关键金属铍的电子探针分析

吴润秋¹, 饶灿^{1*}, 王琪¹, 张迪²

1. 浙江大学地球科学学院, 浙江省地学大数据与地球深部资源重点实验室, 杭州 310027;

2. 中国科学院地质与地球物理研究所, 岩石圈演化国家重点实验室, 北京 100029

* 联系人, E-mail: canrao@zju.edu.cn

2020-02-06 收稿, 2020-03-24 修回, 2020-03-24 接受, 2020-03-25 网络版发表

国家自然科学基金(41772031)和中国科学院地质与地球物理研究所重点部署项目(IGGCAS-201902)资助

摘要 铍是一种“战略关键金属”, 其原位精确分析是地球科学领域的一种挑战. 本文利用电子探针对铍进行系统性定量分析, 研究了铍的分析条件. (1) 铍的最佳分析条件, 电压为12 kV、无水铍矿物的分析电流为100~200 nA、含水铍矿物的分析电流为50~100 nA、选择脉冲高度分析器(PHA)过滤. (2) 定量分析了铍资源主要铍矿物, 羟硅铍石、硅铍石和绿柱石, 获得很好的分析结果. (3) 探讨了铍定量分析的技术难点, 如铍的特征X射线峰形较平坦、强度不高和发生右移等现象. 铍的定量分析不仅对铍的赋存状态、成矿机制和资源分布具有重要的现实意义, 也能深入认识铍的矿物地球化学性质.

关键词 关键金属, 铍矿物, 原位分析, 特征X射线, 电子探针

金属铍(Be)的原子序数为4, 具有较高的第一和第二电离电位(9.32和18.21 eV)^[1]、极小的离子半径(0.27 Å)^[2]及其杂化轨道电子构型具有强烈的共价性^[3]. 这些晶体化学性质使得Be²⁺具有很强的极化能力, 容易形成共价键化合物. 因而, 铍互化物及其化合物具有强度高、耐高温、导热性高等物理化学性质, 广泛应用于材料、电子、冶金、军工、航空、医学、核武器等尖端领域^[2,3]. 由于铍在国防和尖端科技中的应用具有不可替代的地位^[4], 被誉为“超级金属”、“尖端金属”、“空间金属”、“核子堆保护神”^[1,4-6]. 然而, 铍是一种超轻金属元素, 其原位精准分析一直是地球科学领域的难题. 虽然二次离子质谱(SIMS)^[7-9]、激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)^[10-12]可以用于分析铍元素, 但主要用于原位分析微量Be, 而Be的主量分析受到基底效应影响, 分析误差较大, 且缺少标样和容易损坏样品. 电子探针在分析主量Be具有明显的优势^[13], 绿柱石中Be的含量已得到测定^[13-15], 但数据的重现性

较差. 随着科技进步, 电子探针得到了升级, 并配置了面网间距大的分光晶体, 如LSA300分光晶体(Shimadzu)、LDEB/LDE3H分光晶体(JEOL)、PC3分光晶体(Cameca)等, 以及使用脉冲高度分析器(pulse height analyzer, PHA)过滤其他元素的高次线干扰, 这使得Be的原位分析可以得到实现. 因此, 本研究利用岛津电子探针对各种铍矿物进行原位分析, 探索其分析的理想条件, 精准分析了羟硅铍石、硅铍石和绿柱石等铍矿物. 铍的电子探针分析不仅可以深入了解铍的赋存形式, 发展铍的成矿理论, 也有利于系统认识铍的矿物地球化学性质.

1 分析条件

在电子束下, 铍仅能产生K线系特征X射线, 而这种特征X射线能量低(<1 keV)、波长长(Be>11 nm)、衰减大, 必须采用面网间距大的分光晶体进行分析, 但随之带来其他元素谱线干扰、谱峰漂移、吸收效应等问

引用格式: 吴润秋, 饶灿, 王琪, 等. 关键金属铍的电子探针分析. 科学通报, 2020, 65: 2161–2168

Wu R Q, Rao C, Wang Q, et al. Electron probe microanalysis of the key metal beryllium (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 2161–2168, doi: 10.1360/TB-2020-0082

题^[13]。因此,如何选择铍的分析条件成为首要任务。本研究利用岛津电子探针(型号EPMA-1720H, 配备专门分析铍元素的LSA300分光晶体)对铍元素的分析条件进行探索,以金属铍为标准样品,研究了铍的分析条件:电压和电流,用羟硅铍石及其他铍矿物探索Be峰干扰、峰位与强度。

