

文章编号: 1000-4734(2018) 04-0420-09

八尺风化淋积型稀土矿凝灰岩风化壳中的 细粒矿物特征

周军明^{1 2 3}, 袁鹏^{1 2 3*}, 余亮⁴, 刘小永⁴, 张佰发^{1 2 3},
樊文泉^{1 2 3}, 刘冬^{1 2 3}

(1.中国科学院 广州地球化学研究所 广东 广州 510640; 2.中国科学院 矿物学与成矿学重点实验室/
广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室 广东 广州 510640; 3.中国科学院大学 北京 100049;
4.广东省核工业地质局 二九二大队 广东 广州 510640)

摘 要: 采用电感耦合等离子质谱(ICP-MS)、X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTIR) 和透射电子显微镜(TEM) 等方法, 研究了粤北八尺凝灰岩风化淋积型稀土矿床中细粒矿物组分(< 2 μm 部分) 的地球化学及矿物学特征。发现凝灰岩风化壳全风化层中细粒矿物组分中稀土元素(REE) 的相对含量约为全风化层总体 REE 相对含量的 2 倍。细粒矿物组分主要以管状埃洛石和高岭石等粘土矿物为主。它们对 REE 的赋存尤其是铈(Ce) 的赋存状态起着重要作用。方铈石纳米矿物颗粒或通过库仑力吸附于粘土矿物表面。所获凝灰岩风化壳全风化层中 REE 特征及细粒组分的矿物组成、微观形貌和结构的信息对理解凝灰岩风化淋积型稀土矿床的成矿特征具有一定作用。

关键词: 稀土元素; 凝灰岩风化壳; 高岭石; 埃洛石; 方铈石

中图分类号: P575. 2; P575. 4; P575. 5; P617 文献标识码: A

doi: 10. 16461/j.cnki.1000-4734. 2018. 38. 209

作者简介: 周军明, 男, 1992 年生, 硕士研究生, 地质工程专业. E-mail: zhoujm@gig.ac.cn

Mineralogical characteristics of fine particles of the tuff weathering crust from the Bachi rare earth element (REE) deposit

ZHOU Jun-ming^{1 2 3}, YUAN Peng^{1 2 3*}, YU Liang⁴, LIU Xiao-yong⁴,
ZHANG Bai-fa^{1 2 3}, FAN Wen-xiao^{1 2 3}, Liu Dong^{1 2 3}

(1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. CAS Key
Laboratory of Mineralogy and Metallogeny / Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Physics and Materials,
Guangzhou 510640, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. Geologic Party 292,
Geology Bureau of Nuclear Industry of Guangdong, Guangzhou 510640, China)

Abstract: In this work, geochemical and mineralogical characteristics of fine particles (diameter < 2 μm) in the tuff-weathering crust of the Bachi rare earth element (REE) deposit in Northern Guangdong have been investigated by using the inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and transmission electron microscopy (TEM). The results show that the REE concentration of fine particles was approximately two times of that of the bulk sample of the tuff-weathering crust. Clay minerals, mainly including tubular halloysite and platy kaolinite, are dominant minerals in fine particles. They played an important role for the occurring state of REE, particularly for cerium. Nano-sized cerianite particles could be adsorbed on the surface of clay minerals by the Coulomb force. The REE characteristics of the weathered layer of the

收稿日期: 2018-01-25

基金项目: 中国科学院青年创新促进会优秀会员(编号: 2016-81-01); 2018 广州市科学研究计划(重点项目)

*通讯作者 E-mail: yuanpeng@gig.ac.cn

tuff-weathering crust and the information of mineral components, micromorphology and microstructure of the fine particles are of significance for understanding the REE mineralization processes of the tuff weathering crust type of REE deposit.

Keywords: rare earth elements; tuff-weathering crust; kaolinite; halloysite; cerianite

自20世纪60年代在我国江西省发现风化淋积型稀土矿床以来,该类型稀土矿已成为我国矿床地质学研究的一个重要方向^[1]。风化淋积型稀土矿床分布广泛,在我国主要集中在江西、广东、广西、福建、湖南、云南、浙江等地^[2],东南亚等其它国家和地区也发现了该类矿床^[3]。

风化淋积型稀土矿床形成于特定的地质条件。一方面,花岗岩、凝灰岩等成矿母岩中需具有富含REE的副矿物(氟碳铈矿、榍石、独居石等)和造岩矿物(黑云母等),它们为该类矿床提供了成矿物质来源^[4]。另一方面,需具备温暖潮湿的亚热带-热带气候条件,以促使花岗岩、凝灰岩等成矿母岩发生化学风化;副矿物及造岩矿物中的REE在风化过程中发生迁移和分馏,进而富集成矿^[5-7]。

花岗岩风化淋积型稀土矿床是分布最为广泛的该类矿床,其矿床成因、成矿规律、稀土元素地球化学以及矿物学特征等已被研究得较为深入^[6,8-11]。研究表明,风化淋积型稀土矿床全风化层中的REE含量数倍于成矿母岩中的REE含量^[12],而从花岗岩风化淋积型稀土矿床全风化层中提取出的粘土矿物中的REE含量又比全风化层中的REE含量高1~1.5倍^[8],这说明REE的赋存与粘土矿物有着密切关系,值得深入研究。花岗岩风化淋积型稀土矿床中粘土矿物主要是埃洛石和高岭石,有时还存在伊利石、蒙脱石、绿泥石以及三水铝石等矿物^[7,9-10,13]。一般认为,该类矿床中的REE主要是以离子相吸附在粘土矿物上^[12],而粘土矿物在微观形貌及结构上的差异,会导致粘土矿物与REE之间的相互作用存在差异。因此,风化壳中粘土矿物的物相、形貌、结构等对矿床的稀土元素赋存的作用得到了广泛的重视。此外,也有不少研究针对风化壳中次生矿物相与稀土赋存之间的关系开展了研究,如Alfon等^[14]在马达加斯加风化壳中所研究的次生稀土磷酸盐矿物等。

