

文章编号: 1000-4734(2018) 05-0469-05

氟碳铈矿-(La) 的水热合成实验

解港^{1,2}, 周丽^{1*}, 张为³, 李和平¹, 王力^{1,2}

(1. 中国科学院 地球化学研究所 地球内部物质高温高压院重点实验室, 贵州 贵阳 550081;
2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 贵州师范大学 喀斯特生态文明研究中心, 贵州 贵阳 550001)

摘 要: 氟碳铈矿是稀土矿床最主要的矿石矿物, 开展氟碳铈矿的水热合成实验对于揭示稀土元素的热液成矿作用具有重要意义。本文采用 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、NaF 和 $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 作为实验初始物, 分别在不同温度、pH、氟离子浓度、碳酸氢钠/碳酸钠条件下, 运用水热法合成了氟碳铈矿, 并对合成产物进行了 XRD 和 SEM 分析。实验结果显示, 碳酸氢钠、碳酸钠和低氟离子浓度条件下均可形成氟碳铈矿-(La) 纯相, 但高氟离子浓度条件下还生成有氟铈矿-(La) 杂相。鉴于自然界氟碳铈矿的普遍出现以及氟铈矿的极少产出, 稀土矿床中氟碳铈矿结晶沉淀于氟离子浓度不太高的环境。

关键词: 氟碳铈矿; 水热合成; 形成条件

中图分类号: O782; P579; TB34 文献标识码: A doi: 10. 16461/j.cnki.1000-4734. 2018. 38. 216

作者简介: 解港, 男, 1991 年生, 硕士研究生, 研究方向为高温高压实验地球化学。E-mail: xiegang@mail.gyig.ac.cn

Experimental Study on the Hydrothermal Synthesis of Bastnasite-(La)

XIE Gang^{1,2}, ZHOU Li^{1*}, ZHANG Wei³, LI He-ping¹, WANG Li^{1,2}

(1. Key Laboratory of High-temperature and High-pressure Study of the Earth's Interior, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Research Center of Karst Ecological Civilization, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China)

Abstract: Bastnasite is one of the most important minerals in rare earth deposits. Therefore, research on the hydrothermal synthesis of bastnasite is significantly important for revealing the hydrothermal mineralization of rare earth elements. In this paper, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaF and $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ were used to synthesize bastnasite by using hydrothermal method at various temperatures, pH values, fluoride ion concentrations, and sodium bicarbonate / sodium carbonate. Then the synthesized products have been analyzed by using XRD and SEM. The results show that the pure bastnasite-(La) phase can be formed in hydrothermal fluid with sodium bicarbonate / sodium carbonate and low fluoride ion concentration, while the complex of bastnasite-(La) and fluocerite-(La) phases was formed in the fluid of high fluoride ion concentration. Due to the common appearance of bastnasite and the occasional present of fluocerite in the nature, it is believed that the bastnasite of REE deposits could be crystalized and precipitated in the fluid with low fluoride ion concentration.

Keywords: bastnasite; hydrothermal synthesis; forming condition

稀土不仅广泛应用于钢铁冶金、有色冶金、石油化工、轻纺工业、玻璃陶瓷、农业、医药卫生等各个领域^[1-2], 更重要的是新兴工业材料和高科技工业材料^[3-4]。我国拥有丰富的稀土矿产资源, 探明的储量居于世界之首, 为我国稀土工业提供了坚实的基础^[5-6]。然而, 稀土成矿理论研究仍然相对薄

弱, 因此充分利用我国独特的稀土资源优势, 开展稀土矿床成矿机制的研究, 已成为当前研究的重点与热点。氟碳铈矿($(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd} \cdots) \text{CO}_3\text{F}$) 是稀土矿床最重要的稀土工业矿物之一^[7-8], 占世界稀土产量的 70%^[9]。氟碳铈矿型稀土矿石一般具有矿物结晶粒度粗、有价元素含量高、伴生有用组分多

收稿日期: 2018-01-15

基金项目: 中国科学院前沿科学重点项目(QYZDB-SSW-DQC008); 国家自然科学基金项目(批准号: 41773058)

*通讯作者, E-mail: zhouli@vip.gyig.ac.cn

的特点,主要产于碳酸岩-碱性岩杂岩体及相关的热液矿床中,是提取铈、镧的重要矿物原料^[10-14]。尽管前人已有许多关于氟碳铈矿的研究,但对氟碳铈矿形成的物理化学条件的研究却明显不足,特别是相关揭示氟碳铈矿形成条件的模拟实验更是严重匮乏。因此,开展氟碳铈矿的合成实验研究,对于探讨氟碳铈矿的形成条件以及稀土的成矿机制具有重要的科学意义。

