

张文兰, 胡欢, 刘鹏, 等. 重稀土-钒-铝硅酸盐矿物电子探针定量分析[J]. 岩矿测试, 2022, 41(5): 754-763.

ZHANG Wenlan, HU Huan, LIU Peng, et al. Electron Probe Quantitative Analysis of HREE-V-Aluminosilicate Minerals[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(5): 754-763.

[DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202110250155]

## 重稀土-钒-铝硅酸盐矿物电子探针定量分析

张文兰<sup>1</sup>, 胡欢<sup>1</sup>, 刘鹏<sup>2</sup>, 陈小丹<sup>3</sup>

(1. 南京大学内生金属矿床成矿作用研究国家重点实验室, 南京大学地球科学与工程学院, 江苏 南京 210023;

2. 西北大学地质学系, 大陆动力学国家重点实验室, 陕西 西安 710069;

3. 自然资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037)

**摘要:** 产自广东省梅州市玉水铜矿的景文矿, 属于含水、重稀土-钒-铝硅酸盐矿物(简称为 HREE-V-铝硅酸盐矿物), 其化学结构式为  $Y_2Al_2V_2^{4+}(SiO_4)_2O_4(OH)_4$ , 该矿物在全球属首次发现, 暂未开展相关研究。相对于含轻稀土矿物, 含重稀土矿物在电子探针分析过程中, 当被高压电子束轰击时, 被激发出来的特征 X 射线线系繁多, 线系之间分布更加密集, 彼此之间相互重叠的现象也更为严重, 要获得理想数据的难度很大, 是亟待解决和突破的技术难题。本文对该矿物进行了精细的电子探针定量分析, 获得理想的化学成分数据, 为新矿物命名提供了理论数据技术支持。通过对实验方法的探索和总结获得以下结果: ①利用 15kV 加速电压、100nA 束流对试样进行全元素扫描, 以此确定出 17 种元素; ②在定量分析过程中, 对重叠峰进行了剥离; ③利用仪器软件中的 Zoom-Peak ID 程序, 选择出 17 种元素的分析线系、精确的峰位及上下背景值; ④选取合适的标样及测试时间等定量分析条件, 最终获得理想的定量分析结果(平均总量 97.41wt%)。上述四条也是确保获得理想定量分析数据的关键因素。

**关键词:** HREE 矿物; 电子探针; 分析条件; 线系干扰; 重叠峰剥离

**要点:**

(1) 利用电子探针分析 HREE 矿物, 要想获得理想的数据, 是当今探针界亟待解决和突破技术的难题。

(2) 对 HREE-V-铝硅酸盐矿物进行全元素扫描, 以此获得所测元素扫描的图谱。

(3) 在全元素扫描图谱上, 对分析元素进行重叠峰剥离、分析线系选择、峰位和上下背景的精确定义是获得理想定量分析数据的关键因素。

**中图分类号:** P575.1      **文献标识码:** A

中国属于稀土优势大国, 主要是产在火成碳酸岩或碱性岩有关的轻稀土矿床<sup>[1-3]</sup>。相对轻稀土(LREE)而言, 重稀土(HREE)资源极其匮乏, 因此也将 HREE 列为战略性关键金属矿产资源<sup>[4]</sup>。目前中国探明的 HREE 资源, 主要是产在华南的离子吸附型 HREE 矿<sup>[5-6]</sup>, 而离子吸附型矿床在开采过程中导致的环境问题极为突出, 因此亟需拓展新 HREE 资源类型。产自广东省梅州市玉水铜矿的重稀土-钒的铝硅酸盐矿物(简称“HREE-V-铝硅酸盐矿物”, 也称“景文矿”), 属于含水的 HREE-V-

铝硅酸盐矿物, 其化学结构式为  $Y_2Al_2V_2^{4+}(SiO_4)_2O_4(OH)_4$ , 单斜晶系, 晶体形状为板状或柱状, 单个晶体大小在 5~30 $\mu$ m。该矿物在全球范围尚属首次发现<sup>[7]</sup>, 其 HREE 含量达 40.60wt%,  $VO_2$  含量为 25.42wt%, 这不但为自然界矿物种类增加了新成员, 而且为重稀土矿产资源的开发利用开辟了新前景。

利用电子探针对稀土矿物进行分析测试, 前人研究多是针对富 LREE 矿物, 这与自然界富 LREE 矿物的种类较多(褐帘石、独居石、氟碳铈矿族、

收稿日期: 2021-10-08; 修回日期: 2022-07-05; 接受日期: 2022-08-20

基金项目: 中国科学院地质与地球物理研究所重点部署项目(IGGCAS-201901)

作者简介: 张文兰, 博士, 教授级高级工程师, 主要从事花岗岩与成矿、矿物微区分析方面的研究。E-mail: zhangwl@nju.edu.cn。

富 LREE 榍石和铈硅磷灰石)<sup>[8-9]</sup> 以及与 LREE 矿物的测试相对容易关系密切。除此之外,由于富 LREE 的独居石也多用于地质年代学和温度计算<sup>[10-12]</sup>,对于独居石的分析测试已经积累了比较成熟的经验。Pyle 等<sup>[13]</sup>曾对磷灰石、独居石和磷钇矿三种稀土磷酸盐矿物在电子探针分析过程中遇到的主要问题,包括对挥发组分氟(F)荧光激发、主量元素和微量元素 L 线系和 M 线系之间的干扰、最低检测极限、吸收边和 ZAF 校正等方面进行了详细阐述,虽然该文献标题中出现了重稀土矿物磷钇矿,但文中只对含轻稀土元素的独居石作了详细阐述,并得出用于分析独居石的谱线不适合于含 HREE 的磷钇矿分析测试的结论,原因是独居石(富 LREE)与磷钇矿(富 HREE)组分不同,其干扰的线系不同,背景的选择也不同。Michael 等<sup>[14]</sup>在对独居石中微量元素 U、Th、Pb 分析测试过程中,涉及轻稀土元素 L 和 M 线系对 U、Th、Pb 的干扰重叠及如何进行重叠峰的剥离,但没有涉及重稀土元素。Chen 等<sup>[15]</sup>利用电子探针对大别山超高压变质带中两种不同绿帘石中微量稀土元素进行了分析,也只涉及轻稀土元素。王芳等<sup>[16]</sup>对独居石分析涉及了三个 HREE 元素 Y、Gd 和 Dy。这些文献对于测试某种含有全部 HREE 元素的矿物而言,在方法方面的借鉴是有限的。

