

文章编号: 1000-4734(2019)04-0432-11

中国西南地区大面积稀土异常区稀土来源

赵亦猛^{1,3}, 柳青青^{2*}, 王学求², 周建², 夏勇¹, 谭亲平^{1*}

(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, 贵州 贵阳 550081; 2. 中国地质科学院 地球物理地球化学 勘查研究所, 河北 廊坊 065000; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 中国贵州、云南和广西交界处存在大面积以宣威地区为中心的土壤稀土元素地球化学异常, 为了探究该地区土壤稀土元素来源, 本研究采集了宣威地区土壤(红土)和岩石(玄武岩、白云岩、灰岩、砂岩、粉砂岩、泥岩、凝灰岩和页岩)样品, 分析了稀土元素、微量元素、pH 值和有机质组成。结果显示: 土壤稀土元素含量均在大陆上地壳的 2 倍左右, 玄武岩稀土元素含量与上覆土壤一致, 但沉积岩(白云岩、石灰岩和砂岩)稀土元素含量远低于上覆土壤。土壤稀土元素与基性岩中富集的元素 Co、Ni、Cu、Zn 和 Au 等具有极好的相关性(相关系数 $r > 0.7$), 但与 pH 值($r=0.33$)和有机质含量($r=0.20$)无明显相关关系。玄武岩与其上覆土壤之间的稀土配分模式具有高度的一致性, 而沉积岩与其上覆土壤之间的稀土配分模式差异较大, 且所有土壤中位值的稀土配分模式与玄武岩的极其相似。宣威地区处于既有玄武岩又有海相沉积岩出露的区域, 玄武岩可能是该地区土壤稀土元素的主要来源。

关键词: 稀土元素; 地球化学异常; 玄武岩风化; 中国西南

中图分类号: P595

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2019.39.054

作者简介: 赵亦猛, 男, 1995 年生, 硕士研究生, 矿床学专业. E-mail: zhaoyimeng@mail.gyig.ac.cn

REE Source of the large REE geochemical anomaly in the Southwestern China

ZHAO Yi-meng^{1,3}, LIU Qing-qing^{2*}, WANG Xue-qiu², ZHOU Jian², XIA Yong¹, TAN Qin-ping^{1*}

(1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, CAGS, Langfang 065000, China; 3. University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: There is a large REE soil geochemical anomaly, which is centered in the Xuanwei area, in the conjunction area of Guizhou, Yunnan, and Guangxi provinces, China. In this study, soil (red clay) and various kinds of rocks (basalt, dolomite, limestone, sandstone, siltstone, mudstone, tuff, and shale) in the Xuanwei area have been collected for analyzing contents of the REE and trace elements, and organic matter (C_{org}) composition, and measuring pH values in order to explore the REE source of soils in the area. The results show that the REE content of soils are about two times higher than that of the upper continental crust. The REE contents of basalt samples are consistent with those of the overlying soils, but the REE contents of sedimentary rocks (dolomite, limestone, and sandstone) are far below those of the overlying soils. The REE contents of the soil samples have excellent correlation ($r > 0.7$) with their contents of Co, Ni, Cu, Zn, and Au, which are normally rich in basic rocks, but have no obvious correlations with pH values ($r=0.33$) and organic matter contents ($r=0.20$). The REE distribution patterns of basalts are highly consistent with those of the overlying soils, while REE patterns of sedimentary rocks are quite different to those of the overlying soils. In addition, the REE pattern of median values of all soil samples is exactly similar with

收稿日期: 2019-04-01

基金项目: 国家重点研发计划“穿透性地球化学勘查技术”(2016YFC0600607); 贵州省科技厅项目(0201004019001014); 贵州省教育厅项目(0201003016017)

* 通讯作者, E-mail: liuqingqing@igge.cn (柳青青); tanqinping@vip.gyig.ac.cn (谭亲平)

that of the basalt. Although basalt and marine sedimentary rocks are both exposed in the Xuanwei area, the basalt may be the main source of REE in soil samples in the REE geochemical anomaly area.

Keywords: REE; geochemical anomaly; weathering of basalt; the southwestern China

稀土元素由于其特殊的物理化学性质,被广泛应用于工业生产的多个方面,用以改善产品的性能^[1]。稀土元素在自然体系中分布的普遍性以及不同物理化学条件下分配的差异性使得其成为解释各类地质过程最有力的工具之一,也成为了研究地球起源和演化有关问题的重要工具^[2]。

程志中等在 2014 年编著的《中国南方地区地球化学图集》中展示了我国南方 14 个稀土元素的分布特征^[3],其中以稀土元素 Eu 为例,中国贵州、云南和广西三省交界地区,以宣威地区为中心呈现超常的 Eu 地球化学异常(图 1)。前人通过对比贵州西部中、上二叠统界线附近的风化壳,发现玄武岩风化壳中富集铜、稀土、铝等元素,易形成铜矿、铝土矿、稀土矿床等^[4]。贵州威宁的鹿房稀土矿床,研究者通过详细的剖面沉积序列和稀土元素地球化学研究,提出峨眉山玄武岩风化解析出来的稀土元素,经水介质的搬运,被未固结成岩的高岭石矿物颗粒吸附,再经成岩作用,从而形成高岭石硬质粘土岩型稀土矿床^[5]。贵州威宁、赫章、毕节等地均发现稀土矿化点,经研究者野外勘查和地球化学测试,认为峨眉山玄武岩风化壳为这些矿化点提供了成矿物质,并认为峨眉山玄武岩顶部风化壳是寻找稀土矿床的重要层位^[6]。威宁玉龙砬矿区上二叠统宣威组含煤岩系底部铝质粘土岩中发现了稀土富集层,其稀土元素含量略高于贵州西部玄武岩风化壳型稀土矿床并呈现出块状玄武岩→凝灰质粘土岩→铝土质粘土岩稀土含量依次升高, δEu 则呈现渐强的负异常,认为玄武岩的风化作用造成了稀土的富集^[7]。

目前的研究仅集中于一些稀土矿化点和矿床,并认为玄武岩的风化作用为稀土富集的主要原因,但是对于中国西南地区大面积土壤稀土异常区,稀土元素来源及形成机制尚未进行系统的研究工作。因此,本次研究通过对中国西南以宣威地区为中心的稀土异常区的土壤、岩石大面积系统采样和分析,对稀土元素来源进行了初步的探究。

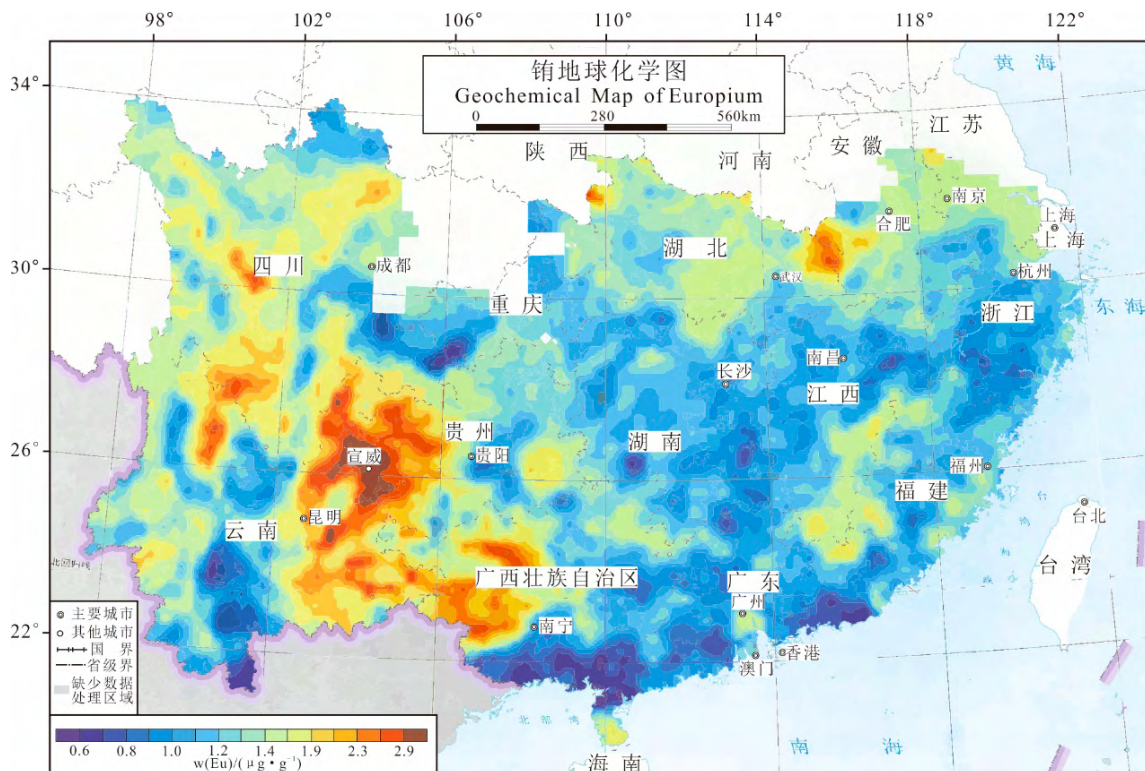


图 1 中国南方地区铕地球化学图^[3]

Fig. 1. Geochemical map for Europium in the southern China.

1 地质背景

研究区位于中国西南部，云南省东北部的宣威市，为曲靖市所辖县级市，大地构造位置位于扬子克拉通西南缘，康滇地轴以东，师宗—弥勒大断裂以北，紫云—都安断裂以西。区内构造线方向为近NE、SN向，其中NE向地层控制了区内地层的展布^[8]。

研究区内的结晶基底为中元古界昆阳群，而之上的地层除白垩系缺失外，发育较全^[9]。元古宙、寒武纪—志留纪地层主要出露于研究区的西南部和西北部；泥盆纪—二叠纪地层为研究区内主要出露地层；三叠纪地层出露于研究区的东南角，在北部也有部分出露；侏罗纪地层在研究区内零星出露。主要出露的泥盆纪—二叠纪地层主要岩性如下：

泥盆系岩性主要包括：石英砂岩、页岩、灰岩、泥灰岩、石英杂砂岩、白云岩及生物碎屑灰岩等；石炭系岩性主要包括：含燧石结核灰岩、灰岩、砂岩、页岩及硅质岩等；二叠系岩性主要包括：石英砂岩、页岩、生物碎屑灰岩、白云岩、砾岩、岩屑砂岩及粉砂岩等^[10-11]。区内出露大量的溢流拉班玄武岩，这些玄武岩是峨眉山大火成岩省的组成部分（图2）^[12-14]。

