

外生稀土矿床的分布、类型和成因概述

许成¹, 宋文磊¹, 何晨¹, 王丽泽²

1. 北京大学 地球与空间科学学院, 造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京 100871;
2. 中国石油天然气管道局, 河北 廊坊 065000

摘要: 稀土是当今危机资源, 勘探和研究稀土矿床是世界热点。外生矿床是重要的稀土来源之一。本文综述了残-坡积、(河流)冲积和海滨砂矿, 碳酸盐岩风化壳型, 花岗岩风化壳型等稀土矿床地质特征和成因认识。风化壳型稀土矿床是由富稀土的原岩经过地表机械和化学风化作用形成, 母岩稀土的最初富集是形成风化壳型稀土矿床的前提, 风化壳继承了母岩的稀土特征。目前世界对重稀土的需求最为突出, 中国南岭花岗岩风化壳型重稀土矿床为世界之最。风化是后期稀土提炼富集过程, 成矿关键在于花岗岩岩浆阶段重稀土矿物的形成。然而, 何种因素形成南岭地区具有稀土成矿潜力的花岗岩, 富稀土花岗岩表现出的轻重稀土分异是由于源区性质的差异还是源于岩浆演化过程中的分异作用, 以及重稀土矿物的形成机制仍有待于研究。

关键词: 外生稀土矿床; 风化壳型; 砂矿; 碳酸盐岩; 花岗岩

中图分类号: P618.7 **文章编号:** 1007-2802(2015)02-0234-08 **doi:** 10.3969/j.issn.1007-2802.2015.02.002

The Overview of the Distribution, Type and Genesis of the Exogenetic Rare Earth Elements(REE) Deposits

XU Cheng¹, SONG Wen-lei¹, HE Cheng¹, WANG Li-ze²

1. Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China;
2. China Petroleum Pipeline Bureau, Langfang Hebei 065000, China

Abstract: Rare earth elements (REE) are critical metals in the world. Exploration and study of the REE deposits become a hot issue. Exogenetic deposits are one of REE resource. The paper briefly overview geological features and origin of REE deposits from residual-diluvial, fluvial and beach placer, carbonatite and granitoid weathering crust. The weathering type REE deposits are formed by the chemical weathering processes of the REE-rich parent rocks. The initial REE-enrichment of the parent rocks is the premise for the formation of this type deposit, and the weathering crusts have inherited the REE distribution patterns of the primary rocks to a great extend. World presently has great demand for heavy REE (HREE). Granitoid weathering HREE deposits in Nanling region of South China are rare and attract many geologists. Weathering process is secondary extraction and enrichment. Primary HREE mineral formation is a key. However, the questions why the granites having potential to generate rare earth mineralization within weathering crusts mainly occurred and concentrated in Nanling region, and whether the LREE/HREE fractionation of the REE-rich granite is due to the discrepancy of their magma source or the differentiation of the magma during evolution, and how the HREE mineral formed, are still not clear and need more study.

Key words: exogenetic REE deposits; weathering crusts type; placer deposits; carbonatite; granite

稀土元素是 21 世纪重要的战略资源。全球市场对 REE, 尤其是重稀土 (HREE) 的需求量与日俱增 (Minowa, 2008; 程建忠等, 2010; Chen, 2011), 对

稀土资源的勘探和研究已经成为当前的热点 (Hatch, 2012; 宋文磊等, 2013)。特别值得强调的是, 目前相当紧缺的重稀土资源主要来源于外生稀

收稿日期: 2014-09-25 收到, 2014-12-11 改回

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41222022, 41173033)

第一作者简介: 许成 (1976-), 男, 研究员, 研究方向: 碳酸盐岩及其共生矿床研究, 获第 15 届侯德封奖. E-mail: xucheng1999@pku.edu.cn.

土矿床。因此,本文首先对全球范围内外生稀土资源的分布、类型及特征概述,然后对主要类型的稀土矿床成因进行对比和总结归纳,以期为外生稀土资源的勘探找矿工作提供重要的理论依据。

1 外生稀土矿床的类型和分布

表 1 列举了稀土矿床主要类型及典型矿床实例(张培善,1989;Orris and Grauch,2002;Kanazawa and Kamitani,2006;Castor,2008)。外生稀土矿床主要包括含 REE 矿物的残-坡积、(河流)冲积和海滨砂矿和风化壳型。另外,富 REE 的磷块岩、铝土矿、煤层及深海海底泥都是潜在的外生稀土资源。

中国的外生稀土资源主要集中在南岭地区及整个南海的海岸线和海南岛、台湾岛海岸线的砂矿(图 1)。美国北卡罗来纳州、南卡罗来纳州(如 Hilton Head Island 独居石砂矿床)、佐治亚州、爱达荷州和蒙大拿州都有含 REE 的砂矿分布(Castor,2008)。印度海岸线上分布着许多含稀土矿物的砂矿床(Rao *et al.*,2001),如西海岸的 Telafainkor 以及位于奥里萨拉邦的 Chhatrapur 和 Kontiagarh 海滨砂矿。澳大利亚的 REE 资源主要也来源于其东、西海岸的冲积砂矿中的独居石和磷钇矿,如西海岸的 Eneabba 矿床,Mt Weld 的碳酸盐岩风化壳型稀土矿床(Kanazawa and Kamitani,2006)。巴西稀土资源主要为碳酸盐岩风化壳型(如 Araxa,Catalao I)和砂

表 1 稀土矿床的主要类型及典型矿床
Table 1 Classification of REE ore deposits and representative mines

矿床分类		矿床实例
内生矿床	岩浆型	美国 Mt Pass, 湖北庙垭
	与碳酸盐岩-碱性杂岩有关	攀西牦牛坪和大陆乡, 山东微山, 美国 Gallinas 山
	热液脉型	我国南岭, 内蒙巴尔哲, 加拿大 Strange Lake
	与(碱性)花岗岩相关	加拿大 Elliot Lake 铀砂床, 澳大利亚 Olympic Dam
其他		
外生矿床	花岗岩风化壳	我国南岭, 如江西龙南县足洞、美西和大田
	碳酸盐岩风化壳	巴西 Catalao I, 俄罗斯 Tomtor, 澳大利亚 Mt Weld
	残-坡积、(河流)冲积及滨海砂矿	澳大利亚、印度、马来西亚半岛等及我国海南岛东海岸和台湾西海岸的海滨砂矿
	与沉积岩相关	伴生于磷块岩、铝土矿中
	云南、贵州等地的磷块岩, 山西铝土矿	

