

徐爽, 徐聪聪, 郭腾达, 等. 电子探针技术测定稀有多金属矿中微量元素硅钽钨的实验条件设定[J]. 岩矿测试, 2022, 41(2): 251 - 259.

XU Shuang, XU Congcong, GUO Tengda, et al. The Experimental Conditions for Quantitative Determination of Trace Elements Si, Ta and W in Rare Polymetallic Ore by Electron Probe Microanalyzer[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(2): 251 - 259.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202109080120】

## 电子探针技术测定稀有多金属矿中微量元素硅钽钨的实验条件设定

徐爽<sup>1</sup>, 徐聪聪<sup>2</sup>, 郭腾达<sup>1</sup>, 林培军<sup>1</sup>, 李凤春<sup>1</sup>, 王继林<sup>1</sup>, 顾清宇<sup>1</sup>, 栾日坚<sup>1</sup>, 张玉强<sup>1</sup>, 李增胜<sup>3</sup>, 杨慧<sup>1</sup>, 魏玮<sup>1</sup>

(1. 中国冶金地质总局山东局测试中心, 山东 济南 250014;

2. 山东省地质矿产勘查开发局八〇一水文地质工程地质大队, 山东 济南 250014;

3. 山东省地质科学研究院, 山东 济南 250014)

**摘要:** 近年来对稀有多金属矿的研究越来越趋向于微区化、微量化, 作为其重要研究手段之一, 电子探针定量分析在微量元素测试方面取得很大的进展。在微量测试过程中, 除了增大测试束流, 提高测试时间来降低检出限以外, 更要注意去除来自其他元素, 特别是主量元素的干扰。在日常测试稀有多金属样品的过程中, Si、Ta、W 三个元素存在相互干扰, 这种干扰对影响微量元素的测试结果, 且因含量低不易被察觉, 从而影响最终结论的准确性。本文以 SPI 标样公司的 SiO<sub>2</sub>、金属 Ta 和 W 为研究对象, 查明 Si、Ta、W 三者之间在不同测试条件下的干扰关系并给出建议: 硅酸盐测试中, Si 建议使用 TAP - K $\alpha$ , Ta 和 W 建议使用 LIF - L $\alpha$ ; 钽钨矿测试中, Si、Ta、W 建议分别使用 PET - K $\alpha$ 、PET - M $\alpha$  和 TAP - M $\beta$ , 并配合 Ta 对 Si 的干扰校正测试结果更为准确。

**关键词:** 稀有多金属矿床; 硅; 钽; 钨; 电子探针; 谱线干扰

**要点:**

(1) 电子探针测试过程中, Si、Ta、W 三元素谱峰重叠, 互相干扰。

(2) 仅 Si 为主量时, Ta 和 W 建议使用 LIF - L $\alpha$ 。仅 Ta 为主量时, Si 建议使用 PET - K $\alpha$  并配合 Ta 对 Si 的干扰校正, W 建议使用 TAP - M $\beta$ 。仅 W 为主量时, Si 和 Ta 建议使用 PET - K $\alpha$  和 PET - M $\alpha$ 。

(3) Ta 和 W 均为主量时, Si 建议使用 PET - K $\alpha$  并配合 Ta 对 Si 的干扰校正, W 和 Ta 建议使用 TAP - M $\beta$  和 PET - M $\alpha$ 。

中图分类号: P575.1

文献标识码: A

电子探针作为矿物微区地球化学研究的重要技术手段之一, 为研究矿物中元素赋存状态、变化趋势及矿物组合关系提供了有效的技术支撑<sup>[1-3]</sup>, 为研究岩浆作用过程、矿物成因机制、成矿物质来源及矿床形成过程提供依据<sup>[4-7]</sup>, 是稀有多金属矿床地球化学分析的重要手段之一<sup>[8-9]</sup>。不仅是微区, 近些

年电子探针在微量元素分析方面也取得了很大的进展<sup>[10-16]</sup>。针对一些样品数量少、微米级的细小矿物颗粒、环带分区细小复杂或者包裹体矿物连生体等这些不满足激光剥蚀束斑大小的矿物的微量测试、U - Th - Pb 定年测试, 开始考虑选择用探针来尝试分析<sup>[17-20]</sup>。

收稿日期: 2021 - 09 - 08; 修回日期: 2021 - 11 - 12; 接受日期: 2021 - 11 - 27

基金项目: 山东省自然科学基金项目(ZR2019BD017)

作者简介: 徐爽, 硕士, 工程师, 主要研究方向为电子探针测试。E-mail: 545517908@qq.com。

电子探针的测试其实是对已知浓度的标样进行强度测试,建立元素浓度与计数强度的关系,然后经过比较计算、数据校正得到目标元素的含量,是一种比较分析法。在测试微量元素时,电子探针存在计数强度低、峰背比低等不可回避的缺点<sup>[21-22]</sup>,来自主量元素的干扰不仅会影响测试结果的准确性,而且不易通过总量来直观地判断数据合理性,在进行测试条件设置时容易被忽视,从而可能产生一些不正确的数据和结论。采用波谱进行微量元素的定量分析时,为了同时保证数据的准确度和精确度,除了通过增加电压、电流和测试时间来增强微量元素的计数强度,还需要从晶体选择、元素 X 线系选择、上下背景位置设置、标样选择、干扰校正、脉冲高度分析器(PHA)设置等各方面细致且专业地去设置仪器参数,优化实验条件,避免元素之间的干扰<sup>[23-25]</sup>。