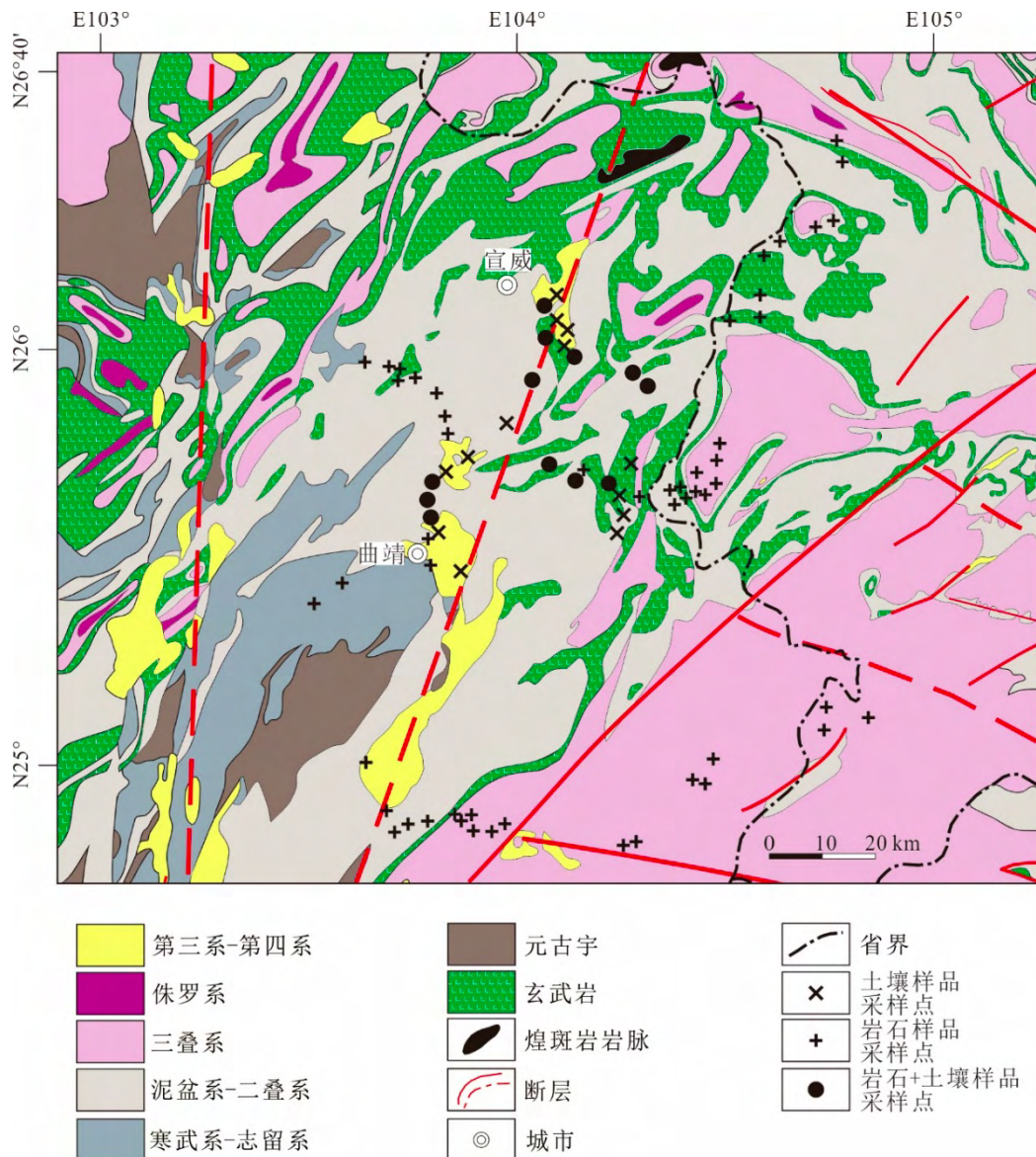


图2 宣威地区地质图^[12]

Fig. 2. Geological map for the Xuanwei area.

2 样品采集与分析

样品采自中国西南部云南省宣威市及其周边地区(图2)。土壤样品采集:将地表1~2 cm厚腐殖质剥去,向下取10~20 cm厚的土壤(红土),采样重量5 kg左右。岩石样品采集:取土壤采样点下方基岩2 kg左右,岩石类型主要包括玄武岩、白云岩、石灰岩和砂岩。土壤样品晾或晒干后,过筛<40目,去除碎石和杂草,然后研磨至<200目。岩石样品冲洗、晾干后,研磨至<200目。

所有样品分析测试均在中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所完成。其中稀土元素(REE)和Pb、W、Sb、Mo、Ag、Cd、Zn、Cu、Hg、Co、Ni元素测试方法为等离子体质谱法,As和Se元素测试方法为氢化物-原子荧光光谱法,Cr元素测试方法为压片法X-射线荧光光谱-等离子体光谱法,Sn元素测试方法为发射光谱法,Au元素的测试方法为无火焰原子吸收光谱法,有机碳(C_{org})测试方法为氧化热解-电位法,pH值测试方法为电位法。详细分析方法和流程见文献^[15-17],所有样品分析的准确度和精确度皆达到测试要求。

3 结果及讨论

3.1 统计特征

分析结果及统计特征见表1~5。土壤样品稀土元素与大陆上地壳^[18]的比值及相关的箱图见图3。轻稀土元素(La—Eu)的上部异常值很少,而重稀土元素(Gd—Lu)的上部异常值(温和异常值和极端异常值)较多。除Sm、Eu两元素外,每个元素均具有一个下部异常值。土壤中各稀土元素的中位值连线(中位值稀土配分曲线)表现为明显的Eu正异常、弱的Ce正异常和明显的Tm正异常。土壤中各稀土元素含量除少数样品外,皆位于大陆上地壳之上,中位值为大陆上地壳2倍左右。

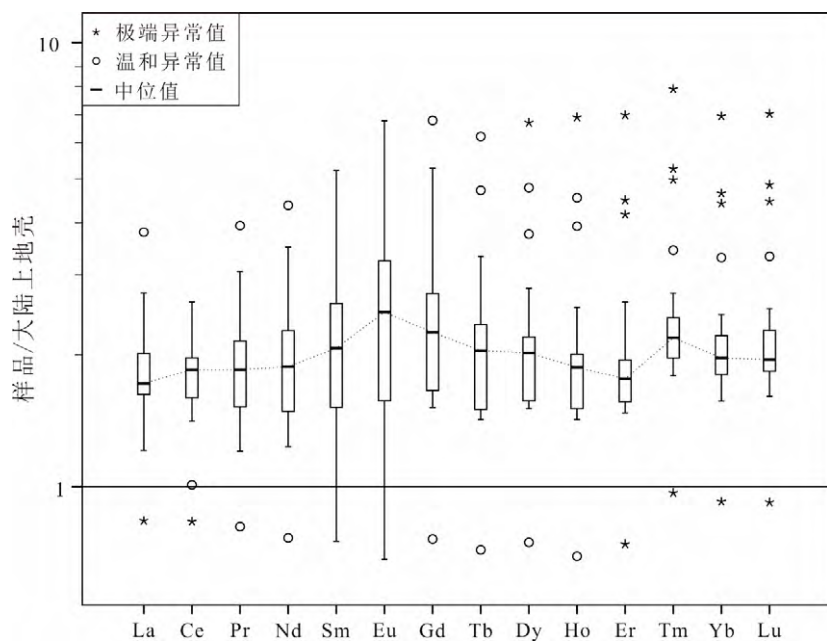


图3 宣威地区土壤样品大陆上地壳标准化箱图

Fig. 3. Continental upper crust-standardized REE distribution box diagram for soil samples in the Xuanwei area.

利用SPSS19.0软件对宣威地区土壤样品中的微量元素、 Σ REE、 C_{org} 及pH值进行R型聚类分析,聚类方法采用组间联接,距离测量方法采用平方欧氏距离^[19],聚类结果见图4。以距离系数10为界,以上各项可以划分为7组:1) Cu、Co、Ni、 Σ REE、Zn和Au;2) Cd、Hg和Pb;3) W、Sb、Cr、As和Sn;4) Mo;5) pH值;6) Ag和 C_{org} (7) Se。 Σ REE和同属铁族元素的Co、Ni以及属于亲铜元素的Cu、Zn、Au之间的相关关系非常好,结合表5可以发现Cu、Co、Ni、Zn、Au与 Σ REE的相关系数皆在0.7以上。表5中还可发现,其它亲铜元素(Ag、Cd)及铁族元素(Cr)也和 Σ REE具有较好的相关性,相关系数皆大于0.5。亲氧元素W、Sn和 Σ REE具有较好的相关性,相关系数大于0.5。而土壤中的 C_{org} 和 Σ REE之间的相关系数仅为0.20,pH值和 Σ REE之间的相关系数仅为0.33,其二者与 Σ REE之间不具有好的相关性。

表 1 宣威地区土壤、岩石样品的稀土元素含量 ($w_B/10^{-6}$)

Table 1. The REE contents and related parameters of soil and rock samples from the Xuanwei area