与花岗岩风化淋积型稀土矿床的研究相比,针对凝灰岩风化淋积型稀土矿床开展的相关研究少得多。实际上,凝灰岩也是一种重要的稀土矿

成矿母岩^[15-16]。宋云华和沈丽璞^[15]曾对江西某流纹质凝灰岩风化淋积型稀土矿床开展了研究,发现其中的粘土矿物由高岭石和7Å-埃洛石等组成,然而,该研究并未将该风化壳中的粘土等细粒矿物分离出来开展专门研究。因此,对凝灰岩风化淋积型稀土矿床中的粘土矿物等细粒矿物的稀土赋存特征开展研究,对该类型矿床中REE的赋存、迁移和分馏等作用具有重要的意义,相关研究亟待开展。

本研究工作中,我们以粤北八尺稀土矿中凝灰岩风化壳的全风化层为研究对象,分离了其中的细粒($< 2 \mu\text{m}$)矿物组分,并对其中的粘土矿物和稀土元素次生纳米矿物的物相、形貌、结构和它们与稀土赋存的关系开展了初步研究,以期为进一步全面认识该类风化淋积型稀土矿床的成因及其REE的赋存演化机理奠定基础。

1 地质概况与样品采集

八尺风化淋积型稀土矿位于永梅-惠阳凹陷、永梅凹陷北侧广东省与江西省接壤处附近的广东省境内。矿区总体为低山丘陵,植被发育;具典型的亚热带季风气候,有明显的干湿季节,年均降雨量1601.6 mm,矿区内无较大河流,枝状水系发育。矿区出露震旦系、寒武系、泥盆系、石炭系、侏罗系、白垩系、古近系和第四系地层,其中白垩系地层出露最为广泛。研究区内断裂构造发育(图1),岩浆活动频繁,出露白垩纪紫红色熔结凝灰岩,同时侵入岩发育,出露燕山期中细粒花岗岩。凝灰岩呈紫红色,无层理,矿物主要为石英、正长石、透长石,含有少量的斜长石和黑云母等。

研究区内存在母岩为花岗岩和凝灰岩2种类型风化壳,实验研究的样品采自八尺风化淋积型稀土矿东部的凝灰岩风化壳的全风化层(图2),风化壳剖面出露腐殖层(约0.5~1 m)和全风化层。样品采集区域如图2所示,为刨去剖面表层后在新鲜剖面内部所得。样品的采集坐标为北纬24°46′59.32″,东经115°50′57.52″,矿区中凝灰岩风化淋积型稀土矿床属于

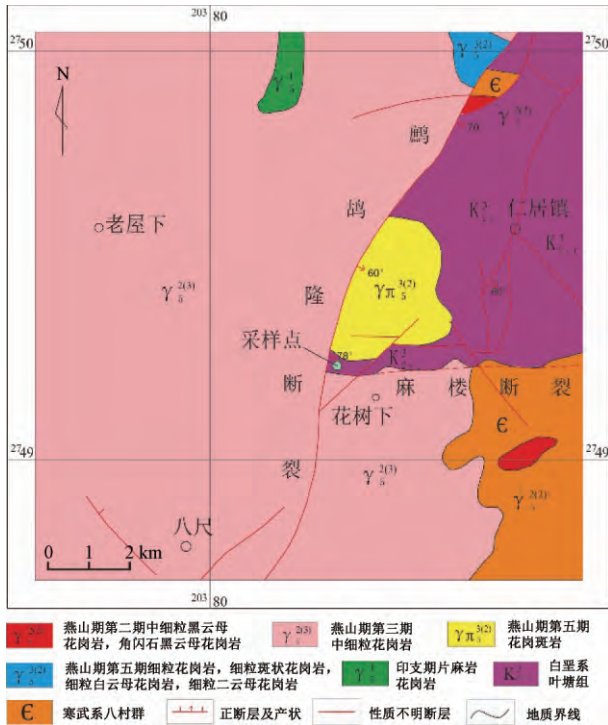


图1 八尺-仁居地区区域地质简图^[17]

Fig.1. Regional geological sketch for Bachi-Renju Area.

中钕富铈轻稀土矿^[17]。

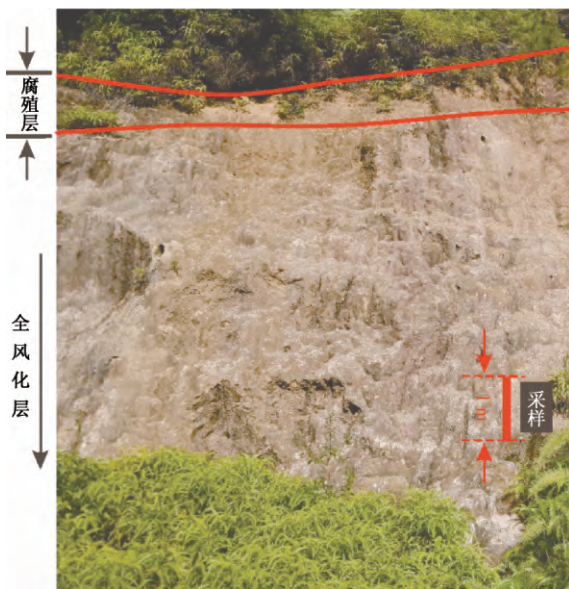


图2 凝灰岩风化壳剖面图

Fig.2. Profile for tuff-weathered crust for sampling.

