

DOI: 10.16108/j.issn1006-7493.2021038

引用格式: 张文兰, 胡欢, 谢磊, 邬斌. 2021. Na元素的EPMA定量分析: 矿物晶体结构对Na行为的制约 [J]. 高校地质学报, 27(3): 327-339

Na 元素的 EPMA 定量分析: 矿物晶体结构对 Na 行为的制约

张文兰¹, 胡欢¹, 谢磊¹, 邬斌²

1. 内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京大学地球科学与工程学院, 南京 210023;

2. 东华理工大学地球科学系, 南昌 330105

摘要: Na 属于热扩散元素, 具有不稳定性, 准确测定有难度。前人对含 Na 玻璃和具有不同晶体结构的含 Na 矿物的电子探针定量分析发现, 随着分析时间的延长, Na 的计数明显下降, 并且含 Na 玻璃计数的下降要比含 Na 矿物相比更为明显, 表明 Na 计数与试样的结构有关, 但对其内在控制因素还不太明确。文章在前人研究的基础上, 选择具有代表性不同结构含 Na 硅酸盐矿物和非晶质含 Na 玻璃作为研究对象, 通过对不同晶体结构中 Na 元素所处的位置、配位数、键性类型的特征进行总结, 针对不同晶体结构中 Na 原子扩散条件和是否存在附加阴离子与之相伴等因素, 对比分析不同晶体结构中 Na 计数下降的程度, 深入探讨了导致 Na 计数下降的内在原因。结果显示, 试样分析过程中 Na 计数下降顺序为: 非晶质 > 架状 > 层状 > 环状 > 单链状 > 双链, 且有附加阴离子的含 Na 矿物要大于无附加阴离子的矿物。通过对不同测试条件下 Na 计数的对比分析发现, 加速电压、束流、束斑直径等改变, 都会对 Na 计数产生一定的影响。最终总结得出了准确测定含 Na 硅酸盐矿物的最佳分析条件, 为准确测定含 Na 矿物和玻璃中的 Na 含量提供参考。

关键词: 电子探针; 含 Na 矿物; 晶体结构; Na 计数下降; 高压电子束; 测试条件

中图分类号: O614.112 文献标识码: A 文章编号: 1006-7493(2021)03-327-13

Quantitative Analysis of Na by EPMA: Constraints for the Behavior of Na by the Crystal Structure

ZHANG Wenlan¹, HU Huan¹, XIE Lei¹, WU Bin²

1. State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, School of Earth Sciences and Engineering,

Nanjing University, Nanjing 210023, China;

2. School of Earth Sciences of East China University of Technology, Nanchang 330105, China

Abstract: In the quantitative analysis of electron probe microanalysis, Na belongs to the unstable element (heating diffusion element), so it is difficult to measure accurately. Many works have been done on the problem, for example, quantitative analysis of Na-bearing glasses and Na-bearing minerals with different crystal structures by electron microprobe shows that the Na count decreased significantly with the extension of analysis time, and it is recognized that the decrease in the number of Na-bearing glasses is more obvious than that of Na-bearing minerals, showing that the decrease of Na count is related to the crystal structure of the sample, but the internal control factors are not clear. Based on previous studies, the typical Na-bearing minerals are studied with different structures: frame type, ring type, chain type, layered type and amorphous type (Na glass). By analyzing the position, coordination number, bond type and characteristics of Na atom in different crystal structures, as well as diffusion conditions of Na

收稿日期: 2021-01-05; 修回日期: 2021-01-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(41572058; 42072062); 中国科学院地质地球所重点部署项目(IGGCAS-201902); 中央高校基本科研业务费专项资金(14380099)联合资助

作者简介: 张文兰, 教授级高工, 矿物、岩石、矿床专业; E-mail: zhangwl@nju.edu.cn

atoms in different crystal structures and additional accompanying anions, the internal reasons for the decrease of Na count were discussed, and the decreasing degree of Na count in different crystal structures was compared and analyzed. The descending order of Na counts of Na-bearing minerals with different crystal structures is as follows: noncrystalline > fram layered > circular > single chain > double chain, with additional anion > no accessory anion, and the Na-bearing minerals with additional anions are larger than those without accessory anions. Through the comparative analysis of Na count under different test conditions, it is found that the change of accelerating voltage, beam current and beam spot diameter will have a certain influence on Na counting. Combining the principle of Na count decrease of Na-bearing minerals with different crystal structures, the optimum analytical conditions for accurate determination of Na bearing silicate minerals are summarized, that provides a reference for the accurate determination of Na content in Na bearing minerals.

Key words: Electron Probe Micro Analysis; Na-bearing minerals; crystal structures; decrease of Na counts; high voltage electron beam; analysis conductions

First author: ZHANG Wenlan, Senior Engineering; E-mail: zhangwl@nju.edu.cn

自然界中含 Na 矿物多达 290 多种, 包括硅酸盐、硫酸盐、硝酸盐、碳酸盐、卤化物等 (王璞等, 1984a)。由于电子探针分析具有微区分析的特性, 而且属于无损分析, 因此要想对这 290 多种含 Na 矿物进行研究, 准确的电子探针定量分析是必不可少的分析手段。

在电子探针分析领域, Na 属于不稳定元素 (热扩散元素), 也称之为最狡猾的 (cunning)、难以对付的元素。前人在这方面的研究已有较多的成果, 含 Na 玻璃、不同晶体结构的含 Na 矿物, 在电子探针分析过程中, 随着分析时间的延长都会发生 Na 的计数下降的情况, 并且提出含 Na 的玻璃与含 Na 的矿物相比, Na 计数下降更为严重 (Lineweaver, 1963; Auteface, 1980; 李香庭, 1994; 李香庭和郭祝菑, 1984; 周剑雄和毛水和, 1988; Nnedachi et al., 1976; Kato, 1992), 表明 Na 计数下降与试样的晶体结构有关, 但对其内在控制因素还不太清楚。对测试分析条件如何影响 Na 计数下降的认识也不全面。

本文在前人研究的基础上, 在晶体结构上选择具有代表性的架状、环状、链状、层状结构硅酸盐和非晶质含 Na 玻璃作为研究对象, 同时还选择了卤化物中石盐 (NaCl) 进行分析测试, 探讨晶体结构对 Na 计数的影响。通过对不同晶体结构中 Na 原子在晶体结构中所处的位置、配位数、键性类型及特征的分析, 以及是否有附加阴离子, 深入探讨导致 Na 计数下降的内在原因, 对比了不同的晶体结构 Na 计数下降的程度。在此基础上, 提出了在

电子探针分析过程中如何有针对性选择最合适的分析条件 (如加速电压、束流、束斑直径、分析顺序、分析时间和分析温度等), 总结了准确测定含 Na 硅酸盐矿物的最佳分析条件, 为准确测定含 Na 矿物的 Na 含量提供参考。

1 样品与分析方法

本研究所用样品及数据来源见表 1。本研究是在南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室完成, 所用仪器为 JXA-8100 (JEOL), 分光晶体为 TAP。本文测试的样品, 将加速电压设置为 15 kV, 束流为 20 nA, 束斑直径 1 μm , 作为测试条件, 改变测量时间。异性石固定测量时间, 改变束斑直径, 钠云母是改变测量时间和束斑直径观察测试结果。所用的测试条件为加速电压为 15 kV, 束流 50 nA, 束斑直径为 10 μm , 改变测量时间。钠硅酸盐玻璃的测量条件为加速电压为 15 kV, 束流 10 nA, 束斑直径为 5 μm , 改变测量时间 (Auteface, 1980)。

2 含 Na 试样的电子探针分析结果

2.1 非晶态含 Na (K) 硅酸盐玻璃

硅酸盐矿物或玻璃, 晶体结构是以 Si(Al)-O(4) 四面体作为基本结构单位。在硅酸盐矿物晶体结构中, 硅氧四面体除了以单四面体形式存在外, 大多数情况下是以共角顶方式连接成双四面体、环、链、层和架状, 形成有序的骨架。这些骨架在同其他种阳离子结合, 形成各种结构基型硅酸盐, 并且具有晶格、晶胞参数和各向异性特点 (王璞等, 1984a,