| 样品号 | 样品类型 | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | δCe | δEu | ΣREE | La_N/Yb_N |
|---------|-------|--------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|-------------|-------------|--------------|-------------|
| XW-18-S | 砖红色土壤 | 46.2 | 88.4 | 9.9 | 36.07 | 6.76 | 1.34 | 6.06 | 1 | 5.87 | 1.18 | 3.43 | 0.57 | 3.6 | 0.57 | 0.97 | 0.91 | 210.94 | 0.83 |
| XW-19-S | 砖红色土壤 | 62.88 | 122.43 | 13.58 | 50.33 | 9.64 | 2.04 | 8.9 | 1.47 | 8.48 | 1.71 | 4.82 | 0.79 | 4.89 | 0.78 | 0.99 | 0.95 | 292.73 | 0.83 |
| XW-21-S | 砖红色土壤 | 52 | 130.02 | 9.56 | 33.24 | 6.01 | 1.21 | 6.03 | 1.03 | 6.32 | 1.32 | 3.93 | 0.68 | 4.31 | 0.7 | 1.37 | 0.87 | 256.36 | 0.78 |
| XW-23-S | 砖红色土壤 | 63.5 | 164.2 | 15.11 | 56.57 | 12.59 | 2.58 | 11.04 | 1.95 | 10.91 | 2.1 | 5.99 | 1.02 | 6.56 | 1.02 | 1.25 | 0.95 | 355.14 | 0.62 |
| XW-25-S | 砖红色土壤 | 25.97 | 52.54 | 5.77 | 20.69 | 3.54 | 0.69 | 3.05 | 0.5 | 2.92 | 0.58 | 1.71 | 0.29 | 1.85 | 0.29 | 1.01 | 0.91 | 120.38 | 0.91 |
| XW-26-S | 砖红色土壤 | 51.98 | 103.22 | 10.95 | 39.92 | 7.39 | 1.5 | 6.45 | 1.04 | 5.88 | 1.18 | 3.38 | 0.56 | 3.49 | 0.56 | 1.02 | 0.94 | 237.5 | 0.96 |
| XW-27-S | 砖红色土壤 | 51.36 | 99.96 | 11.61 | 44.66 | 8.48 | 2.12 | 7.87 | 1.26 | 7.12 | 1.44 | 4.02 | 0.66 | 4.01 | 0.64 | 0.96 | 1.12 | 245.21 | 0.83 |
| XW-28-S | 砖红色土壤 | 48.72 | 106.99 | 10.44 | 37.45 | 7.05 | 1.37 | 6.29 | 1.04 | 6.05 | 1.22 | 3.52 | 0.6 | 3.69 | 0.58 | 1.12 | 0.9 | 235.02 | 0.85 |
| XW-30-S | 砖红色土壤 | 50.01 | 91.35 | 10.06 | 36.71 | 6.88 | 1.34 | 6.16 | 0.99 | 5.85 | 1.18 | 3.42 | 0.59 | 3.7 | 0.58 | 0.96 | 0.89 | 218.8 | 0.87 |
| XW-32-S | 砖红色土壤 | 60.1 | 138.7 | 15.39 | 61.41 | 12.15 | 3.61 | 10.88 | 1.66 | 8.9 | 1.65 | 4.34 | 0.66 | 3.9 | 0.6 | 1.07 | 1.36 | 323.94 | 0.99 |
| XW-34-S | 砖红色土壤 | 63.26 | 109.45 | 11.37 | 41.7 | 7.1 | 1.56 | 6.67 | 1.08 | 6.09 | 1.24 | 3.57 | 0.57 | 3.49 | 0.56 | 0.96 | 0.98 | 257.72 | 1.17 |
| XW-35-S | 砖红色土壤 | 48.46 | 89.62 | 10.74 | 41.01 | 7.81 | 1.78 | 7.31 | 1.17 | 6.64 | 1.34 | 3.75 | 0.59 | 3.5 | 0.55 | 0.92 | 1.02 | 224.29 | 0.89 |
| XW-36-S | 砖红色土壤 | 52.9 | 117.87 | 13.44 | 53.42 | 10.67 | 3.01 | 9.76 | 1.51 | 8.43 | 1.59 | 4.31 | 0.67 | 4.05 | 0.63 | 1.04 | 1.28 | 282.26 | 0.84 |
| XW-37-S | 砖红色土壤 | 49.05 | 99.82 | 11.82 | 46.07 | 9 | 2.47 | 8.41 | 1.32 | 7.32 | 1.45 | 3.97 | 0.64 | 3.75 | 0.59 | 0.98 | 1.23 | 245.69 | 0.84 |
| XW-38-S | 砖红色土壤 | 58.31 | 118.63 | 14.35 | 56.12 | 10.88 | 2.92 | 9.77 | 1.54 | 8.17 | 1.58 | 4.23 | 0.67 | 4.02 | 0.63 | 0.97 | 1.23 | 291.82 | 0.94 |
| XW-40-S | 砖红色土壤 | 56.49 | 128.86 | 12.81 | 47 | 9.26 | 1.86 | 8.41 | 1.39 | 7.8 | 1.56 | 4.44 | 0.72 | 4.37 | 0.68 | 1.13 | 0.92 | 285.64 | 0.83 |
| XW-44-S | 砖红色土壤 | 51.85 | 128.75 | 14.91 | 62.47 | 12.31 | 3.76 | 11.23 | 1.62 | 8.39 | 1.55 | 3.88 | 0.59 | 3.31 | 0.51 | 1.09 | 1.39 | 305.12 | 1.01 |
| XW-46-S | 砖红色土壤 | 84.58 | 119.47 | 16.82 | 66.12 | 13.07 | 3.24 | 13.88 | 2.31 | 14.44 | 3.2 | 9.43 | 1.47 | 8.69 | 1.36 | 0.75 | 1.04 | 358.1 | 0.63 |
| XW-47-S | 砖红色土壤 | 61.82 | 121.81 | 15.25 | 60.57 | 11.56 | 3.22 | 10.2 | 1.55 | 8.37 | 1.55 | 4.13 | 0.65 | 3.92 | 0.59 | 0.93 | 1.29 | 305.2 | 1.02 |
| XW-48-S | 砖红色土壤 | 52.14 | 103.7 | 13.03 | 51.79 | 10.19 | 2.91 | 9.26 | 1.42 | 7.72 | 1.45 | 3.87 | 0.6 | 3.58 | 0.55 | 0.94 | 1.3 | 262.19 | 0.94 |
| XW-49-S | 砖红色土壤 | 54.24 | 103.91 | 13.6 | 53.74 | 10.49 | 3.05 | 9.59 | 1.49 | 8.06 | 1.54 | 4.13 | 0.64 | 3.84 | 0.61 | 0.9 | 1.32 | 268.93 | 0.91 |
| XW-50-S | 砖红色土壤 | 37.4 | 63.56 | 8.54 | 34.44 | 6.86 | 1.91 | 6.59 | 1.05 | 5.95 | 1.2 | 3.37 | 0.53 | 3.12 | 0.5 | 0.84 | 1.23 | 175.02 | 0.77 |
| XW-52-S | 砖红色土壤 | 116 | 139.9 | 27.5 | 116.16 | 24.23 | 6.67 | 26.75 | 4.3 | 25.77 | 5.64 | 15.81 | 2.36 | 13.66 | 2.14 | 0.58 | 1.14 | 526.88 | 0.55 |
| XW-54-S | 砖红色土壤 | 71.96 | 115.58 | 21.69 | 93.53 | 20.96 | 5.93 | 20.86 | 3.25 | 18.37 | 3.71 | 10.16 | 1.56 | 9.15 | 1.48 | 0.69 | 1.23 | 398.2 | 0.51 |
| XW-56-S | 砖红色土壤 | 61.14 | 122.89 | 16.99 | 70.19 | 14.56 | 4.39 | 13.13 | 2.02 | 10.78 | 2.01 | 5.34 | 0.82 | 4.76 | 0.73 | 0.9 | 1.38 | 329.76 | 0.83 |
| XW-20-R | 白云岩 | 2.38 | 2.25 | 0.43 | 1.63 | 0.27 | 0.06 | 0.29 | 0.05 | 0.27 | 0.07 | 0.19 | 0.03 | 0.17 | 0.03 | 0.53 | 0.94 | 8.1 | 0.9 |
| XW-22-R | 白云岩 | 1.1 | 1.64 | 0.22 | 0.78 | 0.13 | 0.03 | 0.13 | 0.02 | 0.12 | 0.03 | 0.07 | 0.01 | 0.06 | 0.01 | 0.79 | 1.02 | 4.36 | 1.09 |
| XW-24-R | 粉砂岩 | 10.64 | 23.37 | 2.82 | 10.68 | 1.9 | 0.35 | 1.46 | 0.22 | 1.1 | 0.2 | 0.55 | 0.09 | 0.58 | 0.08 | 1 | 0.92 | 54.05 | 1.19 |
| XW-29-R | 白云岩 | 1.06 | 1.43 | 0.19 | 0.65 | 0.13 | 0.02 | 0.12 | 0.02 | 0.13 | 0.03 | 0.08 | 0.01 | 0.08 | 0.01 | 0.76 | 0.77 | 3.96 | 0.85 |
| XW-31-R | 玄武岩 | 48.1 | 106.02 | 13.95 | 58.62 | 12.26 | 3.61 | 10.86 | 1.73 | 8.84 | 1.62 | 4.18 | 0.64 | 3.66 | 0.52 | 0.96 | 1.36 | 274.61 | 0.85 |
| XW-33-R | 白云岩 | 1.61 | 1.2 | 0.22 | 0.86 | 0.17 | 0.04 | 0.18 | 0.03 | 0.17 | 0.03 | 0.11 | 0.01 | 0.08 | 0.01 | 0.47 | 1.07 | 4.72 | 1.37 |
