

# 碳酸盐岩风化剖面 U 和 Th 的富集特征 及淋溶实验的指示

冯志刚<sup>1,3</sup>, 马 强<sup>1</sup>, 王世杰<sup>2,3</sup>, 李石朋<sup>1</sup>, 梁连东<sup>1</sup>

FENG Zhi-gang<sup>1,3</sup>, MA Qiang<sup>1</sup>, WANG Shi-jie<sup>2,3</sup>, LI Shi-peng<sup>1</sup>, LIANG Lian-dong<sup>1</sup>

1. 南华大学核资源工程学院, 湖南 衡阳 421001;

2. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002;

3. 中国科学院普定喀斯特生态系统观测研究站, 贵州 普定 562100

1. School of Nuclear Resource Engineering, University of South China, Hengyang 421001, Hunan, China;

2. State Key Laboratory of Geochemistry, Institute of Geochemistry, CAS, Guiyang 550002, Guizhou, China;

3. Puding Karst Ecosystem Research Station, CAS, Puding 562100, Guizhou, China

**摘要:**通过对贵州岩溶区 12 条风化剖面 U、Th 的分布情况、岩-土界面岩粉层动态淋溶残余物的元素变化特征以及元素质量平衡的研究,初步揭示了碳酸盐岩风化剖面 U、Th 的富集特征。①在碳酸盐岩风化体系中, U 呈现出明显的活性, 而 Th 既有惰性的一面, 又表现出活性的一面。②碳酸盐岩风化过程中, 岩-土界面是 U、Th 产生突变性富集的重要地球化学场所, 而剖面进一步发育演化中 U、Th 的变化是一个长期而缓慢的过程。岩-土界面反应中, 由于风化残余物体积的巨大缩小, U 呈现出低背景、强亏损、高富集的地球化学特征。当 Th 呈现活性态时, 与 U 表现出相似的地球化学特征; 当 Th 表现为惰性态时, 其在剖面中的富集主要源于易溶组分溶蚀后的绝对残余。③碳酸盐岩风化剖面 U、Th 的富集系数与基岩酸不溶物含量存在明显的负相关, 说明碳酸盐岩酸不溶物含量愈低, 碳酸盐溶蚀的体量愈大, 风化溶液带出的活性 U 或 Th 也愈多, 风化残余物的体积缩小变化程度也愈强, 因此残余 U 或 Th 的相对富集程度也愈高。

**关键词:**碳酸盐岩风化剖面; 铀和钍; 富集特征; 岩-土界面; 贵州

**中图分类号:** P588.24<sup>+5</sup>

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1671-2552(2013)04-0639-13

Feng Z G, Ma Q, Wang S J, Li S P, Liang L D. The enrichment characteristics of uranium and thorium in weathering profiles of carbonate rocks and the implications of their leaching experiments. *Geological Bulletin of China*, 2013, 32(4):639-651

**Abstract:** Based on researches on the distribution of U and Th in twelve weathering profiles of carbonate rocks, elemental variation features of dynamic leaching residues of rock-powder-layer samples at the rock-soil interface, and elemental mass balance in weathering profiles, the authors revealed the enrichment characteristics of U and Th in weathering profiles of carbonate rocks. Some conclusions have been reached: ① In the weathering system of carbonate rocks, U is significantly active, and Th appears both inert in some special cases and a little active. ② During the weathering of carbonate rocks, the rock-soil interface is a main geochemical place which can cause drastic enrichment of U and Th in weathering residues, but the change of U and Th is a long and slow process during the further development and evolution of weathering profiles. In rock-soil interface reaction, U is massively moved out from the weathering system by weathering fluid with the rapid dissolution of carbonate rocks, and shows significant losses; at the same time, the intensive reduction of the volume of weathering residuals leads to strong relative enrichment of U in residues, so U presents unique geo-

收稿日期: 2012-11-19; 修订日期: 2012-12-29

资助项目: 国家自然科学基金项目《碳酸盐岩风化壳岩-土界面风化机理的淋溶模拟》(批准号: 40973070)、国家基金委创新团队项目《西南喀斯特流域物质循环生物地球化学过程与生态环境效应研究》(批准号: 40721002)和中国科学院战略性先导科技专项《典型石漠化地区植被恢复和增汇技术的试验示范》(编号: XDA05070400)

作者简介: 冯志刚(1970-), 男, 博士, 教授, 从事环境地球化学和铀矿地质研究。E-mail: feng\_zg@sina.com

chemical behaviors characterized by low background value, strong losses, and high enrichment during weathering of carbonate rocks. As for Th, when it is in the active state, it is geochemically similar to U; when it is in the inert state, its enrichment in profiles is mainly due to absolute remaining after the dissolution of soluble components. ③ The enrichment factors of U and Th in weathering profiles show significant negative correlation with acid-insoluble content of carbonate bedrocks, suggesting the following relationships: the lower the acid-insoluble content of carbonate rock, the greater the volume of dissolved carbonate, the more the active U or Th that moves out with the weathering fluid, the stronger the reduction of the volume of weathering residuals, and therefore the higher the relative enrichment degree of U or Th in residues.

**Key words:** weathering profile of carbonate rock; uranium and thorium; enrichment characteristic; rock-soil interface; Guizhou

U(铀)与Th(钍)是兼具化学毒性和放射性的环境有害元素<sup>[1-2]</sup>,一旦在表生介质中产生富集(或污染),对生态安全及人体健康将构成潜在危害,其中,土壤是其重要的赋存载体。通常认为,土壤中的放射性异常主要来自人因污染<sup>[3-5]</sup>或富U、Th岩石(如花岗岩和黑色页岩等)风化的贡献<sup>[6-8]</sup>。U、Th在土壤中的含量水平、迁移/富集行为、环境污染评价与修复等研究已成为辐射防护、环境地球化学、土壤化学等学科领域共同关注的重要科学问题<sup>[9-13]</sup>。

一般认为无外源输入的情况下,土壤中放射性核素的含量与其在母岩中的丰度呈正相关<sup>[14-15]</sup>。自然界碳酸盐岩中U、Th的含量通常是极低的( $0.n \sim 2 \times 10^{-6}$ ),碳酸盐岩与花岗岩、黑色页岩、磷质岩等富U、Th岩石及大多碎屑沉积岩相比,是一类极贫U、Th的岩石类型<sup>[16-18]</sup>。然而,研究表明,地中海沿岸及北美洲岩溶区发育的土壤中存在明显的氡异常,主要来自碳酸盐岩风化过程中富集的U、Th等核素(尤其是U)衰变的贡献,从而引起其上建筑物的室内氡超标,及岩溶地下水中的高浓度溶解氡<sup>[19-25]</sup>。中国西南贵州岩溶区风化剖面中U、Th的富集现象也已被一些研究者和笔者所证实<sup>[26-31]</sup>。

碳酸盐岩风化成土过程中U、Th表现出显著富集的特征,相反地,结晶岩类风化剖面中的U、Th相对于基岩普遍呈现出贫化的趋势<sup>[18,32-35]</sup>。另外,碳酸盐岩风化壳通常表现为清晰突变的岩-土界面,这种独特的剖面构型也有别于非可溶岩类风化剖面连续演化的特征。这些差异均暗示了碳酸盐岩风化过程中U、Th地球化学行为的特殊性。基岩是风化壳发育的起点,因此岩溶区风化剖面U、Th的富集势必受碳酸盐岩基岩组成的制约。然而,目前国内外对碳酸盐岩风化剖面U、Th地球化学的研究主要侧重于其在剖面中的变化特征、亏损/富集状态、环境活性等方面<sup>[26-31,36-37]</sup>,在基岩组成及岩-土界面反应对风化剖面U、Th富集行为的影响等方面却鲜有人开展

研究,而这是客观揭示碳酸盐岩风化过程中U、Th富集特征的前提与基础。

本研究报道了从中国西南贵州岩溶区的黔南、黔西、黔中、黔北和黔东北地区采集的12条碳酸盐岩风化剖面U、Th的分布情况,剖面中的U、Th相对于基岩得到了显著富集,其峰值分别达到 $18.78 \times 10^{-6}$ 和 $40.65 \times 10^{-6}$ ,平均含量普遍高于甚至远高于上陆壳平均化学组成(UCC)(U: $2.8 \times 10^{-6}$ ; Th: $10.7 \times 10^{-6}$ )<sup>[38]</sup>、中国土壤(U: $2.76 \times 10^{-6}$ ; Th: $11.6 \times 10^{-6}$ )<sup>[39]</sup>、世界土壤(U: $2.0 \times 10^{-6}$ ; Th: $9.0 \times 10^{-6}$ )<sup>[40]</sup>、中国黄土(U: $2.5 \times 10^{-6}$ ; Th: $11.2 \times 10^{-6}$ )<sup>[41]</sup>、中国红壤土(U: $5 \times 10^{-6}$ ; Th: $18.3 \times 10^{-6}$ )<sup>[42]</sup>,以及其他作者报道的中国部分地区土壤中U、Th的平均值<sup>[43-44]</sup>。通过对基岩组成特征与风化剖面U、Th含量的相关性研究、质量平衡计算及对其中2条剖面岩-土界面下伏岩粉层试样动态淋溶残余物的分析测试,以期初步揭示碳酸盐岩风化成土过程中U、Th的富集特征,为进一步深入开展岩溶区风化剖面U、Th的迁移/富集机制及区域上放射性环境的风险评价奠定基础。

