

南岭热带—亚热带风化壳中稀土元素 赋存形式的初步研究*

吴澄宇 卢海龙 徐磊明 侯磊

(中国地质科学院矿床地质研究所, 北京)

提 要:通过对南岭及海南岛热带—亚热带地区几十个风化壳剖面中稀土元素分布特征的研究表明, REE 有如下五种主要赋存形式: (1) 呈可交换状态赋存于粘土中; (2) 富集于次生铁锰氧化物中; (3) 呈次生稀土矿物或类似的富稀土微质点; (4) 风化残余稀土 (或含稀土) 副矿物; (5) 赋存于残留造岩矿物碎屑中。控制化学风化条件下 REE 淋滤、沉淀的主要因素是原岩中稀土赋存矿物的稳定性、介质环境的 pH 和 Eh 条件、REE 的电子层结构及其化学键性质以及风化粘土矿物的种类和阳离子交换能力。

主题词: REE 赋存形式 化学风化作用 热带—亚热带气候 南岭地区

REE 的地球化学示踪作用被广泛应用于地质研究的各个领域, 已有一些文献对有关 REE 在热带—亚热带大陆化学风化环境中的行为进行了研究^[1~3, 16~19]。然而, 迄今对 REE 在风化壳中赋存形式的研究工作却开展得较少, 对于此薄弱环节的弥补将有助于理解 REE 在表生化学风化条件下淋滤、迁移和沉淀的机理, 奠定有关地球化学勘查的基础与准则。本文是作者近年来在江西、广东、广西和海南岛等地开展风化壳 REE 地球化学研究工作的部分成果。

1 南岭热带—亚热带风化壳的主要特征

南岭地区绝大部分 (北纬 $26^{\circ} \sim 22^{\circ}$) 属亚热带气候, 仅雷州半岛和海南岛 (后者虽不属于南岭范畴, 但亦包括在本文范围内讨论) 属北热带。年平均温度自北向南从 16°C 逐渐升至 23°C 左右, 年降雨量一般在 $1600 \sim 2000 \text{ mm}$ ^[4]。风化壳类型亦呈现有规律的转变, 湘、赣、粤、桂、闽广大地区发育的“红色风化壳”属“高岭土型”, 以高岭石、埃洛石 ($7 \text{ \AA}$) 为主, 少量三水铝石、铁锰氧化物、蒙脱石、伊利石和蛭石等。厚度数米至数十米, 自上而下可划分为表土层、全风化层和半风化层, 其中的粘土矿物依次逐渐减少, 而残留的长石、石英增多, 相应的磨蚀 pH 值自 $4.5 \sim 5.2$ 逐渐增至 6.5 ^[2, 5~8]。沿海部分地区和海南岛则以“红土

* 国家自然科学基金青年基金项目 (编号 49000039) 的部分成果

吴澄宇, 男, 1957 年出生, 博士, 副研究员, 主要从事稀有、稀土及贵金属矿床地质和地球化学研究。邮政编码: 100037

1991-6-23 收稿, 1991-7-30 修改回

型”风化壳为主,一般厚十几米以上,大量发育三水铝石和铁氧化物,其次为高岭石等粘土矿物,土壤呈酸性。在福建漳浦和海南岛蓬莱等地形成了玄武岩风化淋滤型铝土矿^[9](孙惠军,1983^①,汪寿松等,1981^②)

2 风化壳 REE 的含量和分布

对发育在闪长岩、辉绿岩、玄武岩以及各种花岗质岩石(包括钾长花岗岩、二长花岗岩、碱长花岗岩、石英二长岩、石英正长岩、花岗闪长岩、流纹岩、混合岩等)之上的几十个风化壳取样点的全风化层样品和部分系统剖面样品采用 ICP 方法分析了 REE 含量^③,其值变化于 $180 \times 10^{-6} \sim 2000 \times 10^{-6}$ 。 $\Sigma Ce/\Sigma Y$ 、 $Y/\Sigma REE$ 和 Eu/Eu^* 值变化非常大,分别为 0.2~10、0.05~0.6 和 0.007~0.5,它们主要取决于风化壳母岩特征和风化环境中 REE 的分馏作用,因此平均值的统计是没有意义的。一般来说, Ce/Ce^* 在表土层呈正异常(1.5~4.7),在全风化层为负异常(0.6~0.13),HREE 在剖面下部相对富集,并且淋滤作用可造成 REE 总量在全风化层比原岩增高 2~5 倍^[1,2,10,11]。

3 REE 的赋存形式

3.1 可交换状态

由于各种粘土矿物具有程度不同的阳离子交换能力,且 REE 类似碱金属和碱土金属具有很强的离子键性^[20],因此,它们可被粘土矿物吸附。大量研究表明^[1,2,10,12]:这种交换作用主要发生在高岭石或埃洛石(7 Å)矿物的表面,或蒙脱石的层间;REE 表现为正电性,可用电解质溶液洗脱。粘土对 REE 的吸附能力随介质 pH 值的增高而增强。表 1 列出对几种不同岩性风化壳全土和采用 5% $(NH_4)_2SO_4$ 溶液浸取下来的 REE 含量计算得到的浸取率(%),除 Ce 之外,其值变化于 32%~98%。多数情况下,随原子序数增大,浸取率逐渐降低;但鹤山共和黑云母花岗岩及会昌岚山闪长岩脉的风化壳样品与此情况相反。Ce 的浸取率通常 <10%,个别可达 56%,表明其可交换形式所占比例很低。

