

风化壳稀土矿床的成矿作用*

陈炳辉¹ 陈志澄² 俞受均³ 陈敬德³ 顾连兴¹

(1 南京大学地球科学系,南京 2 广东药学院,广州 3 中山大学地球科学系 广州)

提 要: 综述了近年来对风化壳稀土矿床中稀土元素的赋存状态、迁移形式和富集作用等方面的研究,指出稀土的微生物成矿作用的研究是本类矿床研究的重要动向。

关键词: 成矿作用 稀土矿床 风化壳

风化壳稀土矿床最早发现于江西龙南,80年代以来在广东、广西、福建、湖南等地均有发现。此类矿床储量大、采冶简便,是我国华南特有的一种重要矿床。近十几年来,对该类矿床的基本特征、成矿母岩的特征、风化壳剖面的物质组成、稀土元素在风化壳中的赋存状态以及成矿机理等方面做了大量的工作,积累了丰富的资料。总的看来对成矿作用有了某些共识,即此类矿床是富含稀土的原岩,在风化过程中稀土元素经短距离迁移(自上而下淋滤)后,在全风化壳的中下部富集而形成的。但是对稀土元素在风化壳中的赋存状态、迁移及富集形式等方面具有不同的看法。我们在近几年的研究中发现有机质及微生物对稀土富集成矿起了不可忽视的作用。本文综述几年来对此类矿床成矿作用研究的进展,供同行进一步研究工作参考。

1 风化壳中稀土元素的分布及赋存状态

稀土元素具有相似的化学性质,常被认为在表生环境下是抗分异的。Nesbitt (1979)^[16]首先研究花岗闪长岩风化过程中稀土元素的活动性和分异现象,注意到弱风化岩石富含重稀土(HREE),而强风化的残留产物(如高岭土等)HREE亏损。此外,国外还有少数学者对风化壳中稀土元素做过研究^[16-18]。近十几年来对华南风化壳稀土矿床的风化剖面研究表明^[1-4],稀土元素具有如下分布特征:

(1) 华南风化壳剖面发育层状结构,从上到下可分为表土层、全风化层、半风化—弱风化层。稀土元素在全风化层中下部最富集,可达0.1%~0.2%,构成工业矿体。

(2) 风化壳中各层的稀土元素球粒陨石标准化分布型式与原岩类似,总体上继承了原岩的稀土分布特征。但自下而上,随着风化强度的增强,LREE/HREE的比值增大,即轻稀土元素相对在风化壳上部富集。

(3) 表土层出现Ce正异常(δCe 3.31~4.97),而全风化壳Ce的亏损明显(δCe 0.59~0.13),再往下至半风化层,则亏损减弱,逐渐接近原岩。

* 广东省自然科学基金资助项目(编号:960042)

陈炳辉,男,1964年生,中山大学副教授,南京大学在职博士生,从事矿床学和地球化学的教学和科研工作。邮政编码:510275

(4) 在富 LREE 原岩的风化壳中 (如广东平远), Eu 负异常自剖面下部往上减弱, 全风化壳中出现正异常, 有些剖面中 Er 有类似于 Eu 的变化规律。

剖面中稀土元素的活动性被认为取决于不同环境下 pH 值的变化, 而分异作用取决于不同风化程度的矿物组合及其相对丰度。近年来的研究表明, 有机质可能对稀土分异产生不可忽视的作用。

风化壳中稀土元素的赋存状态一般认为有 3 种^[1,5], 即离子吸附相、单矿物相和类质同象或微固溶体分散相。王贤觉等^[6]用电泳、电渗析、离子交换法进一步确定离子吸附相稀土以简单阳离子的形式被粘土所吸附。但用 6% NaCl 溶液或 5% (NH₄)₂SO₄ 所作的浸取实验结果^[2], REE 浸取率在表土层仅 17%~22%, 全风化层增高为 48%~86%, 半风化层仅 21%~26%。而各层中 Ce 的浸取率仅 2%~25%, 尤其是 Ce 呈正异常的表土层, 其浸取液为 Ce 负异常, 说明残留于表土层中 Ce 是不可交换的。而且广东平远有些矿体中基于离子交换的浸取工艺的浸取率更低。显然, 风化壳中非矿物相稀土除了以简单阳离子形式存在之外, 还有其他赋存形式。

基于上述认识, 我们利用不同试剂对风化壳试样中的稀土进行提取, 实验研究了风化壳中稀土的赋存形式, 结果表明, 除了矿物相和类质同象之外, 非矿物相稀土以活性态 (含离子态)、Fe、Al 共沉淀态和有机结合态 3 种形式存在^[7]。在这 3 态中, 以活性态为主, 占 40%~80%, 在风化壳剖面中从上到下含量变化呈抛物线型分布, 即在全风化壳的中下部最高。有机结合态稀土一般占 3 态总和的 15% 以下, 而在有些剖面中 (如广东平远某些剖面) 中可达 40% 以上, 其在剖面中从上到下总体减低, 而且在细粒级中相对富集, 与粘土关系密切。进一步的研究表明此态稀土有以桥键的形式将粘土和腐殖酸结合起来的模式存在^[8]。Fe、Al 共沉淀态稀土一般在表土层中含量最高, 从上到下至全风化壳下部有降低趋势, 再往下至半风化壳又略有升高。

