

高岭石和埃洛石-7Å对稀土元素吸附特征的实验研究

高瑜鸿^{1,2}, 范晨子¹, 许虹², 王玲³

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037; 2. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083;
3. 华北理工大学矿业工程学院 河北省矿业开发与安全技术重点实验室, 河北 唐山 063009)

摘要: 针对赣南风化淋积型稀土矿中稀土元素的分异现象, 通过研究该稀土矿的主要矿物成分——高岭石和埃洛石-7Å的矿物特征及其在不同条件下的吸附特征, 探讨了该类型稀土矿的成矿机制和稀土元素分异机理。高岭石和埃洛石-7Å吸附稀土元素的能力受体系 pH 值以及金属阳离子钾、钠的影响, 且埃洛石-7Å吸附稀土元素的能力高于高岭石。横向对比实验结果表明当体系中赋存有 K⁺ 时, 两种粘土矿物对稀土元素的吸附呈现出分化趋势, 其中高岭石主要吸附中-重稀土元素, 埃洛石-7Å 反之, 因此风化淋积型稀土矿风化过程中释放出的 K⁺ 可能会使高岭石和埃洛石-7Å 呈现出差异吸附特征, 进而反过来影响稀土矿中稀土元素的配分。

关键词: 高岭石; 埃洛石-7Å; 稀土元素; 吸附; 风化淋积型稀土矿

中图分类号: P578.964; P595

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2018)01-0161-08

An experimental study of the characteristics of REE adsorption of kaolinite and halloysite-7Å

GAO Yu-hong^{1,2}, FAN Chen-zi¹, XU Hong² and WANG Ling³

(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China; 2. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 3. Hebei Key Laboratory of Mining Exploitation and Security Technology, College of Mining Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009, China)

Abstract: This paper is mainly aimed at studying the differentiation phenomenon of rare earth elements in the weathered crust elution-deposited rare earth ore. Through the study of the mineral characteristics and adsorption of kaolinite and halloysite-7Å, the authors simulated the process of adsorption of rare earth elements, and investigated the genesis of the deposit. According to the results of the experiments, the adsorption capacity of halloysite-7Å for rare earth elements is far greater than that of kaolinite. In addition, when the pH of the system is lower than the point of zero charge of the two minerals or there are metallic cations in the system, the adsorption capacities of both minerals are greatly affected. The results of lateral comparison experiments suggest that, regardless of the change of pH or the addition of Na⁺ in the system, kaolinite and halloysite-7Å will not show the characteristics of adsorption dissimilarity, and the adsorption patterns of rare earth elements are relatively similar. Only when K⁺ is inside the system, the adsorption patterns of both clay minerals for rare earth elements show divergence, of which MREE and HREE are mainly adsorbed by kaolinite while LREE are mainly adsorbed

收稿日期: 2017-08-17; 接受日期: 2017-10-25

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(41302030); 中国地质科学院基本科研业务费项目(YYW201619); 中国地质调查项目(DD20179152); 河北省教育厅项目(QN2015091)

作者简介: 高瑜鸿(1994-), 女, 汉族, 在读研究生, 矿物学专业; 通讯作者: 范晨子(1982-), 女, 副研究员, 从事矿物学科研工作, E-mail: czfan2013@163.com。

by alloysite-7Å. Therefore, K^+ produced by weathering of rocks causes kaolinite and halloysite-7Å to exhibit selective adsorptions, which further affects the distribution of REE in the REE deposit.

Key words: kaolinite; halloysite-7Å; rare earth elements; adsorption; weathered crust rare earth ore

Fund Support: National Natural Science Foundation of China (41302030); Fundamental Research Project of Chinese Academy of Geological Sciences (YYWF201619); China Geological Survey Program (DD20179152)

风化壳淋积型稀土矿是我国十分重要的稀土矿种,也是世界上稀缺的矿种,在我国南方分布较为广泛,特别是江西、福建、云南等地(池汝安等,2007)。其矿石由主要为花岗岩的原岩在地下水存在的开放体系中,经生物、化学和物理作用解离风化形成的高岭石、埃洛石-7Å和蒙脱石等粘土矿物组成,并以粘土矿物为主,以石英砂和造岩矿物长石等为辅(杨主明,1987;池汝安等,2012;李慧等,2012)。它是我国稀土工业发展的得天独厚的资源,无论在经济意义上还是科研意义上都有十分重要的研究价值。

针对我国南方大多数风化壳淋积型稀土矿富含中、重稀土,储量占世界 80% 以上,而少量矿床却富含轻稀土元素的现象(池汝安等,2007),作为稀土元素载体的粘土矿物在稀土元素富集和分异中是否起到重要作用这一点仍需进一步探索。研究发现风化壳淋积型稀土矿中主要的粘土矿物为高岭石和埃洛石-7Å(池汝安等,2012;范晨子等,2015)。由于不同种类粘土矿物,诸如高岭石、埃洛石-7Å、蒙脱石等的结构及化学特征的不同,它们对不同稀土元素的吸附性能可能存在差异,而这种差异对风化壳淋积型稀土矿的稀土元素分异和富集是否起到决定性作用,正是本文研究所关注的重点。

高岭石和埃洛石-7Å 手标本鉴定特征相似,为致密块状或土状,呈白色,具土状至块状光泽,摩氏硬度 1~2.5;化学成分均为铝硅酸盐矿物,晶体结构为 TO-二八面体型层状硅酸盐结构,二者的区别仅为埃洛石-7Å 单元层之间存在层间水合物,因此极为容易混淆(Radoslovich, 1963; Hope & Kittrick, 1964; Mitra & Bhattacharjee, 1975; Newman *et al.*, 1994; Singh, 1996; 李胜荣等, 2008)。

