

## 用同位素质谱技术发现山西古风化壳型稀土金属矿床

王银喜<sup>1,2</sup>, 李惠民<sup>1,2</sup>, 杨杰东<sup>1,2</sup>, 沈亚谦<sup>1,2</sup>, 柴东浩<sup>3</sup>,  
陈平<sup>4</sup>, 裘丽雯<sup>2</sup>, 陈小民<sup>5</sup>, 赵宁曦<sup>6</sup>, 朱诚<sup>6</sup>, 戈建军<sup>7</sup>

(1. 南京大学现代分析中心, 江苏 南京 210093; 2. 南京大学成矿作用国家重点实验室, 江苏 南京 210093;  
3. 山西省地质研究所, 山西 太原 030006; 4. 山西省国土资源局, 山西 太原 030006;  
5. 中国科学院南京地质古生物研究所, 江苏 南京 210008; 6. 南京大学城市与资源学系, 江苏 南京 210093;  
7. 南京市儿童医院, 江苏 南京 210005)

**摘要:** 对山西石炭纪铝土矿中钐(Sm)和钕(Nd)元素含量的化学制备和同位素质谱稀释分析方法进行了详细探讨, 采用固体同位素质谱技术发现了山西古风化壳型稀土金属矿床。可能总稀土的强富集是在本区形成风化壳吸附型轻稀土金属矿床的主要成因。研究结果表明: 在山西沁源大峪和平陆曹川的稀土含量达到风化壳吸附型轻稀土金属和稀土铝土矿床工业指标。山西古风化壳型稀土金属矿床是在华北地区首次发现的稀土金属矿床。

**关键词:** 质谱学; 稀土金属矿床的发现; 固体同位素质谱技术; 古风化壳型

**中图分类号:** O 657. 63; O 61. 33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2003) 02-394-04

### 1 山西古风化壳型稀有稀土矿床的发现始末

自 1995 年以来, 山西省国土资源局陈平和山西省地质科学研究所柴东浩担任“山西铝土矿矿床成因与矿床模式研究”项目主持人对山西中部、西部及东部总计 20 个铝土矿床进行观测、采样和研究<sup>[1]</sup>。同年, 南京大学王银喜受项目主持人柴东浩的委托组织了南京大学现代分析中心和地球科学系、中国科学院南京地质古生物研究所和南京地质矿产所相关教授与专家对山西铝土矿进行了例行常规分析。首先在采用南京大学现代分析中心 VG354 固体同位素质谱仪进行例

行的同位素分析过程中, 意外地从铝土矿中发现其钐(Sm)和钕(Nd)含量异常的数据, 尔后与多家单位应用多种现代分析手段进行了精密的分析与研究。研究发现, 在山西沁源大峪铝土矿和平陆曹川黑灰色粘土岩和铝土岩中发现锂、铍及其他稀土含量的异常值, 并达到矿床工业指标。基于这些数据, 柴东浩立即将相同样品或类似样品送交国土资源部权威检测中心进行检测验证, 所得结果与南京大学提供的结果完全一致。这些稀有稀土矿床与华北 G 层铝(粘)土矿为同一层位, 而华北 G 层铝(粘)土矿早已被确认为“堆积沉积在长期风化古陆上的风化壳矿床”<sup>[2]</sup>。由此, 陈平、柴东浩和王银喜等在华北首次发现了 G

收稿日期: 2003-01-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号 40271103); 国土资源部“山西铝土矿矿床成因与矿床模式研究”基金资助项目(原地矿部治料定: 94-05); 南京大学科研处应用开发基金、南京大学成矿作用国家重点实验室和南京大学分析测试基金资助项目

作者简介: 王银喜(1955~), 男(汉族), 江苏南京人, 副教授, 地球化学专业

E-mail: w yxnu@sohu.com



层铝土矿中相伴生的风化壳型稀有稀土金属矿床。

## 2 地质概况

新发现的矿床构造上属塔里木—华北板块的 III 级构造单元—山西地块<sup>[3]</sup>。山西 G 层铝(粘)土矿(为铁铝岩组<sup>[4]</sup>)以及伴生的风化壳型稀有稀土矿床积聚于该陆块的内部。大峪铝土及稀有稀土矿床位于山西沁水煤田南部的霍东地区, 即霍山背斜东翼, 铝土矿体自北向西南集中分布, 长达 60 km, 其中发现了富含稀有稀土的铝土矿。曹川稀有稀土矿床位于山西平陆煤田产地, 其铝土矿和稀有稀土铝土矿是豫西陕(县)—澠(池)—新(安)铝土矿成矿区的一部分。山西省铝土矿及伴生稀有稀土矿床的矿体形态主体为层状和似层状, 矿体产状与围岩一致, 构造多为块状构造, 结构多为风化壳碎屑。矿物组合主要为一水硬铝石和高岭石, 次要矿物为勃姆石、绿泥石、伊利石。