稀有金属花岗岩中铌、钽、钨、钨、锡等元素的化学性质相近似,这些元素经常以类质同象的形式存在。例如:花岗岩类中铌和钽常呈类质同象体分散在黑云母、角闪石、钛铁矿、金红石或磁铁矿中,已有研究统计,60%~86%的铌和50%~72%的钽分散在有“黑色仓库”之称的黑云母之中<sup>[26-30]</sup>;所以在测试过程中经常会同时测试 Si、Ta、W 三个元素,而三者 X 射线能量相近,同一分光晶体谱峰位置相邻,谱峰重叠。本文旨在查清 Si、Ta、W 三者之间的干扰关系,针对不同矿物种类,验证三元素分析测试条件的准确性,给出三元素条件设定建议。

## 1 实验部分

### 1.1 实验样品

为了查明三元素之间的干扰关系,最好选择只含其中一种元素的样品作为研究对象。因此本文研究对象为 SPI 公司标样中的石英(SiO<sub>2</sub>)、金属 Ta 和金属 W;作为标样其成分均一,含量参考值分别为:SiO<sub>2</sub>100%,Ta 100%,W 100%。

### 1.2 样品分析测试方法

Si 的 K $\alpha$ 、Ta 的 M $\alpha$ 、W 的 M $\alpha$  线系 X 射线能量分别为:1.710keV、1.775keV 和 1.740keV 能量非常接近。根据电子探针原理公式(1),对于同一晶体, Ta 的 M $\alpha$ 、W 的 M $\alpha$ 、Si 的 K $\alpha$  谱线位置也十分接近,如采用 TAP 晶体测量,三者的谱线位置分别为 78.84mm、75.91mm、77.47mm,相邻距离差均在 3mm 以内,元素之间会有峰位叠加、相互干扰的风险<sup>[31]</sup>(图 1)。

$$L = \frac{n\lambda}{d} \quad (1)$$

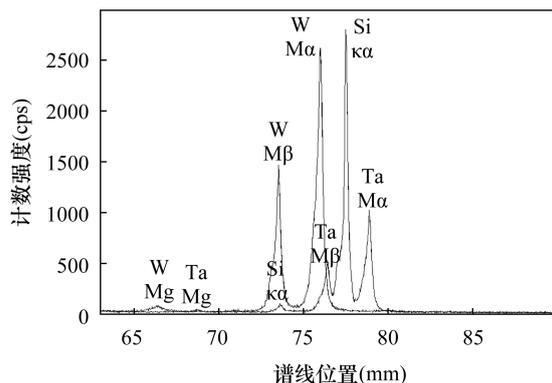


图1 元素 Si、Ta、W 特征谱峰重叠示意图

Fig. 1 Peak overlap of characteristic spectra of Si, Ta and W

式中: $n$  为衍射的等级, $\lambda$  为 X 射线波长, $d$  为分光晶体晶面间距, $R$  为罗兰圆半径。

本文以含单一元素的石英(SiO<sub>2</sub>)、金属 Ta 和金属 W 为研究对象,对各元素采用不同的测试条件进行分析,根据结果得到三者之间的干扰关系,给出合适的测试方法选择,拟对稀有多金属矿床的电子探针测试提供帮助。

本次实验是在中国冶金地质总局山东局测试中心进行。所用仪器型号为日本电子 JEOL JXA - 8230 型电子探针,配备 5 道波谱,具体配置信息见表 1。测试条件为:电压 15kV,电流 20nA,峰位采集时间/背景采集时间:主量元素选择 10/5s,微量元素选择 30/15s~60/30s。测试元素为 Si、Ta、W,其一种元素作为单一主量元素时,不受其他两种元素干扰,优先考虑计数强度高、误差波动小、检出限低的 TAP 晶体测试  $\alpha$  线系。而作为微量元素,尽量选择大罗兰圆大分光晶体(L 型)来测试,同时满足分辨率高和计数强度高<sup>[32]</sup>。此外, Si 的 K $\beta$  线系计数太低,检出限太高,不作为选择之一进行实验。最终确定作为微量测试时, Si 选择 TAP - K $\alpha$ 、PET - K $\alpha$ , Ta 和 W 选择 TAP - M $\alpha$ 、TAP - M $\beta$ 、PETL - M $\alpha$ 、PETL - M $\beta$ 、LIFL - L $\alpha$  进行实验。上下背景位置:三元素峰位相邻很近,在默认  $\pm 5$ mm 的上下背景值可

表 1 JXA - 8230 型电子探针谱仪配置基本信息

Table 1 Basic configuration of JXA - 8230 EPMA spectrometer

波谱道数	晶体类型	计数器类型	分光晶体	罗兰圆半径 (mm)
CH1	XCE 型	GPC	TAP/LDE1	140
CH2	XCE 型	GPC	TAP/LDE2	140
CH3	XCE 型	XPC	LIF/PETJ	140
CH4	H 型	H - XPC	LIFH/PETH	100
CH5	L 型	XPC	LIFL/PETL	140

能会在其他两个元素的峰位或者峰的拖尾处,由于微量元素的峰背比低,峰值强度较背景强度并未高出太多,即使因测量位置的微小偏差带来的微弱干扰,也会对结果产生较大的影响<sup>[33]</sup>,因此在测试时需要根据定性分析谱图对上下背景位置进行调整,避免因背景扣除带来的偏差。

