

老挝南部 Antoun 地区花岗闪长岩风化壳中 常量和稀土元素分布

杨社锋^{1,2,3} 方维萱^{1,2} 胡瑞忠¹ 王思德² 魏宁²

(1 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002)

(2 有色金属矿产地质调查中心, 北京 100012)

(3 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要 应用岩石薄片鉴定、X 射线粉晶衍射、X 射线荧光光谱和 ICP-MS 等分析方法, 研究了热带季风型气候条件下老挝 Attapeu 省 Antoun 地区二叠纪花岗闪长岩上发育的砖红土型风化壳矿物组成、常量元素和稀土元素地球化学特征。结果表明, 风化产物呈酸性, 风化壳表土上形成薄层硅质壳层, 表土中石英含量最高、铁氧化物含量低和高岭石含量低, 符合典型的灰化土特征。随着风化作用加强, Fe_2O_3 、 TiO_2 和 Al_2O_3 出现富集, K_2O 、 Na_2O 、 CaO 和 MgO 出现淋失。石英出现富集原因可能是雨季降水冲刷和酸性水淋溶掉高岭石等黏土矿物, 而旱季 SiO_2 含量上升至地表富集形成硅质薄壳缘故。剖面稀土元素分布型式为轻稀土富集型, $\sum \text{REE}$ 在风化壳中部达到最高值 318 mg kg^{-1} , 剖面上 Ce 和 Eu 均呈正异常-负异常-正异常变化趋势, $\sum \text{REE}$ 最高值出现在 Ce 和 Eu 负异常和 $(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+})$ 较高层位, $\sum \text{REE}$ 与 Fe_2O_3 显著正相关。REE 富集与铁铝氧化物和黏土矿物吸附有关, 也与相对还原的酸性环境有关。

关键词 老挝; 砖红土型风化壳; 常量元素; 稀土元素

中图分类号 P611.2; O614.3 **文献标识码** A

表生地球化学研究中, 对风化壳剖面矿物和元素地球化学研究是必不可少的一部分。不同的气候条件下或不同的母岩, 发育的风化壳剖面形态各有差异, 风化产物(包括风化壳上部成壤作用形成的土壤)的矿物组成不尽相同, 常量元素和稀土元素出现贫化富集规律也有差异^[1-15]。对风化壳研究中, 虽然稀土元素具有相似的地球化学性质, 但在表生条件下出现的分异常被用来示踪表生风化作用物质来源^[1,16,17]。近 30 年来, 很多学者研究了花岗闪长岩、玄武岩和沉积岩等不同基岩上发育的风化壳中元素变化特征, 如澳大利亚 Victoria 州 Torrogo 花岗闪长岩球状岩石周围片状风化产物中, 稀土元素出现富集, 而花岗闪长岩残余物稀土元素亏损^[1,2]。Boulangé^[4]研究了霞石正长岩风化形成红土型铝土矿过程的稀土元素变化规律。碳酸盐岩风化壳的稀土元素也出现分异和富集现象, 甚至出现了超常富集^[16,18]。有的学者总结了玄武岩的风化作用中元素变化特征^[3], 有的认为单一风化指标

不能全面反映风化过程^[5]。在此基础上, 开始了稀土元素在风化产物中赋存状态研究^[6,18]。风化作用产生了土壤, 而土壤的特性能体现风化作用程度, 因此土壤学也研究风化壳地球化学特征^[7,8]。这些地质学和土壤学成果为研究热带季雨林下发育的风化壳提供了对比研究基础。

老挝全境为热带季风型气候, 热带季雨林植被覆盖面积较大, 表生地球化学作用和表生成矿作用强烈, 如 Boloven 高原玄武岩风化形成红土型铝土矿^[12]。老挝南部 Attapeu 省东部 Antoun 地区分布片麻岩、石英绢云母片岩、绿泥石片岩、石英斑岩、花岗闪长岩和粗粒花岗岩等多种岩石, 基岩上普遍发育砖红壤型风化壳, 根据较新的土壤系统分类理论^[19], 研究区砖红壤归于铁铝土类型。灰土主要分布于寒温带和寒带, 主要在俄罗斯、加拿大和美国等, 在中国大兴安岭、青藏高原和台湾也有分布, 诊断需要有漂白层和灰化淀积层定量指标^[20-22], 但也有学者认为热带地区土壤可以出现灰化作用或灰

* 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室开放基金(200303)和财政部中央财政补助项目“老挝中南部铜多金属矿产前期概查与选区”(财建 2004[227]号)资助

作者简介: 杨社锋(1971~), 男, 博士研究生, 矿物学岩石学矿床学专业。E-mail: fangweixuan@tom.com

收稿日期: 2007-08-11; 收到修改稿日期: 2008-03-04

土^[21,23]。1964年原苏联曾报道本区土壤有灰化作用⁽¹⁾,但缺乏具体地球化学证据。除此之外,未见有其他学者在本区进行过表生地球化学或土壤学有关研究。

本文选择花岗闪长岩风化壳,研究风化壳剖面中矿物组成、常量元素和稀土元素的分布,为在热带季雨林特殊景观地球化学区进行地球化学勘查提供初步依据。

1 材料与方法

研究区位于老挝南部 Attapeu 省东部 Antoun 地区,气候为热带季风型气候,植被类型为热带季雨林,全年分典型旱季和雨季,年平均降雨 126 d,年平均气温 26.4℃,年平均降雨量 1 929 mm,侵蚀基准面为采样点南 2.5 km 处 Xe Xou 河(标高 140 m)。