矿型(集中于东部沿海的含独居石砂矿),其稀土产量及出口规模日益增大(Chen *et al.*,2011)。另外,南非、马来西亚、斯里兰卡、泰国、埃及等地的砂床中也蕴藏着丰富的独居石等 REE 矿物(USGS,2011)。

2 外生稀土矿床的地质特征

2.1 残-坡积、(河流)冲积和海滨砂矿

含稀土矿物的残-坡积、(河流)冲积和海滨砂

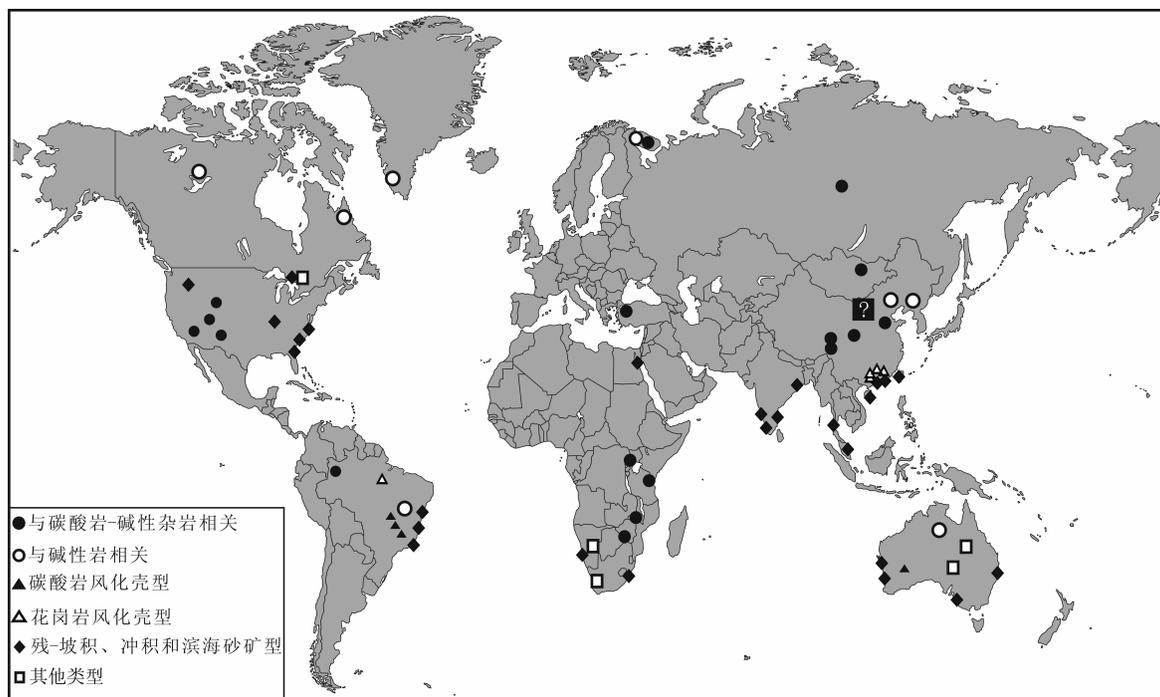


图 1 世界主要稀土矿床分布(修改自张培善,1989;Kanazawa and Kamitani,2006;Castor,2008)

Fig.1 Distribution of main REE deposits in the world (Modified after Zhang,1989;Kanazawa and Kamitani,2006;Castor,2008)

矿广泛分布于世界各处, Orris 和 Grauch (2002) 的统计列出全球 360 多处具有或潜在具有经济价值的含 REE 砂矿, 独居石和磷钇矿是主要的稀土矿物, 且常常伴生钛铁矿和锆石等重矿物。

含 REE 矿物的残-坡积矿床规模较小, (河流) 冲积砂矿矿体范围较大, 如广东电白电城冲积砂矿床, 矿床主要赋存在海湾淤积平原、海岸砂咀和河流冲积洪积平原, 砂矿品位分布均匀, 含矿连续性好, 磷钇矿、独居石, 锆石等是主要有用矿物(伍广宇等, 1996)。海滨砂床如广东阳西南山海大型独居石海滨砂矿, 矿体呈似层状, 主要分布在海成砂咀, 其次在砂堤中, 矿体厚度变化较大, 但品位较均匀, 独居石、锆石、钛铁矿是主要矿物, 伴生矿物有金红石、锐钛矿、磷钇矿、黑钨矿、铌钽矿(伍广宇等, 1996)。再如根据地理学和矿物学特征可将澳大利亚海滨冲积砂矿床分为 3 类: 东海岸的金红石-锆石-钛铁矿床, 西南海岸的钛铁矿矿床和西海岸 Eneabba 地区的钛铁矿-锆石-金红石矿床, 主要 REE 矿物为独居石和磷钇矿(Kanazawa and Kamitani, 2006)。印度海岸线位于奥里萨拉邦 Chhatrapur 和 Kontiagarh 海滨砂矿, 主要矿物有独居石、钛铁矿、锆石、金红石、石榴石等(Rao *et al.*, 2001)。印度尼西亚邦加岛上含锡石的冲积砂矿及提取锡石后尾矿中含大量的独居石和磷钇矿, 以及锆石、金红石、锐钛矿和钛铁矿等矿物, 也都是潜在的稀土资源(Szamałek *et al.*, 2013)。