利用电子探针测试 HREE 矿物,是当今分析领域中亟待解决的科学技术难题,目前对分析条件缺少系统总结,也缺乏成熟的、可借鉴的经验。原因有二:一是在自然界发现的含 HREE 矿物种类稀少,测试人员很难遇到含 HREE 矿物。二是 HREE 测试比 LREE 的难度要大很多。在电子探针分析 HREE 矿物过程中,当高压电子束轰击时,被激发出来的特征 X 射线线系会更加繁多,线系之间分布更加密集,彼此之间相互重叠的现象也更为严重,要想获得理想数据难度很大。已有涉及 HREE 测试的文献几乎都是与含 HREE 的磷钇矿有关<sup>[8,13,16-17]</sup>,而且对于磷钇矿的电子探针测试多是测量 Y 一个元素,最多再加上 Gd 和 Dy,其他 HREE 元素也较少涉及,其定量测试结果往往导致稀土总量偏低<sup>[8]</sup>。姚立等<sup>[17]</sup>认为在电子探针分析 HREE 过程中,背景扣除和重叠峰修正,是提高电子探针分析精度和分辨本领的关键和难点,遗憾的是仅从理论上进行了阐述,而缺少实例说明,即便如此,这已经在提高数据测试精度上有了长足的进步。

对于含水的 HREE-V-铝硅酸盐矿物,该矿物一是含水,二是含有 Ti 和 V,这两种元素在探针分

析时易于相互干扰,因此相对于一般的 HREE 矿物而言,对此类矿物的测试会更加困难。本文以富含 HREE-V-铝硅酸盐矿物(景文矿)为例,利用电子探针对其进行了分析研究。在分析过程中,首先对该矿物进行详细的全元素扫描,以获得矿物组成的元素种类,然后在此基础上对 HREE 元素重叠峰进行剥离,获得了合适的分析线系和上下背景的精确位置,以及选择最合适标样,最终获得理想的定量分析结果。同时对每种测试条件设置进行了总结,拟帮助解决电子探针分析 HREE 矿物的关键技术难题。

## 1 HREE-V-硅酸盐矿物产出地质背景

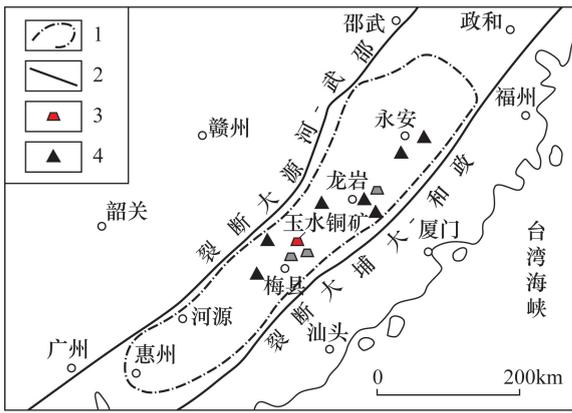
HREE-V-硅酸盐矿物产自于广东省梅州市的玉水铜多金属矿床<sup>[7]</sup>。广东玉水铜矿是一个高品位的铜多金属矿床(图1)<sup>[18]</sup>,截至目前,已探明 Cu 金属资源量 13 万吨,平均品位 3.51%;Pb 和 Zn 金属资源量 13 万吨,平均品位 2.8%;Ag 金属资源量 140 吨,平均品位 61 $\mu\text{g/g}$ 。玉水矿区出露地层主要包括:下白垩统管草湖组火山碎屑岩、上侏罗统高基坪组陆相火山岩、上石炭统壶天组灰质白云岩和白云岩、下石炭统忠信组红色石英砂岩,还有少量泥盆系和寒武系地层。矿体隐伏产于晚侏罗世火山岩盖层之下。矿体主要呈三种类型:层状/块状矿石、浸染状矿石、脉状矿石。层状/块状矿体主要产于石炭统壶天群白云岩与下石炭统忠信组红色石英砂岩不整合界面;浸染状矿体产于下部红色石英砂岩中;脉状矿体切穿前两者,产于上覆白云岩和下部红色砂岩中。景文矿主要产于层状/块状矿体中下部,与其共生的矿物为斑铜矿、黄铜矿、黑钨铁矿、方铅矿、兴安矿(Y)、钽钇石、钒云母、石英和重晶石<sup>[7]</sup>。

前人对矿石地球化学的研究表明,黄铜矿石和精矿中,稀土元素含量极高, $\Sigma\text{REE}$  可达  $1433 \times 10^{-6} \sim 4279.5 \times 10^{-6}$ ,Y 也具有同样的特征,含量高达  $1700 \times 10^{-6}$  至  $>5000 \times 10^{-6}$ 。除此之外,在黄铜矿石和精矿中高温元素 V、Be 也较高,V 含量为  $270 \times 10^{-6} \sim 770 \times 10^{-6}$ ,Be 含量为  $244 \times 10^{-6} \sim 632 \times 10^{-6}$ <sup>[18]</sup>,这为 HREE-V-铝硅酸盐矿物的形成提供了丰富的物质基础。

## 2 实验部分

### 2.1 实验样品

本研究所用试样采自玉水矿区 180 中段块状矿体底部,矿石呈块状,黑褐色。首先将采集的矿石手标本制成电子探针分析薄片,然后将薄片进行镀碳,镀碳后的薄片用于电子探针分析。



1—拗陷区范围；2—深大断裂；3—铜多金属矿床及采样地点；4—铁矿床。

图1 广东玉水铜矿区域构造位置示意图(据何耀基<sup>[19]</sup>修改)

Fig. 1 Schematic regional tectonic map showing the location of the Yushui copper deposit, Guangdong (Modified from He<sup>[19]</sup>)

## 2.2 样品分析

本次研究是针对玉水铜多金属矿床中 HREE-V-铝硅酸盐矿物,分析测试工作是在南京大学内生金属矿床成矿作用研究国家重点实验室完成,所用仪器为 JXA-8535plus (JEOL, 日本电子公司), 仪器二次电子图像分辨率为 3nm, 空间分辨率 $<1\mu\text{m}$ , 加速电压范围为 1~30kV, 束流范围为 0.001~500nA, 放大倍数为 30~40 万倍。