表1 文中所用试样及数据来源
Table 1 Samples and data sources used in this paper

晶体结构	矿物名称	试样来源	Na ₂ O /wt%	数据来源
非晶质体	钠硅酸盐玻璃		10.0	周剑雄和毛水和, 1988
	钠长石	美国国家标准局	11.46	周剑雄和毛水和, 本文
	方钠石	Auteface	25.2	Auteface, 1980
架状结构	钠沸石	Auteface	15.9	同上
	针柱石	Auteface	9.9	同上
	钠锆石	辽宁赛马碱性岩体	9.95	本文
	霞石	辽宁赛马碱性岩体	17.54	本文
环状结构	异性石	辽宁赛马碱性岩体	11.69	本文
链状结构	硬玉	Auteface	13.8	Auteface, 1980
层状结构	钠云母	崂山碱性花岗岩	7.57	本文

b)。而硅酸盐玻璃也是以 Si(Al)—O(4) 四面体作为基本单位, 各自的 Si(Al)—O(4) 四面体相互连接, 但是它形成随机的、无序排列网状结构, 并形成许多大的网眼空洞, 且没有晶格及晶胞参数, 因此玻璃具有各向同性特点。Na⁺ 就赋存在巨大的网眼空洞中间, 由于 Si(Al)—O(4) 面体本身形成很强的共价键并削弱了对 Na⁺ 离子的吸引力, Na⁺ 在网眼中类似于自由离子, 当高压电子束对其进行轰击时, 随着轰击时间的延长, 非常容易导致热扩散而使 Na⁺ 发生迁移, 因此导致 Na 计数严重下降现象发生 (图 1a,b)。

2.2 架状结构的钠长石(Na[AlSi₃O₈])

架状结构钠长石 (Albite), 其晶体结构为具四环链彼此连成骨架, 四环链由环面近于平行 {010} 的 (Si,Al)—O(4) 四面体四环, 彼此共两个相对的角度构成沿 c 轴伸长的链, 这种链再在 a 轴和 b 轴方

向通过链内四面体共角顶连接而成长石骨架, 见图 2a (南京大学地质系岩矿教研室, 1978)。这种由 Si(Al)—O₄ 构成的四面体, Na⁺ 占据在通过共顶角在三度空间连接成骨架中的大空隙中, 这种结构其特点是结构疏松, 空间大, Na⁺ 在偌大空间中, 犹如自由离子, 当高压电子束打到样品表面时, Na⁺ 发生严重的向外扩散、其计数率下降严重的现象 (图 2b) (周剑雄和毛水和, 1988; Auteface, 1980)。钾长石的情况与钠长石相类似, 不同的是 K 的离子半径大于 Na, 因此在相同测试分析条件下, K 的扩散比 Na 长石弱些 (图 2b)。

2.3 架状结构的方钠石(Na₅[AlSiO₄]₅Cl₂)

方钠石 (Sodalite) 也属于架状基型的硅酸盐, 以 Si(Al)—O(4) 四面体四环和六环连接而成的等轴骨架 (王璞等, 1984)。方钠石的结构中, Si(Al)—O(4)

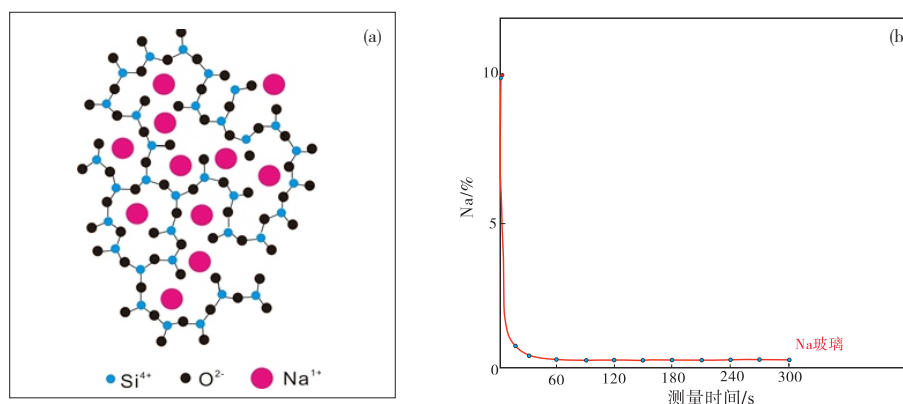


图1 非晶态含Na硅酸盐玻璃结构 (a) 和 (b) 非晶态含Na玻璃随测量时间延长Na计数下降情况 (周剑雄和毛水和, 1988)
Fig. 1 Structure of amorphous silicate glass Na-bearing (a) and decrease of Na count in Na-bearing glass (b) with the extension of measurement time

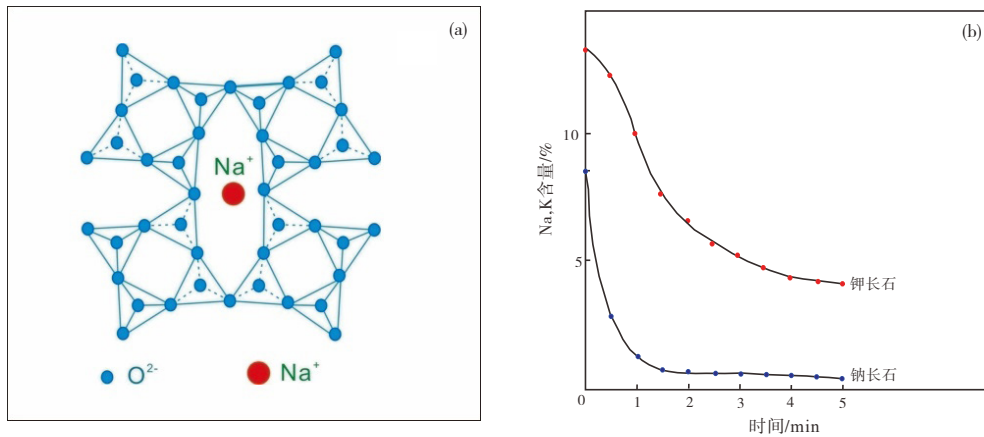


图2 (a) 钠长石晶体结构图 (南京大学地质学系岩矿教研室, 1978); (b) 钠长石随测量时间延长Na 计数下降情况 (Auteface, 1980)
Fig. 2 (a) Crystal structure of albite; (b) Na counts in albite decrease with the increase of measurement time (Auteface, 1980)

四面体以角顶相互连接, 形成笼子状的硅铝氧骨干单位。它有平行 {100} 的六个四元环和平行 {111} 的八个六元环组成。这些笼子按八次配位堆积, 每个六元环为两个笼子所共有。六元环确定了一套通道, 它们平行于 L^3 , 并相交于晶胞的角顶和中心, 从而形成了大的“洞穴”。洞穴中安置着 Cl 离子,

Cl 离子被呈四面体配位的 Na 离子围绕, Na 离子位于立方体的对角线上, 每个 Na 离子为一个 Cl 离子和六个氧离子多围绕 (图 3a)。原子间距: $Na-O(6)Cl=2.35(3), 3.10(3), 2.73 \text{ \AA}$, 它们之间属于离子键, 键长比较长, 结合力弱。 $Al-O(4)=1.7 \text{ \AA}$, $Si-O(4)=1.63 \text{ \AA}$, Si 和 Al 与氧形成的为共价键, 键

