

加速电压 (AccV) : 10 kV

束流 (Beam Current) : 定量分析 20 nA

束斑直径 (Beam Size) : 20 μm

测试时间 (Sampling time) : 一般元素定量分析 10 s、Be 设定峰 50 s, 背景各 20 s

强度单位 (Unit) : Counts、Wt%

表1 绿柱石定量分析时相关参数

元素	Si	Cr	Al	Be	Fe	Mg	Ca	K	Na	O
原子序数	14	24	13	4	26	12	20	19	11	8
标样	绿柱石	Cr ₂ O ₃	绿柱石	绿柱石	Fe ₂ O ₃	MgO	硅灰石	正长石	钠长石	绿柱石
测试晶体	PET	LiF	RAP	LSA200	LiF	RAP	PET	PET	RAP	LSA70
测试通道	CH3	CH4	CH1	CH5	CH4	CH1	CH3	CH3	CH1	CH2
特征 X 射线	K α	K α	K α	K α	K α	K α	K α	K α	K α	K α
峰位计数时间	10	10	10	50	10	10	10	10	10	10
背景计数时间	10	10	10	20	10	10	10	10	10	10
干扰峰线系	Si K α (15)									
特征 X 射线	0.71237	0.22901	0.83285	11.84056	0.19374	0.98873	0.33584	0.37402	1.19157	2.36340
特征波长值 (nm)										

1.4 样品处理

镶嵌、机械磨制及抛光, 表面热蒸镀碳膜后测试。

结果与讨论

2.1 超轻元素测试的难点

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。

(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 α 线是唯一可供选择的线系, 它们没有 K β 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 α 线附近出现。(高次衍射可以通过调整脉冲高度分析器加以消除。)

(4) 在测试过程中, 超轻元素峰位存在漂移, 尤其是 Be 元素。对于原子序数小于 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。

2.2 岛津 EPMA 针对超轻元素分析的技术优势

(1) 52.5°高 X 射线取出角，最大限度减少特征 X 射线的吸收衰减。根据特征 X 射线在样品中吸收的函数公式：

$$I = I_0 \exp(-\mu \rho z)$$

I：吸收后的 X 射线强度， I_0 ：原始 X 射线强度， μ ：质量吸收系数， ρ ：样品密度， z ：通过距离（X 射线从样品内部脱出的距离）

可以得出：特征 X 射线的衰减吸收与样品的物质组成、元素的质量吸收系数以及通过距离呈指数负相关性。因此在同种测试条件下测试的样品，产生的特征 X 射线在样品内部通过距离 z 越长，则特征 X 射线的衰减越明显，也即是计数强度会越低。特别对于超轻元素，由于其特征 X 射线质量吸收系数 μ 较大，因此受通过距离 z 的影响更明显。

岛津 EPMA52.5°高 X 射线取出角，最大限度减少特征 X 射线在样品中的通过距离 z ，进而减少特征 X 射线的衰减，对于超轻元素（特别是低含量）的分析具有明显的优势。其原理如图 5 所示，以 52.5°和 40°的特征 X 射线取出角为例，假使特征 X 射线产生的深度为 1 μm 时，两者的出射路程差可达 $\Delta L = b-a=1/\sin 40^\circ - 1/\sin 52.5^\circ = 1.556 - 1.261 = 0.295 \mu\text{m}$ 。以超轻元素 N 来说明（图 6），52.5°X 射线取出角，衰减后的特征 X 射线强度约是 40°取出角衰减后的特征 X 射线强度的 25 倍。总体来说，岛津 EPMA 52.5°高 X 射线取出角可以有效地减少特征 X 射线被吸收，检测灵敏度高，在分析超轻元素时，能够获得比较满意的结果。

