

白马辉长岩单矿物中稀土元素的中子活化分析和地球化学特征

杨瑞琪

(中国科学院高能物理研究所, 中国科学院核分析技术开放实验室, 北京 100080)

介绍了用预浓集-中子活化分析法测定攀西地区白马辉长岩单矿物中质量分数在 10^{-8} 量级的稀土元素。方法包括样品熔融、化学组分离和放射性测量。结果表明, 各种单矿物中 10 个稀土元素 (La、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Tm、Yb 和 Lu) 的测定值与标准岩石样品的分析值吻合很好。

关键词 预浓集-中子活化分析 稀土元素 单矿物

单矿物是组成岩石的基本单元, 单矿物中稀土元素 (REE) 的地球化学特征能提供岩浆分异及演化的大量信息^[1]。然而, 单矿物中的钛磁铁矿、钛铁矿、斜长石和单斜辉石中 REE 含量很低, 质量分数远低于 1×10^{-6} , 而大量的基体元素 Fe、Ti、Ca、Al、Na、K、Cr、Ni、Co 和 Sc 等元素, 严重干扰微量 REE 的测定。为此, 采用照射前化学组分离的方法, 以达到减少干扰, 富集稀土元素的目的。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 试剂 Dowex AG50W-X8 阳离子交换树脂, 粒径为 0.074—0.149mm。过氧化钠、三乙醇胺、乙二胺、EDTA、 H_2O_2 均为分析纯。使用重蒸过的 HCl 和 HNO_3 , 所用配制试剂的水均为二次石英重蒸水。

1.1.2 玻璃交换柱 内径 10mm, 交换柱高 70mm, 下有玻璃砂片, 上带一贮液槽。

1.1.3 仪器 γ 谱仪测量系统: 包括两台大体积的 HPGe 探测器, 其分辨率为 1.85keV (对 ^{60}Co 1332keV), 相对效率为 28%, 分别由美国 Canberra 及 Ortec 公司生产。多道分析器为 Ortec 公司产品以及 IBM 微机。

1.2 实验方法

1.2.1 化学组分离 组分离流程示于图 1。准确称取单矿物粉末 100—300mg, 先用 HCl 和

收稿日期: 1995-10-13 收到修改稿日期: 1996-03-26

HF 除去大量的基体硅,然后加入 Na_2O_2 ,在 650°C 下熔融。用三乙醇胺、乙二醇、EDTA 和过氧化氢作掩蔽剂,使 Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Mn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 等离子进入溶液,与稀土氢氧化物沉淀分离。最后通过阳离子交换树脂柱进一步分离纯化微量的稀土元素。

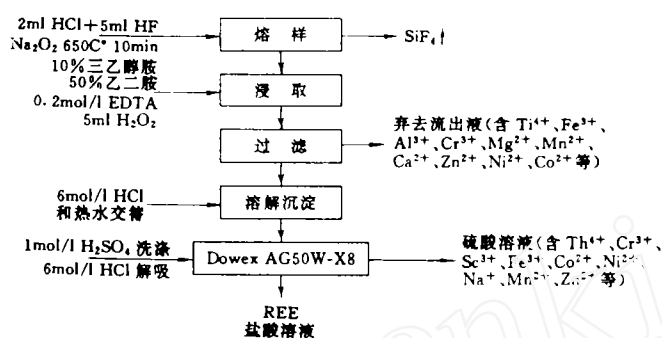


图1 REE 化学分离流程

1.2.2 样品制备 将离子交换柱分离纯化后的稀土盐酸溶液置于电热板上浓缩至干,用少量 2mol/l HNO_3 进一步除尽 HCl ,然后用石英蒸馏水转移样品至聚四氟乙烯薄膜上,并用石英蒸馏水洗涤烧杯五六次,每次浓缩至一滴。在红外灯下烘干,用两层高纯铝箔包裹。

1.2.3 照射 将上述包好的样品与自配的液体混合标准样^[2]、美国 USGS-DTS-1(纯橄岩)标准参考物质以及我国地质矿产部制备的国家级标准 DZε-1(超镁铁岩)一并装入铝罐中,置于中国原子能科学研究院重水反应堆中照射。中子注量率为 $6 \times 10^{13} \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$,辐照时间为 24h。

2 结果和讨论

2.1 柱子操作条件的选择

2.1.1 吸附酸度的选择 比较了在 0.5 、 1.0 和 2.0mol/l HCl 介质中,酸度对树脂吸附稀土和解吸的影响,结果示于图 2。从图 2 看出,在上述三个酸度下,稀土元素均达到全部吸附。但以 0.5mol/l 的吸附酸度为好,此时洗脱容易,峰形尖锐,无显著的拖尾现象。