本次实验测试条件对应样品编号及选用的上下背景位置见表2。

## 2 结果与讨论

按照上述各种测试条件,对三组样品进行测试(表3),并将测试结果绘制成柱状图(图2)。

### 2.1 SiO<sub>2</sub>测试结果分析

从SiO<sub>2</sub>的测试结果可以看出,Si作为主量元素时,Ta和W采用A、B、C、D四种条件都会存在不同程度干扰。特别是在B测试条件下,由于干扰严重,干扰产生较多的Ta和W,会对Si的ZAF校正系数存在一定的影响,从而导致Si含量偏高。只有在E测试条件下,也就是采用晶面间距更小的LIF晶体测试L $\alpha$ 线系,可以将Si与Ta和W区分开来,Si作为主量元素不会对微量元素Ta和W产生干扰。这对微区原位测试花岗岩中含钨及含铌钽的硅酸盐矿物(如云母、榍石等),研究花岗岩成矿能力控制、花岗岩与成矿作用的关系都是值得注意的<sup>[34-35]</sup>。

表2 样品编号及背景位置

Table 2 Sample number and background position

样品编号	Si			Ta			W		
	晶体-线系	上背景 (Bg <sup>-</sup> )	下背景 (Bg <sup>+</sup> )	晶体-线系	上背景 (Bg <sup>-</sup> )	下背景 (Bg <sup>+</sup> )	晶体-线系	上背景 (Bg <sup>-</sup> )	下背景 (Bg <sup>+</sup> )
Si-A	TAP-K $\alpha$	5.00	5.00	TAP-M $\alpha$	8.18	5.00	TAP-M $\alpha$	5.19	5.42
Si-B	TAP-K $\alpha$	5.00	5.00	TAP-M $\beta$	5.00	5.00	TAP-M $\beta$	5.00	7.30
Si-C	TAP-K $\alpha$	5.00	5.00	PETL-M $\alpha$	8.48	5.00	PETL-M $\alpha$	9.31	10.13
Si-D	TAP-K $\alpha$	5.00	5.00	PETL-M $\beta$	5.00	6.14	PETL-M $\beta$	5.00	5.74
Si-E	TAP-K $\alpha$	5.00	5.00	LIFL-L $\alpha$	5.96	7.09	LIFL-L $\alpha$	5.00	5.00
Ta-A	TAP-K $\alpha$	5.00	6.44	TAP-M $\alpha$	5.00	5.00	TAP-M $\alpha$	5.00	5.30
Ta-B	TAP-K $\alpha$	5.00	6.44	TAP-M $\alpha$	5.00	5.00	TAP-M $\beta$	7.52	8.03
Ta-C	TAP-K $\alpha$	5.00	6.44	TAP-M $\alpha$	5.00	5.00	PETL-M $\alpha$	5.00	4.45
Ta-D	TAP-K $\alpha$	5.00	6.44	TAP-M $\alpha$	5.00	5.00	PETL-M $\beta$	5.00	3.91
Ta-E	TAP-K $\alpha$	5.00	6.44	TAP-M $\alpha$	5.00	5.00	LIFL-L $\alpha$	5.00	5.00
Ta-F	PETL-K $\alpha$	9.94	9.43	TAP-M $\alpha$	5.00	5.00	TAP-M $\beta$	7.50	9.76
W-A	TAP-K $\alpha$	6.44	5.00	TAP-M $\alpha$	5.00	5.00	TAP-M $\alpha$	5.00	5.00
W-B	TAP-K $\alpha$	6.44	5.00	TAP-M $\beta$	5.65	5.00	TAP-M $\alpha$	5.00	5.00
W-C	TAP-K $\alpha$	6.44	5.00	PETL-M $\alpha$	5.00	5.00	TAP-M $\alpha$	5.00	5.00
W-D	TAP-K $\alpha$	6.44	5.00	PETL-M $\beta$	5.00	5.00	TAP-M $\alpha$	5.00	5.00
W-E	TAP-K $\alpha$	6.44	5.00	LIFL-L $\alpha$	5.00	5.00	TAP-M $\alpha$	5.00	5.00
W-F	PETL-K $\alpha$	8.87	5.00	PETL-M $\alpha$	5.00	5.00	TAP-M $\alpha$	5.00	5.00

### 2.2 金属Ta测试结果分析

Ta对Si和W的干扰情况,从金属Ta的测试结果可以看出,Si无论采用TAP还是PETL都无法避免Ta对Si的干扰。针对这种情况,可以考虑采用干扰更小的PETL-K $\alpha$ (F测试条件)并对其干扰校正,进而扣除Ta对Si的干扰。而对于W元素,在A、C、E、F四种测试条件下,都存在一定程度的干扰,选择B、D测试条件,则会避开Ta的干扰。也就是说测试W时,选择M $\beta$ 线系,无论采用TAP还是PETL都可以做到不受Ta的干扰,建议采用计数更高的TAP-M $\beta$ 来测试。

### 2.3 金属W测试结果分析

从金属W的测试结果可以看出,W作为主量元素时,Si选择TAP-K $\alpha$ 进行测试存在一定的干扰,选择PETL-K $\alpha$ 能够很好地避免干扰。Ta元素在A、B、D测试条件下都能测试到一定含量的Ta,在C、E、F测试条件下不存在干扰情况。也就是说,Ta可以选择PETL-M $\alpha$ 或者LIFL-L $\alpha$ 进行测试可以避免来自W对Ta的干扰,建议选择计数强度更高的PETL-M $\alpha$ 测试结果更为准确。

钽、钨两元素经常以类质同象的形式存在<sup>[26]</sup>,因此,无论是测试铌钽矿还是钨矿,测试中都要注意它们之间互相干扰的问题,才能得到较为准确的结果。