对于稀土矿物学的研究,前人已有《白云鄂博矿物学》等专著出版^[15-16]。黄舜华^[17]等用水热法合成了氟碳铈矿,氟碳铈矿的形成条件范围很宽,从常温到 400 °C,常压到 100 MPa,溶液 pH 从 6.7 到 11.0 的范围内均可形成。在以上条件下,只要具备所需的成矿物质,就可形成氟碳铈矿,这是氟碳铈矿在自然界广泛分布并在表生条件下能稳定存在的原因。但是,黄舜华等未能进行氟碳铈矿的 X 射线衍射(XRD)与扫描电子显微镜(SEM)的详细分析。Lu^[18]实验合成了氟碳铈矿与氟铈矿,实验发现 pH 值会影响实验产物,但主要将氟碳铈矿作为发光材料重点研究,没有探讨氟碳铈矿的形成条件。Hsu^[8]合成出氟碳铈矿,通过热分解实验,他认为羟基氟碳铈矿的稳定性不如含氟的氟碳铈矿,这也是自然界含氟的氟碳铈矿分布范围远大于含羟基氟碳铈矿的原因。Hernandez 等^[19]分别在 90 °C 与 300 °C 条件下合成了氟碳铈矿,XRD 结果表明在 90 °C 条件下水热体系中只有氟碳铈矿一种矿物,而在 300 °C 条件下水热体系中有较多的杂质出现。氟碳铈矿属于氟碳酸盐矿物,热液中氟和碳的化学种态及浓度将影响氟碳铈矿的形成,在前人的研究基础上,本文将重点考察氟离子浓度、碳酸氢根和碳酸根等不同条件对氟碳铈矿-(La)的合成影响。

1 实验

1.1 试剂和仪器

La(NO₃)₃·6H₂O(质量分数 99%),分析纯,上海晶纯生化科技股份有限公司;Na₂CO₃,优级纯,国药集团化学试剂有限公司;NaF,优级纯,国药集团化学试剂有限公司;NaHCO₃,优级纯,国药集团化学试剂有限公司;所有溶液均用去离子水配制。

Scios DualBeam.型扫描电子显微镜(捷克),工作电压:1 kV;D/Max-2200 型 X 射线衍射仪(日本理学公司产),测角仪精度:< 0.02°,再现性:2θ=0.0013°,光强稳定性:δ=655.744。

1.2 样品的制备与表征

取一定质量的 La(NO₃)₃·6H₂O 配制成 0.5 mol/L 的溶液,将 Na₂CO₃ 与 NaHCO₃ 分别配制成 0.36 mol/L 的溶液,将 NaF 分别配制成 0.25 mol/L 与 1 mol/L 的溶液。取 5 mL 碳酸氢钠/碳酸钠溶液与 7.2 mL NaF 溶液在内衬聚四氟乙烯的高压反应釜内混合,搅拌均匀后加入 2 mL 硝酸镧溶液并不断搅拌,待溶液均一后在不同温度下充分反应(实验条件见表 1)。水热合成实验结束后,将所得产物过滤,用去离子水和无水乙醇交替洗涤 3 次,离心,得到白色胶状物质,将该胶状物质置于 50 °C 干燥箱中烘干,得到白色粉末,后续采用 XRD 和 SEM 等分析方法对合成样品进行表征。

表 1 实验初始条件

Table 1. The initial condition of experiment

实验 编号	$n_B / 10^{-3} \text{ mol}$				温度/°C	pH
	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	NaF	La(NO ₃) ₃		
1	1.8		1.8	1	200	6.5
2	1.8		1.8	1	150	6.5
3	1.8		1.8	1	200	12
4		1.8	1.8	1	200	6.5
5	1.8		7.2	1	200	6.5

注:高压釜填充度为 70%。

2 结果和讨论

2.1 温度对 LaCO₃F 合成的影响

图 1 为不同温度制备的 LaCO₃F 的 XRD 图谱。可见 200 °C 条件下的衍射峰位置与标准氟碳铈矿峰位置一致(标准图谱源自 <http://rruff.info/>)。比较图 1 谱线可以发现,在高温条件下制备的 LaCO₃F 样品的 XRD 衍射峰要稍强于低温条件。图 2 为在不同温度条件下制备的 LaCO₃F 的 SEM 形貌图,可以看出,200 °C 合成氟碳铈矿样品 XRD 衍射峰更强且结晶颗粒稍大,合成产物的形貌区别不大,且均为扁球状。说明在一定的温度范围内高温利于氟碳铈矿的生长^[20]。本实验结果表明所研究温度下均可形成氟碳铈矿,与黄舜华等^[15]实验得出结论相一致。