## 1 采样与方法

### 1.1 剖面的选择及采样

采自贵州岩溶区的12条风化剖面均位于区域上地势较高的丘陵垄岗之上相对平坦的部位,以尽量消除外来物质特别是坡积物的影响。采样剖面位置见图1所示,分别是:位于黔中地区的天龙剖面(TL)、平坝剖面(PB)、湖潮剖面(HC)、花溪剖面(HX)、龙洞堡剖面(LDB)、罗吏剖面(LL)和大关口剖面(DGK),位于黔西地区的大方剖面(DF),位于黔北地区的忠庄剖面(ZZ)和新蒲剖面(XP),位于黔东北地区的大兴剖面(DX),位于黔南地区的七星洞剖面(QXD)。各剖面均未受农业活动的扰动,为采石或公路修筑过程中的人工揭露。研究剖面均为

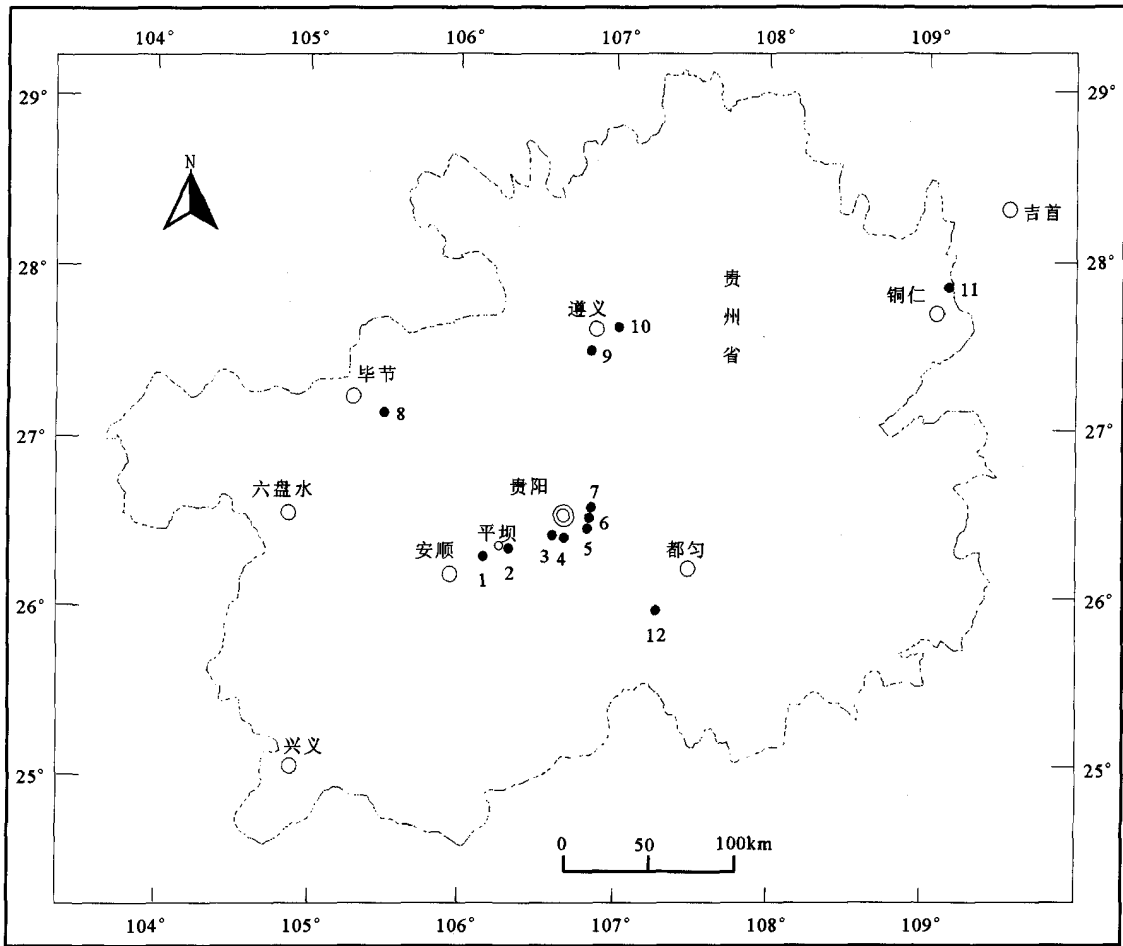


图 1 研究区采样剖面位置

Fig. 1 Sampling locations in karst areas of Guizhou Province

1—天龙剖面(TL);2—平坝剖面(PB);3—湖潮剖面(HC);4—花溪剖面(HX);5—龙洞堡剖面(LDB);  
 6—罗吏剖面(LL);7—大关口剖面(DGK);8—大方剖面(DF);9—忠庄剖面(ZZ);10—新蒲剖面(XP);  
 11—大兴剖面(DX);12—七星洞剖面(QXD);实心点代表采样剖面位置

碳酸盐岩原位风化壳,与下伏基岩存在着明确的继承关系(QXD 剖面数据未发表)<sup>[65-67]</sup>。另外,在各采样剖面周围未发现富 U、Th 岩(矿)石的出露和矿业等生产活动的痕迹,说明各剖面中的 U、Th 可以排除外源性输入的可能性(未见有大气沉降输入的报道)。

采样剖面特征见表 1。12 条剖面的下伏基岩分属于 6 个不同的地层(组),剖面自下而上呈现为基岩(包括碎裂基岩)→岩粉层(有时缺失)→全风化层→土壤层的分带特征,其中,岩粉层为基岩初步溶蚀形成的碳酸盐岩松散粉状物,全风化层与下伏岩粉层或基岩的接触界面即为岩-土界面。岩-土界面呈清晰突变的接触现象,普遍缺失由岩到土转变的

半风化过渡层。发育较厚的风化剖面一般在岩-土界面之下分布有 n~10cm 厚的岩粉层,如 XP、DX、PB、HC、HX、ZZ 和 DF 剖面,形成红色风化壳;发育浅薄的风化剖面(一般小于 1m)普遍缺失岩粉层,如 QXD、DGK、LL、LDB 剖面,只有 TL 剖面分布有 2cm 厚的岩粉层,形成石灰土。

样品采集采用垂向自下而上刻槽取样的方法。其中,对于发育浅薄的石灰土剖面连续取样,样长 5cm 或 10cm;对于红色风化壳为间隔取样,样长一般 10cm,在岩-土界面附近一般加密,样长 5cm。

### 1.2 实验方法

基岩与岩粉层的酸不溶物用 1mol/L 的 HCl 溶

表1 研究区采样剖面特征

Table 1 Characteristics of sampling profiles in karst areas of Guizhou Province

| 序号 | 剖面名称 | 剖面编号 | 基岩                            | 剖面特征   | 采样地点           |
|----|------|------|-------------------------------|--|----------------|
| 1  | 新蒲   | XP   | 中上寒武统娄山关群白云岩 ( $\in_{23ls}$ ) | 岩-土界面清晰, 剖面发育深厚 (>7m, 指岩-土界面以上的部分, 下同), 呈红色粘土状, 下伏 5~10cm 厚的砂糖状岩粉层 | 黔北遵义市红花岗区新蒲镇   |
| 2  | 大兴   | DX   |                               | 岩-土界面清晰, 剖面厚 2~4m, 呈棕黄色粘土状, 下伏 3~5cm 厚的砂糖状岩粉层                      | 黔东铜仁市大兴镇牛郎三岔口  |
| 3  | 七星洞  | QXD  | 下石炭统簸箕湾组白云质灰岩 ( $C_1b$ )      | 岩-土界面清晰, 剖面发育浅薄 (20~30cm), 呈棕褐色粘土状, 有砂感, 缺失岩粉层                     | 黔南都匀市凯口镇凯西村    |
| 4  | 平坝   | PB   |                               | 岩-土界面清晰, 剖面发育深厚 (5~7m), 呈红黄色粘土状, 下伏 5~10cm 厚的砂糖状岩粉层                | 黔中安顺市平坝县农场采石场  |
| 5  | 湖潮   | HC   | 下三叠统安顺组白云岩 ( $T_1a$ )         | 岩-土界面清晰, 剖面厚 2~4m, 呈黄棕色粘土状, 下伏 2~5cm 厚的砂糖状岩粉层                      | 贵阳市湖潮乡砖场附近     |
| 6  | 天龙   | TL   |                               | 岩-土界面清晰, 剖面发育浅薄 (40~50cm), 呈黄棕色粘土状, 有砂感, 下伏 2cm 厚的砂糖状岩粉层           | 黔中安顺市平坝县天龙镇采石场 |
| 7  | 大关口  | DGK  |                               | 岩-土界面清晰, 剖面发育浅薄 (30~35cm), 呈棕褐色粘土状, 有砂感, 缺失岩粉层                     | 贵阳市乌当区大关口村     |
| 8  | 花溪   | HX   | 下三叠统大冶组灰岩 ( $T_1d$ )          | 岩-土界面清晰, 剖面发育深厚 (5~6m), 呈黄棕色粘土状, 下伏 5~6cm 厚的粉面状岩粉层                 | 贵阳市花溪区花溪玻璃厂    |
| 9  | 罗吏   | LL   |                               | 岩-土界面清晰, 剖面发育浅薄 (<1m), 呈黄棕色粘土状, 有砂感, 缺失岩粉层                         | 贵阳市乌当区罗吏村      |
| 10 | 龙洞堡  | LDB  |                               | 岩-土界面清晰, 剖面发育浅薄 (30~35cm), 呈黄棕色粘土状, 有砂感, 缺失岩粉层                     | 贵阳市南明区龙洞堡村     |
| 11 | 忠庄   | ZZ   | 下三叠统茅草铺组灰岩 ( $T_1m$ )         | 岩-土界面清晰, 剖面发育深厚 (>4m), 呈黄色粘土状, 下伏 3~5cm 厚的粉面状岩粉层                   | 黔北遵义市红花岗区忠庄村   |
| 12 | 大方   | DF   | 中三叠统关岭组泥质灰岩 ( $T_2g$ )        | 岩-土界面清晰, 剖面厚 2~2.5m, 呈浅黄色粘土状, 下伏 2~3cm 厚的粉面状岩粉层                    | 黔西毕节市大方县双山镇    |