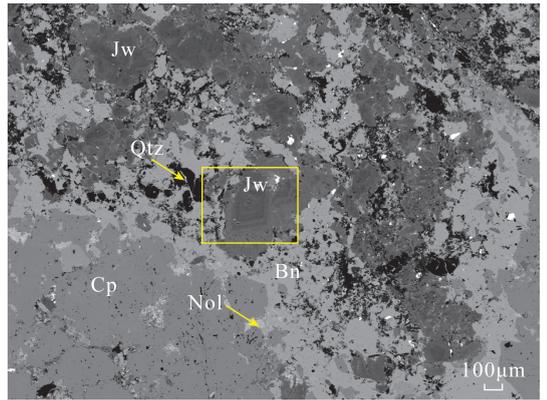
首先对 HREE-V-铝硅酸盐矿进行背散射电子图像的观察,了解其矿物的形态特征及共生的矿物组合。从背散射电子观察所获得的图像(图2)可以看出, HREE-V-铝硅酸盐矿(图中标记为 JW)形态呈菱形板状,具有明显的环带结构,需要说明的是景文矿是指菱形晶体核部较暗区域(外侧的环带数据将另文发表)。与 HREE-V-铝硅酸盐矿物共生的矿物为黑钨铁矿(Nol)、黄铜矿(Cp)、斑铜矿(Bn)和石英(Qtz)。

由于 HREE-V-铝硅酸盐矿物属未知矿物,为了厘清未知矿物中存在哪些元素,首先对其进行全元素精细波谱扫描。通过全元素扫描确定未知矿物需要分析的元素种类,在此基础上再对该矿物进行定量分析,以期获得未知物理想定量分析数据。

### 2.2.1 样品全元素扫描和分析元素的确定

对分析试样首先进行大束流,小步长,长驻留时间以及多晶体全元素扫描,确定需要分析元素的种类,尤其是微量元素的种类,避免定量测试过程遗漏元素,是确保定量分析结果准确的基础。

全元素扫描条件除了在加速电压为 15kV、束斑直径为  $2\mu\text{m}$  属于常规条件外,重点是使用了大束流 100nA, 以及小的步长  $30\mu\text{m}$  和较长驻留时间



Jw—景文矿；Bn—斑铜矿；Cp—黄铜矿；Nol—黑钨铁矿；Qtz—石英。黄框内为本研究所测试的矿物。

图2 HREE-V-铝硅酸盐矿物及与之共生的矿物背散射电子图像

Fig. 2 Back-scattered electron image of HREE-V-aluminosilicate minerals and paragenetic minerals

500ms,并同时选择了五道谱仪中五块分光晶体: PETJ、LIFL、LIFH、TAP 和 LDE1L,以全部覆盖电子探针所能测试的元素范围,其目的是尽量将所含的元素种类都激发出来,避免遗漏元素。

波谱全元素扫描结果见图3。可以看出,在获得的 A-rank 中,列出来实际存在的元素种类, Si、Al、Ti、V、Fe、Y、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 等 12 种元素;在 B-rank 中,给出了 Tb 可疑元素,考虑到自然界形成 REE 元素矿物,REE 元素之间相互置换属常见现象,该矿物的 REE 种类又是以 Y 组元素为主,因此在设置分析元素种类时,也对 B-rank 所给的可疑元素 Tb 以及由于主元素计数太高而导致谱图中未能标出的 Sm、Nd 和 Lu 三个微量元素进行了精确分析,最终获得 17 种可分析元素。具体信息列于表 1 中。

### 2.2.2 电子探针定量分析条件的设定

在全元素扫描获得 17 种元素后(表 1),电子探针定量分析的加速电压和束斑直径保持原有 15kV 和  $2\mu\text{m}$ 。为了不损伤试样,将束流由全元素扫描时的 100nA 降低为 50nA,校正方法为 ZAF。测量时间对于含量高的元素峰位测量 20s,背景测量为 10s,对于微量元素峰位测量 30s,背景测量 15s。标样及标样溯源、分析线系、分光晶体选择也列于表 1 中。

在定量分析过程中,为了保证数据的质量,同时对所使用的标样进行监测,标样原始数据及监测数据见表 2。从标样的原始数据和监测数据对比来看,仪器的状态稳定,这为定量分析数据的准确度提供了保障,因此获得的定量分析数据可靠。

