风化壳型稀土和钪矿床成矿过程的研究进展和展望

周美夫^{1,2*}, 李欣禧², 王振朝², 李晓春^{3,4}, 刘嘉成²

1. 中国地质大学资源学院, 武汉 430074;

2. 香港大学地球科学系, 香港;

3. 中国科学院地质与地球物理研究所, 中国科学院矿产资源研究重点实验室, 北京 100029;

4. 中国科学院地球科学研究院, 北京 100029

* 联系人, E-mail: mfzhou@hku.hk

2020-04-01 收稿, 2020-06-22 修回, 2020-06-24 接受, 2020-06-28 网络版发表

国家自然科学基金重大研究计划(91962216)资助

摘要 稀土和钪是世界各国竞相争夺的战略矿产资源. 世界上90%以上的重稀土来自中国南方及邻区的风化壳型稀土矿床, 而全球各地也有越来越多风化壳型钪矿床被发现, 提供了潜在可用的钪资源. 因此, 风化壳型矿床的特点和成矿过程亟需更多的研究以助于圈定有利的地质地貌环境, 开展稀土和钪的勘查找矿工作. 前人研究表明, 风化壳型稀土和钪矿床分别主要源于长英质岩浆岩和基性-超基性岩的风化, 矿体成分对母岩有很强的继承性, 暗示成矿母岩在成岩过程中已经发生稀土和钪的预富集作用. 风化过程中, 稀土和钪分别主要吸附在黏土矿物和铁氢氧化物中. 这些元素的活化-迁移与地下水的活动和它们在次生矿物中的吸附和解吸密切相关, 并最终导致这些元素富集成矿. 表生地质过程对风化壳型矿床的成矿和保存有重要的制约, 强弱侵蚀间歇交替对厚大矿体的发展有利, 而风化作用与剥蚀作用之间存在的某种平衡亦可能对这类矿床的形成有重要影响. 未来仍需更多研究关注成矿母岩中元素的预富集机制、矿体形成及保存有利的表生条件、元素赋存状态等问题. 此外, 可见-近红外光谱技术在找矿上的应用也是未来有关研究的一个重要方向.

关键词 风化壳型稀土矿床, 钪矿床, 母岩预富集, 黏土和铁氢氧化物, 吸附和解吸

稀土元素, 是元素周期表中镧系元素加钪和钇共17种元素的统称. 根据原子序数, 稀土元素进一步分为轻稀土元素(由镧到铈)和重稀土元素(由钆到镱以及钪和钇). 除钪以外, 其他16种元素在离子半径和地球化学行为方面非常相似; 和其他元素相比, 钪的离子半径明显小, 因此其具有部分特殊的地球化学行为. 由于稀土元素在高新产业及国防工业中具有重要应用, 世界各国均十分重视稀土矿床的科学研究及勘查工作. 根据元素富集的比例, 稀土矿床可分为轻稀土矿床(重稀土所占资源量小于 50%)、重稀土矿床(除钪以外的重稀土所占资源量大于 50%)和钪矿床. 世界上具有经济价

值的稀土矿床数量不多, 且分布不均, 主要集中在中、澳大利亚、巴西、俄罗斯及美国. 统计表明, 在全球稀土资源中, 重稀土和钪所占比例不到 10%^[1], 但是其在国防、军工等尖端科技产业中不可缺少, 因此它们成为世界关注的紧缺资源, 具有重要的战略意义.

中国是稀土资源大国, 其稀土资源主要来源于两类矿床: 碱性岩-碳酸岩型矿床和风化壳型矿床. 碱性岩-碳酸岩型矿床富集轻稀土, 以内蒙古白云鄂博和四川牦牛坪矿床为代表. 风化壳型稀土矿床是重稀土的主要来源, 目前全球利用的重稀土90%以上来自该类矿床^[2]. 风化壳型稀土矿床亦被称为离子吸附型稀土

引用格式: 周美夫, 李欣禧, 王振朝, 等. 风化壳型稀土和钪矿床成矿过程的研究进展和展望. 科学通报, 2020, 65: 3809–3824

Zhou M F, Li M Y H, Wang Z C, et al. The genesis of regolith-hosted rare earth element and scandium deposits: Current understanding and outlook to future prospecting (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 3809–3824, doi: 10.1360/TB-2020-0350

矿床^[3~7], 是多种岩石, 如碱性基性-超基性岩、富稀土碱性花岗岩、正长岩、流纹岩、变质岩等在风化过程中造成的稀土富集成矿^[4,5,7~14]. 统计显示, 中国南方共有 170 多个风化壳型稀土矿床, 主要分布于江西、广东、广西、福建、云南等省区^[15,16]. 此外, 该类矿床也发育在其他热带和亚热带地区, 主要在北纬和南纬 20°~30° 的范围内, 包括东南亚地区、马达加斯加、马拉维、巴西和澳大利亚等(图1). 尽管风化壳型稀土矿床的金属品位较低(总稀土氧化物品位介于 0.05wt%~0.2wt%), 但稀土可以通过低成本的离子交换作用进行提取, 因此仍具有重要的经济价值. 现行的稀土提取方法为原地硫酸铵注液法, 即通过硫酸铵溶液中铵离子和稀土元素的交换及硫酸根离子和稀土元素的络合来有效地提取稀土元素^[29~32].

近年来, 在风化壳型稀土矿床成矿作用方面已有大量的研究工作, 在成矿母岩性质、成矿过程、稀土元素赋存状态等方面取得重要进展^[6,7,12~14,33~36]. 相比之下, 风化壳型钪矿床却鲜有报道, 目前已知少数矿床产于在澳大利亚的东部、俄罗斯托姆托尔地区以及我国华南地区^[17~19](图1, 表1). 初步研究显示, 风化壳型钪

矿的成矿特点和成因机制与其他稀土矿床有明显不同. 本文旨在总结近年来对于风化壳型稀土和钪矿床成矿作用研究方面的进展, 并为未来的工作提出展望和建议. 世界各地近来也有关于富集稀土和钪的古风化壳的报道, 这些古风化壳经历了风化后的埋藏压实作用, 甚至其他作用的改造, 当中稀土元素和钪富集的原因和过程是否和现代风化壳类同, 目前并不清楚, 研究工作仍处于起步阶段, 因此本文的介绍不包括富稀土和钪的古风化壳.

1 风化壳型稀土矿床主要特点和成矿过程

1.1 稀土矿床矿体特征和稀土赋存状态

据已有资料显示, 风化壳的厚度一般在数米至数十米之间, 并具有明显的分层, 由顶到底包括: 厚度在 1 m 之内的腐殖层(A层)、厚度在 1~10 m 的全风化层(B层), 以及厚度在 3~20 m 的半风化层(C层, 图2). 高岭石和埃洛石为风化壳中的主要黏土矿物^[12,33,36]. 埃洛石在风化壳的下部较多, 而高岭石在风化壳的上部占主导^[7,8,36]. 其他的黏土矿物, 如蒙脱石、伊利石和蛭石局

图1 全球风化壳型稀土和钪矿床的分布. 改自文献^[6,7,9,17~28]

Figure 1 Global distribution of regolith-hosted REE and Sc deposits. Modified after Refs. ^[6,7,9,17~28]

表 1 世界主要风化壳型稀土和钪矿床^{a)}

Table 1 Representative regolith-hosted REE and Sc deposits in the world

名称	国家	品位	储量(t)	母岩	文献
稀土矿床					
足洞	江西, 中国	0.01wt% REO	131000 REO	白云母花岗岩	[7,9]
河岭	江西, 中国	0.112wt%~0.258wt% REO	240000 REO	花岗斑岩、火山灰岩	[9]
南桥	江西, 中国	0.125wt%~0.278wt% REO	102000 REO	正长岩	[20]
八尺	广东, 中国	0.10wt%~0.38wt% REO	136000 REO	黑云母花岗岩	[20]
定南/寨背	江西, 中国	0.06wt%~0.15wt% REO	80000 REO	黑云母花岗岩	[26]
大田	江西, 中国	0.074wt% REO	-	白云母花岗岩	[27]
龙安	云南, 中国	0.13wt% REO	-	二长花岗岩	[27]
钪矿床					
Syerston-Flemington	澳大利亚	434 ppm Sc	1350	纯橄岩、辉石岩	[17]
晴隆沙子	贵州, 中国	49 ppm Sc	1747	玄武岩	[19]
Tomtor	俄罗斯	390 ppm Sc	39000	碳酸岩	[21,25]
-	新加里多尼亚	>100 ppm Sc	-	地幔橄榄岩	[22]
Misiones	阿根廷	45 ppm Sc	-	地幔橄榄岩	[24]
Nyngan	澳大利亚	235 ppm Sc	3972	纯橄岩、辉石岩、角闪石岩	[25]
Lucknow-Kokomo	澳大利亚	169 ppm Sc	1055	纯橄岩、辉石岩	[28]

a) “-”表示确切储量数据缺乏

部出现在风化壳的下部。一般而言, 风化壳中的稀土含量由地表向下递增, 并在全风化层和半风化层的交界达到最高, 然后随着深度增加而递减^[7,9,10,13,14]。

