

# 超基性岩红土风化壳中 REE 地球化学： 不同气候风化剖面的对比

付伟<sup>1,2,3</sup>, 黄小荣<sup>3</sup>, 杨梦力<sup>3</sup>, 雷良奇<sup>1,2,3</sup>, 牛虎杰<sup>4</sup>, 张亚倩<sup>3</sup>

1. 桂林理工大学广西矿冶与环境科学实验中心, 广西桂林 541004

2. 桂林理工大学广西隐伏金属矿产勘查重点实验室, 广西桂林 541004

3. 桂林理工大学地球科学学院, 广西桂林 541004

4. 金川集团股份有限公司, 甘肃金昌 737100

**摘要:** 选择印度尼西亚苏拉威西岛 Kolonodale 地区和中国云南省元江地区的 2 个超基性岩红土风化壳为研究对象, 对比研究不同气候环境下超基性岩在红土风化过程中 REE 的地球化学特征及其演化机制。研究发现, 印尼 Kolonodale 和中国元江剖面的 REE 分布型式具有一定的共性规律, 都表现出显著的 REE 表生富集效应(相对于基岩的最大富集系数分别达 44.21 和 236.19)、不均一的轻重稀土分异(分异程度随剖面深度加大而降低)以及剧烈的 Ce 异常正负转换现象(风化壳上部是正 Ce 异常, 风化壳下部是负 Ce 异常)。2 个剖面中 REE 最大富集段的产出位置明显错位, 表现在 Kolonodale 剖面中 REE 最大富集段出现在腐岩层, 而在元江剖面中 REE 最大富集段出现在红土层。质量平衡计算指示, REE 在超基性岩红土化过程中发生了显著的迁移和分异现象, 其地球化学行为受红土剖面 pH 值环境与有机质(O. M.)含量的制约。案例对比分析表明, 气候环境对超基性岩红土化过程中 REE 的地球化学演化具有重要影响。在热带雨林环境的印尼 Kolonodale 剖面中, 风化壳中 REE 主要继承于基岩, 在高强度的红土化作用下, REE 经历了强烈的重新分配和垂向分异。而在亚热带季风气候环境的中国元江剖面中, 风化壳中的 REE 具有更复杂的物源背景, 除继承基岩外还可能叠加了风尘沉积物的影响。元江剖面的红土化程度偏弱, 导致 REE 在表生演化中未发生强烈的淋滤和次生富集作用。

**关键词:** 稀土元素; 红土风化壳; 超基性岩; 气候背景; 地球化学。

**中图分类号:** P618.41; P595

**文章编号:** 1000-2383(2014)06-0716-17

**收稿日期:** 2013-12-01

## REE Geochemistry in the Laterite Crusts Derived from Ultramafic Rocks: Comparative Study of Two Laterite Profiles under Different Climate Condition

Fu Wei<sup>1,2,3</sup>, Huang Xiaorong<sup>3</sup>, Yang Mengli<sup>3</sup>, Lei Liangqi<sup>1,2,3</sup>, Niu Hujie<sup>4</sup>, Zhang Yaqian<sup>3</sup>

1. Guangxi Experiment Center of Mining, Metallurgy and Environmental Sciences, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China

2. Guangxi Key Laboratory of Hidden Metallic Ore Deposits Exploration, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China

3. College of Earth Sciences, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China

4. Jinchuan Group Co., Ltd., Jinchang 737100, China

**Abstract:** To understand the characteristics and evolution of REE during the process of the ultramafic laterization under different climate conditions, two outcrops Kolonodale in Indonesia and Yuanjiang in China are chosen for comparison. It is found that the contents of REE from the laterite crusts are higher than those from the bed rocks in both places (enrichment factor being 44.21 and 236.19 respectively). The indices of differentiation between the LREE and HREE decrease with profile downward toward, and the indice of Ce anomaly shows a shift from the positive Ce anomaly in the upper segment to negative Ce anomaly in the lower part. The difference between the two profiles lies in the distribution of the highest REE enriched segment. The laterite layer represent the most REE enriched for the Yuanjiang, whereas the saprolite layer for the Kolonodale. The evaluation of the mass balance shows remarkable migration and differentiation of REE in the ultramafic laterization process, which were constrained effectively by the pH environment and organic matter.

**基金项目:** 国家自然科学基金青年基金(No. 41102051); 国家自然科学基金(No. 41272394); 广西自然科学基金(No. 2012GXNSFAA053187); 广西重点实验室建设项目(Nos. 11-031-20, 12-071-20); 桂林理工大学“八桂学者”和广西研究生教育创新计划(No. YCSZ2012077)。

**作者简介:** 付伟(1980-), 男, 博士, 副教授, 主要从事矿床地质学及地球化学方向的教学与科研工作。E-mail: fuwei@glut.edu.cn

(O. M.). The results indicate that climate have had great influence on the geochemical evolution of REE during the ultramafic laterization. Under the rainforest climate condition, the REE from the Kolonodale originates mainly from the basal rocks and has experienced intensive redistribution during the laterization; whereas the REE from the Yuanjiang has a mixed source stemming from both the parent rock and aeolian sediment, and it has been through only slight redistribution during the laterization.

**Key words:** rare earth element; laterite crust; ultramafic rock; climate condition; geochemistry.

## 0 引言

红土风化壳是开展表生环境 REE 地球化学研究的理想研究对象。探讨红土风化壳中 REE 的地球化学行为及其分异机制,对于理解 REE 表生成矿、重建风化与成土过程和揭示地壳成分演化等具有重要的意义(Taylor and McLennan, 1985; Laveuf and Cornu, 2009)。前人在该领域已开展了许多卓有成效的工作,取得了众多开创性的认识(Nesbitt, 1979; Braun *et al.*, 1990, 1993, 1998; 池汝安等, 1995; Nesbitt and Markovics, 1997; Oliva *et al.*, 1999; 刘丛强等, 2001; Brown *et al.*, 2003),这些成果为回答红土化作用下 REE 活化、迁移和富集等若干基础科学问题奠定了良好的理论基础。

值得注意的是,在研究对象上,前人研究更多关注于酸性岩浆岩红土风化壳(Braun and Pagel, 1994; Nesbitt and Markovics, 1997; 马英军和刘丛强, 1999; Bao and Zhao, 2008)、基性岩红土风化壳(Patino *et al.*, 2003; 马英军等, 2004; Sanematsu *et al.*, 2011)或沉积岩红土风化壳(王世杰等, 1999; Ji *et al.*, 2004; Gong *et al.*, 2010),而对超基性岩红土风化壳则缺乏重视。事实上,尽管超基性岩红土风化壳的发育范围非常局限,仅可能占地球表面的 1% 左右,但由于超基性岩对风化作用极其敏感,以它为母岩发育的红土风化壳更容易保存关于表生作用的大量地质信息(Laveuf and Cornu, 2009)。近年来, Ndjigui *et al.* (2008, 2009)报道了非洲喀麦隆 Lomié 超基性岩红土风化壳 REE 地球化学研究的成果,增进了人们对超基性岩红土风化壳中 REE 的分布、地球化学特性及其行为的了解,然而鲜有其他案例的后续报道。可见,当前学界对超基性岩红土风化壳中 REE 的地球化学特征及其机理等方面的认识还非常局限,在对不同气候环境下 REE 地球化学行为多样性的对比研究方面也不够。

本文选取发育在热带雨林气候环境下的印度尼西亚苏拉威西岛 Kolonodale 地区的红土风化壳剖面(以下简称 Kolonodale 剖面)以及发育在亚热带季风气候背景下的中国云南省元江地区的红土风化壳剖

面(以下简称元江剖面)作为研究对象,在详细分析这 2 个典型超基性岩红土剖面 REE 地球化学特征的基础上,探讨不同气候背景下超基性岩红土化过程中 REE 表生地球化学行为和演化机制的异同。

## 1 研究区地理与地质背景

### 1.1 Kolonodale 红土剖面

Kolonodale 剖面发育在印尼苏拉威西岛内中苏拉威西省东部沿海的 Kolonodale 地区。该地区属海岛型热带雨林气候,炎热、多雨,有一定的干湿气候交替现象,年平均气温在 25~27 °C 之间,年降水量 2 500 mm 以上。研究剖面所在地区海拔较低,最高海拔不超过 350 m,多低山平台、山脊、山前丘陵等地貌,排水通畅。

在地质背景上, Kolonodale 地区红土风化壳的基岩是蛇纹岩。该岩类在区域上多与橄榄岩、二辉橄榄岩和不同蛇纹岩化程度的超基性岩类混杂发育,组成了东苏拉威西蛇绿岩构造带。东苏拉威西蛇绿岩构造带的发育时代是晚白垩纪—古近纪,它是太平洋板块向欧亚板块俯冲侵位作用的产物(Kadatusmana *et al.*, 2004)。在整个苏拉威西岛东部地区,由于长期遭受热带雨林气候的强烈风化作用,蛇绿岩带内超基性岩体之上普遍发育了厚层的红土风化壳(Golightly, 1979)。在 Kolonodale 一带,发育在蛇纹岩之上的红土风化壳出现了明显的岩相分带(付伟等, 2010, 2012),自上而下发育了红土层(紫红色红土层,土黄色红土层)和腐岩层。其中,红土层的矿物成分以赤铁矿、针铁矿等铁氧化物和氢氧化物为主,还出现少量的蛇纹石和铬铁矿等次要组分,在红土层底部还出现了硅质网脉。而腐岩层中的矿物成分以蛇纹石为主,还包含少量的铁氧化物和氢氧化物、辉石和橄榄石等,风化裂隙中多见硅镁镍矿脉(图 1a)。

### 1.2 元江红土剖面

元江红土剖面出露于中国西南地区的云南省,具体地理位置是云南省元江县与墨江县分界处的安定镇。剖面所在地区属于怒江河谷地带,具有典型的亚热带季风气候环境,年平均气温在 17.5 °C 左右,年降

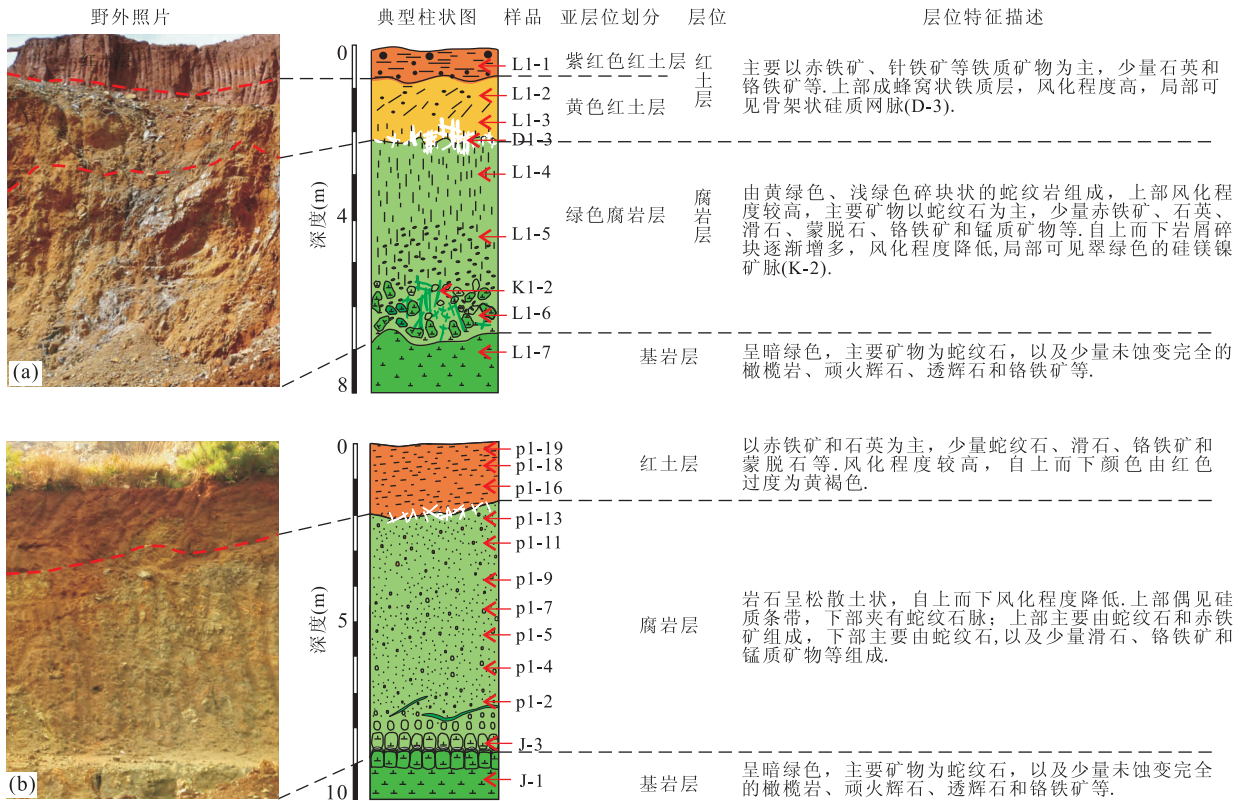


图 1 典型红土风化壳剖面及各层位描述

Fig. 1 Typical laterite weathering profile and lithostratigraphic characteristics

a. Kolonodale 剖面; b. 元江剖面

雨量约 1 100 mm, 存在明显的雨季和旱季. 剖面所在地区海拔在 1 500 m 左右, 中—低山山地地貌, 沟壑纵横, 水系较发育, 排水系统良好.

