

# 白云岩风化剖面元素地球化学特征: 对黔中九架炉组“三稀金属”富集机制的启示\*

凌坤跃 温汉捷 张正伟 朱笑青 汤好书\*\*

LING KunYue, WEN HanJie, ZHANG ZhengWei, ZHU XiaoQing and TANG HaoShu \*\*

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, 贵阳 550081

State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China

2018-10-21 收稿, 2019-03-21 改回.

Ling KY, Wen HJ, Zhang ZW, Zhu XQ and Tang HS. 2019. Geochemical characteristics of dolomite weathering profiles and revelations to enrichment mechanism of trace elements in the Jiujialu Formation, central Guizhou Province. *Acta Petrologica Sinica*, 35(11): 3385–3397, doi: 10.18654/1000-0569/2019.11.08

**Abstract** The Lower Carboniferous Jiujialu Formation is rich in Ti, Li, Sc, V, Ga, Nb, Ta, Zr, Hf, Th and Rare Earth Elements (REEs) and has the potential of comprehensive utilization as an independent trace elements deposit or associated resources in the central Guizhou Province. Most of those share the same parent rocks with the Jiujialu Formation. The element enrichment degree was controlled by chemical composition and weathering degree of the parent rocks. Therefore, the weathering process of the precursor rock provides an important object to study the mechanism of trace element enrichment in the Jiujialu Formation. In this study, the Wudang and Nayong dolomite weathering profiles, which were parent rock of the Jiujialu Formation, were selected to study the elements migration and distribution characteristics during chemical weathering. Consequently, it is to reveal the enrichment mechanism of some trace elements, REEs, and dispersed elements in the Jiujialu Formation. This study gained the following understanding: 1) Characteristic of profile structure and Zr-Hf, Nb-Ta, Y-Ho bivariate-plots, combined with the similarity of rare earth elements distribution curves and  $Eu/Eu^*$  ratios reveal that these two profiles were mainly derived from weathering of base/parent rocks; 2) During the processes of dolomite weathering, Si, Fe, Cr, As, Sb, Ti, Nb, Ta, Zr, Hf, Th, and REEs showed chemical stability and result in enrichment, whereas Ca, Mg, Na, K, Sr, P, Mo, and Cd showed chemical activity thus lead to depleted; 3) REEs especially MREEs were leached out and enriched during leaching and accumulation stages, respectively, in the Nayong profile rather than the Wudang profile. The difference of ionic radius between  $REEs^{3+}$  and  $Ca^{2+}$  showed good correlation with REEs enrichment ratios, indicate that Ca-bearing minerals such as apatite was the most important control factors of REEs distribution during carbonate weathering processes in the Nayong profile; 4) Essential features of some elements were hid by homogenization effects such as mineral decomposition-formation, allochthonous materials addition, groundwater leaching etc. during carbonate rock weathering. The Nayong profile that located at -170m underground, was less influenced by homogenization effects, some elements embodied its essential characteristics such as REEs mentioned above; 5) The parent rocks of the Jiujialu Formation were major materials of Ti, Li, Sc, V, Ga, Nb, Ta, Zr, Hf, and Th. During weathering processes, these elements were preliminary enriched in accessory minerals, clay minerals, aluminum minerals, and apatite, then sedimentation together with weathering detritus forming the trace elements enrichment stratum. In addition, surface/groundwater supplies part of P, Be, Zn, Sb, Pb, Y and REEs sources in the Nayong profile, implies that the water addition effect was another important factor for REEs enriched in Jiujialu Formation. As a consequence, the sources of trace elements in Jiujialu Formation are complicated. During weathering and sedimentation, immobile elements remained in weathered detritus and be deposited in depression, whereas mobile elements (e.g., REEs) were first dissolved in water and then can be uptake into sediments by secondary enrichment process to form trace elements enrichment strata.

**Key words** Jiujialu Formation; Weathering profile; Trace elements; Enrichment mechanism

\* 本文受国家重点研发计划项目(2017YFC0602500)、国家自然科学基金项目(41703052、41872085、U1812402)、中国科学院西部之光项目和贵州省科技计划项目(黔科合基础[2019]1319)联合资助。

第一作者简介: 凌坤跃,男,1987年生,博士,矿床地球化学研究方向,E-mail: lingkunyue@mail.gyig.ac.cn

\*\* 通讯作者: 汤好书,女,1976年生,博士,研究员,矿床学研究方向,E-mail: tanghaoshu@163.com

**摘要** 黔中早石炭世九架炉组铝土矿含矿岩系富集 Ti、Li、Sc、V、Ga、Nb、Ta、Zr、Hf、Th 和稀土(REEs)等“三稀金属”,具有成为独立矿床或伴生资源的潜力。这些元素大部分与九架炉组共有同一母岩,且富集程度受母岩的成分和风化作用控制。本研究选取九架炉组母岩乌当娄山关群白云岩和纳雍牛蹄塘组泥质白云岩的现代风化剖面为研究对象,研究元素在风化作用过程中的迁移特征及分布规律,进而为九架炉组微量元素的富集机制提供启示。研究获得以下认识:1)依据剖面结构、Zr-Hf、Nb-Ta、Y-Ho 二元图特征及 REE 配分曲线和  $Eu/Eu^*$  值的相似性表明研究区土层主要来源于基底或母岩的风化;2)白云岩风化成土过程中 Si、Fe、Cr、As、Sb、Ti、Nb、Ta、Zr、Hf、Th、REEs 等元素化学性质相对稳定,富集程度较高,而 Ca、Mg、Na、K、Sr、P、Mo、Cd 等元素化学性质活泼,容易淋失亏损;3)纳雍剖面  $REEs^{3+}$  和  $Ca^{2+}$  半径差与 REEs 富集系数相关性良好,表明碳酸盐岩风化过程中,含钙矿物磷灰石是稀土元素分配的重要控制因素;4)九架炉组的母岩也是 Ti、Li、Sc、V、Ga、Nb、Ta、Zr、Hf、Th 等微量元素的主要物质来源,母岩风化过程中,这些微量元素首先在副矿物、黏土矿物、铝矿物及磷灰石等矿物相中初步富集,之后随风化碎屑物一起沉积形成微量元素超常富集地层;5)纳雍剖面地表和地下水提供了部分 P、Be、Zn、Sb、Pb、Y 及 REEs 来源,指示水体迁入作用也是九架炉组 REEs 富集的重要原因。研究表明黔中九架炉组微量元素的来源较复杂,风化-沉积过程中,化学性质稳定的元素残留在风化碎屑物中并被搬运-沉积在负地形中,而化学性质活泼的元素首先被带入水体,在沉积-成岩过程中特定条件下发生二次富集作用(例如次生矿物的形成及吸附)形成微量元素富集的地层。

**关键词** 九架炉组; 风化剖面 “三稀金属”; 富集机制

**中图分类号** P595; P618.7

喀斯特型(沉积型)铝土矿含矿岩系中普遍存在 Ti、Li、Sc、V、Ga、Nb、Ta、Zr、Hf、Th、REEs 等稀有、稀土和稀散金属(简称“三稀金属”)的富集现象(Bárdossy and Aleva, 1990; 王登红等, 2013; Ling *et al.*, 2018)。黔中织金-清镇-修文-遵义一带的早石炭世九架炉组含铝岩系也富集多种微量元素。因其分布面积广、产出层位稳定、厚度较大等特点, Li、Ga、Nb、Ta、Sc、REEs 等伴生资源成矿潜力巨大。除 Li 和 Ga 外,大部分元素的富集程度可能由母岩的化学风化作用控制(母岩成分、风化程度等)(汤艳杰等, 2001; Mordberg *et al.*, 2001; Mongelli *et al.*, 2014),而沉积成岩过程中水系元素的加入作用要小得多(Ling *et al.*, 2018)。因此,母岩的化学风化过程是含铝岩系微量元素富集的关键过程及重要研究对象。已有研究表明,黔中九架炉组富铝岩系的母岩主要为下伏寒武系碳酸盐岩(包括不纯碳酸盐岩及黏土岩夹层)的风化壳物质(Bárdossy, 1982; 叶霖等, 2007; Ling *et al.*, 2017, 2018)。此外,九架炉组沉积期附近古陆地层(织金-纳雍地区的下寒武统牛蹄塘组、明心寺组、金顶山组,遵义地区奥陶系桐梓组泥页岩等)的风化也可能提供了部分物质来源(刘幼平等, 2015; Long *et al.*, 2017)。

化学风化过程研究主要通过分析母岩之上红色风化壳的元素地球化学和矿物学特征(Delgado *et al.*, 2003; Ji *et al.*, 2004; Feng, 2010)。然而,碳酸盐岩快速溶解并随水流失,导致碳酸盐岩半风化层(过渡层)缺失,造成对钙红土成因机制的认识还存在很大争议(张莉等, 2015; 虎贵朋等, 2017)。本研究选取九架炉组母岩的两个代表性剖面为研究对象:1)贵阳乌当地区中上寒武统娄山关群白云岩(简称“乌当剖面”)风化形成的成熟红土剖面;2)纳雍下寒武统牛蹄塘组泥质白云岩近地表风化剖面(简称“纳雍剖面”),该剖面完整地保存了半风化层,风化最初阶段的产物得以很好地保存下来成为研究碳酸盐岩风化过程初级阶段元素和矿物地球化学活动性质的理想对象。2个剖面互相补充,涵盖

了碳酸盐岩风化“最初阶段-残积土阶段-残积土演化阶段”完整过程。通过详细的元素地球化学对比分析,归纳碳酸盐岩风化过程中元素迁移特征和分布规律,探讨碳酸盐岩风化剖面演化过程以及物质来源,进而为早石炭世九架炉组 Ti、Li、Sc、V、Ga、Nb、Ta、Zr、Hf、Th、REEs 等元素的富集提供成因启示。

## 1 区域地质背景

早古生代,贵州大部处于稳定海相沉积环境,自晚古生代以来,黔中地区地壳抬升,形成了著名的“黔中隆起”,缺失了志留系、泥盆系地层(戎嘉余等, 2011; 陈旭等, 2012)。至早石炭世大塘期,经历约一亿年的陆地风化剥蚀作用,黔中古陆经强烈的化学风化作用形成的富铝碎屑物质被流水搬运至清镇-修文溶盆和遵义-息烽溶盆等负地形中沉积形成九架炉组富铝岩系(图1),其沉积基底地层自西南向东北方向由老变新,分别为下寒武统清虚洞组白云岩、中寒武统高台组及石冷水组白云岩、中上寒武统娄山关群白云岩及遵义地区少量下奥陶统桐梓组-湄潭组灰岩及泥页岩,其中娄山关群白云岩分布面积最广(图1; 高道德等, 1992; 刘幼平等, 2015)。