2.2 碳酸盐岩风化壳型稀土矿床

碳酸盐岩风化壳型稀土矿床主要有巴西的 Araxa 和 Catalao I (Morteani and Preinfalk, 1996; Oliveira and Imbernon, 1998)、澳大利亚的 Mt Weld (Lottermoser, 1990) 和俄罗斯的 Tomtor (Kavchenko, 1995) 等矿床。这类矿床的 REE 主要赋存于红土层中的残余的岩浆成因的烧绿石和磷灰石中, 或者赋存于次生的纤磷钙铝石族磷酸盐矿物、独居石、磷灰石, 水磷铝铅矿或铁氢氧化物中(Morteani and Preinfalk, 1996)。

位于巴西中部的 Catalao I 杂岩体在地表出露成直径约为 6 km 的圆形高地, 由纯橄榄岩、辉石岩、磷磁橄榄岩和碳酸盐岩组成。自古近纪-新近纪以来杂岩体被风化出一个富 P、Nb、REE、Ti 和蛭石等矿产的厚达 100 m 的红土盖层, 盖层由下而上分别为蚀变的岩石、IS 风化层和 OS 风化层。在约 25 m 厚的 IS 层, 磷灰石是主要的矿物, 伴生的还有针铁矿、石英和少量的属于水磷铝铅矿系列的次生铝-磷酸盐矿物, 该层部分已硅化。OS 层与 IS 层具

有相同的厚度, 由针铁矿、水磷铝铅矿系列矿物和石英组成, REE 的富集程度随着风化程度而增加(Oliveira and Imbernon, 1998)。

俄罗斯 Tomtor 矿床是大型的 REE-Nb 矿床, 相关岩体是一个典型的环状杂岩体(面积大于 300 km²), 以主要含黑云母、黑云母-辉石-霞石和含霞石的碱性正长岩(超过杂岩体 60% 面积) 形成 2~6 km 宽的边部环带, 杂岩体中心出露 12 km² 的碳酸盐岩。矿体由下而上包括: ①含烧绿石的碳酸盐岩; ②下矿层: 可达 300 m 厚, 由含 Nb(Nb₂O₅ 含量为 1%~2%) 和 P 的各种原生岩石矿物组成, 如碳酸盐、磷酸盐、氧化物、氢氧化物和硅酸盐矿物, 下矿层普遍经历了风化、热液等蚀变作用; ③上矿层: 为 3~25 m 的砂矿床, 部分被交代蚀变, 然而矿石品位更高, 主要由烧绿石、含 REE, Ba 和 Sr 的磷酸盐和铝磷酸盐(如磷铝铈石、独居石、磷钽铝矿和磷铝钪石等)、金红石和黄铁矿组成(Kavchenko, 1995)。

位于澳大利亚西部的 Mt Weld 暴露出地表的碳酸盐岩体表面被强烈风化形成了原地厚达 130 m 的风化壳剖面, 风化剖面中 Nb、Ta、P 和 REE 等元素富集。风化剖面的平均厚度为 45 m, 位于下部的残余带主要为 P₂O₅ 含量大于 10% 的原岩, 上部浅层带主要包括一些耐风化的原生矿物以及铁氧化物、铁氢氧化物、铝氧化物、黏土以及多种次生稀土矿物, 如方铈矿、水磷铈矿、纤磷钙铝石、磷铝铈石、磷铝钙石和独居石等(Lottermoser, 1990)。

2.3 花岗岩风化壳型稀土矿床

花岗岩风化壳型稀土矿床由中国南岭地区广泛分布的富 REE 花岗岩风化形成(黄典豪等, 1988; 吴澄宇等, 1992; 华仁民等, 2007), 如江西龙南县足洞、关西和大田等风化壳型稀土矿床。与碳酸盐岩风化壳型稀土矿床不同的是, 该类型中 REE 主要以离子态吸附在风化壳中的高岭石、埃洛石等黏土矿物和白云母、黑云母、水化黑云母和磁铁矿等矿物上(贺伦燕和王似男, 1989), 又称“离子吸附型”矿床。

矿体为裸露地表的花岗岩风化壳, 厚度一般为 8~10 m, 风化壳由上而下主要可分为腐殖层、全风化层和半风化层。大多数情况下, 发育良好的风化壳垂直剖面上的稀土含量分布呈抛物线型式, 常具有轻、重稀土的分馏现象, REE 在全风化层下部和半风化层上部成矿。在风化壳矿体中的 REE 含量比原岩有较大的富集(通常是原岩的 3 倍以上), 轻稀土的富集程度要小于重稀土, 风化壳表土层以铈的正异常为特点(林传仙和郑作平, 1994)。

一些浅成斑岩-次火山相的花岗质岩石,乃至火山岩也可能在有利的条件下形成风化壳型稀土矿床,例如江西河岭的小岔村流纹质凝灰熔岩、麻风村花岗斑岩(宋云华和沈丽璞,1982;张祖海,1990)以及煌斑岩等(Bao and Zhao,2008)。中国其他地区目前仅有李中明等(2007)报道了河南省郁山与铝土矿密切共生的古风化壳型稀土矿床。巴西北部 Pitinga 地区的花岗岩红土化剖面上发育了主要有锆石、磷钇矿、钍石、氟碳铈矿等矿物的稀土矿化(Horbe and da Costa,1999)。日本西南部 Sanyo 带的一些花岗岩也发育了类似的风化壳,然而在该地区 REE 矿化并没有出现在花岗岩风化壳中,而是出现在 Sanyo 带中覆盖于 Tanakami 和 Naegi 地区之上的第四纪再造黏土沉积物中(Murakami and Ishihara,2008)。

