

SO<sub>2</sub>, 通过毛细管作用向上, 致使顶板不断硅化, 从而可证明成矿作用主要是在成岩阶段发生的。这一现象过去容易被误认为是热液矿床的硅化, 但附近无火成岩分布。

北黑山地区斑脱岩矿层在后期风化阶段主要是Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>含量增高, 而钠蒙脱石的含量变化不大。

我国近年来在浙江西部侏罗纪地层及新疆南部石炭二叠纪地层找到了大型斑脱岩, 后又在河南、山东、广西等省(区)的钙蒙脱石下面找到了斑脱岩, 优质矿不多, 有待进一步寻找。但有些地区因生产上的急

需, 采用人工改型, 如用苏打活化, 使Ca型→Na型, 也是必要的。

著名的美国铝土矿粘土地质学家、粘土矿物协会副会长Sam. H. Patterson陪同地质考察, 回国后又寄来不少地质资料, 特致谢意。

#### 参考文献

- [1] Knechtel, et al.: Geol. Sur. Bull., 1962, 1082-M, p. 991
- [2] Keller, W. D.: Clays and Clay Minerals, 1986, V. 34, No. 2, p. 191
- [3] 王鸿禧, 《膨润土》, 北京, 地质出版社, 1980年, 第5页

## A Preliminary Study on Bentonite (Na - Montmorillonite) of North Black Hills, USA

Liu Changling

(Tianjin Geological Institute, Ministry of Metallurgical Industry)

### Abstract

North Black Hills district is situated in South Dakota, Montana and Wyoming and occupies an area of several thousand square kilometres. Bentonite, multilayered in occurrence, is occurred in Cretaceous system. The principal ore bodies are hosted in the Mowey formation of Cretaceous system. Ores are pure in quality and consist of 90-95% Na-montmorillonite. It is considered that the deposit is of sedimentary-lithogenetic origin, the Na-montmorillonite being derived from volcanic materials, latter eroded by sea water and finally formed the deposit by deposition and diagenesis. The gradual silicification of its apical plate is the evidence of desilicification for the ores in the diagenesis stage.

## X 射线能谱分析中谱线重叠问题

李桢熙

(吉林省地质科学研究所)

扫描电子显微镜上配接Si(Li)探测器X射线能谱仪, 进行地质样品分析时, 由于它的峰, 背比值较低和谱线分辨率不如X射线波谱仪, 尽管探测效率很高, 仍然存在谱线的干扰或重叠现象。谱线的干扰或重叠现象主要划分为三个类型: 相邻或相近元素同一线系(K、L、M)的谱线之间重叠; 原子序数较低的K线系谱线与原子序数较高的L线系谱线之间的重叠; 原子序数较低的K线系谱线与原子序数高的L线系谱线以及原子序数高的M线系谱线之间的重叠。为了保证X射线能谱分析中定性分析的准确性, 本文介绍了辨认和处理干扰或重叠谱线的技巧。