2 分析方法

采用 Stoke 沉降分离法提取样品中细粒矿物组分进行研究^[18],具体步骤如下:称取 150 g 凝灰岩风化壳全风化层样品,将其分散于 5 L 的量筒

中,加超纯水机械搅拌 30 min,静置 25 h 3 min 15 s 后用虹吸管提取上层液,离心干燥,得到提取的细粒矿物组分。

ICP-MS 测试:微量元素含量采用 ThermoScientific iCAP Qc 电感耦合等离子质谱仪测定。凝灰岩风化壳全风化层样品及细粒矿物组分采用 HF 和 HNO₃ 进行溶解,添加 Rh 作为内标。

XRD 测试:XRD 测试在 Rigaku-Ultima IV 型 X 射线衍射仪上完成的。测试条件如下:扫描速度为 10°(2θ)/min,扫描步长为 0.01,采用 Cu K_α 靶辐射(λ=0.154 nm),管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描范围为 5°~80°。

FTIR 测试:FTIR 采用 KBr 压片法在 Bruker Vertex 70 傅里叶变换红外光谱仪上测定。KBr 片采用 0.9 mg 样品和 80 mg KBr 充分研磨、压制而成。光谱在室温下测定,测定范围为 400~4000 cm⁻¹,分辨率为 4 cm⁻¹,扫描次数为 64 次。

TEM 测试:TEM 测试是在 FEI Talos F200S 场发射透射电子显微镜上完成,工作电压为 200 kV。通过高分辨透射电子显微镜(HRTEM)、选区电子衍射(SAED)、高角环形暗场像(HAADF)及能谱(EDS)对凝灰岩风化壳细粒矿物组分的形貌、结构、物相及化学成分等进行分析。透射电镜分析样品的制备方法是,将一定量样品分散于无水乙醇中,超声分散 6 min 后,将一滴悬浊液滴加在附有清洁碳膜的铜网上,将铜网晾干后上机测试。

3 实验结果

3.1 稀土元素特征分析

凝灰岩风化壳全风化层及其中细粒矿物组分的 REE 特征如表 1 所示。提取出来的细粒矿物组分的 REE 含量约为全风化层 REE 含量的 2 倍,其轻重稀土元素比值(LREE/HREE)分别为 16.69 和 11.35;稀土元素配分关系(图 3)显示,轻稀土元素在细粒组分及全风化层样品中均出现富集。细粒矿物组分及全风化层样品中都存在 Ce 的负异常,δCe 分别为 0.79 和 0.26,细粒矿物组分中 Ce 的负异常程度相较于全风化层样品 Ce 的负异常明显降低,说明细粒矿物对稀土元素 Ce 产生了明显的富集作用。

表 1 凝灰岩风化壳全风化层及其细粒矿物组分的 REE 分析结果 ($w_B/10^{-6}$)

Table 1. REE concentrations of bulk samples and fine particles of the weathered layer in the tuff-weathering crust.

样品	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho
全风化层	221.30	134.00	69.74	265.00	47.59	1.91	22.98	3.09	16.86	3.22
细粒组分	358.80	647.90	109.60	399.50	68.46	2.66	37.22	4.82	25.40	4.46
样品	Er	Tm	Yb	Lu	Σ REE	Σ LREE	Σ HREE	LREE/HREE	δ Ce	
全风化层	9.10	1.22	7.62	1.06	804.69	739.54	65.15	11.35	0.26	
细粒组分	11.46	1.46	9.05	1.22	1682.01	1586.92	95.09	16.69	0.79	

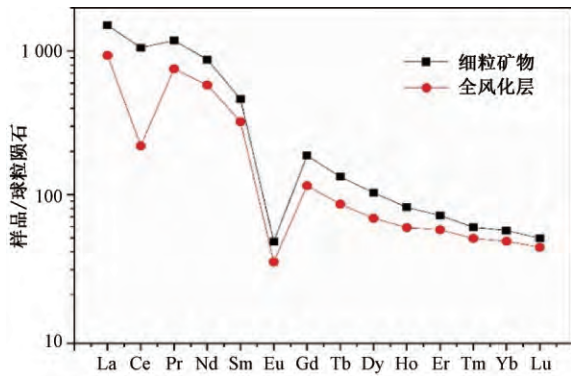


图 3 凝灰岩风化壳全风化层及其细粒矿物组分 REE 配分特征

Fig.3. REE patterns of bulk samples and the fine particles of the weathered layer in the tuff-weathering crust.

3.2 细粒组分矿物物相结构分析

3.2.1 XRD 分析

凝灰岩风化壳中细粒矿物组分的 XRD 结果如图 4 所示,在 12.01° (2θ), 20.01° , 24.71° , 34.98° 和 62.42° 等处出现埃洛石和高岭石特征衍射,对应 d 值分别为 0.74、0.44、0.36、0.26 和 0.15 nm。 d 值为 0.74 nm 的强衍射,对应样品中高岭石和 7\AA -埃洛石的(001)特征衍射^[10]。位于 8.83° 和 18.06° 处(d 值 1.00 和 0.49 nm)的微弱衍射,对应伊利石(002)和(004)晶面的特征衍射,表明细粒组分中可能存在少量伊利石。此外,XRD 图谱还出现了 d 值为 0.33、0.42 和 0.18 nm 等石英的特征衍射和 0.32、0.33 和 0.30 nm 等正

长石的特征衍射,显示细粒组分中存在未风化的石英和正长石微粒。

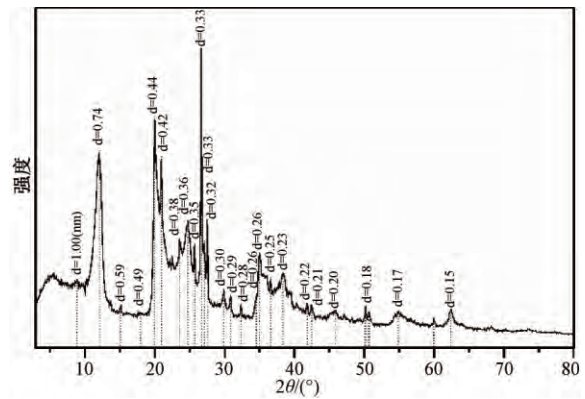


图 4 凝灰岩风化壳中细粒矿物组分 XRD 图谱

Fig.4. XRD spectrum of fine fractions of the tuff-weathering crust.

