文章编号: 0258-7106 (2024) 06-1428-10

Doi: 10. 16111/j. 0258-7106. 2024. 06. 013

# 毓川碳钇矿[Yuchuanite-(Y)]的成分定量分析\*

姚 薇<sup>1,2</sup>,刘 鹏<sup>2</sup>,杨文强<sup>2\*\*</sup>

(1中国地质调查局西安矿产资源调查中心,陕西西安710100;2西北大学大陆动力学国家重点实验室,陕西西安710069)

**摘 要** 毓川碳钇矿是在粤东北玉水铜矿中发现的一种含水碳酸盐重稀土矿物,化学式为Y<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O,是 以陈毓川院士的名字命名的,已获得国际矿物学协会新矿物命名与分类专业委员会的批准(IMA 2022-120)。文章 在概述毓川碳钇矿形成的地质背景、产状、物理性质和晶体结构基础上,侧重介绍毓川碳钇矿的电子探针定量分析 方法。电子探针分析是对新矿物进行精确化学成分定量分析的主要手段,然而,重稀土矿物电子探针分析测试难 度大,而且碳酸盐矿物或含水矿物在电子束轰击下计数强度常会随时间发生变化,另外 CO<sub>2</sub>和 H<sub>2</sub>O 的含量一般由 计算获得,因此毓川碳钇矿的电子探针分析面临巨大挑战。笔者从分析流程、测试条件和校正标样等方面进行了 探索,最终获得了毓川碳钇矿的定量分析结果。这不仅为新矿物的成功申请奠定基础,同时也为碳酸盐重稀土矿 物电子探针分析测试工作积累了经验。

关键词 毓川碳钇矿;含水碳酸盐矿物;重稀土矿物;电子探针分析;玉水铜矿 中图分类号:P578.6 文献标志码:A

## **Quantitative analysis of composition of Yuchuanite-(Y)**

YAO Wei<sup>1, 2</sup>, LIU Peng<sup>2</sup> and YANG WenQiang<sup>2</sup>

(1 Xi'an Mineral Resources Survey Center, China Geological Survey, Xi'an 710100, Shaanxi, China; 2 State Key Laboratory of Continental Dynamics, Northwest University, Xi'an 710069, Shaanxi, China)

#### Abstract

Yuchuanite-(Y) is a hydrous heavy rare earth carbonate mineral found in Yushui copper deposit, northeastern Guangdong Province. The chemical formula is  $Y_2(CO_3)_3 \cdot H_2O$ , and this mineral was named after Academician Yuchuan Chen, which has been approved by the Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification of the International Mineralogical Association (IMA 2022-120). This paper provides an overview of the geological background, occurrence, physical properties, and crystal structure of yuchuanite-(Y), with a particular focus on its quantitative analysis using Electron Probe Micro-Analyzer (EPMA). EPMA is the primary method for accurate quantitative analysis of new minerals, however, the testing of heavy rare earth minerals poses significant challenges. The counting intensities of carbonate and hydrous minerals can vary over time under electron beam bombardment, and the contents of  $CO_2$  and  $H_2O$  are generally calculated rather than measured directly. In this study, we explored the analysis process, test conditions and reference materials, and finally obtained quantitative analysis results of yuchuanite-(Y). This not only provides basis for the proposal of a new mineral but also brings valuable insights for the analysis of heavy rare earth carbonate minerals.

**Key words:** Yuchuanite-(Y), hydrous carbonate minerals, heavy rare earth minerals, EPMA, Yushui copper deposit

<sup>\*</sup> 本文得到国家自然科学青年基金项目(编号:42102080)资助

第一作者简介 姚 薇,1989年生,女,高级工程师,博士研究生,矿物学、岩石学、矿床学专业。Email:weiyao0422@126.com

<sup>\*\*</sup> 通讯作者 杨文强,1983年生,男,高级工程师,博士,矿物学、岩石学、矿床学专业。Email:ywq@nwu.edu.cn

收稿日期 2024-11-01;改回日期 2024-11-22。赵海杰编辑。

稀土元素包括钪、钇和镧系元素,共17种元素。 文章将重稀土元素(Gd~Lu+Y)(Chakhmouradian et al., 2012; Dushyantha et al., 2020)在晶体结构中具有 晶体学占位的矿物简称为重稀土矿物,稀土矿物的 命名采用以最富稀土元素的原则,重稀土矿物主要 为富钇的端员稀土矿物,少数为富镱、钆的端员稀土 矿物。虽然其他重稀土元素的离子半径与钇相近, 但元素丰度相差甚大,因而很难成为某一重稀土含 量多于钇的矿物。截至2024年9月,依据国际矿物 学协会新矿物列表,对世界范围内重稀土矿物进行 了统计,重稀土矿物共有144种,其中以硅酸盐类为 主,碳酸盐类次之,主要产于伟晶岩和花岗岩中。这 些重稀土新矿物的发现地主要为加拿大、俄罗斯、美 国等地,截至目前,在中国发现的重稀土矿物仅5 种,分别是毓川碳钇矿[Yuchuanite-(Y)](Yao et al., 2024) 、景文矿 [Jingwenite-(Y)] (Liu et al., 2024) 、文 兰钒钇矿[Wenlanzhangite-(Y)](Liu et al., 2023a)、兴 安石[Hingganite-(Y)](丁孝石等, 1981)和白云钇钡  $\overline{\Phi}$  [Bayanoboite-(Y)](Xue et al., 2024).