| XW-39-R | 白云岩 | 3.66 | 6.26 | 0.75 | 2.7 | 0.51 | 0.09 | 0.44 | 0.08 | 0.41 | 0.09 | 0.25 | 0.04 | 0.26 | 0.04 | 0.89 | 0.82 | 15.58 | 0.9 |
| XW-43-R | 玄武岩 | 42.79 | 92.01 | 13.01 | 54.6 | 11.2 | 3.47 | 9.99 | 1.56 | 7.87 | 1.4 | 3.54 | 0.51 | 2.95 | 0.41 | 0.92 | 1.42 | 245.31 | 0.94 |
| XW-45-R | 白云岩 | 1 | 1.17 | 0.18 | 0.71 | 0.13 | 0.04 | 0.15 | 0.03 | 0.14 | 0.03 | 0.1 | 0.02 | 0.09 | 0.01 | 0.65 | 1.34 | 3.81 | 0.72 |
| XW-51-R | 白云岩 | 1.05 | 0.67 | 0.14 | 0.55 | 0.1 | 0.03 | 0.16 | 0.03 | 0.2 | 0.05 | 0.15 | 0.02 | 0.14 | 0.02 | 0.42 | 1.07 | 3.3 | 0.49 |
| XW-53-R | 灰岩 | 0.43 | 0.65 | 0.08 | 0.31 | 0.06 | 0.02 | 0.06 | 0.01 | 0.06 | 0.01 | 0.04 | 0.01 | 0.04 | 0.01 | 0.84 | 1.07 | 1.77 | 0.72 |
| XW-55-R | 玄武岩 | 43.89 | 93.89 | 12.72 | 52.89 | 11.3 | 3.51 | 10.35 | 1.68 | 8.85 | 1.63 | 4.26 | 0.64 | 3.74 | 0.53 | 0.94 | 1.41 | 249.88 | 0.76 |
| XW-57-R | 玄武岩 | 39.79 | 81.58 | 10.53 | 45.8 | 9.15 | 3.03 | 8.86 | 1.32 | 7.19 | 1.27 | 3.46 | 0.5 | 3.05 | 0.46 | 0.94 | 1.46 | 216 | 0.84 |
| XW-58-R | 玄武岩 | 47.84 | 105.26 | 13.86 | 60.83 | 11.94 | 3.7 | 11.64 | 1.71 | 8.88 | 1.56 | 4.23 | 0.6 | 3.67 | 0.55 | 0.96 | 1.36 | 276.25 | 0.84 |
| XW-59-R | 玄武岩 | 51.51 | 108.78 | 14.08 | 61.77 | 11.64 | 3.71 | 11.02 | 1.52 | 8.01 | 1.37 | 3.62 | 0.51 | 3.13 | 0.46 | 0.95 | 1.42 | 281.12 | 1.06 |
| XW-60-R | 玄武岩 | 37.4 | 109.1 | 14.67 | 72.04 | 14.04 | 10.06 | 13.55 | 1.84 | 9.7 | 1.7 | 4.5 | 0.62 | 3.86 | 0.58 | 1.1 | 3.16 | 293.67 | 0.62 |
| XW-61-R | 玄武岩 | 42.46 | 95.81 | 12.89 | 58.92 | 12.18 | 3.53 | 11.61 | 1.7 | 8.91 | 1.53 | 4.06 | 0.56 | 3.21 | 0.48 | 0.96 | 1.29 | 257.85 | 0.85 |
| XW-62-R | 玄武岩 | 36.51 | 77.92 | 10.64 | 49.24 | 9.51 | 3.99 | 9.23 | 1.27 | 6.29 | 1.03 | 2.59 | 0.35 | 2.09 | 0.31 | 0.93 | 1.85 | 210.97 | 1.13 |
| XW-63-R | 玄武岩 | 44.39 | 92.95 | 12.21 | 52.63 | 10.11 | 3.18 | 9.3 | 1.38 | 7.09 | 1.22 | 3.26 | 0.46 | 2.8 | 0.41 | 0.94 | 1.42 | 241.38 | 1.02 |
| XW-64-R | 玄武岩 | 47.63 | 94.37 | 11.33 | 46.67 | 8.39 | 2.6 | 8.09 | 1.26 | 6.89 | 1.25 | 3.52 | 0.52 | 3.4 | 0.51 | 0.96 | 1.37 | 236.43 | 0.9 |
| XW-65-R | 石英砂岩 | 11.29 | 22.11 | 2.51 | 9.07 | 1.51 | 0.21 | 1.16 | 0.17 | 1.11 | 0.23 | 0.68 | 0.11 | 0.78 | 0.12 | 0.98 | 0.69 | 51.06 | 0.93 |
| XW-66-R | 石英砂岩 | 21.91 | 43.53 | 5.34 | 20.63 | 4.21 | 0.76 | 3.6 | 0.52 | 2.85 | 0.5 | 1.51 | 0.23 | 1.6 | 0.27 | 0.95 | 0.85 | 107.45 | 0.88 |
| XW-67-R | 石英砂岩 | 38.99 | 76.44 | 8.99 | 34.07 | 7.08 | 0.72 | 6.19 | 1 | 6.07 | 1.17 | 3.56 | 0.57 | 4.18 | 0.63 | 0.96 | 0.47 | 189.65 | 0.6 |
| XW-68-R | 石英砂岩 | 10.76 | 22.34 | 2.92 | 11.89 | 2.3 | 0.25 | 1.7 | 0.23 | 1.26 | 0.23 | 0.73 | 0.12 | 0.82 | 0.13 | 0.94 | 0.55 | 55.68 | 0.84 |
| XW-69-R | 玄武岩 | 64.3 | 120.1 | 13.84 | 56.98 | 11.06 | 3.26 | 10.25 | 1.69 | 9.35 | 1.68 | 4.94 | 0.68 | 4.22 | 0.67 | 0.95 | 1.33 | 303.01 | 0.98 |
| XW-70-R | 玄武岩 | 37.68 | 83.24 | 10.3 | 44.69 | 8.96 | 3.18 | 8.17 | 1.29 | 7.01 | 1.27 | 3.76 | 0.52 | 3.27 | 0.54 | 1 | 1.61 | 213.89 | 0.74 |
| XW-71-R | 玄武岩 | 40.4 | 78.15 | 9.52 | 39.76 | 8.13 | 2.55 | 7.45 | 1.19 | 6.71 | 1.24 | 3.65 | 0.51 | 3.15 | 0.51 | 0.94 | 1.42 | 202.92 | 0.83 |
| XW-72-R | 粉砂岩 | 47.44 | 89.4 | 9.31 | 36.08 | 6.97 | 1.5 | 6.33 | 1.05 | 5.94 | 1.13 | 3.57 | 0.52 | 3.46 | 0.56 | 1 | 0.98 | 213.27 | 0.89 |
| XW-18-S | 砖红色土壤 | 46.2 | 88.4 | 9.9 | 36.07 | 6.76 | 1.34 | 6.06 | 1 | 5.87 | 1.18 | 3.43 | 0.57 | 3.6 | 0.57 | 0.97 | 0.91 | 210.94 | 0.83 |
| XW-73-R | 粉砂岩 | 26.11 | 47.95 | 5.37 | 21.02 | 4.49 | 1.03 | 4.49 | 0.76 | 4.14 | 0.78 | 2.39 | 0.33 | 2.08 | 0.35 | 0.95 | 0.99 | 121.31 | 0.81 |
| XW-74-R | 粉砂岩 | 279.13 | 372.94 | 59.52 | 213.25 | 35.21 | 1.71 | 26.28 | 4.1 | 23.25 | 4.32 | 13 | 1.87 | 11.83 | 1.84 | 0.68 | 0.24 | 1048.24 | 1.52 |
| XW-76-R | 粉砂岩 | 24.24 | 45.4 | 5.23 | 19.38 | 3.51 | 0.73 | 3.17 | 0.48 | 2.48 | 0.49 | 1.4 | 0.21 | 1.28 | 0.21 | 0.95 | 0.95 | 108.19 | 1.23 |
| XW-77-R | 凝灰岩 | 94 | 225.15 | 24.54 | 95.91 | 17.12 | 4.3 | 12.88 | 1.75 | 8.43 | 1.44 | 3.79 | 0.52 | 3.18 | 0.49 | 1.1 | 1.26 | 493.5 | 1.91 |
| XW-78-R | 粉砂岩 | 40.29 | 73.92 | 8.8 | 32.11 | 5.95 | 1.19 | 5.34 | 0.88 | 5.16 | 1.01 | 3.01 | 0.47 | 2.97 | 0.49 | 0.92 | 0.91 | 181.58 | 0.87 |
| XW-79-R | 泥岩 | 42.5 | 78.87 | 9.35 | 34.02 | 6.46 | 1.24 | 5.51 | 0.9 | 5.21 | 1.03 | 3.04 | 0.49 | 3.07 | 0.5 | 0.93 | 0.9 | 192.19 | 0.89 |
| XW-80-R | 凝灰岩 | 81.36 | 146.32 | 18.81 | 70.43 | 12.84 | 3.39 | 11.49 | 1.86 | 9.97 | 1.86 | 5.07 | 0.75 | 4.6 | 0.73 | 0.88 | 1.21 | 369.46 | 1.14 |
| XW-81-R | 粉砂岩 | 43.38 | 82.34 | 10 | 37.91 | 6.85 | 1.54 | 5.92 | 0.94 | 5.17 | 0.98 | 2.9 | 0.44 | 2.75 | 0.44 | 0.93 | 1.05 | 201.56 | 1.02 |
| XW-82-R | 粉砂岩 | 67.51 | 145.85 | 19.4 | 74.47 | 17.89 | 2.78 | 13.57 | 2.12 | 10.62 | 1.84 | 5.04 | 0.74 | 4.86 | 0.77 | 0.95 | 0.77 | 367.46 | 0.9 |
| XW-83-R | 泥岩 | 40.3 | 73.01 | 8.96 | 33.22 | 6.47 | 1. | | | | | | | | | | | | |