在地质背景上, 元江红土剖面发育在安定超基性杂岩体之上, 该岩体是哀牢山蛇绿混杂岩带的一部分. 哀牢山蛇绿混杂岩带在中国云南省内绵延数千公里, 由若干个断断续续出露的基性—超基性杂岩体构成, 构造侵位时代为晚三叠系, 指示了中生代早期扬子板块与思茅—印支板块之间碰撞缝合(张旗等, 1995; 莫宣学和潘桂棠, 2006). 安定超基性杂岩体的主体岩性为由橄榄岩和二辉橄榄岩蚀变而来的蛇纹岩. 岩体的外围主要出露上泥盆统和三叠系地层, 其中上泥盆统地层主要是强粘土化蚀变基性火山熔岩及粘土化酸性火山熔岩(方维萱等, 2001), 而三叠系地层主要是砂页岩和板岩(云南省地质矿产局, 1990). 受新生代以来间歇式抬升的区域构造运动的影响(杨立强等, 2010), 安定岩体在相对稳定的地质环境下遭受长期风化, 形成了厚层的红土风化壳. 元江地区的红土风化壳剖面出现了明显的岩相分带(乔富贵等, 2005), 自上而下可分为红土层、腐岩层、基岩层(黄小荣等, 2012). 其中, 红土层矿物成分以赤铁矿

和石英为主, 次要组分还包括蒙脱石、蛇纹石、铬铁矿和滑石等. 而腐岩层的岩相和矿物成分都相对单一, 以蛇纹石矿物为主, 并含少量的铁氧化物和滑石等(图 1b).

## 2 样品描述与分析方法

### 2.1 取样方法

本研究在印尼 Kolonodale 和中国元江地区开展野外考察并选取了典型剖面, 剖面新鲜且风化亚层结构清晰. 剖面取样从风化壳顶部自上而下连续采集, 样品间隔多在 1 m 左右, 不跨层和漏层, 确保从红土层—腐岩—基岩的每一类风化亚层均有控制样品. 取样位置详见图 1. 所有野外取好的样品装入聚乙烯或布制的样品袋中封存运送回实验室, 在室温下晾干后备用.

### 2.2 分析方法

本研究对采集样品开展稀土元素含量、pH 值和有机质(O. M.)含量测试. 所选取样品在常温下进行烘干, 除去表层物质, 并在玛瑙研钵中分别磨至 60 目和 200 目两份备用.

稀土元素测试在中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学重点实验室完成. 稀土元素测试使用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS, PE Elan 6000)进行测试, 详细仪器工作条件及分析测试流程见刘颖等(1996)和章新泉等(2004).

pH和有机质含量测试在广西隐伏金属矿产勘查重点实验室完成. pH使用METTLER TOLEDO SG23 pH/Eh测试仪进行测试, 测试精度为 $\pm 0.01$ . 具体流程为: 称取60目的样品5g, 加入25mL超纯水, 间歇摇动30min, 放置沉淀后对上清液进行测试, 测试温度为25.5℃.

有机质含量测定采用重铬酸钾容量法进行测定. 原理为用过量的标准重铬酸钾硫酸溶液氧化土壤有机碳, 剩余的重铬酸钾用硫酸亚铁溶液滴定, 从所消耗重铬酸钾的量按氧化校正系数计算出有机碳的含量, 再乘以常数1.724得出土壤有机质的含量. 具体实验步骤见中华人民共和国农业行业标准(NY/T1121.6-2006)中第六部分(土壤有机质的测定). 对Kolonodale和元江这2个剖面稀土数据分别用球粒陨石(Sun and McDonough, 1989)和各自的基岩进行标准化, 并分别做其配分模式图.  $\delta\text{Eu}$ 和 $\delta\text{Ce}$ 为球粒陨石标准化计算结果.

### 3 分析结果

表1和表2分别给出了Kolonodale和元江这2个剖面样品的稀土元素含量、pH值和有机质(O.M.)含量测试结果及部分重要参数.

#### 3.1 印尼Kolonodale红土剖面

(1)pH值和有机质(O.M.). Kolonodale剖面中风化产物的pH值介于5.56~8.56之间, 自上而下表现为酸性—中性—弱碱性的变化趋势. 有机质(O.M.)含量在剖面顶部最高, 达到4.82%, 并随着剖面深度加大逐渐降低. 在红土剖面的下部, 有机质含量基本稳定, 大致保持在1.75%~2.70%的低值区间.

(2)REE. 基岩(L1-7)的 $\Sigma\text{REE}$ 值为 $1.55 \times 10^{-6}$ , 而风化壳样品的 $\Sigma\text{REE}$ 值介于 $2.89 \times 10^{-6}$ ~ $65.82 \times 10^{-6}$ 之间, 平均值为 $19.34 \times 10^{-6}$ , 远高于基岩的REE含量. 在各个风化亚层中, 从红土层到腐岩层,  $\Sigma\text{REE}$ 值从 $3.48 \times 10^{-6}$ ~ $15.27 \times 10^{-6}$ (平均值为 $11.83 \times 10^{-6}$ )变化为 $2.89 \times 10^{-6}$ ~ $68.52 \times 10^{-6}$ (平均值为 $26.84 \times 10^{-6}$ ), 表现出波动起伏特征. 整个剖面 $\Sigma\text{REE}$ 最高值出现在腐岩层上段(样品L1-4,

$\Sigma\text{REE}=65.82 \times 10^{-6}$ ), 最低值出现在腐岩层下段(K1-2,  $\Sigma\text{REE}=2.89 \times 10^{-6}$ ). 在轻、重稀土分异特征上, 从红土层到腐岩层LREE/HREE值从1.94~5.76(平均值为4.17)变化为0.76~3.42(平均值为1.63), 整体上呈下降趋势. LREE/HREE最大值出现在腐岩层上段(样品L1-2, LREE/HREE=5.76), 而最低值出现在腐岩层下段(L1-6样品, LREE/HREE=0.76).

Kolonodale剖面的Ce异常特征非常显著, 并且表现出2种截然不同的类型. 在剖面上部的红土层中, Ce表现出明显的正异常,  $\delta\text{Ce}$ 值介于1.59~3.64之间, 平均值为2.78. 而在剖面下部的腐岩层中, 所有样品无一例外地表现出Ce负异常,  $\delta\text{Ce}$ 值介于0.001~0.060之间, 平均值仅为0.020. 基岩 $\delta\text{Ce}$ 异常值为0.260. 与Ce异常相比, 整个剖面的Eu异常相对稳定, 整体上为负异常, 其中风化壳中 $\delta\text{Eu}$ 值介于0.43~0.81之间, 平均值为0.74, 而基岩 $\delta\text{Eu}$ 值为0.62.

在球粒陨石标准化配分模式图上(图2a, 2b, 2c), Kolonodale风化剖面的样品曲线大体分为2类, 剖面上部红土层的样品曲线出现“左”倾斜率和“倒V型”的Ce正异常尖峰(图2a), 而剖面下部腐岩层的样品曲线表现出“平坦”斜率和“V型”的Ce负异常低谷(图2b). 在基岩标准化配分模式图上, 风化产物相对于基岩表现出明显的轻稀土富集效应和Ce异常特征(图3a, 3b).

#### 3.2 元江红土剖面

(1)pH值和有机质(O.M.). 元江剖面的风化壳pH值范围介于5.25~8.00之间, 自上而下表现出稳定的升高趋势. 有机质(O.M.)含量变化趋势与Kolonodale剖面基本一致, 自上而下随着剖面深度加大而降低, 红土层含量介于0.49%~4.70%之间, 而腐岩层介于1.41%~2.63%之间.

(2)REE. 元江剖面风化壳样品的 $\Sigma\text{REE}$ 值介于 $0.22 \times 10^{-6}$ ~ $125.18 \times 10^{-6}$ , 平均值为 $46.61 \times 10^{-6}$ , 高于基岩含量(J-1,  $\Sigma\text{REE}=0.53 \times 10^{-6}$ ). 在不同风化层位中, REE含量变化较大, 从红土层到腐岩层,  $\Sigma\text{REE}$ 值从 $52.75 \times 10^{-6}$ ~ $125.18 \times 10^{-6}$ (平均值为 $98.79 \times 10^{-6}$ )变为 $0.22 \times 10^{-6}$ ~ $112.68 \times 10^{-6}$ (平均值为 $27.04 \times 10^{-6}$ ), 总体表现出“上高下低”趋势.  $\Sigma\text{REE}$ 最高值出现在红土层上段样品中(P1-19,  $\Sigma\text{REE}=125.18 \times 10^{-6}$ ), 而最低值出现在腐岩层下段样品中(J-3,  $\Sigma\text{REE}=0.22 \times 10^{-6}$ ). 在轻、重稀土分异特征上, 红土层LREE/HREE值为7.71~27.97

表 1 Kolonodale 剖面中稀土元素、pH 及有机质含量分析结果

Table 1 The contents of REE, pH and O. M. of the Kolonodale laterite profile

层位	紫红色红土层				黄色红土层				腐岩层			基岩层	
编号	L1-1	L1-2	L1-3	D1-3	L1-4	L1-5	K1-2	L1-6	L1-7				
La	1.165	1.265	0.561	1.144	17.090	4.531	0.996	0.751	0.219				
Ce	7.879	9.741	2.193	0.388	0.062	0.096	0.130	0.063	0.120				
Pr	0.321	0.323	0.202	0.269	4.865	0.286	0.209	0.050	0.053				
Nd	1.261	1.227	0.988	0.914	18.920	1.011	0.739	0.235	0.191				
Sm	0.404	0.363	0.425	0.187	3.456	0.198	0.142	0.122	0.080				
Eu	0.106	0.090	0.106	0.030	0.932	0.084	0.023	0.047	0.023				
Gd	0.438	0.415	0.417	0.177	5.845	0.527	0.189	0.245	0.155				
Tb	0.078	0.077	0.085	0.029	0.888	0.095	0.027	0.053	0.030				
Dy	0.548	0.515	0.570	0.161	6.037	0.708	0.154	0.417	0.213				
Ho	0.127	0.120	0.128	0.031	1.637	0.195	0.034	0.103	0.054				
Er	0.382	0.389	0.392	0.071	4.599	0.582	0.099	0.322	0.153				
Tm	0.071	0.069	0.074	0.011	0.573	0.086	0.014	0.053	0.028				
Yb	0.584	0.579	0.548	0.056	3.059	0.588	0.114	0.404	0.198				
Lu	0.091	0.095	0.087	0.010	0.558	0.095	0.023	0.061	0.031				
Y	2.833	2.952	2.462	0.734	64.92	9.624	1.176	2.750	1.328				
∑REE	13.46	15.27	6.78	3.48	68.52	9.08	2.89	2.93	1.55				
LREE	11.14	13.01	4.48	2.93	45.33	6.21	2.24	1.27	0.69				
HREE	2.32	2.26	2.30	0.55	23.20	2.88	0.65	1.66	0.86				
LREE/HREE	4.80	5.76	1.94	5.37	1.95	2.16	3.42	0.76	0.80				
La <sub>N</sub> /Yb <sub>N</sub>	1.43	1.57	0.73	14.65	4.01	5.53	6.27	1.33	0.79				
δEu	0.77	0.71	0.76	0.50	0.63	0.75	0.43	0.81	0.62				
δCe	3.100	3.640	1.590	0.170	0.001	0.010	0.070	0.060	0.260				
pH	5.56	5.61	5.80	7.66	8.03	7.03	6.98	7.19	8.56				
O. M. (%)	4.82	2.74	1.11	2.22	2.11	2.70	2.67	1.75	3.36				

注:REE单位为 $10^{-6}$ ;REE,pH和O.M.送样测试;黄小荣.