3.2.2 FTIR 分析

细粒矿物组分的红外振动谱带的位置及其归属汇总于表 2。如图 5 所示,在高波数段 3697 和 3621 cm^{-1} 处出现羟基伸缩振动,为高岭石亚族矿物的特征羟基振动吸收带。通常,高有序度高岭石在 3697 、 3669 、 3652 和 3621 cm^{-1} 处的羟基振动峰均能获得良好分辨,而管状埃洛石往往仅显示 3697 和 3621 cm^{-1} 处的 2 个羟基伸缩振动。图 5 中仅在 3652 cm^{-1} 处出现了 Al-OH 的伸缩振动,说明该羟基振动特征可归因于样品中有序度较低的高岭石和埃洛石^[19]。 779 cm^{-1} 处出现的吸收振动,为石英的 Si-O 振动^[19],表明存在石英颗粒,这与 XRD 结果一致。

表 2 凝灰岩风化壳中细粒矿物红外振动峰的位置与归属^[20]

Table 2. Positions and assignments of the IR vibration bands of fine particles of the tuff-weathering crust

σ/cm^{-1}	归属	σ/cm^{-1}	归属
470	Si-O-Si 弯曲振动	1103	垂直 Si-O 伸缩振动
537	Al-O-Si 变形振动	3621	内羟基伸缩振动
695	垂直 Si-O 伸缩振动	3652	内表面 Al-OH 伸缩振动
753	垂直 Si-O 伸缩振动	3669	内表面 Al-OH 伸缩振动
913	Al-OH 弯曲振动	3697	内表面 Al-OH 伸缩振动
1033	平面 Si-O-Si 伸缩振动		

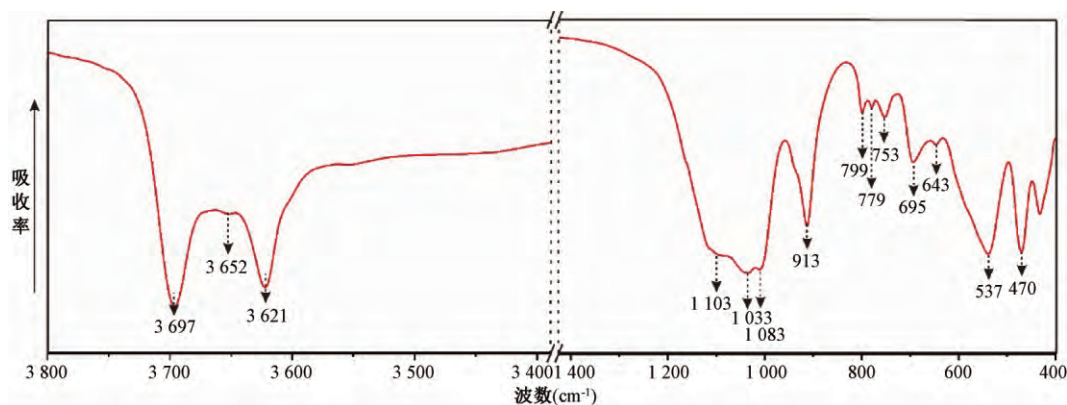
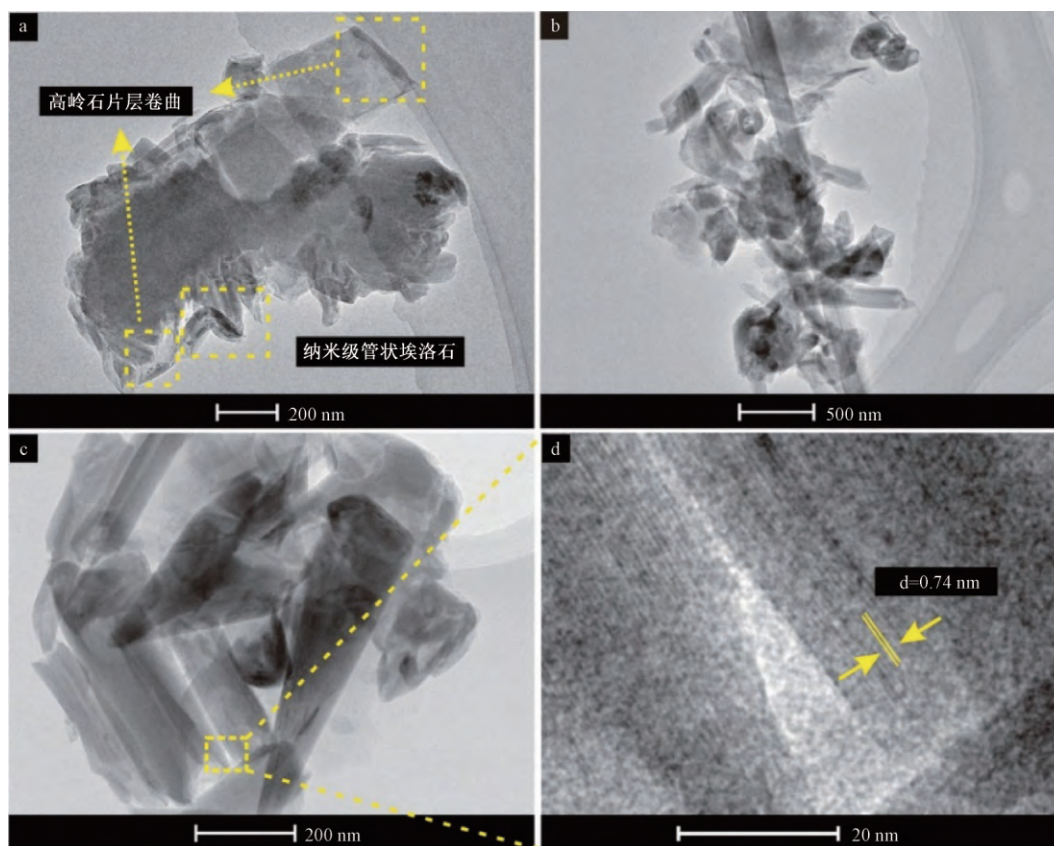


