

风化壳稀土成矿作用——一种不平衡过程

吴澄宇

(中国地质科学院矿床地质研究所)

内容提要: 华南风化壳离子吸附型稀土矿床的形成取决于风化壳渐进发育过程中 REE 自上而下的淋滤作用。实验测定 REE 在粘土与介质溶液之间的分配系数 (K_d) 变化于 1.9—24.1 ml/g, 与天然环境获得的实际值 (10^4 — 10^5) 相差悬殊。对交换反应动力学方程的线性稳定性分析可以证明其热力学定态解是不稳定的, 从而表明 REE 的成矿作用是一种不平衡过程。

关键词: 不平衡过程 稀土元素 风化壳

华南风化壳离子吸附型稀土矿床最早发现于江西省龙南, 系指一类稀土元素主要呈交换性阳离子状态赋存于风化壳粘土中的工业富集体。近 20 年来, 人们对该类型矿床的基本地质特征^[1]、有关花岗岩类的 REE 演化^[2-4]、风化壳矿物组成及其形成环境^[5,6]、REE 在粘土中的吸附性能和赋存状态^[1,7,8] 以及表生条件下 REE 地球化学行为与成矿的关系^[9] 等进行了不同程度的实验和研究。本文旨在对 REE 在风化壳剖面中淋滤、富集的动力学机制作初步探讨。

一、风化壳剖面中 REE 的分布

在亚热带气候环境下, 南岭地区广泛发育了残积型风化壳 (表 1), 它代表了一种单硅铝粘土化作用 (monosiallitization) 阶段。笔者对一些矿区风化壳剖面中 REE 的分布特征作了详细研究^[9], 资料表明, 风化壳中 REE 含量和分布型式呈现规律性变化。多数矿区自上

表 1 风化壳主要特征

Table 1. Main features of the weathering crust

分层	亚层	颜色	厚度(m)	主要粘土矿物组合	磨蚀 pH	矿化
A. 表土层	A ₁ 腐殖土层	黑—黑褐色	0—0.3	高岭石 + 埃洛石 (7 Å) + 三水铝石 + 针铁矿	4.5—5.2	无
	A ₂ 亚粘土层	土黄、红褐色	0.5—1			
B. 全风化层	B ₁ 网状状层	土黄、灰白杂色	0—1.2	埃洛石 (7 Å) + 高岭 石 ± 蛭石	5—5.5	主要稀土矿体
	B ₂ 全风化层	灰白、浅肉红、 浅黄色	3—20			
C. 半风化层	C 半风化层	灰白、浅肉红色	4—8	埃洛石 (7 Å) + 高 岭石 ± 蒙脱石 ± 混层 矿物 + 云母	6.0—6.5	上部构成部分 矿体

而下 REE 总量变化为“抛物线”型,以全风化层最富集,可达1000—2000ppm。表土层出现铈正异常 (δCe 3.31—4.77),而全风化层铈强烈亏损 (δCe 0.59—0.13)。在剥蚀相对较强、表土层缺失的地区,常以顶部 REE 含量较高,而且直接出露铈亏损的分布型式,总量变化曲线形如“双曲线”的一支。REE 浸取率在表土层为 17—22%,全风化层增高为48—90%,半风化层降至21—26%,其中各层 Ce 的浸取率仅2—25%。

上述特征综合反映了随着花岗岩类岩石风化壳的渐进发育,REE 经历了自表土层偏酸性 (pH4.5—5.2) 条件下淋滤,至全风化层和半风化层上部接近中性 (pH5—6.5) 条件下吸附、聚集的过程。这一点得到渗透泉水和风化高岭石脉中 REE 特征和氢、氧稳定同位素组成的进一步佐证^[9]。

二、成矿作用实验

(一) 阳离子交换容量 采用甲醛缩合法^[10]测定了三个矿区五个风化剖面中小于50 μm 自然粒级粘土的阳离子交换容量 (CEC),其值在表土层和半风化层最高,分别为 12.42—47.74meq/100g 和15.48—20.25meq/100g,而全风化层通常只有5.75—7.13meq/100g。阳离子交换容量的变化与风化作用程度和粘土矿物种类有关,表土层中粘土含量高,而且细粒级部分所占比例高,加之含有丰富的腐殖质,因此具备较高的交换能力。但其 REE 却经历了贫化。半风化层因含有一定量的蒙脱石,至使交换容量大大提高。作为矿体主要赋存部位的全风化层,阳离子交换能力最低,无疑表明其不是成矿的主要控制因素。简单的计算表明,4—6meq/100g 的交换能力对于构成0.1—0.2%REE 品位的风化壳矿体是绰绰有余的。