稀土元素彼此之间具有相似的化学性质,多种稀 土元素常伴生于某一种矿物中(McLennan et al., 2012; Jordens et al., 2013; 李德良等, 2018; Dushyantha et al., 2020),且各元素的特征 X 射线波长相近(Bearden, 1967)。因此,在电子探针定量分析过程中,不同稀土 元素的谱峰相互重叠,尤其是含重稀土元素(HREE)的 矿物,其特征X射线谱峰分布更为密集,彼此干扰重叠 现象也更加严重。另一方面,碳酸盐矿物和含水矿物 在电子束轰击下计数强度常会随时间发生变化,这种 现象被称为TDI效应(Time-Dependent X-ray Intensities; Zhang et al., 2019; Yang et al., 2021)。此外,由于 碳和氢元素分别是电子探针难以和无法直接检测的元 素,因此碳酸盐矿物和含水矿物CO2和H2O含量一般 通过计算获得。这些因素为准确测定含水碳酸盐稀土 矿物的成分带来了诸多不确定性。毓川碳钇矿是在粤 东北玉水铜矿中发现的一种新矿物(IMA 2022-120), 化学式为Y2(CO3)3·H2O,属于含水碳酸盐重稀土矿 物,其电子探针成分定量分析面临巨大的挑战。本文 将详细介绍毓川碳钇矿电子探针定量分析方法的建 立,旨在为此类矿物成分定量分析提供借鉴与启示。

1 地质背景

毓川碳钇矿发现于广东省梅州市玉水铜矿中,

玉水铜矿是一个高品位的铜铅锌银多金属矿床,矿 床的矿体厚度大、矿石品位高,开采价值高,铜平均 品位可达3.5%。

玉水铜矿矿区地层主要为泥盆系中上统碎屑 岩、下石炭统忠信组砂岩、上石炭统壶天群碳酸盐 岩、上侏罗统高基坪群陆相火山岩和下白垩统官草 湖群火山碎屑-沉积岩(图1a)。中上泥盆系(D<sub>2-3</sub>)主 要为石英砂岩、粉砂岩,夹少量灰岩,厚约100 m。下 石炭统忠信组(C<sub>1</sub>z)主要为紫红色石英砂岩,底部为 含砾石英砂岩,顶部常夹沉凝灰岩薄层,厚约200 m。 上石炭统壶天群(C<sub>2</sub>ht)以灰色白云岩、灰质白云岩 为主,夹白云质灰岩、生物碎屑灰岩,厚约300 m。上 侏罗统高基坪群(J<sub>3</sub>gj)岩性包括安山岩、玄武岩、流 纹岩、凝灰岩夹凝灰质砂岩、泥质粉砂岩等。下白垩 统官草湖群(K<sub>1</sub>gn)为一套内陆湖相火山碎屑-沉积 岩建造,包括长石石英砂岩、粉砂质页岩夹英安质晶 屑熔结凝灰岩。

区内构造主要有2组NNE向和EW向断裂,2组 断裂控制着燕山期火山盆地的形态和产出。矿体隐 伏于晚侏罗世火山盖层之下,可分为3种:① 主要为 块状/似层状矿体,赋存于下石炭统忠信组砂岩与上 石炭统壶天群碳酸盐岩接触界面之间(图 1b);②浸 染状矿体,产于忠信组砂岩中;③切割似层状矿体 的脉状矿体,在忠信组砂岩和壶天群碳酸盐岩中均 有发育(Liu et al., 2023b)。矿石中矿石矿物主要有黄 铜矿、斑铜矿、方铅矿、闪锌矿和黄铁矿,次为辉铜矿 和黝铜矿,另含有少量的辉银矿、硫银铜矿、硫钴镍 矿,主要脉石矿物有石英、菱铁矿、赤铁矿、白云石、绢 云母、绿泥石等。其中,块状/似层状矿体中矿物组合 分带明显,下部矿体以发育大量黄铜矿、斑铜矿为主, 并伴生大量含稀土、钒和铀等矿物,包括景文矿、文兰 钒钇矿、磷钇矿、兴安石、钪钇石、碳硅钇石、羟碳钙钇 石、新奇钙钇矿、氟碳钇矿、砷钇矿、钒钇矿、黑矾铁 矿、钒云母和沥青铀矿等;上部矿体发育大量黄铜矿, 并伴生有大量方铅矿、闪锌矿、赤铁矿、磷灰石等,方 铅矿和闪锌矿局部交代黄铜矿产出。

### 2 毓川碳钇矿的矿物学特征

毓川碳钇矿产于块状/似层状矿体下部,与斑铜 矿、方铅矿、氟碳钇矿、硬石膏和石英等共生。多呈板 状、柱状或脉状集合体,粒径约30~300μm(图2a~f), 呈透明无色,具玻璃光泽。莫氏硬度不大于4,计算





图1 玉水铜矿地质图(a)和剖面图(b)(据陈懋弘等,2021修改)

Fig. 1 Geological map (a) and typical cross section (b) of the Yushui deposit (modified after Chen et al., 2021)

