

超轻元素Be的电子探针定量分析

条件优化—以绿柱石为例

张文兰

南京大学 内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室

地球科学与工程学院

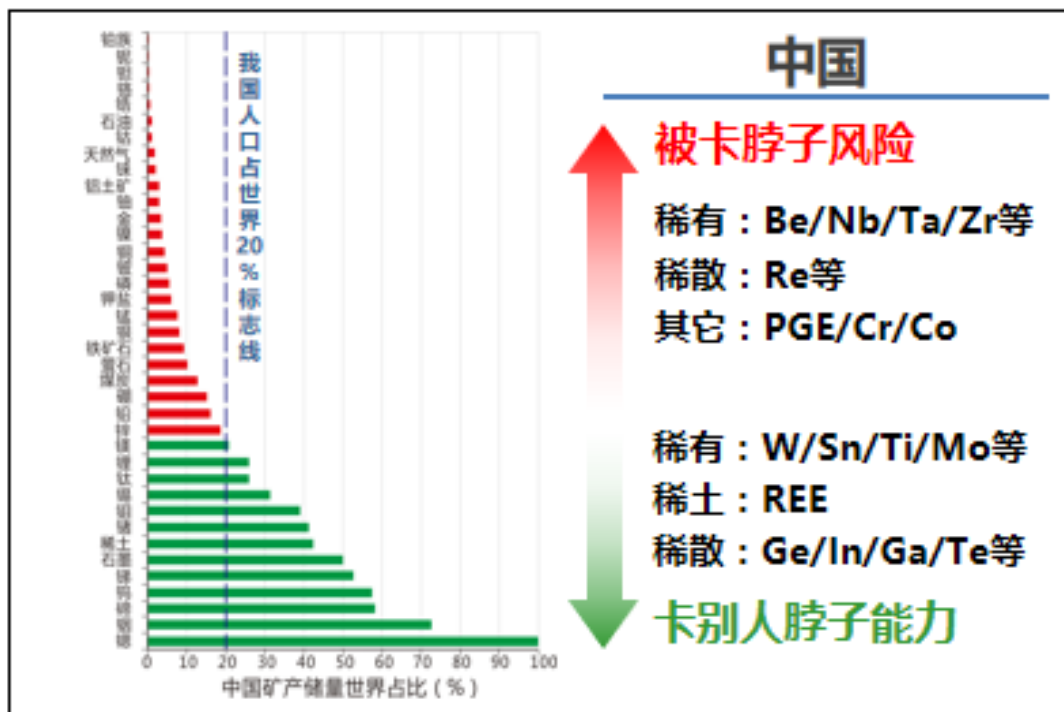
2020-05-25

提 纲

- **Be**是关键金属
- **Be**在EPMA测试中的难度
- 测试条件选择
- **Be**峰位漂移现象与机理
- 分析条件总结

01 关键金属中Be —— 被卡脖子的金属

我国许多“优势”关键金属矿产优势不再



90年代以后研究工作欠缺布局
优势矿种“卡别人脖子”的能力急剧下降

据：USGS

2011—2015年的
数据统计，我国
铍的对外依存度
已经高达85%，
而且主要是从美
国进口

Be属于亲石元素，其上地壳克拉克值仅为**3 ppm**，在地壳元素中其丰度列第**47**位。铍金属特性：

- ✓ **轻**，在所有金属中，比重大于Li，
- ✓ 在所有金属中**Be的热容量最大**，熔点非常高（**1278°C**）
- ✓ Be-O以共价键方式形成化合物，**强度大，耐腐蚀**

Be被誉为“空间金属”和“核子堆保护神”，是航空航天、核反应堆中缓冲器主要成分，因此，铍是重要的战略物资，在国防军工和核能领域属于**不可替代的金属**

03 Be资源（矿床）研究状况

在对铍矿床研究方面：

- ✓ 还存着Be成矿理论研究基础薄弱
- ✓ 对Be的超常富集机制不清楚
- ✓ Be 的分选提炼很困难等诸多问题

受限于铍原位分析的技术

加强对Be 资源原位分析技术研究显得尤为重要

提 纲

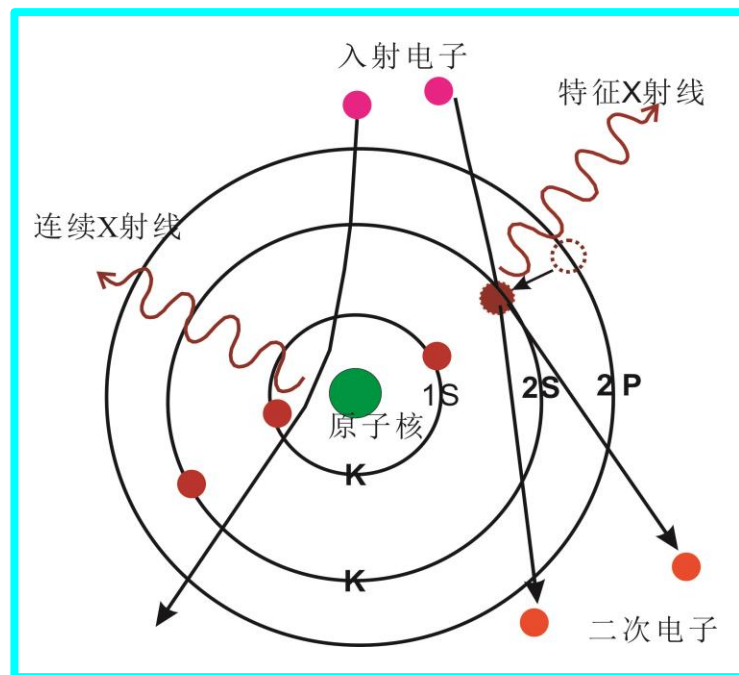
- **Be**是关键金属
- **Be在EPMA测试中难度**
- 测试条件选择
- 峰位漂移机理
- 分析条件总结

01 Be的化学特性之一：特征X-射线信号微弱、P/B低

Be是4号元素，有4个电子，分布在1S和2S电子轨道上


入射电子束与2S层的2个电子相互作用，很难击中，即便是击中，特征X射线信号强度也很微弱，计数率很低、峰背比（**P/B很低**），Be金属峰背比~100，而较重的元素峰背比在几百~一千以上