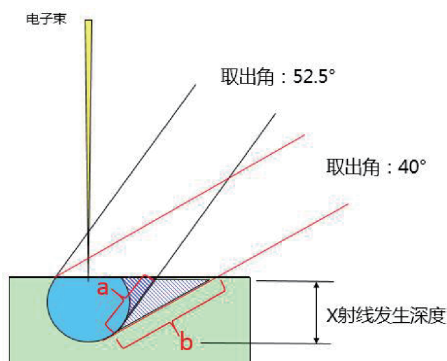


图5 取出角对特征X射线通过距离的影响示意图

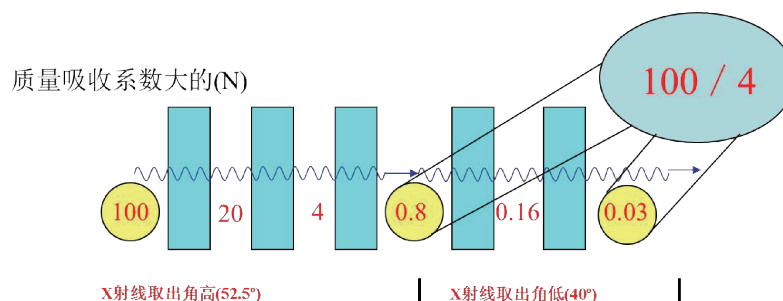


图6 元素N在不同取出角下的特征X射线衰减对比

(2) 专用的高灵敏度大晶面间距的分光晶体

超轻元素的特征 X 射线波长较长，需要大晶面间距的分光晶体。岛津具备多年的晶体生成经验，提供对 ${}^4\text{Be} \sim {}^{92}\text{U}$ 元素分析的种类丰富的高灵敏度分光晶体（图 7），如针对超轻元素分析的分光晶体 LSA55（F、O 和 N），LSA70（O 和 N），LSA120（C 和 B），LSA200（B 和 Be），LSA300（Be）。其中分光晶体晶面间距 $2d$ 值最大可达 30 nm，检测灵敏度比较高，对于相关的低含量元素的分析比较有利。

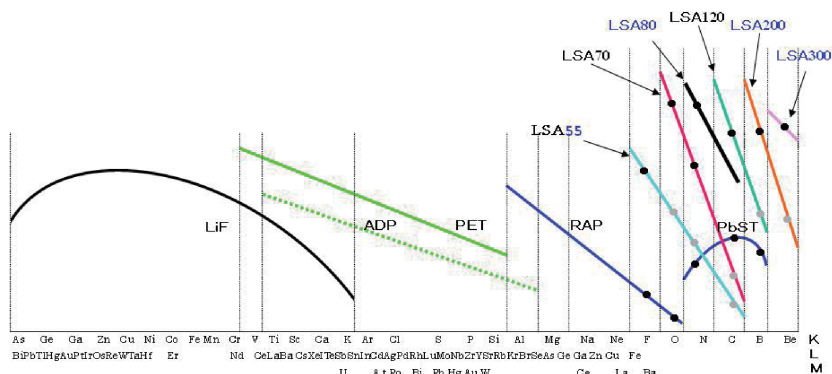


图7 多达11种分光晶体可供选择

(3) 全聚焦分光晶体，兼顾高灵敏度和高分辨率分析

目前广泛使用的分光晶体有两种，一种是将晶体弯曲成罗兰圆半径两倍的半聚焦型晶体，也称为约翰型晶体；另一种是在半聚焦型晶体的基础上再将晶体内弯曲面机械磨出一个罗兰圆半径的弯面，此种晶体称为约翰逊型晶体或全聚焦晶体。晶体的磨制是相对比较困难的，有比较高的技术要求，稍有不慎可能会导致晶体发生晶格畸变，进而影响衍射分光效果。

约翰逊型全聚焦分光晶体克服了约翰型半聚焦分光晶体两端不在罗兰圆上引起的散焦现象，其所产生谱线非常明锐，灵敏度和分辨率都相对较高（图8）。因此，使用全聚焦型分光晶体的谱仪，无需加大分光晶体长度，并可使用统一的罗兰圆半径来实现高灵敏度和高分辨率分析。