密度值为3.62 g/cm<sup>3</sup>。在显微镜单偏透射光下,毓川 碳钇矿呈无色,未见多色性,为二轴晶正光性,色散 小。折射率n依据格拉德斯通-戴尔(Gladstone-Dale)关系式 $n=K\cdot\rho+1$ 计算,其中n为折射率,K是常 数(Mandarino, 1981), $\rho$ 是密度。通过计算,得到折射 率n为1.65。显微镜单偏反射光下呈灰色,乳白色内 反射色。毓川碳钇矿为三斜晶系,空间群为 $P\overline{1}$ 。晶 胞参数为:a=6.2134(3)Å,b=8.9697(3)Å,c=19.9045(7)Å; $a=91.062(3)^\circ,\beta=90.398(3)^\circ,\gamma=91.832(3)^\circ, 晶胞$ 体积为1108.54(8)Å<sup>3</sup>,<math>Z=6(Yao et al., 2024)。

毓川碳钇矿具有新的化学成分和结构类型,按 照 Strunz-mindat(2024) 矿物分类, 归为 5.CC, 含水碳 酸盐稀土矿物类,该族现有23种矿物,其中含水碳 酸盐重稀土矿物除毓川碳钇矿外有13种,分别为: 碳钇铈锶钠石[Alicewilsonite-(YCe)],碳钇镧锶钠石 [Alicewilsonite-(YLa)],碳钇锶石[Donnayite-(Y)],碳 铈钙钡石(Ewaldite),碳钇钡石[Mckelveyite-(Y)],水 菱钇矿[Tengerite-(Y)], 凯水碳钙钇石[Kimuraite-(Y)],水碳钇石[Lokkaite-(Y)],肥前碳钙钇石[Hizenite-(Y)],水碳钠钇石[Shomiokite-(Y)],阿水碳钠 钇石[Adamsite-(Y)],水氯碳铜钇石[Decrespignyite-(Y)],碳钇钠石[Lecoqite-(Y)],与毓川碳钇矿成分最 接近的为水菱钇矿[Tengerite-(Y)],其分子式为Y, (CO<sub>3</sub>), 2~3H<sub>2</sub>O。与水菱钇矿结构不同的是, 毓川碳 钇矿具由Y-O多面体和[CO<sub>3</sub>]平面三角形构成的 (110)层状结构(图 3a、b),其中 Y-O 多面体共棱连 结。重稀土原子以Y原子为主,结构中存在6个Y 位,配位数均为8,而Y原子存在2种配位方式,第一 种为[YO<sub>7</sub>(H<sub>2</sub>O)](Y1, Y3 和 Y5);第二种为[YO<sub>8</sub>](Y2, Y4和Y6)。结构中存在9个C位,均形成[CO<sub>3</sub>]三角 形。有3个(H<sub>2</sub>O)位,对应于O28、O29、O30。

# 3 电子探针成分定量分析测试

样品采自玉水铜矿区180中段层状铜矿体底部 斑铜矿石中,将采集的样品磨制成探针片,并利用光 学显微镜进行观察,圈出待测颗粒,将探针片放入真 空镀膜仪中镀上碳膜,厚度约20nm(黄铜片镀膜后 为靛红色)以备测试。电子探针分析测试是在西北 大学大陆动力学国家重点实验室完成,所用仪器型 号为JEOL JXA-8230,热电子发射源为钨灯丝,共配 备5道谱仪,配备分光晶体:LDE1、LDE1H(2d= 6nm),LDE2、LDE2H(2d=10nm),PETJ、PETH(2d= 0.8742 nm), TAP (2*d*=2.5757 nm), LIF、LIFH (2*d*= 0.4027 nm)。室温恒温 22℃。

分析流程如下:使用波谱法定性分析,对谱图各 峰进行剥离,存疑谱峰再进行区间更窄的定性分析, 确定目标分析元素;选择分光晶体、目标元素的特征 X射线谱线线系及峰值对应L值,精确设置背底位 置;进行干扰峰校正分析;选择合理标样、测试标样; 低电流条件下拍照、选点,再加大束流进行样品测 试。分析条件见表1,详细描述如下:

#### 3.1 波谱法定性分析条件

对于含重稀土元素的矿物,做好精细的波谱法 定性分析是准确定量分析的前提。所用加速电压为 15 kV,束斑为50 nA,束斑大小20 µm。选用LDE1、 LDE2、TAP、PET、LIF这5道分光晶体,确保涵盖<sup>5</sup>B 元素~<sup>92</sup>U元素,设置步长50 µm,驻留时间50 ms,进 行全元素定性分析基本确定样品所含元素。对于 LIF、LIFH晶体L=90~150 mm范围内出现的稀土谱 峰最为密集,有针对性的设置步长20 µm,驻留时间 500 ms,进行更精细的定性分析,确认稀土元素、峰 位L值、高低背底取值范围,并排除不同元素线系干 扰。针对Gd、Ho、Tm等含量低且容易被干扰的元 素,需要在更窄的区间设置步长5 µm,驻留时间1s 进一步确认上述这些测试参数。

部分重要定性分析谱图见图 4a~d,根据 LDE2 晶体的定性谱图可以确定 C 元素的存在,另外依据 激光拉曼光谱分析的结果,也证实了碳酸根离子和 结构水的存在。最终确定目标元素为 Y、Gd、Dy、 Ho、Er、Tm、Yb 这7种重稀土元素,而 C 元素的测量 结果仅用于基底校正。