表 2 元江剖面稀土元素、pH 及有机质含量分析结果

Table 2 The contents of REE, pH and O. M. in YuanJiang laterite profile

层位	红土层						腐岩层					基岩层	
编号	p1-19	p1-18	p1-16	p1-13	p1-11	p1-9	p1-7	p1-5	p1-4	p1-2	J-3	J-1	
La	25.120	5.812	7.746	36.500	40.210	18.430	1.095	0.419	0.079	0.068	0.026	0.237	
Ce	53.360	35.970	92.210	0.324	0.262	0.324	0.186	0.440	0.065	0.108	0.071	0.096	
Pr	5.948	1.412	2.419	11.020	5.991	1.377	0.037	0.058	0.011	0.017	0.007	0.018	
Nd	21.720	5.458	9.879	42.180	21.600	4.530	0.123	0.223	0.046	0.056	0.033	0.087	
Sm	3.935	1.026	1.741	5.867	1.867	0.209	0.023	0.039	0.007	0.009	0.010	0.017	
Eu	0.726	0.222	0.340	1.267	0.335	0.031	0.001	0.007	<0.001	0.001	<0.001	0.005	
Gd	3.236	0.992	1.678	6.011	1.942	0.265	0.019	0.039	0.004	0.013	0.010	0.009	
Tb	0.593	0.139	0.192	0.777	0.197	0.019	0.003	0.006	0.001	0.003	0.003	0.002	
Dy	3.949	0.752	0.993	4.179	0.971	0.093	0.026	0.040	0.008	0.021	0.018	0.017	
Ho	0.822	0.146	0.200	0.850	0.226	0.028	0.007	0.010	0.003	0.006	0.004	0.005	
Er	2.507	0.364	0.462	2.041	0.498	0.065	0.023	0.032	0.008	0.021	0.015	0.012	
Tm	0.387	0.054	0.070	0.239	0.049	0.007	0.004	0.004	0.001	0.004	0.002	0.002	
Yb	2.461	0.349	0.421	1.205	0.203	0.050	0.043	0.045	0.009	0.032	0.019	0.020	
Lu	0.419	0.055	0.072	0.222	0.040	0.010	0.007	0.007	<0.001	0.003	0.003	0.003	
Y	20.310	3.490	5.513	26.49	13.500	4.384	0.312	0.297	0.055	0.148	0.111	0.107	
∑REE	125.18	52.75	118.42	112.68	74.39	25.44	1.60	1.37	0.24	0.36	0.22	0.53	
LREE	110.81	49.90	114.34	97.16	70.27	24.90	1.47	1.19	0.21	0.26	0.15	0.46	
HREE	14.37	2.85	4.09	15.52	4.13	0.54	0.13	0.18	0.04	0.10	0.07	0.07	
LREE/HREE	7.71	17.50	27.97	6.26	17.03	46.37	11.10	6.48	5.97	2.51	1.99	6.57	
La <sub>N</sub> /Yb <sub>N</sub>	7.32	11.95	13.20	21.73	142.08	264.40	18.27	6.68	6.30	1.52	0.98	8.50	
δEu	0.60	0.66	0.60	0.65	0.53	0.40	0.14	0.54	0.53	0.28	0.30	1.11	
δCe	1.030 0	2.980 0	5.180 0	0.003 9	0.003 7	0.010 0	0.120 0	0.600 0	0.470 0	0.760 0	1.270 0	0.260 0	
pH	5.25	6.48	6.48	6.65	6.75	7.15	7.15	7.07	7.24	7.15	7.24	8.00	
O. M. (%)	4.70	1.57	0.49	1.17	1.43	1.71	2.04	2.63	1.41	1.62	2.25	3.37	

注:REE单位为 $10^{-6}$ ;表中<0.001的计算过程中按0.001计算;REE,pH和O.M.送样测试;黄小荣.

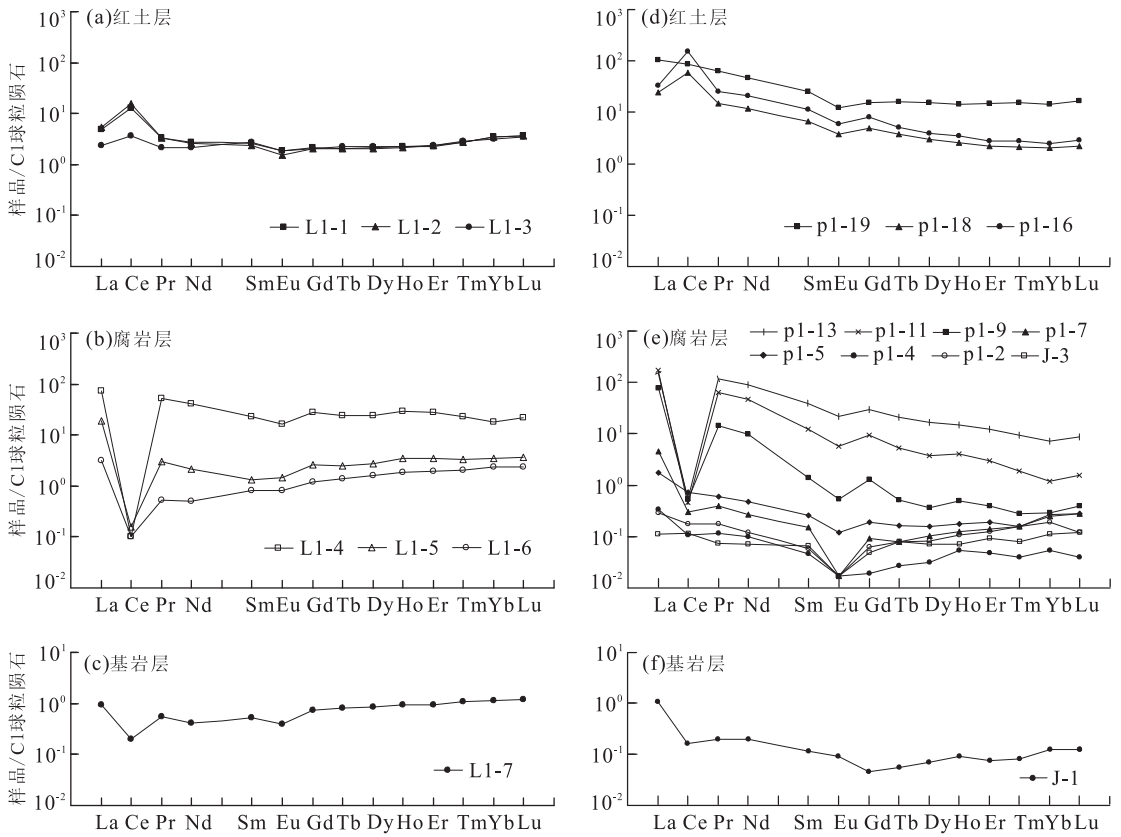


图 2 稀土元素 C1 球粒陨石标准化配分模式

Fig. 2 The REE chondrite normalization pattern of laterite profiles  
a~c. Kolonodale 剖面; d~f. 元江剖面

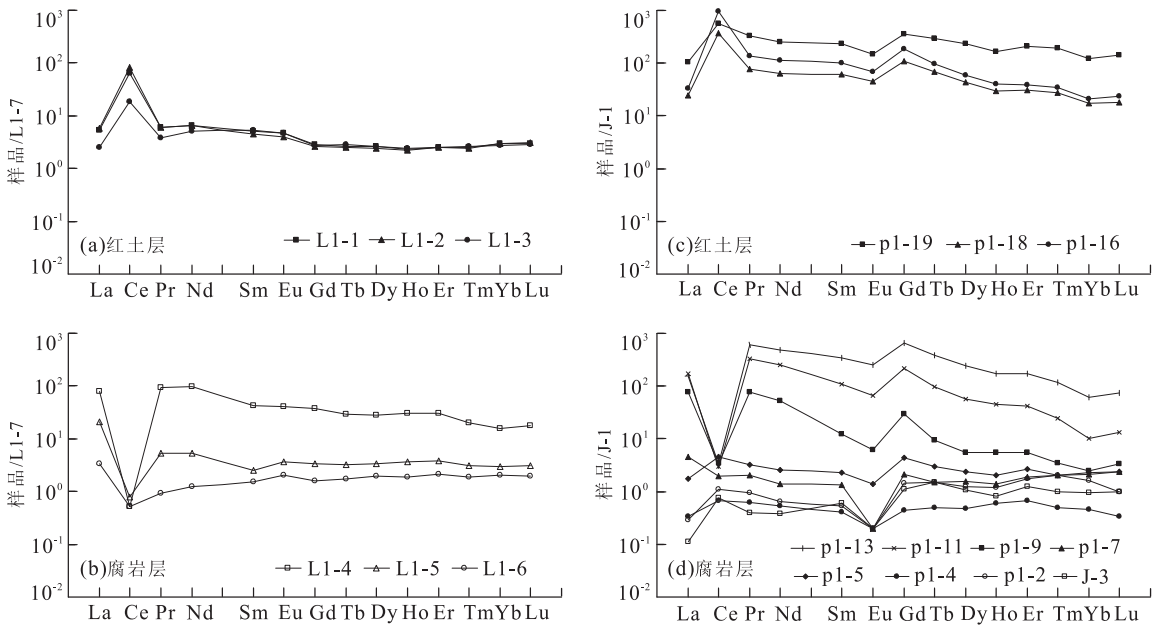


图 3 基岩标准化配分模式

Fig. 3 The bed rocks normalization pattern of laterite profiles  
a, b. Kolonodale 剖面; c, d. 元江剖面

(平均值为 17.73), 腐岩层为 1.99~46.37(平均值为 12.21), 表现为减小趋势. 最高 LREE/HREE 值为 46.37, 出现在腐岩层上段样品中(P1-9); 最低值为 1.99, 出现在腐岩层下段样品中(J-3).

在 Ce 异常特征上, 元江风化剖面同样出现了从剖面上部 Ce 正异常到剖面下部 Ce 负异常的剧烈转换. 在剖面上部的红土层中,  $\delta\text{Ce}$  值介于 1.03~5.18 之间, 平均值为 3.07. 在剖面中下部腐岩层中,  $\delta\text{Ce}$  值介于 0.004~1.270 之间, 平均值为 0.41. 基岩也表现出 Ce 负异常,  $\delta\text{Ce}$  值为 0.26. 除此之外, 整个剖面中 Eu 异常值稳定, 风化产物中 Eu 为负异常,  $\delta\text{Eu}$  值介于 0.14~0.66 之间, 平均值为 0.48.

