

文章编号: 1000-4734(2016)01-0125-13

不同气候带花岗岩风化过程中稀土元素的地球化学行为

杨骏雄^{1,2}, 刘丛强^{1*}, 赵志琦¹, 丁虎¹, 刘涛泽¹,
涂成龙¹, 范百龄^{1,2}, 黄露^{1,2}

(1. 中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院大学, 北京 100081)

摘要: 本研究选择中国东部主要的花岗岩分布区中位于中温带、暖温带和热带的8个花岗岩风化壳作为研究对象, 对比研究了不同气候环境下花岗岩风化过程中稀土元素(REE)的分布规律及其演化特征。结果表明, 各气候带的花岗岩风化壳的REE分布具有一定的共性规律, 风化产物的REE总量相对基岩都有不同程度的富集, 且都表现出轻稀土(LREE)相对重稀土(HREE)富集以及一定程度的Eu负异常。由于REE的迁移和淋滤, 导致其在风化壳内的再分配。通常REE在半风化层富集, pH值和粘土矿物含量等内因变化是导致这一现象的主要因素。对于少数表层REE富集的现象, 如SD-DG、HN-3剖面, 气候环境与地质条件等外因则是这一现象的主导因素。受海洋性气候影响显著的风化壳(QHD-1, HN-3), 以基岩为标准, 容易发生HREE富集的轻、重稀土分异的现象。大部分花岗岩风化壳中, Ce通常在剖面上部出现正异常, 而在下部出现与之互补的Ce负异常。

关键词: 花岗岩风化壳; 稀土元素; 分异; 气候

中图分类号: P594; P595

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2016.01.020

作者简介: 杨骏雄, 男, 1990年生, 硕士, 研究方向为元素地球化学。E-mail: 1002985393@qq.com

Geochemical Behavior of Rare-Earth Element During the Weathering of Granite under Different Climatic Conditions

YANG Jun-xiong^{1,2}, LIU Cong-qiang¹, ZHAO Zhi-qi¹, DING Hu¹, LIU Tao-ze¹,
TU Cheng-long¹, FAN Bai-ling^{1,2}, HUANG Lu^{1,2}

(1. Institute of Geochemistry Chinese Academy of Sciences, State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Guiyang 550081, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract: To illuminate the distribution and evolution characters of Rare Earth Element (REE) during granite weathering process under different climate conditions, this work examined eight profiles located in the main distribution area of granite from mid-temperate zone to tropic zone in Eastern China. Results show that the total concentrations (10^{-6}) of REE (Σ REE) of the weathered products were generally higher than those of the bed rocks in all places, and heavy REE (HREE) enriched relative to the light REE (LREE) while negative Eu anomaly were found more or less in all samples. During granite weathering process, REE have redistributed in the weathering crust due to REE migrating and leaching. Within the weathering profiles, REE leached from the upper layers and usually accumulated at the semi-weathering layers which resulted from variations of internal factors, such as pH and clay mineral content. In a few cases, the enrichment of REE at the upper layers in some weathering profiles such as SD-DG and HN-3, was mainly due to some external factors, such as climate condition and geology background. By the standard of parent rocks, HREE enrichment and

收稿日期: 2015-06-21

基金项目: 国家自然科学基金重大国际合作项目(批准号: 41210004); 国家自然科学基金重点项目(批准号: 41130536); 国家自然科学基金面上项目(批准号: 41173030)

* 通讯作者, E-mail: liucongqiang@vip.skleg.cn

differentiation between LREE and HREE were easily found in the granite weathering profiles which are strongly influenced by oceanic climate, such as QHD-1 and HN-2. Within the most granite weathering profiles in the current study, Ce showed the positive anomaly at the upper layers but complementary negative anomaly at the lower layers.

Keywords: granite weathering profile; rare-earth element; differentiation; climate

岩石和矿物的风化、成土过程是表层地球系统科学(The Surface-Earth System Sciences)所关注的地球各圈层相互作用的主要形式。其间发生的物理、化学、生物作用在持续改变地表格局、影响地表环境的同时为生态系统的可持续发展和地球生命系统的维持与演化提供重要的环境和物质资源。表层地球系统科学所关注的重要科学问题之一是岩石风化成土过程和速率、物质生物地球化学循环与大陆岩石风化的作用力及其作用机制,以及岩石风化过程中物理、化学和生物作用机制与物质迁移转化特征。其主要研究途径有三种:(1)实验和理论地球化学研究手段^[1];(2)通过流域水化学组成变化研究流域整体平均化学风化特征与速率及其与流域地质、气候和生态之间的关系^[2];(3)传统的风化壳研究。通过对风化壳厚度、矿物学和化学组成的空间变化及其与地形地貌和气候的关系、风化壳和土壤形成年龄的研究,进一步探讨化学风化过程中元素的释放-迁移-次生矿物形成等过程特征和风化速率^[3,4]。花岗岩(含花岗岩闪长岩)占上地壳体积的 77%^[5],其化学风化消耗的大气 CO₂ 直接影响全球碳循环。因此花岗岩的化学风化是我们了解大陆化学风化、生物地球化学循环、大陆-海洋物质交换等有关重大科学问题的重要基础。同时,花岗岩的矿物化学成分均一,是研究风化成土过程理想的研究对象。风化过程中的稀土元素具有相似的化学性质,研究其地球化学行为,对于指示地质化学过程,了解地层氧化还原条件,模拟有毒重金属元素的行为,寻找和开发稀土矿床等都有着重要意义^[6-8]。

自 20 世纪 70 年代以来,已有大量关于风化过程中稀土元素及其他微量元素地球化学的研究。特别是以 Nesbitt^[9]和 Duddy^[10]等的开创性工作为标志,风化作用中微量元素的行为和机理的研究便广泛开展起来。80 年代中期,随着沉积物示踪法的兴起,风化壳中稀土元素的迁移与分布被广泛用于示踪大陆壳演化^[11]、岩浆来源^[12]、变质结晶、地下水交换等各个地质过程。90 年代至今,随着对全球气候环境研究的重视,气候变化和化学风化之间的关系开始被予以重视。此外,随着稀土元素在高科技

工业中越来越广泛的应用^[13],经济效应的凸显,对其地球化学行为的研究在经济和生产中也有着重要的意义。我国的花岗岩类岩石分布广泛,出露面积达 $86 \times 10^4 \text{ km}^2$,约占全国陆地面积的 9%^[14]。近 30 年来,我国学者对花岗岩风化壳就以下五方面的科学问题开展了较为系统的研究工作:(1)花岗岩风化壳淋积型稀土矿的研究^[15-16];(2)花岗岩风化过程元素地球化学行为的研究^[7,17-18];(3)花岗岩风化作用与气候、环境关系的研究^[19];(4)花岗岩风化壳地下水研究^[20];(5)花岗岩风化导致的水土流失问题的研究^[21]。

为了对今后全球范围内稀土元素的表生地球化学循环的研究提供理论基础,探讨气候、生物作用等因素在更大空间尺度上对花岗岩风化过程的影响,本研究对我国东部不同气候带出露的花岗岩风化壳进行了系统研究,从北到南共采集了八个花岗岩风化壳剖面样品。从气候条件、土壤理化性质、稀土元素分布与分异、矿物成分等几个方面系统分析了各个风化壳中稀土元素的地球化学行为的规律及差异,以期通过此次研究,可以对今后风化过程的研究,特别是今后学科交叉下关键带^[22]的系统研究提供有益借鉴,为我国花岗岩区域不同气候条件下关键带的形成与演化研究提供理论基础。

1 研究区地质与环境背景简介

1.1 地理环境

我国东部地区自南而北可大致分为 5 个气候带,分别为热带、亚热带、暖温带、中温带和寒温带^[23]。以此气候分带为基础,根据我国东部地区花岗岩的区域分布特征,本研究分别采集了处于中温带地区的小兴安岭伊春县、内蒙古乌鲁布铁和吉林敦化;处于暖温带地区的河北秦皇岛及山东蒙阴;和处于热带气候区的海南岛等地的共计八个花岗岩风化壳剖面样品。研究区气候^[24]、地貌、植被等信息见表 1,采样点分布见图 1。时间尺度包括了海南省中生代形成的花岗岩,山东省太古代花岗岩,秦皇岛新太古代花岗岩,吉林长白山一带发育的中生代花岗岩,小兴安岭的晚古生代花岗岩。