稀土元素在该类矿床中的赋存状态是研究元素在成矿过程中活化、迁移和沉淀机制的基础, 也能为选矿流程提供理论依据。因此, 查明稀土元素在风化壳型稀土矿床的赋存状态, 对查明矿床成因和稀土选冶均具有重要的意义。研究表明, 稀土元素在该类矿床中主要有3种赋存状态: (1) 吸附在黏土矿物中, 黏土矿物的吸附稀土量和该吸附量占风化物稀土总量的比例也由地表向全风化层和半风化层的交界递增, 然后随着深度增加而递减, 而且一般来说, 轻稀土的吸附比例要比重稀土高^[4,5,7,12]; (2) 赋存在风化残余的稀土矿物中, 包括磷钇矿、锆石、褐钇铈矿、复稀金矿和黑稀金矿等; (3) 赋存在次生稀土矿物(如砷钇矿等)、铁锰氧化物和有机质中^[7]。后两种赋存形式在不同的矿床中所占的比例不同, 例如在江西足洞重稀土矿, 部分矿石中高达 20%的稀土赋存在次生的砷钇矿中^[7], 其中 65%~80%的稀土吸附在黏土矿物中^[4-6]。在江西半坑轻稀土矿, 高达90%的稀土以吸附在黏土矿物的形式存在, 而赋存在次生和残余稀土矿物的稀土一般只有总量的

10%~20%^[33]。

1.2 稀土矿床母岩特征

在华南地区, 风化壳型稀土矿床的成矿母岩主要为长英质岩浆岩。根据统计, 奥陶纪到晚白垩纪不同时代的岩浆岩风化均可成矿^[20,37,38], 其中 75%的稀土矿成矿母岩为侏罗纪至早白垩纪岩体, 18%的稀土矿成矿母岩为晚奥陶纪至早志留纪岩体^[6]。母岩的稀土总含量一般在200~1000 ppm(1 ppm=1 μg/g)之间, 但局部可高达几千ppm^[7,9,13,20,38-40]。

就稀土配分而言, 重稀土矿在相对富重稀土的母岩中富集, 轻稀土矿则源自相对富轻稀土的母岩^[6]。统计显示, 重稀土矿的原岩主要为相对富重稀土的中粒到细粒白云母花岗岩和二云母花岗岩, 其中钠长石的含量一般比较高, 岩石中的副矿物包括氟碳钙钇矿、硅铈钇矿、钇兴安石、硅钪钇矿、褐钇铈矿、复稀金矿、黑稀金矿、磷钇矿、锆石、钪石、磷灰石、含钇萤石等一系列富重稀土的矿物。轻稀土矿的母岩包括相对富轻稀土的白云母花岗岩、二云母花岗岩、正长岩、黑云母二长花岗岩、花岗斑岩、流纹岩、凝灰岩, 其副矿物为独居石、褐帘石、榍石、磷灰石、氟碳铈

图 2 风化壳型稀土矿床典型的风化剖面 and 稀土含量变化^[6,7]

Figure 2 Schematic profile of the regolith-hosted REE deposit and the variation of REE concentration along profile^[6,7]

矿等富轻稀土的矿物^[7,9,13~15,20,38,40~42]。两种稀土矿的母岩均呈过铝质, 富碱(钾和钠含量可高达 12%), 属于高钾钙碱性到钾玄质系列, 贫铁、镁、钙和磷。虽然重稀土和轻稀土矿均可由相同的母岩类型风化而成, 但当中的稀土配分和稀土矿物组合却差异甚大, 显示富重稀土的母岩的形成机制仍为一个需要进一步深入研究的问题。此外, 重稀土矿母岩的演化程度一般要比轻稀土矿母岩的演化程度高。观察显示, 富重稀土的花岗岩一般为复式侵入体的晚期相或者边缘相, 而富轻稀土的岩体更常见于侵入体的早期或者中心相。

由于风化壳型稀土矿床对母岩的稀土成分具有明显的继承性, 多数研究认为稀土元素在母岩成岩过程中经历过一次预富集过程。有鉴于富重稀土母岩远比富轻稀土母岩少, 这个预富集过程很可能对重稀土矿床的形成尤其重要。对于成岩过程的研究, Sanematsu 和 Watanabe^[5]认为重稀土矿只能通过高分异富重稀土的白云母花岗岩风化形成。张祖海^[37]指出轻稀土矿的成矿母岩一般含较多的石英和钾长石, 而重稀土矿的成矿母岩会含较多的钠长石和白云母。Huang 等人^[40]提出足洞矿床的富重稀土花岗质母岩是由于岩浆结晶晚期产生的富钠、氟的流体自交代作用形成的, 这个过程也产生了一系列易于风化溶解的稀土矿物, 包括氟碳钙钇矿、硅铍钇矿、钇兴安石、硅钼钇矿等。然而, 白鸽等人^[20]却认为分离结晶和后来的热力扩散才是重稀土在晚期或者边缘相花岗质母岩富集的原因。

基于对华南地区超过 40 个稀土矿母岩特征的归纳, Li 等人^[6]提出花岗岩浆结晶晚期或者后期的热液活动为母岩中重稀土富集的主要原因, 而轻稀土的富集主要通过中等程度的岩浆分异实现。最近, Xu 等人^[35]提出富重稀土母岩的成因, 可能为外来富碳酸盐流体的交代作用所致。尽管前人已对稀土元素在成岩过程中的预富集作用提出多种不同解释, 现有证据并不足以分辨成岩体中稀土元素的富集是和岩浆源区有关, 还是和岩浆-热液演化过程有关, 抑或同时受两者控制。

风化壳型矿床的稀土富集特征除了受母岩本身地球化学性质控制外, 也在一定程度上受母岩中稀土矿物的类别控制。例如, 足洞重稀土矿床, 母岩中赋存大量易溶解的重稀土矿物(氟碳钙钇矿、硅铍钇矿、钇兴安石、硅钼钇矿等), 有利于风化过程中重稀土从母岩中释放。然而, 在马达加斯加 Ambohimirahavy 轻稀土矿床中, 抗风化力强的锆石为伟晶花岗岩母岩中主要的重稀土赋存矿物, 不利于重稀土在风化过程中的释放, 因此该矿床以富集轻稀土为主^[12]。

1.3 表生地貌特征和地质过程及其对矿体形成的控制

风化壳型稀土矿床作为一种表生作用下的产物, 受到不同表生地质作用的控制, 包括风化作用、剥蚀作用和地下水迁移等。在风化壳型稀土矿床普遍出现的热带和亚热带地区, 表生环境主要为多雨湿热的气

候及起伏平缓的丘陵地势。华南地区以亚热带季风气候为主,在该气候条件下,年降雨量为1200~1900 mm,年平均气温为20℃,其中47%的降雨集中于雨季。然而,风化壳型稀土矿床却鲜见于南北纬20°以内的热带地区。这可能是因为热带地区全年降雨强烈,加上大量的有机酸透过有机物的分解投入到土壤中,强烈的淋滤和酸性的环境导致稀土元素的严重丢失,难以形成具经济价值的风化壳型矿床。

在地貌方面,华南地区大致受地壳抬升及剥蚀作用的准平衡状态所控制^[6],形成中度起伏,上凸下凹的丘陵地貌,海拔高度大约为500 m,而山谷下切可达250 m左右^[43]。多雨气候及平缓的地势利于化学风化作用的进行,形成较厚(可大于70 m)的风化壳^[6]。一般而言,地壳抬升和地表剥蚀之间呈正反馈的关系,即地壳抬升的速率愈高、地表剥蚀的速率也愈高^[44,45]。这是由于地壳抬升增加了各种表生营力(如水、重力等)的剥蚀能量,加快了整体剥蚀速率。因此,可以预期在快速抬升的环境,如果气候条件理想,化学风化作用强度也会增加,有利于稀土元素从母岩中释放出来。然而,在

快速抬升的环境下物理侵蚀很可能也会增加,导致风化物 and 稀土元素流失严重。因此,地壳抬升和地表剥蚀的增加所导致的风化壳中稀土含量的提升可能存有一个阈值,这对风化壳型稀土矿床成矿和矿体保存起重要的控制作用^[6]。最近Li等人^[34]发现,坡顶强烈的物理侵蚀能有效增加母岩的暴露,加快母岩的风化和当中稀土元素的释放,并透过黏土矿物的形成有效地在坡顶风化壳中累积轻稀土。然而,持续强烈的侵蚀会导致风化物的丢失,不利于矿体的保存,而长时间的成土过程虽然有助稀土元素在风化壳中的活化和迁移并累积在特定层位,但同时母岩的风化作用也会随着风化壳增厚而逐渐减弱。综合侵蚀和风化作用对稀土元素从母岩中的释放和对风化壳保存的影响,Li等人^[34]提出强弱侵蚀间歇交替对厚大矿体的形成极为有利(图3)。

1.4 稀土元素在土壤溶液和地下水中的迁移和分馏

风化壳型矿床的形成伴随着稀土元素在土壤溶液和地下水中的迁移和分馏。稀土元素在土壤溶液和地下水中的迁移和分馏主要受pH和络合环境影响。一般

图3 表生地质过程和地下水对风化壳型稀土矿床成矿的控制^[34]