## 2 剖面 and 样品特征

乌当剖面位于贵阳市乌当区小谷龙,基底岩石为中上寒武统娄山关群白云岩,依据风化剖面的颜色、结构和元素组合等特征,可进一步分为基岩层(A; WD-2、3、4)、红土层(B; WD-5、6、7)、黄土层(C; WD-8、9、10)和表土层(D)(图2)。与大部分地区钙红土剖面特征相似,该剖面也缺失半风化层,表土层含有较多的植物根茎等有机物质。

纳雍剖面采集自毕节市纳雍县水东乡某钻井的岩芯样

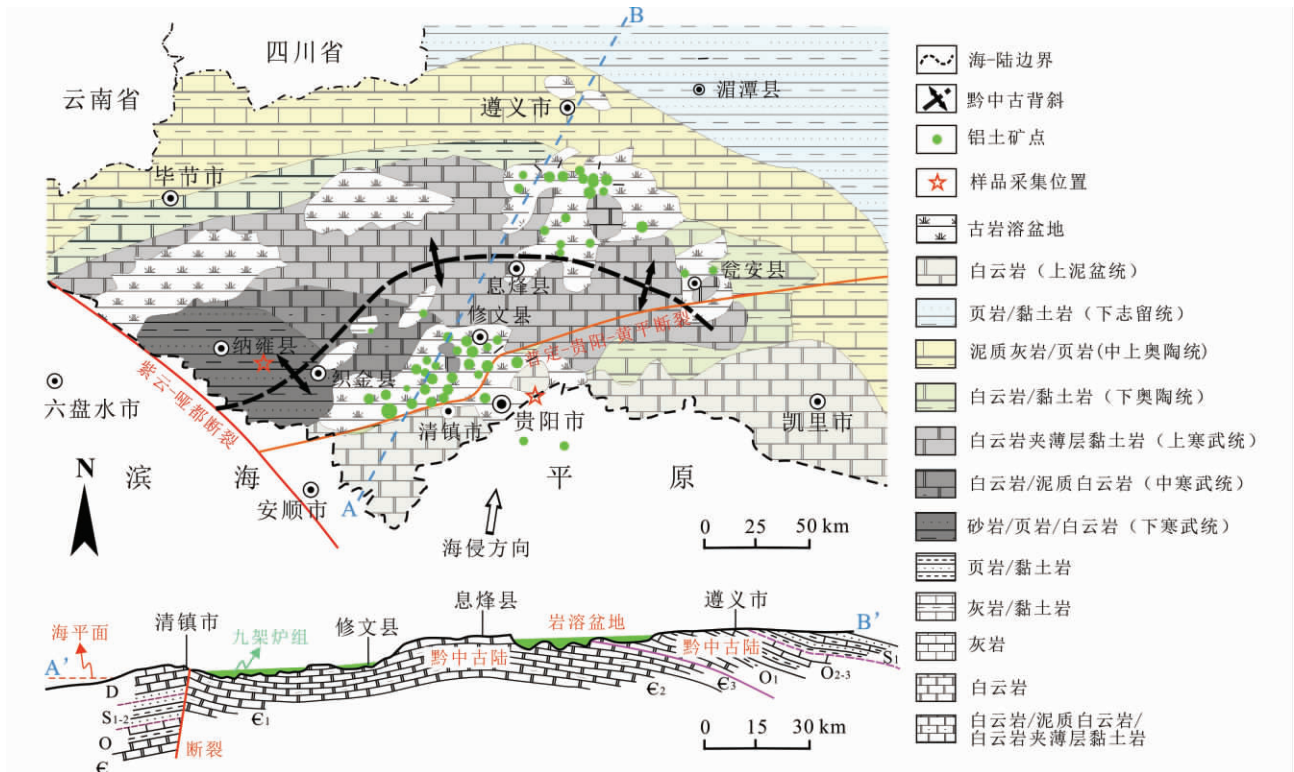


图1 黔中地区早石炭世九架炉组富铝岩系沉积期古地理及剖面图(据高德等, 1992)

Fig.1 Paleogeography and cross-section map of Lower Carboniferous Jiujialu Formation, central Guizhou Province (after Gao et al., 1992)

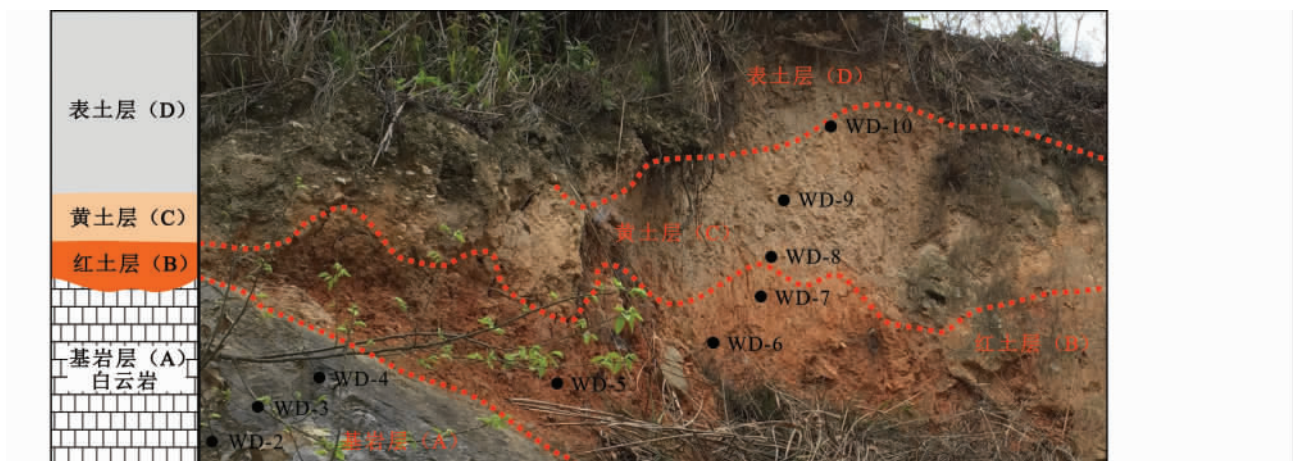


图2 贵阳乌当地区白云岩风化剖面及采样位置图

Fig.2 Photograph of Wudang dolomite weathering profile and sampling location

品,该剖面是地下水沿裂隙淋滤-堆积作用的结果,钻探业俗称“掉井”岩芯(图3)。样品采集位置(-170m)远在潜水面之上(钻孔位置与河水水面相对高差超过500m),黄色土壤(NY-3)的形成也表明氧含量相对充足,利于风化成土。由于情况特殊(掉井样品),笔者只采集到3个样品(NY-1、2、3),但从样品的空间位置、结构、颜色及矿物学和地球化学特征(详见章节4测试结果)综合判断,确定其可分别代表风化

过程的3个阶段:裂隙上盘的灰白色母岩层(a;下寒武统牛蹄塘组泥质白云岩NY-1)在地下水的淋溶作用下,化学活性元素钙、钠、钾、镁等随地下水迁移出去,形成疏松多孔的灰白色淋溶层(b;NY-2),之后破碎掉落在裂隙下盘堆积形成松散含砾黄土层(c;NY-3)(图3)。显而易见,纳雍剖面不仅是碳酸盐岩风化作用早期的产物,半风化层(b)保存完好,而且相较于地表剖面,其风化过程(准确来说是地下水淋滤



图3 纳雍地区泥质白云岩“掉井”样品风化剖面及采样位置图

Fig.3 Photographs of Nayong argillaceous dolomite weathering profile and sampling location

表1 白云岩风化剖面样品 XRD 分析结果

Table 1 XRD analysis result of dolomite weathering profiles

| 样品号  | 岩性     | 主要矿物( >20%) | 次要矿物( <20%)     |
|------|--------|-------------|-----------------|
| WD-2 | 白云岩    | 白云石         |                 |
| WD-3 | 白云岩    | 白云石         |                 |
| WD-4 | 白云岩    | 白云石         | 石英              |
| WD-5 | 红土     | 石英、伊利石      | 高岭石、铁矿物         |
| WD-6 | 红土     | 石英、伊利石      | 高岭石、铁矿物         |
| WD-7 | 红土     | 石英、伊利石      | 高岭石、铁矿物         |
| WD-8 | 黄土     | 石英          | 铁矿物             |
| WD-9 | 黄土     | 石英          | 铁矿物             |
| NY-1 | 泥质白云岩  | 白云石、方解石、石英  | 铁矿物、伊利石、蒙脱石     |
| NY-2 | 半风化白云岩 | 石英、白云石      | 方解石、伊利石、铁矿物     |
| NY-3 | 黄土     | 石英          | 伊利石、高岭石、蒙脱石、铁矿物 |

过程)最大限度地排除或减少了动植物活动、阳光照射、昼夜温差、地表径流、风尘作用等多因素的干扰,为研究岩石在地下水作用下元素的地球化学行为提供了一个理想案例。

### 3 分析及数据处理

#### 3.1 分析方法

全岩矿物相分析在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(SKLOGD-IGCAS)进行,分析仪器为

帕纳科锐影(Empyrean)型粉晶X射线衍射仪(XRD),分析结果见表1。全岩主量元素分析委托澳实分析检测(广州)有限公司进行检测分析,采用熔片法结合PANalytical Axios型X射线荧光光谱仪(XRF)的分析方法,分析精度优于5%,分析结果见表2。全岩微量及稀土元素分析也在SKLOGD-IGCAS进行,分析仪器为德国耶拿公司的PlasmaQuant MS Elite型电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS),分析精度优于10%,采用国际标样OU-6、AMH-1和GBPG-1等进行质量监控,具体步骤和流程参见Qi *et al.* (2000),分析结果见表2。