图 5 凝灰岩风化壳中细粒矿物的 FTIR 分析

Fig.5. FTIR analyses for fine particles of the tuff-weathering crust.



a. 不规则片状高岭石(颗粒边缘片层卷曲和纳米级管状埃洛石发育); b, c. 管状埃洛石无规律分布; d. 图 c 的局部放大图

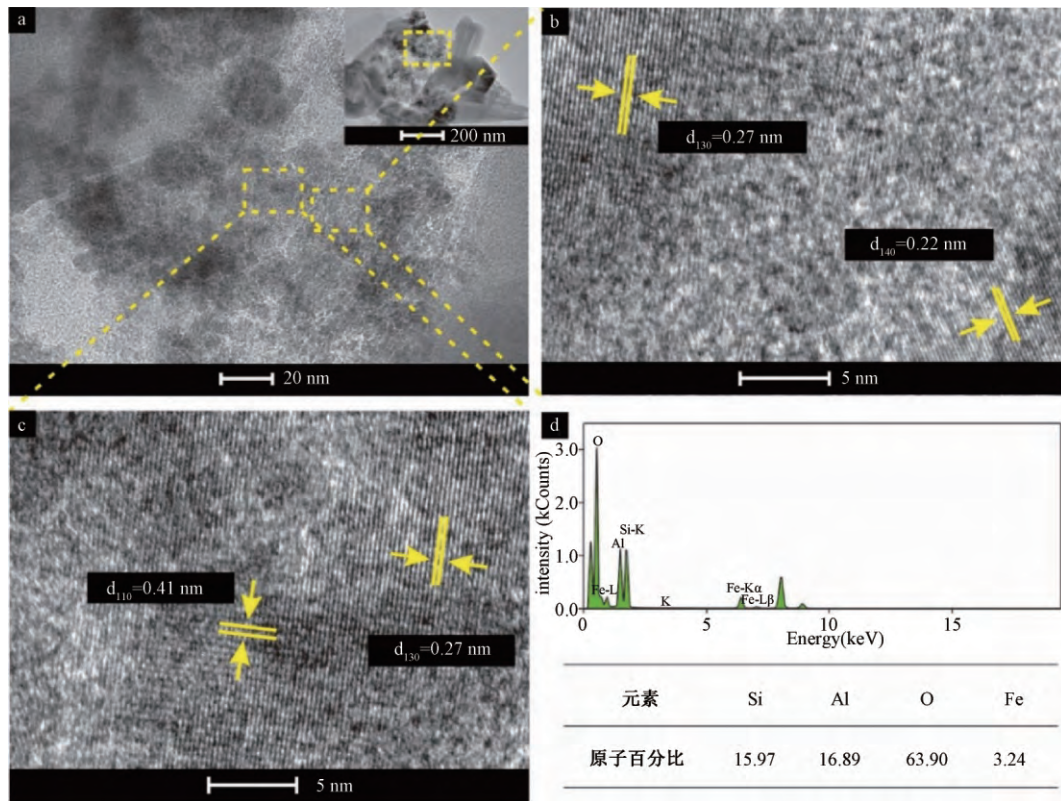
图 6 凝灰岩风化壳中细粒矿物组分中管状埃洛石和高岭石的微观形貌和结构

Fig.6. Microtopography and microstructure of tubular halloysite and kaolinite in fine particles from the tuff-weathering crust.

3.3 微观形貌及结构分析

由 TEM 观察发现,凝灰岩风化壳细粒矿物中存在大量的管状埃洛石和高岭石。高岭石呈不规则片状(图 6 a),自形性很不明显,说明其结构有序度较低。在一些片状高岭石颗粒的边缘存在片层卷曲的情况(图 6 a),并且伴有纳米级的管状埃洛石发育(图 6 a)。表明片状高岭石在风化作用下,通过卷曲(或其它结构变形)等有待探明的

机制,形成管状埃洛石。上述现象在前人对花岗岩风化壳的研究中曾有报道^[21]。所观察到的管状埃洛石其管径和管长不均匀,分布无明显规律(图 6b、6c)。图 6 d 为图 6 c 中埃洛石的局部放大图,晶面间距约为 0.74 nm,对应(001)晶面的 d 值。埃洛石的理想化学式为 $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,EDS 结果显示凝灰岩风化壳中埃洛石的 Si/Al 摩尔比为 0.95(图 7),说明这些埃洛石的结构缺陷较发育。



a. 粘土矿物(管状埃洛石)表面及周围产出纳米级颗粒针铁矿; b, c. 图 a 的局部放大图, 针铁矿的 HRTEM 图; d. 图 a 中针铁矿与埃洛石的 EDS 图谱

图 7 凝灰岩风化壳细粒矿物组分中埃洛石和针铁矿的 TEM 图及 EDS 图谱

Fig.7. TEM images and EDS spectra for halloysite and goethite in fine particles of the tuff-weathering crust.