老挝南部基础地质工作程度不高,基本是越南和联合国协助完成,除此之外未见其他工作报告。1992~2000年联合国发展计划署(UNDP)和老挝地矿局合作,进行了一些初步地质调查,认为本区花岗闪长岩时代为二叠纪^[24~26],同时对本区水系沉积物分析了金矿化可能性。

风化壳基岩为弱蚀变花岗闪长岩(LR25),呈半自形中细粒结构(图1),斜长石呈半自形板柱状-他形粒状,有绢云母化;钾长石为正长石和以正长石为主晶的微纹长石,均呈他形粒状及不规则状充填于斜长石粒间,有较弱泥化;石英呈他形粒状、不规则状和集合体,部分呈团状不均匀分布;角闪石均强烈绿泥化和绿帘石化;反射光下金属矿物见有:黄铁矿呈自形、半自形和他形粒状,粒径<0.5 mm,含量<2%;磁铁矿呈半自形和他形粒状,粒径<0.5 mm,含量<2%,与绿泥石和绿帘石相伴;副矿物见磷灰石和磷灰石。基岩上面风化层呈夹杂红色斑点的灰白色,中部风化层呈红色和砖红色,顶部森林表土呈灰白色,含较多粒径1~5 mm黑色褐铁矿结核,表面有厚度约3 mm的硅质硬壳,难用手粉碎,地质学认为研究风化壳属于砖红土型风化壳。据前人的报道⁽¹⁾,结合本区风化壳中矿物组成、常量元素和pH数据,本区砖红土型风化壳上部土壤可能发生了灰化作用。

选择 Antoun 地区 6 号与 18 号公路交叉点一处人工揭露蚀变花岗闪长岩风化壳剖面(北纬

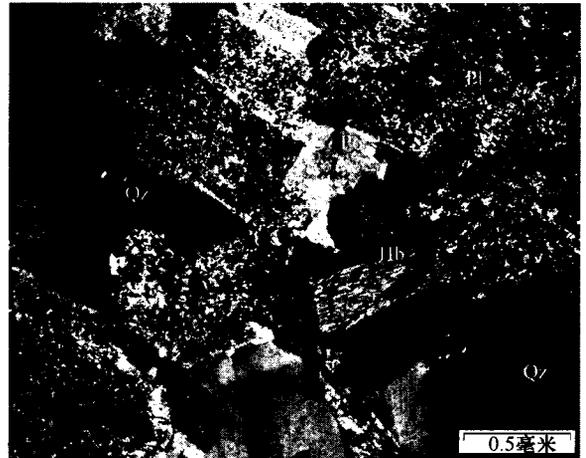


图1 花岗闪长岩照片(正交偏光)

Fig. 1 Polished thin section of granodiorite shows several minerals by polarizing microscope, and plagioclase is sericitized partially, Qz: 石英, Hb: 角闪石, Po: 钾长石, Pl: 斜长石
Qz: quartz, Hb: hornblende, Po: potash feldspar, Pl: plagioclase

14°49'56.1" N, 东经 107°15'50.1" E, 标高 216 m, 北京 eTrex Venture 型 GPS), 从下往上依次采集了 LR25 和 LR116~LR121 等 7 件样品, 为进行对比, 在采样点附近 50 m 范围内补充采集了 2 件弱风化花岗闪长岩样品 LR21、AA31 和 1 件表土样品 LR20, 样品描述见表 1。

pH 分析在北京矿产地质研究院完成, 使用上海精密科学仪器有限公司 PHB-4 便携式 pH 计, 分析方法: 称取 5 g 粒度小于 20 目自然风干样品加入烧杯中, 加去离子水至 25 ml, 使用玻璃棒强烈搅拌 3 min 后, 静置 30 min 进行测试, 其中 LR25 用 200 目粉末进行分析。

矿物种类和含量分析在中国科学院地球化学研究所完成, 使用 D/Max22200 型 X 射线粉晶衍射仪, 方法为 K 值法, 分析误差小于 3%。仪器工作条件: 石墨单色器滤波, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 铜靶, 非晶质矿物不参加含量计算。

常量元素和稀土元素分析单位和方法见文献[12], 分析结果分别见表 2 和表 3。

2 结果与分析

2.1 风化壳矿物分布

由表 1 可见, 蚀变花岗闪长岩 pH 为 9.9, 风化产物 pH 为 4.35~5.66, 符合一般红土型风化壳酸

(1) 中国科学院地理研究所外国地理研究室. 老挝地理, 1977. 31~90

性特征,表明研究区花岗闪长岩已发生了强烈风化,形成砖红土型风化壳,pH 变化应与研究区季雨林植被类型、雨季降水和地下水水位波动变化等因素有关。

风化壳表土中普遍含较多石英颗粒,粒径 1~5

mm,并出现厚度约 3 mm 的硅质薄壳,推测与基岩花岗闪长岩中石英颗粒含量较高和热带季雨林景观区大量降水有关,雨季降水冲刷淋滤掉部分黏土矿物,而在表土中残留石英颗粒,旱季硅质向上迁移,形成硅质薄壳。

表 1 花岗闪长岩风化壳剖面矿物组成和 pH 分布表

Table 1 Mineral composition and pH values in the weathering crust profile of granodiorite