注:剖面名称及剖面编号同图1

液快速提取,实验方法见王世杰等<sup>[7]</sup>。12条剖面的U、Th等微量元素分析用Finnigan MAT公司生产的ELEMENT型高分辨率电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定,在中国科学院地球化学研究所完成。在微量元素测定的同时,加入了4个国际标样(GSS-7、GSS-4、GSS-1、GSR-6)进行质量监控,元素U、Th和Ti的测定结果与推荐值之间的相对偏差小于10%,Zr的相对偏差小于20%。

另外,为了揭示由岩粉层至上覆风化壳即岩-土界面作用中U、Th的变化特征,以PB和HX剖面为例(下伏基岩分别是白云岩和灰岩),对2个剖面的岩粉层试样进行了动态柱浸淋溶实验,实验装

置和实验方案见冯志刚等<sup>[8]</sup>。本研究所关注的是动态淋溶过程中残余物U、Th的变化。在24~29.5℃的环境温度下,用饱和CO<sub>2</sub>水对试样进行动态淋溶,单次淋溶时间平均约2d(约48h),单次淋溶量约4L,淋溶终点以试样中碳酸盐相被完全溶蚀为标志。实验中,淋溶液从样柱顶部渗入,由底部自然排出,淋溶过程中样柱不积水,模拟一种排水条件良好的风化状态,以了解碳酸盐岩溶蚀过程中对U、Th的自然释放过程。对淋出液中相关参数已进行了分析<sup>[8]</sup>,在此不再赘述。对PB和HX剖面岩粉层试样分别制作了5件平行样柱,编号依次为No.1、No.2、……、No.5,各样柱的样品量约为

120g,淋溶实验条件一致。设置平行样柱的目的是为了检测随淋溶作用进程淋溶残余物组成的变化,具体方法是:当淋溶到一定回次时,No.1 首先停止淋溶,样柱内的淋溶残余物干燥、混匀、缩分,以备相关分析;接着到下一个淋溶阶段,No.2 停止淋溶,依此类推,直至淋溶实验结束(即碳酸盐组分被完全溶蚀),最后一件平行样即 No.5 停止淋溶。

在上述实验方案下,PB 剖面岩粉层试样柱的 No.1、No.2、No.3、No.4、No.5 分别代表了第 7、第 20、第 38、第 50、第 67(即终点)淋溶回次后的取样;HX 剖面岩粉层试样柱的 No.1、No.2、No.3、No.4、No.5 分别代表了第 12、第 21、第 30、第 38、第 46(即终点)淋溶回次后的取样。

淋溶残余物的主量元素分析用 X-射线荧光光谱法测定,分析仪器为荷兰飞利浦公司生产的 PW2403 型 X-射线荧光光谱仪(XRF),在国土资源部南昌矿产资源监督检测中心完成。U、Th 等微量元素的分析仪器为加拿大 PerkinElmer 公司生产的 ELAN DRC-e 型四级杆型电感耦合等离子体质谱仪(Q-ICP-MS),在中国科学院地球化学研究所完成。主、微量元素分析过程中,同时插入 2 件土壤标样(GBW07404、GBW07406)和 2 件碳酸盐岩标样(GBW07120、GBW07114)进行质量监控。主量元素中,大多数元素的测定结果与推荐值之间的相对偏差小于 2%,Na<sub>2</sub>O 和 CaO 的相对偏差小于 5%;微量元素中,U、Zr 的相对偏差小于 10%,Th 的相对偏差小于 15%。

## 2 碳酸盐岩风化剖面 U、Th 的分布特征

研究区碳酸盐岩风化剖面 U、Th 的分布特征见表 2。各剖面基岩的 U、Th 含量极低,其中,U 为  $0.33 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-6}$ ,Th 为  $0.04 \times 10^{-6} \sim 2.55 \times 10^{-6}$ ,与已报道的世界碳酸盐岩的 U、Th 含量相当<sup>[16-17]</sup>。然而,由基岩到风化壳,U、Th 均呈现出显著富集的变化,其中,Th 的富集系数为 7.16~621.3,一般都在几十倍以上;U 比 Th 的富集系数低,也达到 3.35~27.03。12 条剖面中 U、Th 的含量峰值分别达到  $18.78 \times 10^{-6}$  和  $40.65 \times 10^{-6}$ ,各风化剖面 U、Th 的平均含量分别为  $6.2 \times 10^{-6}$ 、 $14.38 \times 10^{-6}$ 、 $17.72 \times 10^{-6}$ ~ $35.16 \times 10^{-6}$ 。

风化剖面的发育程度,通常红色风化壳指示发育深厚的风化状态,石灰土指示发育浅薄的风化状态。然而,从表 2 可知,无论是富集系数还是剖面的

平均含量,对于 U、Th 的富集而言,红色风化壳并不比石灰土具有明显的优势。

从基岩到岩粉层(如 XP、PB、HC、HX、DX 和 TL 剖面),伴随碳酸盐的初步溶蚀,酸不溶物得到了一定程度富集,相应地,U、Th 含量缓慢增大。而由岩粉层至上覆风化壳(或基岩→风化壳),伴随碳酸盐溶蚀殆尽(数据未列出),U、Th 含量突发性增大,暗示岩-土界面反应对 U、Th 的富集承担了重要作用。

另外,U、Th 在基岩酸不溶物中的含量均显著高于全岩,大多富集 10 倍以上,说明酸不溶相是 U、Th 在基岩中主要的赋存载体。然而,由于碳酸盐岩酸不溶物含量一般较低,U、Th 在酸不溶相中的量占该元素在全岩中的比例未必很大。如表 2 所示,U、Th 在 XP 剖面基岩酸不溶物中的量占全岩的比例最大,分别为 55.4%和 74.03%;而在 TL 剖面基岩中最低,分别为 3.73%和 10.9%。

## 3 碳酸盐岩风化剖面 U、Th 富集的母岩约束

母岩是形成风化壳的物质基础,是成土元素的物源,其中碳酸盐岩风化壳的形成,是碳酸盐的快速溶蚀和风化残余物的累积与演化的过程。为了查清碳酸盐岩风化剖面 U、Th 的富集与母岩的关系,笔者分别进行了风化剖面-基岩中 U、Th 及对应的酸不溶物中 U、Th 的相关分析,结果表明,风化剖面 U、Th 的平均含量与基岩或基岩酸不溶物中相应元素的含量无明显关联性(因相关性差而图表略)。这与通常认为元素在母岩中的含量愈高,在风化剖面中的含量也愈高的认识<sup>[14-15]</sup>是不符的,即碳酸盐岩风化剖面的 U、Th 含量高低并不受全岩或基岩酸不溶相中 U、Th 含量的约束。

然而,值得注意的是,风化剖面 Th 的富集系数与基岩酸不溶物含量存在着明显的负相关(图 2-a),即基岩酸不溶物含量愈低,由其发育的风化壳中 Th 的富集程度愈大。对于 U 而言,除个别散点外,也如 Th 一样,风化剖面 U 的富集系数与基岩酸不溶物含量存在着较为明显的负相关关系(图 2-b)。这种现象似乎表明,碳酸盐岩风化过程中释放的 U、Th 更倾向于进入残余相。这样,基岩中碳酸盐含量愈高(即酸不溶物含量愈低),其溶蚀过程中释放的 U、Th 对残余相的贡献量也愈大。

表2 贵州岩溶区碳酸盐岩风化剖面 U、Th 的分布特征及相关参数  
Table 2 Distribution characteristics of U and Th and related parameters in weathering profiles of carbonate rocks in karst areas of Guizhou Province