本文有针对地开展了高岭石和埃洛石-7Å 物相表征分析,并进行了吸附稀土元素的模拟实验,横向和纵向对比两者吸附稀土元素的异同点以及影响两者吸附性能的因素。开展风化淋积型稀土矿中主要粘土矿物的研究可以为该类型稀土矿的稀土富集理论提供一定的矿物学证据,从而为寻找更多的类似稀土矿床指明方向,也为矿床中稀土元素配分的初

步判定提供依据。

1 研究方法

1.1 物相表征分析方法

高岭石(K)和埃洛石-7Å(H)样品由浙江地质矿产研究所提供。由于二者晶体特征极为相似、较难区分,所以分别采用 X 射线粉晶衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和拉曼光谱(Raman)方法对高岭石和埃洛石-7Å 的物相特征进行了深入观察。

采用 RIGAKU-RA 型 X 射线衍射仪进行 XRD 表征分析。粘土矿物 XRD 分析自然定向片及甲酰胺片制备方法如下:将 40 mg 干样放入 10 mL 试管中,加入 0.7 mL 去离子水,搅匀并用超声充分分散后滴在载玻片上,并自然风干作为自然定向片,标记为 N-样品名。用喷壶将甲酰胺(分析纯)均匀喷于自然定向片上,饱和 20 min 后制作为甲酰胺柱撑片,标记为 FM-样品名。

表征分析所使用的扫描电镜型号为 FEI Quanta 650 FEG,透射电镜型号为 JEOL JEM-2010。扫描电镜样品制备方法为取少量待测样品,加入适量去离子水将样品稀释,超声分散 3 min 后吸管取 2~3 滴悬浊液至光面玻璃片上,待其干燥后镀碳。透射电镜样品制备方法为使用滴管沾取少量样品粉末于离心管,并加入 1 mL 的 98% 酒精超声分散,使用针筒吸取 1 滴悬浊液滴于微栅上并风干。

Raman 光谱采用 Renishaw inVia Reflex 仪器对粘土矿物自然定向片直接分析,激光发射波长为 532 nm,每个拉曼图谱采集 20 s。

1.2 零电荷点测定方法

分别称取 0.200 g 的待测高岭石和埃洛石-7Å 样品于若干带刻度的 50 mL 离心管中,并分成 3 组,向各组离心管中分别加入浓度为 0.1、0.01 和 0.001 mol/L 的电解质(KNO_3)溶液 10 mL,然后在离心管中加入适量 0.1 mol/L 的 HNO_3 溶液,以调节离心管间具有不同的初始 pH 值,用蒸馏水补充至总溶液

体积为 20 mL。将所有离心管放入恒温水浴摇床中(控温 $25 \pm 0.25^\circ\text{C}$) 震荡 24 h 后,用 pH 计测定体系的 pH 值,以获得吸附平衡时的 $[\text{H}^+]$ 和 $[\text{OH}^-]$ 。pH 值在 2 min 内变化不超过 0.02 个单位时视为达到反应平衡。同时,做空白实验(不加土样和 HNO_3 溶液),测定体系的 pH 值,以获得纯电解质溶液的 $[\text{H}^+]_{\text{E}}$ 和 $[\text{OH}^-]_{\text{E}}$ 。

吸附量 $\Gamma_{\text{H}^+-\text{OH}^-}$ (mmol/g) 可通过下式计算:

$$\Gamma_{\text{H}^+-\text{OH}^-} = (C_A - C_B + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]_{\text{E}} + [\text{H}^+]_{\text{E}}) / C_S$$
 式中, C_S 是体系的土样浓度(g/L), C_A 和 C_B 为体系中加入酸或碱的浓度(mol/L)。以 $\Gamma_{\text{H}^+-\text{OH}^-}$ 对体系平衡 pH 值作图,即得电势滴定曲线(PT)(李东祥, 2003; 张世芝等, 2012)。

1.3 吸附模拟实验方法

将稀土标准溶液[国家标准样品 GSB 04-1789-2004, 含 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y, 浓度 100 $\mu\text{g/mL}$, 介质 $C(\text{HNO}_3) = 1.0 \text{ mol/L}$]稀释 1 万倍后配制成 0.01 mg/L 的稀土标准储备液用于实验,测量该储备液的 pH 值(约 4)。分别取 25 mL 的储备液,加入 20 mg 的高岭石及埃洛石-7Å,记录加入样品之后的 pH 值,并将混合液在 25°C 条件下振荡 24 h,振荡完成后再次测量混合液的 pH 值并记录。每组实验进行 3 次平行实验并设置空白实验组,其中空白实验组分别为加入适量 HNO_3 将溶液 pH 值调整至 4 左右(即与储备液 pH 值条件一致)与不加入任何试剂。将振荡后的混合液用离心机离心并过滤,使用 ICP-MS 测量过滤液中稀土元素含量,经计算可测得高岭石和埃洛石-7Å 吸附稀土元素的量。

由于高岭石和埃洛石-7Å 在风化形成过程中往往是酸性条件,因此 pH 值为碱性的条件不作考虑。在上述实验方案的基础上在每一组实验中加入适量的 HNO_3 溶液,将体系 pH 值调整至 2 左右,以探究 pH 值的变化对高岭石和埃洛石-7Å 吸附稀土元素的吸附量的影响。随后分别在不同组中加入不同浓度的 NaNO_3 和 KNO_3 ,以探究体系中 Na^+ 和 K^+ 的存