样号 Sample No.	深度 Depth (m)	描述 Description	主要矿物种类和比例 Minerals and its percentages (wt%)	pH	化学蚀变指数 CIA
LR20	地表 Top soil	灰白色表土 Grayish white soil		5.66	
LR121	地表 Top soil	土黄色土壤 Yellow soil	Qz(77.3), Ka(18.9), Fe(6.1)	4.35	0.940
LR120	5	赤红色红土 Red soil	Ka(40.4), Qz(18.7), Il(15.7), Fe(11.4), Mt(4.3)	5.05	0.906
LR119	8	黄褐色-赤红色红土 Yellowish brown-red soil		5.22	0.910
LR118	10	斑杂状黄褐色土 Taxitic yellowish brown soil	Ka(28.3), Qz(19.7), Fe(17.6), Il(10.1), Pyl(10.1), Mt(7.53)	5.21	0.928
LR117	13	斑杂状黄褐红色土 The same as LR118	Ka(44.6), Qz(23.1), Il(7.56), Pyl(5.04), Hb(4.78), Mt(3.78)	5.08	0.933
LR116	15	灰白色土 Grayish white soil		4.87	0.920
LR25	21	弱蚀变花岗闪长岩 Lightly altered granodiorite	Pl(54.8), Qz(29.9), Il(8.04), Hb(5.25), Ka(1.95)	9.90	0.599
LR21	基岩 Bedrock	弱蚀变花岗闪长岩 The same as LR21			
AA31	基岩 Bedrock	弱蚀变花岗闪长岩 The same as LR21			

注:(1)Pl:斜长石, Qz:石英, Il:伊利石, Hb:角闪石, Ka:高岭石, Fe:铁矿物 1, Pyl:叶腊石, Mt:蒙脱石

Pl: plagioclase, Qz: quartz, Il-illite, Hb: hornblende, Ka: kaolinite, Fe: iron oxide, Pyl: pyrophyllite, Mt: montmorillonite

(2)CIA = $Al_2O_3 / (Al_2O_3 + Na_2O + CaO + K_2O)$

风化壳剖面中,基岩矿物组成为斜长石、石英、伊利石、角闪石和高岭石等(LR25),说明基岩已经发生一些表生风化,形成了黏土矿物,风化壳中部矿物组成为高岭石、石英、伊利石、叶腊石、角闪石、铁氧化物和蒙脱石等(LR117, LR118),风化壳上部矿物组成有高岭石、石英、伊利石、铁氧化物和蒙脱石等(LR120, LR121)。由剖面上下对比可见,随着风化作用加深,角闪石和斜长石已经分解为高岭石、铁氧化物和其他矿物,钾长石分解为伊利石和高岭石等矿物。剖面从下向上,石英含量先降低后升高,在表土中达到最高值 77.3%,传统砖红壤型风化壳中石英分布与 Antoun 地区花岗闪长岩风化壳剖面分布规律不同^[7,8,13,22,23,27],原因应该是雨季大量降水冲刷掉高岭石和蒙脱石等黏土矿物和含

铁矿物,使地表石英出现富集。高岭石和铁氧化物在风化壳中部含量最高,在地表含量较低。表土下部样品 LR120 中高岭石含量为 40.4%,高于其上部样品(LR121)和下部样品(LR119)中含量,可能是上部高岭石矿物在下部沉淀缘故。传统观念认为蒙脱石是碱性条件下由云母和长石分解形成,而研究剖面在酸性环境下出现蒙脱石,与广东平远高岭土风化壳中出现少量蒙脱石相似^[28],说明酸性环境也会出现蒙脱石。

2.2 常量元素分布

表 2 可见基岩的风化产物中,Na 在主要元素中淋失量最大。与 Na 相比,Ca、Mg 和 K 也出现淋失,但 Ca 和 Mg 淋失量较小。K 淋失量较 Ca 和 Mg 更小,呈降低-升高-降低趋势,风化壳上部含量大于

1.3%,可能与高岭石和伊利石的存在有关。这说明在热带季雨林条件下,Na 表生地球化学性质较 Ca、Mg、K 等容易淋失元素和其他主量元素更活泼,因而更容易淋失。P 出现少量淋失,说明难风化矿物磷灰石在热带季雨林植被下也出现分解使 P 淋失。Mn 淋失量较小,可能与铁形成难迁移铁锰氧化物有关。Si 在风化产物中淋失量很小,呈降低-升高趋势,从基岩向上 Si 先降低,后在表土中升高,与一般砖红壤型风化壳不同。风化产物中 Fe、Ti 和 Al 出现富集,Fe₂O₃ 和 Al₂O₃ 在风化壳中部最为富集,但在表土中含量降低,与 X 射线粉晶衍射分析中矿物分布吻合,说明在热带季风型气候条件下 Fe₂O₃ 和 Al₂O₃ 在地表出现了淋滤,但 Fe、Ti 和 Al 在表土中含量相对下部降低,说明在热带季雨林条件下表土中会出现 Fe、Ti 和 Al 相对淋滤现象。结合基岩岩石薄片鉴定结果,基岩中 SO₃ 主要以黄铁矿和磁黄铁矿形式存在,随着风化作用加强,黄铁矿和磁黄铁矿氧化使 SO₃ 淋滤,表土中 SO₃ 高含量可能与热带季雨林的植物凋谢物有关。FeO 呈降低-升高-