| 剖面<br>编号 | 样品<br>类型 <sup>a)</sup> | 含量/ $10^{-6}$ |       | 酸不溶<br>物含量<br>/% | 富集系数 <sup>b)</sup> |       | 基岩酸不溶相<br>中的比例 <sup>c)</sup> /% |       | 剖面含量<br>范围/ $10^{-6}$ |        | 剖面<br>厚度 <sup>d)</sup><br>/cm | 剖面<br>类型      |
|----------|------------------------|---------------|-------|------------------|--------------------|-------|---------------------------------|-------|-----------------------|--------|-------------------------------|---------------|
|          |                        | Th            | U     |                  | Th*                | U*    | Th                              | U     | Th                    | U      |                               |               |
| XP       | Y                      | 0.49          | 0.58  | 3.34             |                    |       |                                 |       |                       |        | 730                           | 红色<br>风化<br>壳 |
|          | Yt                     | 10.86         | 9.62  |                  | 55.82              | 14.57 | 74.03                           | 55.40 | 15.63~                | 4.97~  |                               |               |
|          | Yf                     | 1.04          | 0.88  | 4.10             |                    |       |                                 |       | 40.65                 | 13.22  |                               |               |
|          | W(34)                  | 27.35         | 8.45  |                  |                    |       |                                 |       |                       |        |                               |               |
| PB       | Y                      | 0.27          | 0.34  | 1.67             |                    |       |                                 |       |                       |        | 560                           |               |
|          | Yt                     | 4.73          | 8.91  |                  | 130.2              | 27.03 | 29.26                           | 43.76 | 26.45~                | 6.48~  |                               |               |
|          | Yf                     | 2.92          | 2.71  | 9.25             |                    |       |                                 |       | 39.10                 | 11.0   |                               |               |
|          | W(39)                  | 35.16         | 9.19  |                  |                    |       |                                 |       |                       |        |                               |               |
| HC       | Y                      | 0.51          | 0.95  | 0.25             |                    |       |                                 |       |                       |        | 395                           |               |
|          | Yt                     | 30.43         | 20.31 |                  | 55.14              | 15.14 | 14.92                           | 5.34  | 22.83~                | 11.49~ |                               |               |
|          | Yf                     | 0.23          | 1.16  | 0.43             |                    |       |                                 |       | 31.69                 | 18.78  |                               |               |
|          | W(22)                  | 28.12         | 14.38 |                  |                    |       |                                 |       |                       |        |                               |               |
| DX       | Y                      | 0.04          | 0.70  | 0.54             |                    |       |                                 |       |                       |        | 235                           |               |
|          | Yt                     | 4.66          | 30.89 |                  | 621.3              | 13.99 | 62.91                           | 23.90 | 19.49~                | 6.32~  |                               |               |
|          | Yf                     | 0.10          | 0.63  | 0.80             |                    |       |                                 |       | 27.30                 | 11.91  |                               |               |
|          | W(15)                  | 24.85         | 9.79  |                  |                    |       |                                 |       |                       |        |                               |               |
| HX       | Y                      | 0.76          | 1.68  | 4.55             |                    |       |                                 |       |                       |        | 515                           |               |
|          | Yt                     | 7.88          | 13.6  |                  | 23.54              | 7.82  | 47.18                           | 36.83 | 12.61~                | 10.26~ |                               |               |
|          | Yf                     | 5.43          | 2.52  | 35.64            |                    |       |                                 |       | 21.62                 | 16.68  |                               |               |
|          | W(17)                  | 17.89         | 13.14 |                  |                    |       |                                 |       |                       |        |                               |               |
| ZZ       | Y                      | 0.38          | 1.7   | 11.6             |                    |       |                                 |       | 15.46~                | 9.03~  | 420                           |               |
|          | W(5)                   | 17.72         | 10.12 |                  | 46.63              | 5.95  |                                 |       | 19.16                 | 11.4   |                               |               |
| DF       | Y                      | 2.55          | 2.0   | 15.6             |                    |       |                                 |       | 15.66~                | 8.38~  | 206                           |               |
|          | W(3)                   | 18.26         | 10.55 |                  | 7.16               | 5.28  |                                 |       | 21.57                 | 11.76  |                               |               |
| TL       | Y                      | 0.24          | 0.33  | 0.25             |                    |       |                                 |       |                       |        | 50                            |               |
|          | Yt                     | 10.46         | 4.93  |                  | 92.92              | 18.79 | 10.90                           | 3.73  | 21.09~                | 5.69~  |                               |               |
|          | Yf                     | 0.51          | 0.73  | 1.57             |                    |       |                                 |       | 23.47                 | 6.89   |                               |               |
|          | W(4)                   | 22.3          | 6.2   |                  |                    |       |                                 |       |                       |        |                               |               |
| LL       | Y                      | 0.30          | 1.65  | 1.80             |                    |       |                                 |       |                       |        | 95                            |               |
|          | Yt                     | 3.91          | 15.03 |                  | 75.3               | 8.45  | 23.46                           | 16.40 | 20.75~                | 12.31~ |                               |               |
|          | W(10)                  | 22.59         | 13.94 |                  |                    |       |                                 |       | 23.78                 | 15.87  |                               |               |
| LDB      | Y                      | 0.50          | 0.72  | 3.17             |                    |       |                                 |       |                       |        | 30                            |               |
|          | Yt                     | 3.47          | 6.8   |                  | 43.88              | 13.64 | 22.0                            | 29.94 | 19.20~                | 9.18~  |                               |               |
|          | W(6)                   | 21.94         | 9.82  |                  |                    |       |                                 |       | 24.27                 | 10.49  |                               |               |
| DGK      | Y                      | 0.70          | 1.95  | 1.59             |                    |       |                                 |       |                       |        | 30                            |               |
|          | Yt                     | 12.23         | 11.9  |                  | 31.74              | 3.35  | 34.07                           | 9.70  | 18.16~                | 5.4~   |                               |               |
|          | W(6)                   | 22.22         | 6.53  |                  |                    |       |                                 |       | 23.78                 | 6.98   |                               |               |
| QXD      | Y                      | 0.36          | 1.40  | 1.73             |                    |       |                                 |       |                       |        | 25                            |               |
|          | Yt                     | 6.91          | 12.94 |                  | 81.64              | 7.16  | 33.21                           | 15.99 | 27.62~                | 8.93~  |                               |               |
|          | W(5)                   | 29.39         | 10.03 |                  |                    |       |                                 |       | 30.62                 | 10.68  |                               |               |

注:a)样品类型中,Y、Yt、Yf和W(n)分别代表各剖面的基岩、基岩酸不溶物、岩粉层和风化剖面样品,括号中n指参与平均的样品数;b)富集系数 $Th^*(U^*)=风化剖面的Th(U)平均含量/基岩的Th(U)含量$ ;c)基岩酸不溶相中的比例(指元素在酸不溶相中的量占该元素在全岩中的比例) $=酸不溶物含量 \times 基岩酸不溶物中元素i的含量/基岩中元素i的含量 \times 100\%$ ;d)指岩-土界面以上的厚度。ZZ和DF剖面未做Yt、Yf分析,LL、LDB、DGK、QXD剖面不含Yf

#### 4 碳酸盐岩风化过程中 U、Th 的释放/富集

##### 4.1 U、Th 随剖面深度的变化

研究区风化剖面 U、Th 随深度的变化见图 3 和图 4。可以看出,碳酸盐岩风化成土过程中,岩-土界

面是导致 U、Th 突变性增大的重要地球化学场所,而由基岩至岩粉层及全风化层内部,U、Th 的变化是渐变的。风化剖面内 U、Th 含量的变化幅度远远低于岩-土界面(HX 剖面的 Th 例外)。

由岩-土界面向上,随风化作用进程,除 LL 剖

面外,U 未表现出明显的变化。其中,XP、PB、ZZ、DF、TL、LDB、DGK、QXD 等 8 条剖面中的 U 含量基本保持稳定,HC、DX 和 HX 剖面呈现出一定的波动。LL 剖面由下至上,U 在下部逐渐增大,而上部呈逐渐降低的趋势,反映在风化壳的进一步发育过程中,U 存在着明显的淋溶与淀积作用。

Th 与 U 相似,由岩-土界面向上,在大多数剖面中未呈现出明显的变化,其中 XP、HC、HX 剖面的 Th 存在明显的波动。另外,DF 剖面 Th 由下至上逐渐增大,相反地,LDB 和 QXD 剖面呈现出降低的趋势。

上述结果表明,无论是 U 还是 Th,其演化趋势在剖面间存在的非一致性,可能源于风化微环境的差异。

#### 4.2 U、Th 的质量平衡计算

根据 Brimhall 等<sup>[49]</sup>对一个原位风化剖面的研究,元素 j 在风化层中的绝对亏损或富集可以通过质量平衡计算的方法进行判断,其质量迁移系数  $\tau_{j,w}$  可定义为:

$$\tau_{j,w} = (C_{j,w}/C_{j,p}) / (C_{i,w}/C_{i,p}) - 1$$

式中, $C_{j,w}$  为风化层中元素 j 的含量, $C_{j,p}$  为元素 j 在基岩中的含量, $C_{i,w}$  和  $C_{i,p}$  分别为参比元素 i (不活化元素) 在风化层和基岩中的含量。 $\tau_{j,w} > 0$ ,说明元素 j 在取样点相对于基岩和不活化性元素 i 产生了富集或者有该元素的带入; $\tau_{j,w} = 0$ ,说明该元素和参比元素 i 具有相同的地球化学行为,相对于元素 i 没有发生淋失和富集; $\tau_{j,w} < 0$ ,表示该元素在取样点相对于参比元素 i 遭受了淋失,当  $\tau_{j,w} = -1$  时,表明该元素已经完全淋失。通常认为 Ti 和 Zr 在表生环境下具有极强的惰性,因此常作为质量平衡计算的参比标准<sup>[50-51]</sup>。在碳酸盐岩风化剖面中,随风化程度增强,Zr/Ti 比呈增大的趋势(图表略),表明 Zr 具有更强的稳定性。因此,笔者选择 Zr 作为质量平衡计算的参比元素 i。

12 条碳酸盐岩风化剖面 U、Th 的质量迁移系数见图 5 和图 6。U 在碳酸盐岩风化过程中表现出明显的活性。岩-土界面以上,各剖面的 U 均表现出不同程度的亏损,除 DF 中 U 的带出程度较低外( $\tau_{j,w} > -0.32$ ),其余剖面的  $\tau_{j,w}$  基本上小于 -0.5,即相对于 Zr,50% 以上的 U 从体系中排出,甚至在一些剖面如 DX、ZZ、LL、QXD 中达到 90% 以上。从剖面中释放的 U 随风化溶液下渗至岩-土界面的岩粉

