

地下水对离子吸附型稀土矿的成矿制约

黄海钊, 刘晨晖, 路隆超, 杨桂芳

桂林理工大学地球科学学院, 广西 桂林

收稿日期: 2025年3月10日; 录用日期: 2025年4月4日; 发布日期: 2025年4月16日

摘要

研究探讨了地下水对离子吸附型稀土矿(REE)成矿过程的制约机制。地下水的化学性质, 如pH值、氧化还原电位(Eh)、离子强度以及所含离子类型, 对稀土元素的富集和分异起着关键作用。研究表明, 地下水的这些特性直接影响稀土元素的浓度及其在风化壳中的存在形式, 进而决定了稀土元素的迁移和富集路径。然而, 目前对于地下水淋滤作用下风化壳内稀土元素的解吸、迁移、分异以及再吸附过程仍缺乏清晰的认识。未来研究应重点关注地下水在渗流过程中与风化壳两相之间稀土元素的转移形式和转移量, 以期进一步揭示地下水对离子吸附型稀土矿成矿的制约机制, 为稀土资源的勘探和开发提供理论支持。

关键词

地下水, 离子吸附型稀土矿, 成矿制约, 富集分异

A Discussion on the Application Prospects of Fe Isotopes in Ion-Adsorption Rare Earth Deposits

Haizhao Huang, Chenhui Liu, Longchao Lu, Guifang Yang

College of Earth Science, Guilin University of Technology, Guilin Guangxi

Received: Mar. 10th, 2025; accepted: Apr. 4th, 2025; published: Apr. 16th, 2025

Abstract

This study deeply investigates the mechanisms by which groundwater constrains the formation of ion-adsorption rare earth element (REE) deposits. The chemical properties of groundwater, such as pH, redox potential (Eh), ionic strength, and the types of ions present, play a crucial role in the enrichment and fractionation of REEs. The research shows that these characteristics of groundwater directly affect the concentration of REEs and their forms of existence in the weathering crust, thereby

文章引用: 黄海钊, 刘晨晖, 路隆超, 杨桂芳. 地下水对离子吸附型稀土矿的成矿制约[J]. 地球科学前沿, 2025, 15(4): 443-453. DOI: 10.12677/ag.2025.154045

determining the migration and enrichment pathways of REEs. However, the processes of desorption, migration, fractionation, and re-adsorption of REEs in the weathering crust under the leaching action of groundwater are still not clearly understood. Future research should focus on the forms and amounts of REEs transferred between groundwater and the weathering crust during groundwater infiltration. This will help further reveal the mechanisms by which groundwater constrains the formation of ion-adsorption REE deposits and provide theoretical support for the exploration and development of REE resources.

Keywords

Groundwater, Ion-Adsorption Rare Earth Elements, Mineralization Constraints, Enrichment and Fractionation

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

稀土元素(Rare Earth Elements, REE)是一组具有独特物理和化学性质的元素,包括 15 种镧系元素(从镧 La 到镥 Lu),以及与之性质相似的钪(Sc)和钇(Y),共计 17 种元素。稀土元素根据其原子序数和化学性质,通常被分为轻稀土元素(Light Rare Earth Elements, LREE, 包括镧到钐)和重稀土元素(Heavy Rare Earth Elements, HREE, 包括铈到镥以及钇)。稀土元素因其在现代工业中的关键作用而备受重视,尤其是在新能源、新材料、电子、光学和航空航天等高新技术产业中发挥着不可替代的作用。它们被广泛应用于高性能磁性材料、催化剂、激光器、超导材料和高科技电子产品中,因此被誉为“工业维生素”[1]-[3]。美国地质调查局(USGS)有关稀土报告显示,我国稀土资源最为丰富,储量达 4.4×10^7 t, 约占全球稀土总储量的 33.85%; 其次是越南,储量约 2.2×10^7 t, 占比 16.92%; 巴西和俄罗斯并列第三,储量约 2.1×10^7 t, 占比 16.15% [4]。从 80 年代中期,稀土资源进入“中国时代”之后,我们国家的产量几乎支撑了全球稀土消耗。中国的稀土资源具有多种类型,其中碳质岩相关的稀土矿床是最重要的矿床类型之一,如白云鄂博和牦牛坪矿床,分别是世界上第一大和第三大的此类矿床。这些矿床蕴含了大量的稀土资源,是全球轻稀土的主要供应源。此外,离子吸附型稀土矿床在中国也具有重要地位,是重稀土资源的主要来源[5] (图 1)。

离子吸附型稀土矿(Ion-adsorption Rare Earth Deposits, IRED)是一种独特的稀土矿床类型,主要分布于风化壳中。这种矿床类型自上世纪在我国南方首次发现以来,便因其独特的成矿机制和高含量的重稀土元素而备受全球关注[6]-[8]。与轻稀土资源相比,重稀土元素(如镓、铋、钇等)在现代工业中具有更高的战略价值,但其资源储量相对稀缺[9]。近年来,随着全球对高新技术产业的依赖不断增加,重稀土的需求量也在迅速上升。风化壳型稀土矿床在全球重稀土供应体系中占据主导地位,供应了全球约 90% 的重稀土产量[9]-[11]。因此,对离子吸附型稀土矿床的勘探和研究不仅具有重要的经济意义,还对保障全球稀土资源的稳定供应具有战略意义。

离子吸附型稀土矿的成矿过程是一个复杂的地质作用过程,通常被认为是母岩中含稀土矿物在风化过程中释放的稀土离子,在风化壳非饱和带中随地下水流体在多孔介质环境下发生运移、卸载并最终被保存下来[12] [13]。这一过程涉及多种地质和化学因素的相互作用,包括母岩的成分、风化作用的强度、地下水的化学性质以及风化壳的物理结构等。风化壳型稀土矿床根据矿体内轻重稀土元素的配分可以分

为轻稀土矿和重稀土矿。传统上，风化壳型稀土矿床的稀土元素配分形式被认为主要继承于母岩的稀土组成[14][15]，例如，重稀土矿床通常发育于富含重稀土的母岩风化壳中。然而，近年来的研究发现，在富轻稀土的花岗岩风化壳中也发现了重稀土矿体[16][17]，这种现象表明，成矿过程中可能受到其他因素的显著影响，尤其是地下水的作用。

