

中国钴地球化学基准值特征及影响因素

刘东盛^{1, 2, 3)}, 王学求^{1, 2)*}, 周 建^{1, 2)}, 刘汉粮^{1, 2)}, 张必敏^{1, 2)},
聂兰仕^{1, 2)}, 王 玮^{1, 2)}, 迟清华^{1, 2)}, 徐善法^{1, 2)}

1) 自然资源部地球化学探测重点实验室, 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;

2) 联合国教科文组织全球尺度地球化学国际研究中心, 河北廊坊 065000;

3) 中国地质大学(北京), 北京 100083

摘 要: 随着新能源产业的快速崛起, 钴的战略价值不断提升, 同时钴的潜在生态风险也逐渐受到重视。中国地球化学基准计划(CGB)建立了钴的地球化学基准, 为资源评价和环境基准建立提供了定量参照标尺。中国岩石钴的基准值为 6.44×10^{-6} , 背景值为 9.26×10^{-6} , 与中国出露地壳丰度接近。中国汇水域沉积物/土壤表层、深层钴的基准值分别是 11.0×10^{-6} 和 10.6×10^{-6} , 略高于其他大陆(国家)钴基准值, 略低于中国区域化探水系沉积物钴中位值。岩石和汇水域沉积物或土壤中钴的基准主要受地质背景控制, 但在化学风化作用强烈和碳酸盐岩发育的区域, 汇水域沉积物/土壤中钴的基准值发生富集作用。

关键词: 钴; 地球化学基准; 岩石; 汇水域沉积物; 土壤

中图分类号: P632 文献标志码: A doi: 10.3975/cagsb.2020.101201

Characteristics of China's Cobalt Geochemical Baselines and Their Influence Factors

LIU Dong-sheng^{1, 2, 3)}, WANG Xue-qiu^{1, 2)*}, ZHOU Jian^{1, 2)}, LIU Han-liang^{1, 2)}, ZHANG Bi-min^{1, 2)},
NIE Lan-shi^{1, 2)}, WANG Wei^{1, 2)}, CHI Qing-hua^{1, 2)}, XU Shan-fa^{1, 2)}

1) Key Laboratory of Geochemical Exploration, Ministry of Natural Resources, Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang, Hebei 065000;

2) UNESCO International Centre on Global-scale Geochemistry, Langfang, Hebei 065000;

3) China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083

Abstract: With the rapid rise of the new energy industry, the strategic value of cobalt has continued to increase. At the same time, the potential ecological risks of cobalt have gradually received attention. China Geochemical Baseline Program (CGB) has established geochemical baselines for cobalt, which provides a quantitative reference scale for resource evaluation and the establishment of environmental baselines. The cobalt baseline of rocks in China is 6.4×10^{-6} , and the background value is 9.3×10^{-6} , which is close to the abundance of China's exposed crust. The baselines of cobalt in the surface and deep layers of China's catchment sediment/alluvial soil are 10.99×10^{-6} and 10.62×10^{-6} , respectively, which are slightly higher than the baselines of other continents (countries) and slightly lower than the baselines obtained by the "Regional Geochemistry National Reconnaissance Program". The baseline of cobalt in sediments/soils of rocks and catchment waters is mainly controlled by geological background. In areas where chemical weathering is strong and carbonate rocks are well developed, secondary enrichment can also be an important impact on cobalt baselines in catchment sediment/alluvial soil.

Key words: cobalt; geochemical baselines; rocks; catchment sediment; alluvial soil

本文由国家重点研发计划“穿透性地球化学勘查技术”(编号: 2016YFC0600600)、国家专项“深部探测技术与实验研究”(编号: Sino-Probe-04)和中国地质调查局地质调查项目“化学地球基准与调查评价”(编号: DD20190450)联合资助。

收稿日期: 2020-08-19; 改回日期: 2020-09-21; 网络首发日期: 2020-10-16。责任编辑: 魏乐军。

第一作者简介: 刘东盛, 男, 1985 年生。博士研究生。主要从事关键资源地球化学填图研究。通讯地址: 065000, 河北省廊坊市金光道 84 号。

E-mail: dopsonliu@sina.com。

*通讯作者: 王学求, 男, 1963 年生。博士, 研究员。长期从事勘查地球化学研究。通讯地址: 065000, 河北省廊坊市金光道 84 号。

E-mail: wangxueqiu@igge.cn。

钴是一种灰色、金属光泽的脆性金属,具有高熔点和稳定性良好的磁性,可用于制造电池和耐高温合金,同时钴也是生物必需元素(U.S. Geological Survey, 2011)。钴在太空、国防、医药和新能源领域具有重要而广泛的应用。特别是近年来随着新能源汽车和电子产业的蓬勃发展,带动上游电池材料需求增长,从而引起全球范围的钴资源需求量激增。作为三元锂电池正极材料之一,钴的主要作用是防止电池过热,维持电池放电稳定性,鉴于其稀有性和重要性,钴甚至被誉为“21 世纪的新石油”(环球网, 2018)。在中国发布的《全国矿产资源规划(2016—2020 年)》中,钴首次被列入 24 种战略性矿产目录。钴也被美国、欧盟列入关键战略资源目录(European Commission, 2014, 2017; U. S. Geological Survey, 2017)。

中国是世界第一大钴消费国,但钴资源量匮乏,目前探明储量占全球 1.1%, 90%以上钴资源依靠进口。2012 年以来,中国钴资源的对外依存度、进口集中度和进口国地缘政治风险均达到历史顶峰(周艳晶, 2019)。在当前贸易摩擦加剧、政治局势紧张的国际环境下,解决中国钴资源供应安全问题刻不容缓。

钴除了作为一种重要战略资源,也是一种具有生理毒性的重金属。高浓度的钴能显著影响植物的生长发育(Aery and Jagetiya, 2002),且不同浓度的钴可不同程度地影响人体对铁的代谢、血红蛋白合成、细胞发育及酶的功能(罗泽娇, 2019)。钴也是一种呼吸道敏化剂,过量的钴进入人体后可能导致过敏和肺部疾病,甚至癌症(Jensen et al., 1990; Sauni et al., 2010)。

有机结合态的二价钴具有生物可利用性,当其通过污水、固废等形式进入土壤中,再通过食物链逐级进入人体,可能对人类健康造成潜在危害(罗泽娇, 2019)。传统的人为钴来源主要是煤炭燃烧、特殊钢材加工、施肥以及铅、铁、银矿的采选等过程,与镉、汞、铅、砷等其他重金属相比,过去对钴的生态环境效应重视不足。但随着近年来钴消费快速升级,人为钴污染排放来源可能发生重大变化,由此引发的钴污染加剧及其健康风险问题已经引起生态和环境地球化学家的重视(罗泽娇, 2019; 姚成斌, 2020)。

面对资源短缺和环境变化的挑战,国际原子能机构、联合国教科文组织、国际地质科学联合会和国际地球化学家协会一致认为需要全球一致性和持续性的权威地球化学观测数据作为衡量资源与环境影响评价的定量标尺,地球化学基准(Geochemical Baselines)这一概念应运而生(Darnley, 1995; 王学

求等, 2016)。地球化学基准是指建立覆盖全球的地球化学基准网,系统获得地壳表层化学元素及其化合物含量的基准值和空间分布地球化学基准图,用于衡量自然或人为引起全球化学变化的参照标尺,为资源评价、环境基准建立、了解地球过去演化和预测未来全球变化提供了参照标尺(王学求, 2012; 王学求等, 2020; 周建等, 2020)。

中国地球化学基准计划(CGB),作为深部探测专项之一(董树文和李廷栋, 2009),于 2008 年启动,2014 年完成采样工作(Wang et al., 2015)。该计划目的是建立中国大陆 81 项指标(含 76 个元素)地球化学基准值,发展并改进采样方法和实验室分析方法,提供高精度和高质量的地球化学基准数据(王学求等, 2016)。