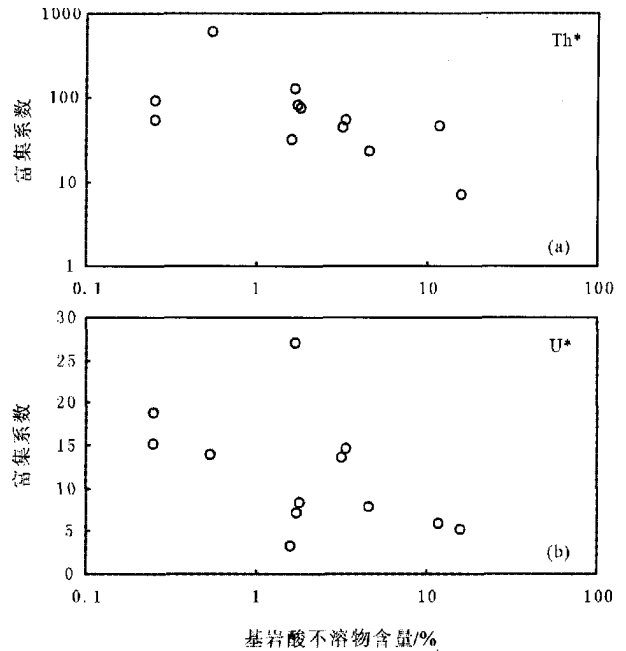


图 2 风化剖面 U、Th 的富集系数与基岩酸不溶物含量的相关图解

Fig. 2 Correlation diagram between enrichment factors of U and Th in weathering profiles and acid-insoluble content of carbonate bedrocks

层,当迁移条件不畅时淀积下来,如 HC、XP 和 TL 剖面的岩粉层存在大量 U 的带入( $\tau_{j,w} > 0$ ),而 PB、DX 和 HX 剖面的岩粉层却不然。U 在碳酸盐岩风化过程中表现出的活性与已有的认识是一致的,即在表生环境下,U 很容易氧化为易溶的  $UO_2^{2+}$  而活化迁移<sup>[52-53]</sup>。与岩-土界面相比,随剖面向上 U 的进一步亏损程度要弱得多,甚至在大多数剖面中  $\tau_{j,w}$  未呈现出明显的变化趋势。这种结果表明,碳酸盐岩风化过程中,岩-土界面是 U 淋失的重要地球化学场所,而剖面中残余 U 的进一步释放是一个长期缓慢的过程。

关于 Th,按照  $\tau_{j,w}$  的大小分为 3 类,第一类以 Th 在风化过程中表现出明显的活性为特征, $\tau_{j,w} < -0.2$ ,剖面中存在 Th 的净亏损或淋溶与淀积作用,代表性的剖面为 ZZ、LL、LDB 和 QXD;第二类以 Th 在剖面中整体呈惰性及弱迁移性为特征, $0.2 > \tau_{j,w} > -0.2$ ,代表性的剖面为 PB、HX、DF;第三类以 Th 在剖面中呈明显的带入为特征, $\tau_{j,w} > 0.2$ ,代表性的剖面为 XP、HC、DX、TL 和 LDB。通常认为 Th 在陆壳风化环境中是最不活化的元素之一<sup>[54]</sup>,然而,Murphy 等<sup>[55]</sup>指出,在富



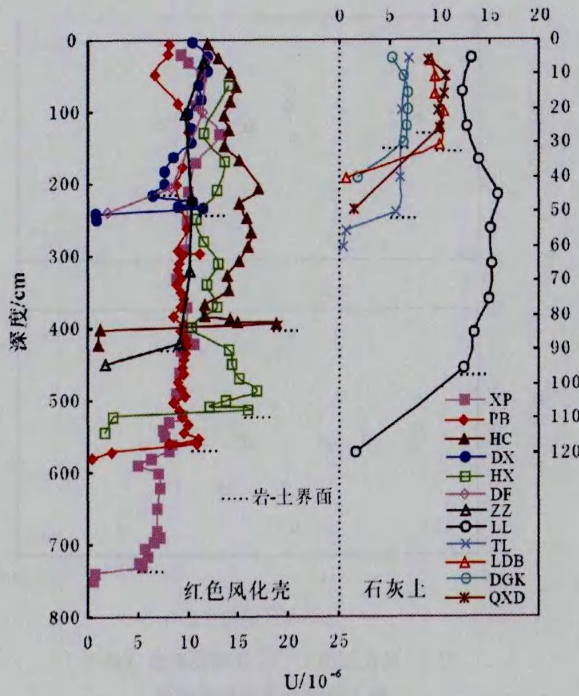


图3 12条碳酸盐岩风化剖面U含量随深度的变化  
Fig. 3 Variation of U content with depth in twelve weathering profiles of carbonate rocks

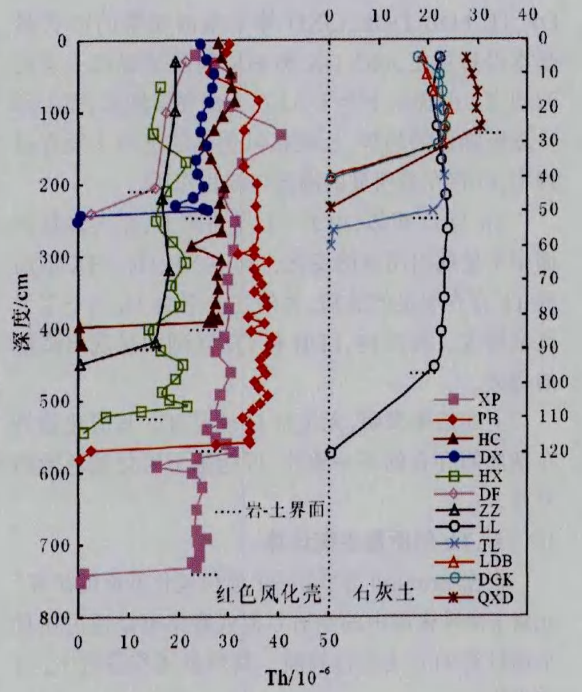


图4 12条碳酸盐岩风化剖面Th含量随深度的变化  
Fig. 4 Variation of Th content with depth in twelve weathering profiles of carbonate rocks

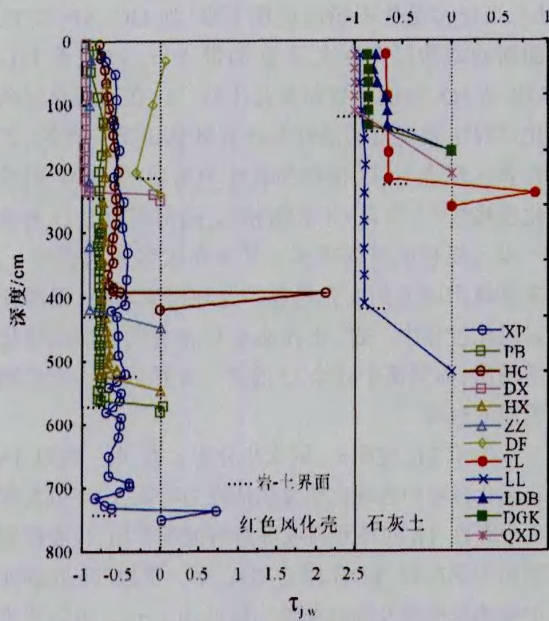


图5 12条碳酸盐岩风化剖面中U的质量  
迁移系数随深度的变化  
Fig. 5 Variation of mass transfer coefficient of U with  
depth in twelve weathering profiles of carbonate rocks

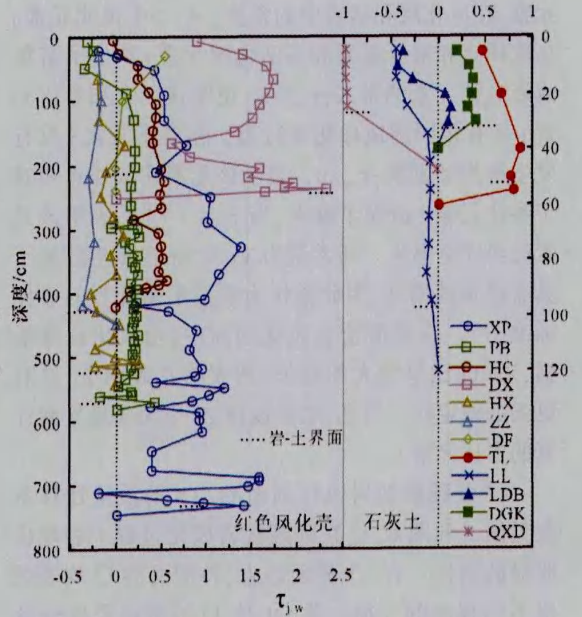


图6 12条碳酸盐岩风化剖面中Th的质量  
迁移系数随深度的变化  
Fig. 6 Variation of mass transfer coefficient of Th with  
depth in twelve weathering profiles of carbonate rocks



碳酸盐的碱性环境, Th 也可以形成碳酸盐络合物而增强其活性。另外, 当水溶性的有机物存在时, Th 易形成有机络合物从而增加了其溶解性<sup>[56-57]</sup>。

因此, 在第一类和第二类剖面间 Th 地球化学行为的差异可能源于风化介质条件的不同。然而, 对于第三类剖面, Th 在风化剖面中的明显带入, 是随风化溶液的侧向迁入还是垂向下渗? 是以真溶液的形式迁移还是胶体搬运? 对于这些问题的认识尚不清楚。