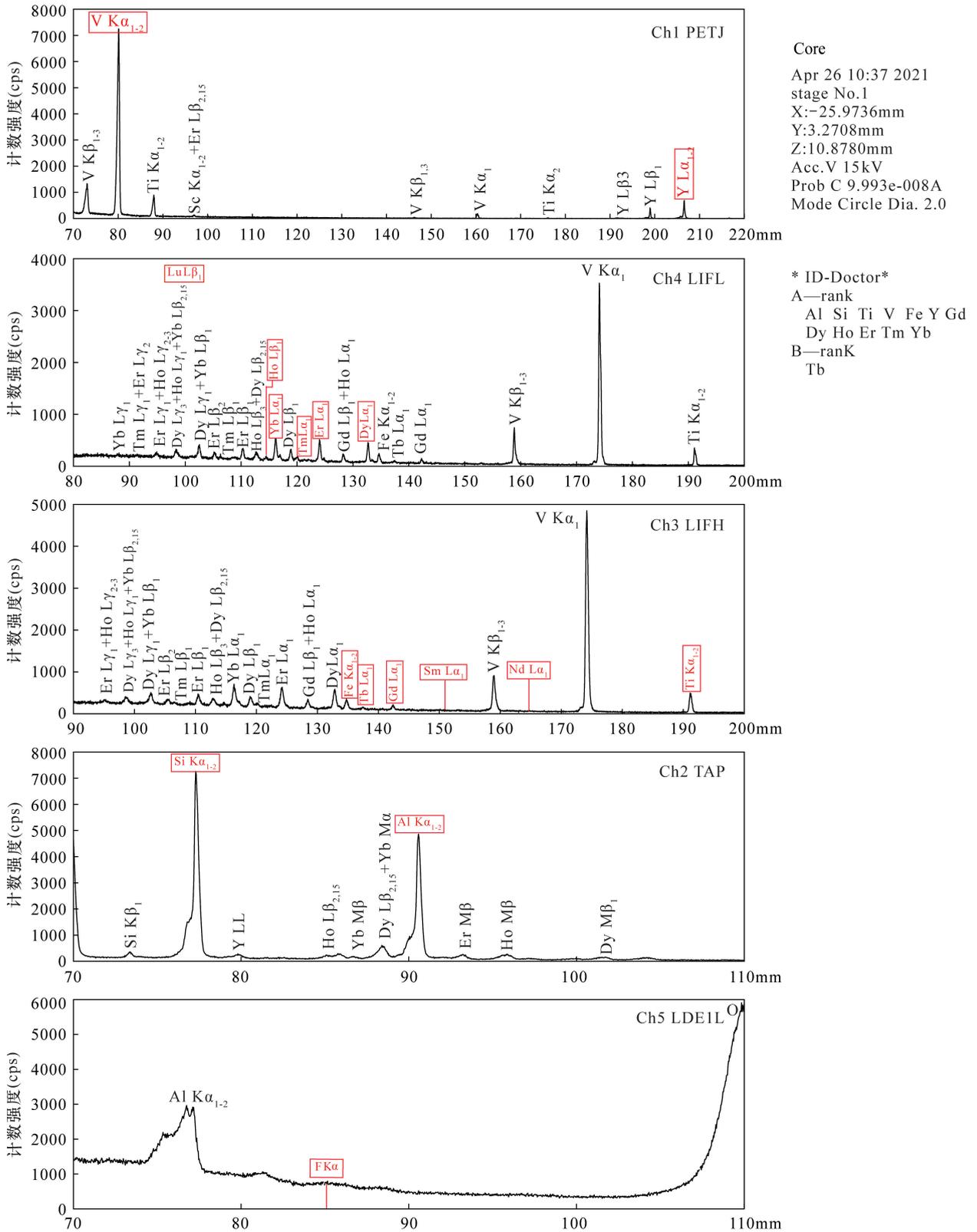


图 3 HREE-V-铝硅酸盐矿物全元素波谱扫描图(红色方框为测试元素名称与线系)

Fig. 3 All element scanning wave spectra of HREE-V-aluminosilicate minerals. Red panes show the name and line of the analysis elements

表 1 HREE-V-铝硅酸盐矿物电子探针分析条件

Table 1 Analysis conditions of HREE-V-aluminosilicate minerals by electron probe microanalyzer

序号	元素	分光晶体	峰位 L(mm)	线系	峰位/背景测量时间(s)	标样	峰位干扰描述	标样溯源
1	Si	TAP	77.322	K $\alpha_1$	10/5	Albite	被 Lu 的 L $\beta_1$ 干扰, Bg-避开 Si K $\beta$ , Bg+避开 Y $L_L$	
2	Al	TAP	90.577	K $\alpha_1$	10/5	Hornblende	没有干扰	
3	Ti	LiFH	191.178	K $\alpha_1$	20/10	Hornblende	没有干扰	
4	Fe	LiFH	134.751	K $\alpha_1$	30/15	Hornblende	没有干扰, Bg-避开 Dy L $\alpha_1$ , Bg+避开 Tb L $\alpha_1$	
5	F	LDE1	85.105	K $\alpha_1$	10/5	Apatite	没干扰, 计数率低	
6	Nd	LiFH	164.668	L $\alpha_1$	30/15	REE-2	没干扰, 计数率低	美国国家标准委员会
7	Sm	LiFH	152.842	L $\alpha_1$	20/10	REE-2	计数率低, 注意与 Y K $\beta_5$ 区分	
8	Gd	LiFH	142.452	L $\alpha_1$	20/10	REE-1	没干扰, 计数率低	
9	Tb	LiFH	137.576	L $\alpha_1$	30/15	REE-1	没干扰, 计数率低	
10	Dy	LiFL	132.693	L $\alpha_1$	20/10	REE4	没干扰, Bg+注意避开 Fe K $\alpha$	
11	Er	LiFL	124.058	L $\alpha_1$	20/10	REE4	被 Tb L $\beta_4$ 干扰	
12	Tm	LiFL	120.030	L $\alpha_1$	30/15	REE-1	被 Sm L $\gamma_1$ 干扰	
13	Yb	LiFL	116.190	L $\alpha_1$	30/15	REE-2	没干扰, 计数率低	
14	Ho	LiFL	114.536	L $\beta_1$	20/10	REE-4	L $\alpha_1$ 被 Gd L $\beta_1$ 干扰	
15	Lu	LiFL	98.757	L $\beta_1$	30/15	REE-2	L $\alpha_1$ 被 Ho L $\beta_3$ , Dy L $\beta_{2,15}$ 干扰	
16	Y	PETJ	206.590	L $\alpha_1$	20/10	YPO $_4$	没有干扰	图卢兹大学
17	V	PETJ	80.128	K $\alpha_1$	20/10	Ca $_3$ (VO $_4$ ) $_2$	被 Ti K $\beta_5$ 干扰, 与 Ti K $\beta_{1,3}$ 区分	国家标准化管理委员会

注: 测量时间如“10/5”表示峰位 10s, 背景 5s。

表 2 定量分析过程中所用标样成分原始数据及监测数据

Table 2 Original data and monitoring data of components in standard sample by quantitative analysis

普通标样									稀土标样								
成分	钠长石		角闪石		磷灰石		Ca $_3$ (VO $_4$ ) $_2$		成分	YPO $_4$		REE1		REE2		REE4	
	原始数据	监测数据	原始数据	监测数据	原始数据	监测数据	原始数据	监测数据		原始数据	监测数据	原始数据	监测数据	原始数据	监测数据	原始数据	监测数据
	(wt%)	(wt%)		(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)						
SiO $_2$	68.14	67.98	40.37	40.46	0.34	0.19	-	-	SiO $_2$	-	-	26.96	26.89	27.7	27.07	28.34	28.33
Al $_2$ O $_3$	19.77	19.75	14.9	15.23	-	-	-	-	Al $_2$ O $_3$	-	-	30.52	30.24	30.63	30.7	32.08	31.79
Na $_2$ O	11.46	11.13	2.6	2.52	0.23	0.22	-	-	CaO	-	-	25.16	25.12	25.26	25.38	26.45	26.27
K $_2$ O	0.23	0.22	2.05	1.96	-	-	-	-	Eu $_2$ O $_3$	-	-	4.20	4.25	-	-	-	-
CaO	0.38	0.16	10.3	10.24	54.02	54.24	48.13	48.72	Gd $_2$ O $_3$	-	-	4.46	4.46	-	-	-	-
FeO	-	-	10.92	10.52	-	-	-	-	Tb $_2$ O $_3$	-	-	4.35	4.45	-	-	-	-
TiO $_2$	-	-	4.72	4.71	-	-	-	-	Tm $_2$ O $_3$	-	-	4.35	4.31	-	-	-	-
MgO	-	-	12.8	13.07	-	-	-	-	Nd $_2$ O $_3$	-	-	-	-	4.26	4.25	-	-
MnO	-	-	0.09	0.10	-	-	-	-	Sm $_2$ O $_3$	-	-	-	-	4.26	4.22	-	-
P $_2$ O $_5$	-	-	-	-	40.78	40.69	-	-	Yb $_2$ O $_3$	-	-	-	-	4.26	4.33	-	-
F	-	-	-	-	2.94	2.97	-	-	Lu $_2$ O $_3$	-	-	-	-	4.26	4.06	-	-
V $_2$ O $_5$	-	-	-	-	-	-	51.5	51.39	Dy $_2$ O $_3$	-	-	-	-	-	-	4.36	4.21
Cl	-	-	-	-	0.41	0.33	-	-	Ho $_2$ O $_3$	-	-	-	-	-	-	4.41	4.31
总计	99.98	99.35	98.75	98.81	98.72	98.27	99.63	100.12	Er $_2$ O $_3$	-	-	-	-	-	-	4.36	4.24
									P $_2$ O $_5$	38.6	38.67	-	-	-	-	-	-
									Y $_2$ O $_3$	61.4	61.11	-	-	-	-	-	-
									总计	100	99.73	100	99.73	100	100.02	100	99.14