表3 SPI样品测试结果、误差和检出限

Table 3 Analytical results, errors and detection limits of SPI samples

样品编号	Si			Ta			W			总量 (%)
	含量 (%)	1 $\sigma$ 误差 (%)	检出限 ( $\mu\text{g/g}$ )	含量 (%)	1 $\sigma$ 误差 (%)	检出限 ( $\mu\text{g/g}$ )	含量 (%)	1 $\sigma$ 误差 (%)	检出限 ( $\mu\text{g/g}$ )	
Si-A-01	100.71	0.23	158.00	0.67	4.01	147.00	1.11	2.66	140.00	102.49
Si-A-02	99.69	0.23	164.00	0.67	1.00	147.00	1.07	2.78	146.00	101.43
Si-A-03	100.31	0.23	152.00	0.70	3.86	146.00	1.17	2.56	141.00	102.19
Si-B-01	103.77	0.23	161.00	7.52	1.14	393.00	6.34	1.17	324.00	117.62
Si-B-02	103.22	0.23	166.00	7.41	1.16	405.00	6.46	1.16	317.00	117.09
Si-B-03	102.76	0.23	157.00	7.46	1.15	399.00	6.22	1.19	328.00	116.44
Si-C-01	99.74	0.23	171.00	0.07	34.19	169.00	0.12	17.69	137.00	99.94
Si-C-02	98.94	0.23	169.00	0.12	20.90	158.00	0.10	23.08	155.00	99.16
Si-C-03	99.63	0.23	169.00	0.10	25.40	160.00	0.09	24.20	146.00	99.81
Si-D-01	100.87	0.23	165.00	0.95	9.93	813.00	2.67	3.76	486.00	104.49
Si-D-02	100.74	0.23	165.00	1.05	9.17	804.00	2.70	3.78	514.00	104.49
Si-D-03	100.73	0.23	156.00	0.94	10.50	879.00	2.53	3.91	500.00	104.21
Si-E-01	100.50	0.23	159.00	/	100.00	227.00	/	524.99	254.00	100.51
Si-E-02	100.38	0.23	156.00	/	100.00	227.00	/	100.00	180.00	100.38
Si-E-03	100.45	0.23	157.00	/	366.45	223.00	/	109.87	178.00	100.48
Ta-A-01	0.66	1.63	68.00	101.09	0.28	323.00	14.70	0.56	201.00	116.44
Ta-A-02	0.70	1.56	69.00	100.75	0.28	324.00	14.80	0.55	197.00	116.25
Ta-A-03	0.66	1.62	68.00	100.58	0.29	310.00	14.72	0.56	198.00	115.96
Ta-B-01	0.76	1.45	61.00	100.97	0.28	326.00	/	100.00	471.00	101.73
Ta-B-02	0.74	1.47	61.00	100.59	0.28	320.00	/	100.00	467.00	101.33
Ta-B-03	0.75	1.47	61.00	100.60	0.28	317.00	/	100.00	462.00	101.35
Ta-C-01	0.78	1.41	60.00	100.66	0.28	319.00	3.12	1.55	179.00	104.55
Ta-C-02	0.85	1.33	61.00	100.80	0.29	329.00	2.78	1.77	206.00	104.43
Ta-C-03	0.78	1.41	60.00	100.24	0.29	323.00	3.03	1.63	193.00	104.05
Ta-D-01	0.76	1.45	60.00	100.99	0.28	319.00	/	100.00	276.00	101.75
Ta-D-02	0.75	1.46	60.00	100.74	0.28	328.00	/	100.00	280.00	101.50
Ta-D-03	0.75	1.47	60.00	101.24	0.28	331.00	/	100.00	282.00	101.99
Ta-E-01	0.66	1.67	67.00	100.69	0.29	331.00	0.23	17.70	392.00	101.58
Ta-E-02	0.67	1.65	66.00	100.68	0.29	327.00	0.27	15.13	390.00	101.62
Ta-E-03	0.69	1.61	67.00	101.64	0.28	325.00	0.19	21.00	392.00	102.53
Ta-F-01	0.11	7.76	52.00	100.91	0.28	329.00	/	100.00	556.00	101.02
Ta-F-02	0.09	9.44	56.00	100.79	0.28	321.00	/	100.00	555.00	100.88
Ta-F-03	0.10	8.44	56.00	100.39	0.28	323.00	/	100.00	547.00	100.49
W-A-01	0.12	4.44	64.00	0.30	6.67	176.00	99.03	0.28	345.00	99.45
W-A-02	0.12	4.59	64.00	0.31	6.40	172.00	98.52	0.29	337.00	98.94
W-A-03	0.12	4.35	63.00	0.31	6.40	175.00	99.04	0.28	333.00	99.48
W-B-01	0.12	5.13	65.00	18.77	0.56	518.00	106.99	0.29	345.00	125.87
W-B-02	0.13	4.58	64.00	18.63	0.57	544.00	107.56	0.28	352.00	126.31
W-B-03	0.13	4.61	64.00	18.71	0.56	535.00	108.14	0.28	337.00	126.97
W-C-01	0.12	4.50	64.00	/	100.00	390.00	98.37	0.29	334.00	98.49
W-C-02	0.13	4.26	63.00	/	100.00	355.00	99.51	0.28	332.00	99.63
W-C-03	0.12	4.46	63.00	/	100.00	359.00	99.38	0.28	334.00	99.50
W-D-01	0.13	4.21	63.00	2.44	4.30	1093.00	100.43	0.28	343.00	103.00
W-D-02	0.12	4.62	65.00	2.67	4.05	1101.00	101.13	0.28	333.00	103.92
W-D-03	0.12	4.49	64.00	2.56	4.18	1110.00	99.97	0.29	347.00	102.65
W-E-01	0.12	4.52	65.00	/	109.37	515.00	99.32	0.28	336.00	99.48
W-E-02	0.12	4.50	65.00	/	100.00	519.00	99.97	0.28	337.00	100.09
W-E-03	0.12	4.40	64.00	/	100.00	516.00	99.77	0.28	343.00	99.90
W-F-01	/	84.16	67.00	/	100.00	394.00	99.71	0.28	335.00	99.72
W-F-02	/	1978.06	67.00	/	100.00	380.00	99.64	0.28	341.00	99.64
W-F-03	/	100.00	68.00	/	100.00	369.00	99.85	0.28	337.00	99.85

