

质子微束对磷灰石中稀土元素的研究

马鑫培

G.R.Palmer J.D.MacArthur

(中国原子能科学研究院,北京)

(加拿大皇后大学物理系)

应用质子激发X射线(PIXE)和质子激发 γ 射线(PIGE),分析了取自不同地质环境的14个磷灰石样品中的主体元素和替代元素。磷灰石中稀土元素含量对于球粒状陨石的标绘表明,绝大多数磷灰石样品对于轻稀土元素有富集现象。磷灰石本身并不表现出特别富集轻稀土的特性。因此这种元素组份的分布可以成为磷灰石结晶过程所处的地质学环境中化学和物理条件的指证。

关键词 质子激发X射线, 质子激发 γ 射线, 稀土元素, 磷灰石。

一、引言

矿岩的元素组成与其结构有关,又受其形成和存在的物化环境的影响。磷灰石是地壳岩石中普通的附生矿物。磷灰石的研究常常可以给出地质过程的模型,例如地幔熔融过程,岩浆室中的分凝效应以及热液床过程等。天然存在的磷灰石为 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\cdot\text{F}_2$,其中主体元素可以被许多元素替代。Ca的替代元素主要是Na, Sr, Mn和稀土元素。P的替代元素是Si,当然少量的As, S, V和碳酸盐离子也是可能的。F的主要替代物是Cl和 $(\text{OH})^-$ 。磷灰石的结构使它能浓集地壳中多种微量元素。其中稀土元素在地球化学模型中占有非常重要地位。它们作为元素内聚组,化学性质极为相似。尽管如此,在轻和重稀土元素之间仍然存在微妙的差异。许多地质工作者用磷灰石作为浓集轻稀土的例子。实际上,磷灰石中稀土元素分布情况与其结晶过程的液态蓄储环境中稀土元素的分布情况和化学特性有关。Watson等^[1]指出花岗岩中磷灰石结晶化过程对于稀土元素的浓集能力是玄武岩中的四倍。溶液酸碱性微小变化可以反映在磷灰石中稀土分布上。这样使得在不同阶段结晶成的磷灰石可以有不同的稀土元素浓度值和相对分布。又因在磷灰石中稀土元素的扩散率非常低,所以这种分区分布可以被保留下来。

磷灰石中的元素分析向分析方法提出了三点特殊要求:高的微区分辨;高的灵敏度和非破坏性。多年来电子探针用于磷灰石中主体元素的分析。遗憾的是电子束产生的韧致辐射本底限制了它的灵敏度。使其对于几百ppm的稀土元素分析都很困难。质子探针的灵敏度至少高一个量级。据称对于稀土元素的探测限可达1ppm。在实际情况下由于样品PIXE谱中元素 L_x 射线相互间的干扰,几十ppm的探测限是可以达到的^[2]。

1989年10月4日收到,1989年12月5日收到修改稿。

二、实验部分

对14个磷灰石样品(见表1),我们采用电子探针的常规方法制备样品。磷灰石晶粒被固定在环氧树脂中,然后表面磨平抛光。选取样品中大于 $100\mu\text{m}$ 的晶粒进行分析。皇后大学4MeV静电加速器提供3MeV,几个nA的质子外束。最后的限束孔为 $25\mu\text{m}$,测量时间1000s,从而可以得到足够好的统计精度。来自主体元素Ca和P的X射线的迭加峰干扰6到8keV能区中稀土元素的分析。因此我们使用了 $86\text{mg}/\text{cm}^2$ 的有机吸收片将其减低到约0.2%。由于吸收片的强吸收效应使La的L_α射线减少到5%。一般磷灰石中轻稀土的含量高于重稀土含量。这种实验安排对于磷灰石样品的分析是适宜的。质子探针的能量色散型探测器系统的分辨率为 $160\text{eV FWHM}(\text{Mn K}\alpha)$ 。应用剥谱程序^[12]解迭PIXE谱。此程序基于对类似基体的实际样品中单元素响应函数的精确测定,并且由此得到响应函数的数学表达式。表达式包括一系列的高斯峰:峰位取11条强L_α射线的能量,峰的相对强度取自略作修正的Mitchell和Ziegler数据^[13],用以拟合测量谱。含量为1%14种稀土元素的人造标样用于系统定量刻度。标准样品分析所用实验条件严格地与样品分析相同。样品中某元素的计数与标准中的计数比率可直接给出元素的浓度。