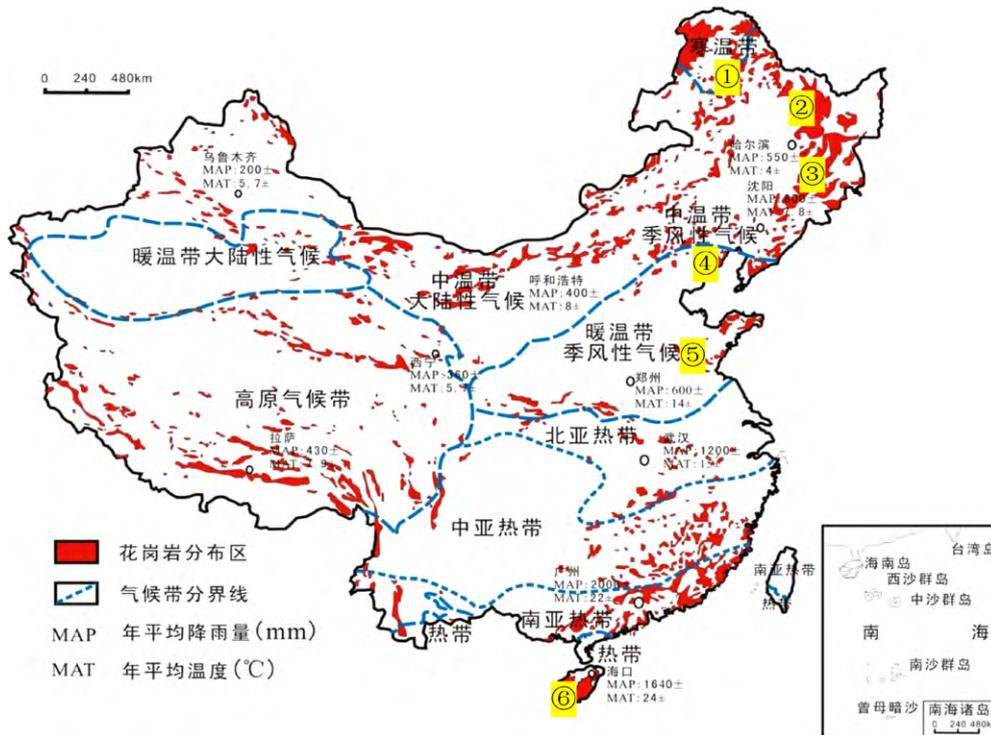


图 1 我国花岗岩分布及本研究采样点分布图
Fig. 1. Distribution of granite and study sample points

表 1 研究区地理信息概况
Table 1. Geographic information of the study area

采样位置	年降雨量/mm	年均温度/℃	气候类型	地貌	植被类型	土壤类型
小兴安岭伊春	750~820	-2~1	中温带大陆性季风气候	山地	针叶林	黑土
内蒙古乌鲁布铁	550~630	2.6	暖温带海洋性季风气候	丘陵	滨海盐生植被	红土
吉林敦化	700	11.2	暖温带大陆性季风气候	滨海平原	针阔混交林	棕壤
河北秦皇岛	820	24	热带海洋性季风气候	丘陵	人工橡胶林	红土
海南乐东	1600	26				
海南三亚	1500	26				

1.2 地质背景

东北小兴安岭伊春地区位于加里东期伊春-张广才岭陆缘构造带中北段, 松嫩-小兴安岭地块滨东隆起带交接符合部位的南段。内蒙古乌鲁布铁研究区位于天山内蒙兴安地槽褶皱大区, 东乌珠穆沁旗华里西褶皱带, 伊尔斯加格达奇复背斜中, 大兴安岭 NNE 隆起带的东侧, 属于兴安陆块。吉林敦化研究区处于太平洋板块俯冲带的前缘位置。采样点位于长白山天池北部约 130 km 处。基底为太古代至中、晚元古代的古老变质岩系和以中生代为主的大量花岗岩。

秦皇岛地区地质构造复杂, 断裂发育, 主要包括纬向构造、新华夏构造、华夏构造三大构造体系。山东蒙阴地区位于鲁西台背斜中隆起区的中东部,

属泰沂穹断束, 南部为蒙山单段凸起, 中部蒙阴凹陷, 东北部为孟良崮凸起。本次研究所采集的剖面发育于似斑状结构二长花岗岩之上。

海南岛位于太平洋板块、印度-澳大利亚板块和欧亚板块三叉结合的位置, 受太平洋构造域和特提斯构造域两大地球动力学系统控制。所采剖面位于三亚凤凰机场和乐东县, 均为燕山晚期花岗岩^[25]。

2 样品采集与分析

2.1 采样点信息及样品概况

所有风化壳样品均为从上至下连续采集, 大部分样品以 5 cm 和 10 cm 为间隔, 例如, 0~5 cm 采集一个样品, 5~10 cm 采集一个样品。采集的样品

均用布制的样品带封存运回,晒干后均用玛瑙研钵研磨至 200 目备用。具体的采样点及剖面描述如下:

为了方便分析,本文定性的将风化壳从上至下分为淋溶层(包括顶部腐殖质层)、淀积层和半风化层。其中淋溶层为顶部的富含有机质的腐殖质层以及相邻的风化较强颜色较深的土壤层。淀积层为中度风化颜色较浅富含有机质的疏松层。半风化层为风化程度较低,颗粒较粗,由岩石碎屑残积物构成,基本保持了母岩特性的层位。具体的采样点及剖面描述如下:

2.1.1 东北地区

内蒙古风化壳(NMG-3-1,图1中①号点位)(49°53.028'N,124°14.923'E):位于内蒙古自治区大兴安岭乌鲁布镇西北10 km处山脊。基岩为花岗闪长岩,山坡上植被较为密集,以蒙古栎为主。淋溶层(0~60 cm)根系较多,下部呈黄褐色,有白色颗粒;淀积层(60~110 cm)为褐色,较疏松;半风化层(110~300 cm)厚度超过2 m,灰褐色。采样厚度大于3 m,共采集样品36个。

小兴安岭风化壳(XXAL-YC-1-1,图1中②号点位)(48°16'2"N,129°6'37"E):位于黑龙江省小兴安岭伊春县东北约15 km丘陵地带。基岩为古生代花岗岩。剖面顶层根系聚集。淋溶层(0~60 cm)顶部为黑土层,颜色向下逐步变浅,石英颗粒较多。淀积层(60~250 cm)中土壤粒径逐渐增大,下层开始出现块状风化物。半风化层(250~600 cm)中有脉体出现。采样厚度大于6 m,共采集44个样品。

长白山风化壳(CBS-1, CBS-2,图1中③号点位)(43°15'52"N,128°21'18"E):位于吉林省延边朝鲜族自治州敦化市大桥乡崎岖村。基岩为燕山期花岗岩。基岩由于人工开挖而出露,植被较少,多为灌木和杂草。CBS-1剖面中淋溶层(0~40 cm)根系较多,从上至下颜色从黑至黄渐变,并且砾石增加。淀积层(40~160 cm)与半风化层(160~250 cm)分层不明显,总体上颗粒较疏松,从上至下颗粒逐渐变粗,并有少许脉体出现。CBS-2剖面中淋溶层(0~50 cm)土壤呈黄色。淀积层(50~150 cm)颗粒变粗,颜色变浅呈灰色。半风化层(150~270 cm)颜色变深,可以看到岩石沿节理风化,风化程度明显减弱。2个剖面采样厚度约3 m,分别采集样品29个和28个。

2.1.2 山东及秦皇岛

秦皇岛风化壳(QHD-1,图1中④号点位)(39°54'17.34"N,119°31'41.88"E):采样点为河北

省秦皇岛市燕山大学北侧山坡处。基岩为太古代花岗岩,剖面为红色风化壳,分层较清晰,上覆植被以刺槐灌木为主。淋溶层(0~60 cm)表层有大量植物根系,土壤呈红色且发粘。淀积层(60~140 cm)颜色变浅,植物根系大量减少。半风化层(140~360 cm)从上至下土壤颗粒由细变粗。风化壳厚度大于3 m,共采集样品42个。

山东省风化壳(SD-DG,图1中⑤号点位)(36°00'46"N,118°05'24"E):基岩岩性为二长花岗岩。0~50 cm为淋溶层,土壤呈黄色。淀积层(50~130 cm)与半风化层(130~300 cm)分层不明显。剖面采样厚度约3 m,共采集样品24个。

2.1.3 海南省

海南省乐东县风化壳(HN-2,图3.1中⑥号点位)(19°07'14.78"N,18°37'51.96"E):位于海南省乐东黎族自治县乐光农场东北500 m。基岩为黑云母二长花岗岩,土壤类型为红壤,植被为常绿阔叶林和人工橡胶林。淋溶层(0~190 cm)中,表层0~30 cm石英含量较高,50~70 cm处粘土矿物增加,70 cm以下出现砖红色和黄褐色斑点。淀积层(190~420 cm)颜色从红褐色变为棕黄色。半风化层(420~700 cm)为棕黄色,夹杂有白色颗粒。剖面厚度约7 m,共采集样品41个。

