

碳酸盐矿物定量测试的新思路—应用岛津电子探针直接测试碳氧法及与传统方法的对比

EPMA-015

摘要：电子探针对氧化物矿物的定量测试过程中，对于超轻元素氧一般不直接测试，而是按照价态配比补足，同时由于超轻元素碳的特殊性，以往测试碳酸岩矿物试样时也通常不测试碳，而是通过余量法给出。这种处理方式是基于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。本文结合岛津电子探针对于超轻元素测试的高灵敏度特征，尝试了一种新的测试方案。通过对包括碳和氧在内的全元素分析，在典型的碳酸盐矿物白云石和方解石上获得了满意的测试结果。

关键词：碳酸盐矿物 碳 氧 超轻元素 电子探针

碳酸盐矿物是金属阳离子与碳酸根 $[CO_3]^{2-}$ 相化合而成的含氧盐矿物。已知碳酸盐矿物的种数有 234 种。碳酸盐矿物能形成很厚的海相沉积岩地层，由碳酸盐矿物组成的矿石和岩石是许多工业部门的原料或材料，具有重要的经济意义。碳酸盐矿物有内生成因和外生成因，但外生成因的矿物远比内生成因者分布广泛，因此碳酸盐矿物主要分布于沉积岩中，其次为岩浆岩和变质岩中。其中，方解石和白云石是碳酸盐矿物中常见且广泛分布的 2 种矿物。

碳酸盐矿物中 $[CO_3]^{2-}$ 络阴离子，其 C:O 的半径比值非常小，构成的配位多面体为三角形，是碳酸盐矿物的基本构造单位。使用电子探针对于碳酸盐矿物的分析，就不可避免的对其中的 C、O 元素进行准确的定量测试。

碳酸盐在进行定量测试的时候，传统方法一般不直接测试碳，一则是因为碳是轻元素易受基体吸收和表面镀碳膜的影响，二是碳的特征 X 射线 $K\alpha$ 附近容易出现较多的干扰峰，进而在一定程度上影响电子探针对碳酸盐中 C 元素的定量分析。

电子探针对碳酸盐矿物的常规分析中，通常使用余量的方法得到碳的氧化物含量，此方法称为余量法（或

称为残差法），或者进一步可使用此余量再作为初步值并代入 ZAF3 计算修正，最终来确定 CO_2 的值。此法亦可用于其他元素的测量及计算。

在应用报告《EPMA-009 汽车齿轮用低碳低合金钢表面渗碳处理的电子探针表征》中，我们给出了元素碳的测试影响因素以及材料中碳的测试方法。而在另一篇《EPMA-014 岛津电子探针应对矿物中超轻元素 Be 的解决方案和分析方法》应用报告中对于超轻元素 Be 的测试表明，岛津电子探针一些设计优势，使得超轻元素的检测具有很高的灵敏度，结果显示即使是对于超轻元素 Be 也能获得较理想的测试结果。所以在碳酸盐的测试过程中，我们设想合理规避一些碳的测试影响因素，并发挥岛津电子探针的特长，实际去检测碳和氧的特征 X 射线，应该能得到比余量法更好的测试结果。

在本文中我们使用碳酸盐中常见的白云石 (Dolomite) 和方解石 (Calcite) 进行测试实验，并和传统的方法进行了对照。实验结果表明使用直接测试所有单元素（包括碳和氧）的方法获得的结果更为理想。由于岛津电子探针在超轻元素测试方面的独特优势，此种测试方法具有很好的推广价值。