Be特征X-射线强度低、峰背比小是导致Be元素难测得关键因素之一



Be特征X-射线激发过程

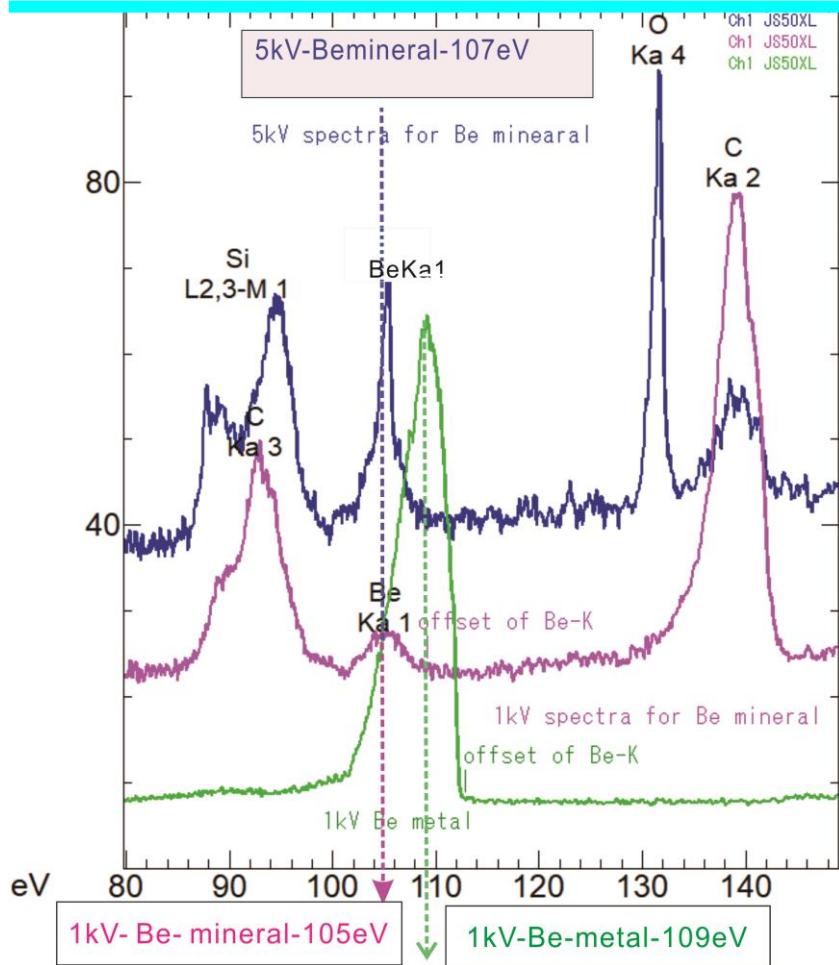
02 Be的化学特性之二：波长最长、能量最低、原始辐射衰减最大



元素	Be	B	C	N	O	F
波长 (Å)	113.43	67.6	44.7	31.6	23.62	18.32
能量 (KeV)	0.109	0.183	0.277	0.392	0.525	0.677
临界激发能 E_C (keV)	0.093	0.166	0.252	0.372	0.507	0.664

