

肖细炼, 郭敏, 邵鑫, 等. 风化壳离子吸附型稀土矿中稀土元素含量测定与赋存形态研究[J]. 岩矿测试, 2024, 43(6): 866–879. DOI: [10.15898/j.ykcs.202403130042](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202403130042).

XIAO Xilian, GUO Min, SHAO Xin, et al. Rare Earth Element Contents and Occurrence Forms in Weathering Crust Ion Adsorption Rare Earth Ore[J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 43(6): 866–879. DOI: [10.15898/j.ykcs.202403130042](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202403130042).

风化壳离子吸附型稀土矿中稀土元素含量测定与赋存形态研究

肖细炼^{1,2}, 郭敏³, 邵鑫¹, 谭娟娟¹, 王磊^{1,2}, 邱啸飞^{1,2}

(1. 中国地质调查局武汉地质调查中心 (中南地质科技创新中心), 湖北 武汉 430205;

2. 中国地质调查局花岗岩成岩成矿地质研究中心, 湖北 武汉 430205;

3. 广东省地质调查院, 广东 广州 510080)

摘要: 风化壳离子吸附型稀土矿床具有稀土元素 (REEs) 种类齐全、放射性活性低、重稀土含量高, 且易开采等特点, 是一种极为重要的稀土矿床类型。当前, 有关该矿床中稀土元素的测定研究大都只测定了稀土元素全量及离子相分量, 且有些方法操作流程较繁琐, 对于稀土元素的各种赋存形态分析研究较少。但在研究风化壳离子吸附型稀土矿床的成矿规律时, 不仅要分析其稀土元素全量, 还需要分析影响该矿床中稀土元素的成矿背景、迁移、富集过程中移动差异性、长期性和可利用性的化学形态, 因此, 准确测定风化壳离子吸附型稀土矿床中稀土元素全量及各赋存形态含量非常必要。本文以五酸混合消解作为测定风化壳离子吸附型稀土矿样品中稀土元素全量的前处理方法, 并将 BCR 法和 Tessier 法提取的稀土元素形态结果进行对比, 以 ICP-MS 为检测手段, 探讨了样品中稀土元素全量及各赋存形态含量分布情况。结果表明, 五酸混合消解能将稀土矿样品中所有稀土元素完全溶出, 且操作简便, 方法精密度 (RSD) 为 0.82%~5.19%, 检出限为 0.002~0.027 $\mu\text{g/g}$, 各元素测定值与认定值的相对误差为 -4.70%~6.65%, $\sum\text{LREEs}/\sum\text{HREEs}$ 为 1.25~16.50, 涵盖轻稀土和重稀土富集。BCR 法和 Tessier 法提取的稀土元素各形态结果的相对偏差 (RD) 为 0.79%~8.07%, 提取结果基本能相互对应吻合, $\sum\text{REEs}$ 回收率为 84.75%~107.13%, $\sum\text{REEs}$ 测定值的相对偏差 (RD) 为 0.62%~21.00%, 相对误差 (RE) 小于 40%。相较之下, BCR 法前处理流程简单, 但是划分的形态没有 Tessier 法直观、具体, 无法获取更详细的各形态数据, 在本文实验条件下, Tessier 法对于稀土元素形态分析可能具有较好的适应性。风化壳全风化层样品中稀土元素主要以离子吸附态赋存在黏土类矿物表面, 因而离子交换态含量最高, 随着风化壳剖面深度增加, pH 升高, 稀土元素更容易与碳酸根或碳酸氢根结合, 导致碳酸盐结合态中稀土元素含量增大, Ce 元素在该层中极易从 Ce^{3+} 氧化成 Ce^{4+} , 以沉淀形式滞留于原地, 不同于其他稀土元素分异-富集特征, 形成 Ce 异常; 而母岩中的稀土元素主要富集在独立矿物晶格中, 残渣态含量最高, 各赋存形态下所有稀土元素变化规律基本一致。

关键词: BCR 四步法; Tessier 七步法; 风化壳; 离子吸附型稀土矿; 稀土元素; 形态; ICP-MS

要点:

- (1) 在经典四酸基础上加入少量硫酸, 有利于难溶稀土氟化物的分解, 可以实现稀土元素完全溶出。
- (2) BCR 法和 Tessier 法提取的稀土元素形态结果基本能相互对应吻合。
- (3) 风化壳中稀土元素全量及各赋存形态的含量差异与风化程度、矿物组成等因素密切相关。
- (4) Ce 在风化壳全风化层中极易从 Ce^{3+} 氧化成 Ce^{4+} , 以胶态相或矿物相沉淀滞留于原地, 形成 Ce 异常。

中图分类号: P618.7; O657.63

文献标识码: A

收稿日期: 2024-03-13; 修回日期: 2024-06-03; 接受日期: 2024-10-19; 网络出版日期: 2024-11-13

基金项目: 中国地质调查局花岗岩成岩成矿地质研究中心开放基金项目 (PM202302); 广东省地质勘查与城市地质专项“广东省重要成矿区稀土资源评价项目”(2024032)

作者简介: 肖细炼, 硕士, 高级工程师, 主要从事地球化学分析及生态环境分析研究。E-mail: xiaoxilianeizhou@126.com。

稀土是一种重要的战略性矿产资源,中国是全球最大的稀土资源国,矿山储量和基础储量分别占世界的30%和59%,均居世界之首^[1]。风化壳是离子吸附型稀土矿最重要的赋存载体,该类稀土矿床是花岗岩和花岗斑岩在化学风化作用下分解溶解,随后在迁移渗透过程中被高岭土和水云母等黏土矿物吸附和富集而形成^[2-3],主要集中在中国南方地区,以中、重稀土矿为主,其中稀土元素(REEs)主要以离子相形式(以离子交换法提取的这部分)存在,还包括类似于其他稀土矿以胶体相、矿物相及类质相形态赋存的稀土,具有种类齐全、放射性活性低、重稀土含量高、易开采等特点,又被称为风化淋积型稀土矿^[4]。近年来,随着工农业、地质及环境领域的快速发展,离子吸附型稀土矿中稀土元素的赋存形态研究越发引人关注^[5-6],这也是生态地球化学调查与评价的重要内容之一,是研究稀土元素迁移和转化等循环规律的重要基础。另外,在研究风化壳离子吸附型稀土矿床的成矿过程、矿体评价及稀土元素环境影响评价时,除了要分析区域内稀土矿床中稀土元素全量外,还需要分析影响该矿床中稀土元素的成矿背景、迁移、富集过程中移动差异性、长期性和可利用性的化学形态。因此,准确测定风化壳离子吸附型稀土矿床中稀土元素全量及各赋存形态,对于研究该区域稀土矿床的成矿条件、矿床地质特征、矿产资源综合利用以及稀土元素在岩石圈、土壤圈、水圈与生物圈中的迁移转化及其产生的生态效应具有重要的意义。

大量研究表明,元素的迁移、转化能力和生态有效性主要取决于它们特定的赋存形态和结合状态,由于实际工作中很难严格测定样品中元素的形态,因此,通常采用连续顺序提取法来测定元素形态。目前,国内外有关元素形态分析的连续提取方法多达二十余种,如1979年 Tessier 等^[7]提出的 Tessier 法、欧共体标准物质局于1992年提出的 BCR 法(Bureau Community of Reference)^[8]以及 Shuman 法^[9]、Gibson 法^[10]、Miller 法^[11]等,这些方法经过多次改进,其中应用最广泛的是改进后的 BCR 四步连续提取法及修正后的 Tessier 五步或七步连续提取法,且在土壤^[12-13]、沉积物^[14]、尾矿^[15]以及工业样品^[16]中重金属形态分析方面应用较多。近年来,有关离子吸附型稀土矿中稀土元素的分析测定研究已有相关报道,但是基本上都是稀土元素全量及离子相分量的测定,常用方法有三酸或四酸混合消解法^[4]、碱熔法^[17]以及阳离子交

换法^[18-20]等,而五酸混合消解法是在经典四酸混合消解法的基础上增加少量硫酸的消解方法,由于硫酸的沸点高(337℃),引入少量硫酸能有效地提高赶酸消解的温度,有利于难溶稀土氟化物的分解,且相比碱熔法操作方便。当前,对于各类样品中稀土元素的各种赋存形态分析研究相对薄弱,原因可能是稀土元素赋存形态研究非常复杂,且国内外测定稀土元素形态并无统一标准、普遍认可的分析方法和流程,同时也缺少稀土元素形态分析标准物质,一些文献报道主要是借鉴土壤中重金属元素形态的连续提取分析方法,有的研究对象是常规的土壤、岩石和沉积物样品。例如,王倩^[1]采用 BCR 四步提取法对土壤、岩石样品中的稀土元素形态进行了分级提取,在提取条件上进行了对比研究,发现传统的振荡提取比改进的超声提取结果较好;王学峰等^[21]采用 BCR 法研究了不同类型典型稀土矿区周边土壤中稀土元素含量及赋存形态,对比了稀土元素形态分布特征;高晶晶等^[22]采用五步化学连续提取法建立了海洋沉积物样品富钴结壳中稀土元素化学相态分析方法,探讨了稀土元素在各个化学相态中的分布特征。近年来,前人也初步开展了一些关于稀土矿样品中稀土元素赋存形态研究。例如,王彪等^[23]采用六步化学连续提取法研究了黔西北麻乍地区沉积型稀土矿中稀土元素赋存形态,结果显示,稀土主要以残渣态存在,稀土元素可能以类质同象形式赋存于黏土矿物内,吸附态很少,这明显不同于风化壳稀土矿样品中稀土各形态分布特征情况;黄健^[2]采用 Tessier 七步法研究了广东仁居风化壳离子吸附型稀土矿床中稀土元素的赋存形态,为进一步查明风化剖面稀土元素的赋存形态及其富集分异规律提供了参考依据,但是该项工作主要以地质基础理论研究及应用为主,并未详细阐述分析方法研究。