(i) 电压。对金属铍进行相同电流不同电压的状态分析,电流为100 nA,束斑为1 μm ,加速电压在5~20 kV之间。表1显示,加速电压在12 kV时,金属铍的状态分析强度最高,扣除背景强度后纯峰强度为33907 cps;高于或低于12 kV时,金属铍的分析强度都逐渐减小。因此,铍的原位分析,电压应选择12 kV。

(ii) 电流。在12 kV电压和1 μm 束斑下,对金属铍进行不同电流的状态分析(表2)。结果显示,随着电流增大,Be的特征X射线峰位强度随之增大,背景值也逐渐增长,但其趋势没有峰强增幅快。在对绿柱石、铍石(BeO)等进行Be分析时发现,电流较小时,Be的特征X射线强度偏低或受背景干扰严重。因此,在实际测试过程中,可以通过增大电流获得合适的Be特征X射线强度来提高Be的测试精度。但对于含水铍矿物,如羟硅铍石等,电流过大时,容易烧蚀样品。经过不同电流对硅铍石和羟硅铍石进行Be定量分析发现,电流在50~100 nA之间时羟硅铍石的数据较好,硅铍石则在电流100~200 nA之间更稳定。因此,对于无水铍矿物,建议其分析电流在100~200 nA之间,而含水铍矿物在50~100 nA之间。

(iii) Be峰的干扰。为避免其他元素的干扰,选择脉冲高度分析器可以过滤其他元素高次线。对于常见的铍矿物:绿柱石和硅铍石或羟硅铍石, Si元素的高次线可能对Be的K α 线有干扰^[13]。以羟硅铍石为例,在12 kV电压、1 μm 束斑、200 nA电流下,铍的特征X射线峰与使用PHA的峰相似,未见Si的高次线(约11 nm)对Be的K α 线有明显的干扰,但其强度降低约20 cps(图1)。因此,在Be的测试过程中尽量加上PHA进行分析。

(iv) 峰位与强度。在12 kV电压、1 μm 束斑、200 nA电流下,对不同铍矿物中Be进行状态分析。铍矿物包括金属铍、绿柱石、羟硅铍石、Hambergite、孟宪民石、铍石,其Be的状态分析结果如图2所示。从图2可知,相对于金属铍(峰位11.4 nm),其他铍矿物的峰位均出现了不同程度右移现象,其中铍的硅酸盐和氧化物的峰位均在12.0 nm左右,而铍的硼酸盐矿物(Hambergite和孟宪民石)的峰位右移较小,在11.6 nm左右。另外,不同铍矿物中Be的含量与峰位强度不具相关性,如

表1 不同电压同电流(100 nA)下金属铍的特征X射线强度

Table 1 Characteristic X-ray intensity of Be metal under different voltages but the same current (100 nA)

电压(kV)	峰强(cps)	背景(cps)	纯峰强(cps)
5	23916	2234	21682
8	32977	2849	30128
10	35973	3094	32879
12	37052	3145	33907
15	35797	3003	32794
20	32316	2542	29774

表2 电压12 kV下金属铍的不同电流状态分析(cps)

Table 2 The state analysis of different currents for Be metal at 12 kV (cps)

电流(nA)	峰强	背景	纯峰强	电流(nA)	峰强	背景	纯峰强
10	4189	304	3885	160	51342	4742	46600
20	8194	625	7569	170	53881	5086	48795
30	12054	941	11113	180	56537	5307	51230
40	15510	1244	14266	190	58466	5582	52884
50	19195	1549	17646	200	59008	5712	53296
60	22822	1879	20943	210	60957	6024	54933
70	26019	2146	23873	220	63409	6294	57115
80	29652	2476	27176	230	65302	6638	58664
90	32826	2755	30071	240	67839	6979	60860
100	36296	3110	33186	250	69787	7279	62508
110	38742	3316	35426	260	71324	7397	63927
120	41526	3621	37905	270	73393	7820	65573
130	43083	3769	39314	280	75717	8023	67694
140	46907	4149	42758	290	77107	8344	68763
150	48658	4384	44274	300	77882	8409	69473