三亚市风化壳(HN-3,图1中⑦号点位):位于三亚市以北,G98国道北侧的隧道以西两公里处的采石场。该地区基岩破碎强烈,为非典型的花岗岩,基岩中除较大颗粒的石英外,其余的颗粒存在不明显,植被为人工经济橡胶林。淋溶层(0~150 cm)土壤为黄色壤质砂土,根系不发达。从土壤层顶部到与淀积层交界处,颜色由深棕色过渡为浅黄色。淀积层(150~260 cm)为浅黄色。半风化层(260~415 cm)为浅黄色,但在4 m处有明显分层,分界线以下为铁质红褐色。风化壳厚度约4 m,共采集样品46个。

2.2 样品分析

样品运回实验室后,首先风干缩分后取其中的四分之一体积样品,用玛瑙研钵研磨至粒径小于0.074 mm。取5 g过10目筛的土样,用20 mL去离子水混溶、搅拌、静置后,用DENVER INSTRUMENT UB-7型台式pH计测试其pH。取适量过10目的土样,用水作为分散剂分散、混匀后用Malvern2000粒度分析仪测试其粒度组成;样品经

HF+HNO₃ 混酸消解后, 稀土元素及其他微量元素含量在电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 测定, 测试过程中采用实验室内部参考物质 AGV-2、AMH-1、GBPG-1 进行数据质量监控, 测试精度 <10%。所有分析测试均在中国科学院地球化学研究所完成。

3 结果与讨论

对东北地区的 135 个样品、秦皇岛剖面的 42 个样品、山东蒙阴剖面的 23 个样品、海南岛的 84 个样品进行统计整理, 其稀土总量的平均值、标准差如表 2 所示。总体上, 相对于下伏基岩来说, 所有风化壳样品中的稀土元素总量均有不同程度的升高。但不同气候带剖面的 REE 总量在不同层位的分布却不尽相同。东北地区剖面和秦皇岛剖面的 REE 总量在淀积层和半风化层较高, 并且标准差也随深度增大, 表明剖面中下层虽然 REE 含量高但是变异程度较大。山东蒙阴剖面的 REE 总量纵向上变化并不大。海南岛 REE 总量在中下层变化不大, 但是在淋溶层有轻微富集。

3.1 各地区风化壳的稀土元素行为

3.1.1 东北地区风化壳

东北的 4 个风化壳 (XXAL-YC-1-1、NMG-3-1、CBS-1、CBS-2) 的 Σ REE 变化曲线特征相似, 表现为淀积层与半风化层相对富集, 在半风化层下部又有减少的趋势 (图 2a-d)。其中 NMG-3-1 的 Σ REE 富集层位与其他剖面稍有不同, 表现为在淋溶层下层富集。在 XXAL-YC-1-1 风化壳中, 富集层位的 Σ REE 值较其他剖面明显偏高, 从 50 cm 处 REE 含量开始大幅增加, 在 2 m 以下, 样品的平均 Σ REE 值高达 1060.64 mg/kg。

在轻、重稀土分异特征上, CBS-1 的 LREE/HREE 值为 9.47~23.93 (平均值为 15.39), 在半风化层下部的值较小; CBS-2 的 LREE/HREE 值为 9.14~18.88 (平均值为 13.43), 在半风化层的值偏小; XXAL-YC-1-1 的 LREE/HREE 值为 1.61~4.64, 在淀积层下部和半风化层的值偏大, 半风化层的均值为 3.82; NMG-3-1 的 LREE/HREE 值为 10.69~18.46 (平均值为 14.25)。

表 2 不同气候带剖面中稀土总量的分布

Table 2. Distribution of the different climate zones of Σ REE

层位	中温带大陆性季风气候区 稀土总量 (东北)			暖温带海洋性季风气候区 稀土总量 (秦皇岛)			暖温带大陆性季风气候区 稀土总量 (山东)			热带季风气候区稀土 总量 (海南)		
	样品数	均值	标准差	样品数	均值	标准差	样品数	均值	标准差	样品数	均值	标准差
淋溶层	41	167.81	55.52	12	157.13	16.77	8	297.11	43.03	43	354.56	142.77
淀积层	46	440.63	373.08	11	179.67	20.39	7	308.57	32.18	19	291.82	146.62
半风化层	48	379.58	430.83	19	255.63	49.13	8	284.08	50.68	22	301.97	134.35
基岩	2	112.51		2	127.22		2	144.10		2	148.88	

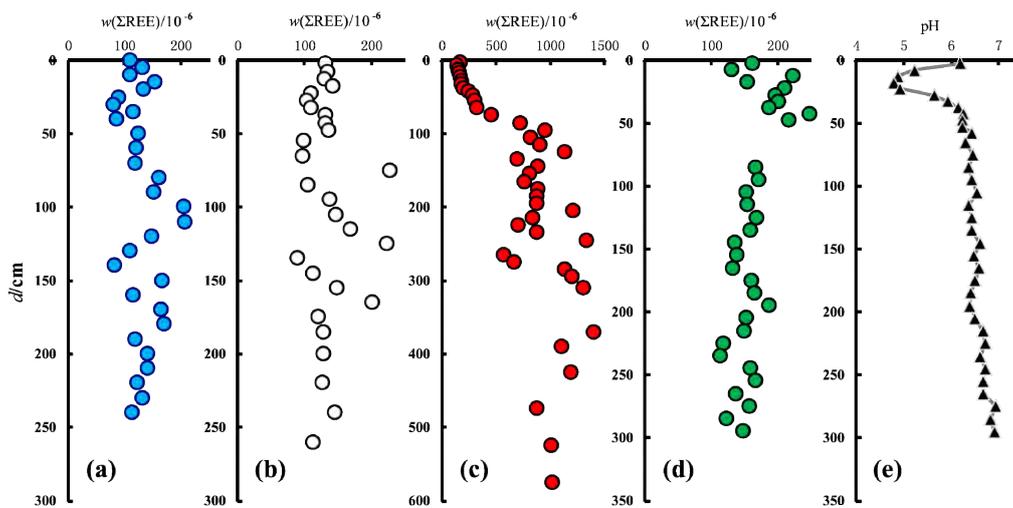


图 2 (a)、(b)、(c)、(d) 分别为 CBS-1、CBS-2、XXAL-YC-1-1、NMG-3-1 四个东北地区风化壳中 Σ REE 随深度的变化图, Σ REE 单位均为 mg/kg; (e) NMG-3-1 中土壤介质 pH 随深度的变化图

Fig. 2. (a),(b),(c),(d), respectively variations of Σ REE with depth in CBS-1,CBS-2,XXAL-YC-1-1,NMG-3-1, the unit of Σ REE is mg/kg; (e) Variations of soil pH with depth in NMG-3-1

东北地区的剖面均存在明显的 Eu 负异常 ($Eu/Eu^* < 1$)，CBS-1、CBS-2、XXAL-YC-1-1 和 NMG-3-1 的 Eu/Eu^* 均值分别为 0.54、0.60、0.36、0.84。Ce 异常特征不显著， Ce/Ce^* 值普遍都在 0.8~1.2 之间。根据各剖面的 Ce/Ce^* 值可以看出，这一地区的风化壳都在上层表现出 Ce 正异常，而在中下层出现与其互补的 Ce 负异常。而在 XXAL-YC-1-1 中则表现出了杂乱的 Ce 异常特征， Ce/Ce^* 值随深度变化在 1 附近来回波动。 Sm/Nd 、 Y/Ho 值在剖面里基本保持一致。剖面中大多数样品的 Sm/Nd 值在 0.15~0.20 之间， Y/Ho 值在 25~35 之间。但在 XXAL-YC-1-1 中， Y/Ho 值从上至下有逐渐减小的趋势，淋溶层、淀积层、半风化层的 Y/Ho 值分别为 29.8、26.9、24.7。

在球粒陨石标准化配分模式图上，该地区风化壳的曲线均表现为向右倾斜和“V”字型的 Eu 负异常。在基岩标准化配分模式图上，CBS-1、CBS-2 整体与 NMG-3-1 上部的风化产物相对于基岩表现出一定程度的重稀土富集效应。NMG-3-1 大部分风化产物样品不存在轻、重稀土分异。

3.1.2 秦皇岛及山东岱崮风化壳

QHD-1 剖面的 ΣREE 分布特征与东北地区剖面相似，表现为淋溶层含量较少，而在淀积层和半风化层相对富集 (图 3a)。SD-DG 剖面中， ΣREE 分布规律不明显，在上中下部均有一定程度的富集 (图 3b)。在轻、重稀土分异特征上，QHD-1 的 $LREE/HREE$ 值为 7.75~15.98 (平均值为 10.50)，至上而下逐渐增加。SD-DG 的 $LREE/HREE$ 值为 24.91~38.88 (平均值为 30.75)，整体上波动变化。