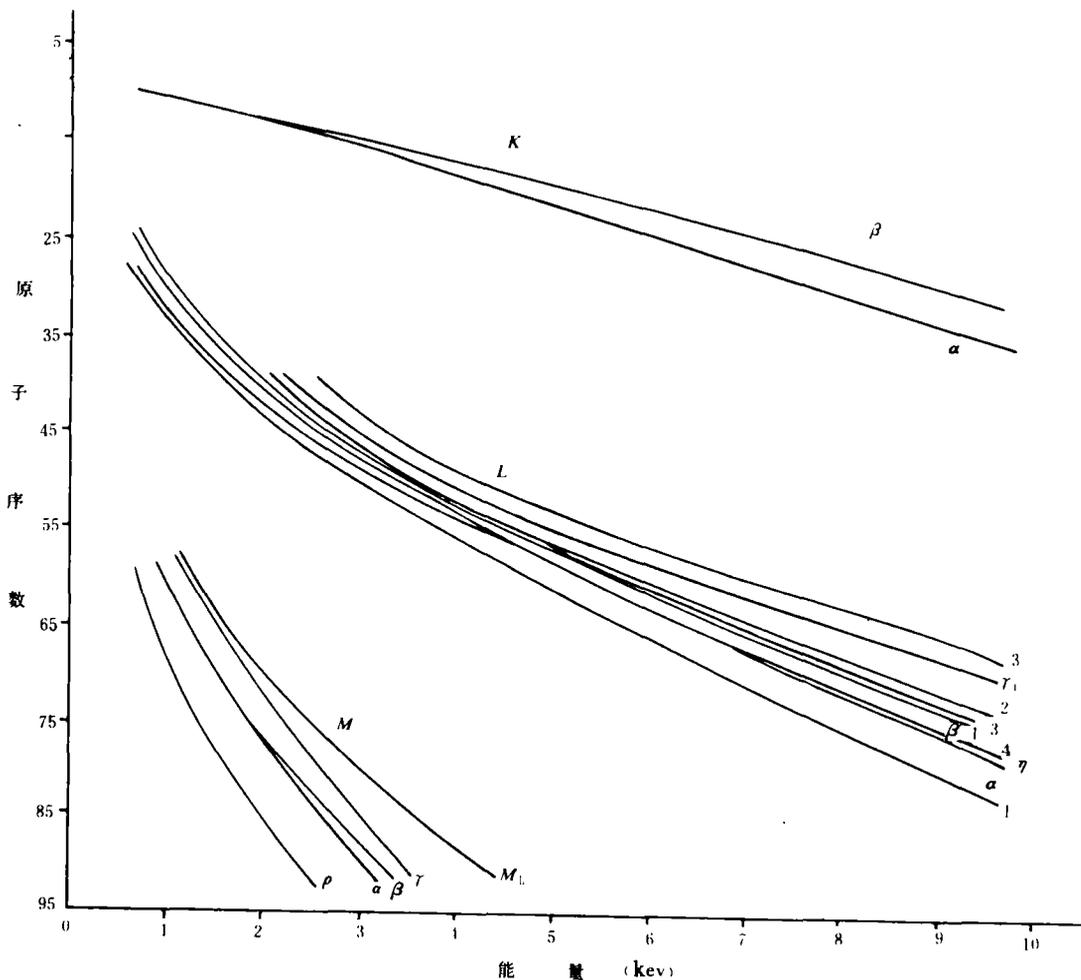
由于Si(Li)探测器X射线能谱仪具有探测效率高、空间分辨率好、分析速度快等特点, 特

别适合配接在扫描电镜上, 观察粗糙样品的表面形态特征, 同时也能进行微区成分分析。

众所周知,利用高速电子激发出样品中所含元素的特征X射线,经展谱和测定其波长或能量及其强度,可以对样品进行定性、定量分析。在X射线能谱分析中,辨认和处理重叠谱线是保证定性分析的准确和迅速、减少定量分析误差的关键。尽管一般的X射线能谱仪,借助于电子计算机对重叠谱线进行数学处理和各种影响因素的校正,在某种程度上使谱线重叠问题得以克服。然而多数情况下,也要靠人的经验去辨认,否则常会引起漏测元素或把重叠谱线误定为某一元素的特征X射线,造成定量分析的误差。本文从实际应用出发,着重介绍X射线能谱分析中辨认重叠谱线的具体方法,以便提高定性分析的准确性和定量分析的精确性。

### 特征X射线能谱谱线的重叠

高速电子束轰击样品引起原子中电子的轨道跃迁,并释放出具有一定能量的特征X射线。由于跃迁的轨道不同,每种元素的特征X射线由K、L、M、……线系组成,每个线系又可分成如 $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ 、 $\beta_1$ 、 $\beta_2$ 等支线系。也就是说,一个原子受激后,会产生若干条特征X射线。若把元素周期表中所有元素的特征X射线分别按上述各支线系作图,以特征X射线的能量为横坐标,原子序数为纵坐标,全部线系将构成一系列不同的曲线(图)。若对应某一能量截取这些曲线,不难发现其能量相邻部位,普遍存在彼此间能量相差很小, Si(Li)探测器无法分辨的几条特征X射线。由