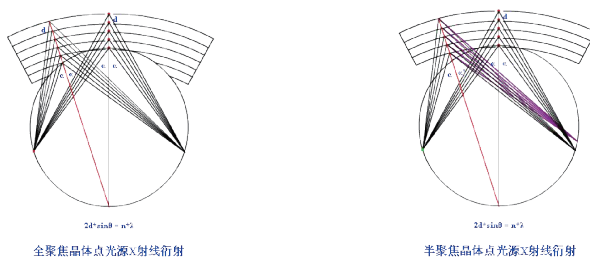


图8 全聚焦型和半聚焦型分光晶体

岛津 EPMA 一直采用全聚焦型分光晶体，在晶体的制作上也有比较优良的工艺，保证其高灵敏度和高分辨率的分光效果。另外，分光晶体统一配置在 101.6 mm 的罗兰圆上。统一的罗兰圆半径与全聚焦晶体的组合兼顾了高灵敏度和高分辨率分析，对含量较低有重叠峰干扰的元素分析有优势，如对含超轻元素或稀土元素的矿物分析，都可以获得比较满意的结果。

2.3 绿柱石的测试结

2.3.1 定性分析

本文对试样绿柱石开展电子探针分析。在定量分析前，对待测试样进行全谱定性分析。从定性分析谱图来看，待测试样主要由 Si、Al、Cr、Be、Fe、Mg、Ca、K、Na、O 元素组成，均有对应的谱峰出现（图 9）。其中在大网间距的分光晶体 LSA200 上，Be K α 峰位处出现了复杂的峰形干扰，不利于 K α 峰位的判定，且对 Be K α 峰形中 BG+ 位置也有一定影响，进而也会对 Be 元素特征 X 射线强度的峰背比产生影响。

为避免上述干扰，使用状态分析的方法对绿柱石标样和待测试样 BeK α 峰位附近进行扫描分析。扫描结果如图 10a 和图 11a 所示，试样中含量较高的 Si 元素的高次线对 Be 的 K α 峰形有干扰，使用 PHA（脉冲高度分析器）过滤掉高次线的干扰后，峰形如图 10b 和图 11b 所示，绿柱石标样中 Be 的 K α 峰位为 11.84056 nm，待测试样中 Be 的 K α 峰位也为 11.84056 nm。