2 个剖面的球粒陨石标准化配分曲线与东北地区剖面相似， $LREE$ 相对富集。Eu 异常比较明显，QHD-1 和 SD-DG 的 Eu/Eu^* 均值分别为 0.77 和 0.48。在剖面上部均出现 Ce 正异常，下部或中部出现与之互补的 Ce 负异常，但是异常程度不高， Ce/Ce^* 在 0.80~1.15 之间。

3.1.3 海南省风化壳

海南省处于典型的热带季风性气候，全省的平均气温高达 24 °C，年降雨量在一些地区甚至高达 2000 mm 以上，多发育几米到几十米厚的红土风化壳。HN-2、HN-3 剖面的 REE 在半风化层相对富集 (图 4)。HN-3 中的 REE 在剖面表层也有所富集。在轻、重稀土分异特征上，HN-2 的 $LREE/HREE$ 值为 7.95~15.16 (平均值为 11.50)，从上至下表现为减小趋势。最小值出现在 660 cm 处，最大值出现

在 35 cm 处。HN-3 的 $LREE/HREE$ 值为 5.31~9.55 (平均值为 7.79)，最大值为最底部 415 cm 处的样品。

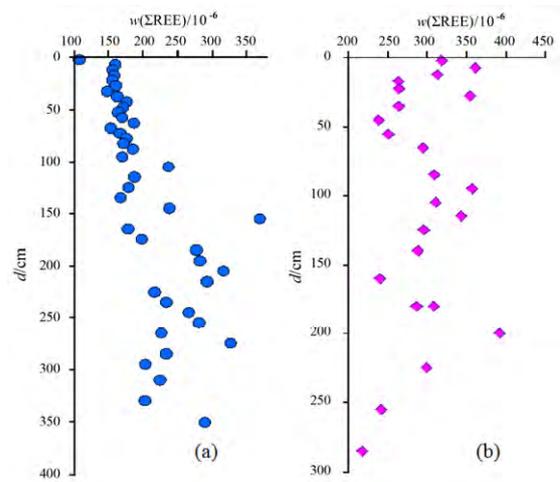


图 3 (a)、(b) 分别为 QHD-1、SD-DG 剖面中 ΣREE 随深度的变化图

Fig. 3. Variations of ΣREE with depth in QHD-1, SD-DG

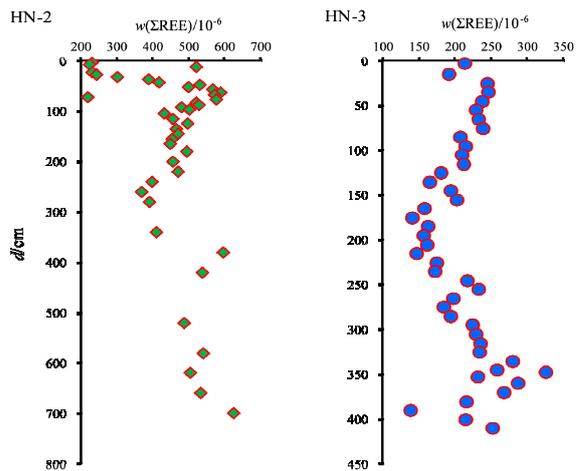


图 4 海南省 HN-2、HN-3 两个风化壳中 ΣREE 随深度的变化图

Fig. 4. Variations of ΣREE with depth in HN-2, HN-3

风化产物中 Eu 负异常表现明显 (HN-2、HN-3 的 Eu/Eu^* 均值为 0.51、0.45)。HN-2 基岩的 Eu 负异常强烈， Eu/Eu^* 值为 0.18。HN-3 基岩的 Eu/Eu^* 值为 0.48。Ce 异常的变化情况比较复杂。HN-2 剖面中，0~140 cm 表现为 Ce 正异常， Ce/Ce^* 值为 0.99~1.76 (平均值为 1.43)。140~700 cm 表现为 Ce 负异常， Ce/Ce^* 为 0.64~1.07 (平均值为 0.79)。而在 HN-3 剖面中，Ce 异常比较杂乱，在 0~230 cm 处表现为轻微的负异常， Ce/Ce^* 为 0.81~1.00 (平均值为 0.89)。在 230~350 cm 处表现为 Ce 正异常， Ce/Ce^* 为 1.06~1.59。在半风化层下部的 350~405 cm 处又表现为 Ce 负异常， Ce/Ce^* 为 0.50~1.00。

在球粒陨石标准化配分模式图上, 海南剖面的曲线与其他剖面相似。同样表现为向右倾斜。Eu 异常在配分曲线中表现明显。在基岩标准化配分模式图上, HN-2 风化产物相对基岩并未表现出明显的轻、重稀土分异现象, Eu 相对基岩富集。在 HN-3 的基岩标准化配分模式图上, 风化产物相对基岩表现中明显的轻、重稀土分异, HREE 相对基岩富集。

3.2 不同气候带花岗岩风化壳 REE 分布规律

本研究的 8 个花岗岩风化壳, 大部分剖面样品的 REE 含量较之对应的基岩, 均有不同程度的富集。在风化过程中, 这种 REE 的表生富集效应在其他许多花岗岩风化壳的研究中已被广泛报道^[4,9,16]。

表 3 为各气候带代表性剖面 REE 含量比较, CBS-1 剖面的 REE 含量普遍小于其他剖面的 REE 含量。在 SD-DG 剖面中, La、Ce、Pr、Nd 的相对偏差分别为 74%、57%、41%、27%, 明显大于其他剖面, 说明 SD-DG 中 LREE 富集程度较高。在 HN-3 剖面, 包括 Tb、Dy 等元素在内的 HREE 的相对偏差较其他剖面最大, 说明 HN-3 剖面中的 HREE 相对其他剖面更为富集。4 个剖面的 LREE 富集程度有明显差异, 除了 Sm、Eu 差别较大外, LREE 的富集程度表现为: SD-DG > QHD-1 > HN-3 > CBS-1。对 HREE 来说, HREE 的富集程度表现为 HN-3 > QHD-1 > SD-DG > CBS-1。综上, 由于气候条件影响, 东北中温带大陆性季风气候影响下的风化壳整体发育程度不高, 受外界径流、降雨等风化条件的影响较小, 导致该气候带风化壳的 REE 富集程度相对其他地区的风化壳都最小。暖温带气候影响下的风化壳中的 LREE 富集程度相对最大。热带气候影响下的风化壳 HREE 富集程度则最大。

从本文测试数据来看, 各剖面在不同层位的 REE 富集程度有所不同。在东北地区剖面 CBS-1 中, 除了 La、Ce 外, REE 均在剖面的半风化层富集。而 ΣREE 值的最高含量在淀积层的 120 cm 处, 为 206.97×10^{-6} , 相对基岩 (97.61×10^{-6}) 的富集系数为 2.12。在秦皇岛 QHD-1 剖面中, REE 富集程度从上至下呈现明显的递增趋势, 即淋溶层 < 淀积层 < 半风化层, 半风化层的平均 ΣREE 值为 255.63×10^{-6} , ΣREE 最大值 (369.76×10^{-6}) 出现在淀积层与半风化层的界面附近。在山东地区 SD-DG 剖面中, REE 在各层位的含量差别不大, 分布没有明显规律, ΣREE 值在淋溶层、淀积层、半风化层都有极大值, 分别为 361.15×10^{-6} 、 356.89×10^{-6} 和 391.59×10^{-6} 。在海南地区 HN-3 剖面中, 除 La 外, REE 普遍在淀积层相对亏损, 在淋溶层和半风化层相对富集。而半风化层的富集程度较大, 其富集程度关系为淀积层 < 淋溶层 < 半风化层, ΣREE 最大值 (324.32×10^{-6}) 出现在半风化层中部 350 cm 处, 相对基岩的富集系数为 1.58。综上所述, 除了山东地区的 SD-DG 风化壳外, 在各气候区的花岗岩风化壳中普遍在半风化层富集 REE。从前人的报道来看, 在大量关于花岗岩风化壳的研究中, REE 最大富集段出现在风化壳中部或下部的情况都比较常见^[4,9,26]。而对于 REE 在表层富集的现象, 如山东省花岗岩风化壳 (SD-DG), 则比较少见。

花岗岩风化过程中, 由于 REE 的再分配而导致其分布特征变化^[27], 这可能是多重因素作用的结果。如图 5, 东北地区的各个剖面 pH 值从上至下由 5.0 左右的酸性增加至 6.0~7.0 间的弱酸性。事实上, 在大多数的花岗岩风化壳中的 pH 都表现出了这种典型的变化特征。pH 的这种变化规律, 一方面