降低-升高规律,在表土中达到最高值,说明在风化壳表土中还原作用增强,结合 SO₃ 在表土中的高含量,推测与植物落叶的腐殖酸作用有关。

表土中 SiO₂ 含量相对升高,而 Fe₂O₃ 和 Al₂O₃ 含量相对降低,反映出灰化土特征,而我国南方热带土壤中 SiO₂ 富集,并未出现灰土^[13,29],说明热带季雨林植被条件下土壤能出现灰土特征。

化学蚀变指数 CIA 反映风化程度,基岩花岗闪长岩 CIA 为 0.599,高于澳大利亚 Toorongo 花岗闪长岩^[2],说明基岩有弱风化现象。风化产物 CIA 为 0.858~0.943,高于我国南方花岗岩风化壳^[6],说明 Antoun 地区花岗闪长岩风化产物的风化程度较深。

基岩弱蚀变花岗闪长岩 Fe²⁺/Fe³⁺ 为 0.301,风化剖面中部 Fe²⁺/Fe³⁺ 为 0.011~0.068,反映出逐渐加强的氧化环境。风化壳顶部 Fe²⁺/Fe³⁺ 为 0.012~0.492,出现了相对氧化环境和相对还原环境,表土 Fe²⁺/Fe³⁺ 值达到剖面上最高值 0.49,与 SO₃ 最高和 pH 最低联系,反映热带季雨林表土具有相对还原、硫富集和强酸性环境。

表 2 花岗闪长岩风化壳剖面中常量元素含量

Table 2 Major elements contents in the weathering crust profile of granodiorite (wt%)

样号 Sample No.												烧失量		总量 Total
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Ignition loss	FeO	SO ₃	
LR25	3.95	1.65	15.8	65.1	0.230	2.46	4.45	0.43	0.084	2.99	2.08	0.81	0.058	99.9
AA31	3.73	1.44	15.0	67.8	0.145	1.82	3.97	0.41	0.085	2.46	1.64	1.18	—	99.7
LR116	<0.01	0.33	26.8	54.5	0.013	2.05	0.08	0.53	<0.01	5.87	9.54	0.23	0.018	100
LR117	<0.01	0.53	26.0	47.6	0.014	1.47	0.18	0.97	<0.01	11.33	11.4	0.36	0.019	99.9
LR118	<0.01	0.45	25.2	43.9	0.051	1.55	0.17	0.89	0.017	14.35	12.5	0.88	0.034	99.9
LR119	<0.01	0.59	25.8	50.4	0.059	2.20	0.12	1.03	0.051	9.79	9.84	0.10	0.017	100
LR120	<0.01	0.41	27.3	45.2	0.049	2.66	<0.01	1.31	0.042	12.56	10.3	0.14	0.025	100
LR121	<0.01	0.32	22.8	55.9	0.090	1.30	0.03	0.93	0.041	5.51	10.6	2.44	0.072	99.9

2.3 稀土元素在风化壳中分布

表 3 可见,基岩弱蚀变花岗闪长岩中 \sum REE 为 84.4~111 mg kg⁻¹,低于世界平均中性岩和花岗岩^[30],也低于我国南方花岗岩和海南东部花岗岩^[6,10,13],表土中 \sum REE 低于我国南方花岗岩风化壳红土和海南东部花岗岩砖红壤含量。剖面上从基岩向上,REE 呈升高-降低趋势,在风化壳中部最为富集,达到 290~318 mg kg⁻¹,在表土降至最低值 72.8 mg kg⁻¹。Antoun 地区花岗岩风化壳中 \sum REE 与 Fe₂O₃ 相关系数 $r = 0.8482$,具有较明

显相关关系(置信区间 1%,临界相关系数 0.833),同时 \sum REE 最高值出现在 Al₂O₃/Fe₂O₃ 较低位置。前人认为有的花岗岩风化壳中 REE 主要以活性态、铁铝共沉淀态和有机结合态等存在^[31],反映出铁氧化物对 REE 的吸附作用。因此 Antoun 地区花岗岩风化壳中 REE 富集应与铁氧化物和黏土矿物吸附作用有关,风化壳中部的 REE 富集可能是上部 REE 沉淀结果。 \sum REE 最高值也出现在 Fe²⁺/Fe³⁺ 相对较高位置(0.035~0.068),说明相对氧化环境可使 REE 富集。 \sum REE 最高值也出现在 pH

表 3 花岗闪长岩风化壳剖面中稀土元素含量及一些参数值

Table 3 Rare earth elements (REE) contents and some parameters about REE in weathering crust profile of granodiorite