以上文献所使用的方法不尽相同,且较少应用于风化壳离子吸附型稀土矿中稀土元素赋存形态分析研究,不同方法提取的稀土元素形态结果是否对应吻合,尚无相关比较和讨论。鉴于此,本文以中国南方某地区的风化壳离子吸附型稀土矿样品为研究对象,采用五酸混合消解作为稀土元素全量分析前处理方法,并利用 BCR 四步法和 Tessier 七步法分别提取了样品中稀土元素各赋存形态含量,将结果进行对比研究,以电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)为检测手段,探讨了样品中稀土元素全量及各赋存形态分析的含量分布情况,以及稀土元素的化学性质对形态提取结果的变化特征。

1 实验部分

1.1 仪器和装置

X-Series II 型电感耦合等离子体质谱仪 (美国 ThermoFisher 公司), 耐高盐雾化器, 高纯氦气 (纯度 $\geq 99.99\%$)。

仪器工作条件见表 1。

HY-2A 型调速多用振荡器 (常州普天仪器制造有限公司); WB100-6F 型电热恒温水浴锅 (群安实验仪器有限公司); HC-3518 型高速离心机 (安徽中科中佳科学仪器有限公司); HN101-0A 型电热鼓风干燥箱 (南通沪南科学仪器有限公司); BSA 天平 (德国 Sartorius 公司): 精度 0.1mg。

1.2 标准溶液和主要试剂

15 种稀土元素标准储备液 (国家有色金属及电子材料分析测试中心研制): La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y 浓度均为 $1000\mu\text{g/mL}$ 。

混合标准溶液 (含 15 种稀土元素): 由标准储备溶液逐级稀释至 250ng/mL , 介质为 5% 硝酸。

校准系列溶液: 由混合标准溶液逐级稀释为 0.4、2.0、10.0、50.0 ng/mL 的校准系列溶液, 其中稀土元素全量分析校准系列溶液介质为 5% 硝酸, 形态分析校准系列溶液介质为各自基体溶液。

干扰校正溶液: Ba、Ce、Pr、Nd 单元素溶液, 浓度均为 $1\mu\text{g/mL}$, 介质为 5% 硝酸。

质谱调谐溶液: Li、Co、In、Ce、U 混合溶液, 各元素浓度均为 1ng/mL , 介质为 5% 硝酸。

内标溶液: 20ng/mL 的 Rh、Re 混合溶液, 介质为 5% 硝酸。内标溶液在测定时通过三通在线加入。

氢氟酸、硝酸、高氯酸、盐酸、硫酸、冰乙酸均为优级纯; 氯化镁、乙酸钠、焦磷酸钠、盐酸羟胺、过氧化氢、乙酸铵均为分析纯; 去离子水 (电阻率 $18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

1.3 样品和标准物质

实验所用的实际样品: 采集自中国南方某地区

的 6 件花岗岩型风化壳离子吸附型稀土矿, 样品编号分别为 W02、W04、L01、L03、L05 及 L08。各样品的岩性及矿体见表 2。将野外采集的样品置于通风良好的实验室风干, 并加工制备成粒径为 0.074mm 的粉末。

测定稀土元素全量所用的稀土矿石成分标准物质: GBW07160、GBW07161、GBW07185 (原地质矿产部沈阳综合岩矿测试中心研制)。

以上实际样品及稀土矿石标准物质均用于方法实验研究和质量控制, 在使用之前于 105°C 烘箱烘干 2h, 备用。

1.4 样品消解及形态提取方法

采用五酸混合消解前处理方法对样品进行稀土元素全量分析, 并采用 BCR 四步连续提取法和 Tessier 七步连续提取法进行稀土元素形态分步提取, 具体前处理方法流程如下。

1.4.1 五酸混合消解

称取 0.05g 样品于 30mL 聚四氟乙烯坩埚中 (同时附做空白样), 加入几滴去离子水润湿样品, 依次缓慢加入 3mL 氢氟酸、2mL 硝酸、1mL 高氯酸、1mL 盐酸及 1mL 硫酸 (体积分数 50%), 于 220°C 控温电热板上加热至坩埚中白烟冒尽, 取下坩埚冷却至室温, 再加入 10mL 盐酸 (体积分数 50%), 之后将坩埚置于 160°C 电热板上溶解盐类约 15min, 取下坩埚待溶液冷却后, 将坩埚溶液转入 100mL 塑料容量瓶, 洗净坩埚壁, 用去离子水定容至 100mL, 摇匀, 静置, ICP-MS 待测。

1.4.2 BCR 四步提取法

酸提取态 (F1): 称取 0.5g 样品于 50mL 离心管中, 加入 20mL 0.11mol/L 乙酸, 室温下 ($25\pm 2^\circ\text{C}$) 振荡 16h, 然后以 4000r/min 离心 10min, 收集上清液, ICP-MS 待测, 用约 30mL 去离子水清洗离心管中残渣, 离心后小心弃去清洗液, 留下干净残渣。

可还原态 (F2): 向 F1 干净残渣中加入 20mL 0.5mol/L 盐酸羟胺-硝酸 (盐酸羟胺与硝酸的浓度均

表 1 电感耦合等离子体质谱仪工作条件

Table 1 Operating parameters for ICP-MS measurements.

工作参数	设定值	工作参数	设定值
射频功率	1300W	扫描次数	40 次
冷却气 (Ar) 流速	13.0L/min	采集方式	跳峰, 3 点/质量
辅助气 (Ar) 流速	1.0L/min	停留时间	10ms/点
雾化器气体 (Ar) 流速	0.85L/min	测量时间	30s
采样锥 (镍) 孔径	1.0mm	分析室真空度	$\leq 5.5\times 10^{-7}\text{mbar}$
截取锥 (镍) 孔径	0.7mm	主循环次数	3 次

表 2 样品野外采集信息

Table 2 Field sampling information of the samples.

样品编号	矿区	矿体	样品类型	岩性	采样深度 (m)
W02	A 区	S1	全风化	中粒黑云母二长花岗岩	8 ~ 10
W04	B 区	S15	全风化	粗中粒二云二长花岗岩	6 ~ 8
L01	D 区	S3	全风化	中粒二长花岗岩	10 ~ 12
L03	D 区	S1	全风化	中粒花岗岩	3.8 ~ 5.8
L05	D 区	S3	母岩	中粗粒黑云母二长花岗岩	地表
L08	D 区	S1	母岩	中细粒黑云母二长花岗岩	地表

为 0.5mol/L), 室温下 (25±2℃) 振荡 16h, 然后以 4000r/min 离心 10min, 收集上清液, ICP-MS 待测, 用约 30mL 去离子水清洗离心管中残渣, 离心后小心弃去清洗液, 留下干净残渣。

可氧化态 (F3): 向 F2 干净残渣中加入 5mL 30%(质量分数) 过氧化氢 (pH=2.0±0.2), 室温下 (25±2℃) 消解 1h, 置于 85℃ 水浴消解 1h (期间每 10min 混匀一次), 随后取出离子管, 加入 5mL 30% 过氧化氢 (pH=2.0±0.2) 消解 70min, 室温冷却后再加入 20mL 1mol/L 乙酸铵 (pH=2.0±0.2), 室温下振荡 16h, 然后以 4000r/min 离心 10min, 收集上清液, ICP-MS 待测, 用约 30mL 去离子水清洗离心管中残渣, 离心后小心弃去清洗液, 留下干净残渣。

残渣态 (F4): 用去离子水将 F3 中残渣转入 150mL 烧杯中, 于 105℃ 烘箱烘干, 称重 (m_1)、磨细, 计算出校正系数 d ($d=m_1/m_0$, m_0 为原称样量 0.5g)。称取 0.1g 样品于 30mL 聚四氟乙烯坩埚中, 按照 1.4.1 节五酸混合消解流程制备成待测溶液, ICP-MS 待测, 测定结果 (换算成质量浓度) 乘以校正系数 d 为最终残渣态的含量。

1.4.3 Tessier 七步提取法

水溶态 (T1): 称取 1.0g 样品于 50mL 离心管中, 加入 25mL 去离子水 (pH=7.0±0.2), 室温下 (25±2℃) 振荡 2h, 然后以 4000r/min 离心 10min, 收集上清液, ICP-MS 待测, 用约 30mL 去离子水清洗离心管中残渣, 离心后小心弃去清洗液, 留下干净残渣。

离子交换态 (T2): 向 T1 干净残渣中加入 25mL 1mol/L 氯化镁 (pH=7.0±0.2), 室温 (25±2℃) 下振荡 2h, 然后以 4000r/min 离心 10min, 收集上清液, ICP-MS 待测, 用约 30mL 去离子水清洗离心管中残渣, 离心后小心弃去清洗液, 留下干净残渣。

碳酸盐结合态 (T3): 向 T2 干净残渣中加入 25mL 1mol/L 乙酸钠 (pH=5.0±0.2), 室温下 (25±2℃) 振荡 5h, 然后以 4000r/min 离心 10min, 收集上清液,

ICP-MS 待测, 用约 30mL 去离子水清洗离心管中残渣, 离心后小心弃去清洗液, 留下干净残渣。

腐植酸结合态 (T4): 向 T3 干净残渣中加入 35mL 0.1mol/L 焦磷酸钠溶液 (pH=10.0±0.2), 室温下 (25±2℃) 振荡 3h, 然后以 4000r/min 离心 10min, 收集上清液, ICP-MS 待测, 用约 30mL 去离子水清洗离心管中残渣, 离心后小心弃去清洗液, 留下干净残渣。