表 3 各气候带代表性剖面 REE 含量比较

Table 3. Comparison of REE in typical profiles of each climate zones

剖面号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	
CBS-1	AV-1	29.89	53.06	5.55	18.32	2.86	0.44	2.20	0.37	1.84	0.37	1.13	0.17	1.18	0.18	11.46
	σ-1	9.09	14.31	1.51	4.73	0.78	0.10	0.62	0.11	0.56	0.11	0.34	0.05	0.36	0.06	3.49
	RD%-1	-35	-34	-36	-39	-42	-45	-40	-40	-45	-48	-47	-48	-49	-50	-46
QHD-1	AV-2	35.66	72.78	8.66	33.95	5.92	1.33	4.60	0.65	3.71	0.76	2.23	0.34	2.40	0.38	23.51
	σ-2	11.56	21.49	3.07	12.52	1.84	0.45	1.08	0.15	0.92	0.19	0.56	0.10	0.71	0.12	5.95
	RD%-2	-22	-10	0	13	20	67	25	7	10	7	4	2	4	5	10
SD-DG	AV-3	79.54	126.69	12.20	38.16	5.37	0.68	3.45	0.54	2.87	0.58	1.70	0.26	1.81	0.28	17.11
	σ-3	15.37	24.32	2.40	7.56	1.04	0.15	0.66	0.10	0.49	0.10	0.27	0.04	0.27	0.05	3.19
	RD%-3	74	57	41	27	8	-15	-6	-12	-15	-19	-21	-23	-21	-23	-20
HN-3	AV-4	37.82	71.17	8.31	29.30	5.65	0.74	4.44	0.88	5.09	1.13	3.50	0.57	3.82	0.61	33.33
	σ-4	5.47	19.07	1.89	7.63	1.61	0.26	1.27	0.23	1.31	0.29	0.87	0.14	0.86	0.14	8.68
	RD%-4	-17	-12	-4	-2	14	-7	21	44	51	60	63	70	66	68	56

注: AV 表示对应剖面中所有样品 REE 含量平均值, 单位 mg/kg; σ 表示标准偏差; RD% 表示各平均值的相对偏差。

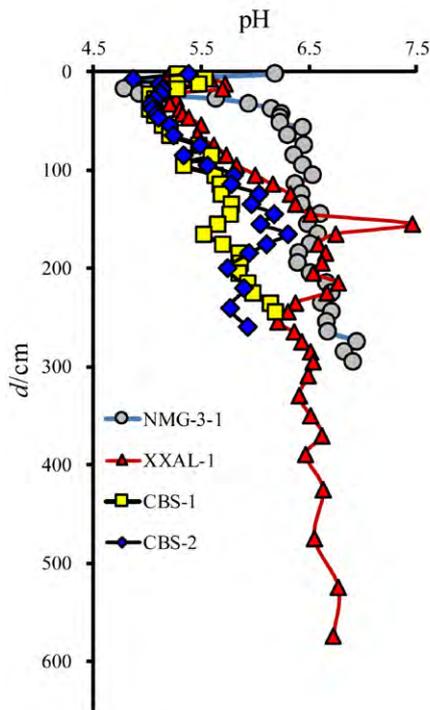


图 5 东北地区风化壳 pH 变化图
Fig. 5. Variations of pH in North-east area profiles

是由于风化壳上部植物根茎多，腐殖酸、无机酸（主要为大气 CO₂ 的参与）含量高，而且长石风化成粘土矿物是去 K、Ca、Na、Si 的过程，Ca、Na、K 的减少，剖面上部碱质含量降低，从而形成酸性环境。另一方面，在地表水向下渗透的过程中，矿物的化学风化作用消耗了大量的 H⁺，与此同时，剖面中下部的碱质含量也在逐渐增加，导致介质的 pH 逐渐升高。风化越强烈，水淋溶强度越大，风化壳上下部的 pH 差异就越大。而在 NMG-3-1 中，pH 值变化的拐点位置相对于东北地区其他剖面明显上移，这与该地区中剖面的 ΣREE 垂向分布特征相一致（图 2）。从图 2 中可以看出，NMG-3-1 剖面中 pH 值得拐点处刚好与其中稀土元素总量的最大富集处相一致。因此风化壳中土壤介质的酸碱性是导致 NMG-3-1 中 REE 富集层位不同的原因。花岗岩风化壳中，随着 pH 值的升高，稀土离子发生水解的可能性增加，活动性逐渐降低，同时粘土矿物和有机质对 REE 的吸附能力也增强，从而导致 REE 在半风化层富集^[18,28]。

另一方面，ΣREE 值在较大范围内的变化很可能与粘土矿物的分布有关。以海南省 HN-2 剖面为例，其 ΣREE 垂向分布如图 4a 所示。其中，ΣREE 值从 0 至 90 cm 呈明显的线性增长。通过矿物成分分析图（图 6a）可知，该段的粘土矿物，特别是高

岭土的含量有明显的增加趋势。粘土矿物吸附态是风化壳中稀土元素的主要存在形式，粘土矿物本身则是稀土富集和分异的载体和基础。因此，由于表层高岭石等粘土矿物的富集，给离子吸附态的稀土元素创造了良好的赋存条件，从而造成了这种变化。从图 6b 中也可以看出，在 HN-2 中，高岭土含量与 ΣREE 呈明显的正相关关系。在 HN-2 风化壳中层，REE 由于其活动性而普遍向下迁移淋失。在中下部随着 pH 升高，REE 的水解和被粘土矿物吸附的能力显著增强，最终富集在剖面下部的半风化层。在 SD-DG 风化壳中，从 XRF 的结果来看，该风化壳的矿物成分整体上变化不大，在表层 REE 富集段也没有明显变化，因此区域地质与气候条件等外部因素才是导致 SD-DG 表层 REE 富集的主要因素。

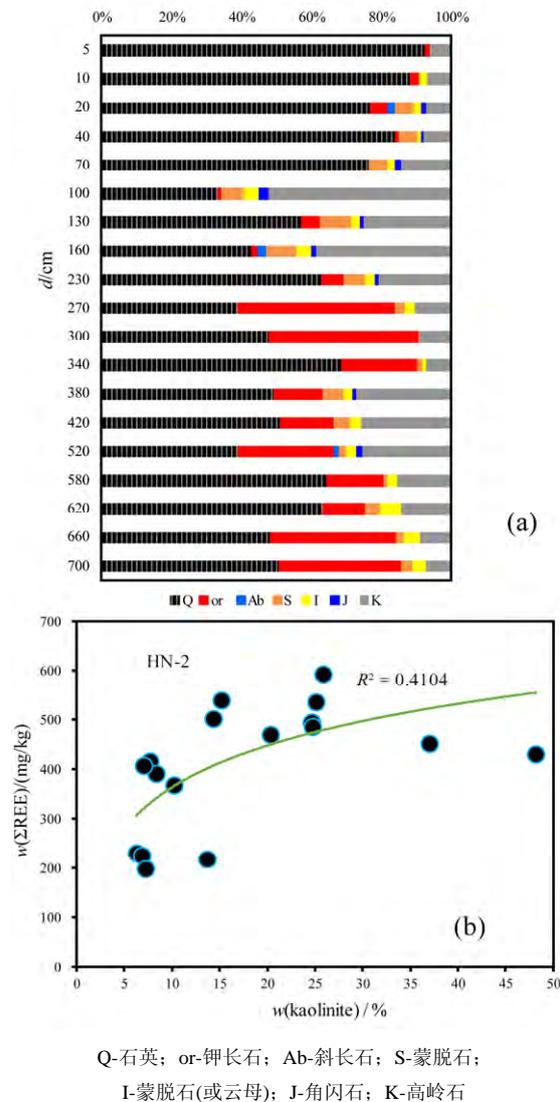


图 6 (a) HN-2 剖面各深度的矿物含量(%), (b) HN-2 剖面中 REE 含量与高岭石含量的相关关系

Fig. 6. (a)Mineral content of different depth in HN-2(%), (b)Correlation between REE and kaolinite content in HN-2