3.2 次生铁锰氧化物

风化壳中的铁锰氧化物有几种主要产出形式:①沿构造裂隙淀积成脉。例如,产于江西省龙南地区白云母钾长-碱长花岗岩风化壳中由淋滤作用形成的赤铁矿脉,其分布受构造节理控制,倾向 $267^\circ \angle 81^\circ$,脉宽 0.5~2 cm,密集排列,呈红褐色,X 射线衍射分析表明^④:主要由赤铁矿和少量石英组成,局部含有锰质;②由黑云母、角闪石等暗色矿物分解后析出的铁、锰质与粘土凝聚而成的疏松团块。例如在江西省全南县城关花岗斑岩风化壳中便有这种黑褐色团块产出,其直径约 0.5~1 cm,呈团粒状,疏松、污手,与周围黄土色粘土无截然界线。主要成分含 Al_2O_3 20.2%, K_2O 6%, Fe_2O_3 4.4% 和 MnO_2 4.8%^⑤。经 X 射线衍射^⑥ 和差热分析^⑦ 其主要矿物成分为正长石、石英、软锰矿和高岭石类矿物;③在红土型

①、② 均为内部资料;③ 由地矿部岩矿测试研究所完成

④ 由潘家华、王立本完成;⑤ 地矿部岩矿测试研究所 ICP 方法;

⑥ 由王立本、潘家华完成;⑦ 由郑立煊完成

表 1 南岭地区不同岩性风化壳粘土中REE的浸取率(%)

Table 1. Leaching ratios of REE from clay in weathering crusts of different protoliths, Nanling area (in percentage)

采样地点	风化壳原岩	样品号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
江西寻乌	石英正长岩	NH-4	83.8	1.2	74.7	74.0	64.0	70.0	64.9	47.9
江西全南	花岗斑岩	YK87-1	72.6	7.6	78.4	94.3	70.2	77.7	65.2	65.2
江西会昌	闪长岩脉	LA87-1	56.3	13.7	62.6	63.5	65.3	67.3	78.6	—
广东和平	流纹岩	XC87-1	97.4	56.6	96.2	93.4	90.5	93.0	85.5	—
广东龙川	辉绿岩	HTL87-1	98.4	55.1	95.8	—	93.9	97.7	88.4	90.0
广东乳源	白云母碱长花岗岩	ZhP-4	75.1	4.9	80.7	76.4	68.6	74.2	67.7	63.4
广东鹤山	黑云母花岗岩	K87-1	35.2	1.6	41.2	48.6	51.9	60.2	59.2	68.4
广西陆川	石英二长岩	QW-8	55.4	5.8	63.1	67.8	67.1	73.9	64.3	51.9
海南岛万宁	花岗岩	H89-8	79.3	34.2	70.8	78.3	75.0	81.5	70.7	85.2
采样地点	风化壳原岩	样品号	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	总浸取率
江西寻乌	石英正长岩	NH-4	49.8	47.6	52.2	33.6	32.2	35.7	63.6	51.3
江西全南	花岗斑岩	YK87-1	54.9	57.3	48.9	43.5	44.8	25.6	53.6	51.8
江西会昌	闪长岩脉	LA87-1	80.1	79.4	80.5	72.0	75.3	73.2	85.3	61.7
广东和平	流纹岩	XC87-1	74.8	65.7	62.5	53.9	47.6	50.5	70.0	82.1
广东龙川	辉绿岩	HTL87-1	79.1	76.8	94.4	92.9	77.0	80.2	79.2	88.6
广东乳源	白云母碱长花岗岩	ZhP-4	59.6	59.4	55.3	50.3	44.5	43.7	70.0	61.7
广东鹤山	黑云母花岗岩	K87-1	56.8	57.9	78.3	82.6	67.1	79.6	54.7	42.0
广西陆川	石英二长岩	QW-8	57.7	57.8	67.0	60.7	61.2	56.1	67.4	55.6
海南岛万宁	花岗岩	H89-8	74.6	74.7	74.0	68.5	62.9	73.8	84.3	65.7

注: 由地矿部岩矿测试所采用ICP方法测定风化壳粘土和5% (NH₄)₂SO₄浸取液的REE含量后计算

风化壳强烈淋滤的酸性环境中, 表土层中常形成一些铁质姜结石, 例如海南岛万宁县和乐附近的花岗岩风化壳中, 姜结石呈不规则状, 直径1~2 cm, 在距地表1m以内最发育, 含量可达10%~20%, 主要成分为赤铁矿和石英。

表2列出上述三种不同产状的铁、锰氧化物及其共存风化壳粘土的REE含量。可以看出:

(1) 产于龙南和全南地区高岭土型风化壳中的赤铁矿脉和富锰质粘土团块均强烈富集了REE, 含量分别高达 2625×10^{-6} 和 13707×10^{-6} , 相对于介质粘土的富集系数介于1.2~80; 而海南岛和乐的铁质姜结石则无REE富集, 甚至含量低于共存的风化红土, 它可能反映了酸性条件下REE的强烈淋滤作用。

(2) 赤铁矿中的REE分布型式均与其赋存的风化壳粘土的相似(图1)。龙南赤铁矿富HREE, 而和乐姜结石相对富LREE, $\Sigma Ce/\Sigma Y$ 比值分别为0.1和4.3, 它们均比风化壳粘土的该比值(0.25和5.0)略有降低。全南富锰质团块却强烈富集了LREE, $\Sigma Ce/\Sigma Y$ 比值高达43.3, 而在风化壳粘土中仅为2.7。这似乎表明软锰矿对LREE的聚集具有明显的选择性, 而赤铁矿则基本没有。全南样品中显著的Tb和Y亏损(图1)不大可能出自分析误差, 而反映了风化条件下Tb和Y的异常行为。铈在赤铁矿和锰质团块中均为正异常($Ce/Ce^* 1.5 \sim 2.9$), 这与大多数表土层样品的情形一致^[2]。

表 2 南岭部分地区风化壳铁锰氧化物中的REE含量 (10^{-6})

Table 2. REE contents of ferromanganese oxides from weathering crusts in parts of Nanling area

采样地点	样 品 号	描 述	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho
江西龙南	Z85-18	风化壳裂隙中的赤铁矿脉	22.2	94.9	9.2	63.6	39.6	0.13	100.1	27.7	215.9	52.8
	Z85-18A	浸出量 ^①	6.5	<1	2.0	12.5	6.5	0.06	26.5	5.5	44	9.5
	QJ03-4	共存的风化壳粘土	19.1	27.2	7.59	37.3	21.8	0.13	37.2	9.52	52.5	9.69
江西全南	YK87-2	富锰粘土团块	1409	9794	415.4	1502	261.4	15.8	101.0	<1.5	60	9.8
	YK87-2A	浸出量 ^①	304	12	55	180	23	3	11	—	4	0.7
	YK87-1	共存的风化壳粘土	81.3	122	16.0	63.2	13.4	2.82	12.8	1.98	12.7	2.60
海南岛	H89-5	铁质姜结石	13.3	24.5	2.1	9.0	2.0	0.31	2.2	0.38	1.25	0.24
万 宁	H89-2	共存的风化壳红土	16.1	52.3	2.8	11.8	2.4	0.18	3.0	0.39	1.33	0.39

采样地点	样品号	描 述	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Σ	$\frac{\Sigma Ce}{\Sigma Y}$	Eu/Eu*	Ce/Ce*
江西龙南	Z85-18	风化壳裂隙中的赤铁矿脉	151.5	24.3	158.8	20.0	1644	2624.7	0.10	0.007	1.5
	Z85-18A	浸出量 ^①	24.5	3.0	14.5	2.0	563.5	721	0.04	0.01	<0.06
	QJ03-4	共存的风化壳粘土	23.3	4.35	30.5	4.47	279.1	568.8	0.25	0.02	0.47
江西全南	YK87-2	富锰粘土团块	25.4	2.5	22.1	2.5	84.6	13707	43.3	0.26	2.9
	YK87-2A	浸出量 ^①	2	<0.2	<0.8	<0.2	11	605	20.6	0.55	0.02
	YK87-1	共存的风化壳粘土	6.71	0.92	5.76	0.78	65.7	408.7	2.72	0.71	0.79
海南岛	H89-5	铁质姜结石	0.84	0.15	1.0	<0.1	5.7	63.0	4.3	0.50	1.0
万 宁	H89-2	共存的风化壳红土	1.28	0.20	1.55	0.12	9.0	102.8	5.0	0.23	1.7

注：由地矿部岩矿测试所采用 ICP 方法测定；① 样品研磨至—200目，采用 3% $(NH_4)_2SO_4$ 溶液浸取

(3) 采用 3% $(NH_4)_2SO_4$ 溶液可将部分 REE 交换下来(表 2)，表明至少有 10%~30% 的 REE 在铁锰氧化物中呈吸附状态。与原样相反，Ce 在浸取液中呈现强烈亏损 (Ce/Ce^* 0.02~0.06) (图 1)，说明了 Ce 的不可交换性质。龙南赤铁矿 Y 的交换比例很高，在浸取液的分布型式中呈正异常，其它 HREE 则随原子序数增大浸取率下降。

3.3 次生稀土矿物和富稀土微质点

在热带—亚热带化学风化条件下，地表渗透水的 pH 值范围 5~6.7，稀土碳酸盐类和其它稀土易溶盐类是不稳定的^[20,21]。然而在原岩稀土(含稀土)矿物分解过程中，很可能形成一些中间过渡产物，其中最稳定的是方钨石。刘力文等(1988)^①在湖南江华地区姑婆山花岗岩风化壳中发现，在褐帘石的风化表面和微裂隙中形成了粉末状的方钨石，它常与高岭石等粘土矿物组成混合物。笔者在江西龙南地区采集的风化壳粘土<2 μm 的粒级中，亦在透射电镜下观察到一些直径 0.1~0.2 μm 的绒球状微粒(照片 1, 2)，其能谱半定量成分含 CeO_2 69%~83% 和 ThO_2 8%~14% (表 3)，很可能是方钨石和钽石的混合物或类似成分的胶团。