#### 4.3 U、Th 的释放/富集

对于碳酸盐岩风化成土过程中 U、Th 的富集, Laubenstein 等<sup>[60]</sup>认为是碳酸盐岩溶蚀过程中释放的 U、Th 受成土基质(主要是粘土矿物)强烈的吸附从而抑制了其淋溶; 而杨瑞东<sup>[29]</sup>把碳酸盐岩风化剖面底部 U、Th 的超常富集归因于碱性障的存在。然而, 上述推论与许多研究事实不符。在富碳酸盐的碱性环境, 释放到风化溶液中的  $UO_2^{2+}$  和  $Th^{4+}$  易与  $CO_3^{2-}$  形成稳定的碳酸盐络合物而增强其活性, 从而抑制了其吸附和沉淀<sup>[55, 58-59]</sup>。另外, 在结晶岩风化成土过程中也有 U、Th 存在的活性特征<sup>[8, 32]</sup>。

本研究从 U、Th 在风化剖面的含量分布特征及质量平衡的计算结果得出, 碳酸盐岩风化过程中, U 一方面表现出显著的淋失, 显示了明显的活性; 而另一方面, 残余的 U 显著相对富集。低背景、强亏损、

高富集, 这种看似矛盾的地球化学现象, 正是 U 在碳酸盐岩风化过程中独特的表现特征。其中, 岩-土界面是 U 既产生亏损又产生富集的重要地球化学场所。

Th 的地球化学行为较为复杂, 在研究剖面中, 既表现出惰性的一面, 又在某种风化介质条件下呈现出一定的活性。至于以  $\tau_{j,w}$  为指标显示的 Th 在风化剖面中的明显带入, 如果 Th 不比 Zr 更为稳定的话, 应是 Th 表现出的活性特征, 从周围风化介质中随风化溶液迁入研究剖面中。在风化过程中, 岩-土界面同样是 Th 发生显著富集的地球化学场所。

#### 5 岩-土界面反应中 U、Th 富集的淋溶实验模拟

碳酸盐岩风化壳岩-土界面是 U、Th 发生突变性富集的重要地球化学场所, 然而, 由于缺失由岩(岩粉层)到土(全风化层)转变的中间过渡环节, 完全依靠野外地质剖面的发育特征无法真实揭示岩-土界面反应的地球化学过程。为了查清岩-土界面反应中 U、Th 的释放/富集行为, 笔者对 PB 和 HX 剖面岩粉层试样(如图 5、图 6 所示, 未呈现出 U、Th 的明显带入)进行了动态柱淋溶实验, 随淋溶作用进程淋溶残余物的相关分析测试结果见表 3。

表 3 HX 和 PB 剖面岩粉层试样动态淋溶残余物的主量元素、部分微量元素含量及相关风化特征值

Table 3 The content of major and some trace elements and related weathering parameters in dynamic leaching residues from rock-powder-layer samples of HX and PB profiles

| 样品<br>编号 <sup>a)</sup> | 质 量 分 数/%        |                                |      |                  |                   |       |       | 含 量/ $10^{-6}$ |      |      |      |       |       | CIA <sup>b)</sup> | SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|------------------------|------------------|--------------------------------|------|------------------|-------------------|-------|-------|----------------|------|------|------|-------|-------|-------------------|--|
|                        | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TFeO | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | CaO   | MgO   | P              | Ti   | Mn   | Zr   | Th    | U     |                   |  |
| HX-Yf                  | 26.61            | 6.5                            | 2.62 | 1.09             | 1.17              | 34.4  | 1.67  | 301            | 3424 | 952  | 71   | 5.43  | 2.53  | 56.36             | 4.09   |
| HX-No.1                | 32.06            | 7.94                           | 3.08 | 1.18             | 1.25              | 30.24 | 1.77  | 315            | 3972 | 996  | 90   | 6.26  | 2.83  | 59.55             | 4.04   |
| HX-No.2                | 45.55            | 11.45                          | 4.81 | 1.62             | 1.03              | 15.41 | 1.83  | 461            | 6162 | 953  | 145  | 9.02  | 3.48  | 68.99             | 3.98   |
| HX-No.3                | 51.19            | 14.28                          | 6.0  | 1.72             | 1.33              | 9.49  | 2.32  | 552            | 6927 | 779  | 170  | 12.49 | 4.3   | 69.58             | 3.58   |
| HX-No.4                | 60.17            | 14.48                          | 6.45 | 1.88             | 1.36              | 4.29  | 2.39  | 472            | 7050 | 680  | 187  | 14.6  | 4.26  | 68.97             | 4.16   |
| HX-No.5                | 62.29            | 16.96                          | 7.1  | 2.27             | 1.45              | 1.07  | 2.7   | 651            | 7402 | 1025 | 204  | 18.01 | 5.24  | 70.1              | 3.67   |
| PB-Yf                  | 6.57             | 3.5                            | 0.97 | 0.12             | 0.21              | 30.82 | 15.86 | 134            | 671  | 144  | 17.4 | 2.92  | 2.71  | 81.0              | 1.88   |
| PB-No.1                | 8.15             | 4.42                           | 1.36 | 0.15             | 0.17              | 29.37 | 15.51 | 206            | 961  | 157  | 24.2 | 4.98  | 3.23  | 85.96             | 1.84   |
| PB-No.2                | 12.87            | 7.18                           | 2.2  | 0.21             | 0.23              | 26.29 | 13.68 | 213            | 1480 | 269  | 40   | 8.85  | 3.83  | 87.94             | 1.79   |
| PB-No.3                | 21.96            | 15.47                          | 4.67 | 0.38             | 0.42              | 15.8  | 9.86  | 424            | 2994 | 540  | 87   | 19.38 | 5.35  | 89.61             | 1.42   |
| PB-No.4                | 34.79            | 20.66                          | 7.08 | 0.71             | 0.48              | 6.92  | 4.98  | 621            | 4143 | 1040 | 152  | 19.15 | 10.94 | 89.79             | 1.68   |
| PB-No.5                | 44.69            | 26.03                          | 9.37 | 0.81             | 0.36              | 0.35  | 2.19  | 385            | 7045 | 1337 | 215  | 26.5  | 22.3  | 92.66             | 1.72   |

注: a) 样品编号 Yf 代表岩粉层试样, No.1~No.5 代表随淋溶作用进程对淋溶残余物的取样次数; b) 化学蚀变指数 CIA<sup>60</sup>=[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+K<sub>2</sub>O+CaO\*+Na<sub>2</sub>O)]×100, 为分子比, 其中 CaO\* 为硅酸盐相中的 CaO

### 5.1 动态淋溶残余物中 U、Th 的变化

在岩粉层试样动态淋溶过程中,淋溶残余物中 U、Th 的含量变化见图 7 所示。可以看出,随淋溶作用进程,淋溶残余物的 U、Th 含量均呈增大的趋势,而且,无论是 PB 还是 HX 剖面,Th 的增幅均明显大于 U。另外,原岩中酸不溶物含量的高低也影响了碳酸盐岩溶蚀形成残积土过程中 U、Th 的富集程度。PB 剖面岩粉层试样的酸不溶物含量显著低于 HX(分别为 9.25% 和 35.46%,见表 2),相应地,PB 淋溶残余物中 U、Th 的含量分别明显高于 HX(PB-Yf 的 U、Th 含量并不比 HX-Yf 占优势),说明碳酸盐岩风化过程中,碳酸盐(即酸溶相)的溶蚀体量越大,越有利于 U、Th 在残余相的富集,佐证了图 2 所呈现的趋势。

为了真实反映岩粉层淋溶过程中 U、Th 的释放/富集行为,对淋溶残余物中的 U、Th 进行了质量平衡计算。随淋溶作用进程岩粉层淋溶残余物中 U、Th 的质量迁移系数  $\tau_{j,w}$  见图 8。2 件试样的淋溶残余物中 U 的  $\tau_{j,w}$  均小于 0,而且随淋溶作用的进行进一步减小,说明在岩粉层淋溶过程中 U 是活性元素,存在明显亏损现象,其中 PB 的  $\tau_{j,w}$  最低值小于 -0.6,指示了 60% 以上的 U 被淋失。另外,PB 中 U 的亏损程度明显大于 HX。

Th 较为复杂,随淋溶作用进程, $\tau_{j,w}$  未出现明显的变化,其中在 PB 剖面中,  $-0.2 < \tau_{j,w} < 0.2$ ,显示出明显的惰性。而在 HX 剖面中, No.1~No.3 的  $\tau_{j,w}$  大于 0.2,表现出 Th 的富集特征(不存在 Th 的带入,只能解释为 Th 比 Zr 更稳定); No.4~No.5 的  $\tau_{j,w}$  小于 -0.2,显示了 Th 的亏损,表现出一定的活性。

### 5.2 淋溶过程中酸不溶相的变化

由岩粉层风化形成残积土,即岩-土界面作用过程中伴随碳酸盐的溶蚀,U、Th 的亏损或淋失完全来自酸溶相的释放还是有酸不溶相的贡献,取决于在此过程中是否存在酸不溶相的分解。CIA 和  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  分别用以指示岩石风化过程中硅酸盐组分的脱盐基和脱硅富铝化程度,随风化程度增强,CIA 增大、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  降低。HX 和 PB 剖面岩粉层随淋溶作用进程 CIA 和  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  的变化见图 9。

可以看出,由岩粉层淋溶至残余酸不溶物阶段,CIA 呈明显增大、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  呈微弱降低的趋势,说明伴随碳酸盐的溶蚀,酸不溶物组分也同步