一般来说, 花岗岩风化壳中的 REE 主要继承于基岩, 但是风化壳是一个开放体系, 其物质成分在特定的环境中会受到外部物源的影响, 如风尘沉积、洪沉物或坡积物等, 这些风、流水或重力搬运物质的加入都有可能改变风化壳物质原地自生演化的轨迹^[29]。风化过程中, 由于活动性组分的大量流失, 会导致体积变化而使某些惰性组分产生富集或亏损的假象。因此, 为了消除这种掩盖效应, 根据 Nesbitt^[30]的研究, 本文选用 Zr 作为稳定组分, 进行标准化变换^[7,31], 从而真实反映出其他元素在风化过程中的迁入与带出情况, 更有助于分析元素的来源、行为和演化。在标准化变换中, 稳定元素的选取非常关键。通过大量的研究, 前人研究中曾提出 Ti、Th、Zr 等可作为惰性元素进行计算, 并取得了较好的效果。在本研究中: (1) 由于所选风化壳样品的 Zr 含量较高, 且分布均匀, 分析测试产生的误差小; (2) 由于 Ti、Th 这两种元素在风尘沉积物中的含量偏高, 都可能因为风尘沉积作用混入风化壳, 而 Zr 在花岗岩风化壳中被外源带入的可能性相对较低。因此, 本研究选取 Zr 作为惰性参照元素进行计算。具体计算方法如下:

$$R_{Zr} = f(X)/f(Zr) \quad (1)$$

$$f(X) = C_1(X)/C_0(X) \quad (2)$$

$$f(Zr) = C_1(Zr)/C_0(Zr) \quad (3)$$

式中: $f(X)$ 为组分 X 的质量分数; $C_1(X)$ 为组分 X 在

剖面层中的含量; $C_0(X)$ 为组分 X 在基岩中的含量。若标准化值 (R_{Zr}) 大于 1, 则表明该组分发生富集, 反之则为亏损。其中东北地区和海南省的 4 个风化壳各层位的稀土标准化变换结果见图 7。HN-3 与 CBS-1 处于完全不同的气候条件之下, 可见, 不论气候湿热条件差距多大, 这 2 个剖面中的稀土元素依然在半风化层富集(图 7a、d)。因此, 结合前文观点, 在剖面半风化层富集 REE 的现象仅与介质 pH 值与粘土矿物等内因有关, 而与气候条件关系不大。该层位富集的 REE 主要的来源为上层 REE 的淋滤迁移。对于 NMG-3-1(图 7b), 风化产物的 REE 基本都相对基岩亏损, 而这只是风化过程中 REE 被地下水溶液淋滤迁移的正常现象, 说明该剖面的 REE 全都继承于基岩。

3.3 不同气候带花岗岩风化壳中 REE 的分异

3.3.1 REE 分异规律

如表 3, HN-3 剖面中 HREE 的标准偏差均最大, 说明在 HN-3 剖面中 HREE 的分异程度较其他剖面最大。而 La、Ce 在 SD-DG 剖面中的分异程度最大, Pr、Nd、Sm、Eu 在 QHD-1 剖面中的分异程度最大。可见, 热带气候条件影响下的风化壳中, 由于强烈的风化条件, HREE 的分异程度相对其他地区剖面更高, HREE 更易发生分异。而暖温带气候影响下发育的风化壳中 LREE 分异程度相对较大。

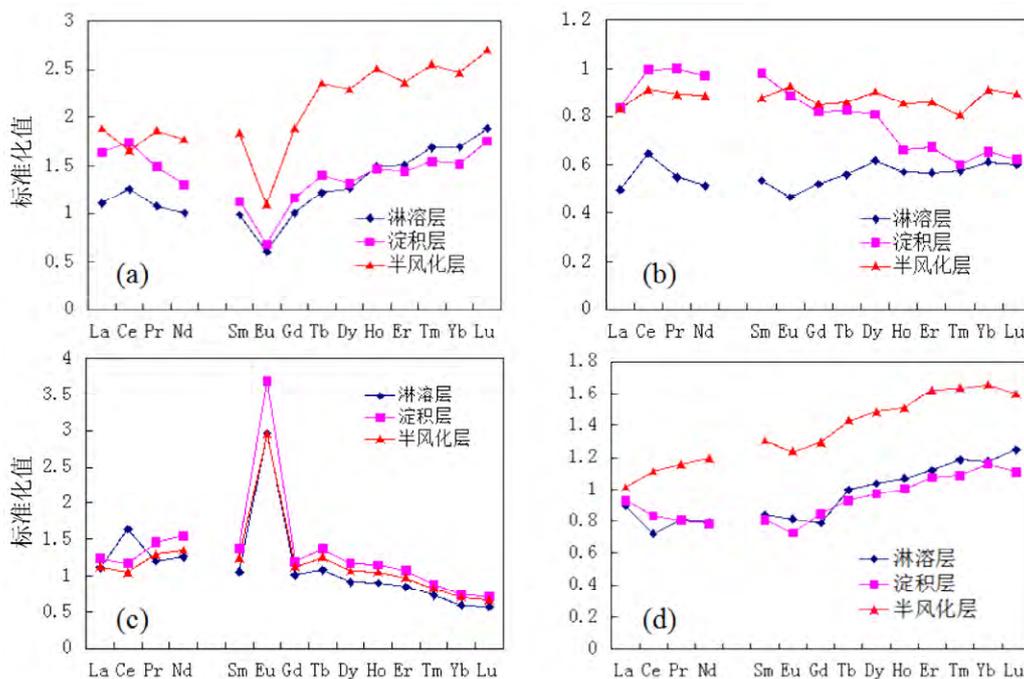


图 7 (a)、(b)、(c)、(d)分别为 CBS-1、NMG-3-1、HN-2、HN-3 四个风化壳不同层位的稀土元素标准化值的变化
 Fig. 7. (a),(b),(c),(d),respectively variations of REE Normalized Value of different layer in CBS-1,NMG-3-1,HN-2,HN-3

本研究中风化壳的球粒陨石标准化配分模式曲线都十分类似，以海南省 HN-2、HN-3 为例，表现为向右倾斜，Eu 出现“V”型低谷的曲线（图 8）。说明研究区的风化产物表现出 LREE 相对富集（ $[La/Yb]_N > 1$ ），Eu 亏损（ $Eu/Eu^* < 1$ ）的基本类型。HN-2 的 LREE/HREE 值至上而下递减，而 HN-3 的 LREE/HREE 则波动变化。在 HN-2 剖面中，以 La 和 Yb 分别代表 LREE 和 HREE，它们在淋溶层的标准化值分别为 1.112 和 0.590，指示了 HREE 的迁移率高于 LREE，这与前人的研究结果基本一致^[28,32]。强烈风化作用下，LREE 的水解能力和吸附率相对 HREE 更强，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环境下易形成重碳酸盐和有机络合物，优先被溶解并向下

迁移^[18,33]。在风化不强烈的地区，LREE/HREE 值并没有发现明显规律。而 HN-3 的波动变化应该是受到了外界因素的影响。在 HN-3 基岩标准化 REE 配分模式中（图 9），HN-3 的层位样品几乎都出现了 HREE 相对基岩富集的轻、重稀土分异现象。而在标准化值的计算中可以看出，HN-2 的轻、重稀土相对基岩的富集程度相差不多（图 7c），可见 HN-2 中未发生轻、重稀土分异的现象。2 个剖面均发育与海南省热带海洋性季风气候下，基岩类型也相差不多。考虑到地理位置的特殊性，HN-3 位于海南省南部沿海城市三亚市附近，而 HN-2 则处于乐东黎族自治县附近，是海南省中东的丘陵地带。因此推断 HN-3 沿海地理位置背景下的强烈物理、化学、生物作用可能是导致这种稀土分异的主要因素。

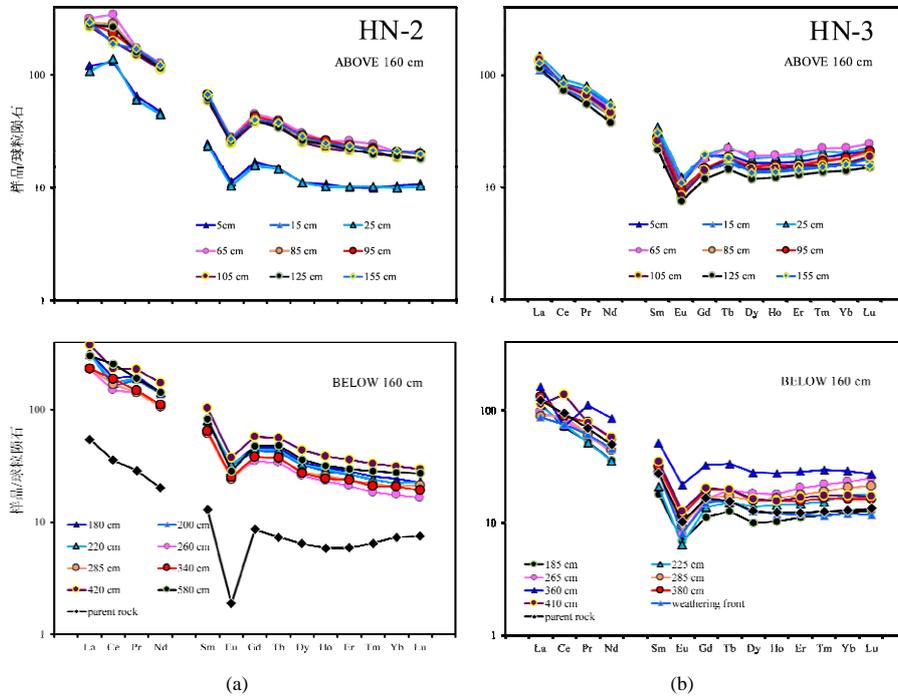


图 8 (a)、(b)分别为 HN-2、HN-3 两个风化壳的球粒陨石标准化 REE 配分模式（采用 Boynton (1984) 提出的球粒陨石丰度值）

Fig. 8. (a),(b), respectively chondrite-normalized REE patterns of profile HN-2, HN-3 (Boynton, 1984)