#### 3.2 加速电压、束流、计数时间

理论上,当加速电压达到待测元素临界激发能 时,才能有效地产生特征 X 射线。通常,当加速电压 是待测元素特征 X 射线临界激发能的 2~3 倍时,能 够获得最优峰背比(Reed, 2005),YLα的临界激发能 为 2.079 keV,而 Gd~Yb的Lα线系的临界激发能为 7.252~8.943 keV(Fine et al., 1955),差别较大,综合 考虑不同元素的激发要求,选择 15 kV 作为加速电 压能够满足分析需求。由于稀土元素激发的特征 X 射线计数低,常用较高的电子束流来提高其计数率, 但是对于碳酸盐矿物、含水矿物,过大的电子束流在 分析时容易引起电子束热效应而导致发生元素迁 移,在确定的电压和电子束流下,选择大束斑可以有 效降低单位体积的热效应,但是,当束斑直径变大



#### 图2 毓川碳钇矿的产状及共生矿物显微照片

a、b. 自形板状毓川碳钇矿,与黄铜矿和闪锌矿共生;c. 板状和脉状的毓川碳钇矿,与斑铜矿、磷钇矿和石英共生;d、e. 自形板状毓川碳钇矿,与 斑铜矿、黄铜矿和石英共生;f. 自形板状毓川碳钇矿集合体,与硬石膏、斑铜矿和方铅矿共生,包含氟碳钇矿 Ych-Y—毓川碳钇矿;Bn—斑铜矿;Sp—闪锌矿;Xtm-Y—磷钇矿;Qz—石英;Ccp—黄铜矿;Anh—硬石膏;Gn—方铅矿;Bsn-Y—氟碳钇矿 Fig. 2 Photomicrographs showing occurrence and mineral association of Yuchuanite-(Y)

a,b. Euhedral yuchuanite-(Y) crystal with bornite and sphalerite (reflected light, parallel nicols); c. Euhedral yuchuanite-(Y) crystals and yuchuanite-(Y) veins with bornite, xenotime-(Y), and quartz (reflected light, parallel nicols); d,e. Euhedral yuchuanite-(Y) crystal with bornite and chalcopyrite and quartz (reflected light, parallel nicols); f. Backscattered electron image of aggregates of yuchuanite-(Y) crystals with anhydrite bornite, and galena, containing a euhedral bastnäsite-(Y) crystal

Ych-Y—Yuchuanite-(Y); Bn—Bornite; Sp—Sphalerite; Xtm-Y—Xenotime-(Y); Qz—Quartz; Ccp—Chalcopyrite; Anh—Anhydrite; Gn—Galena; Bsn-Y—Bastnäsite-(Y)



图 3 毓川碳钇矿的晶体结构图 Fig. 3 Crystal structure of Yuchuanite-(Y)



时,样品只有位于电子束中心点位置处满足在罗兰圆上的要求,其余区域位置将偏离罗兰圆,当束斑直

径大于 20 μm 时,获得的特征 X 射线强度会衰减 (Zhang et al., 2019)。因此,选择合适的束流和束斑 直径同时满足稀土元素计数和减小碳酸盐热效应是 该样品精确定量的关键。综合不同电子束流和束斑 的反复测试对比结果以及 TDI 效应的影响,将束流 设置为 50 nA,束斑大小设置为 20 μm。除了 Y 元素 峰计数时间设置为 20 s,其余元素含量均低于 10%, 元素峰计数时间设置为 30 s,单个背底位置的计数 时间是峰计数时间的一半。

#### 3.3 特征X射线的选择

Y元素选择TAP晶体,Dy、Er元素选择LIF晶体, 而Yb、Tm、Ho、Gd元素选择LIFH晶体进行测量,C元 素选择LDE2晶体。依据定性分析谱图,7种HREE元 素均选择La作为分析线系,较为特殊的是Ho元素,Ho 的La与Gd的Lβ重叠,而Ho的Lβ的计数很低,因此, 对于Ho元素,选择La分析线系,并进行干扰峰校正。

#### 3.4 峰位、背底测量位置的选择

峰位测量位置从定性谱图,特别是较窄范围区间的定性谱图中读取,而不是选择寻峰测量模式,以减少分析时间,减少电子对样品的损伤。对于重叠峰严重的HREE元素,尤其是微量的HREE元素而言,精确设定背底测量位置是提高电子探针分析精度关键和难点(张文兰等,2022)。在谱峰两侧选取没有干扰峰的位置测量背底值,背底两侧的形状或斜率尽可能保持一致。