### 3 电子探针分析条件选择依据和实验结果

#### 3.1 实验条件的选择依据

##### 3.1.1 分光晶体、分析线系的选择

选择合适的分光晶体和分析线系是获得理想分析结果的最重要技术保证。在分光晶体的选择上,考虑到 JEOL 厂家所配置的晶体种类,REE 元素测量既可以选择 PET 晶体,也可以选择 LIF 晶体。由于 PET 晶体对应 REE 元素的  $L$  值都在罗兰圆的低角度区域,即在 85.38mm( $^{57}\text{La}$ )~61.14mm( $^{66}\text{Dy}$ ) 范围,这个范围除了本身的线系繁多、相互干扰外,其背景噪音也较高,因此如选择 PETJ 晶体测试直接导致上背景值计数偏高,分析结果不会太理想,而 LIF 晶体对应 REE 元素的  $L$  值,在 185.36mm( $^{57}\text{La}$ )~85.23mm( $^{71}\text{Lu}$ ) 范围,位于罗兰圆的中-高角度区域,其背景噪音和上下背景计数均较低,因此本研究除了 Y 元素设在 PETJ 晶体上,其余 REE 元素均分别设在 LIFH 和 LIFL 两块分光晶体上进行测量,常规元素 Si 和 Al 则设在 TAP 上,Fe 设在 LIFH 上,挥发组分 F 设在 LDE1 上测量。

选择好分光晶体后,接下来就是元素分析线系选择及特征峰位的设定。从图 3 的 LIFH 和 LIFL 两块晶体全元素扫描图上可以看出,各个元素被激发出来的线系繁多,自动标出的 K 系、L 系的  $\alpha$ - $\beta$  线系都有,还有未标出的 M 线系和低含量元素的存在,彼此重叠的现象严重。对于这种情况,要想获得理想的数据,在分析线系的选择上,既要考虑分析线系的最高计数率,也要最大限度地减少重叠峰干扰,否则测量的结果往往会高于元素的实际含量。利用仪器的软件 Zoom 对特征峰进行放大,以便可以清楚地观察对特征峰的干扰线系,然后进行剥离,最终选择 Y、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Er、Tm 和 Yb 的  $L\alpha$  作为分析线系, Ho 和 Lu 的  $L\beta$  作为分析线系。各元素特征峰具体产生干扰的线系见表 1。

在图 3 中 PETJ 晶体的元素扫描图谱中,很清楚地看到 V、Ti、Y 三个元素的不同线系的特征峰,而且峰值比较明显,但是考虑到 V  $K\alpha_{1-2}$  峰( $L=80.23\text{mm}$ )与 Ti  $K\beta$  峰位( $L=80.52\text{mm}$ )几乎重叠,为了避免二者重叠峰的干扰,分别选择了两道谱仪的不同晶体来测量,将 V  $K\alpha_1$  设在第一道谱仪的 PETJ 晶体上( $L=80.23\text{mm}$ ),将 Ti 的  $K\alpha_1$  线设在第三道谱仪的 LIFH 晶体上( $L=191.20\text{mm}$ )。Y 元素  $L\alpha$  线设在 PETJ 晶体上( $L=206.55\text{mm}$ ),靠近罗兰圆高角度一侧,但没有其他峰的干扰,其上下背景都比较容易选择,因此 Y 元素也设在 PETJ 晶体上测量。

##### 3.1.2 背景值的精确设定和重叠峰剥离

对试样中 HREE 元素重叠峰的剥离,对于准确选择分析线系、峰位和上下背景的设置,尤其是对于微量元素的测试,至关重要,也是提高电子探针分析精度关键和难点<sup>[17]</sup>。

在上下背景值选择时,既要考虑尽量在峰位两侧的近处选择,也要考虑避免其他元素某些次级峰的干扰。由于存在一些未标注出来、隐性的高级线系,对于低含量的 REE 元素而言,如果背景选择在这些隐性的高级线系的位峰上,就会出现特征峰与连续峰几乎相等,或是特征峰低于连续峰计数情况,从而导致含量低的元素无法测量。因此,在确定好分析线系特征峰的基础上,对特征峰及两侧同时放大,放大到将两侧背景中所存在的隐性次级峰能够全部被识别,以便避开隐性的次级峰,选择计数率低的地方作为其上下背景。

由于试样为 HREE 矿物,被激发出来繁多的 X 射线,不但会出现 REE 元素本身线系之间的相互重叠、相互干扰现象,也会在图谱中出现常见的过渡元素线系与 REE 元素线系相互干扰的情况。例如,过渡元素 Fe 在其下背景一侧有 Dy、Ho 和 Gd 干扰,在其上背景一侧有 Er 和 Gd 的干扰,为了避开这些元素的干扰,其上下背景设置是通过使用仪器上的软件“Zoom-Peak ID”,将 Fe 元素峰位两侧放大,再选择上下背景,最终背景值均精准到小数点级别。因此,对于这类元素在设置背景时,也必须引起重视,不能按照仪器默认的整数设置。17 种元素定量分析条件汇总于表 1。