2.2 pH 对 LaCO₃F 合成的影响

图 3 为不同 pH 条件下制备的 LaCO₃F 的 XRD 图谱。从图中可以看到,它们的衍射峰位置一致,表明实验在碱性环境以及中性环境中都制

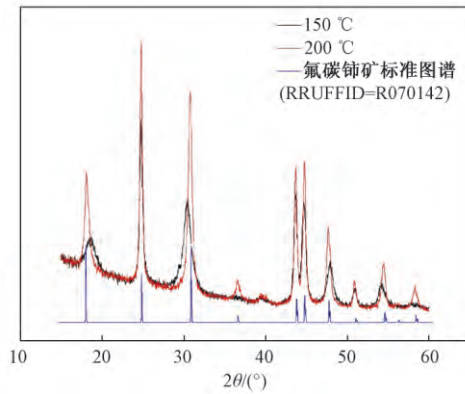


图 1 150 °C 和 200 °C 条件下水热合成的 LaCO₃F 的 XRD 图

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of LaCO₃F samples synthesized at 150 °C and 200 °C , respectively.

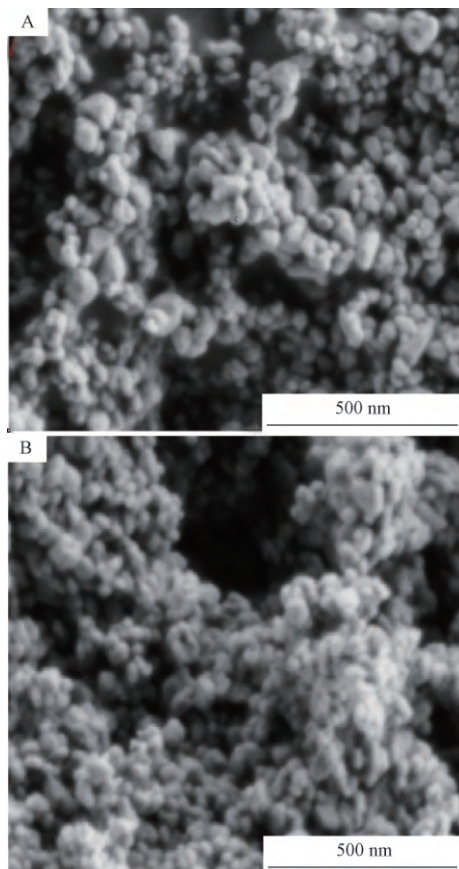


图 2 200 °C (a) 和 150 °C (b) 条件下水热合成 LaCO₃F 的 SEM 图

Fig. 2. SEM images of the LaCO₃F samples synthesized at 200 °C (a) and 150 °C (b) , respectively.

备出了 LaCO₃F 且无杂质相存在。说明中性至碱性条件下均可形成氟碳铈矿,与黄舜华等^[17]结果相一致。图 4 为不同 pH 条件下实验制备的 LaCO₃F 的 SEM 形貌图,从图中可以看出,碱性条件下的结晶颗粒要比中性条件下大,说明碱性条件可能更利于氟碳铈矿的生长。Lu^[18]实验也发

现中到碱性条件下易形成氟碳铈矿,而在酸性条件下则易形成氟铈矿。

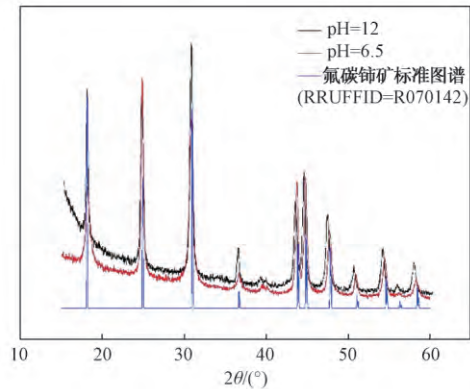


图 3 pH 为 12 和 6.5 条件下水热合成 LaCO₃F 的 XRD 图

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the LaCO₃F samples synthesized in fluids with pH values of 12 and 6.5 , respectively.

