

微区 X 射线能谱分析技术在研究钡- 稀土氟碳酸盐矿物上的应用

李方华 樊汉节

(中国科学院物理研究所)

张培善

(中国科学院地质研究所)

王怡华

(中国科学器材公司)

1982年4月2日收到

提 要

本文就钡-稀土氟碳酸盐矿物的研究提出了一种简单的X射线能谱定量分析方法,对其可靠性作了检验。并指出,此法可能有助于今后发现这个系列矿物的新成员。

引 言

在钡-稀土系列的氟碳酸盐矿物中,除较早在南格陵兰发现的氟碳钡铈矿(cordylite, $\text{BaCe}_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$)^[1]外,其余如黄河矿(Huanghoite, $\text{BaCe}(\text{CO}_3)_2\text{F}$)^[2]、氟碳铈钡矿(Cebaite, $\text{Ba}_3\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_5\text{F}_2$)^[3]和中华铈矿(Chinacerite, $\text{Ba}_2\text{Ce}(\text{CO}_3)_3\text{F}$)^[4]都是在我国发现的新矿物。对于这些由钡原子和铈原子按不同比例组成的氟碳酸盐矿物,如果只考虑其中的重原子,即钡原子和铈原子,则其中有些矿物有相近的亚结构。由于钡和铈的原子序数远大于组成晶体的其他原子,故在X射线衍射中,亚结构衍射远强于超结构衍射。文献[5]和[6]曾报道,在X射线衍射照相底片上几乎看不到超结构的衍射。而电子的原子散射因子与原子序数的关系弱于X射线的情形,所以超结构的电子衍射强度并不很弱,甚至可以与亚结构的相比拟^[7,8]。事实证明,在研究这类矿物的晶体结构方面,电子衍射是X射线衍射的一种有益的补充手段。遗憾的是,钡与铈原子比(以下简称钡、铈比)不同的氟碳酸盐矿物常常共生。即使经其他方法预先挑选好,认为是单相的矿物单颗,研碎后在电子显微镜下仍常观察到多种有六角对称性的衍射花样[图1(b), 2(b)(见图版I)和3(b)(见图版II)],说明被观察试样中包含有不同的矿物。钡-铈氟碳酸盐矿物系列中,有的晶体结构尚属未知,有的只测定了亚结构,它们之间的共生给电子衍射结构分析工作带来了困难。而微区X射线能谱分析技术则是解决此困难的有效手段。为了在透射电子显微镜下用电子衍射方法研究这个系列矿物的晶体结构时,能够迅速地了解到被观察试样中的钡、铈比,本文

就应用微区 X 射线能谱分析技术测定钡-铈氟碳酸盐矿物中的组分问题, 探讨了一种简单的定量分析方法。

钡-稀土氟碳酸盐矿物中铈与其他稀土元素的量比关系

上述钡-铈氟碳酸盐矿物化学式中的铈, 是稀土元素的总代表。实际上在自然界中, 此类矿物含有多种稀土元素, 其中铈约占全部稀土元素的 50% (参看表 1)。在此类矿物最

表 1 钡-稀土氟碳酸盐矿物中的稀土配分 (以 RE 为 100% 计)

矿物名称	氟碳钡铈矿 (一个样品)	黄河矿 (三个样品平均)	氟碳铈钡矿 (五个样品平均)	中华铈矿 (两个样品平均)
RE ₂ O ₃ (重量%)	47.31	38.97	31.33	26.71
La	19.4	27.1	30.8	21.0
Ce	51.9	50.3	50.4	50.6
Pr	6.4	5.2	4.5	6.5
Nd	19.4	15.0	12.6	19.0
Sm	1.93	1.04	0.82	1.7
Eu	0.35	0.15	0.15	0.1
Gd	0.60	0.42	0.44	0.4
Tb	—	0.03	0.01	—
Dy	—	0.20	0.06	0.3
Ho	—	0.03	—	—
Er	—	0.20	—	—
Tm	—	—	—	—
Yb	—	0.17	—	—
Lu	—	—	—	—
Y	—	0.18	0.20	0.3