铁锰氧化态 (T5): 向 T4 干净残渣中加入 35mL 0.25mol/L 盐酸羟胺-盐酸溶液 (盐酸羟胺与盐酸浓度均为 0.25mol/L), 室温下 (25±2℃) 振荡 6h, 然后以 4000r/min 离心 10min, 收集上清液, ICP-MS 待测, 用约 30mL 去离子水清洗离心管中残渣, 离心后小心弃去清洗液, 留下干净残渣。

强有机结合态 (T6): 向 T5 干净残渣中加入 3mL 0.02mol/L 硝酸和 5mL 30% 过氧化氢 (pH=2.0±0.2), 置于 85℃ 水浴消解 1.5h (期间每 10min 混匀一次), 随后取出离心管, 补加 3mL 过氧化氢后继续消解 70min, 室温下冷却, 加入 2.5mL 3.2mol/L 乙酸铵 (pH=2.0±0.2), 用去离子水稀释至 25mL, 摇匀, 静置 10h, 以 4000r/min 离心 10min, 收集上清液, ICP-MS 待测, 用约 30mL 去离子水清洗离心管中残渣, 离心后小心弃去清洗液, 留下干净残渣。

残渣态 (T7): 用去离子水将 T6 中残渣转入 150mL 烧杯中, 于 105℃ 烘箱烘干, 称重 m_1 、磨细, 计算出校正系数 d ($d=m_1/m_0$, m_0 为原称样量 1.0g)。称取 0.1g 样品于 30mL 聚四氟乙烯坩埚中, 按照 1.4.1 节五酸混合消解流程制备成待测溶液, ICP-MS 待测, 测定结果 (换算成质量浓度) 乘以校正系数 d 为最终残渣态的含量。

1.5 ICP-MS 测定

按照 ICP-MS 仪器操作规程正常开启仪器, 仪器点火成功后稳定 30min 以上, 使用质谱调谐溶液

(浓度为 1ng/mL 的 Li、Co、In、Ce、U 混合溶液)对仪器工作参数进行最佳优化,使得 CeO/Ce 产率降至 2% 以下,确保仪器处于稳健状态。按表 1 中的工作条件测定¹³⁹La、¹⁴⁰Ce、¹⁴¹Pr、¹⁴⁶Nd、¹⁴⁷Sm、¹⁵³Eu、¹⁵⁷Gd、¹⁵⁹Tb、¹⁶³Dy、¹⁶⁵Ho、¹⁶⁶Er、¹⁶⁹Tm、¹⁷²Yb、¹⁷⁵Lu、⁸⁹Y 共 15 种元素,同时测定空白溶液。对于一些难免受多原子离子干扰的稀土同位素,通过分别测试单标干扰校正溶液(浓度为 1μg/mL 的 Ba、Ce、Pr、Nd 单元素溶液)以干扰系数校正法进行校正优化^[24-25]。选取¹⁰³Rh 和¹⁸⁷Re 为内标,同时在每一步的形态分析中采用各自的基体溶液配制混合校准溶液,使之样品与校准溶液基体相匹配的方法校正基体效应干扰,对于超出校准溶液线性范围则进行稀释后上机测定。

2 结果与讨论

2.1 稀土元素全量分析

按照 1.4.1 节中实验方法做 12 份空白样品,计算其标准偏差(σ_0),以 $3\sigma_0$ 对应的含量作为方法检出限;同时附做 12 份标准物质样品(GBW07160、GBW07161、GBW07185),计算其含量平均值(w)、相对标准偏差(RSD)以及与认定值(w_0)相比较的相对误差(RE),进行方法精密度和准确度实验。从结果表 3 可以看出:各元素的 RSD 为 0.82%~5.19%,检出限为 0.002~0.027μg/g,测定值与认定值的 RE 在

-4.70%~6.65%,具有较好的精密度和准确度,满足《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130—2006)的质量分析要求,说明五酸混合消解方法能将稀土矿样品的晶格结构彻底破坏,样品因而被完全分解,所有稀土元素都能被溶出,因此,能够满足风化壳离子吸附型稀土矿中稀土元素全量分析要求。

为评价该方法的实用性,本文对实际样品 W02、W04、L01、L03、L05 及 L08 进行分析测定,平行做双份,以双份的平均值为测定结果,并计算双份测定结果的相对偏差 RD(双份结果差值的绝对值除以双份结果平均值的百分数),结果见表 4。从表 4 可以看出:6 件样品各稀土元素测定值相对偏差 RD 为 0.08%~14.81%,重复性满足《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130—2006)要求;6 件样品的稀土元素全量(Σ REEs)为 299~1944μg/g,涵盖低、中、高含量范围,且 Σ LREEs/ Σ HREEs 为 1.25~16.50(Σ LREEs 为轻稀土元素 La~Eu 总量, Σ HREEs 为重稀土元素 Gd~Y 总量),变化范围较大,涵盖轻稀土和重稀土富集,原因与样品来自不同矿区、不同风化壳剖面,或者不同的岩性,或者同一风化壳剖面不同风化层位均有关。因为受原岩化学成分影响,不同矿区风化壳矿石的化学成分不完全相同,同时稀土元素在风化壳剖面各层发生分异-富集,其含量与风化壳各层的风化程度、矿物组成等因素密切相

表 3 方法精密度、检出限和准确度

Table 3 Precision, detection limit and accuracy tests of the method.

稀土元素	GBW07160				GBW07161				GBW07185				空白 (μg/g)	检出限 (μg/g)
	w_0 (μg/g)	w (μg/g)	RSD (%)	RE (%)	w_0 (μg/g)	w (μg/g)	RSD (%)	RE (%)	w_0 (μg/g)	w (μg/g)	RSD (%)	RE (%)		
La	93.8±8.5	92.9	1.81	-0.99	2362±145	2372	1.59	0.43	6.52±0.17	6.45	3.57	-1.12	0.24	0.022
Ce	28.3±4.1	27.9	3.17	-1.37	187±8	186	2.34	-0.70	13.4±0.7	13.1	3.07	-2.62	0.31	0.025
Pr	(37.2)	36.7	3.58	-1.29	447±25	444	1.75	-0.77	1.58±0.14	1.51	4.59	-4.48	0.033	0.008
Nd	189±17	191	2.26	1.19	1595±86	1586	1.56	-0.55	6.72±0.40	6.79	2.69	1.02	0.12	0.023
Sm	129±17	132	1.66	2.26	285±26	288	1.43	1.18	2.14±0.22	2.18	3.86	1.93	0.017	0.008
Eu	1.55±0.26	1.48	5.04	-4.52	64.8±3.6	66.4	1.76	2.39	0.11±0.03	0.11	5.19	-4.70	0.003	0.003
Gd	(234)	236	1.71	0.96	226±26	228	2.05	1.04	3.01±0.26	3.07	3.58	1.97	0.016	0.008
Tb	49.1±5.1	47.8	3.29	-2.56	34.6±2.2	33.7	2.89	-2.63	0.61±0.07	0.62	2.84	1.94	0.003	0.003
Dy	314±44	317	1.16	0.96	183±17	186	1.68	1.76	4.11±0.13	3.98	1.95	-3.22	0.013	0.005
Ho	65.5±5.4	63.9	2.07	-2.42	35.7±4.0	34.7	2.58	-2.83	0.77±0.07	0.75	3.12	-2.11	0.003	0.004
Er	192±26	194	1.37	1.27	96.0±8.7	97.9	1.85	1.93	2.32±0.20	2.38	3.07	2.70	0.006	0.004
Tm	27.7±3.1	27.5	3.47	-0.90	13.2±1.1	12.7	3.04	-3.48	0.33±0.03	0.35	4.89	5.79	0.001	0.002
Yb	193±26	195	0.82	1.26	87.8±10.5	89.0	2.24	1.31	2.08±0.24	2.15	4.19	3.30	0.007	0.006
Lu	26.7±2.6	27.1	3.55	1.42	12.0±0.9	12.3	2.88	2.75	0.33±0.03	0.35	5.04	6.65	0.001	0.002
Y	2386±205	2398	1.69	0.49	976±47	984	1.69	0.86	23.6±0.6	23.7	2.57	0.62	0.077	0.027

注:括号内的数据为参考值。

关^[26-28], 因此, 风化壳不同层位稀土元素含量占比也不尽相同。

2.2 稀土元素形态分析

2.2.1 BCR 法和 Tessier 法稀土元素提取结果对比

BCR 四步提取法和 Tessier 七步提取法将稀土元素的形态总体上大致分为可溶态、可还原态、可氧化态和残渣态 4 大类, 它们的区别只是在个别形态上以及在这 4 大类形态上的具体细分^[29]。如 BCR 四步法中并没有 Tessier 七步法的水溶态, 可能与大多数情况下水溶态结果较低, 相对其他形态含量占比较小有关, 因而没有划分。BCR 四步法中的酸提取态 (F1) 对应于 Tessier 七步法中的水溶态 (T1)、离子交换态 (T2) 和碳酸盐结合态 (T3), 均属于可溶态; 可还原态 (F2) 对应于铁锰氧化态 (T5); 可氧化态 (F3) 对应于腐植酸结合态 (T4) 和强有机结合态 (T6); 残渣态 (F4 和 T7) 均是提取其他形态之后剩余的固体。