此外,如图 7 所示,在管状埃洛石周围常观察到存在铁氧化物纳米矿物颗粒,呈多晶集合体(图 7b 和 7c)。观察到的晶面间距为 0.41、0.27 和 0.22 nm,分别对应于针铁矿的(110)、(130)和(140)晶面。EDS(图 7 d)也指示了铁氧化物矿物的存在。说明纳米级的针铁矿颗粒与管状埃洛石共生产出。

3.4 细粒矿物组分中的稀土元素次生矿物

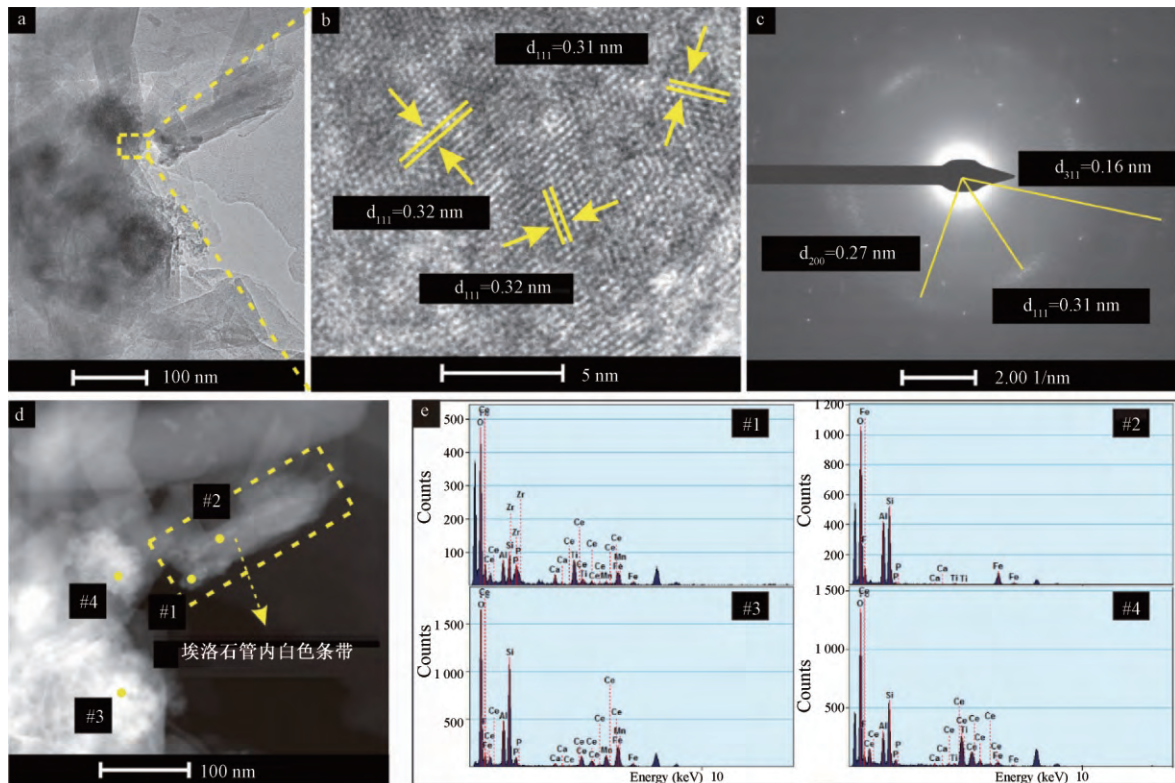
基于多个样品的 TEM 观察发现,凝灰岩风化壳细粒矿物中存在稀土元素次生矿物,且其与埃洛石的共生关系明显。在管状埃洛石的端口及周围分布着十几到几十纳米的稀土元素次生矿物颗粒(图 8a),EDS 结果表明该矿物为含 Ce 的矿物颗粒(图 8e 中#4 号点)。HRTEM 显示,该含 Ce 次生矿物颗粒大小为几纳米到十几纳米(图 8b),呈多晶集合体,观察到晶面间距为 0.31 ~ 0.32 nm(图 8b)。其电子衍射花样(SAED)表现为多晶衍射(图 8c),SAED 图(图 8c)中的衍射斑点对应的晶面 *d* 值分别为 0.31、0.27 和 0.16 nm,与方

钨石的(111)、(200)以及(311)晶面间距吻合。这些结果证明,该稀土元素次生矿物为方钨石。

图 8 所示的 HAADF 图像为高角环形暗场像,图中图像越亮代表所涉元素的原子序数越大。由此可见,在纳米埃洛石管端(图 8d 中#1 号点)及管内均较亮(#2 号点),说明存在原子序数比 Si、Al 大的元素,可能为 Fe 或 REE 等金属元素。图 8d 中#1 号点的 EDS 结果表明,高亮部分含 Ce 和 Fe,因而可能是方钨石、针铁矿等矿物集合体附着于埃洛石管端。埃洛石管内白色条带的 EDS 结果显示(图 8d 和 7e 中#2 号点),该条带的成分为铁氧化物,可能为纳米针铁矿充填于埃洛石的管内。

4 讨论

上述结果表明,粤北八尺凝灰岩风化淋积型稀土矿床中 REE 的富集与粘土矿物(尤其是埃洛石与高岭石)关系密切。凝灰岩中正长石等造岩矿物风化形成的埃洛石和高岭石,通常由于存在结构缺陷(类质同象置换等)而带大量的负电荷,



a. 方钇石附着于纳米埃洛石管端及周围; b. 图 a 的局部放大图, 方钇石的 HRTEM 图; c. 方钇石的 SAED;
d. 图 a 的 HAADF 图(纳米埃洛石管端及管内附着 Ce 和 Fe 的纳米矿物); e. 图 d 中#1 ~ #4 的 EDS 图谱

图 8 凝灰岩风化壳细粒矿物组中方钇石的 HRTEM 图、SAED 及 EDS 图谱

Fig.8. HRTEM, SAED and EDS images for cerianite in fine particles of the tuff-weathering crust.