含磷稀土盐类也是常见的次生产物。赣南地调队(1986)^②在江西寻乌南桥地区石英正长岩风化壳中发现水磷钨石 $\{(La, Ce)[PO_4](H_2O)\}$ ，其呈浅黄—黄褐色片状、纤维状(1~

①、② 均为内部资料

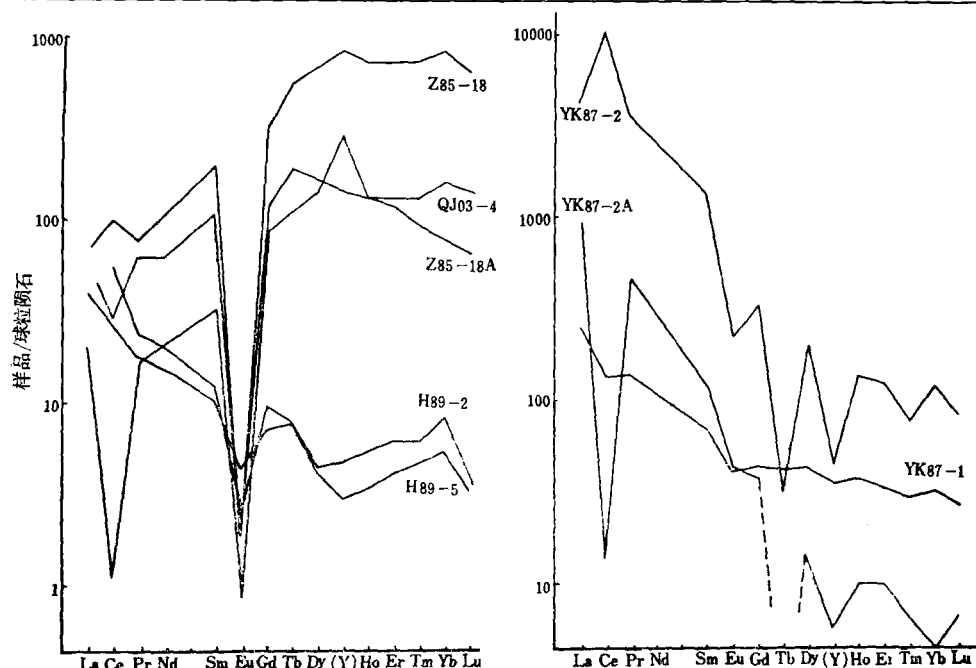


图1 南岭部分地区风化壳铁锰氧化物REE球粒陨石标准化型式(样品编号同表2)

Fig.1. Chondrite-normalized REE patterns of ferromanganese oxides from weathering crusts in parts of Nanling area (sample numbers as for Table 2).

30 μm) 颗粒组成的集合体,与其它一些含铁和稀土的氧化物产在粘土中,局部含量达55 g/t。矿床所粘土组(1984)①在广东高州风化型高岭土矿的 $<1\mu\text{m}$ 粒级中鉴定出磷铝铈矿 $\{\text{CeAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6\}$ 的X光谱线。

表3列出了江西龙南、广东乳源和广西陆川风化壳粘土 $<2\mu\text{m}$ 粒级样品中,由透射电镜(10000~36000倍)观察到的各种形态的富稀土质点的能谱成分。它们有的呈多边形质点,含Si、Al、P和REE等(照片3,表3);有的形如串珠(0.1 μm)构成的小链体(照片4),主要由 Fe_2O_3 (60.9%)和REE组成(表3,8304-C13);有的则类似于绒絮状物质(照片5),含 Y_2O_3 13%~16%, ThO_2 3.5%~13%,并含Si、Al、P、Ca、Zr等元素(表3,8118-A4和8132-A10)。广东乳源样品含 Y_2O_3 高达54%~74%,其中之一含 SiO_2 28%,可能为羟硅铈石(?) $\{\text{Y}_5[\text{SiO}_4]_3(\text{OH})_3\}$ (照片6,7;表3,9546-B和9535-A)。广西陆川的样品中这类质点粒度稍大(0.8~3.5 μm),富含 Al_2O_3 (43%~49%) and BaO (11%~15.4%),以及REE、Ca等(照片8,9;表3,2279-C和2283-D),可能混有三水铝石(?)。上述各种富含稀土的微质点,由于颗粒细小、含量稀少,通常难以准确鉴定。多数情况下很可能是一种胶体混合物。

3.4 残余稀土(含稀土)矿物

独居石、磷钇矿、锆石、钛铁矿、金红石等在风化作用中是相当稳定的,其次是褐钇铈矿和铈钇矿等,它们都可以在风化壳中保留下来。例如广东肇庆“五一〇”地区和新丰雪山

① 内部资料

表 3 南岭部分地区风化亮粘土中由透射电镜观察的微小质点的能谱半定量成分 (%)
Table 3. Semi-quantitative energy spectrum determinations of microparticles (observed under TEM) within clay from weathering crusts in parts of Nanling area