续表 1

| 样品号 | 样品类型 | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | δCe | δEu | ΣREE | La_N/Yb_N |
|----------|------|-------|--------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------------|-------------|--------------|-------------|
| XW-86-R | 页岩 | 28.27 | 52.71 | 6.08 | 22.61 | 4.46 | 0.85 | 3.99 | 0.65 | 3.73 | 0.69 | 2.09 | 0.33 | 2.16 | 0.34 | 0.95 | 0.87 | 128.96 | 0.84 |
| XW-87-R | 页岩 | 51.42 | 96.53 | 11 | 40.46 | 7.66 | 1.57 | 7.04 | 1.13 | 6.43 | 1.24 | 3.81 | 0.59 | 3.78 | 0.59 | 0.96 | 0.93 | 233.25 | 0.88 |
| XW-88-R | 页岩 | 35.2 | 72.72 | 8.54 | 32.26 | 6.4 | 1.32 | 5.96 | 0.98 | 5.77 | 1.1 | 3.29 | 0.52 | 3.47 | 0.55 | 0.99 | 0.92 | 178.08 | 0.65 |
| XW-89-R | 页岩 | 36.39 | 73.14 | 8.57 | 32.17 | 6.09 | 1.3 | 5.78 | 0.95 | 5.5 | 1.09 | 3.29 | 0.51 | 3.43 | 0.54 | 0.98 | 0.95 | 178.75 | 0.68 |
| XW-91-R | 泥岩 | 27.86 | 77.28 | 5.54 | 19.64 | 3.78 | 0.81 | 3.38 | 0.58 | 3.73 | 0.74 | 2.41 | 0.39 | 2.63 | 0.4 | 1.47 | 0.98 | 149.17 | 0.68 |
| XW-92-R | 页岩 | 45.67 | 89.36 | 11.42 | 42.16 | 8.07 | 1.63 | 6.9 | 1.15 | 6.58 | 1.19 | 3.59 | 0.56 | 3.66 | 0.58 | 0.92 | 0.95 | 222.54 | 0.8 |
| XW-93-R | 页岩 | 79.97 | 150.98 | 16.55 | 58.42 | 10.5 | 1.43 | 8.74 | 1.41 | 8.45 | 1.67 | 5.27 | 0.86 | 5.6 | 0.87 | 0.98 | 0.65 | 350.73 | 0.92 |
| XW-94-R | 页岩 | 67.81 | 128.99 | 13.93 | 50.83 | 9.34 | 1.97 | 8.55 | 1.44 | 8.53 | 1.66 | 5.04 | 0.81 | 5.12 | 0.8 | 0.99 | 0.96 | 304.82 | 0.85 |
| XW-96-R | 页岩 | 36.03 | 66.02 | 7.82 | 29.5 | 5.61 | 1.27 | 4.94 | 0.78 | 4.49 | 0.82 | 2.42 | 0.37 | 2.36 | 0.37 | 0.93 | 1.04 | 162.8 | 0.99 |
| XW-97-R | 灰岩 | 1.2 | 0.66 | 0.16 | 0.69 | 0.14 | 0.03 | 0.18 | 0.03 | 0.23 | 0.05 | 0.13 | 0.03 | 0.14 | 0.02 | 0.35 | 0.9 | 3.7 | 0.55 |
| XW-98-R | 灰岩 | 7.42 | 2.01 | 0.89 | 3.68 | 0.7 | 0.15 | 0.7 | 0.12 | 0.65 | 0.13 | 0.38 | 0.05 | 0.32 | 0.04 | 0.18 | 0.93 | 17.25 | 1.52 |
| XW-99-R | 白云岩 | 0.98 | 1.68 | 0.19 | 0.74 | 0.12 | 0.03 | 0.12 | 0.02 | 0.12 | 0.02 | 0.06 | 0.01 | 0.06 | 0.01 | 0.93 | 1.03 | 4.15 | 1.02 |
| XW-100-R | 灰岩 | 0.46 | 0.72 | 0.08 | 0.3 | 0.08 | 0.02 | 0.07 | 0.01 | 0.07 | 0.02 | 0.06 | 0.01 | 0.06 | 0.01 | 0.89 | 0.96 | 1.97 | 0.48 |
| XW-101-R | 灰岩 | 1.75 | 2.73 | 0.35 | 1.45 | 0.26 | 0.07 | 0.28 | 0.05 | 0.25 | 0.05 | 0.17 | 0.03 | 0.18 | 0.02 | 0.82 | 1.08 | 7.64 | 0.63 |
| XW-102-R | 灰岩 | 0.31 | 0.53 | 0.06 | 0.3 | 0.06 | 0.01 | 0.06 | 0.01 | 0.05 | 0.01 | 0.04 | 0.01 | 0.05 | 0 | 0.88 | 0.84 | 1.5 | 0.43 |
| XW-103-R | 凝灰岩 | 34.85 | 89.99 | 8.45 | 36.02 | 7.15 | 2.13 | 6.67 | 1.04 | 6.21 | 1.16 | 3.29 | 0.54 | 3.42 | 0.55 | 1.23 | 1.34 | 201.46 | 0.66 |
| XW-104-R | 灰岩 | 1.75 | 1.79 | 0.23 | 0.92 | 0.18 | 0.04 | 0.23 | 0.03 | 0.25 | 0.05 | 0.18 | 0.03 | 0.17 | 0.02 | 0.67 | 0.81 | 5.88 | 0.67 |
| XW-105-R | 灰岩 | 0.35 | 0.58 | 0.06 | 0.26 | 0.04 | 0.01 | 0.07 | 0 | 0.06 | 0.01 | 0.04 | 0.01 | 0.06 | 0.01 | 0.95 | 1.04 | 1.56 | 0.41 |
| XW-106-R | 灰岩 | 11.87 | 22.06 | 2.61 | 11.01 | 1.95 | 0.51 | 1.76 | 0.29 | 1.72 | 0.32 | 0.89 | 0.15 | 1.01 | 0.14 | 0.93 | 1.19 | 56.29 | 0.76 |
| XW-107-R | 灰岩 | 13.85 | 25.91 | 2.94 | 11.84 | 1.98 | 0.46 | 1.97 | 0.32 | 1.89 | 0.36 | 1.01 | 0.17 | 1.15 | 0.17 | 0.96 | 1 | 64.02 | 0.78 |
| XW-108-R | 灰岩 | 0.31 | 0.55 | 0.06 | 0.24 | 0.05 | 0.01 | 0.04 | 0.01 | 0.05 | 0.01 | 0.03 | 0 | 0.02 | 0 | 0.94 | 0.96 | 1.38 | 0.98 |
| XW-109-R | 灰岩 | 3.6 | 6.57 | 0.77 | 2.92 | 0.56 | 0.15 | 0.54 | 0.04 | 0.08 | 0.24 | 0.04 | 0.04 | 0.24 | 0.04 | 0.93 | 1.15 | 16.28 | 0.97 |
| XW-110-R | 灰岩 | 0.92 | 0.54 | 0.14 | 0.67 | 0.13 | 0.03 | 0.22 | 0.03 | 0.25 | 0.06 | 0.2 | 0.03 | 0.18 | 0.03 | 0.36 | 0.8 | 3.44 | 0.33 |
| XW-111-R | 灰岩 | 0.94 | 1.32 | 0.18 | 0.75 | 0.18 | 0.03 | 0.18 | 0.03 | 0.16 | 0.03 | 0.08 | 0.02 | 0.1 | 0.02 | 0.75 | 0.84 | 4.03 | 0.58 |
| XW-112-R | 灰岩 | 0.96 | 1.84 | 0.19 | 0.74 | 0.13 | 0.02 | 0.14 | 0.02 | 0.12 | 0.03 | 0.07 | 0.01 | 0.05 | 0.01 | 1.02 | 0.74 | 4.34 | 1.18 |
| XW-113-R | 灰岩 | 2.23 | 3.62 | 0.48 | 2.02 | 0.43 | 0.1 | 0.47 | 0.08 | 0.51 | 0.12 | 0.36 | 0.05 | 0.38 | 0.05 | 0.83 | 1.01 | 10.9 | 0.37 |
| XW-114-R | 灰岩 | 1.8 | 3.18 | 0.37 | 1.53 | 0.25 | 0.07 | 0.26 | 0.04 | 0.27 | 0.05 | 0.13 | 0.02 | 0.13 | 0.03 | 0.91 | 1.26 | 8.13 | 0.87 |
| XW-115-R | 白云岩 | 11.31 | 20.05 | 2.3 | 9.39 | 1.65 | 0.44 | 1.63 | 0.24 | 1.44 | 0.26 | 0.77 | 0.13 | 0.88 | 0.15 | 0.93 | 1.17 | 50.63 | 0.83 |
| XW-116-R | 灰岩 | 2.37 | 4.45 | 0.5 | 1.97 | 0.35 | 0.09 | 0.36 | 0.05 | 0.29 | 0.07 | 0.2 | 0.03 | 0.17 | 0.03 | 0.96 | 1.12 | 10.94 | 0.88 |
| XW-117-R | 灰岩 | 15.64 | 30.8 | 3.59 | 13.62 | 2.6 | 0.54 | 2.17 | 0.34 | 2.01 | 0.4 | 1.09 | 0.17 | 1.12 | 0.16 | 0.97 | 0.98 | 74.25 | 0.9 |
| XW-118-R | 灰岩 | 2.31 | 3.52 | 0.47 | 1.68 | 0.32 | 0.08 | 0.36 | 0.05 | 0.29 | 0.06 | 0.17 | 0.03 | 0.15 | 0.03 | 0.8 | 1.01 | 9.5 | 1.03 |
| XW-119-R | 灰岩 | 0.63 | 1.17 | 0.14 | 0.49 | 0.14 | 0.02 | 0.11 | 0.02 | 0.09 | 0.02 | 0.06 | 0.01 | 0.04 | 0.01 | 0.94 | 0.78 | 2.94 | 1.01 |
| XW-120-R | 白云岩 | 0.14 | 0.24 | 0.02 | 0.11 | 0.02 | 0.01 | 0.03 | 0 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0 | 0.02 | 0 | 1.05 | 1.25 | 0.63 | 0.52 |
| XW-121-R | 白云岩 | 0.61 | 1.02 | 0.1 | 0.43 | 0.09 | 0.02 | 0.07 | 0.01 | 0.06 | 0.01 | 0.05 | 0.01 | 0.04 | 0.01 | 0.96 | 0.87 | 2.52 | 0.96 |

表 2 宣威地区土壤微量元素、 ΣREE 、 C_{org} 含量及 pH 值

Table 2. Contents of trace elements, ΣREE , and C_{org} , and pH values of soil samples from the Xuanwei area

| 样品号 | $w_B/10^{-6}$ | | | | | | | | | | | | | $w_B/10^{-9}$ | | $w(C_{org})/\%$ | pH | |
|---------|---------------|------|------|-------|-------|------|--------|------|--------|--------|-------|--------|--------|---------------|-------|-----------------|------|------|
| | Pb | W | Sn | Sb | As | Mo | Ag | Cd | Zn | Cu | Co | Cr | Ni | Se | Au | | | Hg |
| XW-18-S | 26.16 | 1.57 | 3.64 | 0.69 | 5.64 | 0.49 | 74.88 | 0.16 | 70.99 | 31.49 | 15.15 | 73.37 | 32.72 | 0.12 | 2.14 | 34.47 | 0.49 | 7.93 |
| XW-19-S | 94.86 | 2.34 | 9.32 | 2.13 | 24.27 | 1.83 | 240.39 | 1.23 | 202.88 | 65.82 | 21.34 | 136.09 | 57.23 | 1.85 | 5.92 | 275.1 | 3.06 | 6.99 |
| XW-21-S | 44.36 | 2.22 | 5.49 | 2.13 | 47.87 | 7.89 | 82.06 | 0.87 | 100.97 | 32.46 | 36.51 | 206.27 | 113.58 | 0.54 | 4.51 | 118.62 | 0.53 | 7.2 |
| XW-23-S | 61.91 | 2.69 | 6.32 | 3.17 | 44.68 | 2.26 | 62.71 | 0.58 | 235.57 | 90.71 | 59.82 | 147.91 | 109.74 | 0.16 | 6.93 | 103.74 | 0.25 | 7.7 |
| XW-25-S | 11.42 | 0.83 | 2.48 | 0.39 | 5.1 | 0.64 | 43.42 | 0.12 | 30.04 | 15.38 | 6.19 | 50.38 | 14.06 | 0.21 | 1.7 | 12.41 | 0.54 | 4.54 |
| XW-26-S | 32.03 | 1.39 | 3.8 | 1.2 | 14.46 | 1.15 | 88.79 | 0.64 | 89.49 | 47.61 | 18.89 | 81.59 | 35.63 | 0.36 | 3.04 | 42.17 | 1.57 | 7.77 |
| XW-27-S | 40.1 | 1.72 | 4.48 | 2.16 | 24.55 | 1.98 | 120.92 | 0.92 | 136.94 | 87.3 | 31.28 | 179.62 | 63.74 | 0.8 | 4.11 | 128.88 | 3.38 | 8.03 |
| XW-28-S | 40.66 | 1.96 | 4.64 | 1.79 | 28.32 | 1.58 | 74.97 | 0.76 | 94.11 | 34.78 | 17.02 | 98.96 | 38.71 | 0.52 | 3.66 | 69.36 | 2.93 | 7.4 |
| XW-30-S | 24.67 | 1.53 | 3.98 | 2.85 | 50.47 | 1.91 | 55.76 | 0.58 | 99.56 | 20.41 | 13.9 | 242.94 | 47.77 | 0.4 | 1.79 | 169.92 | 0.13 | 4.69 |
| XW-32-S | 15.62 | 1.17 | 4.97 | 0.47 | 3.1 | 1.28 | 91.92 | 0.88 | 180.24 | 280.76 | 62.52 | 95.38 | 70.54 | 0.34 | 3.53 | 45.25 | 1.34 | 4.87 |
| XW-34-S | 42.64 | 2.87 | 7.04 | 4.46 | 40.34 | 2.21 | 72.35 | 0.72 | 117.62 | 69.31 | 29.63 | 624.02 | 99.98 | 0.33 | 4.72 | 130.42 | 0.73 | 5.08 |
| XW-35-S | 49.51 | 1.22 | 3.2 | 1.79 | 18.89 | 1.2 | 140.69 | 1.21 | 113.67 | 65.31 | 19.52 | 94.21 | 39.57 | 0.9 | 2.4 | 222.77 | 1.6 | 7.47 |
| XW-36-S | 19.11 | 1.35 | 3.75 | 0.69 | 7.95 | 1.73 | 108.91 | 0.24 | 119.78 | 180.93 | 47.14 | 115.96 | 63.15 | 0.25 | 3.95 | 26.27 | 0.89 | 7.91 |
| XW-37-S | 21.48 | 1.08 | 3.11 | 0.79 | 10.76 | 1.11 | 88.5 | 0.85 | 118.86 | 92.17 | 30.54 | 106.94 | 48.9 | 0.26 | 3.6 | 36.53 | 1.84 | 8.02 |
| XW-38-S | 67.42 | 1.4 | 4.19 | 1.44 | 16.15 | 1.68 | 144.09 | 1.55 | 172.47 | 152.64 | 41.95 | 122.75 | 69.01 | 0.47 | 4.45 | 80.65 | 2.17 | 7.9 |
| XW-40-S | 38.79 | 3.03 | 6.12 | 3.32 | 47.22 | 1.55 | 81.68 | 0.21 | 109.43 | 50.76 | 25.34 | 138.43 | 77.72 | 0.29 | 4.6 | 72.44 | 0.78 | 7.72 |
| XW-44-S | 8.77 | 0.85 | 3.49 | 0.43 | 2.09 | 0.97 | 100.17 | 0.32 | 170.47 | 217.61 | 67.7 | 75.21 | 66.21 | 0.09 | 5.93 | 16 | 0.57 | 6.62 |
| XW-46-S | 55.48 | 4.88 | 7.11 | 57.5 | 92 | 1.31 | 170.94 | 1.49 | 166.37 | 135.76 | 42.32 | 672.16 | 130.97 | 0.39 | 9.72 | 82.19 | 1.44 | 7.87 |
| XW-47-S | 19.43 | 1.2 | 3.66 | 0.7 | 3.19 | 1.66 | 123.17 | 0.49 | 148.82 | 154.53 | 46.69 | 221.62 | 75.62 | 1.54 | 2.53 | 84.24 | 5.63 | 6.1 |
| XW-48-S | 95.17 | 1.6 | 4.4 | 5.56 | 23.71 | 1.8 | 132.6 | 0.88 | 276.44 | 165.5 | 48.24 | 204.4 | 70.9 | 1.22 | 5.23 | 150.43 | 3.32 | 7.67 |
| XW-49-S | 102.9 | 1.51 | 5.58 | 4.04 | 23.99 | 1.58 | 165.98 | 1.11 | 341.65 | 150.31 | 41.43 | 196.91 | 68.04 | 1.27 | 6.36 | 180.18 | 4.66 | 8.01 |
| XW-50-S | 35.15 | 1.27 | 2.47 | 7.65 | 22.61 | 1.28 | 71.31 | 1.22 | 117.28 | 71.79 | 27.61 | 162.54 | 44.39 | 0.32 | 2.31 | 196.6 | 0.64 | 8.25 |
| XW-52-S | 59.51 | 4.1 | 7.75 | 28.34 | 53.8 | 1.67 | 132.01 | 3.17 | 219.06 | 157.08 | 61.21 | 556.84 | 129.89 | 0.39 | 6.67 | 585.5 | 1.79 | 8.06 |
| XW-54-S | 90.93 | 4.62 | 7.84 | 26.62 | 37.13 | 3.87 | 92.69 | 8.3 | 649.49 | 326.71 | 83.71 | 388.89 | 176.48 | 0.49 | 15.57 | 201.73 | 0.69 | 8.02 |
| XW-56-S | 16.44 | 1.07 | 4.82 | 1.03 | 13.72 | 1.74 | 148.56 | 0.55 | 193.43 | 324.39 | 71.51 | 102.83 | 82.8 | 0.31 | 7.37 | 41.66 | 2.04 | 7.54 |

