

陈海燕, 张运强, 毛香菊, 等. X 射线衍射-电子探针研究冀北铁岭组古风化壳稀土元素赋存状态[J]. 岩矿测试, 2024, 43(6): 836–846. DOI: [10.15898/j.ykcs.202312160183](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202312160183).

CHEN Haiyan, ZHANG Yunqiang, MAO Xiangju, et al. Occurrence State of Rare Earth Elements in the Paleo-Weathering Crust of the Tieling Formation, Northern Hebei Province by X-Ray Diffraction and Electron Probe Microanalysis[J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 43(6): 836–846. DOI: [10.15898/j.ykcs.202312160183](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202312160183).

X 射线衍射-电子探针研究冀北铁岭组古风化壳稀土元素赋存状态

陈海燕¹, 张运强^{1*}, 毛香菊², 李瑞红¹

(1. 中国地质调查局廊坊自然资源综合调查中心, 河北 廊坊 065000;

2. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 河南 郑州 450006)

摘要: 近年来发现的古风化壳型稀土矿具有稳定、易于开采等优点, 由于对其元素赋存状态的研究程度较低, 制约了矿床富集机理的研究。本文采用逐级化学提取、X 射线粉晶衍射、重砂鉴定、电子探针等测试技术, 对铁岭组古风化壳稀土元素的赋存状态进行了系统研究。逐级化学提取显示古风化壳中稀土元素主要以矿物相存在, 约占总含量的 99.38%。水溶相、离子相及胶态沉积相中的稀土元素分别占比 0.01%、0.22% 和 0.39%; X 射线衍射分析显示古风化壳样品中的伊利石、伊蒙混层等黏土矿物可能吸附了极少量稀土元素; 电子探针测试结果显示古风化壳样品中的锐钛矿、白钛矿和重晶石中含有 0.1% 左右的 Ce、Nd、Sm 等轻稀土元素。初步认为: 古风化壳中稀土元素主体以矿物相存在, 一部分以类质同象赋存于锐钛矿、白钛矿和重晶石中, 其余则可能以纳米级微细颗粒存在于锐钛矿表面以及大量的黏土矿物中。极少量的离子态稀土元素可能吸附于伊利石、伊蒙混层等黏土矿物表面; 呈水溶相及胶态沉积相中的稀土元素含量极低。本文对古风化壳稀土元素赋存状态的研究有助于优化开发利用工艺, 为稀土资源的选冶利用提供数据基础。

关键词: 铁岭组; 古风化壳; 稀土元素; 赋存状态; X 射线粉晶衍射; 电子探针

要点:

- (1) 铁岭组古风化壳稀土元素主要以矿物相存在, 水溶相、离子相及胶态沉积相中的稀土元素含量极低。
- (2) Ce、Nd、Sm 等轻稀土元素部分以类质同象赋存于锐钛矿、白钛矿和重晶石中, 其余可能以纳米级微细颗粒存在于锐钛矿表面以及大量的黏土矿物中。
- (3) 极少量的离子态稀土元素则可能由于伊利石、伊蒙混层等黏土矿物的吸附作用所致。

中图分类号: P575.1; O614.33

文献标识码: A

稀土矿床依据成矿条件可划分为花岗岩型、碱性岩型、火成碳酸盐型、矽卡岩型、伟晶岩型、沉积岩型、稀土砂矿型等 10 种类型^[1]。近期在中国南方的黔西北^[2-3]、滇东^[4]、滇东南^[5]、冀北^[6-7]和川南^[8-9]等地相继发现了多处古风化壳型、古风化壳-沉积型的稀土矿, 如黔西北麻乍地区的稀土矿, 品位高、厚度大, 稀土元素总量 (ΣREEs) 达 $1064 \times 10^{-6} \sim 14106 \times 10^{-6}$; 黔西北峨眉山风化壳层位

稳定、厚度大、富集元素多, 异常富集铌 (Nb_2O_5 含量 590×10^{-6}) 和钇 (Y 含量 512.0×10^{-6}); 贵州马坪煌斑岩风化壳中 REEs、Nb 总体较高, 平均含量达 1313.9×10^{-6} 和 388.5×10^{-6} 。可见, 古风化壳型稀土矿具有矿层稳定、易于开采、厚度大、富集元素多等优点, 逐渐成为当前稀土界研究的热点之一^[10-11]。该类矿床稀土元素齐全, 且可不经矿物分解的形式来分离稀土元素, 是中国的优势矿产资源, 也是世界

收稿日期: 2023-12-16; 修回日期: 2024-09-24; 接受日期: 2024-10-15; 网络出版日期: 2024-10-31

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目 (DD20242942, DD20230383)

第一作者: 陈海燕, 硕士, 高级工程师, 主要从事区域地质矿产调查及科普工作。E-mail: chenhaiyanok@163.com。

通信作者: 张运强, 硕士, 高级工程师, 主要从事战略性矿产资源调查评价工作。E-mail: zhyqok@163.com。

上稀缺的矿产资源,但其稀土元素的赋存状态非常复杂,前人将此类矿床中的稀土元素划分为离子吸附相、胶体分散相、独立矿物相、晶格杂质相等^[12-13],并对其地球化学特征、富集机制和赋存状态进行了大量研究,拓展了战略性关键矿产的找矿空间,取得突破性进展,不仅为矿床成因研究提供了依据,而且对矿床开发中稀土元素综合利用及选冶技术提供重要参考^[14-16]。

电子探针(EPMA)、扫描电镜(SEM)、微区X射线荧光光谱(micro-XRF)等微束分析技术具有灵敏度高、空间分辨率高、不损伤样品等优势,近年来已成为快速分析矿化元素含量和赋存状态的重要手段^[17]。万建军等^[18]应用EPMA技术研究陕西华阳川铀稀有多金属矿床稀土矿物特征,发现La、Ce等稀土元素以独立矿物和类质同象的形式赋存;杨波等^[19]利用EPMA探究白云鄂博矿床不同矿物中钽的赋存特征,发现钽以矿物相赋存,稀疏分布,与铌矿物关系密切;刘建栋等^[20]利用EPMA对东昆仑大格勒角闪岩中铌和稀土元素的含量和赋存状态开展研究,发现铌和稀土元素主要赋存于褐帘石和铌易解石中,其形成可能与后期热液交代作用有关;王彪等^[2]利用EPMA等技术研究黔西北麻乍地区沉积型稀土矿,发现稀土元素以纳米级独立矿物形态存在,推测为磷铝铈矿和方铈矿,并以类质同象赋存于黏土矿物中,离子吸附态很少。目前,由于测试方法和取样限制,利用精确定量技术探究古风化壳型矿床的稀土元素在不同矿物中赋存特征的数据还很少,因而其赋存状态查明程度不够,难以进一步探讨稀土元素的富集机制,亦不利于下一步稀土资源的利用和勘查找矿。

冀北地区蓟县系铁岭组顶部发育一套富稀土的古风化壳,张运强等^[21]通过系统取样分析显示多件样品的轻稀土总量介于0.009%~0.0825%,初步厘定了古风化壳形成于温暖湿润的气候环境,稀土元素主要富集于风化壳中上部的氧化环境,且氧化作用越强其越富集,铁和稀土等元素主体来源于下伏铁岭组碳酸盐岩以及火山岩浆活动^[22],但缺乏对稀土元素赋存状态的研究。本文通过初步探索一套“逐级化学提取—岩矿鉴定—X射线粉晶衍射—电子探针分析”的流程,系统研究了古风化壳中稀土元素的含量和赋存状态,以期能够进一步确认古风化壳型稀土矿产的富集规律,为其开发利用奠定基础。

1 地质背景

冀北蓟县系铁岭组沉积后受晋宁旋回“芹峪上升”构造运动影响,区域性地壳发生了抬升作用,出现了明显的沉积间断,从而使铁岭组与上覆下马岭组之间存在一个广泛分布的平行不整合或微角度不整合界面,不整合面之上普遍发育一套富铁古风化壳,岩性组合主要为黏土岩、铝土矿、褐铁矿和赤铁矿层,充填于岩溶构造中。该古风化壳在冀北地区呈北东—南西方向展布,西至宣化—涿源一带,东至宽城—平泉一带,其厚度在区域上分布变化较大。

本次研究选取的典型剖面位于涿水县紫石口一带,区内广泛发育有中元古界蓟县系(包括雾迷山组、洪水庄组、铁岭组),待建系(下马岭组),青白口系(龙山组和景儿峪组)以及古生界寒武系(包括昌平组、馒头组、张夏组、崮山组、炒米店组)和奥陶系(含冶里组)地层,岩性主要是一套海相、浅海相碳酸盐岩和碎屑岩组合。区内断裂发育北东和北西向两组,但规模均较小。研究区古风化壳发育与蓟县系铁岭组与上覆待建系下马岭组之间,其岩性组合为铁质黏土岩、黏土岩等,呈层状展布,延伸较稳定,最远延伸距离2km以上,厚度3~5m。下伏原岩为铁岭组泥晶白云岩,局部含叠层石及燧石条带。古风化壳之上为下马岭组灰黄色薄板状粉砂岩(图1)。

2 实验部分

2.1 实验样品

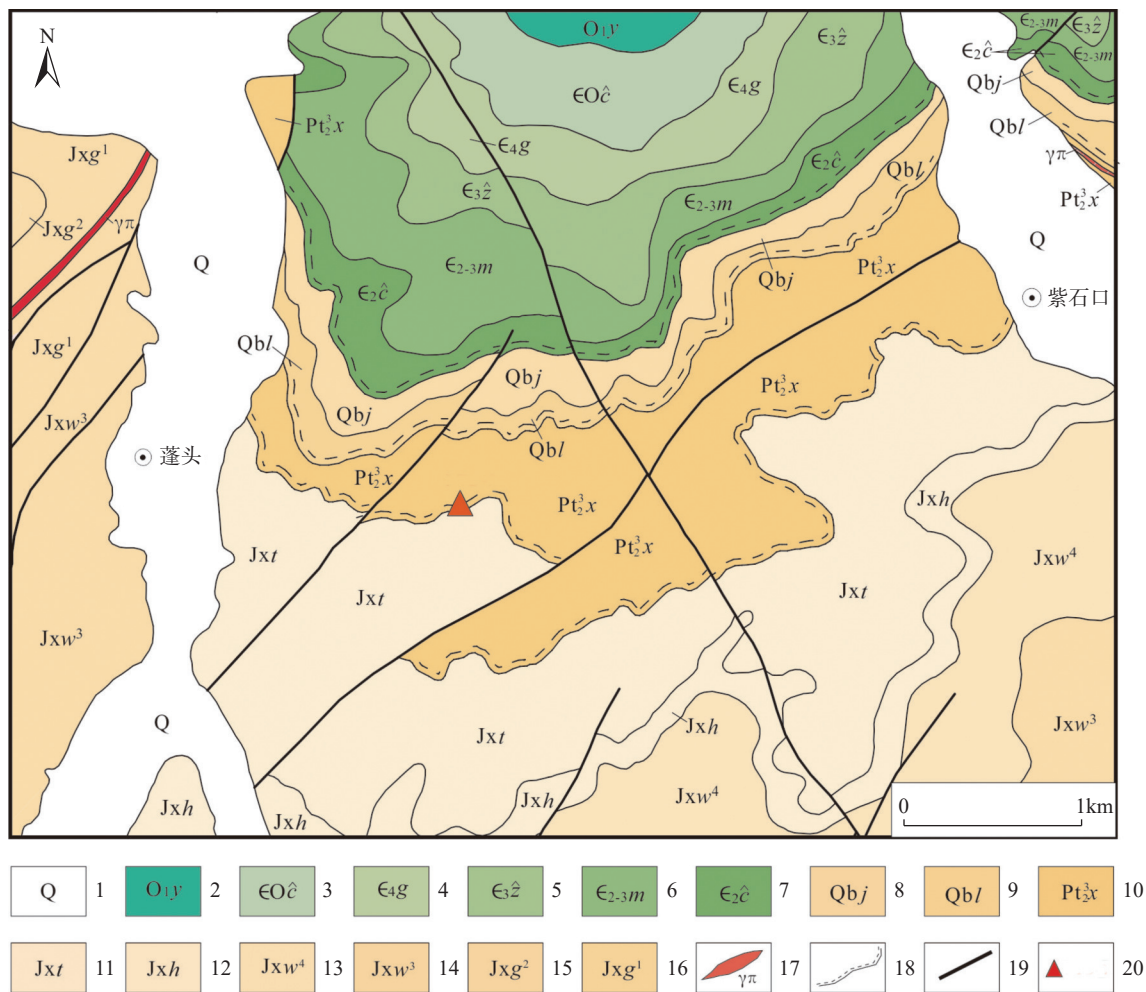
样品(编号PTD-2)采自冀北涿水紫石口一带蓟县系铁岭组顶部古风化壳黏土岩。样品中元素逐级分离实验在中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所完成;样品制片、单矿物分选、X射线衍射分析、重矿物鉴定、电子探针测试等实验均在河北省区域地质调查院实验室完成。

2.2 样品测试方法

2.2.1 元素逐级化学提取实验

元素逐级分离实验是将样品等分成若干份,用不同的浸出试剂进行逐级分离浸泡,得出不同相态的稀土元素含量。具体实验流程如图2所示。

①水溶相:先称取5.000g试样,加入50mL去离子水浸取1h,再加入磁子进行搅拌,过滤并洗涤5次后收集滤液,最后定容至100mL容量瓶。②离子相:将上述试样置于250mL烧杯中,加入50mL的2%硫酸铵溶液后浸取6h,加入磁子进行搅拌,收集浸出液,定容至250mL容量瓶。③胶态沉积相:将上述试



1—第四系；2—奥陶系冶里组；3—寒武-奥陶系炒米店组；4—寒武系固山组；5—寒武系张夏组；6—寒武系馒头组；7—寒武系昌平组；8—青白口系景儿峪组；9—青白口系长龙山组；10—代建系下马岭组；11—蓟县系铁岭组；12—蓟县系洪庄组；13—蓟县系雾迷山组四段；14—蓟县系雾迷山组三段；15—蓟县系蓟县系高于庄组二段；16—蓟县系高于庄组一段；17—花岗斑岩脉；18—平行不整合界线；19—断层；20—取样位置。

图1 冀北紫石口地区地质简图

Fig. 1 Geological map of the Zishikou area in the Northern Hebei.

样置于 250mL 烧杯中,加入 50mL 0.5mol/L 盐酸羟胺溶液和 2mol/L 盐酸,在室温下浸取 1h,加入磁子搅拌,过滤并洗涤 5 次后收集滤液,定容至 250mL 容量瓶。④矿物相:将试样均匀分成 5 份置于聚四氟乙烯烧杯,分别加入少量水、15mL 盐酸和 5mL 硝酸后置于电热板上加热 10min,取下,加 10mL 氢氟酸和 2mL 高氯酸,煮至小体积时取下后再用 2mL 盐酸提取,最后将提取液合并后定容至 250mL 容量瓶。每种方法的最后一步是稀土元素成分分析,将溶液移入 100mL 容量瓶,用水清洗烧杯壁,清洗液转移至对应容量瓶内,定容,摇匀,上 ICP-MS 检测。随实验带空白样品。

2.2.2 岩矿鉴定

岩矿鉴定采用偏光显微镜对岩矿石的光、薄片

标本进行详细观察,根据不同矿物的干涉色、光泽等特征分析样品的矿物组成及含量。所用显微镜型号为 OLYMPUS BX53, 鉴定依据为《火成岩岩石分类和命名方案》(GB/T 17412.1—1998)、《沉积岩岩石分类和命名方案》(GB/T 17412.2—1998)、《变质岩岩石分类和命名方案》(GB/T 17412.3—1998) 和《岩矿鉴定技术规范》(DZ/T 0275.1—2015)。

2.2.3 X 射线粉晶衍射分析

实验使用 X 射线衍射测试仪器为 PAN alytical EMPYREAN 锐影,整机重现性 0.001°,角度重现性 0.0001°,可控最小步进 0.0001°,偏差不超过±0.01°。检测方法依据《转靶多晶体 X 射线衍射法通则》(JY/T 009—1996)。实验参数:测量温度 25℃,相对湿度 60%,电压 40kV,电流 40mA,测角仪半径

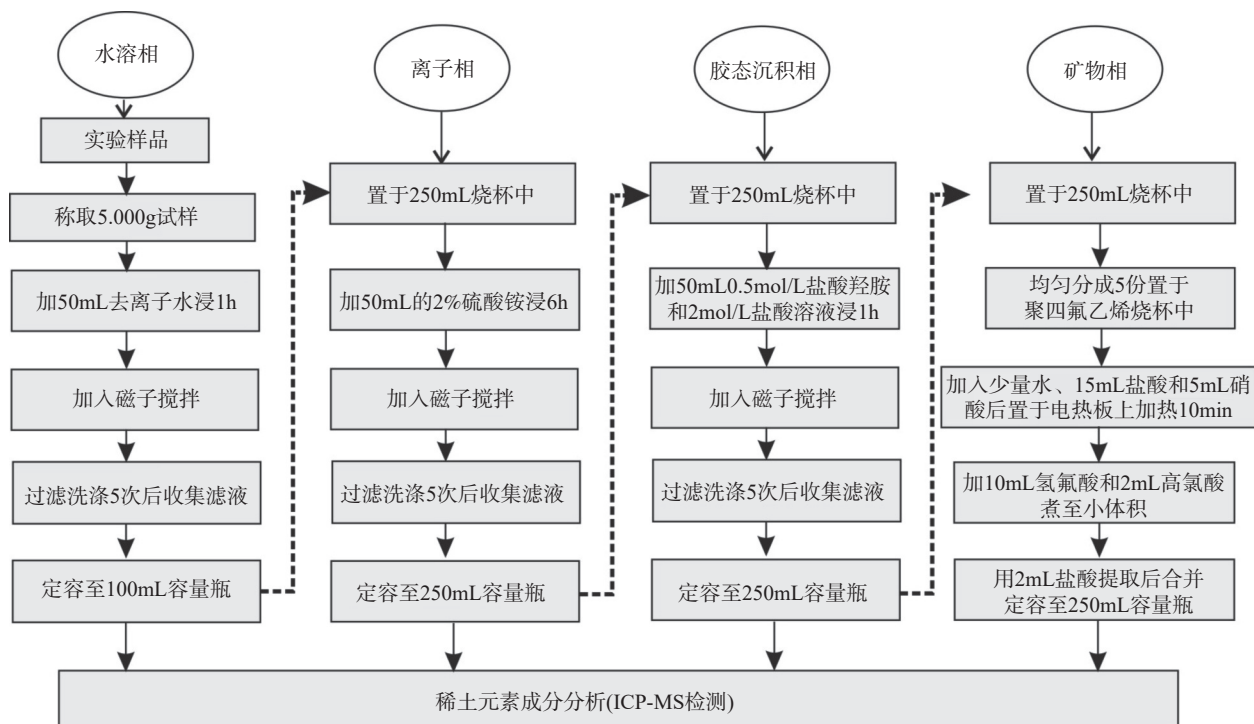


图2 元素逐级分离实验流程

Fig. 2 Experimental procedure of step-by-step separation for elements.

240.00mm, 发散狭缝大小 0.0573°, 狭缝中心距离 100.00mm, 每步扫描时间 48.1950s。首先将自然片上机测试, 测完的自然片放入盛有乙二醇的干燥器中。而后将乙二醇片上机测试, 将测完的乙二醇片放入高温炉中, 在 450~550℃ 下恒温不小于 2.5h, 待自然冷却至室温后取出, 最后将高温片上机测试。

2.2.4 重矿物鉴定

富稀土元素的风化壳样品经过碎样、过筛和淘洗, 获得人工重砂初步样品。再使用高频介电矿物分选仪、带式矿物电磁分选仪对不同物理性质的重矿物进行进一步分选, 最后由鉴定人员使用 XTB-01 型双目镜分选鉴定和统计, 鉴定依据《地质矿产实验室测试质量管理规范》岩石矿物鉴定部分 (DZ/T 0130.9—2006)。

2.2.5 电子探针分析

EPMA 仪器型号为 JEOL JXA 8230(日本电子公司), 测试条件加速电压为 15kV, 束流 2×10^{-8} A, 束斑 spot, 直径根据矿物颗粒大小及分析元素而定, 一般在 1~10μm 不等, 各元素检出限介于 150~350μg/g, 定量分析总量允许偏差小于±3%, 实验室实际测试误差小于±1%。主量元素峰值积分时间 10s, 背景积分时间 5s; 微量元素峰值积分时间 20s, 背景积分时间 10s, 运用 ZAF 修正法进行校正。

分析方法依据《电子探针定量分析方法通则》(GB/T 15074—2008)。所用标准样品为美国 SPI 矿物标样。具体元素对应的标样: K—钾长石, Ca—方解石, Ti—金红石, Na 和 Si—硬玉, Mg—橄榄石, Al—铝石榴石, Cr—铬铁矿, Fe—磁铁矿, Mn—蔷薇辉石, Ba 和 S—重晶石, Co—Co 金属单质, Ga—砷化镓, Rb—铷磷酸盐, La—氟化镧, Ce—氟化铈, Pr—氟化镨, Nd—氟化钕, Eu—氟化铕, Sm—Sm 稀土元素单质。详细实验分析测试流程参见万建军等^[18]。

3 结果与讨论

为系统查明古风化壳中稀土元素的赋存状态, 本次探索了一套逐一排除的实验流程, 首先采用元素逐级分离实验确定各种相态的稀土元素含量, 在此基础上结合岩矿鉴定、重矿物分析结果, 选取可能的载稀土矿物, 分别根据 X 射线粉晶衍射和 EPMA 测量结果推测稀土元素的赋存状态以及各相态大致比例组成。

3.1 稀土元素赋存状态组成

选取富稀土元素样品开展系统全岩化学分析^[22], 在此基础上, 进行元素逐级分离实验。结果(表 1)显示, 矿物相中的稀土元素约占总含量的 99.38%; 离子相、水溶相及胶态沉积相中的稀土元素

含量均较低,占比分别为 0.22%、0.01% 和 0.39%,且矿物相含量要高出其他相态在两个数量级以上,因此古风化壳样品中的稀土元素主要以矿物相存在。

表 1 稀土元素赋存状态逐级分离实验分析结果

Table 1 Analytical results of occurrence state of REEs in step-by-step separation test.

REEs 相态	REEs 各相态含量 ($\times 10^{-6}$)	REEs 各相态占比 (%)
水溶相	0.017	0.01
离子相	1.24	0.22
胶体相	2.22	0.39
矿物相	560	99.38
全相	563.477	100.0

3.2 稀土元素载体矿物种类及成分

3.2.1 岩矿鉴定结果

岩矿鉴定结果显示,铁岭组顶部古风化壳岩石主要由黏土、陆源碎屑组成,粉砂泥状结构(图 3a)、块状构造,黏土呈隐微鳞片状,多变为绢云母,杂乱分布,粒径一般小于 0.004mm,局部与铁质混杂,颜色较深。陆源碎屑以石英、长石、岩屑为主,零星分布,粒径为 0.004~0.06mm 的粉砂,大于 0.06mm 的陆源碎屑较少,石英表面较干净,长石以斜长石为主,具高岭土化。岩内可见铁质、黄钾铁矾充填的裂隙,其中黄钾铁矾呈粒状、鳞片状等,薄片上显黄色,多呈集合体状产出,或呈土状、皮壳状、薄膜状等产出(图 3b),多为原岩交代蚀变的产物。岩屑可见流纹岩等,多具黏土化等。

3.2.2 X 射线粉晶衍射分析结果

X 射线粉晶衍射能够较为便捷地定性确定稀土

样品中的矿物种类,因此被广泛应用于原煤伴生稀土、大洋沉积物稀土以及风化物中稀土元素的赋存状态研究^[23-24]。

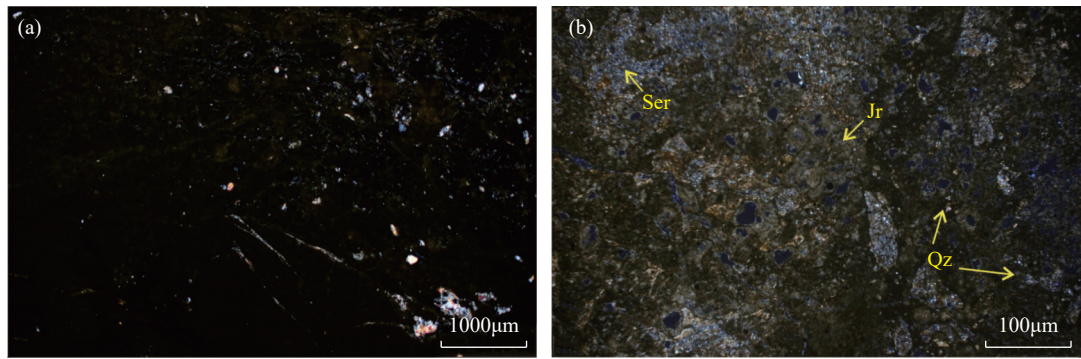
本工作为进一步查明古风化壳黏土矿物中少量呈离子态稀土元素的载体类型,选择对古风化壳样品进行 X 射线衍射分析。结果显示:黏土类矿物中伊利石含量 56%、伊蒙混层含量 44%(图 4)。梁晓亮等^[25]研究表明,1:1 型黏土矿物(如高岭石)对稀土的吸附能力低于 2:1 型黏土矿物(如伊利石、蒙脱石)。推测古风化壳剖面样品中呈离子吸附态的稀土元素,有可能存在于伊利石等黏土矿物的表面。

3.2.3 重矿物鉴定结果

岩矿详细鉴定未见到明显的稀土独立矿物,因此矿物相的稀土元素很可能以类质同象或微细颗粒的形式赋存于重矿物中^[19,26]。鉴于此,为进一步确认古风化壳样品中稀土元素的载体矿物,对稀土元素富集样品进行重砂鉴定。结果显示样品中含红褐色赤褐铁矿(84.06%)、无色透明重晶石(3.02%)、锆石(2.60%)、黑色不透明磁铁矿(1.34%)、褐色透明电气石(0.52%)、驼色不透明白钛石(0.25%)、灰蓝色次滚圆状半透明锐钛矿(0.16%)、暗红色微透明金红石(0.11%),以及少量黄铁矿、榍石、石英和蚀变矿物(表 2)。

3.2.4 富稀土矿物的化学成分

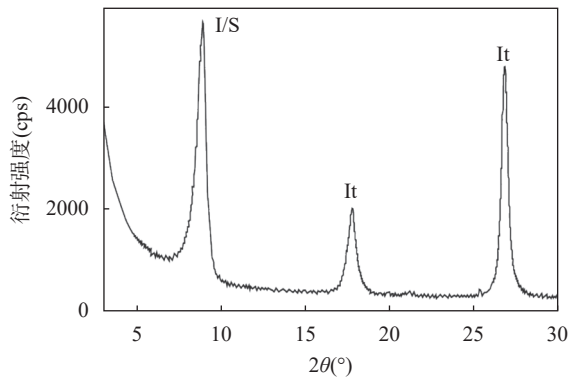
在富稀土的古风化壳样品中挑选出锐钛矿、白钛矿、重晶石、金红石及黏土等矿物,制靶上机进行电子探针成分分析。结果显示,锐钛矿、白钛矿和重晶石矿物中含有一定数量的 Ce、Nd、Sm 等轻稀土元素(表 3)。其中 Ce_2O_3 在锐钛矿、白钛矿和重晶石中含量为 0.034%~0.1%,在白钛矿中含量最



Ser—黏土矿物; Qz—石英; Jr—黄钾铁矾。

图3 铁岭组古风化壳样品中黏土岩 (a) 泥状结构和 (b) 碎屑成分特征 (正交偏光)

Fig. 3 Mudstone texture (a) and clastic composition (b) of paleo-weathering crust samples in the Tieling Formation: Ser—Clay mineral; Qz—Quartz; Jr—Jarosite.



It—伊利石; I/S—伊蒙混层。

图4 铁岭组古风化壳样品中黏土矿物 X 射线衍射分析图谱

Fig. 4 X-ray diffraction pattern of clay minerals in paleo-weathering crust samples of the Tieling Formation: It—Illite; I/s—Mixed layers of illite and montmorillonite.

高达 0.1%; Nd₂O₃ 在锐钛矿、白钛矿和重晶石中含量为 0.015% ~ 0.095%, 由高到低依次出现在重晶石、锐钛矿和白钛矿中, 在重晶石中含量最高达 0.095%; Sm₂O₃ 在锐钛矿、白钛矿和重晶石中含量为 0.004% ~ 0.085%, 其中在锐钛矿中含量最高达到 0.085%; Eu₂O₃ 在锐钛矿、白钛矿和重晶石中含量为 0.02% ~ 0.141%, 如在锐钛矿中含量最高达到 0.141%。张玉松等^[27] 在云南富源的红土风化型钛矿石(锐钛矿)中也发现了轻稀土富集现象。由此可知, 稀土元素在锐钛矿中的含量较重晶石、金红石等矿物高, 是重矿物中主要的稀土元素载体矿物。

3.3 稀土元素赋存状态与富集机理分析

逐级化学提取法, 依次排除稀土元素主体以水

溶相、离子相、胶体相赋存的可能性, 首先确定了其主体为矿物相(有稀土独立矿物和类质同象两种可能)。岩矿鉴定和重矿物鉴定, 镜下未发现可见的稀土独立矿物, 而电子探针分析显示锐钛矿、白钛矿和重晶石中 Ce、Nd、Sm 等轻稀土元素含量较高, 因此此时稀土元素只能有两种存在形式: 一是以类质同象混杂于锐钛矿、白钛矿和重晶石的矿物晶格中; 二是以极细小的纳米级稀土单矿物颗粒存在。根据元素基本化学性质, 结合分析结果认为重晶石中 Ce、Nd 等稀土元素的富集是由于其与 Ba²⁺离子发生类质同象造成; 白钛矿富集稀土元素则可能是由于 Fe 元素与 Ce 等稀土元素发生类质同象所致; 而锐钛矿则由于主要成分 Ti 与 La、Ce 等轻稀土元素的离子半径等地球化学参数相差较大, 难以发生类质同象, 推测锐钛矿中的稀土元素可能与巴西 Araxá 和 Catalão 地区的 P-Nb-Ti-REE 碳酸盐风化壳矿相类似, 即原岩中的钙钛矿等富 Ti 矿物在后期风化作用下产生锐钛矿、白钛矿、榍石等矿物, 同时稀土元素在风化作用下产生进一步表生集聚, 形成诸如方铈石等细小稀土矿物质点, 最终附着于锐钛矿和白钛矿等风化产物的表面而造成稀土元素的富集^[28]。

基于上述认识, 初步推测冀北蓟县系铁岭组古风化壳稀土元素的富集机理大致如下。

(1) 蓟县纪铁岭期海相碳酸盐岩沉积物中形成了钙钛矿族矿物, 这些矿物中富集一定量的 Ce、Nd 等轻稀土元素, 为稀土元素的矿化富集提供了物质基础。

(2) 由于后期的风化淋滤等作用, 使早期形成的钙钛矿族矿物在富含 CO₂ 的酸性环境下发生了交代

表 2 铁岭组古风化壳样品中的重矿物鉴定分析结果

Table 2 Identificatied results of heavy minerals in the paleo-weathering crust samples of the Tieling Formation.

矿物名称	含量 (%)	有用矿物及副矿物特征描述
赤褐铁矿	84.06	红褐色, 棱角次棱角块状, 不透明, 弱金属光泽, 中高硬度, 部分有蚀变, 粒径 0.05 ~ 0.6mm
重晶石	3.02	无色、白色, 板状, 透明, 珍珠光泽, 低硬度, 粒径 0.03 ~ 0.5mm
锆石	2.60	粉色, 次滚圆-滚圆柱状, 透明-半透明, 弱金刚-毛玻光泽, 表面较粗糙, 断口有溶磨痕迹, 伸长系数 1.2 ~ 2.0, 粒径 0.02 ~ 0.13mm, 锆石磨圆度较高, 分选性较好, 略显搬运痕迹
磁铁矿	1.34	黑色, 半自形八面体、次棱角块状, 不透明, 金属光泽, 高硬度, 粒径 0.03 ~ 0.3mm
电气石	0.52	褐色, 次滚圆柱状、粒状, 透明, 毛玻光泽, 高硬度, 粒径 0.05 ~ 0.25mm
白钛矿	0.25	驼色、灰色, 次滚圆粒状、扁粒状, 不透明, 瓷状光泽, 中高硬度, 粒径 0.03 ~ 0.1mm
锐钛矿	0.16	灰蓝色、灰绿色、灰褐色, 次滚圆粒状, 半透明, 油脂光泽, 高硬度粒径 0.03-0.1mm
金红石	0.11	暗红色、黑色, 次滚圆柱状, 微透明, 油脂光泽, 高硬度, 粒径 0.03 ~ 0.1mm
黄铁矿	0.01	铜黄色, 棱角-次棱角块状、半自形次滚圆粒状、半自形立方体, 不透明, 金属光泽, 高硬度, 粒径 0.05 ~ 0.3mm
榍石	0.01	浅褐黄色, 次棱角块状, 透明, 油脂光泽, 中高硬度, 粒径 0.05 ~ 0.25mm
其余矿物	7.92	石英、蚀变矿物

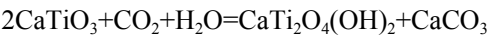
表 3 铁岭组古风化壳样品中的重矿物电子探针分析结果 (%)

Table 3 EPMA analysis results of heavy minerals in the paleo-weathering crust samples of the Tieling Formation.

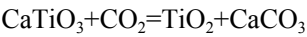
样品编号	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Na ₂ O	Ga ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	La ₂ O ₃	BaO	CoO	SO ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	FeO	合计
PTD-2-Rz1	0.017	—	98.025	0.045	0.099	—	0.013	0.01	—	—	—	—	—	—	—	0.049	—	0.091	98.349
PTD-2-Rz2	0.016	0.009	98.583	0.018	0.04	—	0.028	0.059	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.097	98.85
PTD-2-Ant1	0.014	0.007	99.041	—	—	—	0.016	0.011	—	—	—	—	—	—	—	0.085	—	0.112	99.286
PTD-2-Ant2	—	—	98.919	0.033	0.06	0.005	0.009	0.011	—	—	—	—	0.069	—	0.053	—	—	0.07	99.229
PTD-2-Ant3	0.013	—	98.849	—	—	—	0.026	0.076	—	—	—	—	0.034	—	—	—	0.141	0.043	99.187
PTD-2-Ant4	0.024	0.01	99.381	—	—	0.016	0.016	0.04	—	—	—	—	—	—	—	0.004	—	0.063	99.577
PTD-2-Btk1	0.047	0.035	94.471	—	0.12	0.007	0.266	0.808	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.857	97.611
PTD-2-Btk2	0.122	0.057	96.298	0.036	—	0.052	0.469	0.727	—	—	—	—	—	—	0.039	—	—	0.662	98.462
PTD-2-Btk3	0.014	0.03	95.658	0.006	—	0.007	0.179	0.315	—	—	—	—	0.1	—	0.015	—	0.016	0.565	96.905
PTD-2-Btk4	0.001	0.028	96.167	—	—	0.036	0.21	1.515	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.622	98.592
PTD-2-Brt1	—	0.193	—	0.071	0.029	—	0.032	0.012	—	64.441	0.05	35.892	0.058	—	0.035	—	0.02	—	100.833
PTD-2-Brt2	—	—	—	0.032	0.092	—	0.027	—	—	63.63	—	36.157	—	—	0.046	0.027	—	0.007	100.018
PTD-2-Brt3	—	0.1	—	0.064	0.04	—	0.043	0.05	—	64.649	—	35.316	—	—	0.095	—	—	0.002	100.39
PTD-2-Brt4	—	0.09	—	0.073	—	—	0.037	—	—	65.395	0.023	34.686	—	—	0.064	—	—	0.012	100.39

注：“—”表示低于 EPMA 分析方法检出限，未检出。矿物代号：Rz—金红石；Ant—锐钛矿；Lm—褐铁矿；Brt—重晶石；Btk—白钛矿。

反应,形成羟基榍石、锐钛矿和方解石等矿物^[29]。



(钙钛矿)(含羟基榍石)(方解石)



(钙钛矿)(锐钛矿)(方解石)

而表生条件下形成的稀土矿物方钍石,则可能以细小的单矿物形态赋存于锐钛矿的表面,造成铁岭组古风化壳同时富集 Ti 和轻稀土元素;此外,早期形成重晶石等矿物中的 Ba、Sr 元素常被 La、Ce 等轻稀土元素以类质同像的方式替代,造成轻稀土元素的富集。

(3) 在早期形成的云母类矿物,经后期风化作用形成伊利石、伊蒙混层等黏土矿物,这些黏土矿物吸附了极少量呈水合物或络离子状态的轻稀土元素。

4 初步结论

运用逐级化学提取、岩矿鉴定、重矿物鉴定、电子探针和 X 射线粉晶衍射等测试方法,对冀北蓟县

系铁岭组古风化壳稀土元素的赋存状态开展研究。结果表明,稀土元素在古风化壳中主要以矿物相存在,离子相、水溶相及胶态沉积相中的稀土元素含量极低,占比仅 0.61%;古风化壳中的锐钛矿、白钛矿和重晶石中明显富集 Ce、Nd、Sm 等轻稀土元素,重晶石中 Ce、Nd 等稀土元素的富集可能是由于 Ce、Nd 等轻稀土元素与 Ba²⁺离子发生类质同象造成;白钛矿富集稀土元素也可能是由于 Fe 与 Ce 等稀土元素发生类质同象所致;而锐钛矿表面可能存在风化形成的细小方钍石等矿物造成稀土元素富集;极少量的离子态稀土元素则可能是由于伊利石、伊蒙混层等黏土矿物的吸附作用所致。

本文对蓟县系铁岭组古风化壳稀土元素的赋存状态开展了系统研究,并得到初步认识,为后续研究稀土元素的富集机理以及开发利用提供了基础。但是目前对稀土元素的赋存状态和富集机理的认识还存在不完善之处,尤其是稀土元素是如何以矿物相形式存在于锐钛矿以及大量的黏土矿物颗粒中,有待于进一步开展深入研究。

Occurrence State of Rare Earth Elements in the Paleo-Weathering Crust of the Tieling Formation, Northern Hebei Province by X-Ray Diffraction and Electron Probe Microanalysis

CHEN Haiyan¹, ZHANG Yunqiang^{1*}, MAO Xiangju², LI Ruihong¹

(1. Langfang Natural Resources Comprehensive Survey Center, China Geological Survey, Langfang 065000, China;

2. Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Zhengzhou 450006, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The rare earth elements in the paleo-weathering crust of the Tieling Formation mainly exist in the mineral phase, with extremely low content of rare elements in the aqueous phase, ionic phase, and colloidal sedimentary phase.
- (2) Light rare earth elements such as Ce, Nd, and Sm are partially present in anatase, leucoxene, and barite as structural elements, while the rest may exist as nanoscale particles on the surface of rutile and in a large amount of clay minerals.
- (3) The extremely low levels of ionic rare earth elements may be attributed to the adsorption effects of clay minerals such as illite and mixed layers of illite and montmorillonite.

ABSTRACT: In recent years, the discovered paleo-weathering crustal rare earth ores have the advantages of stability and easy mining. However, due to the low degree of research on their element occurrence state, the study of the enrichment mechanism of the deposits is restricted. In this paper, the occurrence state of rare earth elements in the paleo-weathering crust of the Tieling Formation was systematically studied by using the techniques of stepwise chemical extraction, X-ray diffraction, heavy minerals identification, and electron probe microanalysis. Stepwise chemical extraction shows that rare earth elements in the paleo-weathering crust mainly exist in mineral phases, accounting for about 99.38% of the total content. The rare earth elements in aqueous solution, ionic phase, and colloidal deposition phase account for 0.01%, 0.22% and 0.39%, respectively; X-ray diffraction analysis shows that a small amount of rare earth elements in the ionic adsorption state in the paleo-weathering crust samples may exist on the surface of clay minerals such as illite; electron probe microanalysis results show that the anatase, leucoxene and barite in the paleo-weathering crust samples contain about 0.1% of light rare earth elements such as Ce, Nd and Sm. In summary, it is preliminarily concluded that the main rare earth elements in the paleo-weathering crust exist in mineral phases, some of them exist in anatase, leucoxene and barite as similar images, and the rest may exist on the surface of anatase and a large number of clay minerals in nano-scale fine particles. A very small amount of ionic rare earth elements may be adsorbed on the surface of clay minerals such as illite and illite-smectite mixed layer. The content of rare earth elements in the water-soluble phase and colloidal sedimentary phase is very low. The study on the occurrence state of rare earth elements in the ancient weathering crust helps to optimize development and utilization technology and provides a theory for the selection and smelting utilization of rare earth resources.

KEY WORDS: Tieling Formation; paleo-weathering crust; rare earth elements; occurrence; X-ray diffraction; electron probe microanalysis

参考文献

- [1] 张培善. 中国稀土矿床成因类型[J]. 地质科学, 1989(1): 26–32.
Zhang P S. A study on the genetic classification of rare earth mineral deposits of China[J]. *Scientia Geologica Sinica*, 1989(1): 26–32.
- [2] 王彪, 黄庆, 何良伦, 等. 黔西北麻乍地区沉积型稀土矿稀土元素赋存状态研究[J]. *矿物学报*, 2023, 43: 1–14.
Wang B, Huang Q, He L L, et al. The occurrence state of rare earth elements in sedimentary rare earth deposits in Mazha area, Northwest Guizhou[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2023, 43: 1–14.
- [3] 郑禄林, 魏怀瑞, 高军波, 等. 黔西北峨眉山玄武岩风化壳三稀矿产资源富集成矿规律[J]. *黄金*, 2022, 43(9): 12–19.
Zheng L L, Wei H R, Gao J B, et al. Accumulation and mineralization regularity of three rare mineral resources in weathering crust of basalt in Northwestern Guizhou[J]. *Gold*, 2022, 43(9): 12–19.
- [4] 袁民汕, 蔡国盛, 曾道国, 等. 贵州西部二叠系峨眉山玄武岩顶部古风化壳铈-铌-稀土矿化富集层的发现与意义[J]. *矿物学报*, 2021, 41(4–5): 531–547.
Gun M S, Cai G S, Zeng D G, et al. Discovery and significance of the Sc-Nb-REE-enriched zone in the paleocrust of weathering atop the Permian Emeishan basalt in the Western Guizhou, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2021, 41(4–5): 531–547.
- [5] 高军波, 杨光海, 汪龙波, 等. 贵州镇远煌斑岩风化壳中稀土-铌的富集特征与赋存状态[J]. *矿物学报*, 2021, 41(4–5): 548–557.
Gao J B, Yang G H, Wang L B, et al. A study on features and occurrence states of rare earth elements and niobium in the weathering crust of lamprophyre in Zhenyuan, Guizhou Province, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2021, 41(4–5): 548–557.
- [6] 张保涛, 胡兆国, 梅贞华, 等. 华北地区本溪组首次发现古风化壳沉积金红石型钛矿[J]. *地质学报*, 2022, 96(6): 2251–2253.
Zhang B T, Hu Z G, Mei Z H, et al. First discovery of the paleoweathering crust sedimentary-type rutile phase titanium ore deposit in Benxi Group of North China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2022, 96(6): 2251–2253.
- [7] 杨鑫朋, 张运强, 程洲, 等. 河北省奥陶纪马家沟组顶部古风化壳中三稀元素赋存状态及富集机制[J]. *矿床地质*, 2023, 42(1): 157–169.
Yang X P, Zhang Y Q, Cheng Z, et al. Occurrence state and enrichment mechanism of rare earth, rare metal and rare dispersed elements in paleo-weathering crust of Ordovician Majiagou Formation, Hebei[J]. *Mineral Deposits*, 2023, 42(1): 157–169.
- [8] 文俊, 竹合林, 张金元, 等. 川南沐川地区首次发现宣威组底部古风化壳-沉积型铌、稀土矿[J]. *中国地质*, 2021, 48(3): 970–971.
Wen J, Zhu H L, Zhang J Y, et al. The first discovery of the paleo-weathering crust-sedimentary Nb and rare earth deposits at the bottom of Xuanwei Formation in the Muchuan area of Southern Sichuan[J]. *Geology in China*, 2021, 48(3): 970–971.
- [9] 文俊, 刘治成, 赵俊兴, 等. 川南沐川地区宣威组底部铌-稀土多金属富集层富集规律、沉积环境与成矿模式[J]. *地质学报*, 2022, 96(2): 592–615.
Wen J, Liu Y C, Zhao J X, et al. Enrichment regularity, sedimentary environment and metallogenic model of niobium-rare earth polymetallic enrichment layer at the bottom of the Xuanwei Formation in Muchuan area, South Sichuan[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2022, 96(2): 592–615.
- [10] 文俊, 刘治成, 竹合林, 等. 川南沐川地区上二叠统宣威组底部Nb-REE超常富集特征及其地质意义[J]. *矿床地质*, 2021, 40(5): 1045–1071.
Wen J, Liu Y C, Zhu H L, et al. Characteristics and geological significance of abnormal enrichment of Nb-REE in bottom of upper Permian Xuanwei Formation in Muchuan area, Southern Sichuan[J]. *Mineral Deposits*, 2021, 40(5): 1045–1071.
- [11] 王登红, 赵芝, 于扬, 等. 我国离子吸附型稀土矿产科学研究和调查评价新进展[J]. *地球学报*, 2017, 38(3): 317–325.
Wang D H, Zhao Z, Yu Y, et al. A review of the achievements in the survey and study of ion-absorption type REE deposits in China[J]. *Acta Geoscientica Sinica*,

- 2017, 38(3): 317–325.
- [12] 赵芝, 王登红, 王成辉, 等. 离子吸附型稀土找矿及研究新进展[J]. *地质学报*, 2019, 93(6): 1454–1465.
- Zhao Z, Wang D H, Wang C H, et al. Progress in prospecting and research of ion-adsorption type REE deposits[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2019, 93(6): 1454–1465.
- [13] 雒恺, 马金龙. 花岗岩风化过程中稀土元素迁移富集机制研究进展[J]. *地球科学进展*, 2022, 37(7): 692–708.
- Luo K, Ma J L. Recent advances in migration and enrichment of rare earth elements during chemical weathering of granite[J]. *Advances in Earth Science*, 2022, 37(7): 692–708.
- [14] 刘阳, 付勇, 周祖虎, 等. 黔西北上二叠统峨眉山玄武岩风化壳中铌富集机制初探[J]. *矿床地质*, 2021, 40(4): 776–792.
- Liu Y, Fu Y, Zhou Z H, et al. Preliminary study on the enrichment mechanism of niobium in clay layer of weathering crust of Upper Permian basalt in North Western Guizhou[J]. *Mineral Deposits*, 2021, 40(4): 776–792.
- [15] 张海, 郭佩佩. 贵州西部峨眉山玄武岩风化壳稀土元素迁移富集规律研究[J]. *中国稀土学报*, 2021, 39(5): 786–795.
- Zhang H, Guo P P. Rare earth element migration and enrichment of weathered crust of Emeishan basalt from West Guizhou Province[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2021, 39(5): 786–795.
- [16] 薛洪富, 向震中, 吴林, 等. 黔西北玉龙地区 Nb-REE 富集层中稀土赋存形式[J]. *矿物学报*, 2022, 42(4): 555–556.
- Xue H F, Xiang Z Z, Wu L, et al. Occurrence of rare earth elements from the Nb-REE enrichment layer in the Yulong area, North Western Guizhou[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2022, 42(4): 555–556.
- [17] 张迪, 陈意, 毛骞, 等. 电子探针分析技术进展及面临的挑战[J]. *岩石学报*, 2019, 35(1): 261–274.
- Zhang D, Chen Y, Mao Q, et al. Progress and challenge of electron probe microanalysis technique[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2019, 35(1): 261–274.
- [18] 万建军, 潘春蓉, 严杰, 等. 应用电子探针-扫描电镜研究陕西华阳川铀稀有多金属矿床稀土矿物特征[J]. *岩矿测试*, 2021, 40(1): 145–155.
- Wan J J, Pan C R, Yan J, et al. EMPA-SEM study on the rare earth minerals from the Huayangchuan uranium rare polymetallic deposit, Shaanxi Province[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(1): 145–155.
- [19] 杨波, 杨莉, 孟文祥. 电子探针技术探究杭在白云鄂博矿床不同矿物中的赋存特征[J]. *岩矿测试*, 2022, 41(2): 185–198.
- Yang B, Yang L, Meng W X. Application of electron probe microanalyzer in exploring the occurrence characteristics scandium in different minerals of the Bayan Obo deposit[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(2): 185–198.
- [20] 刘建栋, 王秉璋, 李五福, 等. 电子探针技术研究东昆仑大格勒角闪石岩中铌和稀土元素的含量和赋存状态[J]. *岩矿测试*, 2023, 42(4): 721–736.
- Liu J D, Wang B Z, Li W F, et al. Content and occurrence state of niobium and rare earth elements in hornblende of Dagele, East Kunlun by the electron probe technique[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2023, 42(4): 721–736.
- [21] 张运强, 负杰, 李广栋, 等. 冀北首次发现前寒武系古风化壳型稀土矿化层[J]. *地质与资源*, 2022, 31(4): 574–575.
- Zhang Y Q, Yun J, Li G D, et al. Precambrian rare earth mineralization layer of paleoweathering crust type discovered in Northern Hebei Province[J]. *Geology and Resources*, 2022, 31(4): 574–575.
- [22] 张运强, 陈海燕, 杨鑫朋, 等. 冀北蓟县系铁岭组古风化壳稀土元素富集规律及古环境意义[J]. *矿床地质*, 2023, 42(5): 1035–1047.
- Zhang Y Q, Chen H Y, Yang X P, et al. REE enrichment and palaeoenvironmental significance of paleoweathering crust of Tieling Formation of Jixian system, Northern Hebei Province[J]. *Mineral Deposits*, 2023, 42(5): 1035–1047.
- [23] Moore F, Esmaeili A. Mineralogy and geochemistry of the coals from the Karmozd and Kiasar coal mines, Mazandaran Province, Iran[J]. *International Journal of*

- [Coal Geology](#), 2012, 96-97(4): 9-21.
- [24] 汪春园, 王玲, 贾木欣, 等. 大洋沉积物中稀土赋存状态研究[J]. [稀土](#), 2020, 41(3): 17-25.
- Wang C Y, Wang L, Jia M X, et al. Research on the occurrence of rare earth elements in the ocean sediments[J]. [Chinese Rare Earths](#), 2020, 41(3): 17-25.
- [25] 梁晓亮, 谭伟, 马灵涯, 等. 离子吸附型稀土矿床形成的矿物表/界面反应机制[J]. [地学前缘](#), 2022, 29(1): 29-41.
- Liang X L, Tan W, Ma L Y, et al. Mineral surface reaction constraints on the formation of ion-adsorption rare earth element deposits[J]. [Earth Science Frontiers](#), 2022, 29(1): 29-41.
- [26] 郭娜欣, 刘善宝, 陈振宇, 等. 江西崇义铁木里碱长花岗岩中铌和稀土元素的富集机制[J]. [岩石学报](#), 2022, 38(2): 371-392.
- Guo N X, Liu S B, Chen Z Y, et al. Mechanism of Nb and REE enrichment in the Tiemuli alkali feldspar granite, Chongyi County, Jiangxi Province[J]. [Acta Petrologica Sinica](#), 2022, 38(2): 371-392.
- [27] 张玉松, 张杰. 云南富源某红土型钛矿稀土元素地球化学特征[J]. [稀土](#), 2015, 36(3): 1-8.
- Zhang Y S, Zhang J. REE geochemistry of lateritic type titanium ore in Fuyuan, Yunnan[J]. [Chinese Rare Earths](#), 2015, 36(3): 1-8.
- [28] 李以科, 陈仁义, 柯昌辉, 等. 巴西与碱性岩-碳酸岩杂岩体相关的关键矿产成矿作用与规律[J]. [地质学报](#), 2019, 93(6): 1422-1443.
- Li Y K, Chen R Y, Ke C H, et al. The strategic and critical minerals associated with alkaline and alkaline-carbonatite complexes Brazil[J]. [Acta Geologica Sinica](#), 2019, 93(6): 1422-1443.
- [29] 王汝成, 徐士进, 陆建军, 等. 钙钛矿族矿物的晶体化学分类和地球化学演化[J]. [地学前缘](#), 2000, 7(2): 457-465.
- Wang R C, Xu S J, Lu J J, et al. Crystal-chemistry and geochemistry of perovskite-group minerals[J]. [Earth Science Frontiers](#), 2000, 7(2): 457-465.