

# 赣南花岗岩风化壳型稀土矿床中纳米级稀土矿物的研究

刘 容, 王汝成, 陆现彩, 李 娟

(南京大学 内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 地球科学与工程学院, 江苏 南京 210023)

**摘要:** 为揭示次生风化成因稀土矿物的赋存形态和分布特征, 对赣南安远岗下稀土矿区花岗岩风化壳剖面进行了研究。采集风化壳不同层位的样品进行分选、提纯, 场发射扫描电镜和透射电镜研究结果表明, 与稀土矿物紧密相关的粘土矿物是高岭石和埃洛石等, 风化壳中发现的纳米级稀土矿物既有附着于其他矿物表面的微细颗粒, 也有呈集合体存在的稀土矿物(可能为方钷石), 这一现象有助于进一步认识风化壳稀土矿床的形成过程。

**关键词:** 花岗岩风化壳; 纳米级稀土矿物; 方钷石; 华南

中图分类号: P618.7: P57

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2016)04-0617-10

## Nano-sized rare earth minerals from granite-related weathering-type REE deposits in southern Jiangxi

LIU Rong, WANG Ru-cheng, LU Xian-cai and LI Juan

(State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

**Abstract:** In this paper, the authors investigated rare earth minerals in the weathering granite crust of the Gangxia REE deposit in Anyuan, southern Jiangxi, with the purpose of revealing the morphology and distribution of secondary weathering-related rare earth minerals. Samples collected from different layers of the studied weathering crust were purified by separation. The main clay minerals closely related to rare earth minerals are kaolinite and halloysite. FE-SEM and TEM results indicate that, in this profile, nano-sized REE-bearing minerals occur in two modes: some micro-grains are attached on the surface of some minerals, whereas others exist as aggregates of rare earth minerals (possibly cerianite). The results help to understand the process of secondary enrichment of rare earth elements during weathering of granites in South China.

**Key words:** weathering granite crust; nano-sized rare-earth mineral; cerianite, South China

**Fund support:** National Natural Science Foundation of China (41230315)

近年来,随着科学技术的发展,稀土元素在冶金、石油、纺织、陶瓷、玻璃、永磁材料、化工、国防军工等多个领域中的应用越来越广泛,新兴工业对稀土的依赖程度也逐步提高,其战略地位日益凸显。1979年澳大利亚学者 Nesbitt 的研究指出,花岗岩在

风化成粘土矿物时,其中的稀土元素将发生分馏、迁移、富集,并可能富集成矿(Nesbitt, 1979)。中国赣南区域的花岗岩地区气候得天独厚,易于形成重要的风化壳淋积型稀土矿(Wu *et al.*, 1996)。稀土元素常以复杂氧化物、含水或无水磷酸盐、磷硅酸盐、

收稿日期: 2016-03-22; 接受日期: 2016-05-23

基金项目: 国家自然科学基金重点基金资助项目(41230315)

作者简介: 刘 容(1991-)女, 矿物学、岩石学、矿床学在读研究生, E-mail: 15751865573@126.com。

氟碳酸盐以及氧化物等形式存在,赣南稀土大多含中重稀土元素,它们以罕见的离子吸附态赋存于花岗岩风化壳层(各种粘土矿物、云母类矿物)中,被称为“离子型稀土”(霍明远,1992)。关于离子吸附类型等前人已有大量研究,现有的提取技术也建立在此基础上,但是近年来有学者研究表明,可能存在以其他形式存在的稀土矿物,如范晨子等(2015)的研究指出,Ce的正异常与埃洛石的存在密切相关,Ce可能以方铈石胶膜形式包裹在埃洛石中或以离子形式被吸附在埃洛石表面。此外,法国学者 Alfons Berger 等(2014)对马达加斯加一个含稀土矿的红土剖面的研究表明,风化带中有次生磷稀土矿存在,并且Ce在风化壳氧化带中从3价的REE中分离出来,形成方铈石( $CeO_2$ )。赣南安远岗下稀土矿位于江西省赣州市安远县城东北蔡坊乡,矿区面积491.22公顷,矿区内资源储量(矿石量)2072.3千吨,年浸采矿石38.75万吨,生产氧化稀土产品200吨。前人已对该矿区的岩体分布(孙涛,2006)、岩性(孙涛等,2004)以及矿山环境治理(曾敏等,2011)等进行了研究,未见详细关于风化壳稀土矿等方面的研究报道。为揭示次生风化成因稀土矿物的赋存形态和分布特征,对赣南安远岗下稀土矿区花岗岩风化壳剖面进行了系统的稀土矿物学研究。

## 1 区域地质背景

研究区域位于赣州市东南区安远岗下稀土矿区的—个停止开采的稀土矿山,地理坐标为东经 $115^{\circ}26'11.03''$ ,北纬 $25^{\circ}16'28.65''$ 。根据孙涛(2006)绘制的华南花岗岩分布图可知,岗下矿区分布加里东期花岗岩,岩体为三标岩体,岩性主要为黑云母花岗岩和二云母花岗岩(孙涛等,2004)。

该矿区属于亚热带温暖湿润季风气候区,年平均降水量约1600mm(曾敏等,2011)。矿区有多个已被开采过的矿山,植被剥除严重,花岗岩风化层严重裸露。本次研究采样选取比较完整的风化层剖面(图1),样品编号AY-1~19,其中AY-1~2为残坡积层,AY-3~9为全风化层,AY-10~17为半风化层,AY-18~19为山下基岩(杨主明,1987)。

## 2 分析方法

样品在分选提纯后利用不同方法进行研究。花岗岩风化壳的矿物组合鉴定由南京大学现代分析



图1 岗下稀土矿床风化壳剖面及部分样品分布图

Fig. 1 Profile of weathering crust of the Gangxia REE deposit, showing distribution of some sampling sites

中心的瑞士ARL公司的X'TRA型X射线衍射仪(XRD)完成。利用南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室的蔡司SUPRA 55场发射扫描电镜(FE-SEM)观察矿物的形貌,并结合能谱仪(EDX)半定量分析确定矿物成分,用该重点实验室的JXA-8100(JEOL)型电子探针测定矿物的成分;全岩的微量元素测试用该重点实验室的Finnigan Element II型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)分析,用浓HF和浓HNO<sub>3</sub>将样品溶解,测定过程中加铑(Rh)作为内标,相对误差小于10%,且绝大多数在5%以内(高剑峰等,2003)。稀土矿物的微结构分析由合肥工业大学分析测试中心的场发射透射电子显微镜(FE-TEM, JEM-2100F)测定。