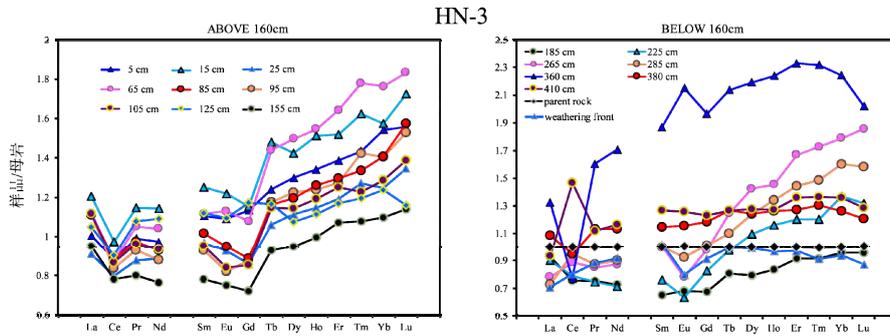


图 9 HN-3 风化壳基岩标准化 REE 配分模式

Fig. 9. Parent-rock-normalized REE patterns of profile HN-3

长期强烈的风化淋溶和生物地球化学作用, 容易使稀土元素发生活化迁移, 在风化剖面内重新分布, 甚至是随着地表水而流失; 而且, 稀土元素之间的分异也往往较为明显。在 HN-3 剖面中, 剖面上部样品中都存在明显的 HREE 相对富集现象, 可能是由于 HN-3 所处环境下强烈的风力、径流等外部地质营力的作用, 使得 HN-3 剖面上部被侵蚀。而侵蚀前的风化壳中由于长期风化淋溶和生物化学作用, HREE 优先溶解向下迁移, LREE 则随着外地质营力的机械搬运而迁移出去。在风化壳上层被侵蚀之后, 就出现了 HREE 富集的现象。此外, 在 HN-3 上部的样品中还出现了 Ce 负异常现象。在花岗岩风化壳中, Ce 负异常是正常现象, 并且从半风化层到全风化层, 由深至浅 Ce/Ce^* 逐渐减小, 及 Ce 负异常增加。但是在一般花岗岩风化壳顶部富有机质的土壤层中 Ce 往往会因为氧化沉淀而出现正异常, 文中研究的剖面亦是如此。HN-3 这种 Ce 异常的特性也再次说明了沿海热带季风气候环境下, 强烈的外地质营力将 HN-3 上层剥蚀。因此, 海洋性气候背景下, 长期强烈的外地质营力和风化淋溶作用导致了花岗岩风化壳中 HREE 富集的轻、重稀土元素分异现象。

对于本研究其他剖面来说, QHD-1 由于受海洋性气候影响较大, 同样出现了 HREE 相对基岩富集的现象。而对于大陆性气候影响下的风化壳, CBS-1、CBS-2、XXAL-YC-1-1 也出现了轻微的 HREE 相对富集的现象。SD-DG 则为 LREE 相对基岩富集。NMG-3-1 中大部分风化产物样品未出现明显轻、重稀土分异现象。因此, 受海洋性气候影响较大的风化过程可能导致 HREE 富集的轻、重稀土分异的现象。而这一观点还有待今后的研究进一步证实, 旨在为相关研究提供一种研究思路。

3.3.2 Ce 异常

Ce 在花岗岩风化过程中与其他稀土元素的分异并不强烈, 但在大多数风化壳中都存在轻微异常。如图 8a 所示, 在 HN-2 剖面 0~160 cm 可以看到较为明显的 Ce 正异常, 而在 160 cm 以下则表现为 Ce 负异常。通常认为, Ce 正异常往往是由于表土层中的 Ce^{3+} 在风化过程中被氧化为 Ce^{4+} , 从而形成方铈石(CeO_2)沉淀所致^[9, 28]。此外, Ce^{4+} 可被铁锰氧(氢)氧化物、粘土矿物吸附(结合)而富集^[35-36], 从而也可产生 Ce 正异常。花岗岩风化壳中往往会形成互补的 Ce 异常。剖面中下部的 Ce 负异常可能还与磷灰石的蚀变产物有关, 此类矿物中常常因为 Ce 的分馏而出现明显负异常^[37]。Ce 异常实际只是 REE

在剖面内部再分配的结果^[38]。在这次研究中, 除了 HN-3 和 XXAL-YC-1-1 外, 大部分花岗岩风化壳中的 Ce 异常都以上层正异常、下层负异常的互补形式出现。其中 HN-3 在 0~230 cm 都出现负异常, 这与大量的海洋性降水输入关系密切。在西太平洋海水中不仅存在轻重稀土的分异, 而且 Ce 也存在负异常, 因此这是 HN-3 剖面中上层 Ce 负异常的主要原因之一。而在 XXAL-YC-1-1 中的 Ce 异常则十分杂乱, 可能受多方面条件的控制, 具体机制有待进一步研究。总之, 风化壳中铁锰矿物的含量、氧化还原条件、气候因素、外源输入、有机质和微生物等都可能影响风化壳中 Ce 异常的情况。其中, 氧化环境使 Ce^{3+} 氧化成 Ce^{4+} 而沉淀是导致大部分花岗岩风化壳上部出现 Ce 正异常、下部出现与其互补的 Ce 负异常的主要因素。

3.3.2 Eu 异常、Sm/Nd、Y/Ho

研究区风化壳中的球粒陨石标准化配分曲线中可以看出, 风化产物普遍表现出 Eu 负异常, 除了 HN-2 外, 风化产物的 Eu/Eu^* 值与对应基岩差距不大, 这指示了风化产物主要继承了母岩初始 Eu 异常特征。斜长石是 Eu 的主要宿主矿物, 在风化过程中斜长石的优先风化是出现 Eu 异常的主要因素。而在 HN-2 中, 风化产物中的 Eu 相对基岩普遍富集(图 7c), 可能是由于地下流体的存在, 二价 Eu 极易随着地下流体迁移, 从而通过地下流体带入了风化壳内。然而对于风化壳中 Eu 异常的研究还不够深入, 特别是作为变价元素, Eu 和氧化还原条件关系也不是很清楚, 在今后的研究中有待探索。

Sm 和 Nd、Y 和 Ho 具有相似的地球化学性质, 因此观察风化成土过程中它们之间的分异情况对于地质过程的研究有着重要意义。Sm/Nd 比值常被用于指示古海水演化, 其比值的变化与海平面升降、古陆块的隆起有明显对应关系^[39]。但是在本次研究中, 各花岗岩风化壳中的 Sm/Nd 值的变化都极小, 说明了 Sm、Nd 在风化成土过程中并未发生分异, Sm/Nd 比值并不容易受到成岩作用的影响。

Y/Ho 值在地质学中常用来指示成矿作用。如在吕正航等^[40]的研究中指出可用其对岩浆-热液过程进行指示。Mikhail T Krupenin^[41]的研究中指出, 由于菱镁矿与围岩中 Y/Ho 比值的相似性, 可以用 Y/Ho 值来区分菱镁矿形成过程中的热液作用和早期成岩交代作用。在本文中, 除了 XXAL-YC-1-1 外, 各剖面的 Y/Ho 比值在纵向上差距不大, 波动也没有明显的规律性。在黑龙江伊春的 XXAL-YC-

1-1 剖面中,发现 Y/Ho 值至上而下有逐渐减小的趋势。说明在该剖面中 Y、Ho 发生分异,在风化作用淋滤下, Ho 的活动性相对大于 Y, Ho 优先淋滤。在该剖面中, REE 的表生富集作用强烈,风化产物中大量富集 REE,在下层的 REE 总量更是高达 1000 mg/kg 以上。说明在稀土元素表生富集作用强烈, Y、Ho 可能发生分异。一方面,这可能与风化壳上部物质的横向迁移有关,在水-岩相互作用的过程中, Y 与有机配位体或碳酸根的络合能力小于 Ho, Y 更多的被吸附在固体微粒上,使得 Ho 较多的迁移出风化壳,导致剖面上部的 Y/Ho 值较高。另一方面,可能是由于剖面下层受到热液作用的影响,而受到热液影响的矿物往往含有较高的 Y/Ho 值,随着深度的抬升,热液迁移距离越远,这种影响越微弱,使 Y/Ho 值逐渐升高。

4 结 论

(1) 各气候带花岗岩风化壳的 REE 分布具有一定的共性规律,风化产物 REE 含量与基岩相比大多都有不同程度的富集。风化壳中 REE 总量的富集段主要集中在半风化层。pH 和粘土矿物等内因共同影响这种分布,而与气候条件无关。对于少数风化壳,如 SD-DG 和 HN-3,气候与地质条件等外因则会成为主导因素导致 Σ REE 在风化壳表层富集。