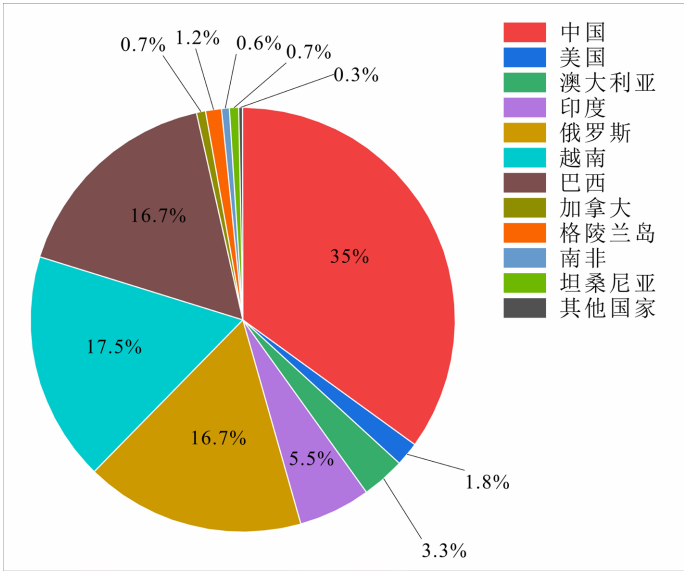


Figure 1. Global reserves of rare earth mineral resources [4]
图 1. 全球稀土矿产资源储[4]

地下水在离子吸附型稀土矿的成矿过程中扮演着至关重要的角色。地下水不仅是矿物风化的物质基础，也是稀土元素迁移和富集的驱动力。地下水的流动可以改变风化壳的化学环境，包括 pH 值、氧化还原电位(Eh)和离子强度等，从而影响稀土元素的赋存形式和迁移能力[15]。例如，地下水的 pH 值变化可以直接影响稀土元素与风化壳中粘土矿物的吸附和解吸过程[18]。在酸性条件下，稀土元素更容易从矿物表面解吸并进入地下水，而在碱性条件下，稀土元素则更容易被吸附并富集[19][20]。此外，地下水中的氧化还原条件也对稀土元素的迁移和富集具有重要影响。例如，Ce³⁺在氧化条件下可以被氧化为 Ce⁴⁺，从而降低其迁移能力并促进其在风化壳中的富集。地下水的化学组成，如离子强度和配体浓度，也对稀土元素的迁移和富集过程产生显著影响。地下水中的配体(如碳酸根、磷酸根和腐殖酸等)可以通过络合作用与稀土元素结合，从而改变其迁移能力[21]。例如，碳酸根离子可以与轻稀土元素形成稳定的络合物，促进其在地下水中的迁移，而磷酸根离子则更容易与重稀土元素结合，从而影响其富集位置[22]。此外，地下水的流动路径和停留时间也对稀土元素的富集具有重要影响。地下水的侧向渗流可能导致稀土元素在风化壳的坡脚处富集，而垂直渗流则可能导致稀土元素在风化壳的下部富集[16]。

近年来的研究还表明，地下水与风化壳之间的相互作用不仅影响稀土元素的迁移和富集，还可能改变风化壳的化学性质和物理结构[23]-[25]。例如，地下水的长期流动可以导致风化壳中矿物的溶解和再沉淀，从而改变风化壳的孔隙结构和渗透性[26]。这种变化进一步影响地下水的流动路径和稀土元素的迁移行为。因此，地下水对离子吸附型稀土矿的成矿过程具有多方面的制约作用，不仅影响稀土元素的赋存形式和迁移能力，还可能通过改变风化壳的化学和物理性质来间接影响稀土元素的富集过程(图 2)。

综上所述，地下水在离子吸附型稀土矿的成矿过程中起着关键作用，其化学性质和流动特征直接影响稀土元素的迁移、富集和保存。因此，深入研究地下水对离子吸附型稀土矿成矿过程的制约机制，不

仅是理解这种新型稀土矿床形成机制的重要前提,也为优化稀土资源的勘探和开发策略提供了科学依据。未来的研究应进一步关注地下水与风化壳相互作用的微观机制,以及这种相互作用对稀土元素迁移和富集的定量影响。此外,结合野外监测和实验模拟,探索不同水文地质条件下稀土元素的迁移规律,将有助于完善离子吸附型稀土矿的成矿理论,并为全球稀土资源的可持续利用提供科学支持。

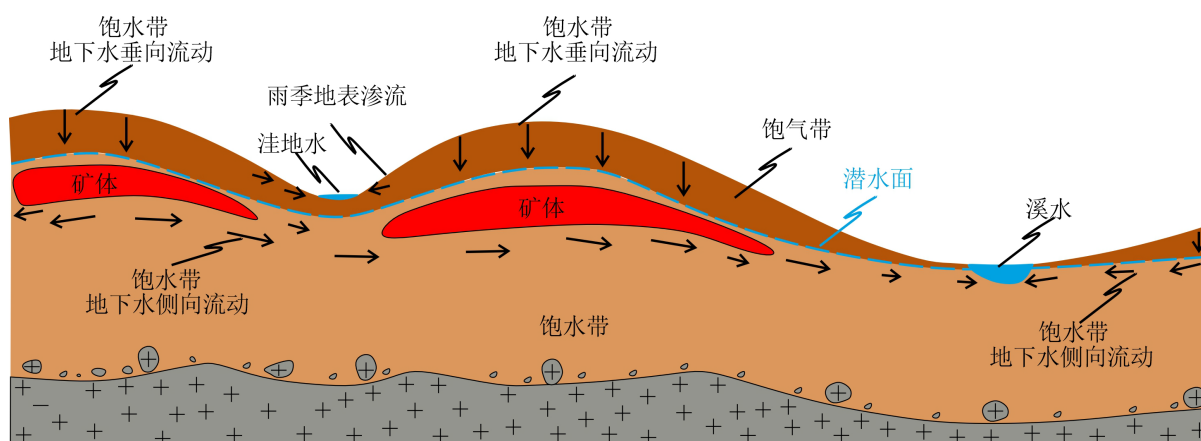


Figure 2. Flow path of groundwater in ion-adsorption type rare earth mineral deposits [26]