表2 白云岩风化剖面样品主量(wt%)和微量元素含量( $\times 10^{-6}$ )Table 2 Major (wt%) and trace ( $\times 10^{-6}$ ) elements composition of dolomite weathering profile

| 样品号   | WD-2  | WD-3 | WD-4 | WD-5 | WD-6  | WD-7  | WD-8 | WD-9 | WD-10 | NY-1  | NY-2  | NY-3  |
|---|-------|------|------|------|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| SiO <sub>2</sub>                            | 1.82  | 2.48 | 6.14 | 67.3 | 76.9  | 63.7  | 93.2 | 91.6 | 89.7  | 32.5  | 46.1  | 66.6  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>              | 0.53  | 0.72 | 0.85 | 14.9 | 10.4  | 17.2  | 2.49 | 2.29 | 3.09  | 4.43  | 7.1   | 14.3  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>T</sup> | 0.24  | 0.21 | 0.39 | 6.03 | 4.42  | 6.98  | 1.56 | 3.14 | 3.39  | 1.04  | 1.51  | 3.6   |
| MgO   | 20.9  | 20.7 | 19.8 | 1.49 | 0.76  | 1.11  | 0.15 | 0.12 | 0.16  | 8.74  | 8.09  | 1.97  |
| CaO   | 30.1  | 29.9 | 28.2 | 0.55 | 0.19  | 0.26  | 0.09 | 0.06 | 0.08  | 22.4  | 13.3  | 1.98  |
| Na <sub>2</sub> O                           | 0.04  | 0.02 | 0.03 | 0.06 | 0.06  | 0.08  | 0.01 | 0.01 | 0.02  | 0     | 0.466 | 0     |
| K <sub>2</sub> O                            | 0.16  | 0.19 | 0.22 | 1.48 | 0.93  | 1.71  | 0.24 | 0.18 | 0.23  | 1.27  | 2.04  | 4.02  |
| MnO   | 0.01  | 0.02 | 0.01 | 0.06 | 0.06  | 0.05  | 0.05 | 0.03 | 0.02  | 0.04  | 0.05  | 0.01  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>               | 0.01  | 0.01 | 0.01 | 0.04 | 0.03  | 0.02  | 0.01 | 0.02 | 0.03  | 2.17  | 0.42  | 1.42  |
| TiO <sub>2</sub>                            | 0.02  | 0.02 | 0.04 | 0.57 | 0.87  | 0.94  | 0.21 | 0.43 | 0.56  | 0.226 | 0.342 | 0.584 |
| LOI   | 46.5  | 45.2 | 43.6 | 7.11 | 4.94  | 7.18  | 1.34 | 1.55 | 2.44  | 27.6  | 21.1  | 6.03  |
| Total                                       | 100.3 | 99.5 | 99.2 | 99.6 | 99.5  | 99.24 | 99.4 | 99.4 | 99.7  | 100.4 | 100.6 | 100.5 |
| Li  | 3.3   | 2.6  | 4.4  | 50.4 | 50.3  | 59.5  | 6.8  | 11.9 | 13.1  | 28.9  | 38.6  | 63.7  |
| Be  | 0.15  | 0.12 | 0.16 | 2.61 | 2.4   | 1.6   | 0.2  | 0.39 | 0.42  | 1.43  | 1.74  | 5.85  |
| Sc  | 0.9   | 0.9  | 1.1  | 12.6 | 13.6  | 13    | 1.2  | 2.5  | 2.9   | 4.55  | 6.48  | 10.4  |
| V   | 5     | 10   | 8    | 113  | 103   | 128   | 12   | 48   | 46    | 228   | 291   | 390   |
| Cr  | 6     | 4    | 6    | 75   | 61    | 75    | 14   | 54   | 70    | 139   | 172   | 160   |
| Co  | 1.0   | 1.7  | 1.9  | 27.7 | 46.7  | 24    | 45.1 | 8.8  | 4.8   | 5.18  | 8.3   | 6.53  |
| Ni  | 2.8   | 1.9  | 3.0  | 52.9 | 44.8  | 48.9  | 5.8  | 7.1  | 6.7   | 37.4  | 48.1  | 52.9  |
| Cu  | 4.1   | 3.9  | 4.0  | 26.6 | 28.3  | 48.7  | 12.2 | 5.3  | 7.8   | 30.8  | 36.2  | 58.1  |
| Zn  | 7     | 6    | 15   | 202  | 113   | 151   | 21   | 20   | 25    | 159   | 206   | 641   |
| Ga  | 1.14  | 1.5  | 1.76 | 19   | 18.55 | 23.1  | 2.42 | 5.28 | 5.73  | 6.89  | 9.54  | 21    |
| Ge  | 0.37  | 0.44 | 0.41 | 0.19 | 0.19  | 0.24  | 0.17 | 0.11 | 0.12  | 0.65  | 0.67  | 1.11  |
| As  | 1.2   | 0.2  | 4.2  | 168  | 41.7  | 52.3  | 4.5  | 22.2 | 25.2  | 10.7  | 11.8  | 20.7  |
| Rb  | 3.3   | 4.2  | 5.6  | 66.5 | 64.5  | 74.4  | 7.2  | 10.9 | 12.6  | 34.3  | 51.2  | 89.9  |
| Sr  | 92.8  | 93.3 | 105  | 42.7 | 63.5  | 96.5  | 304  | 64.2 | 78.6  | 256   | 151   | 116   |
| Y   | 1.4   | 1.3  | 1.6  | 24.1 | 14.7  | 8.9   | 1.1  | 4.1  | 4.8   | 36.5  | 15.9  | 56.9  |
| Zr  | 2.4   | 3.2  | 7.2  | 69.7 | 103   | 110   | 12.1 | 62.8 | 65.1  | 69.7  | 90.2  | 213   |
| Nb  | 0.3   | 0.4  | 0.6  | 9.1  | 14.3  | 16    | 1.7  | 9.6  | 9.6   | 7.14  | 10.1  | 30.4  |
| Mo  | 0.85  | 1.7  | 0.41 | 6.25 | 3.51  | 4.18  | 0.69 | 1.94 | 2.17  | 2.74  | 3.7   | 6.63  |
| Ag  | 0.02  | 0.02 | 0.02 | 0.13 | 0.15  | 0.1   | 0.05 | 0.08 | 0.09  | 3.35  | 3.04  | 3.92  |
| Cd  | 0.02  | 0.02 | 0.02 | 0.31 | 0.17  | 0.04  | 0.02 | 0.02 | 0.02  | 0.22  | 0.19  | 0.43  |
| In  | -     | -    | 0.01 | 0.06 | 0.06  | 0.08  | 0.01 | 0.02 | 0.02  | 0.02  | 0.03  | 0.04  |
| Sn  | 0.2   | 0.3  | 0.4  | 3.2  | 3.1   | 3.7   | 0.3  | 1.1  | 1.2   | 1.15  | 1.8   | 4.41  |
| Sb  | 0.05  | 0.05 | 0.05 | 3.14 | 1.84  | 2.87  | 0.24 | 0.77 | 1.03  | 1.22  | 1.87  | 8.09  |
| Cs  | 0.25  | 0.24 | 0.36 | 7.54 | 7.99  | 9.57  | 0.76 | 1.56 | 1.87  | 6.61  | 9.68  | 13.2  |
| Ba  | 10    | 10   | 10   | 150  | 150   | 160   | 40   | 50   | 70    | 444   | 600   | 988   |
| La  | 1.8   | 2.2  | 2.0  | 34.0 | 26.7  | 20.9  | 2.5  | 11.0 | 12.2  | 25    | 12.1  | 32    |
| Ce  | 3.94  | 4.16 | 4.16 | 89.9 | 130   | 85.6  | 19   | 22.4 | 23.9  | 41.7  | 16.7  | 54.3  |
| Pr  | 0.46  | 0.47 | 0.48 | 7.94 | 5.53  | 3.59  | 0.45 | 2.16 | 2.35  | 6.03  | 2.09  | 7.47  |
| Nd  | 1.6   | 1.6  | 1.8  | 28.6 | 19.1  | 11.6  | 1.4  | 7.3  | 7.7   | 23.3  | 8.48  | 30.6  |
| Sm  | 0.35  | 0.32 | 0.34 | 5.67 | 3.78  | 1.97  | 0.24 | 1.26 | 1.33  | 4.55  | 1.57  | 6.77  |
| Eu  | 0.06  | 0.06 | 0.06 | 1.12 | 0.71  | 0.36  | 0.05 | 0.21 | 0.22  | 0.87  | 0.36  | 1.01  |
| Gd  | 0.28  | 0.28 | 0.31 | 4.91 | 3.41  | 1.75  | 0.27 | 0.88 | 0.97  | 4.93  | 1.59  | 7.57  |
| Tb  | 0.04  | 0.04 | 0.04 | 0.72 | 0.48  | 0.23  | 0.03 | 0.14 | 0.14  | 0.76  | 0.27  | 1.29  |

续表 2

Continued Table 2

| 样品号         | WD-2 | WD-3 | WD-4 | WD-5 | WD-6 | WD-7 | WD-8 | WD-9  | WD-10 | NY-1 | NY-2 | NY-3 |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|------|------|------|
| Dy          | 0.26 | 0.24 | 0.29 | 4.27 | 2.8  | 1.53 | 0.2  | 0.81  | 0.88  | 4.53 | 1.75 | 7.51 |
| Ho          | 0.05 | 0.05 | 0.06 | 0.87 | 0.61 | 0.33 | 0.04 | 0.16  | 0.17  | 0.95 | 0.45 | 1.71 |
| Er          | 0.14 | 0.14 | 0.17 | 2.41 | 1.7  | 1.05 | 0.12 | 0.47  | 0.56  | 2.53 | 1.33 | 4.87 |
| Tm          | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.36 | 0.26 | 0.18 | 0.02 | 0.08  | 0.09  | 0.31 | 0.25 | 0.74 |
| Yb          | 0.12 | 0.12 | 0.15 | 2.22 | 1.73 | 1.27 | 0.14 | 0.56  | 0.59  | 1.91 | 1.6  | 4.69 |
| Lu          | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.32 | 0.26 | 0.18 | 0.02 | 0.09  | 0.12  | 0.28 | 0.25 | 0.72 |
| Hf          | 0.1  | 0.1  | 0.2  | 2.1  | 2.9  | 3.2  | 0.3  | 1.8   | 1.8   | 2.15 | 2.79 | 7.15 |
| Ta          | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.75 | 1.16 | 1.25 | 0.14 | 0.73  | 0.69  | 0.58 | 0.76 | 2.46 |
| W           | 0.1  | 0.1  | 0.4  | 1.9  | 2.7  | 2.9  | 0.3  | 1.3   | 1.5   | 2.39 | 2.02 | 2.61 |
| Tl          | 0.07 | 0.03 | 0.07 | 0.85 | 0.8  | 0.87 | 0.17 | 0.15  | 0.16  | 0.65 | 0.82 | 1.94 |
| Pb          | 11.0 | 14.4 | 15.2 | 297  | 288  | 163  | 110  | 26.5  | 37.5  | 9.25 | 13.7 | 63.5 |
| Bi          | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.62 | 0.64 | 0.78 | 0.06 | 0.29  | 0.27  | 0.03 | 0.06 | 0.16 |
| Th          | 0.47 | 0.74 | 0.77 | 15.3 | 17.6 | 19.7 | 1.85 | 5.27  | 5.46  | 4.31 | 5.62 | 15.8 |
| U           | 0.5  | 0.9  | 0.9  | 5.5  | 5.9  | 6.5  | 1.4  | 2.4   | 2.5   | 14.7 | 17.7 | 37.7 |
| ΣREE        | 9.14 | 9.72 | 9.9  | 183  | 197  | 131  | 24.5 | 47.5  | 51.2  | 118  | 48.8 | 161  |
| ΣLREE       | 8.21 | 8.81 | 8.84 | 167  | 185  | 124  | 23.6 | 44.33 | 47.7  | 101  | 41.3 | 132  |
| ΣHREE       | 0.93 | 0.91 | 1.06 | 16.1 | 11.3 | 6.52 | 0.84 | 3.19  | 3.52  | 16.2 | 7.49 | 29.1 |
| ΣLREE/ΣHREE | 8.84 | 9.68 | 8.34 | 10.5 | 16.5 | 19   | 28.1 | 13.9  | 13.6  | 6.26 | 5.51 | 4.54 |
| Ce/Ce*      | 1.06 | 1    | 1.04 | 1.34 | 2.61 | 2.42 | 4.39 | 1.13  | 1.09  | 0.83 | 0.81 | 0.86 |
| Eu/Eu*      | 0.59 | 0.61 | 0.57 | 0.65 | 0.60 | 0.59 | 0.60 | 0.61  | 0.59  | 0.56 | 0.7  | 0.43 |