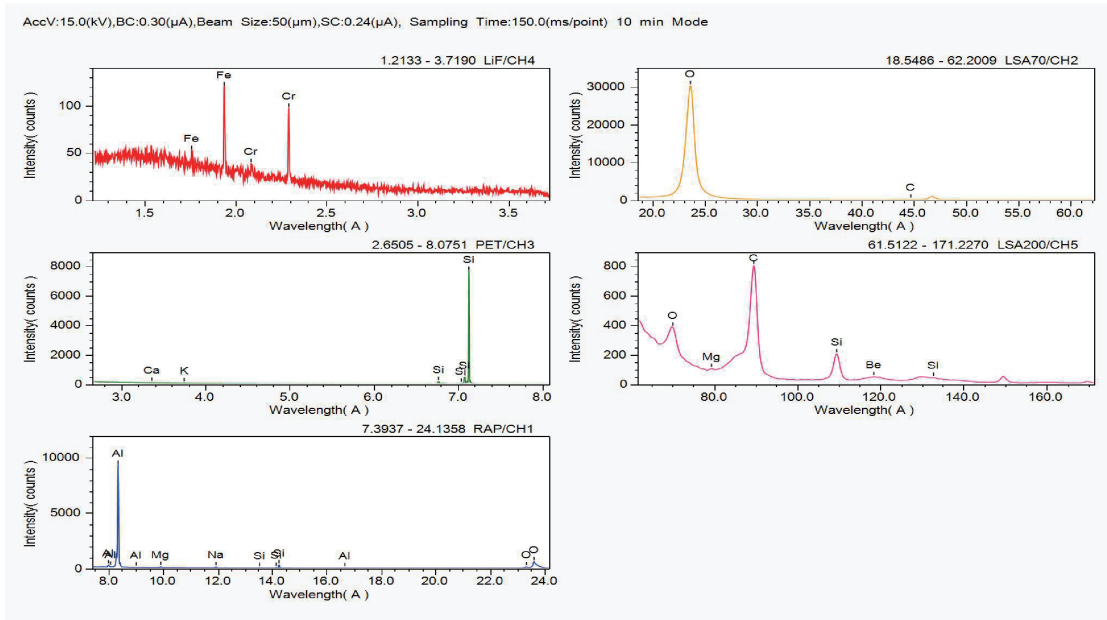


图9 待测试样绿柱石定性分析谱图

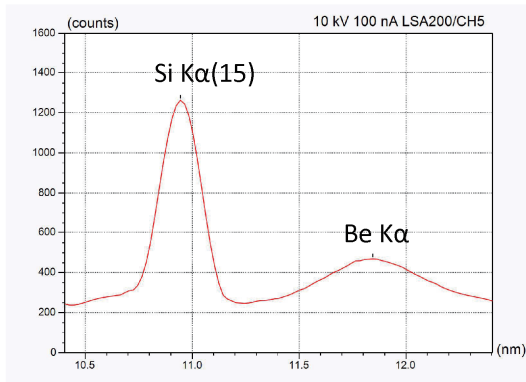
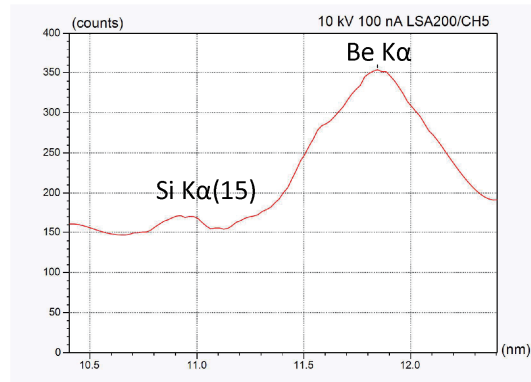


图10 a. 绿柱石标样中Be元素寻峰结果



b. 绿柱石标样中Be寻峰结果 (加PHA过滤)

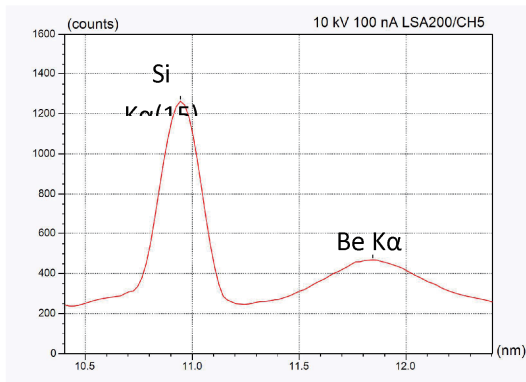
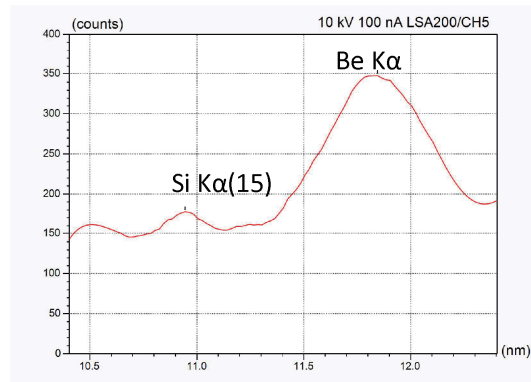


图11 a. 试样中Be元素寻峰结果



b. 试样中Be寻峰结果 (加PHA过滤)