Figure 3 Controls of supergene processes and groundwater on the formation of regolith-hosted REE deposits^[34]

而言,在酸性环境($\text{pH} < 4$),稀土元素在表生环境主要呈自由离子,当遇上高氟和硫酸根浓度的地下水,部分稀土元素会以氟和硫酸根络合物的形式迁移^[46].随着土壤溶液和地下水 pH 升高,稀土元素-碳酸根络合物开始变得重要,尤其是对于重稀土元素.当 $\text{pH} > 8$,绝大部分重稀土元素会和碳酸根形成络合物,但有部分轻稀土元素以自由离子的形式存在^[46-49].因此在风化壳中,表土酸性的环境会导致稀土以自由离子的形态淋滤和下渗至风化壳的下部.在下渗的过程中,连续的水岩反应使下渗土壤溶液的 pH 逐渐升高,使稀土元素逐渐转为以碳酸根络合物和碳酸氢根络合物的形式迁移^[7],而 pH 的升高也有利于稀土元素在黏土矿物上的吸附^[50],导致稀土元素在风化壳下部的富集.由于重稀土-碳酸根络合物的稳定性比轻稀土高^[47],重稀土元素会具有更强的迁移能力,并倾向随地下水流动而流失,因而能造成明显的稀土分馏.大量野外调查结果显示,风化壳相对母岩更加富集轻稀土,而地下水和河流水变得更富集重稀土^[51-54],而相对富集重稀土的地下水能有效沿边坡搬运重稀土,导致稀土元素在河盆层面的分馏.在华南地区,有研究显示在同一个边坡上,山脚的风化物比在山脊的要更富重稀土^[33,34,55].最近Li等人^[34]对于江西半坑轻稀土矿的研究对比了矿区边坡不同部位风化物 and 地下水的稀土含量和配分的变化,并显示山脊风化壳的重稀土亏损很可能是由于重稀土经地下水的流失所导致,而山脚出现了重稀土的富集并和地下水呈类近的稀土配分形式.这很有可能和地下水沿边坡的侧向流动和重稀土更高的迁移能力有关(图3).除了搬运稀土元素,研究显示地下水亦为一个重要的氧化还原障,导致在全风化层上部或顶部^[7,9,10,13]以及在风化壳下部出现强烈的Ce正异常^[33,34].野外调研显示出Ce正异常的风化壳层位与地下水潜水面的波动有很好的相关性^[34],而当中地下水潜水面作为一个氧化还原障能促使 Ce^{3+} 的氧化并以方铈矿的形式沉淀和累积,导致强烈的Ce正异常.

1.5 稀土在黏土矿物中的吸附和解吸过程

一般认为,在风化壳型稀土矿床中主要以吸附形式赋存在黏土矿物中的稀土元素,可以通过离子交换提取出来.众多研究均显示低浓度电解质溶液,如硫酸铵、氯化镁等,通过离子交换能从矿样提取高达85%的稀土^[6,7,10,13,14,31,32,56],由此推断稀土元素很可能以微弱电荷吸引力或其他微弱化学键连结在吸附性强的黏土

矿物上.实验模拟亦表明,黏土矿物能够吸附大量的稀土元素^[36,50].此外,有学者进一步通过量子力学计算^[30]及双电层理论^[57]解释稀土元素的吸附机理.然而,目前对于稀土元素在黏土矿物上的赋存状态仍不清楚.在风化壳型稀土矿床中,高岭石和埃洛石为最主要的黏土矿物,但高岭石和埃洛石均为1:1型的黏土矿物,其吸附能力主要由层状结构中Al-O和Si-O键暴露在外界的O所带有的负电荷而形成的断面余键吸附活性中心所提供,一般吸附能力会比带有取代结构吸附活性中心的2:1型黏土矿物,如蒙脱石、伊利石等为低^[30].最近的同步辐射研究显示,在日本的风化壳样品中钇很可能以水合自由离子的形态以外层络合物的形式吸附在黏土矿物上^[58],而在马达加斯加Ambohimirahavy轻稀土矿床和中国江西寨背轻稀土矿床中,钇亦很可能以9-或10-配位的水合自由离子以外层络合物的形式吸附在高岭石上^[59].然而,金属元素在黏土矿物上的吸附形式会随 pH 改变,实验模拟显示在中性到碱性的 pH 环境,稀土元素会更主要以内层络合物的形式吸附在高岭石和埃洛石上,并导致强烈的轻-重稀土分馏^[36,50].虽然目前还没有野外证据显示稀土元素会以内层络合物的形式吸附,但风化壳下部的风化物 pH 一般较高,呈弱酸性到中性^[7,10,34],稀土元素能否或多大程度会以内层络合物的形式吸附是一个需要更多研究的问题.另外,Li和Zhou^[33]也指出在江西足洞重稀土矿,短管状的埃洛石能提供大量的层间孔隙和表面积较大的腔孔,能有效吸附重稀土元素.

矿体的形成与稀土在不同黏土矿物中的吸附-解吸行为密切相关.研究表明,长英质岩浆岩中的钠长石和钾长石等造岩矿物的风化会形成大量具有高表面积、高孔隙度和低结晶度的埃洛石和高岭石等矿物,促使稀土元素的吸附^[4-7].Li和Zhou^[33]通过进一步的矿物学研究发现,风化壳下部的埃洛石主要呈纳米级短管状,高岭石的结晶度很低;但是到风化壳上部,黏土矿物以微米级的自形高岭石为主^[33].黏土矿物的种类和形态的变化指示一个关键的转变过程,即结晶度低的纳米级埃洛石和高岭石在风化过程中合并,并转变成微米级的自形高岭石^[33,34].在这个转变过程中,黏土矿物的孔隙度和表面积均大幅减少,而其结晶度增加,从而减少了黏土矿物的吸附位置,造成吸附能力下降,这直接导致风化壳下部以埃洛石为主的黏土矿物组合能更有效地吸附稀土元素.因此,黏土矿物随着风化过程的转变会导致表土中稀土的解吸,而这些被解吸的稀土元

素会随着下渗的土壤溶液, 向下移动, 再在风化壳的下部被重新吸附(图4)。另一方面, 黏土矿物也可能对于次生稀土矿物的形成具有控制的作用, 例如透射电子显微镜的观察显示, 埃洛石和铈氧化物的纳米颗粒在空间上的联系暗示埃洛石可能对铈氧化物的沉淀起影响作用^[60]。在足洞重稀土矿, 黏土矿物和次生的铈钇矿在空间上有很大的关联, 暗示铈和稀土元素的同时吸附和解吸, 并以铈钇矿的形式沉淀, 或者黏土矿物作为一个反应面, 供吸附在上面的稀土元素和外来的铈反应并结合成铈钇矿^[7]。随着持续的表土淋滤和在风化壳下部的吸附, 连续的淋溶-淀积作用使得稀土在风化壳中逐步富集并最终形成具经济价值的矿体(图4)。

2 风化壳型钪矿床的主要特点和成矿过程

2.1 成矿母岩特征

目前钪的主要来源是白云鄂博中富霓辉石的尾矿以及铝土矿赤泥^[21]。但是世界上还存在一些潜在的和风化作用有关的钪资源, 主要分布在澳大利亚^[18]、俄罗斯^[22]、新加坡^[23,24]和阿根廷东北部^[25]。

与其他稀土元素不同的是, 风化壳型钪矿的形成主要和基性-超基性岩有关。钪在斜方辉石、单斜辉石、角闪石和黑云母中为相容元素, 易于与其他稀土元素发生解耦^[61], 从而富集在辉石岩和角闪石岩之中。而在橄榄石中, 钪通常为不相容元素, 所以纯橄岩具有非常低的钪含量(10~20 ppm^[23,62,63])。可以形成风化壳

型钪矿的母岩通常为单斜辉石比例较高的基性-超基性岩。例如, 新加坡多尼亚、阿根廷东北部、菲律宾和古巴地区的地幔橄榄岩富集单斜辉石, 可以在风化壳中富集60~100 ppm的钪^[23]; 澳大利亚东部的阿拉斯加型超镁铁质侵入杂岩体中的单斜辉石钪含量(80 ppm)比世界上其他类型的单斜辉石的含量高约25%^[63], 可以形成品位300~600 ppm的风化壳型钪矿。阿拉斯加型超镁铁质侵入杂岩体通常由呈同心环状的分离结晶作用形成, 并起源于富钪的富集地幔^[64]。在岩浆的演化过程中, 较高的水压和氧逸度可以在一定程度上抑制斜长石结晶^[65], 从而有效地降低了辉石岩中斜长石的比例, 提高了全岩的钪含量。除基性-超基性岩之外, 在俄罗斯托姆托尔的碳酸岩-霞石正长岩-霓霞岩杂岩体中也发现了钪矿, 钪主要赋存在磷钇矿和独居石之中^[22]。

Chassé等人^[18]通过对比澳大利亚、新加坡多尼亚和加勒比地区红土层和母岩钪含量的差异, 发现红土层剖面中钪含量随母岩岩性变化而增长的顺序为: 纯橄岩<橄榄岩<辉长岩/玄武岩<角闪石岩/辉石岩。然而无论钪含量的高低, 不同地区的红土层相对母岩富集钪的程度类似, 约为10倍, 说明澳大利亚东部红土层中发现的钪富集是源于其母岩富钪的特性。在华南地区, 风化过程中的钪富集见于湘南益将的加里东期石英闪长岩^[66]、赣南寨背的燕山期花岗岩^[67]和云南百花脑碱长花岗岩^[68]的风化壳中。另外, 贵州的晴隆沙子为一个由二叠纪玄武岩风化而形成的独立钪矿床^[27]。这些矿床的形成均显示风化壳中钪的含量取决于原岩的类型,

图4 风化壳型稀土矿床的迁移和富集模式, 改自文献^[7]

Figure 4 Schematic model for mobilization and enrichment of REE in regolith-hosted REE deposits, modified after Ref. [7]

而钪在风化过程中可以发生轻微程度的富集作用,然而,这些钪矿床的品位相对较低,一般小于50 ppm.