原子序数与元素特征X射线能量关系图

此可见，X射线能谱分析中谱线的重叠是不可避免的普遍现象。

### 主要特征X射线能谱的重叠类型

X射线能谱的重叠现象与原子的电子轨道跃迁释放出来的X射线光子能量相近，和Si(Li)探测器分辨率的限制以及其内产生载流子的统计性引起的谱线宽化等原因有关。

正如原子序数与特征X射线能量关系图上所

表 1

测定谱线			重叠谱线			$\Delta E$ (keV)
原子序数	谱线名称	能量 (keV)	原子序数	谱线名称	能量 (keV)	
20	CaK <sub>α</sub>	3.690	19	KK <sub>α</sub>	3.598	0.101
21	ScK <sub>α</sub>	4.088	20	CaK <sub>β</sub>	4.012	0.076
22	TiK <sub>α</sub>	4.508	21	ScK <sub>β</sub>	4.460	0.048
23	VK <sub>α</sub>	4.949	22	TiK <sub>β</sub>	4.931	0.018
24	CrK <sub>α</sub>	5.411	23	VK <sub>β</sub>	5.426	0.015
25	MnK <sub>α</sub>	5.894	24	CrK <sub>β</sub>	5.946	0.052
26	FeK <sub>α</sub>	6.394	25	MnK <sub>β</sub>	6.489	0.095
27	CoK <sub>α</sub>	6.924	26	FeK <sub>β</sub>	7.057	0.133
28	NiK <sub>α</sub>	7.741	27	CoK <sub>β</sub>	7.648	0.093
40	ZrL <sub>α1</sub>	2.042	39	YL <sub>α1</sub>	1.995	0.047
41	NbL <sub>α1</sub>	2.166	40	ZrL <sub>α1</sub>	2.124	0.042
42	MoL <sub>α1</sub>	2.293	41	NbL <sub>α1</sub>	2.257	0.036
43	TcL <sub>α1</sub>	2.424	42	MoL <sub>α1</sub>	2.394	0.030
44	RuL <sub>α1</sub>	2.558	43	TcL <sub>α1</sub>	2.536	0.022
45	RhL <sub>α1</sub>	2.696	44	RvL <sub>α1</sub>	2.683	0.013
46	PdL <sub>α1</sub>	2.838	45	RhL <sub>α1</sub>	2.834	0.004
47	AgL <sub>α1</sub>	2.984	46	RdL <sub>α1</sub>	2.990	0.006
48	CdL <sub>α1</sub>	3.133	47	AgL <sub>α1</sub>	3.150	0.017
49	InL <sub>α1</sub>	3.286	48	CdL <sub>α1</sub>	3.316	0.030
50	SnL <sub>α1</sub>	3.443	49	InL <sub>α1</sub>	3.487	0.044
51	SbL <sub>α1</sub>	3.604	50	SnL <sub>α1</sub>	3.662	0.058
52	TeL <sub>α1</sub>	3.769	51	SbL <sub>α1</sub>	3.843	0.074
53	IL <sub>α1</sub>	3.937	52	TeL <sub>α1</sub>	4.029	0.092
56	BaL <sub>α1</sub>	4.465	54	XeL <sub>α1</sub>	4.420	0.045
57	LaL <sub>α1</sub>	4.650	55	CsL <sub>α1</sub>	4.619	0.031
58	CeL <sub>α1</sub>	4.839	56	BaL <sub>α1</sub>	4.827	0.012
59	PrL <sub>α1</sub>	5.033	57	LaL <sub>α1</sub>	5.041	0.008
60	NdL <sub>α1</sub>	5.229	58	CeL <sub>α1</sub>	5.261	0.032
61	PmL <sub>α1</sub>	5.432	59	PrL <sub>α1</sub>	5.488	0.056
62	SmL <sub>α1</sub>	5.635	60	NdL <sub>α1</sub>	5.721	0.026

示：一定的测试条件下，对于某种元素哪一个线系的谱线是“主峰”，哪一个线系的谱线是“次峰”，哪一个线系的谱线不能出现等，与原子序数的大小密切相关。原子序数相近的元素之间往往产生同一线系α线与β线的重叠；原子序数相差较大的元素之间，出现原子序数低的元素的K线系与原子序数较高的元素的L线系或M线系的重叠。

### 谱线的重叠类型：

1. 同线系能谱中原子序数相近的元素的β线与α线重叠。原子序数相差1或2的相邻元素之间，前一种元素的β线与后一种的α线重叠，此类重叠在地质样品中常见（表1）。

2. 原子序数低的K系谱线与原子序数较高的元素的L系谱线重叠。原子序数之比通常为1:2左右的元素之间，原子序数低的K系谱线与原子序数较高的L系谱线重叠。因为L系谱线远比K系谱线繁杂，当样品中其含量较高时，次要谱线的重叠现象也不可忽视（表2）。

