

# 黔西南喀斯特地区红色风化壳的物源及元素迁移特征

张 坤<sup>1,3</sup>, 季宏兵<sup>1,2,\*</sup>, 褚华硕<sup>1,3</sup>, 宋长顺<sup>1,3</sup>, 吴燕飞<sup>1,3</sup>

(1.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,贵阳 550081;

2. 北京科技大学 能源与环境工程学院,北京 100083; 3 中国科学院大学,北京 100049.)

**摘 要:** 南方喀斯特地区广泛分布着大量的红色风化壳,其成因及形成机制目前还存在争议。本文以贵州黔西南布依族苗族自治州泥凼石林的两处红色风化壳剖面(ND和YK)为研究对象,来探讨风化剖面上覆红土的物源问题,并计算其主、微量元素及稀土元素的迁移规律,认为本研究两处风化壳上覆红土为下伏基岩原位风化形成的,而且两剖面土壤均继承各自基岩的地球化学特征,并由于pH、风化强度等因素的影响表现出了元素迁移特征上的差异性。

**关键词:** 喀斯特; 风化壳; 物源分析; 元素迁移; 贵州

中图分类号: P595 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2018)03-0257-10 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2018.46.034

非可溶性的岩石,如岩浆岩、变质岩与可溶性的沉积岩均可形成红土,但二者的成土机制和成土作用却差别很大,前者的成土过程比较清楚<sup>[1]</sup>,而可溶性沉积岩上覆红色风化壳的形成过程还没有统一的认识<sup>[2]</sup>。以贵州高原为中心的我国西南喀斯特地区是世界上面积最大、最集中连片的喀斯特区,面积超过 $55 \times 10^4 \text{ km}^2$ ,也是喀斯特发育最典型、最复杂、景观类型最丰富的一个片区<sup>[3]</sup>。由于这些地区的石漠化问题日趋严重,红土的结构特征易造成一些地基失稳事故,同时红土中还蕴涵着重要的古环境信息,所以近年来红土形成机制问题受到了人们的广泛关注,提出了许多成土假说<sup>[4]</sup>。李景阳等<sup>[5]</sup>通过对碳酸盐岩风化壳剖面的结构、构造特征的研究认为风化壳是由下伏基岩溶蚀交代作用形成的,并强调地下水载体作用的影响;Thorp、Richardson、汪波、杨立辉等<sup>[6-9]</sup>认为红色粘土主要受风成物质的控制;Ji等、王世杰等<sup>[10-13]</sup>较为系统的研究了贵州及相邻喀斯特地区风化壳成土过程、机理及物质来源,并利用Sr同位素示踪法以及淋溶实验等论证了碳酸盐岩的“两阶段”风化过程,指出化学溶蚀残积作用和残积土再演化过程是其上覆土状堆积物的来源和成因。本文以黔西南喀斯特山地两处红土剖面作为研究对象,通过主、微量元

素及稀土元素之间的相关性分析,探讨其风化壳红土的成因,并研究元素的地球化学特征,为进一步认识我国西南喀斯特地区风化剖面的演化过程以及其上覆红土物源问题提供科学依据。

## 1 研究区概况

研究区位于云贵高原东部的梯级状斜坡地带,地势由高向低从西到东倾斜,为贵州中部丘陵向贵州西北高原过渡的地带,也是贵州省内喀斯特发育最典型的地区之一。研究区属于低纬度高海拔地带,具有亚热带季风气候特征。夏无酷暑,冬无严寒,雨量充沛,日照长,年均气温 $16.3 \text{ }^\circ\text{C}$ ,年均降雨量 $1471.9 \text{ mm}$ 。区内河流纵横,地表、地下径流充沛,年径流深 $665 \text{ mm}$ ,年平均径流模数 $21.11 \text{ L}/(\text{s} \cdot \text{km}^2)$ 均为贵州喀斯特区的最高值,地表出露中三叠统垄头组石灰岩<sup>[14]</sup>。

## 2 样品采集及测试方法

### 2.1 样品采集

采样工作于2016年8月中旬完成。采样点位于兴义市泥凼镇( $24^\circ 49' 39.468'' \text{ N}$ ,  $104^\circ 51' 57.744'' \text{ E}$ ) (图1),共采集了两个红土剖面样品,编号分别为ND剖面(海拔 $1279 \text{ m}$ )和YK剖面(海拔 $1116$

收稿日期: 2017-10-15; 改回日期: 2018-01-05.

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973计划)项目(2013CB956702); 国家自然科学基金项目(40473122)。

第一作者简介: 张坤(1986-),男,硕士研究生,主要研究方向为环境地球化学。E-mail: zhangkun@mail.gyig.ac.cn.

\* 通讯作者: 季宏兵(1966-),男,博士,研究员,研究方向为环境地球化学。E-mail: jih\_0000@126.com.

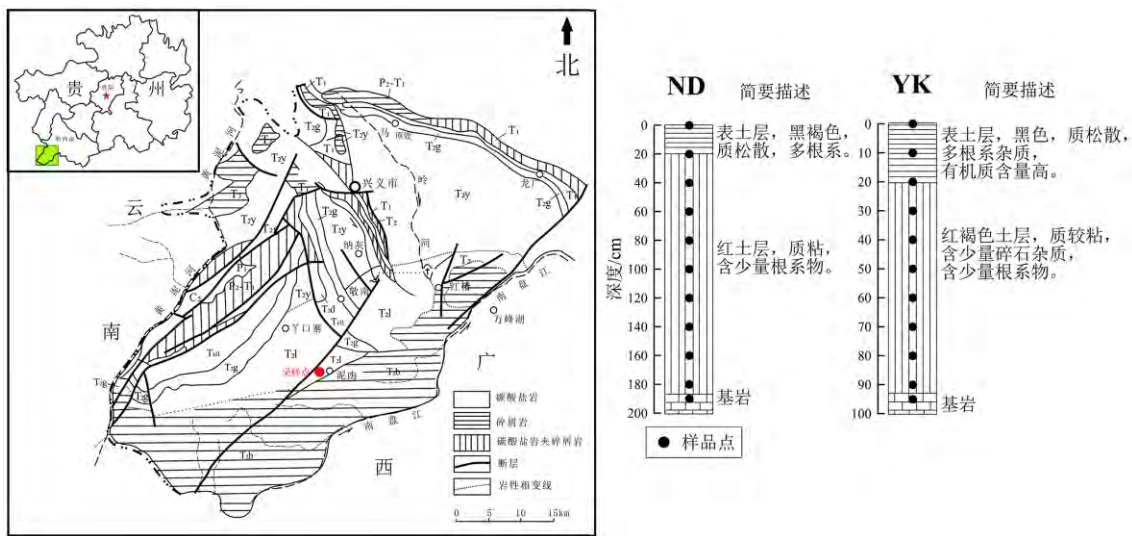


图1 研究区地理位置及剖面示意图

Fig.1 Two profiles of red weathering crust and their locations in the study area

m)。两剖面分别厚 190 cm 和 100 cm,土壤颜色相似,表层以黑褐色为主,中层以红色、红棕色为主(图 1)。采集过程先去除剖面表层覆盖物,从侧面挖出新鲜土壤剖面,分别采用自上而下间隔 20 cm 和 10 cm 的方法进行采样。采样过程中,为避免各层之间土壤混合,用小铲子在各采样深度处掏出土壤样品,每采完一个样品,对采样工具认真清理后再进行下一次采样。两剖面各采集了 10 个土壤样品和 1 个基岩拿样品,共 22 个样品(为对比表层土与下部土壤元素的变化特征,本次也采集两剖面的表层土样品)。所有样品在野外进行颜色对比后用样品袋密封保存。