2.4 其他外生稀土矿床类型

中国贵州、云南等地的磷块岩(张杰等,2007)和山西铝土矿也富含 REE(柴东浩等,2001;杨军臣等,2004)。如贵州织金新华含稀土白云质磷块岩,主要产于早寒武世含磷岩系中,其 ΣREE 为 $251 \times 10^{-6} \sim 974 \times 10^{-6}$,平均 615×10^{-6} (张杰等,2007)。富 REE 磷块岩常以生物碎屑、泥晶及藻屑结构为主,其他矿物有白云石、方解石、石英、黏土矿物、闪锌矿、锐钛矿及黄铁矿等。山西一些铝土矿中 REE 含量最高可达 2268×10^{-6} ,一般为 $700 \times 10^{-6} \sim 1300 \times 10^{-6}$ (柴东浩等,2001),主要存在水硬铝石等含铝矿物和高岭石、伊利石等铝硅酸盐矿物中(杨军臣等,2004)。另外,在广西曲阳的铝土矿中,还发现了独立稀土矿物如氟碳钙铈矿和水磷铈矿(Wang *et al.*, 2010)。俄罗斯远东和其它地区的一些新生代盆地的煤层中发现 REE 含量可达 0.03%~0.1%,高出正常煤层 REE 含量的 5~20 倍,煤灰中的 REE 甚至富集到 0.1%~0.5%,REE 主要呈吸附态(吸附在有机物和黏土颗粒上)和细粒自生矿物产出(Seredin, 1996),也是潜在的稀土资源。

最近的研究发现太平洋、东印度洋 3500~6000 m 深海海底泥中含有大量的稀土资源(Kato *et al.*, 2011; Yasukawa *et al.*, 2014)。太平洋中部及东南部的海底泥由含金属沉积物,沸石质黏土及远洋红色黏土组成,主要矿物为磷灰石和钙十字石,REE 含量可达 $500 \times 10^{-6} \sim 2200 \times 10^{-6}$,其中 HREE 可达 $200 \times 10^{-6} \sim 430 \times 10^{-6}$ (Kato *et al.*, 2011),甚至超过了南岭花岗岩离子吸附型重稀土矿的平均品位(0.05%~0.2%,Bao and Zhao,2008),另外,这些海底泥相对于地壳平均组成还富集 V、Co、Ni、Cu、Zn、Mo 和

Mn 等元素,但相对亏损 Th 和 U。东印度洋海底沉积物主要为硅质软泥,其次为沸石质黏土,REE 含量最高达 1113×10^{-6} (平均为 629×10^{-6}),富集 HREE,具明显的负 Ce 异常(Yasukawa *et al.*, 2014)。这些富 REE 泥广泛分布于深海海底,据体积估算其 REE 资源量是非常巨大的(Kato *et al.*, 2011)。

3 主要外生稀土矿床的成因

REE 通常以 REE^{3+} 替代含 Ca^{2+} 矿物或作为副矿物(如独居石)以独立稀土矿物形式赋存于常见的花岗岩或玄武岩等岩石中,这些岩石中总体 REE 含量普遍较低。而在碳酸盐岩-碱性杂岩体/碱性岩中,REE 平均含量相对较高,REE 是以稀土矿物如独居石、磷钇矿和稀土氟碳酸盐矿物等产出或通过置换替代而广泛存在于方解石、磷灰石、烧绿石、萤石和锆石等矿物中。以上稀土矿物及富 REE 矿物的岩石在经历地表机械和化学风化作用过程中具有不同的行为,导致原岩的矿物和化学组成发生改变。一些稀土矿物如独居石、磷钇矿和褐钇铈矿等,耐风化能力强,在风化过程中更容易保存或累积在风化壳中,在一定条件下可作为残-坡积砂矿的来源,同时这些矿物的稳定性也可使其随河流搬运,在适当条件下与钛铁矿、金红石和锡石等一起堆积形成(河流)冲积和海滨砂矿(Morton and Hallsworth, 1999)。而氟碳(铈)铈矿、钙钇矿等稀土矿物,烧绿石和磷灰石等富 REE 矿物在风化条件下容易分解,从而构成风化壳型稀土矿床的物质来源。

3.1 残-坡积、(河流)冲积和海滨砂矿成因

形成富稀土矿物砂矿的碎屑矿物的源岩有很多种,可以从单一的含稀土矿物的脉体到火山杂岩体或变质岩,如张仲英(1994)认为中国粤西含 REE 滨海砂矿床的成矿母岩是寒武系八村群混合岩和加里东期混合岩化花岗岩。近年来的研究认为形成印度东南海岸的 Orissa 地区海滨砂矿的物质来源于相邻的东高止山脉的麻粒岩相的变质岩如孔兹岩和紫苏花岗岩(Acharya *et al.*, 2009; Rao and Misra, 2009)。另外,印度尼西亚邦加岛含锡石砂矿中独居石高的 Th 含量以及磷钇矿富 HREE, U 和 Th,且其 HREE/Y 与典型的 S 或 I 型花岗岩的磷钇矿相似,表明这些矿物来自于花岗岩的风化(Szamałek *et al.*, 2013)。总之,当源区岩石具有相当多含量的稀土或富 REE 矿物并且通过风化作用才会在适宜的地理和气候条件下沉积形成这类矿床。

3.2 富 REE 磷块岩和海底沉积物成因

磷块岩中的 REE 主要赋存于胶磷矿中, 其中 REE 多以类质同象形式存在于磷灰石中(张杰等, 2007; 陈吉艳等, 2010; 谢宏和朱立军, 2012), 少量被黏土矿物相吸附(张杰等, 2007; 陈吉艳等, 2010), 表明磷块岩中 REE 主要不是以独立矿物形式存在而是以离子状态保存在磷灰石晶格内。研究表明磷块岩的形成主要为海相生物-化学沉积过程(张杰等, 2002; 杨捷和何天元, 2013), 同时可能伴有海相热水沉积(张杰等, 2002), 在沉积成岩过程中生物残骸对 REE 的摄取和富集是形成富 REE 磷块岩的主要机制(张杰等, 2002; 杨捷和何天元, 2013)。