2.1.2 淋洗液酸度的选择 研究了不同酸度下对稀土元素解吸的影响。使用 ^{140}La 、 ^{160}Tb 和 ^{152}Eu 作放射性示踪剂,在 0.5mol/l 酸度下加入 1ml 混合稀土元素作载体,实验结果示于图 3。由图 3 可以看出,用 6mol/l HCl 淋洗,淋洗体积达 70ml 时

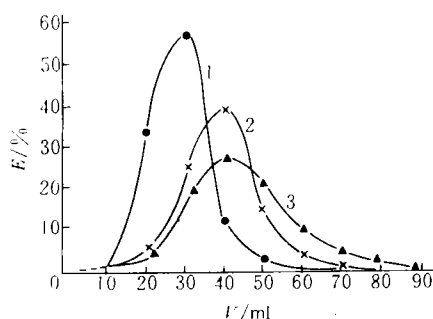


图2 酸度对稀土元素洗脱的影响
 $c_{\text{HCl}}/\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$: 1—0.5, 2—1.0, 3—2.0

可将稀土元素完全洗脱。 ^{140}La 、 ^{152}Eu 和 ^{160}Tb 的解吸率分别为 97%、100% 和 100%。

2.2 回收率实验

将 ^{140}La 、 ^{152}Eu 、 ^{160}Tb 示踪剂加入到二份平行试样(角闪橄榄辉长岩)中,测定全程回收率,结果列入表 1。从表 1 看出,除 ^{140}La 外,回收率均大于 95%。 ^{140}La 的回收率偏低是由于 ^{140}La 是稀土元素中最后被洗脱的一个元素,离子交换树脂对 La 的吸附最强,造成一定的拖尾现象。

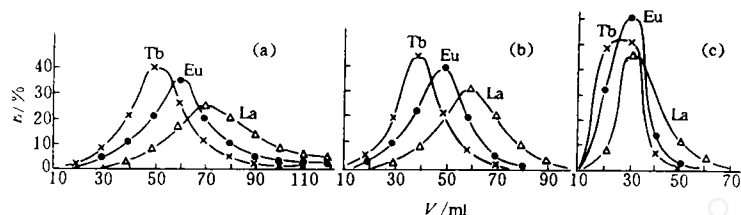


图 3 淋洗剂酸度对稀土元素解吸的影响
 $c_{\text{HCl}}/\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$: (a)——4, (b)——5, (c)——6

表 1 全程回收率

%

样品号	La	Eu	Tb
1	92	96	99
2	92	97	99

2.3 去污系数

本流程对 Fe、Co 等 7 种主要干扰元素的去污系数列入表 2。从表 2 看出,除 Ni、Th 外,大部分杂质的去污系数均在 10^2 以上。

表 2 化学流程对干扰元素的去污系数

干扰元素	$10^6 w_0$	$10^6 w$	去污系数
Fe	105000	13	8077
Co	120	0.0106	10000
Cr	3100	0.937	3307
Sc	62.8	0.0789	800
Ni	230	4.6	50
Na	7440	37	202
Th	0.63	0.0063	100

注: w_0 、 w 为分离前、后矿样中干扰元素的质量分数

2.4 精密度试验

为了检验化学流程的精密度,用 USGS 标准岩石 G-1(花岗岩)、XL(异剥橄榄岩)和 YL(异剥橄榄岩)进行平行试验,所得结果列入表 3。结果表明,相对标准偏差不超过 8%。

表3 样品的质量分数

 $\times 10^{-6}$

样品	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
XL	0.263	0.245	0.557	0.0726	0.0333	0.0934	0.156	0.282
	± 0.016	± 0.005	± 0.003	± 0.0010	± 0.0030	± 0.0010	± 0.003	± 0.005
YL	2.11	3.33	0.568	0.191	0.0755	0.0436	0.102	0.0237
	± 0.01	± 0.06	± 0.01	± 0.007	± 0.0020	± 0.0010	± 0.002	± 0.0020
G-1	113	132	61.7	6.23	1.34	0.431	0.983	0.102
	± 2	± 2	± 0.7	± 0.06	± 0.02	± 0.02	± 0.070	± 0.002

注:实验次数 $n=3$

2.5 准确度试验

分析我国地质矿产部标准岩石 DZε-1 和 USGS-DTS-1、AGV-1、G-1、G-2 样品,结果列入表 4。从表 4 看出,DZε-1 的 REE 含量与陈保观等^[3]的分析结果相比,除 Tb 的数值稍高外,其它元素均吻合得很好,说明本流程可以定量分离超微量的 REE,对 USGS 标准岩石的分析结果与文献值^[4]一致。