图1是Durango磷灰石的PIXE谱(a)和PIGE谱(b)。从PIGE谱可测得主体元素F和P的含量以及Na和Si的含量。从PIXE谱得到主体元素Ca的含量和其他微量元素,特别是稀土元素含量。

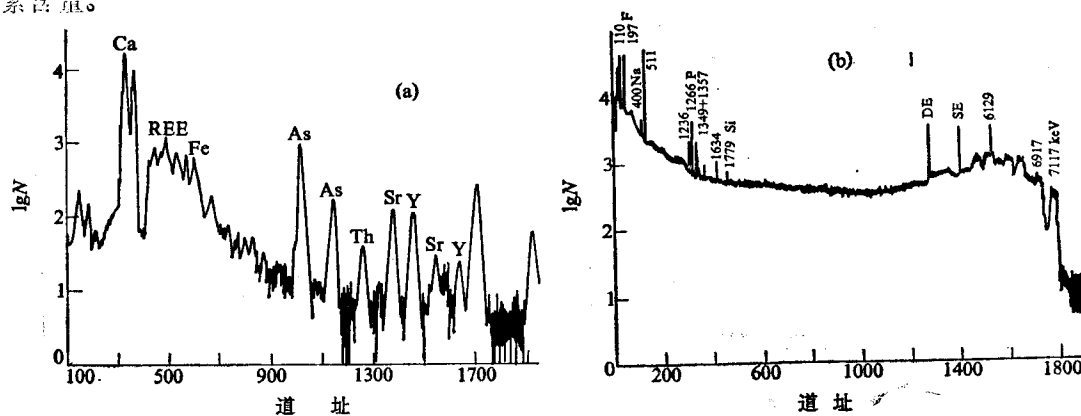


图1 Durango磷灰石的PIXE谱(a)及PIGE谱(b)

三、结果和讨论

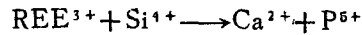
14个磷灰石样品的分析结果列入表1。Durango和Huddersfield磷灰石是人们很熟悉的样品。我们把Young等^[14]用湿化学和谱照像分析法和Rogers等^[6]的PIXE法对Durango磷灰石的分析结果同时列入表1。质子微探针分析的结果和早期其他工作者的结果符合得很好。存在的一些差异可以解释为天然存在样品的不均匀性。从元素含量的关联可以看出,绝大多数稀土元素以三价阳离子替代Ca时,伴随着 Si^{4+} 对于 P^{5+} 的替代来提供电荷的平衡。我们发现这一点一般是对的。另外还发现Y+REE替代结合 $\text{Na}^{+}+\text{Si}^{4+}$ 替代的关联更好。从表1中 Na^{+}