2.2 风化壳中钪的活动性和赋存状态

钪在风化过程中的行为与其他稀土元素差别很大,据近期有关澳大利亚一个超基性岩风化壳型钪矿床的研究,钪在风化作用的早期会吸附在蒙脱石上,而在风化作用的晚期解吸并赋存在次生的铁氧化物,如赤铁矿、褐铁矿等^[18].

在原岩风化的早期阶段,单斜辉石主要被蒙脱石替代^[69].在此过程中,原本赋存在单斜辉石中的钪会转移到蒙脱石的八面体位置^[63].蒙脱石的存在同时也指示了红土剖面底部较弱的水流作用^[70]、较为还原和pH相对高(pH 7~8)的环境. Steinmann和Shotyk^[71]指出,当二价铁存在时,钪保持不活动的特点. Lapin等人^[22]也认为还原状态下的地下水易于活化Fe和Mn,而使钪保持相对稳定的状态. 这些因素都限制了钪在风化过程早期的流失,而富蒙脱石带的形成对于后期钪进一步富集的意义也在Greenvale地区的富钪红土剖面得到了证实^[72].

随着风化程度的进一步增加,风化早期形成的蒙脱石分解,钪从蒙脱石中被释放出来,并被铁的氧化物(赤铁矿)和氢氧化物(针铁矿)吸附,从而富集在全风化层之中. 在全风化层中,活动性较强的元素如Ca和Mg受淋滤作用发生了迁移,钪残留在以铁氧化物和铁氢氧化物为主的矿物之中,并达到最高程度的富集. 钪在赤铁矿和针铁矿中主要以吸附的形式存在,只有少量

的钪以离子置换的形式赋存风化壳顶部,那里的pH较低有利于矿物的溶解和钪的迁移(图5),充足的有机物也可以促进铁氢氧化物在风化壳顶部的溶解并释放出其中的钪^[74]. 无论是在辉石岩还是地幔橄榄岩风化壳的顶部,强烈的风化作用都会导致一系列赤铁矿和针铁矿溶解-再沉淀的过程^[18,23]. 在比较干旱的季节,水活度较低的情况下,针铁矿易于被赤铁矿置换^[75],使得其中的钪会部分脱离进入水溶液中;而当雨水再次充裕时,针铁矿就会再次结晶,将水溶液中的钪吸附在表面,由此形成不同期次的针铁矿^[18]. 后期针铁矿的再次沉淀可以包裹住已经吸附的钪并形成了球状的络合物,将吸附面与外界相隔离,使其不受脱附作用的影响(图6),这也解释了为何淋滤实验无法有效地将钪从红土样品中提取出来^[24]. 上述缓慢而持续的溶解-再沉淀过程导致钪自上而下不断的活化并累积,整个成矿过程可达15个百万年^[76],并形成富矿的古风化壳. 因此,长期强烈风化的地区仍可以保留风化壳型钪矿床.

2.3 风化壳型钪矿床的形成模式

对于基性-超基性岩发育的风化壳, Chassé等人^[18]提出了一个四阶段的模型来解释钪在风化过程中的活动性和富集状态(图6). (1) 成岩阶段: 大量角闪石或单斜辉石从富钪的岩浆中分离结晶. (2) 风化早期: 风化壳底部较弱的地下水作用使得母岩中的矿物,特别是单斜辉石,在较为还原的条件下形成了蒙脱石质的黏土矿物,钪以类质同象替换的形式赋存在蒙脱石中. (3) 风化后期: 蒙脱石等黏土矿物溶解,钪以吸附的形

图5 不同pH和氟浓度下钪络合物的优势区图(a)和钪氢氧化物的溶解度与pH的关系(b)^[73]

Figure 5 Predominance diagram of Sc complexes under various pH and concentration of F^- (a) and the solubility of $ScOOH(s)$ as a function of pH at 25°C (b)^[73]

图6 风化壳型钪矿床的成矿模式, 改自文献[18]

Figure 6 Ore-forming model of regolith-hosted Sc deposits, modified from Ref. [18]

式赋存在针铁矿中。(4) 在针铁矿的连续溶解-沉淀的过程中, 钪也经历了连续的释放-吸附过程, 逐渐的富集在风化壳中。碱性岩-碳酸岩发育的风化壳研究尚浅, Lapin等人^[22]提出了一个三阶段的模型: (1) 碳酸岩结晶形成富钪的母岩。(2) 在较为氧化的条件下, 碳酸盐矿物溶解, 留下了较为稳定的元素(如Nb、La、Ce、Sc)和易于水解的元素(如Fe和Mn)。(3) 在较为还原的条件下, 易于水解的元素发生活化并迁移, 使得稀土元素和Sc进一步富集。整体上, 形成厚层风化壳需要有富钪的母岩, 氧化还原条件的改变带走了较为活动的元素, 使钪在风化壳之中进一步富集, 风化壳的形成过程限制了钪的迁移能力。分子尺度的作用对于制约钪的活动性非常重要, 风化壳中矿物种类对于限制元素的迁移也很重要。不像其他的稀土元素, 钪在这些过程中具有独特的行为, 风化早期钪的活动性较弱, 长时间强烈的风化作用最终会导致钪的重新活化, 并透过铁(氢)氧化物连续的溶解-再沉淀过程富集并长期保存。世界上风化壳的结构具有一定的相似性, 因此上述过程可能会拓展到其他基性-超基性岩风化壳的形成过程之中。

3 风化壳型稀土和钪矿床成矿作用的对比

稀土元素和钪均可在风化过程中富集并达到经济品位, 然而两者的风化行为和成矿作用, 包括成矿母岩、赋存状态以及赋存层位, 都具有很大的差别。稀土

元素在长英质母岩浆中通过岩浆高度演化, 以及岩浆期后的热液活动达到预富集的作用, 主要赋存在副矿物中^[6,77]。而钪在基性岩浆早期的堆晶过程中发生预富集, 主要赋存在早期结晶的造岩矿物中。

在风化过程中, 稀土元素主要以吸附态赋存在高岭土和埃洛石等黏土矿物中, 并在风化壳相对下部的层位富集, 如全风化层和半风化层的过渡带。钪则主要吸附在针铁矿、赤铁矿等铁氢氧化物中并在全风化层富集。这些差别源于风化壳中不同次生矿物对于稀土和钪吸附能力的差别。研究显示针铁矿吸附稀土元素的能力随离子半径的降低逐渐升高, 但是仍然显著低于钪^[78], 因为钪可以和针铁矿形成完全固溶体 $Fe_x-Sc_{1-x}O(OH)^{[79]}$ 。因此, 当含钪蒙脱石在风化后期溶解时, 新形成的针铁矿等铁氢氧化物导致钪的进一步富集^[18]。然而, 当富稀土埃洛石在同一阶段转化成高岭石时, 大部分因为高岭石吸附能力比较低而释放出来的稀土却没有被针铁矿等铁氢氧化物有效地吸附, 而是下渗淋滤到风化壳下部的层位^[33,34]。风化壳上部普遍出现的Ce正异常也说明铁氢氧化物对不同价态稀土元素的吸附能力具有很大的差别^[7,9,80,81]。铁的氢氧化物能有效吸附并禁锢氧化状态的 Ce^{4+} 于风化壳上部比较氧化的环境, 而其他稀土元素被向下淋滤, 因此导致Ce正异常^[80]。另外, 有机物也会导致稀土元素和钪在活动性上的差别。由于镧系收缩, 重稀土和钪与有机配体络合作用的强度较高, 使得部分钪能在风化壳的上部富

集在有机物之中^[18]。

4 风化壳型稀土矿床和钪矿床的研究展望

前人对风化壳型稀土矿床的研究主要围绕风化剖面的矿物学和地球化学特征,以及采矿工艺等方面开展,在相关领域已经取得重要的研究成果。然而,风化壳型稀土矿床作为一种表生风化过程的产物,会直接受到母岩性质和表生地质作用的控制。但这些方面的研究,仍处于起步阶段,严重制约了风化壳型稀土矿床成矿理论的建立。而稀土元素在黏土矿物中的赋存状态和吸附机理,也是该类矿床研究的核心科学问题之一,仍缺乏明确的制约。