2.3.2 定量分析

在对待测试样绿柱石进行定性分析后，进一步对其进行元素定量分析。为避免 Be 的 $K\alpha$ 峰位附近出现的谱线干扰，在定量测量过程中，使用 PHA 进行过滤消除 Si 元素高次线的干扰，同时，元素浓度计算采用峰位计数强度扣除背景计数强度的数据处理方法，来尽量减弱由于 Be 的 $K\alpha$ 峰形受干扰而产生的影响。另外，在测试过程中 Be 的 $K\alpha$ 线系峰位存在一定的漂移，因此在定量测试的过程中，对试样绿柱石每个测试点进行 Be 元素寻峰，以获得更加准确的测试结果。考虑到试样绿柱石中超轻元素 Be 的含量较低，因此来适当的延长其峰和背景测试时间，以提高元素的峰背比。此处设置 Be 的 $K\alpha$ 线系峰位的测试时间为 50 s，背景各为 20 s。

利用试样绿柱石的背散射电子像，在平整、光滑、无包裹体区域，随机选择 10 个点进行定量分析（图 12），分析结果见表 2。



图12 试样绿柱石背散射电子像和测试点位图

定量分析结果表明，绿柱石主要由 Si、Al、Be、O 元素组成，含量变化较小，分别为 Si 30.80% ~ 31.29%（平均为 31.04%）、Al 9.37% ~ 9.66%（平均为 9.51%）、Be 4.22% ~ 4.85%（平均为 4.49%）、O 53.44% ~ 54.45%（平均为 54.11%）。微量元素以碱金属元素和镁铁质元素为主，平均含量分别为全铁 Fe 0.27%、Mg 0.10%、Na 0.16%、K 0.02%、Ca 0.01%、Cr 0.03%。

表2 绿柱石电子探针单元素成分分析结果 (wt%)

成分	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均值
Si	30.93	31.04	31.04	31.08	31.24	31.20	30.82	31.29	30.93	30.80	31.04
Al	9.59	9.45	9.37	9.66	9.60	9.46	9.43	9.41	9.58	9.56	9.51
Cr	0.06	0.07	0.02	0.03	0.03	0.00	0.00	0.04	0.04	0.03	0.03
Fe*	0.39	0.24	0.26	0.31	0.37	0.32	0.27	0.17	0.26	0.14	0.27
Mg	0.09	0.10	0.10	0.11	0.10	0.09	0.10	0.10	0.09	0.11	0.10
Ca	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01
Be	4.37	4.71	4.25	4.28	4.22	4.53	4.61	4.51	4.54	4.85	4.49
Li*	0.46	0.21	0.56	0.54	0.61	0.37	0.26	0.40	0.33	0.07	0.38
K	0.03	0.02	0.03	0.01	0.01	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02
Na	0.16	0.16	0.19	0.17	0.15	0.17	0.16	0.17	0.15	0.17	0.16
O	54.34	54.11	54.10	54.31	53.98	53.44	54.45	54.13	54.28	54.01	54.11
总量	100.41	100.09	99.92	100.52	100.30	99.61	100.13	100.22	100.22	99.78	100.12

以Si=6.000为基础计算各原子数

Si	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000
Be	2.640	2.836	2.561	2.575	2.526	2.715	2.797	2.693	2.742	2.945	2.703
Li	0.360	0.164	0.439	0.425	0.474	0.285	0.203	0.307	0.258	0.055	0.297
Σ	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
Al	1.936	1.901	1.885	1.941	1.919	1.894	1.910	1.878	1.933	1.939	1.914
Cr	0.006	0.007	0.002	0.004	0.003	0.000	0.000	0.004	0.004	0.004	0.003
Fe	0.038	0.023	0.025	0.030	0.036	0.031	0.026	0.017	0.025	0.014	0.027
Mg	0.020	0.022	0.023	0.024	0.021	0.020	0.021	0.022	0.021	0.026	0.022
Σ	2.000	1.953	1.935	1.999	1.980	1.944	1.958	1.920	1.983	1.982	1.965
Ca	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.001	0.001	0.001
K	0.003	0.002	0.004	0.001	0.001	0.004	0.004	0.003	0.003	0.005	0.003
Na	0.037	0.037	0.045	0.041	0.034	0.040	0.038	0.039	0.035	0.039	0.039
Σ	0.042	0.040	0.050	0.042	0.036	0.045	0.043	0.042	0.039	0.045	0.042
O	18.507	18.362	18.356	18.404	18.202	18.040	18.609	18.218	18.480	18.471	18.365