(2) 中温带大陆性季风气候影响下的花岗岩风化壳整体发育程度不高,受外界径流、降雨等风化条件的影响较小,导致该气候带风化壳的 REE 富集程度相对其他地区的风化壳都较小。暖温带气候影响下的风化壳中的 LREE 富集程度相对较大。热带气候影响下的风化壳 HREE 富集程度则较大。

(3) 热带气候条件影响下的风化壳中,由于强烈的风化条件, HREE 的分异程度相对其他地区剖面更高。而暖温带气候影响下发育的风化壳中 LREE 分异程度相对较大。

(4) 受海洋性气候影响较大的花岗岩风化壳,如沿海的 QHD-1、HN-3,有可能更易产生 HREE 富集的稀土分异现象。

(5) 各气候带花岗岩风化壳的 REE 球粒陨石标准化配分曲线相似,均为向右倾斜, Eu 呈“V”型深谷的曲线,风化产物普遍表现出 LREE 相对 HREE 富集的现象,且都指示了风化产物继承了基岩的分异特征。

(6) 各气候带花岗岩风化壳都存在 Eu 负异常 ($Eu/Eu^* < 1$),且几乎都是继承了基岩的结果。Ce 异常则通常以互补的形式出现,通常在风化壳上层出现 Ce 正异常,而在下层出现 Ce 负异常。风化壳中的氧化还原环境、矿物、气候、有机质等因素共同影响 Ce 的异常情况。

参 考 文 献:

- [1] Maher B A, Prospero J M, Mackie D, et al. Global connections between aeolian dust, climate and ocean biogeochemistry at the present day and at the last glacial maximum [J]. *Earth-Science Reviews*, 2010, 99(1-2): 61-97.
- [2] 韩贵琳, 刘从强. 喀斯特河流溶解态稀土元素组成变化及其控制因素[J]. 中国岩溶, 2004, 23(3): 177-186.
- [3] Minasny B, Mcbratney A B, Salvador-Blanes S. Quantitative models for pedogenesis — A review [J]. *Geoderma*, 2008, 144(1-2): 140-157.
- [4] Bao Z, Zhao Z. Geochemistry of mineralization with exchangeable REY in the weathering crusts of granitic rocks in South China [J]. *Ore Geology Reviews*, 2008, 33(3-4): 519-535.
- [5] Taylor S R, McLennan S M. The continental crust: its composition and evolution [J]. *Journal of Geology*, 1985, 94(4): 57-72.
- [6] 马英军, 霍润科, 徐志方, 等. 化学风化作用中的稀土元素行为及其影响因素[J]. 地球科学进展, 2004, 19(1): 87-94.
- [7] 杨元根, 刘从强, 袁可能, 等. 南方红土形成过程及其稀土元素地球化学[J]. 第四纪研究, 2000, 20(5): 469-480.
- [8] 李建武, 张甘霖, 李德成, 等. 强烈风化条件下玄武岩发育土壤的元素地球化学特征[J]. 地球与环境, 2012, 40(4): 491-498.
- [9] Nesbitt H W. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite [J]. *Nature*, 1979, 279(5710): 206-210.
- [10] Duddy L R. Redistribution and fractionation of rare-earth and other elements in a weathering profile [J]. *Chemical Geology*, 1980, 30(4): 363-381.
- [11] Jahn B, Glikson A Y, Peucat J J, et al. REE geochemistry and isotopic data of Archean silicic volcanics and granitoids from the Pilbara Block, Western Australia: implications for the early crustal evolution [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1981, 45(9): 1633-1652.
- [12] Chauvel C, Jahn B. Nd Sr isotope and REE geochemistry of alkali basalts from the Massif Central, France [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, 48(1): 93-110.
- [13] Chakhmouradian A R, Wall F. Rare earth elements: Minerals, mines, magnets (and more) [J]. *Elements*, 2012, 8(5): 333-340.
- [14] 洪大卫, 王涛, 童英. 中国花岗岩概述[J]. 地质论评, 2007, 53(B08): 9-16.
- [15] 池汝安, 田君. 风化壳淋积型稀土矿评述[J]. 中国稀土学报, 2007, 25(6): 641-650.
- [16] 马英军, 刘从强. 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[J]. 科学通报, 1999, 44(22): 2433-2437.

- [17] 张丽萍, 朱大奎, 杨达源. 长江三峡坝区花岗岩风化壳化学元素迁移特征[J]. 地质学报, 2001, 56(5): 515-522.
- [18] 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[J]. 地质学报, 1989, 63(4): 349-362.
- [19] 熊志方, 龚一鸣. 北戴河红色风化壳地球化学特征及气候环境意义[J]. 地学前缘, 2006, 13(6): 177-186.
- [20] 吴梅贤, 李献华, 刘颖. 广东英德白沙佛冈花岗岩风化壳地下水中的稀土元素[J]. 地球化学, 2003, 32(4): 335-342.
- [21] 朱显谟, 祝一志. 试论中国黄土高原土壤与环境[J]. 水土保持研究, 1995, 2(4): 90-101.
- [22] 杨建锋, 张翠光. 地球关键带: 地质环境研究的新框架[J]. 水文地质工程地质, 2014, 3: 20.
- [23] 郑景云, 尹云鹤, 李炳元. 中国气候区划新方案[J]. 地理学报, 2010, (1): 3-12.
- [24] 车秀芬, 张京红, 黄海静, 等. 海南岛气候区划研究[J]. 热带农业科学, 2014, 6: 15.
- [25] 易建. 海南石碌铁矿床碧玉岩地质特征及铁沉积成矿模式研究[Z]. 中国地质大学, 2012.
- [26] 吴澄宇, 黄典豪. 江西龙南地区花岗岩风化壳中稀土元素的地球化学研究[J]. 地质学报, 1989, 63(4): 349-362.
- [27] Ma Y, Liu C. Trace element geochemistry during chemical weathering [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1999, 44(24): 2260-2263.
- [28] 宋云华, 沈丽璞, 王贤觉. 某些岩石风化壳中稀土元素的初步探讨[J]. 科学通报, 1987, 32(9): 695-698.
- [29] Laveuf C, Cornu S. A review on the potentiality of rare earth elements to trace pedogenetic processes [J]. *Geoderma*, 2009, 154(1): 1-12.
- [30] Nesbitt H W, Markovics G. Chemical processes affecting alkalis and alkaline earths during continental weathering [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, 44(11): 1659-1666.
- [31] 周永章. 热液围岩蚀变过程中数学不变量的寻找及元素迁移的定量估计:—以...[J]. 科学通报, 1994, 39(11): 1026-1028.
- [32] 池汝安, 徐景明. 华南花岗岩风化壳中稀土元素地球化学及矿石性质研究[J]. 地球化学, 1995, 24(3): 261-269.
- [33] 陈骏, 鹿化煜. 陕西洛川黄土沉积物中稀土元素及其它微量元素的化学淋滤研究[J]. 地质学报, 1996, 70(1): 61-72.
- [34] 潘家华, 刘淑琴, 杨忆, 等. 西太平洋海山磷酸盐的常量、微量和稀土元素地球化学研究[J]. 地质论评, 2002, (5): 534-541.
- [35] Ohta A, Kawabe I. REE (III) adsorption onto Mn dioxide ($\delta\text{-MnO}_{2}$) and Fe oxyhydroxide: Ce (III) oxidation by $\delta\text{-MnO}_{2}$ [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(5): 695-703.
- [36] 陈炳辉, 韦慧晓, 黄志国, 等. 表生地质体的 Ce 异常及其影响因素综述[J]. 稀土, 2007, 28(4): 79-83.
- [37] Banfield J F, Eggleton R A. Apatite replacement and rare earth mobilization, fractionation, and fixation during weathering [J]. *Clays and Clay Minerals*, 1989, 37(2): 113-127.
- [38] Condie K C, Dengate J, Cullers R L. Behavior of rare earth elements in a paleoweathering profile on granodiorite in the Front Range, Colorado, USA [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(2): 279-294.
- [39] 周炼, 陈孝红, 李志宏, 等. 三峡地区寒武纪—三叠纪古海水 Sm/Nd 变化特征: 来自牙形石的证据[J]. *Earth Science*, 2006, 31(1): 136-142.
- [40] 吕正航, 张辉, 唐勇. 稀有金属伟晶岩锆石的 REE 特征, Zr/Hf 和 Y/Ho 比值对岩浆-热液演化过程的指示[J]. 矿物学报, 2013, (S)2.
- [41] Krupenin M T. Y/Ho ratio as genetic indicator of sparry magnesites in south Urals, Russia [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2004, 20(4): 303-816.