虽然风化壳型稀土矿床能在不同类型的母岩上发育,但迄今发现的轻稀土矿和重稀土矿只分别发育在富轻稀土和重稀土母岩上,而钪的富集主要是与基性和超基性岩有关。这种矿体对母岩稀土成分的继承性说明,母岩为表生成矿作用中最主要的稀土来源。因此,对稀土元素在母岩成岩过程中预富集机制的研究尤为重要。此外,深入认识母岩成岩过程中稀土的富集行为及其与后期表生成矿作用之间的关系,对圈定潜在成矿区也具有重要的指导意义。尽管前人针对此问题开展过部分研究,但是尚没有确切的机制解释诸多成矿母岩稀土预富集的现象。另外,风化壳型稀土和钪矿床主要形成于表生过程,地貌的演变对成矿作用以及矿体保留起到决定性的作用。然而,迄今为止地貌因素对成矿过程的控制作用尚缺乏深入的研究。而地下水在地貌演变过程中作为一个非常重要的输送媒介,亦能影响稀土元素和钪的迁移和沉淀,但相关研究亦十分缺少。因此,深入探讨不同表生地质作用对稀土元素以及钪的迁移、富集行为的影响,对完善成矿模型,圈定有利的地貌环境开展找矿工作具有重要意义。

黏土矿物为风化壳型稀土矿床中稀土元素的主要载体,现今采矿工艺提取的稀土主要来自该类矿物。稀土元素以吸附的形式存在亦是低成本化学提取方法得以应用的原因。尽管关于采矿工艺有大量研究,但对于稀土元素在分子尺度的赋存状态和吸附形式的理解仍十分薄弱,这也妨碍了有利成矿靶区的圈定和绿色采矿工艺的研发。金属元素在黏土矿物上的吸附,可以通过物理或者化学性吸附进行。前者的吸附是指通过微弱的电荷吸引力或化学键进行;而后的吸附牵涉更强的化学共价键^[82]。实验证明,稀土元素能通过物理性和化学性吸附在蒙脱石和伊利石上,而化学性吸附会

随 pH 升高而变得更重要^[83,84]。然而,目前对于稀土元素在黏土矿物上具体的吸附形式仍不清楚。而钪的赋存状态研究更是处于起步阶段。而且,稀土元素的吸附也受土壤溶液中的络合状态影响。这也反映在,重稀土很可能更倾向于以碳酸根络合物留在溶液中,所以大部分风化壳型稀土矿床中的电解质提取部分均比全岩样品更富轻稀土^[7,10,12]。因此,未来需要更多详细的观察和理论研究,确定稀土元素的赋存状态,进一步完善成矿理论和模型,并为稀土开采工艺提供理论参考。

近年来,可见-近红外光谱技术(VNIR, 350~2500 nm)被广泛应用于多种类型矿床的找矿勘查中。该技术具有快速、经济、便捷的优势,亦可对含水矿物进行识别和相对定量分析^[85],并且能够对它们的晶体化学和晶体结构特征提供有效制约^[86],尤其对黏土矿物和铁(氢)氧化物等极细粒矿物的矿物学研究有独特优势。另外,可见-近红外光谱也可以有效地表征稀土元素钕(Nd)在矿物或者岩石中的含量^[87]。镧系元素的可见-近红外光谱吸收特性是由4f亚层内部电子跃迁吸收光子而引起^[88],4f亚层在5s和5p亚层的保护下免受矿物晶体场的影响,因而镧系元素的可见-近红外光谱吸收特性与矿物类型基本无关^[89],而主要取决于稀土元素的种类和含量。钕具有镧系元素在可见-近红外光谱范围内最强的特征吸收峰,其特征吸收峰峰位在740、800和860 nm附近,这些吸收峰的强度与岩石或矿物中钕元素的绝对含量直接相关^[88]。Turner等人^[89-91]对碳酸盐、硅酸盐和磷酸盐等稀土矿物的可见-近红外光谱进行系统地研究。可见-近红外光谱也成功地应用于碳酸盐型稀土矿床和热液型稀土矿床^[88]。但是,该技术在风化壳型稀土矿床的研究和应用方面的工作却鲜有报道。可见-近红外光谱能够同时提供风化壳中次生矿物学和稀土元素含量的信息,因而该技术可以用来探寻风化壳中稀土元素富集和次生矿物种类、含量的协同演化关系,从宏观的角度探讨风化过程中次生矿物形成和转化对稀土元素迁移、吸附和富集的影响。另外,由于其快速、经济、便捷和遥远感应的优势,可见-近红外光谱技术在风化壳型稀土矿的找矿勘查和工业生产方面具有重要应用前景。

5 中国风化壳型稀土矿床和钪矿床的资源远景

经过50多年的研究和勘探,目前在全国已发现的风化壳型稀土矿床已经多达 170 个,主要遍布在江

西、广东、广西、福建、湖南和云南等省份。目前中国全国的风化壳型稀土氧化物储量约为1.3 Mt^[16], 虽然只占全国稀土氧化物储量大概3%(全国储量约为44 Mt^[92]), 但风化壳型稀土矿床为世界上最重要的重稀土来源, 提供了全球>90%的重稀土产出。近年, 除了在风化壳型稀土矿床的起源发现地——赣南地区和邻近的广东和福建省外, 在广西、湖南、云南、贵州等地陆续发现大型和超大型风化壳型稀土矿床, 例如广西大洲超大型矿床、云南建水大型矿床, 更于纬度较高的地区, 如浙江^[93], 发现风化壳型稀土矿床, 大大扩充了国家的稀土资源储备。此外, 近年来也在江西南都发现了母岩为变质岩的风化壳型稀土矿床^[94], 使中国的风化壳型稀土资源更具多元化。其中大洲矿床的稀土氧化物储量估算可达0.5 Mt, 在云南地区近年新发现的风化壳型稀土资源规模也十分庞大, 稀土氧化物储量可达0.4 Mt, 因此未来中国风化壳型稀土资源潜力依然巨大。考虑到接近的地质地貌环境, 湖南、湖北、安徽、江苏、浙江等省份也具备形成大规模风化壳型稀土矿化的潜力, 并有望除了在现有江西、广东、福建一带的主要矿区之外陆续发现更多的超大型和大型风化壳型稀土矿床。另外, 云南省除了腾冲地区之外, 近年也在建水^[95]、临沧^[96,97]等地发现中型到大型的风化壳型稀土矿床, 相邻的缅北地区也有大量的风化壳型稀土矿床。该省富稀土花岗岩、火山岩等有利成矿母岩出露面积大, 表生环境有利化学风化, 风化壳型稀土资源潜力较大, 尤其是降雨更多、地势更平缓的滇东南地区。钪作为一种新兴的战略资源, 有关的研究和资源估算目前仍处于起步阶段。目前全球主要的钪来自于白云鄂博稀土矿的富霓石尾矿, 资源量估算为14万t^[98]。风化壳型钪矿床主要以富钪基型-超基型岩体为母岩, 如阿拉斯加型杂岩体, 这一类岩体在中国

的分布不多, 潜力稍低, 以西南地区的基型-超基型岩体为主, 相关的风化壳型钪资源规模目前来看偏少, 仅有贵州的晴隆沙子矿床(钪储量估算约为2000 t^[19])。滇西和攀西地区可能存在一些阿拉斯加型岩体(如吉岔岩体), 目前尚未对其风化壳中钪的分布进行详细的探测。此外, 近年来发现特定富角闪石花岗闪长岩的风化物和铝土矿有钪的富集, 这方面的钪资源潜力仍有待调查。

6 结论

中国南方及邻区大规模风化壳型稀土矿床成因独特, 为全球提供了90%以上的重稀土。而钪在各个高新科技上的应用也使得该金属日益重要, 越来越多风化壳型钪矿床的发现说明该类矿床作为一种潜在的钪资源亟须得到重视。研究表明, 风化壳型稀土和钪矿床对于母岩有很强的继承性, 母岩成岩过程中稀土元素和钪的预富集对后期风化成矿起重要的控制作用。风化过程中稀土元素和钪发生活化、迁移和富集最终导致矿床的形成。对于稀土元素, 风化过程中黏土物相的转变控制了稀土元素的迁移和富集, 不同的表生地质作用和地下水的迁移进一步改变稀土元素在风化壳的分布。对于钪, 其富集过程主要受铁的氢氧化物的风化行为所控制, 该类矿物连续的溶解-再沉淀过程能有效地导致风化壳中钪的富集。尽管此前的研究大力推动了人们对于风化壳型矿床的认识, 母岩性质对矿体成分的制约, 表生地质过程对矿体形成和保存的制约, 以及稀土元素和钪的赋存状态和吸附机理等问题仍需要更多的深入探索。此外, 基于矿物和稀土元素的谱学特征探索可见-近红外光谱找矿的潜能, 也需要重点关注。未来聚焦在以上几方面的研究有助于完善该类矿床的成矿模型并确定其找矿标志, 实现成矿理论的突破。