能量低、原始辐射衰减严重 是导致Be元素难以测准的关键因素之二

03 Be K α 与其它元素高次线干扰



据蔡淑月 2019

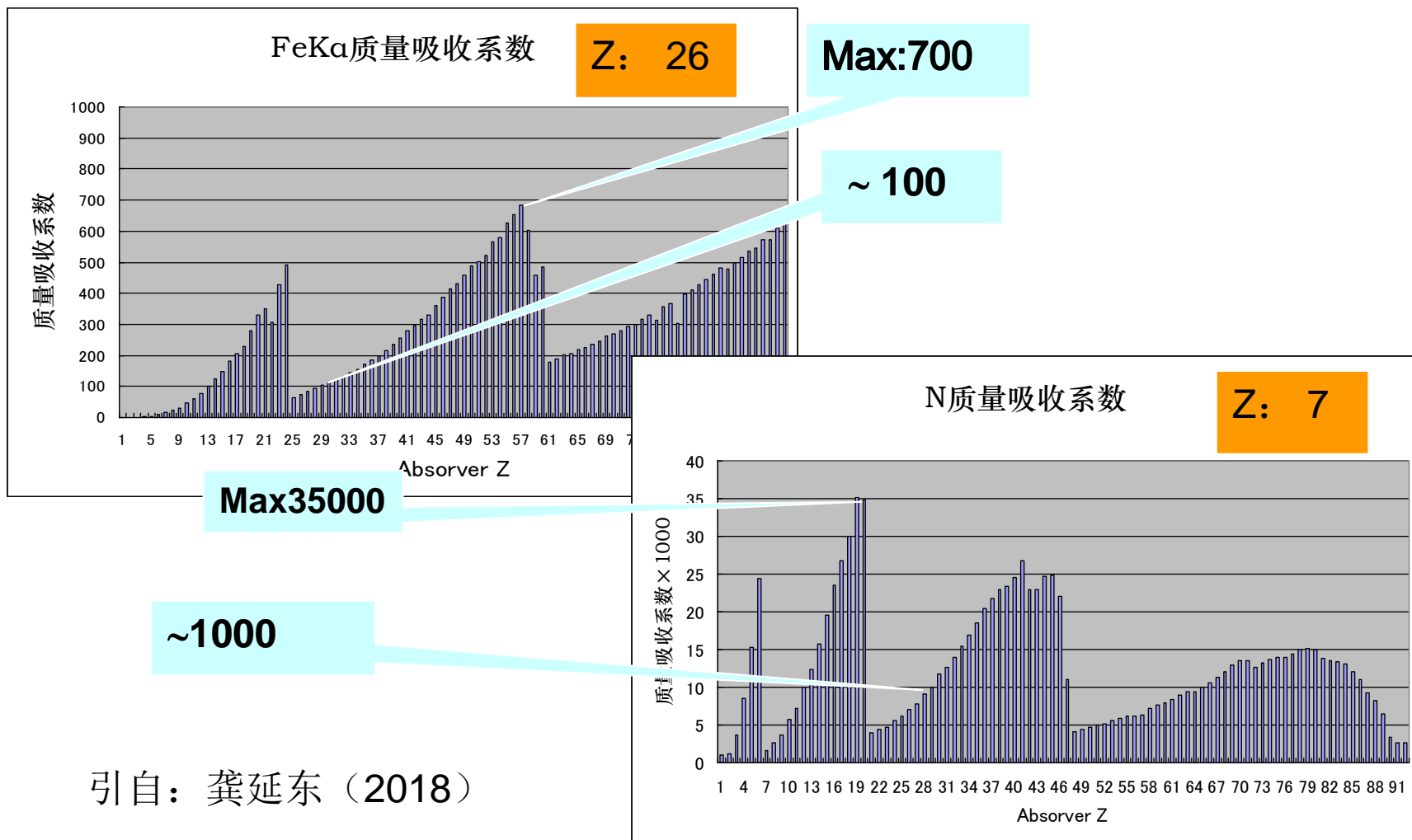
1kV时其它元素激发不出来，没有干扰

5kV时,在绿柱石中出现了BeK α (107eV) 左侧Si L α 2,3—M1 出现,对Be抬高了Be的背景计数,有干扰现象

其它元素高次衍射峰干扰：是导致Be元素难以测准的关键因素之三

04 强烈的吸收效应

质量吸收效应原理：随着Z增大，质量吸收效应越来越低，相反Z小超轻元素，质量吸收系数则很大



引自：龚延东（2018）

BeK α 质量吸收系数

Mg: 125000

Li: 112400

Na: 113300

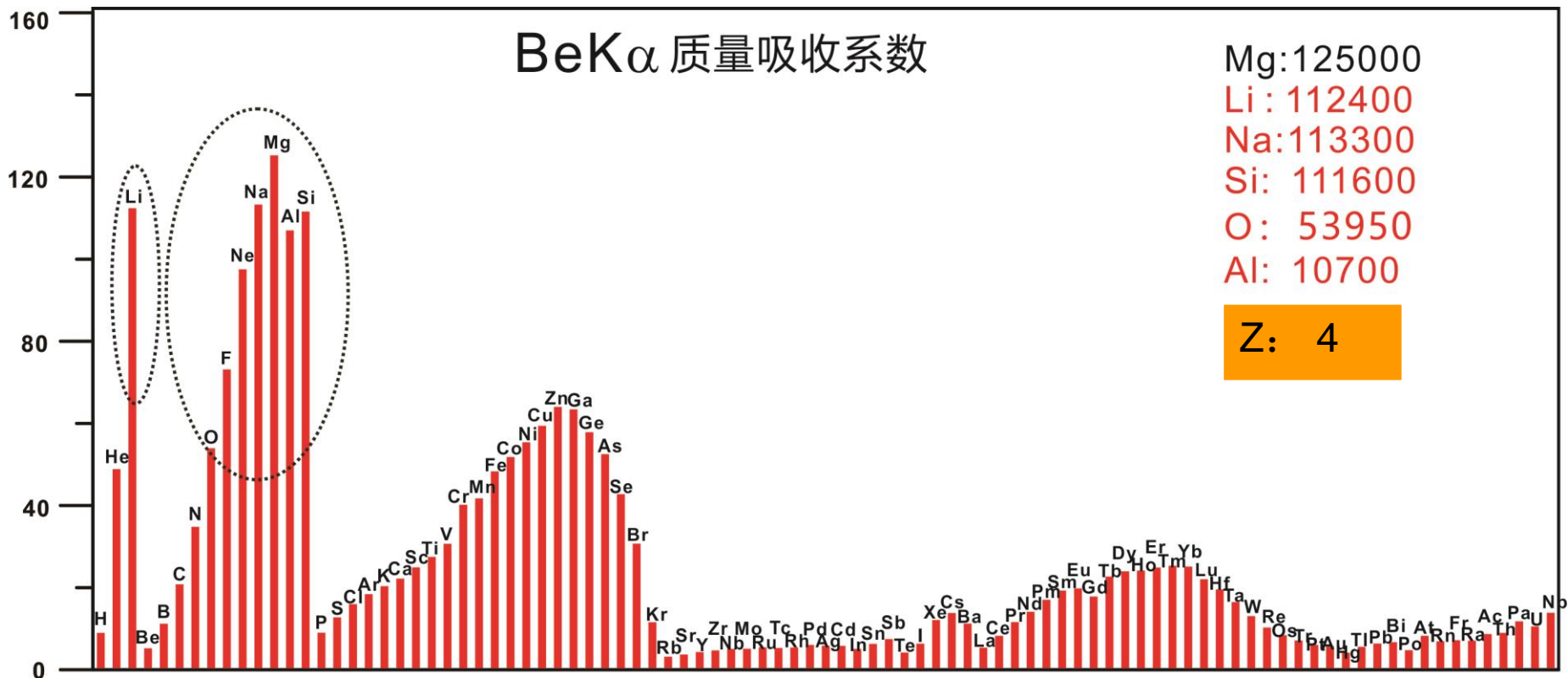
Si: 111600

O: 53950

Al: 10700

Z: 4

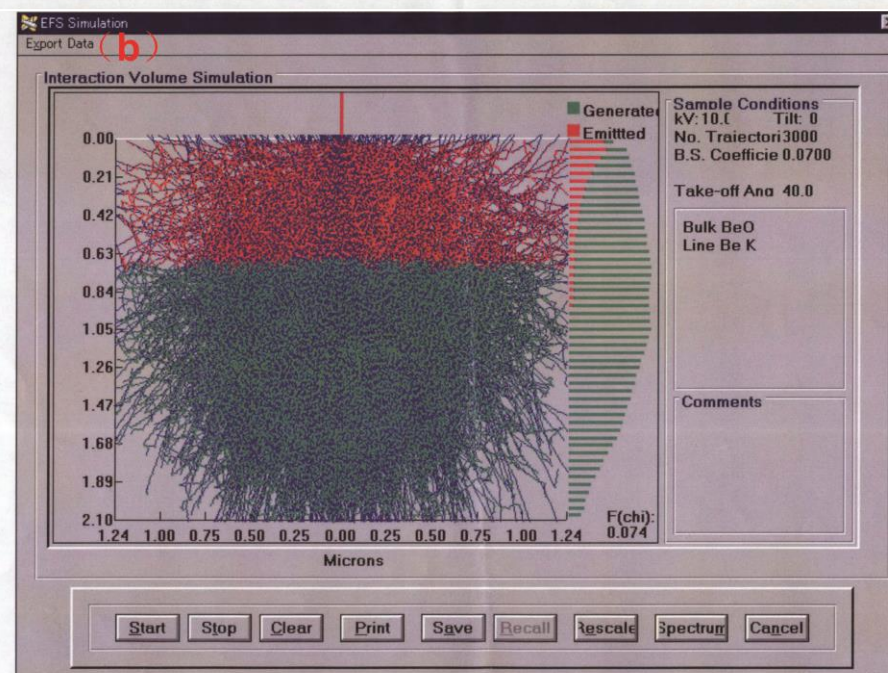
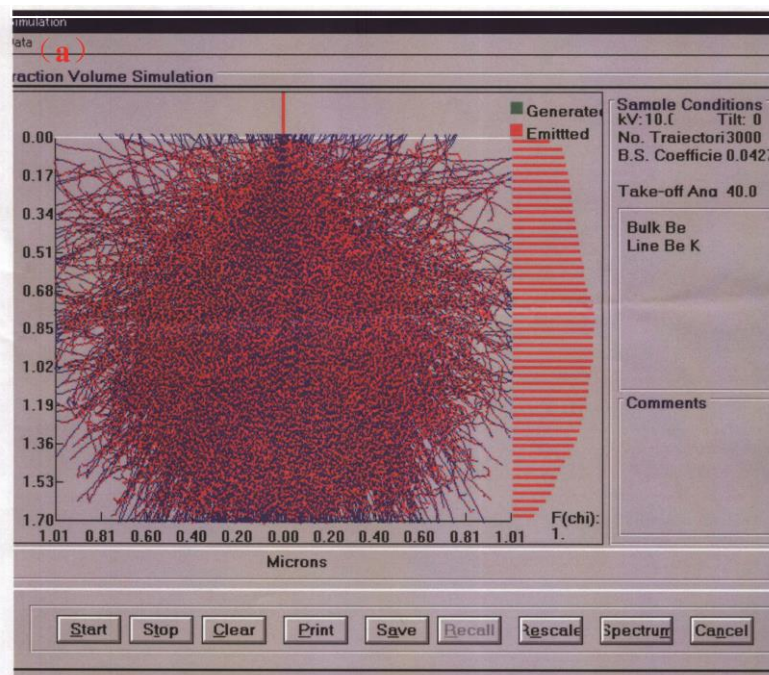
吸收系数 $\times 1000$