## 2.2 测试方法

将样品自然风干后研磨至 200 目,放在干燥的环境中预留好备份样品后,取若干份足量样品分别进行土壤主、微量元素及稀土元素测试分析。本次测试在核工业北京地质研究院完成,主量元素采用 X 射线荧光光谱法(XRF)测试,分析浓度范围为  $10^{-9} \sim 10^{-2}$ ,测试标准误差优于 10%。微量元素采用高分辨率电感耦合等离子体质谱仪(HR-ICP-MAS, ELEMENT XR)测试,分析精度优于 1%~3%,检出限一般低于  $50 \times 10^{-12}$ ,测试标准误差小于 10%。

## 3 结果与讨论

### 3.1 元素含量组成

剖面部分主、微量元素含量见表 1,可以看出,ND 剖面主量元素中, $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TFe}_2\text{O}_3$  是剖面土

壤中含量最高的三者成分, $\text{TiO}_2$  的含量在整个剖面表现较为稳定。YK 剖面情况类似。从表 1 可见,从基岩到岩土界面,两剖面的  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TFe}_2\text{O}_3$  和 CIA 值均急剧增加,而 CaO 和 LOI 急剧降低,表明强烈的侵蚀作用主要发生在岩土界面处,在此过程中,方解石大量溶蚀,造成 CaO 和 LOI 降低,同时伴随着粘土矿物和铁铝氧化物的增加,造成  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TFe}_2\text{O}_3$  的积累。这是基岩中矿物的快速溶蚀和 Fe、Al 的富集过程<sup>[15]</sup>。

总体来看,两剖面主量元素的分布具有较强的规律性,从基岩到岩土界面元素含量均发生突变,而上层土壤剖面元素含量变化不明显,证明没有明显外来物质的加入。这也符合红色风化壳剖面往往没有明显的半风化过渡带,岩-土界面清晰、突变的特征<sup>[16]</sup>。前人的研究也支持该观点<sup>[10-13]</sup>,认为这样的规律属于原位风化的特征之一。

两剖面微量元素的含量在风化壳土层中相对稳定,几乎所有元素从基岩到岩土界面均明显增加,这也印证了前面提到的岩土界面的风化作用最强烈。ND 剖面中含量最多的三种微量元素为 Zn、Ba、Hf,而 YK 剖面中 Ba、V、Zn 含量最多。

两剖面稀土元素(REE)含量从基岩到岩土界面均显著增加,而土层中含量基本稳定,且轻稀土(LREE)含量均明显高于重稀土(HREE)(表 2),ND 剖面的  $\Sigma\text{LREE} / \Sigma\text{REE}$  的比例略高于 YK 剖面。 $\Sigma\text{LREE} / \Sigma\text{HREE}$  能够反映轻、重稀土的分异程度,ND 剖面中的  $\Sigma\text{LREE} / \Sigma\text{HREE}$  的值介于 2.95~

6.48, 平均值为 5.42, YK 剖面的  $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$  的值在 3.92~5.27, 平均值为 4.63。将样品中 REE 含量进行球粒陨石标准化可以消除“奇偶效应”造成的 REE 之间丰度的差异。表 3 中  $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 、 $(\text{Gd}/\text{Yb})_N$  及  $(\text{La}/\text{Yb})_N$  分别表示元素球粒陨石标准化的比值。 $\delta\text{Ce}$ 、 $\delta\text{Eu}$  分别表示 Ce、Eu 异常, 其中,  $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 、 $(\text{Ga}/\text{Yb})_N$  及  $(\text{La}/\text{Yb})_N$  分别表示轻稀土元素、重稀土元素及轻重稀土元素之间的分馏程度  $(\text{La}/\text{Yb})_N$  越大, 球粒陨石标准化稀土分配曲线越倾斜;  $(\text{La}/\text{Sm})_N$  越大, 表明轻稀土越富集;  $(\text{Ga}/\text{Yb})_N$  越小, 表明重稀土越富集。ND 剖面中  $(\text{La}/\text{Yb})_N$  介于 2.58~7.75, 平均值为 4.71,  $(\text{La}/\text{Sm})_N$  介于 2.26~3.39, 平均值为 3.11,  $(\text{Ga}/\text{Yb})_N$  介于 0.90~1.58, 平均值为 1.16。YK 剖面中  $(\text{La}/\text{Yb})_N$  介于 3.28~5.04, 平均值为 4.03,  $(\text{La}/\text{Sm})_N$  介于

1.90~3.36, 平均值为 2.34,  $(\text{Ga}/\text{Yb})_N$  介于 1.20~1.54, 平均值为 1.40。以上数据说明两剖面的风化土层中轻稀土元素间的分异较大, 而重稀土的分异较小, 重稀土元素易形成有机络合物而优先被溶解迁移, 轻稀土则更易被粘土矿物吸附而得以富集。

### 3.2 元素相关性分析

主量元素中  $\text{TFe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  被认为是有效的物源指示剂<sup>[11, 21]</sup>, Si 为 ND 和 YK 剖面中含量最高的主元素, Ti 是风化过程中最稳定的主元素。图 2 中, ND 和 YK 剖面的  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  的线性相关系数均大于 0.99,  $\text{TFe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  也表现出极强的相关性,  $R^2$  分别为 0.99 和 0.97。这四种元素之间极好的线性关系很好地说明了该风化剖面上覆红土对下伏基岩有很好地继承性, 体现了原位风化的特征。

表 1 剖面部分主量和微量元素含量

Table 1 Major and trace elements contents along the two profiles

| 编号                | $\text{SiO}_2/10^{-2}$ | $\text{Al}_2\text{O}_3/10^{-2}$ | $\text{TFe}_2\text{O}_3/10^{-2}$ | $\text{MgO}/10^{-2}$ | $\text{CaO}/10^{-2}$ | $\text{Na}_2\text{O}/10^{-2}$ | $\text{K}_2\text{O}/10^{-2}$ | $\text{TiO}_2/10^{-2}$ | Nb/Ta  | Hf/Zr  | CIA <sup>a</sup> | LOI <sup>a</sup> |
|-------------------|------------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------|----------------------|-------------------------------|------------------------------|------------------------|--------|--------|------------------|------------------|
| ND-3              | 55.29                  | 17.70                           | 8.92                             | 0.81                 | 0.65                 | 0.11                          | 0.79                         | 1.71                   | 14.52  | 29.61  | 91.58            | 12.92            |
| ND-5              | 50.53                  | 20.60                           | 10.12                            | 0.97                 | 0.61                 | 0.13                          | 1.05                         | 1.57                   | 13.33  | 29.08  | 91.33            | 13.49            |
| ND-7              | 45.85                  | 22.87                           | 11.15                            | 1.01                 | 0.63                 | 0.08                          | 1.01                         | 1.39                   | 14.56  | 30.56  | 92.40            | 15.19            |
| ND-10             | 37.37                  | 27.38                           | 12.86                            | 1.22                 | 0.84                 | 0.11                          | 0.96                         | 1.07                   | 14.56  | 30.45  | 93.69            | 17.49            |
| ND-11             | 1.41                   | 0.63                            | 0.42                             | 0.52                 | 53.96                | 0.07                          | 0.15                         | 0.03                   | 14.58  | 12.50  | 62.65            | 42.75            |
| YK-3              | 42.27                  | 24.10                           | 10.17                            | 1.57                 | 1.95                 | 0.10                          | 1.55                         | 0.89                   | 13.05  | 27.40  | 83.90            | 15.14            |
| YK-5              | 42.78                  | 23.89                           | 10.17                            | 1.56                 | 1.92                 | 0.11                          | 1.59                         | 0.91                   | 13.02  | 28.70  | 84.00            | 14.88            |
| YK-7              | 42.87                  | 22.79                           | 9.65                             | 1.50                 | 3.52                 | 0.11                          | 1.61                         | 0.88                   | 13.20  | 27.12  | 76.58            | 13.81            |
| YK-10             | 44.41                  | 22.43                           | 10.06                            | 1.51                 | 2.22                 | 0.11                          | 1.60                         | 0.92                   | 13.08  | 28.19  | 82.56            | 14.36            |
| YK-11             | 0.213                  | 0.097                           | 0.010                            | 0.808                | 55.410               | 0.044                         | 0.014                        | 0.006                  | 35.819 | 35.115 | 48.070           | 43.38            |
| UCC <sup>b</sup>  | 65.89                  | 15.17                           | 4.49                             | 2.20                 | 4.19                 | 3.89                          | 3.39                         | 0.50                   | 12.00  | 0.03   |                  |                  |
| PAAS <sup>b</sup> | 62.80                  | 18.90                           | 6.50                             | 2.20                 | 1.30                 | 1.20                          | 3.70                         | 1.00                   |        | 0.02   |                  |                  |