表1 磷灰石分析结果 (wt%)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	9 [*]	10	11	12	13	14
P ₂ O ₅	40.9	38.32	35.25	41.77	41.98	36.55	40.84	40.59	42.35		38.62	40.35	39.04	34.89	37.19
As ₂ O ₅	0.133	0.008	<0.001	<0.001	0.001	0.003	0.003	<0.001	<0.001		0.013	<0.001	<0.001	0.33	0.003
SiO ₂	0.04	1.07	0.05	0.06	0.06	1.71	0.56	0.6	0.14		0.6	0.55	0.24	3.3	1.79
ThO ₂	0.024	0.083	0.004	0.001	0.004	0.01	0.007	0.005	<0.002		0.115	<0.002	0.009	0.258	0.03
CaO	54.05	53.44	50.42	54.14	51.56	38.35	54.43	54.11	51.63		51.13	53.74	51.95	47.93	51.76
MnO	0.011	0.015	0.003	0.035	0.01	0.065	0.044	0.018	0.139		0.037	0.007	0.013	0.051	0.048
FeO	0.028	0.034	0.031	0.112	0.084	0.169	0.549	0.158	0.032		0.077	0.026	0.009	0.347	0.091
SrO	0.059	0.207	0.051	0.429	0.028	0.2	0.175	0.939	0.046		3.019	1.029	3.058	0.057	0.906
Na ₂ O	0.1	0.04	1.04	0.12	0.3	2.63	<0.01	0.01	<0.01		0.26	<0.01	0.01	0.02	0.07
F	3.53	3.97	3.44	2.53	0.71	3.65	3.99	2.38	3.74		3.52	1.77	3.33	3.2	2.65
Y ₂ O ₃	0.072	0.114	0.275	0.014	0.385	0.306	0.337	0.021	0.016		0.09	0.02	0.032	1.888	0.075
La ₂ O ₃	0.414	0.328	0.001	0.094	0.098	4.48	0.096	0.136	0.02	0.006	0.442	0.109	0.273	1.614	0.771
Ce ₂ O ₃	0.505	0.517	0.811	0.021	0.193	0.298	8.5	0.13	0.027	0.01	0.91	0.176	0.416	3.182	1.5
Pr ₂ O ₃	0.069	0.094	0.05	0.018	0.062	0.93	0.007	0.049	0.007		0.111	0.045	0.027	0.366	0.246
Nd ₂ O ₃	0.151	0.233	0.15	0.405	0.079	0.255	3.69	0.084	0.068	0.017	0.429	0.053	0.143	1.585	0.503
Sm ₂ O ₃	0.019	0.035	<0.006	0.04	0.021	0.079	0.5	0.036	0.014	0.003	0.08	0.006	0.028	0.304	0.058
Eu ₂ O ₃	0.006	0.002	0.012	0.001	0.003	0.01	<0.059	0.002	0.146	0.114	0.02	0.003	0.008	0.037	0.019
Gd ₂ O ₃	0.045	0.023	0.03	0.078	0.042	0.014	0.33	0.065	0.024	0.005	0.08	0.018	0.033	0.361	0.089
Tb ₂ O ₃	0.027	0.012	0.044	0.033	0.004	0.001	0.029	0.477	0.02	0.004	0.052	0.009	0.019	0.194	0.069
Dy ₂ O ₃	0.021	0.017	0.026	0.029	0.026	0.007	0.075	<0.033	0.083	0.02	<0.013	0.008	<0.006	0.189	0.003
Ho ₂ O ₃	<0.005	0.003	0.005	<0.005	0.008	<0.009	0.034	<0.082	0.015	<0.006	<0.01	<0.003	<0.006	0.062	<0.011
Er ₂ O ₃	<0.005	0.011	<0.002	<0.005	0.029	<0.006	0.055	<0.024	0.046	<0.004	<0.009	<0.003	<0.005	0.167	<0.009
Tm ₂ O ₃	<0.004	0.001	0.005	<0.004	0.006	<0.006	0.016	<0.005	0.028	<0.004	0.008	<0.001	<0.005	0.051	<0.008
Yb ₂ O ₃	0.006	0.006	0.011	0.008	0.031	<0.005	0.054	<0.017	0.044	0.007	0.006	0.009	<0.005	0.174	<0.007
Lu ₂ O ₃	0.004	0.001	0.003	0.001	<0.004	0.01	<0.015	<0.005	<0.005	0.001	0.005	0.005	0.001	0.059	<0.006
F ₂ O	1.4863	1.6716	1.4484	1.0653	0.2989	1.5369	1.6800	1.0021	1.5748		1.4821	0.7452	1.4021	1.3474	1.1158
Totle	98.727	97.470	89.3215	98.5756	96.0020	101.0130	99.9109	97.9378	99.7531		98.1418	97.1877	97.2368	99.2685	96.7551
Na+Si	0.091	0.5068	0.7919	0.1155	0.2487	2.7088	0.2613	0.275	0.0653		0.46	0.2566	0.1144	1.4866	0.8501
Y+REEs	1.151	1.6813	0.4136	0.3818	1.3450	16.5231	0.8539	0.5418	0.2158		1.9203	0.3964	0.8428	8.8003	2.8663

9^{*} 为NAA法测得数据; 样品: 1, 德拉沟 (Durango) 磷灰石; 2, 海达斯菲尔德 (Huddersfield) 磷灰石; 3, 澳大利亚表生磷灰石; 4, 兰河磷灰石; 5, 斯滕鲁姆氧化磷灰石; 6, 帕雅里特磷灰石; 7, 荣明斯磷灰石; 8, 克里玛希磷灰石; 9, 拉瓜拉磷灰石; 10, 波斯山磷灰石; 11, 塔比拉磷灰石; 12, 凯比娜磷灰石; 13, 曼维尔磷灰石; 14, 澳卡磷灰石。

Si和Y+REE值的比较可以看到这一点。也就是说电荷平衡替代关系可以表示为:



作为REE替代的伴随过程是Na还是Si的影响因素之一是磷灰石结晶化蓄储环境中硅饱和度(或碱度)。

样品之间稀土总含量有相当大的变化并且稀土元素的分布也不同。表达轻稀土相对于重稀土浓集程度的简便方法是应用Ce/Y的比率。相对于球粒陨石中稀土元素浓度归一化的分布标绘于图2中。许多工作者已指出了磷灰石中轻稀土元素的浓集现象并且对此现象作了解释。Watson等^[1]指出磷灰石结构本身可能并不存在对于轻稀土的浓集作用。这种现象的存在可能是由于产生磷灰石结晶化过程的蓄储地化环境中轻稀土元素富集而产生的。特别是在碱化环境中生长的磷灰石更为明显。例如象碳酸盐环境中经常表现出强的轻稀土富集。本工作也肯定了这一点。已经被判定为来自非常碱化环境的磷灰石样品(2, 4, 6, 8, 10, 11, 12, 14号), 其Ce/Y比率范围从30.1到7.7。6号磷灰石具有非常高的稀土元素总含量和最高的Ce/Y比值并且仍然保持磷灰石结构。从本工作的碳酸岩磷灰石数据可明显观测到高的REE/Y比值和高的总稀土组份。

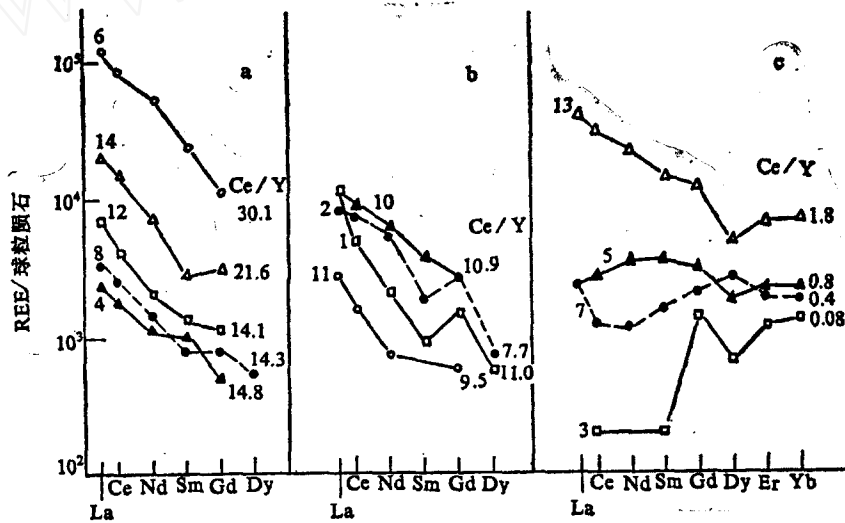


图2 对球粒陨石中稀土元素分布归一化的磷灰石中稀土元素的分布和Ce/Y值

拉拉瓜磷灰石表现出与众不同的特征。它的PIXE谱示于图3。谱中表现出明显的Ca, Mn, Fe, Sr和Y的峰。但是具有较高含量的Eu, 11条主 L_x 射线大部分被Mn和Fe的 K_x 射线所掩盖。只有 $L_{\beta 2,15}$, $L_{\gamma 1}$, $L_{\gamma 2}$ 和 $L_{\gamma 3}$ 可见。因此在解选拉拉瓜样品PIXE谱中Eu单元素时, 我们一反常规取 $L_{\alpha 1}$ 为主特征线的作法, 而选用了 $L_{\beta 2,15}$ 作为Eu的主特征线。然后再根据11条 L_x 射线的相对强度计算出Eu的单元素响应函数。为了肯定异常强的Eu存在的确实性, 我们将此样品进行中子活化分析。拉拉瓜样品中稀土元素的球粒陨石归一化标绘示于图4, 还把潘尼斯果拉磷灰石样品的中子活化分析结果^[6]标绘在一起作比较。对于不同锡沉积矿的两个磷灰石样品都具有非常强的Eu富集是相当明显的。拉拉瓜磷灰石的PIXE和NAA分析同时指出小量Sm的存在。正如Eu的情况, 这一结果与Sm有时能以2+氧化态存在的事实是

一致的。磷灰石含有如此富集的Eu, 这里并不存在明显的结构原因。因此我们推断结晶生长过程一定是在非常强富集Eu的地化环境中进行的。这可能归结于斜长石的热液床交换, 因其在一定的早期阶段中有Eu的浓集过程存在。