Be金属与BeO在10kV, Monte Carlo模拟Be被激发特征X-射线轨迹


■ generated

■ emitted



深度上BeO (2.1 μm) > 金属Be (1.70 μm), 反射能力Be 100%, BeO 30%

强烈的吸收效应—导致Be元素难以测准的关键因素之五

- 
1. Dyar等 (2001) 硅铍石 (phenakite), 硼铍石 (Hambergite) Be金属标样、部分分析条件, 但 σ 值偏大, 重复性有待提高 (CamecaSX-50)

在EPMA对Be矿物测试方面属于里程碑式成果

2. 张文兰等 (2006) 报道了绿柱石测试结果, 并对分析条件和分析过程中遇到的问题进行了简单的讨论 (JEOL) 《电子显微学报》
3. 赵同新等 (2019) 对绿柱石进行了分析, 《矿物学报》 (岛津-1720)
4. 饶灿(2020) 对铍石, 羟铍石, 绿柱石进行了分析, 数据很好, 《科学通报》
岛津-1720H

缺少可供参考的文献

提 纲



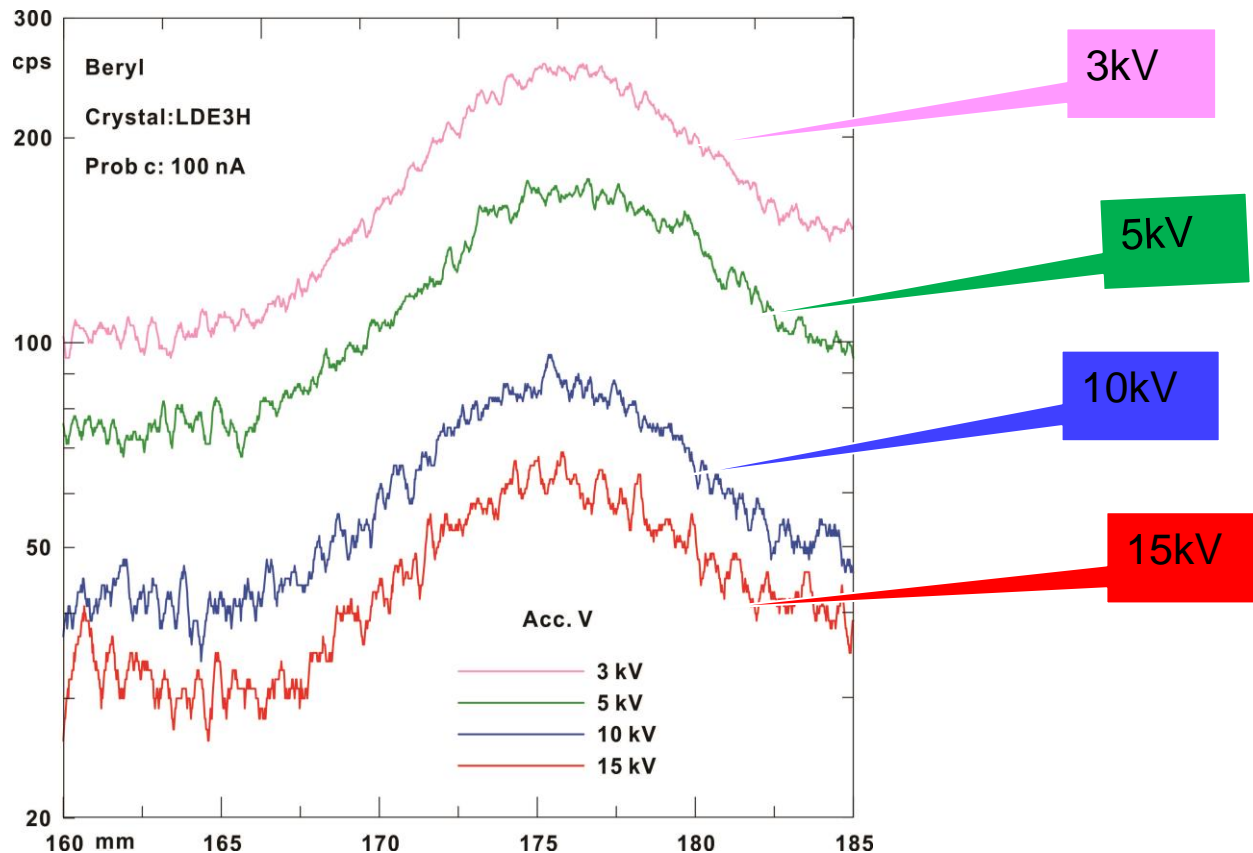
- **Be**是关键金属
- **Be**在EPMA测试中难度
- **测试条件选择**
- 峰位漂移机理
- 分析条件总结

测试样品： 四川雪宝顶绿柱石B4 (刘琰提供)

B4 湿化学分析数据 *		
FeO	1.08 [#]	
Na ₂ O	1.66	
BeO	12.23	
Cs ₂ O	0.79	
Al ₂ O ₃	17.46	
SiO ₂	62.79	
Li ₂ O	3.1	
Total	99.34	
LOI	2.46	

* Liu Y . et al. 2012

固定束流100nA, 不同加速电压的选择 (LDE3H)