注: a. 化学蚀变指数 (CIA) =  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}^* + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ , 其中  $\text{CaO}^*$  指硅酸盐中的 CaO 的含量<sup>[17-18]</sup>; LOI 表示烧失量; b. UCC (全球平均大陆上地壳成分) 和 PAAS (澳大利亚后太古代页岩) 数据引自 Taylor and McLennan<sup>[19]</sup>, 下同。

表 2 剖面稀土元素含量

Table 2 REE contents along the two profiles

| 编号    | La    | Ce    | Pr    | Nd    | Sm    | Eu    | Gd    | Tb    | Dy    | Ho    | Er    | Tm    | Yb    | Lu    |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ND-3  | 85.6  | 206   | 28.9  | 94.4  | 16.2  | 3.59  | 17.2  | 2.97  | 18.5  | 4.07  | 10.5  | 1.71  | 11.6  | 1.56  |
| ND-5  | 84.3  | 206   | 24.2  | 89.6  | 16.2  | 3.09  | 15.8  | 3.05  | 17.5  | 3.74  | 9.85  | 1.84  | 12    | 1.6   |
| ND-7  | 73.2  | 163   | 19.7  | 69.5  | 13.9  | 3.02  | 14.3  | 2.64  | 16.8  | 3.41  | 10.2  | 1.6   | 11    | 1.42  |
| ND-10 | 88.8  | 123   | 25.5  | 104   | 24.7  | 5.4   | 25.8  | 5.67  | 35.8  | 7.56  | 21.3  | 3.37  | 23.2  | 3.17  |
| ND-11 | 4.93  | 4.95  | 1.17  | 4.4   | 0.918 | 0.18  | 0.859 | 0.141 | 0.86  | 0.187 | 0.418 | 0.067 | 0.44  | 0.057 |
| YK-3  | 75.6  | 178   | 26.2  | 115   | 25    | 5.3   | 25.5  | 4.72  | 25.7  | 5.75  | 14.8  | 2.26  | 15.5  | 2.15  |
| YK-5  | 82.8  | 194   | 27.2  | 118   | 25.5  | 5.31  | 28    | 5.24  | 29.8  | 6.57  | 17.3  | 2.36  | 16.1  | 2.16  |
| YK-7  | 79.9  | 161   | 27.9  | 111   | 23.1  | 5.31  | 25.5  | 4.54  | 27.9  | 5.9   | 14.4  | 2.18  | 14.2  | 2.07  |
| YK-10 | 85.4  | 173   | 27.4  | 106   | 22.5  | 4.61  | 21.7  | 4.07  | 23.4  | 4.99  | 12.8  | 1.87  | 14.1  | 1.78  |
| YK-11 | 0.561 | 0.943 | 0.123 | 0.497 | 0.105 | 0.024 | 0.111 | 0.02  | 0.124 | 0.028 | 0.081 | 0.013 | 0.075 | 0.01  |
| UCC   | 30    | 64    | 7.1   | 26    | 4.5   | 0.88  | 3.8   | 0.64  | 3.5   | 0.8   | 2.3   | 0.33  | 2.2   | 0.32  |
| PAAS  | 38    | 80    | 8.9   | 32    | 5.6   | 1.1   | 4.7   | 0.77  | 4.4   | 1     | 2.9   | 0.4   | 2.8   | 0.43  |

表3 土壤剖面稀土元素参数对比

Table 3 The REE parameter comparison between two profiles

| 编号    | $\Sigma \text{REE}/10^{-6}$ | $\Sigma \text{LREE}/10^{-6}$ | $\Sigma \text{HREE}/10^{-6}$ | $\Sigma \text{LREE}/\Sigma \text{HREE}$ | $(\text{La}/\text{Yb})_N$ | $(\text{La}/\text{Sm})_N$ | $(\text{Gd}/\text{Yb})_N$ | $\delta \text{Ce}$ | $\delta \text{Eu}$ |
|-------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|---|---------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------|--------------------|
| ND-3  | 502.8                       | 434.69                       | 68.11                        | 6.38                                    | 4.97                      | 3.32                      | 1.2                       | 1                  | 0.66               |
| ND-5  | 488.77                      | 423.39                       | 65.38                        | 6.48                                    | 4.73                      | 3.27                      | 1.06                      | 1.1                | 0.59               |
| ND-7  | 403.69                      | 342.32                       | 61.37                        | 5.58                                    | 4.48                      | 3.31                      | 1.05                      | 1.03               | 0.65               |
| ND-10 | 497.27                      | 371.40                       | 125.87                       | 2.95                                    | 2.58                      | 2.26                      | 0.9                       | 0.62               | 0.65               |
| ND-11 | 19.58                       | 16.55                        | 3.03                         | 5.46                                    | 7.55                      | 3.38                      | 1.58                      | 0.50               | 0.62               |
| YK-3  | 551.957                     | 425.1                        | 96.38                        | 4.41                                    | 3.28                      | 1.9                       | 1.33                      | 0.96               | 0.64               |
| YK-5  | 600.649                     | 452.81                       | 107.53                       | 4.21                                    | 3.46                      | 2.04                      | 1.41                      | 0.98               | 0.61               |
| YK-7  | 542.389                     | 408.21                       | 96.69                        | 4.22                                    | 3.79                      | 2.17                      | 1.45                      | 0.82               | 0.67               |
| YK-10 | 580.167                     | 418.91                       | 84.71                        | 4.95                                    | 4.08                      | 2.39                      | 1.24                      | 0.86               | 0.64               |
| YK-11 | 3.71                        | 2.25                         | 0.46                         | 4.88                                    | 5.04                      | 3.36                      | 1.20                      | 0.86               | 0.68               |

注:  $\Sigma \text{LREE} = \text{La} + \text{Ce} + \text{Pr} + \text{Nd} + \text{Sm} + \text{Eu}$ ;  $\Sigma \text{HREE} = \text{Gd} + \text{Tb} + \text{Dy} + \text{Ho} + \text{Er} + \text{Tm} + \text{Yb} + \text{Lu}$ ;  $\Sigma \text{REE} = \Sigma \text{LREE} + \Sigma \text{HREE}$ ;  $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 、 $(\text{Gd}/\text{Yb})_N$  及  $(\text{La}/\text{Yb})_N$  分别表示元素球粒陨石标准化的比值;  $\delta \text{Ce} = \text{Ce}_N / (\text{La}_N \times \text{Pr}_N)^{(1/2)}$ ;  $\delta \text{Eu} = \text{Eu}_N / (\text{Sm}_N \times \text{Gd}_N)^{(1/2)}$ ; 球粒陨石标准值引自 Palme and Jones<sup>[20]</sup>。