注 “-”代表仪器检测到有信号,但含量太低;  $Ce/Ce^* = Ce_N / (La_N \times Pr_N)^{1/2}$ ;  $Eu/Eu^* = Eu_N / (Sm_N \times Gd_N)^{1/2}$

### 3.2 数据计算方法

为了清晰获得不同风化阶段之间的元素变化情况,本研究采用“富集系数(ER(Enrichment Ratio))”对数据进行处理:

$$ER_{(X-Y)} = (X-Y) / Y$$

X代表分析样品中某元素的含量,Y代表对比样品中该元素的含量,ER代表样品中某元素相对于对比样品的富集或亏损倍数(ER>0指示富集,<0指示亏损)。

ER的计算结果以柱状图的形式呈现。图4为乌当剖面A演化成B(残积土过程,简称“A-B”)、B演化成C(残积土演化过程,简称“B-C”)及A演化成C(简称“A-C”)三个过程的ER柱状图。每个层位的元素含量取该层样品的平均值,例如,A层的元素含量取WD-2、3和4的平均值;但C层只取WD-9和10的平均值(WD-8比较特殊,位于风化前缘位置,详见讨论部分)。图5为纳雍剖面a演化成b(淋溶过程,简称“a-b”)、b演化成c(堆积过程,简称“b-c”)及a演化成c(简称“a-c”)三个过程的ER柱状图。

## 4 测试结果

### 4.1 矿物组成

XRD分析结果(表1)显示乌当剖面基岩层以白云石占

绝对优势,靠近红土层位置(WD-4)出现石英,红土层以石英、伊利石为主,其次为高岭石和铁矿物,黄土层中石英占绝大部分,有少量铁矿物。纳雍剖面母岩的主要矿物组成为白云石、方解石和石英,经淋滤-堆积后转变为以石英为主,伊利石、高岭石、蒙脱石、铁矿物为辅的矿物组合(表1)。

### 4.2 主量、微量及稀土元素组成

乌当剖面基岩白云岩以CaO和MgO为主要成分,靠近红土层位置有少量SiO<sub>2</sub>(6.14%),是初步风化的结果(表2)。SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>T</sup>是乌当剖面红土及黄土样品的主要成分,三者总含量范围为87.9%~97.3%,其中SiO<sub>2</sub>含量最高(平均80.4%),其次为Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(平均8.39%)和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>T</sup>(平均4.25%),其余主量元素含量很低,大多低于1%(表2)。纳雍剖面母岩泥质白云岩和半风化淋溶样品以SiO<sub>2</sub>(分别为32.5%和42.1%)、CaO(分别为22.4%和13.3%)和MgO(分别为8.74%和8.09%)为主,堆积黄土样品则以SiO<sub>2</sub>(66.6%)和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(14.3%)为主,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>T</sup>(3.6%)和K<sub>2</sub>O(4%)次之(表2)。NY-1、3中P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含量较高(2.17%和1.42%),可能以磷酸钙(磷灰石)的形式存在,而XRD未能检测到是因为含量较低或结晶较差(表2)。

在乌当剖面中,A-B过程除Mg、Ca、Ge、Sr外,其余元素均有不同程度的富集(图4)。B-C过程除Si和Sr富集外,其

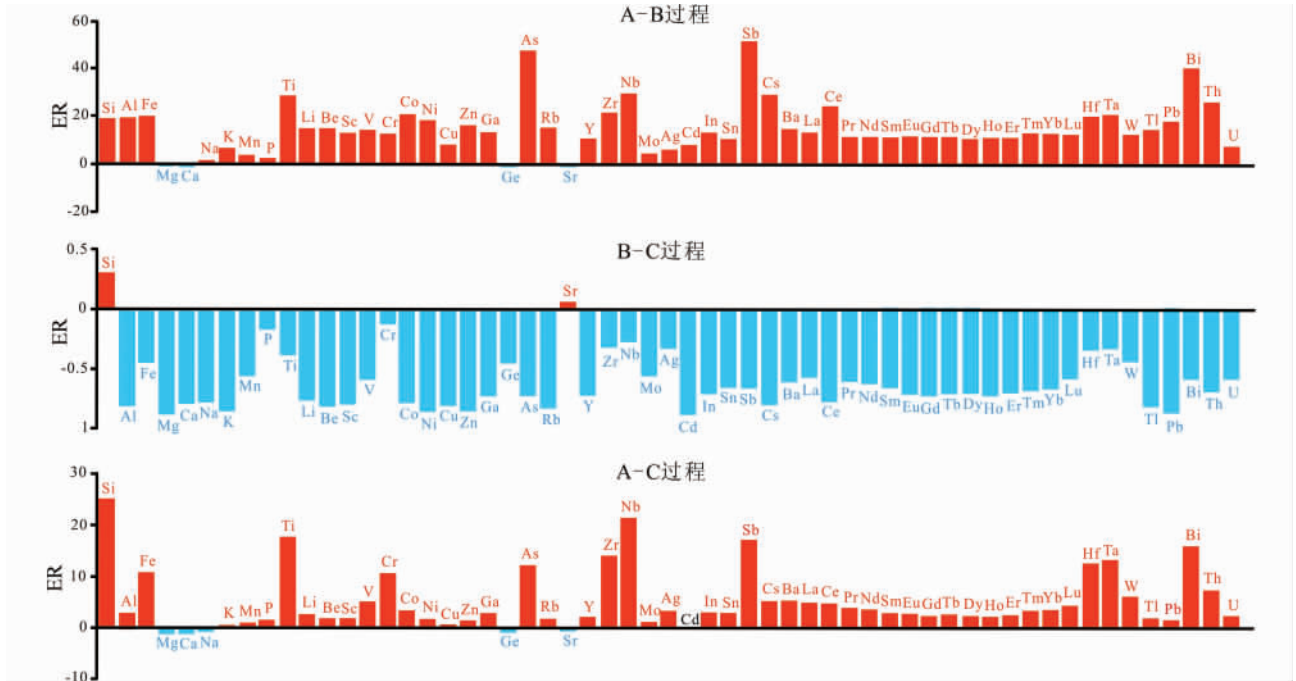


图4 乌当剖面 A-B、B-C 和 A-C 演化过程元素富集系数( ER) 柱状图

Fig.4 Enrichment Ratios ( ER) of Wudang profile during A-B, B-C, and A-C processes

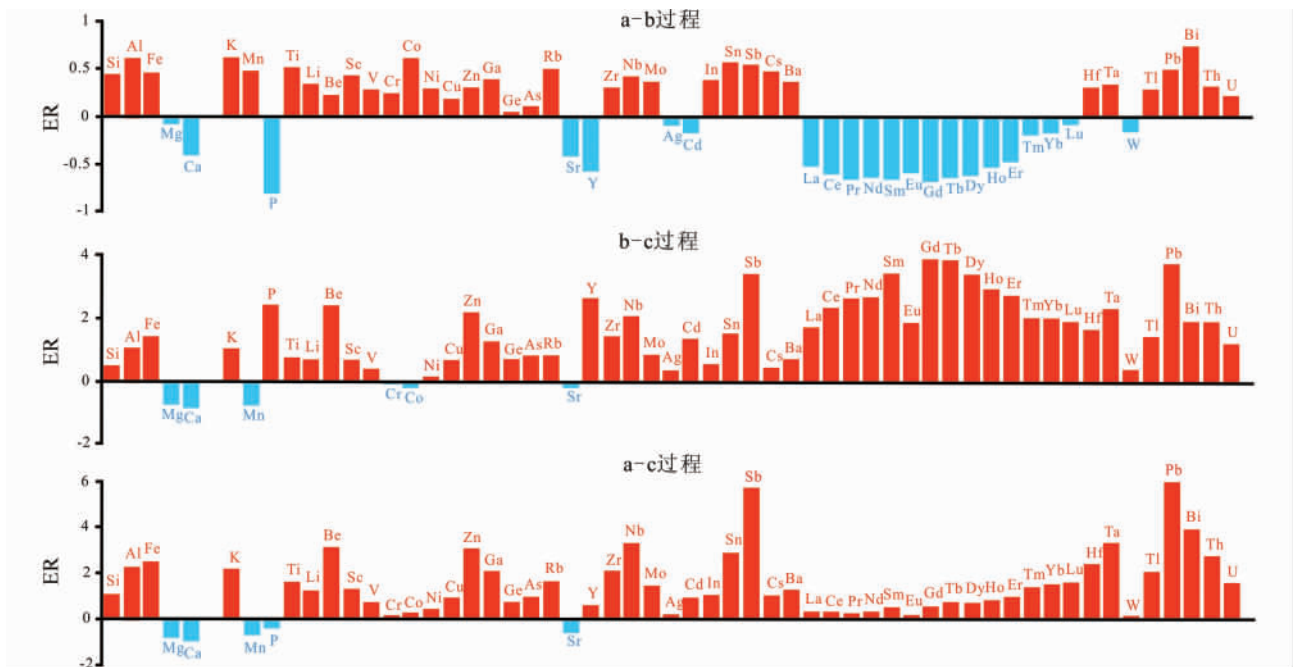


图5 纳雍剖面 a-b、b-c 和 a-c 演化过程元素富集系数( ER) 柱状图

Fig.5 Enrichment Ratios ( ER) of Nayong profile during a-b, b-c, and a-c processes