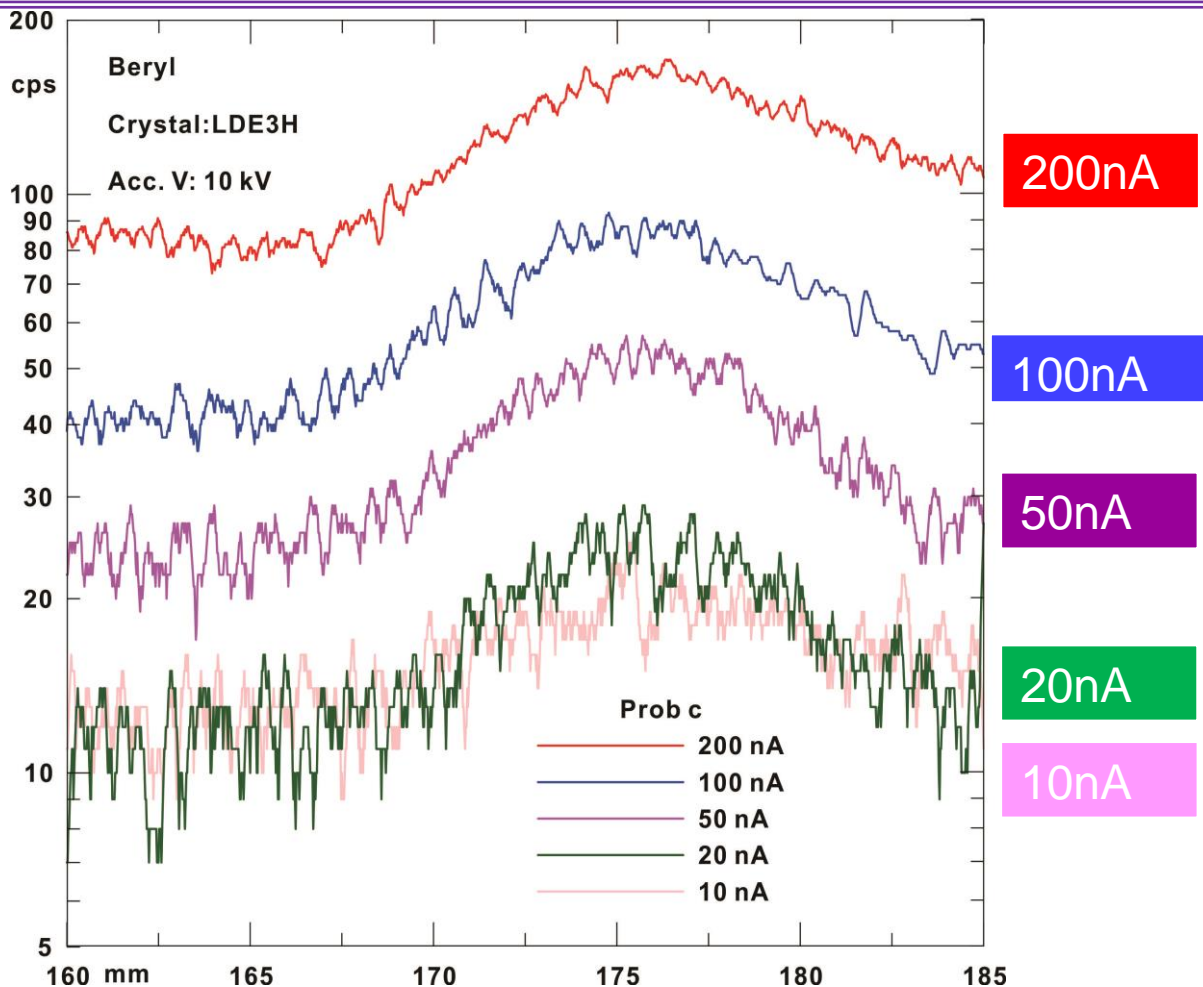
不同加速电压对绿柱石Be元素波谱扫描结果：随着加速电压的增大，其峰位计数率降低：3kV > 5kV > 10kV > 15kV

固定100nA、不同加速电压绿柱石Be元素波谱扫描后峰背比值

加速电压(kV)	3	5	10	15
峰位计数 (cps)	18317	34796	15660	12485
背景计数 (cps)	8431	13653	7926	6795
峰背比 P/B	2.17	2.55	1.97	1.84

3kV、5kV的峰型最好，峰背比也高，综合考虑没有选择这两种电压用来测试，因为这两种电压不适合绿柱石中的其它元素的测试

固定加速电压**10kV**，不同束流的选择



不同束流对绿柱石Be元素波谱扫描结果：随着束流的**增加**，峰位计数率也**增大**：

$200\text{nA} > 100\text{nA} > 50\text{nA} > 20\text{nA} > 10\text{nA}$

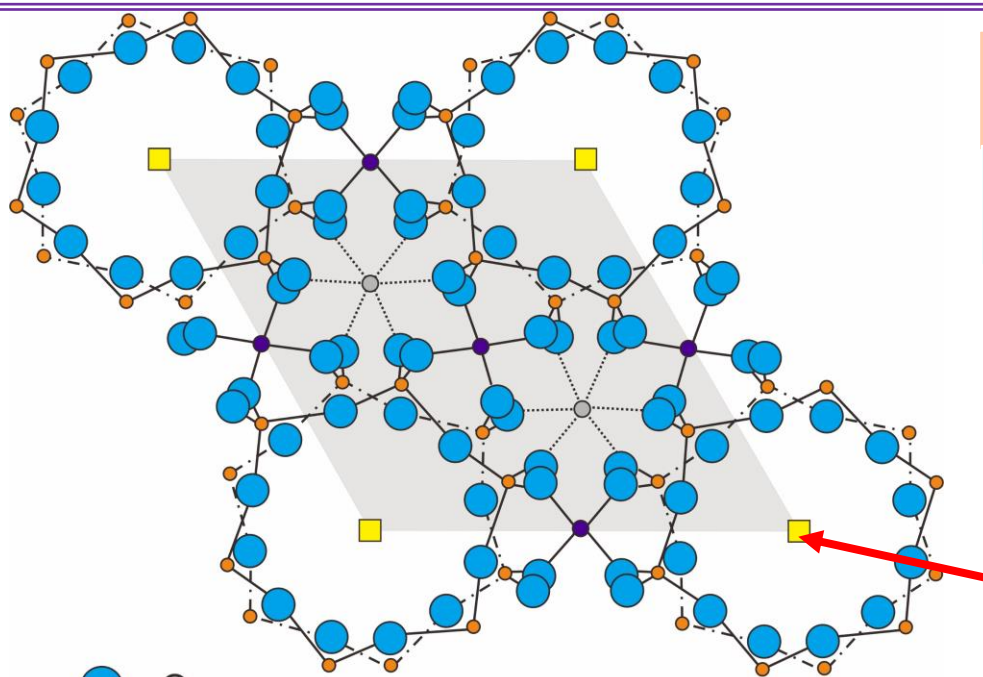
固定10kV、不同束流绿柱石Be元素波谱扫描后峰背比值

束流(nA)	10	20	50	100	200
峰位计数 (cps)	1930	3884	7883	15660	36486
背景计数 (cps)	994	1766	4120	7926	17684
峰背比 P/B	1.94	2.2	1.91	1.97	2.06