Kato 等(2011)认为, 太平洋富 REE 成因很可能与大洋中脊的热液和火山活动有关, 来自热液的铁氢氧化物悬浮颗粒物携带了海水的 REE, 是主要海底沉积物中的 REE 赋存相。然而, 最新的 X 射线精细结构谱分析(Kashiwabara *et al.*, 2014)和激光剥蚀等离子体质谱(LA-ICPMS)的原位分析(Kon *et al.*, 2014)均发现磷灰石是太平洋海底沉积物中主要的 REE 赋存相。如 Kon 等(2014)研究表明富 REE 海底泥中的 Ca、 P_2O_5 和 REE 具有正相关关系, 泥中不同矿物相的 LA-ICPMS 分析表明, 除了 Ce 以外, 80%~100% 的稀土都赋存于磷灰石中。与热液成因的磷灰石相比, 海底泥中的磷灰石 HREE 含量相对很高(1000 倍球粒陨石标准化), 并且具有明显的负 Ce (δCe 约为 0.55) 和负 Eu (δEu 约为 0.12) 异常, 这与鱼类残骸磷灰石(具负 Ce 异常)组成相似。Yasukawa 等(2014)对东印度洋海底泥的研究表明其主要组成为生物成因的磷灰石和钙十字石, 除 REE 以外还富集亲岩元素, 表明可能有来自于南印度风尘的贡献。然而, 海底泥总 REE 含量和磷灰石成分没有明显的正相关关系, 表明富 REE 泥很可能并不由富 REE 磷灰石和其他组分的简单混合形成(Yasukawa *et al.*, 2014)。

以上研究表明, 富 REE 的磷块岩和海底泥中的 REE 主要赋存于由生物成因的磷灰石中。事实上, 活体生物体中的 REE 含量通常是很低的, 但生物死亡后, 其骨骼和牙齿(主要由非化学计量的含羟基-碳酸根磷灰石组成)会在外部环境因素影响下经历晶体-化学的转变, 处于热力学亚稳态含羟基-碳酸根的磷灰石会通过溶解和再沉淀过程转变成热力学稳定的(碳氟)磷灰石(Pasteris and Ding, 2009)。由于生物骨骼残骸磷灰石的表面/体积比通常很大(晶体颗粒较小, 通常小于 100 nm), 成岩流体中的 REE 会在磷灰石重结晶过程中进入其中。因此, 通常认

为 REE 是在生物残骸的早期成岩阶段(磷灰石重结晶作用之前)富集的(Suarez *et al.*, 2010)。然而, 最新研究表明生物成因的磷灰石与成岩流体长期存在着显著的元素交换, 对 REE 的富集和分异也起着重要作用(Herwartz *et al.*, 2011)。

3.3 碳酸盐岩风化壳型稀土矿床成因

幔源碳酸盐岩是所有火成岩中 REE 含量最高的岩石之一(Nelson *et al.*, 1988; 宋文磊等, 2012), 与碳酸盐岩和(或)碱性杂岩体相关的内生稀土矿床是目前稀土资源的主要来源(Chakhmouradian and Wall, 2012; 宋文磊等, 2013)。同时, 富 REE 碳酸盐岩的风化过程也能导致 REE 富集成矿。暴露出地表的碳酸盐岩岩体在热带地区经过强烈风化作用, 大部分的主要和微量元素都会由于原生矿物的分解而活化并且发生迁移(Walter *et al.*, 1995), 在这个过程中, REE 可以赋存于碳酸盐岩矿物分解过程中一些未风化或弱风化石物的残留矿物中(如磷灰石, 烧绿石), 如巴西的 Catalao I 富 REE 的磷灰石层(Morteani and Preinfalk, 1996); 也可以通过其他形式富集起来, 如被大量的铁、锰矿物吸附或进入到次生的稀土矿物(如水磷铈矿、纤磷钙铝石等)等中, 如 Mt Weld 风化壳。因此, 该类型 REE 主要来自于碳酸盐岩中方解石、白云石和磷灰石等的化学分解产物, 并不是原生的稀土矿物(Mariano, 1989)。经历了这种表生作用的改造, 使得 REE 的富集程度相对于原岩通常可以高达一个数量级(Morteani and Preinfalk, 1996), 达到工业利用的品位。

以往研究认为 REE 在碳酸盐岩风化壳中的迁移和沉淀行为主要受控于水溶液的 pH 值(Duddy, 1980; Lottermoser, 1990)。REE 在水溶液中通常与 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 和 OH^- 离子形成稳定的络合物形式迁移, 并且 HREE 络合物的稳定性要高于 LREE(Cantrell and Byrne, 1987; Wood, 1990; Hass *et al.*, 1995)。另外, 除上述因素, 不同矿物对 REE 吸附能力的差异(Lottermoser, 1990)也是导致 REE 的风化剖面中的分布和分异。如 Lottermoser(1990)通过对 Mt Weld 的研究认为地下水溶液的 pH 值和碳酸盐离子的浓度影响着 LREE 和 HREE 络合物的稳定性, 造成了 REE 的横向上的分馏。如含有 REE 的地下水溶液侧向流到红土带的中心低洼处, pH 值的改变导致红土带中心高度的富集 REE。另外, 受晶体化学以及非晶体物质对 REE 吸附性质的影响, 致使 LREE 进入到风化壳剖面上层的水磷铝铅矿组矿物、磷稀土矿和次生的独居石中, 而 HREE 和 Y 则优先进入到下层的水磷铈矿中。然而, Morteani

和 Preinfalk (1996) 和 Oliveira 和 Imbernon (1998) 对 Catalao I 研究认为, REE 分馏在垂向上并不明显, 基本继承了母岩的特征。

3.4 花岗岩风化壳型稀土矿床成因

花岗岩风化型稀土矿床是由富含稀土矿物的花岗岩经风化作用形成风化壳, REE 以水合或羟基水合离子吸附在风化壳中的黏土矿物上富集而成; REE 在岩浆作用过程中的初步富集是形成该类稀土矿床的前提, 在风化壳中的再次富集则是成矿的关键条件。富集在风化壳中的可交换的 REE 来自赋存在弱抗风化副矿物, 如氟碳钙铈矿、菱氟钇钙石等(吴澄宇等, 1992; Bao and Zhao, 2008; Ishihara *et al.*, 2008)。Ce 富集在风化壳的顶层而在表层以下显示亏损, 这主要是由于 Ce^{3+} 氧化成 Ce^{4+} , 然后形成方铈矿或被吸附在黏土或铁铝氢氧化物上。