本文按照 1.4.2 节 BCR 四步提取法和 1.4.3 节 Tessier 七步提取法对样品 W02、W04、L01、L03、L05 及 L08 进行稀土元素形态分析前处理, 采用 ICP-MS 法进行测定, 平行做双份, 以双份的平均值为测定结果, 各稀土元素分步提取结果见表 5 和表 6。将表 5 和表 6 中 15 种稀土元素结果进行加和 (以 ΣREEs 表示), 并计算双份测定结果的相对偏差 RD (双份结果差值的绝对值除以双份结果平均值的百分

数)。从表 5 和表 6 可以看出: 6 件样品 ΣREEs 测定值相对偏差 RD 分别为 0.62%~7.98% 和 0.64%~21.00%, 满足《生态地球化学评价样品分析要求》(DD 2005—03) 中对于形态分析双份重复性要求。另外, 参照《生态地球化学评价样品分析要求》(DD 2005—03) 中对土壤形态分析准确度的要求: 以土壤中元素全量作为标准, 与各形态含量之和比较, 计算相对误差 (RE)。RE= $|C_{\text{合}}-C_{\text{全}}| \times 100\% / C_{\text{全}}$ ($C_{\text{全}}$ 为元素全量; $C_{\text{合}}$ 为形态含量, 要求 RE $\leq 40\%$)。将表 4、表 5 及表 6 的分析结果 (ΣREEs) 进行相对误差计算 (图 1), 可以看出 6 件样品的 RE 值完全满足规范要求, 两种形态分析方法准确度较好。

根据两种形态分析方法的对应关系, 将表 5 和表 6 中的测定结果 (ΣREEs) 进行比对并测定其相对偏差 (图 2)。从表 5、表 6 以及图 2 结果可以看出, 两种方法的形态分析含量、可还原态 (F2) 与铁锰氧化态 (T5)、残渣态 (F4、T7) 以及可氧化态 (F3) 与腐植酸结合态 (T4) 和强有机结合态 (T6) 的加和数据比对基本非常接近, 相对偏差为 0.79%~8.07%, 然而在可溶态的对应关系中发现, W02、W04 样品的 Tessier 法水溶态含量相比其他 4 件样品含量高, 该两件样品 F1 与 T1+T2+T3 相对偏差分别为 6.76% 和 8.07%, 比其他 4 件样品相对偏差大, 而且 W04 的水溶态含量比 W02 高, 相对偏差也随之增大, 可见水溶态的含量高低会影响 F1 与 T1+T2+T3 的相对偏

表 4 稀土元素全量测定结果

Table 4 Determination results of REEs.

稀土元素	W02 (μg/g)	RD (%)	W04 (μg/g)	RD (%)	L01 (μg/g)	RD (%)	L03 (μg/g)	RD (%)	L05 (μg/g)	RD (%)	L08 (μg/g)	RD (%)
La	584	1.07	477	1.40	455	1.60	260	1.26	71.2	1.43	92.1	1.63
Ce	222	2.66	123	3.71	237	1.95	118	3.63	94.3	1.38	179	1.06
Pr	98.4	2.34	96.2	2.08	75.9	4.72	55.4	2.56	16.4	1.83	18.9	3.70
Nd	326	2.82	354	2.75	253	1.35	171	2.98	55.7	1.26	64.5	1.30
Sm	56.4	1.56	91.0	1.87	52.6	4.71	21.5	6.98	9.34	3.00	10.6	2.26
Eu	6.05	4.30	7.41	2.16	5.66	6.71	2.05	5.85	1.22	3.28	1.27	3.15
Gd	35.4	0.34	58.2	0.45	59.1	2.81	11.4	4.39	7.07	1.41	8.59	2.10
Tb	4.30	3.72	8.76	1.14	12.9	6.51	1.08	11.11	1.05	7.62	1.21	6.61
Dy	19.7	1.22	45.3	2.69	80.6	2.70	3.46	4.62	5.64	1.77	6.17	1.62
Ho	3.38	2.37	7.74	1.29	15.6	4.76	0.63	6.35	1.06	3.77	1.11	5.41
Er	9.98	3.81	22.4	5.54	40.7	4.86	2.04	7.84	3.00	7.33	2.92	2.74
Tm	1.39	4.32	3.56	7.30	5.91	3.38	0.27	14.81	0.46	13.04	0.41	9.76
Yb	10.1	2.97	28.2	1.35	37.6	3.30	1.74	2.30	3.15	3.81	2.64	2.27
Lu	1.22	8.20	3.39	5.90	4.59	6.54	0.24	8.33	0.39	10.26	0.32	12.50
Y	83.1	0.91	245	0.85	608	1.43	17.2	5.58	28.7	0.84	29.5	1.02
ΣREEs	1462	0.79	1571	0.22	1944	0.63	666	0.64	299	0.20	420	1.25
ΣLREEs	1293	0.91	1149	0.12	1079	2.02	628	0.53	248	0.08	367	1.40
ΣHREEs	169	0.14	422	1.14	865	1.10	38.0	2.52	50.6	1.58	52.9	0.19
$\Sigma\text{LREEs}/\Sigma\text{HREEs}$	7.67		2.72		1.25		16.50		4.91		6.93	

表 5 BCR 法稀土元素分步提取结果 ($n=2$)

Table 5 Determination results of REE sequential extraction for BCR method.

样品 编号	形态 代号	La ($\mu\text{g/g}$)	Ce ($\mu\text{g/g}$)	Pr ($\mu\text{g/g}$)	Nd ($\mu\text{g/g}$)	Sm ($\mu\text{g/g}$)	Eu ($\mu\text{g/g}$)	Gd ($\mu\text{g/g}$)	Tb ($\mu\text{g/g}$)	Dy ($\mu\text{g/g}$)	Ho ($\mu\text{g/g}$)	Er ($\mu\text{g/g}$)	Tm ($\mu\text{g/g}$)	Yb ($\mu\text{g/g}$)	Lu ($\mu\text{g/g}$)	Y ($\mu\text{g/g}$)	ΣREEs ($\mu\text{g/g}$)	RD (%)	REEs 回收率 (%)
W02	F1	510	24.5	75.0	249	41.7	4.01	27.0	3.14	14.0	2.39	7.52	0.90	7.14	0.79	66.2	1033	2.47	85.63
	F2	1.17	10.0	0.31	1.35	0.26	0.02	0.25	0.03	0.17	0.02	0.04	0.01	0.07	0.01	0.25	14.0	3.14	
	F3	4.69	34.9	1.69	5.49	1.53	0.12	0.88	0.11	0.54	0.08	0.28	0.05	0.47	0.05	1.99	52.8	5.15	
	F4	8.69	125	1.78	6.59	1.48	0.57	1.52	0.16	0.85	0.14	0.52	0.07	0.61	0.08	3.25	151	2.83	
	合量	525	194	78.8	262	44.5	4.72	29.7	3.44	15.6	2.63	8.36	1.03	8.29	0.93	71.7	1251	1.95	
W04	F1	382	10.2	67.6	251	63.9	5.44	40.8	5.17	24.2	4.03	11.7	1.49	12.3	1.47	101	982	2.03	84.88
	F2	0.91	6.48	0.28	1.04	0.29	0.04	0.25	0.03	0.24	0.03	0.08	0.02	0.21	0.02	0.34	10.3	6.21	
	F3	3.66	19.0	1.52	5.44	1.91	0.21	1.04	0.14	0.90	0.17	0.38	0.07	0.71	0.08	2.42	37.7	4.56	
	F4	30.9	87.0	7.69	27.2	6.77	0.35	6.44	1.68	11.96	2.38	7.69	1.36	10.9	1.22	99.3	303	3.47	
	合量	417	123	77.1	285	72.9	6.04	48.5	7.02	37.3	6.61	19.9	2.94	24.1	2.79	203	1333	0.62	
L01	F1	410	5.92	63.3	213	43.6	4.19	47.0	11.0	64.1	11.7	34.6	5.08	29.5	3.69	645	1591	1.72	101.64
	F2	8.15	5.96	2.35	7.51	1.95	0.22	1.95	0.49	3.19	0.67	1.85	0.29	2.11	0.25	13.1	50.0	1.24	
	F3	16.0	12.1	4.38	14.1	3.14	0.31	3.29	0.89	5.21	1.24	3.14	0.44	3.35	0.41	30.1	98.0	2.82	
	F4	3.66	214	0.96	3.11	0.76	0.31	1.85	0.28	1.49	0.29	1.05	0.19	1.51	0.22	6.98	237	3.00	
	合量	438	238	71.0	238	49.5	5.03	54.1	12.7	74.0	13.9	40.6	6.00	36.5	4.57	695	1976	1.64	
L03	F1	201	20.1	43.7	124	14.6	1.38	7.51	0.72	1.89	0.34	1.22	0.11	0.89	0.11	9.88	427	1.98	84.75
	F2	5.48	4.31	1.44	5.48	0.91	0.07	0.69	0.14	0.78	0.15	0.39	0.05	0.39	0.05	3.33	23.7	4.05	
	F3	9.77	10.1	2.77	10.2	1.49	0.12	0.89	0.13	0.63	0.10	0.34	0.05	0.41	0.05	3.35	40.4	5.69	
	F4	5.44	60.4	1.00	3.21	0.46	0.07	0.66	0.05	0.24	0.05	0.09	0.02	0.10	0.02	0.91	72.7	4.24	
	合量	222	94.9	48.9	142.9	17.5	1.64	9.75	1.04	3.54	0.64	2.04	0.23	1.79	0.23	17.5	564	0.71	
L05	F1	23.1	5.55	6.35	22.2	3.28	0.34	2.34	0.34	1.47	0.24	0.68	0.07	0.55	0.05	7.56	74.1	3.81	107.13
	F2	14.1	10.1	3.44	12.0	2.24	0.24	1.54	0.37	1.24	0.26	0.65	0.07	0.66	0.08	6.44	53.4	2.77	
	F3	8.00	8.44	2.24	7.34	1.21	0.11	0.79	0.12	0.62	0.13	0.24	0.04	0.31	0.03	3.44	33.1	7.98	
	F4	28.1	75.7	6.44	21.2	3.69	0.66	3.04	0.49	2.85	0.58	1.55	0.29	1.77	0.19	12.9	159	4.16	
	合量	73.3	99.8	18.5	62.7	10.4	1.35	7.71	1.32	6.18	1.21	3.12	0.47	3.29	0.35	30.3	320	3.32	
L08	F1	8.44	12.3	2.11	5.57	0.55	0.04	0.44	0.05	0.29	0.04	0.09	0.01	0.08	0.01	1.38	31.4	6.94	104.51
	F2	6.44	12.4	1.49	7.14	1.59	0.09	1.35	0.25	1.34	0.19	0.55	0.08	0.49	0.06	7.04	40.5	4.74	
	F3	5.49	8.44	1.17	3.74	0.59	0.04	0.41	0.05	0.32	0.05	0.14	0.02	0.16	0.02	2.08	22.7	6.61	
	F4	71.4	158.3	14.2	49.7	7.88	1.19	6.25	0.95	4.69	0.88	2.38	0.35	2.24	0.29	23.2	344	1.92	
	合量	91.8	191	19.0	66.2	10.6	1.36	8.45	1.30	6.64	1.16	3.16	0.46	2.97	0.38	33.7	439	1.79	