采样地点	样品号	分析号	形态描述	SiO ₂	Al ₂ O ₃	F ₂ O ₃ ①	MgO	CaO	K ₂ O	La ₂ O ₃	CeO ₂	Nd ₂ O ₃ (Tb ₂ O ₃)	Dy ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	ThO ₂	ZrO ₂	PbO (BaO)	SrO	P ₂ O ₅	SO ₄	备注
江 西	QJ03-2	8162-B8	近于多边形, 约 0.2μm	20.4	42	2.3		3.3	0.5	2.4	4.4							7.5	15.8	1.3	
	QJ08-2	8299-C5	多个球粒, 粒径 约0.18μm	5.2	4.1	14		1.7			68.8				1.7		1.3		1.4		方解石 (?)
	QJ08-3	8304-C13	由串珠(0.1μm) 构成的弯曲链状体	10	7.9	60.9	1.2	6.4	1.1	3.9		3.3		4.3			0.7				
	QJ08-4	8306-C17	绒球状质点集合 体, 粒径0.18μm	4.5	3.7						83.3					8.5					方解石 (?)
	QJ08-4	8310-C26	绒球状质点, 粒 径约0.1μm	2.6	2.2	12.8		1	0.8		70.2				10.4						方解石 钼石 (?)
广 东	QJ08-5	8312-C21	绒球状团粒, 约 0.2μm	6.5	5						74.1				14.5						方解石 钼石 (?)
	QJ02-5	8118-A4	绒球状团粒, 约 1.8μm	20.7	7.2	1.1	2.6	6.3	1		0.5			13.3	3.5	8.7			35.1		
	QJ02-5	8132-A10	不规则状绒球物 质, 约0.7μm	22	2.1			2.9			26		5	16.2	12.6					0.6	
广 东 乳 源	Zh-1	9546-B	不规则椭圆形质 点, 约1×0.7μm	28	1			4.6			1	(2)	9	54							羟硅 钼石 (?)
	Zh-12	9535-A	近椭圆形质点, 粒径约0.5μm	2	6.4						0.4	(3.5)	15	74							
广 西 陆 川	QW-8	2279-D	不规则多边形质 点, 约1.8×3.5μm	10	43	3.9		1.4		10.8	4.8			10			(11)	4.3			
	QW-9	2283-C	近椭圆形质点, 约0.8×1.8μm	3	49	3.2		2.4			5.3			19			(15.4)	3.2			

注: 由地矿部矿床地质研究所透射电镜实验室肖绪琦、周梅馨完成; ① Fe₂O₃ 表示全铁

等地，发育残积型稀土砂矿，独居石和磷钇矿的含量可达80~150 g/t（据广东719队和冶金935队）。广西姑婆山曾在60年代开采过风化壳褐钇铈矿。其它几者为含稀土副矿物，在适宜的条件下，它们均可与独居石、磷钇矿一起随河流搬运，成为海滨砂矿的主要来源。

3.5 残留造岩矿物碎屑

在风化壳的较下部位，未分解的长石、云母、角闪石等造岩矿物碎屑增多，其中可含有一定量呈类质同象或矿物微包体形式的REE。但正如有关研究所示^[13~15]，对于花岗质岩石来说，主要造岩矿物提供的REE份额仅占很小的比例。因此，它们在风化壳中对REE的贡献不占重要地位。

4 控制REE淋滤和沉淀的主要因素

4.1 风化作用中矿物的稳定性

对于花岗质岩石，REE主要赋存于各种稀土（含稀土）副矿物中；对于中基性岩石，则辉石、角闪石、黑云母起了较大的作用^[13]，因此，上述矿物在风化作用中的相对稳定性对于REE的释放和迁移起了关键性的控制作用。稀土矿物抗风化能力的经验顺序为：稀土磷酸盐类（独居石、磷钇矿）>稀土砷酸盐（砷钇矿）>稀土铈钽酸盐类（褐钇铈矿、铈钇矿、钇易解石等）≥稀土（或含稀土）硅酸盐类（褐帘石、硅铈钇矿、硅钽铈矿/异相硅钽铈矿、榍石、石榴石）>>稀土氟碳酸盐类（氟碳铈矿、氟碳钙铈矿、氟碳钙钇矿等）。

4.2 介质的pH和Eh环境

许多研究者指出，REE易于在酸性条件下溶解迁移，而在偏碱性环境中聚集^[18~21]。这一方面由于稀土矿物在酸性环境中具有较高的溶解度，而 $\text{RE}_2(\text{CO}_3)_3$ 和 $\text{RE}(\text{OH})_3$ 倾向于在碱性环境中沉淀^[21,22]；另一方面粘土矿物对阳离子的吸附能力随介质的pH值增高而增强^[23]。南岭地区许多风化壳剖面中存在着pH值自上而下增高的梯度，REE则相应从表土层淋滤至全风化层中下部富集^[2,5,10]。在地表环境中，多数REE呈+3价，而 Ce^{3+} 极易氧化形成 CeO_2 ，从而与其它REE发生分馏。Eu在干旱偏碱性或还原环境中可呈+2价，离子半径增大，其行为更接近于碱金属离子。