表 3 宣威地区土壤样品微量元素、 Σ REE、 C_{org} 含量及 pH 值统计参数Table 3. The statistical parameters for contents of trace elements, Σ REE, and C_{org} , and pH values of soil samples from the Xuanwei area

| 参数 | $w_B/10^{-6}$ | | | | | | | | | | | | | | $w_B/10^{-9}$ | | $w(C_{org})/\%$ | pH | | |
|------|---------------|-------|------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|---------------|--------|-----------------|--------|------|------|
| | Pb | W | Sn | Sb | As | Mo | Ag | Cd | Zn | Cu | Se | Co | Cr | Ni | Σ REE | Au | Hg | | % | |
| 极小值 | 8.77 | 0.83 | 2.47 | 0.39 | 2.09 | 0.49 | 43.42 | 0.12 | 30.04 | 15.38 | 0.09 | 6.19 | 50.38 | 14.06 | 120.38 | 1.7 | 12.41 | 0.13 | 4.54 | |
| 百分位数 | 25% | 24.77 | 1.32 | 3.76 | 1.26 | 13.9 | 1.21 | 81.77 | 0.58 | 114.57 | 64.93 | 0.27 | 25.78 | 99.93 | 50.08 | 267.53 | 2.48 | 70.13 | 0.74 | 7.25 |
| | 50% | 39.45 | 1.77 | 5.23 | 3.01 | 25.41 | 1.64 | 107.25 | 0.86 | 150.74 | 75.46 | 0.35 | 30.91 | 137.26 | 65.32 | 298.1 | 3.98 | 129.65 | 1.32 | 7.82 |
| | 75% | 58.51 | 3.28 | 7.09 | 6.83 | 40.19 | 1.8 | 139.65 | 1.22 | 201.35 | 152.06 | 0.51 | 45.6 | 202.53 | 95.68 | 361.66 | 5.75 | 192.5 | 1.83 | 8.02 |
| 极大值 | 102.9 | 4.88 | 9.32 | 57.5 | 92 | 7.89 | 240.39 | 8.3 | 649.49 | 326.71 | 1.85 | 83.71 | 672.16 | 176.48 | 526.88 | 15.57 | 585.5 | 5.63 | 8.25 | |
| 平均值 | 44.58 | 1.98 | 4.95 | 6.45 | 26.48 | 1.85 | 108.38 | 1.16 | 171.03 | 120.86 | 0.55 | 38.69 | 203.85 | 73.09 | 280.51 | 4.91 | 124.3 | 1.72 | 7.18 | |
| 标准差 | 27.92 | 1.14 | 1.8 | 12.84 | 21.23 | 1.41 | 44.19 | 1.61 | 120.68 | 90.74 | 0.46 | 20.4 | 172.2 | 36.8 | 78.66 | 2.97 | 119.58 | 1.42 | 1.17 | |
| 变异系数 | 0.63 | 0.57 | 0.36 | 1.99 | 0.8 | 0.76 | 0.41 | 1.39 | 0.71 | 0.75 | 0.83 | 0.53 | 0.84 | 0.5 | 0.28 | 0.6 | 0.96 | 0.82 | 0.16 | |

表 4 宣威地区土壤样品稀土元素含量及 δ Ce、 δ Eu 统计参数Table 4. The statistical parameters for the REE contents, δ Ce and δ Eu values of the soil samples from the Xuanwei area

| 参数 | $w_B/10^{-6}$ | | | | | | | | | | | | | | | δ Ce | δ Eu |
|------|---------------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|------|-------|------|------|-------------|-------------|
| | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | | | |
| 极小值 | 25.97 | 52.54 | 5.77 | 20.69 | 3.54 | 0.69 | 3.05 | 0.5 | 2.92 | 0.58 | 1.71 | 0.29 | 1.85 | 0.29 | 0.58 | 0.87 | |
| 百分位数 | 25% | 50.01 | 99.96 | 10.74 | 39.92 | 7.1 | 1.56 | 6.59 | 1.05 | 6.09 | 1.24 | 3.57 | 0.59 | 3.58 | 0.56 | 0.92 | |
| | 50% | 52.9 | 115.58 | 13.03 | 50.33 | 9.64 | 2.47 | 8.9 | 1.42 | 7.8 | 1.54 | 4.02 | 0.65 | 3.9 | 0.6 | 0.97 | |
| | 75% | 61.82 | 122.89 | 15.11 | 60.57 | 12.15 | 3.22 | 10.88 | 1.62 | 8.48 | 1.65 | 4.44 | 0.72 | 4.37 | 0.7 | 1.04 | |
| 极大值 | 116 | 164.2 | 27.5 | 116.16 | 24.23 | 6.67 | 26.75 | 4.3 | 25.77 | 5.64 | 15.81 | 2.36 | 13.66 | 2.14 | 1.37 | | |
| 平均值 | 57.29 | 111.26 | 13.41 | 52.45 | 10.38 | 2.66 | 9.78 | 1.56 | 8.82 | 1.77 | 4.92 | 0.78 | 4.69 | 0.74 | 0.97 | | |
| 标准差 | 16.46 | 23.69 | 4.37 | 19.91 | 4.52 | 1.43 | 4.95 | 0.78 | 4.67 | 1.03 | 2.89 | 0.43 | 2.46 | 0.39 | 0.16 | | |
| 变异系数 | 0.29 | 0.21 | 0.33 | 0.38 | 0.44 | 0.54 | 0.51 | 0.5 | 0.53 | 0.58 | 0.59 | 0.55 | 0.53 | 0.53 | | | |

研究区内土壤微量元素变异系数(表 3)大于 1 的元素有 Sb (1.99) 和 Cd (1.39), 反映研究区内这两种元素分布不均匀, 在局部地段可能发生一定程度的富集。而 Σ REE、Ag、Ni、Co、W、Pb、Au、Zn、Mo、Cu、Sn、As、Cr、Se、Hg 和 C_{org} 元素变异系数皆在 1 以下, 反映它们在研究区土壤中呈较均匀状态分布。而土壤中各稀土元素的变异系数同样小于 1 (表 4), 说明研究区土壤中各稀土元素亦呈均匀状态分布, 结合土壤稀土中位值为大陆上地壳 2 倍左右(图 3), 说明研究区土壤中稀土元素含量高且分布均匀, 与图 1 中大面积稀土异常相对应。土壤中 pH 值变化为 4.54~8.25, 中位值为 7.82, 平均值为 7.18, 标准差为 1.17, 变异系数仅为 0.16, 可见研究区内土壤的酸碱度为中性偏碱性。

3.2 岩石和土壤稀土元素对比

为研究稀土元素在基岩和上覆土壤之间的迁移规律及其之间的继承关系, 在宣威地区采集了 12 件岩石及其上覆土壤, 它们的稀土配分模式见图 5。玄武岩及其上覆土壤的稀土配分曲线具有相同的趋势, 且稀土含量相近, 均远高于大陆上地壳平均值。Eu 正异常极其明显且富集中稀土元素(图 5a)。

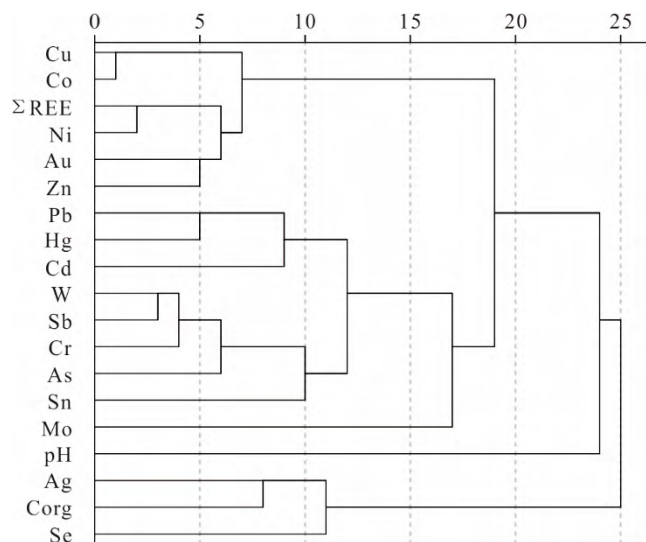
图 4 宣威地区土壤样品稀土元素、微量元素、 C_{org} 及 pH 值 R-型聚类图谱

Fig. 4. R-cluster analysis pedigree chart of Σ REE, trace elements, C_{org} , and pH values of soil samples in the Xuanwei area

