

# 华南风化壳中稀土元素的分异作用及其影响因素<sup>\*</sup>

陈炳辉 俞受璿

(中山大学地球科学系, 广州 510275)

**摘要** 对华南风化壳剖面中稀土元素分布的研究结果, 稀土元素的总量在各剖面的垂向上多呈抛物线型分布. 轻稀土与重稀土之间、Ce 和 Eu 与其它稀土元素之间在剖面中出现明显的分异作用. 重稀土自上往下迁移的能力较强, 在剖面的中下部相对富集. 轻稀土在风化壳中比重稀土更加富集或更加贫化. Ce 异常 ( $\delta Ce$ ) 在垂向上的变化规律与稀土总量相反, 在风化壳表层出现明显的正异常, 而在全风化层中亏损. Eu 异常 ( $\delta Eu$ ) 在风化壳中自下而上有逐渐增大的趋势. 影响风化壳中稀土元素的活动性和分异作用的因素有原岩的稀土分布及风化壳的矿物组合、pH 值、氧化还原条件、雨水和地下水以及有机质和微生物等.

**关键词** 分异作用, 稀土元素, 风化壳, 华南

**分类号** P 594. 2

## 1 华南风化壳中稀土元素的分布特征

华南产风化壳稀土矿 (江西足洞产富重稀土的稀土矿, 广东平远、江西麻风村和小岔村产富轻稀土的稀土矿)、高岭土矿 (湛江山岱) 以及玄武岩红土化 (徐闻海安) 的各典型风化壳剖面的稀土元素含量如表 1 所示. 从表 1 可见, 华南风化壳中稀土元素的分布有如下特征:

(1) 风化壳中稀土元素含量及配分特点总体上取决于原岩的稀土元素含量及配分特点, 但轻重稀土之间以及 Ce、Eu 等元素与其他稀土元素之间发生了明显的分异作用.

(2) 产风化壳稀土矿的各种原岩 (包括花岗岩、花岗斑岩和熔岩类) 风化壳剖面中稀土元素主要在全风化层中富集, 在表土层及半风化层含量较低, 稀土元素的总量在垂向上的变化呈抛物线型 (即稀土在剖面中部全风化层中含量高, 在其上、下含量低).

(3) 玄武岩风化 (红土化) 过程中, 稀土元素发生富集, 尤以富铁质的层位及红土层富集得较明显, 在垂向上稀土总量的变化情况与在上述产稀土矿的剖面中变化情况一致, 即呈抛物线型.

(4) 花岗岩风化形成高岭土矿的风化壳剖面中, 各风化层稀土明显贫化, 这在山岱花岗岩风化壳剖面中表现得非常明显. 国外也有文献表明由花岗岩风化形成的高岭土矿中稀土含量明显降低<sup>[4]</sup>.

\* 广东省自然科学基金 (960042) 资助项目

收稿日期: 1998-07-10 陈炳辉, 男, 34岁, 副教授, 南京大学在职博士生

## 2 风化过程中稀土元素的分异作用

### 2.1 轻稀土与重稀土的分异作用

轻稀土和重稀土之间在不同原岩的风化壳中均发生分异作用, 其比值在剖面中有一定的变化规律, 但对不同原岩的风化壳剖面, 其变化情况不甚一致, 具有如下特征:

(1) 在产风化壳稀土矿的原岩风化壳剖面中, 各风化层稀土元素均有不同程度的富集. 总的看来, 轻重稀土比值 ( $LREE/HREE$ ) 自下而上, 在半风化层或全风化层下部降低, 往上比值又升高. 以往对此类矿床风化壳剖面的研究主要限于赣南地区, 认为在风化过程中, 随着风化程度的加强, 轻稀土含量递增, 而重稀土的含量有递减的趋势<sup>[2]</sup>. 对广东平远神背和竹细塘黑云母花岗岩风化壳各层稀土含量的分析结果, 轻重稀土比值虽然也有类似的变化规律, 但风化壳中各层的轻重稀土比值均比原岩有明显的降低, 说明在风化过程中稀土总量增高, 其中重稀土含量增高的幅度相对更大, 反映了  $LREE$  的活动性较大, 在风化过程中有较多迁出风化壳之外, 而重稀土在风化过程中保留在风化壳中并往下迁移而相对富集.