在球粒陨石标准化配分模式图上(图 2d, 2e, 2f), 元江剖面的样品曲线表现为“左”倾斜率, 但腐岩层的样品曲线明显比红土层的样品曲线略平缓. Ce 异常在配分曲线上表现非常明显, 红土层样品中出现明显的“倒 V 型”尖峰(图 2d), 而腐岩层样品出现“V 型”低谷(图 2e), 两者之间形成鲜明反差. 红土层和腐岩层风化产物相对于基岩的 Ce 异常特征在基岩标准化配分模式图上也表现的非常明显(图 3c, 3d).

## 4 讨论

### 4.1 超基性岩红土风化壳中 REE 的富集规律

在风化作用下, 红土风化壳常常表现出比基岩更丰富的 REE 含量, 这种 REE 的表生富集效应在花岗岩红土风化壳(Bao and Zhao, 2008; Murakami and Ishihara, 2008)、玄武岩红土风化壳(Sanematsu *et al.*, 2011)、碱性岩红土风化壳(Lottermoster, 1990; Morteani and Preinfalk, 1995)以及碳酸盐岩红土风化壳(孙承兴等, 2002)等不同岩类的风化壳中已被广泛报道. 即便基岩中 REE 的背景含量很低, 如碳酸盐岩, 通过风化作用仍然可以产生显著的 REE 富集效应(Ji *et al.*, 2004).

超基性岩中  $\Sigma\text{REE}$  含量普遍不高, 若遭受蛇纹石化蚀变, 岩石中 REE 含量会进一步贫化(Allen and Seyfried, 2005). 然而近年来的研究发现, 超基性岩风化壳具有比基岩更丰富的 REE 含量. Ndjigui *et al.* (2009)报道喀麦隆 Lomie 超基性岩风化壳中 REE 的最高含量可达  $437.043 \times 10^{-6}$ , 相对于基岩( $1.328 \times 10^{-6}$ )的富集系数 329.1 倍之多. 从本文测试数据来看, Kolonodale 剖面与元江剖面中均有不同程度的 REE 富集效应, 如 Kolonodale 剖面中风化壳样品相对于基岩的最高富集系数为 44.21, 而元江剖面更达

到了 236.19. 此外, 在 REE 分布型式上, 2 个剖面也体现出共同点. REE 在不同风化亚层分界线附近会出现跳跃性而非过渡性的显著变化, 如在这 2 个剖面的腐岩层中 REE 的含量仅介于  $1 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-6}$ , 而在红土层中 REE 的含量高达  $10 \times 10^{-6} \sim 100 \times 10^{-6}$ , 其 REE 含量相差近一个数量级.

在基岩中, Kolonodale 与元江剖面的 REE 含量相差无几. 但在风化壳样品中, 元江剖面显然比 Kolonodale 剖面具有更高的富集效应, 尤其是在风化壳上部的红土层中, 元江剖面的平均富集系数达 167.86, 而 Kolonodale 剖面的平均富集系数仅为 6.06. 此外, 这 2 个剖面在 REE 分布型式上也具有一定的差异, 主要表现在 REE 最大富集段的产出位置明显错位. REE 最大富集段在 Kolonodale 剖面出现在风化壳的中部, 即腐岩层中(L1-4, 含量为  $68.52 \times 10^{-6}$ ), 而在元江剖面则出现在风化剖面的顶部, 即红土层中(p1-19, 含量为  $125.18 \times 10^{-6}$ ). 从前人报道的案例来看, REE 最大富集段出现在超基性岩红土风化壳中部的情况比较常见(Ndjigui *et al.*, 2008, 2009), 这与 Kolonodale 剖面非常相似. 而对于 REE 最大富集段出现在超基性岩风化壳上部的现象, 如元江剖面, 则无相似的案例. 从上述的对比可以看出, Kolonodale 剖面与元江剖面的 REE 富集规律既相似又明显不同, 最大的不同表现在 REE 表生富集程度的差异以及最大富集段发育空间的错位, 这暗示了它们应该各自经历了不同的 REE 地球化学演化过程.

### 4.2 超基性岩红土风化壳中 REE 的来源

理论上, 红土风化壳中的 REE 主要继承于基岩. 但红土风化壳是一个开放的体系, 它的物质成分在特定的地质环境中会受到外部物源的影响, 如风尘沉积物、洪积物或坡积物等, 这些风、流水或重力搬运物质的加入都可能改变风化壳物质原地自生演化的轨迹(Laveuf and Cornu, 2009). 那么, 本次研究的风化壳中是否存在来自外部物源的 REE? 这对于进一步探讨 REE 在红土化过程中的地球化学演化至关重要.

质量平衡评价是研究开放地质系统中物质组分变化的常用技术手段, 它对风化壳发育过程中元素的带入和迁出有着较好的反映(Brimhall and Dietrich, 1987; Braun *et al.*, 1993; 郭顺等, 2013), 有助于分析元素的来源、行为和演化轨迹. 开展风化壳的元素质量平衡评价, 参照元素的选择非常关键. 选择参照元素的通用标准是: ①元素的来源和演化路径是单一的, 即该元素只经历了从基岩到风化壳发育的地球化学过程, 无外源输入的干扰; ②元素的表生地球化学

行为是稳定的,或其迁移率相对于系统中其他活动元素而言可以忽略. 通过大量的研究,前人曾提出 Ti (Gong *et al.*, 2010)、Cr (Schellmann, 1989; Gleeson *et al.*, 2004) 和 Th (Braun *et al.*, 1993; 马英军等, 2004) 等可作为惰性元素进行质量平衡计算,并取得了较好的效果. 在本研究中,考虑到:①研究对象是超基性岩风化壳,Cr 在超基性岩中主要赋存于铬铁矿中,元素含量稳定且在风化过程中不易迁移,适合作为风化过程的示踪元素 (Garnier *et al.*, 2008, 2009); ②在超基性风化壳中 Cr 被外源带入的可能性通常低于 Ti 和 Th,这是因为 Ti 和 Th 这 2 种元素在风尘沉积物中的含量都偏高,它们都可能因风尘沉积作用而混入风化壳. 因而,本研究选择 Cr 作为惰性参照元素进行质量平衡计算,该元素的测试数据引自笔者的前期工作 (付伟, 2013. 广西自然科学基金项目《北部湾周边红土型镍矿的控矿条件及成矿机理研究》结题报告).

本研究的质量平衡计算采用公式:  $\alpha\% = [(X_a/I_a)/(X_u/I_u) - 1] \times 100$ , (其中  $\alpha\%$  为迁移率;  $X_a$ : 风化产物某元素含量;  $I_a$ : 风化产物某稳定元素含量;  $X_u$ : 基岩某元素含量;  $I_u$ : 基岩某稳定元素含量;  $\alpha\% > 0$ ,

表示该元素相对于基岩和稳定元素产生了富集,元素的带入;  $\alpha\% < 0$ , 表示该元素遭到淋失;  $\alpha\% = 0$ , 表示该元素没有淋失和富集) 进行计算 (Braun *et al.*, 2005), 进而探讨超基性岩在红土化过程中各元素相对于基岩的带入 (富集) 或迁出 (淋失) 状况, 并对 2 个剖面进行对比研究.

根据质量平衡计算,表 3 和表 4 分别给出了 Kolonodale 和元江这 2 个剖面中 REE 元素沿垂向剖面的迁移率计算结果,图 4 给出了相应的迁移率变化曲线. 笔者重点关注 Kolonodale 和元江剖面风化壳上部 (红土层) 的 REE 迁移状态,对比发现 2 个剖面中 REE 在红土层中的迁移状态明显不同,即在 Kolonodale 剖面中表现为“迁出”,而在元江剖面中则表现为“带入”.

在红土风化壳中,导致元素发生“带入”状态的原因包括外源物质的输入或风化壳内部的元素再分配 (Brimhall and Dietrich, 1987). 在元江剖面中,出现 REE“带入”状态的位置是风化壳的上层,这种情况不可能是风化壳内部元素迁移再分配的结果,而应该指示了外源物质的输入. 那么,这种外源型 REE 来自何处? 野外地质考察表明,元江剖面具有完整且正常的

表 3 Kolonodale 剖面稀土元素质量平衡评价 ( $10^{-6}$ )

Table 3 The mass balance count of REE in the Kolonodale laterite profile

编号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
L1-1	-58.77	408.93	-53.05	-48.83	-60.86	-64.28	-78.10	-79.85	-80.06	-81.77	-80.65	-80.35	-77.14	-77.25
L1-2	-51.86	576.57	-49.21	-46.46	-62.18	-67.39	-77.68	-78.61	-79.85	-81.48	-78.81	-79.46	-75.63	-74.46
L1-3	-83.82	15.45	-75.92	-67.32	-66.44	-70.89	-83.00	-82.10	-83.09	-85.03	-83.81	-83.30	-82.52	-82.27
D1-3	395.32	206.59	381.26	353.75	121.64	23.68	8.28	-8.34	-28.33	-45.57	-56.00	-62.75	-73.18	-69.41
L1-4	2 812.63	-80.72	3 326.05	3 597.21	1 512.39	1 412.43	1 307.47	1 004.79	957.86	1 031.47	1 021.91	663.81	476.64	571.83
L1-5	683.48	-69.71	104.35	100.44	-6.28	38.30	28.75	19.92	25.87	36.75	44.05	16.31	12.46	16.05
K1-2	678.56	85.46	575.07	562.35	203.86	71.19	108.74	54.07	23.77	7.79	10.77	-14.41	-1.44	27.01
L1-6	-42.97	-91.27	-84.31	-79.54	-74.64	-66.02	-73.71	-70.62	-67.44	-68.28	-65.00	-68.52	-66.07	-67.28

表 4 元江剖面稀土元素质量平衡评价 ( $10^{-6}$ )

Table 4 The mass balance count of REE in the Yuanjiang laterite profile

编号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
p1-19	8 809.60	46 623.09	27 677.00	20 885.90	19 357.31	12 105.44	30 124.07	24 823.65	19 426.53	13 719.39	17 461.44	16 165.52	10 243.53	11 640.31
p1-18	732.55	12 620.51	2 563.16	2 029.85	1 948.96	1 407.36	3 642.00	2 259.50	1 401.77	891.33	929.81	816.64	492.42	522.41
p1-16	1 308.59	4 1296.26	5 691.85	4 793.82	4 313.71	2 830.65	7 935.33	4 037.38	2 417.41	1 623.91	1 559.26	1 408.42	807.21	934.35
p1-13	6 764.93	50.44	27 189.81	21 511.19	15 283.62	11 195.31	29 671.15	17 217.39	10 857.58	7 477.75	7 481.46	5 226.71	2 585.64	3 198.55
p1-11	6 978.58	13.87	13 786.32	10 258.45	4 482.01	2 695.34	8 902.58	4 009.57	2 283.04	1 785.81	1 631.44	922.18	323.47	456.29
p1-9	7 898.64	247.15	7 768.66	5 255.73	1 164.55	537.72	2 928.61	877.15	462.70	476.01	457.15	260.00	157.15	242.86
p1-7	260.79	51.30	60.51	10.40	5.65	-84.38	64.85	17.13	19.43	9.32	49.67	56.18	67.89	82.21
p1-5	17.78	205.35	114.67	70.77	52.84	-6.73	188.70	99.87	56.76	33.24	77.66	33.24	49.90	55.45
p1-4	142.78	393.15	345.10	285.10	199.90	45.67	223.71	264.17	242.75	337.00	385.56	264.17	227.75	142.78
p1-2	-60.50	54.86	30.01	-11.40	-27.13	-72.47	98.83	106.48	70.04	65.18	140.89	175.30	120.24	37.65
J-3	-91.04	-39.56	-68.22	-69.00	-51.93	-83.66	-9.20	22.58	-13.48	-34.63	2.15	-18.28	-22.37	-18.28