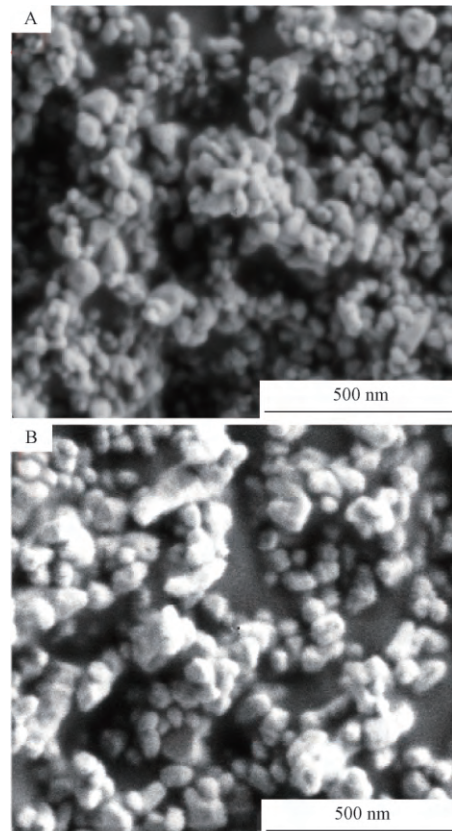


图 4 pH=6.5 (a) 和 pH=12 (b) 条件下水热合成的 LaCO₃F 的 SEM 图

Fig. 4. SEM images of the LaCO₃F samples synthesized in fluids with pH values of 6.5 (a) and 12 (b) , respectively.

2.3 碳酸根/碳酸氢根对 LaCO₃F 合成的影响

图 5 为利用碳酸钠与碳酸氢钠制备的 LaCO₃F 的 XRD 图谱。从图中可以看到,它们的衍射峰位置与标准图谱一致,表明实验碳酸根与碳酸氢根溶液条件下都制备出了 LaCO₃F,说明碳酸根与碳酸

氢根溶液均可形成氟碳铈矿,且无杂质相存在。图6为本文实验利用碳酸钠、碳酸氢钠制备的 LaCO_3F 的SEM形貌图,从图中可以看出,碳酸氢钠条件下比在碳酸钠条件下的结晶颗粒大,说明在碳酸氢钠的条件下更利于氟碳铈矿的生长。

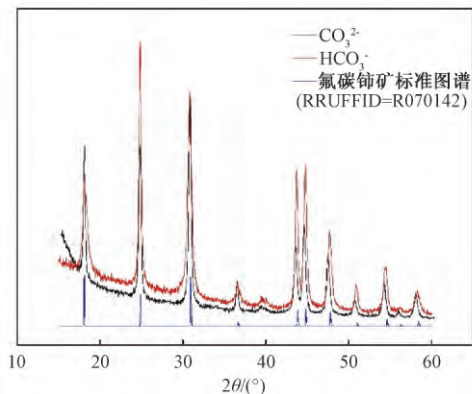


图5 碳酸钠条件下和碳酸氢钠条件下水热合成的 LaCO_3F 的XRD图

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the LaCO_3F samples synthesized in fluids with sodium carbonate and sodium bicarbonate, respectively.

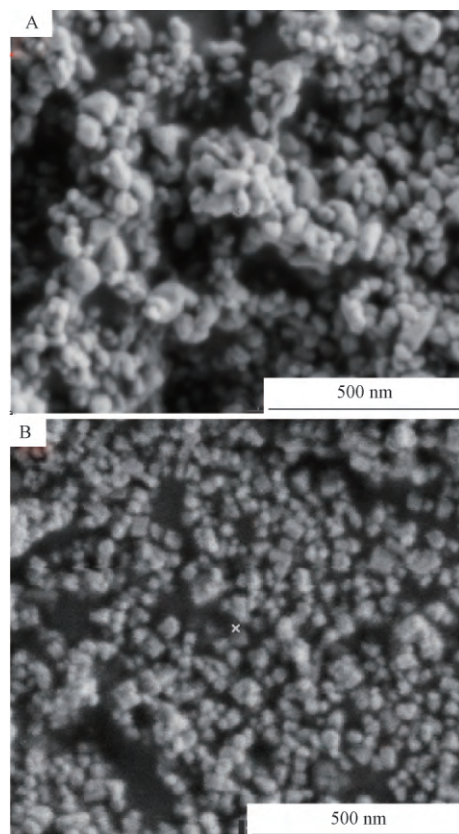


图6 碳酸氢钠(a)和碳酸钠条件下(b)水热合成 LaCO_3F 的SEM图

Fig. 6. SEM images of the LaCO_3F samples synthesized in fluids with sodium bicarbonate (a) and sodium carbonate (b), respectively.