10kV、20nA获得的峰背比最高**2.2**

这个条件还可能满足绿柱石中Na Si Al Cs Fe 其他元素的测试

束斑直径选择



● = O

● = Be ± Li⁺

● = Al ± Fe³⁺, Fe²⁺, Mg²⁺, Cr³⁺, Sc³⁺, V³⁺, Mn²⁺

● = Si

■ = Na⁺, K⁺, Cs⁺, Rb⁺, H₂O, Fe²⁺

Be—O共价键方式结合，非常稳定

Li⁺¹→Be²⁺，异价置换，电荷不平衡

异价置换需由电荷补偿来达到电价平衡，保持稳定

Na⁺, Cs⁺, H₂O, Fe²⁺ 自由离子

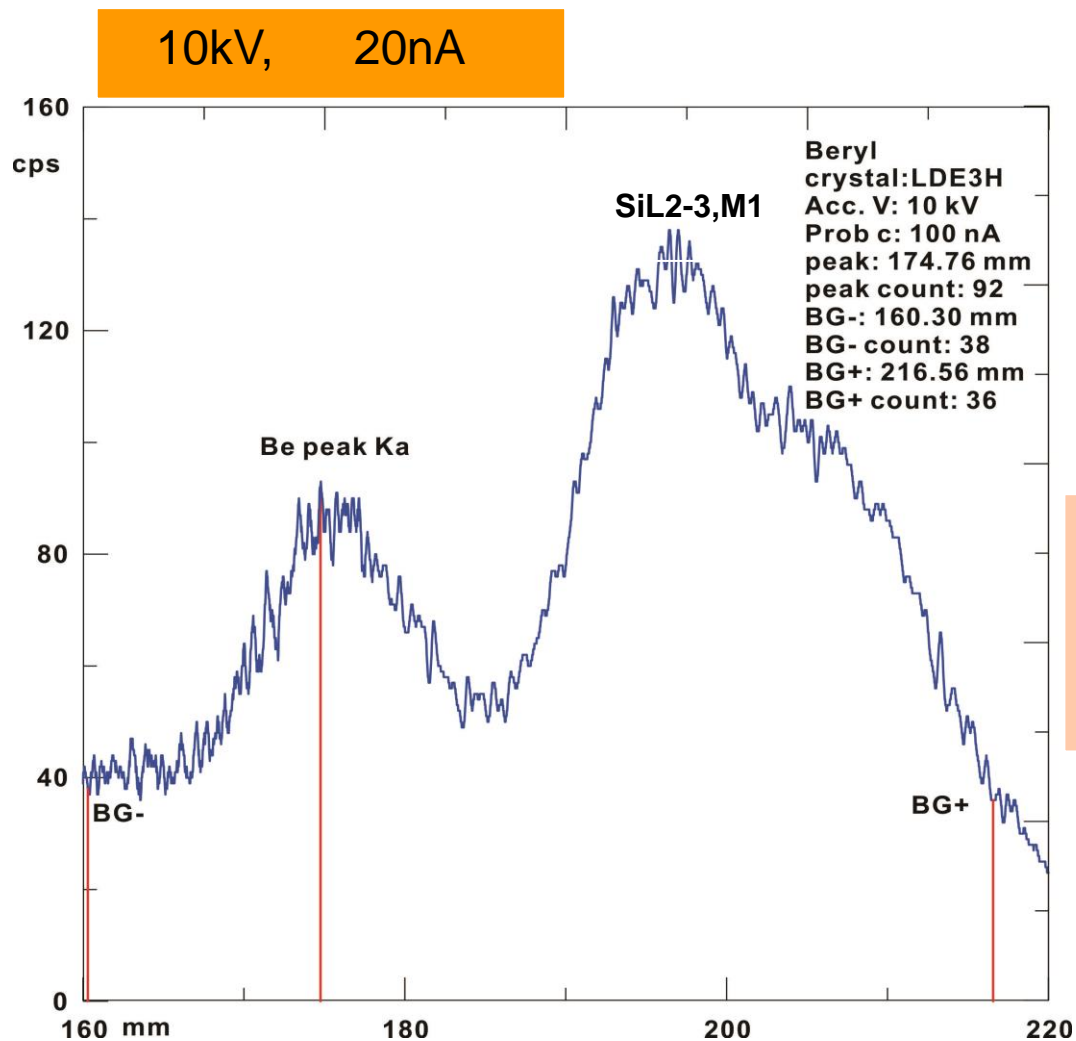
Na属于热扩散元素，在大的六方空腔中，以自由离子方式存在

束斑直径的大小对Be没影响，主要是考虑自由离子状态的Na⁺, Cs⁺，测试精度 10μm

绿柱石垂直于C轴横切面

10μm

绿柱石中Be元素峰位和上下背景选择 (LDE3H)



超轻元素峰型多为馒头状，扁平，在上下背景选取方面不同一般元素

Be峰位—174.76mm

Bg+—216.56mm (+41.80mm)

Bg- —160.30mm (-16.46mm)

