

## 老挝 Boloven 高原玄武岩风化壳中稀土元素富集与主量元素关系

杨社锋<sup>1, 2, 3</sup>, 方维萱<sup>1, 2\*</sup>, 胡瑞忠<sup>1</sup>, 王思德<sup>4</sup>, 魏 宁<sup>2</sup>

(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 550002; 2. 有色金属矿产地质调查中心北京资源勘查技术中心, 北京 100012; 3. 中国科学院研究生院, 北京 100039; 4. 北京东南亚资源科技有限公司, 北京 100012)

**摘要:** 老挝南部 Champasak 省东北部 Boloven 高原玄武岩喷发于晚中生代-新生代, 在长期热带季风气候和热带季雨林植被条件下, 高原玄武岩上已经发育砖红壤型风化壳。在一条风化壳剖面上采集了 11 件样品并在室内细碎到 200 目, 使用 X 射线荧光光谱仪分析了 11 个样品中的主量元素含量, 使用 ICP-MS 分析了 11 件样品 REE 含量。结果表明, 玄武岩风化壳中主量元素 Na<sub>2</sub>O 和 MgO 淋失量最大, K<sub>2</sub>O 和 CaO 淋失量次之, 并在淋失一定程度后淋失速度减慢; 样品 LR157 和 LR158 中 TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 分别为 6.07%, 1.45% 和 8.43%, 0.82%, 为整个剖面中的最高值; CaO 的含量是松散风化产物中的最高值。风化玄武岩(LR140, LR141)的∑REE 较低, 为  $57.8 \times 10^{-6}$  和  $87.9 \times 10^{-6}$ ; 随着玄武岩风化程度和成壤作用的加强, ∑REE 逐渐富集, 并在风化壳表土下(LR157, LR158)达到最高值  $1003 \times 10^{-6}$  和  $775 \times 10^{-6}$ 。风化壳中 LREE/HREE 值为 3.59~14.9, 稀土元素分布型式属轻稀土富集型。随着风化程度加深, Ce 由弱负异常逐渐变为强正异常, 而 Eu 由弱正异常逐渐变小并呈现出强负异常, 整个剖面中 Ce 正负异常和 Eu 正负异常的变化幅度较大。REE 在剖面中的分布与含 TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的矿物有明显的相关关系, 并且在 TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量最高的样品 LR157 和 LR158 中最为富集。REE 富集和 Ce 正异常出现在 pH 值为 5.23~6.12 的酸性和 Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> 为 0.007~0.13 的氧化环境下, 证明在酸性氧化环境也能出现 REE 富集。

**关键词:** 老挝 Boloven 高原; 玄武岩风化; REE 富集**中图分类号:** P611.2; O614.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4343(2007)04-0461-09

表生地球化学及成矿元素富集机制研究是当前和今后地质学和生态环境地球化学研究重要方向之一<sup>[1, 2]</sup>。稀土元素具有相似的地球化学性质, 其地球化学参数不仅用来研究矿床成因和流体地球化学示踪<sup>[3-14]</sup>, 而且用来研究岩石风化和成土、成矿过程的化学特征<sup>[15-22]</sup>。玄武岩在长期的湿热气候条件下, 在生物参与分解过程中, 经过脱盐基、脱硅和富铝化等表生作用, 能形成砖红壤型风化壳, 并发育红壤或砖红壤, 在一定条件下能形成红土型铝土矿<sup>[23, 24]</sup>, 其他能形成红土型铝土矿的母岩较多, 由沉积岩、变质岩、花岗岩等<sup>[24-26]</sup>。Boloven 高原玄武岩正在经历红土型铝土矿矿化过程, 但在表生作用过程中红土型铝土矿化稀土元素分布规律、富集特征及其富集机制处于研究空白状态。本文在研究老挝 Boloven 高原玄武岩等风化壳和表生地球化学基础上<sup>[27, 28]</sup>, 对本区砖红壤型风化壳中稀土元素富集特征进行研究, 并探讨

了稀土元素富集特点和机制。

## 1 Boloven 高原玄武岩概况

## 1.1 地质和地理概况

老挝与中国云南交界, 地处中南半岛腹地, 属热带季风型气候, 植被为热带季雨林。酸性-基性-超基性岩、沉积岩、变质岩分布于老挝全境, 遭受强烈风化, 部分地区发育砖红壤。目前在老挝共发现 3 处喜马拉雅期玄武岩: (1)更新世-全新世玄武岩, 主要分布于南部 Champasak(占巴塞)省东部的 Boloven(波罗芬)高原, 覆盖在上新世-更新世砂岩和侏罗纪-三叠纪含盐红层(厚约 2000 m)之上, 含盐红层之下为呵叻(Korat)建造(石炭系-二叠系)。(2)上新世-早更新世玄武岩, 分布在老挝中部 Nam Theum 河上游, Nam Non 和 Nam Noy 地区; Nam Theum 等地玄武岩可分为溢流喷发相和喷发相, 形成于大陆环境<sup>[29-33]</sup>。(3)中生代玄武岩分布在老挝

收稿日期: 2006-12-20; 修订日期: 2007-04-09

基金项目: 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学重点实验室开放基金和财政部境外矿产资源风险勘查项目联合资助项目

作者简介: 杨社锋(1971-), 男, 陕西大荔人, 博士研究生, 工程师; 研究方向: 表生地球化学

\* 通讯联系人 (E-mail: fangweixuan@tom.com)

西北部会晒(Bokeo)省的会塞村(Ban Houei Sai)附近, Sutherland 等研究玄武岩内蓝宝石中锆石包体年龄为 1.2 ~ 1.3 Ma<sup>[12]</sup>。同类玄武岩在泰国、柬埔寨、越南也有广泛分布, 其中越南 Xuanlorc 地区玄武岩同位素年龄为 0.65 ~ 0.70 Ma<sup>[31]</sup>。

波罗芬高原玄武岩从中新世开始喷发, 喷发时间为 5.7 Ma 年前<sup>[34]</sup>, 在波罗芬高原周围平原河谷中发现熔岩分布。波罗芬高原的边部山脚河谷中发现中新世玄武岩, 这说明波罗芬高原在晚白垩世-早第三纪就开始抬升, 中新世以前就形成强烈切割地貌。采集了 2 件弱风化玄武岩样品(LR140, LR141), 样品的 Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O 分别为 3.25%, 4.01%, SiO<sub>2</sub> 分别为 49.95% 和 49.54% (表 1), 属亚碱性玄武岩<sup>[35]</sup> (未考虑弱风化过程中 Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O 可能的淋失量)(图 1)。

波罗芬高原位于北纬 14°40' ~ 15°25' 之间, 面积超过 6000 km<sup>2</sup>, 为中南半岛降雨量最多地区之一, 年平均气温 20.1 °C, 年平均降雨量 3742.5 mm, 年平均相对湿度 60% ~ 83%<sup>[36]</sup>。高原玄武岩在高原稳定缓慢抬升、地形略有起伏、排水通畅、降水量充沛和干湿季节交替条件下, 经过强烈的表生作用, 形成了砖红壤型风化壳, 并在风化壳上部发育着铁铝土。部分地区已形成铝土矿。

波罗芬高原具有整体抬升的特点, 高原玄武岩的产状平缓, 大部分位于海拔高度 700 ~ 1300 m 之间, 最高海拔高度为 1877 m。高原周缘的放射状水系(海拔高度在 200 ~ 600 m)将高原玄武岩切割成若干狭窄、险峻谷地, 谷地内分布典型的热带植被, 植被丰茂。高原东部的 Xekong 河为侵蚀基准

面, 海拔高度 100 m 左右。

## 1.2 风化壳特征

波罗芬高原玄武岩形成的砖红壤型风化壳厚度一般为 25 ~ 40 m, 最厚处可能大于 100 m。高原之上, 风化壳未见底部基岩出露, 在风化壳下层见含风化玄武岩巨砾及角砾的赤红色风化产物。表层土壤属土壤系统分类中的铁铝土, 可见直径为 5 ~ 60 mm 的褐铁矿结核、钙质结核和风化残余火山弹。从地表向下 0.5 ~ 1 m, 可见豆状、结核状和结壳状褐铁矿组成的铁质硬盘。风化壳上部发育的铁铝土部分可辨认出厚度 0.2 m 左右的土黄色淋滤贫化土壤和厚度 2 ~ 5 m 的砖红色含豆状铁铝矾土土壤。

## 2 样品采集和分析

### 2.1 样品采集和加工

在高原东北部边缘海拔 779.5 m 处一个玄武岩风化壳处, 从下向上依次采集了 9 件样品, 并在附近海拔 555.0 m 处采集了 2 件风化玄武岩样品, 编号为 LR140 和 LR141(表 2), 采样深度取为 20 和 25 m。所有样品在有色金属桂林矿产地质测试中心加工细碎到 - 200 目。

### 2.2 样品分析

样品主量元素和稀土元素分析都由核工业北京地质研究院完成, 主量元素的分析仪器为荷兰产的飞利浦 PW2404 X 射线荧光光谱仪。仪器工作条件: 闪烁计数器(最大计数率 1000 kcps), 气流正比计数器(最大计数率 2000 kcps), 封闭式正比计数器(Xe)(最大计数率 1000 kcps)。最大功率 4 kW, 稳定度 0.0005% (外电源波动为 1% 时), 外电源允许波动范围 ± 10%。其中 SiO<sub>2</sub> 分析误差小于 0.7%, 其他项目分析误差小于 5%, 样品分析结果见表 2。

稀土元素的分析仪器为德国 Finnigan-MAT 公司的 ELEMENT I 的等离子质谱仪(ICP-MS)。仪器工作温度 25 °C, 工作相对湿度 40%。所有元素的含量均高于检出下限, 分析误差小于 5%, 样品分析结果见表 3。

样品的 pH 值测试在室内完成。仪器为上海精密科学仪器有限公司生产的 PHB-4 便携式 pH 计。测试方法为称取 5 g 粒度小于 - 20 目的样品加入

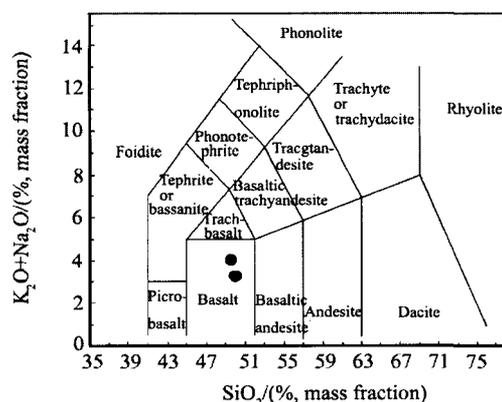


图 1 老挝 Boloven 高原玄武岩类型判别图

Fig. 1 Classification diagram of Boloven basalt in Lao PDR

烧杯中, 加去离子水至 25 ml, 使用玻璃棒强烈搅拌 3 min 后, 静置 30 min 进行测试。其中 LR140 和 LR141 采用 -200 目的粉末测试。pH 值测试结果见表 2。

### 3 稀土元素分布特点

#### 3.1 REE 含量

现已证明稀土元素在表生条件下具有活动性<sup>[13-23, 37]</sup>, 在沉积岩、花岗类岩石和玄武岩的风化过程中 REE 的分布特征研究较多<sup>[38]</sup>, REE 在岩石风化过程中在风化壳内重新分布出现贫化富集特征。Boulangé B 等<sup>[18, 19]</sup>研究了巴西的霞石正长岩风化过程中 REE 的分布和富集特征, 霞石正长岩已经风化为红土型铝土矿, REE 在风化壳顶部淋滤贫化, 但在顶部下方都有不同程度富集。Ce 出现正异常, Eu 出现负异常, HREE 较 LREE 富集。Boulangé 等推测 REE 的富集与铁、铝矿物的

沉淀、粘土矿物吸附有关。

由表 1 可见, 风化壳中的 Na, Mg 淋失量最大, K, Ca 淋失量次之。但在风化过程中, K, Ca 在淋失一定程度后, 淋失速度减慢, 这与我国海南岛北部玄武岩上发育的风化壳类似<sup>[39]</sup>。样品 LR157 和 LR158 中 TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 分别为 6.07%, 1.45% 和 8.43%, 0.82%, 为整个剖面中的最高值。根据风化壳中 NaO, K<sub>2</sub>O, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之间的分子比率, 可反映风化壳的风化程度。取 O, Si, Al, Fe, K, Ca 和 Na 分子量分别为 16, 28.1, 27, 55.8, 39.1, 40.1 和 23, 通过计算, 剖面上 SiO<sub>2</sub> 分子量和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分子量比值从下向上依次为 5.19, 4.23, 0.37, 0.10, 1.39, 1.90, 0.10, 0.362, 0.184, 1.10 和 1.96, LR157 和 LR158 中比值最小, 说明 SiO<sub>2</sub> 淋失最大。另一个反映风化程度的指标为风化淋溶指数  $ba = (Na_2O + K_2O + CaO)/Al_2O_3$  也用分子数计算, 除了 LR140, LR141

表 1 老挝 Boloven 高原玄武岩风化壳 11 个样品主量元素含量 (%)

Table 1 Major element composition of 11 samples in a basalt regolith profile of Boloven Plateau, Lao PDR (%)

Samples	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LOI	FeO	SO <sub>3</sub>	Total
LR151	<0.01	0	26.96	31.69	0.20	0.086	0.021	3.52	0.041	18.98	16.18	2.22	0.15	99.90
LR156	<0.01	0	26.16	31.39	0.31	0.11	0.026	3.47	0.067	23.41	13.98	0.95	0.17	99.87
LR157	<0.01	0	34.95	3.86	1.45	0.014	0.048	6.07	0.22	28.72	21.20	3.21	0.24	99.74
LR158	<0.01	0	23.04	5.01	0.82	0.021	0.039	8.43	0.21	42.50	17.48	2.23	0.24	99.78
LR155	<0.01	0	23.77	14.21	0.28	0.021	0.018	3.01	0.12	41.89	15.96	0.53	0.22	99.81
LR154	<0.01	0	27.27	31.19	0.33	0.075	0.029	5.27	0.04	21.39	13.80	0.52	0.20	99.91
LR153	<0.01	0	30.25	25.28	0.18	0.086	0.013	3.54	0.074	17.67	20.52	2.24	0.12	99.85
LR152	<0.01	0	20.36	12.18	0.66	0.026	0.016	2.11	0	46.77	17.40	0.40	0.22	99.92
LR150	<0.01	0	22.38	4.91	0.62	0.017	0.014	4.25	0.036	49.17	18.18	0.3	<0.01	99.88
LR141	3.42	2.62	19.54	9.54	0.25	0.590	7.20	1.72	0.15	4.47	2.76	7.76	0.021	99.98
LR140	2.77	5.77	16.03	49.95	0.21	0.480	8.47	1.64	0.15	4.18	3.14	7.18	0.04	99.97

表 2 老挝 Boloven 高原玄武岩风化壳采样深度、样品描述和 pH 值

Table 2 Sampling depth, sample description and pH values of a weathering profile on Boloven Plateau, Lao PDR

Samples	Sampling depth/m	Sample description	pH
LR151	0.1	Yellowish soil	5.33
LR150	0.3	Dark yellow soil	6.12
LR157	0.5	Lateritoid	5.92
LR158	0.7	Brownish lateritoid	5.89
LR156	1.0	Brownish yellow soil	5.53
LR155	2.0	Lateritoid	5.99
LR154	2.5	Lateritoid	5.49
LR153	5.0	Brownish yellow soil	5.23
LR152	7.0	Brown soil	5.98
LR141	20.0	Dark blue weathering basalt with vesicular structure	6.49
LR140	25.0	Dark blue slight-weathering basalt with vesicular structure	8.26

外其他样品的( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ )取0值,从下向上依次为0.9419, 0.6582, 0.0011, 0.0014, 0.0008, 0.0019, 0.0013, 0.0030, 0.0024, 0.0018和0.0014,可见除了最下部LR140, LR141外, LR157, LR158的比值在整个剖面中最大,反映了CaO在这两个样品中的富集程度最高,这与 $\text{P}_2\text{O}_5$ 含量在这两个样品中含量最高具有同样的特点。除了风化玄武岩两个样品外,其余9个样品的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 为0.007~0.13,反映出氧化环境的特点,风化淋溶指数反映出Boloven高原玄武岩风化壳已发生明显的砖红壤化。

表3可见, Boloven高原玄武岩风化壳底部风化玄武岩样品(LR140, LR141)  $\Sigma\text{REE}$  为 $57.8 \sim 87.9 \times 10^{-6}$ , 低于世界玄武岩平均值,也低于风化壳剖面其他大部分样品。随着风化程度加深,  $\Sigma\text{REE}$  变化趋势为逐渐增高,在地表降低到最低值 $37.9 \times 10^{-6}$ 。风化壳上部两个样品(LR157, LR158)的 $\Sigma\text{REE}$  达到 $1003 \times 10^{-6}$ 和 $775 \times 10^{-6}$ ,剖面继续向上的两个样品(LR150, LR151)中 $\Sigma\text{REE}$  逐渐降低到 $147 \times 10^{-6}$ 和 $37.9 \times 10^{-6}$ ,  $\Sigma\text{REE}$  在表土中LR151中含量低于风化玄武岩(LR140, LR141)含量,表明在热带季风型气候条件下,  $\Sigma\text{REE}$  在地表出现了贫化。在花岗岩的风化壳剖面中,  $\Sigma\text{REE}$  也在风化壳中部特定部位出现富集,并在基岩和表土中含量较低<sup>[22,40]</sup>。Ji Hongbing等<sup>[41]</sup>(1999)研究了贵州平坝发育在三叠纪白云岩上的土壤剖面的稀土元素超高富集特征,  $\Sigma\text{REE}$  变化规律与本文基本相同,从基岩白云岩向上,  $\Sigma\text{REE}$  逐渐增加,在距地表5.83 m残余土中出现了超常富集,  $\Sigma\text{REE}$  达到 $31338 \times 10^{-6}$ ,  $\Sigma\text{REE}$  在地表处降低,但大于基岩白云岩中含量。而且在贵州还发现几处白云岩风化壳剖面具有上述特征<sup>[41]</sup>,可见在碳酸盐岩风化界面上,  $\Sigma\text{LREE}$  可达到极高的富集程度。本文中玄武岩风化产物的pH值为5.23~6.12,反映了在热带季风型气候条件下, Boloven高原玄武岩上已经发育为红土型风化壳,也反映了在酸性环境下, REE在特殊层位也可出现富集。

风化壳剖面所有样品的 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$  变化范围为 $3.59 \times 10^{-6} \sim 14.9 \times 10^{-6}$ ,为轻稀土富集型(图2)。风化玄武岩的 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$  低于风化壳剖面其他样品,为 $3.59 \times 10^{-6} \sim 3.60 \times 10^{-6}$ ,这

表明在风化和成壤过程中,轻重稀土分馏程度进一步加大。这与我国山东新生代碱性玄武岩和我国东南沿海中-新生代玄武岩稀土分布形式相同,都为轻稀土富集型。Boloven高原玄武岩Ce负异常而Eu正异常,山东新生代碱性玄武岩具有弱Eu正异常,东南沿海玄武岩的Ce和Eu都未出现异常<sup>[42,43]</sup>。

$(\text{La}/\text{Sm})_N$  为1.71~5.70,  $(\text{Gd}/\text{Yb})_N$  为1.41~11.2,  $(\text{La}/\text{Yb})_N$  为3.77~52.0。其中风化玄武岩的 $(\text{La}/\text{Sm})_N$  和 $(\text{La}/\text{Yb})_N$  低于其他所有样品,反映了玄武岩和风化产物的轻稀土分馏程度随风化和成壤程度深入而加大。风化玄武岩的 $(\text{Gd}/\text{Yb})_N$  低于其他大部分样品,反映了风化玄武岩的重稀土分馏程度不高。

$\delta_{\text{Ce}}$  为0.65~2.11,随着风化程度和成壤作用加深,Ce从弱负异常向无异常、正异常变化。可能是由于Ce在表生环境中氧化为 $\text{Ce}^{4+}$ 而沉淀富集,产生Ce正异常。波罗芬高原铁铝土为酸性环境,pH值为5.23~6.12。据Wang Zhongliang等<sup>[37]</sup>的研究,在酸性河水中随着pH值从7.5逐渐减小而 $\Sigma\text{REE}$  增大。 $\text{Ce}^{4+}$  变化由氧化还原平衡控制,随着pH值升高而减少。这是因为在pH值大于7.5时,胶体物质和植物组织减少,而胶体物质和植物组织为REE主要载体。贵州平坝白云岩风化壳中Ce出现负异常,而波罗芬高原玄武岩Ce的正异常,与Ce在酸性环境下的增加有关。

$\delta_{\text{Eu}}$  为1.10~0.66,随着风化程度和成壤作用加深,Eu从正异常向无异常、负异常变化。可能的原因是随着斜长石、钾长石、辉石、角闪石等玄武岩原生矿物的分解, $\text{Eu}^{2+}$  产生淋失造成Eu出现负异常,也与主量元素的分布有关。这种表生环境下引起的Eu变化与蒙古Tsagaan Suvurga矿床热液交代下形成的Eu从负异常变化到正异常恰好相反<sup>[44]</sup>。

图2为11件样品的稀土元素的球粒陨石标准化分布图,其中(a)为风化玄武岩,(b)为其上风化土样,(c)为风化壳上部样品,(d)为表土中2样品。由图可见分布曲线向右下倾,反映了典型的新鲜玄武岩的母岩特征。风化玄武岩、风化产物和表层铁铝土的稀土元素分布曲线形式相似,都为轻稀土富集型,表明风化壳中的稀土元素对玄武岩

母岩的继承性。由图 2 明显可见随着风化程度加深, LREE 富集程度较 HREE 高, 稀土分布曲线右倾斜率明显增大。中国郟庐断裂带鲁皖段早新生代喷发的拉斑玄武岩相似的  $\Sigma$ REE 较 Boloven 高原玄武岩高, 同为 LREE 富集型, 都具有 Eu 正异常特征<sup>[45]</sup>。与巴西 Passa Quatro 地区霞石正长岩发育的红土型铝土矿风化壳相比, 霞石正长岩的 10 种稀土元素的  $\Sigma$ REE 为  $736 \times 10^{-6}$ , 远远高于本文研究的玄武岩的 14 种稀土元素总量, 随着风化程度加强,  $\Sigma$ REE 呈增加趋势, 在风化壳上部略有降低, 仍达到  $1239 \times 10^{-6} \sim 1295 \times 10^{-6}$ , 稀土分布型式基本为 LREE 富集型, 在整个风化壳剖面上 Ce 呈强正异常, Eu 呈负异常<sup>[19]</sup>。

### 3.2 玄武岩风化壳中 $\Sigma$ REE 与主量元素关系

老挝 Boloven 高原玄武岩风化壳中的 REE 分布与主量元素的分布有共同的特点, LR157 和 LR158 中  $\Sigma$ REE 值最高, 同样这两个样品中的  $P_2O_5$  和  $TiO_2$  含量也最高。风化壳中 LREE 和

HREE 的分布型式极为相似(图 3), 因此可以用其总量  $\Sigma$ REE 来说明 LREE 与主量元素之间的关系。图 4 和 6 为  $\Sigma$ REE 和  $P_2O_5$ ,  $TiO_2$  的含量变化关系图, 图中清晰显示  $\Sigma$ REE 分别与  $P_2O_5$ ,  $TiO_2$  的分布型式十分相似, 暗示  $\Sigma$ REE 与这两种主量元素具有相同的地球化学行为。进一步计算了  $\Sigma$ REE 和主量元素  $Na_2O$ ,  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $K_2O$ ,  $CaO$ ,  $TiO_2$ ,  $MnO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $FeO$  和  $SO_3$  的重量百分含量间的相关系数。根据已知自由度为样品数  $11 - 2 = 9$  和 1% 的置信区间下, 临界相关系数  $R = 0.735$ , 只有  $\Sigma$ REE 与  $P_2O_5$ ,  $TiO_2$  相关系数具有统计学意义, 其相关系数  $R$  分别为 0.8861 和 0.7995(图 5, 7)。结合图 4 和 6, 在  $\Sigma$ REE 与  $P_2O_5$ ,  $TiO_2$  的散点图上(图 5, 7)可以看出  $\Sigma$ REE 与  $P_2O_5$ ,  $TiO_2$  具有明显相似变化趋势, 说明  $\Sigma$ REE 与  $P_2O_5$ ,  $TiO_2$  具有明显的正相关关系, 因此可以推测  $\Sigma$ REE 在 LR157 和 LR158 中的富集与含  $P_2O_5$  和  $TiO_2$  的矿物有密切关系。

表 3 老挝 Boloven 高原玄武岩风化壳剖面样品 REE 含量( $10^{-6}$ )及一些参数值\*

Table 3 REE contents ( $10^{-6}$ ) and some parameters of 11 samples from the regolith profile

REE and some parameters	LR-140	LR-141	LR-152	LR-153	LR-154	LR-155	LR-156	LR-158	LR-157	LR-150	LR-151
La	8.66	15.6	20.8	5.47	47.6	28.1	32.7	169	186	32.3	8.06
Ce	18.4	22.1	41.9	24.3	103	112	95.7	343	400	63.0	18.4
Pr	2.44	4.27	4.91	1.41	10.7	7.55	7.00	35.9	48.3	7.03	1.48
Nd	11.3	19.6	18.2	5.36	41.3	32.8	26.4	139	217	27.2	5.08
Sm	3.19	5.21	3.32	1.41	8.56	7.54	5.03	27.1	48.4	5.56	0.889
Eu	1.23	1.94	1.02	0.439	2.76	2.37	1.67	8.91	15.8	1.73	0.195
Gd	3.58	5.62	2.92	1.25	8.11	6.09	5.10	24.5	40.5	4.70	0.931
Tb	0.635	0.984	0.421	0.208	1.18	0.791	0.735	3.37	5.82	0.635	0.156
Dy	3.65	5.62	2.00	1.18	5.23	3.47	3.40	14.3	26.1	2.77	0.957
Ho	0.692	1.07	0.320	0.233	0.81	0.451	0.563	2.10	3.90	0.391	0.200
Er	2.00	2.93	0.829	0.668	1.89	1.09	1.46	4.81	7.48	0.958	0.668
Tm	0.247	0.368	0.106	0.099	0.201	0.11	0.185	0.419	0.62	0.104	0.097
Yb	1.55	2.23	0.754	0.715	1.20	0.658	1.30	2.19	2.91	0.666	0.726
Lu	0.219	0.318	0.099	0.108	0.168	0.082	0.184	0.24	0.32	0.081	0.109
$\Sigma$ REE	57.8	87.9	97.6	42.9	233	203	181	775	1003	147	37.9
$\Sigma$ LREE	45.2	68.7	90.2	38.4	214	190	169	723	916	137	34.1
$\Sigma$ HREE	12.6	19.1	7.45	4.46	18.8	12.7	12.9	51.9	87.7	10.3	3.84
$\Sigma$ LREE/ $\Sigma$ HREE	3.60	3.59	12.1	8.61	11.4	14.9	13.0	13.9	10.4	13.3	8.87
$\delta_{Ce}$	0.96	0.65	1.00	2.11	1.10	1.85	1.50	1.06	1.02	1.01	1.28
$\delta_{Eu}$	1.11	1.10	1.00	1.01	1.01	1.07	1.01	1.06	1.09	1.03	0.66
$(La/Sm)_N$	1.71	1.88	3.90	2.44	3.50	2.34	4.09	3.92	2.42	3.65	5.70
$(Gd/Yb)_N$	3.17	1.86	5.69	3.13	1.41	5.45	11.2	7.47	9.03	2.03	3.17
$(La/Yb)_N$	3.77	4.72	18.60	5.16	26.7	28.7	16.9	52.0	43.1	32.7	7.48

\*  $\Sigma$ REE,  $\Sigma$ LREE and  $\Sigma$ HREE mean 14 REE total amount, light REE amount and heavy REE respectively.  $\delta_{Ce} = Ce/[(La_N \times Pr_N)^{1/2}]$  and  $\delta_{Eu} = Eu/[(Sm_N \times Gd_N)^{1/2}]$ .  $(La/Sm)_N$  means chondrite-normalized values ratio of La and Sm. Values of chondrite REE is referred to reference<sup>[35]</sup>. REE were analyzed by Analytical Laboratory of Beijing Institute of Uranium Geology with ICP-MS

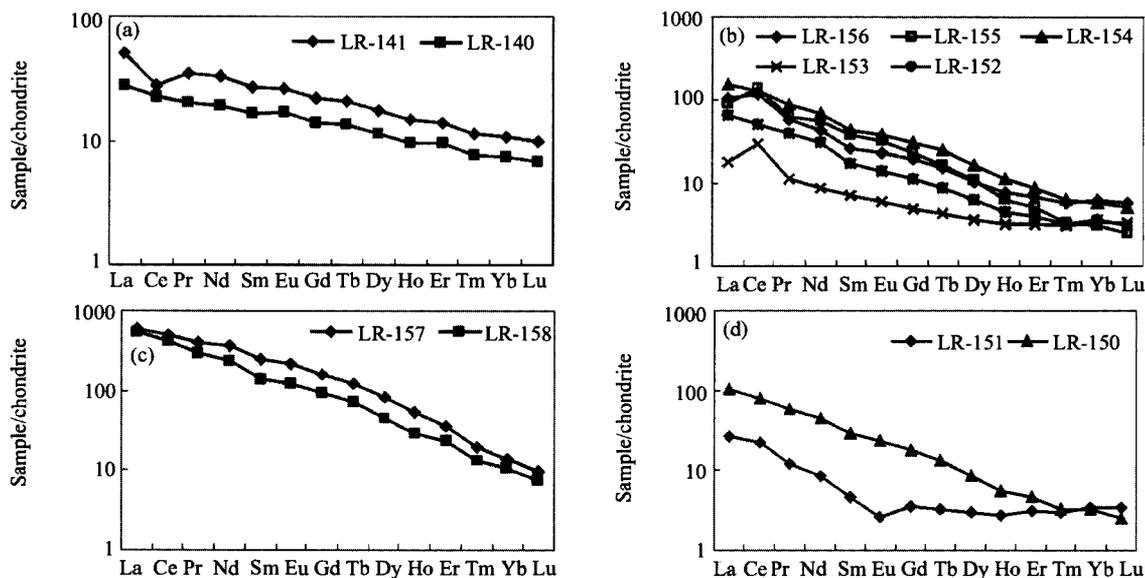


图 2 老挝 Boloven 高原玄武岩风化壳剖面稀土元素分布图(球粒陨石标准化数据采用文献[46]推荐值)

Fig.2 REE abundance patterns to normalized chondrite of 11 samples of Boloven basalt weathering profile (values of chondrite REE refer to Ref [46])

(a) Samples of weathered basalt; (b) Samples from deeper weathering profile;  
(c) Samples from upper weathering profile; (d) Samples from topsoil

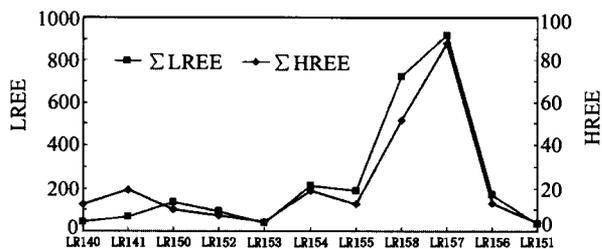


图 3 老挝 Boloven 高原玄武岩风化壳中 11 个样品的 LREE 与 HREE 的关系图

Fig.3 A plot showing relationship of LREE and HREE in 11 samples of Boloven basalt weathering profile (data are given in Tables 2 and 3)

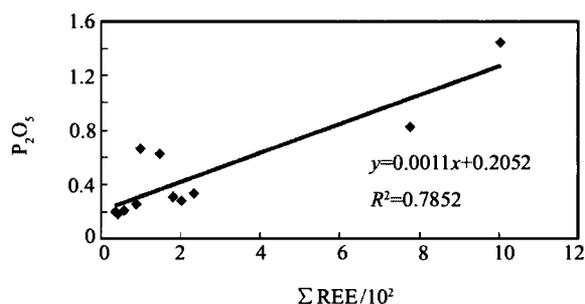


图 5 老挝 Boloven 高原玄武岩风化壳中 11 个样品的  $\Sigma$ REE与  $P_2O_5$  散点图

Fig.5 Bivariate plot showing relationship of  $\Sigma$ REE and  $P_2O_5$  in 11 samples of Boloven basalt weathering profile (data sources are given in the same as Fig.4)

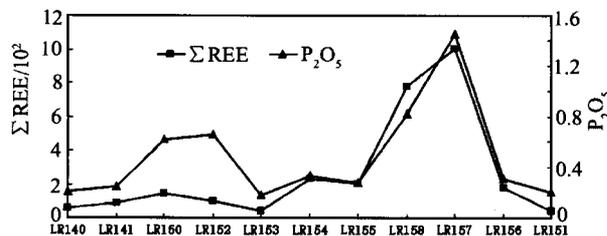


图 4 老挝 Boloven 高原玄武岩风化壳中 11 个样品的  $\Sigma$ REE与主量元素  $P_2O_5$  关系图

Fig.4 A plot showing relationship of  $\Sigma$ REE and  $P_2O_5$  in 11 samples of Boloven basalt weathering profile (data are given in Tables 2 and 3)

杨元根等<sup>[47]</sup>(2000)研究了我国南方包括玄武岩风化形成的砖红壤中 REE 的赋存状态,将稀土赋存形态从高到低依次为残渣形态、铁锰氧化物形态、有机形态、可交换态等。李艳丽等<sup>[48]</sup>(2004)研究了贵州平坝白云岩风化壳中稀土元素的赋存状态,结果表明 REE 主要为吸附态、残渣态和有机态,并使用透射电镜在残渣态中发现了稀土元素的磷酸盐矿物,但不能断定具体矿物名称。Boloven高原样品的 REE 分布特点说明 REE 的富集

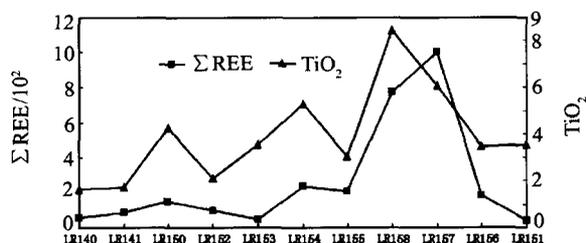


图 6 老挝 Boloven 高原玄武岩风化壳中 11 个样品的  $\Sigma\text{REE}$  与主量元素  $\text{P}_2\text{O}_5$  关系图

Fig.6 A plot showing relationship of  $\Sigma\text{REE}$  and  $\text{TiO}_2$  in 11 samples of Boloven basalt weathering profile (Data sources are given in Tables 2 and 3)

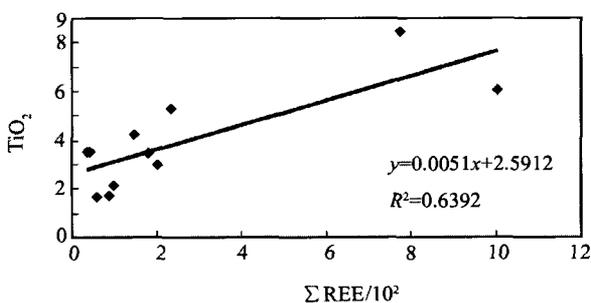


图 7 老挝 Boloven 高原玄武岩风化壳中 11 个样品的  $\Sigma\text{REE}$  与  $\text{TiO}_2$  散点图

Fig.7 Bivariate plot showing relationship of  $\Sigma\text{REE}$  and  $\text{TiO}_2$  in 11 samples of Boloven basalt weathering profile (Data are given in the same as Fig.6)

与  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$  有密切的关系,可能部分与粘土矿物吸附作用有关,微生物也可能对 REE 的分布产生了影响<sup>[49]</sup>。而中国南方红土型风化壳中 REE 主要以可交换形式存在(主要在剖面中部 10~11 m),其次为铁锰氧化物相(主要在氧化带中)和有机物相(主要在腐殖质层中)<sup>[40]</sup>, Ce 异常与粘土矿物、铁锰氧化物和有机质有很大关系。结合老挝 Boloven 高原玄武岩风化壳中 REE 的分布与其他地方的 REE 的分布对比,显示表生环境 REE 赋存状态多样性。

## 4 讨论与结论

### 4.1 REE 在风化壳特定层位富集明显

老挝 Boloven 高原玄武岩风化壳中  $\Sigma\text{REE}$  在风化壳中普遍高于母岩玄武岩含量,并在风化壳样品 LR157 和 LR158 中明显富集。说明表生地球化学作用可使 REE 出现活动迁移,并在特定层位富集。REE 在富含  $\text{P}_2\text{O}_5$  和  $\text{TiO}_2$  的样品中出现富集并

与  $\text{P}_2\text{O}_5$  和  $\text{TiO}_2$  的重量百分含量的变化具有明显的正相关关系,暗示 REE 在风化壳中的赋存状态与含  $\text{P}_2\text{O}_5$  和  $\text{TiO}_2$  的矿物有关。这为今后在 Boloven 高原超过 6000 km<sup>2</sup> 的风化壳的地质工作提供了良好的找矿信息。同时由于地表中样品的 REE 含量较低,应该注意在热带季风型气候条件下 REE 在表土中可出现淋溶贫化现象不能反映出下部的富集。

### 4.2 Ce 和 Eu 出现规律性正负异常变化

随着风化程度和成壤作用加深, Ce 从弱负异常向无异常、正异常变化。这可能是由于 Ce 在表生环境中氧化为  $\text{Ce}^{4+}$  而沉淀富集,产生 Ce 正异常。但在整个剖面中 Ce 异常变化幅度不大。

随着风化程度和成壤作用加深, Eu 从正异常向无异常、负异常变化。可能的原因是随着原生矿物分解,  $\text{Eu}^{2+}$  的淋失造成 Eu 出现负异常。

碱性氧化环境中  $\Sigma\text{REE}$  能超常富集,并使 Ce 和 Eu 产生负异常。而 Boloven 高原玄武岩风化壳的氧化酸性土壤中出现  $\Sigma\text{REE}$  富集,并且 Ce 呈正异常,证明在酸性氧化环境也能出现  $\Sigma\text{REE}$  富集。

综上所述, Boloven 高原玄武岩风化壳中 REE 的富集与含  $\text{P}_2\text{O}_5$  和  $\text{TiO}_2$  的矿物有密切关系,鉴于老挝 Boloven 高原玄武岩风化面积超过 6000 km<sup>2</sup>,研究区发现的 REE 富集现象,引起已经介入本区矿产勘查的国内公司的注意。

### 参考文献:

- [1] 方维萱,兀鹏武,左建莉,李幸凡. 铈、钨、钼污染环境的生态地球化学修复物种筛选与展望 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2005, 24(3): 222.
- [2] 方维萱,徐国端. 勘查地球化学主要新进展与今后的重要发展领域 [J]. 矿产与地质, 2005, 19(112): 599.
- [3] Whitney Philip R, Olmsted James F. Rare earth element metasomatism in hydrothermal systems: The Willsboro-Lewis wollastonite ores, New York, USA [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1998, 62(17): 2965.
- [4] 杨学明,杨晓勇,陈天虎,张培善,陶克捷. 白云鄂博富稀土碳酸岩的地球化学特征 [J]. 中国稀土学报, 1999, 17(4): 289.
- [5] 庞奖励,孙根年. 陕西煎茶岭矿床的稀土元素地球化学行为 [J]. 中国稀土学报, 1999, 17(4): 359.
- [6] Pang Jiangli. Geochemistry of rare earth elements in hydrothermal ore deposit in Heishan area, Shaanxi province [J]. Journal of Rare Earths, 1999, 19(1): 53.

- [7] Huang Zhilong, Xiao Huayun, Xu Cheng, Liu Chongqiang. Geochemistry of rare earth elements in lamprophyres in Laowangzhai gold orefield, Yunnan province [J]. *Journal of Rare Earths*, 2000, 18(1): 62.
- [8] Chen Tianhu, Yang Xueming, Yue Shucang, Li Shuangying, Wang Daoxian. Geochemistry of rare elements in Xikeng Ag Pb Zn ore deposit, South Anhui, China [J]. *Journal of Rare Earths*, 2000, 18(3): 169.
- [9] Yuan Feng, Zhou Taofa, Liu Xiaodong, Yue Shucang. Geochemistry of rare earth elements of Anqing copper deposit in Anhui Province [J]. *Journal of Rare Earths*, 2002, 20(3): 223.
- [10] 张展适, 华仁民, 刘晓东, 邓平. 贵东花岗杂岩体的稀土元素特征及与铀成矿关系 [J]. *中国稀土学报*, 2005, 26(3): 749.
- [11] 杨凤根, 王鹤年, 华仁民. 河台金矿中稀土元素在韧性剪切过程中迁移行为的研究 [J]. *中国稀土学报*, 2004, 22(1): 164.
- [12] Xie Qiaoqin, Xu Xiaochun, Li Xiaoxuan, Chen Tianhu, Lu Sanming. Rare earth elements geochemistry of Laowan gold deposit in Henan Province: Trace to source of ore-forming materials [J]. *Journal of Rare Earths*, 2006, 24(1): 115.
- [13] Zhang Hong, Zhang Qi. Rare earths trace element characteristics of high-Mg volcanic rocks of Yixian Formation in Sihetun West Liaoning Province and its apocalypse [J]. *Journal of Rare Earths*, 2005, 23(4): 502.
- [14] Ling Qicong, Liu Congqiang. Review of rare earths and fluid-rock interaction [J]. *Journal of Rare Earths*, 2002, 20(6): 570.
- [15] Prudêncio M, Braga M, Gouveia M. REE mobilization, fractionation and precipitation during weathering of basalts [J]. *Chemical Geology*, 1993, 107: 251.
- [16] Gouveia M, Prudêncio M, Figueiredo M, et al. Behaviour of REE and other trace and major elements during weathering of granitic rocks, Évora, Portugal [J]. *Chemical Geology*, 1993, 107: 293.
- [17] 陈德潜, 吴静淑. 离子吸附型稀土矿床的成矿机理 [J]. *中国稀土学报*, 1990, 8(2): 175.
- [18] Boulange B, Muller J P, Sigolo J B. Behavior of the rare earth elements in a lateritic bauxite from syenite (Brazil) [J]. *Geochemistry of the Earth's Surface and of Mineral Formation 2nd International Symposium*, 1990. 350.
- [19] Boulange B, Golin F. Rare earth element mobility during conversion of nepheline syenite into lateritic bauxite at Passa Quatro, Minas Gerais, Brazil [J]. *Applied Geochemistry*, 1994, 9: 701.
- [20] Alderton D H M, Pearce J A, Potts P J. Rare earth elements mobility during granite alteration: evidence from southwest England [J]. *Earth and Planet Science Letters*, 1980, 49: 149.
- [21] Duddy I R. Redistribution and fractionation of rare earth and other elements in a weathering profile [J]. *Chemical Geology*, 1980, 30: 363.
- [22] 李伟强, 顾连兴, 唐俊华, 郑远川, 吴昌志. 江西武山块状硫化物矿石表生风化过程中稀土元素地球化学行为 [J]. *中国稀土学报*, 2006, 24(3): 350.
- [23] 黄成敏, 龚子同. 表生作用下稀土元素地球化学特征-以海南岛北部玄武岩分布区为例 [J]. *山地学报*, 2002, 20(1): 71.
- [24] 廖士范, 梁同荣, 张月恒. 论我国铝土矿床类型及其红土型风化壳形成机制问题 [J]. *沉积学报*, 1989, 7(1): 1.
- [25] ESCAP. Atlas of Mineral Resources of the ESCAP Region (Volume 7) [M]. Bangkok: 1990. 1.
- [26] 顾皓民. 红土型铝土矿 [M]. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1994. 83.
- [27] 杨社锋, 方维萱, 胡瑞忠, 王思德, 陈振伟, 韦寿贤. 老挝南部波罗芬高原玄武岩砖红壤风化壳微量元素地球化学特征 [J]. *矿产与地质*, 2005, 19(112): 723.
- [28] 杨社锋, 方维萱, 胡瑞忠, 王思德, 韦寿贤. 老挝南部安东花岗闪长岩砖红土型风化壳分带及微量元素地球化学特征 [J]. *地质与勘探*, 2006, 42(5): 46.
- [29] Sutherland F L, Bosshart G, Fanning C M, Hoskin P W O, Coenraads R R. Sapphire crystallization, age and origin, Ban Huai Sai, Laos: age based on zircon inclusions [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2002, (20): 841.
- [30] ESCAP. Atlas of Mineral Resources of the ESCAP Region (Volume 7) [M]. Bangkok: United Nations, 1990.
- [31] Phan Cu Tien, Le Dzuy Bach, Dao Dinh Bac. Geology of Kam-puchea, Laos and Vietnam [M]. Hanoi: Institute for Information or Mines and Geology, 1989.
- [32] Pow-foong Fan. Accreted terranes and mineral deposits of Indochina [R]. *Journal of Asian Earth Sciences* 2000, (18): 343.
- [33] Tran van Ban, Bountheung Phengthavongsa, Ha Xuan Binh. Report geology and minerals of mid-central Laos Region [M]. Vientiane: Ministry of Industry and Handcraft-Department of Geology and Mines of Laos, 2000.
- [34] Maycock Lan D, Christopher Stone, Edward Frenk, Gerhard Martin. Guide Book for Fieldtrip [R]. Vientiane: Laos Hunt Oil Company, 1994.
- [35] Le Maitre R W, Bateman P, Dudek A, Keller J, Lameyre Le Bas M J, Sabine P A, Schmid R, Sorensen H, Streekeisen A, Woolley A R, Zanettin B. A Classification of Igneous Rocks and Glossary of Terms: Recommendation of the IUGS Subcommittee on the Systematics of Igneous Rocks [M]. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1989. 3.
- [36] 中国科学院地理所外国地理研究室. 老挝地理 [M]. 北京: 中国科学院地理研究所, 1977. 1.
- [37] Wang Zhongliang, Liu Congqiang. Two-stage correlation between pH and REE concentration and pattern in rivers [J]. *Science China Bulletin*, 1999, 44(Suppl.2): 106.
- [38] Shunso Ishihara, Kohei Sato, Yong Joo Jwa, Jong Sun Kim. REE resource evaluation of some alkaline granites and their weathered crust in South Korea [J]. *Bulletin of the Geological Survey of Japan*, 2006, 57(5/6): 143.
- [39] 黄成敏, 龚子同. 海南岛北部玄武岩上土壤发生的化学特性研究 [J]. *热带地理*, 2001, 21(3): 207.
- [40] Ma Yingjun, Huo Runke, Liu Congqiang. Speciation and frac-

- tionation of rare earth elements in a lateritic profile from southern China: identification of the carriers of Ce anomalies [J]. Goldschmidt Conference Abstracts, 2002, A471.
- [41] Ji Hongbing, Wang Shijie, Zhou Dequan, Ouyang Ziyuan. The first finding of superhigh concentration of REE-rich bed in carbonate rock weathering crusts and its significance [J]. Science China Bulletin, 1999, 44(Suppl. 2): 104.
- [42] 王兆荣, 支霞臣, 张汉昌. 山东新生代玄武岩稀土元素特征 [J]. 稀土, 1997, 18(3): 1.
- [43] 谢 昕, 徐夕生, 邹海波, 刑光福. 中国东南沿海中-新生代玄武岩微量元素和 Nd-Sr-Pn 同位素研究 [J]. 岩石学报, 2001, 17(4): 617.
- [44] 方维萱, 杨社锋, 刘正桃, 韦星林, 张宝琛. 蒙古查干苏布尔加(Tsagaan Suvarga)大型斑岩型铜铅矿床含矿蚀变岩常量、微量和稀土元素地球化学特征及意义 [J]. 中国稀土学报, 2007, 25(1): 85.
- [45] 牛漫兰, 刘国生, 朱 光, 宋传中, 王道轩. 郟庐断裂带鲁皖段新生代玄武岩形成机制的稀土判别 [J]. 中国稀土学报, 2005, 23(3): 363.
- [46] Rollison Hugh R. Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation [M]. New York: Longan Scientific & Technical, 1993. 102.
- [47] 杨元根, 刘从强, 袁可能, 何振立. 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.
- [48] 李艳丽, 孙程兴, 王世杰, 刘秀明. 贵州平坝白云岩风化壳稀土超常富集层中稀土赋存状态的研究 [J]. 地球化学, 2004, 33(6): 627.
- [49] Chen Binghui, Wang Zhimei, Huang Limei, Wu Fuhai, Chen Jingde, Xu Wenjie. The microbial metallogeny of weathering crust REE deposits in South China [J]. Science China Bulletin, 1999, 44(Suppl. 2): 71.

## Rare Earth Element Enrichment and Its Relationship to Major Elements of Weathering-Basalt Profile in Boloven Plateau, Lao PDR

Yang Shefeng<sup>1,2,3</sup>, Fang Weixuan<sup>1,2\*</sup>, Hu Ruizhong<sup>1</sup>, Wang Side<sup>4</sup>, Wei Ning<sup>2</sup> (1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Beijing Technological Centre of Resource-Exploration, China Nonferrous Metals Geological Survey, Beijing 100012, China; 3. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. Beijing Donia Mineral Resources Co., Ltd, Beijing 100012, China)

**Abstract:** Located in northeast Champasak Province, Lao PDR and having erupted in later Mesozoic-Cenozoic, the basalt of Boloven Plateau has formed a well-developed lateritic regolith (weathering crust) under long-term tropical monsoon climate and tropical monsoon forest. In a site on Boloven Plateau 11 samples of a regolith profile were collected, and then pulverized to 200 meshes in laboratory. All the 11 samples were analyzed for major elements and REE concentrations by mean of XRF and ICP-MS respectively. The analytical results of major elements showed that Na<sub>2</sub>O and MgO were leached the most, followed by K<sub>2</sub>O and CaO with slowly leaching velocity while to some leaching amount in the whole profile. TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in LR157 and LR158 were 6.07%, 1.45% and 8.43%, 0.82% respectively which were the highest values in all 11 samples, and the same as CaO in LR157 and LR158.  $\sum$  REE in weathering basalt (LR140, LR141) were  $57.8 \times 10^{-6}$  and  $87.9 \times 10^{-6}$ , obviously lower than most other samples. In addition, while

weathering and pedogenesis increasing,  $\sum$  REE were consequently gradually enriched up to  $775 \times 10^{-6}$  and  $1003 \times 10^{-6}$  under the top soil (LR158, LR157). LREE/HREE ratios of all samples, ranging from 3.59 to 14.94, showed a typical pattern of enrichment in LREE in chondrite normalization plots. When weathering was developed, Ce gradually rose to strongly positive anomaly from a slightly negative anomaly, and on the contrary Eu gradually decreased to more strongly negative anomaly from a slightly positive anomaly. The extents of variation of Ce and Eu anomalies were relatively significant in whole profile. There was obvious correlativity between REE and minerals hosting P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> or TiO<sub>2</sub>. And  $\sum$  REE reached to the highest values in LR157 and LR158 where P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and TiO<sub>2</sub> had the highest values also. The enrichment of  $\sum$  REE and positive anomaly of Ce were present under acid-oxidizing environment (pH ranging from 5.23 to 6.12 and Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> 0.007 ~ 0.13). It suggested  $\sum$  REE could be enriched under acid-oxidizing environment.

**Key words:** Boloven plateau in Lao PDR; weathering of basalt; REE enrichment