在对高岭石和埃洛石-7Å 吸附稀土元素的吸附率的影响。每组实验进行 3 次平行实验,以排除其他因素以及实验偶然性的影响。

2 结果与分析

2.1 高岭石和埃洛石-7Å 矿物相表征

2.1.1 X 射线衍射分析

X 射线衍射分析结果表明,高岭石和埃洛石-7Å 的特征衍射峰集中在 $7.30 \sim 7.45$ 、 $4.5 \sim 4.6$ 、 $3.58 \sim 3.60$ 和 $3.32 \sim 3.37 \text{ Å}$,分别符合如表 1 所示的高岭石和埃洛石-7Å 的 X 射线衍射特征(Joussein *et al.* 2005; SYT 5163-2010)。在此基础上采用了甲酰胺柱撑实验来进一步分析埃洛石-7Å 和高岭石的 X 射线衍射特征。由图 1 可见,埃洛石-7Å 样品的 7 Å 峰出现减弱,却出现了 10 Å 衍射峰,这说明了甲酰胺进入了埃洛石-7Å 的层内形成了夹层复合体,继而使得埃洛石-7Å 的(001)层间距膨胀。与之相对的是,尽管高岭石样品的 7 Å 峰也有一定程度的减弱,但是并未见 10 Å 衍射峰明显增强。

2.1.2 电镜观察

从图 2 扫描电镜图像中可以观察到高岭石呈明显的假六方叠层片状,其粒径大小约为 $0.3 \sim 0.6 \mu\text{m}$ 左右;埃洛石-7Å 样品中呈现短柱状、管状的埃洛石样品含量约占样品总量的 45% 左右,其颗粒长短不一,大小约在 $0.1 \mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m}$ 至 $0.1 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ 不等。在图 3 透射电镜图像中则可更加明显地观察到高岭石的假六方片状形态及埃洛石-7Å 的中空管状构造,分别符合高岭石和埃洛石-7Å 的典型特征(魏克武, 1992; Joussein *et al.* 2005; 牛继南等, 2014)。

2.1.3 拉曼光谱分析

拉曼光谱分析结果表明,埃洛石-7Å 的吸收峰明显弱于高岭石,且可明显观察到两个分别处于 3695 和 3620 cm^{-1} 的较强吸收峰(图 4),它们指示的为 Al_2OH 伸展带,即每个羟基连接着两个 Al 原子(费罗斯特等, 1999),而高岭石则呈现出 $3 \sim 4$ 个伸展带。

表 1 高岭石和埃洛石-7Å 的 XRD 特征峰及其定向片峰位移特征

Table 1 XRD characteristics of kaolinite and halloysite-7Å

矿物	自然片(N-)	甲酰胺片(FM-)
高岭石	主要有 7.20 Å 和 3.58 Å 两个衍射峰,同时存在 4.50 Å 和 3.32 Å 衍射峰	无超过 7.2 Å 的峰
埃洛石-7Å	主要有 7.20 Å 和 3.58 Å 两个衍射峰,同时存在 4.50 Å 和 3.32 Å 衍射峰	7.2 Å 的峰出现位移至 10.40 Å 现象

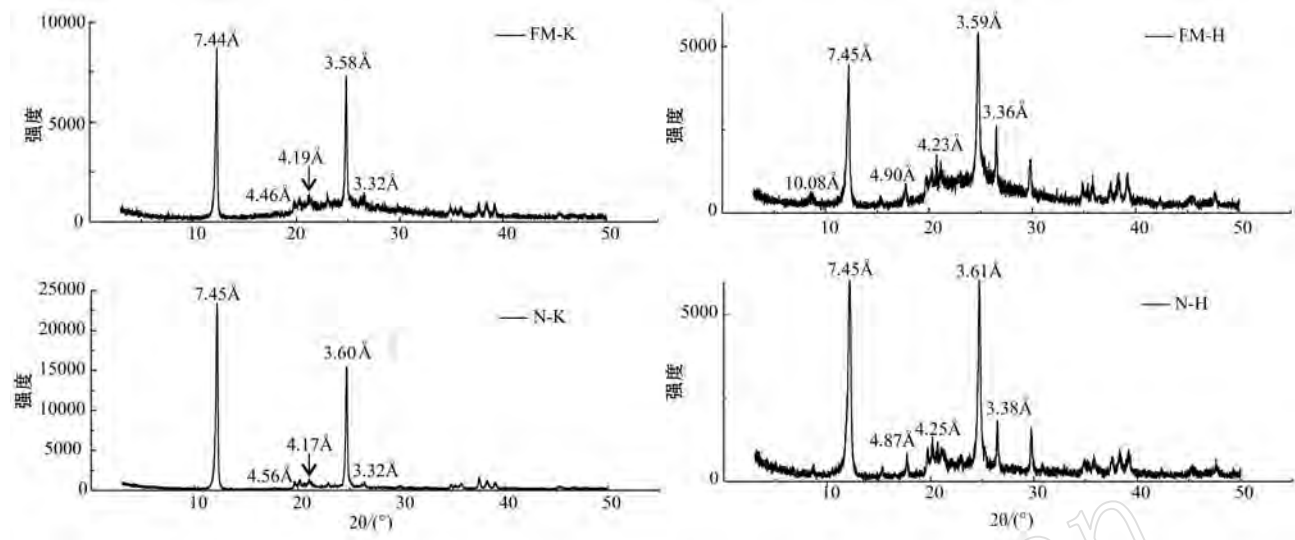


图 1 高岭石(K)和埃洛石-7Å(H)的自然定向片(F)、甲酰胺片(FM)的 X 射线衍射图
Fig. 1 XRD patterns of kaolinite (K) and halloysite-7Å (H)

