第 30 卷第 2 期 地 质 与 资 源 Vol. 30 No. 2
2021 年 4 月 GEOLOGY AND RESOURCES Apr. 2021
文章编号:1671-1947(2021)02-0214-05 中图分类号:P575.1 开放科学标志码(OSID):
DOI: 10.13686/j.cnki.dzyzy.2021.02.014 文献标志码:A

山东蒙阴金伯利岩中铬铁矿电子探针波谱分析

迟惠中[1],王大千[2],李经国[2],伍 月[2],栗春玲[2],张媛媛[2],刘锦岫[2],肇美晶[2]
1. 国家珠宝玉石质量监督检验中心沈阳实验室,辽宁 沈阳 110013;
2. 中国地质调查局 沈阳地质调查中心,辽宁 沈阳 110032

摘 要: 铬铁矿是金伯利岩型金刚石矿床中主要的指示性矿物之一. 准确分析出铬铁矿化学组分中 FeO、MgO、Cr_2O_3、Al_2O_3、TiO_2 含量,不但对铬铁矿定名起决定性作用,对金伯利岩型金刚石矿床找矿也具有重要的指示意义. 利用电子探针波谱技术对铬铁矿主量化学元素分析,通过所测样品微区化学成分含量推测矿物名称. 25 件单矿物样品微区化学成分分析结果统计显示:单矿物中主要化学成分 FeO 为 15.666%~29.971%, MgO 为 7.286%~11.477%, Cr_2O_3 为 56.421%~71.111%; 次要化学成分 MnO 为 0.012%~0.382%, Al_2O_3 为 0.871%~8.993%, TiO_2 为 0.074%~3.375%. 矿物化学成分总量为 99.117%~100.877%, 单矿物化学成分与铬铁矿化学组分相当. 根据矿物人工重砂鉴定特征及 A、B 离子占位情况,可以确定所测样品为镁铬铁矿.

关键词: 金伯利岩;铬铁矿;化学成分;电子探针波谱;微区分析;山东省

ELECTRON PROBE SPECTRUM ANALYSIS OF CHROMITE IN MENGYIN KIMBERLITES, SHANDONG PROVINCE

CHI Hui-zhong[1], WANG Da-qian[2], LI Jing-guo[2], WU Yue[2], LI Chun-ling[2], ZHANG Yuan-yuan[2], LIU Jin-xiu[2], ZHAO Mei-jing[2]
1. *Shenyang Laboratory of National Jewelry and Jade Quality Supervision and Inspection Center, Shenyang* 110013, *China*;
2. *Shenyang Center of China Geological Survey, Shenyang* 110032, *China*

Abstract: Chromite is one of the main indicator minerals in kimberlite diamond deposit. Accurate content analysis of the chemical compositions such as FeO, MgO, Cr_2O_3, Al_2O_3 and TiO_2 in chromite is the key for the naming of chromite, and significant indication for kimberlite diamond deposit prospecting as well. The electron probe spectroscopy is used to analyze the major chemical elements in chromite, and the micro-area chemical analysis of measured samples to infer the mineral name. The analysis results of 25 single mineral samples show that the contents of major chemical components are 15.666%–29.971% of FeO, 7.286%–11.477% of MgO and 56.421%–71.111% of Cr_2O_3, with minor chemical components MnO 0.012%–0.382%, Al_2O_3 0.871%–8.993% and TiO_2 0.074%–3.375%. The total mineral chemical composition is 99.117%–100.877%. The chemical composition of single mineral is equivalent to that of chromite. According to the mineral characteristics by artificial heavy mineral identification and positions of ion groups A and B, it can be determined that the measured sample is magnochromite.

Key words: kimberlite; chromite; chemical composition; electron probe spectroscopy; micro-area analysis; Shandong Province

收稿日期:2020-08-18;**修回日期:**2020-09-06. **编辑:**李兰英.
基金项目:国土资源部公益专项"金刚石矿床标型矿物的 X 射线衍射特征"项目(200811120).
作者简介:迟惠中(1992—),女,现从事宝玉石鉴定工作,通信地址 辽宁省沈阳市沈河区西顺城街 72 号,E-mail//779133075@qq.com
通信作者:王大千(1983—),男,工程师,现从事宝玉石鉴定工作,通信地址 辽宁省沈阳市皇姑区北陵大街 26 甲 3 号,E-mail//27393081@qq.com

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

研究表明,富金刚石的金伯利岩中铬铁矿 Cr/(Cr+Al)>0.8,Mg/(Mg+Fe^{2+})<0.65;贫矿及无矿的金伯利岩和相似岩石中的铬铁矿 Cr/(Cr+Al)<0.8,Mg/(Mg+Fe^{2+})>0.65. 含金刚石的金伯利岩中铬铁矿 TiO_2>1%,TiO_2 含量愈高,含矿愈好. 通常可以把金伯利岩中铬铁矿的 TiO_2 含量变化作为评价金刚石矿床的指示特征[1].