4.3 REE的电子层结构

Ce^{4+} 和 Eu^{2+} 的异常价态在于其4f电子层分别为全空和半充满带来的能量稳定性。类似情况还有 Tb^{4+} （4f⁷），这可能是Tb在某些环境中（如全南富锰团块）出现行为异常的原因。当 Tb^{3+} （1.05 Å）氧化为 Tb^{4+} （0.88 Å）时，离子半径大大缩小，与阴离子的络合能力增强，从而易于淋滤迁移。Y不仅质量比其它REE小得多，而且无4f屏蔽电子层，电子构型属d-型过渡金属^[24]。总体来看，随原子序数增高离子势增大，迁移能力增强，从而造成HREE在剖面中、下部相对富集。

4.4 粘土的阳离子交换容量和REE分配系数

粘土矿物的阳离子交换容量（CEC）分别为（meq/100g）：高岭石3~15，埃洛石（7 Å）5~10，埃洛石（10 Å）40~50，伊利石10~40，蛭石100~160，蒙脱石60~120^[23,25]。南岭地区风化壳粘土的该值变化于5~47^[11]。测试和计算表明，呈交换状态赋存于粘土中的REE远未达到粘土的饱和吸附量^[10]。然而由天然环境获得的REE在粘土和介质溶液之间的表现

分配系数^① ($10^4 \sim 10^5$) 远远大于实验室测定值 ($1.9 \sim 24.1$), 这表明有些情况下离子交换作用造成的 REE 聚集是一种不平衡过程^[11]。

铁锰氧化物对 REE 的聚集作用广泛受到重视, 例如对海底锰结核研究的大量文献。Rankin 等^[26]研究了新西兰土壤中 Fe-锰结核的 REE 含量, 发现存在两种类型: (1) 除 Ce 之外的其它 REE 相对于周围粘土无富集; (2) 所有 REE 均富集, 且 Ce 和 Tb 富集程度更高。海南岛和乐的赤铁矿菱结石类似于上述第一种情况, 但却不存在 Ce 的富集; 龙南和全南的样品类似于第二种情况, 但 Tb 在龙南赤铁矿中富集系数与相邻元素相同, 而在全南富锰粘土团块中却是亏损的。风化壳中铁锰氧化物对 REE 的集聚主要是借助于共沉淀和吸附作用, 其机理目前仍不十分清楚。

5 结 论

在南岭热带—亚热带风化壳中, REE 有五种主要赋存形式: (1) 在粘土中呈可交换状态; (2) 富集于铁锰氧化物中; (3) 呈次生稀土矿物或类似胶团; (4) 风化残余稀土(含稀土)副矿物; (5) 赋存于残留造岩矿物碎屑中。由于 REE 在原岩中赋存矿物种类的不同, 以及风化环境中物理化学条件(如 pH、Eh 等)的差异, 上述五种形式各自所占比例是有很大变化的, 其中第(1)和(4)种最为重要。

本项工作得到白鸽、金秉慧和黄典豪研究员的指导和帮助, 还得到丁孝石副研究员协助, 在此谨表衷心的感谢!