绿柱石(13.96wt% BeO)、孟宪民石(4.30wt% BeO)、羟硅铍石(42.00wt% BeO)、Hambergite(53.00wt% BeO)、Bromellite(100.00wt% BeO)对应的峰位强度分别为350、480、700、2300和1100 cps,而金属铍的峰强最高,为70350 cps。因此,在铍矿物分析过程中,应选择与未知样相同或相似的铍矿物作为标样。

2 铍的定量分析

目前,国际铍资源主要来源于美国火山岩型铍矿,铍矿物主要为羟硅铍石和硅铍石等,少量铍资源来自

图1 羟硅铍石中Si的高次线对Be的特征X射线干扰。(a) 羟硅铍石中Be的状态分析; (b) 脉冲高度分析器下羟硅铍石中Be的状态分析
Figure 1 The interference of high order line of Si on the characteristic X-ray of Be in bertrandite. (a) The state analysis of Be in bertrandite; (b) the state analysis of Be in bertrandite under pulse high analyzer

图2 各种铍矿物中Be的状态分析
Figure 2 The state analysis of Be in different Be-bearing minerals

于各种绿柱石矿床^[4]。因此, 本研究主要对羟硅铍石、硅铍石、绿柱石进行定量化学成分分析。

2.1 羟硅铍石 $\text{Be}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2$

羟硅铍石是火山岩型铍矿的主要铍矿物之一, 主要由于岩浆热液与热液流体混合将火山玻璃中的铍释放出来, 当这种富Be的热液遇到凝灰岩中碳酸岩时发生沉淀, 形成了羟硅铍石^[1]。理论上, 羟硅铍石含50.44wt% SiO_2 、42.00wt% BeO 和7.56wt% H_2O 。本研究对浙江青田火山岩型铍矿中羟硅铍石进行了定量分

析, 分析条件为: 电压12 kV、电流50 nA、1 μm 束斑, 元素的特征峰测量时间为100 s, 背景测量时间为50 s, BG(+)和BG(-)分别为13.04和11.04 nm, 所有测试数据都进行了ZAF处理。使用标样: 南平硅铍石(Si $K\alpha$ 、Be $K\alpha$)^[16]。分析结果显示(表3), 浙江青田火山岩型铍矿中羟硅铍石含49.14wt%~52.03wt% SiO_2 、39.95wt%~43.15wt% BeO , 不含F或F低于检测线。

2.2 硅铍石 Be_2SiO_4

硅铍石主要产于伟晶岩以及花岗岩与围岩的接

表 3 浙江青田火山岩中羟硅铍石的电子探针化学成分分析代表性结果(wt%)

Table 3 Representative electron microprobe compositions of bertrandite from the volcanic rocks of Qingtian, Zhejiang Province (wt%)

	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	50.89	50.43	52.03	50.93	50.89	50.20	49.14	50.77
BeO	41.63	41.68	40.23	40.84	41.63	39.95	43.15	41.08
H ₂ O ^{a)}	7.56	7.53	7.52	7.49	7.56	7.36	7.57	7.50
共计	100.08	99.64	99.78	99.26	100.08	97.51	99.86	99.35
以O=9计算								
Si	2.017	2.007	2.074	2.037	2.017	2.045	1.947	2.028
Be	3.965	3.986	3.852	3.925	3.965	3.910	4.107	3.943
OH	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000

a) H₂O的含量根据化学式计算所得

触带,也是火山岩型铍矿中主要的铍矿物之一^[1]。化学成分上,硅铍石含54.57wt% SiO₂和45.43wt% BeO。本研究对浙江青田火山岩型铍矿中硅铍石进行了定量分析,分析条件为:电压12 kV、电流200 nA、1 μm束斑,元素特征峰测量时间为100 s,背景测量时间为50 s, BG(+)和BG(-)分别为13.04和11.04 nm,所有测试数据都进行了ZAF处理。使用标样:南平硅铍石(Si Kα、Be Kα)^[16]。浙江青田火山岩型铍矿中硅铍石含53.02wt%~54.43wt% SiO₂、45.33wt%~47.08wt% BeO(表4)。

2.3 绿柱石 Be₃Al₂(Si₆O₁₈)