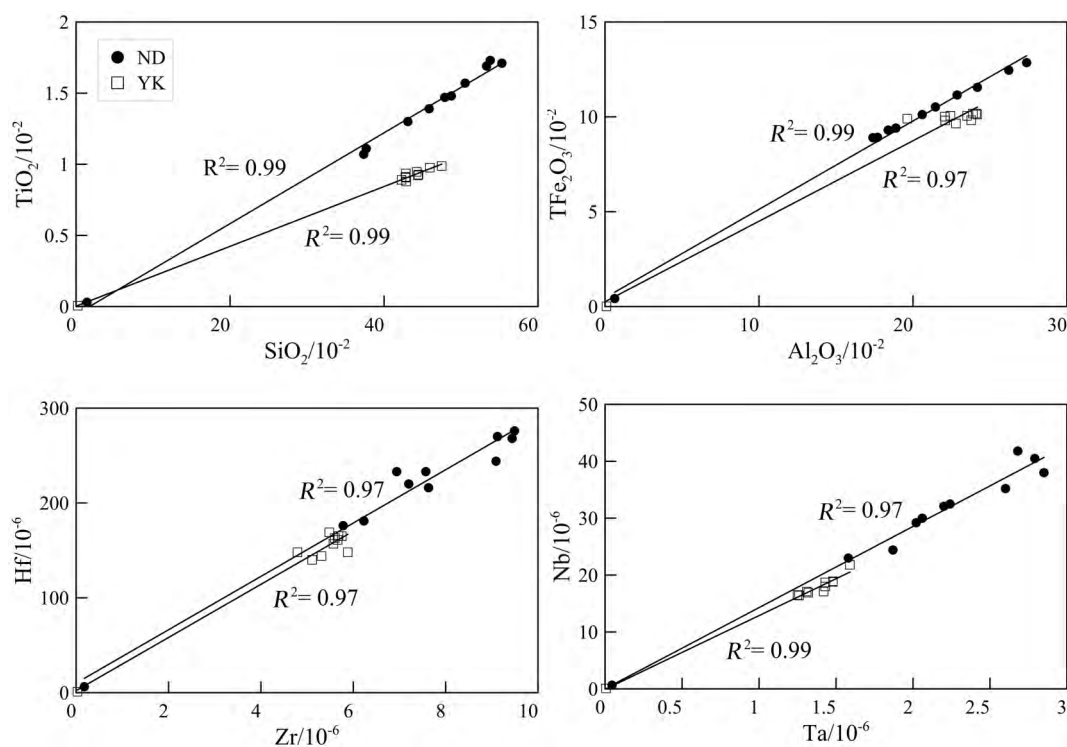


图2 元素相关性分析

Fig.2 Correlations of major and trace elements along the two profiles

微量元素中, Zr、Hf、Nb 和 Ta 等高场强元素在表生环境风化过程中, 地球化学性质一般比较稳定, 一方面因为他们的原生矿物(如锆石)很难被风化, 另外他们容易与 Al、Fe 和 Ti 等元素共存于稳定的此生氧化矿物中<sup>[22-23]</sup>。因此, 随着风化作用的加强, 这些元素在风化壳中的含量也会增加, 但他们之间的比值不会发生明显改变。从剖面样品的 Zr/Hf 和 Nb/Ta 关系图(图2)可以看出, ND 和 YK 剖面土壤样品几乎全落在一条过基岩点的

直线上 ( $R^2$  均大于 0.97), 说明剖面在成土过程中, 没有外来物质的加入, 即是下伏基岩原位风化的结果。

### 3.3 元素/元素对比值分析

元素比值之间的关系也可以用来判断风化壳土壤物质来源, 参考 Ji 等<sup>[11]</sup>的研究, 选取的目标元素对为  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ , 如图 3 a 显示, ND 和 YK 剖面样品的  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比值范围和 PAAS、UCC、峨眉山玄武岩、中国黄土的比值范围相差较

大,几乎没有重合,可以认为他们之间不存在继承关系(注:UCC 和 PAAS 数据引自文献 [19],中国黄土数据引自文献 [24],峨眉山玄武岩数据引自文献 [25])。

通常风化过程中相对富集的元素被认为是稳定元素<sup>[26]</sup>。稳定元素可用来示踪沉积物的物质来源问题<sup>[27-30]</sup>。本研究参考前人研究成果<sup>[31]</sup>,选取  $Zr/Nb$  vs.  $Zr/Hf$ 、 $Nb/Hf$  vs.  $Zr/Ta$ 、 $Nb/Y$  vs.  $Zr/TiO_2$  作为目标元素对(图 3b、c、d)。从图 3b 中可以看出,ND 和 YK 剖面土壤样品的  $Zr/Nb$  和  $Zr/Hf$  值和其

基岩均投影在一个很小的区域里,与 UCC、PAAS、中国黄土、峨眉山玄武岩相差很远。图 3c 显示出同样的结果。有学者提出  $Nb/Y$  vs.  $Zr/TiO_2$  可以用来判断红土的母质<sup>[32]</sup>,从图 3 d 可以看出,ND 和 YK 剖面的  $Nb/Y$  值同样距 UCC、PAAS、中国黄土、峨眉山玄武岩的投影区域较远。

稀土元素的  $\delta Eu$  和  $La_N/Yb_N$ 、 $Gd_N/Yb_N$  的关系被用来反映沉积物的物源和演化趋势<sup>[11, 28, 33]</sup>。本研究亦采用  $\delta Eu$  vs.  $La_N/Yb_N$  和  $\delta Eu$  vs.  $Gd_N/Yb_N$  的关系图来讨论 ND 和 YK 剖面的物质来源问题。