2.4 氟离子浓度对 LaCO_3F 合成的影响

图7为低氟离子浓度与高氟离子浓度条件下制备的 LaCO_3F 的XRD图谱。从图中可以看到,它们的衍射峰位置与标准图谱一致,而在高氟离子浓度条件下的衍射峰除标准氟碳铈矿的峰之外还有氟铈矿的杂峰存在。比较图7谱线可以发现,高氟离子浓度条件下制备的 LaCO_3F 样品的XRD衍射峰位置的强度均大于低氟离子浓度,但是由于杂质的存在并不利于氟碳铈矿的结晶。图8为本文实验在不同氟离子条件下制备的 LaCO_3F 的SEM形貌图,从图中可以看出高浓度条件下样品晶体出现了片状形貌,说明高氟离子浓度利于氟碳铈矿的生长,但是伴随有氟铈矿的杂相生成。鉴于自然界氟碳铈矿的普通出现以及氟铈矿的极少产出,实验结果表明稀土矿床氟碳铈矿结晶于氟离子浓度不太高的环境。此外,前人通过对已有与碳酸岩及其杂岩体相关的稀土矿床、特别是矿物共生组合的研究发现^[12],氟碳铈矿生成于萤石、重晶石等矿物之后的热液活动晚期,也就是大量的 F^- 沉淀之后,而最近的实验和热力学计算结果也显示, F^- 不是稀土迁移的主要络合剂,而是沉淀剂^[21]。这些结论与本文的实验结果从不同的角度揭示出稀土成矿热液中 F^- 的含量很低。

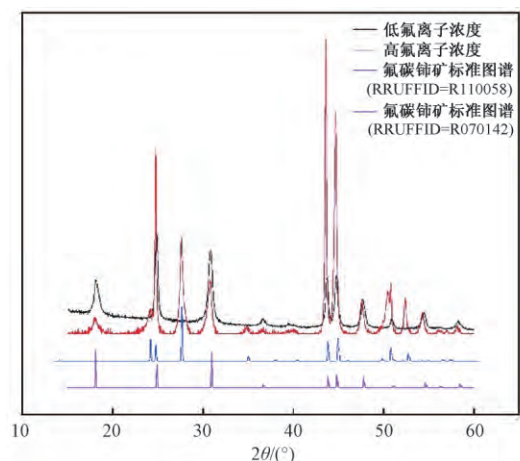


图7 低氟离子浓度和高氟离子条件下水热合成的 LaCO_3F 的XRD图

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of the LaCO_3F samples synthesized in fluids with low fluoride ion concentration and high fluoride ion concentration, respectively.

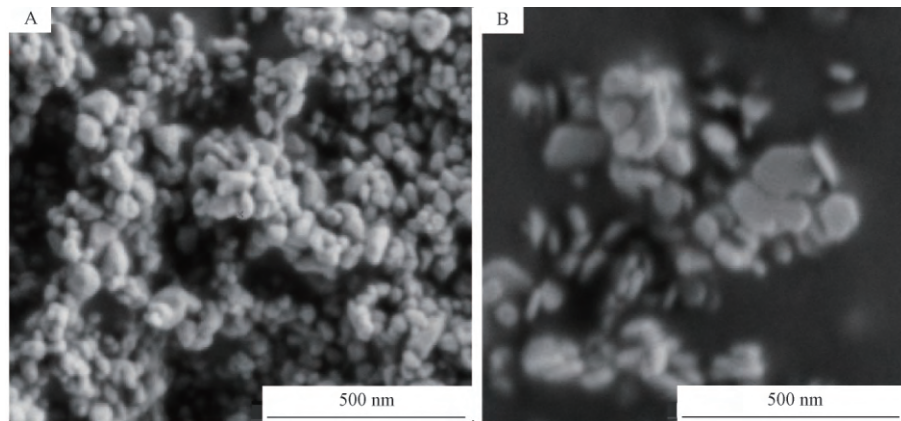


图8 低氟离子浓度条件下(a)和高氟离子浓度条件下(b)水热合成的 LaCO_3F 的SEM图

Fig. 8. SEM images of the LaCO_3F samples synthesized in fluids with low fluoride ion concentration (a) and high fluoride ion concentration (b), respectively.