致谢 图1涉及的地图经自然资源部地图技术审查中心审查, 审图号为GS(2020)2247号。

参考文献

- Weng Z, Jowitt S M, Mudd G M, et al. A detailed assessment of global rare earth element resources: Opportunities and challenges. *Econ Geol*, 2015, 110: 1925–1952
- Roskill R E. Rare Earths and Yttrium: Market Outlook to 2015. London: Roskill Information Services Ltd, 2011
- Yang X J, Lin A, Li X L, et al. China's ion-adsorption rare earth resources, mining consequences and preservation. *Environ Dev*, 2013, 8: 131–136
- Sanematsu K, Ejima T, Kon Y, et al. Fractionation of rare-earth elements during magmatic differentiation and weathering of calc-alkaline granites in southern Myanmar. *Mineral Mag*, 2016, 80: 77–102
- Sanematsu K, Watanabe Y. Characteristics and genesis of ion-adsorption type deposits. *Rev Econ Geol*, 2016, 18: 55–79
- Li Y H M, Zhao W W, Zhou M F. Nature of parent rocks, mineralization styles and ore genesis of regolith-hosted REE deposits in South China: An

- integrated genetic model. *J Asian Earth Sci*, 2017, 148: 65–95
- 7 Li M Y H, 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. *Econ Geol*, 2019, 114: 541–568
 - 8 Wu C, Huang D, Guo Z. REE geochemistry in the weathered crust of granites, Longnan area, Jiangxi Province. *Acta Geol Sin*, 1990, 3: 193–209
 - 9 Bao Z, Zhao Z. Geochemistry of mineralization with exchangeable REY in the weathering crusts of granitic rocks in South China. *Ore Geol Rev*, 2008, 33: 519–535
 - 10 Sanematsu K, Kon Y, Imai A, et al. Geochemical and mineralogical characteristics of ion-adsorption type REE mineralization in Phuket, Thailand. *Miner Depos*, 2013, 48: 437–451
 - 11 Sanematsu K, Kon Y, Imai A. Influence of phosphate on mobility and adsorption of REEs during weathering of granites in Thailand. *J Asian Earth Sci*, 2015, 111: 14–30
 - 12 Estrade G, Marquis E, Smith M, et al. REE concentration processes in ion adsorption deposits: Evidence from the Ambohimirahavy alkaline complex in Madagascar. *Ore Geol Rev*, 2019, 112: 103027
 - 13 Fu W, Li X, Feng Y, et al. Chemical weathering of S-type granite and formation of rare earth element (REE)-rich regolith in South China: Critical control of lithology. *Chem Geol*, 2019, 520: 33–51
 - 14 Fu W, Luo P, Hu Z, et al. Enrichment of ion-exchangeable rare earth elements by felsic volcanic rock weathering in South China: Genetic mechanism and formation preference. *Ore Geol Rev*, 2019, 114: 103120
 - 15 Wang D H, Zhao Z, Yu Y, et al. Progress, problems and research orientation of ion-adsorption type rare earth resources (in Chinese). *Rock Min Anal*, 2013, 32: 796–802 [王登红, 赵芝, 于扬, 等. 离子吸附型稀土资源研究进展、存在问题及今后研究方向. *岩矿测试*, 2013, 32: 796–802]
 - 16 Xie Y, Hou Z, Goldfarb R J, et al. Rare earth element deposits in China. *Revi Econ Geol*, 2016, 18: 115–136
 - 17 Chassé M, Griffin W L, O'Reilly S Y. Scandium speciation in a world-class lateritic deposit. *Geochem Perspect Lett*, 2017, 3: 105–114
 - 18 Chassé M, Griffin W L, O'Reilly S Y, et al. Australian laterites reveal mechanisms governing scandium dynamics in the critical zone. *Geochim Cosmochim Acta*, 2019, 260: 292–310
 - 19 Nie A G, Sun J, Zhang M. Analysis of forming conditions and genesis of Sazi independent scandium deposit in Qinglong, Guizhou Province (in Chinese). *J Guizhou Univ (Nat Sci)*, 2018, 35: 31–36 [聂爱国, 孙军, 张敏. 贵州晴隆沙子独立钪矿床形成条件分析及成因初探. *贵州大学学报 (自然科学版)*, 2018, 35: 31–36]
 - 20 Bai G, Wu C Y, Ding X S, et al. Genesis and Spatial Distribution of Ion-Adsorption Type REE Deposits in Nanling Region (in Chinese). Beijing: Institute of Deposit Geology, Ministry of Geology and Mineral Resources, 1989 [白鸽, 吴澄宇, 丁孝石, 等. 南岭地区离子型稀土矿床形成条件和分布规律. 北京: 地质矿产部矿床地质研究所, 1989]
 - 21 Fan Y Z, Zhou W, Wang Z X, et al. The type of rare and disperse scandium deposits and prospecting potential (in Chinese). *Northwest Geol*, 2014, 47: 234–243 [范亚洲, 周伟, 王子玺, 等. 稀散元素 Sc 的矿床类型及找矿前景. *西北地质*, 2014, 47: 234–243]
 - 22 Lapin A V, Tolstov A V, Kulikova I M. Distribution of REE, Y, Sc, and Th in the unique complex rare-metal ores of the Tomtor deposit. *Geochem Int*, 2016, 54: 1061–1078
 - 23 Teitler Y, Cathelineau M, Ulrich M, et al. Petrology and geochemistry of scandium in New Caledonian Ni-Co laterites. *J Geochem Explor*, 2019, 196: 131–155
 - 24 Ulrich M, Cathelineau M, Muñoz M, et al. The relative distribution of critical (Sc, REE) and transition metals (Ni, Co, Cr, Mn, V) in some Ni-laterite deposits of New Caledonia. *J Geochem Explor*, 2019, 197: 93–113
 - 25 Campodonico V A, Pasquini A I, Lecomte K L, et al. Chemical weathering in subtropical basalt-derived laterites: A mass balance interpretation (Misiones, NE Argentina). *Catena*, 2019, 173: 352–366
 - 26 Murakami H, Ishihara S. REE mineralization of weathered crust and clay sediment on granitic rocks in the Sanyo belt, SW Japan and the southern Jiangxi Province, China. *Resour Geol*, 2008, 58: 373–401
 - 27 Deng Z C. Characteristics and genesis of the Datian HREE deposit, southern Jiangxi (in Chinese). *J Guilin College Geol*, 1988, 8: 39–48 [邓志成. 赣南大田重稀土花岗岩的特征与成因. *桂林冶金地质学院学报*, 1988, 8: 39–48]
 - 28 Li J Y, Li Z P. Predictive study of REE deposits in the Long'an area, Yunnan Province (in Chinese). *Yunnan Geol*, 2010, 29: 429–430 [李家云, 李治平. 云南陇川地区稀土矿床成矿预测. *云南地质*, 2010, 29: 429–430]
 - 29 Chi R A, Tian J. Review of weathered crust rare earth ore (in Chinese). *J Chin Rare Earth Soc*, 2007, 25: 641–650 [池汝安, 田君. 风化壳淋积型稀土矿评述. *中国稀土学报*, 2007, 25: 641–650]
 - 30 Chi R A, Tian J, Luo X P, et al. The basic research on the weathered crust elution-deposited rare earth ores (in Chinese). *Nonfer Met Sci Eng*, 2012, 3: 1–13 [池汝安, 田君, 罗仙平, 等. 风化壳淋积型稀土矿的基础研究. *有色金属科学与工程*, 2012, 3: 1–13]
 - 31 Moldoveanu G A, Papangelakis V G. An overview of rare-earth recovery by ion-exchange leaching from ion-adsorption clays of various origins. *Miner Mag*, 2016, 80: 63–76
 - 32 Moldoveanu G A, Papangelakis V G. Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals: II. Leaching with ammonium sulfate.