Be金属峰位: 168.80mm

绿柱石中Be峰位—174.76mm

发生了峰位漂移



Base与window的选择 LDE3H

Quantitative Analysis
WDS Element Data Table

Element Be

Select No.	1				
Name	Be				
X-ray Name	Ka				
Order	1				
Channel	3				
Crystal	LDE3H				
Spect.Pos. (mm)	174.760				
Back (+) (mm)	41.800				
Back (-) (mm)	14.460				
Time/Count/Area	T				
Peak seek W	1				
Mes.Time(sec)	50.0				
Bac.Time(sec)	25.0				
Mes.Count	10000				
Bac.Count	500				
PHAgain	128				
High V. (V)	1730				
Base L. (V)	1.00				
Window(V)	5.00				
Diff/Int	Diff				

time

Base

window

New Copy Exchange Delete Update SCA

Set Read

OK Cancel

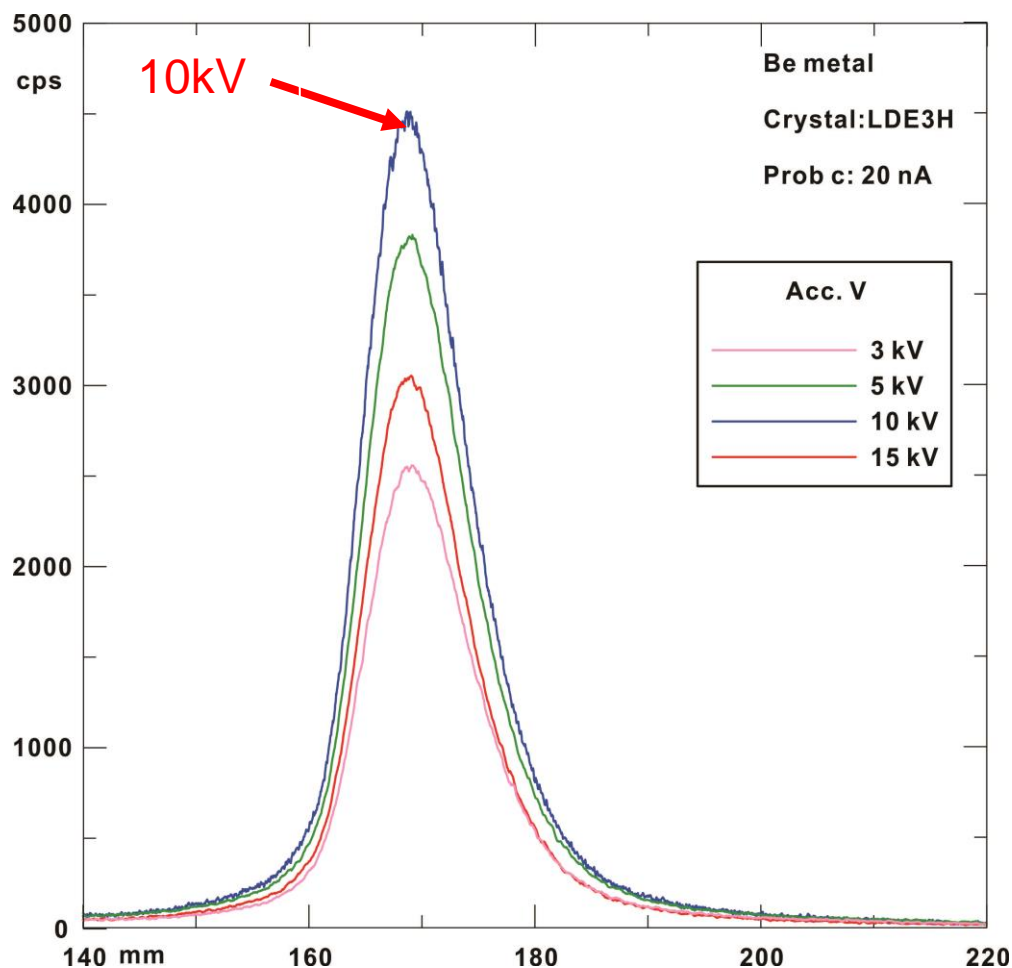
LDE3H 原始设置

Base: 0.7V

Window: 9.3V

特殊情况要修改

标样的选择



标样：必须是经过标委会认定的才能称之为标样，目前还没有合适的Be矿物标样可选

Be-metal (SPI)

Be峰位：168.80mm

固定束流20nA，不同加速电压Be-metal 波谱扫描结果

10kV计数率最高 与绿柱石测量选择电压吻合

绿柱石定量测试结果

点号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	Ave	Sigma	B4*	
FeO	002	008	007	007	003	003	006	-	-	001	002	-	005	008	002	001	003	-	003	-	-	002	-	002	003	003	003	108 [#]	
Na ₂ O	1.33	1.20	1.21	1.22	1.03	1.19	1.10	1.08	1.10	1.31	1.31	1.21	1.09	1.20	1.43	1.20	1.27	1.20	1.18	1.28	1.25	1.18	1.20	1.18	1.29	1.21	0.09	1.66	
BeO	12.49	12.70	13.93	12.22	12.73	12.61	12.50	12.61	12.33	13.58	12.60	12.56	11.63	14.27	13.23	13.12	12.88	13.21	13.06	13.23	12.89	12.70	12.88	13.17	13.91	12.92	0.52	12.23	
Cs ₂ O	0.10	0.15	0.09	0.06	0.10	0.08	0.06	0.17	0.12	0.08	0.12	0.06	0.04	-	0.09	0.01	0.19	0.14	0.10	0.11	0.15	0.14	0.15	0.13	0.14	0.11	0.05	0.79	
Al ₂ O ₃	17.35	17.37	17.42	17.18	17.28	17.50	17.45	17.22	17.38	17.30	17.45	17.42	17.55	17.21	17.43	17.39	17.05	17.43	17.37	17.11	17.48	17.14	17.43	17.30	17.28	17.34	0.13	17.46	
SiO ₂	62.61	63.47	63.12	63.54	62.82	63.43	63.18	63.37	62.78	63.34	63.62	63.41	63.17	63.25	63.45	63.08	63.75	63.32	62.60	63.29	63.23	62.47	63.69	63.08	63.38	63.22	0.34	62.79	
Li ₂ O	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1		3.1	
Total	96.95	98.06	98.97	97.36	97.05	97.96	97.75	97.66	96.83	98.84	98.21	97.73	96.63	99.11	98.75	97.90	98.08	98.63	97.62	98.35	98.00	96.73	98.34	97.82	98.98	97.93		99.34	
LOI*	2.46	2.46	2.46	2.46	2.46	2.46	2.46	2.46	2.46	2.46	2.46	2.46	2.46	2.46	2.46	2.46	2.46	2.46	2.46	2.46	2.46	2.46	2.46	2.46	2.46	2.46		2.46	
绿柱石分析过程中BeO一些参数设置、及分析结果																													
Bg+	40.50	40.50	40.50	40.50	40.50	40.50	40.50	40.50	40.50	40.5	40.5	40.5	40.50	40.50	40.50	40.50	40.5	40.5	40.5	40.5	40.50	40.50	40.50	40.50	40.50	40.50	40.5		
Bg-	17.40	17.40	17.40	17.40	17.40	17.40	17.40	17.40	17.40	17.40	17.40	17.40	17.40	17.40	17.40	17.40	17.40	17.40	17.40	17.40	17.40	17.40	17.40	17.40	17.40	17.40	17.4		
S.D%	4.21	4.07	3.87	4.34	4.12	4.25	4.27	4.2	4.38	3.86	4.13	4.16	4.56	3.73	3.93	4	4.07	4.02	3.97	3.92	4	4.2	4.06	4.05	3.89	4.09			
D.L	237	228	238	242	234	243	243	241	249	228	232	235	245	232	228	232	232	236	228	227	229	241	233	238	241	236			