## 3 同位素质谱稀释分析方法

同位素质谱仪是利用电磁学原理使同位素离子按照质荷比( $m/z$ )进行分离, 从而测定同位素丰度的科学仪器<sup>[5]</sup>。同位素质谱稀释分析方法的原理是: 在已知量的同位素稀释剂和未知量正常元素的混合物中确定某元素的同位素组成。本次实验所用的<sup>149</sup>Sm 和<sup>145</sup>Nd 稀释剂是含有已知浓度的 Sm 和 Nd 元素的溶液, 而它们的同位素组成已由于它们各自的一种天然同位素得到富集而发生了变化。在被分析的样品中, Sm 和 Nd 元素的同位素成分是已知的, 而浓度却未知。因而, 已知量样品溶液和已知量 Sm 和 Nd 同位素稀释剂混合时, 通过混合物中的同位素组成来计算样品溶液中 Sm 和 Nd 元素的含量。分别由同位素稀释法公式(1)得到样品中相应的 Sm 和 Nd 元素的浓度( $\mu\text{g/g}$ )<sup>[6]</sup>:

$$N_w = \frac{S_w W_N A b_s^A - R_M A b_s^B}{W_s R_M A b_N^B - A b_N^A} \quad (1)$$

式(1)中,  $W_N$  和  $W_s$  分别为样品和稀释剂中该元素的原子量;  $A b_s^A$  为正常元素中同位素 A

的丰度, 依此类推;  $R_M$  为混合物中的同位素 A 与 B 之比;  $N_w$  和  $S_w$  分别为混合物中正常元素和稀释剂的重量, 而其单位可以是 g, mg 或  $\mu\text{g}$ 。

本次工作采用同位素稀释质谱分析方法, 即在样品中加入 Sm 和 Nd 同位素稀释剂, 再经过混合酸消解技术, 用离子色层技术分离常量元素和稀土元素(REE), 再经过 Sm 与 Nd 的化学分离, 其浓缩物送至同位素质谱进行检测。在三灯丝钽和铼带组件上测定 Sm 和 Nd 元素及同位素样品点, 用磷酸作为发射剂。

本次研究的 Sm 和 Nd 同位素和元素分析均在南京大学现代分析中心英国 VG354 同位素质谱仪上完成。美国 La Jolla Nd 同位素标准  $\eta$  (<sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd) 测定值为  $0.511860 \pm 6$  ( $2\sigma, n=8$ ); 美国 BCR-1 标样中  $\eta$  (<sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd) 测定值为  $0.512642 \pm 8$  ( $2\sigma, n=9$ ); Sm 和 Nd 元素含量分别为  $6.83 \pm 0.02 \mu\text{g/g}$  和  $29.37 \pm 0.1 \mu\text{g/g}$ 。详细的化学制备、质谱分析方法、标准结果与流程本底见有关文献<sup>[7]</sup>。应用南京大学现代分析中心的美国 TA-1100 型等离子发射光谱仪(ICP-OES)和南京大学成矿作用国家重点实验室的法国 JY 型 ICP-OES 同时对 Sm 和 Nd 进行分析。

## 4 同位素质谱测定数据与 ICP 方法比对

我国稀土资源丰富, 在 20 世纪 80 年代于华南地区发现了离子型稀土矿, 该矿床至今仅在中国发现, 是我国特有的稀土矿。1995 年至 1996 年间, 王银喜在参与陈平和柴东浩主持的有关山西铝土矿地质研究中, 应用同位素质谱技术首先发现山西铝土矿中 Sm 和 Nd 稀土元素异常, 并与南京大学 ICP-OES 数据进行了比对, 结果列于表 1。表 1 表明, 同位素质谱技术分析手段得到的 Sm 和 Nd 稀土元素异常高的数据与南京大学 ICP-OES 所得的数据完全一致。由于 Sm 和 Nd 是属于 15 个 REE 中的其中两个元素, 它们之间一般成正相关的配分关系, 即 Sm 和 Nd 元素含量异常高, 则其余 REE 含量相应也高。