余元素均亏损,指示剖面顶部黄土层发生了部分元素的淋失。A-C 过程除 Mg、Ca、Na、Ge、Sr 亏损外,其余元素也发生富集。纳雍剖面表现出的元素活性与乌当剖面不尽相同, a-b 淋溶过程 Mg、Ca、P、Sr、Y、Ag、Cd、W 和 REEs 发生亏损,其余元素出现富集现象, b-c 堆积过程发生大量元素的富集

(Mg、Ca、Mn、Cr、Co、Sr 除外), a-c 过程则与乌当剖面相似,除 Mg、Ca、Mn、P、Sr 亏损外,其余元素均发生富集,但因其风化程度低,富集系数(<6)远小于乌当剖面(图5)。

乌当剖面 A、B 和 C 三个层位的稀土元素总量(∑REE)含量差别较大,平均值分别为  $9.59 \times 10^{-6}$ 、 $170 \times 10^{-6}$  和  $41.1$

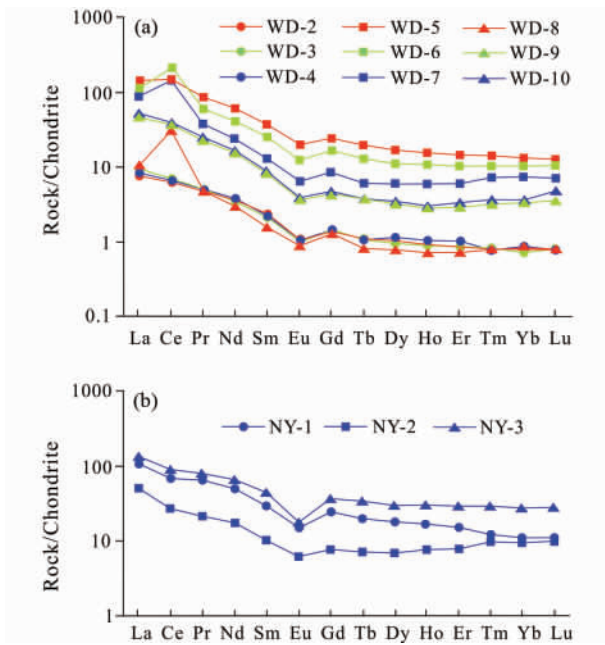


图6 乌当地表风化剖面 (a) 和纳雍近地表风化剖面 (b) 球粒陨石标准化稀土元素配分图(标准化值据 Sun and McDonough, 1989)

Fig. 6 Chondrite-normalized REE patterns of samples from the Wudang (a) and Nayong (b) profiles (normalized values from Sun and McDonough, 1989)

$\times 10^{-6}$ ,轻重稀土比( $\Sigma \text{LREE} / \Sigma \text{HREE}$ )也存在较大差别,平均值分别为 8.95、15.3、13.7(表2;不包括 WD-8,详见讨论部分),表明白云岩化学风化不同阶段稀土元素不仅发生了富集或亏损,而且还存在一定的分馏。稀土元素配分图也显示出很好的规律性,即由 A 向 B 和 C 演化的过程中,稀土元素总量先升高后降低,且除 Ce 元素外,WD-8 样品其余稀土元素含量极低,接近甚至低于白云岩的平均值(图6)。纳雍剖面从 a 至 b 和 c 演化过程中,稀土元素总量( $\Sigma \text{REE}$ )先降低后升高(图6),分别为  $118 \times 10^{-6}$ 、 $48.8 \times 10^{-6}$  和  $161 \times 10^{-6}$ ,轻重稀土比( $\Sigma \text{LREE} / \Sigma \text{HREE}$ )则逐渐减小,分别为 6.26、5.51、4.54,也显示分馏特征(表2),a-b 过程稀土元素发生大量迁移,但重稀土元素特别是 Tm、Yb 和 Lu 三元素迁移量较少,b-c 过程稀土元素则大量富集(图5和图6)。

## 5 讨论

### 5.1 碳酸盐岩上覆红土来源

碳酸盐岩上覆红土的形成机制主要包括溶蚀-残积成因(袁道先, 1992; 王世杰等, 1999; 崔之久等, 2001; 季宏兵和王世杰, 2011)、外来碎屑堆积成因(符必昌和黄英, 2003)和溶蚀-交代成因(强调水体带入作用的影响)(李景阳和朱立军, 2004)。溶蚀-残积成因自不必多说,外来碎屑堆积和

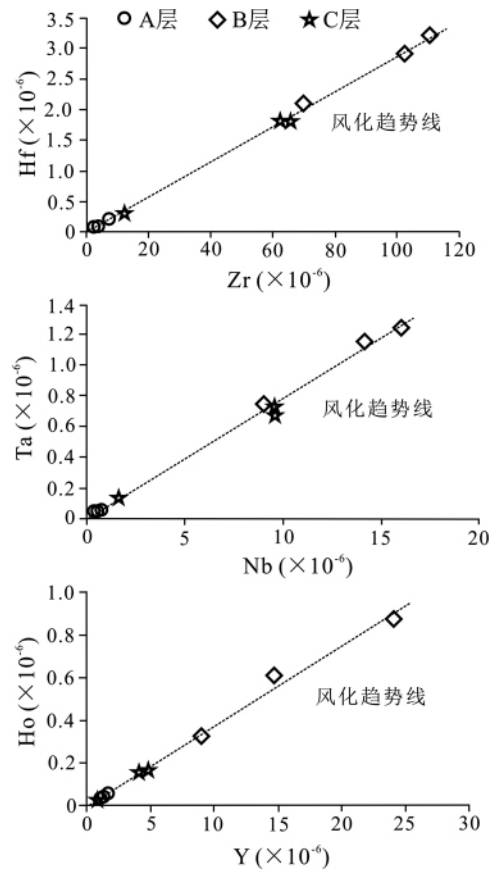


图7 乌当剖面 Zr-Hf、Nb-Ta 和 Y-Ho 二元图

Fig. 7 Bivariate plots of Zr vs. Hf, Nb vs. Ta and Y vs. Ho for samples from Wudang profile

溶蚀-交代成因说也与下伏碳酸盐岩基底有着必然的联系,因为喀斯特地貌通常大面积连片发育,地表径流所携带来的成土物质也可由附近碳酸盐岩风化形成的碎屑物质近距离搬运而来(冯志刚等, 2007)。虽然碳酸盐岩风化成土所需的“杂质或不溶物”含量较低,但黏土岩夹层和不纯碳酸盐岩的普遍存在及碳酸盐岩极易风化的特点足以弥补其成土物质含量的不足,据估算,碳酸盐岩的风化速率是硅酸盐的百倍以上(Liu *et al.*, 2018)。

乌当剖面 A、B 和 C 三个层位的稀土元素配分曲线很相似,指示共同母岩(Wang *et al.*, 2010),其中 B 层 Ce 正异常是氧化作用所致,WD-8 稀土含量低为风化前缘位置的原因。稳定元素 Zr-Hf、Nb-Ta 和 Y-Ho 二元图显示三个层位样品点落于同一风化趋势线上,表明 A、B、C 三个层位有较强的成因联系,没有其它物质的明显加入(图7; MacLean, 1990)。前人认为在化学风化过程中, Eu 异常会继承自母岩(Mongelli, 1997),乌当风化剖面三阶段  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  值非常接近,分别为 0.57~0.61(平均 0.59)、0.59~0.65(平均 0.61)和 0.59~0.61(平均 0.60),指示原地风化残积成因。综上,乌当剖面三个层位 REE 配分曲线和  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  值的相似性及 Zr-Hf、Nb-Ta、Y-Ho 二元图特征指示该风化壳的主要物源为



下伏娄山关群白云岩。

## 5.2 乌当风化剖面元素分配特征

碳酸盐岩风化成土过程由“杂质或不溶物”在风化作用过程中逐步堆积形成残积土及残积土演化两阶段组成,残积土演化阶段类似与其它岩石类型的风化作用过程(王世杰等,1999)。依据剖面结构、颜色和元素演化特征(图2),乌当剖面红土层应属于残积土阶段的产物,黄土层和表土层则是残积土演化阶段的产物。乌当剖面 A-B 过程,碱土金属 Ca、Mg、Sr 等(图4)具有较强的活动性,随地下水迁移出去,其余元素均发生了不同程度的富集,这与其他地区碳酸盐岩风化红土的特征相一致(王世杰等,1999)。而 B-C 过程除 Si 和 Sr 外,其余元素均发生亏损,这种剖面中上部大量元素淋失的现象也曾出现在其它钙红土剖面中(图4;王世杰等,2001;张风雷等,2014)。这可能与剖面上部表土层中植物根茎等有机质氧化分解产生的酸性地下水有关,大部分元素在这种情况下会发生淋滤随地下水迁移出去,产生 Fe 和 Al 的淋失伴随着 Si 的相对富集,因为 Si 元素在中碱性条件下活动性更强(张涛等,2017)。A-C 过程, Si、Fe、Cr、As、Sb 及高场强元素(HFSE) Ti、Nb、Ta、Zr、Hf、Th 等的 ER 值均大于 10,其化学性质一般较稳定,不易受变质、蚀变和风化作用等的影响,富集程度较高;Ca、Mg、Na、K、P、Sr、Mo、Cd 等化学性质活泼元素在风化过程中极易淋失,显示较低的 ER 值( $<2$ )(图4;张风雷等,2014)。稀土元素体现出一定的活动性,整个剖面演化过程出现轻微富集,且呈现出同族元素该有的“共同富集”特征(图4)。