(二) 吸附作用的 pH 依赖性^[9] 以不同 pH 值 (1—9) 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液 (5%) 对取自足洞矿区全风化层的小于50 μm 粒级粘土样品 (QJ03-4) 做浸取实验,随浸取液 pH 值增高,浸取品位逐渐降低,证实粘土的阳离子吸附能力具有强烈的 pH 依赖性,其表面负电荷随介质的 pH 值增高而降低,并且在 pH 为 7 以下大致呈线性变化。这一结果与文献中的论述相一致^[14,15],它对风化壳剖面中自上而下 pH 值增高的梯度以及 REE 的淋滤过程具有特别重要的意义。

(三) REE 分配系数 (K_d) 风化壳剖面中 REE 的淋滤、富集过程可视为一种在天然离子交换柱中进行的交换反应,因此,可以借助离子交换的理论和方法来进行研究。某阳离子 (A) 在粘土和共存溶液之间的分配系数 (K_d) 定义为^[11]: $K_d = \text{每克干粘土中 A 离子的量} / \text{每毫升溶液中 A 离子的量 (ml/g)}$ 。它反映 A 离子在粘土和溶液之间的相对亲合性。 K_d 值与粘土矿物种类、介质成分以及 pH 条件有关。选择足洞矿区表土层、全风化层和半风化层样品小于50 μm 自然粒级粘土作试样,经 Na^+ 饱和和处理后,采用平衡法^[11]测定了 La、Sm、Lu、Y 在粘土和介质溶液之间的分配系数 (表 2)。实验条件: 0.125 mol/l NaAC 体系, pH=5.5, $q = 0.5$, 固液比值为1:20(g/ml), 稀土浓度采用 EDTA 滴定测得, 滴定相对误差 0.0—4.9%, 平均 1.67%。表 2 中数据的量级与 Beall 等 (1978)^[16] 在 NaCl 体系中对高岭石和蒙脱石单矿物的测定结果可以对比。然而按照足洞矿区渗透泉水中 REE 的浓度 (通常在 10^{-8} mol/l), 要通过交换平衡达到矿石样品中富集的 REE 浸取品位, K_d 值至少得在 10^4 — 10^5 量级 (表 3)。即使考虑天然环境与实验条件的差异,降低离子强度和 q 值能使 K_d

表2 实验测定的REE在粘土和0.125mol/l NaAC溶液之间的分配系数(Kd)

Table 2. Experimentally-determined REE distribution coefficients between clay and 0.125mol/l NaAC solutions

样品号	层位	La	Sm	Lu	Y
QJ03-1	表土层	17.3±0.1	24.1±0.0	23.9±0.7	21.9±0.4
QJ03-3	全风化层	3.7±0.1	3.06±0.03	1.9±0.2	2.5±0.1
QJ03-5	半风化层	7.3±0.7	2.7±0.5	2.31±0.05	3.9±0.2

实验条件见正文, 误差范围根据重份实验求得

表3 根据足洞矿区粘土和渗透泉水的REE含量计算的分配系数

Table 3. Distribution coefficients calculated according to REE contents of clay and spring water from the Zudong ore district

样品号	层位	La	Sm	Lu	Y
QJ03-1	表土层	2.0×10 ⁴	3.0×10 ⁵	3.1×10 ⁴	2.7×10 ⁴
QJ03-3	全风化层	2.8×10 ⁵	5.5×10 ⁵	8.7×10 ⁴	1.2×10 ⁵
QJ03-5	半风化层	2.2×10 ⁵	5.2×10 ⁵	2.0×10 ⁵	4.2×10 ⁵

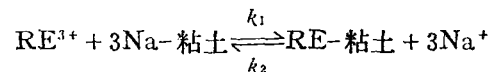
粘土中的REE含量指可交换的部分, 采用ICP方法测定, 测试者阙松娇等; 泉水中的REE含量由姚修仁等采用催化极谱方法测定

值增高^(11,16), 但难以设想可增加几个数量级。因此, 风化壳中REE的富集作用是一种不平衡过程。

三、不平衡过程——耗散结构^(12,13,17)

毫无疑问, 风化壳剖面是一个开放系统, 它与外界环境存在着能量与物质的交换, 这就有可能使系统带入负熵流, 从而偏离平衡态, 导致一种不可逆过程, 它使体系原先均匀无序(如物质组分的均匀分布等)的热力学状态失稳, 而产生一种新的时空有序结构, 这就是Prigogine的“耗散结构”。在这种情况下, 物质组分在外界能量的驱动下呈现某种“空间花样”或有序梯度分布, 犹如成矿作用所导致的REE富集。

假定构造抬升与剥蚀作用速率达到相对平衡, 且赋存于原岩中的REE已基本解离出来, 考虑REE在粘土和介质溶液之间的交换反应:



其中 k_1 和 k_2 为正、逆反应的速度常数。粘土中所吸附的REE的浓度 $[\overline{\text{RE}}]$ 随时间的变化率为:

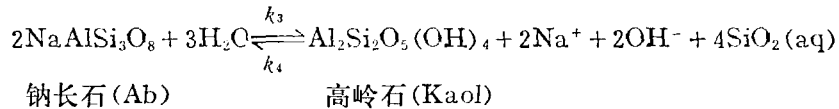
$$d[\overline{\text{RE}}]/dt = k_1[\text{RE}][\overline{\text{Na}}]^3 - k_2[\overline{\text{RE}}][\text{Na}]^3 \quad (1)$$

$[\text{X}]$ 和 $[\overline{\text{X}}]$ 分别为溶液和粘土中组分的浓度($\text{X}=\text{RE}, \text{Na}$)。考虑 OH^- 浓度增高有利于REE

的吸附作用（假定为线性的）和 $[\overline{RE}]$ 的增高对吸附作用的抑制（假定为最简单的二次非线性项），并作适当变换，有：

$$d[\overline{RE}]/dt = (A-B)[\overline{RE}] - C[\overline{RE}]^2 + D[OH] \quad (2)$$

式中 $A = k_1(Kd_{Na} \cdot [Na])^3 / Kd_{RE}$ ， $B = k_2[Na]^3$ ， Kd_{Na} 和 Kd_{RE} 分别为 Na 和 REE 的分配系数；C、D 为比例常数。风化作用反应为：



$[OH]$ 随时间的变化率为：

$$\frac{d[OH]}{dt} = k_3[Ab]^2 \cdot [H_2O]^3 - k_4[Kaol] \cdot [Na]^2 \cdot [SiO_2]^4 [OH]^2 \quad (3)$$

由于反应十分缓慢， $[Na]$ 和 $[SiO_2]$ 可近似为常数，且固体和水的活度取为 1，得到：

$$d[OH]/dt = E - F[OH]^2 \quad (4)$$

式中 $E = k_3[Ab]^2 \cdot [H_2O]^3 = k_3$ ， $F = k_4[Na]^2[SiO_2]^4$ 。为书写简便，分别令 $x = [\overline{RE}]$ 和 $y = [OH]$ ，则 (2) 和 (4) 式变为：

$$dx/dt = (A-B)x - Cx^2 + Dy \quad (5)$$

$$dy/dt = E - Fy^2 \quad (6)$$

若 x 和 y 不随时间变化，即处于定态： $dx/dt = dy/dt = 0$ ，并注意到 x 和 y 的负值没有物理意义，得到 $t = t_0$ 时的热力学定态解：

$$x_0 = \frac{(A-B) + \sqrt{(A-B)^2 + 4CD(E/F)^{\frac{1}{2}}}}{2C} \quad \text{和} \quad y_0 = \sqrt{E/F}$$

这样一种定态是不是稳定的？当出现 Δx 和 Δy 的微扰时，它们将随 $t \rightarrow \infty$ 而放大？还是逐渐衰减，从而稳定在 x_0 和 y_0 上？

令 $x = x_0 + \Delta x$ ， $y = y_0 + \Delta y$ 可将 (5) 和 (6) 式线性化为：

$$d\Delta x/dt = \sqrt{(A-B)^2 + 4CD(E/F)^{\frac{1}{2}}} \cdot \Delta x + D \cdot \Delta y \quad (7)$$

$$d\Delta y/dt = -2\sqrt{EF} \cdot \Delta y \quad (8)$$

该方程组的解是：

$$\Delta x = \left(x_0 - \frac{Dy_0}{\lambda_2 - \lambda_1} \right) e^{\lambda_1 t} + \frac{Dy_0}{\lambda_2 - \lambda_1} e^{\lambda_2 t} \quad (9)$$

$$\Delta y = y_0 e^{\lambda_2 t} \quad (10)$$

其中 λ_1 和 λ_2 为特征方程的根，可解得为：

$$\lambda_1 = \sqrt{(A-B)^2 + 4CD(E/F)^{\frac{1}{2}}} \quad \text{和} \quad \lambda_2 = -2\sqrt{EF}$$

正如前面所讨论的，根式只能取正值，因此有 $\lambda_1 > 0 > \lambda_2$ 。当 $t \rightarrow \infty$ 时，方程 (10) 中的 Δy 将趋于零，即 y 稳定在 y_0 上，因而剖面中的 pH 条件是稳定的。而方程 (9) 中的第一项 $e^{\lambda_1 t}$ 将随 $t \rightarrow \infty$ 而不断增大，即微扰 Δx 不断放大，从而使 x 的热力学定态失稳，进入 REE 不断聚集的成矿过程。