## 3 实验结果

### 3.1 样品主要矿物组成

通过肉眼观察、偏光显微镜、XRD和SEM-EDX结合分析,对风化壳不同风化层的矿物进行了系统鉴定,结果见表1。风化壳主要矿物主要有石英、(2种)长石、黑云母、钛铁矿、磁铁矿等,副矿物主要有锆石、磷灰石、磷钇矿、萤石、黄铜矿、黄玉、榍石、氟碳铈矿物等,大多数副矿物均与后期稀土成矿有关。基岩AY-19薄片分析观察可见,该风化壳基岩为黑云母花岗岩,粘土化、蚀变明显,石英颗粒比较大,长石碎裂多,颗粒小,部分已泥化和绢云母化(图2a)。图2b为该花岗岩中黑云母的普遍情况,出现由含放射性元素矿物(锆石和稀土矿物)造成的环状晕。

表 1 岗下稀土矿床风化壳不同层位所含主要矿物  
Table 1 Major minerals in different layers of the weathering crust in the Gangxia REE deposit

样品编号	厚度/m	描述
AY-1~2	1~2	残坡积层、腐殖土, 褐黄色粘土, 粘土含量约 50%~55%
AY-3~9	30~40	全风化层, 浅红色、浅黄色风化粘土, 含少量石英砂和云母, 结构疏松多孔, 稀土含量高, 粘土含量约 40%
AY-10~17	50~60	半风化层, 基本保留原岩颜色和结构, 含少量石英砂, 较多长石和少量云母, 且长石较坚硬, 但是风化蚀变严重, 稀土含量较高, 粘土含量约 20%~30%
AY-18~19	—	山下基岩, 典型花岗岩结构, 主要由石英、钾长石、钠长石、黑云母、白云母组成

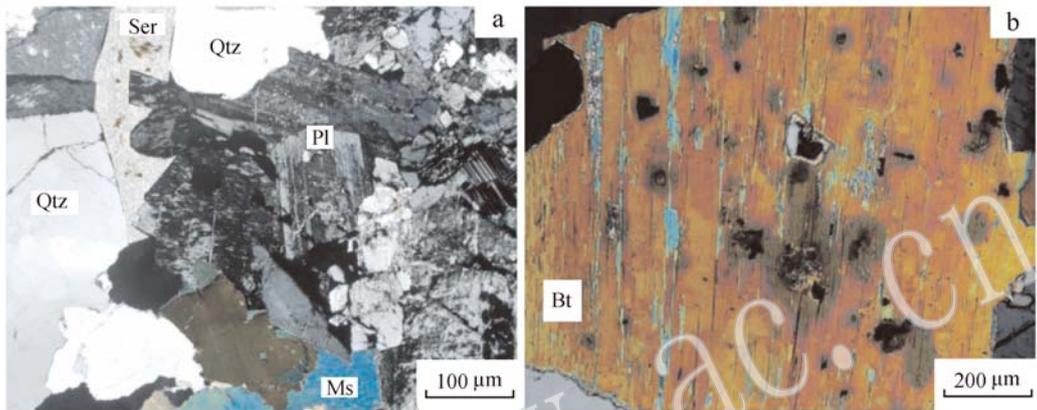


图 2 岗下稀土矿床新鲜黑云母花岗岩岩相学显微照片(正交偏光)

Fig. 2 Microphotographs of the fresh biotite-granite in the Gangxia REE deposit (crossed nicols)  
a—中粗粒花岗岩结构, 钾长石部分被泥化和绢云母化; b—黑云母中放射性晕圈; Ms—白云母; Pl—斜长石; Qtz—石英; Ser—绢云母; Bt—黑云母  
a—coarse-to-medium-grained texture of the granite, K-feldspar partly argillized/sericitized; b—radiohalos in biotite; Ms—muscovite; Pl—plagioclase; Qtz—quartz; Ser—sericite; Bt—biotite

3.2 样品稀土元素特征

风化壳全岩稀土元素分析结果如表 2、图 3 所示(图 3 中虚线为趋势线)。稀土元素总量( $\Sigma\text{REE}$ )为  $267.51 \times 10^{-6} \sim 1281.06 \times 10^{-6}$ , 平均值为  $485.27 \times 10^{-6}$ , 具显著的铈负异常( $\delta\text{Eu} = 0.01 \sim 0.03$ ), 轻、重稀土元素比为  $0.50 \sim 1.94$ , 平均值 0.90, 相对富集重稀土元素, Y 含量较高, 风化壳表层 LREE 含量高。基岩及半风化层中, 铈与其它稀土元素的含量

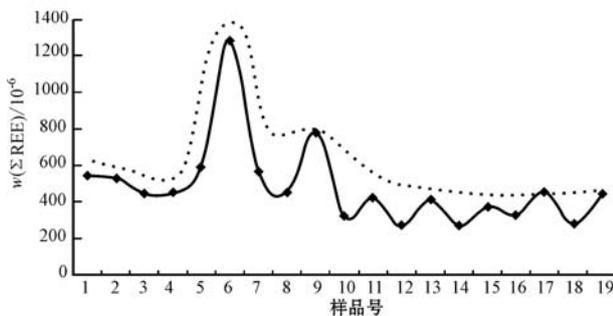


图 3 岗下花岗岩风化壳中稀土元素的分布特征  
Fig. 3 REE distribution along the Gangxia granite weathering profile

变化并不是很大, 但是在腐殖质带与全风化层中, 铈含量明显增加。

一般认为, 赣南离子吸附型稀土矿床中稀土元素主要吸附在粘土矿物表面, 为此, 用离心及物理沉降法实验提取稀土元素含量最高的 AY-6 号样品的粘土矿物, 其稀土元素分析结果(表 2)表明, 提取前后大多数 REE 含量增加 1~1.5 倍, 特别是 Y 的含量, 增加到  $1825.61 \times 10^{-6}$ , 其它微量元素在提取前后虽然有变化, 但是均没有 REE 含量变化大, 证明 REE 确实以一定的方式存在于粘土矿物中或以一定的方式与粘土矿物共存。本研究主要针对这些粘土矿物进行研究。

3.3 风化壳中粘土矿物和稀土矿物特征

运用 X 射线粉末衍射(XRD)方法对提纯后样品进行了分析, 图 4 分别为风化壳表层腐殖质层和全风化层的提纯样品的 XRD 实验结果。图 4 表明, 粘土矿物主要为高岭石或三水铝石和埃洛石,  $d$  值  $7.2 \text{ \AA}$  左右。图 4a 中  $d = 7.2132 \text{ \AA}$  处与图 4b 中  $d = 7.1668 \text{ \AA}$  处峰位为高岭石的特征峰位, a 中该峰旁边

表 2 岗下花岗岩风化壳剖面样品稀土元素分析结果

 $\omega_B/10^{-6}$ 

Table 2 Rare earth element concentrations of samples collected in the Gangxia weathered granite crust