注：回收率为各形态分析步骤合量与稀土元素全量之比百分数。

差,原因是 BCR 方法中并没有考虑水溶态,说明只有在在水溶态结果较低的情况下,酸提取态 (F1) 才能对应上水溶态 (T1)、离子交换态 (T2) 和碳酸盐结合态 (T3) 的合量。另外,在回收率方面,两方法 REEs 回收率为 84.75%~107.13%,这与王学峰等^[21]获得的稀土元素形态提取回收率基本接近,提取结果较好,均可满足实验分析要求。BCR 法相比 Tessier 法的前处理流程简单,但是划分的形态类别范围大,一般适用于样品中稀土元素赋存形态的总体性分析,而 Tessier 法划分的化学形态更为直观、具体。

2.2.2 样品中各稀土元素形态分布特征

由于 Tessier 七步提取法划分的化学形态更为具体,更能直观地反映风化壳离子吸附型稀土矿中稀土各形态的含量及分布情况。为此,本文进一步

比较了 Tessier 法中不同样品稀土元素 7 种形态含量 (ΣREEs) 分布特征 (图 3)。

结合表 6 及图 3 可看出,6 件样品的形态分析结果差异较大,W02、W04、L01 及 L03 的可溶态结果 (T1+T2+T3) 均大于其他形态,表明该样品中稀土元素在环境中的生物可利用性最强,最容易发生迁移和富集,且这 4 件样品的离子交换态含量最高,碳酸盐结合态含量次之。结合表 2 中的样品采样信息,造成这一现象原因可能是由于 W02、W04、L01 和 L03 等 4 件样品都是来自风化壳的全风化层,该层位的稀土元素主要以离子吸附状态赋存在黏土矿物或云母类矿物表面,具有典型的离子吸附相稀土特征^[30],因此,离子交换态含量最高,这也与黄健^[2]、Li 等^[28]和 Han 等^[30]结果相一致;而在风化壳内,

表 6 Tessier 法稀土元素分步提取结果 (n=2)

Table 6 Determination results of REE sequential extraction for Tessier method.

样品 编号	形态 代号	La (μg/g)	Ce (μg/g)	Pr (μg/g)	Nd (μg/g)	Sm (μg/g)	Eu (μg/g)	Gd (μg/g)	Tb (μg/g)	Dy (μg/g)	Ho (μg/g)	Er (μg/g)	Tm (μg/g)	Yb (μg/g)	Lu (μg/g)	Y (μg/g)	ΣREEs (μg/g)	RD (%)	ΣREEs 回收率 (%)
W02	T1	16.9	0.23	2.95	10.4	2.37	0.22	1.70	0.23	1.09	0.18	0.50	0.07	0.42	0.05	5.18	42.5	4.28	90.45
	T2	467	17.3	52.6	163	18.9	1.74	15.4	1.39	4.72	0.85	2.56	0.23	1.27	0.15	34.6	782	1.21	
	T3	55.1	8.92	24.6	92.0	25.2	2.60	13.5	2.00	10.0	1.69	5.08	0.78	6.13	0.73	33.0	281	2.69	
	T4	3.19	4.80	1.15	3.95	1.04	0.10	0.58	0.08	0.45	0.08	0.24	0.04	0.36	0.04	1.45	17.6	3.18	
	T5	1.12	9.82	0.35	1.26	0.28	0.02	0.21	0.03	0.13	0.02	0.07	0.01	0.09	0.01	0.27	13.7	3.21	
	T6	1.62	30.1	0.51	1.75	0.40	0.04	0.40	0.04	0.17	0.03	0.09	0.01	0.14	0.02	0.32	35.6	4.15	
	T7	8.54	123	1.91	6.44	1.44	0.47	1.55	0.19	0.96	0.16	0.47	0.08	0.68	0.09	3.06	149	2.89	
	合量	553	194	84.1	279	49.6	5.19	33.3	3.96	17.5	3.01	9.01	1.22	9.09	1.09	77.9	1321	1.94	
W04	T1	25.6	0.76	4.00	13.5	2.50	0.24	1.88	0.24	1.14	0.20	0.54	0.07	0.44	0.05	5.73	56.9	3.23	89.70
	T2	348	3.47	46.5	162	28.3	2.28	21.5	2.26	8.74	1.50	4.10	0.45	2.67	0.33	59.2	691	2.41	
	T3	42.6	7.87	23.3	94.6	37.6	3.33	19.9	3.31	16.8	2.57	7.45	1.29	10.9	1.29	43.8	317	1.71	
	T4	2.31	2.73	1.01	3.93	1.45	0.13	0.78	0.14	0.72	0.11	0.34	0.06	0.59	0.07	1.95	16.3	2.21	
	T5	0.87	6.63	0.30	1.18	0.38	0.04	0.26	0.04	0.21	0.03	0.10	0.02	0.17	0.02	0.37	10.6	5.09	
	T6	1.21	15.4	0.37	1.39	0.40	0.04	0.32	0.04	0.21	0.03	0.10	0.02	0.17	0.02	0.41	20.1	4.18	
	T7	30.0	84.6	7.59	27.0	6.95	0.32	6.64	1.61	11.7	2.40	7.56	1.31	10.6	1.30	97.3	297	1.58	
	合量	451	121	83.1	304	77.6	6.38	51.3	7.64	39.5	6.84	20.2	3.22	25.5	3.08	209	1409	1.49	
L01	T1	0.04	0.02	0.01	0.03	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.07	0.21	8.60	102.68
	T2	334	3.19	36.2	113	16.1	1.58	21.76	3.82	21.6	4.55	11.0	1.21	5.55	0.71	314	888	0.80	
	T3	85.2	2.96	29.9	107	28.7	3.08	29.59	7.42	48.3	9.18	24.7	3.78	25.3	3.10	328	736	0.86	
	T4	11.9	1.85	3.36	11.41	2.81	0.30	2.72	0.70	4.64	0.89	2.44	0.40	2.88	0.35	27.2	73.9	2.03	
	T5	7.98	5.76	2.12	7.36	1.72	0.19	1.82	0.46	3.11	0.62	1.67	0.26	1.90	0.23	12.7	47.9	3.80	
	T6	3.38	9.28	0.88	3.09	0.70	0.07	0.72	0.16	1.05	0.20	0.55	0.09	0.66	0.08	4.63	25.5	2.81	
	T7	3.54	203	0.89	2.90	0.73	0.27	1.67	0.21	1.40	0.29	0.95	0.18	1.36	0.17	6.72	224	2.10	
	合量	446	226	73.4	245	50.8	5.49	58.3	12.8	80.1	15.7	41.3	5.92	37.7	4.64	693	1996	0.64	
L03	T1	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	11.27	87.67
	T2	168	14.0	28.6	56.4	4.88	0.41	3.39	0.28	0.67	0.12	0.41	0.03	0.14	0.02	4.06	281	3.37	
	T3	35.4	8.71	15.8	70.1	10.9	1.02	4.44	0.55	1.34	0.27	0.85	0.12	0.86	0.11	6.16	157	2.94	
	T4	5.72	1.80	1.87	6.47	0.99	0.09	0.42	0.05	0.24	0.04	0.13	0.02	0.13	0.01	1.04	19.0	5.89	
	T5	5.79	4.54	1.65	5.78	0.96	0.10	0.75	0.15	0.85	0.16	0.43	0.06	0.45	0.05	3.43	25.2	4.22	
	T6	4.21	9.49	1.10	3.88	0.63	0.06	0.53	0.09	0.52	0.09	0.28	0.04	0.29	0.04	2.54	23.8	2.77	
	T7	5.73	64.3	1.04	3.40	0.60	0.09	0.73	0.07	0.28	0.05	0.13	0.02	0.15	0.02	0.95	77.6	3.92	
	合量	225	103	50.1	146	19.0	1.77	10.3	1.19	3.90	0.73	2.23	0.29	2.02	0.25	18.2	584	3.42	
L05	T1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	21.00	103.85
	T2	5.32	0.38	0.81	2.55	0.28	0.02	0.24	0.02	0.09	0.01	0.04	0.00	0.01	0.00	0.64	10.4	4.04	
	T3	17.7	5.21	5.31	18.4	2.98	0.28	1.92	0.26	1.20	0.21	0.56	0.07	0.48	0.06	6.71	61.4	3.13	
	T4	5.23	2.30	1.34	4.65	0.77	0.07	0.47	0.07	0.35	0.06	0.16	0.02	0.15	0.02	1.97	17.6	2.84	
	T5	13.3	9.67	3.35	11.5	2.13	0.22	1.58	0.26	1.30	0.23	0.59	0.09	0.59	0.07	6.32	51.2	3.59	
	T6	2.88	6.27	0.79	2.83	0.53	0.05	0.39	0.06	0.34	0.06	0.17	0.03	0.19	0.02	1.66	16.3	3.19	
	T7	26.9	73.1	6.23	20.3	3.52	0.62	2.88	0.45	2.62	0.52	1.48	0.24	1.69	0.21	12.7	153	3.29	
	合量	71.3	96.9	17.8	60.2	10.2	1.26	7.48	1.12	5.90	1.09	3.00	0.45	3.11	0.38	30.0	310	1.79	
L08	T1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	14.10	102.96
	T2	1.23	0.09	0.21	0.72	0.06	0.01	0.07	0.01	0.03	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.21	2.65	8.30	
	T3	7.06	11.2	1.50	4.72	0.56	0.04	0.45	0.05	0.22	0.04	0.10	0.01	0.09	0.01	1.11	27.2	3.99	
	T4	1.07	1.63	0.24	0.69	0.09	0.01	0.07	0.01	0.04	0.01	0.03	0.00	0.02	0.00	0.22	4.13	7.28	
	T5	6.52	12.8	1.84	7.37	1.74	0.10	1.39	0.23	1.29	0.23	0.59	0.08	0.54	0.07	7.15	41.9	2.96	
	T6	4.49	7.06	0.98	3.30	0.55	0.04	0.40	0.06	0.31	0.05	0.14	0.02	0.13	0.02	1.99	19.5	3.59	
	T7	69.7	157	13.9	47.5	7.74	1.14	6.09	0.89	4.52	0.82	2.20	0.31	2.03	0.23	22.7	337	2.03	
	合量	90.1	190	18.7	64.3	10.7	1.34	8.47	1.25	6.41	1.15	3.07	0.42	2.81	0.33	33.4	432	2.40	