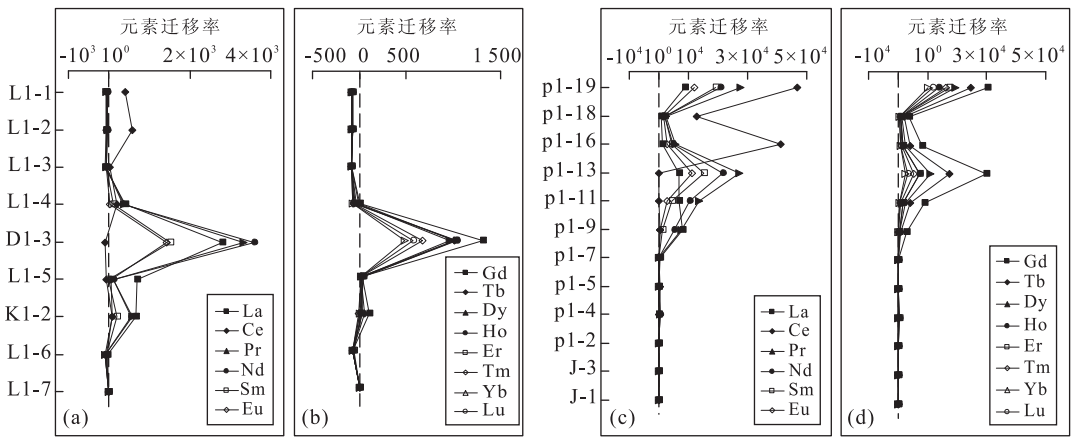


图 4 REE 迁移率变化曲线

Fig. 4 The REE mobility ratio along the laterite profile

a, b. Kolonodale 剖面; c, d. 元江剖面

风化壳剖面结构,未发现旁侧风化壳滑塌构造、流水冲刷堆积构造及相关矿物相,因而可基本排除洪积物和坡积物的影响.本研究认为,导致 REE“带入”的原因很可能是风尘沉积物的混入.这是因为风尘沉积物多为长英质矿物及粘土矿物,这些矿物中 REE 的含量普遍较高,通常接近  $200 \times 10^{-6}$  (陈骏等,1996;叶玮等,2008),若它们参与到超基性岩的红土化过程,则可能致使风化壳顶部的 REE 含量突然升高,这与元江剖面中 REE 最大富集段出现在风化壳顶部的现象是相匹配的.此外,该推断也得到了矿物学证据的支持.显微岩相和 X 衍射分析表明(图 5 和图 6),元江剖面的红土层顶部出现了大量的石英和蒙脱石类矿物成分.这些矿物既不是基岩矿物的残留,也不可能是基岩矿物的风化蚀变产物,而恰是风尘沉积物中常见的矿物相(陈骏,2012).依据区域地质背景判断,区域内上泥盆统地层中大量出露强粘土化蚀变基性火山熔岩及粘土化酸性火山熔岩(方维萱等,2001),这些火山岩风化后的典型矿物组合就是石英和蒙脱石等长英质和粘土类矿物.这些矿物很可能在干燥的气候环境中随季风迁移而形成风尘,并混入元江地区的红土风化壳中.对上述地球化学、矿物学和区域地质背景进行综合判断,元江红土剖面中可能存在近源风尘沉积物的影响,这使得风化壳中 REE 的物源背景非常复杂,表现出继承基岩和叠加风尘沉积物的双重背景.

与 REE 在元江剖面的“带入”不同,它在 Kolonodale 剖面的红土层中表现为“迁出”.这种 REE 在红土层中的“迁出”状态指示了该剖面没有外源性 REE 的输入,它是一种 REE 在红土化作用下被地下水溶液淋滤迁移的正常现象.此外,

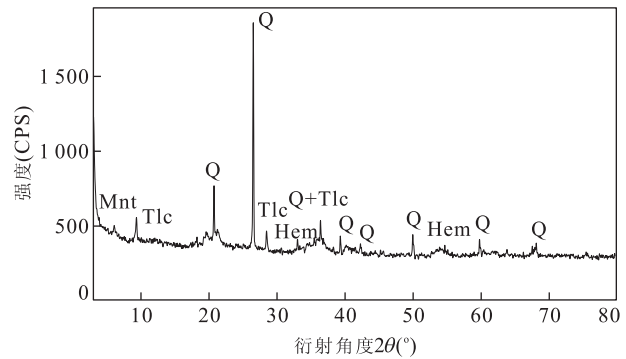


图 5 元江剖面红土层风化产物 X 粉晶衍射

Fig. 5 XRD patterns of the weathering products in the laterite layer of Yuanjiang profile

Mnt. 蒙脱石; Hem. 赤铁矿; Q. 石英; Tlc. 滑石

Kolonodale 剖面的风化壳结构完整,属原地自生风化壳,且在矿物学组分上(付伟等,2012)也未发现能指示外源物质输入的明显证据.这些证据说明,在 Kolonodale 剖面中 REE 的物源是继承基岩的单一属性.

### 4.3 超基性岩红土化过程中 REE 的迁移与分异

REE 在表生风化作用过程中常常作为一个整体而活动.前人研究已表明,REE 表生地球化学行为受土壤 pH 环境、土壤有机质(O. M.)和风化矿物属性等多重因素的制约(王中刚等,1989;马英军等,2004).在 Kolonodale 剖面中,质量平衡计算表明,REE 在红土层中发生了显著的迁出,平均迁移率达  $-46.80\%$ ,指示该层位出现淋失作用.这种作用的发生是因为 Kolonodale 剖面的红土层是一种酸性且富有机质的环境(pH 值介于  $5.56 \sim 5.80$ , O. M. 值介于  $1.11\% \sim 4.82\%$ )(图 7a),它有利于 REE 与

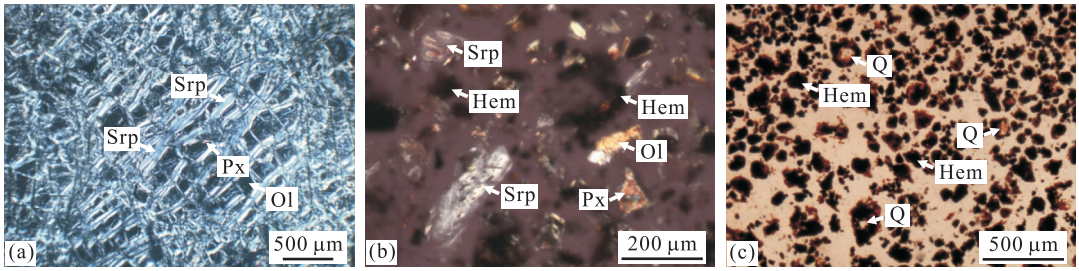


图 6 元江剖面不同风化亚层风化产物的矿物组合

Fig. 6 Mineral assemblage of the weathering products in different layers of Yuanjiang profile

a. 基岩; b. 腐岩层; c. 红土层. Hem. 赤铁矿; Q. 石英; Mnt. 蒙脱石; Srp. 蛇纹石; Ol. 橄榄石; Px. 辉石

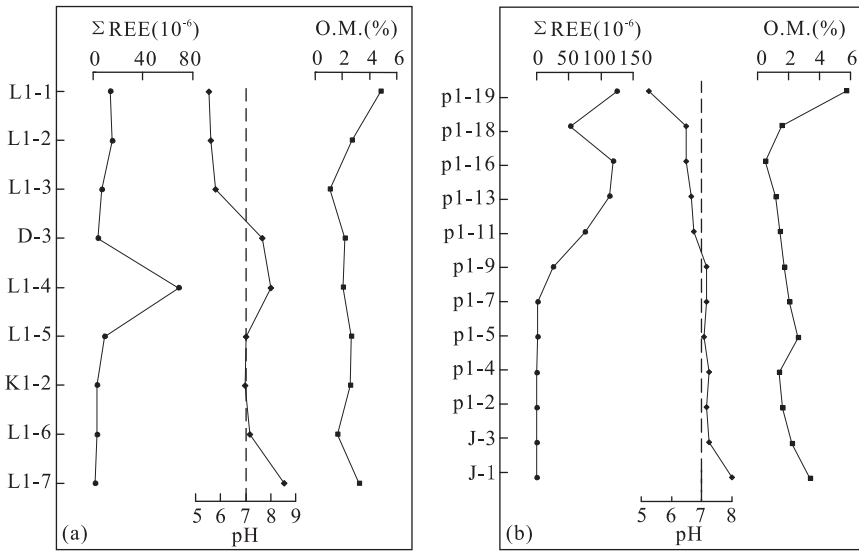


图 7 pH-OM-REE 相关关系

Fig. 7 The correlation pattern of pH-OM-REE

a. Kolonodale 剖面; b. 元江剖面

无机酸根( $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ )结合成无机酸根络合物(Wood, 1990; Gosselin *et al.*, 1992),或与各类有机质结合成有机络合物等形式进行淋滤迁出(陈志澄等, 1994, 1997)。

在 Kolonodale 剖面的腐岩层中, 风化环境具有弱碱性和贫有机质(pH 值介于 6.98~8.03, O. M. 值介于 1.75%~2.70%) (图 7a) 的特点, REE 显示“带入”特征, 其平均迁移率为 +478.10%, 指示 REE 在该层位发育了次生富集作用. 一般认为, 在风化剖面下部的中性或碱性环境下, REE 以离子态被粘土矿物等吸附(宋云华和沈丽璞, 1986; 林传仙和郑作平, 1994; Coppin *et al.*, 2002), 或与针铁矿、赤铁矿以及硬锰矿等铁、锰氧(氢)化物相结合(吸附)等方式沉淀而产生次生富集(刘丛强等, 2001; Ohta and Kawabe, 2001). 但是 Kolonodale 超基性岩红土风化壳中粘土矿物的含量很低, 仅发

现少量的蒙脱石(付伟等, 2010), 它不可能是导致腐岩层中 REE 次生富集的主要矿物载体. 本文初步推断腐岩层中大量发育的蛇纹石矿物可能与该层位的 REE 次生富集有关. 蛇纹石是典型的 1:1 型层状硅酸盐矿物, 与高岭土等粘土矿物同属一个矿物亚类且具有相似的结构单元层, 因而蛇纹石可能具有与高岭土等粘土矿物相类似的 REE 选择吸附效应, 但这种推断尚待今后矿物学实验的进一步证实. 至于 Kolonodale 剖面中 REE 最大富集段出现在腐岩层上部的原因, 可能与该层位出现锰氧化物有关. 在超基性红土风化壳中, 锰氧化物的发育非常普遍, 锰氧化物表面上羟基的质子易解离, 并与稀土离子专性吸附而常产生稀土富集区(冉勇和刘铮, 1992). 由此可见, Kolonodale 剖面中影响 REE 分异的机制至少涉及 2 种: 酸性淋滤作用以及蛇纹石和锰氧化物对 REE 的专性吸附作用, 这 2 种机制的耦合可能

直接影响了剖面中 REE 的垂向分异。

元江剖面在风化壳 pH 值环境、有机质(O. M.) 含量变化及矿物组成等方面与 Kolonodale 剖面基本类似(图 7b),但两者在 REE 地球化学行为上却有一定差异。质量平衡计算表明,在元江剖面的红土层中,REE 的平均迁移率是+9 339.98%,该结果指示在元江剖面中酸性淋滤作用偏弱,它对红土层中 REE 的“迁出”效应被风尘沉积物的“带入”效应完全覆盖。正是由于缺乏充分的淋滤作用,红土剖面上部的 REE 未能充分地向下游迁移和重新分配,致使元江剖面未能像 Kolonodale 剖面一样在风化壳中下部形成 REE 次生富集带。