富稀土元素的氟碳钡铈矿中, 钡原子与稀土原子之比(以下简称钡、稀土比)为 1:2, 而钡、铈比则近于 1:1。在黄河矿中, 钡、稀土比为 1:1, 而钡、铈比则近于 2:1。在氟碳铈钡矿中, 钡、稀土比为 3:2, 而钡、铈比则近于 3:1。此类矿物最富钡的中华铈矿中, 钡、稀土比为 2:1, 而钡、铈比则近于 4:1。正是由于此类矿物中, 铈的含量总是占全部稀土元素的一半左右, 才使我们有可能把铈作为稀土元素的代表, 来进行以下的分析。

实 验 方 法

将矿物制成透射电子显微镜的观察试样^[7,8], 置于带有微区 X 射线能谱分析装置的 Philips EM-400 透射电子显微镜中, 挑选在加速电压为 100 千伏的电子束照射下呈半透明状的薄晶片进行观察。选用直径为 200 微米的第一聚光镜光阑来限制入射电子束的截面积。调节第二聚光镜的电流使入射电子束会聚到试样上。被观察试样上的照射面积一般为直径 400—1000 埃的圆斑。作 X 射线能谱分析时, 电子的加速电压为 60—80 千伏。

几种钡-铈氟碳酸盐矿物的微区 X 射线能谱图

对于一颗以黄河矿为主的矿物, 研碎后在电子显微镜下观察到多种微区 X 射线能谱图[图 1(a) 和 2(a) (见图版 I), 3(a) 和图 4 (见图版 II)]. 图中的 A 峰反映了钡元素的 L_α 谱线. 钡元素的 L_{β_1} 谱线和铈元素的 L_α 谱线位置几乎相重叠 (表 2), 在 X 射线能谱图上未能分开, 都包含在 B 峰内. 钡和铈 L 系的其他谱线位置亦甚接近, 在图上也大都分不开. 但是, 因为 A 峰是由钡元素单独给出的, 故 A 峰与 B 峰的面积比应能反映出钡、铈比. 我们在 100 千伏下挑选了呈半透明状, 并能给出清晰衍射花样的大量晶片进行观察, 发现凡其六角对称的电子衍射花样[图 1(b), 2(b), 3(b)] 相同者, X 射线能谱图亦必相同, 且 A 峰与 B 峰的相对高度有较好的重复性. 从图 1(a), 2(a), 3(a) 至图 4 A 峰与 B

表 2 钡和铈 L 系 X 射线谱线的能量(千电子伏)

元素	元素序号	L_α	L_{β_1}	L_{β_2}
Ba	56	4.465	4.827	5.156
Ce	58	4.839	5.261	5.621

峰的相对高度逐渐增大, 说明钡、铈比逐渐增大. 电子衍射分析得出, 图 1 至图 3 分别对应于氟碳钡铈矿、黄河矿和氟碳铈钡矿^[7,8], 它们的钡、铈比分别为 1:1, 2:1 和 3:1. 相应于图 4 的钡、铈比大于以上三种情形, 下面将阐明它对应于新近发现的中华铈矿^[4].

钡与铈原子比的测定

若以两种已知钡、铈比的钡-铈氟碳酸盐矿物为标样, 则应能测定出第三种钡-铈氟碳酸盐矿物中的钡、铈比.

选定黄河矿和氟碳铈钡矿为标样. 设 A_H , B_H 和 A_C , B_C 分别为黄河矿和氟碳铈钡矿 X 射线能谱图上的 A 峰和 B 峰面积. 因 B_H 和 B_C 中既包含了钡 L_{β_1} 谱的贡献, 也包含了铈 L_α 谱的贡献, 故可写成

$$B_H = B_H(\text{Ba}) + B_H(\text{Ce}), \quad (1)$$

$$B_C = B_C(\text{Ba}) + B_C(\text{Ce}), \quad (2)$$

式中 $B_H(\text{Ba})$ 和 $B_H(\text{Ce})$ 分别表示黄河矿 B 峰中 $\text{Ba}L_{\beta_1}$ 和 $\text{Ce}L_\alpha$ 的贡献; $B_C(\text{Ba})$ 和 $B_C(\text{Ce})$ 则分别表示氟碳铈钡矿 B 峰中 $\text{Ba}L_{\beta_1}$ 和 $\text{Ce}L_\alpha$ 的贡献. 令 P 为 Ba 元素 L_{β_1} 与 L_α 谱的强度比, 显然 P 是一个常量, 于是

$$B_H(\text{Ba})/A_H = P, \quad (3)$$

$$B_C(\text{Ba})/A_C = P. \quad (4)$$

于是

$$B_H = PA_H + B_H(\text{Ce}), \quad (5)$$

$$B_C = PA_C + B_C(\text{Ce}). \quad (6)$$

因为黄河矿的钡、铈比为 2, 氟碳铈钡矿的为 3, 故

$$\frac{B_C(\text{Ba})}{B_C(\text{Ce})} / \frac{B_H(\text{Ba})}{B_H(\text{Ce})} = 3/2$$