样品	腐殖质层		全风化层							
	AY-1	AY-2	AY-3	AY-4	AY-5	AY-6	AY-6*	AY-7	AY-8	AY-9
La	38.48	52.04	45.71	45.73	59.62	100.25	360.47	50.18	35.46	59.39
Ce	244	127	97.29	56.46	63.42	136	488.79	79.65	76.97	101
Pr	12.28	17.41	15.09	14.26	19.33	20.34	75.51	16.78	11.72	20.23
Nd	48.21	68.22	58.59	54.45	75.47	130.05	307.48	66.13	46.42	81.84
Sm	13.00	18.89	16.77	16.00	23.14	41.68	95.44	19.24	14.58	25.30
Eu	0.12	0.15	0.11	0.09	0.11	0.14	0.61	0.07	0.06	0.09
Gd	12.94	16.96	14.82	15.48	23.04	41.36	102.87	17.88	14.16	24.32
Tb	2.60	3.59	3.18	3.70	5.49	10.65	24.74	4.18	3.47	6.09
Dy	17.81	24.50	21.68	26.16	37.27	78.17	171.08	30.53	25.40	45.63
Ho	3.71	4.99	4.36	5.29	7.26	16.45	34.33	6.56	5.33	9.78
Er	12.06	15.71	13.58	16.24	21.29	50.26	103.96	21.37	16.97	30.89
Tm	2.10	2.67	2.30	2.72	3.37	8.29	18.14	3.73	2.92	5.22
Yb	14.58	18.42	15.75	18.48	22.25	52.77	95.02	25.56	20.16	34.44
Lu	2.18	2.75	2.34	2.80	3.36	7.76	20.68	3.83	3.01	5.07
Y	115	154	137	174	224	587	1825.61	225	178	334
$\Sigma$ REE	539.50	527.90	448.17	452.36	588.37	1281.06	3724.73	570.77	455.03	783.44
LREE/ HREE	1.94	1.16	1.09	0.70	0.69	0.50		0.69	0.69	0.58
$(La/Yb)_N$	1.78	1.90	1.96	1.67	1.81	1.28		1.32	1.19	1.16
Eu/Eu*	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01		0.01	0.01	0.01
样品	半风化层								基岩	
	AY-10	AY-11	AY-12	AY-13	AY-14	AY-15	AY-16	AY-17	AY-18	AY-19
La	41.88	40.21	41.03	41.49	38.96	46.16	49.87	41.67	37.16	61.52
Ce	44.41	69.32	43.55	57.93	53.71	51.19	49.95	119	46.08	50.52
Pr	8.75	13.35	8.71	13.39	7.68	11.27	10.24	13.41	6.82	19.54
Nd	34.68	52.32	33.94	52.43	29.70	44.05	39.54	51.77	26.23	71.23
Sm	10.18	15.08	9.40	14.89	8.28	12.49	11.03	13.91	7.07	19.03
Eu	0.04	0.05	0.03	0.05	0.03	0.04	0.05	0.07	0.05	0.11
Gd	9.51	13.62	8.30	13.41	7.66	11.28	9.76	12.94	6.88	15.75
Tb	2.28	3.14	1.80	3.00	1.72	2.59	2.21	2.80	1.69	3.33
Dy	16.88	22.29	12.47	20.98	12.33	18.77	15.84	19.66	13.36	21.69
Ho	3.65	4.67	2.62	4.41	2.64	3.99	3.39	4.20	3.09	4.35
Er	12.05	15.20	8.77	14.19	8.71	12.95	11.23	13.69	11.14	14.06
Tm	2.19	2.73	1.61	2.48	1.59	2.28	2.04	2.40	2.22	2.46
Yb	15.46	19.36	11.65	17.00	11.25	15.68	14.47	16.41	15.96	17.09
Lu	2.32	2.93	1.77	2.54	1.70	2.34	2.17	2.43	2.41	2.54
Y	119	148	81.86	151	85.69	137	108	138	99.48	144
$\Sigma$ REE	323.10	422.07	267.51	408.70	271.65	371.99	329.50	452.49	279.64	446.86
LREE/ HREE	0.76	0.82	1.04	0.79	1.04	0.80	0.95	1.13	0.79	0.99
$(La/Yb)_N$	1.83	1.40	2.37	1.65	2.33	1.98	2.32	1.71	1.57	2.43
Eu/Eu*	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02

注: AY-6\* 为样品 AY-6 提取出来的粘土矿物。

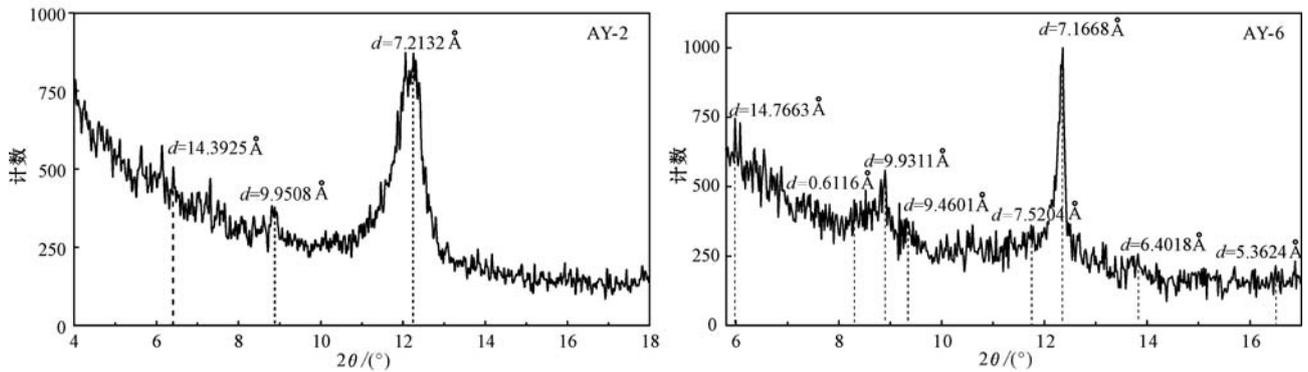


图 4 风化壳样品提取出来的粘土矿物的 XRD 分析  
Fig. 4 XRD analyses of clay minerals purified from the sampled weathering crust

有一个小的峰,即为埃洛石的峰位。因为表层风化层含水量高而更容易形成埃洛石,所以会显示出强烈的埃洛石的峰位。此结果在后期 SEM 观察下得到证实,越靠近风化壳表面,晶型完整的埃洛石出现越多。借助场发射扫描电镜(FE-SEM)分析,观察粘土矿物的形态及其存在形式,发现埃洛石形态通常为空心管状或针棒状,长约 1~2 μm,高岭石通常为晶型完好的六方片层状或是破碎片层状,粒径 2~4