研究表明, 花岗岩原岩中稀土赋存矿物的稳定性(邓志成, 1988; 吴澄宇等, 1989)、迁移介质的 pH 值(陈德潜和吴静淑, 1990; 包志伟, 1992)、风化壳黏土矿物的种类和吸附能力(林传仙和郑作平, 1994; 池汝安等, 1995)、风化程度及气候、地貌环境(黄典豪, 1988; 吴澄宇等, 1989)、生物作用(陈炳辉等, 2001)以及岩体的规模、矿物颗粒大小(Ishihara *et al.*, 2008)等因素都会影响 REE 的风化迁移、分馏和富集。需要强调的是, 尽管许多因素会造成 REE 的分馏, 但这些分馏作用不足以改变风化壳 REE 分布型式对原岩的继承性, 原岩中的稀土配分特点决定了风化壳矿体中的稀土配分类型(吴澄宇等, 1989; 杨学明和杨晓勇, 1992; 黄典豪等, 1993)。

3.5 富 REE 花岗岩成因

在外生稀土矿床之中, 花岗岩风化壳型稀土矿床是最为特殊的一种, 而且基本只在中国产出, 是全球目前最主要的 HREE 来源。然而, 花岗岩是地球表面出露最为广泛的岩石之一, 为何具有提供 REE 成矿潜力的花岗岩却主要集中在中国南岭地区? Murakami 和 Ishihara (2008) 通过对日本西南部 Sanyo 带花岗岩区黏土稀土矿化与中国南岭对比研究认为, 其主要源于 REE 在母岩中具有不同程度的富集。因此, REE 在花岗岩中的初步富集是形成该类稀土矿床的前提。

与稀土矿化有关的南岭花岗岩的时空分布及特征已有丰富的成果(黄典豪等, 1988, 1989; 吴澄宇等, 1990, 1992; 袁忠信和白鸽, 2001; 华仁民等, 2007), 关于这类花岗岩体的成因和物质来源, 也有了较为一致结论, 即南岭地区广泛发育的不同时代的各种花岗岩类是古老基底活化重熔的产物。然

而关于花岗岩中 REE 的富集机制还存在着争论, 一些学者认为富 REE 的花岗岩必须经历了强烈的分异演化过程(Wu *et al.*, 1993; Ishihara *et al.*, 2008), 也有人提出由于分异演化会使 REE 的主要载体黑云母及许多副矿物减少导致 REE 含量在晚阶段岩体中降低, 因而主要是演化程度较低的弱分异花岗岩类(华仁民等, 2007)。Ishihara 等(2008)发现花岗岩中的 REE 矿物主要产在造岩矿物和其他副矿物的粒间, 将 REE 的富集作用归因于后期热液活动, 而不是在岩浆结晶作用过程中。因此, 对花岗岩和其分异轨迹的认识就必须通过对不同矿物相的微区化学成分分析来揭示。

南岭地区不同的花岗岩体具有不同的轻重稀土分异, 如足洞花岗岩以富 HREE 矿物为主, 而关西花岗岩体则富集 LREE(黄典豪等, 1989), 原因在于其岩浆源区的不同(黄典豪等, 1988; 1993), 还是源于岩浆演化过程中的分离结晶作用、热重力扩散作用, 流体交代等作用(吴澄宇等, 1990; 1992)还有待进一步查证。另外, 相对于与碳酸盐岩-碱性杂岩体相关的稀土矿床, 与花岗岩相关的稀土矿床明显富集 HREE 矿物, 为何与稀土成矿相关的碳酸盐岩体系选择性地富集 LREE 而花岗岩体系则更加富集 HREE 仍然是悬而未决的问题。

4 结论

综上所述, 外生稀土矿床主要来自于富 REE 岩石(含稀土矿物或富 REE 矿物)的机械和化学风化产物。稀土氟碳酸盐矿物、磷灰石、白云石和方解石等易风化矿物会蚀变和分解并释放 REE, 形成风化壳型稀土矿床。独居石和磷钇矿等抗风化能力强的矿物, 易保存在风化壳或被搬运迁移, 成为残-坡积或(河流)冲积和海滨砂矿的主要稀土来源。生物成因的磷灰石对磷块岩和海底沉积物中 REE 的富集起着重要作用。目前来看, 正在开采的外生稀土资源主要为碳酸盐岩和花岗岩风化壳型稀土矿床, 如澳大利亚的 Mt Weld 和中国南岭地区。富稀土砂矿独居石 Th 含量通常过高(ThO_2 可达 27%, Chakhmouradian and Wall, 2012), 放射性废渣的处理和安全生产是其面临的重大问题, 但由于该类型矿床含大量的磷钇矿(富 HREE), 比较接近水源且具有较低的开采成本, 最近也得到了重新研究和评估(Szamaték *et al.*, 2013)。海底沉积物中蕴藏着巨大的稀土资源量, 而且绝大多数 REE 可以被弱酸淋滤出来, 但由于其通常位于深达 4000~5000 m 的洋底(Kato *et al.*, 2011), 在技术和经济条件上来看目

前还不能对其开采。由于目前全球市场对 REE, 尤其是 HREE 的强烈需求, 工作重点应该放在已有的内外生稀土矿床上, 如加强花岗岩风化壳型稀土矿床中 REE 富集和分异的研究和在碳酸盐岩杂岩体中寻找重稀土矿床 (Wall *et al.*, 2008)。

参考文献 (References):