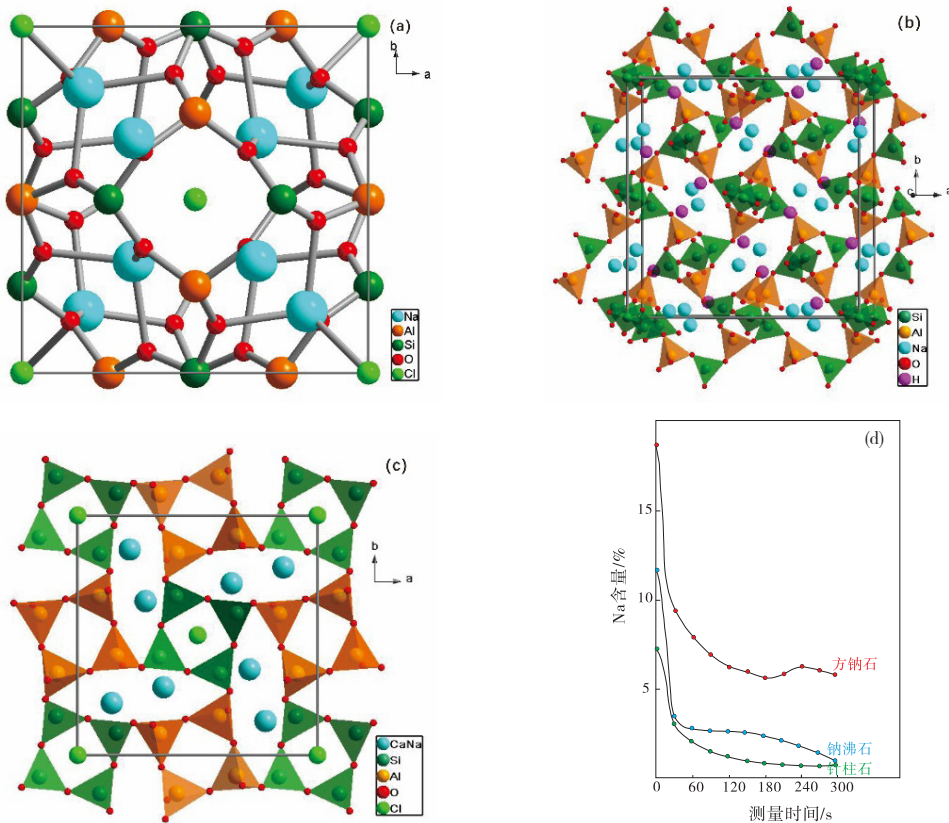


图3 方钠石 (a)、钠沸石 (b)和针柱石 (c) 的晶体结构图 (<http://rrf.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>) ; 三种矿物的Na计数随测量时间延长下降的情况(d) (Auteface, 1980)

Fig. 3 Crystal structure of sodalite (a), natrolite(b), and scapolite (c) (<http://rrf.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>), decrease of Na counts of sodalite, natrolite and scapolite with the increase of measuring time (d) (Auteface, 1980)

长短, 结合牢固, 因此当高压电子束打到矿物表面时, 随着测量时间的延长, Na 离子容易挣脱离子键的束缚, 从大的洞穴中跑出来, 导致 Na 的计数迅速降低, 由于 Cl 离子的存在, 在 Na 计数降低的过程中扮演着推波助澜的作用 (王璞等, 1984b) (图 3d)。

2.4 架状结构的钠沸石 ($\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

钠沸石 (Natrolite) 属于一向伸长沸石, 具链—架状晶体的结构, 具有针状, 纤维状一向伸长的结晶习性, 晶体结构特点为二个角顶向上的 Si—O(4) 与二个角顶向下的 Si—O(4) 以角顶相连组成垂直 *c* 轴的四方环, 环间由另一 Si—O(4) 以角顶相连组成平行 *c* 轴的链。在架状结构中具有四环链彼此相连成架的结构类型。钠沸石的四环链与方柱石的四环链有类似, 不同之处在于四环与四环之间不是直接共角顶, 而是通过另一硅氧四面体共角顶连接而成。钠沸石内环链彼此通过环中四面体共角顶连接成骨架 (王璞等, 1984) (图 3b)。Na 离子和 H_2O 赋存在由 Si(Al)—O(4) 四面体组成的垂直于 *c* 轴的八元环的椭圆形孔道内, 这种孔道的自由孔径为 2.6 Å, 电子束打到样品表面] 时, Na 离子可沿着通道向外扩散, 钠沸石在测量过程中 Na 计数降低的现象首先源于此种椭圆形通道; 其次钠沸石属于含水矿物, H_2O 含量可达 9.5 wt%, 由 H_2O 分子参与, 促使 Na 计数下降的非常严重, 在 30 秒之内 Na 的下降可超过 50% (图 3d), 这是导致 Na 计数下降严重的第二个原因。

2.5 架状结构的针柱石 (钙钠柱石) (Na,Ca_4)

$[\text{Al}_3(\text{Al,Si})_3\text{Si}_6\text{O}_{24}] (\text{Cl,CO}_3,\text{SO}_4)$

针柱石 (scapolite) 属于方柱石族, 成分中 Na

和 Ca 形成完全类质同象, 类质同象系列的两个端元四方晶系四方双锥柱状。晶体结构特点为 $[(\text{Si,Al})\text{—O}_4]^{4-}$ 组成四方环。Si,Al—O(4) 四面体组成角顶交替向上或向下的四方环, 它们互相联结形成平行 *c* 轴的柱。柱间再由 Si,Al—O(4) 四面体的四方环 (四面体棱平行于 *c* 轴) 联结起来。在骨架的空洞中包含着六次配位的 Na 或 Ca(5O+Cl), 以及被 4 个 Na 或 Ca 围绕着的 Cl (或 CO_3) (图 3c)。原子间距: Na—O(5)Cl=2.35, 2.54, 2.85(2) 和 3.02 Å, Si,Al—O(4)=1.61 和 1.67 Å (王璞等, 1984; Deer et al., 1992)。

针柱石 Na 占据在由 4 个 Si—O(4) 四面体组成一个四方环和 4 个 Al—O(4) 四面体构成一个四方环, 再由各 2 个 Si—O(4) 四面体和 Al—O(4) 四面体组成的橄榄形空洞中 (海蓝色球体)。Cl 则赋存在由 Si—O(4) 四面体组成的四方环中。Na 与 O 和 Cl 之间结合属于离子键, 键长比较长, 结合力弱, 加之赋存在橄榄形空洞中, 是导致分析过程中 Na 计数下降的原因 (图 3d)。

2.6 架状结构的钠锆石 $\text{Na}_2 [\text{Zr}(\text{Si}_3\text{O}_9)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

钠锆石 (Catapleite) 属于架状基型中硅酸盐中含锆—含水矿物 (王璞等, 1984b; Merlino et al., 2004), 晶体结构由三个 Si—O(4) 组成的 $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ 三元环与 $[\text{ZrO}_6]$ 八面体构成的架状结构, 这样的结构中具有很大的孔隙, 其中配位有两倍数量的 Na 原子和 H_2O 分子 (图 4a 中大的红色球体), 二者分别赋存在晶体结构中三角形的空洞和哑铃型的空洞中。钠锆石中每种原子间距: Na—O(6)=2.51 Å, Zr—O(6)=2.14 Å, Si—O(4)=1.62 Å。由此可见, Na 与

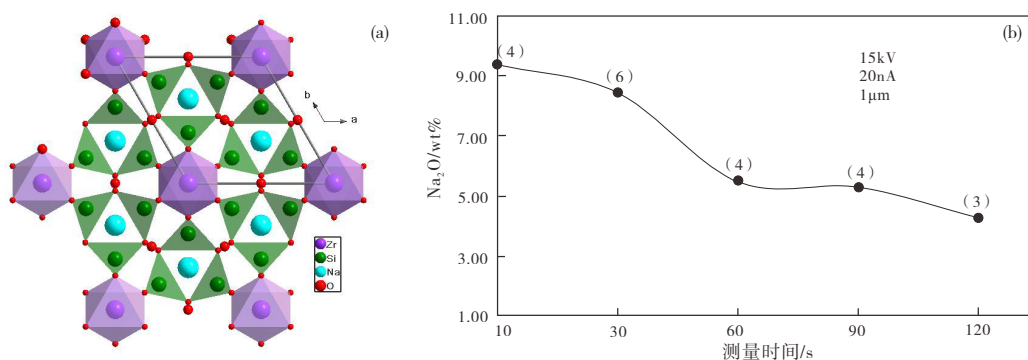


图4 (a) 钠锆石晶体结构 (<http://rfff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>) ;

(b) 钠锆石中Na随测量时间延长计数下降情况(括号数字为测量点数)

Fig. 4 Crystal structure of catapleite (a) (<http://rfff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>) and decrease of Na counts of catapleite with the extension of measuring time (b) (number in brackets is the number of measurement points)