μm(图 5)。图 5a 在片状粘土矿物边部有管状埃洛石出现,可能为在一定条件下这种片状粘土矿物边部卷曲而形成的空心管状埃洛石。

### 3.4 风化壳中稀土矿物的存在形式

为探究风化壳中稀土元素的存在形式,用场发射扫描电子结合能谱仪(EDX)和电子探针(EPMA)对粘土矿物进行研究。由于稀土元素原子序数较大,相对于粘土矿物来讲,背散射电子像(BEI)中含

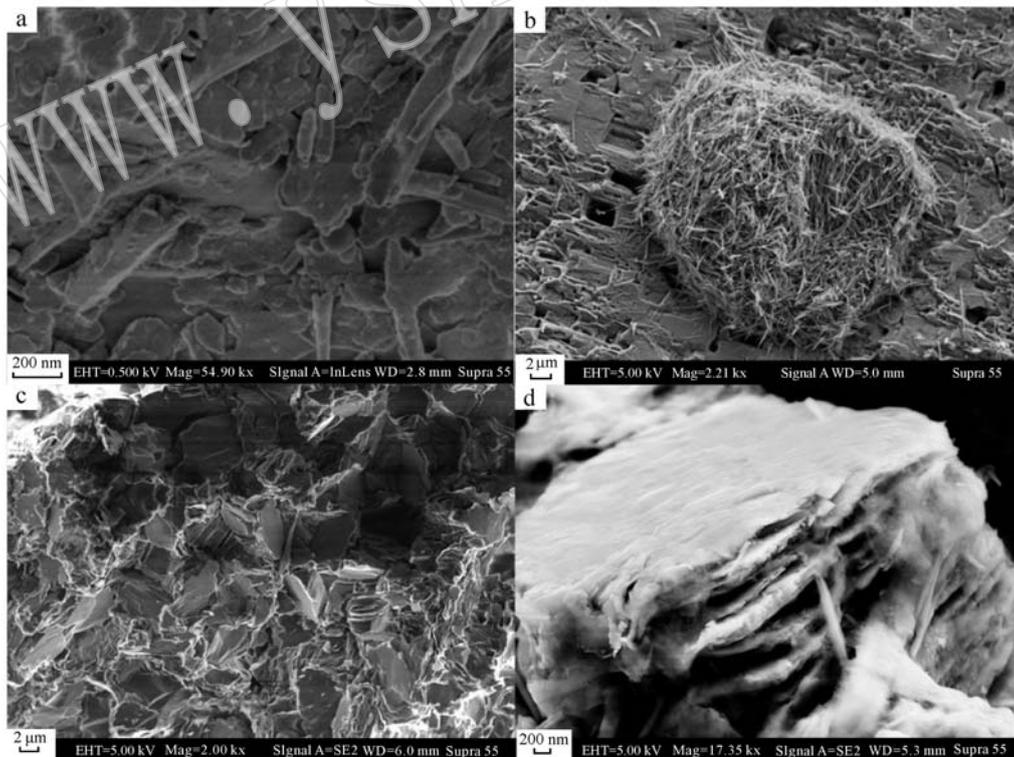


图 5 风化壳中埃洛石与高岭石的形态

Fig. 5 Morphology of halloysite and kaolinite in weathering crust

a—风化壳表层埃洛石(棒状)与片状粘土矿物; b—钾长石表面针棒状埃洛石聚集形成的球状物; c—六方片层状的高岭石;  
d—c 中层状高岭石的局部放大图  
a—fibrous halloysite and schistose clay minerals on the surface of the weathering crust; b—spherical aggregates of fine-needle-like halloysite on the surface of K-feldspar; c—hexagonal plates of kaolinite; d—partially enlarged view of Fig. 5c

REE 矿物更显明亮,在此基础上进一步运用二次电子像(SEI)可观察矿物形貌。根据不同的形态或不同成分,主要将稀土矿物存在形式分为以下2种。

(1) 粘土矿物或造岩矿物表面附着的纳米级稀土矿物(图6、表3)。扫描电镜 BEI 观察显示,石英、长石、云母表面或边部存在聚集程度不等的亮点,小颗粒均呈现为纳米级(10~50 nm 之间),EDX 分

析这些含稀土矿物一般 LREE 含量较高,特别是 La、Ce 等。图6e的能谱图显示d中的矿物颗粒富轻稀土元素。表3是部分具有代表性的轻稀土矿物的成分。HREE 矿物少数也以这种形式及形态存在,但纳米级的 HREE 矿物颗粒比 LREE 的矿物颗粒要大,一般为 80~150 nm。图7显示的是埃洛石表面的微小颗粒,EDX 结果显示其成分含稀土元素。

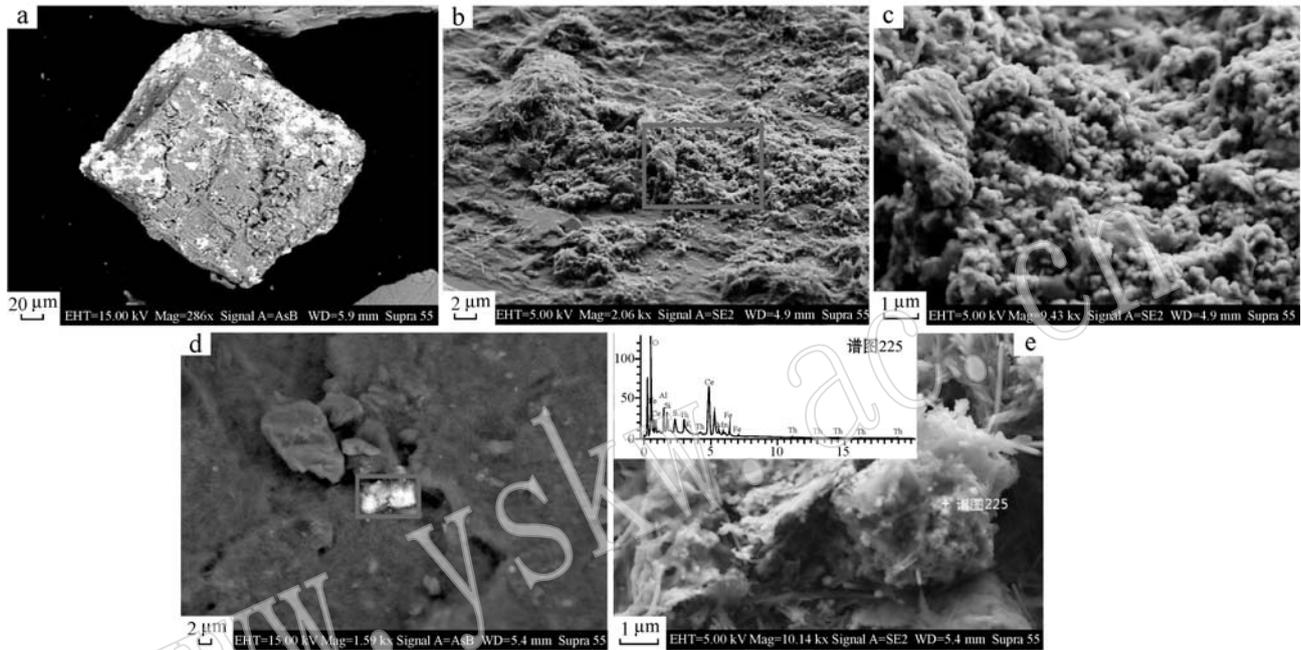


图6 钾长石(a、b、c)和石英(d、e)矿物表面附着的纳米级稀土矿物的形貌图  
Fig. 6 Morphology of nano-sized REE minerals attached on the surface of feldspar (a, b, c) and quartz (d, e)

