

文章编号: 1000-4734(2022)06-0825-15

黔西南富钪红土风化剖面的地球化学特征

覃山县^{1,2}, 唐勇^{1*}, 金中国³

(1. 中国科学院地球化学研究所地球内部物质高温高压重点实验室, 贵州 贵阳 550081; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;
3. 贵州省有色金属和核工业地质勘查局, 贵州 贵阳 550005)

摘要: 本文对黔西南晴隆沙子矿区富钪红土风化剖面的地球化学特征进行了研究。结果表明: 1) 常量元素数据分析显示, 沙子剖面均经历了强烈的脱硅去碱和富铁铝钛的作用, 镁和钙变化特征指示沙子剖面含较少的蒙脱石, 形成于风化的晚期阶段, CIA 指数亦表明, 沙子剖面经历了强烈的风化作用; 2) 沙子剖面的稀土元素具有明显的正 δCe 异常, 表明沙子剖面形成于强氧化环境, 母岩中钪的含量以及风化程度控制了风化壳中钪的含量, 沙子剖面中的 Sc 在风化壳中相对母岩富集, 以红土层富集最明显, 沙子剖面富集程度为母岩的 1.26~1.96 倍; 3) 不同次生矿物对钪和稀土吸附能力的差别, 导致了钪和稀土元素在风化剖面中的富集层位不同。本文通过对沙子剖面钪矿床的形成过程研究, 将为建立基性-超基性岩中红土型钪矿的成矿理论提供依据。

关键词: 红土型风化剖面; 脱硅去碱; 氧化环境; 吸附; 成矿理论

中图分类号: P594+.2; P611.2; P618.73 **文献标识码:** A **doi:** 10.16461/j.cnki.1000-4734.2022.42.076

第一作者: 覃山县, 男, 1996 年生, 在读硕士研究生, 主要从事矿物资源综合利用技术研究. E-mail: qinshanxian18@mails.ucas.ac.cn

Geochemical characteristics of the Sc-rich laterite of a weathering profile in the southwestern Guizhou

QIN Shan-xian^{1,2}, TANG Yong^{1*}, JIN Zhong-guo³

(1. CAS Key Laboratory of High-Temperature and High-Pressure Study of the Earth's Interior, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Guizhou Nonferrous Metal and Nuclear Industry Geological Exploration Bureau, Guiyang 550005, China)

Abstract: The geochemical characteristics of the scandium-rich laterite of a weathering profile in the Shazi area, Qinglong County of the southwestern Guizhou have been studied in this paper. The research results are given below. (1) The analyses of major elements show that laterites of the Shazi profile were formed through strong desilication, dealcalization and enrichment of iron, aluminum and titanium in the weathering process of original rocks. The variation characteristics of Mg and Ca contents of laterites of the Shazi profile indicate that the laterites contain minor montmorillonite which was formed in the late stage of weathering. Chemical Indexes of Alteration also indicate that laterites of the Shazi profile were resulted from the strong weathering of original rocks; (2) The distribution patterns of rare earth elements of laterites in the Shazi profile have obvious positive δCe anomalies, indicating that the laterite of the Shazi profile was formed in a strong oxidized environment. The scandium contents in parent rocks and the degrees of weathering controlled scandium contents of the weathering crust. Sc is enriched in weathering crust of the Shazi profile relative to the parent rocks, with the most obvious enrichment of Sc in the laterite layer. The enriched Sc contents of weathered rocks in the Shazi profile are 1.26–1.96 times of those of their parent rocks; (3) The differences of adsorption capacities of scandium and rare earth elements by different secondary minerals resulted in different enrichment layers of scandium and rare earth elements in the

收稿日期: 2022-04-06

基金项目: 国家自然科学基金项目 (编号: 41773053)

* 通讯作者, E-mail: tangyong@vip.gyig.ac.cn

weathering profile. In this paper, the study on the formation process of scandium ore body in the Shazi area will provide the basis for establishing the metallogenic theory of the laterite-type scandium deposit in strongly weathered basic-ultrabasic rocks.

Keywords: laterite weathering profile; desilication and dealcalization; oxidized environment; adsorption; metallogenic theory

钪因其特殊的物理化学性质, 被用于制备铝钪合金、燃料电池、钪钠卤灯、示踪剂、激光晶体等产品, 广泛应用于与多个新兴战略性产业相关的应用领域, 如特种钢铁、有色合金、高性能陶瓷、催化剂等领域^[1], 因此被多个国家视为战略性关键金属^[2]。

作为广义的稀土元素, 钪通常以伴生矿产的形式产出。已知的钪矿床类型有^[3-5]: 1) 碱性-超基性岩型磷、稀土、稀有 (Sc) 矿床; 2) 碳酸岩型铈 (Sc) 矿床; 3) 伟晶岩型铈、铈 (Sc) 矿床; 4) 热液型铈 (Sc) 矿床和钨、锡、钼 (Sc) 矿床; 5) 沉积型铈 (Sc) 矿床, 铝土矿 (Sc) 矿床, 磷块岩 (Sc) 矿床; 6) 风化淋滤型磷酸盐岩 (Sc) 矿床; 7) 红土型钪-镍-钪 (Sc) 矿床。全世界钪的储量约为 200 万吨, 我国钪的储量约为 65.7 万吨, 占世界储量的 32.5%, 其中 90%~95% 的钪赋存在铝土矿、磷块岩以及钛铁矿中, 少部分赋存在铈、钨、锡以及稀土矿中。已知钪的独立矿物很少, 只有在美国、马达加斯加等国家发现过少量的钪钪矿, 但早在 20 世纪 50 年代就已经被开采完。从上个世纪 60 年代起, 钪的主要来源是从铈矿中提取, 后来转变成从钨矿、锡石和钛铁矿中提取。目前有学者将注意力转向从铝土矿等矿物处理后的副产物中提出^[6,7], 但上述的提取方法面临着环境或者是经济可行性不强的问题, 导致钪的市场价格十分昂贵, 从而制约了钪产业的健康发展。随着新型战略性产业的兴起, 未来对钪资源需求将越来越大^[8,9], 因此, 急需寻找一种易于采选的钪矿床。

近年来红土型钪矿资源引起了国内外学者的广泛关注^[3,10], 一方面是因为该类型钪矿资源巨大, 如澳大利亚 Syerston-Flemington 矿床的钪资源量为 1350 吨, 按目前每年全球钪消耗量 10~15 吨计算^[11], 可供全球 100 年使用; 另一方面是因为该类型钪矿床在易于采选, 是潜在的良好钪资源。

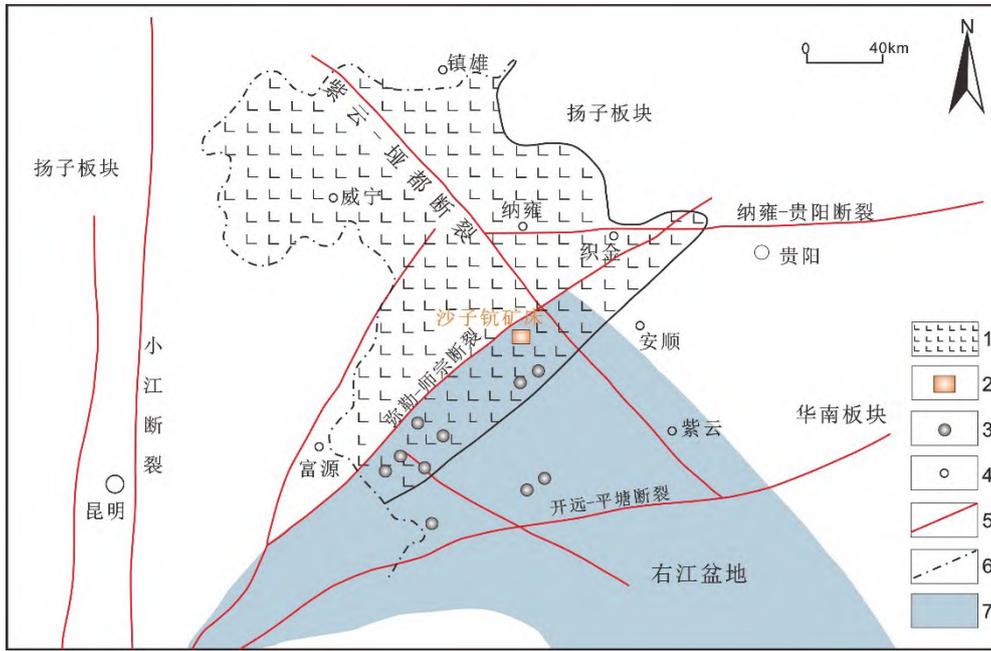
位于贵州西南地区的晴隆沙子红土型钪 (钪) 矿床, 是我国近年发现的一个大型钪独立矿床^[12-14], 该矿床氧化钪 (Sc_2O_3) 平均品位约为 70×10^{-6} , Sc_2O_3 资源量 1747.37 t。本文选取贵州晴隆沙子钪矿区富钪红土型风化剖面为研究对象, 通过对剖面地球化学的研究, 查明风化过程中, 钪及相关元素的地球化学行为, 探讨钪的迁移富集机制。

1 地质背景

沙子红土型风化剖面位于贵州晴隆县沙子镇的沙子钪矿区, 东经 $105^{\circ}09'00.01''$ E, 北纬 $25^{\circ}46'40.72''$ N, 地处由小江断裂、紫云—垭都断裂、开远—平塘断裂控制的右江盆地中, 其南西发育有大量红土型金矿床 (图 1)。研究区位于扬子板块的西南缘, 南侧紧邻华南板块, 长期处于被动大陆边缘构造环境, 断块活动强烈。受加里东造山带的影响, 区内地壳在二叠纪形成了多个不整合面。一系列褶皱和断裂系统在侏罗纪末的燕山运动和喜山构造运动的改造下形成。研究区主要受 2 条相互交叉的断裂带控制, 即北东向的弥勒—师宗断裂和北西向的紫云—垭都断裂。裂谷作用自泥盆纪开始, 到三叠纪结束, 期间伴有大规模的岩浆活动, 如大规模峨眉山玄武岩喷发。右江盆地是金及汞、砷、锑、铊等重要的成矿带^[15], 研究区及其西南部红土型金矿床均位于此成矿带中。

贵州西南部峨眉山玄武岩喷发分为 3 个不同岩石组合的阶段, 即 3 个旋回, 不同旋回峨眉山玄武岩的喷发方式及喷发相之间存在差异, 因而形成不同的岩石组合^[16]。黔西南红土型金矿床和晴隆沙子红土型钪 (钪) 矿床的富矿源岩形成于中二叠统茅口组晚期峨眉山玄武岩的第 1 喷发旋回。富矿源岩部分

堆积于喀斯特洼地中, 发生水-岩反应, 经过第四纪漫长的演化后, 源岩经历强烈风化形成红土, 部分杂质被淋滤迁出, 保存下来的金、钛、钕等元素进一步富集形成红土型金、钛、钕等矿床^[17-18]。



1-峨眉山玄武岩; 2-沙子钕矿床; 3-红土型金矿床; 4-市县地名; 5-断裂带; 6-省界; 7-右江盆地

图 1 贵州晴隆沙子钕矿床构造位置图 (改自文献[19])

Fig. 1. A map showing tectonic location of the Shazi scandium deposit in Qinglong County, Guizhou Province.