注：回收率为各形态分析步骤合量与稀土元素全量之比百分数。

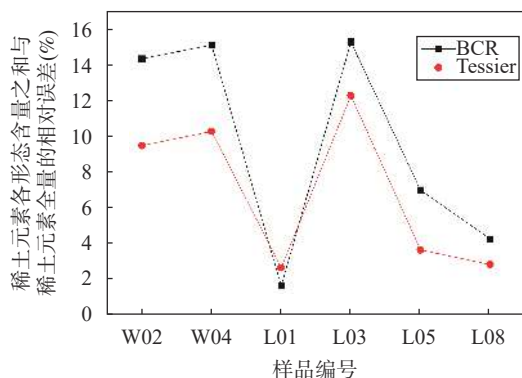


图1 BCR法和Tessier法的方法准确度比对

Fig. 1 Comparison of accuracy of BCR method and Tessier method.

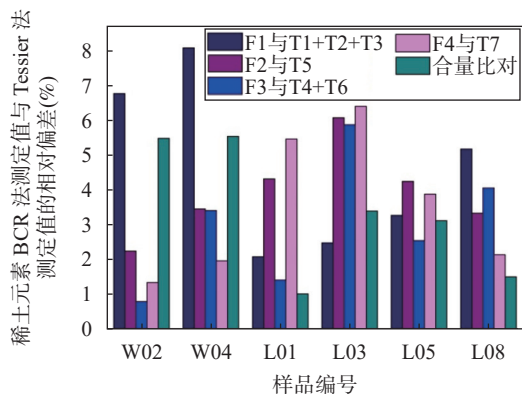


图2 BCR法和Tessier法提取稀土元素形态结果比对

Fig. 2 Comparison of REE extraction results between BCR method and Tessier method.

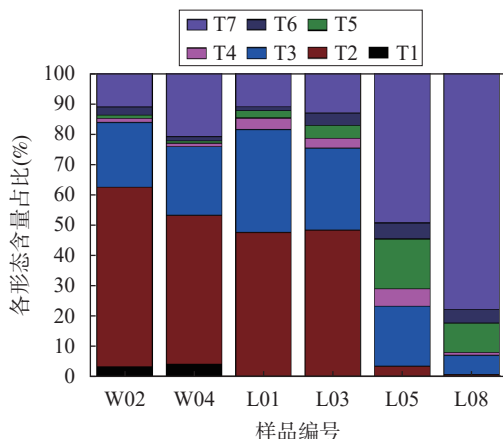


图3 Tessier法提取稀土元素各形态含量分布

Fig. 3 The content distribution of various REE forms extracted by Tessier method.

稀土元素的迁移过程受 pH 值和络合环境的控制: 在 $\text{pH} < 4$ 的表土环境下, 稀土元素主要以自由离子 (REE^{3+}) 形式存在, 随着风化壳剖面深度增加, 水岩

反应使得 pH 升高, 稀土元素更易与碳酸根或碳酸氢根结合, 导致碳酸盐结合态中的稀土元素含量增大 [6, 26]。L05 和 L08 主要以残渣态为主, 占比分别为 49% 和 78%, 其余赋存形态占比较少, 主要是因为该两件样品来自地表母岩, 母岩是风化壳发育过程的开始, 矿石在风化发育形成风化壳的过程中, 风化解离出来的稀土元素随地下水迁移富集发生分异, 导致各层的稀土元素含量存在差异 [31], 母岩中的稀土元素主要富集在独立矿物晶格中, 只能以混合酸消解破坏矿物晶格结构方式提取, 因此, 该两件样品残渣态稀土含量高。

2.2.3 稀土元素化学特性对形态提取结果的变化特征

稀土镧系元素的离子半径为 0.085 ~ 0.106nm, 根据稀土元素在岩石矿物中的共生情况以及离子半径划分为轻稀土和重稀土, 其中钇 (Y) 与重稀土元素铽 (Ho) 具有相近的离子半径 (Y^{3+} 0.088nm, Ho^{3+} 0.089nm), 因此将 Y 也划分为重稀土组。稀土元素的化学特性基本相似, 在地质过程中通常表现出基本相近的地球化学行为, 但是铈元素 (Ce) 显著的化学特性就是其原子具有最不稳定的 4f 亚层充填, 是一种变价元素, 它在自然界中通常呈 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 两种价态, 由于 Ce^{3+} 极易氧化成 Ce^{4+} , 所以在风化壳中 Ce 主要以 Ce^{4+} 形式存在, 以胶态相 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 或矿物相方钨矿 (CeO_2) 沉淀形式而滞留于原地, 其含量变化受氧化还原条件等多种因素影响 [5, 32-33], 因此, Ce 元素在风化壳氧化还原反应过程中具有与其他稀土元素明显不同的地球化学分异-富集特征, 从而形成 Ce 异常。为了进一步探索稀土元素在不同样品形态分析中的化学行为及变化规律, 本文比较了 W02、W04、L01、L03、L05 及 L08 共 6 件风化壳离子吸附型稀土矿样品形态分析中的轻稀土和重稀土元素回收率变化情况 (以 Tessier 形态分析方法为例)(图 4), 其中 $\sum\text{LREEs}$ 为除去 Ce 以外的轻稀土元素总量, $\sum\text{HREEs}$ 为重稀土元素总量。

从图 4 中可以看出: 6 件样品所有稀土单元素、 $\sum\text{LREEs}$ 及 $\sum\text{HREEs}$ 的回收率基本均在 85% ~ 120% 之间, 方法提取效果较好; 具有离子半径相近的稀土元素, 回收率也基本相近; 除 Ce 以外的轻稀土单元素之间回收率、除 Ce 以外的轻稀土单元素与 $\sum\text{LREEs}$ 之间回收率、重稀土单元素之间回收率以及重稀土单元素与 $\sum\text{HREEs}$ 之间回收率也具有基本一致的正相关变化规律, 但是全风化层样品 (W02、W04、L01 和 L03) 中 Ce 与其他稀土元素及 $\sum\text{LREEs}$

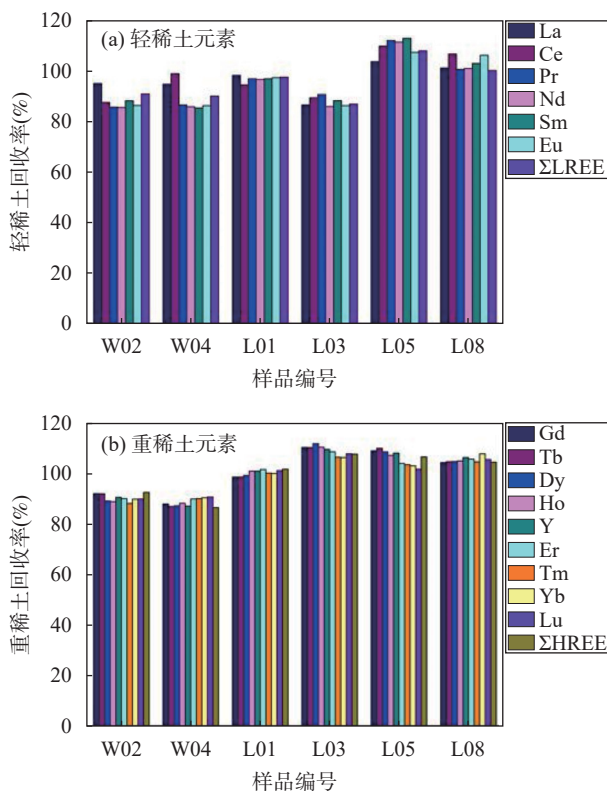


图4 轻稀土元素(a)和重稀土元素(b)回收率

Fig. 4 The rate of recovery of LREEs and HREEs.