表3 岗下风化壳部分矿物化学组成的EDX数据  
(谱图225)

	主要含 Ce 的稀土矿物			主要含 LREE 的稀土矿物		
	$\omega_B/\%$					
Table 3	EDX results of selected minerals from the Gangxia weathering crust (spectrum 225)					
O	31.17	34.28	31.32	22.16	17.13	29.57
F						5.37
Na		1.36		0.84	0.37	
Mg				0.16		
Al	8.12	6.88	11.29	4.07	1.84	11.20
Si	12.10	17.17	11.38	5.65	1.87	10.63
S	1.19	0.80	0.41	0.12		
Cl			0.12			
K	2.39	6.36	0.33	0.49	0.10	0.66
Fe	2.59	0.95	3.20			1.89
La				18.37	10.45	6.57
Ce	38.98	27.52	31.62	32.94	31.60	17.13
Pb			2.20			
Pr				4.02	5.83	2.39
Nd				9.89	18.38	8.71
Sm					6.70	2.40
Gd					5.73	1.58
Ta				1.29		
Th	3.45	4.68	8.15			1.89
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Ce/Ce*				1.11	0.96	1.04

注:表中数据均为归一化结果; $Ce/Ce^* = 2 Ce_N / (La_N + Pr_N)$ 。

(2) 独立存在的肾状或片层状稀土矿物集合体(图8)。这种稀土矿物一般看不出固定的晶型,而是由多个晶体聚集而成的多晶集合体,元素面扫描图像显示,集合体富含稀土元素(图9)。表4给出的部分此种矿物的能谱数据显示这类矿物含 Ce 量很高,CeO<sub>2</sub> 含量接近 75%,可能为稀土氧化物方铈石(CeO<sub>2</sub>)。

为确定集合体状稀土矿物的种类,利用 TEM 对它们进行了结构研究。图10为该独立矿物右上角边部和左下角边部(图10a所示)的 TEM 数据,衍射花样显示为多晶环(图10d),其对应高分辨图像(图10b、10c)显示该区域具多段且较为杂乱的晶格条纹,证明此类矿物为多个矿物小颗粒组成的多晶集合体。每组同方向的晶格条纹分布范围约 5~10 nm,充分证明这些矿物单晶颗粒为纳米级。经测量,晶格条纹间距约为 0.31~0.32 nm,与方铈矿晶体(111)晶面对应  $d$  值相符。由于为多晶集合体,所以衍射花样为多晶环,不同衍射环对应不同的面网

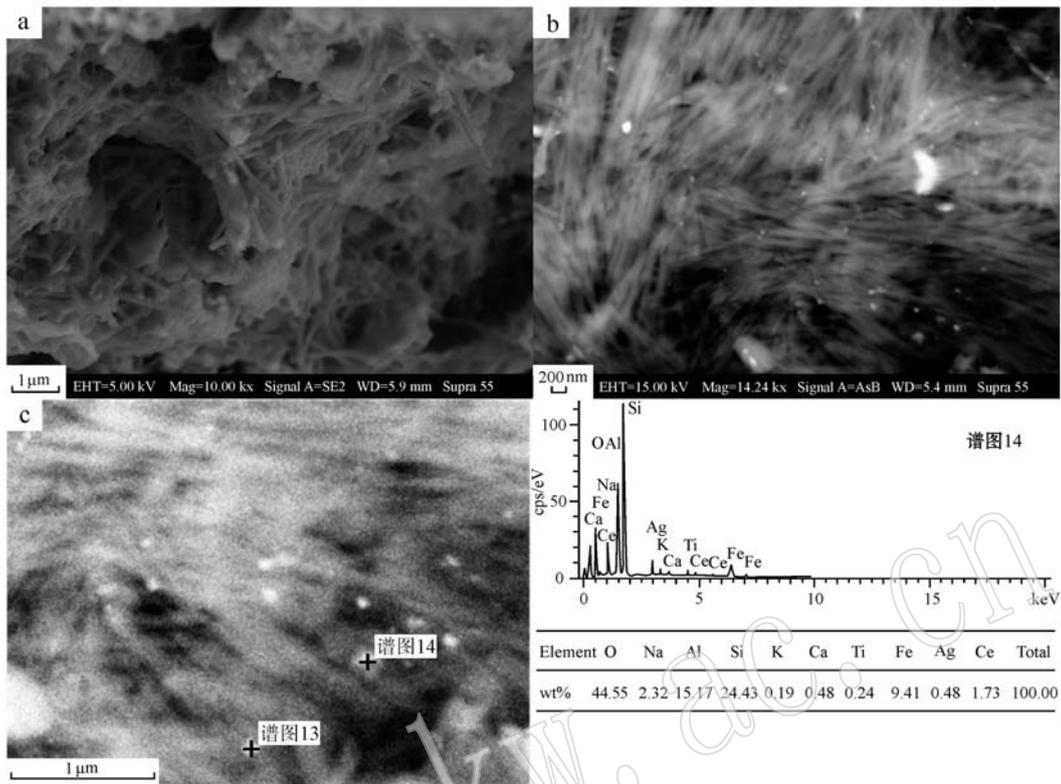


图 7 埃洛石管状端部附着的纳米级稀土矿物颗粒的形貌图及其 EDX 谱图

Fig. 7 Morphology of nano-sized REE grains attached on polar ends of halloysite tubes and EDX spectrum 14  
a—埃洛石尾部凸出的稀土矿物小颗粒(BEI); b,c—埃洛石端部吸附的矿物小颗粒(BEI); d—埃洛石尾部矿物小颗粒的 EDX 谱图  
a—REE grains absorbed on the polar ends of halloysite (BEI); b, c—REE mineral grains (BEI) attached on the polar ends of halloysite;