表 2

测定谱线			重叠谱线			$\Delta E$ (keV)
原子序数	谱线名称	能量 (keV)	原子序数	谱线名称	能量 (keV)	
20	CaK <sub>α</sub>	3.690	51	SbL <sub>α1</sub>	3.604	0.086
21	ScK <sub>α</sub>	4.088	53	IL <sub>α1</sub>	3.937	0.051
22	TiK <sub>α</sub>	4.508	56	CsL <sub>α1</sub>	4.465	0.043
23	VK <sub>α</sub>	4.949	59	PrL <sub>α1</sub>	5.033	0.084
24	CrK <sub>α</sub>	5.411	61	Pm <sub>α1</sub>	5.432	0.021
25	MnK <sub>α</sub>	5.894	63	EnL <sub>α1</sub>	5.845	0.049
26	FeK <sub>α</sub>	6.398	65	TbL <sub>α1</sub>	6.272	0.116
27	CoK <sub>α</sub>	6.924	68	ErL <sub>α1</sub>	6.947	0.023
28	NiK <sub>α</sub>	7.471	70	YbL <sub>α1</sub>	7.414	0.057
29	CuK <sub>α</sub>	8.040	72	HfL <sub>α1</sub>	7.898	
30	ZnK <sub>α</sub>	8.630	75	ReL <sub>α1</sub>	8.651	
31	GaK <sub>α</sub>	9.241	77	IrL <sub>α1</sub>	9.174	
32	GeK <sub>α</sub>	9.874	79	AuL <sub>α1</sub>	9.712	

3. 原子序数低的K系谱线与原子序数较高的L系谱线和原子序数高的元素的M系谱线的重叠。多数情况下，K系谱线强度较弱，重叠情况又很复杂，容易被忽略（表3）。

表 3

测定谱线			重叠谱线			重叠谱线		
原子序数	谱线名称	能量 (keV)	原子序数	谱线名称	能量 (keV)	原子序数	谱线名称	能量 (keV)
11	NaK <sub>α</sub>	1.041	31	GaL <sub>α1</sub>	1.098	61	PmM <sub>α1</sub>	1.032
			62	SmM <sub>α1</sub>	1.081	32	GeL <sub>α1</sub>	1.188
12	MgK <sub>α</sub>	1.253	64	GdM <sub>α1</sub>	1.185	65	TbM <sub>α1</sub>	1.240
			66	DyM <sub>α1</sub>	1.293	33	AsL <sub>α1</sub>	1.282
13	AlK <sub>α</sub>	1.486	68	ErM <sub>α1</sub>	1.405	69	TmM <sub>α1</sub>	1.462
			70	YbM <sub>α1</sub>	1.507	34	SeL <sub>α1</sub>	1.379
14	SiK <sub>α</sub>	1.739	72	HfM <sub>α1</sub>	1.645	73	TaM <sub>α1</sub>	1.702
			74	WM <sub>α1</sub>	1.775	37	RbL <sub>α1</sub>	1.691
15	PK <sub>α</sub>	2.013	76	OsM <sub>α1</sub>	1.921	77	IrM <sub>α1</sub>	1.988
			78	PtM <sub>α1</sub>	2.066	39	YL <sub>α1</sub>	1.922
16	SK <sub>α</sub>	2.307	80	HgM <sub>α1</sub>	2.196	81	TlM <sub>α1</sub>	2.271
			82	PbM <sub>α1</sub>	2.345	41	NbL <sub>α1</sub>	2.166
17	ClK <sub>α</sub>	2.621	84	PoM <sub>α1</sub>	2.502	85	AtM <sub>α1</sub>	2.582
			86	RnM <sub>α1</sub>	2.663	44	RuL <sub>α1</sub>	2.558
18	ArK <sub>α</sub>	2.957	88	RaM <sub>α1</sub>	2.829	89	AcM <sub>α1</sub>	2.913
			90	TbM <sub>α1</sub>	2.996	45	RhL <sub>α1</sub>	2.696
19	KK <sub>α</sub>	3.312	92	UM <sub>α1</sub>	3.171	46	PdL <sub>α1</sub>	2.838
			47	AgL <sub>α1</sub>	2.984	48	CdL <sub>α1</sub>	3.133