Fe*为全铁含量 (wt%) ; Li*为理论计算含量值 (wt%) , Li原子数为Li=3-Be

2.3.3 讨论

本文绿柱石定量分析中, Be 元素平均含量为 4.49%, O 元素平均含量为 54.11%。《系统矿物学》中不同地区的绿柱石湿化学分析 Be、O 含量平均值分别为 4.49%、53.19% (表 3)。由于不成成因的绿柱石, 会有不同程度的 Li 对 Be 的置换, 亦可含量少量不等的水, 因此不同成因的绿柱石中 Be、O 元素含量会有一定的差异。本次电子探针 Be、O 定量分析结果与《系统矿物学》中湿化学分析法所得到的 Be、O 含量值相接近, 亦可说明岛津电子探针绿柱石中 Be、O 超轻元素定量分析的准确性。

表3 《系统矿物学》中不同地区绿柱石湿化学分析结果 (wt%)

元素	1	2	3	4	5	平均	将湿化学分析氧化物含量折算为单元素含量	元素	1	2	3	4	5	平均
SiO ₂	64.31	63.92	61.16	66.27	65.89	64.31			Si	30.06	29.88	28.59	30.98	30.80
TiO ₂	0.03					0.03		Ti	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	18.71	18.75	19.3	15.33	17.04	17.83		Al	9.90	9.92	10.21	8.11	9.02	9.43
Fe ₂ O ₃								Fe ³⁺						
FeO	0.64	0.61	1	2.5	1.48	1.25		Fe ²⁺	0.45	0.43	0.70	1.75	1.04	0.87
BeO	0	0	0	0	0	0.00		Be	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MnO	13.98	13.32	12.09	13.04	14.1	13.31		Mn	5.04	4.80	4.36	4.70	5.08	4.79
MgO	0.006	0.02		0.06		0.03		Mg	0.00	0.02	0.00	0.05	0.00	0.01
CaO	0.06	0.08	0.26	0.13	0.17	0.14		Ca	0.04	0.05	0.16	0.08	0.10	0.08
Li ₂ O	0.18	0.68	3.66	0.02	0.34	0.98		Li	0.13	0.49	2.62	0.01	0.24	0.70
Na ₂ O		0.34	0.03			0.19		Na	0.00	0.16	0.01	0.00	0.00	0.03
K ₂ O		1.04	1.6	1.54		1.39		K	0.00	0.77	1.19	1.14	0.00	0.62
H ₂ O ⁺	2.22	0.58	0.28			1.09		H ⁺	0.00	0.04	0.06	0.06	0.00	0.03
H ₂ O ⁻		0.33	0.19	1.57	0.82	0.26		O	0.25	0.10	0.05	0.18	0.09	0.13
总计	100.14	99.72	99.64	100.53	99.84	99.97		总计	100.14	99.72	99.64	100.53	99.84	99.97

*《系统矿物学中册》p156. 1.中国花岗伟晶岩中。2.中国内蒙古花岗伟晶岩百元美集体中绿柱石。
3.中国江西花岗岩中的钨铍石英脉中。4.中国广东云英岩中。5.苏联(今为俄罗斯)花岗伟晶岩中。