#### 3.5 干扰峰校正

同一条谱线在不同仪器、不同谱仪上被干扰程 度不完全相同,只能用实验方法实际测量干扰系数 主 1

**输川碳钌矿的由子探针分析条件** 

| Table 1EPMA analysis conditions of Yuchuanite-(Y) |      |       |      |         |        |        |       |      |         |  |  |  |  |
|---|------|-------|------|---------|--------|--------|-------|------|---------|--|--|--|--|
| 序号  | 待测元素 | 特征X射线 | 分光   | 峰位      | 下背底位置/ | 上背底位置/ | 峰位测量时 | 背底测量 | 标样      |  |  |  |  |
|   |      | 线系    | 晶体   | L/mm    | mm     | mm     | 间/s   | 时间/s |         |  |  |  |  |
| 1   | Y    | Lα    | TAP  | 69.631  | 1.400  | 2.800  | 20    | 10   | YAG     |  |  |  |  |
| 2   | Gd   | Lα    | LIFH | 142.305 | 1.346  | 6.394  | 30    | 15   | REE1    |  |  |  |  |
| 3   | Dy   | Lα    | LIF  | 132.821 | 3.127  | 1.308  | 30    | 15   | REE4    |  |  |  |  |
| 4   | Но   | Lα    | LIFH | 128.306 | 1.305  | 1.789  | 30    | 15   | HoP5O14 |  |  |  |  |
| 5   | Er   | Lα    | LIF  | 124.060 | 1.691  | 1.937  | 30    | 15   | REE4    |  |  |  |  |
| 6   | Tm   | Lα    | LIFH | 120.035 | 2.028  | 2.336  | 30    | 15   | REE1    |  |  |  |  |
| 7   | Yb   | Lα    | LIFH | 116.257 | 1.146  | 2.033  | 30    | 15   | REE2    |  |  |  |  |
| 8   | С    | Κα    | LDE2 | 125.368 | 35     | 40.000 | 30    | 15   | Calcite |  |  |  |  |

(王树根,1987),但校正的方法相同。为了校正Gd元 素Lβ对Ho元素Lα的干扰,测量纯GdP<sub>5</sub>O<sub>14</sub>标样的 Gd、Lα位置扣除背景后的强度 $I_{Gd}$ ,然后测量纯 GdP<sub>5</sub>O<sub>14</sub>标样Ho、Lα位置扣除背景后的强度 $I_{Ho}$ ,校正 系数 $f=I_{Ho}/I_{Gd}$ ,测试5次取平均值为0.508 87,Ho元素 的真实强度则为Ho<sub>(真实)</sub>=Ho<sub>(实测)</sub>-0.508 87×Gd<sub>(实测)</sub>。

#### 3.6 基体校正

基体校正方法为ZAF法。通常情况下,碳酸盐 矿物CO<sub>2</sub>基体校正主要有3种方式(Lane et al., 1994; 张兴等,2017;赵同新等,2021):第一种是将碳酸盐 矿物中的阳离子设置成+8价,用MO<sub>4</sub>代替MCO<sub>3</sub>参 与基体校正;第二种是根据矿物组成的定比关系或 余量法,计算CO<sub>2</sub>含量参与基体校正;第三种是直接 测试C、O元素含量以进行基体校正。测试本矿物 时,其仍属于未知矿物,其化学式未知,因此,采用直 接测量CO<sub>2</sub>的含量来进行基体校正。

#### 3.7 校正标样

目前常有3种可用的稀土元素校正标样组合: ①稀土钙铝硅酸盐标样组合(Drake et al., 1972),由 美国国家标准局研制,分为REE1(Eu、Gd、Tb、Tm)、 REE2(Nd、Sm、Yb、Lu)、REE3(Y、La、Ce、Pr)、REE4 (Dy、Ho、Er),w(REE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)在4.00%~4.46%之间,适用 于稀土元素含量较低的矿物,性质稳定,目前国内仅 有寥寥数家实验室掌握此套标样;②稀土磷酸盐标 样(REEPO<sub>4</sub>),由法国图卢兹大学研制,包括La~Gd 和Y共7个标样,其中w(REE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)很高,在61%~71% 之间,该套标样仅适合于REE元素含量高的试样测 试,且以LREE为主;③稀土五磷酸盐标样组合,是由 中国标准委员会研制,涵盖La~Lu以及Y元素,除Tb (Tb<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>)、Lu(Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>)标样外,其他稀土元素标样 为REEP<sub>5</sub>O<sub>14</sub>,w(REE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)在2.13%~81.17%之间。 综合来说,稀土矿物电子探针分析多采用稀土 五磷酸盐标样。值得注意的是,使用稀土五磷酸盐 标样,其也具有TDI效应。以HoP<sub>5</sub>O<sub>14</sub>标样为例,加 速电压在15 kV,束流为50 nA条件下,Ho元素Lα的 强度随束斑的增大而更稳定(图5a~d)。对于所有的 REEP<sub>5</sub>O<sub>14</sub>标样,加速电压在15 kV,束流为50 nA条件, 束斑大小为20 μm时,定量时间控制在1 m之内,元 素的强度是保持稳定的。

# 4 结果与讨论

#### 4.1 成分特征

12点数据结果如表2所示:w(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)为43.09%~ 46.83%,平均值为44.83%;w(Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)为0.57%~ 1.67%,平均值为1.05%;w(Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)为2.85%~4.49%, 平均值为3.80%;w(Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)为0.88%~2.37%,平均值为 1.41wt%;w(Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)为3.80%~6.07%,平均值为5.14%; w(Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)为0.66%~1.19%,平均值为0.97%;w(Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 为3.07%~6.87%,平均值为5.53%。w(HREE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)为 60.93%~65.09%,平均值为62.74%。CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O的 含量依据晶体结构精修得到的HREE、C、H原子个 数比值确定。w(CO<sub>2</sub>)计算值为32.54%,w(H<sub>2</sub>O)计算 值为4.44%,分析结果总量为97.91%~102.07%,平 均值为99.72%。分子式按照O=10 apfu计算,得到 经验式为(Y<sub>1.61</sub>Yb<sub>0.11</sub>Er<sub>0.11</sub>Dy<sub>0.08</sub>Ho<sub>0.03</sub>Gd<sub>0.02</sub>Tm<sub>0.02</sub>)<sub>Σ1.99</sub> (CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O,简化后为:(Y,Yb,Er,Dy)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O。