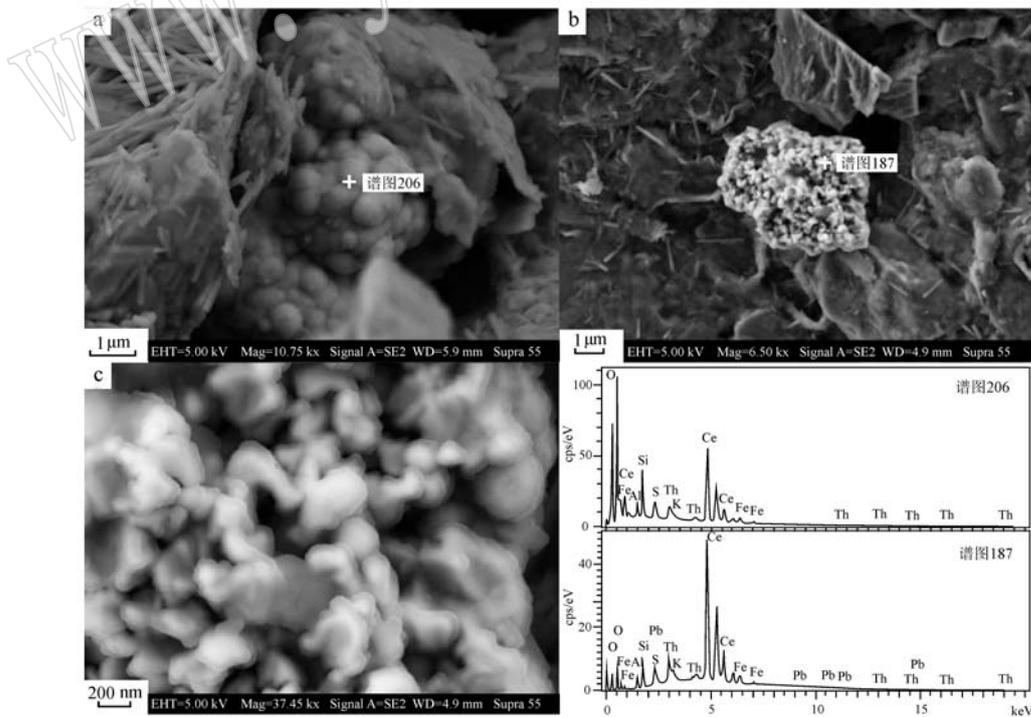


图 8 以多晶集合体形式存在的富 Ce 稀土矿物及其对应的 EDX 谱图

Fig. 8 Ce-dominated REE mineral aggregates and their EDX spectra  
a—肾状 REE 矿物; b—片状集合体 REE 矿物; c—b 的放大图; d—a 和 b 的对应能谱图  
a—kidney-shaped REE mineral aggregate; b—schistose aggregated REE minerals; c—the enlarged view of b; d—EDX spectra of two selected areas in a and b, respectively

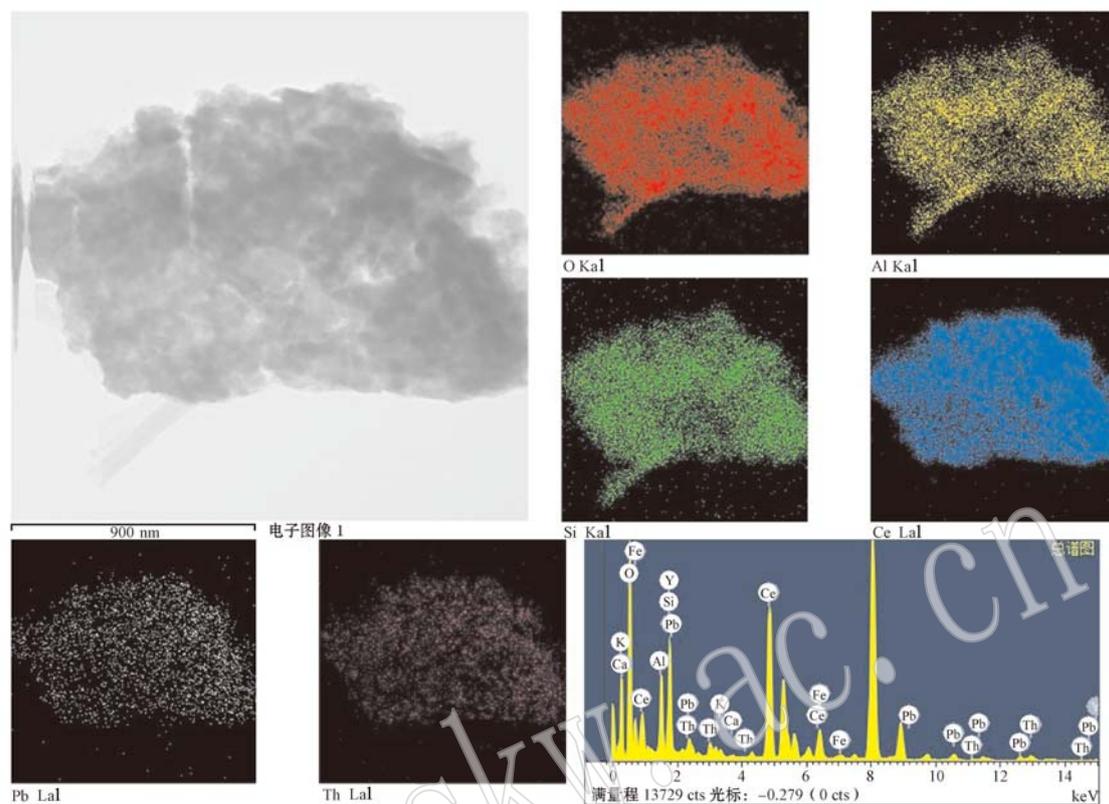


图 9 含 Ce 稀土矿物的元素面扫描分布图

Fig. 9 Element mapping of Ce-bearing rare earth minerals

表 4 以多晶集合体形式存在的富 Ce 稀土矿物的化学组成 EDX 数据  $\omega_B/\%$ 

Table 4 EDX results of Ce-dominated REE mineral aggregates

	谱图 206	谱图 187	谱图 195	谱图 263	谱图 108
C	1.03				
O	18.21	17.30	22.21	22.15	22.18
Na		0.08			
Mg		0.12			
Al	0.44	2.00	2.07	4.53	3.85
Si	0.98	1.00	5.68	5.36	3.56
S	0.48		1.41	0.40	1.95
K	0.28	0.47	0.39	0.22	0.42
Mn					1.94
Fe	1.33	6.59	1.91	3.46	1.21
Ce	68.19	68.84	60.12	46.49	55.42
W		0.00		1.55	
Pb	2.26			2.82	
Th	6.79	3.60	6.21	13.01	9.49
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