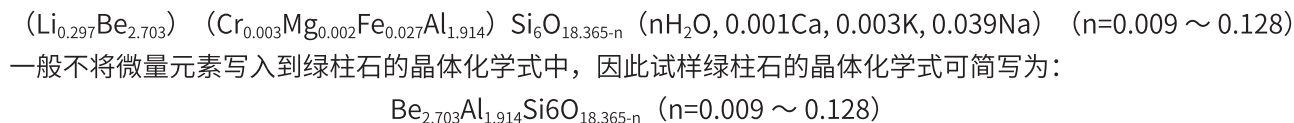
前人对花岗伟晶岩以及伟晶岩中绿柱石的化学成分和结构作了详细分析, 其晶体化学特征比较复杂, Li^+ 主要替代 $[\text{BeO}_4]$ 四面体中的 Be^{2+} , 而 Na^+ , Cs^+ , Rb^+ , OH^- , Ca^{2+} , K^+ 等大半径离子分布于绿柱石结构通道中, 补偿 Li^+ 替代 Be^{2+} 的电荷不平衡, $[\text{AlO}_6]$ 八面体中的 Al 主要由 Fe, Mg, Mn 等元素置换 (Hawthorne and erný, 1977; Sherriff et al, 1991; Artioli et al, 1993; Hawthorne and Huminicki, 2002; erný, 2002; erný et al, 2003)。由于电子探针不能对 Li 定量测定, 根据绿柱石晶体化学特征, 根据 $\text{Li}=3\text{-Be}$ 计算可得 Li 元素在绿柱石中的含量值 (Wang et al, 2009)。绿柱石中 Li 元素含量计算所得值为 0.07% ~ 0.61%, 平均为 0.38%。

本文对绿柱石中的 O 元素进行了定量测试, 同时根据晶体结构化学特征对 Li 元素含量进行了计算, 根据矿物中电价平衡原则, 可对此次测试的绿柱石中的水含量进行估算。由于不能准确确定出绿柱石中 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的离子数, 因此本次分别按照全铁为 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 估算出绿柱石中水分子数。估算结果见表 4, 全铁为 Fe^{2+} 时, 绿柱石中 H^+ 离子数为 0.049 ~ 0.255 (平均为 0.172), H_2O 分子数为 0.025 ~ 0.128 (平均为 0.086); 全铁为 Fe^{3+} 时, 绿柱石中 H^+ 离子数为 0.019 ~ 0.214 (平均为 0.139), H_2O 分子数为 0.009 ~ 0.107 (平均为 0.070)。当绿柱石中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 同时存在时, 则 H^+ 离子数为 0.019 ~ 0.214, H_2O 分子数为 0.009 ~ 0.128。

表4 绿柱石中 H^+ 离子数、 H_2O 分子数估算结果

元素	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均值
Si^{4+}	4.405	4.421	4.421	4.427	4.449	4.444	4.390	4.457	4.406	4.386	4.420
Al^{3+}	1.066	1.050	1.042	1.074	1.067	1.052	1.048	1.046	1.065	1.063	1.057
Cr^{3+}	0.003	0.004	0.001	0.002	0.002	0.000	0.000	0.002	0.002	0.002	0.002
Fe^{2+}	0.014	0.047	0.050	0.061	0.072	0.062	0.052	0.033	0.051	0.028	0.047
Fe^{3+}	0.115	0.070	0.075	0.091	0.108	0.093	0.079	0.050	0.076	0.041	0.080
Mg^{2+}	0.007	0.008	0.008	0.009	0.008	0.007	0.008	0.008	0.008	0.009	0.008
Ca^{2+}	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
Be^{2+}	0.969	1.045	0.944	0.950	0.937	1.005	1.023	1.000	1.007	1.077	0.996
Li^+	0.066	0.030	0.081	0.078	0.088	0.053	0.037	0.057	0.047	0.010	0.055
K^+	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Na^+	0.007	0.007	0.008	0.008	0.006	0.007	0.007	0.007	0.006	0.007	0.007
Σ 阳离子数 (Fe 为 2 价)	6.538	6.612	6.556	6.609	6.628	6.631	6.566	6.611	6.592	6.583	6.593
Σ 阳离子数 (Fe 为 3 价)	6.639	6.635	6.581	6.639	6.664	6.662	6.593	6.628	6.618	6.597	6.626
O^{2-}	6.793	6.764	6.762	6.790	6.748	6.681	6.807	6.766	6.785	6.751	6.765
利用电价平衡原则, 对绿柱石中 H^+ 离子数进行估算											
H^+ (Fe 为 2 价)	0.255	0.152	0.206	0.181	0.119	0.049	0.241	0.155	0.192	0.168	0.172
H^+ (Fe 为 3 价)	0.154	0.129	0.181	0.151	0.084	0.019	0.214	0.138	0.167	0.154	0.139
H_2O (Fe 为 2 价)	0.128	0.076	0.103	0.091	0.060	0.025	0.120	0.077	0.096	0.084	0.086
H_2O (Fe 为 3 价)	0.077	0.064	0.091	0.075	0.042	0.009	0.107	0.069	0.084	0.077	0.070