或

$$\frac{B_H(\text{Ce})}{B_C(\text{Ce})} = \frac{3}{2} \frac{A_H}{A_C}. \quad (7)$$

由(5)–(7)式可以求出 P , 即

$$P = 3 \frac{B_C}{A_C} - 2 \frac{B_H}{A_H}. \quad (8)$$

这样, 分别测量出黄河矿和氟碳铈钡矿 X 射线能谱图上的 A 峰和 B 峰面积后, 可以计算出 P 的值.

然后, 将 P 值代入(1)式, 可求知黄河矿 B 峰中钡和铈各自的贡献分别为

$$B_H(\text{Ba}) = PA_H \quad (9)$$

和

$$B_H(\text{Ce}) = B_H - B_H(\text{Ba}). \quad (10)$$

令

$$B_H(\text{Ce})/B_H(\text{Ba}) = K. \quad (11)$$

显然, 黄河矿中的钡、铈比 R_H 可写为

$$R_H = K \frac{B_H(\text{Ba})}{B_H(\text{Ce})} = 2; \quad (12)$$

氟碳铈钡矿中的钡、铈比 R_C 为

$$R_C = K \frac{B_C(\text{Ba})}{B_C(\text{Ce})} = 3. \quad (13)$$

对于一个钡、铈比尚属未知的钡-铈氟碳酸盐矿物, 拍摄下它的 X 射线能谱图, 测量出 A 峰与 B 峰的面积 A_X 和 B_X 之后, 便可以计算出钡对 B 峰的贡献为

$$B_X(\text{Ba}) = PA_X, \quad (14)$$

而铈对 B 峰的贡献为

$$B_X(\text{Ce}) = B_X - B_X(\text{Ba}). \quad (15)$$

于是, 该矿物中钡、铈比应为

$$R_X = K \frac{B_X(\text{Ba})}{B_X(\text{Ce})} \quad (16)$$

或者

$$R_X = \frac{3(A_C B_H - A_H B_C) A_X}{A_C A_H B_X + (2A_C B_H - 3A_H B_C) A_X}. \quad (16a)$$

若令(16a)式等号右边的分子为 k_1 , 用 k_2 代表 $A_C A_H$, 用 k_3 代表 $2A_C B_H - 3A_H B_C$, 则 R_X 可简单表为

$$R_X = \frac{k_1 A_X}{k_2 B_X + k_3 A_X}. \quad (17)$$

氟碳铈钡矿的化学式和晶体结构均为已知. 我们用它检验了上述方法, 并将此法应

用于结构未知的中华铈矿,结果均列于表 3.

表 3 钡与铈原子比的测定

矿 物	峰面积(相对值)		钡与铈原子比*	
	A 峰	B 峰	化学式	实例
黄河矿	976	1327	1:1	—
氟碳铈钡矿	978	1010	3:2	—
氟碳钡铈矿	815	1740	1:2	1.14:2
中华铈矿	1060	895	2:1	2.11:1

* 把铈作为稀土元素的总代表,故在实测值中,铈的量比乘了一个因子 2.

讨 论

1. 由表 3 可见,用上述方法测定的钡、铈比偏离了理想化学式. 原则上说,没有进行吸收校正应是实验误差的重要来源. 但是实际上,被选用的观察试样很薄,在 100 千电子伏的电子照射下均呈半透明状,估计吸收效应引起的误差不大. 而且,这个系列矿物的组分往往偏离理想的化学式,这与吸收误差相比,更可能是使钡-铈比的实测值偏离理想化学式的主要原因. 例如,此类矿物中有时含有少量钙元素[见图 1(a)],也含有其他稀土元素,图 1(a) 中 B 峰的右肩峰便是由镧的 L_{α} 谱所贡献的. 而我们测定该矿物的钡、铈比时,并未把钙元素考虑在内,而且近似地认为铈总是占全部稀土元素的一半. 因此,相形之下,试样的吸收效应对实验误差的影响并不重要. 无论如何,用上述方法测定钡-铈氟碳酸盐矿物中钡、铈比看来是可行的. 在测定我国新近发现的中华铈矿方面,此法所得结果与电子探针的分析基本相符^[4].