3 结 论

采用水热法,分别在不同的温度、pH、氟离子浓度、碳酸氢钠/碳酸钠条件下水热合成了氟碳铈矿-(La)。XRD和SEM分析结果显示,碳酸氢钠、碳酸钠和低氟离子浓度条件下均可形成氟碳铈矿纯相,但高氟离子浓度条件下还生成有氟铈矿杂相。鉴于自然界氟碳铈矿的普通出现以及氟铈矿的极少产出,稀土矿床中氟碳铈矿结晶于氟离子浓度不太高的环境。

参 考 文 献:

- [1] 薛理辉. 稀土氧化物和稀土矿物的谱学研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2003.
- [2] 陈光远. 成因矿物学与找矿矿物学[M]. 重庆: 重庆出版社, 1988.
- [3] Zhang Y J, Guan H M. The growth of lanthanum phosphate (rhabdophane) nanofibers via the hydrothermal method [J]. *Materials Research Bulletin*, 2005, 40(9): 1536-1543.
- [4] Wu C F, Wang Y H. Hydrothermal synthesis and luminescent properties of (La,Gd)PO₄: Tb phosphors under VUV excitation [J]. *Materials Letters*, 2007, 61(11-12): 2416-2418.
- [5] 徐振宇. 稀土碱式碳酸盐的合成及性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2010.
- [6] 尹小斌. 几种稀土纳米材料的合成及性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2010.
- [7] Martin V, Juan D, Beatriz V, Liane G, Benning, Eric H, Oelkers. An experimental study of hydroxylbastnasite solubility in aqueous solutions at 25 °C [J]. *Chemical Geology*, 2016, 430: 70-77.
- [8] Hsu L C. Synthesis and stability of bastnaesites in a part of the system (Ce,La)-F-H-C-O [J]. *Mineralogy and Petrology*, 1992, 47(1): 87-101.
- [9] Yang H, Dembowski R F, Conrad P G, Downs, R T. Crystal structure and Raman spectrum of hydroxyl-bastnasite-(Ce), $\text{CeCO}_3(\text{OH})$ [J]. *American Mineralogist*, 2008, 93(4): 698-701.
- [10] 洪秋阳,李波,梁冬云. 氟碳铈矿型稀土矿石工艺矿物学研究[J]. 稀土, 2015, 4: 28.
- [11] 谢玉玲,田世洪,侯增谦,陈伟,尹淑苹,高升. 四川冕宁木落稀土矿床稀土元素迁移与沉淀机制: 来自稀土矿物中流体包裹体的证据[J]. 岩石学报, 2008, 24(3): 555-561.
- [12] Liu Y, Hou Z. A synthesis of mineralization styles with an integrated genetic model of carbonatite-syenite-hosted REE deposits in the Cenozoic Mianning-Dechang REE metallogenic belt, the eastern Tibetan Plateau, southwestern China [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2017, 137: 35-79.
- [13] Yu L, Song H, Liu Z, et al.. Electronic transition and energy transfer processes in $\text{LaPO}_4\text{-Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ nanowires [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(23): 11450-11455.
- [14] Riwozki K, Meyssamy H, Schnablegger H. Liquid-phase synthesis of colloids and redispersible powders of strongly luminescing $\text{LaPO}_4\text{: Ce, Tb}$ nanocrystals [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2001, 40(3): 573-576.
- [15] 中国科学院地球化学研究所. 白云鄂博矿床地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1988.
- [16] 张培善. 白云鄂博矿物学[M]. 北京: 科学出版社, 1986.
- [17] 黄舜华,王中刚,章钟岷,何松裕. 氟碳铈矿形成条件的实验研究[J]. 矿物学报, 1986, 6(2): 61-66.
- [18] Lu R, Gai S, Dai Y, He F, Niu N, Yang P. Cheminform abstract: surfactant-free synthesis, luminescent properties, and drug-release properties of LaF_3 and LaCO_3F hollow microspheres [J]. *Cheminform*, 2014, 53(2): 998.
- [19] Montes-Hernandez G, Chiriac R, Findling N, Toche F, Renard F. Synthesis of ceria (CeO_2 , and CeO_{2-x}) nanoparticles via decarbonation and Ce(III) oxydation of synthetic bastnaesite (CeCO_3F) [J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2016, 172: 202-210.
- [20] 张培善. 中国稀土矿物学[M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- [21] Migdisov A, Williams-Jones A E, Brugger J, et al. Hydrothermal transport, deposition, and fractionation of the REE: Experimental data and thermodynamic calculations [J]. *Chemical Geology*, 2016, 439: 13-42.