参 考 文 献

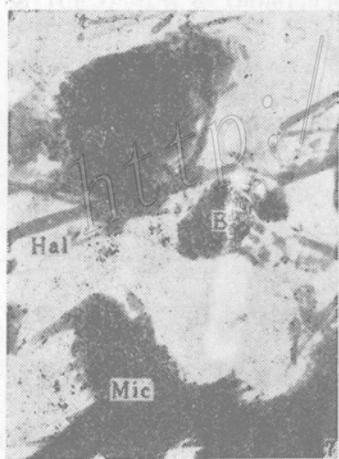
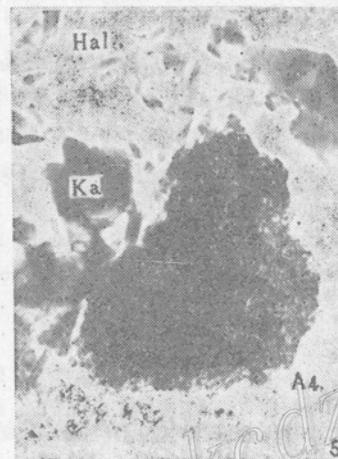
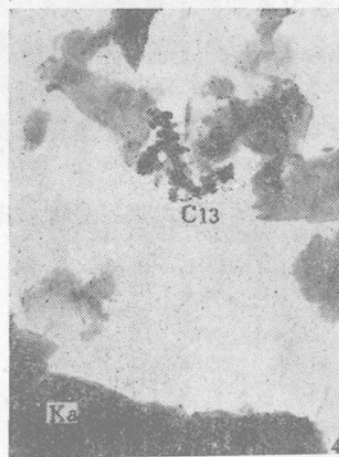
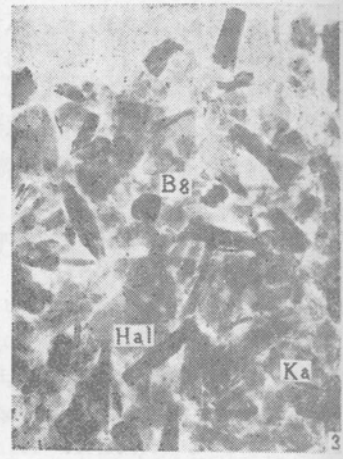
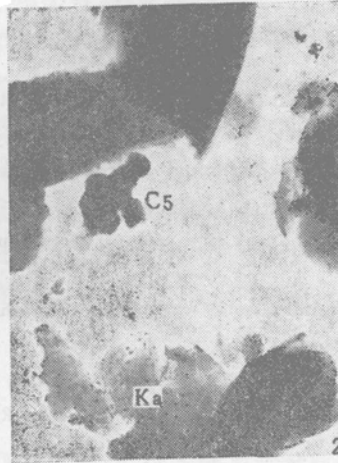
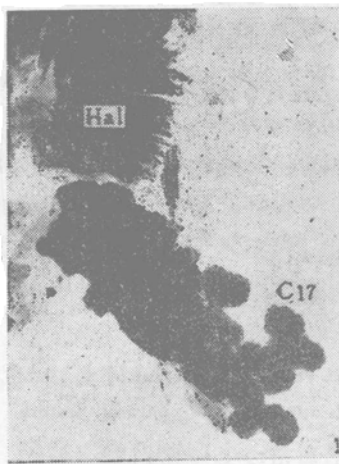
- 1 宋云华, 沈丽璞. 酸性火山岩类风化壳中稀土元素的地球化学实验研究. 地球化学, 1986, (3): 225~234
- 2 吴澄宇, 黄典豪, 郭中勋. 江西龙南地区花岗岩风化壳中稀土元素的地球化学研究. 地质学报, 1989, 63(4): 349~362
- 3 於崇文, 骆庭川, 鲍征宇, 胡云中. 南岭地区区域地球化学. 地质专报, 第7号, 北京: 地质出版社, 1987. 436~450
- 4 中国科学院南京土壤研究所. 中国土壤. 北京: 科学出版社, 1978.
- 5 邓衍蕃. 用土壤 pH 值寻找花岗岩风化壳隐伏淋滤吸附型稀土矿的尝试. 地质地球化学, 1985, (2): 72~76
- 6 宋云华, 沈丽璞. 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, 1982, (3): 207~212
- 7 杨志明. 江西龙南花岗岩稀土风化壳中粘土矿物的研究. 地质科学, 1987, (1): 70~80
- 8 熊广政, 冯敏. 花岗岩红色风化壳的特征(以赣南东部为例). 中国第四纪研究, 1985, 4(2): 55~67
- 9 中国科学院南海海洋研究所. 华南沿海第四纪地质. 北京: 科学出版社, 1978.
- 10 杨岳清, 胡淙声, 罗展明. 离子吸附型稀土矿床成矿地质特征及找矿方向. 中国地质科学院矿床地质研究所刊, 1981, 2(1): 102~118
- 11 吴澄宇. 风化壳稀土成矿作用——一种不平衡过程. 矿床地质, 1989, 8(4): 86~90
- 12 王贤觉, 沈丽璞, 宋云华. 华南花岗岩稀土风化壳的实验研究. 见: 国际交流地质学术论文集(2). 北京: 地质出版社, 1980. 139~145
- 13 胡淙声, 李成全, 王伦. 赣南花岗岩类的稀土赋存类型及其地质找矿意义. 江西地质, 1988, 2(1): 3~9

① REE 在粘土中的吸附量 ($\mu\text{g/g}$) 与渗透泉水中的量 ($\mu\text{g/ml}$) 之比

- 14 黄典豪, 吴澄宇, 韩久竹. 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, 1988, 62(4): 327~344
- 15 吴澄宇, 白鸽, 黄典豪, 朱正书. 南岭富重稀土花岗岩类的特征及其意义. 中国地质科学院院报. 第25号, 北京: 地质出版社, 1992. 43~58
- 16 Boulange B, Muller J P, Sigolo J B. Behaviour of the rare earth elements in a lateritic bauxite from syenite (Brazil). Chem. Geol., 1990, 84(1/4): 350~351
- 17 Braun J J, Pagel M. U, Th and REE in the Akongo lateritic profile (SE Cameroon). Chem. Geol., 1990, 84(1/4): 357~359
- 18 Nesbitt H W. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. Nature, 1979, 279: 206~210
- 19 Duddy L R. Redistribution and fractionation of rare-earth and other elements in a weathering profile. Chem. Geol., 1980, 30(4): 363~381
- 20 Wood S A. 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. Chem. Geol. 1990, 82: 159~186
- 21 Brookins D G. Eh-pH diagrams for the rare earth elements at 25°C and one bar pressure. Geochim. Jour., 1983, 17: 223~229
- 22 McIntzer R E, Mitchell R S. The epigenic alteration of allanite. Canadian Mineral., 1988, 26(4): 945~955
- 23 Grim R E. Clay mineralogy. 2nd ed., New York: McGraw-Hill, 1968,
- 24 Brookins D G. Aqueous geochemistry of rare earth elements. In: Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth elements. Reviews in Mineralogy, 1989, 21: 201~225
- 25 Weaver C E, Pollar L D. The chemistry of clay minerals. Elsevier Sci. Pub. Company, 1973, 213
- 26 Rankin P C, Chids C W. Rare-earth elements in iron-manganese concretions from New Zealand soils. Chem. Geol., 1976, 18(1): 55~64