1 方法技术

1.1 采样方法

全球地球化学基准网格(GRN)单元为 160 km×160 km (Darnley, 1995)。中国的地球化学基准网格是将每个全球网格划分为 4 个子网格,每个网格大小为 80 km×80 km。每个网格中选择 2~4 个汇水域部署采样点。平原区采集泛滥平原沉积物或三角洲沉积物,山区采集河漫滩沉积物,沙漠区采集汇水盆地沉积物,草原区采集季节性湖(淖)积物样品(Wang et al., 2015)。全国共完成 3 382 个汇水域采样,所有点位同时采集表层样品和深层样品,表层样品用于反应人类活动的影响,深层样品用于代表自然地质背景。表层样品采自 0~25 cm 深度,深层样品采自 100 cm 深度以下,共采集样品 6 617 件(王学求等, 2016)。采集汇水域内代表性岩石样品 12 000 余件。

1.2 实验室分析方法与质量控制

样品的分析工作在中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所分析测试研究中心完成。称取 0.25 g 样品用 10 mL HF、5 mL HNO₃、2 mL HClO₄ 消解,至 HClO₄ 冒尽,残渣用 8 mL 王水溶解后,移至 25 mL 聚乙烯试管中,定容摇匀。分取 1 mL 澄清溶液,用 2% HNO₃ 稀释至 10 mL (总稀释因子为 1000),以 Rh 为内标,用等离子体质谱仪测定钴元素(张勤等, 2012)。

每批 50 件样品插入 4 个标准物质用于控制分析的准确度和精密度。准确度通过测试值(C_t)和标准值(C_s)的对数差($\Delta \lg C = |\lg C_t - \lg C_s|$)来控制。控制限要求见表 1。钴元素的分析准确度合格率 100%。精密度用相对偏差(RSD)来控制(表 1)。钴元素精密度(RSD)为 0.04~0.06。钴的报出率为 99.9%,检出限为 1×10^{-6} 。

表 1 标准物质准确度和精密度的计算公式和控制限
Table 1 Calculation formulae and control limits for accuracy and precision of reference materials

标准物质准确度的控制		标准物质精密度的控制	实验室重复样精密度控制		野外重复样采样误差控制
公式	$\Delta \lg C = \lg C_i - \lg C_s $	$RSD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - C_s)^2}{n-1}} \times 100\%$	$RD = \frac{ C_1 - C_2 }{(C_1 + C_2)/2} \times 100\%$	$RE = \frac{ S_o - S_d }{(S_o + S_d)/2} \times 100\%$	
含量范围	控制限	控制限	控制限		控制限
			其它元素	Au, PGEs	其它元素 Au, PGEs
小于 3 倍 检出限	≤0.15	≤17%	≤50%	≤100%	≤100%
大于 3 倍 检出限	≤0.10	≤10%			≤50%
1%~5%	≤0.07	≤8%	≤40%	≤50%	≤50%
>5%	≤0.05	≤3%			

表 2 不同构造单元岩石钴基准值(10⁻⁶)与地壳丰度
Table 2 Cobalt reference values (10⁻⁶) of rocks of different tectonic units and crustal abundance

构造单元	样品数	MIN	2.5%	25%	50%	75%	85%	97.5%	MAX	平均值迭代剔除
全国	11 699	0.04	0.57	1.91	6.44	14.2	18.7	47.5	174	9.26
天山—兴蒙造山带	2 711	0.14	0.47	2.16	6.84	15.4	21.3	45.7	127	10.1
华北克拉通	2 186	0.18	0.58	1.85	5.89	14.9	21.1	53.3	155	10.1
塔里木克拉通	233	0.31	0.70	2.17	5.50	11.4	14.3	38.9	76.7	7.92
秦祁坤造山带	1 258	0.22	0.66	2.52	8.08	15.8	20.4	49.8	108	10.6
松潘—甘孜造山带	493	0.29	0.90	5.52	10.80	15.2	18.0	50.1	103	11.4
西藏—三江造山带	1 036	0.30	0.79	2.66	7.12	14.0	17.7	45.6	104	11.4
扬子克拉通	2 060	0.19	0.70	1.58	6.39	14.9	18.3	47.6	174	9.31
华南造山带	1 733	0.04	0.42	1.24	3.81	9.9	13.2	27.2	136	6.04
其他学者给出的钴地壳丰度										
Clark and Wash- ington (1924)	Taylor and McLennan (1985, 1995)	Shaw (1986)	Wedepohl (1995)	Rudnick and Gao (2003)	黎彤 (1976)	鄢明才和迟清华 (1997)		中国地表出露岩石 (迟清华和鄢明才, 2007)		
100	10, 17	12	24	27	25	19		10		

2 中国岩石中钴的分布特征

2.1 钴在岩石中的总体分布特征

中国岩石钴数据分布存在两处峰值(图 1), 最主要峰值位于 1.00×10⁻⁶, 另一处峰值位于 10.0×10⁻⁶~20.0×10⁻⁶。全国岩石钴基准值(中位值)为 6.44×10⁻⁶(表 2), 对岩石进行 3 倍标准差迭代剔除后获得平均值为 9.26×10⁻⁶, 与迟清华和鄢明才(2007)给出的中国出露地壳丰度相近, 但明显低于多数学者给出的整体地壳丰度 (10.0×10⁻⁶~29.0×10⁻⁶)。

2.2 钴在不同构造单元岩石中的分布

钴在不同构造单元岩石中的分布如图 2 所示。各构造单元岩石基准值由大到小排序: 松潘—甘孜造山带>秦祁昆造山带>西藏—三江造山带>天山—兴蒙造山带>扬子克拉通>华北克拉通>全国>塔里木克拉通>华南造山带。最富集钴的松潘—甘孜造山带和秦祁昆造山带岩石钴

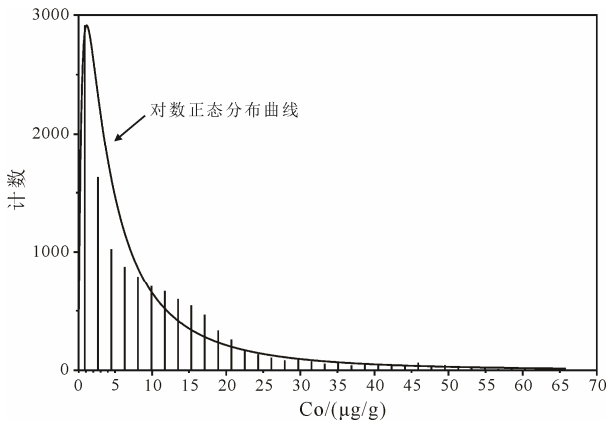
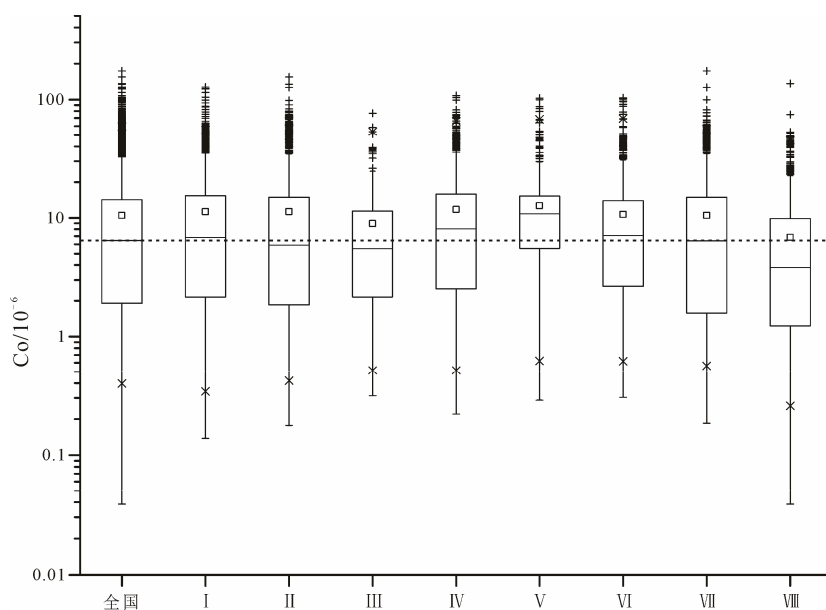