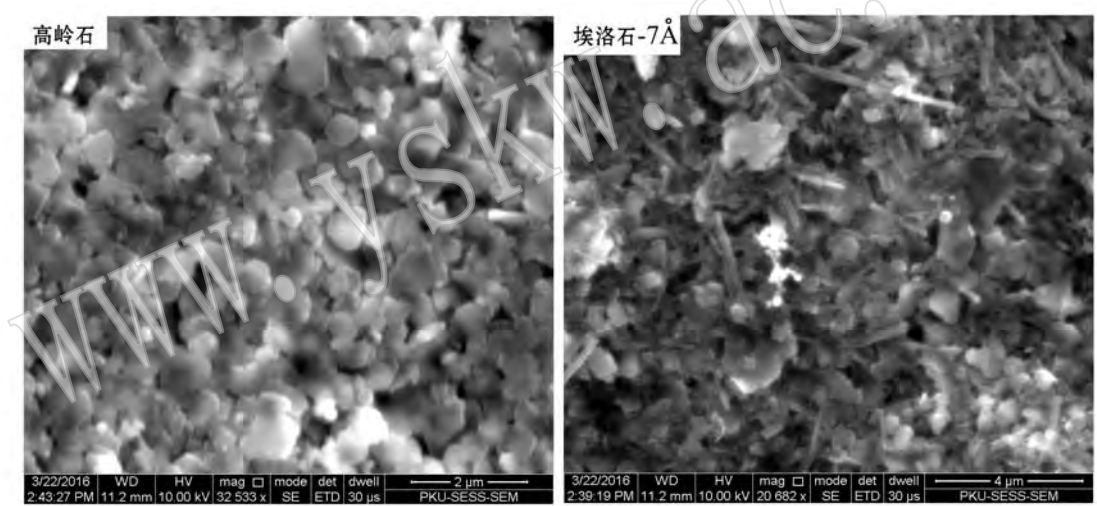


图 2 高岭石和埃洛石-7Å 的扫描电镜图像
Fig. 2 SEM images of kaolinite and halloysite-7Å

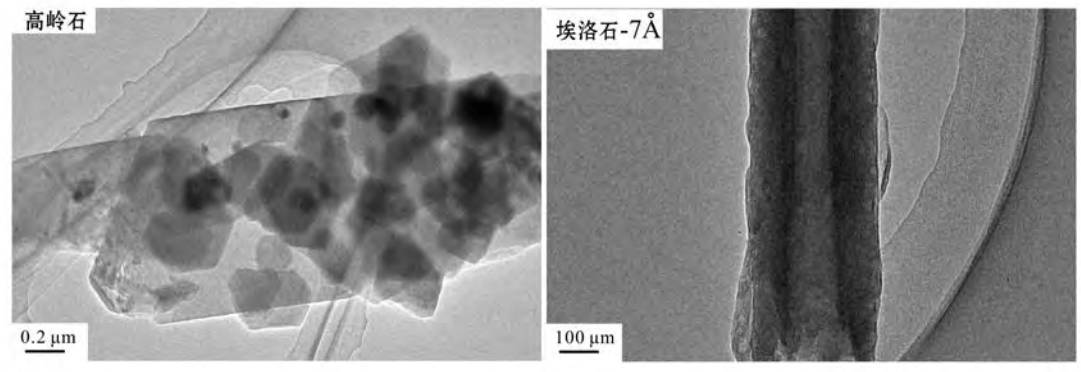


图 3 高岭石和埃洛石-7Å 的透射电镜图像
Fig. 3 TEM images of kaolinite and halloysite-7Å

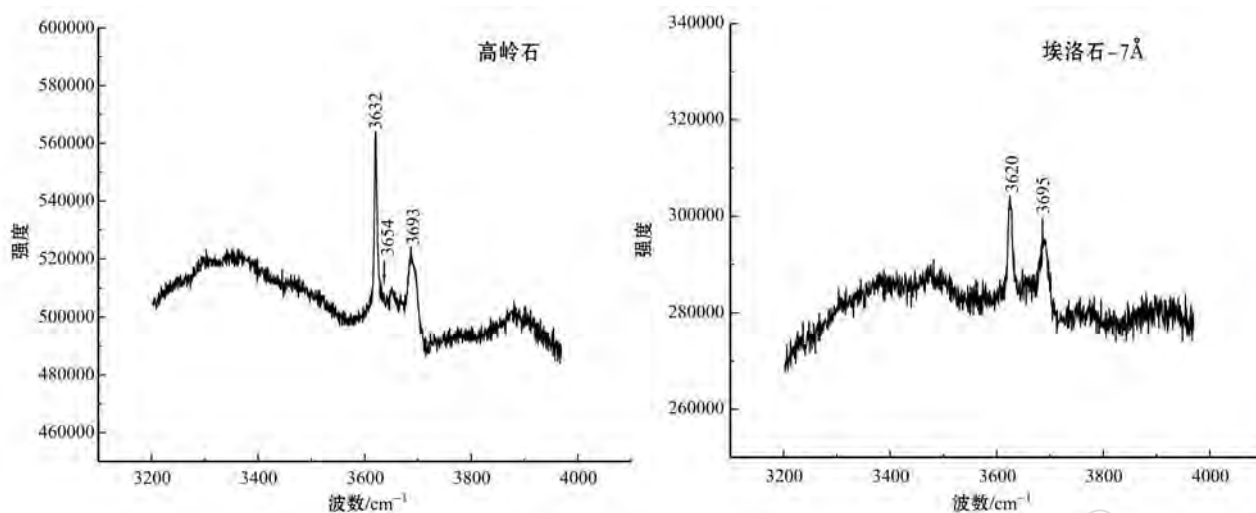


图 4 高岭石和埃洛石-7Å 的拉曼光谱谱线图

Fig. 4 Raman spectra of kaolinite and halloysite-7Å

2.2 高岭石和埃洛石-7Å 的零电荷点(PZC)