从上述对比可以看出,REE 的整体地球化学行为在 Kolonodale 和元江剖面中表现出一定的差异。本文认为这种差异与超基性岩风化壳的红土化程度是相关联的。依据 Schellmann(1981)提出的红土化程度指数(S/SAF,其计算公式为  $\text{SiO}_2 / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ ,该比值越小指示红土化程度越大)判断,Kolonodale 剖面(S/SAF 值为 0.04~0.66 之间,平均为 0.31)的红土化程度高于元江剖面(S/SAF 值为 0.33~0.97 之间,平均为 0.62)。在红土化程度高的 Kolonodale 剖面,REE 的整体行为是沿风化壳剖面自上而下迁移,出现了在红土层中酸性淋滤和在腐岩层上部次生富集的再分配现象,而这种行为在红土化程度偏弱的元江剖面则未明显体现。可见,红土化程度是制约 REE 在超基性岩红土风化壳中迁移再分配的关键因素。

REE 的表生地球化学行为不单是整体活动,由于 REE 内部的个体元素之间地球化学属性的微小差异,它们也会产生一定的分异(王中刚等,1989)。在轻重稀土的分异上,Kolonodale 和元江剖面的 LREE/HREE 比值变化趋势基本一致,均表现出“上高下低”的规律。在 Kolonodale 剖面中,以 La 和 Yb 分别代表 LREE 和 HREE,它们在红土层中的平均迁移率分别为-64.81%和-78.43%,指示 HREE 的迁移率高于 LREE,这与前人的研究结果基本一致(宋云华和沈丽璞,1986;池汝安等,1995)。在强烈红土化过程中,LREE 的水解能力和吸附率相对强于 HREE,这导致 LREE 活动性弱而更多地留在表层,而 HREE 在风化壳上层的酸性溶液环境中易形成重碳酸盐和有机络合物等,优先被溶解并向下迁移(吴澄宇等,1989; Johannesson *et al.*, 1995;陈骏等,1996)。但是,若与中酸性岩浆岩红土风化壳相比(吴澄宇等,1989; Braun *et al.*, 1990),

本研究的 2 个超基性岩红土风化壳剖面中轻重稀土的分异程度并不算太突出。

Ce 在超基性岩红土化过程中与其他稀土元素之间产生了强烈的分异,并表现出了显著的 Ce 异常现象(Ndjigui *et al.*, 2008, 2009),这在本研究的 Kolonodale 和元江这 2 个剖面中亦无例外。2 个剖面的共同点是:红土剖面中上部(红土层)的 Ce 正异常与红土剖面下部(腐岩层)的 Ce 负异常形成了鲜明反差。前人在研究花岗岩风化壳(Braun *et al.*, 1990)和碳酸盐岩风化壳(孙承兴等,2002)中也报道了类似的 Ce 异常分布特征,该现象的发育与 Ce 元素独特的表生地球化学行为有关(王中刚等,1989; Braun *et al.*, 1990)。在超基性岩红土风化壳的表层,Ce<sup>3+</sup>在强氧化环境下转变为 Ce<sup>4+</sup>,离子半径减小 15%,这使得离子的表面场强增大而易水解沉淀(Brookins, 1989)。在这种情况下,Ce<sup>4+</sup>可被铁锰氧(氢)氧化物、粘土矿物等吸附(结合)而富集(Ohta and Kawabe, 2001),从而产生 Ce 正异常。此外,陈志澄等(1994, 1997)指出,表层风化壳中富含的大量有机质可能也是影响 Ce 分异的一个因素,Ce 与有机质的络合能力较其他稀土元素要强,可形成较稳定的有机络合物在风化壳表层沉淀下来。

对于腐岩层样品的 Ce 负异常现象,首先可能是继承了基岩的原始 Ce 异常特征,因为 Kolonodale 和元江剖面的基岩都具有较低的 Ce 负异常值( $\delta\text{Ce}$  值仅为 0.26)。但值得注意的是,在 2 个剖面的腐岩层中最大的 Ce 负异常值分别达到了 0.001 和 0.004,分别是基岩的 260 倍和 70.3 倍。可见,导致超基性岩红土风化壳的腐岩层中出现强烈 Ce 负异常现象的原因除继承基岩外还可能另有其他缘由。孙承兴等(2002)研究碳酸盐红土风化壳发现,腐岩层上部岩土界面 Ce<sup>3+</sup>可氧化成 Ce<sup>4+</sup>并与 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>离子结合形成可溶性络合物,并被下渗溶液迁移带出,从而导致了强烈的  $\delta\text{Ce}$  负异常现象。那么,超基性岩红土剖面中的 Ce 负异常现象是否也具有类似的成因机制?以 Kolonodale 剖面为例,腐岩层中出现最强 Ce 负异常的样品是 L1-4,质量平衡计算表明该样品中 Ce 元素迁移率为-80.72%,表现为明显的“迁出”,而相邻的 La 和 Pr 元素迁入率分别为+2 812.86%和+3 326.05%,表现为“带入”。该计算结果指示在 Kolonodale 剖面的腐岩层中,Ce 与相邻 La 和 Pr 元素的地球化学行为截然相反,La 和 Pr 元素存在次生富集,而 Ce 元素则被下渗溶液从风化壳中迁移带出。此外,元江剖面的质量

平衡计算也指示了类似的信息.由此可见,本文认为在超基性岩红土风化壳的腐岩层中出现强烈的 Ce 负异常现象是随着红土化作用的发展而逐步被强化的,早期可能主要继承于基岩,但随着风化壳中水岩作用的增强,地下水对 Ce 元素的选择性“迁出”作用致使腐岩层中 Ce 元素进一步亏损.

相比 Ce 异常,超基性岩红土风化壳中 Eu 异常特征不太显著,这指示 Eu 相对其他稀土元素而言并未出现强烈的分异行为.其中,在 Kolonodale 剖面中,风化产物中 Eu 异常值都比较稳定且与母岩基本接近,这指示了风化产物主要继承了母岩的初始 Eu 异常特征.但在元江剖面中,从母岩到风化产物出现了向 Eu 负异常演化的趋势.这种在风化过程中 Eu 负异常被加剧的现象在花岗岩类风化壳 (Condie *et al.*, 1995) 和玄武岩红土风化壳中 (Huang and Gong, 2001) 均有报道.导致这种现象的可能原因是 Eu 在风化产物中能以不同的价态 ( $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{2+}$ ) 存在,随湿度和酸度的增加,风化壳上层的  $\text{Eu}^{3+}$  垂向迁移到下层并被还原形成  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$  与  $\text{Sr}^{2+}$  等二价阳离子具有相似的地球化学行为而易被地下水淋溶而带出风化壳 (唐涌六等, 1980; 杨恬等, 2010), 这导致 Eu 与其他稀土元素分离,从而产生了 Eu 负异常.

#### 4.4 Kolonodale 和元江红土剖面 REE 演化模式对比

从前述对比可以看出, Kolonodale 和元江剖面中 REE 地球化学特征和行为既反映了超基性岩红土化过程 REE 表生活动的共性规律,也体现出一定的地域性差异.这种元素地球化学行为的地域性差异与所在地区的气候环境直接关联 (Marker and de Oliveira, 1994).

Kolonodale 剖面地处海岛,属热带雨林气候,在高温多雨的表生环境下,母岩遭受风化作用迅速而强烈.REE 最开始随着母岩矿物的分解而被释放.在表层强酸性和富有机质的环境下,REE 主要随着淋滤溶液下渗和迁移,部分被铁氧化物吸附而固定在红土层中.在下渗迁移过程中,随着风化剖面转向中碱性和贫有机质的介质环境,REE 在风化剖面的中部常被锰氧化物或蛇纹石等层状硅酸矿物吸附,形成局部的次生富集带.进入风化壳的深部,随着表生地质作用减弱,腐岩带的下部风化产物的 REE 特征未经强烈改造,整体上以继承基岩为主.在 Kolonodale 地区的超基性岩红土化过程中,由于 HREE 的迁移性偏强,造成了红土剖面上 LREE 与 HREE 的一定程度分异.此外,由于受土壤 pH 环

境、土壤有机质 (O. M.)、风化矿物属性和水岩反应等多重因素的综合影响,红土剖面内 Ce 元素的地球化学行为独特,发育了红土剖面中上部 Ce 正异常与红土剖面下部 Ce 负异常剧烈转换的现象.可见,印尼 Kolonodale 剖面的 REE 地球化学演化是一种单一物源的继承性演化,它在红土化过程中经历了强烈的重新分配和垂向分异,而这种 REE 的高强度表生演化正是对热带雨林气候环境的响应.

相比之下,元江地区地处内陆,邻近青藏高原,长期经历亚热带季风气候环境.中更新世以来,由于青藏高原快速隆起对季风环流产生了放大效应 (李吉均等, 1983), 区内冬、夏季风均显著增强,这使得超基性岩在红土化过程中受到了来自近源风尘沉积物的影响.在这种同风化近源风尘沉积作用的影响下,具有高 REE 背景含量的风尘沉积物加入了红土风化壳,导致元江剖面上部的红土层中产生了较强的 REE 富集效应.但在红土化过程中,元江剖面的红土化程度偏低,风化壳上层的酸性淋滤作用不充分,这导致了在红土剖面的中部未形成 REE 的次生富集带.由此可见,元江剖面的 REE 地球化学演化是一种双物源的复合型演化,受基岩与风尘沉积物的共同制约,它在红土化过程中所表现出来的低强度分异演化正是对亚热带干热季风气候环境的响应,与前述的热带雨林气候环境下的 Kolonodale 剖面形成明显对比.

## 5 结论

(1) 印尼 Kolonodale 和中国元江剖面的 REE 分布型式具有一定的共性规律,它们的风化产物都表现出显著的 REE 表生富集效应 (相对于基岩的最大富集系数分别达 44.21 和 236.19)、不均一的轻重稀土分异 (分异程度随剖面深度加大而降低) 以及剧烈的 Ce 异常正负转换现象 (风化壳上部是正 Ce 异常,风化壳下部是负 Ce 异常). 2 个剖面最大的不同点是 REE 最大富集段的产出位置明显错位,在 Kolonodale 剖面出现于腐岩层,而在元江剖面出现于红土层.

(2) 质量平衡评价表明, Kolonodale 剖面的 REE 主要源自对基岩的继承,而元江剖面的 REE 则可能受基岩和近源风尘沉积物的双重制约.

(3) 在超基性岩红土化过程中,REE 的整体地球化学行为受红土剖面物理化学环境的制约.随着红土剖面自上而下出现从酸性、富有机质到中碱性、

贫有机质的转变, REE 的整体迁移行为出现从红土层中淋滤作用到腐岩层中次生富集作用的演化. REE 内部的地球化学分异主要与个体元素的地球化学属性相关. 在超基性岩红土风化壳中, HREE 比 LREE 更易向风化壳下层迁移. 红土风化壳的上层出现强烈正 Ce 异常是 Ce 被铁锰氧(氢氧)化物吸附以及与有机物络合沉淀等作用耦合的结果, 而红土风化壳的下层出现强烈 Ce 负异常是在继承基岩 Ce 负异常的基础上, 被地下水对 Ce 元素的选择性迁出作用强化所致.

(4) 气候环境对超基性岩红土化过程中 REE 地球化学演化具有重要影响. 在热带雨林环境的印尼 Kolonodale 剖面中, 风化壳中 REE 主要继承于基岩, 在高强度的红土化作用下, REE 经历了强烈的重新分配和垂向分异. 而在亚热带季风气候环境的中国元江剖面中, 风化壳中 REE 具有更复杂的物源背景, 除继承基岩外还可能叠加了风尘沉积物的影响. 元江剖面的红土化程度偏弱, 导致 REE 在表生演化中未发生强烈的淋滤和次生富集作用.

致谢: 在野外工作过程中, 得到 Pan China Indo 公司众多员工、云锡集团童祥总工程师和元江镍业有限公司李松林工程师的热情协助; 在分析测试过程中得到中国科学院广州地球化学研究所陈建林研究员的大力帮助; 匿名审稿专家对论文初稿提出了许多建设性的修改意见, 在此一并致以诚挚的谢意!