图 2. 地下水在离子吸附型稀土矿床中的流动路径[26]

2. 地下水对离子吸附型稀土矿的富集作用

地下水在离子吸附型稀土矿的形成过程中扮演着至关重要的角色。地下水的化学性质,包括 pH 值、氧化还原电位(Eh)、离子强度以及所含离子类型等,对稀土元素在风化壳中的富集过程具有显著影响。这些化学参数不仅决定了稀土元素的存在形式和溶解度,还直接影响其迁移能力和吸附效率。

首先, pH 值的变化对稀土元素的溶解度、吸附能力和存在形态具有重要影响。在酸性条件下($\text{pH} < 5$),稀土元素通常以正离子形式存在(如 REE^{3+}),这种形式的稀土离子更容易被风化壳中的粘土矿物等吸附剂吸附[27]。相反,在碱性条件下($\text{pH} > 8$),稀土元素可能形成氢氧化物沉淀或与其他阴离子(如 CO_3^{2-} 、 OH^-)结合,形成难溶性络合物,从而降低其被吸附的可能性[28]。因此,地下水的 pH 值是控制稀土元素吸附和解吸的关键因素之一。

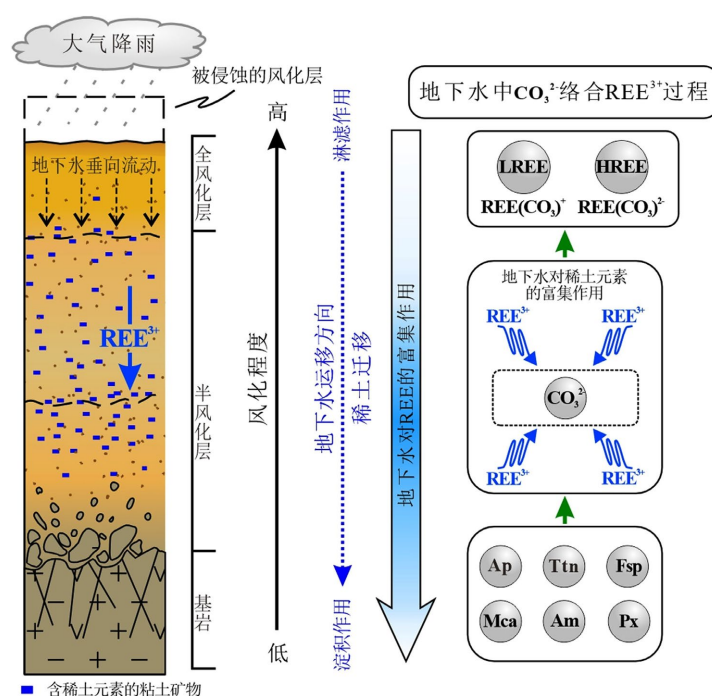
其次,氧化还原电位(Eh)对稀土元素的价态变化具有重要调控作用。例如,铈(Ce)是稀土元素中唯一具有可变价态的元素,其在氧化还原条件变化时会发生 Ce^{3+} 与 Ce^{4+} 之间的转化[14]。 Ce^{4+} 的溶解度远低于 Ce^{3+} ,且形成的 CeO_2 (方铈矿)化学性质稳定,难以迁移。因此,氧化还原条件的变化不仅影响铈的迁移行为,还可能在风化壳中形成明显的铈异常(Ce anomaly),进而影响稀土元素的整体富集模式[29]-[31]。此外,氧化条件下的低 pH 值也会增强稀土元素的迁移能力。低 pH 值会使稀土元素与土壤颗粒之间的结合力减弱,从而更容易被释放到水体中。还原条件下铁锰氧化物的还原溶解也会影响稀土元素的迁移。铁锰氧化物在还原条件下容易被还原溶解,释放出吸附的稀土元素[32]。例如,在赣南典型稀土矿区周边地表水中,地下水化学因素包括氧化还原条件是影响溶解态稀土元素行为的主要因素之一[33]。

离子强度也是影响稀土元素富集的重要因素[34]。地下水的离子强度通过影响稀土元素与吸附剂之间的静电相互作用力,调控稀土元素的吸附效率[27]。高离子强度的地下水会增强粘土矿物对稀土元素的吸附能力,尤其是对重稀土元素(HREE)的吸附更为显著[28] [35]。此外,地下水中的特定离子,如碳酸根(CO_3^{2-})、磷酸根(PO_4^{3-})和腐殖酸等,能与稀土元素形成稳定的络合物,显著影响其迁移与富集行为[18] [22]。例如,轻稀土元素(LREE)更倾向于与碳酸根结合,形成可溶性络合物,从而增强其迁移能力;而重

稀土元素则更易与磷酸根结合，形成难溶性磷酸盐矿物，导致其在风化壳中富集[36]-[38]。

地下水的流动是稀土元素在风化壳中迁移与富集的主要驱动力。在风化壳上部，地下水作为淋滤流体，携带稀土元素向下迁移；而在风化壳下部，地下水流动减缓，稀土元素在此区域内不断富集[8][39]。地下水的流动路径、流速及渗流深度等因素，均会影响稀土元素的富集位置与富集程度[32]。例如，在半坑稀土矿区，地下水以侧向渗流为主，重稀土元素随渗流流体具有较强的迁移能力，在坡脚处明显富集[16]。此外，热带地区旱季和雨季的交替导致的潜水面波动，也可能会引起风化剖面中稀土元素富集位置的变化[40]。这种季节性变化不仅影响稀土元素的迁移路径，还可能改变风化壳中的化学环境，进而影响稀土元素的吸附和解吸过程[41]。

粘土矿物是风化壳中吸附富集稀土元素的主要载体[42]。其吸附能力受粘土矿物类型、组成特征以及地下水化学性质等多重因素的影响[43][44]。实验地球化学研究表明，高岭石、埃洛石等粘土矿物对稀土元素具有较强的吸附能力，且吸附效率受地下水 pH 值、离子强度及 K^+ 浓度等因素的调控[27][28]。此外，稀土元素在地下水中的赋存形式也会影响其在粘土矿物上的吸附富集[45][46]。例如，Munemoto 等(2015)发现，在花岗岩深层弱碱性地下水中，超过 90% 的稀土元素与 CO_3^{2-} 结合，轻稀土以 $REE(CO_3)^+$ 形式存在，优先被粘土矿物吸附卸载；而重稀土则以 $REE(CO_3)_2$ 形式存在，晚于轻稀土卸载(见图 3)。这种赋存形式的差异导致了轻重稀土在风化壳中的分异现象[21](图 3)。