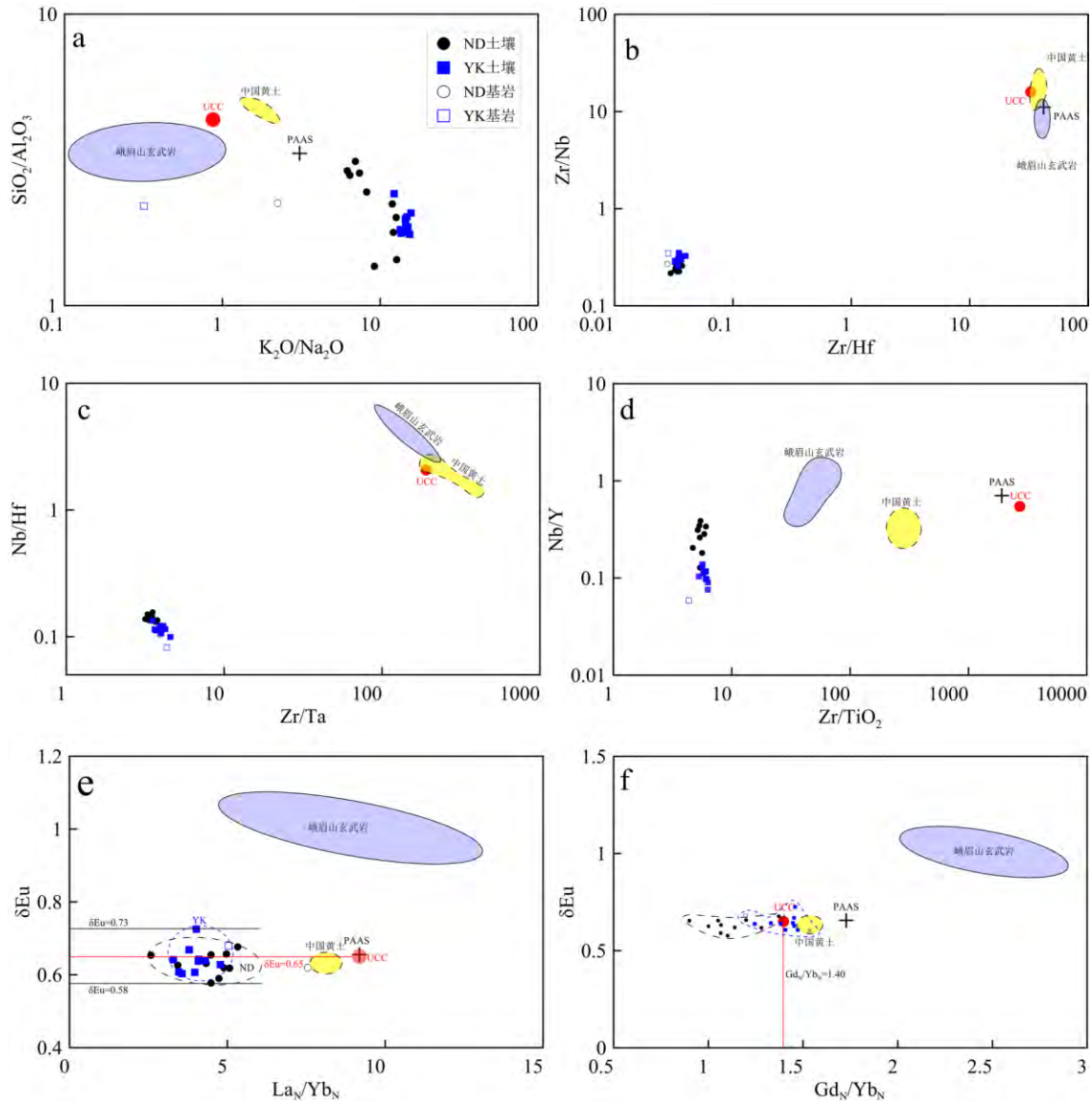


图 3 (a)  $SiO_2/Al_2O_3$  vs.  $K_2O/Na_2O$  (b)  $Zr/Nb$  vs.  $Zr/Hf$  (c)  $Nb/Hf$  vs.  $Zr/Ta$  (d)  $Zr/TiO_2$  vs.  $Nb/Hf$ , (e)  $\delta Eu$  vs.  $La_N/Yb_N$ , (f)  $\delta Eu$  vs.  $Gd_N/Yb_N$  比值关系图

Fig.3 Correlations of (a)  $SiO_2/Al_2O_3$  vs.  $K_2O/Na_2O$ , (b)  $Zr/Nb$  vs.  $Zr/Hf$ , (c)  $Nb/Hf$  vs.  $Zr/Ta$ , (d)  $Zr/TiO_2$  vs.  $Nb/Hf$ , (e)  $\delta Eu$  vs.  $La_N/Yb_N$ , (f)  $\delta Eu$  vs.  $Gd_N/Yb_N$

图 3e 为  $\delta\text{Eu}$  vs.  $\text{La}_N/\text{Yb}_N$  关系图, 图中显示 ND 和 YK 剖面的  $\delta\text{Eu}$  变化范围 (0.58~0.73) 基本一致, 并涵盖了其下伏基岩、UCC、PAAS 和中国黄土的  $\delta\text{Eu}$  变化范围, 而峨眉山玄武岩的  $\delta\text{Eu}$  变化范围 (0.91~1.07) 要明显高于其他样品。其中红色线条标记的是 UCC 的 Eu 异常值 0.65。ND、YK 剖面土壤样品的  $\text{La}_N/\text{Yb}_N$  值变化范围比较大, 分别为 2.58~7.55 和 3.28~5.04, 这也符合成土过程中的轻、重稀土差异性迁移的客观规律。

从为  $\delta\text{Eu}$  vs.  $\text{Gd}_N/\text{Yb}_N$  关系图(图 3f) 可以看出, ND、YK 剖面在投影点有部分重合, 中国黄土、和 PAAS 的  $\text{Gd}_N/\text{Yb}_N$  值均大于样品点, 峨眉山玄武岩的投影区域与两剖面相距很远。

### 3.4 微量元素上陆壳标准化分析

图 4 为 ND 剖面、YK 剖面、中国黄土及峨眉山玄武岩微量元素 UCC 标准化蛛网图, 纵坐标为样品元素与 UCC 的比值, 横坐标为选取的目标元素, 元素选取及排列顺序参考 Ji 等<sup>[11]</sup> 的研究。可以看出 ND 剖面和 YK 剖面存在以下共同特征: (1) 元素整体分布模式十分相似, 且均与其基岩波动性基本一致; (2) 同种微量元素含量差异不明显, 尤其是稳定元素; (3) 土壤样品相较于基岩样品唯一亏损 Sr, 这是由于 Sr 在风化过程中极易迁移造成的<sup>[31]</sup>; (4) 基岩中各微量元素含量均低于 UCC 和土壤样品的含

### 3.6 元素迁移特征

确定了基岩与上覆风化剖面间的继承关系, 我们接着讨论剖面元素的迁移特征。计算元素迁移系数前, 需要选取稳定元素作为参比元素, 一般选取 Zr、Ti 作为参比元素<sup>[37-40]</sup>。由于在风化过程中 Zr 比 Ti 更稳定<sup>[41]</sup>, 本文中选用 Zr 作为参比元素(图 6), 基岩为参比样品, 公式可以写为:  $\tau_j = (C_{j,w}/C_{j,p}) / (C_{Zr,w}/C_{Zr,p}) - 1$ 。式中  $\tau_j$  表示残积土中  $j$  元素的迁移系数,  $C_{j,w}$  表示残积土中  $j$  元素的含量,  $C_{j,p}$  表示基岩中  $j$  元素的含量,  $C_{Zr,w}$  表示残积土中 Zr 的含量,  $C_{Zr,p}$  表示基岩中 Zr 的含量。当  $\tau_j = 0$  表示元素  $j$  相对于 Zr 没有富集或丢失,  $\tau_j = -1$  表示元素  $j$  完全丢失,  $\tau_j > 0$  表示元素  $j$  富集,  $\tau_j < 0$  表示元素  $j$  丢失。

如图 6 所示, 相对于基岩中的 Zr, ND 和 YK 剖面土壤中元素有以下迁移特征:

主量元素中, Na、Ca、Mg 迁移系数均接近 -1, 几乎完全亏损, K 元素也都显著亏损。这是由于 Na、K 是化学性质较活泼的元素, 在基岩风化过程中易伴

量, 表明在成土过程中, 微量元素的富集过程<sup>[34]</sup>; (5) 土层中 Na、Sr、K、Ba 的含量均低于其 UCC 值, 这是由于 Na、Sr、Ba 在风化过程中强烈迁移而相较于 UCC 为亏损, K 元素赋存于钾长石、伊利石和高岭石中<sup>[35]</sup>, K 会随着这些矿物的不断溶解而迁移。以上特征表明 ND 剖面及 YK 剖面上覆红土中的微量元素在风化过程中的富集情况, 也体现了两剖面上覆红土对其下伏基岩良好的继承性, 而中国黄土及峨眉山玄武岩的元素分布特征与二者存在较大差别。

### 3.5 稀土元素球粒陨石标准化分析

图 5 为 ND 剖面、YK 剖面、中国黄土及峨眉山玄武岩的球粒陨石标准化稀土分配模式图, 可以看出, ND、YK 剖面土壤均与其基岩具有相似的稀土分配模式, 杨瑞东<sup>[36]</sup> 的研究指出风化壳的稀土元素主要来自于母岩, 且在成土过程中有不同程度的富集。图 5 中, 中国黄土的重稀土部分也比 ND、YK 剖面及其基岩都更倾斜, 峨眉山玄武岩稀土分配模式与前三者相差甚远。以上分析表明 ND、YK 剖面与其下伏基岩之间有很好的继承性, 而与峨眉山玄武岩和中国黄土所代表的火山组分和风成组分没有明显的继承关系。