■ 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

液加速电压 (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)：定量分析 10 s

强度单位 (Unit)：Counts、Wt%

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 新方案——直接测试全元素法（包括碳和氧）

确认未知试样上白云石和方解石的位置，其背散射图像见图 1。定量测试白云石中 C、O、Mg 和 Ca 四种元素时，全部对应使用 SPI 53 种矿物标样的白云石标样，而测试方解石中的 C、O 和 Ca 时，也严格对应使用 SPI 标样中的方解石标样。并且测试未知试样和标样时要保持测试条件的一致，除了加速电压、束流外，对于束斑直径也要相同。这是由于碳酸盐的性质以及要直接测试碳的考虑。电子探针测试时，由于入射电子大部分能量都转化成热能，碳酸盐在电子束的轰击下，性质不够稳定，这要求标样和未知试样要有对应的相同结构和类似含量，同时也应该放大束斑直径，使用散焦斑。由于矿物不导电，如果入射电子轰击到试样上不能及时导入接地，测试位置会有荷电效应，聚集的电子能够排斥入射电子，将会使入射电子偏移到其他位置。所以矿物试样表面要做喷碳膜处理。此处碳酸盐因为要测试碳的特征 X 射线，表面碳膜无疑会增加其计数量。保证未知试样和标样类似的前提下，同时制备时控制表面的碳膜厚度均为 20 nm，这样可以考虑把碳元素增加的特征 X 射线计数量作为系统误差忽略处理。另外，在测试碳和氧时，要注意峰位处其他元素高次线的干扰，并做好背景位置的设置。

使用这种方法，定量测得的白云石和方解石的结果见表 1~ 表 4。其中表 1、表 3 为质量百分含量，表 2 和表 4 为原子百分比。

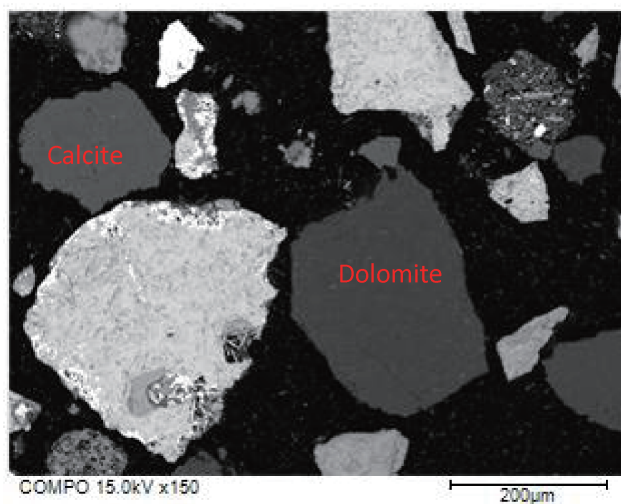


图1 矿物样品中的白云石和方解石

表1 白云石定量测试结果 (Wt%)

Measure	C Ka	O Ka	Ca Ka	Mg Ka	Total
Dolomite-1	12.965	52.016	21.920	12.914	99.816
Dolomite-2	13.006	52.128	21.940	12.982	100.056
Dolomite-3	13.002	52.240	21.767	12.912	99.920
Dolomite-4	12.931	51.846	21.831	12.868	99.477
Dolomite-5	12.970	52.401	21.932	13.007	100.31
Dolomite-6	12.977	51.928	21.879	12.820	99.605
Dolomite-7	12.973	51.992	21.820	12.980	99.765
Dolomite-8	12.964	51.926	21.805	13.027	99.721
Dolomite-9	12.904	52.102	21.753	12.961	99.720
Dolomite-10	13.044	51.897	21.755	12.861	99.558
Average	12.974	52.048	21.840	12.933	99.795

表2 白云石定量测试结果 (At%)

Measure	C Ka	O Ka	Ca Ka	Mg Ka	Total
Dolomite-1	19.956	60.109	10.111	9.824	100
Dolomite-2	19.968	60.086	10.095	9.850	100
Dolomite-3	19.965	60.221	10.016	9.798	100
Dolomite-4	19.969	60.107	10.103	9.820	100
Dolomite-5	19.859	60.235	10.064	9.842	100
Dolomite-6	20.010	60.111	10.110	9.769	100
Dolomite-7	19.971	60.088	10.066	9.875	100
Dolomite-8	19.969	60.049	10.066	9.917	100
Dolomite-9	19.870	60.230	10.038	9.862	100
Dolomite-10	20.105	60.050	10.049	9.796	100
Average	19.964	60.129	10.072	9.835	100