- [Hydrometallurgy](#), 2013, 131: 158–166
- 33 Li M Y H, Zhou M F. The role of clay minerals in forming the regolith-hosted heavy rare earth element deposits. *Am Miner*, 2020, 105: 92–108
 - 34 Li M Y H, Zhou M F, Williams-Jones A E. Controls on the dynamics of rare earth elements during sub-tropical hillslope processes and formation of regolith-hosted deposits. *Econ Geol*, 2020, doi.org/10.5382/econgeo.4727
 - 35 Xu C, Kynický J, Smith M P, et al. Origin of heavy rare earth mineralization in South China. *Nat Commun*, 2017, 8: 14598
 - 36 Yang M, Liang X, Ma L, et al. Adsorption of REEs on kaolinite and halloysite: A link to the REE distribution on clays in the weathering crust of granite. *Chem Geol*, 2019, 525: 210–217
 - 37 Zhang Z H. A study on weathering crust ion adsorption type REE deposits, South China (in Chinese). *Contr Geol Min Resour Res*, 1990, 5: 57–71 [张祖海. 华南风化壳离子吸附型稀土矿床. 地质找矿论丛, 1990, 5: 57–71]
 - 38 Zhao Z, Wang D H, Chen Z Y, et al. Metallogenic speciation of rare earth mineralized igneous rocks in the Eastern Nanling region (in Chinese). *Geotect Metall*, 2014, 38: 255–263 [赵芝, 王登红, 陈振宇, 等. 南岭东段与稀土矿有关岩浆岩的成矿专属性特征. 大地构造与成矿学, 2014, 38: 255–263]
 - 39 Hua R M, Zhang W L, Gu C Y, et al. Comparison between REE granite and W-Sn granite in the Nanling region, South China, and their mineralizations (in Chinese). *Acta Petrol Sin*, 2007, 23: 2321–2328 [华仁民, 张文兰, 顾晨彦, 等. 南岭稀土花岗岩、钨锡花岗岩及其成矿作用的对比. 岩石学报, 2007, 23: 2321–2328]
 - 40 Huang D, Wu C, Han J. REE geochemistry and mineralization characteristics of the Zudong and Guanxi granites, Jiangxi Province. *Acta Geol Sin*, 1989, 2: 139–157
 - 41 Wang L, Xu C, Zhao Z, et al. Petrological and geochemical characteristics of Zhaibei granites in Nanling region, Southeast China: Implications for REE mineralization. *Ore Geol Rev*, 2015, 64: 569–582
 - 42 He C, Xu C, Zhao Z, et al. Petrogenesis and mineralization of REE-rich granites in Qingxi and Guanxi, Nanling region, South China. *Ore Geol Rev*, 2017, 81: 309–325
 - 43 Liu X X, Chen Y C, Wang D H, et al. The metallogenic geomorphic condition analysis of the ion-absorbing type rare earths ore in the Eastern Nanling region based on DEM data (in Chinese). *Acta Geol Sin*, 2016, 37: 174–184 [刘新星, 陈毓川, 王登红, 等. 基于 DEM 的南岭东段离子吸附型稀土矿成矿地貌条件分析. 地球学报, 2016, 37: 174–184]
 - 44 West A, Galy A, Bickle M. Tectonic and climatic controls on silicate weathering. *Earth Planet Sci Lett*, 2005, 235: 211–228
 - 45 Migoń P. Weathering mantles and long-term landform evolution. In: Shroder J, Pope G A, eds. *Treatise on Geomorphology*, 4. San Diego: Academic Press, 2013. 127–144
 - 46 Wood S A. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium. *Chem Geol*, 1990, 82: 159–186
 - 47 Lee J H, Byrne R H. Complexation of trivalent rare earth elements (Ce, Eu, Gd, Tb, Yb) by carbonate ions. *Geochim Cosmochim Acta*, 1993, 57: 295–302
 - 48 Johannesson K H, Lyons W B. The rare earth element geochemistry of Mono Lake water and the importance of carbonate complexing. *Limnol Oceanogr*, 1994, 39: 1141–1154
 - 49 Johannesson K H, Stetzenbach K J, Hodge V F, et al. Rare earth element complexation behavior in circumneutral pH groundwaters: Assessing the role of carbonate and phosphate ions. *Earth Planet Sci Lett*, 1996, 139: 305–319
 - 50 Coppin F, Berger G, Bauer A, et al. Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite. *Chem Geol*, 2002, 182: 57–68
 - 51 Nesbitt H W. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature*, 1979, 279: 206–210
 - 52 Duddy L R. Redistribution and fractionation of rare-earth and other elements in a weathering profile. *Chem Geol*, 1980, 30: 363–381
 - 53 Braun J J, Pagel M, Herbillin A, et al. Mobilization and redistribution of REEs and thorium in a syenitic lateritic profile: A mass balance study. *Geochim Cosmochim Acta*, 1993, 57: 4419–4434
 - 54 Su N, Yang S, Guo Y, et al. Revisit of rare earth element fractionation during chemical weathering and river sediment transport. *Geochem Geophys*, 2017, 18: 935–955
 - 55 Zhang Z, Sun N, He Z, et al. Local concentration of middle and heavy rare earth elements in the col on the weathered crust elution-deposited rare earth ores. *J Rare Earths*, 2018, 36: 552–558
 - 56 Xiao Y, Chen Y, Feng Z, et al. Leaching characteristics of ion-adsorption type rare earths ore with magnesium sulfate. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2015, 25: 3784–3790
 - 57 Xiao Y F, Gao G H, Li H, et al. A discussion on the leaching process of the ion-adsorption type rare earth ore with the electrical double layer model. *Miner Eng*, 2018, 120: 35–43
 - 58 Yamaguchi A, Honda T, Tanaka M, et al. Discovery of ion-adsorption type deposits of rare earth elements (REE) in Southwest Japan with speciation of REE by extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Geochem J*, 2018, 52: 415–425
 - 59 Borst A M, Smith M P, Finch A, et al. Structural state of REE in ion adsorption deposits: A XANES/EXAFS study of laterites from Madagascar and China. In: *Proceedings of the Resources for Future Generations Conference*, 2018

- 60 Liu R, Wang R C, Lu X C, et al. Nano-sized rare earth minerals from granite-related weathering-type REE deposits in southern Jiangxi (in Chinese). *Acta Petrol Miner*, 2006, 35: 617–626 [刘容, 王汝成, 陆现彩, 等. 赣南花岗岩风化壳型稀土矿床中纳米级稀土矿物的研究. *岩石矿物学杂志*, 2006, 35: 617–626]
- 61 Williams-Jones A E, Vasyukova O V. The economic geology of scandium, the runt of the rare earth element litter. *Econ Geol*, 2018, 113: 973–988
- 62 Samson I M, Chassé M. Scandium. In: White W M, Casey W H, Marty B, et al., eds. *Encyclopedia of Geochemistry*. Switzerland: Springer International Publishing AG, 2018. 1323–1326
- 63 Chassé M, Griffin W L, Alard O, et al. Insights into the mantle geochemistry of scandium from a meta-analysis of garnet data. *Lithos*, 2018, 310: 409–421
- 64 Webb K. The age and tectonometallogenic setting of the Fifield “Alaskan-type” intrusive suite, Lachlan Orogen, NSW. Master Thesis. Wollongong: University of Wollongong, 2014
- 65 Holloway J R, Burnham C W. Melting relations of basalt with equilibrium water pressure less than total pressure. *J Petrol*, 1972, 13: 1–29
- 66 Wang Y B, Wang D H, Han J, et al. U-Pb dating and Hf isotopic characteristics of zircons from quartz-diorite in the Yijiang REE-Sc deposit, Rucheng County, Hunan: Constraints on the timing of Caledonian magmatic activity in South China (in Chinese). *Chin Geol*, 2010, 37: 1062–1069 [王彦斌, 王登红, 韩娟, 等. 湖南益将稀土-钪矿的石英闪长岩锆石U-Pb定年和Hf 同位素特征: 湘南加里东期岩浆活动的年代学证据. *中国地质*, 2010, 37: 1062–1069]
- 67 Zhao Z, Wang D H, Chen Z H, et al. Supergene enrichment pattern of Sc in weathering crust of the Zhaibei granite, Nanling region (in Chinese). *Miner Depos*, 2012, 31: 1217–1218 [赵芝, 王登红, 陈郑辉, 等. 南岭寨背花岗岩风化壳中钪的表生富集规律. *矿床地质*, 2012, 31: 1217–1218]
- 68 Shen G F. Weathering crust of Baihuanao granite: A potential superlarge-scale Rb, Cs, Y, Sc, quartz and albite ore deposit (in Chinese). *Bull Miner Petrol Geochem*, 2002, 21: 182–184 [沈致富. 百花脑花岗岩风化壳: 潜在超大型的铷、铯、钇、钪、石英和钠长石矿床. *矿物岩石地球化学通报*, 2002, 21: 182–184]
- 69 Wilson M J. Weathering of the primary rock-forming minerals: Processes, products and rates. *Clay Miner*, 2004, 39: 233–266
- 70 Anand R R, Paine M. Regolith geology of the Yilgarn craton, Western Australia: Implications for exploration. *Aust J Earth Sci*, 2002, 49: 3–162
- 71 Steinmann P, Shotyk W. Geochemistry, mineralogy, and geochemical mass balance on major elements in two peat bog profiles (Jura Mountains, Switzerland). *Chem Geol*, 1997, 138: 25–53
- 72 Zeissink H E. Trace element behavior in two nickeliferous laterite profiles. *Chem Geol*, 1971, 7: 25–36
- 73 Wood S A, Samson I M. The aqueous geochemistry of gallium, germanium, indium and scandium. *Ore Geol Rev*, 2006, 28: 57–102
- 74 Gadol H J, Flynn E D, Catalano J G. Oxalate-promoted trace metal release from crystalline iron oxides under aerobic conditions. *Environ Sci Technol Lett*, 2017, 4: 311–315
- 75 Tardy Y, Nahon D. Geochemistry of laterites, stability of Al-goethite, Al-hematite, and Fe³⁺-kaolinite in bauxites and ferricretes: An approach to the mechanism of concretion formation. *Am J Sci*, 1985, 285: 865–903
- 76 Metzger C A, Retallack G J. Paleosol record of Neogene climate change in the Australian outback. *Aust J Earth Sci*, 2010, 57: 871–885
- 77 Verplanck P L. The role of fluids in the formation of rare earth element deposits. *Proc Earth Planet Sci*, 2017, 17: 758–761
- 78 Dutrizac J E, Soriano C. Behaviour of the rare earths during goethite (α -FeOOH) precipitation from sulphate-based solutions. *Hydrometallurgy*, 2018, 176: 87–96
- 79 Levard C, Borschneck D, Grauby O, et al. Goethite, a tailor-made host for the critical metal scandium: The Fe_xSc_{1-x}OOH solid solution. *Geochem Persp Lett*, 2018, 9: 16–20
- 80 Braun J J, Pagel M, Muller J P, et al. Cerium anomalies in lateritic profiles. *Geochim Cosmochim Acta*, 1990, 54: 781–795
- 81 Berger A, Janots E, Gnoss E, et al. Rare earth element mineralogy and geochemistry in a laterite profile from Madagascar. *Appl Geochem*, 2014, 41: 218–228
- 82 Scheidegger A M, Sparks D L. A critical assessment of sorption-desorption mechanisms at the soil mineral/water interface. *Soil Sci*, 1996, 161: 813–831
- 83 Stumpf T, Bauer A, Coppin F, et al. Inner-sphere, outer-sphere and ternary surface complexes: A TRLFS study of the sorption process of Eu(III) onto smectite and kaolinite. *Radiochim Acta*, 2002, 90: 345–349
- 84 Tertre E, Castet S, Berger G, et al. Surface chemistry of kaolinite and Na-montmorillonite in aqueous electrolyte solutions at 25 and 60°C: Experimental and modeling study. *Geochim Cosmochim Acta*, 2006, 70: 4579–4599
- 85 Haest M, Cudahy T, Laukamp C, et al. Quantitative mineralogy from infrared spectroscopic data. I. Validation of mineral abundance and composition scripts at the Rocklea channel iron deposit in Western Australia. *Econ Geol*, 2012, 107: 209–228
- 86 Post J L. The near-infrared combination band frequencies of dioctahedral smectites, micas, and illites. *Clays Clay Miner*, 1993, 41: 639–644
- 87 Clark R N. Spectroscopy of rocks and minerals, and principles of spectroscopy. *Manual Remote Sens*, 1999, 3: 3–58
- 88 Neave D A, Black M, Riley T R, et al. On the feasibility of imaging carbonatite-hosted rare earth element deposits using remote sensing. *Econ Geol*, 2016, 111: 641–665