6次配位的O(6)之间的距离最大(2.51 Å),而且这6个O都已与Si形成了硅氧四面体,故与Na形成离子键其强度很弱,这是导致在电子探针分析过程中,随着时间的延长,Na计数下降的原因(图4b)。

2.7 环状结构的异性石(Eudialyte)

异性石属于环状基型的硅酸盐类,晶体结构复杂,异性石化学式:Na₁₅Ca₆Fe₃Zr₃Si[Si₂₅O₇₃][O,OH,H₂O]₃[Cl,OH]₂,晶体化学通式为:

$[N(1),N(2),N(3),N(4),N(5)]_3[M(1^1),M(1^2)]_3[M(2^1),M(2^2),M(2^3)]_{3-6}[M(3),M(4)]Z_3[Si_{24}O_{72}]_3\theta_4X(1)X(2)$ 。其中:

X(1-5)=Na、H₃O⁺、K、Sr、REE、Ba、Mn、Ca,

- M(1)=Ca、Mn、REE、Na、Sr、Fe,
- M(2)=Fe、Mn、Na、Zr、Ta、Ti、K、Ba、H₃O⁺,
- M(3)、M(4)=Si、S、Nb、Ti、W、Na
- Z=Zr、Ti、Nb,
- θ=O、OH、H₂O,
- X(1)、X(2)=Cl、F、H₂O、OH、CO₃、SO₄、AlO₄、MnO₄。

异性石为环状结构硅酸盐矿物,其晶体结构极其复杂,主要由3个Si—O(4)硅氧四面体组成的[Si₃O₉]⁶⁻和9个Si—O(4)硅氧四面体组成的[Si₉O₂₇]¹⁸⁻构成基本支架,由[ZrO₆]八面体通过共角顶的形式连接。[M(1)O₆]和[M(2)O_n]多面体以2:1的堆垛方式插入其中,其余阴阳离子基团以不同形式连接[Si₉O₂₇]¹⁸⁻,或填充在缝隙中(Johnsen et al., 2003; Rastsvetaeva, 2007)(图5a, c)。

从异性石的晶体化学通式及图5b(平行于c轴),Na⁺离子以多种方式出现在结构中,它不但在[Si₉O₂₇]¹⁸⁻构成九元环中M(1)内出现,和由[Si₃O₉]⁶⁻构成三元环中M(2)和M(3)内出现,而且在每个单层间都出现:即图5b结构图中N(1)~N(5)黄色球体。而一些挥发组分X(1)和X(2)中带电荷者以不同形式与[Si₉O₂₇]¹⁸⁻连接与之达到电荷平衡(Cl、F、OH、CO₃),不带电荷者作为附加阴离子(H₂O,深绿色球体),充填在缝隙中,而这些附加阴离子往往与层间的Na(黄色球体)密切接触,这部分Na,在电子探针分析过程中是导致Na的计数率下降的主体,在测试分析过程中挥

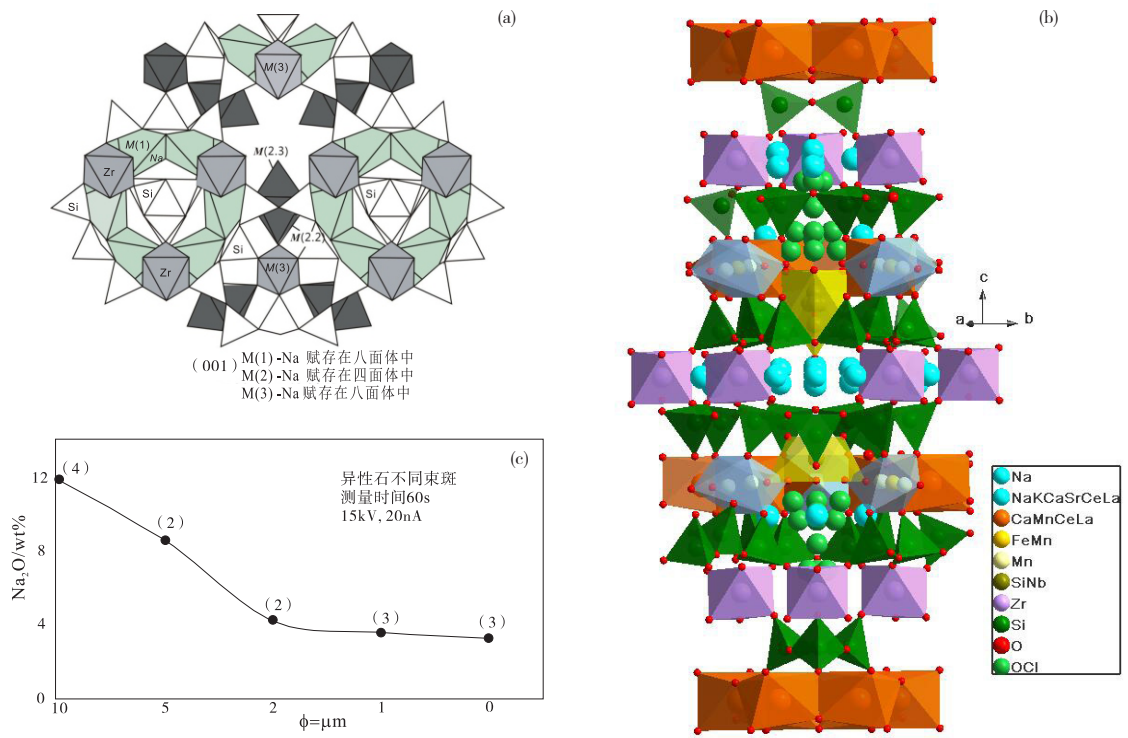


图5 异性石晶体结构, (a) 垂直于c轴, (001)面 (http://rff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php); (b) 平行于c轴, (100)面 (Johnsen, et al., 2003); (c) 改变束斑直径异性石中Na计数下降情况(括号数字为测量点数)

Fig. 5 Crystal structure of eudialyte, perpendicular to c-axis (a) (http://rff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php); parallel to c-axis (b) (Johnsen, et al., 2003); decrease of Na counts of eudialyte by changing the size of spot (c) (number in brackets is the number of measurement points)

发性组分对 Na 的计数下降发挥了重要作用。而 $M(1)\sim M(4)$ 中的 Na 由于处在配位体的中心, 所以相对于层间的 Na 要稳定的多。层内的 Na 占据配位体中心位置的阳离子, 一般很稳定, 组成的单层也很稳定, 当受到高压电子束轰击时, 都不会发生扩散作用。本文选择了加速电压 15 kV, 束流为 20 nA, 测量时间 60 s, 改变束斑直径测量异性石, 结果显示随着束斑直径的变小, Na 计数下降速度加快(图 5c)。反应出与样品单位面积内所接受的高压电子的数量有关, 束斑越小, 单位面积内的高压电子就越多, 越有利于 Na 的扩散。

2.8 单链状结构的硬玉 (NaAl[Si₂O₆])

硬玉 (Jadeite) 属于单链硅酸盐矿物, 基本组成单位是平行于 c 轴 3 条单链: 分别为 4 次配位的 Si—O(4) 四面体组成单链 (深绿色), 8 次配位 Na—O(8) 多面体链 (白色), 和 6 次配位的 Al—O(6) 八面体链 (褐红色) (图 6a) (Deer et al., 1992; 王璞等, 1984)。

Auteface (1980) 曾对硬玉不同的晶面进行电子探针时分析发现, 随着测试时间的延长, 垂直于 (100) 面 Na 的计数下降微弱, 在开始前 60 s 内,

几乎不下降。而对其他 (010) 和 (001) 两个晶面分析测试时, 随着时间的延长, Na 的计数下降明显, 见图 6d。从硬玉的结构图看, 在垂直于 (100) 面图中, 当电子束打到这个晶面, Na 要想逃脱, 必须要沿着链运动、并挣脱 Si—O(4) 四面体单链和 Al—O(6) 八面体单链构成的围挡才能向外扩散, 因此 Na 要想扩散比较困难, 这也就是在测试过程中, (100) 面 Na 的计数只有微弱降低原因。而在晶面 (001) 上和晶面 (010) 上, 浓度迅速下降, 这与两个晶面有着开放的通道有关。当对未定向 X 晶面进行测试时, 相应的曲线位于晶面 (100) 和晶面 (001) 获得的曲线之间 (图 6d)。这些实验结果表明, 在单链硅酸盐硬玉中, Na 的迁移发生在链与链之间, 相对于架状结构的矿物而言, Na 的扩散难度要大。