2 样品采集、处理及实验方法

2.1 样品采集、处理

剖面为风化壳和玄武质母岩组成的完整剖面, 高 4.9 m, 根据土壤、岩石的颜色、质地及层间接触关系, 将剖面划分为 5 个特点不同的层位, 由上到下分别为表土层、黄土层、铁质层、红土层、半风化玄武岩、玄武岩, 铁质层为黄土层与红土层之间出现约 2 cm 厚的薄层 (图 2)。采样位置从 0.1 m 开始, 按照 20 cm 间隔自下而

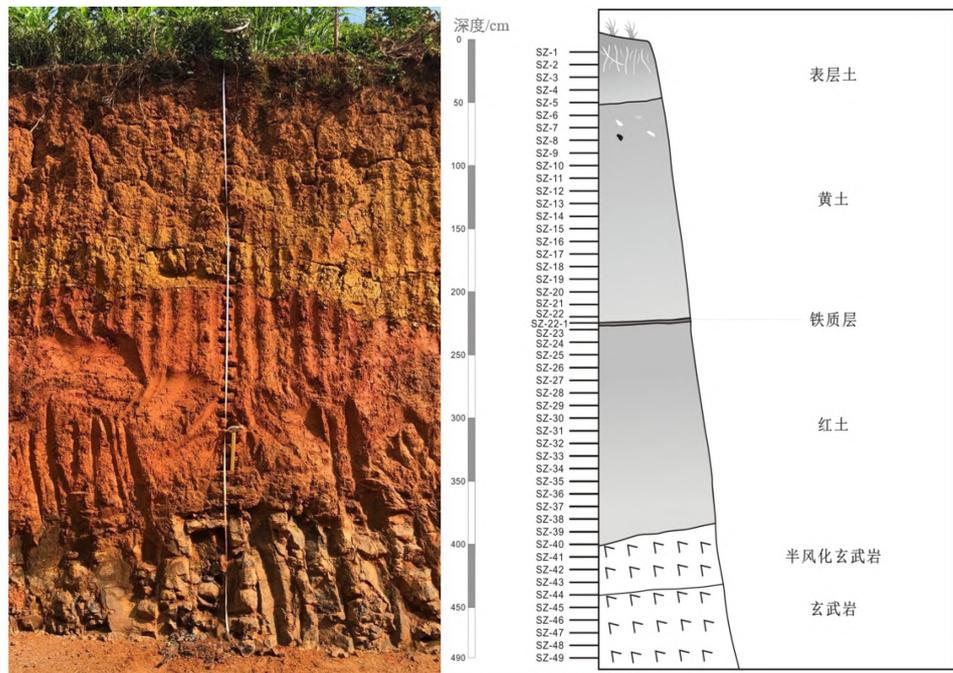


图 2 红土型剖面图及其分层示意图

Fig. 2. A photo and a schematic diagram showing various weathered layers of the Shazi section.

上采集新鲜土样置于封口袋中。由于黄土层与红土层间的铁质层较为特殊,故单独取 1 个样品。总共采 50 个样品。样品于室内自然条件下风干,去除植物根系和有机残体,用玛瑙研钵将其磨碎至 200 目以下。

2.2 常量元素分析方法

常量元素测试在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学重点实验室的 X 射线荧光光谱实验室完成,仪器为 Thermo Fisher 公司生产的 ARL Perform'X 4200 型 X 射线荧光光谱仪。测试分为 2 步完成:

1) 称量坩埚质量 m_1 , 取约 1 g 样品放入坩埚, 记总质量 m_2 , 将称量好的样品置于 1050 °C 马弗炉中灼烧至少 3~4 h, 灼烧完成待冷却后, 称其质量, 记为 m_3 。烧失量计算公式:

$$w(\text{LOI})=(m_2-m_3)/(m_2-m_1)\times 100\%。$$

2) 用校准的天平(精度为 0.0001g)准确称取 0.8000 g 样品和 8.0000 g 助熔剂, 放入铂金坩埚并搅拌均匀, 滴加 0.5 mL 饱和碘化铵水溶液, 并置于熔样机托架进行熔融。制备好的玻璃片放入 X 射线荧光光谱仪中进行测试, 每批次样品测 1~2 个标准物质, 每 20 件待测样加测一个平行样。测试精度优于 3%。

2.3 微量元素分析方法

微量元素的测试采用等离子质谱法, 在中国科学院地球化学研究所矿床国家重点实验室 ICP-MS 实验室完成。实验首先准确称取 50 mg 样品于聚四氟乙烯坩埚中, 加入 1 mL HF 和 1 mL HNO₃ 并放入钢套中密封, 置于烘箱于 185 °C 加热 35 h 消解样品。冷却后取出, 置于低温电热板上蒸干, 再加入 1 mL HNO₃ 继续蒸干完全。然后加入 200 ng 的 Rh 内标溶液, 2 mL HNO₃、3 mL 去离子水, 重新置于钢套中于 140 °C 加热 5 h。冷却后取出摇匀, 取 0.4 mL 溶液至离心管中, 定容至 10 mL, 用等离子质谱仪(ICP-MS)测定。重复性测试相对标准偏差优于 10%。

2.4 粉晶 X 射线衍射分析

粉晶 X 射线衍射分析使用仪器为荷兰帕纳科锐影(Empyrean)型粉晶 X 射线衍射仪。将 200 目的粉末样品约 200 mg 置于样品台上平铺均匀, 置于仪器中, 在 CuK_α 辐射、Ni 滤波器、40 kV、管流 30 mA、步长为 0.1° 条件下测定, 扫描角度 4°~60°, 在 Jade 软件中进行物相定性分析, 确定样品中矿物组合。

3 元素的地球化学特征

3.1 常量元素

3.1.1 常量元素的地球化学特征

风化壳中 $w(\text{SiO}_2)$ 、 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 和 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 最高, 三者合计达 73% 以上, 均值占 80% (常量元素含量见表 1)。除部分层位出现较 $w(\text{SiO}_2)$ 高的 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 外, 其他层位以 $w(\text{SiO}_2)$ 最高, $w(\text{SiO}_2)$ 均为 33.25%, 低于地壳平均值和母岩中的含量。风化剖面中 $w(\text{SiO}_2)$, $w(\text{MgO})$, $w(\text{Na}_2\text{O})$, $w(\text{K}_2\text{O})$, $w(\text{CaO})$ 相对于母岩减少, 产生淋失, CaO 几乎全部淋失, $w(\text{CaO})$ 在 0.1% 以下。 $w(\text{TiO}_2)$, $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 相对于母岩增加, 产生富集。这说明玄武岩质风化剖面经历了强烈的淋溶作用和脱硅富铁铝的作用。

为了能更好的分析常量元素在剖面中的变化情况, 以常量元素随剖面的变化情况做了相关图解(图 3)。从图中可以看到, 各常量元素的含量在玄武岩层中没有明显的变化。在玄武岩层与半风化玄武岩分界处, 各常量元素含量发生明显的变化。 $w(\text{TiO}_2)$ 、 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 、 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 含量明显增加, 随着深度降低,

表1 红土型风化剖面常量元素含量 ($w_B/\%$)

Table 1. Contents of major elements of samples from the laterite weathering profile

| 样品编号 | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | MnO | P ₂ O ₅ | LOI | SUM |
|---------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|------|-------------------|------------------|------|-------------------------------|-------|--------|
| SZ-1 | 34.85 | 20.86 | 18.46 | 3.78 | 0.60 | 0.10 | 0.20 | 0.78 | 0.08 | 0.24 | 19.44 | 99.38 |
| SZ-2 | 34.56 | 20.64 | 18.52 | 3.76 | 0.60 | 0.10 | 0.24 | 0.74 | 0.08 | 0.26 | 20.15 | 99.65 |
| SZ-3 | 33.99 | 20.98 | 19.54 | 3.84 | 0.58 | 0.09 | 0.21 | 0.79 | 0.08 | 0.23 | 19.10 | 99.43 |
| SZ-4 | 35.97 | 22.02 | 19.61 | 3.87 | 0.65 | 0.08 | 0.20 | 0.85 | 0.08 | 0.18 | 15.81 | 99.32 |
| SZ-5 | 36.57 | 22.46 | 19.26 | 4.25 | 0.74 | 0.04 | 0.24 | 0.81 | 0.07 | 0.17 | 15.36 | 99.98 |
| SZ-6 | 36.20 | 22.30 | 19.25 | 3.89 | 0.65 | 0.07 | 0.17 | 0.87 | 0.08 | 0.17 | 15.20 | 98.85 |
| SZ-7 | 36.29 | 23.02 | 20.35 | 4.00 | 0.67 | 0.07 | 0.14 | 1.04 | 0.07 | 0.14 | 13.55 | 99.34 |
| SZ-8 | 35.49 | 23.57 | 21.82 | 4.19 | 0.62 | 0.09 | 0.11 | 1.01 | 0.07 | 0.13 | 12.91 | 100.01 |
| SZ-9 | 35.46 | 23.68 | 20.60 | 4.22 | 0.61 | 0.09 | 0.10 | 0.91 | 0.06 | 0.13 | 13.06 | 98.92 |
| SZ-10 | 35.23 | 23.49 | 20.65 | 4.18 | 0.62 | 0.08 | 0.12 | 0.94 | 0.06 | 0.13 | 13.20 | 98.71 |
| SZ-11 | 35.22 | 23.75 | 21.46 | 4.33 | 0.57 | 0.07 | 0.09 | 0.78 | 0.07 | 0.13 | 12.93 | 99.40 |
| SZ-12 | 34.27 | 23.69 | 22.52 | 4.65 | 0.62 | 0.04 | 0.22 | 0.75 | 0.07 | 0.13 | 13.22 | 100.17 |
| SZ-13 | 34.54 | 23.72 | 21.26 | 4.37 | 0.56 | 0.08 | 0.06 | 0.77 | 0.07 | 0.12 | 13.37 | 98.93 |
| SZ-14 | 33.75 | 23.61 | 22.33 | 4.41 | 0.54 | 0.07 | 0.05 | 0.80 | 0.07 | 0.12 | 13.30 | 99.05 |
| SZ-15 | 34.19 | 23.95 | 22.52 | 4.38 | 0.56 | 0.08 | 0.06 | 0.91 | 0.07 | 0.12 | 13.17 | 100.00 |
| SZ-16 | 32.16 | 23.97 | 23.78 | 4.35 | 0.57 | 0.07 | 0.01 | 1.03 | 0.07 | 0.11 | 13.13 | 99.25 |
| SZ-17 | 32.12 | 23.95 | 23.84 | 4.34 | 0.57 | 0.07 | 0.00 | 1.03 | 0.07 | 0.11 | 13.13 | 99.24 |
| SZ-18 | 30.45 | 23.40 | 26.37 | 4.23 | 0.55 | 0.07 | 0.04 | 0.96 | 0.11 | 0.11 | 13.10 | 99.39 |
| SZ-19 | 31.91 | 24.97 | 23.28 | 4.31 | 0.56 | 0.07 | 0.02 | 0.95 | 0.16 | 0.12 | 13.09 | 99.44 |
| SZ-20 | 32.23 | 24.99 | 23.27 | 4.35 | 0.56 | 0.06 | 0.02 | 0.96 | 0.16 | 0.12 | 13.09 | 99.81 |
| SZ-21 | 31.98 | 25.06 | 23.74 | 4.39 | 0.56 | 0.06 | 0.02 | 1.03 | 0.11 | 0.12 | 12.96 | 100.03 |
| SZ-22 | 31.79 | 24.57 | 24.40 | 4.32 | 0.54 | 0.06 | 0.02 | 0.89 | 0.09 | 0.12 | 12.67 | 99.47 |
| SZ-22-1 | 29.68 | 23.60 | 27.36 | 4.38 | 0.53 | 0.06 | 0.05 | 1.20 | 0.06 | 0.11 | 13.56 | 100.59 |
| SZ-23 | 29.44 | 23.34 | 27.13 | 4.35 | 0.53 | 0.06 | 0.06 | 1.19 | 0.06 | 0.11 | 13.56 | 99.83 |
| SZ-24 | 36.60 | 24.36 | 19.73 | 4.96 | 0.48 | 0.07 | 0.14 | 0.57 | 0.07 | 0.16 | 12.61 | 99.75 |
| SZ-25 | 37.21 | 23.78 | 19.62 | 4.76 | 0.47 | 0.07 | 0.11 | 0.59 | 0.08 | 0.13 | 12.72 | 99.54 |
| SZ-26 | 34.87 | 22.82 | 23.32 | 4.72 | 0.52 | 0.03 | 0.24 | 0.51 | 0.05 | 0.13 | 12.90 | 100.10 |
| SZ-27 | 35.08 | 22.93 | 23.00 | 4.51 | 0.46 | 0.06 | 0.06 | 0.51 | 0.06 | 0.12 | 25.71 | 112.50 |
| SZ-28 | 10.08 | 8.66 | 65.22 | 3.04 | 0.49 | 0.08 | 0.83 | 0.22 | 0.07 | 0.07 | 12.28 | 101.03 |
| SZ-29 | 27.71 | 19.71 | 35.57 | 3.61 | 0.48 | 0.05 | 0.27 | 0.32 | 0.12 | 0.21 | 12.40 | 100.45 |
| SZ-30 | 27.90 | 19.72 | 34.02 | 3.53 | 0.44 | 0.07 | 0.09 | 0.32 | 0.13 | 0.22 | 12.43 | 98.87 |
| SZ-31 | 28.69 | 21.46 | 31.28 | 3.90 | 0.44 | 0.06 | 0.21 | 0.30 | 0.17 | 0.28 | 12.39 | 99.18 |
| SZ-32 | 31.50 | 23.76 | 26.54 | 4.94 | 0.43 | 0.06 | 0.31 | 0.21 | 0.23 | 0.30 | 12.69 | 100.97 |
| SZ-33 | 36.38 | 25.35 | 19.56 | 4.95 | 0.41 | 0.06 | 0.23 | 0.18 | 0.10 | 0.23 | 12.53 | 99.97 |
| SZ-34 | 41.04 | 21.00 | 21.58 | 4.81 | 0.43 | 0.02 | 0.22 | 0.18 | 0.07 | 0.28 | 10.72 | 100.35 |
| SZ-35 | 41.95 | 21.22 | 21.64 | 4.43 | 0.37 | 0.06 | 0.45 | 0.20 | 0.07 | 0.28 | 10.54 | 101.20 |
| SZ-36 | 35.32 | 21.89 | 24.82 | 4.49 | 0.45 | 0.05 | 0.37 | 0.16 | 0.10 | 0.33 | 11.77 | 99.75 |
| SZ-37 | 35.30 | 21.99 | 24.84 | 4.47 | 0.44 | 0.06 | 0.41 | 0.16 | 0.12 | 0.34 | 11.77 | 99.90 |
| SZ-38 | 34.58 | 23.05 | 23.82 | 4.65 | 0.44 | 0.05 | 0.32 | 0.18 | 0.07 | 0.31 | 11.96 | 99.42 |
| SZ-39 | 31.80 | 25.05 | 24.38 | 4.76 | 0.47 | 0.07 | 0.27 | 0.27 | 0.10 | 0.29 | 12.17 | 99.62 |
| SZ-40 | 25.36 | 26.80 | 27.59 | 5.47 | 0.40 | 0.06 | 0.37 | 0.29 | 0.16 | 0.43 | 13.96 | 100.89 |
| SZ-41 | 34.74 | 24.43 | 22.34 | 4.42 | 0.47 | 0.06 | 0.28 | 0.33 | 0.11 | 0.27 | 12.19 | 99.64 |
| SZ-42 | 34.96 | 25.81 | 20.52 | 5.28 | 0.41 | 0.06 | 0.25 | 0.20 | 0.11 | 0.29 | 12.34 | 100.22 |
| SZ-43 | 46.36 | 14.25 | 15.08 | 3.44 | 4.51 | 8.76 | 2.53 | 1.00 | 3.14 | 0.336 | 3.14 | 99.07 |
| SZ-44 | 46.36 | 14.25 | 15.08 | 3.44 | 4.51 | 8.76 | 2.53 | 1.00 | 0.17 | 0.34 | 3.14 | 99.57 |
| SZ-45 | 44.84 | 15.56 | 15.28 | 3.58 | 4.45 | 7.84 | 2.48 | 1.04 | 0.17 | 0.35 | 4.20 | 99.78 |
| SZ-46 | 46.06 | 14.39 | 15.57 | 3.38 | 4.59 | 8.56 | 2.78 | 0.70 | 0.21 | 0.33 | 3.09 | 99.66 |
| SZ-47 | 47.43 | 13.74 | 14.45 | 3.14 | 4.77 | 9.32 | 3.08 | 0.62 | 0.22 | 0.33 | 2.23 | 99.33 |
| SZ-48 | 44.86 | 14.76 | 15.95 | 3.45 | 4.49 | 7.80 | 2.24 | 0.92 | 0.19 | 0.35 | 5.10 | 100.11 |
| SZ-49 | 48.24 | 13.45 | 14.59 | 3.16 | 4.81 | 9.44 | 3.16 | 0.83 | 0.21 | 0.34 | 1.44 | 99.66 |

三者含量波动幅度较大。

黄土层和红土层中的 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 明显要高于表土层, 以红土层中的 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 最高, 这表明在强淋溶作用下表土层中的 Fe、Al 可能有部分向下移动或者侧向淋失, 并且表土层中淋失的 Fe 可能没有富存于黄土层中。2.25~2.6 m, $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 呈下降趋势, $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 变化范围在 19.56%~65.22%; 在 2.6~3.1 m, $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 呈上升趋势, 变化范围在 19.56%~27.59%, 其可能是由于铁质层的形成造成了这一层位上的 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 变化。 $w(\text{TiO}_2)$

整体相对于母岩富集, 且红土层中 $w(\text{TiO}_2)$ 高于其他层位。 $w(\text{SiO}_2)$ 、 $w(\text{MgO})$ 、 $w(\text{Na}_2\text{O})$ 、 $w(\text{CaO})$ 含量明显减少, 随着深度降低, $w(\text{Na}_2\text{O})$ 、 $w(\text{CaO})$ 逐渐趋于稳定, 接近于零, $w(\text{SiO}_2)$ 在 10.08%~41.04% 之间波动。母岩中 $w(\text{K}_2\text{O})$ 低于 $w(\text{Na}_2\text{O})$, 但在分界处(4.2~4.3 m), $w(\text{K}_2\text{O})$ 较母岩含量增加且高于 $w(\text{Na}_2\text{O})$; 2.2~3.8 m 之间, $w(\text{K}_2\text{O})$ 在 0.5% 以下, 与 $w(\text{Na}_2\text{O})$ 相近, 2.2 m 以上, $w(\text{K}_2\text{O})$ 再次增长, 达到 0.74% 以上。一般地, Na、K 作为同族元素, 具有相似地球化学性质, 在表生地球环境中表现为亏损特征^[20], 但是风化剖面中 K_2O 相对于 Na_2O 富集, 可能是粘土矿物含量的增加使得 K_2O 相对较强富集。

3.1.2 常量元素迁移率

易迁移元素的淋失往往会导致不迁移元素的富集, 因此需选取不易迁移元素作为参照真实的反应元素的地球化学特征。一般的不迁移元素有 Al、Ti、Zr, 母岩不同, 选择的不迁移元素也不同。在基性岩形成的风化剖面中, 一般选择 Ti 作为不迁移元素^[21-22]。因此本文选取了 Ti 作为不迁移元素计算常量元素的迁移率, 图 4 为常量元素的迁移率随深度的变化, 迁移率计算方法:

$$\Delta/\% = \{ [w_j/w(\text{Ti})]_s / [w_j/w(\text{Ti})]_p - 1 \} \times 100 \quad (1)$$

w_j 和 $w(\text{Ti})$ 为元素 j 和 Ti 的含量, s 和 p 分别代表样品和原岩^[23]。 $\Delta > 0$, 则元素 j 相对元素 Ti 富集; $\Delta < 0$, 则元素 j 相对元素 Ti 亏损。

从图 4 中可以看出, SiO_2 、 MgO 、 Na_2O 、 K_2O 和 CaO 的迁移率曲线与其绝对含量变化曲线相似, 且迁移率均为负值, 产生淋失; Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 和 K_2O 的迁移率波动较大。从半风化玄武岩层开始, 往上 SiO_2 、 MgO 、 Na_2O 、 CaO 的迁移率开始急剧下降。 SiO_2 的迁移率介于 -69.11%~-35.93%, 平均为 -51.05%; MgO 迁移率介于 -94.41%~-71.67%, 平均为 -90.58%; CaO 的迁移率最接近 -100%, 平均值高达 -99.24%, 在剖面中几乎全部淋失; Na_2O 的迁移率介于 -99.76%~-72.16%, 平均为 -94.73%; K_2O 的迁移率介于 -88.89%~-8.45%, 平均为 -50.49%, 相对于 Na_2O 的迁移率小一些。而在铁质层以上 K_2O

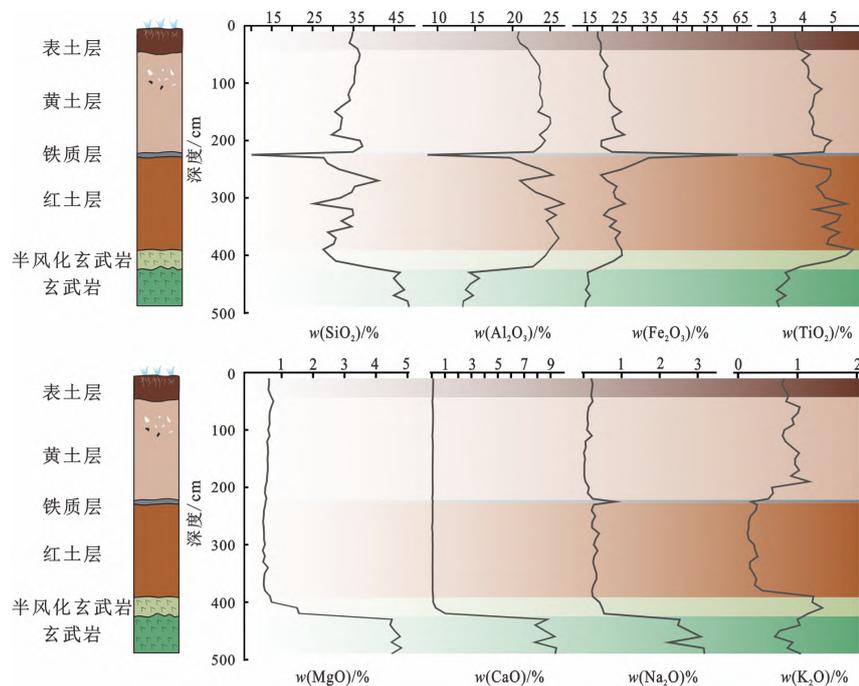


图 3 常量元素含量随深度变化

Fig. 3. The variations of contents of major elements of samples with various depths of sampling locations.

的迁移率介于 -44.97% ~ -16.22% 之间, Na_2O 迁移率始终小于 -90%, 可以看出剖面中的 K_2O 相对 Na_2O 更为富集。 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 迁移率除个别外均为正值, 平均为 26.02%、25.79%。铁质层中, Fe_2O_3 高度富集, 迁移率高达 388.14%, SiO_2 、 Al_2O_3 的迁移率达到最低值, 分别为 -77.88%、-30.81%。

3.1.3 风化强度指标

化学蚀变指数 (CIA) 作为化学风化强度的重要指标, 通常与硅铝率 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)、硅铝铁率 ($\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$) 一起用于判断表生化学风化强度。

CIA 值还可用来指示风化

环境, 化学风化越强, 则 CIA 值越大, 风化时的气候越潮湿炎热^[24]。硅铝铁率可用来指示风化强度, 也可反映脱硅富铁铝的程度大小, 硅铝率越小, 脱硅富铁铝的程度越高。CIA 值计算方法:

$$\text{CIA} = [w(\text{Al}_2\text{O}_3) / w(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO})] \times 100. \quad (2)$$

经计算得出, 红土剖面的 CIA 值变化范围为 83.2% ~ 97.38%, 平均为 94.75%, 风化强度为炎热潮湿环境下的强化学风化。从图 5 中可以看出, 从半风化玄武岩到表土层, CIA 表现出先升高后降低的趋势, CIA 最大值集中于红土层, 表明红土层为剖面中风化程度最强的区域。剖面的硅铝率、硅铝铁率变化趋势相对复杂: 1.9 m 以下波动较大, 铁质层上下波动最明显, 变化范围分别为 1.61 ~ 3.32、0.34 ~ 2.0;

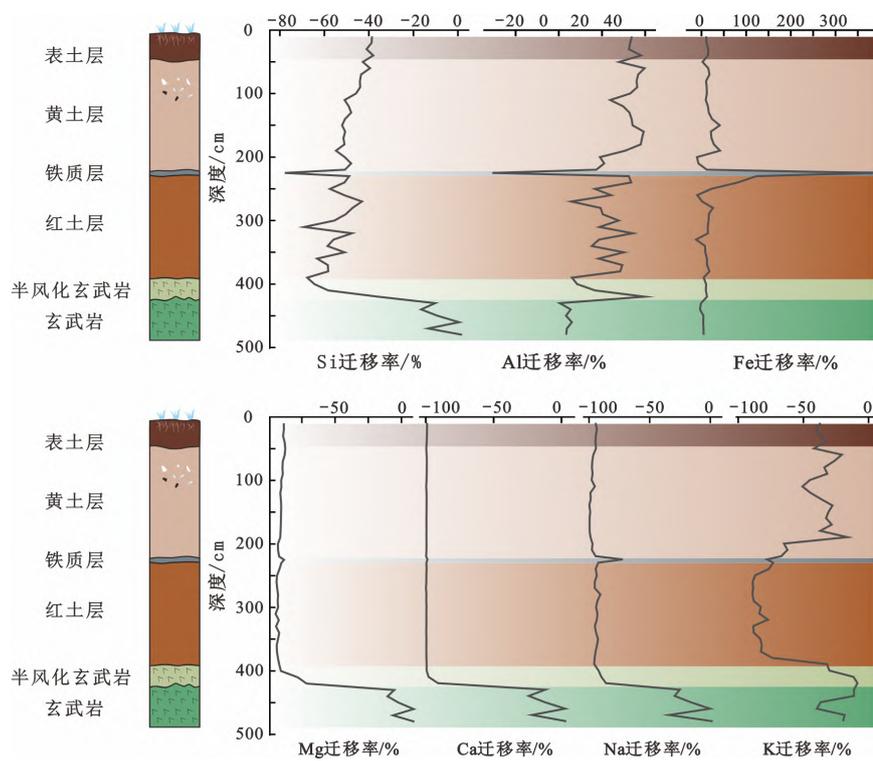


图 4 红土剖面常量元素相对于 Ti 元素的迁移率

Fig. 4. Mobility values of some major elements relative to Ti element of various samples in the laterite profile.

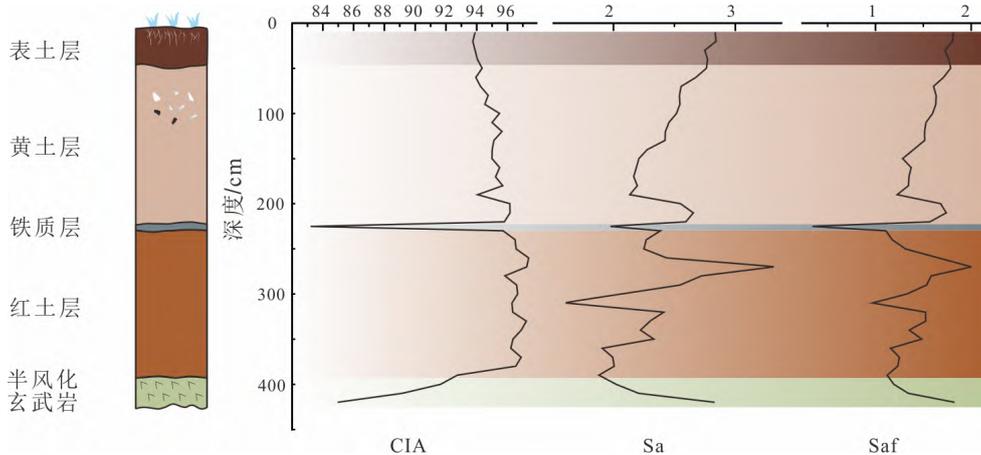


图 5 红土剖面风化强度特征变化

Fig. 5. The changes of some weathering intensity parameters for samples from various layers of the laterite profile.

1.9 m 以上,呈递增趋势。剖面的硅铝率、硅铝铁率变化虽大,但其最低值大多数都集中于红土层中,说明红土层脱硅富铁铝的程度相对高于其他层,风化程度也相对高于其它层。

3.2 Sc 及稀土元素变化特征

Sc 和稀土元素含量列于表 2。图 6 为常量元素 Fe_2O_3 和 TiO_2 、风化强度指标 CIA、Sc 元素、 ΣREE (不含 Ce) 及 δCe 随深度的变化组合图,表 2 为沙子剖面 Sc、稀土元素含量及 δCe 。从图 6d 中可以看到, Sc 元素含量在风化壳中的含量都相对于母岩富集,在红土层中富集达到最大,红土层底部最为富集,从红土层底部到表土层 Sc 元素含量呈递减趋势,但在铁质层中的含量仅为 24.3×10^{-6} 。图 6e 中 ΣREE (不含 Ce) 含量在半风化玄武岩层及红土层底部较为富集,红土层底部往上 ΣREE (不含 Ce) 含量减少,到红土层顶部出现较大波动。 ΣREE (不含 Ce) 含量在黄土层中较为稳定,但黄土层顶部及以上层位时, ΣREE (不含 Ce) 含量相对黄土层增长,其可能与粘土矿物的含量变化有关。图 6f 中可以看到,风化壳中 δCe 值都大于母岩,且都大于 1.0,为正异常 红土层中 δCe 值都在 2.0 以上,铁质层 δCe 值为 4.04,铁质层以上 δCe 值降低至 2.0 以下。

3.3 红土剖面各层位矿物组合

图 7 为红土剖面中矿物组合变化。从图 7 中可以看到,玄武岩原岩中矿物主要为透辉石、

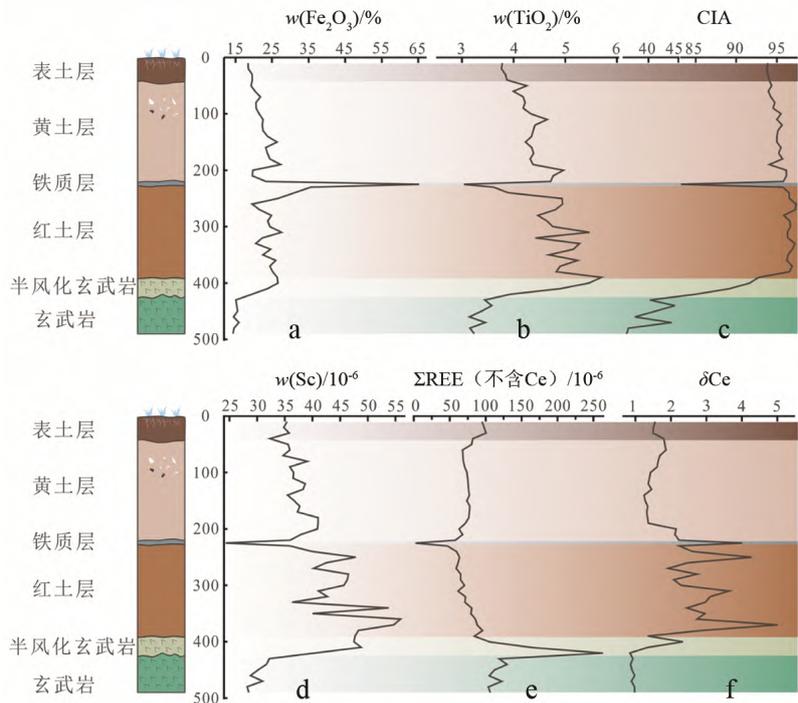


图 6 元素特征变化组合图

Fig. 6. Combined diagrams of characteristic changes for parameters of elements.

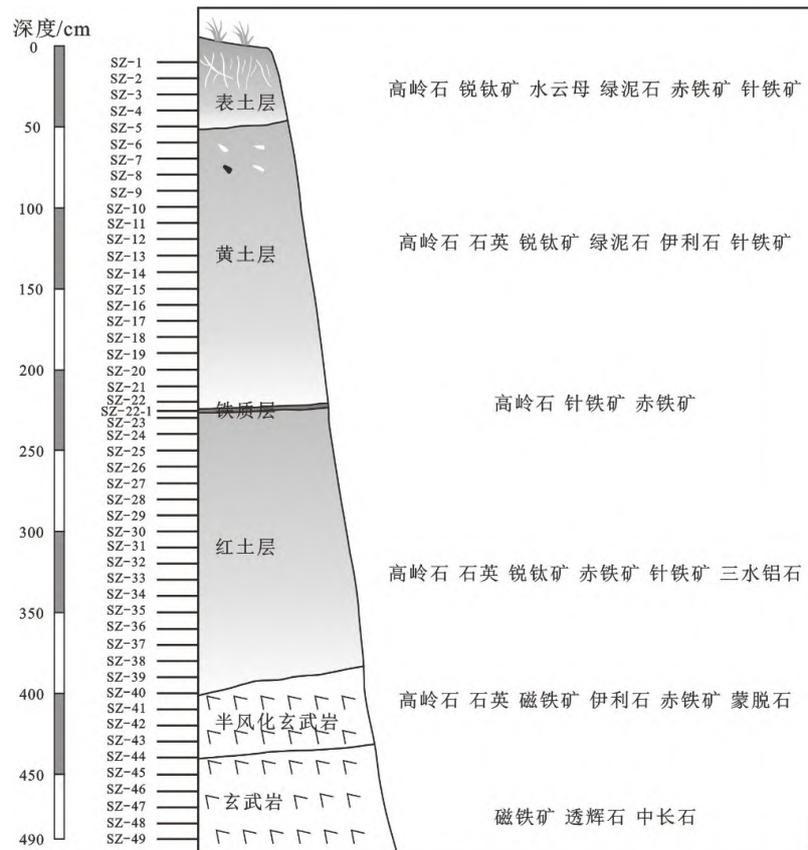


图 7 红土剖面矿物组合变化

Fig. 7. Changes of mineral assemblages of various layers in the laterite profile.

表2 沙子剖面 Sc 及稀土元素含量 ($w_B/10^{-6}$)

Table 2. The contents of Sc and rare earth elements of samples in the Shazi profile

| 样品号 | Sc | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | δCe |
|---------|------|-------|--------|-------|-------|-------|------|-------|------|-------|------|------|------|------|------|-------------|
| SZ-1 | 35.4 | 26.40 | 95.00 | 7.64 | 31.40 | 6.68 | 1.63 | 5.37 | 0.91 | 5.84 | 1.17 | 3.39 | 0.51 | 3.37 | 0.50 | 1.57 |
| SZ-2 | 34.8 | 27.80 | 95.90 | 7.82 | 32.10 | 7.05 | 1.72 | 5.54 | 0.95 | 5.85 | 1.21 | 3.46 | 0.52 | 3.40 | 0.51 | 1.52 |
| SZ-3 | 35.8 | 28.00 | 97.80 | 8.25 | 33.00 | 7.26 | 1.80 | 5.88 | 0.97 | 6.09 | 1.21 | 3.48 | 0.53 | 3.43 | 0.51 | 1.51 |
| SZ-4 | 32.3 | 22.70 | 93.20 | 6.35 | 25.70 | 5.55 | 1.43 | 4.88 | 0.84 | 5.54 | 1.15 | 3.36 | 0.52 | 3.46 | 0.52 | 1.82 |
| SZ-5 | 35.6 | 22.80 | 93.70 | 6.17 | 24.70 | 5.41 | 1.38 | 4.69 | 0.84 | 5.50 | 1.16 | 3.37 | 0.51 | 3.45 | 0.51 | 1.85 |
| SZ-6 | 35.9 | 20.60 | 82.40 | 4.99 | 19.80 | 3.97 | 1.02 | 3.79 | 0.69 | 4.66 | 1.04 | 3.08 | 0.48 | 3.26 | 0.49 | 1.90 |
| SZ-7 | 34.7 | 21.20 | 77.30 | 5.18 | 19.50 | 4.03 | 1.05 | 3.69 | 0.69 | 4.67 | 1.04 | 3.13 | 0.47 | 3.23 | 0.49 | 1.73 |
| SZ-8 | 39.1 | 21.30 | 74.20 | 5.02 | 19.80 | 3.96 | 1.05 | 3.73 | 0.69 | 4.81 | 1.07 | 3.16 | 0.49 | 3.30 | 0.51 | 1.68 |
| SZ-9 | 35.9 | 22.30 | 76.50 | 5.26 | 20.50 | 4.15 | 1.07 | 3.85 | 0.69 | 4.68 | 1.02 | 3.07 | 0.47 | 3.22 | 0.48 | 1.65 |
| SZ-10 | 36.6 | 23.60 | 70.90 | 5.44 | 21.10 | 4.27 | 1.13 | 4.02 | 0.75 | 4.93 | 1.08 | 3.24 | 0.49 | 3.35 | 0.51 | 1.47 |
| SZ-11 | 36.5 | 23.90 | 70.00 | 5.44 | 21.30 | 4.22 | 1.12 | 4.02 | 0.76 | 5.16 | 1.14 | 3.34 | 0.52 | 3.46 | 0.52 | 1.44 |
| SZ-12 | 38.7 | 24.90 | 70.00 | 5.43 | 21.40 | 4.27 | 1.12 | 3.98 | 0.74 | 5.03 | 1.09 | 3.26 | 0.49 | 3.34 | 0.51 | 1.41 |
| SZ-13 | 38.3 | 24.50 | 74.30 | 5.47 | 21.30 | 4.38 | 1.16 | 4.09 | 0.78 | 5.25 | 1.17 | 3.45 | 0.52 | 3.54 | 0.53 | 1.50 |
| SZ-14 | 35.5 | 24.70 | 64.80 | 5.67 | 21.90 | 4.44 | 1.16 | 4.12 | 0.78 | 5.38 | 1.16 | 3.47 | 0.52 | 3.56 | 0.53 | 1.28 |
| SZ-15 | 36.7 | 24.30 | 64.60 | 5.43 | 20.50 | 4.22 | 1.13 | 4.03 | 0.72 | 4.91 | 1.09 | 3.20 | 0.50 | 3.35 | 0.51 | 1.32 |
| SZ-16 | 37.7 | 26.20 | 72.50 | 5.63 | 21.40 | 4.31 | 1.19 | 4.12 | 0.76 | 5.13 | 1.14 | 3.39 | 0.52 | 3.60 | 0.54 | 1.40 |
| SZ-17 | 37.3 | 26.00 | 70.80 | 5.67 | 21.10 | 4.27 | 1.18 | 4.08 | 0.75 | 5.14 | 1.12 | 3.37 | 0.52 | 3.57 | 0.54 | 1.37 |
| SZ-18 | 41.0 | 25.60 | 70.70 | 5.54 | 20.90 | 4.22 | 1.17 | 4.12 | 0.76 | 5.11 | 1.12 | 3.36 | 0.52 | 3.53 | 0.53 | 1.37 |
| SZ-19 | 41.0 | 23.80 | 67.20 | 5.24 | 19.70 | 4.02 | 1.11 | 3.89 | 0.71 | 4.80 | 1.06 | 3.17 | 0.49 | 3.33 | 0.51 | 1.39 |
| SZ-20 | 40.9 | 19.80 | 88.40 | 4.40 | 16.80 | 3.55 | 0.98 | 3.53 | 0.66 | 4.63 | 1.05 | 3.24 | 0.50 | 3.42 | 0.51 | 1.41 |
| SZ-21 | 37.9 | 21.80 | 94.70 | 4.68 | 18.10 | 3.78 | 1.06 | 3.83 | 0.70 | 4.93 | 1.12 | 3.36 | 0.53 | 3.55 | 0.54 | 2.22 |
| SZ-22 | 36.0 | 18.20 | 83.90 | 3.99 | 15.80 | 3.42 | 0.91 | 3.28 | 0.58 | 4.00 | 0.91 | 2.79 | 0.44 | 3.00 | 0.47 | 2.20 |
| SZ-22-1 | 24.3 | 12.4 | 115.0 | 3.59 | 15.5 | 3.39 | 0.90 | 3.15 | 0.48 | 2.90 | 0.60 | 1.65 | 0.24 | 1.55 | 0.23 | 4.04 |
| SZ-23 | 35.9 | 13.50 | 65.30 | 3.33 | 13.50 | 3.04 | 0.81 | 2.83 | 0.49 | 3.21 | 0.73 | 2.23 | 0.36 | 2.47 | 0.40 | 2.31 |
| SZ-24 | 39.9 | 16.90 | 95.10 | 4.13 | 17.30 | 3.93 | 1.04 | 3.77 | 0.62 | 4.07 | 0.90 | 2.82 | 0.44 | 3.04 | 0.48 | 4.04 |
| SZ-25 | 47.8 | 16.90 | 158.00 | 4.26 | 17.90 | 4.21 | 1.18 | 4.37 | 0.72 | 4.83 | 1.08 | 3.36 | 0.53 | 3.66 | 0.59 | 2.28 |
| SZ-26 | 42.5 | 16.60 | 88.80 | 4.10 | 17.10 | 4.05 | 1.18 | 4.24 | 0.73 | 4.81 | 1.07 | 3.23 | 0.50 | 3.52 | 0.55 | 2.67 |
| SZ-27 | 40.2 | 15.60 | 65.40 | 3.93 | 16.40 | 4.01 | 1.19 | 4.26 | 0.75 | 4.82 | 1.03 | 2.98 | 0.44 | 3.04 | 0.46 | 4.36 |
| SZ-28 | 46.5 | 17.60 | 106.0 | 4.49 | 19.30 | 4.62 | 1.35 | 4.71 | 0.78 | 4.93 | 1.02 | 2.89 | 0.43 | 2.84 | 0.43 | 1.96 |
| SZ-29 | 46.3 | 17.90 | 81.20 | 4.50 | 18.70 | 4.55 | 1.31 | 4.73 | 0.78 | 4.95 | 1.04 | 2.95 | 0.44 | 2.90 | 0.43 | 2.79 |
| SZ-30 | 45.7 | 19.50 | 97.10 | 4.87 | 20.30 | 4.66 | 1.30 | 4.77 | 0.80 | 5.23 | 1.15 | 3.44 | 0.51 | 3.35 | 0.51 | 2.12 |
| SZ-31 | 41.1 | 16.20 | 129.0 | 4.11 | 17.30 | 4.18 | 1.15 | 4.38 | 0.75 | 5.06 | 1.12 | 3.23 | 0.48 | 3.08 | 0.45 | 2.33 |
| SZ-32 | 42.7 | 20.30 | 138.0 | 5.14 | 21.20 | 4.88 | 1.31 | 4.92 | 0.80 | 5.12 | 1.10 | 3.16 | 0.47 | 3.08 | 0.46 | 3.70 |
| SZ-33 | 36.3 | 18.50 | 121.0 | 4.75 | 20.10 | 4.96 | 1.40 | 5.20 | 0.89 | 5.90 | 1.27 | 3.64 | 0.53 | 3.52 | 0.52 | 3.17 |
| SZ-34 | 53.8 | 21.40 | 115.0 | 5.45 | 22.90 | 5.46 | 1.51 | 5.66 | 0.96 | 6.50 | 1.42 | 4.15 | 0.60 | 3.95 | 0.58 | 3.02 |
| SZ-35 | 40.0 | 21.50 | 141.0 | 5.61 | 23.40 | 5.45 | 1.46 | 5.52 | 0.92 | 5.86 | 1.29 | 3.81 | 0.56 | 3.57 | 0.54 | 2.50 |
| SZ-36 | 55.9 | 22.70 | 139.0 | 6.06 | 26.00 | 6.15 | 1.61 | 5.75 | 0.96 | 6.28 | 1.33 | 3.97 | 0.58 | 3.83 | 0.57 | 3.01 |
| SZ-37 | 54.7 | 22.70 | 259.0 | 6.32 | 27.10 | 6.40 | 1.70 | 6.16 | 0.98 | 6.26 | 1.36 | 4.00 | 0.60 | 4.02 | 0.61 | 2.78 |
| SZ-38 | 48.3 | 26.60 | 171.0 | 7.06 | 30.00 | 6.78 | 1.89 | 6.36 | 0.98 | 6.39 | 1.29 | 3.66 | 0.54 | 3.59 | 0.52 | 5.07 |
| SZ-39 | 47.7 | 23.30 | 68.80 | 5.92 | 25.00 | 6.14 | 1.63 | 5.56 | 0.94 | 6.04 | 1.29 | 3.77 | 0.55 | 3.59 | 0.53 | 2.92 |
| SZ-40 | 47.5 | 26.70 | 144.0 | 7.66 | 33.50 | 8.29 | 2.25 | 7.39 | 1.25 | 7.69 | 1.52 | 4.22 | 0.61 | 3.97 | 0.56 | 1.37 |
| SZ-41 | 48.8 | 42.50 | 134.0 | 12.50 | 54.80 | 13.20 | 3.52 | 11.30 | 1.80 | 10.60 | 2.00 | 5.52 | 0.77 | 4.96 | 0.70 | 2.36 |
| SZ-42 | 40.5 | 68.10 | 137.0 | 21.1 | 91.9 | 21.6 | 5.82 | 18.0 | 2.78 | 15.4 | 2.81 | 7.41 | 1.02 | 6.31 | 0.85 | 0.85 |
| SZ-43 | 32.2 | 32.67 | 67.51 | 8.64 | 37.60 | 8.84 | 2.70 | 8.45 | 1.34 | 8.19 | 1.58 | 4.14 | 0.57 | 3.54 | 0.51 | 0.85 |
| SZ-44 | 31.7 | 36.12 | 69.56 | 9.60 | 41.50 | 9.84 | 2.87 | 9.03 | 1.40 | 8.58 | 1.64 | 4.26 | 0.60 | 3.72 | 0.53 | 0.94 |
| SZ-45 | 30.2 | 28.25 | 59.52 | 8.38 | 36.80 | 8.69 | 2.60 | 8.07 | 1.30 | 7.97 | 1.52 | 3.98 | 0.57 | 3.50 | 0.50 | 0.88 |
| SZ-46 | 28.8 | 27.60 | 61.34 | 7.65 | 33.90 | 7.98 | 2.37 | 7.55 | 1.19 | 7.34 | 1.42 | 3.68 | 0.52 | 3.20 | 0.46 | 0.91 |
| SZ-47 | 31.0 | 31.91 | 65.33 | 9.23 | 40.20 | 9.43 | 2.82 | 8.82 | 1.38 | 8.37 | 1.60 | 4.12 | 0.58 | 3.53 | 0.50 | 0.99 |
| SZ-48 | 28.2 | 25.23 | 58.55 | 7.76 | 33.80 | 8.24 | 2.41 | 7.93 | 1.23 | 7.57 | 1.45 | 3.78 | 0.52 | 3.22 | 0.45 | 0.89 |
| SZ-49 | 28.5 | 27.17 | 61.70 | 7.90 | 34.60 | 8.16 | 2.47 | 7.96 | 1.25 | 7.55 | 1.48 | 3.82 | 0.53 | 3.26 | 0.46 | 0.98 |

中长石、磁铁矿；半风化层中矿物主要为石英、高岭石、伊利石、赤铁矿、磁铁矿和蒙脱石；红土层主要为赤铁矿、针铁矿、三水铝石、锐钛矿、石英和高岭石；铁质层主要为高岭石、针铁矿和赤铁矿；黄土层中主要为石英、高岭石、锐钛矿、斜绿泥石、伊利石和针铁矿；表土层中为高岭石、锐钛矿、白云母、赤铁矿和三水铝石。

据此推断，红土剖面风化过程中矿物变化规律：风化早期，原岩中透辉石和中长石分解形成高岭石、伊利石和蒙脱石，部分磁铁矿氧化为赤铁矿。随后伊利石和蒙脱石在红土层中继续风化，形成三水铝石，磁铁矿完全氧化形成针铁矿和赤铁矿，而由于三价铁含量的增加使得土层呈砖红色。黄土层和表土层中以粘土矿物居多，如高岭石、绿泥石、伊利石等。云母矿物中的钾为土壤钾素的重要来源。半风化层、黄土层和表土层中出现含量较高的云母矿物，以伊利石居多， $w(K_2O)$ 亦在 3 个层位中相对增加，因此云母矿物的增加必然引起土层中钾元素含量的升高。

3.4 Sc 及 ΣREE (不含 Ce) 含量与常量元素含量的相关性

图 8 相关性图解显示，红土风化壳中 Sc 含量与 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 含量显著的正相关关系($p>0$)，相关性由高到低依次为 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 ，即剖面中 Sc 元素赋存在锐钛矿、铁(氢)氧化物及粘土矿物中。图 8d 显示，Sc 含量与 K_2O 含量没有明显的相关性，由此推测，含钾粘土矿物对 Sc 的吸附作用非常弱。图 8e, f 中可以看到， ΣREE (不含 Ce) 含量与 Al_2O_3 没有明显的正相关关系，与 K_2O 含量表现出明显的正相关关系 ($p>0$)，由此可知，含钾粘土矿物的含量能显著影响剖面中 ΣREE (不含 Ce) 含量。

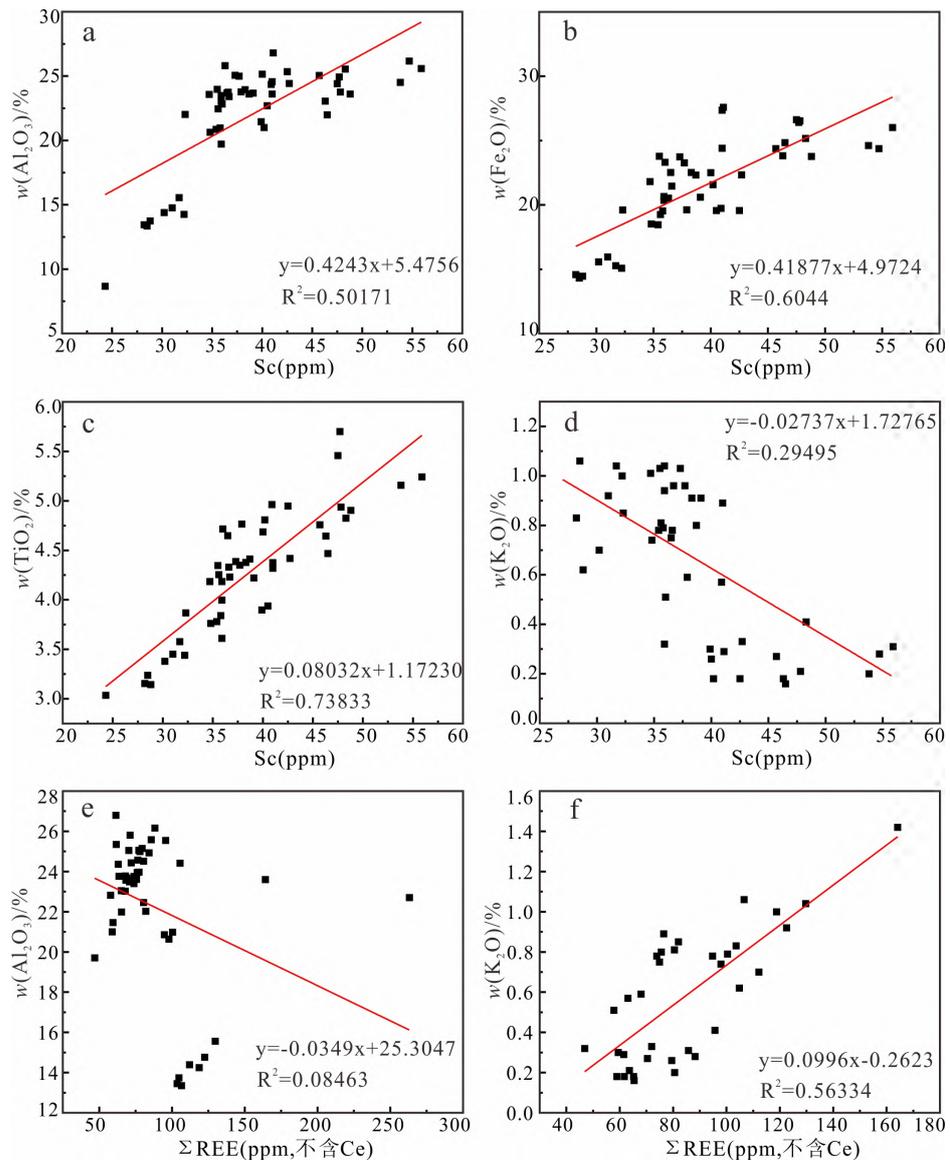


图 8 Sc、 ΣREE (不含 Ce)含量与常量元素含量的相关性

Fig. 8. Correlations between contents of respective Sc, ΣREE (without Ce) and major elements.

4 讨论

4.1 物源分析

由于稀土元素在风化和沉积过程中相对难以发生分馏,可很好的保留源区的地球化学信息,常被用来追踪沉积物的物质来源^[25-27]。沙子剖面表层土、红土以及黄土的稀土配分模式,与下伏峨眉山玄武岩分配模式较为一致,均表现为右倾、LREE 富集型,具有较高的 $(La/Yb)_N$,轻重稀土分馏明显(图 9),反映其主要物源为峨眉山玄武岩。在 $(La/Yb)_N-\Sigma REE$ 图解中,沙子剖面各岩性组成均落入大陆拉斑玄武岩区域(图 10)。

相比于玄武岩,沙子风化壳各岩性具有明显的 Ce 正异常,前人研究表明,Ce 正异常是风化壳剖面氧化还原条件的表现。氧化条件下, Ce^{4+} 与其他稀土元素表现出不同的地球化学行为,从而导致了 Ce 的异常^[28-32]。因此,Ce 的异常是风化过程中氧化还原环境的指示剂,但不能用来指示母岩的来源。相反,Eu 的异常对判断母岩的物源具有较好的指示意义。沉积岩通常表现为对源岩的继承性特征,一般由中酸性火成岩风化形成的沉积岩多具有明显的负 Eu 负异常;由玄武岩等基性岩风化形成沉积岩则无负 Eu 异常或显示较弱的负 Eu 异常。目前,尚未有研究证实风化壳剖面中氧化还原条件的变化会导致 Eu 异常的变化^[33],因此风化壳中 Eu 异常的形成可能主要由源岩物质组分所引

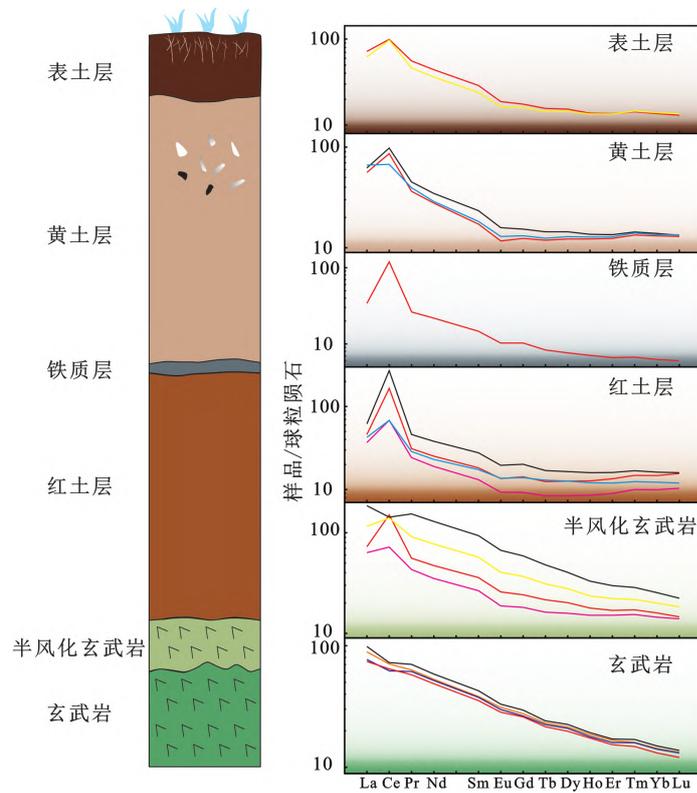


图 9 沙子剖面稀土配分模式图

Fig. 9. The characteristic REE patterns of samples from various layers in the Shazi profile.

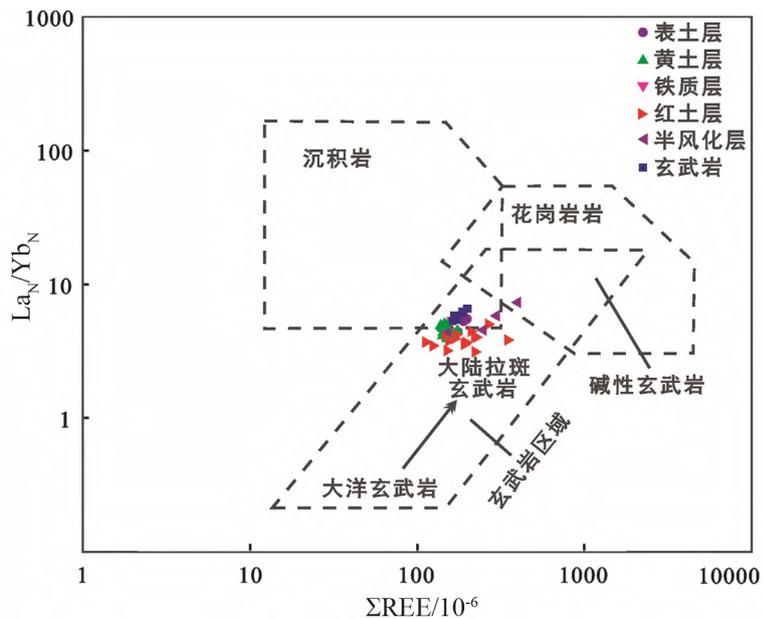


图 10 沙子剖面 $(La/Yb)_N-\Sigma REE$ 图解

Fig. 10. The $(La/Yb)_N-\Sigma REE$ diagram for samples of various layers in the Shazi profile.

起。如图 9 所示,本次研究的剖面中各岩性具有较为弱的负 Eu 异常,暗示剖面风化壳的物质来源主要是玄武岩。Sun 等^[34]通过对晴隆沙子矿床中碎屑锆石形态、微量元素、年龄和 Hf 同位素以及矿区各类不同岩石的矿物学和地球化学的研究,亦认为晴隆沙子矿床物源是峨眉山玄武岩。

综上所述,稀土元素特征、配分模式以及锆石矿物学等均表明,本次研究的沙子剖面的物质来源主要为峨眉山玄武岩。

4.2 风化壳中代表性元素的变化特征及其机理

研究结果显示,沙子剖面是峨眉山玄武岩风化的产物。已有研究表明,玄武岩的风化可分为如下 4 个阶段:

1) 碎屑阶段

以物理风化为主,母岩被机械破碎,形成岩石或矿物的碎屑;

2) 饱和硅铝阶段

a. 化学风化开始,盐类矿物如氯化物和硫酸盐全部被溶解,带出 Cl^- 和 SO_4^{2-} ;

b. 在氧和水的共同作用下,辉石和斜长石等硅酸盐矿物分解,游离出碱金属和碱土金属(Na、K、Ca、Mg)等;

c. 析出的阳离子使溶液呈碱性或中性,并使部分 SiO_2 转入溶液;

d. 形成粘土矿物——如蒙脱石(含 Ca)等;

3) 酸性硅铝阶段

a. 几乎全部的 Ca、Na、Mg、K 被带出;

b. SiO_2 进一步进入溶液,介质由中/碱性转为酸性;

c. 形成不含 Ca、Na、Mg、K 的高岭石,上个阶段形成的蒙脱石被破坏。

4) 铝铁土阶段

a. 硅酸盐矿物彻底被分解,全部可移动元素都被带走;

b. 形成水铝矿、褐铁矿、针铁矿、赤铁矿以及蛋白石等。

上述 4 个阶段是一个完整的玄武岩母岩风化过程,元素在风化剖面的变化情况可反映母岩的风化阶段。沙子剖面中,相对于母岩,易迁移元素 Ca、Mg、Na、K 发生了明显的丢失,惰性元素(Fe、Al、Ti)发生了相对富集。XRD 分析表明,沙子剖面中红土主要由高岭石、石英、锐钛矿、针铁矿、赤铁矿以及三水铝石组成(图 11)。元素变化特征和矿物组成表明,沙子剖面处于玄武岩风化的晚期阶段。

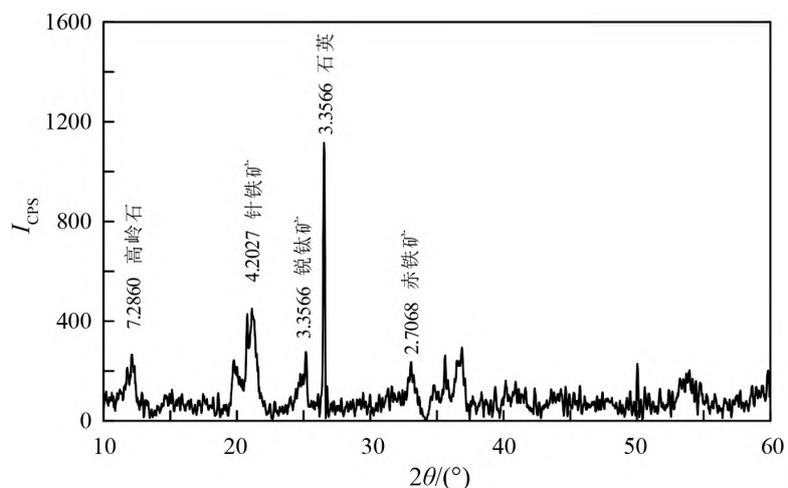


图 11 沙子剖面中典型红土 XRD 谱图

Fig. 11. XRD spectrum for the typical laterite in the Shazi profile.

4.3 稀土和钨在风化过程的变化趋势

稀土元素和钨都位于第三副族,均可在风化过程中富集并达到经济品位,然而两者在风化过程中地球化学行为的差异,导致了两者可能会发生分异。

一般认为风化壳中的稀土是以离子吸附的形式赋存在粘土矿物的表面^[29,35-36]。在玄武岩风化早期, 蒙脱石是最为主要的粘土矿物。蒙脱石是 2 : 1 型粘土矿物, 其吸附能力主要取代结构吸附活性中心所提供, 吸附能力强, 因此早期蒙脱石的形成, 限制了 REE 的活动。随着风化作用的加强, 风化壳中, 高岭石取代了蒙脱石。稀土元素在粘土矿物中的吸附-解吸行为制约了稀有元素在风化壳的分布, Li 等 (2020) 的研究表明, 风化壳下部的高岭石结晶度很低, 而上部以微米级的自形高岭石为主。粘土矿物形态的变化指示一个关键的转变过程, 即结晶较低的纳米级高岭石在风化过程中合并, 并转变成微米级的自形高岭石^[29]。在这个转变过程中, 粘土矿物的孔隙度和表面积均大幅减少, 而结晶度增加, 从而减少了粘土矿物的吸附位置, 造成吸附能力的下降, 这直接导致风化壳下部的高岭石更能有效的吸附稀土元素。因此, 粘土矿物随着风化过程的转变会导致上部稀土的解吸, 而这些解吸的稀土元素随着下渗的土壤溶液向下移动, 再在风化壳的下部被重新吸附^[37]。

钪的地球化学行为主要受制于蒙脱石和铁氧化物或氢氧化物。在玄武岩风化的早期, 单斜辉石主要被蒙脱石替代^[38], 在此过程中, 赋存在单斜辉石中的钪, 进入到蒙脱石的八面体中^[39]。因此, 在蒙脱石形成阶段, 尽管赋存在状态不同, 钪和稀土的地球化学行为均受蒙脱石的控制, 因此钪和稀土的分布规律应该是一致的。但随着风化程度的进一步加强, 风化早期形成的蒙脱石分解, 钪从蒙脱石被释放出来, 并被铁的氧化物和氢氧化物吸附^[39], 从而富集在全风化层之中。在全风化层, 因为活动性较强的元素发生了最大程度的淋失, 导致钪在这个层位发生了最大的富集, 因为如上所述, 在这个过程中, 稀土会发生活化转移, 主要赋存在风化壳的下部, 从而钪和稀土发生了分异。

正如 4.2 节所述, 沙子剖面处于玄武岩风化的晚期阶段, 粘土矿物以高岭石为主, 钪和稀土发生了分异, 钪主要在红土中富集, 而稀土主要在红土的下部富集 (图 6)。沙子剖面中, 稀土配分模式以明显的 Ce 正异常为特征 (图 9)。这是因为, 在氧化环境下, 铁氢氧化物对不同价态稀土元素具有很大的差别^[28,32,40-41]。铁的氢氧化物能有效吸附并禁锢氧化状态的 Ce⁴⁺于风化壳上部比较氧化的环境而其他稀土元素被向下淋滤, 因此导致 Ce 正异常。

4.4 风化壳钪矿床的形成模式

根据已有的研究结果, 根据本次的研究数据, 建立了如下的成矿模式 (图 12):

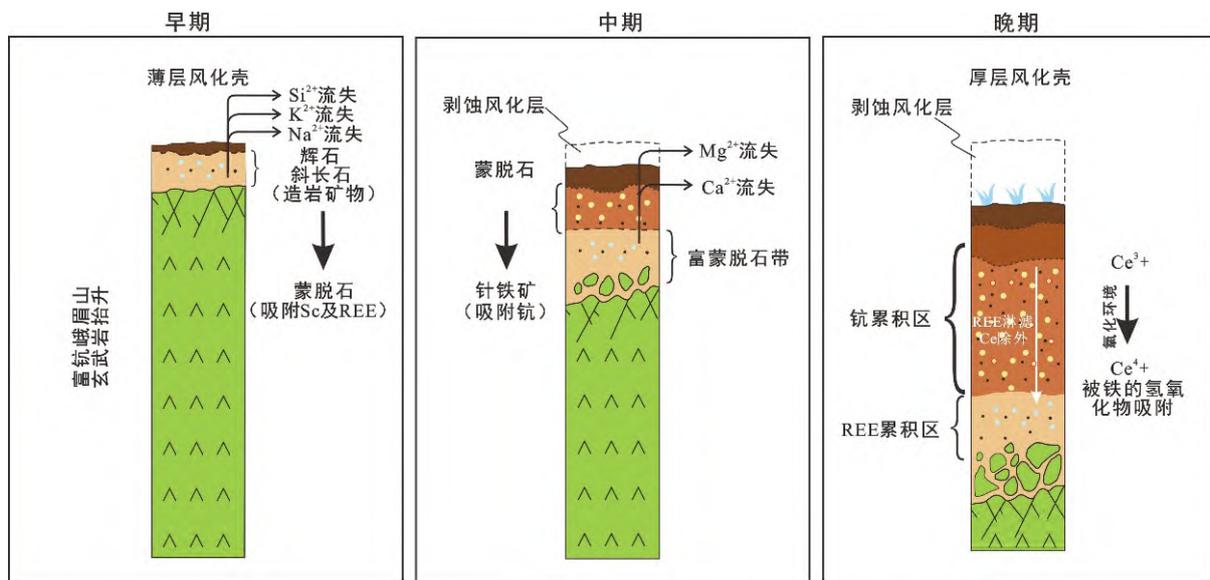


图 12 红土型钪矿床的成矿模式(据文献[10])

Fig. 12. The metallogenetic model of the laterite-type Sc deposit.

1) 风化早期: 以物理风化为主, 化学风化较弱, 易迁移元素少量丢失, 斜长石和单斜辉石发生分解。

2) 风化中期: 风化壳底部较弱的流水作用使得母岩的单斜辉石和长石分解, 在较为还原的条件下形成了蒙脱石, 钪和稀土同时赋存在蒙脱石中, 限制了两者的活动性, 保持了地球化学行为的一致性, 易迁移元素的流失, 导致了钪和稀土等惰性元素的相对富集。

3) 风化晚期: 蒙脱石等粘土矿物溶解, 钪主要以吸附的方式赋存在铁的氧化物或铁的氢氧化物中, 而稀土主要以吸附的方法存在的高岭石等粘土矿物中。随着易迁移元素的进一步丢失, 钪在红土层达到最大程度的富集, 而稀土元素向下淋滤, 在风化壳的下部富集。

世界上风化壳的形成与结构具有一定的相似性, 因此上述过程可能拓展到其他地区基性-超基性岩富钪红土型风化壳的形成过程中。

5 结 论

1) 常量元素数据分析显示, 沙子剖面均经历了强烈的脱硅去碱和富铁铝钛的作用, 镁和钙变化特征指示沙子剖面含较少的蒙脱石, 形成于风化的晚期阶段。CIA 指数亦表明, 沙子剖面经历了强烈的风化作用。

2) 沙子剖面的稀土元素具有明显的正 δCe 异常, 表明沙子剖面形成于强氧化环境。母岩中钪的含量以及风化程度控制了风化壳中钪的含量, 沙子剖面中的 Sc 在风化壳中相对母岩富集, 以红土层富集最明显, 沙子剖面富集程度为母岩的 1.26~1.96 倍。

3) 不同次生矿物对钪和稀土吸附能力的差别, 导致了钪和稀土元素在风化剖面中的富集层位不同。

参 考 文 献:

- [1] 朱敏杰, 沈春英, 丘泰. 稀有元素钪的研究现状[J]. 材料导报, 2006, 20: 379-381.
- [2] 候增谦, 陈俊, 翟明国. 战略性关键矿产研究现状与科学前沿[J]. 科学通报, 2020, 65(33): 3651-3652.
- [3] Williams-Jones A E, Vasyukova O V. The economic geology of scandium, the runt of the rare earth element litter[J]. Economic Geology, 2018, 113: 973-988.
- [4] 范亚洲, 周伟, 王子玺, 等. 稀土元素 Sc 的矿床类型及找矿前景[J]. 西部地质, 2014, 47(1): 234-243.
- [5] 陶旭云, 王佳新, 孙嘉, 等. 钪矿床主要类型与成矿机制[J]. 矿床地质, 2019, 38(5): 1023-1038.
- [6] Wang W, Pranolo Y, Cheng C Y. Metallurgical processes for scandium recovery from various resources: a review[J]. Hydrometallurgy, 2011, 108: 100-108.
- [7] 杨懿, 李宏熙. 稀有金属钪的资源循环提取技术途径探讨[J]. 矿冶, 2014, 23(3): 85-90.
- [8] Chakhmouradian A R, Wall F. Rare Earth Elements: Minerals, Mines, Magnets (and More) [J]. Elements, 2012, 8: 333-340.
- [9] Hein J R, Mizell K, Koschinsky A, et al. Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high- and green-technology applications: Comparison with land-based resources[J]. Ore Geology Reviews, 2013, 51: 1-14.
- [10] 周美夫, 李欣禧, 王振朝, 等. 风化壳型稀土和钪矿床成矿过程的研究进展和展望[J]. 科学通报, 2020, 65(33): 3809-3824.
- [11] US Geological Survey. Scandium[M]/Mineral Commodity Summaries. Reston, USA: U S Geological Survey, 2016: 146-147.
- [12] 聂爱国, 孙军, 张敏. 贵州晴隆沙子独立钪矿床形成条件及成因初探[J]. 贵州大学学报(自然科学版), 2018, 35(5): 31-36.
- [13] 聂爱国, 张敏, 孙军. 稀土元素钪形成大型独立钪矿床贵州的首次发现[J]. 贵州大学学报(自然科学版), 2018b, 35(4): 8-13.
- [14] Zhang M, Nie A G, Fei X, et al. Study on the element geochemical characteristics of the Shazi large-sized anatase ore deposit in Qinglong, Guizhou Province[J]. Chinese Journal of Geochemistry, 2014, 33(3): 316-323.
- [15] 高振敏, 李红阳, 杨竹森, 等. 滇黔地区主要类型金矿的成矿和找矿[M]. 北京: 地质出版社, 2002: 57-76.
- [16] 陈文一, 刘家仁, 王中刚, 等. 贵州峨眉山玄武喷发期的岩相古地理研究[J]. 古地理学报, 2003, 5(1): 1-28.
- [17] 王砚耕. 贵州西南部红土型金矿成矿背景及其控制因素[J]. 贵州地质, 1998(04): 299-304.
- [18] 王砚耕, 陈履安, 李兴中, 等. 贵州西南部红土型金矿特征及其分布规律[J]. 贵州地质, 2000(1): 2-13.
- [19] 张敏, 聂爱国, 张竹如. 贵州晴隆沙子锐钛矿床与黔西南红土型金矿床的成矿差异性[J]. 地质科技情报, 2016, 35(5): 126-130.
- [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.

- [21] Nesbitt H W, Wilson R E. Recent chemical weathering of basalt[J]. *American Journal of Science*, 1992, 292(10): 740-777.
- [22] Hill I G, Worden R H, Meighan I G. Yttrium: The immobility-mobility transition during basaltic[J]. *Geology*, 2000, 28(10): 923-926.
- [23] Nesbitt H W, Markovics G. Chemical processes affecting alkalis and alkaline earths during continental weathering[J]. *Geochemical et Cosmochimica Acta*, 1980, 44(11): 1659-1666.
- [24] 冯连君, 储雪蕾, 张启锐, 等. 化学蚀变指数(CIA)及其在新元古代碎屑岩中的应用[J]. *地学前缘*, 2003(4): 539-544.
- [25] McLennan S M, Taylor S R. *Sedimentary Rocks and Crustal Evolution: Tectonic Setting and Secular Trends*[J]. *The Journal of Geology*, 1991, 99(1): 1-21.
- [26] Cullers R L, Barrett T, Carlson R, et al. Rare-earth element and mineralogic changes in Holocene soil and stream sediment: A case study in the Wet Mountains, Colorado, U.S.A.[J]. *Chemical Geology*, 1987, 63(3/4): 275-297.
- [27] Taylor S R, McLennan S M. The continental crust: its composition and evolution[J]. *The Journal of Geology*, 1985, 94(4): 57-72.
- [28] Li M, Zhou M F, Williams-Jones A E. The genesis of regolith-hosted heavy rare earth element deposits: Insights from the world-class Zudong deposit in Jiangxi Province, south China[J]. *Economic Geology*, 2019, 114: 541-568.
- [29] Li M, Zhou M F, Williams-Jones A E. Controls on the dynamics of rare earth elements during subtropical hillslope processes and formation of regolith-hosted deposits[J]. *Economic Geology*, 2020, 115: 1097-1118.
- [30] Fu W, Li X, Feng Y, et al. Chemical weathering of S-type granite and formation of rare earth element (REE)-rich regolith in South China: Critical control of lithology[J]. *Chemical Geology*, 2019, 520: 33-51.
- [31] Sanematsu K, Kon Y, Imai A, et al. Geochemical and mineralogical characteristics of ion-adsorption type REE mineralization in Phuket, Thailand[J]. *Mineralium Deposita*, 2013, 48(4): 437-451.
- [32] 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: 519-535.
- [33] 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(1): 87-94.
- [34] Sun J, Zhao J Y, Nie A G. Zircon U-Pb dating and whole-rock elemental geochemistry of the Shazi anatase deposit in Qinglong, Western Guizhou, SW China[J]. *Acta Geochimica*, 2017, 36(2): 329-338.
- [35] Yang M, Liang X, Ma L, et al. Adsorption of REEs on kaolinite and halloysite: A link to the REE distribution on clays in the weathering crust of granite[J]. *Chemical Geology*, 2019, 525: 210-217.
- [36] Coppin F, Berger G, Bauer A, et al. Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite[J]. *Chemical Geology*, 2002, 182(1): 57-68.
- [37] 周美夫, 李欣禧, 王振朝, 等. 风化壳型稀土和铀矿床成矿过程的研究进展和展望[J]. *科学通报*, 2020, 65(33): 3809-3824.
- [38] Wilson M J. Weathering of the primary rock-forming minerals: Processes, products and rates[J]. *Clay Minerals*, 2004, 39: 233-266.
- [39] Chassé M, Griffin W L, Alard O, et al. Insights into the mantle geochemistry of scandium from a meta-analysis of garnet data[J]. *Lithos*, 2018, 310/311: 409-421.
- [40] Berger A, Janots E, Gnos E, et al. Rare earth element mineralogy and geochemistry in a laterite profile from Madagascar[J]. *Applied Geochemistry*, 2014, 41: 218-228.
- [41] Braun J J, Pagel M, Muller J P, et al. Cerium anomalies in lateritic profiles[J]. *Geochimica Et Cosmochim Acta*, 1990, 54(3): 781-795.