图 1 中国岩石钴含量概率分布图
Fig. 1 Histogram probability distribution of cobalt in China's rocks

基准值为 10.8×10⁻⁶ 和 8.08×10⁻⁶, 相对全国基准富集 1.7 和 1.3 倍, 最亏损钴的华南造山带岩石钴基准值为 3.81×10⁻⁶, 相对全国基准富集 0.6 倍(表 2)。



I—天山—兴蒙造山带; II—华北克拉通; III—塔里木克拉通; IV—秦祁昆造山带; V—松潘—甘孜造山带;

VI—西藏—三江造山带; VII—扬子克拉通; VIII—华南造山带。

I—Tianshan-Xingmeng Orogenic Belt; II—North China Craton; III—Tarim Craton; IV—Qin-Qi-Kun Orogenic Belt;
V—Songpan-Ganzi Orogenic Belt; VI—Tibet-Sanjiang Orogenic Belt; VII—Yangtze Craton; VIII—South China Orogenic Belt.

图2 不同构造单元岩石钴分布

Fig. 2 Cobalt distribution in rocks of different tectonic units

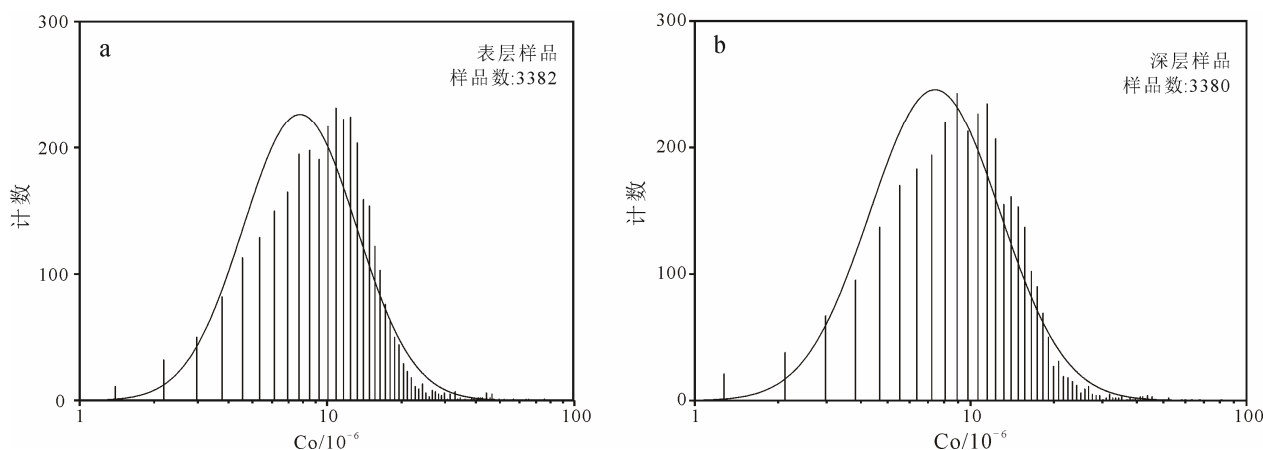


图3 汇水域沉积物/土壤中钴的概率分布直方图

Fig. 3 Histogram of probability distribution of cobalt in catchment sediment/alluvial soil

3 中国汇水域沉积物或土壤中钴的分布

3.1 钴在汇水域/土壤中的总体分布特征

中国汇水域沉积物/土壤(以下简称土壤)中钴的分布基本符合对数正态分布, 表层土壤钴峰值位于 $11.0 \times 10^{-6} \sim 13.0 \times 10^{-6}$ (图 3a), 深层土壤位于 $8.00 \times 10^{-6} \sim 12.0 \times 10^{-6}$ 附近(图 3b)。中国土壤表层、深层钴的基准值(中位值)分别是 11.0×10^{-6} 和 10.6×10^{-6} (表 3)。略低于全国区域化探扫面计划获得的水系沉积物钴中位值 12.0×10^{-6} (谢学锦, 2012)。欧洲、美国、澳大利亚等其它大陆(国家)也开展了地球化学填图计划并获得了汇水域沉积物/土壤钴的基准值(表 4)。与其他大陆(国家)相比, 中国的钴基准值略高。地壳钴丰度值为 27.0×10^{-6} (Rudnick and

Gao, 2003), 中国出露地壳钴丰度为 9.10×10^{-6} (迟清华和鄢明才, 2007)。

将 25%分位值作为低背景基线值, 表层、深层土壤的钴含量分别为 7.81×10^{-6} 和 7.34×10^{-6} 。将 75%分位值作为高背景基线值, 表层、深层土壤的钴含量分别为 14.2×10^{-6} 和 14.3×10^{-6} 。用表层土壤样品除以深层土壤样品, 得到基准值(中位值)比值为 1.03, 算术平均值比值为 1.02, 25%分位值比值为 1.06, 75%分位值比值为 1.00, 说明从全国范围看, 钴在表层和深层土壤中的含量分布差异不大。

3.2 钴在不同构造单元汇水域/土壤中的分布

中国大陆一般被划分为八个一级大地构造单元, 表 3 所示为各构造单元(造山带/克拉通)土壤钴的统计结果。图 4 为各构造单元钴含量分布图,

表 3 全国汇水域沉积物/土壤一级大地构造单元 Co 基准值数据特征

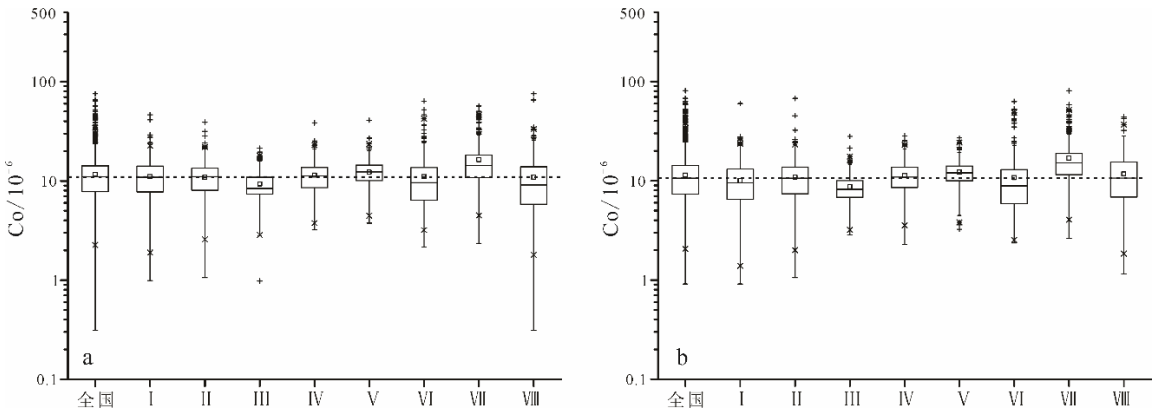
Table 3 Characteristics of Co baseline of catchment sediment/alluvial soil of different tectonic units