霓石—霓辉石与硬玉具有相似结构, 在测量过程中考虑 Na 的计数变化时, 可参照硬玉的情况。

2.9 架状结构的霞石 (KNa₃[AlSiO₄]₄)

霞石 (Nepheline) 的晶体结构属于架状基型, 六方晶系, 以 Si(Al)—O(4) 四面体构成六环或双层六环为结构单元, 彼此相连成架的硅酸盐矿物 (Deer

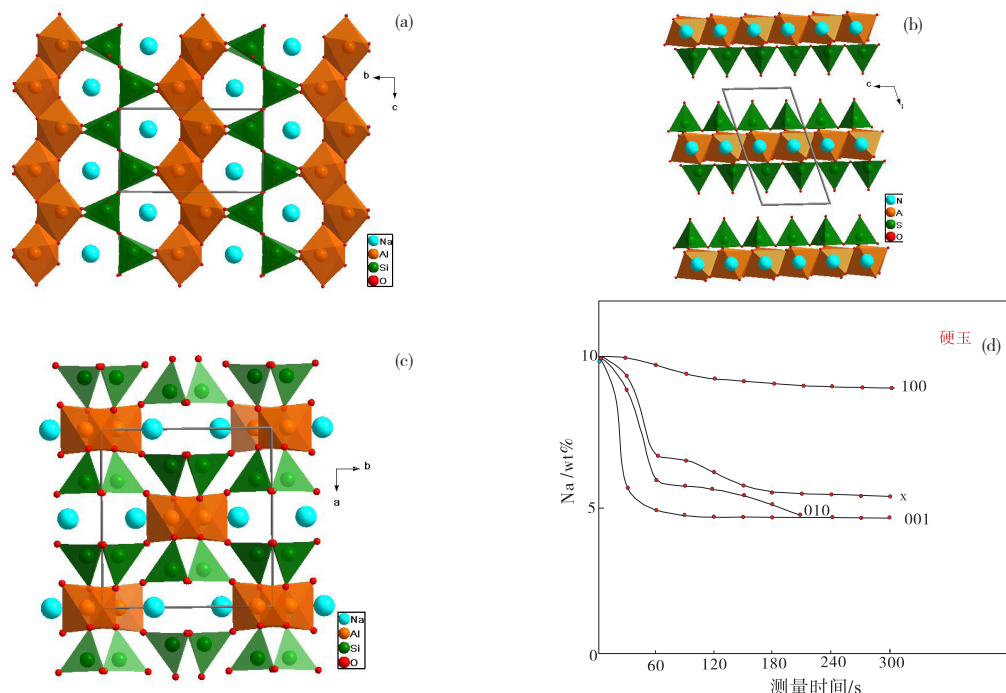


图6 硬玉晶体结构图(a) (100) 面; (b) (010) 面; (c) (001) 面 (<http://rfff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>); (d) 在硬玉不同晶面上, 随测量时间延长Na计数下降的情况

Fig. 6 Crystal structure of jadeite, (100) face (a); (010) face (b); (001) face (c) (<http://rfff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>); decrease of Na counts in different planes of jadeite with the extension of measuring time (d)

et al., 1992; 王璞等, 1984b)。霞石晶体结构中的阴离子骨架中一半的 Si 被 Al 替代 (从图 7a 可以看出, Si—O(4) 和 Al—O(4) 的个数基本相等), Na 或 K 则分别占据在两种四面体形成的两种不同的六方环形成的大空洞中, 它们的配位数分别为 8 和 9。在电子探针分析过程中, 固定电压 (15 kV)、束流 (20 nA) 和束斑直径 (1 μm), 随着测量时间的延长, Na 的计数几乎不下降 (图 7b), 这可能与在同一个六方空洞中出现 2 个 Na^+ 离子有关 (图 7a), 同样的测试结果见邬斌 (2016)。

增大加速电压或增加束流, Na 计数的下降程度加大, 图 7c 测量条件为 20 kV, 束流为 30 nA, 束斑直径为 1 μm 情况下, 在测量时间 10~20 s 之间, Na 的计数下降迅速, 之后则趋于平稳。图 7(d) 测试条件为加速电压 15 kV, 束流 50 nA 及大束斑, Na 浓度随时间的下降不规律。但相比于其他架状矿物, 下降程度较小, 5 min 后, 该减少量大约代表初始值的 30%, 钾为 38.5%。Na 迁移较弱的原

因是 Na 和 K 原子不在晶格内同一位置。在此, 与初始组成 $\text{Na}_3\text{KAl}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$ 相比, K 缺乏, 并且 Na 占据 K 的位置 (Auteface, 1980)。因此, 对比三个测量曲线, 15 kV、20 nA、1 μm 的测试条件, 对于霞石而言最佳。

2.10 层状结构的钠云母 ($\text{Na}(\text{K})\{\text{Al}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2\}$)

钠云母 (Paragonite), 基本单位: 由两个相同的 Si—O(4) 和 Al—O(4) 四面体的网层, 中间夹一个 6 次配位的 Al—O(6) 八面体层组成, OH^- 赋存在八面体层的角顶, 层与层之间电荷差由 Na^+ 平衡, 层本身各元素之间由共价键形式结合得很牢固, 层与层之间, 电荷差则由 Na^+ 阳离子来平衡, 层与层之间则是比较弱的离子键结合, 同时又有 H_2O 起到润滑剂作用 (图 8a), 因此当高压电子束对样品进行轰击时, 随着测量时间的延长, Na 的计数极易发生下降。在测量过程中固定加速电压和束流 (15 kV, 20 nA), 即便是增加束斑直径, 但随着测量时间延长, Na 的计数还是会下降, 图 8b 显示 Na 计数率下降

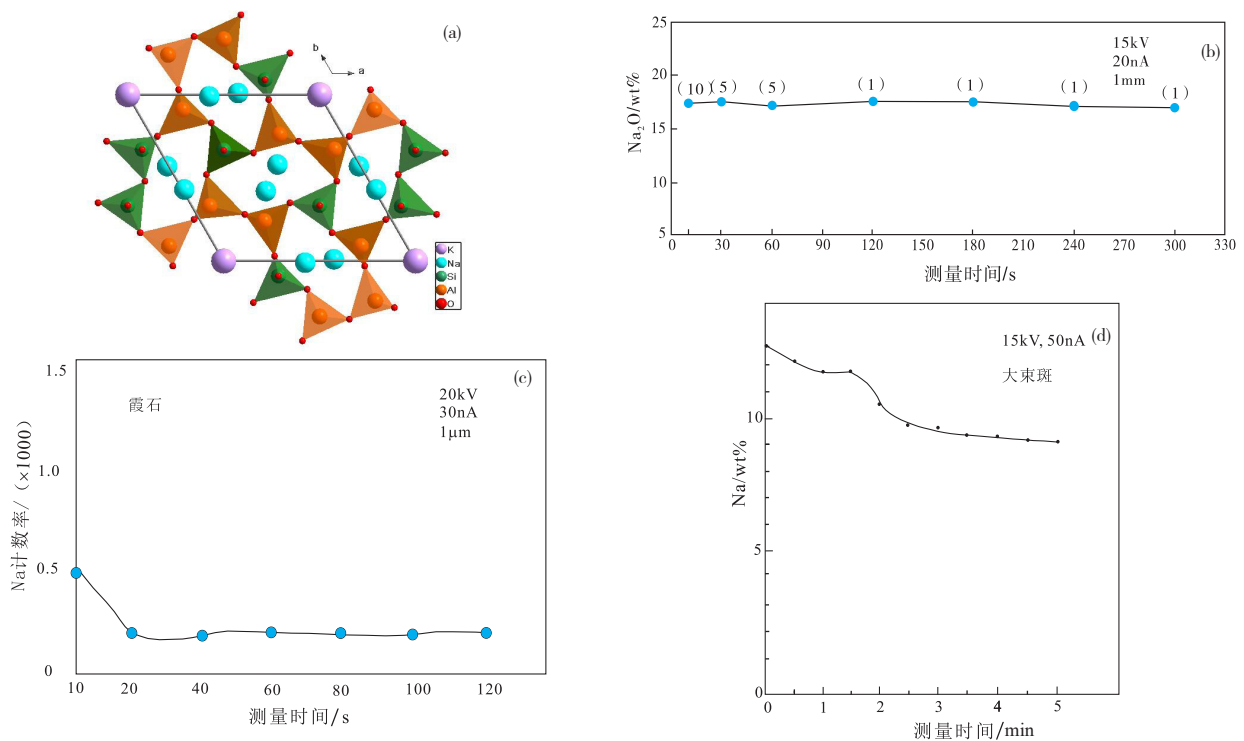


图7 (a) 霞石晶体结构图 (<http://rff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>); (b) 霞石中Na随测量时间延长霞石中Na计数变化情况(括号中数据为测量点数); (c) 增大电压和束流后随测量时间延长霞石中Na的计数情况; (d) 加大束斑后随测量时间延长霞石中Na计数情况 (Auteface, 1980)