Ap-Apatite; Ttn-Sphene; Fsp-Feldspar; Mca-Mica; Am-Amphibole; Px-Pyroxene; Ilm-Ilmenite; Ant-Anatase; Rt-Rutile; CO_3^{2-} -Carbonate ion

Ap-磷灰石; Ttn-榍石; Fsp-长石; Mca-云母; Am-闪石; Px-辉石; Ilm-钛铁矿; Ant 锐钛矿; Rt-金红石; CO_3^{2-} -碳酸根离子

Figure 3. Migration and enrichment of REE by groundwater

图 3. 地下水对 REE 的迁移与富集过程

尽管地下水对离子吸附型稀土矿的富集作用已得到广泛认可，但目前仍存在诸多挑战与未解之谜。首先，由于地下水深埋于地下，直接测试分析难度较大，导致对地下水化学性质及其对稀土元素富集影

响的了解仍显不足。其次,地下水与风化壳之间的相互作用机制复杂,涉及多相反应、流体动力学及地球化学过程等多个方面,目前尚缺乏系统的研究。例如,地下水在渗流过程中稀土元素的解吸、迁移、分异以及再吸附过程仍不清晰,尤其是在微观尺度上的反应机制尚未完全揭示[40][47]。

未来研究应重点关注以下几个方面:一是加强对地下水化学性质的监测与分析,揭示其对稀土元素富集影响的定量关系。这需要结合野外监测和实验室分析,建立高精度的地下水化学监测网络,以获取更全面的地下水化学数据。二是运用先进的实验模拟技术,模拟地下水与风化壳之间的相互作用过程,探讨稀土元素的迁移与富集机制。例如,通过室内实验模拟不同 pH 值、离子强度和氧化还原条件下的稀土元素吸附和解吸过程,揭示其微观反应机制。三是结合野外地质调查与实验模拟结果,建立地下水对离子吸附型稀土矿富集作用的综合模型。这种模型应考虑地下水流动特征、风化壳的地质结构以及稀土元素的地球化学行为,为稀土矿床的勘探和开发提供理论支持。

综上所述,地下水的化学性质和流动特征对离子吸附型稀土矿的富集过程具有显著影响。未来的研究需要在地下水化学监测、实验模拟和理论模型构建等方面取得突破,以更好地理解地下水在稀土元素富集过程中的作用机制,为稀土资源的可持续利用提供科学依据。

3. 地下水对离子吸附型稀土矿的分异作用

稀土元素(REE)在风化壳中的分异现象是离子吸附型稀土矿的重要特征之一。这种分异现象表现为轻稀土元素(LREE)和重稀土元素(HREE)在风化壳不同部位的富集程度存在显著差异。分异作用不仅影响稀土矿床的品位和开采价值,还对稀土资源的可持续利用具有重要意义。地下水作为风化壳中的重要流体介质,其化学性质和流动特征对稀土元素的分异过程起着关键作用。

广义的地下水包括包气带水、潜水和承压水。在风化壳型稀土矿的研究中,主要涉及包气带水和潜水[15][40]。包气带水是指地下水位以上、未饱和的孔隙和裂隙中的水,其化学性质通常受大气降水和地表有机质的影响,具有较低的离子强度和较高的氧化还原电位(Eh)。潜水则是指地下水位以下的饱和水,其化学性质受深部地质条件和地下水流动路径的影响,离子强度和 pH 值变化较大。这两种地下水类型在风化壳中的分布和流动特征对稀土元素的分异过程具有显著影响。

地下水的化学性质,如 pH 值、氧化还原电位(Eh)、离子强度、离子类型以及 REE 浓度和存在形式,都是影响风化壳内轻重稀土元素分异的潜在因素[11][14]。在风化壳形成过程中,弱酸性地下水(pH 值约为 5~6)通常更有利于矿物的分解和稀土元素的释放[40]。这种弱酸性环境可以促进母岩中稀土矿物的风化,使稀土元素以离子形式进入地下水。随着地下水的流动,稀土元素在风化壳中发生迁移和再富集。研究表明,渗透性较强的包气带有利于稀土元素从富稀土矿物中溶解释放,而相对稳定的高 pH 饱水带有利于高岭石和埃洛石对稀土离子的吸附[26]。这表明在华南地区,地下水酸碱度的变化会影响稀土元素在风化壳中的迁移和富集过程。

稀土元素在风化壳中的分异过程还受到粘土矿物吸附能力的显著影响。Xiao 等(2016)的实验研究表明,溶液中稀土浓度对吸附过程中轻重稀土分异具有重要作用[48]。在低浓度条件下(<20 mg/L),高岭石对 La 和 Nd 的吸附能力略强于 Y,这表明轻稀土元素在低浓度环境中更容易被吸附。然而,当溶液中稀土浓度达到饱和吸附浓度(约 80 mg/L)时,高岭石对 La 和 Nd 的吸附能力可达 Y 的 1.6 倍以上。这种吸附能力的差异导致了轻重稀土在风化壳中的分异现象。此外,粘土矿物的吸附能力还受到地下水化学性质的影响。Yang 等(2019)的研究发现,在较低离子强度下,粘土矿物对 REE 的吸附系数基本一致,但在较高 pH 值条件下,重稀土的吸附系数略高于轻稀土[28]。当离子强度较高时,粘土矿物优先吸附重稀土元素,且随着 pH 值的升高,轻重稀土吸附系数的差异进一步增大。这表明地下水的离子强度和 pH 值对稀土元素的吸附和分异过程具有显著的调控作用。