同时在粘土矿物表面存在着大量的羟基及缺陷^[20], 因而存在大量的吸附位。前人通过花岗岩风化淋积型稀土矿中 REE 的提取研究发现 REE 主要以离子或者水合离子等形式吸附在粘土矿物表面^[22]; 一般认为, 这种离子状态的 REE 含量占风化淋积型稀土矿床中 REE 总含量的 60% 以上, 甚至可以高达 90%^[23]。本工作对凝灰岩风化壳中 REE 的离子吸附态的实验工作仍在进行中, 故暂不进行讨论。本研究的结果表明, 除离子吸附态的 REE 赋存形式外, 次生矿物是凝灰岩风化壳中 REE 的一种重要赋存形式。尤其是, Ce 展示了不同于其它 REE 的赋存特征, 其可能的原因试析如下。

富含 REE 的副矿物及造岩矿物在风化过程中, 晶格中释放的 REE 随流体向下迁移, 其中 Ce^{+3} 离子由于本身特殊的电子结构 ($4f^1 5d^1 s^2$) 被氧化为稳定的 4 价 Ce, 从而沉淀形成方钇石。Gulicovski 等^[24] 曾研究了合成的方钇石纳米颗粒, 发现其等电点为 7.6 ± 0.2 。由于风化壳中 pH 值一般为 4.0 到 6.5, 因此方钇石在风化壳中带正电荷。凝灰岩中造岩矿物风化形成的无序高

岭石以及管状埃洛石表面(硅氧烷表面或端面) 通常荷负电, 存在丰富的吸附位, 有利于纳米颗粒附着。因此, 方钇石可能通过库仑力等作用力吸附于埃洛石和高岭石的表面, 从而造成 Ce 的富集, 使凝灰岩风化壳细粒矿物组分中 Ce 的负异常程度要远远低于全风化层样品中 Ce 的负异常程度。范晨子等^[10] 发现赣南花岗岩风化壳中粘土矿物可能对 Ce 的分馏起到重要作用, 而刘容等^[8] 在花岗岩风化壳中发现肾状方钇石矿物颗粒集合体, 方钇石晶体大小为 5~10 nm。说明, 花岗岩风化壳中方钇石也可能是以基于类似的机制附着于粘土矿物表面。因此, 无论是凝灰岩或花岗岩风化淋积型稀土矿床, 粘土矿物对 Ce 的赋存和分异均起到了重要作用。

本研究所观察到的凝灰岩风化壳中方钇石和针铁矿的共生是一个非常值得注意的现象。Braun 等^[25] 研究发现, 在喀麦隆正长岩和片麻岩的风化壳中 Ce 的异常与铁氧化物矿物密切相关; 且 Ce 和 Fe 的 Eh-pH 图解表明, 在 pH 值为 4 到 6 时针铁矿与方钇石可以共存。针铁矿的等电点大于 8^[26], 在风化壳中带正电荷。与方钇石相

似,针铁矿可能也是通过库仑力等作用力吸附于粘土矿物上。前人对侵入岩(花岗岩、正长岩)和变质岩(片麻岩)风化壳开展的研究均表明Ce的异常与Fe密切相关^[25-27]。魏世勇等^[28]在实验研究中也发现,针铁矿-高岭石二元体系中,针铁矿可以氢键和库仑力等方式与高岭石结合。受风化作用影响,正长石等风化形成的高岭石进一步卷曲形成管状埃洛石^[21,29-31],吸附在高岭石上的方钨石和针铁矿可能随片层的卷曲而被包裹于埃洛石管内,出现类似于图8d中所示的现象。

上述结果说明,凝灰岩风化壳中粘土矿物等细粒矿物的结构和性质是控制REE地球化学演化尤其是Ce的迁移、分馏等的一个关键因素。通过深入分析细粒矿物结构和组成,可望对风化淋积型稀土矿中粘土矿物与稀土元素赋存的关系有更深入和全面的认识。未来需要进一步开展研究的问题包括凝灰岩风化壳中针铁矿与方钨石之间的共生关系形成机制,以及除钨外其它稀土元素次生矿物的物相、结构及赋存状态等。

5 结 论

粤北八尺风化淋积型稀土矿凝灰岩风化壳全风化层中,细粒矿物组分(粒径 $< 2 \mu\text{m}$)以管状埃洛石和高岭石等粘土矿物为主。受风化作用影响,高岭石呈不规则片层状,结构有序度较低,颗粒边缘发生片层卷曲。埃洛石呈典型的管状形貌,有时与片状高岭石共生且与其存在转化关系。

凝灰岩风化壳全风化层中细粒矿物组分的REE相对含量约为全风化层样品REE相对含量的2倍,在细粒矿物组分与全风化层样品中均呈现Ce的负异常,且细粒矿物组分中Ce的负异常程度较低。Ce以次生矿物方钨石的形式赋存,通过库仑力等作用力吸附在管状埃洛石表面(端面或管外表面)。Ce的赋存与Fe密切相关,针铁矿纳米颗粒常见与方钨石共生,二者除附着于埃洛石等粘土矿物表面外,也可能存在于埃洛石的纳米管内,其附着作用力可能是库仑力等。因此粘土矿物(尤其是埃洛石)对凝灰岩风化壳中REE(尤其是Ce)的迁移、分馏、富集等地球化学演化有着重要影响。上述初步研究表明,继续探明粘土矿物与稀土赋存间的关系是全面、深入理解凝灰岩风化淋积型稀土矿中稀土元素富集过程的一个重要基础。