Fig.7 Crystal structure of nepheline (a) (<http://rff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>); the variation of Na counts in nepheline with the extension of measuring time (b) (number in brackets is the number of measurement points); the variation of Na counts in nepheline with the extension of measuring time after increasing the voltage and beam current (c); the variation of Na counts in nepheline with the extension of measuring time after increasing spot size (d) (Auteface, 1980)

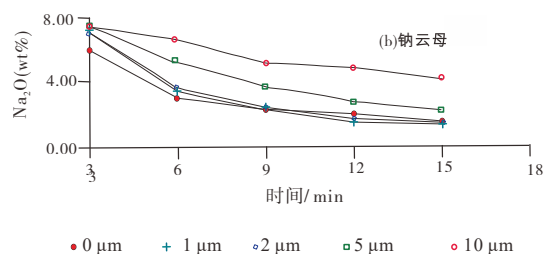
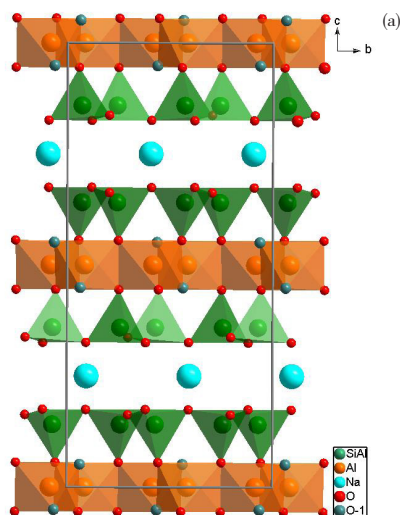


图8 (a) 钠云母的晶体结构(平行于c轴) (<http://rff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>) ; (b)钠云母在不同束斑、时间下测量Na计数下降情况

Fig. 8 (a) Crystal structure of paragonite (parallel to the c-axis); (b) the variation of Na counts in paragonite at the conditions of different beam spots and measuring times

与测量时间成正比, 与束斑直径成反比。

2.11 石盐 (NaCl)

石盐 (halite) 属于非硅酸盐类含 Na 矿物, 等轴晶系, 六八面体晶类, 晶体结构为 AX 型化合物的标准离子型结构 (王璞等, 1984a)。如把晶胞分成八个小立方体, 则 Na 离子和 Cl 离子相间排列于立方体的角顶, 两种离子的配位为 6。由于这种类型的晶体结构属于最紧密堆积型, 而且 Na 和 Cl 各自占在立方体的角顶, 彼此之间键长、键性相同 (图 9a), 因此当电子束打在样品表面时, Na 的计数不随测量时间的延长和束流的变化而下降 (图 9b)。在半导体界 EPMA 分析过程中 X-射线计数率不随电子束的轰击时间而改变的含 Na 试样, 称

之为非导体, NaCl 就属于非离子导体 (李香庭, 1994), 同样的测试结果见邵春景 (2019)。

3 讨论

3.1 分析条件对含Na矿物中Na计数下降程度的影响

前已述及, 不同晶体结构的含 Na 玻璃、钠长石、方钠石、钠沸石、针柱石、Na 锆石和石盐, 固定加速电压、束流和束斑直径, 测量时间作为变量, 导致的 Na 计数下降情况; 钠云母把测量时间、束斑直径作为变量, 异性石把束斑直径作为变量, 获得的 Na 计数下降情况; 霞石把加速电压和束流作为变量, 和硬玉不同晶面 Na 计数下降的情况。

除了上述情况外, Auteface (1980) 还进行了

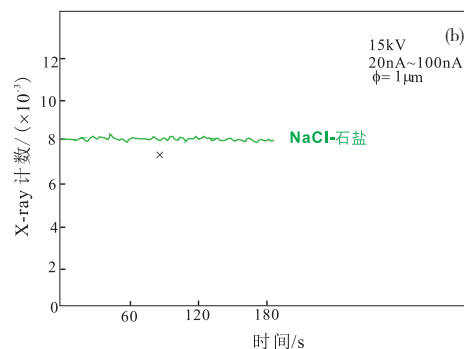
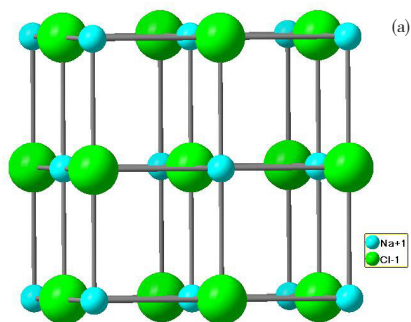


图9 (a) 石盐 (NaCl) 的晶体结构 (<http://rff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>) ; (b) 随测量时间延长石盐中Na的计数变化情况 (李香庭, 1994)

Fig. 9 Crystal structure of halite (a) (<http://rff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>) ; count variations of Na in halite with the extension of measuring time (b)

不同束流、不同加速电压、不同测量温度及不同束斑直径的情况下,对钠长石矿物进行电子探针定量分析,分析结果显示,随着测量时间的延长,加大束流,Na计数下降的程度加大(图10a);升高电压,Na计数下降的程度变化不大(图10b);降低温度,Na计数下降的程度变化变小,当温度降到负140℃时,Na计数随测量时间延长不下降(图10c);增大束斑直径,Na计数下降程度降低,当束斑直径

为20 μm时,Na计数不随测量时间延长而下降(图10d)。Kato(1992)提出含Na玻璃而言,加大束斑直径,Na计数的下降程度降低,当束斑直径为30 μm时,前1min内Na的计数几乎不下降(图10e)。