25个数据连续测试结果

数据质量讨论

	n	min	max	ave	σ	D.L (ppm)	B4
BeO (wt%)	25	11.63 (1)	14.27 (1)	12.92	0.52	236	12.23*
*	湿化学方法分析数据 (liu Y et al 2012)						

25个数据**连续测试**获得了满意的结果
所选的测试条件比较合适

提 纲

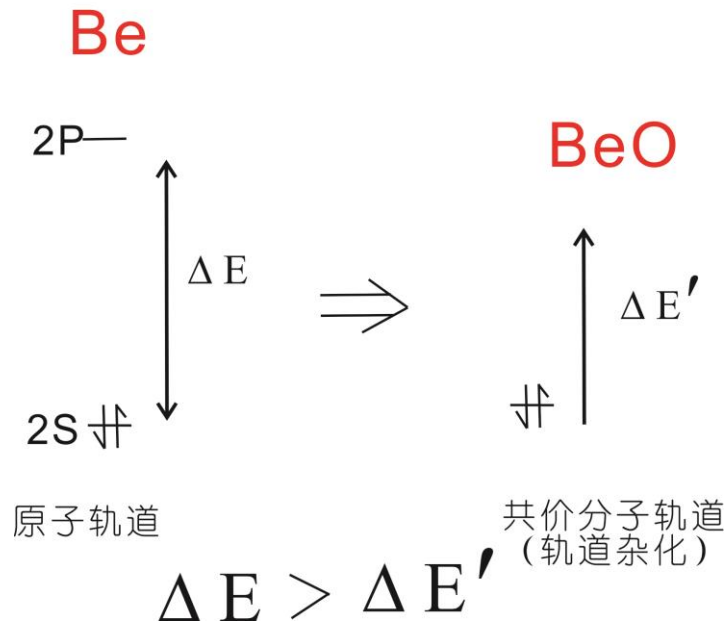


- **Be**是关键金属
- **Be**在EPMA测试中难度
- 测试条件选择及测试结果
- **峰位漂移机理**
- 分析条件总结

➤ 峰位漂移现象及机理

Be峰位：168.80mm 绿柱石中Be峰位—174.76mm 发生了峰位漂移

峰位向低能端漂移的机理



共价键形成的
BeO，牢固且稳定
这也决定了在测试Be
矿物时，Be并不发生
扩散效应。

这也是束斑直径大
小并不影响绿柱石中
BeO的含量原因

分子轨道能量介于2S和2P之间， 峰位漂移向着低能端漂移

提 纲



- **Be**是关键金属
- **Be**在EPMA测试中难度
- 测试条件选择及测试结果
- **Be**峰位漂移现象与机理
- 分析条件总结

➤ 分析条件总结

LDE3H

	电压	束流	束斑	碳膜	Base	window	gain	slit
Be 标样	10kV	20nA	10 μ m	15nm	1V	5V	128	open
绿柱石	10kV	20nA	10 μ m	15nm	1V	5V	128	open

	时间 Sec.	Peak seek	Mode	Peak P. mm	Bg-P. mm	Bg +P. mm	Bg- mm	Bg+
Be 标样	100/50	1	Diff.	168.80	130.80	218.80	30	50
绿柱石	50/25	1	Diff.	174.76	160.30	216.56	14.46	41.8

Base / Window / gain/ slit ,三个参数进行了修改, 尽量多收集Be的特征X射线, 并把脉冲的信号放大, 为获得理想的测试结果提供保证;

Bg+ / Bg- 选择大大超过了一般元素的测试时的背景值, **Be**的峰型扁平呈馒头峰

10kV 20nA, 10 μ m, 既能满足**Be**元素的测试, 同时也能满足其他元素的测试, 目前可视为绿柱石测试的最佳条件

认识:

分析者	仪器	晶体	加速电 压(kV)	束流 (nA)	束斑 (μm)	计数 时间(S)	修正方 法	标样
Dyar	Cameca SX-50	PC2	10/15	40/20	5-10	20~60	PAP	金属Be
赵同新	岛津 1720	LSA200	10	20	20	20-50	ZAF	Be矿物
饶灿	岛津 1720H	LSA300	12	100/200	1	50~100	ZAF	Be 矿物
作者	JXA- 8100	LDE3H	10	20	10	50~100	ZAF	金属Be


从目前已发表或是准备发表、关于超轻元素 **Be** 的定量分析来看，不同用户所用仪器不同，所配分光晶体不同、修正方法不同，导致目前很难将 **EPMA** 测试 **Be** 的条件统一，只能是具体情况具体分析，才能获得理想的结果。

金属**Be**做标样，虽然没有干扰，计数率高，但是如果遇到**Be**含量更低的铍矿物，尽量使用相应的**Be**矿物标样

谢谢大家！

➤ 分析条件总结

- (1) 加速电压10kV、束流20nA，既能满足 Be元素的测试，同时也满足绿柱石中其他元素的测试
如果遇到Be含量更低的铍矿物，应使用低电压将Be元素单独测试，其他元素普通条件测试，会效果更好。
- (2) 把PHA gain（增益）设置为128，slit(狭缝) 设置为open，都是为了尽量多收集Be的特征X射线，并把脉冲的信号放大，为获得理想的测试结果提供保证
- (3) PHA中的Base设置为1，window设置为5及微分模式（diff. Mode）也是获得好的测试结果的必要条件
- (4) 金属Be做标样，虽然没有干扰，计数率高，但是如果遇到Be含量更低的铍矿物，尽量使用相应的Be矿物标样



Be 电子排列方式：在1S和2S轨道上各有2个电子，当高压电子束对Be元素激发时，2S轨道上的电子向2P轨道发生跃迁后处于激发状态，如果没有其他元素参与，这种激发态电子将回迁到原始的2S轨道，回迁过程将以X-射线方式将跃迁时吸收的能量释放出来，其Be的峰位不会发生漂移。

在含Be矿物中，当Be遇到O元素，而是以共价键的方式形成BeO化合物，在此过程中原来处于激发态2P轨道上的2个电子，不能再回到原始的2S轨道，而是以Be-O原子轨道杂化的方式形成一种新的分子轨道，这种轨道其所处能量级介于2S和2P之间，由于其能量低于激发态（2p）而使得Be-O也更加趋于稳定^[20]。原子轨道杂化是导致Be元素峰位向低能端漂移形成机理