(2) 形成高岭土矿床的湛江山岱花岗岩风化壳剖面中, 稀土总量在风化带内贫化, 尤以  $LREE$  贫化较明显. 在风化剖面中, 自下而上  $LREE/HREE$  比值逐渐减小, 说明  $LREE$  的活动性较大, 比  $HREE$  较易于被迁出剖面之外.

(3) 大陆环境下的玄武岩 (海安玄武岩) 在风化过程中, 稀土总量及  $LREE/HREE$  比值均比原岩高, 反映了风化壳中  $LREE$  特别富集. 但国外许多研究<sup>[5-7]</sup>表明, 玄武质玻璃及玄武岩在海底风化和热液交代过程中  $LREE$  的活动性较大, 在风化壳中迁出较明显. Angelica 等<sup>[8]</sup>对巴西 Maicuru 杂岩体的红土化岩石以及 March<sup>[9]</sup>对南非 Karoo 粗玄岩风化壳研究结果, 说明  $LREE$  与  $HREE$  产生分异,  $LREE$  在风化壳中更加富集或更加贫化.

综上所述, 风化壳中  $LREE$  与  $HREE$  的分异情况大致可总结为: ①  $HREE$  在剖面中相对易于向下迁移, 在大多数剖面的全风化层中下部相对富集; ②  $LREE$  在原岩初始风化过程中活动性较大, 比  $HREE$  较易迁出剖面之外; 但在风化残留产物中, 粘土矿物及富  $Fe-Al$  质在剖面浅部对  $LREE$  的富集能力比对  $HREE$  的富集能力较强. 结果可导致原岩风化过程中活动性较大的  $LREE$  在风化壳剖面中可以更加富集或贫化.

### 2.2 Ce 和 Eu 与其它稀土元素的分异作用

Ce 和 Eu 与其它稀土元素的分异作用可归纳为如下特征:

(1) 华南产稀土矿的原岩风化壳剖面中, Ce 在表土层中明显富集, 往往出现正异常, 而在全风化层中部 (个别剖面在全风化层的下部, 如江西麻风村花岗斑岩) 明显亏损, 再往下部至半风化层, 则亏损减弱, 逐渐接近原岩. Ce 异常 ( $\delta Ce$ ) 在剖面中的变化规律与稀土总量的变化规律正好相反, 在中部较低, 上部和下部较高. 各风化层中 Eu 异常 ( $\delta Eu$ ) 主要取决于原岩的  $\delta Eu$  值, 同时  $\delta Eu$  值从下到上有逐渐增高的趋势, 表明在风化过程中 Eu 异常逐渐减弱 (除小盆村剖面  $\delta Eu$  变化不大之外), 在富 Eu 的原岩风化壳剖面中 (如平远神背和竹细塘) Eu 在风化层中出现正异常.

(2) 产高岭土的山岱花岗岩风化壳剖面中, 除了在半风化层中  $\delta Ce$  呈正异常之外,  $\delta Ce$  的变化情况与上述相似. 而  $\delta Eu$  的变化情况则正好相反, 自下而上  $\delta Eu$  逐渐减小, 与其稀土总量变化规律一致.

(3) 玄武岩风化过程中, 各风化层均出现明显的 Ce 正异常, 尤以半风化层的 Ce 正异常最显著, 往上  $\delta_{\text{Ce}}$  逐渐减小.  $\delta_{\text{Eu}}$  基本上保持了原岩的特征, 在各层中仅略有减小, 其变化不明显.