3.2 晶体结构对Na计数下降的机理

3.2.1 晶体结构及附加阴离子对Na扩散的影响

硅酸盐矿物的晶体结构是以, Si—O(4)四面体作为最基本结构单位, Si在四面体的中心,形成硅

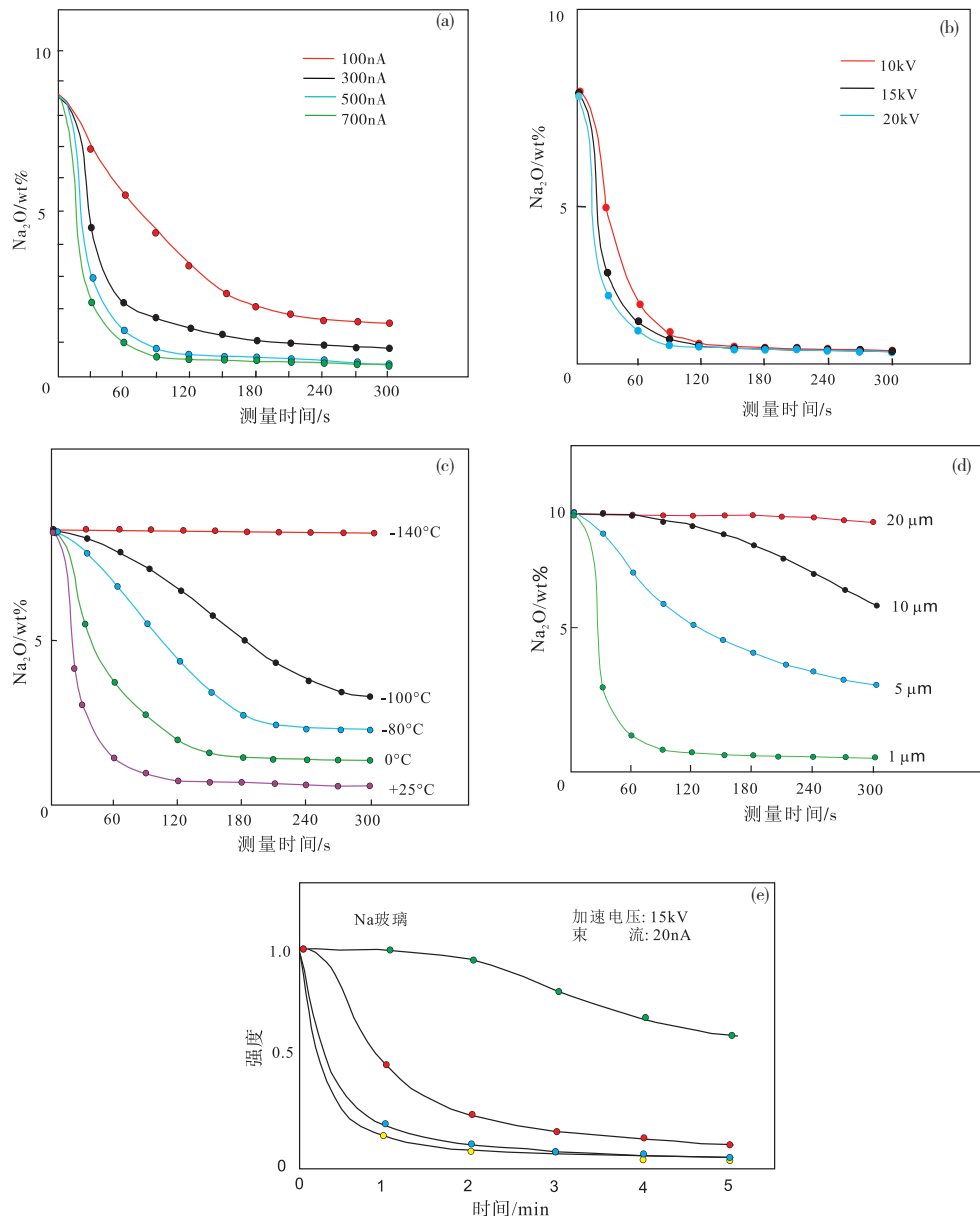


图10 (a) 钠长石不同束流情况下Na计数情况; (b) 钠长石不同电压情况下Na计数情况; (c) 钠长石不同温度情况下Na计数下降情况; (d) 钠长石不同束斑情况下Na计数情况 (Auteface, 1980); (e) Na玻璃在不同束斑、不同测量时间下Na计数情况 (周剑雄和毛水和, 1988)

Fig. 10 The variation of Na counts in albite under different beam currents (a); under different voltages (b); under different temperatures (c); under different beam spots (d) (Auteface, 1980); the variation of Na counts in Na-glass under different beam spots and measurement times (e)

氧四面体。在硅酸盐矿物晶体结构中, 硅氧四面体除了以单个四面体形式存在外, 大多数情况下是以共角顶方式连接成双四面体、环、链、层和架等各种骨干(王璞等, 1984b)。这些基本结构单位及由此以不同方式连接形成的双四面体、环、链、层和架等基本骨架, 彼此之间多为共价键结合的都比较牢固。而作为阳离子 Na^+ 主要赋存在上述各种骨架中, 它与基本骨架之间的结合往往是离子键的方式结合, 其结合力往往很弱, 这是导致 Na 元素在分析过程中, 发生热扩散的最主要原因。

对于不同晶体结构中 Na 的扩散程度, 则取决于 Na 所在空洞的大小, 连通的程度。无序排列的含 Na 玻璃及疏松架状的硅酸盐矿物, 其空洞较大, Na 极易发生扩散。链状的结构空洞较小, 加上通道是平行于 c 轴, 因此 Na 要想向外扩散, 必须沿着 c 轴的方向, 这就受到很大的限制, 因而链状结构中 Na 向外扩散最不容易。而 NaCl 则是离子键中最紧密堆积的结构类型, 这样的结构 Na 不发生扩散作用。晶体结构中的孔洞大小与孔洞连通程度制约着 Na 计数下降的程度。

含 Na 硅酸盐 Na 的计数下降, 除了与矿物的晶体结构有关之外, 另一个重要的因素就是硅酸盐矿物含有附加阴离子, 附加阴离子多为挥发性成分 (F 、 Cl 、 CO_2 、 S 、 OH 、 H_2O), 尤其是 H_2O , 当这些附加的阴离子与 Na 共存于大的空洞中时, 在高压电子束轰击下, 这些附加阴离子受热后极易挥发,

在此过程中为 Na 向外扩散, 起到了促进的作用。

一般情况下, 晶体的结合力强弱顺序为: 共价键 > 离子键 > 金属键。通过上述例子, 与 Na 配位形成的主要是离子键, 且在大的空洞中, 这就是导致含 Na 矿物在遇到高压电子束轰击时, 容易向外扩散的主要原因。

3.2.2 酸盐矿物Na扩散后导致Si、Al含量的上升机理

Lineweaver 早在 1963 年, 对含 Na 玻璃进行电子探针定量分析时, 发现了 Na 的计数随着测量时间的延长而下降, 并把这种现象建立起了一个经典的模式, 李香庭 (1994) 年将该模式形象化 (图 11a)。他认为当电子束轰击样品时, 入射的电子形成一个小的静电场, 从而导致带正电荷的 Na^+ 向静电场方向迁移, 并伴随非桥氧结合形成 Na_2O 分子由样品表面逸出, 这是导致 Na 的 X-射线计数率下降的根本原因, 该模式强调了氧化作用 (oxidation) 对 Na 计数下降的重要性, 此模型被同行延续使用了 20 多年。李香庭 (1994) 对含 Na 的快离子导体进行研究时则发现, 当高压电子束对样品轰击时, Na^+ 不是随着时间的延长使计数率下降, 反而是计数率升高, 这说明可迁移的离子组分在电子束作用下向电子束轰击点聚集, 并且没有与非桥氧结合形成 Na_2O 逸出样品表面, 也不是远离轰击点, 而是向轰击点方向迁移, 并在轰击点下面聚集, 这一发现与传统的 Lineweaver 模式正相反, 因此传统模式是不适合于所有含 Na 的样品。

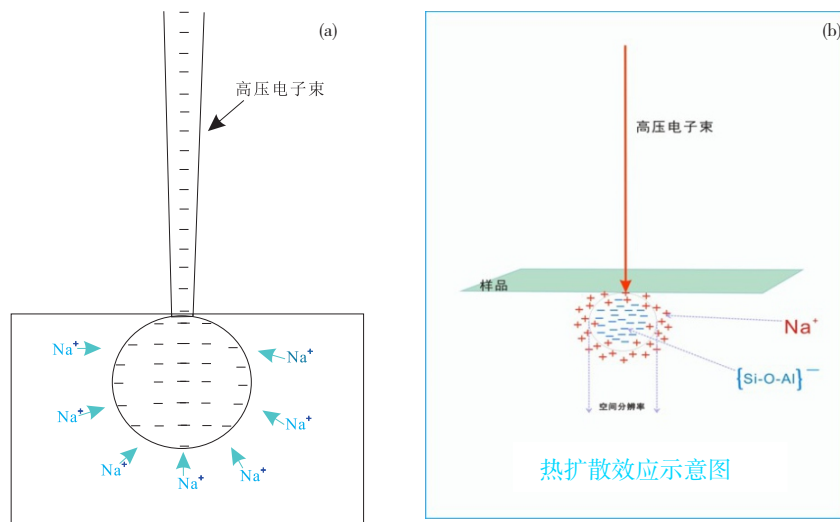


图11 (a) 高压电子束作用下 Na^+ 迁移示意图(李香庭, 1994), (b) Na^+ 热扩散的原理图
Fig. 11 (a) Schematic diagram of Na^+ migration under the action of high voltage electron beam;
(b) schematic diagram of Na^+ heating diffusion