表4 标准岩石中 REE 的质量分数

 $\times 10^{-6}$

岩石		La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
DZε-1	本方法	0.180	0.356	0.153	0.0209	0.00428	0.00362	0.10203	0.0038
		± 0.005	± 0.001	± 0.006	± 0.0005	± 0.00010	± 0.00030	± 0.007	± 0.0001
	文献值 ^[3]	0.190	0.360	0.150	0.0190	0.00430	0.00220	0.020	0.0039
		± 0.02	± 0.04	± 0.03	± 0.0020	± 0.0001	± 0.00070	± 0.001	± 0.0005
DTS-1	本方法	0.0365	0.0399	0.0245	0.0052	0.00153	0.0047	0.0188	0.00336
	文献值 ^[4]	0.0360	0.0390	<0.024	0.005	0.0011	<0.04	0.0180	0.0031
AGV-1	本方法	38.1	60.5	34.3	5.51	1.57	0.643	1.60	0.245
	文献值 ^[4]	37.9	59.7	32.5	5.68	1.60	0.620	1.60	0.256
G-2	本方法	81.3	122	51.6	5.91	1.08	0.433	0.690	0.092
	文献值 ^[4]	81.5	120	51.0	5.80	1.05	0.430	0.680	0.092
G-1	本方法	113	132	61.7	6.23	1.34	0.431	0.983	0.102
	文献值 ^[4]	111	130	62.5	6.80	1.34	0.430	1.000	0.100

3 主要造岩矿物和副矿物的 REE 特征

对白马岩体中层状辉长岩以及细粒辉长岩中的主要造岩矿物和副矿物钛磁铁矿、钛铁矿、斜方辉石、单斜辉石、斜长石及磷灰石中的 REE 进行了测定,其结果列入表 5。以球粒陨石的 REE 含量^[5]作参比值,以矿物中 REE 含量 w_{REE} 与球粒陨石中的 REE 含量 w'_{REE} 之比 ($w_{\text{REE}}/w'_{\text{REE}}$) 为纵坐标,以 REE 的原子序数顺序排列为横坐标作图,得单矿物的 REE 分配形式图(图 4)。

表 5 单矿物中 REE 的质量分数

 $\times 10^{-6}$

元素	细粒辉长岩		层状辉长岩		斜长石	钛磁铁矿	钛铁矿	磷灰石
	Cpx	Opx	Cpx	Opx				
La	4.88	0.308	15.2	0.609	3.48	0.228	0.879	429
Ce	15.8	1.36	30.7	0.980	4.74	0.382	1.50	862
Nd	33.3	1.03	44.0	1.19	1.76	0.246	0.669	771
Sm	8.24	0.368	13.6	0.562	0.266	0.0560	0.119	103
Eu	2.20	0.194	2.26	0.159	1.00	0.0140	0.0270	36.7
Gd	8.85	0.767	16.8	1.30	0.248	0.0944	0.150	
Tb	1.25	0.130	2.57	0.271	0.0315	0.0180	0.0296	14.2
Tm	0.528	0.0974	1.19	0.317	0.0890	0.0163	0.0304	
Yb	3.04	0.639	6.86	2.38	0.0460	0.114	0.222	10.8
Lu	0.447	0.176	0.930	0.440	0.00600	0.0358	0.0510	1.20

注:1)除磷灰石中 REE 含量分析未经预浓集外,其余矿物均用预浓集-中子活化分析法测定;

2)Opx 表示斜方辉石,Cpx 表示单斜辉石

3.1 斜方辉石(Opx)

从图 4 可见,产于细粒辉长岩及层状辉长岩的 Opx,其 REE 含量与分配形式有明显差异。产于细粒辉长岩的 Opx,REE 含量明显低于层状辉长岩的 Opx,尤其是重稀土。细粒辉长岩 Opx 以正 Eu 异常($w_{Eu}/w'_{Eu}=1.19$)及正 Ce 异常($w_{Ce}/w'_{Ce}=1.39$)为特征,而层状辉长岩 Opx 则具有明显的负 Eu 异常($w_{Eu}/w'_{Eu}=0.58$)和负的 Ce 异常($w'_{Ce}/w_{Ce}=0.62$)。这种差异可能取决于两者结晶时的物理化学条件的不同,尤其是氧逸度的影响。

3.2 单斜辉石(Cpx)