绿柱石是花岗质体系中最常见也是最主要的铍矿物^[17~19],这主要是因为绿柱石的形成温度和压力正好处在大多数花岗岩和伟晶岩固结时的温压范围^[20]。理想情况下,绿柱石含67.07wt% SiO₂、18.97wt% Al₂O₃和13.96wt% BeO。本研究对浙江临安大明山钨铍矿中绿柱石进行了定量分析,分析条件为:电压12 kV、电流200 nA、1 μm束斑,元素特征峰测量时间为100 s,背景测量时间为50 s, BG(+)和BG(-)分别为

13.04和11.04 nm,所有测试数据都进行了ZAF处理。使用标样:四川平武绿柱石(Si Kα、Be Kα)^[21]。结果表明(表5),浙江临安大明山钨铍矿中绿柱石含64.90wt%~67.57wt% SiO₂、18.49wt%~19.17wt% Al₂O₃和最低含量为13.11wt%~13.75wt% BeO,以及少量Na₂O、K₂O、FeO、CaO、Cs₂O等(其总量小于1wt%)。

3 讨论

电子探针分析化学成分过程中,高速电子轰击样品让元素外层电子处于不稳定激发态发生跃迁,并产生特征X射线。而特征X射线主要受元素的化学性质和结构特征(价态和配位情况)所控制^[22],它们将影响其波长、波形、相对强度以及伴线的出现等。Be外层有4个电子,电子构型为1s²2s²,K层有2个电子(1s²),L层也是2个电子(2s²)。高速电子轰击铍元素时,低能量的1s²轨道电子被激发,能量高的L层电子跃迁到K层电子空位而释放特征X射线,其能量为 $E=E_L-E_K$,决定特征X射线的波长。然而,Be的2s²轨道电子禁止跃入1s轨道空位^[23],必须依靠其他电子(如2p轨道上的电子)跃迁到1s

表 4 浙江青田火山岩中硅铍石的电子探针化学成分分析代表性结果(wt%)

Table 4 Representative electron microprobe compositions of phenakite from the volcanic rocks of Qingtian, Zhejiang Province (wt%)

	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	54.43	53.76	53.84	54.01	53.02	53.60	53.56	53.71
BeO	45.33	46.03	45.68	46.21	46.03	46.97	47.08	45.92
共计	99.76	99.79	99.52	100.22	99.05	100.57	100.64	99.63
以O=4计算								
Si	1.000	0.986	0.990	0.986	0.979	0.974	0.973	0.987
Be	2.000	2.028	2.019	2.027	2.042	2.051	2.054	2.027

表 5 浙江临安大明山钨铍矿中绿柱石的电子探针化学成分分析代表性结果(wt%)

Table 5 Representative electron microprobe compositions of beryl from the tungsten beryllium ore of Damingshan, Lin'an, Zhejiang Province (wt%)

	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	66.39	65.74	64.90	65.91	65.37	67.44	66.89	66.22
Al ₂ O ₃	19.08	19.08	19.17	19.06	19.00	18.49	18.59	18.72
BeO	13.43	13.70	13.75	13.91	13.44	13.40	13.25	13.11
Na ₂ O	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.03	0.03	0.04
K ₂ O	0.05	0.06	0.04	0.05	0.01	0.04	0.04	0.05
FeO ^{a)}	0.47	0.25	0.53	0.47	0.48	0.45	0.43	0.43
CaO	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.02
Cs ₂ O	0.08	0.05	0.13	0.09	0.14	0.09	0.08	0.08
共计	99.54	98.90	98.55	99.51	98.46	99.94	99.32	98.67
以Si=6计算								
Si	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000
Al	2.032	2.053	2.089	2.045	2.056	1.939	1.965	1.999
Be	2.916	3.004	3.054	3.042	2.964	2.864	2.856	2.854
Na	0.004	0.002	0.004	0.002	0.002	0.005	0.005	0.007
K	0.006	0.007	0.005	0.006	0.001	0.005	0.005	0.006
Fe	0.036	0.019	0.041	0.036	0.037	0.033	0.032	0.033
Ca	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.002
Cs	0.003	0.002	0.005	0.003	0.005	0.003	0.003	0.003

a) FeO为全铁含量

轨道上的空位. 对Be而言, 2p轨道上没有电子, 仅仅通过高速电子轰击时, 部分电子处于2p轨道上而跃迁到K层空位. 因此, 矿物或化合物中Be的特征X射线峰形整体较平坦(图2), 不如其他元素的峰形尖锐.