参 考 文 献:

- [1] Kynicky J, Smith M P, Xu C. Diversity of rare earth deposits: the key example of China [J]. *Elements*, 2012, 8(5): 361-367.
- [2] 肖燕飞, 黄小卫, 冯宗玉, 等. 离子吸附型稀土矿绿色提取技术研究进展 [J]. *稀土*, 2015, 36(3): 109-115.
- [3] Imai A, Yonezu K, Sanematsu K, et al. Rare earth elements in hydrothermally altered granitic rocks in the ranong and Takua Pa Tin - Field, Southern Thailand [J]. *Resource Geology*, 2013, 63(1): 84-98.
- [4] Bao Z W, Zhao Z H. Geochemistry of mineralization with exchangeable REY in the weathering crusts of granitic rocks in South China [J]. *Ore Geology Reviews*, 2008, 33(3-4): 519-535.
- [5] Nesbitt H W. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite [J]. *Nature*, 1979, 279(5710): 206-210.
- [6] 包志伟. 华南花岗岩风化壳稀土元素地球化学研究 [J]. *地球化学*, 1992, (2): 166-174.
- [7] 林传仙, 郑作平. 风化壳淋积型稀土矿床成矿机理的实验研究 [J]. *地球化学*, 1994, 23(2): 189-198.
- [8] 刘容, 王汝成, 陆现彩, 等. 赣南花岗岩风化壳型稀土矿床中纳米级稀土矿物的研究 [J]. *岩石矿物学杂志*, 2016, 35(4): 617-626.
- [9] 陈炳辉, 俞受望. 广东平远花岗岩风化壳及其稀土成矿特征 [J]. *中山大学学报(自然科学版)*, 1995, 34(1): 96-101.
- [10] 范晨子, 张誉, 陈郑辉, 等. 江西赣南风化淋积型稀土矿床中的粘土矿物研究 [J]. *岩石矿物学杂志*, 2015, 34(6): 803-810.
- [11] 杨学明, 杨晓勇. 江西大吉山花岗岩风化壳稀土矿床稀土元素地球化学 [J]. *稀土*, 1999, 20(1): 1-5.
- [12] 池汝安, 田君. 风化壳淋积型稀土矿评述 [J]. *中国稀土学报*, 2007, 25(6): 641-650.
- [13] 池汝安, 田君, 罗仙平, 等. 风化壳淋积型稀土矿的基础研究 [J]. *有色金属科学与工程*, 2012, 3(4): 1-13.
- [14] Berger A, Janots E, Gnos E, et al. Rare earth element mineralogy and geochemistry in a laterite profile from madagascar [J]. *Applied Geochemistry*, 2014, 41: 218-228.
- [15] 宋云华, 沈丽璞. 江西某酸性火山岩风化壳中粘土矿物及其形成条件的讨论 [J]. *矿物学报*, 1982, (3): 207-213.
- [16] 王京彬, 阮道源. 河岭式酸性稀土火山岩系的演化特征与稀土富集 [J]. *中国稀土学报*, 1989, 7(2): 68-72.
- [17] 广东省核工业地质局二九二大队. 广东省平远县八尺稀土矿资源储量核实验报告 [R]. 2013.
- [18] 谭道永. 管状埃洛石的负载性质和负载物释放性质的制约和调控机理研究 [D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所(博士论文), 2014.
- [19] Wilson M J. Clay mineralogy: spectroscopic and chemical determinative methods [M]. London: Springer Netherlands, 1994: 11-64.

- [20] Yuan P, Southon P D, Liu Z W, et al. Functionalization of halloysite clay nanotubes by grafting with gamma - aminopropyltriethoxysilane [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(40): 15742-15751.
- [21] Singh B, Gilkes R J. An electron optical investigation of the alteration of kaolinite to halloysite [J]. *Clays and Clay Minerals*, 1992, 40(2): 212-229.
- [22] 陈启仁, 雷捷, 崔国际. 离子吸附型稀土矿特征及其提取工艺的研究[J]. *矿产综合利用*, 1980, (1): 48-55.
- [23] 池汝安, 田君. 风化壳淋积型稀土矿化工冶金[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [24] Gulicovski J J, Bračko I, Milonjić S K. Morphology and the isoelectric point of nanosized aqueous ceria sols [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, 148(3): 868-873.
- [25] Braun J J, Pagel M, Muller J P, et al. Cerium anomalies in lateritic profiles [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54(3): 781-795.
- [26] Wang X M, Liu F, Tan W F, et al. Characteristics of phosphate adsorption-desorption onto ferrihydrite: comparison with well-crystalline Fe (hydro) oxides [J]. *Soil Science*, 2013, 178(1): 1-11.
- [27] Prudêncio M I, Braga M A S, Gouveia M A. REE mobilization, fractionation and precipitation during weathering of basalts [J]. *Chemical Geology*, 1993, 107(3-4): 251-254.
- [28] 魏世勇, 刘凡, 冯雄汉, 等. 针铁矿-高岭石二元体的微观结构与形成机制[J]. *土壤学报*, 2011, 48(2): 320-330.
- [29] Banfield J F, Eggleton R A. Analytical transmission electron microscope studies of plagioclase, muscovite, and K-feldspar weathering [J]. *Clays and Clay Minerals*, 1990, 38(1): 77-89.
- [30] Yuan P, Thill A, Bergay F. Nanosized tubular clay minerals [M]. Amsterdam: Elsevier, 2016.
- [31] Yuan P, Tan D T, Annabi-Bergaya F, et al. From platy kaolinite to aluminosilicate nanoroll via one-step delamination of kaolinite: effect of the temperature of intercalation [J]. *Applied Clay Science*, 2013, 83-84: 68-76.