WD-8 应为风化前缘位置,地下水在此处长期侵蚀,pH 和 Eh 的频繁波动导致大量元素被活化随地下水迁移出去,造成除 Pb、Co、Sr、Ce 之外的大部分微量元素高度亏损(表2;张莉等,2015),野外照片也显示该位置土层颜色发生了突变(图2)。Ce 的超常富集( $Ce/Ce^* = 4.39$ )表明其为氧化环境;Pb 和 Co 的异常富集(5 倍于 WD-9)指示碱性环境,因为 Pb 和 Co 元素在酸性条件下易于迁移,而在碱性环境中沉淀(表2;张风雷等,2014);Sr 的异常富集(4 倍于 WD-9)也指示碱性环境,因为在风化过程中,碱土元素 Sr 易溶于水被迁移,但遇碱性条件会再次沉淀富集(表2;虎贵朋等,2017)。综上,该风化壳以风化前缘为界,下部土层为中碱性偏还原环境,上部主要为酸性氧化环境。

## 5.3 纳雍风化剖面元素分配特征

纳雍剖面的结构、颜色和元素演化特征(图3)显示该剖面对应于地表风化过程的残积土阶段,而淋溶层(b)又为残积土阶段的最初阶段,相当于半风化层(过渡层),因为该阶段中只有最易溶的碳酸钙和磷酸盐发生了大量溶解,而白云岩尚未大量溶解(表2和图3)。与其它典型钙红土剖面相比,纳雍剖面元素的活动性存在一定的差别,a-b 过程不仅 Mg、Ca、Na、P、Sr 等化学性质活泼元素出现淋失,而且 Y、Ag、

Cd、W、REEs 等钙红土剖面中相对稳定元素也发生亏损现象,显示较低的 ER 值,其他元素则发生轻微富集(图5)。Y 和 REEs 的淋失是磷酸钙的分解导致的(详见章节 5.4),而乌当地表剖面中 Ag、Cd、W 的相对富集可能是外来物质加入(风尘作用、水体搬运作用、生物活动等)的结果,因为任何其它岩石类型经风化形成的风化壳物质通常都要比碳酸盐岩风化壳具有更高含量的 Ag、Cd 和 W 等金属元素,而纳雍剖面位于 -170m,则不受影响或影响较小。NY-2 样品疏松多孔的结构表明成岩矿物的分解、成岩元素的大量淋失是元素轻微富集的原因(图3和图5),而不是外来物质的加入。a-b 过程 REEs 的大量淋失可能与磷酸盐(主要是磷酸钙)的大量淋失有关(表2),因为方解石和白云石一般稀土元素含量较低,而磷酸钙(磷灰石)常富集稀土元素,是深海软泥、富 REEs 磷块岩中 REEs 的主要载体矿物(Takaya *et al.*, 2018; 吴盛炜等,2019)。

b-c 过程 P、Be、Zn、Y、Pb、Sb,特别是 REEs 的富集程度较高( $ER > 2$ ),甚至高于稳定元素 Ti、Th、Zr、Hf,指示地下水的迁入作用(图5)。REEs 的富集可能与磷酸钙的沉淀有关,因为 b-c 过程  $P_2O_5$  含量显著增加(表2)。a-c 过程元素分配特征与乌当剖面不同,与其它元素相比,纳雍剖面 Sb、Pb、Be、Zn、Bi 和 REEs 富集程度比乌当剖面更高,而乌当剖面则是硅最富集,存在差异的原因可能有两个:一是乌当剖面风化程度更高,硅的含量占据绝大多数,导致其它元素含量相对减少;二是纳雍剖面 -170m 处地下水 pH 值(裂隙之上主要为碳酸盐岩地层)高于乌当地表剖面,这些金属和稀土元素在碱性条件下更易沉淀富集。

因此,纳雍剖面与乌当剖面在元素地球化学上的差异性可能是母岩化学成分和风化条件的差别(地表与地下的差异)导致的,纳雍剖面体现出碳酸盐岩风化成土作用早期元素活动最本质的特点,而乌当剖面由于风化条件更加复杂,受矿物分解-生成、外来物质加入、地下水淋滤等的匀化作用影响而掩盖了元素地球化学活动性的本质。

## 5.4 稀土元素演化特征及意义

纳雍和乌当剖面的稀土元素分配特征不尽相同。与大部分地表风化剖面类似,乌当剖面下部(A-B 过程)稀土元素总体发生富集,各元素富集程度差别不大,轻稀土要比中稀土富集程度更高,符合在风化过程中 HREE 比 LREE 活动性更强、更易溶解的特点(王中刚等,1989),剖面上部(B-C 过程)则发生亏损(图4和图6)。纳雍剖面却比较特殊,a-b 过程发生亏损,b-c 过程呈现出稀土元素总体富集,但富集程度随原子量的增加而增加的现象(图5和图6)。这种现象与 LREE 比 HREE 更稳定(Ma *et al.*, 2007)的观点相反。张莉等(2015)也曾在贵州清镇地区钙红土剖面上部发现稀土元素中上部 LREE 比 HREE 淋滤程度大,被认为是不同含稀土元素矿物的抗风化淋滤差异性导致的。

纳雍剖面 ER 计算结果显示:a-b 过程 REEs 出现淋失现

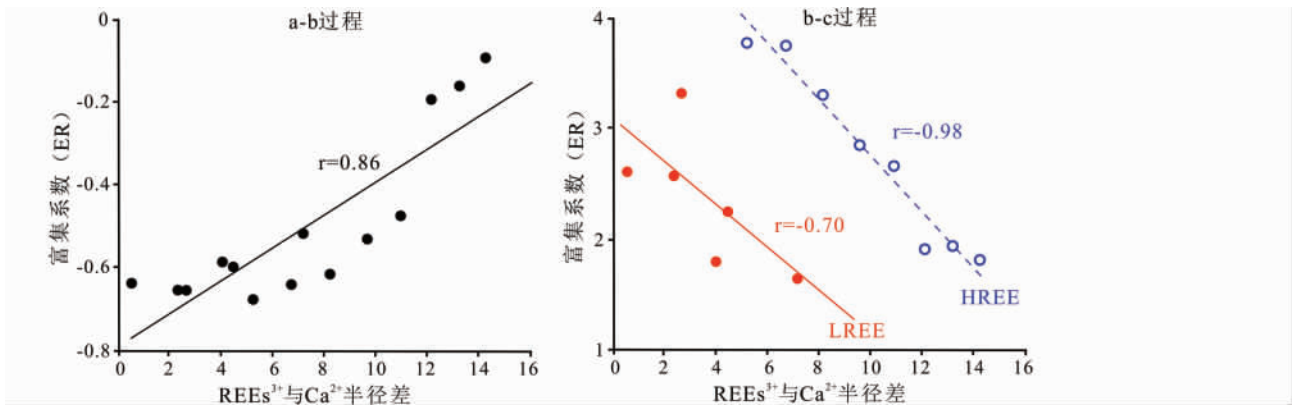


图8 纳雍剖面 REEs<sup>3+</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 的半径差与 REEs 富集系数二元图

Fig. 8 Bivariate plots of the difference ionic radius between REEs<sup>3+</sup> and Ca<sup>2+</sup> against REEs enrichment ratios

象,且中稀土淋失量最大,向两边逐渐降低,呈凹状;而 b-c 过程却发生富集(Eu 除外),而且也是中稀土富集系数最高,向两边逐渐降低,呈凸状(图 5)。由于 Eu 元素的变价特征,地下 -170m 相对缺氧的条件下, Eu 以二价的形式被大量迁移没能跟其它稀土元素一样沉淀下来(图 6)。这种现象可能与稀土元素的离子半径有关,三价稀土元素离子半径与 Ca<sup>2+</sup> 离子半径(99pm) 很接近,容易以各种类质同象形式取代 Ca 进入含钙矿物中(陈道公等, 2009)。三价稀土元素离子半径从 La<sup>3+</sup> 到 Lu<sup>3+</sup>, 离子半径由 106.1pm 逐渐缩小至 84.8pm, 与 Ca<sup>2+</sup> 离子的接近程度为中稀土 > 轻稀土 > 重稀土(表 3)。REEs<sup>3+</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 半径差与 REEs 富集倍数二元图显示非常好的相关性, a-b 过程相关系数 r 分别为 0.86, 而 b-c 过程层轻、重稀土存在显著的分馏, 轻、重稀土相关系数分别为 -0.70 和 -0.98, 分馏的原因可能是黏土矿物的吸附和铁锰氧化物共同作用的结果(图 8; 陈道公等, 2009)。契合度如此之高的数据表明母岩泥质白云岩中稀土元素主要赋存于磷酸钙(结晶后为磷灰石)中, 且其含量与 Ca<sup>2+</sup> 半径接近程度成正比。a-b 过程 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的大量淋失和 b-c 过程 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的显著增加表明磷酸钙是控制 REEs 迁移富集的主要因素(表 2)。经初步淋滤作用(a-b 过程), 磷酸钙发生大量溶解(表 2), 稀土元素随之淋失, 离子半径差越小的稀土元素淋失量越大; 之后堆积成黄土阶段(b-c 过程), 进入水体中的稀土元素因磷酸钙的沉淀而发生再次富集, 且离子半径差越小的稀土元素富集程度越高(图 5 和图 8)。

纳雍剖面稀土元素的独特特征是稀土元素本质特性的体现, 这种特性在地表风化剖面则很难观察到: 一是半风化层很难保存被发现; 二是风化过程复杂, 红土风化壳中的稀土元素被匀化(张莉等, 2015)。稀土元素在风化剖面中的演化通常受含钙矿物、粘土矿物及铁锰氧化物及地下水淋滤作用的影响(Parekh *et al.*, 1977; 张莉等, 2015)。但在碳酸盐岩红土化早期, 磷酸钙可能是 REEs 分配最重要的控制因素, 后期由于磷酸钙的淋失, 主导矿物向黏土矿物和铁锰氧化物转变。

表 3 REEs<sup>3+</sup> 离子半径、与 Ca<sup>2+</sup> 半径差及 REEs 富集系数

Table 3 REEs<sup>3+</sup> ionic radius, radius differences between REEs<sup>3+</sup> and Ca<sup>2+</sup> and REEs ER

| 元素 | 三价离子半径 (pm) | 与 Ca <sup>2+</sup> 半径差 | a-b 过程富集系数 | b-c 过程富集系数 |
|----|-------------|------------------------|------------|------------|
| La | 106.1       | 7.1                    | -0.52      | 1.64       |
| Ce | 103.4       | 4.4                    | -0.6       | 2.25       |
| Pr | 101.3       | 2.3                    | -0.65      | 2.57       |
| Nd | 99.5        | 0.5                    | -0.64      | 2.61       |
| Sm | 96.4        | 2.6                    | -0.66      | 3.31       |
| Eu | 95          | 4                      | -0.59      | 1.79       |
| Gd | 93.8        | 5.2                    | -0.68      | 3.76       |
| Tb | 92.3        | 6.7                    | -0.64      | 3.74       |
| Dy | 90.8        | 8.2                    | -0.61      | 3.29       |
| Ho | 89.4        | 9.6                    | -0.53      | 2.84       |
| Er | 88.1        | 10.9                   | -0.47      | 2.66       |
| Tm | 86.9        | 12.1                   | -0.19      | 1.92       |
| Yb | 85.8        | 13.2                   | -0.16      | 1.93       |
| Lu | 84.8        | 14.2                   | -0.09      | 1.82       |