产于细粒辉长岩中的 Cpx,其 10 个稀土元素的含量总和(Σw_{REE})为 77.5×10^{-6} ,产于层状辉长岩中的 Cpx,其 REE 含量明显高于前者,其 $\Sigma w_{REE} = 134 \times 10^{-6}$ 。从图 4 看出,细粒辉长岩 Cpx 无明显的 Ce 和 Eu 异常,而层状辉长岩 Cpx 具有明显的负 Eu 和 Ce 异常($w_{Eu}/w'_{Eu}=0.51$, $w'_{Ce}/w_{Ce}=0.70$)。这表明和细粒辉长岩相比,层状辉长岩结晶时具有较高的氧逸度。

3.3 斜长石

斜长石的稀土元素分配形式以具有强烈的正 Eu 异常为特征($w_{Eu}/w'_{Eu}=13.9$)。REE 分配形式为一条向右倾斜的曲线,富集轻稀土而贫重稀土。由此可见,斜长石的分离结晶是影响岩石中 Eu 异常的主要因素。

3.4 钛铁矿和钛磁铁矿

它们具有相似的 REE 分配形式,都呈现富集轻、重稀土而贫中稀土的 U 字型,并具有最低的 REE 含量,钛铁矿中 10 个稀土元素的含量之和为 3.67×10^{-6} ,钛磁铁矿仅为 1.204×10^{-6} 。因此含有较多的钛铁矿和钛磁铁矿的岩石,其 REE 含量必定较低。

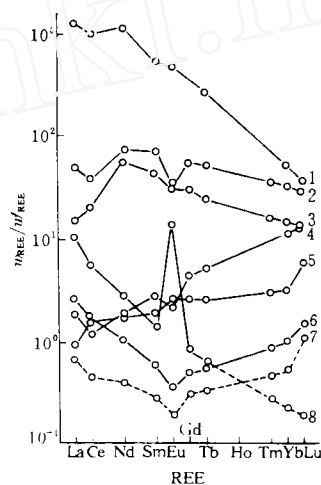


图 4 单矿物中 REE 的分配形式

1——磷灰石,2——层状辉长岩的 Cpx,
3——细粒辉长岩 Cpx,4——层状辉长岩
Opx,5——细粒辉长岩 Opx,6——钛铁矿,
7——钛磁铁矿

3.5 磷灰石

与其它矿物相比,磷灰石中的 REE 含量最高,8 个稀土元素的含量之和为 2178×10^{-6} ,以强烈富集轻稀土元素为特征。岩石中磷灰石含量的多少,是影响岩石中 REE 含量,特别是轻稀土元素含量的主要因素。

综上所述,层状辉长岩的 REE 含量主要受单斜辉石和磷灰石的影响。随着结晶分离的进行,由于早期斜长石、辉石、钛铁矿和钛磁铁矿的分离结晶,使得早期结晶的下部辉长岩具有低的 REE 含量和强烈的正 Eu 异常,而导致晚期残留相中 REE 的富集和 Eu 的亏损。

参 考 文 献

- 1 杨瑞瑛,柴之芳. 中子活化分析在地学研究中的应用. 岩矿测试,1992,11(1-2):95.
- 2 杨瑞瑛,黄忠祥. 岩石中多元素仪器中子活化分析及其在地学中的应用. 核技术,1985,1:29.
- 3 陈保观,袁玲,方朝萌. 用 Ge(Li) γ 谱仪和组分分离相结合的方法对两个岩石标准参考物质 DZ6-1、DZ6-2 的多元素中子活化分析. 岩石矿物及测试,1983,2(3):219.
- 4 Flanagan FJ. Values for International Geochemical Reference Samples. Geochim Cosmochim Acta,1973,37:1189.
- 5 Langmuir CH, Bender JF, Bence AE, et al. Petrogenesis of Basalts From the Famous Area: Mid-atlantic Ridge. Earth Planet Sci Lett. 1977,36:133.

NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS OF RARE EARTH ELEMENTS FROM SEPARATE MINERALS IN BAIMA GABBRO FROM PAXI AREA AND THEIR GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS

Yang Ruiying

(Institute of High Energy Physics, Laboratory of Nuclear Analysis Techniques,
the Chinese Academy of Sciences, P. O. Box 2732, Beijing 100080)

ABSTRACT

The determination of rare earth elements of 10^{-9} level in the separate mineral by preconcentration-neutron activation analysis is described. The process includes sample melting and dissolution, quantitative group separation and activity measurement. The obtained results agree quite well with literature values.

Key words Preconcentration-neutron activation analysis Rare earth element
Separate mineral