注：“/”表示低于检出限。

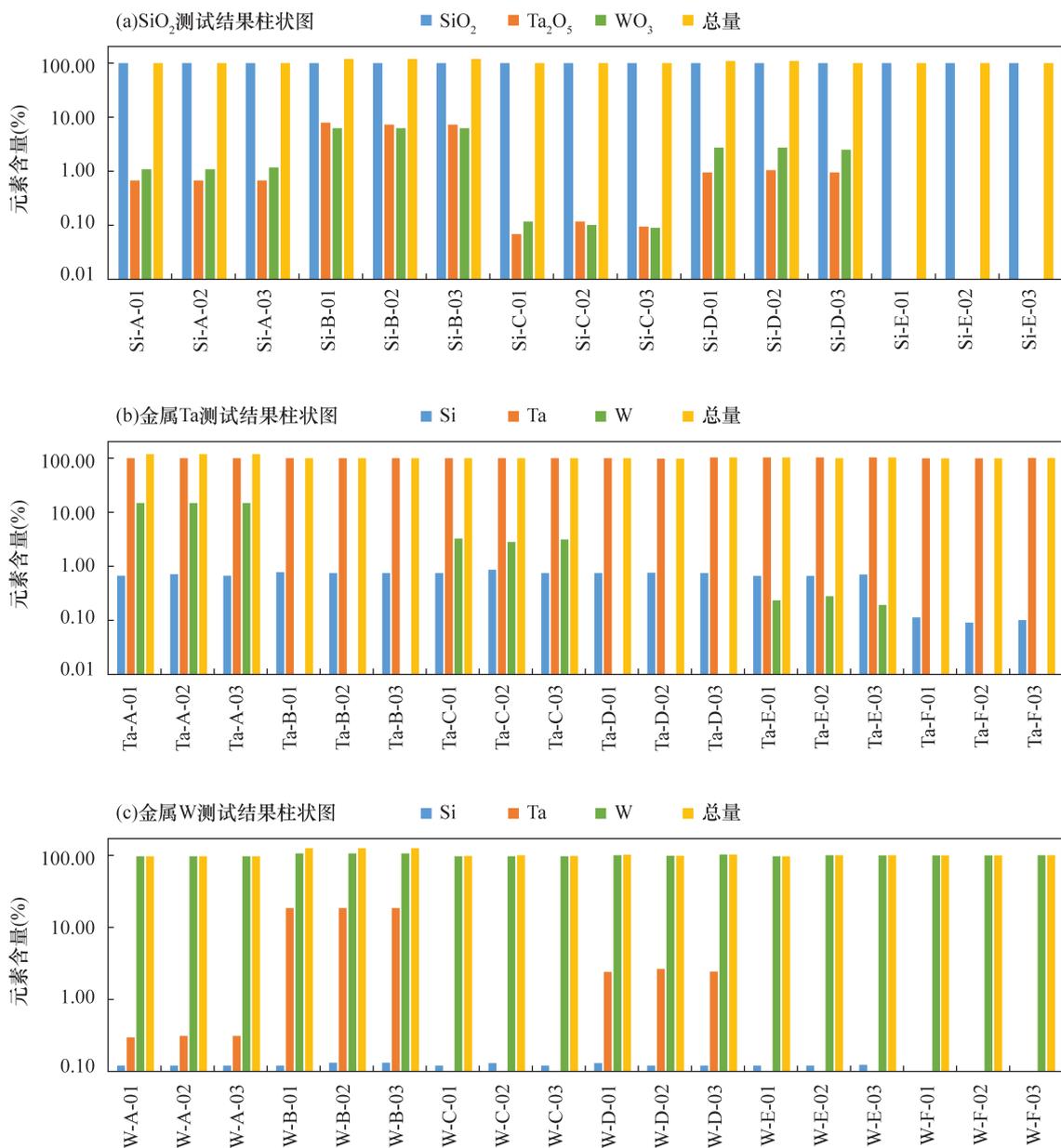


图2 测试结果柱状图

Fig. 2 Histogram of test results (a—SiO<sub>2</sub>; b—metal Ta; c—metal W)

### 3 结论

本次研究针对日常测试中遇到的 Si、Ta、W 元素谱峰位置重叠问题,以 SPI 标样公司的 SiO<sub>2</sub>、金属 Ta 和 W 为研究对象,仔细梳理了三者之间的干扰关系。在实际的电子探针测试过程中,待测矿物很少为单一主量矿物,大多数样品都要比本文研究对象的成分复杂得多,需要透彻理解元素干扰、谱峰重叠的原理以及谱峰剥离的方法,根据实际情况进行调整,以保证测试数据的准确性。例如,当 Ta 和 W 都有一定含量时,建议 Si 使用 PET - K $\alpha$  配合 Ta 对 Si 的干扰校正, W 采用 TAP - M $\beta$ , Ta 选择 PET - M $\alpha$

进行测试更为合理。

本文只讨论元素之间干扰问题,对于采用电压 15kV、电流 20nA、主量元素计数时间 10/5s、微量元素计数时间 30/15s ~ 60/30s 是否合适,需要根据矿物中 Si、Ta、W 元素的不同含量来具体讨论。

### 4 参考文献

- [1] 周剑雄. 矿物微区分析概论[M]. 北京:科学出版社, 1980.  
Zhou J X. Introduction to mineral microregion analysis [M]. Beijing: Science Press, 1980.