### 3 风化作用中稀土元素活动性和分异作用的影响因素

#### 3.1 原岩的稀土分布及风化壳的矿物组合

原岩中稀土元素的含量、赋存状态以及风化壳的发育程度是控制风化壳中稀土元素活动性以及分异作用的根本因素. 不同发育程度的风化壳, 对原岩含稀土元素的矿物破坏程度不同, 其残余风化壳中的矿物组合不同, 特别是粘土矿物及铁铝质层组分不同, 对以不同赋存形式存在的稀土元素的富集 (或贫化) 程度不一, 直接影响了风化壳中稀土元素的分布和分异. 湛江山岱花岗岩风化壳中稀土元素出现贫化, 其中 LREE 更加贫化, 与其风化产物中含较纯的高岭土成分有关, 国外有研究表明花岗岩类风化残余产物中的高岭土和埃洛石是 REE 亏损的, 而且 LREE/HREE 的比值比原岩低<sup>[4]</sup>. 富 Fe-Al 质的粘土层 REE 比较富集, 特别 LREE 较富集, 这可能与风化壳上部  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  易于和 LREE 形成共沉淀有关. 另外, 风化壳中有一部分稀土元素是以与  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  等阳离子以桥键的形式将腐殖酸和粘土连接起来的形式赋存的<sup>[10]</sup>这也可能导致 REE 和 Fe-Al 共同富集.

#### 3.2 pH 值

风化过程中所处的 Ph 环境对岩石和矿物在风化过程中的变化以及稀土元素的迁移和赋存形式产生重要的影响. 产稀土矿的风化壳磨蚀 pH 值在 4.2~6.5 之间<sup>[1]</sup>, 自剖面上部往下逐渐增大, 可见此类矿床风化壳处于酸性-弱酸性环境. 由于 HREE 离子半径较小, 在酸性环境下向下部迁移的速度较快, 使许多剖面中 HREE 相对在剖面中下部富集. 陈德潜等<sup>[11]</sup>用空白粘土对稀土吸附率的试验结果, 在 pH=3.47~4.18 时, LREE 的吸附率高于 HREE, 而当 pH=5.44~6.80 时, HREE 的吸附率高于 LREE, 说明 pH 值的变化直接影响稀土元素的活动性和分异作用, 是导致 HREE 相对在剖面中下部富集的重要因素之一.

#### 3.3 氧化还原条件

氧化还原条件是导致 Ce 和 Eu 与其它稀土元素分异的主要因素. 因为 Ce 和 Eu 是变价元素, Ce 在水溶液中以  $\text{Ce}^{3+}$  最稳定, 在氧化条件下易于被氧化成稳定的  $\text{Ce}^{4+}$ , 故 Ce 在风化壳顶部富集, 而与其它稀土元素发生分异. Eu 具有稳定的  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$ , 在地表条件下很可能以  $\text{Eu}^{3+}$  存在, 而使许多风化壳剖面的中上部 Eu 相对富集. 但也有例外, 如湛江山岱花岗岩风化壳剖面的中上部 Eu 反而贫化. 因此, Eu 相对于其它稀土元素的分异作用, 除了氧化还原条件影响其价态不同而造成的地球化学行为差异之外, 还有其它控制因素, 尚有待于进一步研究.

#### 3.4 雨水及地下水的影响

华南地区属热带-亚热带温湿气候, 雨水丰富, 由雨水渗流形成的地下水水位直接影响了风化壳的发育程度, 水的渗流是稀土元素在剖面中从上往下淋滤的重要因素. 雨水及地下水的成分及 Ph 值直接影响着稀土元素的迁移形式, 从而影响其活动性和分异作用. 如地下水运动过程中, 稀土元素可能不同程度地与地下水中的某些组分 (如  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  等酸根) 形成络合物, 由于稀土元素形成络合物的能力从 La 到 Lu 增强<sup>[11]</sup>, 所以地下水的作用可使 HREE 更易于形成络合物而向风化壳剖面下部迁移.