之间回收率相关规律性不一致,有异常行为;而在地表母岩样品(L05和L08)中反而没有这种明显异常。进一步比较了不同类型样品(以全风化层样品L01和母岩L08为例)中稀土元素在七步形态中的含量占比情况(图5)。可以看出:全风化层样品L01中,除Ce以外的其他稀土元素均在离子交换态(T2)和碳酸盐结合态(T3)中大量析出,含量占比分别为14.72%~74.87%和19.11%~67.20%,而在其他赋存形态下含量占比较低、离子半径相近的稀土元素,其变化规律也基本相近,但是Ce在T1~T6赋存形态下基本未析出而滞留于原地,主要集中在最后的残渣态(T7)中,含量占比达到89.80%;母岩样品L08中,Ce与所有其他稀土元素的变化规律基本一致,未有明显异常,且所有稀土元素均集中在残渣态中大量析出,含量占比为67.97%~85.49%。这些现象与罗武平等^[31]研究中得出的Ce在风化层中出现亏损异常,而在母岩中异常并不明显的结论一致,从而也进一步证明了在风化壳氧化还原反应过程中,Ce有着与其他稀土元素不同的行为特征,而地表母岩是风化壳发育过程的开始,因此,Ce未有明显异常。王长兵等^[33]研究中指出Ce异常能快速、准确定位

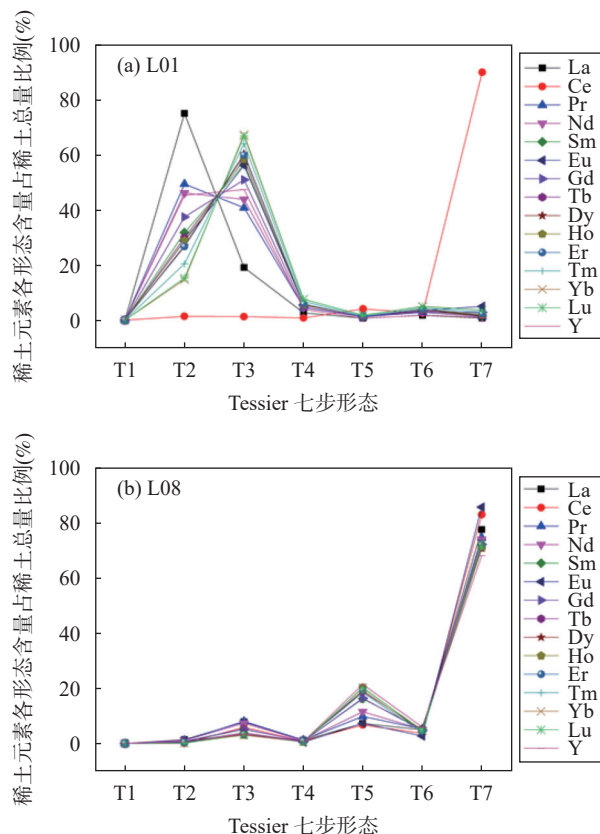


图5 不同类型样品L01(a)和L08(b)中稀土元素各形态含量占比

Fig. 5 The content proportion of various REE forms in different types of samples.

探矿工程施工位置,提高离子吸附型稀土矿床的找矿成功率,具有重要的推广和应用价值。

3 结论

在经典四酸消解基础上引入少量硫酸的五酸混合消解方法,能有效地提高赶酸消解的温度,

有利于难溶稀土氟化物的分解,可以实现稀土元素完全溶出,且比碱熔法操作方便,能够满足风化壳离子吸附型稀土矿中稀土元素全量分析要求。BCR四步法和Tessier七步法提取稀土元素形态的提取结果基本能相互对应吻合,两种方法的回收率及测试指标均满足实验分析要求,提取效果较好。由于BCR法相比Tessier法步骤少,前处理流程较简单,但是划分的形态没有Tessier法直观、具体,在本文实验条件下,将Tessier法应用于风化壳离子吸附型稀土矿实际样品的稀土元素形态分析取得良好效果。实验发现,风化壳全风化层样品中稀土元素离子交换态含量最高,碳酸盐结合态含量次之,且Ce元素在该层中具有与其他稀土元素明显不同的地球

化学分异-富集特征而形成Ce异常;而母岩中的稀土元素残渣态含量最高,各赋存形态下所有稀土元素变化规律基本一致。

本文建立的方法可用于评价该地区风化壳离子吸附型稀土矿中稀土元素全量及各赋存形态分量,为进一步研究风化壳离子吸附型稀土矿床的成矿过

程、矿体评价及稀土元素环境影响评价提供理论参考依据。但仅仅是以花岗岩型风化壳离子吸附型稀土矿样品为研究对象,今后可以考虑针对更多不同类型的风化壳离子吸附型稀土矿样品(如浅变质岩型、火山岩型、碳酸岩型等)开展相应的稀土元素赋存形态研究工作。

Rare Earth Element Contents and Occurrence Forms in Weathering Crust Ion Adsorption Rare Earth Ore

XIAO Xilian^{1,2}, GUO Min³, SHAO Xin¹, TAN Juanjuan¹, WANG Lei^{1,2}, QIU Xiaofei^{1,2}

(1. Wuhan Center, China Geological Survey (Geosciences Innovation Center of Central South China), Wuhan 430205, China;

2. Research Center for Petrogenesis and Mineralization of Granitoid Rocks, China Geological Survey, Wuhan 430205, China;

3. Guangdong Institute of Geological Survey, Guangzhou 510080, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Adding a small amount of sulfuric acid to the classic four-type acid system is beneficial for the decomposition of insoluble rare earth fluorides, which can obtain complete dissolution of REEs.
- (2) REE forms extracted by the BCR method and Tessier method correspond and match each other.
- (3) The differences in the total amount and various REE forms in weathered crust are closely related to factors such as weathering degree and mineral composition.
- (4) Ce element is easily oxidized from Ce^{3+} to Ce^{4+} in the fully weathered layer of the weathering crust, and stays *in situ* in the form of colloidal or mineral phase precipitation, resulting in Ce anomaly.

ABSTRACT: The weathering crust ion adsorption type rare earth deposit has the characteristics of complete REE types, low radioactivity, high heavy rare earth contents, and easy mining, making it an extremely important type of rare earth deposit. At present, most of the research on the determination of REEs in this deposit only measures the total amount and ionic phase components of REEs, and some methods have complicated operating procedures, while there is relatively little research on the analysis of various REE forms. However, when studying the mineralization laws of weathering crust ion adsorption type rare earth deposits, it is not only necessary to analyze the total amount of REEs, but also to analyze the chemical forms that affect the mineralization background, migration, enrichment process, long-term differences, and availability of REEs in the deposit. Therefore, it is necessary to accurately determine the total amount and contents of various occurrence REE forms in weathering crust ion adsorption type rare earth deposits. In this article, a five acid mixed digestion was used as a pretreatment method for determining the total amount of REEs, and the results of rare earth elements speciation analysis determined by BCR method and Tessier method were compared. ICP-MS was used as the detection method to explore the distribution of the total amount and various REE forms in the samples. The results show that the five-acid mixed digestion can completely dissolve all REEs in the rare earth ore sample, and the operation is simple. The precision (RSD) of this method was between 0.82% to 5.19%, the detection limit was between 0.002 μ g/g to 0.027 μ g/g, and the relative error between

— 876 —

the measured value and the recognized value of each element was between -4.70% to 6.65% . The $\sum \text{LREEs}/\sum \text{HREEs}$ was between 1.25 to 16.50, covering the enrichment of light rare earths and heavy rare earths. The relative deviation (RD) of rare earth forms extracted by the two methods of BCR and Tessier was 0.79% to 8.07% , and the extraction results correspond and match each other. The rate of recovery was between 84.75% to 107.13% . The RD of $\sum \text{REEs}$ determination values was between 0.62% to 21.00% , and the relative error (RE) was less than 40% . In contrast, the BCR method has a simpler pre-processing flow, but the partitioned forms are not as intuitive and specific as the Tessier method, which cannot be used to obtain more detailed data on each form. Thus, under the conditions of this experiment, the Tessier method may have good adaptability for rare earth form analysis. REEs in the fully weathered layer samples of the weathering crust mainly exist on the surface of clay minerals in the form of ion adsorption, resulting in the highest content of ion exchange state. As the depth of the weathering crust profile increases and the pH rises, REEs are more likely to bind with carbonate or bicarbonate ions, leading to an increase in the rare earth contents in the carbonate bound state. Elemental Ce is easily oxidized from Ce^{3+} to Ce^{4+} in this layer, and stays *in situ* in the form of precipitation, resulting in Ce anomaly; REEs in the parent rock are mainly enriched in the independent mineral lattice, with the highest residual content. The variation patterns of all REEs under different occurrence forms are basically consistent.