Co /10 ⁻⁶	层位	样品数	原始数据#							3S 反复迭代 剔除离散值 背景值
			0%	25%	50%(中位数)	75%	100%	算术	几何	
			最小值	低背景值	基准值	高背景值	最大值	平均值	平均值	
全国	表层	3382	0.02	7.81	11.0	14.2	75.6	11.6	10.3	11.0
	深层	3380	0.91	7.34	10.6	14.3	80.8	11.4	10.0	10.7
造山带	表层	2162	0.31	7.35	10.8	14.0	75.6	11.2	9.88	10.8
	深层	2162	0.91	6.97	10.3	13.6	63.0	10.8	9.48	10.4
克拉通	表层	1221	0.02	8.39	11.4	14.6	57.1	12.4	10.9	11.3
	深层	1221	1.06	8.09	11.3	15.2	80.8	12.5	10.9	11.4
天山—兴蒙造山带	表层	909	0.99	7.74	10.9	14.1	46.3	11.0	9.80	10.9
	深层	907	0.91	6.51	9.53	13.1	60.1	10.0	8.74	9.79
华北 克拉通	表层	613	1.06	8.03	11.0	13.4	39.0	10.9	9.94	10.8
	深层	613	1.06	7.4	10.6	13.8	67.6	10.9	9.61	10.6
塔里木 克拉通	表层	209	0.98	7.38	8.4	10.9	21.3	9.3	8.73	9.18
	深层	209	2.85	6.81	8.2	10.0	28.1	8.7	8.27	8.40
秦祁昆 造山带	表层	350	3.21	8.58	11.2	13.6	38.5	11.4	10.7	11.2
	深层	350	2.27	8.58	10.9	13.7	28.5	11.2	10.5	11.0
松潘—甘孜造山带	表层	202	3.75	10.1	12.3	14.4	40.9	12.3	11.6	12.0
	深层	202	3.24	10.0	12.1	14.1	27.0	12.2	11.5	11.9
西藏—三江造山带	表层	349	2.17	6.38	9.66	13.6	63.7	11.0	9.42	10.0
	深层	349	2.37	5.89	8.90	12.9	63.0	10.8	8.99	9.58
扬子 克拉通	表层	400	0.02	10.8	14.3	18.2	57.1	16.3	14.3	14.3
	深层	400	2.62	11.6	15.2	18.9	80.8	16.9	15.1	14.9
华南 造山带	表层	350	0.31	5.85	9.1	13.9	75.6	10.9	8.9	10.2
	深层	350	1.15	6.86	10.6	15.5	44.1	11.8	10.0	11.3

表 4 中国与其他大陆(国家)钴基准值对比

Table 4 Comparison of cobalt baselines between China and other continents (countries)

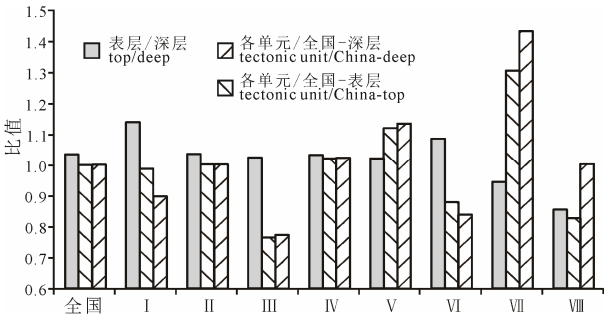
国家/地区	分析方法	采样层位及钴基准值/10 ⁻⁶			
欧洲	酸溶	表层土壤	深层土壤	水系沉积物	河漫滩沉积物
Salminen et al., 2005	(ICP-AES)	7.00	8.00	8.00	8.00
澳大利亚	酸溶	表层沉积物	深层沉积物		
Reimann and De Caritat, 2017	(ICP-MS)	6.30	6.80		
北美(大陆剖面)	酸溶	A 层	C 层		
Sminth et al., 2005	(ICP-MS)	8.93	10.4		
中国	酸溶	表层(汇水域沉积物/土壤)	深层(汇水域沉积物/土壤)		
	(ICP-MS)	11.00	10.6		



I—VIII构造单元名称同图 2。
I—VIII tectonic unit names are the same as Fig. 2.

图 4 不同一级构造单元深层(a)与浅层(b)汇水域沉积物/土壤含量分布箱线图

Fig. 4 Boxplot of cobalt values of deep (a) and top (b) layer catchment sediment/alluvial soil of different tectonic units



I—Ⅷ构造单元名称同图 2。
I—Ⅷ tectonic unit names are the same as Fig. 2.
图 5 土壤钴基准比值柱状图
Fig. 5 Histogram of soil cobalt baseline ratio

图 5 为各构造单元表层土壤与深层土壤基准值之比, 以及各构造单元浅层、深层土壤基准值相对全国基准值富集程度。

不同构造单元中土壤钴含量分布存在显著差异。造山带表层和深层钴含量基准值分别为 10.8×10^{-6} 和 10.3×10^{-6} , 克拉通表层和深层钴含量基准值分别为 11.4×10^{-6} 和 11.3×10^{-6} 。各构造单元表层基准值与深层基准值之和由大到小排序: 扬子克拉通>松潘—甘孜造山带>秦祁昆造山带>华北克拉通全国>天山—兴蒙造山带>华南造山带>西藏—三江造山带>塔里木克拉通。扬子克拉通相对全国富集程度最高, 相对全国基准值富集 1.3~1.4 倍。相对亏损程度最高的是塔里木克拉通, 相对全国基准值富集 0.8 倍。其它构造单元相对全国富集或亏损程度较低, 位于 0.8~1.2 之间。

不同构造单元表层/深层样品存在一定差异, 比值最大的为天山兴蒙造山带 1.14, 最小的为华南造山带 0.85, 其他构造单元比值位于 0.94~1.04 之间。说明天山兴蒙造山带土壤中的钴倾向富集于表层, 华南造山带则倾向富集于深层, 其他构造单元则没有明显的富集倾向性。

4 钴基准值影响因素讨论

Albanese et al.(2015)通过欧洲农牧区土壤地球

化学填图计划(GEMAS)对欧洲农牧区土壤钴基准开展研究, 认为末次冰期活动和基性、超基性岩是影响土壤钴基准的主要因素。中国的地质背景和表生条件与欧洲差异较大, (1)首先中国具有更复杂的地质背景, 8 个一级构造单元具有迥异的地质演化历史; (2)其次末次冰期活动的范围远小于欧洲; (3)而化学风化作用的强度和广度均大于欧洲。本文从地质背景(岩石类型和构造单元差异)和次生风化富集的角度探讨影响中国钴基准的因素。

4.1 钴基准与岩石类型的关系

分别统计 8 种主要岩石类型中的钴含量(表 5 和图 6)。各岩石类型钴基准从高到低排序: 超基性岩>基性岩>中性岩>泥质岩>中酸性岩>碎屑岩>酸性岩>碳酸盐岩。对于火成岩, 钴随基性程度降低而降低, 对于碎屑沉积岩, 钴随岩石矿物粒度升高而降低。钴在不同类型岩石中分布极不均一, 钴在基性、超基性岩中特别富集(基准值 $44\times10^{-6}\sim89\times10^{-6}$), 而在碳酸盐岩和酸性火成岩中特别贫化(基准值 $1.4\times10^{-6}\sim2.1\times10^{-6}$)。不同类型岩石中钴的这种分布特征在前人研究中也有所体现(刘英俊, 1984; 迟清华和鄢明才, 2007)。

岩石样品的钴呈现双峰式的概率分布模式(图 7)。第一峰值位于 1.00×10^{-6} , 第二处峰值位于 $10.0\times10^{-6}\sim20.0\times10^{-6}$ 。8 个主要岩石类型中, 碳酸盐岩和酸性火成岩的钴基准值最低, 分别仅为 1.39×10^{-6} 和 2.14×10^{-6} , 异常下限(85%分位值)分别仅为 3.75×10^{-6} 和 5.44×10^{-6} 。将碳酸盐岩+酸性火成岩和其他类型岩石分别制作钴的概率分布图(图 7), 发现碳酸盐岩+酸性火成岩钴的概率分布符合对数正态分布曲线, 概率高峰位于 1.00×10^{-6} 。其他类型岩石钴概率分布呈右偏式对数正态分布, 概率高峰位于 $8.00\times10^{-6}\sim20.0\times10^{-6}$ 。因此, 图 7 中岩石钴的概率分布曲线, 1.00×10^{-6} 处的分布高峰代表了碳酸盐岩+酸性火成岩, 第二处 $10.0\times10^{-6}\sim20.0\times10^{-6}$ 代表了其他类型岩石。