吴澄宇等^[10]认为, 在南岭热带—亚热带风化壳中, REE 有 5 种主要赋存形式: 在粘土中呈可交换态; 富集于铁锰氧化物中; 呈次生稀土矿物或类似胶团; 风化残余稀土副矿物; 赋存于残余造山岩矿物碎屑中。

2 风化壳中稀土元素的迁移形式

Nesbitt^[15]提到风化壳中稀土可以碳酸盐、羧基配合物或自由离子的形式迁移, 其迁移的主要形式取决于溶液的性质, 并强调 pH 的作用, 同时提到地表有机质分解对 pH 值产生的影响。王贤觉^[6]从醋酸稀土的有关常数分析, 认为 REE 的迁移富集与醋酸有关。杨岳清^[1]等认为, REE 以简单阳离子形式迁移的可能性很大。陈潜德等^[11]认为 REE 在风化壳中以与 HCO₃⁻、SO₄²⁻ 等酸根的配合物形式, 部分轻稀土也可能呈自由离子形式进行迁移。吴澄宇等^[2]提出 REE 以氟络合物为主要形式的可能性, 同时指出表土层中含有较多的腐殖酸将有利于 REE 呈有机络合物迁移。林传仙等^[12]提出酸性淋滤和粘土吸附反应的耦合作用是此类矿床的成矿机理。

我们从风化壳中稀土存在形态研究入手, 发现风化壳中存在有机结合态, 进而分析了风化壳中的有机碳和剖析了风化壳中存在的有机质, 获得了以下主要成果^[7,9,13]:

(1) 用“烧湿法”对风化壳中有机碳含量测定显示, 所有被测剖面都存在有机碳, 有机碳含量从地表往下递减, 而且在细粒级中相对富集, 反映了有机碳与粘土矿物的密切关系。

(2) 通过对风化壳中有机化合物的提取, 结合红外光谱、紫外-可见荧光光谱、气相色谱和色谱-质谱-计算机联用测定, 发现风化壳中存在有机质有有机酸、非酸有机化合物、腐殖酸(以水溶性的富里酸为主, 胡敏酸含量较低)和多糖化合物。

(3) 利用醋酸、各种氨基酸、腐殖酸、EDTA、KCl、 Na_2CO_3 、 H_2SO_4 (调节 pH 值)以及酸雨对成矿原岩进行稀土溶出实验, 结果表明 REE 能以 $\text{RE}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+}$ 配合离子的形式从原岩溶出和迁移, 其中以脂肪酸的溶出量最高。溶出过程溶液从弱酸性向中性变化。

(4) 以柠檬酸为代表, 模拟研究了水溶性短链酸与 REE 在风化壳条件下的配合情况。结果表明短链酸可以和 REE 形成含羟桥键的多核混配配合物如 $\text{Er}_n(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_m(\text{OH})_y$ 而使稀土在风化壳中迁移。

(5) 利用从风化壳中提取和纯化的富里酸(FA)与 REE 作模拟风化壳条件下的配合实验研究, 结果 REE 与 FA 形成了水溶性的配合离子和不溶性的配合物, 如 $\text{RE}_n(\text{H}_2\text{O})_m\text{FA}$ 类配合物。实验还发现 Ce 与 FA 的络合所需的配合量是 REE 所需量的 10 倍, 而风化壳表层中 FA 相对丰富, 可能 Ce 在表生地球化学行为有异于其他 REE 的原因之一。

3 稀土在风化壳中的富集作用

关于 REE 在风化壳中的沉淀富集作用, 目前认为主要有以下几种形式:

(1) 以简单阳离子的形式被粘土矿物所吸附^[5,6,12,14]。

(2) REE 和 Fe、Al 等金属阳离子构成异核多核络离子, 以桥的形式将腐殖酸和粘土连结起来, 使 REE 沉淀富集^[8]。

(3) 以某种形式搬运的稀土离子, 由于 pH 升高, Fe^{3+} 、 Al^{3+} 发生水解, 形成水合氧化物或氢氧化物, 使部分 REE 共沉淀而富集^[7]。

(4) 腐殖酸和中长链酸可与 REE 形成不溶性的多核异核有机-无机混配合物, 如 $\text{RE}_n\text{A}_m(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_y$ 使 REE 沉淀富集^[9]。