## 对重叠谱线的辨认

分析样品之前, 选好最佳测试条件, 尽可能降低逃逸峰、和峰等干扰。对常用 X 射线能量范

围内不同的能量区可能出现的特征能谱及其谱线重叠情况心中有数, 以免寻找谱线时盲目。要设法了解欲测样品的主要成分、杂质成分, 若其中含有原子序数相邻的元素时, 注意同线系  $\alpha$  线与

$\beta$ 线的重叠,若有原子序数相差很大的元素时,注意原子序数低的元素的K系谱线与原子序数高的元素的L系谱线或M系谱线的重叠。尽可能了解取样环境和制样过程等,以便对一些不明显、不合理的元素的谱线大胆地予以否定。

在扫描电镜条件下,由于受工作电压限制,一些重元素不能激发出K系特征X射线,只能选择L系或M系谱线做为“主峰”。如前图所示:当 $Z < 35$ 时,以K系线为主峰;当 $35 < Z < 75$ 时,以L系线为主峰;当 $Z > 75$ 时,以M系线为主峰。当 $30 < Z < 40$ 时,K系线与L系线所起的作用相差不大;当 $Z > 40$ 时,不出现K系线;当 $Z < 80$ 时,不出现L系线。由此可推测不同能区谱线的重叠类型。

特征X射线能谱一般呈高斯峰,若肉眼观察到谱峰明显不对称,可以怀疑为重叠谱线。但是,随着原子序数的增大谱线将越来越宽、并分叉,当原子序数大到一定程度,分叉多达几个。L系谱线最繁杂,L系谱线可以误为 $L_{\alpha 1.2}$  (1)、 $L_{\beta 1}$  (0.7)、 $L_{\beta 2}$  (0.3)、 $L_{\gamma 1}$  (0.08)、 $L_{\gamma 3}$  (0.03)、 $L_j$  (0.04)、 $L_n$  (0.01)。括号中的数字为近似的相对权,该值随原子序数和电子束能量的改变而变化。3 keV以下的X射线能量范围内,L系谱线不能很好地分开,往往呈现为一个不对称的谱峰。M系谱线误有 $M_{\alpha (1)}$ 、 $M_{\beta (2.6)}$ 、 $M_{\gamma (0.06)}$ 、 $M_{\tau}$  (0.05)等。其中 $M_{\alpha}$ 和 $M_{\beta}$ 分不开,其他的谱线强度弱,谱峰明显不对称。因此,注意积累不同元素特征X射线的形态特征,有助于判断一些不对称谱线是否为重叠谱线。

如果在谱线比较复杂难以区分的情况下,可以改变工作电压,强大或减少X射线能量范围,观察与吸收边相应的能量消失情况和高能端出现的X射线能谱。从那些最强谱线开始,按能量大小次序进行辨认(高能端K、L或M系谱线的能量差大容易辨认)。辨认出一个元素之后,应指出给定的X射线能量范围内可能出现的其余谱线。如高能区观察到Cu、Zn和Ga等元素的K系线后,要查明低能区是否出现其L系谱线;高能区观察到An、Pt和Mg等元素的L系谱线后,要在低能区查明是否出现其M系谱线。

样品中某种元素的含量越高、谱线数越多,谱线的强度增大,谱线的宽度增加,谱线重叠几率上升。相反,样品中某种元素的含量越低,主要谱线的强度越降低,次要谱线的强度也按比例下降或消失。因此,测定样品中微量元素的含量时,往往无法用其他次要谱线验证某种元素的主要谱线,甚至由于微量元素的主要谱线的强度很低,常常被相邻的强谱线包埋,难以辨认的情况屡见不鲜。故要谨慎对待,除了通过标样反复核对外,还要用X射线波谱分析予以验证。

实践证明: X射线能谱分析中普遍存在着重叠谱线,特别是重元素在常用X射线能量范围内往往出现几条特征X射线。一般情况下这几条特征X射线不一定全部被其他元素谱线重叠。只要其中有一条不重叠或重叠不太严重的谱线存在,就可能提供分析的线索。例如5.4 keV X射线能量区就有 $CrK_{\alpha}$ 、 $VK_{\beta}$ 、 $PmL_{\alpha}$ 或 $PrL_{\beta}$ 等相邻谱线的重叠,似乎难以分开。但是,对 $CrK_{\alpha}$ 线,在5.95 keV处有 $CrK_{\beta}$ 线,其强度相当于 $CrK_{\alpha}$ 线的六分之一;对 $VK_{\beta}$ 线,在4.95 keV处有 $VK_{\alpha}$ 线,其强度相当于 $VK_{\beta}$ 线的6倍; $PmL_{\alpha}$ 和 $PrL_{\beta}$ 线也成群地出现可供验证的其他谱线。以此类推,只要逐条逐段地进行分析,不难辨认重叠谱线。