综上, 可以得出结论, 本次研究的 ND 和 YK 剖面上覆红土是下伏基岩原位风化的结果。

随着赋存矿物, 如长石、云母钾长石等的分解而流失; 碳酸盐岩具有富 Ca 特征, 碳酸盐岩的淋失与降雨量有着直接的关系, Ca 作为碳酸岩的主要成分, 经过淋溶作用, 容易被雨水冲刷而流失, 而黔西南地区温湿多雨的气候条件为其亏损提供了条件。ND 剖面的 P 元素显著亏损, YK 剖面的 P 元素有两个富集峰值, 但在整个土层中, P 主要以亏损为主, 因为 P 的主要来源是风化过程中不稳定的磷灰石<sup>[42]</sup>, 会随着风化程度的增高而减少, 说明 ND 剖面在成土过程中遭遇着更强烈的风化, 这也与表 1 中 CIA 值对应; ND 剖面中 Fe 元素亏损, 这是由于 ND 剖面土层 pH 在 6.5~7.0 之间, 呈弱酸性, 更利于 Fe 的搬运, 而 YK 剖面 Fe 元素在整个土层中明显富集, 可能是在成土过程中 YK 剖面存在较高氧化还原电位导致 Fe 的富集; Mn 是环境的敏感元素, 影响土壤 Mn 的有效性因素很多, 如土壤 pH、Eh、含水量、浸水时间等, 其中 pH 和 Eh 的影响最为显著<sup>[43]</sup>; ND 剖面下部土壤的 Mn 元素迁移系数在 0 值左右波动, 在近地表出表现为富集, 这是由于近

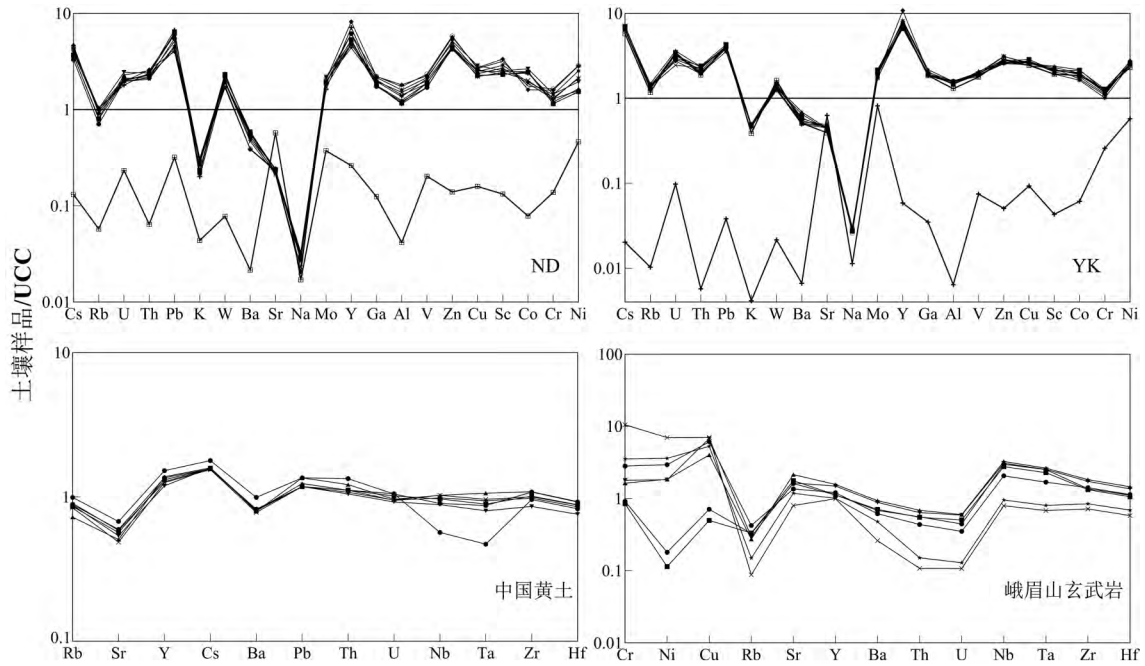


图 4 微量元素上地壳平均值(UCC) 标准化蛛网图  
Fig.4 UCC normalized spider-diagrams of samples

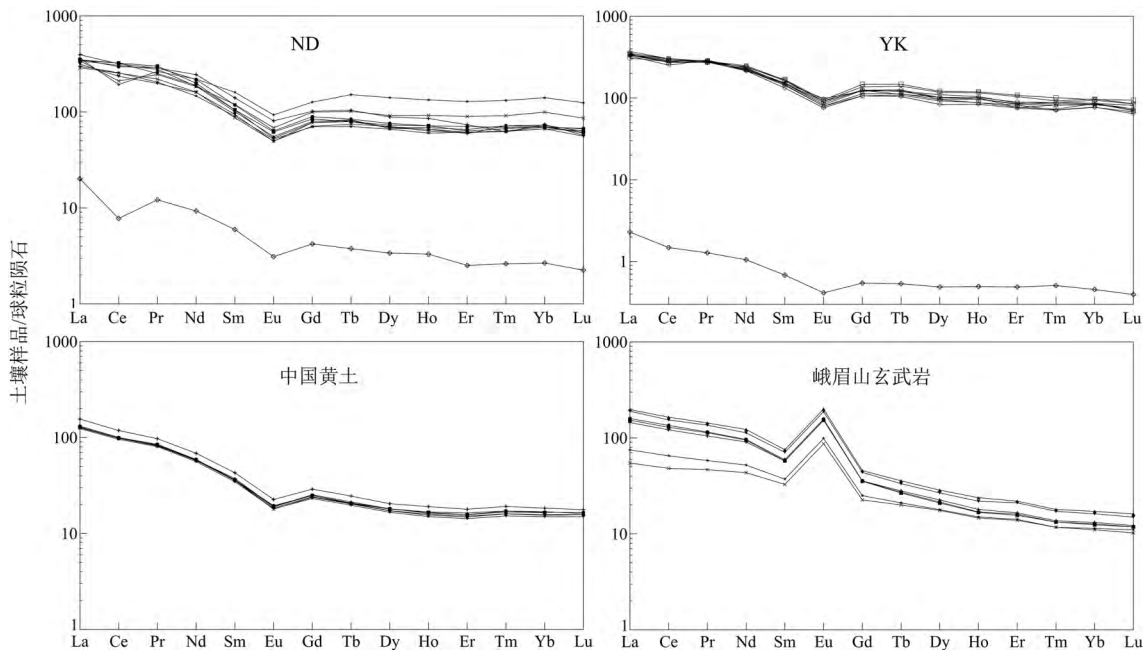


图 5 球粒陨石标准化稀土分配模式  
Fig.5 Chondrite-normalized REE patterns of samples

地表处土壤在好氧条件下,氧化还原电位较高,Mn多以高价化合物形态存在,从而降低Mn的有效性得以富集<sup>[44]</sup>。YK剖面土壤的Mn元素几乎全部亏损,说明在成土过程中,Mn多以二价离子存在,像盐基离子一样被H<sup>+</sup>交换,从而流失<sup>[45]</sup>。两剖面Al迁移系数均在0附近,变化不大;Ti元素迁移系数

均介于-0.2~0.2之间,Braun等<sup>[46]</sup>的研究认为在这种算法下,当-0.2< $\tau_j$ <0.2时,可以认为元素j相对于参比元素是不迁移的,因此可以认为ND和YK剖面的Ti元素在风化过程中基本稳定。