根据实验数据做出的电势滴定曲线(图 5)可以较为直观地观察到,高岭石在不同电解质条件下获得的 3 条曲线的交点都在 $\text{pH}=3$ 左右,埃洛石-7Å 的 3 条曲线亦两两相交于 $\text{pH}=3$ 附近,表明两者零电荷点值较为相近,且都在 3 左右。

2.3 高岭石和埃洛石-7Å 的吸附模拟实验

2.3.1 体系 pH 值的影响

考虑粘土矿物表面电荷性质的影响,又分别开展了高于和低于 PZC 的 pH 值对比实验研究。当吸附前原稀土溶液浓度为 0.01 mg/L 条件下,高岭石和埃洛石-7Å 在不同 pH 值时吸附各种稀土元素的

平衡时饱和吸附量如图 6 所示。在体系 pH 值为 2 和 4 的对照实验中,可明显观察到 pH 值对两者吸附性能的影响是不可忽视的。当 pH 值为 4 时,高岭石和埃洛石-7Å 对稀土元素的平衡时饱和吸附量各自皆为 pH 值为 2 时的 10 倍以上。由于 pH 值 3 左右为两者零电荷点,由此可推知, pH 值影响它们吸附稀土元素的机制为,当体系 pH 值分别低于和高于两者零电荷点时,其单元层表面的电荷呈现完全相反的状态,而最有利于其吸附的电荷条件为体系 pH 值高于零电荷点时表面所具有的电荷特征(魏克武, 1992; 李东祥等, 2003), 因此当 pH 值低于零电荷点时,这两种粘土矿物呈现出平衡时饱和吸附

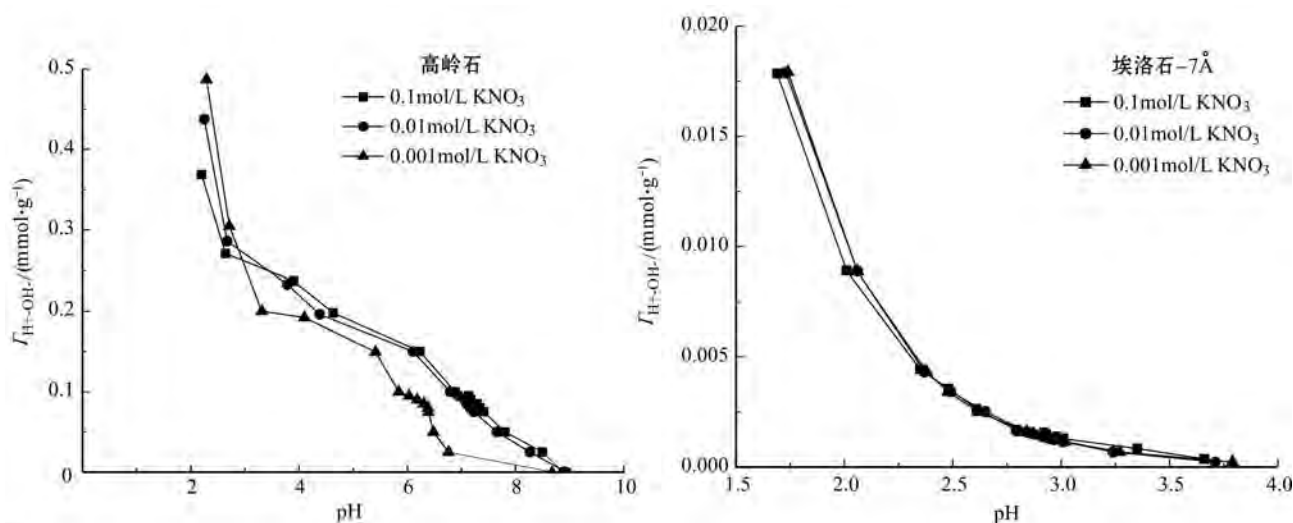


图 5 高岭石和埃洛石-7Å 的电势滴定曲线

Fig. 5 Potentiometric titration curves of kaolinite and halloysite-7Å

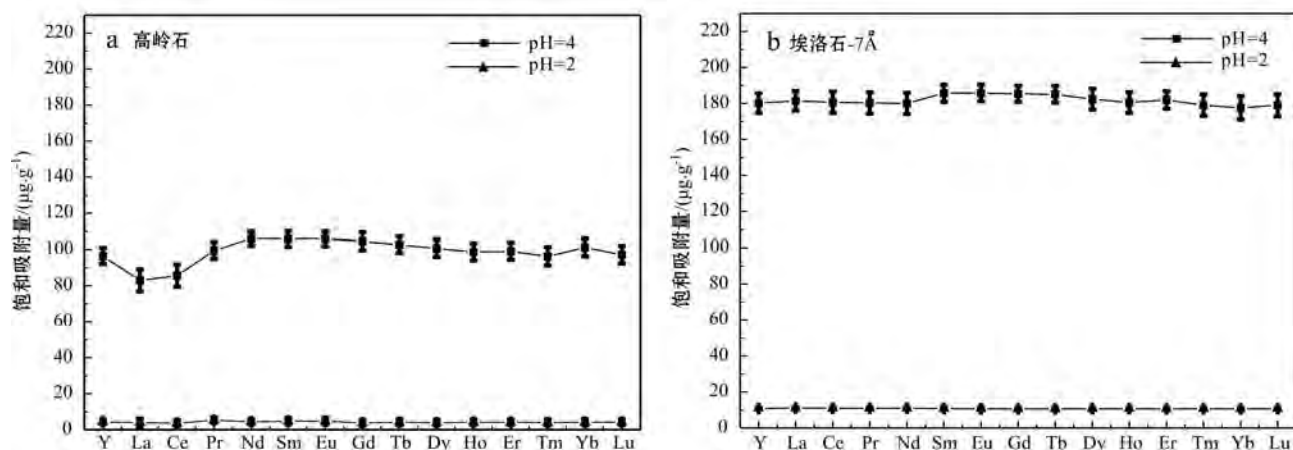


图 6 高岭石(a)和埃洛石-7Å(b)在不同 pH 值条件下的平衡时稀土元素饱和吸附量
Fig. 6 Saturated adsorption of kaolinite (a) and halloysite-7Å (b) under different pH conditions

量小的特征。

同条件下横向对比高岭石和埃洛石-7Å 的吸附特征时,则发现在不同 pH 值条件下,两者并未显示出明显的差异吸附现象,即两者吸附不同稀土元素的平衡时饱和吸附量基本相同,不存在较大差异。

2.3.2 体系中 Na^+ 、 K^+ 的影响

在原稀土溶液浓度为 0.01 mg/L 且 $\text{pH}=4$ 的条件下,当体系中分别无其他金属阳离子、赋存 Na^+ 和赋存 K^+ 时,高岭石和埃洛石-7Å 吸附稀土元素的平衡时饱和吸附量如图 7 所示。从图中可直观地看到, Na^+ 、 K^+ 对两种粘土矿物的吸附性影响也是十分巨大的。体系中金属阳离子的加入,至少削弱了高岭石和埃洛石-7Å 10 倍以上的吸附量。而不同的阳离子对吸附的影响也是不同的,在这里 K^+ 对两者吸附性能的影响略大于 Na^+ 的影响。

根据结果可以推测,金属阳离子对高岭石和埃洛石-7Å 吸附性能影响的机制,可能为它们在体系中比稀土元素更易进入层间,占据原用于吸附稀土元素的位置,使得稀土元素更不容易被吸附于层间(池汝安等, 1991; 魏克武, 1992)。

值得注意的是,横向比较高岭石和埃洛石-7Å 吸附稀土元素的特征,体系中存在 Na^+ 时,两种粘土矿物并未呈现出明显的差异吸附现象;而体系中存在 K^+ 时,两种粘土矿物吸附不同种稀土元素的特征开始体现出分化的趋势(图 8)。其中高岭石体现为吸附中、重稀土元素的性能远高于轻稀土元素,且前者吸附量接近于后者的 2 倍。而埃洛石-7Å 则正好相反,它主要吸附的为轻稀土元素,吸附中、重稀土元素的性能反而显得较差。因此总的来看, K^+ 赋存时,埃洛石-7Å 吸附轻稀土元素的能力远高于高岭

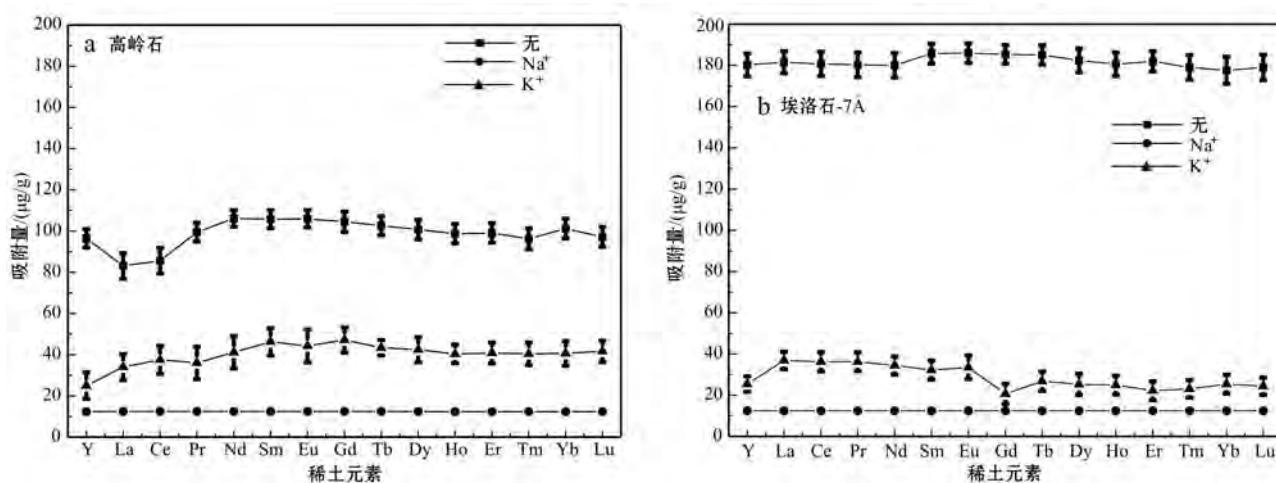


图 7 高岭石(a)和埃洛石-7Å(b)在钠离子、钾离子条件下的平衡时稀土元素饱和吸附量
Fig. 7 Saturated adsorption of kaolinite (a) and halloysite-7Å (b) under different cation conditions