次生稀土矿物的生成也是稀土元素分异的重要机制之一。次生矿物的形成与地下水的化学组成和 REE 的存在形式密切相关。例如, 地下水中初始磷酸根浓度控制着稀土磷酸盐矿物的形成([22])。轻稀土磷酸盐矿物的溶度积较小, 更容易从水溶液中沉淀, 从而导致轻重稀土在风化壳中的分异现象。此外, 地下水中的其他离子(如碳酸根、硫酸根等)也可以与稀土元素形成络合物, 影响其迁移和沉淀过程。例如, 碳酸根离子可以与轻稀土元素形成稳定的络合物, 促进其在地下水中的迁移, 而磷酸根离子则更容易与重稀土元素结合, 导致其在风化壳中沉淀富集。在华南离子吸附型稀土矿床中, 地下水酸碱度对稀土元素的赋存状态和配分模式有着显著影响。随着地下水酸碱度的变化, 稀土元素在不同矿物中的吸附和固定状态也会发生改变。例如, 在高 pH 环境下, 稀土元素可能会以络合离子的形式存在, 如 $\text{REE}(\text{CO}_3)_2^-$, 而在低 pH 环境下, 可能主要以 REE^{3+} 的形式被吸附。

地下水的流动路径和停留时间也对稀土元素的分异过程产生显著影响。在风化壳中, 地下水的流动路径通常受到地质构造和风化壳孔隙结构的控制。侧向渗流可能导致稀土元素在风化壳的坡脚处富集, 而垂直渗流则可能导致稀土元素在风化壳的下部富集[16]。此外, 地下水的停留时间也会影响稀土元素的分异程度。较短的停留时间可能导致稀土元素在风化壳中均匀分布, 而较长的停留时间则有利于稀土元素的吸附和分异。因此, 地下水的流动特征和风化壳的地质条件共同决定了稀土元素在风化壳中的分异模式。

综上所述, 地下水的化学性质和流动特征对离子吸附型稀土矿的分异过程具有显著影响。地下水的 pH 值、离子强度、氧化还原电位以及离子组成等因素直接调控了稀土元素的迁移和吸附行为, 进而影响了轻重稀土在风化壳中的分异现象。此外, 次生矿物的生成和地下水流动路径也对稀土元素的分异过程起到重要作用。因此, 深入研究地下水与风化壳相互作用的机制, 对于理解离子吸附型稀土矿的成矿过程和优化稀土资源的勘探与开发具有重要意义。未来的研究应进一步关注地下水化学性质的时空变化特征, 以及这种变化对稀土元素分异过程的定量影响。同时, 结合野外监测和实验模拟, 探索不同地质条件下稀土元素的分异规律, 将有助于完善离子吸附型稀土矿的成矿理论, 并为全球稀土资源的可持续利用提供科学依据。

4. 不同水文条件地下水对 REE 富集与分异的影响

离子吸附型稀土矿中地下水化学性质对稀土元素吸附解吸行为有着复杂的影响机制。不同地区由于地质条件、水化学组成等因素的差异, 其影响机制也有所不同。一般来说, 地下水的酸碱度对稀土元素的吸附解吸行为有重要影响。在酸性条件下, 矿物表面的正电荷减少, 与稀土离子的静电吸引力减弱, 从而促进稀土元素的解吸。酸性条件可能改变了矿物表面的电荷性质, 使得稀土离子与矿物表面的结合力增强。例如, 在红壤中, 随着酸雨的 pH 值下降, 稀土元素的解吸量升高, 解吸率与酸雨的 pH 值紧密相关[49]; 相反, 在碱性条件下, 矿物表面的负电荷增加, 与稀土离子的静电吸引力增强, 可能抑制稀土元素的解吸。例如, 在广西地区和赣南地区, 虽然没有明确指出酸碱度的具体影响, 但可以根据普遍的影响机制进行推测。在云南地区的高原低山丘陵地貌下, 地下水的酸碱度也可能通过影响矿物表面电荷来影响稀土元素的吸附解吸[33] [50] [51]。

地下水中的离子浓度也会影响稀土元素的吸附解吸行为。例如, 碳酸根离子、钠离子等可能会与稀土离子发生竞争吸附, 从而影响稀土元素在矿物表面的吸附量。在存在碳酸根离子的情况下, 其浓度或初始稀土浓度较低时, 可能会增强稀土元素的吸附; 但当碳酸根离子浓度较高或在高 pH 值条件下, 溶液中稀土离子与碳酸根离子的络合作用增强, 会与矿物表面竞争稀土离子, 导致稀土吸附量减少。此外, 钠离子在高离子强度下也可能与未络合的稀土离子竞争交换位点, 从而减少稀土吸附量[52]。

腐殖质的存在也会影响稀土元素的吸附解吸行为。在酸性 pH 范围(即 $\text{pH} < 4$), 腐殖质会增强稀土元

素的吸附；而当 pH 高于 4 时，腐殖质会减少稀土元素的吸附。这种影响可能是由于腐殖质在不同 pH 条件下与稀土离子的相互作用方式不同所致[52]。

广西的中酸性火山岩风化壳离子吸附型稀土矿床主要分布在桂西南崇左至凭祥一带。在亚热带季风气候条件以及地表水和地下水的综合作用下，广泛分布的早三叠世中酸性火山岩发生分解。目前尚无明确研究指出该地区地下水化学性质对稀土元素吸附解吸行为的具体影响机制，但可以推测，在这种气候和地质条件下，地下水的酸碱度、离子浓度等因素可能会影响稀土元素在风化壳中的迁移和富集。例如，地下水的酸碱度可能会影响稀土元素的存在形态，进而影响其吸附解吸行为。若地下水呈酸性，可能会促进稀土元素的解吸；若呈碱性，则可能抑制解吸。此外，地下水中的离子浓度也可能通过竞争吸附位点等方式影响稀土元素的吸附解吸[50]。

云南的离子吸附型稀土矿主要分布于滇西南一带，属于高原低山丘陵地貌环境下形成的风化壳型矿床。含矿风化壳的物质组成可分为碎屑矿物、黏土矿物和副矿物三类，黏土矿物是风化壳中 Ree^{3+} 的主要载体。目前虽未明确提及地下水化学性质对稀土元素吸附解吸行为的具体影响，但可以推断，在这种地貌环境下，地下水的流动和化学组成可能会影响稀土元素在风化壳中的分布和迁移。例如，地下水中的离子种类和浓度可能会与稀土元素发生竞争吸附或络合作用，从而影响稀土元素的吸附解吸。此外，地下水的酸碱度也可能对稀土元素的存在形态产生影响，进而影响其吸附解吸行为[51]。