笔者认为,如果按照传统的模式,当高压电子束轰击含 Na 硅酸盐受热后,随着时间延长 Na 与 O 结合后从样品表面逃逸,这样应该在样品中 Na 的含量会降低,但本实验室所使用的钠长石、角闪石标样,已使用三十余年,并没有出现 Na 计数降低的现象。因此作者认为,在硅酸盐矿物中,当高压电子束轰击样品时,Na⁺ 受热后在三维空间扩散至电子束作用范围之外,这个过程属于热扩散过程,热扩散 (heating) 使 Na 计数下降的主要原因。

在含 Na 的硅 (铝) 酸盐中的 Na 受热发生热扩散作用、Na 计数下降的同时,电子束作用范围内临时形成了 [Si—O—Al] 阴离子团的相对集中,见图 11b。随着测量时间的延长,Na 计数的连续下降的同时,SiO₂ 和 Al₂O₃ 的含量也持续上升 (图 12, 13),这就解释了在测试钠长石和钠云母时候,

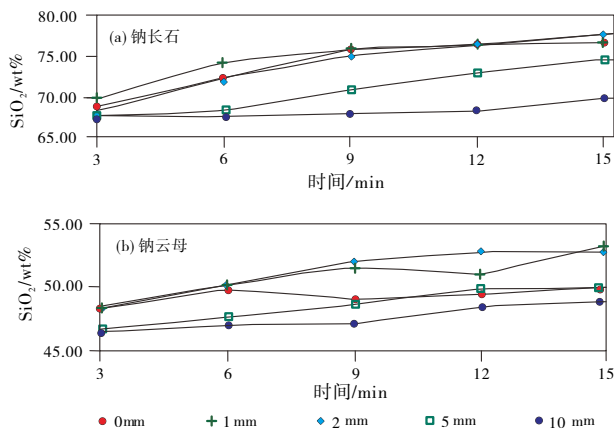


图 12 不同束斑下测定的(a) 钠长石和(b) 钠云母 SiO₂ 含量
Fig. 12 The variations of SiO₂ content of albite (a) and paragonite (b) under different beam spots

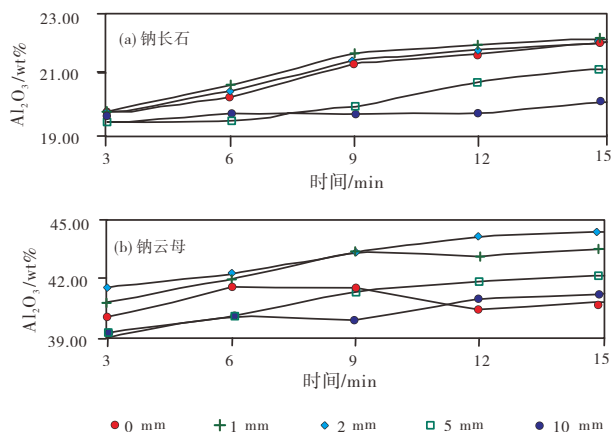


图 13 不同束斑下测定 (a) 钠长石和 (b) 钠云母 Al₂O₃ 含量
Fig. 13 The variations of Al₂O₃ content of albite (a) and paragonite (b) under different beam spots

如果用普通条件测试,往往会出现 Na₂O 含量偏低, SiO₂ 和 Al₂O₃ 偏高的现象。当高压电子束移走之后, Na⁺、[Si—O—Al] 会慢慢恢复到原位,作为标样不影响后面的使用。

4 主要认识

综上所述,通过对不同晶体结构含 Na 硅酸盐进行 EPMA 分析测试、及前人研究成果分析得出的主要认识:导致 Na 计数下降的原因有多种,但是把这些原因可以归结为内因和外因两大类,内因是矿物本身晶体结构,这是矿物本身的特性,属不可改变的因素。外因就是测试条件,其可以做到人为控制,属于可以改变的因素。因此在测试过程中,根据矿物的不同晶体结构,弄清楚 Na⁺ 在晶体结构中所处的位置,选择合适的测试条件,以便最终获得满意的测试结果。根据矿物晶体结构,硅酸盐中 Na 计数下降的程度为:架状>层状>环状>单链状>双链,有附加阴离子>无附件阴离子。

通过对以上不同晶体结构的含 Na 硅酸盐,选择各种不同测试条件的实验结果分析后,对最佳测试条件的选择进行了总结:加速电压一般不超过 15 kV;在能够满足样品中所含元素的计数强度时,尽量选择小的束流,一般不超过 20 nA;对于无序排列的含 Na 硅酸盐玻璃、架状结构和层状结构的含 Na 硅酸盐,尽量选择大束斑直径 10~20 μm,以降低单位面积内所接受的高压电子的数量,并可以保证随测量时间延长计数率基本不变;如果样品足够的大,可以考虑用移动样品台的方式测量;其他结构的含 Na 硅酸盐,束斑直径选择 1 μm 即可;测量时间的选择,在满足计数率的情况下,尽量缩短测量时间,一般峰位测量时间为 10 s,背景时间为 5 s;在测量顺序上,尽量将 Na 元素放在首位先行测量,以降低其计数率的下降。

致谢: 饶灿教授和杨水源副教授两位审稿专家对稿件提出的宝贵意见,对稿件的修改完善起到了重要作用,在此一并感谢!

参考文献(References):

- 李香庭. 1994. 不稳定样品的 EPMA 分析 [J]. 电子显微学报, (1): 58-62.
李香庭, 郭祝崑. 1984. 电子轰击下固体的 Na⁺ 迁移 [J]. 硅酸盐学报, 3 (1): 9-12.

- 南京大学地质学系岩矿教研室. 1978. 结晶学与矿物学[M]. 北京: 地质出版社.
- 邵春景, 2019. 基于矿物原位微区分析方法的盐岩矿物学研究: 以思茅盆地盐矿和库车盆地含盐系地层为例[D]. 南京: 南京大学论文.
- 所有晶体结构图片参考文献: <http://ruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>, American Mineralogist Crystal Structure Database.
- 王璞, 潘兆橧, 翁灵宝. 1984a. 系统矿物学(下册) [M]. 北京: 地质出版社.
- 王璞, 潘兆橧, 翁灵宝. 1984b. 系统矿物学(中册) [M]. 北京: 地质出版社.
- 邬斌. 2016. 辽宁赛马碱性岩体矿物学研究及其对岩浆—热液演化的指示意义[D]. 南京: 南京大学论文.
- 周剑雄, 毛水和. 1988. 电子探针分析[M]. 北京: 地质出版社.
- Auteface F. 1980. Variations de la teneur en sodium et en potassium dans des minéraux au cours de leur analyse à la microsonde électronique, Bull [J]. Minéra, 103: 48–53.
- Deer W A, Howie R A and Zussman J. 1992. The Rock-Forming Minerals [M]. 2ND Edition, 508, 520.
- Johnsen O, Ferraris G, Gault R A, et al. 2003. The nomenclature of eudialyte-group minerals [J]. Canadian Mineralogist, 41: 785–794.
- Kato. 1992. Quantitative EPMA of Unstable Samples [M]. JEOL Application Note.
- Lineweaver J. 1963. Oxygen outgassing caused by electron bombardment of glass [J]. Journal of Applied Physics, 34: 1786–1791.
- Merlino S, Pasero M, Bellezza M, et al. 2004. The crystal structure of calcium catapleiite [J]. Canadian Mineralogist, 42: 1037–1045.
- Nedachi M, Ymaoka K and Tazaki K. 1976. Quantitative X-ray microanalysis of the unstable samples for electron collision [J]. Mineralogical Magazine, (12): 42–49 (in Tapaness).
- Pnowrrt C T. 1966. The crystal structure of jadeite $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ [J]. The American Mineralogist, 51: 956–957.
- Rastsvetaeva R. 2007. Structural mineralogy of the eudialyte group: A review [J]. Crystallography Reports, 52: 47–64