不同的矿物化学元素组成和含量不同,只要测试出该矿物主量元素的含量,就可能推测出所测矿物的名称[2]. 本次研究是利用电子探针波谱技术对矿物进行微区化学成分分析,探讨电子探针波谱技术检测常见矿物化学成分的准确性[3-5],并根据微区化学成分数据推断所测矿物名称[6],以验证重砂鉴定结果的可靠性,为金伯利岩型金刚石矿区含矿性判断提供数据支撑.

1　仪器及样品制备

1.1　仪器及工作条件

使用仪器:日本电子公司生产的电子探针,型号 JAX-8100. 实验条件:室温 22 ℃,湿度 30%,加速电压 15 kV,工作电流 1×10^{-8} A,工作距离:11 mm,束斑直径 1 μm. 测试工作由课题组人员在沈阳地质调查中心完成[7-8].

1.2　试样制备

将铬铁矿单矿物样品制成 5 个砂光片,每个砂光片放 6~8 个单矿物样品. 单矿物表面要光滑平整,容易找到直径大于 100 μm 无擦痕、麻坑的镜面区域,防止各种污染. 试样的镀膜厚度要足以保证电子束束流的稳定,以保证能观察到试样的真实自然状态[9].

2　实验分析

2.1　定性分析

用电子探针波谱仪或能谱仪的 X 射线图像或电子图像对待测试样进行定性成分检查,以确定待测试样中的元素组成,并选择相应的测量谱线和标样;再进一步选择待测部位进行定性分析,直至单矿物中主要元素分析正确无误,方可进行定量分析[10-13].

2.2　定量分析

(1)选用国际或国家的标准物质作为测量对比标准样品. 根据定性分析结果,依次测量标样和试样,获得所测元素的特征 X 射线强度和背景强度,建立定量分析表[14]. 每次分析测试之前要对仪器稳定性和准确度进行校正[15].

(2)每个给出定量值的元素,其定量值不得小于绝对误差,小于绝对误差的定量值只能作为参考值[16]. 每次测量开始和结束时选择合适的标准物质或监控样,以监控分析质量.

(3)矿物中化学成分含量在 5%以上的氧化物,重复测试相对偏差不大于 5%. 化学成分含量 1%~5%的氧化物,重复测试相对偏差不大于 10%. 化学成分含量 1%以下的氧化物,重复测试相对偏差不大于 20%[17].

3　测试结果及质量评述

3.1　测试数据分析

本次研究课题组利用电子探针波谱仪对山东蒙阴金伯利岩型金刚石矿床中的铬铁矿作了微区化学成分定量分析,共测试 25 点,电子探针波谱分析成分包括 MnO、MgO、FeO、Al_2O_3、TiO_2、Cr_2O_3 共 6 项.

25 件单矿物样品主要化学成分含量(见表 1):FeO 15.666%~29.971%,MgO 7.286%~11.477%,Cr_2O_3 56.421% ~71.111%,MnO 0.012% ~0.382%,Al_2O_3 0.871%~8.993%,TiO_2 0.074%~3.375%. 化学成分总量为 99.117%~100.877%.

通常认为铬铁矿的化学组成 FeO 32.09%,Cr_2O_3 67.91%. 铬铁矿化学通式为 AB_2O_4,其中 A 组主要阳离子为 Mg^{2+}、Fe^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+}和 Ni^{2+},B 组主要阳离子为 Al^{3+}、Fe^{3+}、Cr^{3+}、Ti^{4+},此外,Mg^{2+}、Fe^{2+}、Co^{2+}、Mn^{2+}和 Ni^{2+}等阳离子亦可加入 B 组,两组之间类质同象替换复杂而普遍[18]. 测试结果显示:山东蒙阴金伯利岩型金刚石矿床中的铬铁矿 A 组主要阳离子为 Fe^{2+},可被 Mg^{2+}代替,形成 Mg-Fe 间完全类质同象,构成镁铬铁矿-铬铁矿系列;B 组主要阳离子为 Cr^{3+},可被 Al^{3+}、Fe^{3+}代替. 此外,铬铁矿中有数量不多的 Mn^{2+}代替 Fe^{2+}、Ti^{4+}代替 Fe^{3+}类质同象混入物. 根据铬铁矿 A、B 离子占位情况,推测所测矿物为镁铬铁矿. 工作区铬铁矿成分特点是 Mg 离子普遍存在,并含有少量 Ti、Al 离子.