在矿物或化合物中, 元素的外层轨道电子可失去, 也可共享于其他元素, 而形成不同的化学键. 因此, 元素外层轨道的电子受矿物或化合物中其他元素和结构影响. 铍矿物中Be的杂化轨道电子构型具有强烈的共价性^[3], 即L层2s²轨道电子有与其他元素共享的趋势. 这导致Be外层轨道的电子能量发生改变, 即Be的 E_L 发生变化. 相对于金属铍而言, 铍矿物中Be的外层电子能量减小(E_L'), 而波长 $\lambda=hc/E$ 将增大, 这会导致铍矿物中Be的特征X射线峰位发生右移. 由图2可知, 金属铍的特征X射线峰位为11.4 nm, 铍的硼酸盐矿物(Hambergite和孟宪民石)的特征X射线峰位为11.6 nm, 而铍的硅酸盐和氧化物的特征X射线峰位均在12.0 nm左右. 相对于金属铍, 铍的硅酸盐矿物、氧化物、硼酸盐矿物的特征X射线峰位均出现了不同程度右移.

矿物或化合物中Be的外层电子状态影响其特征X射线的强度, 如金属铍中自由电子较多, 高能电子束轰

击到2p轨道上的电子几率较大, 从而使得金属铍的特征X射线强度较高(图2(a)), 而其他铍矿物中铍的特征X射线强度较小. 相对而言, 铍的硼酸盐矿物比硅酸盐矿物和氧化物中铍的特征X射线强度要高(图2(b)~(f)). 即铍矿物之间存在Be的特征X射线强度差异, 将会造成不同铍矿物的Be检测线不同, 强度的高低也会直接影响Be的分析精度. 如相同分析条件下, 孟宪民石仅含4.30 wt% BeO, 其纯峰强约为120 cps, 而绿柱石含13.96 wt% BeO, 其纯峰强约150 cps. 在实际测试过程中, 可以增加测试时间来实现峰强升高, 但含水铍矿物的测试时间不能太长. 另外, 特征X射线从产生到样品表面过程中, 其强度受光电吸收而衰减, 其衰减程度由吸收系数所决定^[24,25]. 因此, 对于铍矿物中Be的定量分析, 应选择相同或相似的铍矿物作为标样.

从上可以看出, Be的特征X射线具有峰形较平坦、峰位会漂移、峰强与含量不成正比等特征. 因此, 在电子探针定量分析过程中, 首先要选择理想分析条件, 对岛津电子探针而言, 加速电压为12 kV较合适, 无水铍矿物的测试电流设在100~200 nA之间, 而含水铍矿物的分析电流在50~100 nA之间, 测试时间在50~100 s之

间即可;其次确定铍矿物中Be的特征X射线峰位,选择合适的BG(+)和BG(-);最后选择相同或相似的铍矿物标样.基于上述条件的情况下,铍矿物的电子探针定量分析才得以实现(表3~5).

4 结论

本研究利用电子探针对关键金属铍的分析条件进行实验研究,获得了Be的最佳分析条件:电压12 kV、无水铍矿物的测试电流为100~200 nA、含水铍矿物的

分析电流为50~100 nA、选择脉冲高度分析器过滤干扰;对Be的分析条件进行验证,定量测试了铍资源主要铍矿物:羟硅铍石、硅铍石和绿柱石,获得很好的分析结果.由于特殊外层电子构型和其他结合元素的影响,Be的特征X射线峰形较平坦、强度不高和发生右移等现象,定量分析之前必须注意分析条件的设定和相同或相似铍矿物标样选择.铍的定量分析得以实现不仅可以了解Be的赋存形式、发展Be的成矿理论,同时还可以深入认识Be的矿物地球化学性质.