钴具有强烈的亲硫性和亲铁性, 因此与硫或砷

表 5 各主要岩石类型中钴含量统计/ 10^{-6}
Table 5 Statistics of cobalt content in major rock types/ 10^{-6}

	样品数	最小值	25%	50%	75%	85%	最大值#	平均值
主要岩性	11 596	0.04	1.93	6.49	14.3	18.8	174	10.5
超基性岩	52	45.8	76.3	89.4	102	115	155	90.8
基性岩	552	7.89	35.1	43.6	50.8	54.7	174	43.9
中性岩	989	0.36	13.5	18.7	24.7	28.9	72.7	19.4
中酸性岩	497	0.34	7.55	9.9	12.6	14.3	29.1	10.2
酸性岩	2 559	0.10	1.09	2.14	3.93	5.44	34.3	3.01
泥质岩	1 360	0.34	12.2	15.8	19.4	21.9	77.8	16.4
碎屑岩	3 727	0.22	4.35	8.15	12.5	14.9	82.7	9.21
碳酸盐岩	1 860	0.04	1.00	1.39	2.35	3.75	75.7	2.31

结合形成独立矿物。由于钴的独立矿物非常稀少, 因此钴在岩石中的赋存形式主要以赋存于硅酸盐矿物中为主。由于具有相似的半径、半径、电子构型, 因此 Co^{2+} 容易与 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 等发生类质同象, 进入橄榄石、辉石等铁镁硅酸盐矿物的晶格中(刘英俊, 1984), 因此富镁铁硅酸盐矿物的基性、超基性岩中容易富集钴, 而缺少镁铁硅酸盐矿物的酸性岩特别贫钴。

4.2 钴基准值与地质背景

不同构造单元具有不同的地质演化历史, 这种地质背景的差异造就了各自不同的岩石出露情况。中国超基性岩带分布(图 8)主要在中国的西部、西南部和北部, 中部和南部较少。主要分布在古亚洲洋、秦祁昆洋、古特提斯洋、新特提斯洋和环太平洋等 5 个区域。古亚洲洋蛇绿岩主要分布于天山兴蒙造山带, 秦祁昆洋位于几大克拉通夹持的秦祁昆造山带, 特提斯洋位于西藏—三江造山带, 环太平洋带位于中国东北和台湾(张旗等, 2003)。

中国基性岩分布广泛(图 8), 其中松潘甘孜造山带、西藏三江造山带北部、秦祁昆造山带分布占比较高, 其他构造单元的局部区域也有较为集中的基性岩分布, 如天山兴蒙造山带东部、华北克拉通北部和扬子克拉通西南。

通过对比岩石与土壤变化趋势不难发现, 地质背景是钴基准值的首要控制因素。在松潘—甘孜造山带、秦祁昆造山带、西藏—三江造山带、天山—兴蒙造山带、塔里木克拉通地等弱风化区, 深层土壤与岩石钴具有高度一致的变化趋势(图 9)。松潘—甘孜造山带、秦祁昆造山带、西藏—三江造山带较富集钴主要与区域内分布的大型蛇绿混杂岩带和基性火山岩有关。

同样, 在扬子克拉通、华北克拉通、华南造山带等强风化区内进行对比, 深层土壤与岩石钴也具有一致的变化趋势(图 9)。扬子克拉通较富集钴主要与峨眉山大火成岩省有关。华南造山带贫钴主要与广泛分布的花岗岩和酸性喷出岩有关。