### 结束语

为了保证定性分析的准确性和定量分析的精确性,必须熟练地辨认重叠谱线。辨认重叠谱线的过程中,要对重叠谱线进行剥离。剥离的次序应该从低原子序数到高原子序数的元素谱线。采用库存谱最小二乘法、多项式拟合和高斯峰拟合等方法对重叠谱线进行剥离。

本文介绍了一些X射线能谱分析中可供辨认重叠谱线的诸因素,但是,无论哪一种因素都不可能是万能的,切记要根据样品中不同的元素组合和含量的差异进行具体分析。

### 参考文献

- [1] Eugence P. Bertin: «Principle and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis», 1970
- [2] Russ J.C. Energy Dispersion X-Ray Analysis. Amer. Society for Testing Materials. Spec. Tech. Pub., No. 485 Philadelphia. 1971

- [ 3 ] Reed S. J. B.: Electron Microprobe Analysis Cambridge University Press. 1975  
 [ 4 ] Brombach J. D.: X-Ray Spectrometry.

- Vol 7, No. 2, 81, 1978  
 [ 5 ] Om Jahari (ed) « Scanning Electron Microscopy » published by SEM Inc., 1978

## On the Superposition of Characteristic Spectral-lines in Energy Dispersive X-ray Spectral Analysis

Li Zhenxi

(Jilin Institute of Geological Sciences)

### Abstract

In use of a scanning electron microscope fitted on a Si (Li) energy dispersive X-ray spectrometer (EDS) for geological sample analysis, because of its low peak-to-background ratio and resolution capability inferior to wave dispersive X-ray spectrometer (WDS), spectral-line superposition and interference are frequently observed.

In practice, spectral-line superposition or interference may be grouped into three types: superposition of spectral lines of the same spectrum series (K, L, or M) from adjacent or neighbouring elements in the periodic table; superposition of K line from element of lower atomic number and L line from element of higher atomic number; and the superposition of K, L, and M lines from elements with their atomic numbers one after another in the periodic table.

Techniques for identifying and resolving the superposed spectral line are presented in order to ensure the accuracy of qualitative analysis.

### 用旧钻杆接头改制蘑菇头

我矿钻探队采用 $\varnothing 50$ 钻杆和 $\varnothing 60$ 公母接头配备钻具,使用斜脱式提引器提升钻杆。所用的蘑菇头原是用圆钢加工,材料浪费大,加工成本高。后来改用旧的钻杆公接头制作蘑菇头,加工简单,效果又好。

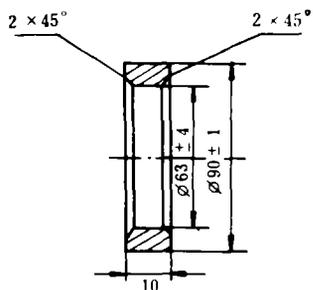


图 1

蘑菇头作法: ①将无裂纹无偏磨的公接头丝扣的顶部切车 5 ~ 10 毫米 (视丝扣磨损情况而定), 之后在原 1 : 5 锥度螺纹基础上改切出需要的蘑菇头连接螺

纹 (见图 2), 把接头的右端切短 20 毫米; ②用 $\varnothing 90$ 的旧钢粒或合金钻头料切成如图 1 的短圈; ③把短圈焊在接头上 (图 2), 便成为需要的蘑菇头。

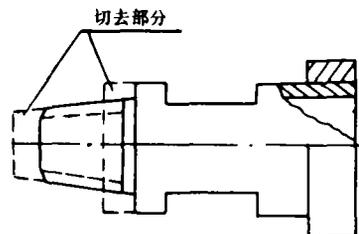


图 2

经试验,改制的蘑菇头可承受 15 吨的拉力不发生破坏。初步估算,每件蘑菇头可节省加工费 8 元左右,且节约了钢材。

(汝城钨矿 涂胜安供稿)