### 3.5 有机质及微生物的影响

对华南某些产风化壳稀土矿的花岗岩风化壳剖面研究结果, 风化壳剖面中存在大量的有机质, 而且在所研究的剖面中, 5 m 深度以上均发现有微生物的存在. 有机质和微生物可以加速原岩的风化作用, 改变介质的 Ph 值和氧化还原环境, 并可与 REE 形成有机-无机混配配合物, 对稀土元素的迁移和富集产生了不可忽视的作用<sup>[12]</sup>. 有机质和微生物的存在必然对 REE 的活动性和分异作用产生某种程度的影响. 但究竟哪些有机质和微生物对稀土元素的分异作用产生较大的影响, 其影响程度及机制如何, 有待于进一步研究.

### 参 考 文 献

- 1 吴澄宇, 黄典豪, 郭中勋. 江西龙南花岗岩稀土风化壳中稀土元素的地球化学研究. 地质学报, 1989, 63 (4): 349~ 362
- 2 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
- 3 李文达, 王文斌, 程忠富, 等. 华南红土化作用地球化学及红土型金矿形成的可能性. 北京: 地质出版社, 1995. 42~ 64
- 4 Nesbitt H W. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. Nature, 1979, 279 (17): 206~ 210
- 5 Wood D A, Gibson I L, Thompson R N. Elemental mobility during zeolite facies metamorphism of Tertiary basalts of Eastern Iceland. Contrib Mineral Petrol, 1976, 55: 241~ 254
- 6 Humphris S E, Thompson G. Trace element mobility during hydrothermal alteration of oceanic basalts. Geochim Cosmochim Acta, 1978, 42: 127~ 136
- 7 Bienvenu P, Bougant H, Joron J L, et al. MORB alteration: Rare earth element/non-rare-earth hygromagmaphile element fractionation. Chem Geol, 1990, 82: 1~ 14
- 8 Angilica R S, Costa da M L. Geochemistry of rare-earth elements in surface lateritic rocks and soils from the Maicuru complex, Para, Brazil. J Geoch Expl, 1993, 47 (1~ 3): 165~ 183
- 9 Marsh J S. REE fractionation and Ce anomalies in weathered Karoo dolerite. Chem Geol, 1991, 90: 189~ 194
- 10 陈炳辉, 陈志澄, 梁群优, 等. 花岗岩风化壳中稀土、粘土和腐殖酸之间的结合模式. 中国稀土学报, 1995, 33 (4): 290~ 294
- 11 陈德潜, 吴静淑. 离子吸附型稀土矿床的成矿机制. 中国稀土学报, 1990, 8 (2): 175~ 179
- 12 陈志澄, 俞受望, 符群策, 等. 风化壳稀土矿有机成矿机理研究. 中国稀土学报, 1997, 15 (3): 244~ 251

## Fractionation of Rare-earth Elements and its Effecting Factors in Weathering Crusts in South China

*Chen Binghui*<sup>\*</sup>    *Yu Shoujun*

**Abstract** The concentration of rare-earth elements (REE) in some weathering profiles in South China shows that REE is distributed vertically in a parabolic form. The fractionation between LREE and HREE and that between Ce, Eu and other rare-earth elements are obvious in the profiles. The HREE has a stronger ability to move downward and therefore is more enriched in the middle to lower parts of the profiles, whereas the LREE tends to be more enriched or depleted in the profiles. The distribution of Ce anomaly in the profiles is contrary to that of REE. The positive Ce anomaly is apparent in the surface layers of the profiles and Ce is depleted in the completely weathering layers. Eu anomaly tends to increase from the lower to the upper parts of the weathering profiles. The main effecting factors on the mobility and fractionation of REE include the distribution of REE in the original rocks, mineralogical assemblages of the weathering crusts, Ph value, oxidation-reduction conditions, rain and underground water and organisms in the profiles.

**Keywords** fractionation, rare earth elements, weathering crust, South China

---

<sup>\*</sup> Department of Earth Sciences, Zhongshan University, Guangzhou, 510275, China