通过研究赣南地区的寻乌矿区(轻稀土矿)、安远矿区(中稀土矿)和龙南矿区(重稀土矿)发现水粒作用、区域地质背景与风化作用、水化学因素都是影响离子吸附型稀土矿区周边水体 DREE 行为的主要因素。矿区周边地表水中稀土含量高是我国离子吸附型稀土矿山开采引发的特殊问题。可以看出，在赣南地区，地下水化学性质与水粒作用、地质背景和风化作用相互关联，共同影响稀土元素的吸附解吸行为。例如，地下水的酸碱度可能会影响稀土元素与矿物表面的结合能力，从而影响吸附解吸。同时，地下水中的离子浓度和种类也可能通过竞争吸附或络合作用影响稀土元素的行为[33]。

综上所述，地下水化学性质(酸碱度、离子浓度、腐殖质等)与地质、气候条件相互作用，共同决定了离子吸附型稀土矿中稀土元素的吸附解吸行为，其机制在不同区域因具体环境参数的差异而呈现显著多样性。未来需结合更多实地研究，进一步揭示特定区域地下水化学性质对稀土元素迁移富集的精准调控机制。

5. 地下水与风化壳相互作用的微观机制

地下水在离子吸附型稀土矿床的风化壳中起着重要的作用。它可以携带溶解的物质在风化壳中流动，促进矿物的溶解和迁移。地下水的运动受到多种因素的影响，如地形、地质结构和水文地质条件等。在风化壳中，地下水通常以缓慢的速度流动，与矿物颗粒充分接触，从而促进了化学反应的发生[19] [47] [53]。风化壳中的矿物在地下水的作用下会发生溶解，释放出稀土元素等物质。例如，含稀土矿物如斜长石、黑云母和角闪石等造岩矿物在地下水的侵蚀下，会逐渐溶解，释放出少量的稀土元素。此外，含稀土副矿物也是基岩稀土元素的重要来源，在风化作用下，这些矿物易破碎解离，成为矿床中稀土离子的主要来源[47] [50]。

溶解在地下水中的稀土元素会随着地下水的流动而迁移。在迁移过程中，稀土元素的行为受到多种因素的影响，如氧化还原条件、pH 值和离子强度等。一般来说，轻稀土元素(LREEs)和重稀土元素(HREEs)在迁移过程中可能会表现出不同的行为。例如，重稀土元素可能更容易被吸附在矿物表面，从而导致其迁移速度相对较慢。风化壳中的矿物表面对稀土元素具有吸附作用[47] [50] [54]。这种吸附作用可以分为离子交换和表面络合两种机制。离子交换是指稀土离子与矿物表面的其他离子进行交换，从而被吸附在矿物表面。表面络合是指稀土离子与矿物表面的官能团形成络合物，从而被吸附在矿物表面。研究表明，

重稀土元素在表面络合作用下更容易被富集,而轻稀土元素在离子交换作用下的吸附相对较弱[47] [50] [54]。pH 值是一个重要的因素。一般来说,随着 pH 值的降低,矿物的溶解速度会加快,从而释放出更多的稀土元素。此外,离子强度、氧化还原条件和温度等因素也会影响地下水与风化壳的相互作用[19]。

地下水与风化壳的相互作用是一个复杂的过程,涉及矿物的溶解、迁移和吸附等多个方面。通过对具体实验数据的分析,我们可以更好地理解这些机制在不同地质环境中的作用。这些研究对于理解地下水的形成和演化、风化壳的稳定性等方面都具有重要的意义。同时,进一步的研究还需要结合更多的实验方法和技术,以深入揭示地下水与风化壳相互作用的微观机制。

6. 结语与展望

本研究系统探讨了地下水对离子吸附型稀土矿成矿过程的制约机制,明确了地下水的化学性质(如 pH 值、氧化还原电位、离子强度和离子类型)对稀土元素富集和分异的显著影响。研究结果表明,地下水的这些特性不仅直接影响稀土元素在风化壳中的浓度和存在形式,还决定了其迁移和富集路径。然而,目前对于地下水淋滤作用下风化壳内稀土元素的解吸、迁移、分异以及再吸附过程仍缺乏清晰的认识,尤其是在地下水与风化壳相互作用过程中稀土元素的转移形式和转移量方面。

未来研究应重点关注以下几个方向:首先,进一步深入研究地下水渗流过程中稀土元素在地下水与风化壳两相之间的转移机制,明确其转移形式和转移量,以揭示地下水对稀土元素富集和分异的定量影响。其次,还应加强对地下水化学性质变化对稀土元素吸附和解吸过程的影响机制研究,以完善稀土矿床成矿理论。通过这些研究,有望为离子吸附型稀土矿的勘探和开发提供更坚实的理论支持,同时为全球稀土资源的可持续利用提供科学依据。