- [2] 周剑雄,毛水和,陈克樵,等. 电子探针分析[M]. 北京:地质出版社,1988.  
Zhou J X, Mao S H, Chen K Q, et al. Electron probe microanalysis [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1988.
- [3] 徐萃章. 电子探针分析原理[M]. 北京:科学出版社, 1990.  
Xu C Z. Principle of electron probe analysis [M]. Beijing: Science Press, 1990.
- [4] 毛景文,谢桂青,郭春丽,等. 华南地区中生代主要金属矿床时空分布规律和成矿环境[J]. 高校地质学报, 2008, 14(4): 510 - 526.  
Mao J W, Xie G Q, Guo C L, et al. Spatial - temporal distribution of Mesozoic ore deposits in South China and their metallogenic settings [J]. Geological Journal of China Universities, 2008, 14(4): 510 - 526.
- [5] 毛景文,陈懋弘,袁顺达,等. 华南地区钦杭成矿带地质特征和矿床时空分布规律[J]. 地质学报, 2011, 85(5): 636 - 658.  
Mao J W, Chen M H, Yuan S D, et al. Geological characteristics of the Qinhang (or Shihang) metallogenic belt in South China and spatial - temporal distribution regularity of mineral deposits [J]. Acta Geologica Sinica, 2011, 85(5): 636 - 658.
- [6] 李洁. 华南中生代稀有金属花岗岩岩浆演化与热液作用过程的矿物学约束[D]. 广州:中国科学院广州地球化学研究所, 2015.  
Li J. Mineralogical constraints on magmatic and hydro - thermal evolutions of the Mesozoic rare - metal granites in South China [D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2015.
- [7] Melcher F, Graupner T, Gäbler H E, et al. Tantalum - (niobium - tin) mineralisation in African pegmatites and rare metal granites: Constraints from Ta - Nb oxide mineralogy, geochemistry and U - Pb geochronology [J]. Ore Geology Reviews, 2015, 64: 667 - 719.
- [8] 代鸿章,王登红,刘丽君,等. 电子探针和微区 X 射线衍射研究陕西镇安钨 - 铍多金属矿床中祖母绿级绿柱石[J]. 岩矿测试, 2018, 37(3): 336 - 345.  
Dai H Z, Wang D H, Liu L J, et al. Study on emerald - level beryl from the Zhen' an W - Be polymetallic deposit in Shannxi Province by electron probe microanalyzer and micro X - ray diffractometer [J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(3): 336 - 345.
- [9] 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. EPMA - SEM study on the rare earth minerals from the Huayangchuan uranium rare polymetallic deposit Shannxi Province [J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(1): 145 - 155.
- [10] Nash W P, Crecraft H R. Partition coefficients for trace elements in silicic magmas [J]. Pergamon, 1985, 49(11): 2309 - 2322.
- [11] Stephen J B R. Quantitative trace analysis by wavelength - dispersive EPMA [J]. Mikrochimica Acta: An International Journal for Physical and Chemical Methods of Analysis, 2000, 132(2 - 4): 145 - 151.
- [12] Batanova V G, Sobolev A V, Kuzmin D V. Trace element analysis of olivine: High precision analytical method for JEOL JXA - 8230 electron probe microanalyser [J]. Chemical Geology, 2015, 419: 149 - 157.
- [13] 王娟,陈意,毛騫,等. 金红石微量元素电子探针分析[J]. 岩石学报, 2017, 33(6): 1934 - 1946.  
Wang J, Chen Y, Mao Q, et al. Electron microprobe trace element analysis of rutile [J]. Acta Petrologica Sinica, 2017, 33(6): 1934 - 1946.
- [14] Batanova V G, Sobolev A V, Magnin V. Trace element analysis by EPMA in geosciences: Detection limit, precision and accuracy [J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2018, 304(1): 012001.
- [15] Cui J Q, Yang S Y, Jiang S Y, et al. Improved accuracy for trace element analysis of Al and Ti in quartz by electron probe microanalysis [J]. Microscopy and Microanalysis, 2019, 25(1): 47 - 57.
- [16] 崔继强,郭晨彬,张若曦,等. 电子探针多道波谱仪同时测试同一个元素的方法: 以石英中 Al 和 Ti 含量的测试为例[J]. 高校地质学报, 2021, 27(3): 340 - 348.  
Cui J Q, Guo S B, Zhang R X, et al. EPMA simultaneous determination of an element by multi - spectrometer: A case study of the determination of Al and Ti contents in quartz [J]. Geological Journal of China Universities, 2021, 27(3): 340 - 348.
- [17] Pyle J M, Spear F S, Wark D A. Electron microprobe analysis of REE in apatite, monazite and xenotime: Protocols and pitfalls [J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2002, 48(1): 337 - 362.
- [18] 周剑雄,陈振宇,芮宗瑶. 独居石的电子探针钍 - 铀 - 铅化学测年[J]. 岩矿测试, 2002, 21(4): 241 - 246.  
Zhou J X, Chen Z Y, Rui Z Y. Th - U - Pb chemical dating of monazite by electron probe [J]. Rock and Mineral Analysis, 2002, 21(4): 241 - 246.
- [19] Stefan P, Stephan K. Effect of melt composition on the partitioning of trace elements between titanite and silicate melt [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,