样号 Sample No.	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE	ΣLREE	ΣHREE	ΣLREE/ ΣHREE	δCe	δEu	(La/Sm) _N	(Gd/ Yb) _N
	(mg kg ⁻¹)																					
LR25	18.8	40.3	4.51	17	2.91	0.911	2.65	0.329	1.63	0.295	0.94	0.122	0.805	0.117	91.3	84.4	6.89	12.3	1.053	1.003	4.06	2.66
AA31	17.9	37.4	4.15	15.2	2.59	0.877	2.49	0.292	1.48	0.272	0.813	0.108	0.744	0.118	84.4	78.1	6.32	12.4	1.044	1.056	4.35	2.70
LR21	22.9	49	5.48	20.1	3.65	1.19	3.34	0.425	2.07	0.398	1.18	0.159	1.06	0.165	111	102	8.8	11.6	1.053	1.042	3.95	2.54
LR116	33	75.6	7.43	27	4.06	1.25	3.75	0.443	2.04	0.369	1.18	0.145	1.01	0.146	157	148	9.08	16.3	1.162	0.98	5.11	3.00
LR117	66.7	125	17.6	64.4	11.7	2.56	10.4	1.46	7.42	1.47	4.39	0.588	3.82	0.554	318	288	30.1	9.57	0.878	0.71	3.59	2.20
LR118	64.2	114	15.3	55.4	10.2	2.21	9.26	1.36	7.18	1.43	4.21	0.581	3.7	0.553	290	261	28.3	9.24	0.875	0.695	3.96	2.02
LR119	58.8	72.9	15.2	57.4	10.1	2.08	7.41	0.885	4.46	0.804	2.54	0.349	2.41	0.346	236	217	19.2	11.3	0.587	0.735	3.66	2.48
LR120	40.9	77.1	10.6	40.3	7.34	1.78	6.67	0.913	4.93	0.972	2.89	0.393	2.59	0.389	198	178	19.8	9.02	0.891	0.778	3.51	2.08
LR121	13.9	29.1	3.64	13.9	2.8	0.663	2.61	0.405	2.25	0.46	1.39	0.199	1.28	0.205	72.8	64.0	8.8	7.27	0.985	0.75	3.12	1.65
LR20	22	77.6	5.49	20.1	3.42	1.21	3.21	0.395	1.95	0.366	1.12	0.158	1.1	0.169	138	130	8.47	15.3	1.699	1.117	4.05	2.36

注:(1) δCe = Ce / [(La_N × Pr_N)^{1/2}], δEu = Eu / [(Sm_N × Gd_N)^{1/2}]. (2) REE 的球粒陨石标准化参数见文献 [32]. Values of chondrite REE refer to reference [32].

为 5.08 ~ 5.21 范围中,较上下部分 pH 值高,反映了 REE 的富集与相对弱的酸性环境有关。我国南方红土中 REE 在碱性条件下出现富集^[6],而研究区风化壳剖面的 pH 都呈酸性,反映了风化作用下稀土元素富集复杂性。

风化壳剖面上 $\sum \text{LREE} / \sum \text{HREE}$ 为 7.27 ~

16.3,稀土元素分布形式均为轻稀土富集型(图 2),说明风化产物继承了基岩特征,风化产物物质来源应为基岩^[30]。(La/Sm)_N 为 3.12 ~ 5.11, (Gd/Yb)_N 为 1.65 ~ 3.00,从基岩向上,(La/Sm)_N 和 (Gd/Yb)_N 有减小趋势,说明重稀土元素逐渐出现相对富集。

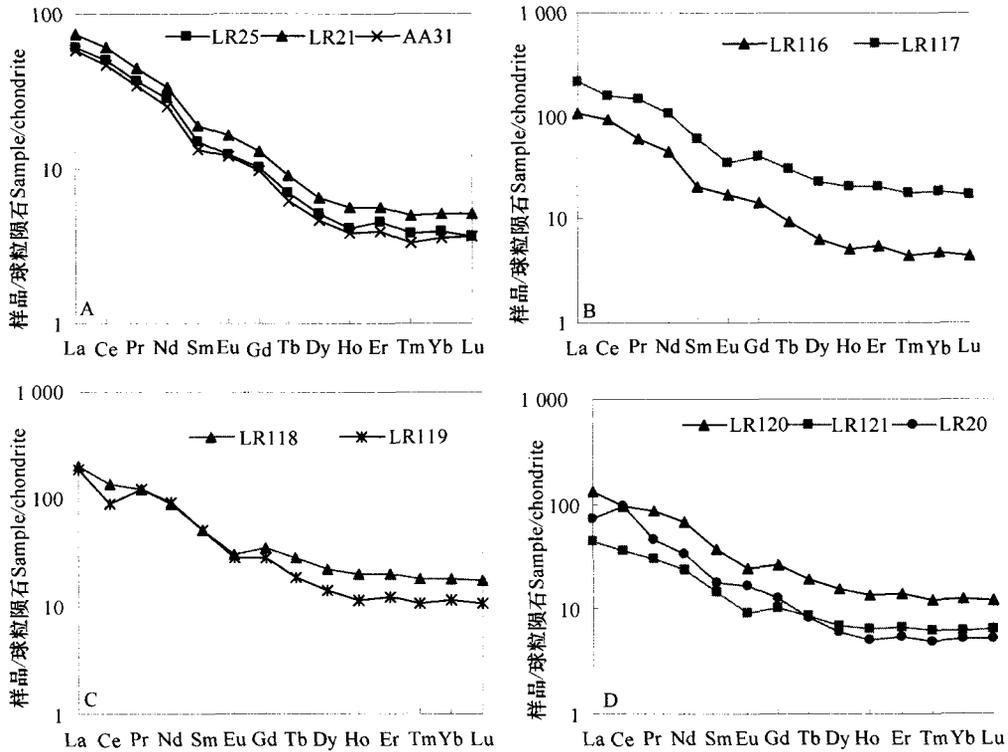


图 2 花岗闪长岩风化壳剖面球粒陨石标准化稀土元素分布图

Fig. 2 Chondrite normalized REE patterns of the weathering crust profile of granodiorite