因此,毓川碳钇矿的理想分子式为Y<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O。

#### 4.2 测试要点与难点

在此次实验中,存在几个难点,首先是重稀土元 素严重的谱峰重叠现象。近年来,许多学者针对这



图5 Ho元素不同束斑条件下La射线强度随时间变化特征

Fig. 5 Characteristics of La ray intensity variation with time under different beam-spot conditions of Ho element

表 2 毓川碳钇矿的电子探针分析结果 w(B)/% Table 2 Electron microprobe analytical data w(B)/% of

| Y uchuanite-(Y)                 |       |        |        |        |        |       |       |  |  |  |  |  |
|---------------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|--|--|--|--|--|
| 组分                              | K101  | K102   | K103   | K104   | K105   | K106  | K107  |  |  |  |  |  |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 44.08 | 45.11  | 44.90  | 45.20  | 44.28  | 44.12 | 43.09 |  |  |  |  |  |
| $\mathrm{Gd}_2\mathrm{O}_3$     | 0.82  | 0.91   | 0.91   | 0.84   | 1.07   | 1.25  | 0.57  |  |  |  |  |  |
| $Dy_2O_3$                       | 3.76  | 3.48   | 4.42   | 2.85   | 3.73   | 3.71  | 3.14  |  |  |  |  |  |
| $\mathrm{Ho}_{2}\mathrm{O}_{3}$ | 1.31  | 1.01   | 0.95   | 0.88   | 1.45   | 1.14  | 1.22  |  |  |  |  |  |
| $\mathrm{Er}_{2}\mathrm{O}_{3}$ | 5.41  | 5.41   | 3.80   | 4.75   | 5.35   | 5.22  | 5.77  |  |  |  |  |  |
| $Tm_2O_3$                       | 1.08  | 1.19   | 0.70   | 0.95   | 1.05   | 1.02  | 1.17  |  |  |  |  |  |
| $Yb_2O_3$                       | 6.20  | 5.11   | 6.71   | 5.46   | 5.27   | 5.08  | 6.43  |  |  |  |  |  |
| $CO_2^*$                        | 32.54 | 32.54  | 32.54  | 32.54  | 32.54  | 32.54 | 32.54 |  |  |  |  |  |
| $H_2O*$                         | 4.44  | 4.44   | 4.44   | 4.44   | 4.44   | 4.44  | 4.44  |  |  |  |  |  |
| 总和                              | 99.64 | 99.20  | 99.37  | 97.91  | 99.18  | 98.52 | 98.37 |  |  |  |  |  |
| 组分                              | K108  | K201   | K202   | K203   | K204   | 平均值   | apfu  |  |  |  |  |  |
| $Y_2O_3$                        | 44.28 | 46.83  | 45.14  | 44.9   | 46.08  | 44.83 | 1.61  |  |  |  |  |  |
| $\mathrm{Gd}_2\mathrm{O}_3$     | 0.73  | 1.30   | 1.67   | 1.48   | 1.05   | 1.05  | 0.02  |  |  |  |  |  |
| $Dy_2O_3$                       | 3.25  | 4.13   | 4.49   | 4.45   | 4.24   | 3.80  | 0.08  |  |  |  |  |  |
| $\mathrm{Ho}_{2}\mathrm{O}_{3}$ | 1.13  | 1.70   | 2.37   | 2.28   | 1.54   | 1.41  | 0.03  |  |  |  |  |  |
| $\mathrm{Er}_{2}\mathrm{O}_{3}$ | 5.30  | 4.40   | 5.58   | 6.07   | 4.61   | 5.14  | 0.11  |  |  |  |  |  |
| $Tm_2O_3$                       | 1.10  | 0.66   | 0.81   | 1.03   | 0.89   | 0.97  | 0.02  |  |  |  |  |  |
| $Yb_2O_3$                       | 6.87  | 5.22   | 3.07   | 4.88   | 6.05   | 5.53  | 0.11  |  |  |  |  |  |
| $CO_2^*$                        | 32.54 | 32.54  | 32.54  | 32.54  | 32.54  | 32.54 | 3     |  |  |  |  |  |
| $\mathrm{H_2O}*$                | 4.44  | 4.44   | 4.44   | 4.44   | 4.44   | 4.44  | 1     |  |  |  |  |  |
| 总和                              | 99.64 | 101.21 | 100.11 | 102.07 | 101.44 | 99.71 |       |  |  |  |  |  |