##### 3.1.3 标样的选择

在标样的选择上,尽量选择化学性质稳定、含量合适的相同盐类。合适的标样,也是确保分析结果可靠的另一重要因素。

REE 元素测量常见的标样有三种组合:①REE 磷酸盐  $\text{RPO}_4$ , R 由  $^{57}\text{La}$  ~  $^{61}\text{Gd}$  和  $^{39}\text{Y}$  共 7 个标样组合而成,该组合由法国图卢兹大学研制,其中  $\text{R}_2\text{O}_3$  含量很高,在 61%~71%之间,仅适合于 REE 元素含量高的试样测试,该套标样化学性质稳定,易于保存;②REE 五磷酸盐 ( $\text{RP}_5\text{O}_{14}$ ) 组合, R 为  $^{57}\text{La}$  ~  $^{71}\text{Lu}$  共 15 个标样组成,该套标样由国家标准化委员会研制,其中  $\text{R}_2\text{O}_3$  含量在 31%~36%之间,也适合于 REE 元素含量高的试样测试;③REE1 至 REE4, 4 个标样组合而成含 Ca 的 REE 硅铝酸标样,该套标样由美国国家标准局研制,其中 REE1 中含有

Eu、Gd、Tb、Tm, REE2 含有 Nd、Sm、Yb、Lu, REE3 含有 Y、La、Ce、Pr, REE4 含有 Dy、Ho、Er, 每个标样中 R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量在 4.0%~4.4% 之间, 适合于低含量的 REE 元素矿物的测量, 而且该标样化学性质极为稳定, 是一套难得的 REE 好标样。因此, 在本研究过程中, 除了 Y 元素含量高 (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 20%~27%) 选择了 YPO<sub>4</sub> 之外, 还选择了法国图卢兹大学 YPO<sub>4</sub> 标样, 其余的 REE 元素均选择了 REE1~REE4 作为测试标样。Si、Al、Ti、Fe、F 元素使用了美国国家标准局矿物标样, V 元素使用国家标准委员会的 Ca<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 标样 (表 1), 在选择好标样基础上其定量分析结果见表 3。

### 3.1.4 束流和测量时间的选择

研究样品中含有微量元素, 对于微量元素的测试, 有两种方法可以选择, 加大束流或是延长测量时间, 以便保证微量元素的计数率。然而, 大束流分析存在着样品和碳膜被损坏风险, 尤其是对于含水和含挥发组分 F 的 HREE-V-铝硅酸盐矿物而言, 使用大的束流并不是最佳选择。因此, 本文对于微量元素则采用延长测量时间的办法, 即峰位测量 30s, 背景测量 15s, 而束流为 50nA。在选择好束流和测量时间的基础上其定量分析结果见表 3。

### 3.2 定量分析结果

综上所述, 在考虑了所有可能影响分析结果的因素后, 设定好定量分析的条件 (表 1), 对 HREE-V-铝硅酸盐矿物进行定量分析, 各点测量值、平均值和最低探测极限 (D. L) 分析结果列于表 3。

从表 3 中的数据来看, 11 个数据 HREE-V-铝硅酸盐矿物总量在 95.59~98.87wt% 之间, 平均值为 97.41wt%, 其中平均值 Σ R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 平均值为 40.60wt%, VO<sub>2</sub>+TiO<sub>2</sub> 平均值为 26.95wt% (由于 Ti<sup>4+</sup> 置换 V<sup>4+</sup>, 故将二者放在一起), SiO<sub>2</sub> 平均值为 16.4wt%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 平均值为 12.12 wt%。

景文矿的简化结构式为 (Y, Yb, Er, Dy) (Al, V<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>) (V<sup>4+</sup>, Ti) (SiO<sub>4</sub>) O<sub>2</sub> (OH)<sub>2</sub><sup>[7]</sup>, 其中含有 2 个 H<sub>2</sub>O, 数据的总量有些偏差, 是由于结构式中既有 V<sup>3+</sup>, 也有 V<sup>4+</sup>, 以及表 3 中 FeO 给的是 Fe<sup>2+</sup>, 结构式中为 Fe<sup>3+</sup> 所导致, 因此该组的定量分析数据比较理想。表 3 最后一列列出了各个元素的平均最低探测极限值 (1σ), 可以看出 Ho 和 Lu 这两个元素的 D. L 值偏高, 根据最低探测极限的公式计算, 其原因是这两个元素的测试使用的 Lβ 线系, Lβ 线系峰位计数偏低, 背景值偏高导致<sup>[20]</sup>。由于这两个元素的含量都高出了最低探测极限很多, 因此不影响数据

表 3 HREE-V-铝硅酸盐矿物定量分析结果

Table 3 Quantitative analysis results of HREE-V-aluminosilicate minerals

氧化物	原始点号测量值 (wt%)											平均值 (wt%)	平均 D. L* (ppm)
	85	86	87	88	89	90	91	93	94	95	96		
VO <sub>2</sub>	24.18	25.68	24.43	25.84	28.03	26.14	25.88	24.95	25.05	25.74	25.38	25.57	153
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.9	11.38	12.06	12.13	12.52	12.38	12.18	12.6	13.02	12.8	12.69	12.12	176
SiO <sub>2</sub>	16.28	16.44	16.3	16.37	16.51	16.61	16.41	16.34	16.43	16.43	16.25	16.40	124
TiO <sub>2</sub>	3.72	3.08	3.45	1.21	ND	0.99	1.45	0.85	0.22	0.13	0.06	1.38	123
FeO**	0.60	0.45	0.52	1.44	0.75	0.71	0.91	1.80	1.79	1.29	1.33	1.05	128
F	0.09	0.10	0.07	0.18	0.09	0.05	0.15	0.26	0.28	0.19	0.19	0.02	211
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24.8	24.17	24.78	25.36	25.17	25.08	25.51	25.44	24.49	22.98	22.57	24.58	205
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	ND	0.04	0.05	0.03	0.02	0.01	0.01	ND	0.01	0.02	0.64	195
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.08	0.06	0.06	0.13	0.10	0.05	0.10	0.13	0.07	0.04	0.06	0.31	236
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.79	0.81	0.85	0.65	0.65	0.64	0.64	0.57	0.56	0.49	0.42	1.38	261
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.24	0.37	0.40	0.22	0.30	0.33	0.35	0.36	0.34	0.24	0.25	3.24	288
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.26	3.58	3.32	2.62	3.60	2.83	2.90	3.11	3.56	3.57	3.32	0.88	278
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.80	1.05	0.95	0.66	0.96	0.82	0.84	0.81	0.91	0.84	1.02	3.62	624
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.50	3.65	3.50	3.07	3.47	3.42	3.28	3.36	3.82	4.28	4.47	0.63	306
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.56	0.54	0.59	0.60	0.55	0.63	0.54	0.54	0.66	0.80	0.87	4.02	260
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.70	3.80	3.55	3.99	3.26	4.01	3.69	3.52	3.74	5.18	5.83	2.58	277
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.44	2.80	1.20	2.54	2.39	2.97	2.61	1.06	2.64	3.52	4.24	0.15	832
总计	96.95	97.9	96.02	96.95	98.33	97.66	97.38	95.59	97.46	98.45	98.87	97.41	-
Σ R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40.22	40.82	39.23	39.87	40.48	40.8	40.47	38.9	40.79	41.96	43.06	40.60	-
VO <sub>2</sub> +TiO <sub>2</sub>	27.9	28.76	27.88	27.05	28.03	27.13	27.33	25.8	25.27	25.87	25.44	26.95	-