A. 弱风化基岩样品; B. 风化壳深部样品; C. 风化壳上部样品; D. 近地表样品

A. samples from slightly altered granodiorite; B. samples from the lower part of the weathering crust profile; C. samples from the upper part of the weathering crust profile; D. samples from topsoil. Sources of the data are the same as given in Table 3

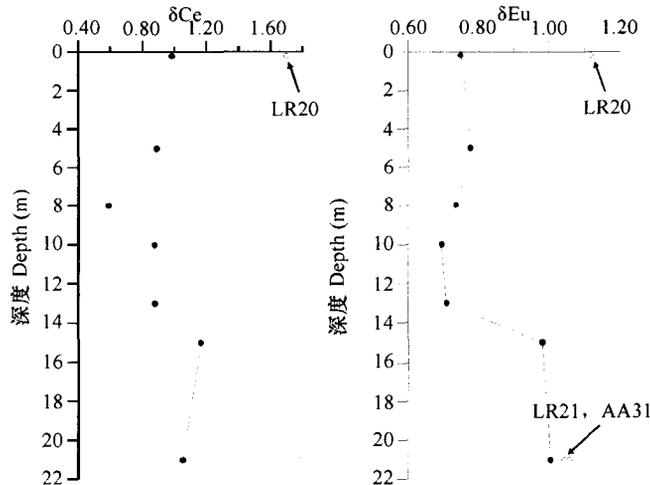


图 3 花岗闪长岩风化壳剖面中 δCe 和 δEu 随深度变化图

Fig. 3 Variation of δCe and δEu values with depth in the weathering crust profile

2.4 Ce 和 Eu 异常

基岩中 δCe 为 1.044 ~ 1.053, Ce 呈正异常。风化产物中 δCe 为 0.587 ~ 1.699, Ce 在剖面中部呈负异常,在剖面上部和下部呈正异常(图 3)。Ce 在剖面上部出现正异常,是因为氧化环境 Ce 形成 Ce^{4+} 而沉淀富集^[17,18]。 \sum REE 最高值出现在 Ce 负异常位置,说明 REE 在向下迁移富集过程中,Ce 迁移量较其他稀土元素小,在向下淋溶迁移过程中与其他轻稀土元素分异导致相对亏损^[18]。

基岩中 δEu = 1.003 ~ 1.056, Eu 呈正异常,风化产物中 δEu 为 0.69 ~ 1.117,剖面中 Eu 异常分布与 Ce 异常分布类似,均在剖面中部呈负异常,在剖面上部和下部呈正异常(图 3)。Eu 在剖面上部出现正异常,是因为氧化环境下, Eu 没有形成 Eu^{2+} 而与 Eu^{3+} 和其他稀土元素分异。长石常形成 Eu 负异常,而角闪石常形成 Eu 正异常, Eu 在剖面中出现负异常可能是与长石风化产物较多和角闪石风化产物较少有关^[33]。 \sum REE 最高值也出现在 Eu 负异常处,说明 REE 在迁移富集过程中, Eu 与 Ce 相似,与其他稀土元素在迁移过程中发生分异,未在 \sum REE 最富集位置出现富集。

3 结 论

在热带季雨林植被条件下,老挝 Attapeu 省东部 Antoun 地区二叠纪花岗闪长岩已经发育了砖红土型风化壳,风化壳呈酸性,基岩的斜长石、石英、角闪石等原生矿物已风化形成伊利石、蒙脱石、高岭石和铁氧化物等表生矿物。风化壳表土呈灰白色,发育硅质薄壳,石英含量相对高于表土下方, Si 含量相对高于表土下方。铁氧化物和高岭石含量相对低于下部风化产物, Fe_2O_3 含量相对低于下部风化产物。这些风化壳表土矿物地球化学特征说明,表土出现较明显灰化特征。Na、Ca、Mg 和 K 淋失程度逐渐降低。P 出现少量淋失,说明难风化矿物磷灰石在热带季雨林植被下也出现分解。

风化壳 REE 分布形式为轻稀土富集型, REE 在风化壳中部富集程度最高,在表土较低。说明 REE 从风化壳上部向下迁移,在中部沉淀富集。风化壳剖面中从下向上, Ce 和 Eu 均呈正异常、负异常和正异常分布规律。REE 与 Fe_2O_3 具有较明显相关关系, \sum REE 最高值出现在 Ce 和 Eu 负异常位置和 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 值相对较高位置,反映出在酸性和相对氧

化环境下, REE 出现富集,富集机理应为铁氧化物和黏土矿物吸附。

由于 Antoun 地区花岗闪长岩风化壳表土存在硅质薄壳,可能影响着风化壳矿物和元素分布,故在本区或热带季雨林景观条件下进行地球化学工作前,需要进行地球化学勘查方法试验,确定相关元素分散富集与采样层位和采样粒度的关系。