4 微生物对风化壳中稀土成矿作用的影响

从风化壳中所剖析的大量有机质来看, 许多有机质可以由微生物降解产生, 因此开展了风化壳中的微生物及其对稀土成矿作用的研究。结果在江西龙南和广东共和风化壳稀土矿中采集的风化壳剖面样品, 在 6 m 深度以上均发现有丰富的微生物, 主要类型包括芽孢杆菌类、霉菌类、放线菌类和球菌类。

利用芽孢杆菌、霉菌和放线菌液对风化壳原岩进行 REE 溶出实验^[19], 结果细菌参于下 REE 的溶出速度比无菌的同等情况下高 4 倍以上, 即微生物可加速 REE 从原岩中溶滤出。

利用葵二酸、菌落培养液与 REE 混合氧化物进行配合实验研究^[19], 结果微生物加快了 REE 配合物的形成, 同时在配合物形成过程中改变了介质的 pH 值。表明微生物可促进 REE 在风化壳中的迁移, 并对风化壳的物化环境产生重要的影响。

5 研究展望

风化壳矿床直接产于地表,与生物圈关系密切,对不同地区不同类型风化矿床的风化壳剖面做多种菌类的提取与培养,进行微生物成矿方面的研究,应是表生成矿作用研究的一个重要课题。风化壳稀土矿床为我国华南特有的矿床类型,而华南地区属于温湿气候,植被茂盛,微生物十分活跃,要研究此类矿床的成矿作用,微生物是不可忽视的考虑因素。进一步研究华南不同地区风化壳剖面中的微生物种群及其对风化壳中稀土元素的迁移和富集的作用和作用机理,应是此类矿床成矿作用研究的重要动向之一,对深入研究 REE 的表生地球化学也有重要的理论意义。

参 考 文 献

- 1 杨岳清,胡宗声,罗展明. 离子吸附型稀土矿床成矿特征和找矿方向. 中国地质科学院矿床地质研究所分刊, 1981, 2 (1): 102~118.
- 2 吴澄宇,黄典豪,郭中勋. 江西龙南花岗岩稀土风化壳中稀土元素的地球化学研究. 地质学报, 1989, 63 (4): 349~362.
- 3 包志伟. 华南花岗岩风化壳稀土元素地球化学研究. 地球化学, 1992, 21 (2): 166~174.
- 4 陈炳辉,俞受均. 广东平远花岗岩风化壳及其稀土成矿特征. 中山大学学报, 1995, 34 (4): 96~101.
- 5 陈德潜,陈刚. 实用稀土元素地球化学. 北京:冶金工业出版社, 1990.
- 6 王贤觉,沈丽璞,宋云华. 华南花岗岩稀土风化壳实验研究. 见:国际交流地质论文集(2). 北京:地质出版社, 1980, 139~145.
- 7 陈志澄,庄文明,陈炳辉等. 华南花岗岩风化壳中稀土的存在形态及迁移富集模式. 中山大学学报, 1994, 33 (2): 168~178.
- 8 陈炳辉,陈志澄,梁群优等. 花岗岩风化壳中稀土元素与黏土和腐殖酸间的结合模式. 中国稀土学报, 1995, 13 (4): 290~294.
- 9 陈志澄,俞受均,符群策等. 风化壳稀土矿有机成矿机理研究. 中国稀土学报, 1997, 15 (3): 244~251.
- 10 吴澄宇,卢海龙,徐磊明等. 南岭热带亚热带风化壳中稀土元素赋存形式的初步研究. 矿床地质, 1993, 12 (4): 297~305.
- 11 陈德潜,吴静淑. 离子吸附型稀土矿床的成矿机制. 中国稀土学报, 1990, 8 (2): 175~179.
- 12 林传仙,郑作平. 风化壳淋积型稀土矿床成矿机理的实验研究. 地球化学, 1994, 23 (2): 189~198.
- 13 陈志澄,陈达慧,符群策等. 试论有机质在华南花岗岩 REE 溶出、迁移和富集中的作用. 地球化学, 1994, 23 (2): 168~178.
- 14 宋云华,沈丽璞. 酸性火山岩类风化壳中稀土元素的地球化学实验研究. 地球化学, 1986, (3): 225~234.
- 15 Nesbitt H W. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. Nature. 1979, 279 (17): 206~210.
- 16 Dubby L R. Redistribution and fractionation of rare-earth and other elements in a weathering profile. Chem. Geol. 1980, 30 (4): 363~381.
- 17 Boulange B and Muller J P. Behaviour fo the rare earth elements in a lateritic bauxite from Syenite (Brazil). Chem. Geol. 1990, 84 (1/4): 350~351.
- 18 Angilica R S and Costa da M L. Geochemistry of rare-earth elements in surface lateritic rocks and soils from the Maicuru complex, Para, Brazil. J. Geoch. Expl. 1993, 47 (1~3): 165~185.
- 19 Chen Zhicheng, Chen Dahui, Wang Cuiwei et al. REE biological metallogeny-A preliminary study. Chin. J. of Geochem. 1995, 14 (4): 346~352.