注:分子式计算基于10个O原子;"\*"表示计算所得,数据据Yao等, (2024)。

一问题提出了多种解决方案。王树根(1987)测试了

几种稀土矿物及稀土材料中各稀土元素X射线谱峰 之间的干扰关系及干扰系数,认为谱锋干扰严重时, 对于La、Ce、Gd、Tb、Er、Yb、Lu和Y等元素可选用 La线,对于Pr、Nd、Sm、Dy、Ho和Tm等元素,可选用 Lβ线,以避开重叠峰并避免干扰校正,提高分析精 度。姚立等(2008)从理论上总结了电子探针分析过 程中背景扣除和重叠峰修正的方法。Hetherington 等(2008)提出,在不同的加速电压下,稀土元素背景 会因电离作用的不同而产生细微的改变,因此不宜 在相同背景条件进行测试。张文兰等(2022)认为, 对稀土矿物进行精细的全元素扫描,并根据谱图选 择合理的分析线系,精确设置峰和背景的位置,是 准确定量的必做流程。这些研究为稀土元素的分 析提供了有效的理论和技术支持。本文借鉴前人 的经验,通过精细的定性分析,合理选择分析谱线, 精确设定峰和背底位置,并结合干扰峰校正等方 法,成功克服了谱峰重叠的测试难题,获得了满意 的成分结果。

其次是含水矿物、碳酸盐矿物及稀土五磷酸盐 标样的TDI效应。前人的研究提出,采用小束流和 大束斑的方法可以减少样品损伤(Zhang et al., 2019; Yang et al., 2021)。然而,对于碳酸盐稀土矿 物来说,小束流会导致稀土元素激发的特征X射线 计数率低,从而影响分析精度。本文综合考虑束流 设置和束斑直径对样品分析的影响,结合反复测试 结果,合理设置束流大小、束斑直径和测量时间,确 保在测量过程中,待测元素的特征X射线计数保持 稳定。此外,采用小束流观察电子图像,并通过定性 谱图读取峰位对应L值,而非寻峰测量模式等技巧, 有效减少了分析时间,降低了电子束对样品的损伤, 确保了分析结果的可靠性。

## 5 结 论

文章通过对毓川碳钇矿的电子探针定量分析方 法的探讨,克服了重稀土元素谱峰重叠和碳酸盐 TDI效应等多重挑战。通过精细的波谱定性分析、 定量分析条件的合理设置、干扰峰校正,提升了分析 的准确性。同时,实验中采用了合理设置束流、束斑 直径和测量时间的策略,确保了重稀土元素的特征 X射线强度在分析过程中保持稳定。不但为新矿物 的确定提供了可靠的化学成分,所用方法也为碳酸 盐稀土矿物的分析提供了重要的参考和借鉴。

**致** 谢 谨以此文庆贺陈毓川院士从事地质工 作70周年!陈院士以其渊博的专业知识、严谨的治 学风范及矢志不渝的教育热忱,始终是我们后辈的 楷模。在此意义非凡之际,衷心祝愿陈院士福寿绵 长、阖家幸福!

#### References

- Bearden J A. 1967. X-Ray Wavelengths[J]. Reviews of Modern Physics, 39(1): 78-214.
- Chakhmouradian A R and Wall F. 2012. Rare earth elements: Minerals, mines, magnets (and more)[J]. Elements, 8(5): 333-340.
- Chen M H, Ke C H, Tian Y F, Chen G, Ma K Z, Ma S X, Peng Y X and Zhang W. 2021. Sedimentary-exhalative massive sulfide deposits in shallow marine environment: A case study from Yushui copper deposit, Guangdong Province[J]. Acta Geologica Sinica, 95(6): 1774-1791(in Chinese with English abstract).
- Ding X S, Bai G, Yuan Z X and Sun L R. 1981. Yttroceberysite, a new Ce-Be-rich silicate[J]. Geology Review, 27(5): 459-466(in Chinese with English abstract).
- Drake M J and Weill D F. 1972. New rare earth elements standards for electron microprobe analysis[J]. Chemical Geology, 10: 179-181.
- Dushyantha N, Batapola N, Ilankoon I M S K, Rohitha S, Premasiri R, Abeysinghe B, Ratnayake N and Dissanayake K. 2020. The story of rare earth elements (REEs): Occurrences, global distribution, genesis, geology, mineralogy and global production[J]. Ore Geology Reviews, 122: 103521.