注: Ca<sup>2+</sup> 离子半径为 99pm

### 5.5 对九架炉组微量元素富集机制的启示

九架炉组母岩的风化过程中, Ti、Li、Sc、V、Cr、Ga、Nb、Ta、Zr、Hf、Th、REEs 等多种微量元素均有不同程度的富集(表 2): 乌当剖面 A-B 过程 HFSE 的 ER 值均超过 20, 原因在于其主要赋存在锐钛矿、金红石和锆石中等副矿物中, 体现出相对稳定的特性, Li、Sc、V、Cr、Ga、REEs 等元素 ER 值也均大于 10; 与乌当剖面类似, 虽然纳雍剖面风化程度不高, 但 Ti、Li、Sc、Ga、Zr、Nb、Hf、Ta、Th 等元素仍然存在明显的富集, 富集系数大于 1。表明母岩的化学风化过程即是部分微量元素的初步富集过程, 为上述微量元素在九架炉组的富集提供了可能。

沉积岩中, Ti、Nb、Ta、Zr、Hf、Th、Sc 等稳定元素主要赋存在锆石、金红石和锐钛矿等副矿物中(Mordberg *et al.*, 2001; Ling *et al.*, 2018), 而这些副矿物在母岩风化、搬运、沉积成

岩过程中保持稳定,并最终在沉积岩中富集(Liu *et al.*, 2013; Zamanian *et al.*, 2016)。Li 和 REEs 主要赋存于黏土矿物和磷酸钙中(王登红等, 2013; Sun *et al.*, 2012, 2016)。金红石和锐钛矿可能是 V 的主要寄主矿物(Mongelli *et al.*, 2014)。晶体化学研究表明 Ga 与 Al 离子半径相近,可类质同象替代一水硬铝石和勃姆矿中的 Al,进而在铝土矿成矿过程中伴随 Ga 的富集(汤艳杰等, 2001; Mongelli *et al.*, 2014)。因此,碳酸盐岩基底的风化过程中, Ti、Li、Sc、V、Ga、Nb、Ta、Zr、Hf、Th、REEs 等微量元素初步富集在副矿物、黏土矿物、铝矿物及磷灰石等矿物相中,之后被流水搬运沉积形成九架炉组微量元素超常富集地层。其中,稀土元素在母岩风化早期受磷灰石的控制,后期随着磷酸钙的淋失,转而由黏土矿物、铁锰氧化物等控制。此外,母岩风化-沉积过程中,外来物质的加入(地下水携带、风尘物质、生物活动产物等)的影响较大,纳雍剖面 b-c 过程 P、Be、Zn、Sb、Pb、Y、REEs 的富集表明元素水体迁入的作用不可忽视(图 5)。特别是稀土元素,其在 b-c 过程的富集程度较大(图 5),地下水迁入作用的影响明显。需要指出的是,地下水中 REEs 主要来自剖面上部物质的淋滤作用,剖面下部 REEs 的富集与地下水的迁入作用密切相关。这与前人认为稀土元素在风化剖面中是活动的,会在剖面中下部沉淀富集的观点是一致的(Ma *et al.*, 2007; Zamanian *et al.*, 2016)。

综上所述,黔中地区古陆地层(主要为碳酸盐岩)的风化-沉积为早石炭世九架炉组中富集的 Ti、Li、Sc、V、Ga、Nb、Ta、Zr、Hf、Th 等微量元素提供了主要物质来源,外来物质的加入特别是水体迁入作用对部分活性较强的元素(例如 REEs)影响较大,甚至可以成为主要来源。

## 6 结论

(1) 乌当风化剖面三个层位稀土元素配分曲线和 Eu/Eu\* 值的相似性及 Zr-Hf、Nb-Ta、Y-Ho 二元图特征表明基底娄山关群白云岩为上覆钙红土的母岩。依据采样位置、结构及稀土元素配分图的相似性判断,纳雍剖面三个层位具有显著的成因联系。

(2) 两个剖面风化成土过程中 Si、Fe、Cr、As、Sb 及 HFSE 化学性质一般较稳定,不易受变质、蚀变和风化作用等的影响,其在风化剖面中的分布比较稳定,富集程度较高。而 Ca、Mg、Na、K、Sr、P、Mo、Cd、Y 等元素化学性质活泼,在风化成土过程中较易淋失。REEs 则比较特殊,风化早期会大量淋失,后期会再次在剖面下部富集。

(3) 纳雍剖面在淋溶阶段 REEs 出现淋失现象,且中稀土淋失量最大,向两边逐渐降低,呈凹状;而在堆积阶段却发生富集,而且也是中稀土富集倍数最高,向两边逐渐降低,呈凸状。REEs<sup>3+</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 半径差与 REEs 富集系数良好的相关性表明磷酸钙(磷灰石)是 REEs 的主要载体矿物。

(4) 纳雍“掉井”剖面与地表剖面风化特征存在一定差

别,纳雍剖面显示出的元素地球化学独特性可能是元素最本质特征的体现。而地表风化剖面由于半风化层的缺失及更为复杂的风化条件,受矿物分解-生成、外来物质加入、地下水淋滤等的匀化作用影响而掩盖了元素的本质特性。

(5) 黔中九架炉组中富集的 Ti、Li、Sc、V、Ga、Nb、Ta、Zr、Hf、Th 等微量元素主要继承自下伏寒武纪碳酸盐岩地层,外来物质的加入(特别是水体迁入作用)也是 REEs 的重要物质来源。

**致谢** 感谢中国科学院地球化学研究所韩涛研究员在野外采样过程中给予的帮助;感谢两位匿名审稿专家对本文提出的建设性修改意见和建议。

## References

- Bárdossy G. 1982. Karst bauxites, bauxite deposits on carbonate rocks. In: Bárdossy G (ed.). *Developments in Economic Geology*, 14. Amsterdam: Elsevier, 1-441
- Bárdossy G and Aleva GJJ. 1990. *Lateritic Bauxites*. Amsterdam: Elsevier Scientific Publication, 1-624
- Chen DG, Zhi XC and Yang HT. 2009. *Geochemistry*. 2<sup>nd</sup> Edition. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 1-449 (in Chinese)
- Chen X, Zhang YD, Fan JX, Tang L and Sun HQ. 2012. Onset of the Kwangian Orogeny as evidenced by biofacies and lithofacies. *Science China (Earth Sciences)*, 55(10): 1592-1600
- Cui ZJ, Li DW, Liu GN, Feng JL and Zhang W. 2001. Characteristics and planation surface formation environment of the red weathering crust in Hunan, Guangxi, Yunnan, Guizhou and Tibet. *Science in China (Series D)*, 44(Suppl.): 162-175
- Delgado R, Martín-García JM, Oyonarte C and Delgado G. 2003. Genesis of the terrae rossae of the Sierra Gúdor (Andalusia, Spain). *European Journal of Soil Science*, 54(1): 1-16
- Feng JL. 2010. Behaviour of rare earth elements and yttrium in ferromanganese concretions, gibbsite spots, and the surrounding terra rossa over dolomite during chemical weathering. *Chemical Geology*, 271(3-4): 112-132
- Feng ZG, Wang SJ, Liu XM and Luo WJ. 2007. Micro-area transportation of residues: A style of forming the red weathering crusts of carbonate rocks. *Acta Geologica Sinica*, 81(1): 127-138 (in Chinese with English abstract)
- Fu BC and Huang Y. 2003. An approach to forming and evolution of laterite overlying carbonate rocks. *Chinese Journal of Geology*, 38(1): 128-136 (in Chinese with English abstract)
- Gao DD, Sheng ZQ, Shi SH and Chen LA. 1992. *Studies on the Bauxite Deposit in Central Guizhou, China*. Guiyang: Guizhou Science and Technology Press, 1-186 (in Chinese)
- Hu GP, Wei GJ, Ma JL, Zeng T and Liu ZF. 2017. Mobilization and re-distribution of major and trace elements during the process of moderate weathering of carbonates in northern Guangdong, South China. *Geochimica*, 46(1): 33-45 (in Chinese with English abstract)
- Ji HB, Wang SJ, Ouyang ZY, Zhang S, Sun CX, Liu XM and Zhou DQ. 2004. Geochemistry of red residua underlying dolomites in karst terrains of Yunnan-Guizhou Plateau: II. The mobility of rare earth elements during weathering. *Chemical Geology*, 203(1-2): 29-50
- Ji HB and Wang SJ. 2011. Pb isotopic compositions and material sources for dolomite weathering profile in central Guizhou and indication. *Geological Review*, 57(1): 109-117 (in Chinese with English abstract)