表3 方解石定量测试结果 (Wt%)

Data	C Ka	O Ka	Ca Ka	Total
Calcite-1	12.211	48.352	39.734	100.297
Calcite-2	12.288	48.286	39.668	100.242
Calcite-3	12.301	48.050	39.802	100.153
Calcite-4	12.125	48.461	39.863	100.449
Calcite-5	12.188	48.213	39.923	100.324
Calcite-6	12.123	48.009	39.763	99.894
Calcite-7	12.118	48.396	39.858	100.371
Calcite-8	12.009	48.125	39.695	99.829
Calcite-9	12.125	47.970	39.821	99.916
Calcite-10	12.100	48.345	39.808	100.253
Average	12.159	48.221	39.794	100.173

表4 方解石定量测试结果 (At%)

Data	C Ka	O Ka	Ca Ka	Total
Calcite-1	20.211	60.080	19.708	100
Calcite-2	20.335	59.991	19.673	100
Calcite-3	20.400	59.820	19.780	100
Calcite-4	20.057	60.182	19.761	100
Calcite-5	20.197	59.978	19.825	100
Calcite-6	20.178	59.989	19.833	100
Calcite-7	20.064	60.158	19.777	100
Calcite-8	20.004	60.181	19.815	100
Calcite-9	20.185	59.950	19.865	100
Calcite-10	20.059	60.166	19.775	100
Average	20.169	60.050	19.781	100

2.2 传统的测试方法——余量法

对于碳酸盐，传统的定量方法不测试碳和氧，其中氧是按元素价态补氧，而碳的氧化物含量是按照余量来处理的。为了对比，使用传统的余量法得到的结果如下表 5 和表 6（其中 CO₂ 为 100% 减去 MgO 和 CaO 的总量即实测的 Total 值）：

表5 白云石定量测试结果 (Wt%)

Measured	MgO	CaO	CO ₂ -Residual	Total
Dolomite-1	23.490	30.474	(46.035)	53.965
Dolomite-2	22.588	30.560	(46.853)	53.147
Dolomite-3	22.401	30.630	(46.969)	53.031
Dolomite-4	22.700	30.564	(46.737)	53.263
Dolomite-5	23.156	30.468	(46.376)	53.624
Average	22.867	30.539	(46.594)	53.406

表6 方解石定量测试结果 (Wt%)

Measured	CaO	CO ₂ -Residual	Total
Calcite-1	54.351	(45.649)	54.351
Calcite-2	54.549	(45.451)	54.549
Calcite-3	54.284	(45.716)	54.284
Calcite-4	54.217	(45.783)	54.217
Calcite-5	54.076	(45.924)	54.076
Average	54.295	(45.705)	54.295

2.3 余量法代入的再修正——修正余量法

考虑到元素特征 X 射线之间的相互影响，使用余量 CO₂ 值和其他元素的测试过程中得到的净强度值作为初始修正值，调用 Quantitative 定量软件新建离线计算程序重新计算。其中，CO₂ 中 C 含量为 27.273%，分别乘上余量 CO₂ 值，可以当作元素 C 的计算初步值。代入计算，反复迭代使总量逼近 100%，得到的最终结果如下：

表7 白云石定量计算结果 (Wt%)

Residual Approach	MgO	CaO	CO ₂	Total
Dolomite-1	22.607	30.234	47.161	100.002
Dolomite-2	21.724	30.313	47.960	99.997
Dolomite-3	21.542	30.383	48.075	100
Dolomite-4	21.834	30.318	47.850	100.003
Dolomite-5	22.280	30.225	47.493	99.998
Average	21.997	30.295	47.708	100

表8 方解石定量计算结果 (Wt%)

Residual Approach	CaO	CO ₂	Total
Calcite-1	53.937	46.063	99.999
Calcite-2	54.125	45.875	100
Calcite-3	53.869	46.133	100.002
Calcite-4	53.803	46.197	100
Calcite-5	53.656	46.342	99.998
Average	53.876	46.122	100