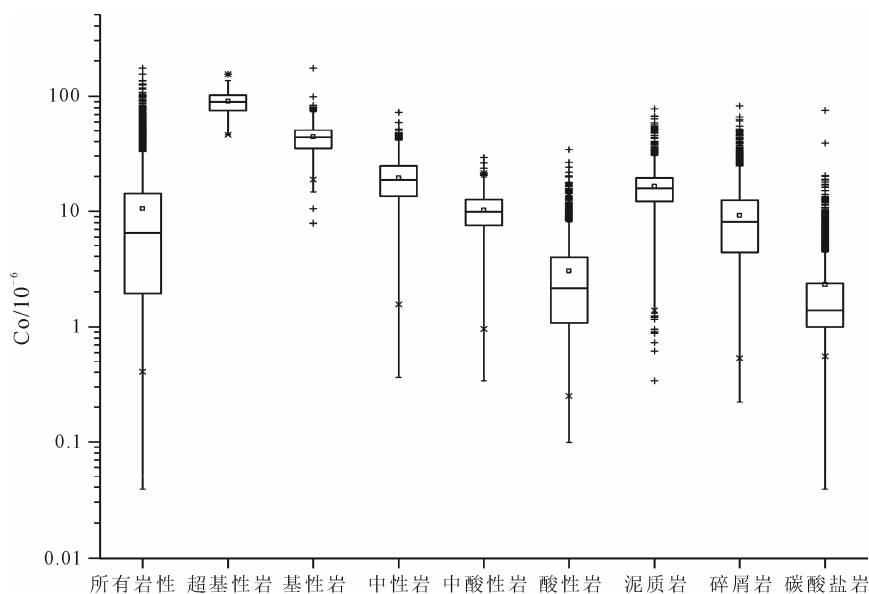


图 6 各类型岩石中的钴含量统计

Fig. 6 Statistics of cobalt content in major rock types

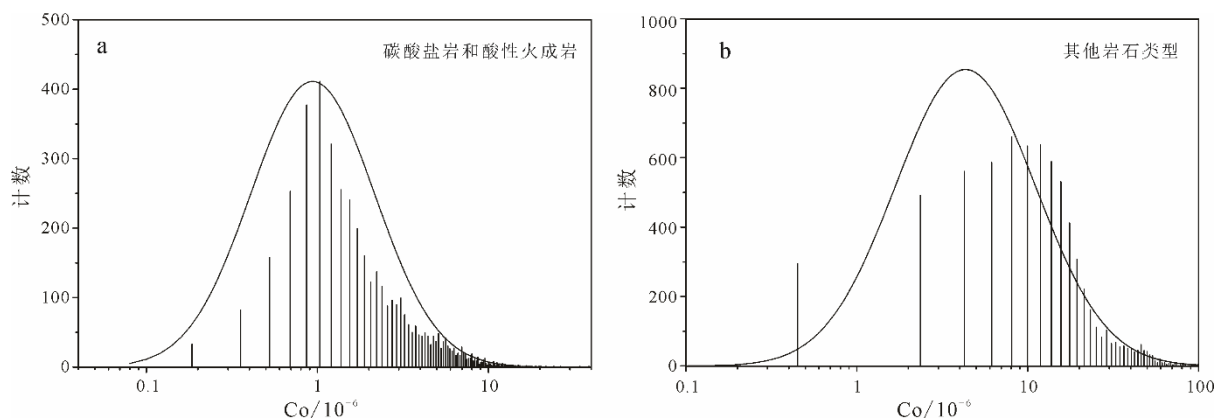


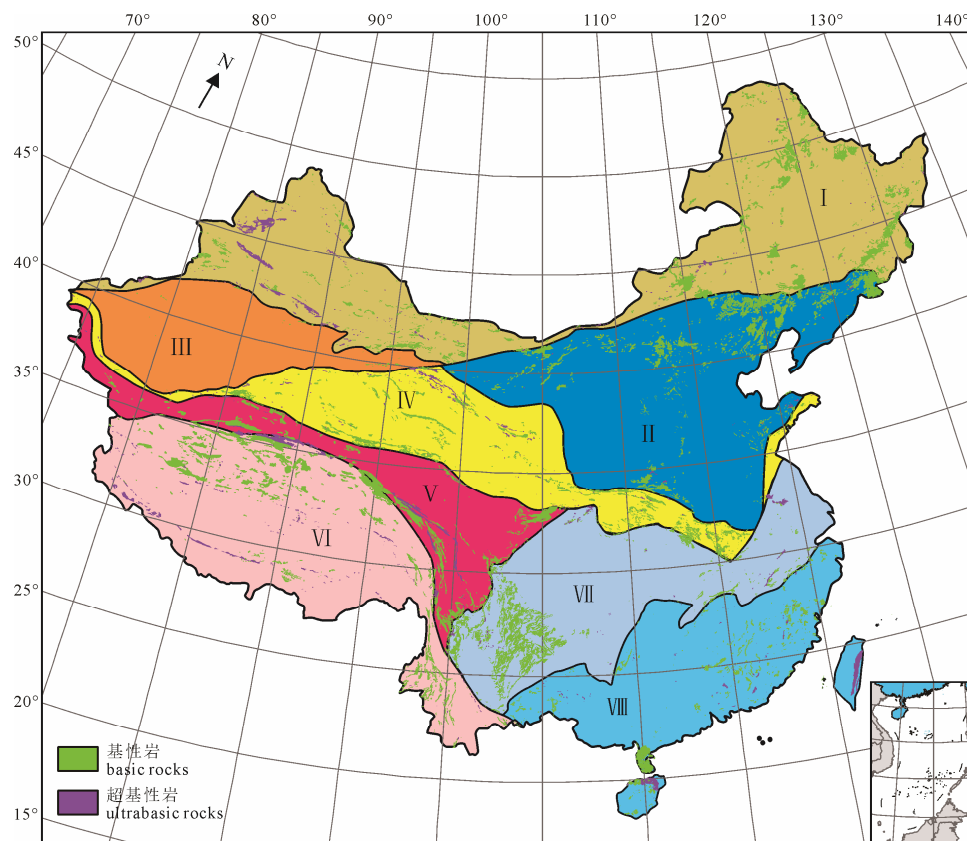
图 7 碳酸盐岩和酸性火成岩(a)与其他岩石(b)的钴概率分布图

Fig. 7 Cobalt probability distribution of carbonate and acid igneous rock (a) and other rocks (b)

4.3 次生风化富集

自然界中, 钴主要有三种存在形式, (1)独立钴矿物, 钴的原生矿物主要为砷化物、硫化物、硫砷

化物和其他类似的化合物——铋化物、硫铋化物、硒化物和碲化物。表生环境下还可以形成氧化物、碳酸岩和砷酸盐等次生矿物; (2)类质同象赋存于

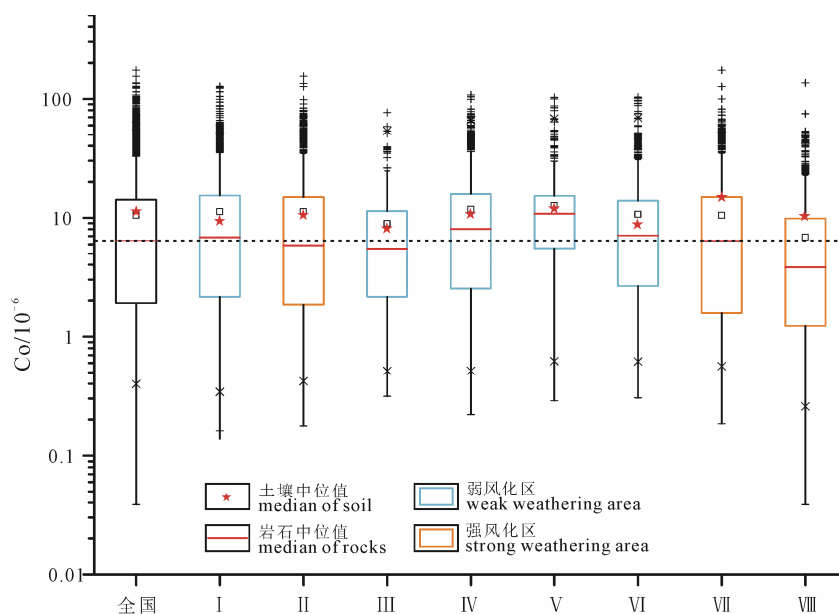


I—天山—兴蒙造山带; II—华北克拉通; III—塔里木克拉通; IV—秦祁昆造山带; V—松潘—甘孜造山带;
VI—西藏—三江造山带; VII—扬子克拉通; VIII—华南造山带。

I—Tianshan-Xingmeng Orogenic Belt; II—North China Craton; III—Tarim Craton; IV—Qin-Qi-Kun Orogenic Belt;
V—Songpan-Ganzi Orogenic Belt; VI—Tibet-Sanjiang Orogenic Belt; VII—Yangtze Craton; VIII—South China Orogenic Belt.

图 8 中国基性超基性岩空间分布(据任纪舜, 2003)

Fig. 8 Spatial distribution of basic-ultrabasic rocks in China (after REN, 2003)

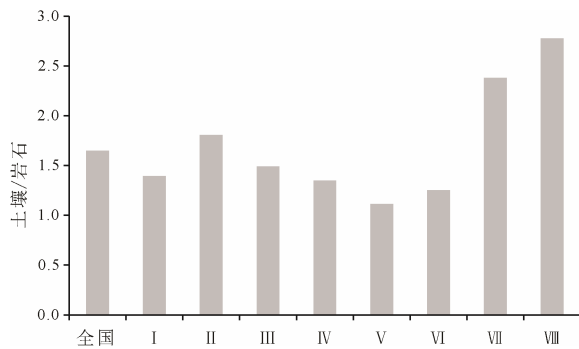


I—VIII构造单元名称同图 2、图 8。

I—VIII tectonic unit names are the same as Fig. 2, Fig. 8.

图 9 不同构造单元岩石钴分布与深层土壤中位值对比

Fig. 9 Comparison of the cobalt distribution in rocks of different tectonic units and the median value in deep soil



I—VIII构造单元名称同图2、图8。

I—VIII tectonic unit names are the same as Fig. 2, Fig. 8.

图10 土壤中的钴相对岩石富集程度

Fig. 10 Degree of cobalt enrichment in the soil relative to rocks

辉石、橄榄石、磁铁矿和黄铁矿等矿物中; (3)以包裹体形式存在于其他矿物中(刘英俊等, 1984)。其中, 第二种是钴最主要赋存形式。在表生风化环境下, 钴是一种较稳定的惰性元素, 土壤中的钴主要以稳定的残渣态形式存在(McLaren et al., 1986)。即使其在酸性条件下活性增强, 但很容易被铁锰氧化物固定。在基性超基性岩区, 在强烈的风化条件下, 还可通过次生富集形成红土型镍-钴矿床(宋叔和等, 1994)。

如图10所示, 扬子克拉通、华南造山带和华北克拉通的次生富集作用强烈, 土壤基准值相对岩石富集分别富集2.8、2.4、1.8倍, 而其他构造单元仅富集1.1~1.5倍。扬子克拉通与华南造山带均为风化作用强烈地区, 甚至华南造山带气候更加温暖湿润, 但其土壤钴富集系数略低于扬子克拉通。这可能与扬子克拉通含有更多的碳酸盐岩有关, 因为碳酸盐岩的次生风化富集的效应是显著高于其他类型岩石的(王世杰等, 2002; 杨宋玲等, 2015)。

在8个一级构造单元岩石基准值排序中, 扬子克拉通、华南造山带和华北克拉通的排名分别为第5、8、6, 而在土壤基准值排序中则分别升至第1、6、4位。因此, 土壤中钴的基准值除了受到地质背景的控制, 还与表生环境下的风化次生富集有关, 特别是在风化强烈的区域。

5 结论

通过对中国钴基准值数据特征总结, 得出以下结论:

(1)中国岩石钴的基准值为 6.44×10^{-6} 。背景值为 9.26×10^{-6} , 与中国出露地壳丰度接近, 但远低于地壳整体丰度, 反映了地壳中垂向上钴分布的不均一性。

(2)中国汇水域沉积物/土壤表层、深层钴的基准值(中位值)分别是 11.0×10^{-6} 和 10.6×10^{-6} 。表层、深

层的钴高背景基线值含量分别为 14.2×10^{-6} 和 14.3×10^{-6} 。中国钴基准值略高于其他大陆(国家)钴基准值, 略低于中国区域化探水系沉积物钴中位值。表层、深层的钴低背景基线值含量分别为 7.81×10^{-6} 和 7.34×10^{-6} 。

(3)不同类型岩石钴分布存在显著系统性差异。岩石样品钴概率分布呈现偏态的双峰式分布。两处峰值分别代表贫钴的碳酸盐岩+酸性火成岩和其他类型岩石。

(4)地质背景是汇水域沉积物/土壤中钴分布的首要控制因素。受地质演化历史的影响, 松潘—甘孜造山带、秦祁昆造山带、西藏—三江造山带发育较多的基性、超基性岩, 导致它们具有较高的钴基线。无论是在松潘—甘孜造山带、秦祁昆造山带、西藏—三江造山带、天山—兴蒙造山带、塔里木克拉通等风化作用较弱的区域, 还是在扬子克拉通、华南造山带和华北克拉通等风化作用强烈的区域, 土壤钴基准值均受到区域地质背景的控制。

(5)次生富集亦可对汇水域沉积物/土壤中钴的分布产生重要影响。特别是在化学风化作用强烈和碳酸盐岩广泛分布的区域。如扬子克拉通, 次生富集能使汇水域沉积物/土壤中的钴相对岩石富集2.8倍。而化学风化作用较弱的松潘甘孜造山带近富集1.1倍。次生富集作用导致扬子克拉通土壤钴基准超过松潘甘孜造山带。

致谢: 感谢两位审稿人对本文提出的宝贵意见。

Acknowledgements:

This study was supported by National Key Research & Development Program of China (No. 2016YFC0600600), National Special Research Fund for Deep Exploration Technology and Experiment Project (No. SinoProbe-04), and China Geological Survey (No. DD20190450).

参考文献:

- 迟清华, 鄢明才. 2007. 应用地球化学元素丰度数据手册[M]. 北京: 地质出版社: 1-148.
- 董树文, 李廷栋. 2009. SinoProbe—中国深部探测实验[J]. 地质学报, 83(7): 895-909.
- 环球网. 2018. 日媒: 稀有金属钴短缺 中国爆买“21世纪的石油”[N/OL]. [2020-08-14]. <https://baijiahao.baidu.com/s?id=1607560193535766311&wfr=spider&for=pc>.
- 黎彤. 1976. 化学元素的地球丰度[J]. 地球化学, (3): 167-174.
- 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 王鹤年, 储同庆, 张景荣. 1984. 元素地球化学. 北京: 科学出版社: 101-105.
- 罗泽娇, 夏梦帆, 黄唯怡. 2019. 钴在土壤和植物系统中的迁移转化行为及其毒性[J]. 生态毒理学报, 014(002): 81-90.

- 任纪舜. 2003. 新一代中国大地构造图—中国及邻区大地构造图(1:5000000)附简要说明:从全球看中国大地构造[J]. 地球学报, 24(1): 1-2.
- 宋叔和, 康永孚, 郑直, 涂光炽, 程裕淇, 杜乐天, 叶连俊, 陈毓川, 唐静轩. 1994. 中国矿床[M]. 北京: 地质出版社: 238.
- 王世杰, 孙承兴, 冯志刚, 刘秀明. 2002. 发育完整的灰岩风化壳及其矿物学与地球化学特征[J]. 矿物学报, 22(01): 19-29.
- 王学求, 刘汉粮, 王伟, 周建, 张必敏, 徐善法. 2020. 中国锂矿地球化学背景与空间分布: 远景区预测[J]. 地球学报, 41(6): 797-806.
- 王学求, 周建, 徐善法, 迟清华, 聂兰仕, 张必敏, 姚文生, 王伟, 刘汉粮, 刘东盛, 韩志轩, 柳青青. 2016. 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, 43(5): 1469-1480.
- 王学求. 2012. 全球地球化学基准: 了解过去, 预测未来[J]. 地学前缘, 19(003): 7-18.
- 谢学锦, 任天祥, 孙焕振. 2012. 中国地球化学图集[M]. 北京: 地质出版社: 43.
- 鄯明才, 迟清华. 1997. 中国东部地壳与岩石的化学组成[M]. 北京: 科学出版社: 292.
- 杨宋玲, 李方林, 黄建军, 王娟, 黄梦妮, 王祥, 周青. 2015. 碳酸盐岩风化过程中次生富集作用对土壤地球化学异常评价的影响—以浙江下铜山铅锌异常评价为例[J]. 物探与化探, 39(06): 1124-1131.
- 姚成斌, 周明忠, 熊康宁, 张迪, 顾秉谦, 杨桦, 张先荣. 2020. Ni-Mo 多金属矿区土壤和农作物铬、钴污染及健康风险评估[J]. 安徽农业大学学报, 47(1): 109-117.
- 张旗, 周国庆, 王焰. 2003. 中国蛇绿岩的分布、时代及其形成环境[J]. 岩石学报, 19(1): 1-8.
- 周建, 徐善法, 聂兰仕, 刘东盛, 韩志轩, 柳青青, 张必敏, 刘汉粮, 迟清华. 2020. 内蒙古自治区大型金矿地球化学标志与预测[J]. 地球学报, 41(6): 818-826.
- 张勤, 白金峰, 王烨. 2012. 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, 19(3): 33-42.
- 周艳晶, 李建武, 王高尚, 马哲. 2019. 中国钴资源进口安全分析[J]. 矿产保护与利用, 39(5): 50-55.

References:

- AERY N C, JAGETIYA B L. 2000. Effect of cobalt treatments on dry matter production of wheat and DTPA extractable cobalt content in soils[J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 31(9-10): 1275-1286.
- ALBANESE S, SADEGHI M, LIMA A, CICHELLA D, DINELLI E, VALERA P, FALCONI M, DEMETRIADES A, DE VIVO B, The GEMAS Project Team. 2015. GEMAS: Cobalt, Cr, Cu and Ni distribution in agricultural and grazing land soil of Europe[J]. Journal of Geochemical Exploration, 154: 81-93.
- CHI Qing-hua, YAN Ming-cai. 2007. Handbook of Elemental Abundance for Applied Geochemistry[M]. Beijing: Geological Publishing House: 1-148(in Chinese).