表 1 山西石炭纪铝土矿、铝土岩及粘土岩中 Sm 和 Nd 元素、轻稀土和总稀土含量

Table 1 Concentrations for Sm, Nd, LREE and REE in Carboniferous bauxite mine, bauxite rock and bauxite clay rock formation in Shanxi massif

No.	编号 (Serial no.)	矿区 (Mineral location)	位置 (Position)	同位素质谱分析 (Isotope mass spectrometry)		ICP 等离发射光谱分析 (ICP-OES)		TR <sub>203</sub>	TR <sub>203</sub>
				Sm/	Nd/	Sm/	Nd/	/(W%)	/(W%)
				( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	ICP	ICP
1	MD01	沁源	矿层	70.3	415	69.2	408	0.251	0.2637
2	MD02	沁源	矿层	72.1	421	70.4	411	0.255	0.2682
3	MD03	沁源	矿层	66.7	412	67.4	405	0.247	0.2592
4	MC01	平陆	粘土	31.2	191	29.2	184	0.106	
5	MC02	平陆	粘土	29.4	187	30.8	189	0.109	
6	MS02	娄烦	矿层	11.9	93.9	12.6	96.7	0.091	
7	MS03	娄烦	矿层	12.5	97.5	11.9	91.3	0.090	
8	MS05	娄烦	矿层	23.7	222	21.2	218	0.107	
9	MS04	娄烦	矿层	13.5	95.6	12.1	93.2	0.089	
10	YG01	阳泉	矿层	25.8	120	23.7	126	0.068	
11	YG02	阳泉	矿层	25.6	121	21.2	114	0.064	
12	YG03	阳泉	矿层	24.3	118	22.5	120	0.066	
13	MG05	兴县	粘土	24.5	181	22.1	178	0.102	

## 5 稀土矿床的工业品位及经济意义

分析结果表明, Sm 和 Nd 元素多数异常高, 分别达约 20  $\mu\text{g}/\text{g}$  至 70  $\mu\text{g}/\text{g}$  和 100  $\mu\text{g}/\text{g}$  至 400  $\mu\text{g}/\text{g}$ , 部分地区 REE 总含量达到 0.102% ~ 0.251% (工业品位<sup>[6]</sup>为 0.1%); 另一部分地区 REE 总含量达到 0.089% ~ 0.091%, 边界工业品位为 0.08%, 风化壳吸附型轻稀土金属矿床的边界品位为 0.08%, 工业品位为 0.1%, 可采厚度 1 m<sup>[8]</sup>。

需要指出的是, 由于稀土(主要是轻稀土)在粘土岩(矿)及铝土矿中的富集及强烈富集, 建立了本地区古风化壳型稀有稀土矿床的形成基础。从分析结果来看, 目前除在沁源大峪铝土矿发现较大规模的稀有稀土矿以外, 另外平陆曹川、宁武向斜南西端、阳泉地区、五台白家庄铝土矿区和河南省亦有稀有和稀土金属元素含量异常分布。据初步估计, 仅沁源大峪在内的霍山背斜东翼的稀有稀土铝土矿其储量为 1.0~1.5 亿吨, 相应的稀有稀土金属矿床储量比较可观, 如果在此设生产厂, 经济效益当属上乘。风化壳型稀有稀土矿床是在我国华南最先发现的新工业类型,

是稀有稀土金属的主要来源之一。山西 G 层铝土矿中相伴生的风化壳型稀有稀土矿床在华北属于首次发现。该矿是属于风化壳离子吸附型, 即不是以单矿物形式存在, 而是离子状态吸附在铝土和粘土矿物表面, 与华南风化壳类型<sup>[9]</sup>基本一致, 而且华北型除富集稀土外还富集锶、铈等稀有元素。由于风化壳型铝土矿在我国北方分布较广, 尤其山西、河南已发现其稀有稀土元素异常。根据这一规律可以大胆推测, 紧邻的西部陕西等地以及西南的风化壳铝土矿中都有可能发现稀有稀土矿。因此在山西发现的风化壳稀有稀土矿对中部和西部地区经济发展将起到积极推动作用。