综合以上分析结果，可计算出试样绿柱石晶体化学式：



■ 结论

目前国内对绿柱石电子探针的研究中，由于超轻元素 Be、O 测试比较有难度，所以不对绿柱石中的 Be、O 元素进行定量测试。而岛津 EPMA 独特的 52.5°高 X 射线取出角、高灵敏度和高分辨率谱仪，在超轻元素分析如绿柱石的定量测试中有比较大的优势，同时本文对绿柱石的定量测试也获得比较满意的结果。再比如，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，一直是地质学家们一直关注的问题。那么岛津 EPMA 通过对某些含变价元素（如 Fe）的简单无水含氧矿物中 O 的定量测试，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的认识。

岛津公司一直专注于 EPMA 产品的研发工作，随着技术的沉淀，EPMA 在定量分析上具有独特的优势。在地质地矿领域，岛津 EPMA 优越的定量分析功能，使得研究者们不仅能够保证日常的常规测试分析，而且能够结合相关地质课题开展创新性的科研工作，如岛津 EPMA 高 X 射线取出角、高灵敏度和高分辨率兼顾的波谱仪等技术特点，在针对含超轻元素矿物和含微量稀土元素矿物的定量分析上会有比较明显的应用优势。

■ 参考文献

- [1] 赵明 . 2010. 矿物学导论 [M]. 地质出版社 , p179.
- [2] 禹秀艳 . 2012. 新疆南部祖母绿 (绿柱石) 与哥伦比亚、云南祖母绿矿床矿物学特征对比研究 [D]. 新疆大学 , p13.
- [3] Hawthorne F C and erný P. 1977. The alkali-metal positions in Cs-Liberyl [J]. Can. Mineral., 15: 414-421.
- [4] Sherriff B L, Grundy H D, Hartman J S, et al. 1991. The incorporation of alkalis in beryl: multi-nuclear MAS NMR and crystal-structure study[J]. Can. Mineral., 29: 271-285.
- [5] Artioli G, Rinaldi R and Stahl K, et al. 1993. Structure refinements of beryl by single-crystal neutron and X-ray diffraction [J]. Am. Mineral., 78: 762-768.
- [6] Hawthorne F C and Huminicki D M C. 2002. The Crystal Chemistry of beryllium [M] // Beryllium: Mineralogy, Petrology and Geochemistry (Grew E S, ed.), Rev. Mineral. Geochem., 50: 333-403.
- [7] erný P. 2002. Mineralogy of beryllium in granitic pegmatites [J] // Beryllium: Mineralogy, Petrology and Geochemistry (Grew E S ed.). Rev. Miner. Geochem., 50: 405-444.
- [8] erný P, Anderson A J, Tomascak P B, et al. 2003. Geochemical and morphological features of beryl from the Bikita granitic pegmatite, Zimbabwe [J]. Can. Mineral., 41: 1003-1011.
- [9] Wang R C, Che X D, Zhang W L, et al. 2009. Geochemical evolution and late re-equilibration of Na-Cs-rich beryl from the Koktokay #3 pegmatite (Altai, NW China)[J]. European Journal of Mineralogy, 21(4):795-809.