

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

张莉¹, 季宏兵^{1,2*}, 高杰¹, 李锐¹, 李今今¹

(1. 首都师范大学 资源环境与旅游学院 首都圈生态环境过程重点实验室, 北京 100048; 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)

摘要: 选取贵州高原喀斯特地区的典型碳酸盐岩原生风化剖面为研究对象, 研究主元素、微量元素及稀土元素在风化壳的迁移转化及其分布规律特征, 为解释碳酸盐岩风化壳元素的地球化学变化提供依据。结果显示, 从大陆壳标准化蛛网图可知, Pb、Co 在剖面富集, 而 Na、K、Cr、Rb、Sr 和 Ba 则亏损。风化壳 Σ REE 的变化范围为 167.4~1814.2 $\mu\text{g/g}$, 稀土元素从剖面下部往上逐渐减少, 剖面中上部 LREE 比 HREE 淋滤程度大。稀土元素球粒陨石标准化后 Ce 正负异常, Eu 轻微负异常。以风化前缘为分界, 在风化前缘以下的土层, Ce 负异常, 风化前缘以上的土层, Ce 正异常。此外, 在风化壳岩土界面附近存在一个明显且突变的碱性障, 岩土界面土样的元素含量较岩粉平均增加了 21 倍。我们的研究显示, 风化剖面主元素和微量元素的变化波动特征较为一致, 说明主元素和微量元素在风化过程中的地球化学行为较为一致。铁壳层中稀土元素的含量最低, 与大陆壳稀土元素十分相近, 为研究大陆壳与碳酸盐岩铁壳层之间的相互联系起到了一定的借鉴作用。

关键词: 主元素; 微量元素; 稀土元素; 碳酸盐岩; 岩粉; 铁壳层; 风化前缘

中图分类号: P595 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2015)04-0323-14

Geochemical characteristics of major, trace and rare earth elements in typical carbonate weathered profiles of Guizhou Plateau

ZHANG Li¹, JI Hong-bing^{1,2*}, GAO Jie¹, LI Rui¹ and LI Jin-jin¹

1. Key Laboratory of Metropolitan Eco-Environment Processes, College of Resource Environment and Tourism, Capital Normal University, Beijing 100048, China;

2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China

Abstract: Guizhou Plateau is located in the east of Yunnan-Guizhou Plateau, where variable karst landscapes are widely distributed. The major, trace and rare earth elements of a typical *in-situ* weathering profile of carbonate rock on karst terrain of Guizhou Plateau have been researched to provide evidence of elements' geochemical behaviours in the weathering crust. The results indicate that the samples are characterized by enrichment in Pb and Co and depletion in Sr, Na, Ba, K, Rb and Cr in the profile according to upper continental crust (UCC) normalized spiderdiagram of samples. The total amount of REEs ranges between 167.4~1814.2 $\mu\text{g/g}$. REEs decrease gradually from lower to upper regolith of the profile and LREEs show more leaching than HREEs in the middle and upper part of the profile. The element Ce has been separated from the other REEs, chondrite-normalized REEs distribution patterns show significant Ce-anomalies and slight negative Eu-anomalies. Ce shows negative anomalies in the lower part of the regolith in weathering front, but positive anomalies in the upper part. In addition, the concentration of elements in rock-soil interface grows by an average of 21 times more than that in the rock powder, which shows a clear mutation of alkaline barrier near the rock-soil interface. Our research shows that the variations of major and trace elements are well correlated in the weathering profile, indicating that they have the

收稿日期(Received): 2014-08-18;; 改回日期(Revised): 2014-11-10; 接受日期(Accepted): 2014-12-19

基金项目: 国家自然科学基金(41473122, 41073096); 国家重点基础研究发展计划项目(2013CB956702); 中国科学院“百人计划”项目

作者简介: 张莉(1989-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境地球化学。E-mail: gzsdzl@126.com

* 通讯作者(Corresponding author): JI Hong-bing, E-mail: jih_0000@126.com, Tel: +86-10-68909710

ZHANG Li et al.: Geochemistry of elements in typical carbonate weathered profiles of Guizhou Plateau

same geochemical behaviors during the weathering process. Ferruginous nodular horizon contains the lowest REEs, which is similar in the case of upper continental crust (UCC), and we believe that this can be referred to in researching the relation between UCC and ferruginous nodular horizon of carbonate rocks.