- CLARK F W, WASHINGTON H S. 1924. The Composition of the Earth's Crust[M]. U. S. Geological Survey Profess: 127.
- DARNLEY A G, BJÖRKLUND A, BØLVIKEN B. 1995. A Global Geochemical Database for Environmental and Resource Management: Final Report of IGCP Project 259, Earth Sciences, 19[R]. UNESCO Publishing, Paris, 122. http://www.globalgeochemicalbaselines.eu/wp-content/uploads/2012/07/Blue_Book_GGD_IGCP259.pdf (last access 5 March 2015).
- DONG Shu-wen, LI Ting-dong. 2009. SinoProbe: the Exploration of the Deep Interior Beneath the Chinese Continent[J]. Acta Geologica Sinica, 83: 895-909(in Chinese with English abstract).
- European Commission. 2014. Report on critical raw materials for the EU[R]//Report of the Ad hoc Working Group on Defining Critical Raw Materials: 41.
- European Commission. 2017. Study on the review of the list of critical raw materials[R]//Report of the Ad hoc Working Group on Defining Critical Raw Materials: 93.
- JENSEN A A, TUCHSEN F. 1990. Cobalt exposure and cancer risk[J]. Critical Reviews in Toxicology, 20(6): 427-439.
- LI Tong. 1976. Chemical Element Abundances in The Earth and It's Major Shells[J]. Geochimica, 03: 167-174(in Chinese).
- LIU Ying-jun, CAO Li-ming, LI Zhao-lin, WANG He-nian, CHU Tong-qing, ZHANG Jing-rong. 1984. Geochemistry of Elements[M]. Beijing: Science Press: 101-105(in Chinese).
- LUO Ze-jiao, XIA Meng-fan, HUANG Wei-yi. 2019. The migration and transformation of cobalt in soil-plant system and its toxicity[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 14(2): 81-90(in Chinese with English abstract).
- MCLAREN R G, LAWSON D M, SWIFT R S. 1986. The forms of cobalt in soils as determined by extraction and isotopic exchange[J]. Soil Science, 37: 223.
- REIMANN C, DE CARITAT P. 2017. Establishing geochemical background variation and threshold values for 59 elements in Australian surface soil[J]. Science of the Total Environment 578: 633-648.
- RUDNICK R L, GAO Shan. 2003. The Composition of the Continental Crust[M]//HOLLAND H D, CONDIE K. The Crust, Vol. 3, Treatise on Geochemistry. Amsterdam: Elsevier Pergamon, 1-64.
- SALMINEN R, BATISTA M J, BIDOVEC M, DEMETRIADES A, DE VIVO B, DE VOS W, Duris M, GILUCIS A, GREGORAUŠKIENE V, HALAMIC J, HEITZMANN P, LIMA A, JORDAN G, KLAVER G, KLEIN P, LIS J, LOCUTURA J, MARSINA K, MAZREKU A, O'CONNOR P J, OLSSON S Á, OTTESEN R T, PETERSELL V, PLANT J A, REEDER S, SALPETEUR I, SANDSTRÖM H, SIEWERS U, STEENFELT A, TARVAINEN T. 2005. Geochemical Atlas of Europe. Part 1 — Background Information, Methodology and Maps[M]. Geological Survey of Finland, Espoo, Finland, 526. <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/> (last access 14 July 2019).

- SAUNI R, LINNA A, OKSA P, NORDMAN H, TUPPURAINEN M, UETTI J. 2010. Cobalt asthma: a case series from a cobalt plant[J]. *Occupational Medicine*, 60(4): 301-306.
- SHAW D M, CRAMER J J, HIGGINS M D, TRUSCOTT M G. 1986. Composition of the Canadian Precambrian Shield and the continental crust of the Earth[J]. *Geological Society Special Publication*, 24(1): 275-282.
- SMITH D B, CANNON W F, WOODRUFF L G, GARRETT R G, KLASSEN R, KILBURN J E, HORTON J D, KING H D, GOLDBERGER M B, MORRISON J M. 2005. Major- and Trace-Element Concentrations in Soils from Two Continental-Scale Transects of the United States and Canada[R]//U. S. Geological Survey Open-File Report 2005-1253. <https://store.usgs.gov/product/292534>(last access 20 July 2020).
- SONG Shu-he, KANG Yong-fu, ZHENG Zhi, TU Guang-chi, CHENG Yu-qi, DU Le-tian, YE Lian-jun, CHEN Yu-chuan, TANG Jing-xuan. 1994. *China Deposits*[M]. Beijing: Geological Publishing House: 238(in Chinese).
- TAYLOR S R, MCLENAN S M. 1985. The Continental Crust: Its Composition and Evolution[M]. London: Blackwell Scientific Publications: 312.
- TAYLOR S R, MCLENAN S M. 1995. The chemical composition evolution of the continental crust[J]. *Review Geophysics*, 33: 241-265.
- U. S. Geological Survey. 2011. Cobalt—For Strength and Color. <https://store.usgs.gov/product/292534>(last access 30 July 2020).
- U. S. Geological Survey. 2017. Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply[R]. U. S. Geological Survey Professional Paper: 1802.
- WANG Shi-jie, SUN Cheng-xing FENG Zhi-gang, LIU Xiu-ming. 2002. Mineralogical and Geochemical Characteristics of the Limestone Weathering Profile in Jishou, Western Hunan Province, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 22(01): 19-29(in Chinese with English abstract).
- WANG Xue-qiu, LIU Han-liang, WANG Wei, ZHOU Jian, ZHANG Bi-min, XU Shan-fa. 2020. Geochemical Abundance and Spatial Distribution of Lithium in China: Implications for Potential Prospects[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 41(6): 797-806(in Chinese with English abstract).
- WANG Xue-qiu, The CGB Sampling Team. 2015. China Geochemical Baselines: Sampling Methodology[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 148: 25-39.
- WANG Xue-qiu, ZHOU Jian, XU Shan-fa, CHI Qing-hua, NIE Lan-shi, ZHANG Bi-min, YAO Wen-sheng, WANG Wei, LIU Han-liang, LIU Dong-sheng, HAN Zhi-xuan, LIU Qing-qing. 2016. China soil geochemical baselines networks: Data characteristics[J]. *Geology in China*, 43(5): 1469-1480(in Chinese with English abstract).
- WANG Xue-qiu. 2012. Global Geochemical Baselines: Understanding the past and prediction the future[J]. *Earth Science Frontiers*, 19(3): 7-18(in Chinese with English abstract).
- Website of Global. 2018. China explodes bid for '21st Century oil' amid cobalt shortage[N/OL]. [2020-08-14]. <https://baijiahao.baidu.com/s?id=1607560193535766311&wfr=spider&for=pc> (in Chinese).
- WEDEPOHL K H. 1995. The composition of the continental crust[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7): 1217-1232.
- XIE Xue-jing, REN Tian-xiang, SUN Zheng-huan. 2012. *Geochemical Atlas of China*[M]. Beijing: Geological Publishing House: 43(in Chinese with English abstract).
- YAN Ming-cai, CHI Qing-hua. 1997. *Chemical Composition of Crust and Rocks in Eastern China*[M]. Beijing: Science Press: 292(in Chinese).
- YANG Song-ling, LI Fang-lin, HUANG Jian-jun, WANG Juan, HUANG Meng-ni, WANG Xiang, ZHOU Qing. 2015. The influence of the carbonate weathering secondary enrichment on soil geochemical anomaly evaluation: A case study of the evaluation of the Xiatong Mountain lead and zinc anomaly in Zhejiang Province[J]. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 39(6): 1124-1131(in Chinese with English abstract).
- YAO Cheng-bin, ZHOU Ming-zhong, XIONG Kang-ning, ZHANG Di, GU Bing-qian, YANG Hua, ZHANG Xian-rong. 2020. Health risk assessment of chromium and cobalt in soils and crops around the Ni-Mo polymetallic mining area[J]. *Journal of Anhui Agricultural University*, 47(1): 109-117(in Chinese with English abstract).
- ZHANG Qi, ZHOU Guo-qing, WANG Yan. 2003. The distribution of time and space of Chinese ophiolites and their tectonic settings[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 19(1): 1-8(in Chinese with English abstract).
- ZHOU Jian, XU Shan-fa, NIE Lan-shi, LIU Dong-sheng, HAN Zhi-xuan, LIU Qing-qing, ZHANG Bi-min, LIU Han-liang, CHI Qing-hua. 2020. The Geochemical Indicator and Prognosis of Large Gold Ore Districts in Inner Mongolia[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 41(6): 818-826 (in Chinese with English abstract).
- ZHANG Qin, BAI Jin-feng, WANG Ye. 2012. Analytical scheme and quality monitoring system for China Geochemical Baselines[J]. *Earth Science Frontiers*, 19(3): 33-42(in Chinese with English abstract).
- ZHOU Yan-jing, LI Jian-wu, WANG Gao-shang, MA Zhe. 2019. Analysis on import security of China's cobalt resources[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 39(5): 50-55(in Chinese with English abstract).