3.2　精密度试验

按设定的测试条件和方法对 M6-11-1 号单矿物样品平行测定 6 次[19],MgO、FeO、TiO_2、Al_2O_3、MnO、Cr_2O_3 氧化物测定的平均值依次为 10.01%、22.44%、2.36%、2.50%、0.18%、63.12%,相对偏差依次为 0.41~

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表 1 电子探针波谱微区分析铬铁矿化学成分统计

Table 1 Chemical composition contents of chromite by electron probe spectrum micro-area analysis

序号	样品号	MgO	FeO	TiO_2	Al_2O_3	MnO	Cr_2O_3	Total
1	M6-11-2	10.188	22.177	2.394	2.552	0.194	63.152	100.657
2	M6-10-1	7.409	29.779	2.883	0.991	0.194	59.305	100.561
3	M6-11-1	10.050	22.484	2.353	2.525	0.196	63.239	100.847
4	M6-11-3	10.215	21.818	2.440	2.557	0.195	63.567	100.792
5	M6-11-4	10.300	22.229	2.390	2.575	0.190	62.649	100.333
6	M6-10-2	7.286	29.581	2.833	0.911	0.195	59.820	100.626
7	M6-10-3	7.318	29.971	2.758	0.871	0.093	59.218	100.229
8	P1-2	9.576	24.466	0.090	8.520	0.182	56.956	99.79
9	P3-2	11.477	19.613	0.727	8.406	0.181	58.822	99.226
10	P2-1	10.902	20.805	0.666	8.993	0.382	57.784	99.532
11	P4-1	9.138	26.169	0.146	7.950	0.179	56.421	100.003
12	P5-1	9.413	22.808	0.074	5.874	0.193	60.755	99.117
13	P1-1	9.481	24.601	0.082	8.499	0.183	56.967	99.813
14	sx2-1	11.119	22.227	0.831	5.802	0.184	59.911	100.074
15	sx2-2	11.048	22.091	0.857	5.665	0.187	60.094	99.942
16	sx2-3	11.321	22.237	0.864	5.863	0.193	59.873	100.351
17	sx4-1	10.776	23.831	2.503	2.326	0.183	59.580	99.199
18	X18-1	8.090	23.351	1.208	2.019	0.014	64.711	99.393
19	X30	10.628	18.830	2.724	3.002	0.012	64.361	99.557
20	X48	10.188	15.660	0.102	3.158	0.015	71.111	100.234
21	X25-2	8.214	24.090	0.168	3.252	0.208	63.423	99.355
22	X23	8.043	25.841	3.375	1.449	0.012	60.600	99.32
23	X27	7.685	23.993	1.115	1.578	0.013	65.229	99.613
24	X34	8.087	24.376	2.625	1.298	0.013	64.478	100.877
25	X38	8.303	26.567	3.183	1.554	0.012	60.233	99.852

测试单位:沈阳地质调查中心实验测试中心. 含量单位:%(质量分数).

1.59、0.09~0.29、0.38~2.79、0.88~4.88、0.54~6.52、0.01~0.39(见表 2).

测试结果统计显示:含量 5%以上的氧化物成分,重复测试相对偏差小于 1.6%. 含量 1%~5%的氧化物成分重复测试相对偏差小于 4.9%. 含量 1%以下的氧化物成分,重复测试相对偏差小于 6.5%. 以上结果符合 GB-T15617—2002 标准规定的允许误差[20].

3.3 准确度试验

分别用电子探针波谱仪和电镜能谱仪测定 SX2-1 号样品中 MgO、FeO、TiO_2、Al_2O_3、MnO、Cr_2O_3 氧化物的含量,测定值见表 3. 由表 3 可见电子探针波谱仪与电镜能谱仪测定结果基本相符[21].

4 结论

25 件铬铁矿电子探针波谱微区化学成分分析结果显示,样品中主要化学成分含量与铬铁矿化学组分相当,结合单矿物样品的人工重砂鉴定特征及矿物的 A、B 离子占位情况,推断所测单矿物样品为镁铬铁矿[22].