## References

- Allen, D. E., Seyfried, W. E., 2005. REE Controls in Ultramafic Hosted MOR Hydrothermal Systems; An Experimental Study at Elevated Temperature and Pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(3): 675–683. doi:10.1016/j.gca.2004.07.016
- 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): 519–535. doi:10.1016/j.oregeorev.2007.03.005
- Braun, J. J., Ngoupayou, J. R. N., Viers, J., et al., 2005. Present Weathering Rates in a Humid Tropical Watershed; Nsimi, South Cameroon. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(2): 357–387. doi:10.1016/j.gca.2004.06.022
- Braun, J. J., Pagel, M., 1994. U, Th and REE in the Akongo Lateritic Profile (SW Cameroon). *Chemical Geology*, 84(1–5): 357–359. doi:10.1016/0009–2541(90)90265–9
- Braun, J. J., Pagel, M., Herbillin, A., et al., 1993. Mobilization and Redistribution of REEs and Thorium in a Syenitic Lateritic Profile; A Mass Balance Study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(18): 4419–4434. doi:10.1016/0016–7037(93)90492–F
- Braun, J. J., Pagel, M., Muller, J. P., et al., 1990. Cerium Anomalies in Lateritic Profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(3): 781–795. doi:10.1016/0016–7037(90)90373–S
- Braun, J. J., Viers, J., Dupré, B., et al., 1998. Solid/Liquid REE Fractionation in the Lateritic System of Goyoum, East Cameroon: The Implication for the Present Dynamics of the Soil Covers of the Humid Tropical Regions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(2): 273–299. doi:10.1016/S0016–7037(97)00344–X
- Bureau of Geology and Mineral Resources of Yunnan Province, 1990. Regional Geology of Yunnan Province. Geological Publishing House, Beijing (in Chinese).
- Brimhall, G. H., Dietrich, W. E., 1987. Constitutive Mass Balance Relations between Chemical Composition, Volume, Density, Porosity, and Strain in Metasomatic Hydrochemical Systems; Results on Weathering and Pedogenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(3): 567–587. doi:10.1016/0016–7037(87)90070–6
- Brookins, D. G., 1989. Aqueous Geochemistry of Rare Earth Elements. In: Lipin, B. R., McKay, G. A., eds., *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements, Reviews in Mineralogy*, Vol. 21. Mineralogical Society of America, Washington, D. C., 201–225.
- Brown, D. J., Helmke, P. A., Clayton, M. K., 2003. Robust Geochemical Indices for Redox and Weathering on a Granitic Laterite Landscape in Central Uganda. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(15): 2711–2723. doi:10.1016/S0016–7037(03)00104–2
- Chen, J., 2012. Progress of Aeolian Sediments and Dust Geochemistry in Asia in the New Century. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 31(5): 433–446 (in Chinese with English abstract).
- Chen, J., Wang, H. T., Lu, H. Y., 1996. Behaviours of REE and Other Trace Elements during Pedological Weathering—Evidence from Chemical Leaching of Loess and Paleosol from the Luoquan Section in Central China. *Acta Geologica Sinica*, 70(1): 61–72 (in Chinese with English abstract).
- Chen, Z. C., Chen, D. H., Yu, S. Y., et al., 1994. A Preliminary Study on the Role of Organic Matter in Dissolution, Migration and Concentration of Rare Earth Elements in Weathering Crust of Granites from South Chi-

- na. *Geochimica*, 23(2): 168—178 (in Chinese with English abstract).
- Chen, Z. C., Yu, S. J., Fu, Q. C., et al., 1997. Study on the Organic Metallogenic Mechanism of Weathering Crust REE Deposits. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 15(3): 244—251 (in Chinese with English abstract).
- Chi, R. A., Xu, J. M., He, P. J., et al., 1995. REE Geochemistry of Granitoid Weathering Crust and Properties of Ores in Southern China. *Geochimica*, 24(3): 261—269 (in Chinese with English abstract).
- Condie, K. C., Dengate, J., Cullers, R. L., 1995. Behavior of Rare Earth Elements in a Paleoweathering Profile on Granodiorite in the Front Range, Colorado, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(2): 279—294. doi:10.1016/0016-7037(94)00280-Y
- Coppin, F., Berger, G., Bauer, A., et al., 2002. Sorption of Lanthanides on Smectite and Kaolinite. *Chemical Geology*, 182(1): 57—68. doi:10.1016/S0009-2541(01)00283-2
- Fang, W. X., Hu, R. Z., Xie, G. Q., et al., 2001. Research and Analysis on Ore-controlling Factors for Mojiang-Yuanjiang Nickel-Gold Deposits in Yunnan, China. *Acta Mineralogica Sinica*, 21(1): 80—88 (in Chinese with English abstract).
- Fu, W., Niu, H. J., Chen, Y. R., et al., 2012. Supergene Enrichment and Mineralization Texture of Nickel in Laterite Weathered Crust from Ultrabasic Rocks: A Case Study of Kolonodale Ore District in Sulawesi Island, Indonesia. *Mineral Deposits*, 31(2): 229—240 (in Chinese with English abstract).
- Fu, W., Zhou, Y. Z., Chen, Y. R., et al., 2010. Geological and Geochemical Characteristics of Laterite Nickel Deposit and Ore Genesis—A Case Study of Kolonodale Deposit in Indonesia Sulawesi, Southeast Asia. *Earth Science Frontiers*, 17(2): 127—139 (in Chinese with English abstract).
- Garnier, J., Quantin, C., Guimares, E., et al., 2008. Can Chromite Weathering be a Source of Cr in Soils. *Mineralogical Magazine*, 72(1): 49—53. doi:10.1180/minmag.2008.072.1.49
- Garnier, J., Quantin, C., Guimares, E., et al., 2009. Understanding the Genesis of Ultramafic Soils and Catena Dynamics in Niquelândia, Brazil. *Geoderma*, 151(3): 204—214. doi:10.1016/j.geoderma.2009.04.020
- Gleeson, S. A., Herrington, R. J., Durango, J., et al., 2004. The Mineralogy and Geochemistry of the Cerro Matoso SA Ni Laterite Deposit, Montelibano, Colombia. *Economic Geology*, 99(6): 1197—1213. doi:10.2113/gseeconomicgeology.99.6.1197
- Golightly, J. P., 1979. Geology of the Soroako Nickeliferous Laterite Deposits. In: Evans, D. J. I., Shoemaker, R. S., Veltman, H., eds., International Laterite Symposium. New York, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 38—56.
- Gong, Q. J., Zhang, G. X., Zhang, J., et al., 2010. Behavior of REE Fractionation during Weathering of Dolomite Regolith Profile in Southwest China. *Acta Geologica Sinica*, 84(6): 1447—1469. doi:10.1111/j.1755-6724.2010.00339.x
- Gosselin, D. C., Smith, M. R., Lepel, E. A., et al., 1992. Rare Earth Elements in Chloride-Rich Groundwater, Palo Duro Basin, Texas, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(4): 1495—1505. doi:10.1016/0016-7037(92)90219-9
- Guo, S., Ye, K., Chen, Y., et al., 2013. Introduction of Mass-Balance Calculation Method for Component Transfer during the Opening of a Geological System. *Acta Petrologica Sinica*, 29(5): 1486—1498 (in Chinese with English abstract).
- Huang, C. M., Gong, Z. T., 2001. Geochemical Implication of Rare Earth Elements in Process of Soil Development. *Journal of Rare Earth*, 19(1): 57—62.
- Huang, X. R., Fu, W., Niu, H. J., et al., 2012. The Vertical Structure and Mineral Composition of Yuanjiang Laterite Nickel Deposit, Yunnan. *Mineral Deposits*, 31(S): 1127—1128 (in Chinese).
- Ji, H. B., Wang, S. J., Ouyang, Z. Y., et al., 2004. Geochemistry of Red Residua Underlying Dolomites in Karst Terrains of Yunnan-Guizhou Plateau II. The Mobility of Rare Earth Elements during Weathering. *Chemical Geology*, 203(1): 29—50. doi:10.1016/j.chemgeo.2003.08.013
- Johannesson, K. H., Stetzenbach, K. J., Hodge, V. F., 1995. Speciation of the Rare Earth Element Neodymium in Groundwaters of the Nevada Test Site and Yucca Mountain and Implications for Actinide Solubility. *Applied Geochemistry*, 10(5): 565—572. doi:10.1016/0883-2927(95)00028-3
- Kadatusmana, A., Miyashita, S., Maruyama, S., et al., 2004. Petrology, Geochemistry and Paleogeographic Reconstruction of the East Sulawesi Ophiolite, Indonesia. *Tectonophysics*, 392(1): 55—83. doi:10.1016/j.tecto.2004.04.008
- Laveuf, C., Cornu, S., 2009. A Review on the Potentiality of Rare Earth Elements to Trace Pedogenetic Processes.

- Geoderma*, 154(1): 1–12. doi: 10. 1016/j. geoderma. 2009. 10. 002
- Li, J. J., Zhang, L. Y., Deng, Y. X., et al., 1983. Mount Lu Quaternary Environmental Evolution and Landscape Development. *Science in China (Series B)*, 13(8): 734–745 (in Chinese).
- Lin, C. X., Zheng, Z. P., 1994. Experimental Studies on Met-allogenetic Mechanism of Weathering Crust-Leaching REE Deposits in Southern China. *Geochimica*, 23(2): 189–198 (in Chinese with English abstract).
- Liu, C. Q., Wu, J. H., Yu, W. H., 2001. Ferric Hydroxide Colloid/Water Interface and Fractionation of Rare Earth Elements in Surface Water—Experimental Study of pH Control Mechanism. *Science in China (Series D)*, 31(10): 873–880 (in Chinese).
- Liu, Y., Liu, H. C., Li, X. H., 1996. Simultaneous and Pre-cise Determination of 40 Trace Elements in Rock Sam-ples Using ICP-MS. *Geochimica*, 25(6): 552–558 (in Chinese with English abstract).
- Lottermoster, B. G., 1990. Rare-Earth Element Mineraliza-tion within the Mt Weld Carbonatite Laterite, Westen Australia. *Lithos*, 24(2): 151–167. doi: 10. 1016/0024-4937(90)90022-S
- Ma, Y. J., Huo, R. K., Xu Z. F., et al., 2004. REE Behavior and Influence Factors during Chemical Weathering. *Ad-vance in Earth Sciences*, 19(1): 87–94 (in Chinese with English abstract).
- Ma, Y. J., Liu C. Q., 1999. Chemical Weathering of Trace Element Geochemistry—Take the Case of Jiangxi Long-nan Biotite Granite Weathering Crust as an Example. *Chinese Science Bulletin*, 44(22): 2433–2437 (in Chi-nese).
- Marker, A., de Oliveira, J. J., 1994. Climatic and Morpholog-ical Control of Rare Earth Element Distribution in Weathering Mantles on Alkaline Rocks. *Catena*, 21(2): 179–193. doi: 10. 1016/0341-8162(94)90011-6
- Mo, X. X., Pan, G. T., 2006. From the Tethys to the Forma-tion of the Qinghai-Tibet Plateau: Constrained by Tectono-Magmatic Events. *Earth Science Frontiers*, 13(6): 43–51 (in Chinese with English abstract).
- Morteani, G., Preinfalk, C., 1995. REE Distribution and REE Carriers in Laterites Formed on the Alkaline Com-plexes of Araxá and Catalo (Brazil). In: Jones, A. P., Wall, F., Williams, C. T., eds., Rare Earth Minerals. Chemistry, Origin and Ore Deposits. Chapman & Hall, London, 227–255.
- Murakami, H., Ishihara, S., 2008. REE Mineralization of Weathered Crust and Clay Sediment on Granitic Rocks in the Sanyo Belt, SW Japan and Southern Jiangxi Prov-ince, China. *Resource Geology*, 58(4): 373–401. doi: 10. 1111/j. 1751-3928. 2008. 00071. x
- Ndjigui, P. D., Bilong, P., Bitom, D., 2009. Negative Cerium Anomalies in the Saprolite Zone of Serpentine Lateritic Proles in the Lomié Ultramafic Complex, South-East Cameroon. *Journal of African Earth Sciences*, 53(1): 59–69. doi: 10. 1016/j. jafrearsci. 2008. 09. 002
- Ndjigui, P. D., Bilong, P., Bitom, D., et al., 2008. Mobiliza-tion and Distribution of Major and Trace Elements in Two Weathering Proles Developed on Serpentinites in the Lomié Ultramafic Complex, South-East Cameroon. *Journal of African Earth Sciences*, 50(5): 305–328. doi: 10. 1016/j. jafrearsci. 2007. 10. 006
- Nesbitt, H. W., 1979. Mobility and Fractionation of Rare Earth Elements during Weathering of a Granodiorite. *Nature*, 279: 206–210. doi: 10. 1038/279206a0
- Nesbitt H. W., Markovics, G., 1997. Weathering of Grano-dioritic Crust, Long-Term Storage of Elements in Weathering Profiles, and Petrogenesis of Siliciclastic Sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(8): 1653–1670. doi: 10. 1016/S0016-7037(97)00031-8
- Ohta, A., Kawabe, I., 2001. REE (III) Adsorption onto Mn Di-oxide ( $\sigma\text{-MnO}_2$ ) and Fe Oxyhydroxide; Ce (III) Oxidation by  $\sigma\text{-MnO}_2$ . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(5): 695–703. doi: 10. 1016/S0016-7037(00)00578-0
- Oliva, P., Viers, J., Dupré, B., et al., 1999. The Effect of Organic Matter on Chemical Weathering: Study of a Small Tropical Watershed; Nsimi-Zoétélé Site, Came-roon. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(23): 4013–4035. doi: 10. 1016/S0016-7037(99)00306-3
- Patino, L. C., Velbel, M. A., Price, J. R., et al., 2003. Trace Element Mobility during Spheroidal Weathering of Basalts and Andesites in Hawaii and Guatemala. *Chemical Geology*, 202(3): 343–364. doi: 10. 1016/j. chemgeo. 2003. 01. 002
- Qiao, F. G., Zhu, J. Y., Tian, Y. L., et al., 2005. Nickel Re-sources Distribution in the World and Nickel Resources of Yunnan. *Yunnan Geology*, 24(4): 395–401 (in Chi-nese with English abstract).
- Ran, Y., Liu, Z., 1992. Specific Adsorption of Rare Earth El-ements by Soil and Oxides and the Mechanism. *Chinese Science Bulletin*, 37(18): 1705–1709 (in Chinese).
- Sanematsu, K., Moriyama, T., Sotouky, L., et al., 2011. Mobility of Rare Earth Elements in Basalt-Derived Lat-erite at the Bolaven Plateau, Southern Laos. *Resource Geology*, 61(2): 140–158. doi: 10. 1111/j. 1751-3928. 2011. 00155. x