ND剖面在近地表处,Fe、Mn、Si、Ti、Al等元素有明显的带出,这可能是由于成壤作用或者生物作

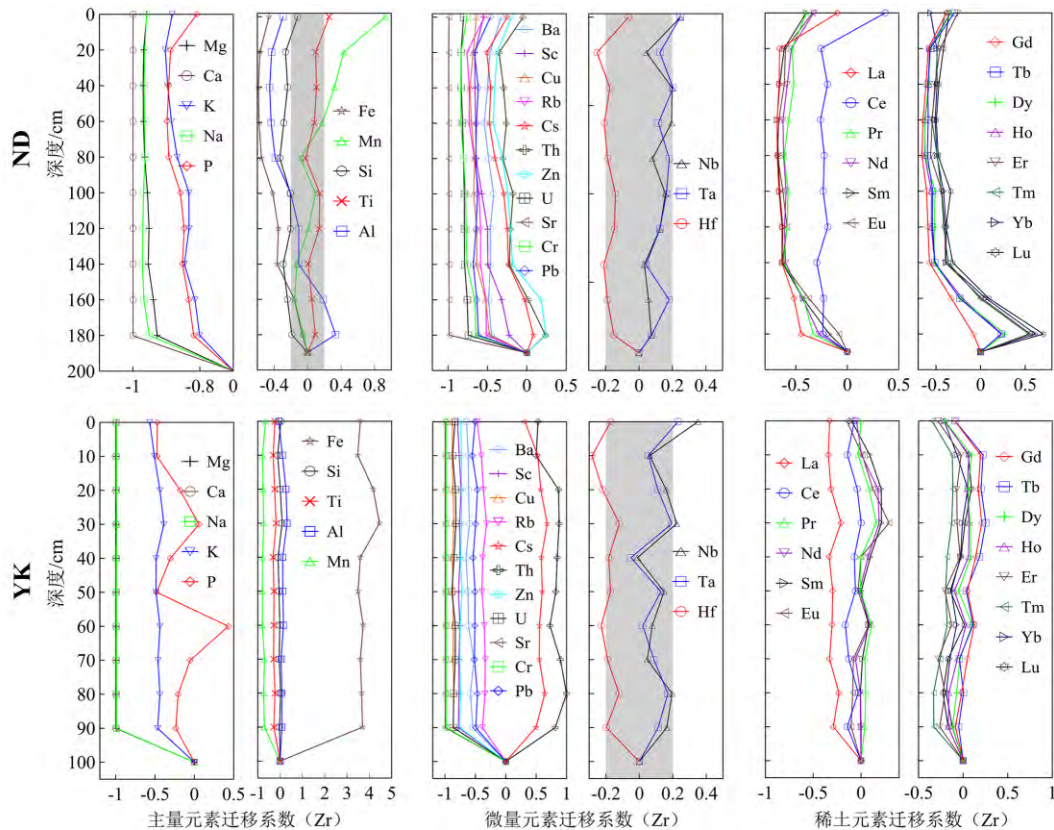


图6 元素迁移系数

Fig.6 Migration coefficient of elements along the two profiles

用的介入,加快了其化学风化速率,使得元素的带出增强<sup>[38]</sup>,而YK剖面这一特征并不明显。

微量元素的迁移特征:ND剖面中绝大部分微量元素在土层中亏损,Hf、Nb、Ta的迁移系数位于0附近,且基本在-0.2~0.2之间,可以认为三者剖面中含量稳定;Sr、Cr等元素表生地球化学迁移能力极强,表现出显著的亏损;Ba由于赋存矿物钾长石的溶解作用,在两剖面土壤中均表现为亏损;YK剖面与ND剖面不同的是Zn与Th在土层中明显富集,这可能由于YK剖面土层土壤呈弱碱性(pH介于6.9~7.5之间)加之土层中富含碳酸盐,使得Th形成碳酸盐络合物,活性增强,从而大量迁出<sup>[47]</sup>。

ND和YK剖面呈现出完全不同的稀土元素迁移特征,ND剖面轻稀土元素亏损,除在岩土界面处,重稀土元素在整个土层中均亏损,这可能是由于在酸性风化淋溶过程中,重稀土首先被解析向下运移,从而导致重稀土与轻稀土在剖面上下部迁移比例不同<sup>[48]</sup>;YK剖面轻稀土元素整体略微富集,重稀土元素则在土层下部略微亏损,上部略微富集。分析两剖面稀土元素迁移特征的差别,很可能由于

ND剖面风化强度高(见表1中CIA值),轻重稀土分异明显,而YK剖面由于风化强度弱,干扰元素多,导致YK剖面轻重稀土元素相较于基岩没有明显的富集与亏损。

## 4 结论

本研究根据对贵州黔西南州泥凼石林两处红土剖面(ND和YK)进行野外实地考察、实验室样品处理及测试得到相关实验数据,分析实验结果,得出一下主要结论:

1) 两剖面Si-Ti、Al-Fe、Zr-Hf、Nb-Ta的相关性极好( $R^2$ 均大于0.97),且基岩样品点也落在趋势线上,表明剖面土壤中的元素继承了基岩的特征,在成土过程中,没有外来物质的加入。元素分布模式及元素对比值亦证明,ND和YK剖面上覆红土对其基岩有很好的继承性,并明显区别于中国黄土和峨眉山玄武岩。因此,本文认为ND和YK剖面红土是其下伏碳酸盐岩原位风化的结果。