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表 2　精密度试验结果

Table 2　Results of precision test

次序	送样号	MgO	FeO	TiO_2	Al_2O_3	MnO	Cr_2O_3	Total
1	M6-11-1	10.050	22.484	2.353	2.525	0.196	63.239	100.847
2	M6-11-1	10.150	22.478	2.296	2.548	0.179	62.871	100.522
3	M6-11-1	9.850	22.378	2.411	2.379	0.188	63.121	100.327
4	M6-11-1	9.963	22.389	2.399	2.472	0.189	63.098	100.510
5	M6-11-1	9.892	22.501	2.403	2.601	0.180	63.177	100.754
6	M6-11-1	10.151	22.422	2.312	2.479	0.176	63.187	100.727
平均值		10.009	22.442	2.362	2.501	0.184	63.116	100.614
最大相对偏差		1.59	0.29	2.79	4.88	6.52	0.39	-

测试单位:沈阳地质调查中心实验测试中心. 含量单位:%(质量分数).

表 3　准确度试验结果

Table 3　Results of accuracy test

测试方法	MgO	FeO	TiO_2	Al_2O_3	MnO	Cr_2O_3	Total
电子探针波谱测定值	11.119	22.227	0.831	5.802	0.184	59.911	100.074
电镜能谱测定值	11.148	22.191	0.867	5.765	0.191	60.284	100.446

电子探针波谱测试单位:沈阳地质调查中心实验测试中心;电镜能谱测试单位:成都地质调查中心实验测试中心. 含量单位:%(质量分数).

实验证明电子探针波谱分析技术是检定铬铁矿等造岩矿物化学成分行之有效的手段.

M6、SX4、X18、X23、X27、X30、X34、X38 号铬铁矿样品中 TiO_2 含量大于 1%，其所代表的金伯利岩岩体可能含金刚石；P1、P2、P3、P4、P5、SX2、X25、X48 号铬铁矿样品中 TiO_2 含量小于 1%，其所代表的金伯利岩岩体可能不含金刚石[23].

参考文献(References):

[1]迟广成, 伍月. 辽宁瓦房店金伯利岩中尖晶石族矿物种类划分及指示意义[J]. 岩矿测试, 2014, 33(3): 358-363.
Chi G C, Wu Y. The characteristics and classification of spinel group minerals in kimberlite in Wafangdian, Liaoning Province[J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(3): 358-363.

[2]贺同兴, 卢良兆, 李树勋, 等. 变质岩岩石学[M]. 北京: 地质出版社, 1980: 1-251.
He T X, Lu L Z, Li S X, et al. Petrology of metamorphic rocks[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1980: 1-251. (in Chinese)

[3]殷晓. 电子探针波谱法在辉石种属鉴定中的应用[J]. 地质与资源, 2016, 25(6): 589-592.
Yin X. Application of electron probe spectrum method in the species identification of pyroxene[J]. Geology and Resources, 2016, 25(6): 589-592.

[4]伍月, 迟广成, 刘欣. 辽宁瓦房店金伯利岩中石榴石的成分分析[J]. 辽宁化工, 2018, 47(8): 761-763.
Wu Y, Chi G C, Liu X. Composition analysis of garnet in kimberlite from Wafangdian city[J]. Liaoning Chemical Industry, 2018, 47(8): 761-763.

[5]伍月, 迟广成. 辽宁瓦房店金伯利岩中铬铁矿的成分分析[J]. 辽宁化工, 2018, 47(11): 1178-1180.
Wu Y, Chi G C. Composition analysis of chromite in kimberlite from Wafangdian, Liaoning[J]. Liaoning Chemical Industry, 2018, 47(11): 1178-1180.

[6]潘兆橹. 结晶学及矿物学(下册)[M]. 北京: 地质出版社, 1985: 1-246.
Pan Z L. Crystallography and mineralogy[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1985: 1-246. (in Chinese)

[7]国家技术监督局. GB/T 4930—1993 电子探针分析标准样品通用技术条件[S]. 北京: 中国标准出版社, 1993.
State Bureau of Technical Supervision. GB/T 4930—1993 General specification of electron probe microanalysis standard specimen[S]. Beijing: Standards Press of China, 1993.

[8]叶大年, 从柏林. 岩矿实验室工作方法[M]. 北京: 地质出版社, 1981: 30-359.
Ye D N, Cong B L. Working methods of rock and mineral laboratory[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1981: 30-359. (in Chinese)

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

[9]国家质量技术监督局. GB/T 17366—1998 矿物岩石的电子探针分析试样的制备方法[S]. 北京：中国标准出版社，2004.
State Bureau of Technical Supervision. GB/T 17366—1998 Methods of mineral and rock specimen preparation for EPMA [S]. Beijing: Standards Press of China, 2004.

[10]中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局，中国国家标准化管理委员会. GB/T 15074—2008 电子探针定量分析方法通则[S]. 北京：中国标准出版社，2009.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of China GB/T 15074—2008 General guide of quantitative analysis by EPMA[S]. Beijing: Standards Press of China, 2009.