KEY WORDS: BCR four step method; Tessier seven step method; weathering crust; ion adsorption type rare earth ore; rare earth elements(REEs); form; inductively coupled plasma-mass spectrometry

参考文献

- [1] 王倩. 土壤稀土形态分析方法与地球化学应用研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2014.
Wang Q. Study on the speciation of REE in soil and its application in geochemistry[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2014.
- [2] 黄健. 广东仁居风化壳离子吸附型稀土矿床中稀土元素的富集分异机制研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2021.
Huang J. REE enrichment and fractionation mechanism of the Renju ion adsorption type REE deposit in Guangdong Province [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2021.
- [3] 林卓玲, 黄光庆. 土壤稀土元素的迁移-富集机制及其生态效应[J]. 地球环境学报, 2023, 14(5): 521–538.
Lin Z L, Huang G Q. Migration enrichment mechanism and ecological effects of rare elements in soil[J]. *Journal of Earth Environment*, 2023, 14(5): 521–538.
- [4] 宋旭东, 樊小伟, 陈文, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定离子吸附型稀土矿中全相稀土总量[J]. 冶金分析, 2018, 38(6): 19–24.
Song X D, Fan X W, Chen W, et al. Determination of total-phase rare earth content in ion-adsorption rare earth ore by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2018, 38(6): 19–24.
- [5] 朱云, 郭琳, 于汀汀, 等. 提取风化壳淋积型稀土矿中稀土元素的前处理方法探讨[J]. 岩矿测试, 2023, 42(5): 877–887.
- Zhu Y, Guo L, Yu T T, et al. Discussion on pretreatment method for extracting rare earth elements from weathered crust elution-deposited rare earth ores[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2023, 42(5): 877–887.
- [6] 王臻, 肖仪武, 冯凯. 离子吸附型稀土矿成矿特点及元素赋存形式[J]. 有色金属(选矿部分), 2021(6): 43–51.
Wang Z, Xiao Y W, Feng K. Metallogenic characteristics and occurrence of REE in ion adsorption type rare earth deposits[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2021(6): 43–51.
- [7] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844–851.
- [8] Quevauviller P, Rauret G, Griepink B. Single and sequential extraction in sediments and soils[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1993, 51(1/2/3/4): 231–235.
- [9] Shuman L. Fractionation method for soil microelements[J]. *Soil Science*, 1985, 140(1): 11–22.
- [10] Gibson M J, Farmer J G. Multi-step sequential chemical extraction of heavy metals from urban soils[J]. *Environmental Pollution*, 1986, 11(2): 117–135.
- [11] Miller W P, Martens D C, Zelazny L W. Effect of sequence in extraction of trace metals from soils[J]. *Soil Science of America Journal*, 1986, 50(3): 598–601.
- [12] 李娜, 夏瑜, 何绪文, 等. 基于 Tessier 法的土壤中不同形态镉的转化及其影响因素研究进展[J]. 土壤通报, 2023, 53(4): 877–887.

- 2021, 52(6): 1505–1512.
- Li N, Xia Y, He X W, et al. Research progress of Cd form transformation and the effective environmental factors in soil based on Tessier analysis[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2021, 52(6): 1505–1512.
- [13] 杨华, 王艳丽, 李利荣. 涡旋提取-改进 BCR 法测定土壤中重金属的化学形态[J]. *中国无机分析化学*, 2023, 13(6): 598–603.
- Yang H, Wang Y L, Li L R. Determination of chemical morphology of heavy metals in soil by vortex extraction and improved BCR method[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2023, 13(6): 598–603.
- [14] 余璨. BCR 多级连续提取法在拉萨河流域表层沉积物重金属形态分析研究中的应用[D]. 拉萨: 西藏大学, 2019.
- Yu C. Application of BCR sequential extraction procedure on heavy metal speciation in surface sediments of the Lhasa River Catchments[D]. Lhasa: Tibet University, 2019.
- [15] 陈莉薇, 陈海英, 武君, 等. 利用 Tessier 五步法和改进 BCR 法分析铜尾矿中 Cu、Pb、Zn 赋存形态的对比研究[J]. *安全与环境学报*, 2020, 20(2): 735–740.
- Chen L W, Chen H Y, Wu J, et al. Comparative study on speciation of Cu, Pb and Zn from mining tailings via Tessier 5-step sequential extraction and improved BCR method[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2020, 20(2): 735–740.
- [16] 李默挺, 陶红, 孙燕, 等. 改进的 BCR 连续提取法-电感耦合等离子体质谱法分析水泥基底固化材料中重金属形态[J]. *理化检验 (化学分册)*, 2019, 55(4): 401–407.
- Li M T, Tao H, Sun Y, et al. ICP-MS determination of combination states of heavy metal elements in solidified materials of cement-based sediment with separation by modified BCR successive extraction[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2019, 55(4): 401–407.
- [17] 张安丰, 杨博为, 王永鑫, 等. 动能歧视 (KED)-电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法测定贵州沉积型稀土矿中 16 中稀土元素[J]. *中国无机分析化学*, 2024, 14(5): 575–585.
- Zhang A F, Yang B W, Wang Y X, et al. Determination of 16 rare elements in sedimentary rare earth ores in Guizhou Province by inductively coupled plasma mass spectrometry with kinetic energy discrimination (KED)[J]. *Chinese Journal of inorganic Analytical Chemistry*, 2024, 14(5): 575–585.
- [18] 张民, 何显川, 谭伟, 等. 云南临沧花岗岩离子吸附型稀土矿床地球化学特征及其成因讨论[J]. *中国地质*, 2022, 49(1): 201–214.
- Zhang M, He X C, Tan W, et al. Geochemical characteristics and genesis of ion-adsorption type REE deposit in the Lincang granite, Yunnan[J]. *Geology in China*, 2022, 49(1): 201–214.
- [19] 高国华, 颜鋈, 赖安邦, 等. 离子吸附型稀土矿抗坏血酸强化-还原浸取过程[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(6): 1289–1297.
- Gao G H, Yan J, Lai A B, et al. Intensification-reduction leaching process of ion-adsorption type rare earths ore with ascorbic acid[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(6): 1289–1297.
- [20] 周华娇. 离子吸附型稀土浸取特征评价与浸取剂选择[D]. 南昌: 南昌大学, 2022.
- Zhou H J. Evaluation of ion-adsorption rare earths leaching characterization and the selection of leaching reagents[D]. Nanchang: Nanchang University, 2022.
- [21] 王学峰, 许春雪, 顾雪, 等. 典型稀土矿区周边土壤中稀土元素含量及赋存形态研究[J]. *岩矿测试*, 2019, 38(3): 137–146.
- Wang X F, Xu C X, Gu X, et al. Concentration and fractionation of rare earth elements in soils surrounding rare earth ore area[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(3): 137–146.
- [22] 高晶晶, 刘季花, 李先国, 等. 富钴结壳中稀土元素化学相态分析方法及其应用[J]. *分析化学*, 2015, 43(12): 1895–1900.
- Gao J J, Liu J H, Li X G, et al. Chemical phase analysis of rare earth elements in cobalt-rich crusts and its application[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2015, 43(12): 1895–1900.
- [23] 王彪, 黄庆, 何良伦, 等. 黔西北麻乍地区沉积型稀土矿中稀土元素赋存状态研究[J]. *矿物学报*, 2023, 43(12): 789–798.
- 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(12): 789–798.
- [24] 夏传波, 成学海, 姜云, 等. 密闭酸溶-电感耦合等离子体发射光谱/质谱法测定花岗伟晶岩中 32 种微量元素[J]. *岩矿测试*, 2024, 43(2): 247–258.
- Xia C B, Cheng X H, Jiang Y, et al. Determination of 32 trace elements in granite pegmatite by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry and mass spectrometry with closed acid dissolution[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2024, 43(2): 247–258.
- [25] 苏春风. 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法测定稀

- 土矿中16种稀土元素含量[J]. *中国无机分析化学*, 2020, 10(6): 28–32.
- Su C F. Determination of 16 rare earth elements in rare earth ores by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2020, 10(6): 28–32.
- [26] 黄健, 谭伟, 梁晓亮, 等. 富稀土矿物的风化特征及其对稀土成矿过程的影响——以广东仁居离子吸附型稀土矿床为例[J]. *地球化学*, 2022, 51(6): 684–695.
- Huang J, Tan W, Liang X L, et al. Weathering characters of REE-bearing accessory minerals and their effects on REE mineralization in Renju Regolith-hosted REE deposits in Guangdong Province[J]. *Geochimica*, 2022, 51(6): 684–695.
- [27] 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.
- [28] Li Y H M, Zhou M F, Williams-Jones A E. The genesis of regolith-hosted heavy rare earth element deposits: Insights from the world-class Zudong deposit in Jiangxi Province, South China[J]. *Economic Geology*, 2019, 114(3): 541–568.
- [29] 张怡斐. 市政污泥热处理过程中主要污染物的迁移转化[D]. 上海: 上海交通大学, 2011.
- Zhang Y F. Migratory behavior of major contaminant in the thermal treatment process of sludge[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2011.
- [30] Han R S, Liu C Q, Emmanuel J M C, et al. REE geochemistry of altered tectonites in the Huize base-metal district, Yunnan, China[J]. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 2012, 12: 127–146.
- [31] 罗武平, 李光来, 李成详, 等. 江西相山下家岭稀土矿风化壳剖面地球化学特征[J]. *矿物学报*, 2019, 39(3): 237–246.
- Luo W P, Li G L, Li C X, et al. Geochemical characteristics of the weathered crust profile in the Xiajialing REE deposit of the Xiangshan area, Jiangxi Province, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2019, 39(3): 237–246.
- [32] Williams-Jones A E, Vasyukova O V. The economic geology of scandium, the runt of the rare earth element litter[J]. *Economic Geology*, 2018, 113(4): 973–988.
- [33] 王长兵, 倪光清, 瞿亮, 等. 花岗岩风化壳中Ce地球化学特征及其找矿意义——以滇西岔河离子吸附型稀土矿床为例[J]. *矿床地质*, 2021, 10(5): 1013–1028.
- Wang C B, Ni G Q, Qu L, et al. Ce geochemical characteristics of granite weathering crust and its prospecting significance: A case study of Chahe ion adsorption rare earth deposit in Western Yunnan[J]. *Mineral Deposits*, 2021, 10(5): 1013–1028.