发生了解,而且随淋溶作用进程,风化程度逐渐增强。

另外,对 HX 和 PB 剖面岩粉层动态淋溶残余物中主量元素的质量平衡计算(图 10)表明,所有主量元素的质量迁移系数  $\tau_{j,w}$  小于 0,说明在淋溶过程中,这些元素均存在净亏损。

上述的淋溶实验结果表明,在碳酸盐岩风化过程中,伴随碳酸盐的溶蚀,酸不溶相同步发生了分解。因此,碳酸盐岩风化壳岩-土界面反应中,U(或 Th)从体系中的带出,可能既包括从酸溶相的释放,也有来自酸不溶相的贡献。对于表现出明显活性的 U,碳酸盐岩酸不溶物含量愈低,碳酸盐溶蚀的体量愈大,随风化溶液带出的 U 也愈多;而另一方面,碳酸盐溶蚀的体量愈大,意味着风化残余物的体积缩小变化程度愈强,因此残余 U 的相对富集程度也愈高。

## 6 结 论

(1)碳酸盐岩风化剖面 U、Th 的含量与基岩或基岩酸不溶物中相应元素的含量无明显关联性,而风化剖面 U、Th 的富集系数与基岩酸不溶物含量存在明显的负相关。

(2)在碳酸盐岩风化体系中,U 为活性元素,在剖面中表现出强烈的亏损;Th 较为复杂,既表现出惰性的一面,又表现出活性的一面,可能源于风化介质条件的差异,但具体机制尚不清楚。

(3)碳酸盐岩中,酸不溶相是 U、Th 主要的赋存载体,然而,由于碳酸盐岩酸不溶物含量一般较低,U、Th 在酸不溶物中的量占该元素在全岩中的比例未必很大。由岩到土的转变过程中,伴随碳酸盐的溶蚀,酸不溶相也同步发生了分解,因此,U(或 Th)从体系中的带出,既包括从酸溶相的释放,可能也有来自酸不溶相的贡献。

(4)U、Th 在碳酸盐岩风化剖面中表现出显著富集的特征,其中岩-土界面是其产生突变性增大的重要地球化学场所,而剖面进一步发育与演化过程中 U、Th 的变化是一个长期而缓慢的过程。岩-土界面反应中,一方面 U 随碳酸盐的快速溶蚀被风化溶液大量带出而显著亏损,另一方面,由于风化残余物体积的巨大缩小导致残余 U 强烈的相对富集,使 U 呈现出低背景、强亏损、高富集的地球化学特征。当 Th 呈现活性态时,与 U 表现出相似的地球化学特

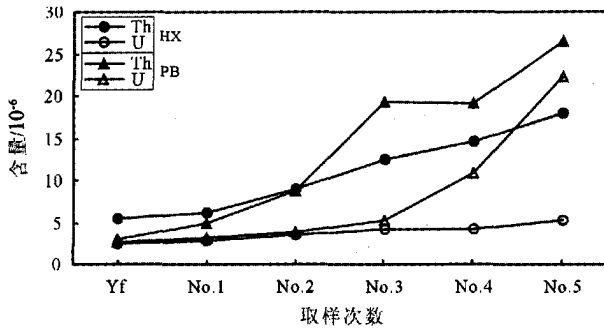


图 7 随淋溶作用进程岩粉层淋溶残余物中 U、Th 含量的变化

Fig. 7 Variation of U and Th content in leaching residues of rock-powder-layer samples with the leaching process

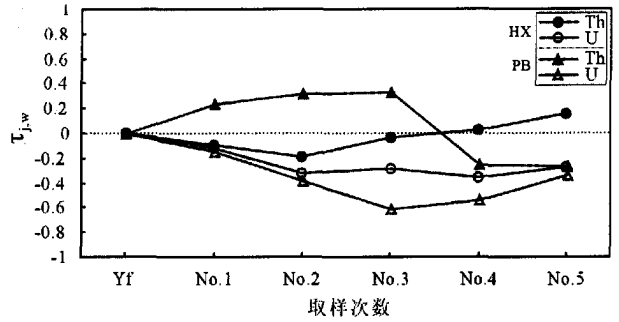


图 8 随淋溶作用进程岩粉层淋溶残余物中 U、Th 的质量迁移系数

Fig. 8 The mass transfer coefficients of U and Th in leaching residues of rock-powder-layer samples with the leaching process

征;当表现为惰性态时,其在剖面中的富集主要源于易溶组分淋失后的绝对残余。

(5)碳酸盐岩酸不溶物含量愈低,碳酸盐溶蚀的体量愈大,随风化溶液带出的活性 U 或 Th 也愈多;另一方面,碳酸盐溶蚀的体量愈大,意味着风化残余

物的体积缩小变化程度愈强,因此残余 U 或 Th 的相对富集程度也愈高。

本项工作是研究碳酸盐岩风化过程中 U、Th 富集作用的阶段性成果,要深入揭示碳酸盐岩风化成土过程中 U、Th 释放/富集的地球化学机制,尚需开

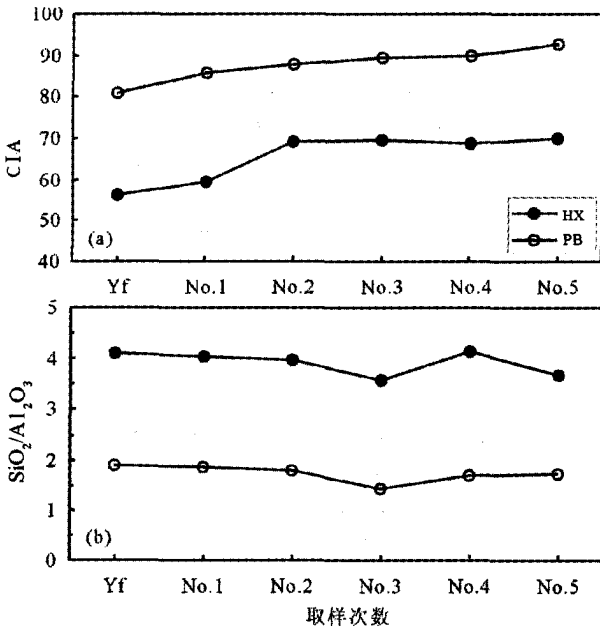


图 9 随淋溶作用进程岩粉层淋溶残余物 CIA、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的变化

Fig. 9 Variation of CIA and SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in leaching residues of rock-powder-layer samples with the leaching process a—CIA; b—SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

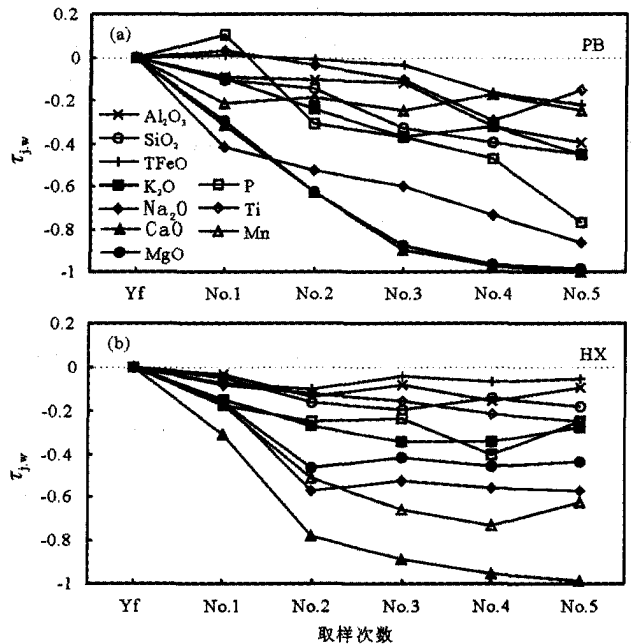


图 10 随淋溶作用进程岩粉层淋溶残余物中 主要元素的质量迁移系数

Fig. 10 The mass transfer coefficients of major elements in leaching residues of rock-powder-layer samples with the leaching process a—PB; b—HX