注: 氧化物以 wt% 为单位, 平均最低探测极限 (D. L) 以 ppm 为单位。“\*”: 表示在 1σ 下的 11 个数据元素平均最低探测极限。

“\*\*\*”: FeO 表示 Fe<sup>2+</sup> 全铁。

质量。原始点号 86、91、93~95 号点的 5 个数据中 Nd 元素含量,低于最低探测极限 195ppm,原因是 Nd 属于 LREE,其含量太低,导致测试结果低于最低探测极限。

## 4 结论

通过对广东玉水铜矿 HREE-V-硅酸盐矿物(景文矿)的分析测试,总结出含 HREE 元素的未知矿物的分析步骤以及分析条件的重点和关注点,并获得理想的实验结果,由此得到如下结论:①对未知重稀土矿物进行详细的全元素扫描,以获得矿物组成的元素种类,这是必须要做的第一步。②对 HREE 元素重叠峰进行剥离,选择合适的分析线系,设置精确的峰位和上下背景值,是确保获得理想定量分析数据的决定因素。③选择合适的标样是获得理想定量分析数据的重要因素。

通过定量分析,获得 HREE-V-铝硅酸盐矿物 11 个点的理想平均值为 97.41%,此值为新矿物申请获得批准提供了可靠的化学成分数据,为广东玉水矿区综合利用 HREE 资源提供了科学依据,为电子探针分析 HREE 矿物提供了可直接借鉴的经验。但是,还需加强对已经发现的 HREE 矿物开展分析测试,以获得更多的数据来完善现有总结出来的经验,这是电子探针分析领域不可回避的、亟待解决的分析技术问题。

**致谢:**感谢广东金雁工业集团有限公司玉水硫铜矿彭永新高级工程师和张威工程师在野外工作期间的大力支持和帮助,感谢两位审稿人的建设性建议。

## 5 参考文献

- [1] 赵芝,付小方,任希杰,等.四川稀土精矿的稀土元素和微量元素地球化学特征及开发利用意义[J].岩矿测试,2013,32(5):810-816.
- Zhao Z, Fu X F, Ren X J, et al. Geochemistry of rare earth and trace elements in rare earth concentrate from Sichuan Province and the significance of the exploitation and utilization[J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(5):810-816.
- [2] 张轰玉,杨占峰,焦登铭,等.白云鄂博主矿霓石型铌稀土铁矿石中铌在独立矿物中的富集状态和分布规律研究[J].有色金属(选矿部分),2020(1):6-12.
- Zhang H Y, Yang Z F, Jiao D M, et al. Distribution regularity and enrichment state of niobium in independent minerals in aegirine-type niobium rare earth

- iron ore in Bayan Obo main mine[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2020(1):6-12.
- [3] 杨晓勇,赖小东,任伊苏,等.白云鄂博铁-稀土-铌矿床地质特征及其研究中存在的科学问题——兼论白云鄂博超大型矿床的成因[J].地质学报,2015,89(12):2323-2350.
- Yang X Y, Lai X D, Ren Y S, et al. Geological characteristics and their scientific problems of the Bayan Obo Fe-REE-Nb deposit: Discussion on the origin of Bayan Obo super-large deposit[J]. Acta Geologica Sinica, 2015, 89(12):2323-2350.
- [4] 李超,王登红,屈文俊,等.关键金属元素分析测试技术方法应用进展[J].岩矿测试,2020,39(5):658-669.
- Li C, Wang D H, Qu W J, et al. A review and perspective on analytical methods of critical metal elements[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(5):658-669.
- [5] 王登红,赵芝,于扬,等.离子吸附型稀土资源研究进展、存在问题及今后研究方向[J].岩矿测试,2013,32(5):796-802.
- Wang D H, Zhao Z, Yu Y, et al. Progress, problems and research orientation of ion-adsorption type rare earth resources[J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(5):796-802.
- [6] 邓茂春,王登红,曾载淋,等.风化壳离子吸附型稀土矿圈矿方法评价[J].岩矿测试,2013,32(5):803-809.
- Deng M C, Wang D H, Zeng Z L, et al. Evaluation on delineation methods for ion-adsorption type rare earth ore body[J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(5):803-809.
- [7] Liu P, Gu X P, Zhang W L, et al. Jingwenite-(Y), IMA 2021-070; CNMNC Newsletter 64[J]. Mineralogical Magazine, 2022, 34(1):1-6.
- [8] 万建军,潘春蓉,严杰,等.应用电子探针-扫描电镜研究陕西华阳川铀稀有多金属矿床稀土矿物特征[J].岩矿测试,2021,40(1):145-155.
- Wan J J, Pan C R, Yan J, et al. EMPA-SEM study on the rare earth minerals from the Huayangchuan uranium rare polymetallic deposit, Shaanxi Province[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(1):145-155.
- [9] Smith M, Kynicky J, Xu C, et al. The origin of secondary heavy rare earth element enrichment in carbonatites: Constraints from the evolution of the Huanglongpu District, China[J]. Lithos, 2018, 308-309:65-82.
- [10] 强山峰,毕诗健,邓晓东,等.豫西小秦岭地区秦南金矿床热液独居石 U-Th-Pb 定年及其地质意义[J].地球科学——中国地质大学学报,2013,38(1):43-56.