- 2004,69(3):695-709.
- [20] 聂潇,王宗起,陈雷,等. 蚀变粗面岩中再平衡结构黑云母的电子探针分析[J]. 岩矿测试,2019,38(5):565-574.  
Nie X, Wang Z Q, Chen L, et al. Electron microprobe analysis of biotite with reequilibration texture in altered trachyte[J]. Rock and Mineral Analysis,2019,38(5):565-574.
- [21] 张迪,陈意,毛騫,等. 电子探针分析技术进展及面临的挑战[J]. 岩石学报,2019,35(1):261-274.  
Zhang D, Chen Y, Mao Q, et al. Progress and challenge of electron probe microanalysis technique [J]. Acta Petrologica Sinica,2019,35(1):261-274.
- [22] 陈意,胡兆初,贾丽辉,等. 微束分析测试技术十年(2011~2020)进展与展望[J]. 矿物岩石地球化学通报,2021,40(1):1-35,253.  
Chen Y, Hu Z C, Jia L H, et al. Progress of microbeam analytical technologies in the past decade (2011—2020) and prospect[J]. Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry,2021,40(1):1-35,253.
- [23] 王微,姚立,于洪林. 电子探针微量元素精确测试方法初探[J]. 电子显微学报,2004(4):423.  
Wang W, Yao L, Yu H L. A preliminary study on the precise determination of microelements by electron probe [J]. Journal of Electron Microscopy,2004(4):423.
- [24] 姚立. 低含量、微量元素的电子探针分析方法研究与应用[D]. 长春:吉林大学,2008.  
Yao L. Research and application of electron probe microanalytical method for minor and trace elements [D]. Changchun:Jinlin University,2008.
- [25] Michael J J, Michael L W. Analytical perils (and progress) in electron microprobe trace element analysis applied to geochronology: Background acquisition, interferences, and beam irradiation effects[J]. American Mineralogist, 2015,90(4):526-546.
- [26] 刘源骏. 铌钽地质及普查勘探[M]. 北京:地质出版社,1979.  
Liu Y J. Niobium tantalum geology and exploration[M]. Beijing:Geological Publishing House,1979.
- [27] 郭春丽,郑佳浩,楼法生,等. 华南印支期花岗岩类的岩石特征、成因类型及其构造动力学背景探讨[J]. 大地构造与成矿学,2012,36(3):457-472.  
Guo C L, Zheng J H, Lou F S, et al. Petrography, genetic types and geological dynamical settings of the Indosinian granitoids in South China [J]. Geotectonica et Metallogenia,2012,36(3):457-472.
- [28] Stepanov A S, Hermann J. Fractionation of Nb and Ta by biotite and phengite: Implications for the “missing Nb paradox”[J]. Geology,2013,41:303-306.
- [29] 王盘喜,包民伟. 我国钽铌等稀有金属矿概况及找矿启示[J]. 金属矿山,2015(6):92-97.  
Wang P X, Bao M W. General situation and prospecting revelation of tantalum - niobium rare metal deposits in China[J]. Metal Mine,2015(6):92-97.
- [30] 李丽婵,黄思莹,李金勇,等. 五台地区铁瓦殿岩体中铌钽矿物的成因矿物学研究[J]. 河北地质大学学报,2020,43(5):51-54.  
Li L C, Huang S Y, Li J Y, et al. Genetic mineralogy study on niobium and tantalum minerals in iron tile hall rock mass in Wutai Mountain[J]. Journal of Hebei Geo - University,2020,43(5):51-54.
- [31] 李小犁. 电子探针微量元素分析的一些思考[J]. 高校地质学报,2021,27(3):306-316.  
Li X L. Several perspectives on microprobe trace elements analysis[J]. Journal Geological of Colleges and Universities,2021,27(3):306-316.
- [32] 姚立,田地,梁细荣. 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. Progress in background subtraction and spectral interference correction in electron probe microanalysis [J]. Rock and Mineral Analysis,2008,27(1):49-54.
- [33] 胡欢,王汝成,谢磊,等. 基于大罗兰圆( $R=140\text{mm}$ )大分光晶体的 SPI 独居石标样化学成分精准测定[J]. 高校地质学报,2021,27(3):317-326.  
Hu H, Wang R C, Xie L, et al. High precision analysis of chemical composition of SPI monazite standard on large spectrometer of 140mm rowland circle [J]. Journal Geological of Colleges and Universities,2021,27(3):317-326.
- [34] 王汝成,朱金初,张文兰,等. 南岭地区钨锡花岗岩的成矿矿物学:概念与实例[J]. 高校地质学报,2008,14(4):485-495.  
Wang R H, Zhu J C, Zhang W L, et al. Ore - forming mineralogy of W - Sn granites in the Nanling Range: Concept and case study[J]. Geological Journal of China Universities,2008,14(4):485-495.
- [35] 刘莹,谢磊,王汝成,等. 赣北大湖塘矿床的含铌钽与含钨花岗岩成岩成矿特征对比研究[J]. 地质学报,2018,92(10):2120-2137.  
Liu Y, Xie L, Wang R H, et al. Comparative study of petrogenesis and mineralization characteristics of Nb - Ta - bearing and W - bearing granite in the Dahutang deposit, northern Jiangxi Province [J]. Acta Geologica Sinica,2018,92(10):2120-2137.