- 89 Turner D J, Rivard B, Groat L A. Visible and short-wave infrared reflectance spectroscopy of REE fluorocarbonates. *Am Miner*, 2014, 99: 1335–1346
- 90 Turner D J, Rivard B, Groat L A. Visible and short-wave infrared reflectance spectroscopy of REE phosphate minerals. *Am Miner*, 2016, 101: 2264–2278
- 91 Turner D J, Rivard B, Groat L A. Visible and short-wave infrared reflectance spectroscopy of selected REE-bearing silicate minerals. *Am Miner*, 2018, 103: 927–943
- 92 U.S. Geology Survey. Mineral Commodity Summaries 2020. Reston: U.S. Geology Survey, 2020. 200
- 93 Chen C, Wang C H, Zhao Z, et al. A discussion on the metallogenic regularity and prospecting directin of ion-adsorption type rare earth deposits in southeastern Zhejiang Province (in Chinese). *Acta Geol Sin*, 2020, 94: 270–286 [陈晨, 王成辉, 赵芝, 等. 浙东南离子吸附型稀土矿床成矿规律与找矿方向探讨. *地质学报*, 2020, 94: 270–286]
- 94 Zhou X G, Wang S L, Yuan C X, et al. Geochemistry characteristics of ion-absorbed rare earth deposits in low-grade metamorphic rock in the Ningdu area, southern Jiangxi Province and its prospecting significance (in Chinese). *East China Geol*, 2018, 39: 194–201 [周雪桂, 王水龙, 袁承先, 等. 赣南宁都地区变质岩离子吸附型稀土矿床地球化学特征及找矿意义. *华东地质*, 2018, 39: 194–201]
- 95 Li Y H, Liu F X, Zhou J X, et al. The discovery and research of the Puxiong REE-Nb deposit in Jianshui, Yunnan Province (in Chinese). *Acta Mineral Sin*, 2019, 39: 484 [李余华, 刘凤祥, 周家喜, 等. 云南建水普雄铈稀土矿床的发现与研究意义. *矿物学报*, 2019, 39: 484]
- 96 Lu L, Wang D H, Wang C H, et al. Mineralization regularity of ion-adsorption type REE deposits on Lincang granite in Yunnan Province (in Chinese). *Acta Geol Sin*, 2019, 93: 1466–1478 [陆蕾, 王登红, 王成辉, 等. 云南临沧花岗岩中离子吸附型稀土矿床的成矿规律. *地质学报*, 2019, 93: 1466–1478]
- 97 Lu L, Wang D H, Wang C H, et al. The metallogenic regularity of ion-adsorption type REE deposits in Yunnan Province (in Chinese). *Acta Geol Sin*, 2020, 94: 179–191 [陆蕾, 王登红, 王成辉, 等. 云南离子吸附型稀土矿成矿规律. *地质学报*, 2020, 94: 179–191]
- 98 Ma S F. Study on extraction technology of scandium from the bayanobo tailings (in Chinese). Master Thesis. Huhhot: Inner Mongolia University, 2012. 1–78 [马升峰. 白云鄂博稀选尾矿中钪的提取工艺研究. 硕士学位论文. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2012. 1–78]

Summary for “风化壳型稀土和钪矿床成矿过程的研究进展和展望”

The genesis of regolith-hosted rare earth element and scandium deposits: Current understanding and outlook to future prospecting

Mei-Fu Zhou^{1,2*}, Martin Yan Hei Li², Zhenchao Wang², Xiao-Chun Li^{3,4} & Jiacheng Liu²

¹ School of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;

² Department of Earth Sciences, The University of Hong Kong, Hong Kong, China;

³ Key Laboratory of Mineral Resources, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China;

⁴ Innovation Academy for Earth Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

* Corresponding author, E-mail: mfzhou@hku.hk

Rare earth elements (REE) and scandium (Sc) have become strategical and critical resources to nations worldwide. Currently, regolith-hosted REE deposits in South China and the neighbouring regions provide more than 90% of the global heavy REE (HREE) production. Recent discoveries highlight the potential of exploitable Sc resources from regolith-hosted deposits. Hence, knowledge about the nature and ore-forming processes of these REE and Sc deposits is important to facilitate identification of favourable geological and geomorphological environments and thus to guide exploration of these deposits. Previous studies have confirmed that felsic and mafic-ultramafic rocks are favourable parent rocks for the formation of REE and Sc deposits, respectively. Apparently, these parent rocks are already enriched in REE and Sc, both geochemically and mineralogically, during their petrogenesis. Favorable protolith for the formation of regolith-hosted REE deposits includes granites, syenites, and volcanic rocks with most of the REE hosted in weathering susceptible minerals, for example, synchysite, gadolinite, and hingganite for the HREEs, and allanite, titanite, apatite for the LREEs. Clinopyroxene-rich mafic-ultramafic rocks are ideal protolith for the formation of regolith-hosted Sc deposits. During weathering, REE are liberated during decomposition of the parental minerals and mainly sorbed on clay minerals, notably kaolinite and halloysite. A critical transformation from poorly crystallized, nano-sized halloysite and kaolinite to much more crystalline and larger vermicular kaolinite is observed with progressive weathering. Adsorption capacity of the clay minerals significantly decreases in this transformation, thereby, REE adsorption becomes unfavorable and desorption dominates in the shallow soils, whereas efficient adsorption on the clay minerals could take place in deep regolith. Weathering behavior of Sc is different from the REE. A case study from Australia reveals that Sc is initially sorbed on smectite after decomposition of parental Sc-rich clinopyroxene. Subsequently, Sc is sorbed on neoformed Fe oxyhydroxides, thereby efficiently retain in the shallow Fe-rich duricrust, when smectite is dissolved in more advanced weathering. Mobilization, re-distribution, and accumulation of REE and Sc to form deposits are closely related to the groundwater flow and adsorption-desorption processes of these elements on the supergene minerals. Transport of REE would be dominated as free cations in shallow, acidic soils but the importance of REE-carbonate complexes dramatically increase with depth, facilitating the mobilization of HREE. Moreover, external elemental input from local groundwater would result in precipitation of supergene REE minerals, for example chernovite-(Y) at the Zudong deposit in South China. Supergene processes are key in controlling the formation and preservation of ore bodies. Alternating episodes of intense and weak erosion are favourable to form giant regolith-hosted deposits, whereas an equilibrium state between weathering and erosion also plays a role in the ore formation. Intense erosion would accelerate chemical weathering and liberation of REE and Sc from the protolith for ore formation, whereas intervals of minimal erosion are also required for preservation of thick ore bodies. Pre-concentration of REE and Sc in parent rocks, and favourable supergene environments for the ore formation and preservation remain for further studies. Key scientific questions awaited to be solved include the petrogenesis of geochemically and mineralogically favorable protolith as ground preparation for the supergene ore formation and the concentration mechanism of REE and Sc in this process. Moreover, it is crucial to decipher the occurrence of REE and Sc in different clay minerals and Fe oxyhydroxides in these deposits, and the associated sorption-desorption mechanism. Application of visible light-infrared spectroscopy to the exploration of regolith-hosted REE and Sc deposits deserves particular attention in the future endeavour.

regolith-hosted REE deposits, scandium deposits, pre-concentration in protolith, clay minerals and Fe oxyhydroxides, adsorption and desorption

doi: [10.1360/TB-2020-0350](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0350)