2. 上述方法的基本点是从这一系列矿物中选用组分和晶体结构均已知的两种矿物作标样,把待测矿物 X 射线能谱图上 B 峰中钡的贡献和铈的贡献分开,然后从它们之间的比值中求出钡、铈比. 显然,把待测矿物的 A 峰与 B 峰中铈的贡献相比,也一样可以测定出钡、铈比. 为此需令

$$B_H(\text{Ce})/A_H = K', \quad (11')$$

则

$$R_x = K' \frac{A_x}{B_x(\text{Ce})}. \quad (16')$$

由此测得氟碳钡铈矿和中华铈矿的钡、铈比分别为 1.12:2 和 2.11:1,与表 3 中的结果相近. 这进一步说明了此法的可靠性.

3. 在已发现的四种钡-铈氟碳酸盐矿物中,有三种矿物,即黄河矿、氟碳钡铈矿和中华铈矿是在我国发现的. 对比发现得更早、更丰富的钙-稀土氟碳酸盐矿物,我们有理由认为,在自然界中可能还有尚未被发现的钡-铈氟碳酸盐矿物. 它们也许已经包含于我们已收集的矿物标本之中,只不过由于它们的颗粒细,又与同类的其他矿物共生,而难于发现. 因此,为探讨这个系列矿物的新成员,很有必要用微区分析技术来配合常规的组分分析.

上述微区 X 射线能谱分析方法测定钡与铈原子比的方法简单、直观, 尤适于 X 射线能谱分析装置未配备电子计算机的情形。一般说来, 在研究这个系列的矿物时, 只要根据荧光屏上显示出的 A 峰与 B 峰的相对高度, 便可迅速地判断出被观察试样是否新的成员。当然, 要进一步确定其钡、铈比, 则还需要测量 A 峰和 B 峰的面积, 并进行简单的计算。此外, 即使这个系列矿物的某个新成员颗粒很细, 甚至在外观上或晶体结构上与其他矿物相似, 但只要使用装有微区 X 射线能谱装置的透射电子显微镜, 就总可以找到该新成员的单相晶片, 并可同时研究其组分和晶体结构。因此, 用微区 X 射线能谱分析配合电子衍射以及高分辨电子显微象的观察, 应是今后研究这一矿物家族的有力手段。

衷心地感谢吴自勤同志阅读了此文并进行了有益的讨论。

参 考 文 献

- [1] G. Fink, *Meddeleser om Grönland*, **24** (1901), 42
- [2] E. H. 谢苗诺夫、张培善, 科学通报, (6)(1961), 46.
- [3] 王贤觉等, 地球化学, (1)(1973), 31.
- [4] 张培善、陶克捷、李方华, 矿物学报, (2)(1981), 65.
- [5] 范海福、张荣英、赵国俊, 物理学报, **19**(1963), 466.
- [6] 彭志忠、沈今川, 国际交流地质学术论文集, (1979), p. 11—17.
- [7] 李方华、樊汉节、杨大宇、傅平秋、孔祐华, 物理学报, **31**(1982), 571.
- [8] 李方华、樊汉节, 物理学报, **31**(1982), 1206.

THE APPLICATION OF MICRO-AREA X-RAY ENERGY DISPERSIVE ANALYSIS IN INVESTIGATING BARIUM- RARE EARTH FLUOROCARBONATE MINERALS

Li Fang-hua Fan Han-jie

(Institute of Physics, Academia Sinica)

Zhang Pei-shan

(Institute of Geology, Academia Sinica)

Wang Yi-hua

(Chinese Corporation of Scientific Instruments and Materials)

ABSTRACT

A simple quantitative method for X-ray energy dispersive analysis in investigating barium-rare earth fluorocarbonate minerals has been proposed. The reliability of this method has been tested. It is pointed out that the method might be useful in discovering new members belonging to this series of minerals.