- Fine S and Hendee C F. 1955. X-ray critical absorption and Emission Energies in keV[J]. Nucleonics (U.S.), 13(3): 4398148.
- Hetherington C J, Jercinovic M J, Williams M L and Mahan K. 2008. Understanding geologic processes with xenotime: Composition, chronology, and a protocol for electron probe microanalysis[J]. Chemical Geology, 254(3-4): 133-147.
- Jordens A, Cheng Y P and Waters K E. 2013. A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals[J]. Minerals Engineering, 41: 97-114.
- Lane S J and Dalton J A. 1994. Electron microprobe analysis of geological carbonates[J]. American Mineralogist, 79(7-8): 745-749.
- Li D L, Liu Y, Guo D X, Shu X C, Jiang H, Chen C, Ouyang H, Zheng X and Li Z J. 2018. Ore types and phlogopite Ar-Ar age in Lizhuang REE deposit, Mianning County, Sichuan Province[J]. Mineral Deposits, 37(5):1001-1017 (in Chinese with English abstract).
- Liu P, Gu X P, Zhang W L, Hu H, Chen X D, Wang X L, Song W L, Yu M and Cook N J. 2023a. Jingwenite-(Y) from the Yushui Cu deposit, South China: The first occurrence of a V-HREE-bearing silicate mineral[J]. American Mineralogist, 108: 192-196.
- Liu P, Gleeson S A, Cook N J, Lehmann B, Zhao C, Yao W, Bao Z A, Wu S T, Tian Y F and Mao J W. 2023b. Final assembly of Gondwana enhances crustal metal (HREE and U) endowment[J]. Geochemical Perspectives Letters, 26: 7-13.
- Liu P, Li G W, Sun N Y, Yao W, Yu H, Tian Y F, Yang W Q, Zhao F S and Cook N J. 2024. Wenlanzhangite-(Y) from the Yushui deposit, South China: A potential proxy for tracing the redox state of ore formation[J]. American Mineralogist, 109(10): 1738-1747.
- Mandarino J. A. 1981. The Gladstone-Dale relationship; Part IV, The compatibility concept and its application[J]. The Canadian Mineralogist, 19(3): 441-450.
- McLennan S M and Taylor S R. 2012. Geology, geochemistry, and natural abundances of the rare earth elements[A]. In: Atwood D A, ed. Encyclopedia of inorganic and bioinorganic chemistry[C]. Chichester: John Wiley and Sons. 1-19.
- Reed S J B. 2005. Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology[M] Cambridge: Cambridge University Press. 12-13p.
- Wang S G. 1987. Study on quantitative analysis of rare-earth minerals with electron probe[J]. Minerals and Rocks, 7(3): 99-105(in Chinese with English abstract).
- Xue Y, Sun N Y, Li G W, Hao J H, Liu P, Song W L, Li X H, Shen J F, Yang L, Wang Z J, Meng W X, Yan G Y, Zhao Y G and Liu Y. 2024. Bayanoboite-(Y), IMA 2023-084, in: CNMNC Newsletter 77[J]. European Journal Mineralogy, 36: 167.
- Yang S Y, Shao-Yong Jiang S Y, Mao Q, Chen Z Y, Rao C, Li X L, Li W C, Yang W Q, He P L and Li X. 2021. Electron probe microanalysis in geosciences: Analytical procedures and recent advances[J]. Atomic Spectroscopy, 43(2): 186-200.
- Yao L, Tian D and Liang X R. 2008. Progress in background subtraction and spectral interference correction in electron probe microanalysis[J]. Rock and Mineral Analysis, 27(1): 49-54(in Chinese

with English abstract).

- Yao W, Liu P, Li G W, Sun N Y, Yang W Q, Jiang C Y, Du W, Zhang C, Song, W L, Cook N J and Mao J W. 2024. Yuchuanite (Y), Y<sub>2</sub> (CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O, a new hydrous yttrium carbonate mineral from the Yushui Cu deposit, South China[J]. American Mineralogist, 109 (3): 599-605.
- Zhang R X, Yang S Y, Jiang S Y and Xie J. 2019. Effect of beam diameter on the accurate analysis of silicate glasses using electron probe microanalysis[J]. Microscopy and Microanalysis, 25: 2362-2363.
- Zhang X, Yang S Y, Jiang S Y and Zhang R X. 2017. Study on the quantitative analysis method of carbonate minerals using electron probe[J]. Acta Mineralogica Sinica, (Supp.): 940-941(in Chinese).
- Zhang X, Yang S Y, Zhao H, Jiang S Y, Zhang R X and Xie J. 2019. Effect of beam current and diameter on electron probe microanalysis of carbonate minerals[J]. Journal of Earth Science, 30(4): 834-842.
- Zhang W L, Hu H, Liu P and Chen X D. 2022. Electron probe quantitative analysis of HREE-V-aluminosilicate minerals[J]. Rock and Mineral Analysis, 41(5): 754-763(in Chinese with English abstract).
- Zhao T X, Cui H J, Sun Y B and Huang T H. 2021. Quantitative analysis of carbonate minerals by electron probe full element method[J]. Acta Geologica Sichuan, 41(2): 310-314(in Chinese with English abstract).

#### 附中文参考文献

- 陈懋弘, 柯昌辉, 田永飞, 陈港, 马克忠, 马收先, 彭永新, 张威. 2021. 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, 95(6): 1774-1791.
- 丁孝石,白鸽,袁忠信,孙鲁仁.1981.羟硅铍钇铈矿——一个富铈、 铍硅酸盐新矿物[J].地质论评,27(5):459-466.
- 李德良,刘琰,郭东旭,舒小超,姜恒,陈超,欧阳怀,郑旭,李自静. 2018.四川冕宁里庄稀土元素矿床矿石类型及金云母Ar-Ar年 龄[J]. 矿床地质, 37(5): 1001-1017.
- 王树根.1987.稀土矿物电子探针定量分析研究[J].矿物岩石,7(3): 99-105.
- 姚立,田地,梁细荣.2008.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, 27(1): 49-54.
- 张兴,杨水源,蒋少涌,张若曦.2017.碳酸盐矿物的电子探针定量分 析方法研究[J].矿物学报,会议论文集(增):940-941.
- 张文兰, 胡欢, 刘鹏, 陈小丹. 2022. 重稀土-钒-铝硅酸盐矿物电子探 针定量分析[J]. 岩矿测试, 41(5): 754-763.
- 赵同新,崔会杰,孙友宝,黄涛宏.2021.碳酸盐矿物的电子探针全元 素法定量分析研究[J].四川地质学报,42(2):310-314.