注:表中数据均为归一化结果。

(即不同  $d$  值)。如图 10 中所示,分别测得  $d$  值为 0.312、0.270、0.193 和 0.164 nm,对比方钍石晶体的 XRD 数据可知,这些  $d$  值分别与方钍石晶体中 (111)、(200)、(220)、(311) 晶面各自对应的晶面间

距接近,并且这些峰位均为 XRD 数据的主峰位。结合上述结论,充分证明这种稀土矿物颗粒为纳米级方钍石的多晶集合体。

## 4 讨论与初步结论

### 4.1 风化壳中纳米级稀土矿物成因初探

华南是国际上著名的稀土成矿区,长期以来都认为这类矿床是花岗岩风化壳淋积型稀土矿(原称离子吸附型稀土矿),是我国特有的金属成矿类型(张祖海,1990),其特征是稀土元素呈水合或羟基水合阳离子赋存于粘土矿物表面,即原生稀土矿物在经过一系列内生和外生作用,稀土元素在风化壳中被粘土矿物吸附而得到明显富集(Nesbitt, 1979; 吴澄宇等, 1990; 杨学明等, 1992; Sanematsu *et al.*, 2013; 范飞鹏等, 2014)。但是,近年来国外学者对东南亚稀土矿床的研究表明,次生稀土矿物可能也是非常重要的稀土赋存形式(Sanematsu *et al.*, 2009)。法国学者 Alfons Berger 等(2014)对马达加斯加一个含稀土矿的红土剖面的研究表明,风化带中确实有次生磷稀土矿存在,并且 Ce 在风化壳氧化

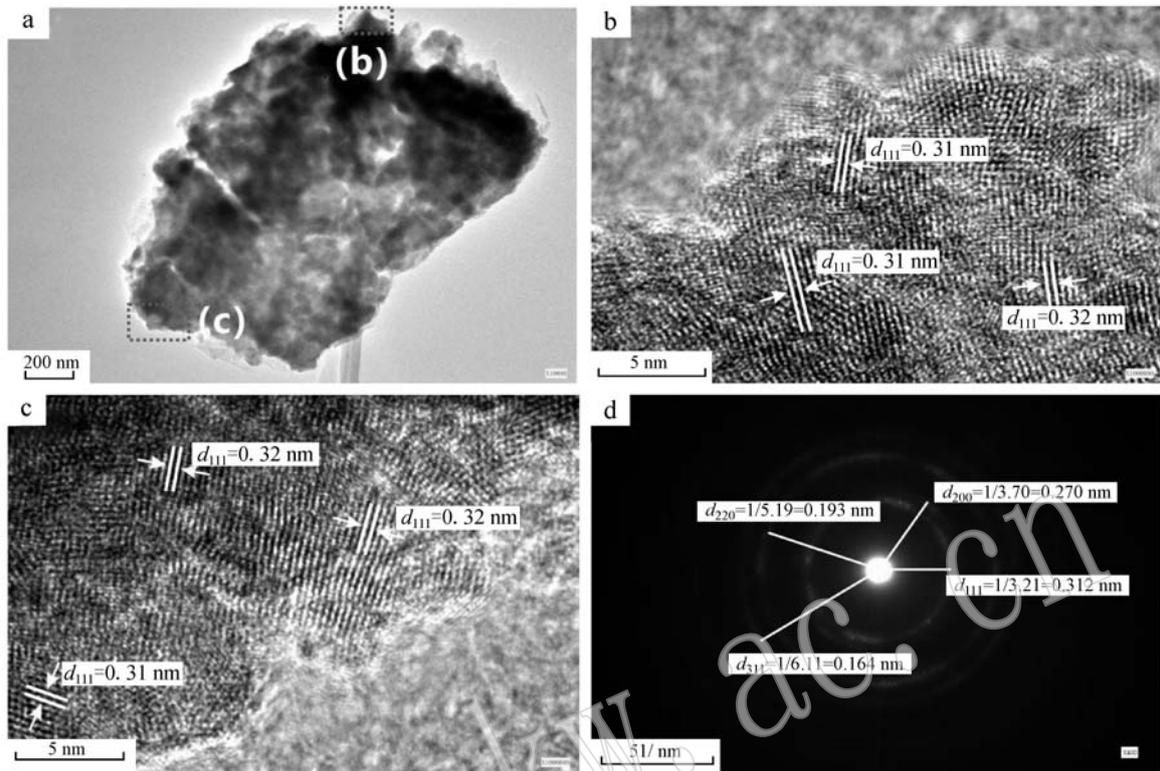


图 10 富 Ce 稀土矿物 TEM 明场像(a)及选区高分辨透射电镜图像(b、c 为晶格条纹像, d 为电子衍射花样)

Fig. 10 Bright-field TEM image of Ce-dominated REE minerals (a) and HRTEM images of areas (b and c are lattice fringe images, d is electron diffraction pattern)

带中从 3 价的 REE 中分离出来, 形成方铈石 ( $\text{CeO}_2$ )。本文通过对赣南岗下稀土矿床风化壳中 REE 赋存形式的研究发现, 除了有水合或羟基水合离子相, 还大量存在着胶体沉积相或矿物吸附相, 这些含稀土矿物一般以纳米级 (10~150 nm) 矿物小颗粒形式被粘土矿物吸附而胶结在一起, TEM 实验证实一些稀土矿物小颗粒为纳米级方铈石的多晶集合体, 说明 Ce 在风化壳中被氧化为 4 价而沉淀下来。

华南花岗岩以钨锡稀有稀土金属成矿为特征, 由于区域气候环境的影响, 该地区花岗岩经受的风化作用非常强烈, 因此, 赋存于原始矿物晶格中的稀土元素在矿物风化、分解中会被淋滤、释放出来, 稀土元素与地表流体形成络合物而下渗迁移, 可以发生胶体沉淀而形成稀土矿物集合体。此外, 由于粘土矿物的表面吸附能力强, 稀土离子可以离子态吸附在粘土矿物表面而富集, 主要原理是在风化过程中会形成具有吸附活性中心的粘土矿物, 在弱酸性介质中会吸附随水迁移的水合离子 (主要为 3 价 REE 离子), 选择系数大的稀土离子会逐渐替换  $\text{Al}^{3+}$  和其他离子, 从而在粘土矿物上逐渐富集, 而选择系

数小的金属离子会随地下水迁移, 使得 REE 在粘土矿物上得到分馏富集 (池汝安等, 2012)。但是, 粘土矿物表面反应除了离子吸附外, 还会发生共沉淀。因此, 粘土矿物表面可以附着形成纳米级稀土矿物。埃洛石为空心管状结构, 即由板状或片状卷曲而变成这种空心管状, 这种特殊的结构极大地增加了矿物的比表面积 (牛继南等, 2014), 而且管的两端可能出现结构或电位缺陷而有利于胶体矿物的附着, 因此, 在埃洛石空心管的两端可以存在纳米级稀土矿物。