展大量的工作,如U、Th在基岩及风化剖面中的赋存相态和具体存在形式、迁移转化过程等,也是后续研究的重点。

**致谢:**上海交通大学孙承兴副教授在野外采样及实验方案设计中给予了有益的帮助,中科院地球化学研究所罗维均副研究员在样品分析测试过程中给予了大力支持,在此一并表示感谢。

## 参考文献

- [1]Nriagu J, Nam D-H, Ayanwola T A, et al. High levels of uranium in groundwater of Ulaanbaatar, Mongolia[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 414: 722-726.
- [2]Baybaç D, Ulusoy U. The use of polyacrylamide-aluminosilicate composites for thorium adsorption[J]. *Applied Clay Science*, 2011, 51: 138-146.
- [3]Mortvedt J J. Plant and soil relationships of uranium and thorium decay series radionuclides—a review[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1994, 23: 643-650.
- [4]Lloyd J R, Renshaw J C. Microbial transformations of radionuclides: fundamental mechanisms and biogeochemical implication[J]. *Metal Ions in Biological Systems*, 2005, 44: 205-240.
- [5]El-Taher A, Althoyaib S S. Natural radioactivity levels and heavy metals in chemical and organic fertilizers used in Kingdom of Saudi Arabia[J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2012, 70: 290-295.
- [6]Leroy J L, Turpin I. REE, Th and U behaviour during hydrothermal and supergene processes in a granitic environment[J]. *Chemical Geology*, 1988, 68: 239-251.
- [7]Dalai T K, Singh S K, Trivedi J R, et al. Dissolved rhenium in the Yamuna river system and the Ganga in the Himalaya: Role of black shale weathering on the budgets of Re, Os, and U in rivers and CO<sub>2</sub> in the atmosphere[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66: 29-43.
- [8]Taboada T, Cortizas A M, García C, et al. Uranium and thorium in weathering and pedogenetic profiles developed on granitic rocks from NW Spain[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 356: 192-206.
- [9]Wang Z. Natural radiation environment in China [J]. *International Congress Series*, 2002, 1225: 39-46.
- [10]Montes M L, Mercader R C, Taylor M A, et al. Assessment of natural radioactivity levels and their relationship with soil characteristics in undisturbed soils of the northeast of Buenos Aires province, Argentina[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2012, 105: 30-39.
- [11]Barbier J, Ranchin G. Influence de l'altération météorique sur l'uranium à l'état de traces dans le granite à deux micas de St-Sylvestre. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1969, 33: 39-47.
- [12]Lloyd J R, Renshaw J C. Microbial transformations of radionuclides: fundamental mechanisms and biogeochemical implication[J]. *Metal Ions in Biological Systems*, 2005, 44: 205-240.
- [13]Bagherifam S, Lakzian A, Ahmadi S J, et al. Uranium removal from aqueous solutions by wood powder and wheat straw[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2010, 283: 289-296.
- [14]Bradshaw P M D, Thomson I, Smee B W, et al. The application of different analytical extractions and soil profile sampling in exploration geochemistry[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1974, 3: 209-225.
- [15]Baeza A, del Río M, Jiménez A, et al. Influence of geology and soil particle size on the surface area/volume activity ratio for natural radionuclides[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1995, 189: 289-299.
- [16]Delaney M L, Boyle E A. Uranium and thorium isotope concentrations in formainifer calcite[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1983, 62: 258-262.
- [17]Singh S K, Dalai T K, Krishnaswami S. <sup>238</sup>U series isotopes and <sup>232</sup>Th in carbonates and black shales from the Lesser Himalaya: Implications to dissolved uranium abundances in Ganga-Indus source waters[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2003, 67: 69-90.
- [18]牟保磊. 元素地球化学[M]. 北京: 北京大学出版社, 1999: 222-230.
- [19]Plastino W, Bella F. Radon groundwater monitoring at underground laboratories of Gran Sasso(Italy)[J]. *Geophysical Research Letters*, 2001, 28: 2675-2678.
- [20]Tadolini T, Spizzico M. Relation between "terra rossa" from the Apulia aquifer of Italy and the radon content of groundwater: experimental results and their applicability to radon occurrence in the aquifer[J]. *Hydrogeology Journal*, 1998, 6: 450-454.
- [21]Spizzico M. Radium and radon content in the carbonate-rock aquifer in the southern Italian region of Apulia[J]. *Hydrogeology Journal*, 2005, 13: 493-505.
- [22]Vaupotic J, Barišić D, Kobal I, et al. Radioactivity and Radon potential of the terra rossa soil[J]. *Radiation Measurements*, 2007, 42: 290-297.
- [23]Vaupotic J, Hunyadi I, Baradács E. Thorough investigation of radon in a school with elevated levels[J]. *Radiation Measurements*, 2001, 34: 477-482.
- [24]Barišić D. Radionuclides in soils of Istria[D]. Ph.D. Thesis, University of Zagreb, Croatia. 1993.
- [25]Sachs H M, Hemandex T L, Ring J W. Regional geology and radon variability in buildings[J]. *Environment International*, 1982, 8: 97-103.
- [26]孙承兴, 王世杰, 刘秀明, 等. 碳酸盐岩风化壳岩-土界面地球化学特征及其形成过程——以贵州花溪灰岩风化壳剖面为例[J]. *矿物学报*, 2002, 22(2): 126-132.
- [27]季宏兵, 王世杰. 黔中白云岩风化剖面的铅同位素组成及物源的指示[J]. *地质论评*, 2011, 57(1): 109-117.
- [28]宋照亮, 刘丛强, 韩贵琳, 等. 乌江流域沉积岩风化过程中铀的富集与释放[J]. *环境科学*, 2006, 27(11): 2273-2278.
- [29]杨瑞东. 贵阳地区碳酸盐岩风化红粘土剖面稀土、微量元素分布

- 特征[J]. 地质论评, 2008, 54(3): 409-418.
- [30]冯志刚, 王世杰. 碳酸盐岩风化过程中铀的地球化学研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2009, 28(增): 357.
- [31]Feng Z G, Ma Q, Wang S J. Geochemistry of U and Th during formation of limestone soils and their effect on environment. In: Proceeding of 2011 International Conference on Remote Sensing, Environment and Transportation Engineering (RSETE 2011), Nanjing, China, 2011: 4079-4083.
- [32]Pliler R, Adams J A S. The distribution of thorium and uranium in a Pennsylvanian weathering profile[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1962, 26: 1137-1146.
- [33]Hansen R O, Stout P R. Isotopic distributions of uranium and thorium in soils[J]. *Soil Science*, 1968, 105(1): 44-50.
- [34]Tzortis M, Tsertos H. Natural radioelement concentration in the Troodos Ophiolite Complex of Cyprus[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2005, 85: 47-54.
- [35]Dosseto A, Turner S P, Chappell J. The evolution of weathering profiles through time: New insights from uranium-series isotopes[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 274: 359-371.
- [36]Laubenstein M, Magaldi D. Natural radioactivity of some red Mediterranean soils[J]. *Catena*, 2008, 76: 22-26.
- [37]Greeman D J, Rose A W, Jester W A. Form and behavior of radium, uranium, and thorium in Central Pennsylvania soils derived from dolomite[J]. *Geophysical Research Letters*, 1990, 17: 833-836.
- [38]Taylor S R, McLenna S M. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution* [M]. London: Blackwell Scientific Publications, 1985: 312.
- [39]中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 12-13.
- [40]Bowen H J M. *Environmental Chemistry of Elements*[M]. London: Academic Press, 1979: 59.
- [41]张钟先, 田均良, 郝玉怀, 等. 黄土区土壤中天然放射性元素背景值研究[J]. *中国环境科学*, 1993, 13(4): 288-292.
- [42]全国环境天然放射性水平调查总结报告编写小组. 全国土壤中天然放射性核素含量调查研究(1983-1990年)[J]. *辐射防护*, 1992, 12(2): 122-142.
- [43]孙景信, 王玉琦, 屠树德. 土壤中微量元素铀(U)和钍(Th)的含量和分布[J]. *科学通报*, 1990, (6): 457-460.
- [44]Xu N, Wei F S, Ten E J, et al. Evaluation of indigenous concentrations of uranium and thorium in soils of China[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 1993, 24: 1795-1803.
- [45]冯志刚. 岩溶区上覆风化壳的粒度分布特征及其对物源和形成过程的指示意义[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所博士学位论文, 2004.
- [46]孙承兴. 贵州岩溶区红色风化壳物源及稀土元素地球化学研究[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所博士学位论文, 2002.
- [47]王世杰, 季宏兵, 欧阳自远, 等. 碳酸盐岩风化成土作用的初步研究[J]. *中国科学(D辑)*, 1999, 29(5): 441-449.
- [48]冯志刚, 马强, 李石朋, 等. 模拟不同气候条件下碳酸盐岩风化作用的淋溶实验研究[J]. *中国岩溶*, 2012, 31(4): 361-376.
- [49]Brimhall G H, Dietrich W E. Constitutive mass balance relations between chemical composition, volume, density, porosity, and strain in metasomatic hydrochemical systems: results on weathering and pedogenesis[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51: 567-587.
- [50]Brimhall G H, Lewis C J, Ague J J, et al. Metal enrichment in bauxites by deposition of chemically mature aeolian dust[J]. *Nature*, 1988, 333: 819-824.
- [51]Egli M, Fitze P. Quantitative aspects of carbonate leaching of soils with differing ages and climates[J]. *Catena*, 2001, 46: 35-62.
- [52]Curtis G P, Fox P, Kohler M, et al. Comparison of in situ uranium KD values with a laboratory determined surface complexation model[J]. *Applied Geochemistry*, 2004, 19: 1643-1653.
- [53]Kohler M, Curtis G P, Meece D E, et al. Methods for estimating adsorbed uranium(VI) and distribution coefficients in contaminated sediments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38: 240-247.
- [54]Braun J J, Viers J, Dupré B, et al. Solid/liquid REE fractionation in the lateritic system of Goyoum, East Cameroon: The implications for the present dynamics of the soil covers of the humid tropical regions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62: 273-299.
- [55]Murphy R J, Lenhart J J, Honeyman B D. The sorption of thorium (IV) and uranium (VI) to hematite in the presence of natural organic matter[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, 157: 47-62.
- [56]Langmuir D, Herman J S. The mobility of thorium in natural waters at low temperatures[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, 44: 1753-1766.
- [57]Dosseto A, Bourdon B, Gaillardet J, et al. Timescale and conditions of chemical weathering under tropical climate: Study of the Amazon basin with U-series[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70: 71-89.
- [58]Echevarria G, Sheppard M I, Morel J. Effect of pH on the sorption of uranium in soils[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2001, 53: 257-264.
- [59]Zheng Z P, Tokunaga T K, Wan J M. Influence of calcium carbonate on U(VI) sorption to soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(24): 5603-5608.
- [60]Nesbitt H W, Young G M. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutite[J]. *Nature*, 1982, 299: 715-717.