# The Experimental Conditions for Quantitative Determination of Trace Elements Si, Ta and W in Rare Polymetallic Ore by Electron Probe Microanalyzer

XU Shuang<sup>1</sup>, XU Congcong<sup>2</sup>, GUO Tengda<sup>1</sup>, LIN Peijun<sup>1</sup>, LI Fengchun<sup>1</sup>, WANG Jilin<sup>1</sup>,  
GU Qingyu<sup>1</sup>, LUAN Rijian<sup>1</sup>, ZHANG Yuqiang<sup>1</sup>, LI Zengsheng<sup>3</sup>, YANG Hui<sup>1</sup>, WEI Wei<sup>1</sup>

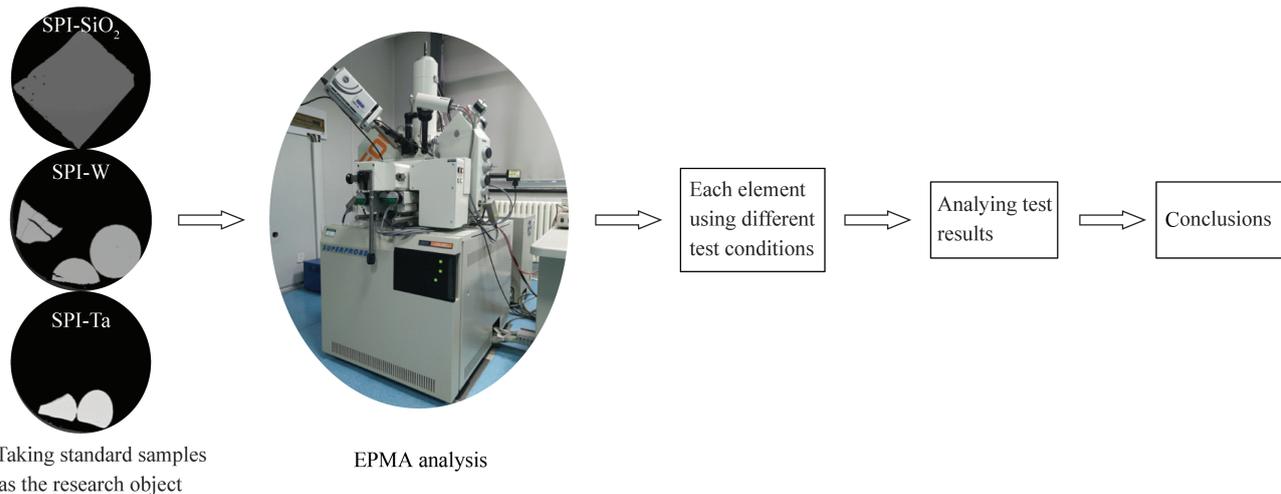
(1. Testing Center of Shandong Bureau of China Metallurgical Geology Administration, Jinan 250014, China;

2. The 801 Institute of Hydrogeology and Engineering Geology, Shandong Provincial Bureau of Geology & Mineral Resources, Jinan 250014, China;

3. Shandong Institute of Geological Sciences, Jinan 250014, China)

## HIGHLIGHTS

- (1) The spectral peaks of Si, Ta and W overlap and interfere with each other during electron probe microanalysis (EPMA).
- (2) LIF -  $L\alpha$  is recommended for Ta and W when only Si is dominant. PET -  $K\alpha$  with Ta interference correction, and TAP -  $M\beta$  are respectively recommended for Si and W when only Ta is dominant. PET -  $K\alpha$  and PET -  $M\alpha$  are respectively recommended for Si and Ta when only W is dominant.
- (3) When both Ta and W are dominant, it is recommended to use PET -  $K\alpha$  for Si with Ta interference correction, TAP -  $M\beta$  and PET -  $M\alpha$  for W and Ta, respectively.



**ABSTRACT**

**BACKGROUND:** In recent years, the study of rare polymetallic ore tends to be increasingly detailed. As one of the important research methods, electron probe quantitative analysis has made great progress in trace element measurement. During analysis, in addition to increasing the beam size and time to reduce the detection limit, more attention should be paid to removing the interference from other elements, especially the main elements. During the routine testing of rare polymetallic samples, Si, Ta, W interfere with each other. Such interference affects the analytical results of trace elements, and is not easily detected due to its low content, thus affecting the accuracy of the final conclusion.

**OBJECTIVES:** To determine the interference relationship among Si, Ta and W under different analytical conditions.

**METHODS:** Taking  $\text{SiO}_2$ , metal Ta and W of SPI as the research object, each element was analyzed under different conditions by electron probe microanalyzer.

**RESULTS:** In the analysis of silicate, TAP -  $\text{K}\alpha$  is used for Si, and LIF -  $\text{L}\alpha$  is recommended for Ta and W. In the analysis of niobium tantalum ore, it is suggested to use PET -  $\text{K}\alpha$ , PET -  $\text{M}\alpha$  and TAP -  $\text{M}\beta$  for Si, Ta and W, respectively; since 100% Ta will produce about 0.1% Si, therefore, the results are more accurate with the interference correction of Ta on Si.

**CONCLUSIONS:** It is important to understand the spectral peak stripping method and the principle of element interference and spectral peak overlap, adjusting the parameters according to the actual situation to ensure the accuracy of data.

**KEY WORDS:** rare polymetallic deposits; silicon; tantalum; wolfram; electron probe microanalyzer; spectral interference