- Qiang S F, Bi S J, Deng X D, et al. Monazite U-Th-Pb ages of the Qinnan gold deposit, Xiaoqinling District: Implications for regional metallogenesis and tectonic setting [J]. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 2013, 38(1): 43–56.
- [11] Pyle J M, Spear F S, Wark D A, et al. Contributions to precision and accuracy of monazite microprobe ages [J]. *American Mineralogist*, 2005, 90: 547–577.
- [12] Asami M, Suzuki K, Grew E S. Chemical Th-U-total Pb dating by electron microprobe analysis of monazite, xenotime and zircon from the Archean Napier Complex, east Antarctica: Evidence for ultra-high-temperature metamorphism at 2400Ma [J]. *Precambrian Research*, 2002, 114: 249–275.
- [13] Pyle J M, Spear F S, Wark D A. Electron microprobe analysis of REE in apatite, monazite and xenotime: Protocols and pitfalls [J] // Kohn M J, Rakovan J, Hughes J M. *Phosphates: Geochemical, geobiological, and materials importance. Reviews in mineralogy and geochemistry*, 2002, 48: 337–362.
- [14] Michael J J, Michael L W, Edward D. Lane *in-situ* trace element analysis of monazite and other fine-grained accessory minerals by EPMA [J]. *Chemical Geology*, 2008, 254: 97–215.
- [15] Chen A P, Yang J J, Zhong D L, et al. Epidote spherulites and radial euhedral epidote aggregates in a greenschist facies metavolcanic breccia hosting an UHP eclogite in Dabieshan (China): Implication for dynamic metamorphism [J]. *American Mineralogist*, 2019, 104: 1197–1212.
- [16] 王芳, 朱丹, 鲁力, 等. 应用电子探针分析技术研究某铈-稀土矿中铈和稀土元素的赋存状态 [J]. *岩矿测试*, 2021, 40(5): 670–679.
- Wang F, Zhu D, Lu L, et al. Occurrence of niobium and rare earth elements in related ores by electron microprobe [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(5): 670–679.
- [17] 姚立, 田地, 梁细荣, 等. 电子探针背景扣除和谱线干扰修正方法的进展 [J]. *岩矿测试*, 2008, 27(1): 49–54.
- Yao L, Tian D, Liang X R, et al. Progress in background subtraction and spectral interference correction in electron probe microanalysis [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2008, 27(1): 49–54.
- [18] 陈懋弘, 柯昌辉, 田永飞, 等. 浅海环境下的喷流沉积块状硫化物矿床——以广东玉水铜矿为例 [J]. *地质学报*, 2021, 95(6): 1774–1791.
- Chen M H, Ke C H, Tian Y F, et al. Sedimentary-exhalative massive sulfide deposits in shallow marine environment: A case study from Yushui copper deposit, Guangdong Province [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2021, 95(6): 1774–1791.
- [19] 何耀基. 广东梅县玉水热液沉积多金属矿床的成矿地质特征 [J]. *广东地质*, 1990, 3(1): 1–13.
- He Y J. Metallogenic-geologic characteristics of Yushui hydrothermal-sedimentary polymetallic deposit in Meixian County, Guangdong Province [J]. *Guangdong Geology*, 1990, 3(1): 1–13.
- [20] Stormer J C, Pierson M J, Tacker R C. Variation of F and Cl X-ray intensity due to anisotropic diffusion of apatite during electron microprobe analysis [J]. *American Mineralogist*, 1993, 78: 641–648.

## Electron Probe Quantitative Analysis of HREE-V-Aluminosilicate Minerals

ZHANG Wenlan<sup>1</sup>, HU Huan<sup>1</sup>, LIU Peng<sup>2</sup>, CHEN Xiaodan<sup>3</sup>

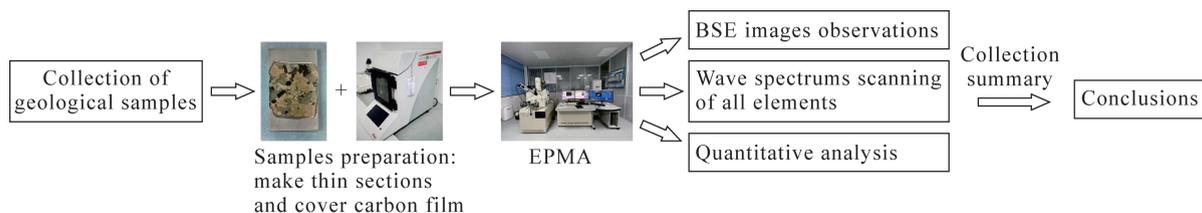
(1. State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China;

2. State Key Laboratory of Continental Dynamics, Department of Geology, Northwest University, Xi'an 710069, China;

3. Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Ministry of Natural Resources; Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

## HIGHLIGHTS

- (1) The analysis of HREE minerals using EPMA to obtain optimal data is not simple and urgently needs to be resolved to improve research in the probe analysis field.
- (2) The HREE-V-aluminosilicate minerals were subjected to a full-element scan to obtain a scanning spectrum of the measured elements.
- (3) In the full-element scanning spectrum, the overlapping peak stripping, analytical line selection, precise setting of peak positions and upper and lower backgrounds for the measured elements are the technical challenges to be resolved, which are also the key factors to obtaining ideal quantitative analysis data.



## ABSTRACT

**BACKGROUND:** Jingwenite,  $Y_2Al_2V_2^{4+}(SiO_4)_2O_4(OH)_4$ , from Yushui Copper Mine, Meizhou City, Guangdong Province, is a type of HREE-V hydrated aluminosilicate minerals. Since its discovery, no research has been done. During electron probe microanalysis (EPMA) for HREE minerals, many characteristic X-ray lines are excited when samples are bombarded by a high-voltage electron beam. The lines are not only numerous, but also seriously overlap with each other. It is very difficult to obtain optimal data, and it is a technical problem that needs to be solved.

**OBJECTIVES:** To obtain ideal chemical composition data by fine quantitative analysis of the mineral by EPMA to provide theoretical data technical support for the naming of the new mineral.

**METHODS:** Full element wave spectrum scanning for Jingwenite by JEOL JXA-8530F Plus.

**RESULTS:** (1) 17 elements were identified by wave dispersive scanning with an accelerating voltage of 15kV and a beam current of 100nA; (2) Stripping overlapped peak during the quantitative analysis; (3) Peak positions, upper and lower background values of 17 elements were set by Zoom-Peak ID program in quantitative analysis; (4) The ideal quantitative analysis results (total 97.41wt%) were obtained by selecting appropriate standard samples and testing dwell time.

**CONCLUSIONS:** The above four items are key factors to ensure ideal quantitative analysis data.

**KEY WORDS:** HREE mineral; electron probe microanalyzer; analysis conditions; lines interference; overlapped peak stripping