- Acharya B C, Nayak B K, Das S K. 2009. Heavy mineral placer sand deposits of Kontiagarh area, Ganjam District, Orissa, India. *Resource Geology*, 59(4): 388-399
- Bao Z W, Zhao Z H. 2008. Geochemistry of mineralization with exchangeable REY in the weathering crusts of granitic rocks in South China. *Ore Geology Reviews*, 33(3-4): 519-535
- Castor S B. 2008. Rare earth deposits of North America. *Resource Geology*, 58(4): 337-347
- Cantrell K J, Byrne R H. 1987. Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51: 597-605
- Chakhmouradian A R, Wall F. 2012. Rare earth elements: minerals, mines, magnets (and more). *Elements*, 8(5): 333-340
- Chen Z H. 2011. Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry. *Journal of rare earths*, 29(1): 1-6
- Duddy I R. 1980. Redistribution and fractionation of rare-earth and other elements in a weathering profile. *Chemical Geology*, 30: 361-381
- Haas J R, Shock E L, Sassani D C. 1995. Rare earth elements in hydrothermal systems: Estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: 4329-4350
- Hatch G P. 2012. Dynamics in the global market for rare earths. *Elements*, 8(5): 341-346
- Herwartz D, Tütken T, Münker C, Jochum K P, Stoll B, Sander P M. 2011. Timescales and mechanisms of REE and Hf uptake in fossil bones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(1): 82-105
- Horbe A M C, da Costa M L. 1999. Geochemical evolution of a lateritic Sn-Zr-Th-Nb-Y-REE-bearing ore body derived from apogranite: the case of Pitinga, Amazonas-Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*, 66: 339-351
- Ishihara S, Hua R, Hoshino M, Murakami H. 2008. REE abundance and REE minerals in granitic rocks in the Nanling Range, Jiangxi Province, Southern China, and generation of the REE-rich weathered crust deposits. *Resource Geology*, 58: 355-372
- Kanazawa Y, Kamitani M. 2006. Rare earth minerals and resources in the world. *Journal Alloys and Compounds*, 408-412: 1339-1343
- Kato Y, Fujinaga K, Nakamura K, Takaya Y, Kitamura K, Ohta J, Toda R, Nakashima T, Iwamori H. 2011. Deep sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements. *Nature Geoscience*, 4: 535-539
- Kashiwabara T, Toda R, Fujinaga K, Honma T, Takahashi Y, Kato Y. 2014. Determination of host phase of lanthanum in deep-sea REY-rich mud by XAFS and I⁻-XRF using high-energy synchrotron radiation. *Chemistry Letters*, 43(2): 199-200
- Kon Y, Hoshino M, Sanematsu K, Morita S, Tsunematsu M, Okamoto N, Takagi T. 2014. Geochemical characteristics of apatite in heavy REE-rich deep-sea mud from Minami-Torishima Area, Southeastern Japan. *Resource Geology*, 64(1): 47-57
- Kavchenko S M. 1995. The Tomtor alkaline ultrabasic massif and related REE-Nb deposits, Northern Siberia. *Economic Geology*, 90: 676-689
- Lottemoser B G. 1990. Rare earth element mineralisation within the Mt. Weld carbonatite laterite, Western Australia. *Lithos*, 24: 151-167
- Mariano A N. 1989. Nature of economic mineralization in carbonatites and related rocks. In: Bell K (ed.). *Carbonatites: Genesis and Evolution*. London: Unwin Hyman, 149-175
- Minowa T. 2008. Rare earth magnets: Conservation of energy and the environment. *Resource Geology*, 58: 414-422
- Morteani G, Preinfalk C. 1996. REE distribution and REE carriers in laterites formed on the alkaline complexes of Araxá and Catalão (Brazil). In: Jones A P, Wall F, Williams C T (Eds.). *Rare Earth Minerals: Chemistry, Origin and Ore Deposits*. Mineralogical Society Series, vol.7. Chapman and Hall, London, 227-255
- Morton C A, Hallsworth C R. 1999. Processes controlling the composition of heavy mineral assemblages in sandstones. *Sedimentary Geology*, 124: 3-29
- Murakami H, Ishihara S. 2008. REE mineralization of weathered crust and clay sediment on granitic rocks in the Sanyo Belt, SW Japan and the Southern Jiangxi Province, China. *Resource Geology*, 58(4): 373-401
- Nelson D R, Chivas A R, Chappell B W, Mcculloch M T. 1988. Geochemical and isotopic systematics in carbonatites and implications for the evolution of ocean-island sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52: 1-17
- Oliveira S M B, Imbernon R A L. 1998. Weathering alteration and related REE concentration in the Catalao I carbonatite complex, central Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 11(4): 379-388
- Orris G J, Grauch R I. 2002. Rare earth element mines, deposits, and occurrences. *Open-File Rep. 02-189*. US Geological Survey, Reston, VA, 167
- Pasteris J D, Ding D Y. 2009. Experimental fluoridation of nanocrystalline apatite. *American Mineralogy*, 94: 53-63
- Rao N S, Misra S. 2009. Sources of monazite sand in southern Orissa beach placer, eastern India. *Journal Geological Society of India*, 77: 357-362
- Rao R G, Sahoo P, Panda N K. 2001. Heavy mineral sand deposit of Orissa. *Exploration and Research for Atomic Minerals*, 13: 23-52
- Seredin V V. 1996. Rare earth element-bearing coals from the Russian Far East deposits. *International Journal of Coal Geology*, 30: 101-129
- Suarez C A, Macpherson G L, González L A, Grandstaff D E. 2010. Heterogeneous rare earth element (REE) patterns and concentrations in a fossil bone: Implications for the use of REE in vertebrate taphonomy and fossilization history. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(10): 2970-2988
- Szamałek K, Konopka G, Zglinicki K, Marciniak-Maliszewska B. 2013. New potential source of rare earth elements. *Gospodarka Surowcami*