- Schellmann, W. , 1981. Considerations on the Definition and Classification of Laterites. In: Laterisation Processes. Proceedings of the International Seminar on Lateritisation Processes. Trivandrum, Indian, 1979. Balkema, Rotterdam, 1—10.
- Schellmann W. , 1989. Composition and Origin of Lateritic Nickel Ore at Tagaung Taung, Burma. *Mineralium Deposita*, 24(3): 161—168. doi: 10. 1007/BF00206438
- Song, Y. H. , Shen, L. P. , 1986. REE Geochemistry of the Weathered Crust of Acid Volcanic Rocks—An Experimental Study. *Geochimica*, 15(3): 225—234 (in Chinese with English abstract).
- Sun, C. X. , Wang, S. J. , Ji, H. B. , 2002. Formation Mechanism of the Superhigh Concentration of REE and the Strong Negative Ce Anomalies in the Carbonate Rock Weathering Profiles in Guizhou Province, China. *Geochimica*, 31(2): 119—128 (in Chinese with English abstract).
- Sun, S. S. , McDonough, W. F. , 1989. Chemical and Isotopic Systematics of Oceanic Basalts; Implications for Mantle Composition and Processes. In: Saunders, A. D. , Norry M. J. , eds. , Magmatism in the Ocean Basins. Geological Society Special Publication 42, London, 313—345.
- Tang, S. L. , Sun, J. X. , Tu, S. D. , et al. , 1980. Rare Earth Elements in Some Soils from Guangzhou. *Acta Petrologica Sinica*, 17(4): 299—307 (in Chinese with English abstract).
- Taylor, S. R. , McLennan, S. M. , 1985. The Continental Crust; Its Composition and Evolution. Blackwell Scientific Publication, London.
- Wang, S. J. , Ji, H. B. , Ouyang, Z. Y. , et al. , 1999. A Preliminary Study of Carbonate Rock Weathering Pedogenesis. *Science in China (Series D)*, 29(5): 441—449 (in Chinese).
- Wang, Z. G. , Yu, X. Y. , Zhao, Z. H. , et al. , 1989. Rare Earth Element Geochemistry. Science Press, Beijing, 133—359 (in Chinese).
- Wood, S. A. , 1990. The Aqueous Geochemistry of the Rare-Earth Elements and Yttrium; Review of Available Low-Temperature Data for Inorganic Complexes and the Inorganic REE Speciation of Natural Waters. *Chemical Geology*, 82: 159—186. doi: 10. 1016/0009—2541(90) 90080—Q
- Wu, C. Y. , Huang, D. H. , Guo, Z. X. , 1989. REE Geochemistry in the Weathering Process of Granites in Longnan County, Jiangxi Province. *Acta Geologica Sinica*, 63(4): 349—362, 387—388 (in Chinese with English abstract).
- Yang, L. Q. , Liu, J. T. , Zhang, C. , et al. , 2010. Superimposed Orogenesis and Metallogenesis; An Example from the Orogenic Gold Deposits in Ailaoshan Gold Belt, Southwest China. *Acta Petrologica Sinica*, 26(6): 1723—1739 (in Chinese with English abstract).
- Yang, T. , Zhu, Z. Y. , Wu, Y. , et al. , 2010. Rare Earth Elements Geochemistry in Topsoils from the Eastern Part of China. *Earth Science Frontiers*, 17(3): 233—241 (in Chinese with English abstract).
- Ye, W. , Yang, L. H. , Zhu, L. D. , et al. , 2008. Characteristics and Origin of Rare Earth Elements of Vermicular Red Earth in Middle Sub-Tropic Zone. *Scientia Geographica Sinica*, 28(1): 40—44 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, Q. , Zhou, D. J. , Li, X. Y. , et al. , 1995. Characteristics and Geneses of Shuanggou Ophiolites, Yunnan Province, China. *Acta Petrologica Sinica*, 11 (Suppl. ): 190—202 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, X. Q. , Liu, J. L. , Jiang, Y. M. , et al. , 2004. Determination of Trace REEs and Non-REEs Impurities in High Pure Lanthanum Oxide by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 25(4): 204—208 (in Chinese with English abstract).

### 附中文参考文献

- 云南省地质矿产局, 1990. 云南省区域地质志. 北京: 地质出版社.
- 陈骏, 2012. 新世纪亚洲风尘系统地球化学研究进展. 矿物岩石地球化学通报, 31(5): 433—446.
- 陈骏, 王洪涛, 鹿化煜, 1996. 陕西洛川黄土沉积物中稀土元素及其他微量元素的化学淋滤研究. 地质学报, 70(1): 61—72.
- 陈志澄, 陈达慧, 俞受璠, 等, 1994. 试论有机质在华南花岗岩风化壳 REE 溶出、迁移和富集中的作用. 地球化学, 23(2): 168—178.
- 陈志澄, 俞受璠, 符群策, 等, 1997. 风化壳稀土矿有机成矿机理研究. 中国稀土学报, 15(3): 244—251.
- 池汝安, 徐景明, 何培炯, 等, 1995. 华南花岗岩风化壳中稀土元素地球化学及矿石性质研究. 地球化学, 24(3): 261—269.
- 方维萱, 胡瑞忠, 谢桂青, 等, 2001. 云南墨江镍金矿床主要控矿因素分析与研究. 矿物学报, 21(1): 80—88.
- 付伟, 牛虎杰, 陈远荣, 等, 2012. 超基性岩红土风化壳中镍的表生富集规律及矿化结构研究——以印尼苏拉威西岛 Kolonodale 矿区为例. 矿床地质, 31(2): 229—240.
- 付伟, 周永章, 陈远荣, 等, 2010. 东南亚红土镍矿床地质地球化学特征及成因探讨——以印尼苏拉威西岛



- Kolonodale 矿床为例. 地学前缘, 17(2): 127—139.
- 郭顺, 叶凯, 陈意, 等, 2013. 开放地质体系中物质迁移质量平衡计算方法介绍. 岩石学报, 29(5): 1486—1498.
- 黄小荣, 付伟, 牛虎杰, 等, 2012. 云南元江富镍红土风化壳的垂向结构及矿物组成. 矿床地质, 31(增刊): 1127—1128.
- 李吉均, 张林源, 邓养鑫, 等, 1983. 庐山第四纪环境演变和地貌发育问题. 中国科学(B辑), 13(8): 734—745.
- 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.
- 刘丛强, 吴佳红, 于文辉, 2001. 氢氧化铁胶体/水界面作用与地表水中稀土元素的分异——pH 控制机理的实验研究. 中国科学(D辑), 31(10): 873—880.
- 刘颖, 刘海臣, 李献华, 1996. 用 ICP-MS 准确测定岩石样品中的 40 余种微量元素. 地球化学, 25(6): 552—558.
- 马英军, 霍润科, 徐志方, 等, 2004. 化学风化作用中的稀土元素行为及其影响因素. 地球科学进展, 19(1): 87—94.
- 马英军, 刘丛强, 1999. 化学风化作用中的微量元素地球化学——以江西龙南黑云母花岗岩风化壳为例. 科学通报, 44(22): 2433—2437.
- 莫宣学, 潘桂棠, 2006. 从特提斯到青藏高原形成: 构造—岩浆事件的约束. 地学前缘, 13(6): 43—51.
- 乔富贵, 朱杰勇, 田毓龙, 等, 2005. 全球镍资源分布及云南镍矿床. 云南地质, 24(4): 395—401.
- 冉勇, 刘铮, 1992. 土壤和氧化物对稀土元素的专性吸附及其机理. 科学通报, 37(18): 1705—1709.
- 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, 15(3): 225—234.
- 孙承兴, 王世杰, 季宏兵, 2002. 碳酸盐岩风化成土过程中 REE 超常富集及 Ce 强烈亏损的地球化学机理. 地球化学, 31(2): 119—128.
- 唐诵六, 孙景信, 屠树德, 等, 1980. 广州土壤中的稀土元素. 土壤学报, 17(4): 299—307.
- 王世杰, 季宏兵, 欧阳自远, 等, 1999. 碳酸盐岩风化成土作用的初步研究. 中国科学(D辑), 29(5): 441—449.
- 王中刚, 于学元, 赵振华, 等, 1989. 稀土元素地球化学. 北京: 科学出版社, 133—359.
- 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—362, 387—388.
- 杨立强, 刘江涛, 张闯, 等, 2010. 哀牢山造山型金成矿系统: 复合造山构造演化与成矿作用初探. 岩石学报, 26(6): 1723—1739.
- 杨恬, 朱照宇, 吴翼, 等, 2010. 中国东部地带表土稀土元素的地球化学特征. 地学前缘, 17(3): 233—241.
- 叶玮, 杨立辉, 朱丽东, 等, 2008. 中亚热带网纹红土的稀土元素特征与成因分析. 地理科学, 28(1): 40—44.
- 张旗, 周德进, 李秀云, 等, 1995. 云南双沟蛇绿岩的特征和成因. 岩石学报, 11(增刊): 190—202.
- 章新泉, 刘晶磊, 姜玉梅, 等, 2004. 电感耦合等离子体质谱法测定高纯氧化镧中稀土和非稀土杂质. 质谱学报, 25(4): 204—208.