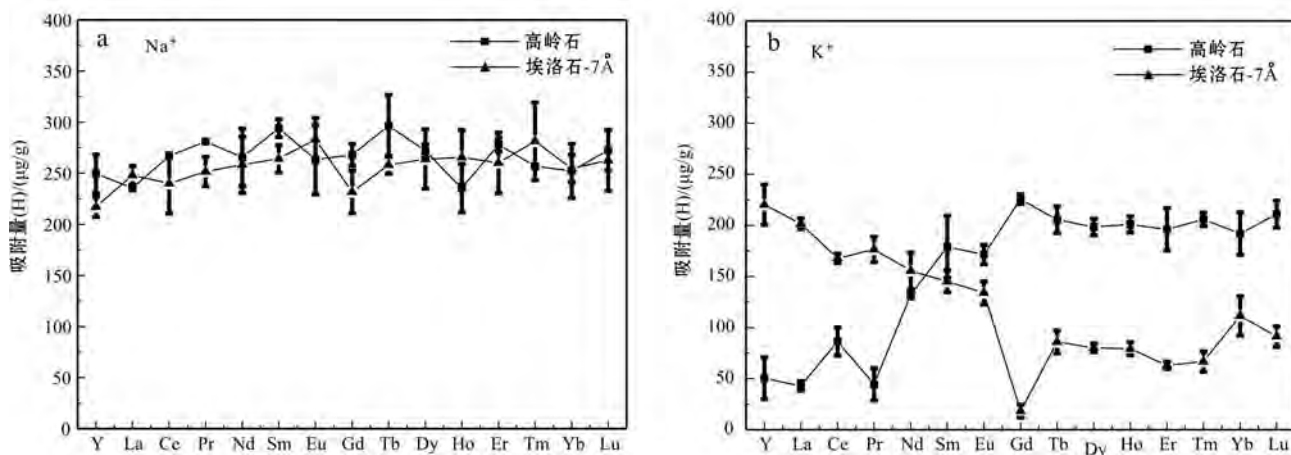


图 8 高岭石和埃洛石-7Å 在 Na^+ (a)、 K^+ (b) 条件下的平衡时稀土元素饱和吸附量
Fig. 8 Saturated adsorption of kaolinite and halloysite-7Å under Na^+ (a) and K^+ (b) conditions

石,而吸附中、重稀土元素则弱于高岭石。

3 讨论

由上述实验结果可知,无论是在 pH 值为 4 还是 2,或是体系中赋存有 Na^+ 时,高岭石和埃洛石-7Å 吸附稀土元素的平衡时饱和吸附量都无法体现出两者的差异性吸附特性,即对于风化淋积型稀土矿成矿过程中稀土元素的富集不存在明显分异作用。当体系中赋存有一定量的 K^+ 时,高岭石主要吸附中、重稀土元素,而埃洛石-7Å 则主要吸附轻稀土元素。因此在稀土元素富集过程中,若是体系满足存在一定量 K^+ 且为 pH 值大于两种粘土矿物零电荷点的弱酸性,这种环境最有利于两种粘土矿物对稀土元素的分异产生影响。其中,若是体系中埃洛石-7Å 含量较高,则该体系则更易于富集轻稀土元素,若体系中高岭石含量较高则反之。

风化淋积型稀土矿的原岩以花岗岩居多(池汝安等,2012),而大部分花岗岩成分中都含有相当量的钾长石成分,它在空气和水的共同作用下,钾长石 $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ 会风化形成高岭石 $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$,且同时会使体系中生成一定量的 K^+ (桑隆康等,2012),在考虑风化淋积型稀土矿成矿过程中稀土的富集问题时,须考虑 K^+ 等的因素。曾有文献表明一些富含埃洛石的粘土呈现出了对低水合离子的较高选择性,例如 K^+ (Okamura & Wada, 1984; Delvaux *et al.*, 1988; Fontaine *et al.*, 1989; Takahashi *et al.*, 2001; Joussein *et al.*, 2004; Ndayiragije & Delvaux, 2004),虽然到目前为止仍没有独特的机制

来解释埃洛石对 K^+ 的高选择性现象,但可据此猜测 K^+ 影响高岭石和埃洛石吸附稀土元素特征的可能性是存在的。因此当体系中赋存有 K^+ 时,埃洛石-7Å 对轻稀土元素的优势吸附以及高岭石对中重稀土元素的优势吸附,可以很好地解释为何埃洛石-7Å 含量高的稀土矿中轻稀土元素的配分相对埃洛石-7Å 含量低的稀土矿更高的现象。

综上所述,高岭石和埃洛石-7Å 对风化淋积型稀土矿成矿过程中的稀土元素分异是存在影响的,但是发生这样的影响所需的条件为体系 pH 值为弱酸性且体系中含有 K^+ 。而这些条件的满足,除了受到风化过程中地下水等条件的影响外,还与原岩成分有很大关系。

4 结论

(1) 高岭石和埃洛石-7Å 吸附稀土元素时的体系条件将会对两者的吸附性能产生极大影响,当 pH 值小于两种粘土矿物的零电荷点时,两者的饱和吸附量将大大下降。pH 值对粘土矿物吸附性能的影响可能体现在改变其表面电荷性质,从而影响它们对稀土元素的吸附特性。体系中存在 Na^+ 、 K^+ 等金属阳离子时,两者的饱和吸附量将大大下降,且 K^+ 对其吸附性能的影响大于 Na^+ 的影响。

(2) 当体系中存在 K^+ 时,高岭石和埃洛石-7Å 吸附不同种稀土元素时呈现出分化趋势,即高岭石吸附中、重稀土元素的性能远优于对轻稀土元素的吸附,而埃洛石-7Å 则呈现出相反特征。

(3) 风化淋积型稀土矿的原岩大部分为花岗岩,

其风化过程中可在体系中释放出 K^+ 等。因此,在有 K^+ 赋存的弱酸性风化体系中,若矿床中高岭石含量较高,更易富集中重稀土元素,而当埃洛石-7Å 含量较高时,则更易富集轻稀土元素。这为风化淋积型稀土矿床的成矿机制和富集特征提供了一条思路。

References

- Chi Ru'an, Li Longfeng and Wang Dianzuo. 1991. Study of ion exchange equilibrium in clay minerals of adsorbed rare earth[J]. Journal of Zhongnan Institute of mining and metallurgy, (2): 142~148 (in Chinese with English abstract).
- Chi Ru'an and Tian Jun. 2007. Review of weathered crust rare earth ore [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 25(6): 641~650 (in Chinese with English abstract).
- Chi Ru'an, Tian Jun, Luo Xianping, *et al.* 2012. The basic research on the weathered crust elution-deposited rare earth ores[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 3(4): 1~13 (in Chinese with English abstract).
- Delvaux B, Herbillon A J, Dufey J E, *et al.* 1988. Adsorption selective du potas-sium par certaines halloysites (10Å) de sols tropicaux developpes sur roches volcaniques, Signification mineralogique [J]. Comptes Rendus de l'Academie des Sciences, 307: 311~317.
- Fan Chenzi, Zhang Yu, Chen Zhenghui, *et al.* 2015. The study of clay minerals from weathered crust rare earth ores in south of Jiangxi Province[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 6: 803~810 (in Chinese with English abstract).
- Fontaine S, Delvaux B, Dufey J E, *et al.* 1989. Potassium exchange behaviour in Caribbean volcanic ash soils under banana cultivation [J]. Plant Soil, 120: 283~290.
- Hope E W and Kittrick J A. 1964. Surface tension and the morphology of halloysite-7Å[J]. American Mineralogist, 49: 859~866.
- Joussein E, Kruytz N, Righi D, *et al.* 2004. Specific retention of radiocesium in volcanic ash soils devoid of micaceous clay minerals[J]. Soil Science Society of America Journal, 68: 313~319.
- Joussein E, Petit S, Churchman J, *et al.* 2005. Halloysite-7Å clay minerals-a review[J]. Clay Minerals, 40: 383~426.
- Li Dongxiang, Hou Wanguo, Han Shuhua, *et al.* 2003. Zero point of charge and charge density of Kaolinite[J]. Journal of Shandong University, 1: 86~88, 92(in Chinese with English abstract).
- Li Hui, Xu Zhigao, Yu Junxia, *et al.* 2012. Study on ore properties of the weathered crust elution-deposited rare earth ore and rare earth contents in various grain-ize[J]. Rare Earth, 2: 14~18(in Chinese with English abstract).
- Mitra G B and Bhattacharjee S. 1975. The structure of halloysite-7Å [J]. Acta Crystallographia, B31: 2 851~2 857.
- Ndayiragije S & Delvaux B. 2004. Selective sorption of potassium in a weathering sequence of volcanic ash soils from Guadeloupe, French West Indies[J]. Catena, 56: 185~198.
- Newman R H, Childs C W and Churchman G J. 1994. Aluminium coordination and structural disorder in halloysite-7Å and kaolinite by ^{27}Al NMR spectroscopy[J]. Clay Minerals, 29: 305~312.
- Niu Jinan, Qiang Yinghui, Wang Chunyang, *et al.* 2014. Nomenclature, structure, morphology and curling mechanism of halloysite-7Å[J]. Acta Mineralogica Sinica, 1: 13~22(in Chinese with English abstract).
- Okamura Y & Wada K. 1984. Ammonium-calcium exchange equilibria in soils and weathered pumices that differ in cation exchange materials[J]. Journal of Soil Science, 35: 387~389.
- Radoslovich E W. 1963. The cell dimensions and symmetry of layer lattice silicates-VI. Serpentine and kaolin morphology[J]. American Mineralogist, 48: 368~378.
- Singh B. 1996. Why does halloysite-7Å roll-a new model[J]. Clays and Clay Minerals, 44: 191~196.
- Takahashi T, Dahlgren R A, Theng B K G, *et al.* 2001. Potassium-selective, halloysite-rich soils formed in volcanic materials from northern California[J]. Soil Science Society of America Journal, 65: 516~526.
- Yang Zhuming. 1987. A study on clay minerals from the REE-rich weathered crust developed on the Longnan granite in Jiangxi[J]. Chinese Journal of Geology, 1: 70~80, 103(in Chinese with English abstract).
- Zhang Shizhi, Wu Liwa and Cheng Zhenmin. 2012. Study on point of zero charge and adsorption of the diatomite[J]. Journal of Chongqing University of Technology (Natural Science), 2: 35~39(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 池汝安, 李隆峰, 王淀佐. 1991. 吸附稀土的粘土矿离子交换平衡研究[J]. 中南矿冶学院学报, (2): 142~148.
- 池汝安, 田 君. 2007. 风化壳淋积型稀土矿评述[J]. 中国稀土学报, 25(6): 641~650.
- 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, 陈郑辉, 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.
- 李东祥, 侯万国, 韩书华, 等. 2003. 高岭土的零电荷点和电荷密度[J]. 山东大学学报(理学版), 1: 86~88, 92.
- 李 慧, 徐志高, 余军霞, 等. 2012. 风化壳淋积型稀土矿矿石性质及稀土在各粒级上的分布[J]. 稀土, 2: 14~18.
- 李胜荣, 许 虹, 申俊峰, 等. 2008. 结晶学与矿物学[M]. 地质出版社, 234~247.
- 牛继南, 强颖怀, 王春阳, 等. 2014. 埃洛石-7Å 的命名、结构、形貌和卷曲机制[J]. 矿物学报, 1: 13~22.
- 费罗斯特 R L, 舒瓦尔 H E. 1999. 埃洛石-7Å 的拉曼显微光谱[J]. 云南地质, (1): 93~98.
- 桑隆康, 马昌前. 2012. 岩石学(第二版)[M]. 北京: 地质出版社, 295~296.
- SYT 5163-2010. 沉积岩中黏土矿物和常见非黏土矿物 X 射线衍射分析方法[S].
- 魏克武. 1992. 高岭石晶体结构和表面性质[J]. 非金属矿, 1: 48~53.
- 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: 70~80, 103.
- 张世芝, 吴丽娃, 程振民. 2012. 硅藻土零电荷点及吸附行为分析 [J]. 重庆理工大学学报(自然科学), 2: 35~39.