基金项目

本研究受广西研究生教育创新计划项目(项目编号: YCBZ2024175)资助。

参考文献

- [1] Goodenough, K.M., Wall, F. and Merriman, D. (2017) The Rare Earth Elements: Demand, Global Resources, and Challenges for Resourcing Future Generations. *Natural Resources Research*, **27**, 201-216. <https://doi.org/10.1007/s11053-017-9336-5>
- [2] Escudero, A., Becerro, A.I., Carrillo-Carrión, C., Núñez, N.O., Zyuzin, M.V., Laguna, M., *et al.* (2017) Rare Earth Based Nanostructured Materials: Synthesis, Functionalization, Properties and Bioimaging and Biosensing Applications. *Nanophotonics*, **6**, 881-921. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2017-0007>
- [3] Luo, M., Shaitan, K., Qu, X., Bonartsev, A.P. and Lei, B. (2022) Bioactive Rare Earth-Based Inorganic-Organic Hybrid Biomaterials for Wound Healing and Repair. *Applied Materials Today*, **26**, Article 101304. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2021.101304>
- [4] Reston, V.A. (2022) Mineral Commodity Summaries 2022.
- [5] Xie, Y., Hou, Z., Goldfarb, R.J., Guo, X. and Wang, L. (2016) Rare Earth Element Deposits in China. In: *Rare Earth and Critical Elements in Ore Deposits*, Society of Economic Geologists, 115-136. <https://doi.org/10.5382/rev.18.06>
- [6] 洪广言. 稀土化学导论[M]. 北京: 科学出版社, 2014.
- [7] 刘容. 江西安远岗下矿区花岗岩风化壳型稀土矿床的矿物学研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京大学, 2016.
- [8] 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[J]. 岩矿测试, 2013, 32(5): 796-802.
- [9] 周美夫, 李欣禧, 王振朝, 等. 风化壳型稀土和钽矿床成矿过程的研究进展和展望[J]. 科学通报, 2020, 65(33): 3809-3824.
- [10] 张祖海. 华南风化壳离子吸附型稀土矿床[J]. 地质找矿论丛, 1990(1): 57-71.
- [11] 赵芝, 王登红, 王成辉, 等. 离子吸附型稀土找矿及研究新进展[J]. 地质学报, 2019, 93(6): 1454-1465.
- [12] 何宏平, 王珩, 李旭锐, 等. 风化壳型稀土矿床中稀土元素的活化与迁移[J]. 地质力学学报, 2024, 30(5): 707-722.

- [13] Amiel, N., Dror, I. and Berkowitz, B. (2022) Mobility and Retention of Rare Earth Elements in Porous Media. *ACS Omega*, **7**, 19491-19501. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c01180>
- [14] Bao, Z. and Zhao, Z. (2008) Geochemistry of Mineralization with Exchangeable REY in the Weathering Crusts of Granitic Rocks in South China. *Ore Geology Reviews*, **33**, 519-535. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2007.03.005>
- [15] Li, Y.H.M., Zhao, W.W. and Zhou, M. (2017) Nature of Parent Rocks, Mineralization Styles and Ore Genesis of Regolith-Hosted REE Deposits in South China: An Integrated Genetic Model. *Journal of Asian Earth Sciences*, **148**, 65-95. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2017.08.004>
- [16] Li, M.Y.H., Zhou, M. and Williams-Jones, A.E. (2020) Controls on the Dynamics of Rare Earth Elements during Sub-tropical Hillslope Processes and Formation of Regolith-Hosted Deposits. *Economic Geology*, **115**, 1097-1118. <https://doi.org/10.5382/econgeo.4727>
- [17] 赵芝, 王登红, 邹新勇. “寨背式”离子吸附型稀土矿床多类型稀土矿化及其成因[J]. 岩石学报, 2022, 38(2): 356-370.
- [18] Li, M.Y.H., Kwong, H.T., Williams-Jones, A.E. and Zhou, M. (2022) The Thermodynamics of Rare Earth Element Liberation, Mobilization and Supergene Enrichment during Groundwater-Regolith Interaction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **330**, 258-277. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.05.002>
- [19] 张黎, 杨绍文, 倪光清, 等. 滇西南岔河稀土矿风化壳的 pH 值与矿体特征[J]. 稀土, 2021, 42(6): 80-87.
- [20] 孙慧敏, 殷宪强, 王益权. pH 对粘土矿物胶体在饱和多孔介质中运移的影响[J]. 环境科学学报, 2012, 32(2): 419-424.
- [21] Munemoto, T., Ohmori, K. and Iwatsuki, T. (2015) Rare Earth Elements (REE) in Deep Groundwater from Granite and Fracture-Filling Calcite in the Tono Area, Central Japan: Prediction of REE Fractionation in Paleo to Present-Day Groundwater. *Chemical Geology*, **417**, 58-67. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.09.024>
- [22] Sanematsu, K., Kon, Y. and Imai, A. (2015) Influence of Phosphate on Mobility and Adsorption of Rees during Weathering of Granites in Thailand. *Journal of Asian Earth Sciences*, **111**, 14-30. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2015.05.018>
- [23] Wang, M., Hei Li, M.Y., Zhou, M., Zhou, J., Sun, G., Zhou, Y., *et al.* (2024) Enrichment of Rare Earth Elements during the Weathering of Alkaline Igneous Systems: Insights from the Puxiong Regolith-Hosted Rare Earth Element Deposit, SW China. *Economic Geology*, **119**, 161-187. <https://doi.org/10.5382/econgeo.5024>
- [24] 刘昆, 何捷, 焦树林, 等. 粤东花岗岩流域覆盖型风化壳风化特征比较[J]. 生态环境学报, 2008, 17(5): 1937-1941.
- [25] 陆一敢, 方科, 卢见昆, 等. 广西龙江矿区离子吸附型稀土矿成矿规律对比[J]. 桂林理工大学学报, 2015, 35(4): 660-666.
- [26] 黄健. 广东仁居风化壳离子吸附型稀土矿床中稀土元素的富集分异机制研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 中国科学院大学, 2021.
- [27] 高瑜鸿, 范晨子, 许虹, 等. 高岭石和埃洛石-7Å 对稀土元素吸附特征的实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2018, 37(1): 161-168.
- [28] Yang, M., Liang, X., Ma, L., Huang, J., He, H. and Zhu, J. (2019) Adsorption of Rees on Kaolinite and Halloysite: A Link to the REE Distribution on Clays in the Weathering Crust of Granite. *Chemical Geology*, **525**, 210-217. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.07.024>
- [29] Madadi, R., Saeedi, M. and Karbassi, A. (2022) Redox-Induced Mobilization of Rare Earth Elements in Sediments of the Northwestern Part of the Persian Gulf. *International Journal of Environmental Science and Technology*, **19**, 11037-11050. <https://doi.org/10.1007/s13762-022-04322-5>
- [30] Ichimura, K., Sanematsu, K., Kon, Y., Takagi, T. and Murakami, T. (2020) REE Redistributions during Granite Weathering: Implications for Ce Anomaly as a Proxy for Paleoredox States. *American Mineralogist*, **105**, 848-859. <https://doi.org/10.2138/am-2020-7148>
- [31] Janots, E., Bernier, F., Brunet, F., Muñoz, M., Trcera, N., Berger, A., *et al.* (2015) Ce(III) and Ce(IV) (Re)distribution and Fractionation in a Laterite Profile from Madagascar: Insights from in Situ XANES Spectroscopy at the Ce LIII-Edge. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **153**, 134-148. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.01.009>
- [32] 王玉洁, 刘蓓蓓, 万全, 等. 稀土元素在土壤中的释放与迁移研究进展[J]. 生态环境学报, 2021, 30(3): 644-654.
- [33] 于扬, 李德先, 王登红, 等. 溶解态稀土元素在离子吸附型稀土矿区周边地表水中的分布特征及影响因素[J]. 地学前缘, 2017, 24(5): 172-181.
- [34] Zhao, X., Li, N., Huizenga, J.M., Yan, S., Yang, Y. and Niu, H. (2021) Rare Earth Element Enrichment in the Ion-Adsorption Deposits Associated Granites at Mesozoic Extensional Tectonic Setting in South China. *Ore Geology Reviews*, **137**, Article 104317. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2021.104317>
- [35] Tang, J. and Johannesson, K.H. (2010) Rare Earth Elements Adsorption onto Carrizo Sand: Influence of Strong Solution