参 考 文 献

- [1] Nesbitt H W. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature*, 1979, 279: 206 ~ 210
- [2] Boulange B, Golin F. Rare earth element mobility during conversion of nepheline syenite into lateritic bauxite at Passa Quatro, Minas Gerais, Brazil. *Applied Geochemistry*, 1994, 9: 701 ~ 711
- [3] Nesbitt H W, Wilson R E. Recent chemical weathering of basalt. *American Journal of Science*, 1992, 292: 740 ~ 777
- [4] Nesbitt H W, Markovics G. Weathering of granodioritic crust, long-term storage of elements in weathering profiles, and petrogenesis of siliciclastic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(8): 1 653 ~ 1 670
- [5] 杨元根, 刘丛强, 袁可能, 等. 南方红土形成过程及其稀土元素地球化学. 第四纪研究, 2000, 20(5): 169 ~ 181. Yang Y G, Liu C Q, Yuan K N, et al. Laterite formation process in Southern China and its rare earth elements (REE) geochemistry (In Chinese). *Quaternary Sciences*, 2000, 20(5): 169 ~ 181
- [6] 黄成敏, 龚子同, 杨德涌. 海南岛北部玄武岩上土壤发生研究 II. 铁氧化物特征. 土壤学报, 2002, 39(4): 449 ~ 458. Huang C M, Gong Z T, Yang D Y. Genesis of soil derived from basalt in Northern Hainan Island II. Iron oxides (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2002, 39(4): 449 ~ 458
- [7] 黄成敏, 龚子同. 海南岛北部玄武岩上土壤发生研究 III. 元素地球化学特征. 土壤学报, 2002, 39(5): 644 ~ 653. Huang C M, Gong Z T. Genesis of soil derived from basalt in Northern Hainan Island III. Element geochemistry (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2002, 39(5): 644 ~ 653
- [8] Jason R P, Michael A V. Chemical weathering indices applied to weathering profiles developed on heterogeneous felsic metamorphic parent rocks. *Chemical Geology*, 2003, 203: 397 ~ 416
- [9] Lina C P, Michael A V, Jason R P, et al. Trace element mobility during spheroidal weathering of basalts and andesites in Hawaii and Guatemala. *Chemical Geology*, 2003, 202: 343 ~ 364
- [10] 朱维晃, 杨元根, 毕华, 等. 海南土壤中稀土元素含量及分布特征. 地球与环境, 2004, 32(2): 20 ~ 25. Zhu W H, Yang Y G, Bi H, et al. The concentrations and distribution characteristics of the rare earth elements (REEs) in soils of Hainan Province (In Chinese). *Earth and Environment*, 2004, 32(2): 20 ~ 25
- [11] 赵志忠, 毕华, 唐少霞, 等. 海南岛西部地区砖红壤中常、微