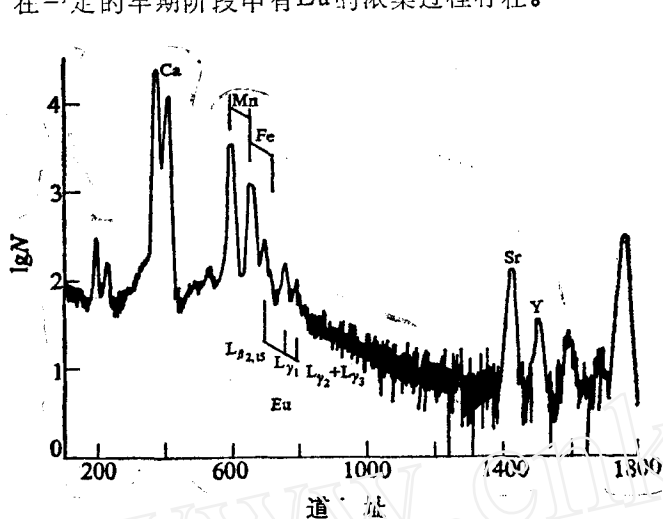


图3 拉拉瓜磷灰石的PIXE谱

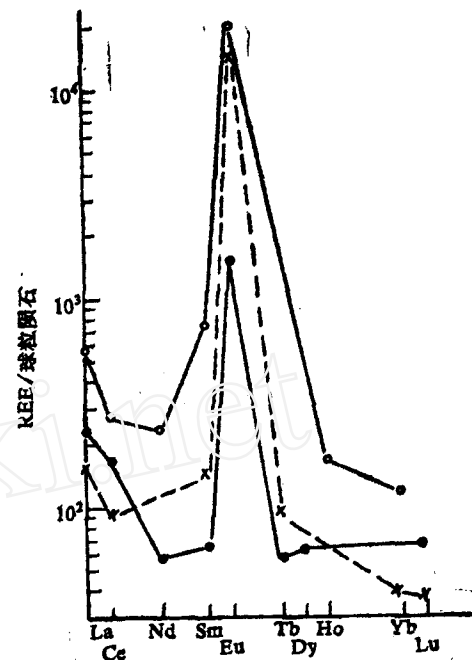


图4 稀土元素对球粒陨石归一化标绘

- 拉拉瓜磷灰石PIXE测量结果;
- ×——拉拉瓜磷灰石中子活化分析结果;
- 潘尼斯果拉磷灰石中子活化分析结果。

四、结 论

质子微探针的PIXE和PIGE技术提供了除去 Cl^- , CO_2 和 H_2O 以外磷灰石样品中绝大多数组成元素的分析。从不同地质环境来的14个磷灰石样品的分析结果来看, 元素含量的总和接近于100%。磷灰石中总的稀土含量从0.2%到15%, 并且稀土离子的总数一般正比于 $\text{Na} + \text{Si}$ 离子总数。它表明 REE^{3+} 对 Ca^{2+} 替代过程中的电荷补偿。Durango和Huddersfield磷灰石的微探针分析结果与早期数据符合很好的事实证实了质子探针分析的可靠性。本研究也表明了作为磷灰石结晶环境指示的一个非破坏性分析方法PIXE的有用性。

本工作得到加拿大国家科学工程研究委员会和皇后大学咨询研究委员会的支持。地质系Peter L. Roeder教授慷慨地提供了所需的样品, 特此表示谢意。

参 考 文 献

- [1] Watson, E.G., and Green, T.H. *Earth and Planetary Science Letter*, 56, 405-421 (1981).
- [2] Ma, Xinpei, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* B22, 49-54 (1987).
- [3] Mitchell, I.V. and Zieger, J.F. *Ion Beam Handbook for Materials Analysis*, eds., J.W. Mayer and E. Rimini, Academic press, New York, 1977, p. 311.
- [4] Young, E.J. et al., *Mineralogy and Geochemistry of fluorapatite from Cerro de Mercado, Durango, Mexico*, U.S. Geological Survey Professional Paper 650-D, D84-D93, 1969.
- [5] Rogers, P.S.Z. et al., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, B3 676-671 (1984).
- [6] Knutson, C. et al., *American Mineralogist*, 70, 829-837 (1985).

PROTON MICROPROBE STUDY OF RARE EARTH ELEMENTS IN APATITE

MA XINPEI

(China Institute of Atomic Energy, P.O Box 275, Beijing)

G.R.PALMER AND J.D.MACARTHUR

(Queen's University, Kingston, Ontario K7L 9N6 Canada)

ABSTRACT

A combination of proton microprobe induced X-ray emission and γ -ray emission are used to determine the major- and minor-element contents of fourteen apatite samples from various geologic environments. The chondrite-normalized distribution of the rare earth element (REE) shows light REE enrichment for the majority of samples. The apatite structure may not concentrate LREEs relative to the HREEs. The actual REE distribution in a particular apatite is often indicative of the chemical and physical conditions under which it formed.

Key words Proton induced X-ray emission (PIXE), Proton induced γ -ray emission (PIGE), Rare earth element, Apatite.