## 6 结论

(1) 采用南京大学现代分析中心的 VG354 固体同位素质谱仪, 通过同位素稀释质谱分析方法, 在铝土矿中发现其钐(Sm)钕(Nd)含量异常的数据;

(2) 与多家单位采用多种现代分析手段精密分析与研究对比, 结果在山西沁源大峪铝土矿和

平陆曹川黑灰色粘土岩和铝土岩中发现稀土含量的异常值,并达到矿床工业指标,部分地区稀土元素总含量达到0.102%~0.251%(工业品位<sup>[6]</sup>为0.1%);另一部分地区稀土元素总含量达到0.089%~0.091%,边界工业品位为0.08%;

(3)山西G层铝土矿中相伴生的风化壳型稀有稀土矿床在华北属于首次发现。该矿是属于风化壳离子吸附型,即不是以单矿物形式存在,而是离子状态吸附在铝土和粘土矿物表面,与华南风化壳类型<sup>[9]</sup>基本一致。

#### 参考文献:

- [1] 陈平,柴东浩 山西铝土矿地质学研究[M] 山西:科学出版社,1998
- [2] 陈平,柴东浩 山西地块石炭纪铝土矿沉积地球化学研究[M] 山西:科学出版社,1997
- [3] 程裕淇 中国区域地质概论[M] 北京:地质出版社,1994
- [4] 刘鸿允,董育培,应思维 太原西山上古生代含煤地层研究[J] 科学通报,1957,18(4).
- [5] Moore LJ, Mood JR, Barnes JW Gramlich, et al Trace Determination of Rubidium and Strontium in Silicate Glass Standard Reference Materials[J]. Anal Chem, 1973, 45: 2384~2387.
- [6] Gunter Faure Principles of Isotope Geology[M]. John Wiley & Sons, 1977.
- [7] 王银喜,杨杰东,陶仙聪,等 化学矿物和岩石样品的Sm-Nd同位素实验方法,研究及其应用[J] 南京大学学报(自然科学版), (2): 297~308
- [8] 地质矿产标准化技术委员会起草 国土资源部稀土矿和稀有金属矿床地质勘探规范[S] 国家标准:GF9302,2000
- [9] 池汝安,徐景明,何培炯,等 华南花岗岩风化壳中稀土元素地球化学及矿石性质研究[J] 地球化学,1995:24(3):261~268

## Palaeoweathering Type Rare Earth Element Deposit in Shanxi Determined by Solid Isotope Mass Spectrometry

WANG Yin-xi<sup>1,2</sup>, LI Huiming<sup>1,2</sup>, YANG Jie-dong<sup>1,2</sup>, SHEN Ya-qian<sup>1,2</sup>, CHA IDong-hao<sup>3</sup>  
CHEN Ping<sup>4</sup>, QIU Liwen<sup>2</sup>, CHEN Xiaoming<sup>5</sup>, ZHAO Lin-xi<sup>6</sup>, ZHU Cheng<sup>6</sup>, GE Jie-jun<sup>7</sup>

(1. Center of Modern Analysis, Nanjing University, Nanjing 210093, China;

2 State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, Nanjing University, Nanjing 210093, China;

3 Shanxi Institute of Geological Sciences, Taiyuan 030006, China;

4 Shanxi Bureau of Geology and Mineral Resources, Taiyuan 030006, China;

5 Nanjing Institute of Geology and Palaeontology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China;

6 Department of City and Resources, Nanjing University, Nanjing 210093, China;

7 Nanjing Children Hospital, Nanjing 210005, China)

**Abstract:** The extraordinary concentrations for Sm, Nd and other rare earth elements from Carboniferous bauxite in Shanxi massif were investigated by chemical preparations and isotope dilution mass spectrometry. The palaeoweathering type rare earth deposit was discovered by solid isotope mass spectrometry. Especially, the strong concentration of  $\Sigma$ REE make it possible to form the weathering crust absorption-type LREE deposit in the area. The result showed the amount of rare earth in Dayu, Qinyuan and Caochuan, Pinglu in Shanxi province was up to the industrial level of weathering crust absorption-type LREE mineral deposits and REE-bauxite deposits. According to the national and international reports, Palaeoweathering type rare earth element deposits from Shanxi was first discovered in North China.

**Key words:** mass spectrometry; discovery in rare earth deposit; solid isotope mass spectrometry