参考文献

- Foley N K, Hofstra A H, Lindsey DA, et al. Occurrence Model for Volcanogenic Beryllium Deposits: Chapter F in Mineral Deposit Models for Resource Assessment. US Geological Survey Scientific Investigations Report, 2010-5070-F, 2012. 43
- Shannon R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr Sect A*, 1976, 32: 751–767
- Hawthorne F C, Huminicki D M C. The crystal chemistry of beryllium. In: Grew E S, ed. *Beryllium: Mineralogy, Petrology and Geochemistry*. Washington DC: Mineralogical Society of America, 2002. 333–403
- Lederer G W, Foley N K, Jaskula B W, et al. Beryllium—A Critical Mineral Commodity—Resources, Production, and Supply Chain. US Geological Survey, FS 2016-3081, 2016. 4
- Freiman S W. Minerals, Critical Minerals, and the U.S. Economy. Washington DC: the National Academies Press, 2008. 19–38
- Li J K, Zou T R, Wang D H, et al. A review of beryllium metallogenic regularity in China (in Chinese). *Mineral Depos*, 2017, 36: 951–978 [李建康, 邹天人, 王登红, 等. 中国铍成矿规律. 矿床地质, 2017, 36: 951–978]
- Ottolini L, Bottazzi P, Vannucci R. Quantification of lithium, beryllium, and boron in silicates by secondary-ion mass spectrometry using conventional energy filtering. *Anal Chem*, 1993, 65: 1960–1968
- Ottolini L, Oberti R. Accurate quantification of H, Li, Be, B, F, Ba, REE, Y, Th, and U in complex matrixes: A combined approach based on SIMS and single-crystal structure refinement. *Anal Chem*, 2000, 72: 3731–3738
- Hervig R L. Beryllium analyses by secondary ion mass spectrometry. *Rev Mineral Geochem*, 2002, 50: 319–332
- Sylvester P. Laser-Ablation-ICP-MS in the Earth Sciences. Principles and Applications. Nepean: Mineralogical Association of Canada, 2001. 29
- Bea F, Pereira M D, Stroth A. Mineral/leucosome trace-element partitioning in a peraluminous migmatite (a laser ablation-ICP-MS study). *Chem Geol*, 1994, 117: 291–312
- Zack T. Trace element mineral analysis in high pressure metamorphic rocks from Trescolmen, Central Alps. Doctoral Dissertation. Göttingen: Universität Göttingen, 2000
- Zhang W L, Wang R C, Cai S Y. Electron probe microanalysis of ultra light element of beryllium: A case study of beryl (in Chinese). *J Chin Electr Microsc Soc*, 2006, 25: 293–294 [张文兰, 王汝成, 蔡淑月. 超轻元素Be元素的电子探针定量分析——以绿柱石为例. 电子显微学报, 2006, 25: 293–294]
- Khiller V V. Detection of beryllium in oxides and silicates by electron-probe microanalysis. *News Ural State Min Univ*, 2017, 4: 52–56
- Zhao T X, Chen W D, Yin T, et al. EPMA quantitative analysis of beryllium mineral beryl (in Chinese). *Acta Min Sin*, 2020, 40: 169–175 [赵同新, 陈文迪, 殷婷, 等. 电子探针对含Be矿物绿柱石的定量分析. 矿物学报, 2020, 40: 169–175]
- Rao C, Wang R C, Hu H. Paragenetic assemblages of beryllium silicates and phosphates from the Nanping No. 31 granitic pegmatite dyke, Fujian Province, southeastern China. *Can Miner*, 2011, 49: 1175–1187
- Neiva A M R, Neiva J M C. Beryl from the granitic pegmatite at Namivo, Alto Ligonha, Mozambique. *Neues Jahrb Mineral-Abh*, 2005, 181: 173–182
- Cempírek J, Novák M. Hydroxylherderite and associated beryllophosphates from Rozna-Borovina pegmatite. *Acta Musei Moraviae Sci Geol*, 2006, 91: 79–88
- Wang R C, Che X D, Zhang W L, et al. Geochemical evolution and late re-equilibration of NaCs-rich beryl from the Koktokay #3 pegmatite (Altai, NW China). *Eur J Mineral*, 2009, 21: 795–809
- Barton M D. Phase equilibria and thermodynamic properties of minerals in the BeO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O (BASH) system, with petrologic applications. *Am Mineral*, 1986, 71: 277–300

- 21 Liu Y, Deng J, Shi G, et al. Geochemical and morphological characteristics of coarse-grained tabular beryl from the Xuebaoding W-Sn-Be deposit, Sichuan Province, western China. *Int Geol Rev*, 2012, 54: 1673–1684
- 22 Gao Y, Li W Z, Li B. Study of electron microprobe on state analysis (in Chinese). *J Yunnan Univ*, 1995, 17: 51–56 [高云, 李文钟, 李斌. 状态分析的电子探针研究. 云南大学学报(自然科学版), 1995, 17: 51–56]
- 23 Huang S. Solid X-ray Diffraction (in Chinese). Beijing: Higher Education Press, 1990 [黄胜. 固体X射线学. 北京: 高等教育出版社, 1990]
- 24 Xu L Y. Progress in quantitative analysis of EPMA (in Chinese). *Physics*, 1993, 22: 369–374 [徐乐英. 电子探针定量分析进展. 物理, 1993, 22: 369–374]
- 25 Xu L Y, Shang Y H, Guo Y F, et al. Some aspects for quantitative analysis of ultra light element in EPMA (in Chinese). *J Instr Anal*, 1994, 13: 37–41 [徐乐英, 尚玉华, 郭延凤, 等. 用电子探针定量分析超轻元素中的几个问题. 分析测试学报, 1994, 13: 37–41]