图版说明

- 照片1 江西龙南花岗岩风化壳半风化层中的埃洛石 ($7\text{ \AA}$) (Hal) 和绒球状富铈微质点 (约 $0.18\text{ }\mu\text{m}$) 集合体 (C17), 可能为方铈石 (?) (表3, QJ08-4, 8306) $\times 22000$ (透射电镜)
- 照片2 江西龙南花岗岩风化壳全风化层中高岭石 (Ka) 和富铈微粒 (约 $0.18\text{ }\mu\text{m}$) 集合体 (C5), 成分见表3, QJ08-2, 8299 $\times 17000$ (透射电镜)
- 照片3 江西龙南花岗岩风化壳表土层中高岭石 (Ka)、短管状埃洛石 ($7\text{ \AA}$) (Hal) 和多边形含 Si、Al、P、REE 的质点 (B8), 粒径约 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ (表3, QJ03-2, 8162) $\times 17000$ (透射电镜)
- 照片4 江西龙南花岗岩风化壳全风化层中高岭石 (Ka) 和含 Fe、REE 的链状体 (C13), 单颗粒直径约 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 。表3, QJ08-3, 8304 $\times 10000$ (透射电镜)
- 照片5 江西龙南花岗岩风化壳半风化层中高岭石 (Ka)、长管状埃洛石 ($7\text{ \AA}$) (Hal) 和絮状物质 (A4), 成分见表3, QJ02-5, 8118 $\times 17000$ (透射电镜)
- 照片6 广东乳源碱长花岗岩风化壳中长管状埃洛石 ($7\text{ \AA}$) (Hal)、高岭石 (Ka) 和富含 Y 的质点 (A), 约 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 。表3, Zh-12, 9535 $\times 17000$ (透射电镜)
- 照片7 广东乳源碱长花岗岩风化壳中埃洛石 ($7\text{ \AA}$) (Hal)、云母 (Mic) 和羟硅钇石 (?) (B), 粒径约 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。表3, Zh-1, 9546 $\times 10000$ (透射电镜)
- 照片8 广西陆川石英二长岩风化壳中高岭石 (Ka)、埃洛石 ($7\text{ \AA}$) (Hal) 和富含 Si、Al、REE 的质点 (C), 约 $0.8 \times 1.8\text{ }\mu\text{m}$, 表3, QW-9, 2283 $\times 13000$ (透射电镜)
- 照片9 广西陆川石英二长岩风化壳中富含 Al、Si、REE 的质点 (D), 约 $1.8 \times 3.5\text{ }\mu\text{m}$, 表3, QW-8, 2279 $\times 13000$ (透射电镜)



A PRELIMINARY STUDY ON MODES OF OCCURRENCE OF RARE EARTH ELEMENTS IN THE TROPICAL- SUBTROPICAL WEATHERING CRUST OF NANLING REGION

Wu Chengyu, Lu Hailong, Xu Leiming and Hou Lei

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

Abstract

From a preliminary investigation into REE characteristics along tens of weathering profiles developed on the basis of different rock types in a tropical-subtropical climate of Nanling region and Hainan Island, it is known that rare earth elements have at least five modes of occurrence in the weathering crust: (1) REE in an exchangeable state in clay, accounting for 30%~90% of the total REE amount; (2) those enriched in ferromanganese oxides, which could make up 1.3% REE with enrichment coefficients ranging from 5 to 80 relative to the surrounding clays; (3) those in secondary REE minerals or, likewise, in REE-rich colloidal particles; (4) those in residual REE (or REE-bearing) accessory minerals such as monazite and xenotime; and (5) those accommodated in residual rock-forming minerals. Factors controlling the dissolution, transportation and precipitation of REE under the chemical weathering condition include stability of REE-hosting minerals in the parent rock, pH and Eh values of environments, bond types of REE and anions, and species of clay minerals as well as their cation exchange capacities (CEC).

书刊简介

欢迎订阅1994年《物探与化探》

《物探与化探》是本专业的综合性科技期刊，面向全国物探化探工作者和有关地质人员，刊登物探化探科技成果、应用成果和工作经验。定期报道上一年国内外勘查地球物理的进展，介绍国际物化探会议的内容，开展某些方法技术的专题研讨或述评；适应市场经济的需要，除交流能源、固体矿产和区域物化探成果经验外，增加工程、水文、环境、农业物化探的内容比重。努力扩大大刊服务的覆盖面，增加信息量，既有侧重，又兼顾多方面的需要。

《物探与化探》（双月刊）可在全国各地邮局订阅，本刊邮发代号 2-334，1994 年每本定价 3 元，全年 6 期共计 18 元。地质出版社和本刊编辑部均不办理订阅业务，务请读者到当地邮局订阅。