表5 宣威地区土壤样品微量元素、 ΣREE 、 C_{org} 及pH值相关系数矩阵Table 5. Correlation coefficient matrix of trace elements, ΣREE , and C_{org} contents, and pH values of soil samples in the Xuanwei area

| | ΣREE | Pb | W | Sn | Sb | As | Mo | Ag | Cd | Au | Zn | Cu | Se | Hg | Co | Cr | Ni | C_{org} | pH | | | |
|--------------------|--------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------|------|-------------|-------------|------|------------------|------|--|--|--|
| ΣREE | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Pb | 0.33 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| W | 0.58 | 0.66 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Sn | 0.72 | 0.61 | 0.83 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Sb | 0.46 | 0.70 | 0.84 | 0.59 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| As | 0.26 | 0.72 | 0.78 | 0.58 | 0.81 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mo | 0.41 | 0.45 | 0.47 | 0.53 | 0.38 | 0.54 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ag | 0.52 | 0.44 | 0.16 | 0.41 | 0.25 | 0.09 | 0.12 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | |
| Cd | 0.55 | 0.65 | 0.54 | 0.50 | 0.70 | 0.49 | 0.52 | 0.44 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | |
| Au | 0.77 | 0.49 | 0.63 | 0.76 | 0.58 | 0.40 | 0.48 | 0.49 | 0.59 | 1.00 | | | | | | | | | | | | |
| Zn | 0.76 | 0.57 | 0.43 | 0.60 | 0.51 | 0.26 | 0.47 | 0.55 | 0.72 | 0.81 | 1.00 | | | | | | | | | | | |
| Cu | 0.71 | 0.10 | 0.09 | 0.29 | 0.19 | -0.18 | 0.18 | 0.57 | 0.46 | 0.67 | 0.78 | 1.00 | | | | | | | | | | |
| Se | 0.09 | 0.58 | 0.13 | 0.27 | 0.24 | 0.25 | 0.37 | 0.60 | 0.45 | 0.08 | 0.34 | 0.10 | 1.00 | | | | | | | | | |
| Hg | 0.39 | 0.78 | 0.59 | 0.53 | 0.71 | 0.68 | 0.50 | 0.37 | 0.73 | 0.28 | 0.52 | 0.09 | 0.61 | 1.00 | | | | | | | | |
| Co | 0.82 | 0.17 | 0.26 | 0.42 | 0.29 | 0.01 | 0.44 | 0.44 | 0.48 | 0.74 | 0.82 | 0.91 | 0.02 | 0.20 | 1.00 | | | | | | | |
| Cr | 0.54 | 0.52 | 0.78 | 0.64 | 0.84 | 0.67 | 0.52 | 0.24 | 0.61 | 0.51 | 0.48 | 0.25 | 0.29 | 0.66 | 0.39 | 1.00 | | | | | | |
| Ni | 0.86 | 0.44 | 0.69 | 0.74 | 0.62 | 0.47 | 0.69 | 0.38 | 0.61 | 0.81 | 0.77 | 0.63 | 0.13 | 0.48 | 0.83 | 0.75 | 1.00 | | | | | |
| C_{org} | 0.20 | 0.28 | -0.08 | 0.11 | 0.00 | -0.13 | -0.04 | 0.72 | 0.27 | 0.19 | 0.28 | 0.40 | 0.68 | 0.18 | 0.20 | 0.03 | 0.05 | 1.00 | | | | |
| pH | 0.33 | 0.48 | 0.29 | 0.13 | 0.38 | 0.31 | 0.10 | 0.44 | 0.34 | 0.43 | 0.39 | 0.30 | 0.08 | 0.25 | 0.34 | 0.07 | 0.28 | 0.32 | 1.00 | | | |

注：粗体表示相关系数大于0.7。

白云岩的稀土元素含量均低于大陆上地壳，而其上覆土壤则反之。白云岩及其上覆土壤之间的稀土配分具有多种模式，根据土壤Ce异常的不同可以划分三组。第一组如图5b所示，岩石样品具有较明显的Ce负异常，而上覆土壤却显示为Ce正异常，弱的Eu负异常或无异常。第二组如图5c所示，岩石样品表现为Ce负异常，Eu负异常或弱正异常。第三组如图5d所示，岩石样品显示出很明显的Ce的负异常，Eu正异常或无异常，而土壤样品也具有Ce负异常，Eu正异常或无异常。

下伏岩石为砂岩(图5e)，无论是岩石样品还是上覆土壤样品，稀土元素含量均低于大陆上地壳，且都具有Eu的负异常，Ce元素无明显异常。结合图3可以发现，图3中的一系列下部异常值均来自砂岩的上覆土壤样品。

下伏岩石为灰岩(图5f)，岩石样品稀土元素的含量远低于大陆上地壳，而上覆土壤样品的稀土元素含量则高于大陆上地壳，且土壤样品较之下伏岩石样品，Ce的负异常和Eu的正异常更加明显。

研究区内不同类型的岩石，其稀土配分模式存在很大的差异(图6)。但仅玄武岩和凝灰岩两类岩石具有明显的Eu正异常的特征(图6a、图6f)，特别是玄武岩，与研究区内土壤的稀土配分模式(图3)极其相似。而其他沉积岩：白云岩(图6b)、灰岩(图6c)、石英砂岩(图6d)、粉砂岩(图6e)、泥岩(图6g)、页岩(图6h)中，仅部分白云岩和灰岩表现出极其微弱的Eu正异常，其余皆表现为无Eu异常到明显的Eu负异常。

3.3 土壤稀土元素分异特征及Ce异常、Eu异常

土壤样品中 La_N/Yb_N 值如表1中所示，除个别样品大于1(但在1附近)，其余大部分样品在1附近，说明研究区内土壤轻重稀土的分异不明显。而研究区内所有土壤样品中位值稀土配分曲线也无明显左倾或右倾的特征(图3虚线)。

研究区土壤和岩石样品中 δCe 及 δEu 值如表1及表4中所示，土壤样品 δCe 变化范围为0.58~1.37，中位数为0.97，平均值为0.97。大部分样品的 δCe 值位于1附近，即没有明显的Ce异常，其中， δCe 大于1的样品中，包括两件基岩为玄武岩的上覆土壤样品(共3件)，分别为1.07和1.09， δCe 小于

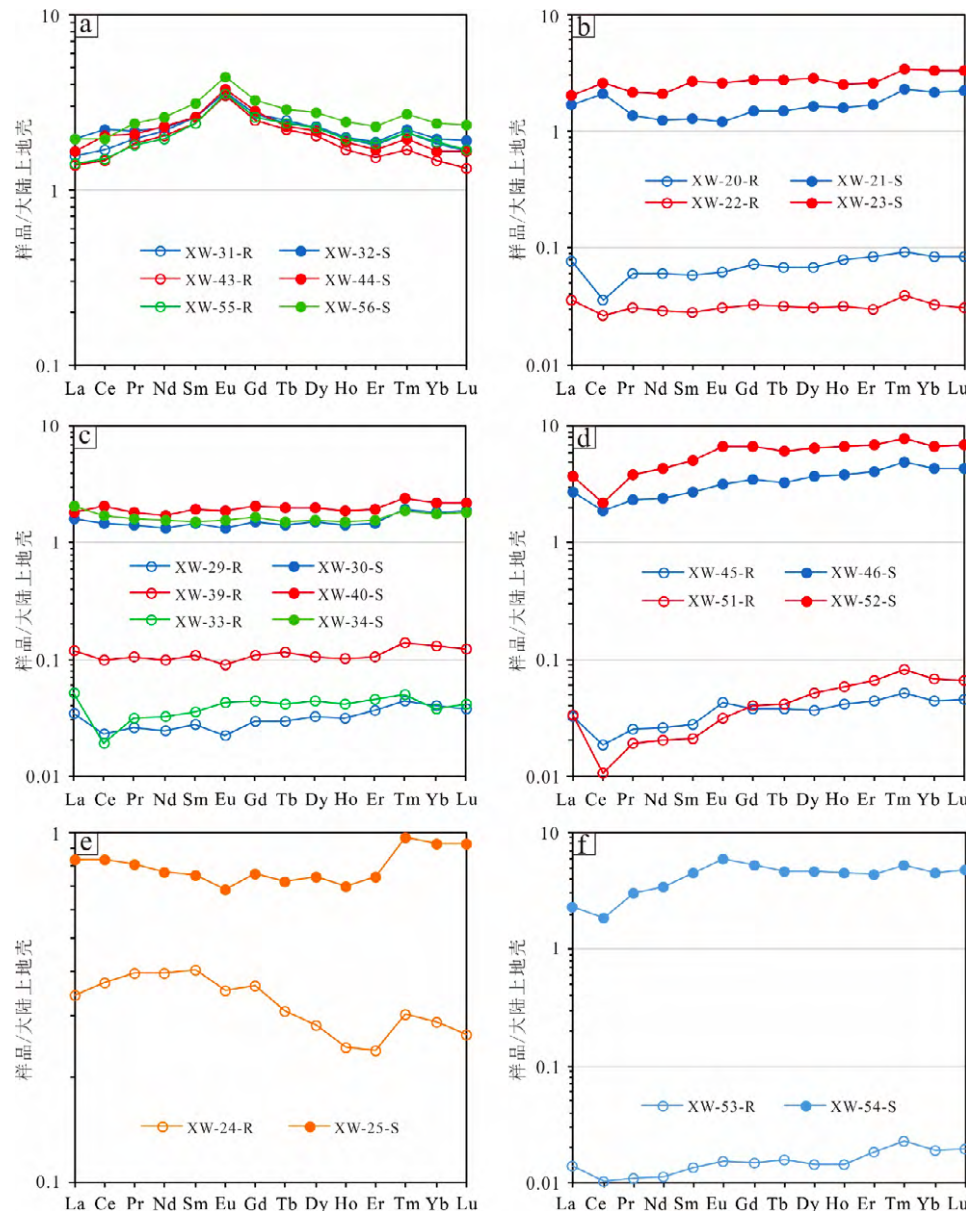
1 的样品基本都为白云岩、灰岩及部分土壤样品。土壤样品 δEu 变化范围为 0.87 ~ 1.39, 中位值为 1.12, 平均值为 1.11。大部分样品的 δEu 值都大于 1, 即为 Eu 正异常, 其中玄武岩及其上覆土壤均具有明显的 Eu 正异常 ($\delta\text{Eu} > 1.3$)。研究区所有土壤样品中位值稀土配分曲线呈弱的 Ce 正异常、明显的 Eu 正异常以及 Tm 正异常, 与玄武岩稀土配分曲线相似。

3.4 土壤稀土元素来源

稀土元素是弱碱性元素, 表生作用条件下他们的氢氧化物在 pH 值近于 6 ~ 8 时沉淀, 研究区内土壤的 pH 值平均值为 7.18, 中位值为 7.82, 所以稀土元素在表生作用条件下以溶解状态进行迁移的能力有限, 绝大部分呈

矿物(独居石、褐帘石等)碎屑残留在土壤及沉积物中^[20]。另外, 研究区内土壤中有有机质(C_{org})与稀土元素之间无明显相关关系。虽然现今土壤稀土元素含量的高低与 pH 值和有机质含量未表现出明显相关关系, 但现今土壤 pH 值及有机质含量并不能代表其历史值, 所以本地区土壤 pH 值及有机质含量对稀土元素的富集是否起到了关键性作用, 有待进一步的研究与探讨。

通过对土壤稀土元素与其它微量元素的相关性进行分析, 发现稀土元素同 Co、Ni、Cu、Zn、Au 之间的相关性极好。其中 Co、Ni 两元素同为铁族元素, 其地球化学性质相近, 在各类



a. 玄武岩及其上覆土壤; b. 白云岩及其上覆土壤; c. 白云岩及其上覆土壤; d. 白云岩及其上覆土壤; e. 砂岩及其上覆土壤; f. 灰岩及其上覆土壤

图5 宣威地区岩石及其上覆土壤样品稀土模式图

Fig. 5. REE patterns for rocks and the overlying soil samples from the Xuanwei area.