- Mineralnyi-Mineral Resources Management, 29(4): 59-76
- U.S.Geological Survey. 2011. Mineral Commodity Summaries.128-129
- Yasukawa K, Liu H, Fujinaga K, Machida S, Haraguchi S, Ishii T, Kato Y. 2014. Geochemistry and mineralogy of REY-rich mud in the eastern Indian Ocean. *Journal of Asian Earth Sciences*, 93: 25-36
- Wall F, Niku-Paavola V N, Storey C, Müller A, Jeffries T. 2008. Xenotime-(Y) from carbonatite dykes at Lofdal, Namibia: Unusually low LREE:HREE ratio in carbonatite, and the first dating of xenotime overgrowths on zircon. *The Canadian Mineralogist*, 46: 861-877
- Walter A V, Nahon D, Flicoteaux R, Girard J P. 1995. Behaviour of major and trace elements and fractionation of REE under tropical weathering of a typical apatite-rich carbonatite from Brazil. *Earth Planetary Science Review*, 136: 591-602
- Wang Q, Deng J, Liu X, Zhang Q, Sun S, Jiang C, Zhou, F. 2010. Discovery of the REE minerals and its geological significance in the Quyang bauxite deposit, West Guangxi, China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 39(6): 701-712
- Wood S A. 1990. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium: 1. Review of available low temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters. *Chemical Geology*, 82:159-186
- Wu C Y, Huang D H, Yuan Z X. 1993. Trace element geochemistry and genetic implication for highly evolved granitic rocks from South China. *Resour. Geol*, 16:9-24
- 包志伟. 1992. 华南花岗岩风化壳稀土元素地球化学研究. *地球化学*, 21(2):167-174
- 柴东浩, 屈值明, 陈汉成, 柴峰. 2001. 山西铝土矿中稀有稀土元素的新发现及工业意义. *轻金属*, 6: 6-11
- 陈炳辉, 刘琥琥, 毋福海. 2001. 花岗岩风化壳中的微生物及其对稀土元素的浸出作用. *地质论评*, 47(1): 88-95
- 陈德潜, 吴静淑. 1990. 离子吸附型稀土矿床的成矿机制. *中国稀土学报*, 2(8):175-179
- 陈吉艳, 杨瑞东, 张杰. 2010. 贵州织金含稀土磷矿床稀土元素赋存状态研究. *矿物学报*, 30(1), 123-129
- 程建忠, 车丽萍. 2010. 中国稀土资源开采现状及发展趋势. *稀土*, 31(2):65-69
- 池汝安, 徐景明, 何培炯. 1995. 华南花岗岩风化壳中稀土元素地球化学及矿石性质的研究. *地球化学*, 24(3): 262-269
- 邓志成. 1988. 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*, 8(1):39-48
- 贺伦燕, 王似男. 1989. 我国南方离子吸附型稀土矿. *稀土*, 10(1): 39-44
- 华仁民, 张文兰, 顾晟彦, 陈培荣. 2007. 南岭稀土花岗岩、钨锡花岗岩及其成矿作用对比[J]. *岩石学报*, 23(10): 2321-2328
- 黄典豪, 吴澄宇, 韩久竹. 1988. 江西足洞和关西花岗岩的稀土元素地球化学及矿化特征. *地质学报*, 62(4): 327-344
- 黄典豪, 吴澄宇, 韩久竹, 张巧大. 1989. 江西足洞和关西花岗岩体的铀-铅、铷-锶体系同位素特征及其地质意义. *岩石学报*, 5(1):37-48
- 黄典豪, 吴澄宇, 韩久竹. 1993. 江西足洞和关西花岗岩的岩石学、稀土元素地球化学及成岩机制. *中国地质科学院院报*, 第 27, 28 号: 69-94
- 李中明, 赵建敏, 冯辉, 李伟, 焦赞超, 岳国利. 2007. 河南省郁山古风化壳型稀土矿层的首次发现及意义. *矿产与地质*, 2(21): 177-180
- 林传仙, 郑作平. 1994. 风化壳淋积型稀土矿床成矿机理的实验研究. *地球化学*, 23(2): 189-198
- 宋文磊, 许成, 刘琼, 王林均, 吴敏, 曾亮. 2012. 火成碳酸盐岩的实验岩石学研究及对地球深部碳循环的意义. *地质论评*, 58(4): 726-744
- 宋文磊, 许成, 王林均, 吴敏, 王丽泽. 2013. 与碳酸盐岩-碱性杂岩体相关的内生稀土矿床成矿作用研究进展. *北京大学学报(自然科学版)*, 49(4): 725-740
- 宋云华, 沈丽璞. 1982. 江西某酸性火山岩风化壳中黏土矿物及其形成条件的讨论. *矿物学报*, 3: 207-212
- 吴澄宇, 黄典豪, 郭中勋. 1989. 江西龙南地区花岗岩风化壳中稀土元素的地球化学研究. *地质学报*, 63(4):349-363
- 吴澄宇, 白鸽, 黄典豪, 朱正书. 1992. 南岭富重稀土花岗岩类的特征和意义. *中国地质科学院院报*, 25 号:43-59
- 吴澄宇, 黄典豪, 白鸽, 丁孝石. 1990. 南岭花岗岩类起源与稀土元素分馏. *岩石矿物学杂志*, 9(2):106-116
- 伍广宇, 王启荣, 王文焕. 1996. *中国矿床发现史·广东卷*. 北京:地质出版社, 203-216
- 谢宏, 朱立军. 2012. 贵州早寒武世早期磷块岩稀土元素赋存状态及分布规律研究. *中国稀土学报*, 30(5):620-627
- 杨捷, 何天元. 2013. 贵州省织金县新华含稀土磷矿床地质特征及成因探讨. *化工矿产地质*, 35(1): 27-33
- 杨军臣, 王凤玲, 李德胜, 费涌初, 王玲. 2004. 铝土矿中伴生稀有稀土元素赋存状态及走向查定. *矿冶*, 13(2): 89-92
- 杨学明, 杨晓勇. 1992. 江西大吉山花岗岩风化壳稀土矿床稀土元素地球化学. *稀土*, 20(1): 1-5
- 袁忠信, 白鸽. 2001. 中国内生稀有稀土矿床的时空分布. *矿床地质*, 20(4): 347-354
- 张杰, 张覃, 陈代良. 2002. 贵州织金新华含稀土磷矿床地球化学及生物成矿基本特. *矿床地质*, 21(增刊): 930-933
- 张杰, 孙传敏, 龚美菱, 张覃, 陈代良, 陈吉艳. 2007. 贵州织金含稀土生物屑磷块岩稀土元素赋存状态研究. *稀土*, 28(1): 75-79
- 张培善. 1989. 中国稀土矿床成因类型. *地质科学*, 1: 26-32
- 张仲英. 1994. 粤西滨海第四纪稀土砂矿. *地理科学*, 14(3): 278-283
- 张祖海. 1990. 华南风化壳离子吸附型稀土矿床. *地质找矿论丛*, 1(5): 57-71