- Li JY and Zhu LJ. 2004. On modern weathering crust and palaeo-weathering crust of carbonate rock. *Carsoologica Sinica*, 23(1): 56–62 (in Chinese with English abstract)
- Ling KY, Zhu XQ, Tang HS and Li SX. 2017. Importance of hydrogeological conditions during formation of the karstic bauxite deposits, Central Guizhou Province, Southwest China: A case study at Lindai deposit. *Ore Geology Reviews*, 82: 198–216
- Ling KY, Zhu XQ, Tang HS, Du SJ and Gu J. 2018. Geology and geochemistry of the Xiaoshanba bauxite deposit, Central Guizhou Province, SW China: Implications for the behavior of trace and rare earth elements. *Journal of Geochemical Exploration*, 190: 170–186
- Liu XF, Wang QF, Feng YW, Li ZM and Cai SH. 2013. Genesis of the Guangou karstic bauxite deposit in western Henan, China. *Ore Geology Reviews*, 55: 162–175
- Liu YP, Cheng GF, Cui T, Zhou WL, Long HS and He Y. 2015. Ore-forming Regularity of Bauxite in Guizhou Province. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1–208 (in Chinese)
- Liu ZH, Macpherson GL, Groves C, Martin JB, Yuan DX and Zeng SB. 2018. Large and active CO<sub>2</sub> uptake by coupled carbonate weathering. *Earth-Science Reviews*, 182: 42–49
- Long YZ, Chi GX, Liu JP, Jin ZG and Dai TG. 2017. Trace and rare earth elements constraints on the sources of the Yunfeng paleo-karstic bauxite deposit in the Xiuwen-Qingzhen area, Guizhou, China. *Ore Geology Reviews*, 91: 404–418
- Ma JL, Wei GJ, Xu YG, Long WG and Sun WD. 2007. Mobilization and re-distribution of major and trace elements during extreme weathering of basalt in Hainan Island, South China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(13): 3223–3237
- MacLean WH. 1990. Mass change calculations in altered rock series. *Mineralium Deposita*, 25(1): 44–49
- Mongelli G. 1997. Ce-anomalies in the textural components of Upper Cretaceous karst bauxites from the Apulian Carbonate Platform (southern Italy). *Chemical Geology*, 140(1–2): 69–79
- Mongelli G, Boni M, Buccione R and Sinisi R. 2014. Geochemistry of the Apulian karst bauxites (southern Italy): Chemical fractionation and parental affinities. *Ore Geology Reviews*, 63: 9–21
- Mordberg LE, Stanley CJ and Germann A. 2001. Mineralogy and geochemistry of trace elements in bauxites: The Devonian Schugorsk deposit, Russia. *Mineralogical Magazine*, 65(1): 81–101
- Parekh PP, Möller P, Dulski P and Bausch WM. 1977. Distribution of trace elements between carbonate and non-carbonate phases of limestone. *Earth and Planetary Science Letters*, 34(1): 39–50
- Qi L, Hu J and Gregoire DC. 2000. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta*, 51(3): 507–513
- Rong JY, Chen X, Wang Y, Zhan RB, Liu JB, Huang B, Tang P, Wu RC and Wang GX. 2011. Northward expansion of Central Guizhou Oldland through the Ordovician and Silurian transition: Evidence and implications. *Scientia Sinica (Terra)*, 41(10): 1407–1415 (in Chinese)
- Sun SS and McDonough WF. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes. In: Saunders AD and Norry MJ (eds.). *Magmatism in the Ocean Basins*. Geological Society, London, Special Publication, 42(1): 313–345
- Sun YZ, Zhao CL, Li YH, Wang JX and Liu SM. 2012. Li distribution and mode of occurrences in Li-bearing coal seam #6 from the Guanbanwusu Mine, Inner Mongolia, northern China. *Energy Exploration & Exploitation*, 30(1): 109–130
- Sun YZ, Zhao CL, Qin SJ, Xiao L, Li ZS and Lin MY. 2016. Occurrence of some valuable elements in the unique 'high-aluminium coals' from the Jungar coalfield, China. *Ore Geology Reviews*, 72: 659–668
- Takaya Y, Yasukawa K, Kawasaki T, Fujinaga K, Ohta J, Usui Y, Nakamura K, Kimura JI, Chang Q, Hamada M, Dodbiba G, Nozaki T, Iijima K, Morisawa T, Kuwahara T, Ishida Y, Ichimura T, Kitazume M, Fujita T and Kato Y. 2018. The tremendous potential of deep-sea mud as a source of rare-earth elements. *Scientific Reports*, 8(1): 5763
- Tang YJ, Jia JY and Liu JC. 2001. Preliminary study on occurrence state of gallium in Dujiagou bauxite deposits and its controlling factors in the western areas of Henan Province. *Geology and Prospecting*, 37(6): 9–12 (in Chinese with English abstract)
- Wang DH, Li PG, Qu WJ, Yin LJ, Zhao Z, Lei ZY and Wen SF. 2013. Discovery and preliminary study of the high tungsten and lithium contents in the Dazhuyuan bauxite deposit, Guizhou, China. *Science China (Earth Sciences)*, 56(1): 145–152
- Wang QF, Deng J, Liu XF, Zhang QZ, Sun SL, Jiang CZ and Zhou F. 2010. Discovery of the REE minerals and its geological significance in the Quyang bauxite deposit, West Guangxi, China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 39(6): 701–712
- Wang SJ, Ji HB, Ouyang ZY, Zhou DQ, Zheng LP and Li TY. 1999. Preliminary study on weathering and pedogenesis of carbonate rock. *Science in China (Series D)*, 42(6): 572–581
- Wang SJ, Ji HB and Sun CX. 2001. Preliminary study on REE distribution characteristics in dolomitite weathering profile in Pingba County, Guizhou. *Chinese Journal of Geology*, 36(4): 474–480 (in Chinese with English abstract)
- Wang ZG, Yu XY and Zhao ZH. 1989. Rare Earth Element Geochemistry. Beijing: Science Press, 1–535 (in Chinese)
- Wu SW, Xia Y, Tan QP, Xu JB, Xie ZJ, Yang HY and Hu S. 2019. The REE geochemical characteristics and REE enrichment of ore-bearing rocks of the Zhijin phosphorite-type REE deposit, Guizhou, China. *Acta Mineralogica Sinica*, 39(4): 359–370 (in Chinese with English abstract)
- Ye L, Cheng ZT and Pan ZP. 2007. The REE geochemical characteristics of the Xiaoshanba bauxite deposit, Guizhou. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 26(3): 228–233 (in Chinese with English abstract)
- Yuan DX. 1992. Karst in Southwest China and its comparison with in North China. *Quaternary Sciences*, (4): 352–361 (in Chinese with English abstract)
- Zamanian H, Ahmadnejad F and Zarasvandi A. 2016. Mineralogical and geochemical investigations of the Mombi bauxite deposit, Zagros Mountains, Iran. *Geochemistry*, 76(1): 13–37
- Zhang FL, Ji HB, Wei X and Li DJ. 2014. Geochemical characteristics of trace elements in a dolomite weathering profile in central Guizhou Province. *Earth and Environment*, 42(5): 611–619 (in Chinese with English abstract)
- Zhang L, Ji HB, Gao J, Li R and Li JJ. 2015. Geochemical characteristics of major, trace and rare earth elements in typical carbonate weathered profiles of Guizhou Plateau. *Geochimica*, 44(4): 323–336 (in Chinese with English abstract)
- Zhang T, Ji HB, Wen YH, Zhang XJ, Feng XJ, Xiong K and Li YC. 2017. Geochemical characteristics of red weathering crust on carbonate rocks in Shilin County, Kunming. *Geological Journal of China Universities*, 23(3): 465–477 (in Chinese with English abstract)

#### 附中文参考文献

- 陈道公, 支霞臣, 杨海涛. 2009. 地球化学. 第2版. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1–449
- 陈旭, 张元动, 樊隽轩, 唐兰, 孙海清. 2012. 广西运动的进程: 来自生物相和岩相带的证据. *中国科学(地球科学)*, 42(11): 1617–1626
- 崔之久, 李德文, 刘耕年, 冯金良, 张威. 2001. 湘桂黔滇藏红色岩溶风化壳的性质与夷平面的形成环境. *中国科学(D辑)*, 31(增): 134–141
- 冯志刚, 王世杰, 刘秀明, 罗维均. 2007. 微地域搬运——碳酸盐岩红色风化壳形成过程的一种方式. *地质学报*, 81(1): 127–138
- 符必昌, 黄英. 2003. 试论碳酸盐岩上覆红土的形成模式及演化趋

- 势. 地质科学, 38(1): 128-136
- 高道德, 盛章琪, 石善华, 陈履安. 1992. 贵州中部铝土矿地质研究. 贵阳: 贵州科技出版社, 1-186
- 虎贵朋, 韦刚健, 马金龙, 曾提, 刘志锋. 2017. 粤北碳酸盐岩化学风化过程中的元素地球化学行为. 地球化学, 46(1): 33-45
- 季宏兵, 王世杰. 2011. 黔中白云岩风化剖面的铅同位素组成及物源的指示. 地质论评, 57(1): 109-117
- 李景阳, 朱立军. 2004. 论碳酸盐岩现代风化壳和古风化壳. 中国岩溶, 23(1): 56-62
- 刘幼平, 程国繁, 崔滔, 周文龙, 龙汉生, 何英. 2015. 贵州铝土矿成矿规律. 北京: 冶金工业出版社, 1-208
- 戎嘉余, 陈旭, 王怿, 詹仁斌, 刘建波, 黄冰, 唐鹏, 吴荣昌, 王光旭. 2011. 奥陶-志留纪之交黔中古陆的变迁: 证据与启示. 中国科学(地球科学), 41(10): 1407-1415
- 汤艳杰, 贾建业, 刘建朝. 2001. 豫西杜家沟铝土矿中镓的分布规律及控制因素浅析. 地质与勘探, 37(6): 9-12
- 王登红, 李沛刚, 屈文俊, 雷志远, 廖友常. 2013. 贵州大竹园铝土矿中钨和锂的发现与综合评价. 中国科学(地球科学), 43(1): 44-51
- 王世杰, 季宏兵, 欧阳自远, 周德全, 郑乐平, 黎廷宇. 1999. 碳酸盐岩风化成土作用的初步研究. 中国科学(D辑), 29(5): 441-449
- 王世杰, 季宏兵, 孙承兴. 2001. 贵州平坝县白云岩风化壳中稀土元素分布特征之初步研究. 地质科学, 36(4): 474-480
- 王中刚, 于学元, 赵振华. 1989. 稀土元素地球化学. 北京: 科学出版社, 1-535
- 吴盛炜, 夏勇, 谭亲平, 许建斌, 谢卓君, 杨海英, 何珊. 2019. 贵州织金磷块岩型稀土矿含矿岩系 REE 地球化学特征与稀土富集. 矿物学报, 39(4): 359-370
- 叶霖, 程曾涛, 潘自平. 2007. 贵州修文小山坝铝土矿中稀土元素地球化学特征. 矿物岩石地球化学通报, 26(3): 228-233
- 袁道先. 1992. 中国西南部的岩溶及其与华北岩溶的对比. 第四纪研究, (4): 352-361
- 张风雷, 季宏兵, 魏晓, 李道静. 2014. 黔中白云岩风化剖面微量元素的地球化学特征. 地球与环境, 42(5): 611-619
- 张莉, 季宏兵, 高杰, 李锐, 李今今. 2015. 贵州碳酸盐岩风化壳主元素、微量元素及稀土元素的地球化学特征. 地球化学, 44(4): 323-336
- 张涛, 季宏兵, 温月花, 张晓娟, 冯晓静, 熊凯, 李亚翠. 2017. 昆明石林碳酸盐岩红色风化壳元素地球化学特征. 高校地质学报, 23(3): 465-477