岩浆中的分布为超基性岩中最高, 向酸性岩浆含量逐渐降低, 而且地壳中 Co 含量的 80%集中在基性岩中, 另外我国各类火成岩中 Cu 和 Zn 的含量随着岩石基性程度的增加而相应的增高, Au 在长英质矿物 (石英、斜长石、钾长石) 中的平均含量低于铁镁质矿物 (黑云母、角闪石、辉石), 且不论深成岩或火山岩中 Au 的平均含量一般都是从基性岩到酸性岩有规律的降低^[20]。可见玄武岩中 Co、Ni、Cu、Zn 及 Au 的含量较高, 而土壤中稀土元素与上述元素具有很好的相关性。

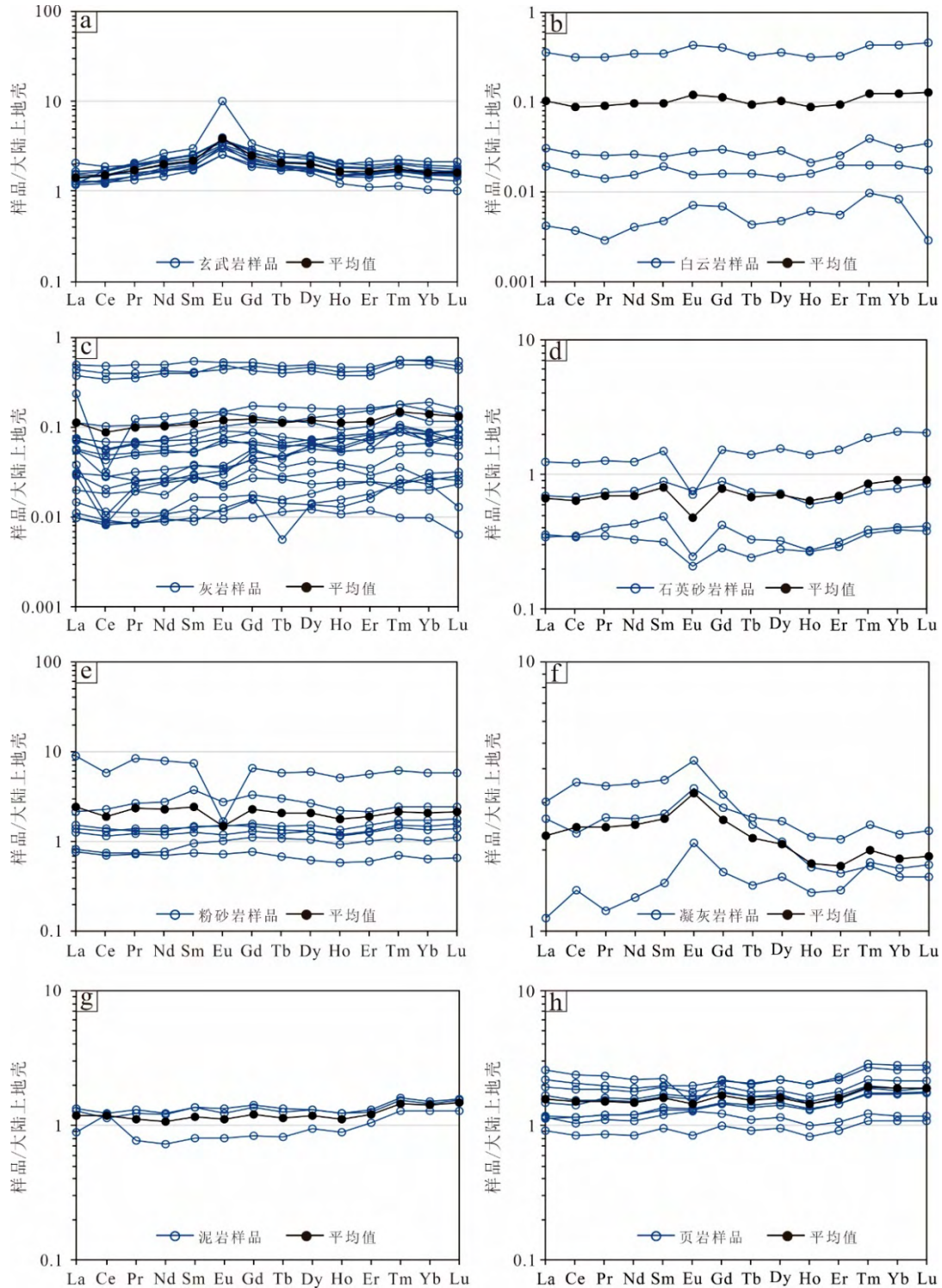


图 6 宣威地区岩石样品稀土模式图

Fig. 6. REE patterns for rock samples from the Xuanwei area.

通过岩石与其上覆土壤样品稀土配分模式图(图5),可以发现玄武岩与其上覆土壤之间的稀土配分模式具有高度的一致性,而沉积岩与其上覆土壤之间的稀土配分模式差异较大。另外,玄武岩的稀土含量高,而大部分沉积岩极低,仅少量粉砂岩和页岩具较高稀土含量(表1、图5、图6),且所有土壤样品中位值的稀土配分模式(图3)与玄武岩(图5a、图6a)极其相似。由于凝灰岩中的碎屑物质主要来源于玄武质火山岩,因而其与玄武岩以及所有土壤样品中位值的稀土配分模式较为相似。沉积岩(除凝灰岩)中Eu具有负或弱正异常($\delta\text{Eu}=0.24\sim 1.34$),而玄武岩具有明显的正异常($\delta\text{Eu}=1.29\sim 3.16$),所有土壤样品稀土配分模式,同样显示出与玄武岩一致的明显正异常($\delta\text{Eu}=1.16$)。风化壳Ce异常与母源和风化程度有关,富铁质的玄武岩风化壳呈Ce正异常,而海相沉积岩因受海水Ce负异常的影响,具有负异常的特征^[21]。所有土壤的中位值稀土配分模式显示Ce的正异常($\delta\text{Ce}=1.04$),与玄武岩类似。宣威地区处于既有玄武岩又有海相沉积岩出露的区域,综合以上证据,玄武岩可能是该地区大面积土壤稀土元素异常富集的主要来源,而部分具有较高稀土含量的沉积岩可能对该地区土壤稀土元素富集有一定的贡献。对于研究区稀土元素从下伏岩石到上覆土壤的迁移富集过程,本文尚未涉及,这将是未来该区稀土元素的研究方向之一。

4 结 论

中国西南地区(贵州、云南、广西三省交界处)存在大面积以宣威为中心的土壤稀土元素地球化学异常。该地区大面积出露的玄武岩具有较高的稀土含量,其稀土配分模式与土壤一致,土壤中 ΣREE 与玄武岩中含量高的元素(Co、Ni、Cu、Zn、Au)具有极好的相关性。因此,玄武岩可能是该地区大面积土壤稀土元素异常富集的主要来源。

参 考 文 献:

- [1] Verplanck P L. The Role of Fluids in the Formation of Rare Earth Element Deposits[J]. *Procedia Earth and Planetary Science*, 2017, 17: 758-761.
- [2] 余海东, 范宏瑞, 胡芳芳, 等. 稀土元素在热液中的迁移与沉淀[J]. *岩石学报*, 2018, 34(12): 3567-3581.
- [3] 程志中, 谢学锦, 冯济舟, 等. 中国南方地区地球化学图集[M]. 北京: 地质出版社, 2014.
- [4] 杨瑞东, 鲍森, 廖翔, 等. 贵州西部中、上二叠统界线附近风化壳类型及成矿作用[J]. *矿物学报*, 2007, 27(1): 41-48.
- [5] 黄训华. 威宁鹿房稀土矿地质特征及成矿作用初步分析[J]. *贵州地质*, 1997(4): 328-333.
- [6] 王伟. 贵州西部二叠系玄武岩风化壳及其中稀土富集规律研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2008.
- [7] 陈智, 郑禄林, 陈军, 等. 贵州威宁玉龙坳矿稀土富集层的发现及其成矿意义[J]. *稀土*, 2017(6): 117-124.
- [8] 姜永果, 郭欣, 周洪瑞, 等. 云南曲靖地区下寒武统黑色岩系岩石地球化学特征与成因[J]. *矿物学报*, 2015, 35(4): 489-496.
- [9] 徐东. 滇东曲靖地区黑色岩系成矿地质特征及找矿方向[J]. *云南地质*, 2017, 36(2): 181-185.
- [10] 贵州省地质矿产局. 贵州省区域地质志[M]. 北京: 地质出版社, 1987.
- [11] 云南省地质矿产局. 云南省区域地质志[M]. 北京: 地质出版社, 1990.
- [12] Su W, Dong W, Zhang X, et al. Carlin-Type Gold Deposits in the Dian-Qian-Gui "Golden Triangle" of Southwest China [J]. *Reviews in Economic Geology*, 2018, 20: 157-185.
- [13] 谭亲平. 黔西南水银洞卡林型金矿构造地球化学及成矿机制研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2015.
- [14] Fan W, Zhang C, Wang Y, et al. Geochronology and geochemistry of Permian basalts in western Guangxi Province, Southwest China: Evidence for plume-lithosphere interaction[J]. *Lithos*, 2008, 102(1): 218-236.
- [15] 张勤, 白金峰, 王焯. 地壳全元素配套分析方案及分析质量监控系统[J]. *地学前缘*, 2012, 19(3): 33-42.
- [16] 王学求, 周建, 徐善法, 等. 全国地球化学基准网建立与土壤地球化学基准值特征[J]. *中国地质*, 2016, 43(5): 1469-1480.
- [17] Wang X. China geochemical baselines: Sampling methodology[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2015, 148: 25-39.
- [18] Rudnick R L, Gao S. Composition of the continental crust [G]//Holland H D, Turekian K. *Treatise on geochemistry*. ELSEVIER, 2014, 4: 1-51.
- [19] 胡璇, 石磊. 赤泥中稀土元素的主成分分析和聚类分析[J]. *中国稀土学报*, 2017, 35(5): 667-671.
- [20] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984: 1-548.
- [21] 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.