相对于一般的余量法，这样处理后的余量法逼近值在理论上会更加接近真值。

2.4 讨论

一般传统的余量法中 CO₂ 值只是直接相减的结果，而修正余量法是使用此减得的结果作为此元素的初步值代入离线路程序进行再一步的计算，这是因为要考虑到此余量元素可能会与基体内产生的其他特征 X 射线之间的相互影响导致的修正 ZAF 因子的不同。相对于直接减得的结果，理论上来说，代入计算并逐步逼近无疑更为合理一些。从结果也可以看出，碳的氧化物值使用直接减差与重新计算的结果差值在 1% 左右，其他元素的影响也都在 1% 左右，但是如果试样表面有污染或者余量法考虑的是其他元素，代入重新计算是非常必要的。

以往之所以有这样的测试方法及数据处理传统，是因为元素 Na 之前的超轻元素对于微区测试有很大的挑战。即使是修正余量法也存在潜在的问题，主要有两点，首先是在按价态补氧时，未考虑全部元素的基质影响下做了一次 ZAF 修正计算引入的基准偏差，二是在此基础上获得的余量作为初步值，再进行 ZAF 修正计算可能带来的误差。

新的方法是对于每个元素的特征 X 射线都需要测量，基于仪器对于超轻元素的特征 X 射线具有高灵敏度的响应以及较高稳定性的情况下，测试所有元素的特征 X 射线计数值，并考虑到所有元素的基质影响下进行 ZAF 修正，理论上讲，可以实现更好精度的定量结果。为了直观地统一对比，我们把余量法和修正余量法都换算成单元素，把全元素直接测试换算成氧化物形式，结果见表 9~12。测试结果显示，修正余量法比一般的直接相减的余量法得到的结果要好，而全元素直接测试法，得到的结果中各元素的原子比与理论值一致性也会比较好，其中白云石直接测试和修正余量与理论值都符合的很好，而方解石测试中，直接测试法结果明显更为理想。

表9 白云石测试结果对比（全元素）

Method	Wt%				At %			
	Mg	Ca	C	O	Mg	Ca	C	O
Measured	12.93	21.84	12.97	52.05	9.84	10.07	19.96	60.13
Residual	13.79	21.81	12.71	51.69	10.50	10.09	19.60	59.80
Residual-approach	13.27	21.64	13.01	52.08	10.06	9.97	19.98	59.99
Nominal	13.18	21.70	13.02	52.09	10	10	20	60

表10 白云石测试结果对比（氧化物）

Method	Wt%			At %		
	MgO	CaO	CO ₂	MgO	CaO	CO ₂
Measured	21.45	30.58	47.57	24.64	25.29	50.07
Residual	22.87	30.54	46.59	26.12	25.11	48.76
Residual-approach	22.00	30.30	47.71	25.14	24.92	49.94
Nominal	21.87	30.38	47.74	25	25	50

表11 方解石测试结果对比（全元素）

Method	Wt%			At %		
	Ca	C	O	Ca	C	O
Measured	39.79	12.16	48.22	19.78	20.17	60.05
Residual	38.47	12.47	49.07	18.98	20.50	60.52
Residual-approach	38.18	12.58	49.24	18.79	20.63	60.58
Nominal	40	12	48	20	20	60

表12 方解石测试结果对比 (氧化物)

Method	Wt%		At %	
	CaO	CO ₂	CaO	CO ₂
Measured	55.71	44.58	49.54	50.46
Residual	54.30	45.71	48.28	51.72
Residual-approach	53.88	46.12	47.86	52.14
Nominal	56	44	50	50

■ 结论

使用不同的分析方法,通过对碳酸盐中典型矿物白云石和方解石的定量测试对比显示,全元素(包括超轻元素碳和氧)的直接测试可得到满意的测试结果,测试值和理论值契合一致,各元素的原子比相对理论值也符合预期结果。

对于碳酸盐矿物的微区定量,传统的余量法以及修正余量法都是以往测试仪器灵敏度不够所不得已采取的折中方案。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,实现了轻元素和超轻元素的高灵敏度、高精度的测试。