Summary for “关键金属铍的电子探针分析”

Electron probe microanalysis of the key metal beryllium

Runqiu Wu¹, Can Rao^{1*}, Qi Wang¹ & Di Zhang²¹ Key Laboratory of Geoscience Big Data and Deep Resource of Zhejiang Province, School of Earth Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;² State Key Laboratory of Lithosphere Evolution, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China* Corresponding author, E-mail: canrao@zju.edu.cn

As beryllium (Be) has been widely used in advanced technology, national defense, security systems, and other strategic emerging industries, it has become one of the key metals in the competition between countries. However, Be is an ultra-light metal element and its accurate *in-situ* analysis is a technical bottleneck in the geoscience field. Although secondary ion mass spectrometry (SIMS) and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) can be used to analyze Be, they are mainly used for the *in-situ* analysis of trace Be. Moreover, the analysis of Be is affected by the substrate effect, large analysis error, and lack of standard samples. Thus, the *in-situ* analysis of Be has a great impact on the research of the occurrence and metallogenic mechanism of Be.

Electron probe microanalyzers (EPMA) have an obvious advantage in the analysis of the quantity of minerals. The *in-situ* analysis of Be may be performed in the configuration of a spectroscopic crystal with large mesh spacing. In this study, an electron probe microanalyzer (Shimadzu) equipped with a spectroscopic crystal (LAS300), was used to explore the analytical conditions of Be. Based on the analysis of a standard sample of metal Be, its analytical conditions of voltage and current were obtained. The peak interference and intensity of Be are discussed by the analysis of metal Be, beryl, bertrandite, hambergite, mengxianmintite, bromellite, and other Be-bearing minerals, as well as pulse height analyzer (PHA) filtration. Using the above analysis conditions, the chemical compositions of the main Be-bearing minerals (bertrandite, phenakite, and beryl) were systematically and quantitatively analyzed. The results show that: (1) The proposed analysis conditions of Be are a voltage of 12 kV, considering the peak intensity and stability; the analytical current of the anhydrous Be minerals is between 100–200 nA; and the analytical current of hydrous Be minerals is between 50–100 nA. The PHA is selected to filter the higher-ordered X-rays of other heavy elements during the measurement, and the measured time is usually set between 50 and 100 s. (2) Before the analysis, the characteristic X-ray peak position of Be in Be-bearing minerals must be determined to choose the appropriate BG (+) and BG (–) and the same or similar Be-bearing minerals should be selected as standard samples. Based on the above conditions, the quantitative analysis of Be-bearing minerals can be performed well by EPMA. (3) The amount of Be-bearing minerals were analyzed to confirm the above conditions, which resulted in suitable contents of BeO in main Be-bearing minerals from Be resources. Bertrandite and phenakite from the volcanic rocks of Qingtian, Zhejiang Province contain 39.95wt%–43.15wt% and 45.33wt%–47.08wt% BeO, respectively. Beryl from the tungsten Be ore of Damingshan, Lin'an, Zhejiang Province, consists of 12.74wt%–13.75wt% BeO. (4) The technical difficulties of quantitatively analyzing Be arise from the fact that the 2S electrons from the outer layer of Be cannot transition to 1S to produce X-rays, which results in the flat-peak pattern phenomenon of characteristic X-ray, a peak shift, and weak peak intensity.

In conclusion, it is feasible to use the above analytic conditions to quantitatively analyze Be-bearing minerals, which are not only of great practical significance to understanding the occurrence, metallogenic mechanism, and resource distribution of Be but also helpful in revealing the mineralogical and geochemical properties of Be.

key metals, Be-bearing minerals, *in-situ* analysis, characteristic X-ray, electron probe

doi: [10.1360/TB-2020-0082](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0082)