[11]迟广成，殷晓，伍月，等. 扫描电镜/能谱仪用于变质岩中榍石的鉴定[J]. 冶金分析，2016，36(4)：11-16.
Chi G C, Yin X, Wu Y, et al. Application of Scanning electron microscope/energy dispersive spectrometer in the identification of sphene in metamorphic rock[J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(4): 11-16.

[12]殷晓，迟广成. 扫描电镜能谱测试锆石中硅、锆、铝、铬等元素的含量[J]. 辽宁化工，2015，44(10)：1256-1259.
Yin X, Chi G C. Determination of zirconium, silicon, aluminum and chromium element contents in zircon by using scanning electron microscope with energy disperse spectrum [J]. Liaoning Chemical Industry, 2015, 44(10): 1256-1259.

[13]殷晓. 扫描电镜能谱法测定独居石中铈、镧、钍等元素的含量[J]. 地质与资源，2015，24(5)：501-506.
Yin X. Content determination of cerium, lanthanum, thorium and other elements in monazite with SEM-EDS analysis[J]. Geology and Resources, 2015, 24(5): 501-506.

[14]国家质量技术监督局. GB/T 17359—1998 电子探针和扫描电镜 X 射线能谱定量分析通则[S]. 北京：中国标准出版社，1998.
State Bureau of Technical Supervision. GB/T 17359—1998 General specification of X-ray EDS quantitative analysis for EPMA and SEM [S]. Beijing: Standards Press of China, 1998.

[15]郭立鹤. 现代矿物学地球化学实验技术方法与地学应用[M]. 北京：中国地质出版社，1986，1-19.
Guo L H. Modern mineralogical and geochemical experimental techniques and geological applications [M]. Beijing: Geological Publishing House of China, 1986: 1-19. (in Chinese)

[16]中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局，中国国家标准化管理委员会. GB/T 14506.1—2010 硅酸盐岩石化学分析方法 第 1 部分：吸附水量测定[S]. 北京：中国标准出版社，2011.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of China. GB/T 14506.1—2010 Methods for chemical analysis of silicate rocks—Part 1: determination of hygroscopic water content[S]. Beijing: Standards Press of China, 2011.

[17]中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局，中国国家标准化管理委员会. GB/T 14505—2010 岩石和矿石化学分析方法总则及一般规定[S]. 北京：中国标准出版社，2011.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of China. GB/T 14505—2010 Method for chemical analysis of rocks and ores—general rules and regulations[S]. Beijing: Standards Press of China, 2011.

[18]王璞，潘兆鲁，翁玲宝. 系统矿物学(上册)[M]. 北京：地质出版社，1982：160-188.
Wang P, Pan Z L, Weng L B. Systematic mineralogy (Volume 1) [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1982: 160-188. (in Chinese)

[19]殷晓，迟广成，迟惠中，等. 变质岩中石榴石电子探针波谱分析[J]. 辽宁化工，2016，45(6)：830-833.
Yin X, Chi G C, Chi H Z, et al. Electron probe spectrum analysis of garnet in metamorphic rocks[J]. Liaoning Chemical Industry, 2016, 45(6): 830-833.

[20]中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 15617—2002 硅酸盐矿物的电子探针定量分析方法[S]. 北京：中国标准出版社，2003.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. GB/T 15617—2002 Quantitative analysis of silicate minerals by electron probe microanalysis[S]. Beijing: Standards Press of China, 2003.

[21]殷晓，迟广成，陈英丽，等. 电子探针波谱分析在长石鉴定中的应用[J]. 四川地质学报，2016，36(2)：350-352.
Yin X, Chi G C, Chen Y L, et al. The application of electron probe spectrum analysis to feldspar identification [J]. Acta Geologica Sichuan, 2016, 36(2): 350-352.

[22]殷晓，迟广成，迟惠中，等. 电子探针波谱法在碳酸盐矿物鉴定中的应用[J]. 辽宁化工，2016，45(5)：552-555.
Yin X, Chi G C, Chi H Z, et al. Application of the electron probe spectrum method in carbonate mineral identification [J]. Liaoning Chemical Industry, 2016, 45(5): 552-555.

[23]赵秀英. 辽宁某地金伯利岩中铬铁矿与金刚石的关系[J]. 矿物学报，1982(1)：21-29.
Zhao X Y. The relation between chromite and diamond in the Liaoning Kimberlite[J]. Acta Mineralogica Sinica, 1982(1): 21-29.

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn