

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*

李伟强, 顾连兴*, 唐俊华, 郑远川, 吴昌志

(内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京大学地球科学系, 江苏 南京 210093)

摘要: 以江西武山铜矿为例, 研究了硫化物矿石在氧化过程中稀土元素的地球化学行为。硫化物在氧化成为铁帽的过程中, 稀土元素的迁移能力不强, 大部分停留在硫化物矿石的氧化残余物中。在这个过程中, 稀土元素的模式发生了系统的改变: 铁帽的轻重稀土比值低于原生硫化物矿石的轻重稀土比值; 铁帽中出现了Ce的负异常。硫化物矿石在氧化成为铁帽的过程中, Eu异常基本没有发生改变。

关键词: 硫化物; 铁帽; 表生风化; 稀土

中图分类号: P618.41; P595 文献标识码: A 文章编号: 1000-4343(2006)03-0350-07

自Nesbitt^[1]发现花岗岩风化过程中稀土元素会发生分异以来, 在国外已发表了大量关于岩石风化过程中稀土元素行为的论文^[2~4]。在国内, 许多学者对华南花岗岩风化壳离子吸附型稀土矿床做了大量研究^[5~7], 也有学者研究了成壤过程中的稀土元素行为^[8,9]。然而, 对硫化物矿石在氧化过程中的稀土元素地球化学行为却鲜见报道, 仅有少数学者研究了洋中脊黑烟囱硫化物在海水氧化过程中的稀土元素特征^[10,11], 并对现代铁帽型金矿的稀土元素作过测定^[12]。本文以江西武山铜矿的块状原生硫化物矿石及发育在硫化物矿石之上的铁帽为例, 研究这类矿石在地表风化过程中的稀土元素地球化学行为。

1 矿床地质特征

江西武山铜矿位于长江中下游断裂凹陷带西段的九江-瑞昌矿集区。该矿床由南北两个矿带组成。北矿带产于石炭统黄龙组底部碎屑岩与白云岩的过渡层位, 为层状含铜黄铁矿型矿体; 南矿带产于燕山期花岗闪长斑岩与石炭系、二叠系和三叠系碳酸盐岩的接触带, 为接触交代型(矽卡岩型)矿体。

武山地区气候湿热, 年降水量 1364.64 mm,

蒸发量 1447.63 mm, 最高气温 40 °C, 最低气温 -8.1 °C, 年平均气温为 16~17 °C^[13]; 北矿带矿体倾角较大, 为 60°~75°, 高倾角使氧化性雨水能沿着矿体不断下渗。所以这种气候和矿区地质条件十分有利于铁帽的形成。在武山铜矿北矿带顶部, 硫化物矿石暴露于地表被氧化成了厚度较大的铁帽, 铁帽含金量较高, 因此被称为吴家金矿, 其铁帽的标高范围为 150~20 m, 近十几年来随着金矿的开采, 表面标高不断下降, 至 2005 年 4 月, 吴家金矿地表标高为 70 m。在铁帽向硫化物矿石带过渡的部位, 氧化淋滤作用强烈, 松散的硫化物和新形成的铁的氧化物和氢氧化物以不同比例混杂, 而次生富集作用不显著, 前人将此段命名为松散硫化物亚带^[13]或氧化物-硫化物过渡亚带^[14]。武山铜矿北矿带及其顶部铁帽(吴家金矿)的地质剖面图和平面图如图 1(a)和(b)所示。

原生硫化物矿石多呈块状, 矿石矿物主要为黄铁矿、胶黄铁矿以及少量的黄铜矿和白铁矿, 脉石矿物主要为石英以及少量的碳酸盐矿物。铁帽样品呈胶状、土状和蜂窝状, 所含矿物主要为针铁矿、赤铁矿以及石英, 同时还含有少量黏土类矿物和铜的次生矿物, 如高岭土、蒙脱石、铜篮、孔雀石等。

* 收稿日期: 2005-05-31; 修订日期: 2005-08-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40234051和40221301)

作者简介: 李伟强(1983-), 男, 江西吉安人, 硕士研究生

* 通讯联系人(E-mail: lxgu@nju.edu.cn)

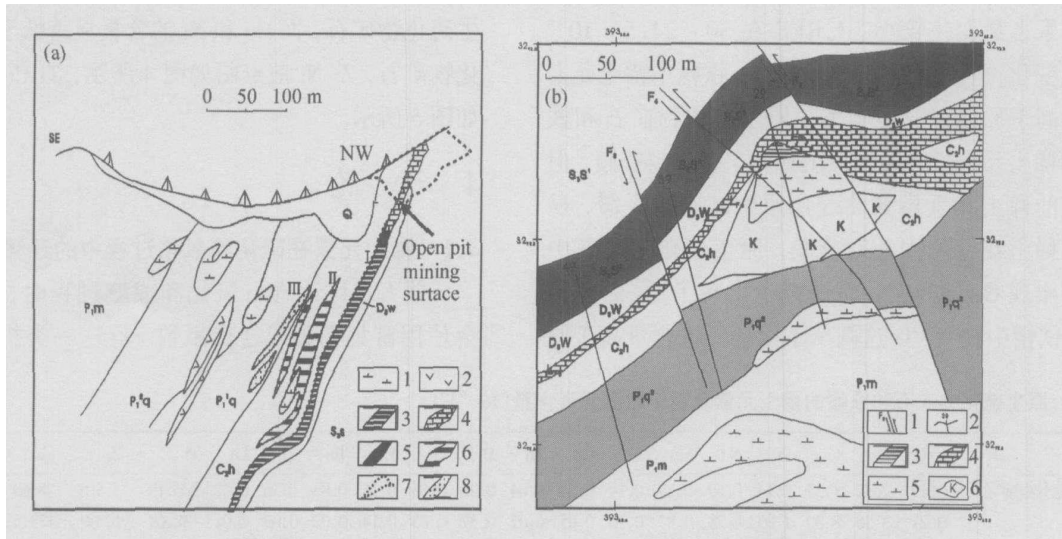


图1 武山北矿带39线地质剖面图(a)和北矿带平面地质图(b)

(a): 1—中生代花岗闪长岩; 2—中生代煌斑岩; 3—原生硫化物矿体; 4—铁帽; 5—铁帽与原生矿石的过渡带; 6—铜、铅、锌矿体; 7—吴家金矿已被开采的地表部分; 8—含铅锌矿体; Q—第四纪堆积物; C_{2h}—中石炭黄龙组灰岩; P_{1m}—二叠纪茅口组灰岩; D_{2w}—上泥盆五通组石英砂岩; S_{3s}—志留纪纱帽组砂页岩; P_{2q}—二叠纪栖霞组白云岩; (b): 1—平移断层及编号; 2—勘探线及编号; 3—原生硫化物矿体; 4—铁帽; 5—中生代花岗闪长岩; 6—高岭土; P_{2q}—二叠纪栖霞组白云岩; C_{2h}—中石炭黄龙组灰岩; P_{1m}—二叠纪茅口组灰岩; D_{2w}—上泥盆五通组石英砂岩; S_{3s}—志留纪纱帽组砂页岩

2 样品的采集与分析

本文所研究的原生硫化物矿石均采自江西省武山铜矿北矿带的层状矿体, 铁帽样品采于吴家金矿地表(标高70 m, 见图1)。为了保证所采样品的代表性, 在采样时尽量选取能代表宏观矿石特征的样品, 所采的样品的质量均大于500 g, 大部分样品的质量大于1000 g。

由于硫化物中的稀土元素含量一般十分低, 以往的分析手段难以取得可靠的数据。近年来, 一些高精度高灵敏度的测试分析仪器(如HR-ICP-MS)的投入使用使直接精确测定一些低稀土元素含量的矿物, 如石英和黄铁矿等, 成为可能^[15,16]。南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室装备有美国Finnigan MAT公司生产的Element 2型HR-ICP-MS, 其检测限和测定限如表1所示。

所采的样品经粉碎、缩分, 磨至200目以下。

随后的溶样和分析测试在南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室完成, 采用的仪器为Element 2型HR-ICP-MS。对硫化物的测试采用了膜去溶进样系统, 稀土元素的分析误差一般优于5%。仪器的性能参数和测试过程可参考文献[17]。分析的元素除了稀土元素外, 还有Ti, Zr等不活动元素以及Co, Ni等铁族元素。

本文对稀土元素进行标准化所采用的球粒陨石稀土含量值由文献[18]推荐。

3 测试结果

测试结果如表2所示, 原生块状硫化物矿石和铁帽的稀土元素球粒陨石标准化曲线如图2和图3所示, 稀土元素的具体参数如表3所示。

由这些图表可知: 原生硫化物矿石所含稀土元素含量变化相对较大, $\sum \text{REE}$ 在 $46.4-2.5 \times 10^{-6}$ 之间变化, 平均值为 17.0×10^{-6} ; 而铁帽的稀

表1 HR-ICP-MS 仪器的检出限及测定限(单位: 10^{-9} 或 $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$)

项目	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
检出限	1.5	3.2	0.2	1.5	0.2	0.8	0.6	0.1	0.6	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2
测定限	4.9	10.6	0.7	4.9	0.7	2.8	2.1	0.3	2.1	0.3	0.3	0.3	0.7	0.7	0.7

土元素含量变化较小, ΣREE 在 $50-24.5 \times 10^{-6}$ 之间变化, 平均值为 34.9×10^{-6} ; 铁帽中稀土元素含量高于原生硫化物矿石。原生硫化物矿石和铁帽的稀土元素模式图大体上相似, 都向“左”倾, 但铁帽的稀土元素模式曲线比原生矿石要平缓, 显示重稀土在铁帽中相对富集。原生硫化物矿石中没有出现 Ce 的异常, 而铁帽中出现了 Ce 的负异常。铁帽中 Zr 和 Ti 这两个不活动元素含量高于原

生硫化物矿石, 而 Co 和 Ni 的含量显著低于原生硫化物矿石, Zr-Ni 散点图如图 4 所示, Ti-Co 散点图如图 5 所示。

4 讨论

4.1 稀土元素在硫化物氧化过程中的迁移能力

前人在讨论岩石风化和成壤过程时, 也经常使用富集系数或迁出系数^[5]等这一类指标来讨

表 2 原生硫化物矿石和铁帽的稀土元素及若干微量元素含量(10^{-6})^{*}

样品	样号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ti	Zr	Co	Ni	
原生硫化物矿石	Q619	0.72	1.37	0.14	0.59	0.15	0.14	0.24	0.04	0.26	0.05	0.16	0.03	0.16	0.02	206.19	5.90	78.69	52.67	
	Q621	3.56	8.80	1.05	4.28	0.87	0.16	0.65	0.07	0.37	0.05	0.14	0.02	0.09	0.01	138.69	6.42	173.51	105.11	
	Q622	5.31	11.37	1.29	5.21	1.05	0.22	0.86	0.09	0.58	0.11	0.30	0.04	0.26	0.04	452.42	25.85	123.51	72.34	
	Q623	1.56	3.09	0.33	1.25	0.24	0.06	0.20	0.02	0.16	0.02	0.07	0.01	0.05	0.01	165.29	6.45	57.53	40.41	
	Q624	8.22	16.26	1.82	7.10	1.21	0.30	1.10	0.13	0.80	0.14	0.39	0.05	0.33	0.05	778.06	33.65	79.63	83.91	
	Q627	9.58	19.70	2.07	8.43	1.93	0.46	1.83	0.18	0.98	0.17	0.47	0.07	0.49	0.08	724.00	68.49	16.39	19.54	
	Q629	1.03	2.17	0.25	1.12	0.36	0.08	0.47	0.06	0.36	0.07	0.20	0.02	0.15	0.02	133.73	5.32	222.58	233.78	
	Q630	4.86	10.94	1.28	5.23	1.01	0.21	0.80	0.08	0.44	0.08	0.20	0.02	0.15	0.02	433.98	14.20	84.25	54.96	
	Q631	0.97	1.67	0.18	0.70	0.15	0.03	0.15	0.02	0.14	0.03	0.08	0.01	0.09	0.01	364.07	34.86	180.81	72.74	
	Q632	1.00	1.52	0.23	1.15	0.45	0.13	0.58	0.07	0.44	0.07	0.16	0.02	0.12	0.02	66.30	1.02	3.54	11.94	
	Q634	0.46	0.90	0.10	0.43	0.15	0.04	0.14	0.02	0.12	0.02	0.06	0.01	0.06	0.01	106.50	3.06	188.93	97.35	
	硫化物平均值 C_0		3.39	7.07	0.80	3.22	0.69	0.17	0.64	0.07	0.42	0.08	0.20	0.03	0.18	0.03	324.48	18.66	109.94	76.79
	铁帽	W532	5.49	9.28	1.23	4.84	0.87	0.20	0.76	0.09	0.62	0.14	0.39	0.07	0.42	0.06	772.83	35.43	1.05	4.97
		W533	3.94	10.61	1.54	7.46	2.00	0.45	1.99	0.25	1.58	0.31	0.88	0.13	0.78	0.11	401.72	17.45	3.92	16.69
W534		9.51	16.43	2.18	9.16	1.95	0.43	1.76	0.22	1.47	0.32	0.88	0.14	0.94	0.14	1500.91	81.57	2.52	11.63	
W535		10.64	15.96	2.45	10.53	2.48	0.61	2.43	0.30	2.06	0.41	1.11	0.14	0.85	0.13	60.60	3.20	13.49	165.54	
W536		5.99	10.08	1.40	5.77	1.26	0.26	1.15	0.15	1.11	0.24	0.72	0.11	0.77	0.13	1290.62	109.30	2.53	19.10	
W537		5.51	9.68	1.26	5.57	1.64	0.40	1.53	0.15	0.83	0.16	0.47	0.06	0.47	0.07	749.61	37.54	1.05	6.95	
铁帽平均值 C_1		6.85	12.01	1.68	7.22	1.70	0.39	1.60	0.20	1.28	0.26	0.74	0.11	0.70	0.11	796.05	47.42	4.09	37.48	
富集系数 (C_1/C_0)		2.02	1.70	2.11	2.24	2.47	2.33	2.52	2.75	3.03	3.49	3.67	3.98	3.99	4.14	2.45	2.54	0.04	0.49	

* 样品分析由南京大学内生金属矿床机制研究国家重点实验室 ICP-MS 室高剑锋完成

表 3 样品的稀土元素参数特征表

样品性质	ΣREE	LREE	HREE	LREE/HREE	δ_{Eu}	δ_{Ce}	$(\text{La}/\text{Yb})_N$	$(\text{La}/\text{Lu})_N$	$(\text{La}/\text{Sm})_N$	$(\text{Gd}/\text{Yb})_N$
硫化物矿石	16.97	15.33	1.64	9.35	0.76	1.00	13.01	13.66	3.10	2.93
铁帽	34.85	29.84	5.00	5.97	0.71	0.83	6.56	6.66	4.00	1.83

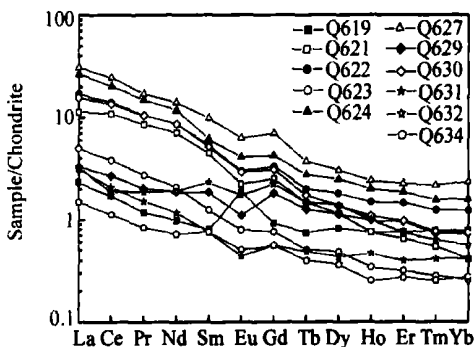


图 2 武山原生块状硫化物矿石稀土元素配分模式图

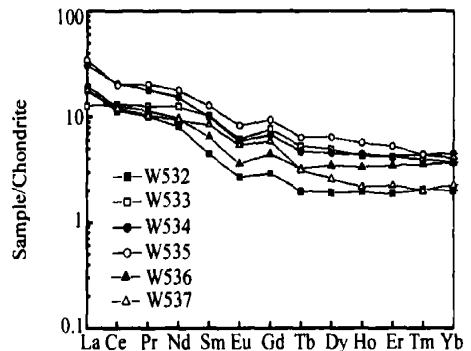


图 3 武山铁帽稀土元素配分模式图

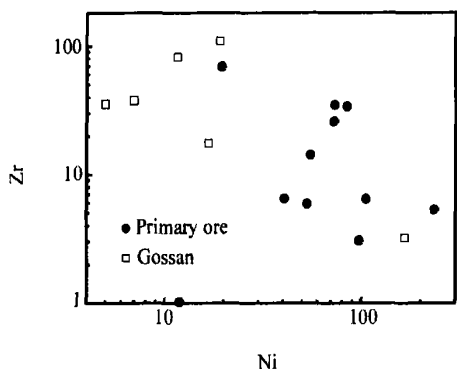


图 4 武山铁帽和原生矿石带 Zr-Ni 散点图(10⁻⁶)

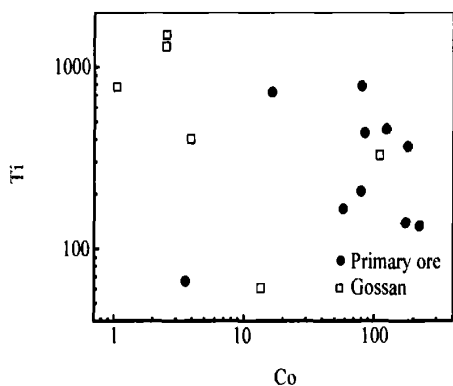


图 5 武山铁帽和原生矿石带 Ti-Co 散点图(10⁻⁶)

论元素的地球化学行为,但是在讨论时常常没有引入参照元素,在这种情况下,对元素的富集或丢失的讨论就会有缺陷。所以,笔者在对矿石进行稀土元素测量的同时,也测量了矿石中Ti和Zr这两种不活动元素的含量。由于Ti,Zr等元素在地球化学上十分稳定,在水中的溶解度很小,即在硫化物的氧化过程中不易迁移,因此,这两个元素可以作为衡量其他元素迁移状况的标准。

本文定义了元素在硫化物矿石氧化为铁帽的过程中的富集系数 $E (E = C_1/C_0)$, C_1 为铁帽中元素的平均含量, C_0 为原生硫化物矿石中的元素平均含量(表 2)。富集系数能定量指示硫化物在风化过程中的迁移状况。本文中, Ti 和 Zr 的富集系数分别为 2.45 和 2.54, 两者十分接近, 说明了这两种元素作为标准的可靠性。若以 $E_0 (E_0 = 2.5)$ 为硫化物风化过程中完全不活动元素的富集系数, 则通过简单计算即可知, 硫化物矿石在被风化成铁帽后, 整体质量变为原来的约 40%, 即有约占原硫化物矿石 60% 质量的元素随溶液流失了。

我们不仅可以通过完全不活动元素的富集系数计算矿石在风化前后整体质量的变化, 也可以

以此为标准定量研究矿石中的微量元素含量在风化前后的变化情况。本文定义了元素的迁移系数 $T (T = E_x/E_0)$, E_x 为元素 x 的富集系数, E_0 为完全不活动元素的富集系数。例如, Co 和 Ni 这两个与黄铁矿有密切联系的元素的富集系数分别为 0.04 和 0.49, 它们的迁移系数分别为 1.6% 和 19.6%, 说明矿石在风化过程中, 仅有近百分之一的 Co 和五分之一的 Ni 残留在铁帽中。

稀土元素的总体行为明显不同于 Co, Ni 等元素。∑REE 的富集系数为 2.05, 而轻稀土和重稀土的富集系数分别为 1.95 和 3.05, 对应的迁移系数分别为 $T_{\sum REE} = 82\%$, $T_{LREE} = 78\%$, $T_{HREE} = 122\%$ 。这说明, 在此采样点上硫化物矿石在风化为铁帽的过程中, 稀土总质量有 18% 的损失, 其中轻稀土损失了 22%, 而重稀土反而有 22% 的带入。

总之, 在硫化物的氧化过程中, 稀土元素发生了带入和迁出, 但相对于 Co, Ni 等亲硫和亲铁元素而言, 其总体迁移能力并不强。

4.2 硫化物在氧化过程中稀土元素的分异

硫化物在氧化过程中稀土元素出现了分异, 即铁帽中重稀土的相对富集。这首先表现在铁帽中的 $LREE/HREE$, $(La/Yb)_N$, $(La/Lu)_N$, $(La/Sm)_N$, $(Gd/Yb)_N$ 比值均小于原生硫化物矿石中的比值(表 3), 在稀土元素的配分模式图上, 显示为铁帽的稀土球粒陨石标准化曲线的斜率低于原生矿石(图 2 和图 3)。另外, 铁帽中稀土元素的富集系数也随原子量的增加而增大(图 6)。

虽然硫化物风化过程中稀土元素的分异很少有报道, 但稀土元素在风化过程中的分异并不鲜见, 国内外已开展了大量关于花岗岩和玄武岩风化剖面上轻重稀土分异的研究, 并总结了一系列

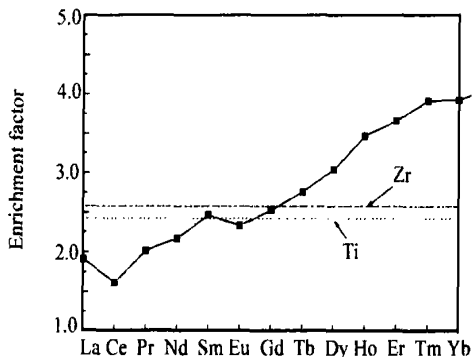


图 6 武山铁帽中稀土元素和不活动元素相对于原生硫化物的富集系数

的规律^[1~9]。但这些规律不能简单移植到对硫化物氧化过程中的稀土元素分异的解释上,这是因为:(1)硫化物的性质不同于硅酸盐,(2)氧化硫化物的流体富含硫酸根,而岩石风化剖面的流体中硫酸根相对不重要,同时前者的 pH 值也低于后者,(3)岩石风化产物含有大量粘土矿物,这些矿物是稀土元素的重要载体,而硫化物的风化产物主要为铁的氧化物和氢氧化物,粘土矿物的重要性降低。

稀土元素在水溶液中的性质对其表生地球化学行为有重要影响^[19]。研究表明,在溶液 pH 处于中性和碱性的情况下,稀土元素优先与碳酸根离子结合^[19],而在酸性条件下稀土元素主要以离子态和与硫酸根络合态存在^[20,21],且稀土元素与硫酸根离子的稳定常数随稀土原子序数的增加几乎没有改变^[22,23]。因此,在硫化物的氧化过程中,稀土元素在水溶液中的行为差异不是造成这类元素发生分异的原因。

次生稀土矿物的形成以及其他矿物对稀土元素的吸附也是造成稀土元素发生分异的重要原因。陈德潜等^[5]所做的空白粘土对稀土的吸附试验表明,在 pH=3.47~4.18 时,轻稀土的吸附率高于重稀土,而在 pH=5.44~6.80 时,重稀土的吸附率高于轻稀土,此实验较好地说明了华南离子吸附型稀土矿床中稀土元素富集成矿和分异的原理。而在硫化物的氧化产物中以铁的氧化物和氢氧化物为主,粘土矿物居于次要地位,因为前者同样具有很强的吸附能力,所以铁帽中的稀土元素行为应主要受铁的氧化物和氢氧化物控制。Verplanck^[24]的研究表明,在 pH 值低于 5.1 时,富含硫酸根的酸矿水中的稀土元素不会进入铁氧化物相,在 pH 值高于 5.1 时,溶液中的稀土元素会被铁氧化物吸附,并且在这个过程中发生了稀土元素的分异,即重稀土优先被铁氧化物相吸附。武山铁帽中重稀土相对于轻稀土的富集可能是在较高 pH 值环境下铁氧化物和氢氧化物对稀土元素的差异性吸附而造成的。一般在一个风化剖面上,从顶部到底部, pH 值逐渐升高^[7],本文所采样品已位于铁帽带的中下部,因此其 pH 值应升至较高水平,贺菊瑞等^[12]对吴家金矿剖面的测量表明铁帽中下部的 pH 值为 6.5~7.0。武山铁帽样品中重稀

土的富集系数不仅大于轻稀土,而且大于 Ti 和 Zr,说明此层位的铁帽还接收了额外的重稀土元素,这些额外的稀土元素应源于铁帽上部。

4.3 铈异常

武山的原生硫化物矿石的 $\delta_{Ce}=1$,无异常,而铁帽的 $\delta_{Ce}=0.83$,为负异常。研究已证实^[19,24],Ce 离子在水溶液中与各种阴离子的络合常数与其他稀土元素相比,并没有突变性的差异,因此稀土元素在溶液中的络合行为也不是造成铁帽中 Ce 异常的原因。Ce 是一种变价元素,在氧化环境中会变为 +4 价,离子半径减小 15%,使离子的表面场强增大,易水解沉淀,因而在风化过程中不易迁移^[25]。Condie 等^[2]对一个花岗闪长岩的风化剖面进行研究后认为,在整个风化剖面内的 Ce 总量在风化前后保持不变,因此研究中观察到的 Ce 负异常应该被风化面其他层位的 Ce 正异常抵消,并认为在 Ce 的正异常层位,Ce 主要以 +4 价存在于方铈矿中。Prudêncio 等^[3]对玄武岩的风化剖面进行了研究,也得到了同样的结论。陈炳辉^[7]亦将华南稀土矿风化壳剖面上的 Ce 异常规律总结为 Ce 在表土层中明显富集,出现正异常,而在其下的全风化层明显亏损。笔者认为,在硫化物矿石氧化过程中,Ce 的地球化学行为与其在岩石的风化过程中的行为一致,即在风化剖面上部,由于氧化性较强,Ce 的化合价升高至 +4 价并以含 Ce 矿物的形式停留,因而在硫化物的风化剖面内向下淋滤的流体中本身就存在 Ce 的负异常。在风化壳下部,Ce 应主要以离子形式吸附于铁氧化物表面。本文所采样品位于铁帽带的中下部,因此其 Ce 负异常是溶液中 Ce 相对亏损的直接反映。

4.4 铕异常

武山铁帽和原生硫化物矿石都呈现 Eu 负异常,且异常值相近,铁帽的 $\delta_{Eu}=0.71$,原生硫化物矿石的 $\delta_{Eu}=0.76$ 。Eu 也是一种变价元素,在溶液温度高于 250 °C 时,它会以 -2 价还原态的形式存在,而在地表环境下, Eu 只以 +3 价形式存在^[26]。因此,在近地表环境下, Eu 不可能通过化合价变化而产生相对于其他稀土元素的分异。已有研究表明,原岩所含矿物决定了风化过程中 Eu 的行为。Condie 等^[2]和 Gouveia 等^[4]的研究发现,在花岗岩的风化产物相对于原岩有 Eu 负异常,他们均

认为 Eu 的负异常是长石分解丢失 Eu 造成的。原生的块状硫化物矿石不含长石类矿物,因此在硫化物矿石氧化成为铁帽的过程中, Eu 相对于相邻稀土元素不会发生显著分异,即铁帽中常会继承原生矿石中负 Eu 异常的特征。

5 结 论

硫化物矿石在氧化成为铁帽的过程中,稀土元素虽发生了带入和迁出,但总体而言迁移能力不强。与花岗岩和玄武岩的风化不同,在硫化物风化的过程中,由于铁氧化物和氢氧化物在 pH 值相对较高(接近中性)的条件下对稀土元素的差异性吸附,使轻重稀土发生了分异,即铁帽的轻重稀土比值低于原生硫化物矿石。而铁帽中出现 Ce 负异常的机理可能与岩石风化剖面上出现的 Ce 负异常一致,源于风化壳中下渗溶液的负异常。在风化过程中,铁帽继承了原生硫化物的 Eu 异常。

致谢: 本文作者在野外工作过程中得到了蒋少涌教授、姜耀辉教授、倪陪教授的指导和帮助; 样品的分析测试由高剑锋完成, 作者于此谨致谢忱。

参考文献:

- [1] Nesbitt H. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite [J]. *Nature*, 1979, 279: 206.
- [2] Condie K C, Dengate J, Cullers R L. Behavior of rare earth elements in a paleoweathering profile on granodiorite in the Front Range, Colorado, USA [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59: 279.
- [3] Prudêncio M, Braga M, Gouveia M. REE mobilization, fractionation and precipitation during weathering of basalts [J]. *Chemical Geology*, 1993, 107: 251.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 杨学明, 杨晓勇, 张培善, 等. 江西大吉山花岗岩风化壳稀土矿床稀土元素地球化学 [J]. *稀土*, 1999, 20(1): 1.
- [7] 陈炳辉. 华南风化壳稀土矿床稀土元素的生物地球化学 [D]. 南京: 南京大学, 2000.
- [8] 杨元根, 刘丛强, 袁可能, 等. 红壤中稀土元素结合形态的分布及分配 [J]. *矿物学报*, 1998, 18(4): 417.
- [9] 黄成敏, 龚子同. 土壤发育过程中稀土元素的地球化学指示意义 [J]. *中国稀土学报*, 2000, 18(2): 150.
- [10] Herzig P M, Hnnington M D, Scott S D, et al. Gold-rich seafloor gossans in the troodos ophiolite and on the Mid-Atlantic Ridge [J]. *Economic Geology*, 1991, 36: 1747.
- [11] Mills R A, Elderfield H. Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG Mound, 26°N Mid-Atlantic Ridge [J]. *Oceanographic Literature Review*, 1996, 43: 378.
- [12] 贺菊瑞, 李 瑛, 孙南圭, 等. 中下扬子铁帽型金矿氧化剖面及成矿地球化学 [J]. *中国地质科学院南京地质矿产研究所所刊*, 1991, 12(1): 25.
- [13] 李文达, 王文斌, 孙南圭, 等. 长江中下游硫化物矿床氧化带及铁帽评价研究 [M]. 北京: 地质出版社, 1980.
- [14] 李 瑛, 贺菊瑞, 孙南圭, 等. 长江中下游地区铁帽型金矿床 [M]. 北京: 地质出版社, 1991.
- [15] Monecke T, Kempe U, Götz J. Genetic significance of the trace element content in metamorphic and hydrothermal quartz: a reconnaissance study [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 202: 709.
- [16] 李厚民, 沈远超, 毛景文, 等. 石英、黄铁矿及其包裹体的稀土元素特征—以胶东焦家式金矿为例 [J]. *岩石学报*, 2003, 19(2): 267.
- [17] 高剑峰, 陆建军, 赖鸣远, 等. 岩石样品中微量元素的高分辨率等离子质谱分析 [J]. *南京大学学报(自然科学版)*, 2003, 39(6): 844.
- [18] Henderson P. *Rare Earth Element Geochemistry* [M]. Amsterdam; Elsevier Science Publisher, 1984.
- [19] Wood S A. The aqueous geochemistry of the rare earth elements and yttrium, 1. Review of available low temperature data for inorganic complexes and inorganic REE speciation of natural waters [J]. *Chemical Geology*, 1990, 82: 159.
- [20] Johannesson K H, Lyons W B, Yelken M A, et al. Geochemistry of the rare-earth elements in hypersaline and dilute acidic natural terrestrial waters: Complexation behavior and middle rare-earth element enrichments [J]. *Chemical Geology*, 1996, 133: 125.
- [21] Bau M, Usui A, Pracejus B, et al. Geochemistry of low-temperature water-rock interaction: evidence from natural waters, andesite, and iron-oxyhydroxide precipitates at Nishiki-numa iron spring, Hokkaido, Japan [J]. *Chemical Geology*, 1998, 151: 293.
- [22] Millero F J. Stability constants for the formation of rare earth inorganic complexes as a function of ionic strength [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56: 3123.
- [23] Schijf J, Byrne R H. Determination of $\log \beta_1$ for yttrium and the rare earth elements at $I=0.66$ m and $t=25$ °C—implications for YREE solution speciation in sulfate-rich waters [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68: 2825.

- [24] Verplanck P L, Nordstrom D K, Taylor H E, et al. Rare earth element partitioning between hydrous ferric oxides and acid mine water during iron oxidation [J]. *Applied Geochemistry*, 2004, 19: 1339.
- [25] Brookins D. Aqueous Geochemistry of Rare Earth Elements, in *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements [M]. Reviews in Mineralogy: Miner. Soc. Am.*, 1989. 21, 201.
- [26] Sverjensky D. Europium redox equilibria in aqueous solution [J]. *Earth and Planetary Science Letters*. 1984. 67: 70.

Behavior of Rare Earth Elements during Weathering of Sulphide at Wushan Copper Mine, Jiangxi Province, China

Li Weiqiang, Gu Lianxing^{*}, Tang Junhua, Zheng Yuanchuan, Wu Changzhi (*State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

Abstract: The behavior of REE during the sulphide weathering is still poorly understood, although REE geochemistry during weathering of igneous rocks has been well documented. In this study, the REE contents of primary sulphide and their weathering products (gossan) of the Wushan copper mine were investigated. The mobility of REE in the weathering profile of

sulphide is limited, with the majority of REE retained in the gossans. However, REE are fractionated in the weathering process, with HREE relatively enriched in the gossan samples. Ce is depleted in the gossan, whereas the difference of Eu anomaly of the gossan and primitive sulphide is neglectable.

Key words: massive sulphide; gossan; weathering; rare earth elements

* * * * *

钴含量和制备方法对 AB₅ 型储氢合金不同温度电化学容量的影响

李蓉^{1*}, 吴建民¹, 周少雄², 钱九红³

(1. 钢铁研究总院功能材料研究所, 北京 100081; 2. 安泰科技股份有限公司, 北京 100081; 3. 北京有色金属研究总院科技信息所, 北京 100088)

摘要: 报道了钴替代镍对储氢合金 MI(NiCoMnAl)_{5.4} 的微观结构以及 -30~+80 °C 的电化学容量的影响, 其中钴含量分别为: 0, 1.31, 2.63, 3.94, 5.25, 6.56%(质量分数)。所有合金都先采用真空还原熔炼, 然后进行快淬。结果发现, 合金在不同温度下的电化学容量取决于合金的成分和制备方法。随钴含量增加, 合金在较高温度(40~80 °C)下的电化学容量提高, 温度较低(-30~0 °C)时则容量降低。随温度升高, 快淬技术与铸锭技术相比, 更能有效地提高合金的容量。充放电电位曲线分析表明, 高钴含量和快淬技术可以提高合金的析氢电位, 从而有效地提高合金的高温容量。相反, 较低的钴含量和铸态工艺可改善合金低温时的容量, 这是由于低钴含量和铸成立工艺可使低温时的析氢电位提高, 析氢反应滞后, 同时充放电的电位差减小。X 射线衍射表明, 所有合金样品都是单相的六方晶系 CaCu₅ 型结构, 并且随钴含量增加, 晶格参数增大。由于成分更加均匀同时晶格应力和缺陷减少, 快淬带主峰的半高宽值降低。

关键词: 钴含量; 快淬带; 铸态合金; 温度特性; 容量; 微观结构; 稀土

(全文见: *Journal of Rare Earths*, 2006, 24(3): 341)