#### 4.2 风化壳稀土成矿机制的进一步研究

本文研究结果显示, 在赣南花岗岩风化淋滤形成的稀土矿床中, 除了离子吸附的形式外, 稀土元素还可以纳米级矿物的形式存在。这一初步成果有助于进一步认识花岗岩风化壳稀土成矿过程。未来仍需聚焦更精细和更定量的研究, 特别是以下问题值得重视: 纳米稀土矿物的种类, 矿物表面离子吸附态与纳米稀土矿物的关系, 稀土矿物对于后期矿石分选的影响, 等等。

## References

- Alfons B, Emilie J and Edwin G. 2014. Rare earth element mineralogy and geochemistry in laterite profile from Madagascar [J]. *Applied Geochemistry*, 41: 218~228.
- Chi Ru'an, Tian Jun, Luo Xianping, *et al.* 2012. The basic research on the weathered crustelution-deposited rare earth ores[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 3(4): 1~13(in Chinese with English abstract).
- Fan Chenzi, Zhang Yu, Chen Zhenhui, *et al.* 2015. The study of clay minerals from weathered crust rare earth ores in southern Jiangxi Province[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 34(6): 803~810 (in Chinese with English abstract).
- Fan Feipeng, Xiao Huiliang, Chen Lezhu, *et al.* 2014. Mineralization and geological characteristics of elution-deposited rare earth ore from weathering crust in Pitou Region, southern, Ganzhou[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 32(1): 101~107(in Chinese with English abstract).
- Gao Jianfeng, Lu Jianjun, Lai Mingyuan, *et al.* 2003. Analysis of trace elements in rock samples using HR-ICPMS[J]. *Journal of Nanjing University (Natural Sciences)*, 39(6): 844~850(in Chinese with English abstract).
- Huo Mingyuan. 1992. Distribution characteristics of the weathering-crust-type rare-earth resources in Nanling, China[J]. *Journal of Natural Resources*, 7(1): 64~70(in Chinese with English abstract).
- Nesbitt H W. 1979. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite[J]. *Nature*, 279: 206~210.
- Niu Jinan, Qiang Yinghui, Wang Chunyang, *et al.* 2014. Nomenclature, structure, morphology and curing mechanism of halloysite[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 34(1): 13~22(in Chinese with English abstract).
- Sanematsu K, Murakami H, Watanabe Y, *et al.* 2009. Enrichment of rare earth elements (REE) in granitic rocks and their weathered crusts in central and southern Laos[J]. *Bulletin of the Geological Survey of Japan*, 60 (11/12): 527~558.
- Sanematsu K, Kon Y, Imai A, *et al.* 2013. Geochemical and mineralogical characteristic of ionadsorption type REE mineralization in Phuket, Thailand[J]. *Mineralium Deposita*, 48(4): 437~451.
- Sun Tao. 2006. A new map showing the distribution of granites in South China and its explanatory notes[J]. *Geological Bulletin of China*, 25 (3): 332~335(in Chinese with English abstract).
- Sun Tao, Liu Changshi and Ding Xing. 2004. Origin and geological significance of Sanbiao pluton, Jiangxi[A]. *The Petrology and Geodynamics Conference in China, 2004*[C]. 233~234(in Chinese).
- Wu Chengyu, Huang Dianhao, Bai Ge, *et al.* 1990. Differentiation of rare earth elements and origin of granitic rocks, Nanling Mountain Area[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 9(2): 106~116(in Chinese with English abstract).
- Wu C Y, Yuan Z X and Bai G. 1996. Rare earth deposits in China[A]. Jones A P, Wall F and Williams C T. *Rare Earth Minerals: Chemistry, Origin and Ore Deposits*[C]. London: Chapman and Hall, 281~310.
- Yang Xueming and Zhang Peishan. 1992. Existing state and mass balance of rare earth element in granites[J]. *Chinese Rare Earths*, 13 (5): 6~11(in Chinese).
- Yang Zhuming. 1987. A study on clay minerals from the REE-rich weathered crust developed on the Longnan granite in Jiangxi[J]. *Scientia Geologica Sinica*, (1): 70~79(in Chinese with English abstract).
- Zeng Min, Peng Hongxia and Liu Fengmei, 2011. Study on comprehensive treatment of geological environment of Xinlong rare-earth mine in Anyuan county[J]. *Metal Mine*, 3: 136~139(in Chinese with English abstract).
- Zhang Zuhai. 1990. A study on weathering crust ion adsorption type REE deposits, south China[J]. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 5(1): 57~71(in Chinese with English abstract).

## 附中文参考文献

- 池汝安, 田君, 罗仙平, 等. 2012. 风化壳淋积型稀土矿的基础研究[J]. *有色金属科学与工程*, 3(4): 1~13.
- 范晨子, 张誉, 陈振辉, 等. 2015. 江西赣南风化淋滤型稀土矿床中的粘土矿物研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 34(6): 803~810.
- 范飞鹏, 肖惠良, 陈乐柱, 等. 2014. 赣南陂头一带风化壳淋积型稀土矿成矿地质特征[J]. *中国稀土学报*, 32(1): 101~107.
- 高剑峰, 陆建军, 赖鸣远, 等. 2003. 岩石样品中微量元素的高分辨率等离子质谱分析[J]. *南京大学学报(自然科学版)*, 39(6): 844~850.
- 霍明远. 1992. 中国南岭风化壳型稀土资源分布特征[J]. *自然资源学报*, 7(1): 64~70.
- 牛继南, 强颖怀, 王春阳, 等. 2014. 埃洛石的命名、结构、形貌和卷曲机制[J]. *矿物学报*, 34(1): 13~22.
- 孙涛, 2006. 新编华南花岗岩分布图及其说明[J]. *地质通报*, 25 (3): 332~335.
- 孙涛, 刘昌实, 丁兴. 2004. 江西三标岩体成因及其地质意义[A]. 2004年全国岩石学与地球动力学研讨会[C]. 233~234.
- 吴澄宇, 黄典豪, 白鸽, 等. 1990. 南岭花岗岩类起源与稀土元素的分馏[J]. *岩石矿物学杂志*, 9(2): 106~116.
- 杨学明, 张培善. 1992. 花岗岩中稀土元素的赋存状态及质量平衡研究[J]. *稀土*, 13(5): 6~11.
- 杨主明. 1987. 江西龙南花岗岩稀土风化壳中粘土矿物的研究[J]. *地质科学*, (1): 70~79.
- 曾敏, 彭虹霞, 刘凤梅. 2011. 安远新龙稀土矿地质环境综合治理研究[J]. *金属矿山*, 3: 136~139.
- 张祖海. 1990. 华南风化壳离子吸附型稀土矿床[J]. *地质找矿论丛*, 5(1): 57~71.