- Complexation. *Chemical Geology*, **279**, 120-133. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.10.011>
- [36] 郭华明, 张波, 李媛, 等. 内蒙古河套平原高砷地下水中稀土元素含量及分异特征[J]. 地学前缘, 2010, 17(6): 59-66.
- [37] 虎贵朋, 韦刚健, 马金龙, 等. 粤北碳酸盐岩化学风化过程中的元素地球化学行为[J]. 地球化学, 2017, 46(1): 33-45.
- [38] Migdisov, A., Guo, X., Nisbet, H., Xu, H. and Williams-Jones, A.E. (2019) Fractionation of REE, U, and Th in Natural Ore-Forming Hydrothermal Systems: Thermodynamic Modeling. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **128**, 305-319. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.08.032>
- [39] Vinnarasi, F., Srinivasamoorthy, K., Saravanan, K., Gopinath, S., Prakash, R., Ponnumani, G., *et al.* (2020) Rare Earth Elements Geochemistry of Groundwater from Shanmuganadhi, Tamilnadu, India: Chemical Weathering Implications Using Geochemical Mass-Balance Calculations. *Geochemistry*, **80**, Article 125668. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2020.125668>
- [40] Huang, J., He, H., Tan, W., Liang, X., Ma, L., Wang, Y., *et al.* (2021) Groundwater Controls REE Mineralisation in the Regolith of South China. *Chemical Geology*, **577**, Article 120295. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120295>
- [41] 杨恬, 朱照宇, 吴翼, 等. 中国东部地带表土稀土元素的地球化学特征[J]. 地学前缘, 2010, 17(3): 233-241.
- [42] 邱森. 轻重稀土在粘土矿物表面的吸附/解吸差异性机制研究[D]: [博士学位论文]. 赣州: 江西理工大学, 2023.
- [43] Bishop, B.A., Alam, M.S., Flynn, S.L., Chen, N., Hao, W., Ramachandran Shivakumar, K., *et al.* (2024) Rare Earth Element Adsorption to Clay Minerals: Mechanistic Insights and Implications for Recovery from Secondary Sources. *Environmental Science & Technology*, **58**, 7217-7227. <https://doi.org/10.1021/acs.est.4c00974>
- [44] 徐洁, 黄伟光, 王高峰, 等. 风化壳中不同种类黏土矿物对离子态稀土元素富集的贡献——以帽峰山风化剖面为例[J]. 大地构造与成矿学, 2024, 48(2): 270-282.
- [45] Deluca, F., Mongelli, G., Paternoster, M. and Zhu, Y. (2020) Rare Earth Elements Distribution and Geochemical Behaviour in the Volcanic Groundwaters of Mount Vulture, Southern Italy. *Chemical Geology*, **539**, Article 119503. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119503>
- [46] Borst, A.M., Smith, M.P., Finch, A.A., Estrade, G., Villanova-de-Benavent, C., Nason, P., *et al.* (2020) Adsorption of Rare Earth Elements in Regolith-Hosted Clay Deposits. *Nature Communications*, **11**, Article No. 4386. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17801-5>
- [47] Kang, S., Ling, B., Wang, G., Xu, Y., Xu, J., Liang, X., *et al.* (2024) Transport Dynamics of Rare Earth Elements in Weathering Crust Soils. *Science of the Total Environment*, **930**, Article 172843. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.172843>
- [48] Xiao, Y., Huang, L., Long, Z., Feng, Z. and Wang, L. (2016) Adsorption Ability of Rare Earth Elements on Clay Minerals and Its Practical Performance. *Journal of Rare Earths*, **34**, 543-548. [https://doi.org/10.1016/s1002-0721\(16\)60060-1](https://doi.org/10.1016/s1002-0721(16)60060-1)
- [49] 张宇峰, 戴乐美, 武正华, 等. 酸雨对稀土在土壤中吸附和解吸的影响[J]. 农业环境科学学报, 2002, 21(2): 107-109.
- [50] 覃丰, 谭杰, 周业泉, 等. 广西崇左地区火山岩风化壳离子吸附型稀土矿床地质特征及成因[J]. 矿产与地质, 2019, 33(2): 234-241.
- [51] 陆蕾, 王登红, 王成辉, 等. 云南离子吸附型稀土矿成矿规律[J]. 地质学报, 2020, 94(1): 179-191.
- [52] Tang, J. and Johannesson, K.H. (2010) Rare Earth Elements Adsorption Onto Carrizo Sand: Influence of Strong Solution Complexation. *Chemical Geology*, **279**, 120-133. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.10.011>
- [53] 王建文, 黄美俊, 张彦伟. 浅析花岗岩风化壳离子吸附型稀土矿床成矿特征[J]. 西部探矿工程, 2019, 31(11): 122-124+127.
- [54] Wu, Z., Chen, Y., Wang, Y., Xu, Y., Lin, Z., Liang, X., *et al.* (2023) Review of Rare Earth Element (REE) Adsorption on and Desorption from Clay Minerals: Application to Formation and Mining of Ion-Adsorption REE Deposits. *Ore Geology Reviews*, **157**, Article 105446. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2023.105446>