2) 以Zr作为参比元素,基岩为参比样品,Na、Ca、Mg、Sr、Th等两剖面土壤中具有相似的迁移特征,而对环境敏感的元素如P、Fe、Mn等以及稀土元



素的迁移特征则表现出差异性,分析认为 pH、风化强度等因素是导致这种差异性原因。

致谢 感谢核工业北京地质研究院刘牧老师对本次实验测试的帮助。

## 参 考 文 献

- [1] 李景阳,王朝富. 试论碳酸盐岩风化壳与喀斯特成土作用[J]. 中国岩溶, 1991, 10(1): 29-38.
- [2] 冯志刚. 岩溶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, 2004.
- [3] 袁道先. 我国西南岩溶石山的环境地质问题[J]. 世界科技研究与发展, 1997, 19(5): 41-43.
- [4] 徐则民,黄润秋,唐正光,等. 中国南方碳酸盐岩上覆红土形成机制研究进展[J]. 地球与环境, 2005, 33(4): 29-36.
- [5] 李景阳,朱立军. 碳酸盐岩风化壳及喀斯特成土作用研究[J]. 贵州地质, 1996, 13(2): 139-145.
- [6] Thorp J, Dye D S. The Chengtu Clays—deposits of possible loessial origin in western and northwestern Szechuan Basin[J]. Acta Geologica Sinica (English Edition), 1936, 15(2): 225-242.
- [7] Richardson H L. Soils and agriculture of Szechwan[J]. Soils and Agriculture of Szechwan, 1942.
- [8] 汪波,聂前勇,王运生,等. 也论成都粘土的成因[J]. 地质灾害与环境保护, 2002, 13(1): 54-56.
- [9] 杨立辉,叶玮,朱丽东,等. 第四纪加积型红土与黄土的风成相似性探讨[J]. 干旱区地理, 2008, 31(3): 341-347.
- [10] Ji H, Wang S, Ouyang Z, et al. Geochemistry of red residua underlying dolomites in karstterrains of Yunnan-Guizhou Plateau II. The mobility of rare earth elements during weathering[J]. Chemical Geology, 2004, 203(1-2): 29-50.
- [11] Ji H, Wang S, Ouyang Z, et al. Geochemistry of red residua underlying dolomites in karst terrains of Yunnan-Guizhou Plateau I. The formation of the Pingba profile[J]. Chemical Geology, 2004, 203(1): 1-27.
- [12] 王世杰,季宏兵. 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.
- [13] 王世杰. 贵州岩溶台地红色风化壳的物质来源[J]. 第六届全国环境地球化学学术讨论会论文摘要汇编, 2002.
- [14] 徐柯健,李兴中,刘嘉麒. 贵州兴义喀斯特景观特征[J]. 中国岩溶, 2008, 27(2): 157-164.
- [15] 孙承兴,王世杰,周德全,等. 碳酸盐岩差异性风化成土特征及其对石漠化形成的影响[J]. 矿物学报, 2002, 22(4): 308-314.
- [16] 王世杰,孙承兴,周德全,等. 贵州高原岩溶台地红色风化壳的物源辨析[J]. 第四纪研究, 2002, 22(6): 595-595.
- [17] Fedo C M, Nesbitt H W, Young G M. Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance[J]. Geology, 1995, 23(10): 921-924.
- [18] McLennan S M. Weathering and global denudation[J]. The Journal of Geology, 1993, 101(2): 295-303.
- [19] Taylor S R, McLennan S M. The continental crust, its composition and evolution: An examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks[M]. Oxford: Blackwell Scientific Publishing, 1985.
- [20] Palme H, Jones A. Solar system abundances of the elements[J]. Treatise on Geochemistry, 2003, 1: 711.
- [21] Young G M, Nesbitt H W. Processes controlling the distribution of Ti and Al in weathering profiles, siliciclastic sediments and sedimentary rocks[J]. Journal of Sedimentary Research, 1998, 68(3): 448-455.
- [22] Nesbitt H W. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite[J]. Nature, 1979, 279(5710): 206-210.
- [23] Nesbitt H W, Markovics G. Weathering of granodioritic crust, long-term storage of elements in weathering profiles, and petrogenesis of siliciclastic sediments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, 61(8): 1653-1670.
- [24] Gallet S, Jahn B, Torii M. Geochemical characterization of the Luochuan loess-paleosol sequence, China, and paleoclimatic implications[J]. Chemical geology, 1996, 133(1): 67-88.
- [25] Zhong H, Zhu W, Qi L, et al. Platinum-group element (PGE) geochemistry of the Emeishan basalts in the Pan-Xi area, SW China[J]. Chinese Science Bulletin, 2006, 51(7): 845-854.
- [26] Pearce J A, Cann J R. Tectonic setting of basic volcanic rocks determined using trace element analyses[J]. Earth and planetary science letters, 1973, 19(2): 290-300.
- [27] MacLean W H, Kranidiotis P. Immobile elements as monitors of mass transfer in hydrothermal alteration; Phelps Dodge massive sulfide deposit, Matagami, Quebec[J]. Economic Geology, 1987, 82(4): 951-962.
- [28] McLennan S M. Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes[J]. Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements, 1989: 169-200.
- [29] Muhs D R, Budahn J R. Geochemical evidence for the origin of late Quaternary loess in central Alaska[J]. Canadian Journal of Earth Sciences, 2006, 43(3): 323-337.
- [30] Olivarez A M, Owen R M, Rea D K. Geochemistry of eolian dust in Pacific pelagic sediments: Implications for paleoclimatic interpretations[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1991, 55(8): 2147-2158.
- [31] Wei X, Ji H, Li D, et al. Material source analysis and element geochemical research about two types of representative bauxite deposits and terra rossa in Western Guangxi, Southern China[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2013, 133(1): 68-87.
- [32] Floyd P A, Winchester J A. Identification and discrimination of altered and metamorphosed volcanic rocks using immobile elements[J]. Chemical

- Geology, 1978, 21(3): 291-306.
- [33] Muhs D R, Budahn J, Reheis M, *et al.* Airborne dust transport to the eastern Pacific Ocean off southern California: Evidence from San Clemente Island [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2007, 112(D13).
- [34] 王新平, 季宏兵, 王世杰. 黔中白云岩风化剖面淋溶实验及其元素地球化学特征 [J]. 地质论评, 2007, 53(6): 830-838.
- [35] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟. 元素地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1984.
- [36] 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.
- [37] Brimhall G H, Ford C, Bratt J, *et al.* Quantitative geochemical approach to pedogenesis: importance of parent material reduction, volumetric expansion, and eolian influx in lateritization [J]. Geoderma, 1991, 51(1-4): 51-91.
- [38] Merritts D J, Chadwick O A, Hendricks D M. Rates and processes of soil evolution on uplifted marine terraces, northern California [J]. Geoderma, 1991, 51(1): 241-275.
- [39] Riebe C S, Kirchner J W, Granger D E, *et al.* Strong tectonic and weak climatic control of long-term chemical weathering rates [J]. Geology, 2001, 29(6): 511-514.
- [40] White A F, Blum A E, Schulz M S, *et al.* Chemical weathering in a tropical watershed, Luquillo Mountains, Puerto Rico: I. Long-term versus short-term weathering fluxes [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1998, 62(2): 209-226.
- [41] 王世杰, 孙承兴. 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, 2002, 22(1): 19-29.
- [42] Middelburg J J, van der Weijden C H, Woittiez J R W. Chemical processes affecting the mobility of major, minor and trace elements during weathering of granitic rocks [J]. Chemical Geology, 1988, 68(3): 253-273.
- [43] Mandal A K. Transformation of iron and manganese in waterlogged rice soil [J]. Soil Science, 1961, 91(2): 121-126.
- [44] Guest C A, Schulze D G, Thompson I A, *et al.* Correlating manganese X-ray absorption near-edge structure spectra with extractable soil manganese [J]. Soil Science Society of America Journal, 2002, 66(4): 1172-1181.
- [45] 李锐, 高杰, 张莉等. 黔北白云岩红色风化壳元素地球化学特征 [J]. 中国岩溶, 2014, 33(4): 396-404.
- [46] Braun J J, Marechal J C, Riotte J, *et al.* Elemental weathering fluxes and saprolite production rate in a Central African lateritic terrain (Nsimi, South Cameroon) [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2012, 99(2): 243-270.
- [47] 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(1): 47-62.
- [48] 季宏兵, 欧阳自远. 白云岩风化剖面的元素地球化学特征及其对陆壳平均化学组成的意义——以黔北新蒲剖面为例 [J]. 中国科学: D 辑, 1999, 29(6): 504-513.

## Material Sources and Element Migration Characteristics of Red Weathering Crusts in Southwestern Guizhou

ZHANG Kun<sup>1,3</sup>, JI Hongbing<sup>1,2</sup>, CHU Huashuo<sup>1,3</sup>, SONG Changshun<sup>1,3</sup>, WU Yanfei<sup>1,3</sup>

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. University of Science and Technology Beijing, School of Energy and Environmental Engineering, Beijing 100083, China;

3. University of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Guizhou Plateau, the center of Southwest China karst, develops red weathering crusts widely, and the provenance and formation mechanism of these weathering crusts are still controversial. This paper studied migrations of major, trace and rare earth elements in two red soil profiles (ND and YK) over limestone at the muddy celestial forest in the Buyi and Miao Autonomous Prefecture, Southwest Guizhou, and discussed the provenance of the red soils. The results indicated that: (1) the overlying clays were formed by in-situ weathering of the underlying carbonate, (2) soils of the two profiles (ND and YK) showed similar geochemical characteristics of the bedrock, characteristics variation might be resulted from influences of pH and weathering intensity.

**Key words:** karst; weathering crust; provenance analysis; element migration; Guizhou