- 量元素的垂向分异研究. 海南师范学院学报(自然科学版), 2004, 17(4): 370~377. Zhao Z Z, Bi H, Tang S X, *et al.* On the spatial distribution pattern of major elements and trace elements contents in Latosol in the western part of Hainan (In Chinese). Journal of Hainan Normal University (Natural Science), 2004, 17(4): 370~377
- [12] 杨社锋, 方维查, 胡瑞忠, 等. 老挝 Boloven 高原玄武岩风化壳中稀土元素富集与主量元素关系. 中国稀土学报, 2007, 25(4): 261~269. Yang S F, Fang W X, Hu R Z, *et al.* REE enrichment and its relationship to major elements of a weathering-basalt profile in Boloven Plateau, Lao PDR (In Chinese). Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2007, 25(4): 261~269
- [13] 赵志忠, 许德如, 毕华, 等. 海南岛东部地区砖红壤中稀土元素含量及其纵向分异研究. 大地构造与成矿学, 2006, 30(3): 401~407. Zhao Z Z, Xu D R, Bi H, *et al.* Vertical distribution pattern of REE contents in latosol in the eastern areas of Hainan Island (In Chinese). Geotectonica et Metallogenia, 2006, 30(3): 401~407
- [14] Alfimova N A, Matrenichev V A. Continental weathering in the early precambrian: Specific features of mineral transformations and composition of supergene solutions. Lithology and Mineral Resources, 2006, 41(6): 518~529
- [15] 陈志诚, 赵文君. 我国铁铝土的分类. 土壤, 1989, 21(2): 75~79. Chen Z C, Zhao W J. Chinese Ferrallics Classification (In Chinese). Soils, 1989, 21(2): 75~79
- [16] 王世杰, 孙承兴, 冯志刚, 等. 发育完整的灰岩风化壳及其矿物学与地球化学特征. 矿物学报, 2002, 22(1): 19~29. Wang S J, Sun C X, Feng Z G, *et al.* Mineralogical and geochemical characteristics of the limestone weathering profile in Jishou, western Hunan Province, China (In Chinese). Acta Mineralogica Sinica, 2002, 22(1): 19~29
- [17] 苗莉, 徐瑞松, 徐金鸿. 粤西地区土壤-植物系统中稀土元素地球化学特征. 土壤学报, 2007, 44(1): 54~62. Miao L, Xu R S, Xu J H. Geochemical characteristics of rare earth elements (REEs) in the soil-plant system in west Guangdong Province (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2007, 44(1): 54~62
- [18] 李艳丽, 王世杰, 孙承兴, 等. 碳酸盐岩红色风化壳 Ce 异常特征及形成机理. 矿物岩石, 2005, 25(4): 85~90. Li Y L, Wang S J, Sun C X, *et al.* The characteristics of Ce anomalies in weathering crusts of carbonate rocks and its formation mechanism (In Chinese). Journal of Mineralogy and Petrology, 2005, 25(4): 85~90
- [19] 陈志诚, 赵文君. 砖红壤在土壤系统分类中的归属. 土壤, 1999, 31(2): 90~96. Chen Z C, Zhao W J. Adscription of Laterite in soil taxonomy (In Chinese). Soils, 1999, 31(2): 90~96
- [20] 高以信. 我国灰土的分类. 土壤, 1989, 21(2): 71~88. Gao Y X. Chinese Spodosols classification (In Chinese). Soils, 1989, 21(2): 71~88
- [21] 赵其国. 灰土的特征及利用. 土壤, 1989, 21(1): 1~4. Zhao Q G. Characteristics and utilization of Spodosols (In Chinese). Soils, 1989, 21(1): 1~4
- [22] 龚子同, 陈志诚, 高以信, 等. 中国土壤系统分类. 北京: 科学出版社, 1999. 201~219. Gong Z T, Cheng Z C, Gao Y X, *et al.* Chinese Soil Taxonomy (In Chinese). Beijing: Science Press, 1999. 201~219
- [23] 佐恩 C. B, 李庆逵. 中国热带土壤发生与分类的一些问题. 土壤学报, 1958, 6(3): 193~204. зонн C B, Li Q K. Some problems to soil genesis and classification in tropical area in China (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 1958, 6(3): 193~204
- [24] Burton C K. Excursion Report of Attapeu and Xekong. Vientiane: Department of Geology and Mines, Lao PDR. 1994. 1~40
- [25] Burton C K. Geological/Geochemical Reconnaissance, Central Xekaman Drainage, Attapeu, Lao PDR. Vientiane: Department of Geology and Mines, Lao PDR. 1999. 1~16
- [26] Burton C K. Lower & Middle Xe Xou Survey, Attapeu, Lao PDR. Vientiane: Department of Geology and Mines, Lao PDR. 2000. 1~13
- [27] 李庆逵, 张效年. 中国红壤的化学性质. 土壤学报, 1957, 5(1): 77~95. Li Q K, Zhang X N. Chemical characteristics of Chinese red soil (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 1957, 5(1): 77~95
- [28] 陈炳辉, 俞受钧. 广东平远花岗岩风化壳及其稀土成矿特征. 中山大学学报(自然科学版), 1995, 34(1): 96~101. Chen B H, Yu S Y. The weathering crust and REE metallogenetic characteristics of granite in Pingyuan, Guangdong (In Chinese). Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 1995, 34(1): 96~101
- [29] 赵其国, 王明珠, 何园球. 我国热带亚热带森林凋落物及其对土壤的影响. 土壤, 1991, 23(1): 9~16. Zhao Q G, Wang M Z, He Y Q. Falling materials from vegetation of tropical and subtropical forests in China (In Chinese). Soils, 1991, 23(1): 9~16
- [30] 王中刚, 于学元, 赵振华, 等. 稀土元素地球化学. 北京: 科学出版社, 1989. 1~162. Wang Z G, Yu X Y, Zhao Z H, *et al.* Rare Earth Element Geochemistry (In Chinese). Beijing: Science Press, 1989. 1~162
- [31] 朱志诚, 庄文明, 陈炳辉, 等. 华南花岗岩风化壳中稀土的存在形态及迁移富集模式. 中山大学学报(自然科学版), 1994, 33(2): 106~114. Chen Z C, Zhuang W M, Chen B H, *et al.* Transforming and accumulating behaviors and existing species of REE in the weathering crust of granites in South China (In Chinese). Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 1994, 33(2): 106~114
- [32] Hugh R. Rollison. Using geochemical data: Evaluation, presentation, interpretation. New York: Longan Scientific & Technical, 1993. 102~142
- [33] Boyton W V. Geochemistry of the rare earth elements: Meteorite studies. In: Henderson P. Rare Earth Element Geochemistry. Amsterdam: Elsevier, 1984. 63~114

DISTRIBUTION OF MAJOR ELEMENTS AND REE IN WEATHERING CRUST OF GRANODIORITE IN ATTAPEU PROVINCE, PDR OF LAO

Yang Shefeng^{1,2,3} Fang Weixuan^{1,2} Hu Ruizhong¹ Wang Side² Wei Ning²

(1 State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

(2 China Nonferrous Metals Geological Survey, Beijing 100012, China)

(3 Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract The composition and distribution of mineral, major elements and rare earth elements (REE) in the granodiorite weathering crust in Antoun area in Attapeu Province of PDR of Lao was determined by means of rock thin section, XRD, XRF and ICP-MS etc. Results show all the samples, except for granodiorite, are acid. There is a thin siliceous crust on the top soil of the weathering profile. Quartz content reaches the highest in top soil where kaolinite and iron oxide contents are lower than layer under it. These are some typical characteristics of Spodosols. With intensifying weathering reaction, Fe_2O_3 , TiO_2 and Al_2O_3 are enriched, and Na_2O , CaO and MgO , K_2O are leached in weathering material. It is assumed that some clay minerals in the top soil are washed away by rainfall and leached by acid solution in wet season, and that SiO_2 moves up to the top soil from the lower layers in dry season. The Chondrite normalized REE pattern shows typical enrichment of LREE, with \sum REE peaking up to 318 mg kg^{-1} in central layer of the profile. Both Ce and Eu have a similar trend of variation in the profile, i. e. positive anomaly-negative anomaly-positive anomaly from bottom to top. The highest \sum REE value occurs where negative Ce and Eu anomaly and relatively higher $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ values also occur. Furthermore, there is a relatively significant correlation between \sum REE and Fe_2O_3 throughout the whole profile, reflecting that REE enrichment is related to adsorption of iron-aluminum oxides and relatively reductive-acid environment.

Key words PDR of Lao; Latosol-type weathering crust; Major elements; Rare earth elements