以上讨论的是一个十分粗略的模型， $\Delta x (= \Delta[\overline{RE}])$ 不可能无限增长，例如，方程 (2) 中未考虑扩散项，方程 (4) 还应加上其它反应对 pH 的调节作用等等。这些附加条件有可

能控制系统进入一个新的定态,即远离热力学平衡的耗散结构状态,它的物质表现形式就是具有经济规模的风化壳离子吸附型稀土矿床。

四、结 论

风化壳剖面中存在着 pH 值自上而下逐渐增高的梯度,它与风化作用的渐进发育密切相关,并在一定程度上控制了 REE 的富集环境。实验和理论计算均表明:REE 成矿作用是一种不平衡过程。

本文的完成得到宋叔和研究员和黄典豪副研究员的指导,并得到金秉慧、白鸽和袁忠信三位研究员的帮助,在此谨表衷心的感谢!

参 考 文 献

- [1] 杨岳清、胡淙声、罗展明 1981 离子吸附型稀土矿床成矿地质特征及找矿方向 中国地质科学院院报 矿床地质研究所分刊 第2卷 第1号 第102—118页
- [2] 阮道源、朱余德 1984 南岭稀土花岗岩带某地区的岩浆岩与稀土演化 花岗岩地质和成矿关系 国际学术会议论文集 江苏科学技术出版社 第645—657页
- [3] 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 第8卷 第1期 第39—48页
- [4] 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 第62卷 第4期 第327—344页
- [5] 宋云华、沈丽璞 1982 江西某酸性火山岩风化壳中粘土矿物及其形成条件的讨论 矿物学报 第3期 第207—212页
- [6] 杨志明 1987 江西龙南花岗岩稀土风化壳中粘土矿物的研究 地质科学 第1期 第70—80页
- [7] 王贤觉、沈丽璞、宋云华 1980 华南花岗岩稀土风化壳的实验研究 国际交流地质学术论文集(2)——为26届国际地质大会撰写 地质出版社 第139—145页
- [8] 宋云华、沈丽璞 1986 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 第3期 第225—234页
- [9] 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 第63卷 第4期
- [10] 地质矿产部科学技术司 1984 膨润土矿物化性能测试暂行统一方法 湖北科学技术出版社
- [11] 李有谟、徐文 1982 稀土洗出次序的研究, II. 稀土在丙酸铵溶液-阳离子交换树脂体系中分配系数的测定 稀土化学论文集 科学出版社 第57—62页
- [12] 沈小峰、胡岗、姜璐编著 1987 《耗散结构论》 上海人民出版社
- [13] 於崇文 1987 成矿作用与耗散结构 地质学报 第61卷 第4期 第336—349页
- [14] Drever, J. I., 1982, The geochemistry of natural water, Englewood Cliffs. Prentice—Hall, 388p.
- [15] Yariv, S. and Cross, H., 1979, Geochemistry of colloid systems for earth scientists, Berlin, Springer—Verlag, 450p.
- [16] Beall, G. W. et al, 1979, Sorption behavior of trivalent actinides and rare earths on clay minerals, ACS Symposium Series 100, Washington D. C., pp. 201—214.
- [17] Prigogine, I., 1967, Introduction to thermodynamics of irreversible processes, Interscience Publishers, John Wiley & Sons.

RARE EARTH MINERALIZATION IN WEATHERING CRUST—A NONEQUILIBRIUM PROCESS

Wu Chengyu

(Institute of Mineral Deposits, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing)

Abstract

The downward leaching process of REE is responsible for ion-adsorbed type rare earth mineralization during the gradual development of weathering crust in South China. The experimental results show that cation exchange capacities(CEC) of clays are not the control of the process; instead, the strong dependence between adsorption and pH values is a key factor. The measured distribution coefficients (K_d) of REE between clays and solutions, ranging from 1.9 to 24.1 ml/g, are significantly lower than those (10^4-10^5) obtained from the natural environment. The stability analysis for kinetic equations of exchange reaction after linearization proves that its thermodynamical steady-state solution is not stable. It can therefore be concluded that the REE metallogenesis is caused by a nonequilibrium process.

× × × × × × × × × × × ×

(上接84页 continued from p.84)

and apatitoid type.

The ore-forming materials were mainly derived from volcanic materials and next from phosphorous materials in fragments of weathered and denuded paleoplift. Phosphorite was deposited in offshore closed to semi-closed basins where the climate was warm to hot, pH values of seawater were 7.6—8.5, and Eh values were 0—0.77 volt. It occurred in the transitional position from clastic sediments to chemical sediments in phosphorite-siltstone facies, and the shape and dimension of the ore beds were controlled by paleotopography. Through late regional metamorphism, the phosphorite was turned into the apatite deposit.