Key words: major elements; trace elements; REE; carbonate rock; rock powder; ferruginous nodular horizon; weathering frontier

0 引言

贵州高原地处于我国西南喀斯特地区的中心,碳酸盐山地面积为 $12.95 \times 10^4 \text{ km}^2$, 占全省土地总面积的 73.6%, 处于世界岩溶发育最复杂、类型最齐全、分布面积最大的东亚岩溶区域中心。喀斯特碳酸盐岩发育的红土引起了不少学者的关注,红土是地球表面最丰富的形成物之一,覆盖了陆表 30%, 它们的形成条件和过程还存在着争议^[1]。关于中国南方地区碳酸盐岩上覆红色土层,其物质来源存在着不同的观点:上覆红土由碳酸盐岩风化过程中累积的残余酸不溶物而形成^[2-5];碳酸盐岩上覆碎屑岩或高海拔地貌单元上碎屑岩经过风化残余的^[6];携带外来成土物质的表生流体溶蚀、交代、沉淀和充填,并强调地下水的携入带出作用的影响而形成^[7-10];第四纪沉积物的风化产物^[11-12]。

贵州碳酸盐岩红土是由碳酸盐岩石经过生物风化、化学风化和物理风化等长期共同作用发育形成的。其中碳酸盐岩地区化学风化是改变陆壳表层元素迁移分布的重要过程。在最初的化学风化过程中,大部分原生矿物被分解成次生矿物。原岩中的元素有的被迁出风化剖面,有的驻留在形成的次生矿物中而保存在风化剖面中,这样风化产物中的元素分布特征明显区别于原岩^[13-15],而又与原岩有一定的继承关系。因此,围绕该地区红土的形成及元素迁移等问题,探讨贵州高原喀斯特地区的典型碳酸盐岩风化剖面主元素、微量元素及稀土元素特征,研究风化壳元素的迁移转化及其分布特征,对阐明碳酸盐岩地区元素的地球化学变化具有重要的科学意义。很多学者一直致力于贵州碳酸盐岩风化壳、喀斯特成土作用及红色残积物的来源等研究,已为碳酸盐岩地区的研究奠定了基础。贵州白云岩原位风化可分为两个过程:白云岩淋滤残积过程和残积土演化过程^[16-19]。岩-土界面是这两个阶段中间环节,呈突变接触的岩-土界面,缺乏过渡带记录其过程,对此一些学者对岩土界面进行了深入研究^[5,18,20-24],

尝试揭示碳酸盐岩风化壳岩土界面反应的地球化学机制,深入认识碳酸盐岩成土作用及元素的迁移富集机制。文章选取贵州地区的碳酸盐岩-白云岩风化的原生剖面作为研究对象,并对其主元素、微量元素的分布特征进行研究,以岩粉层为标准,探讨风化壳残积土与岩粉之间的稀土元素迁移规律与分布特征,为进一步认识喀斯特地区残积土的形成及演化提供地球化学依据。

1 研究区概况及样品采集

贵州省处于中国地势第二阶梯,是广西丘陵和四川盆地间的亚热带喀斯特主要集中地,平均海拔约 1000 m,贵州省喀斯特地貌发育较为广泛,且表现出水平分布的条带性和垂直分布上的多层性。研究区(图 1)位于清镇剖面($26^{\circ}21'N$, $106^{\circ}31'E$),海拔 1226 m,处于贵州中部岩溶山地丘陵垄岗之上,属典型的高原型湿润亚热带季风气候,雨量充沛,年平均降雨量大于 1000 mm,年平均气温 $14^{\circ}C$,属于古老风化壳之一。清镇研究区基岩为产状平缓的下三叠统安顺组(T_{1a}),非常纯净的白云岩^[16]。土壤剖面采自由于修路而出露的剖面,进行剖面观察而确

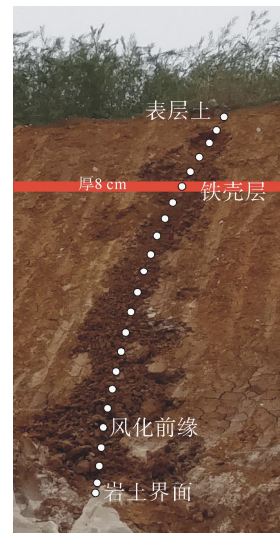


图 1 清镇风化剖面及取样位置
Fig.1 The Qingzhen dolomite weathering profile

定层次后,从剖面岩粉开始下至上间隔 20 cm 连续取样,采样厚度为 5 cm,共采集样品 25 个,分别记为 QZ03(岩粉)-QZ25(表层),样品质量为 1 kg,另采集下部半风化基岩和基岩样品各一件,记为 QZ02 和 QZ01。土壤剖面以黄褐色为主,而铁壳层土壤为深砖红色厚 8 cm,有较多的黑色物质。岩粉为纯净的白云砂。

采集的风化壳样品,保留部分原样,其他样品自然风干后取部分过 200 目筛。部分用于测定主元素和微量元素。使用 ICPOES (Inductive Couple Plasma Optical Emission Spectrometer 电感耦合等离子原子发射光谱仪)测定样品的主元素(Na、K、Mg、Ca、Al、Fe、Mn);使用 ELEMENT XR(等离子体质谱分析仪)测定样品的微量元素。上述微量元素测试工作在核工业部地质研究院完成,主元素在首都师范大学首都圈生态环境实验室完成。

2 结果与分析

2.1 剖面特征

研究剖面从分层上来说具有原生剖面的特点,原岩-岩土界面-铁壳层-腐殖层都是比较完整的,符合典型风化剖面,否认了剖面堆积成因的观点;从剖面元素的变化(图 2)看,它们的分布具有一定的规律性,证明了剖面没有其他物质的明显加入;前

人^[5,16-19,25]对贵州中部的风化剖面进行了研究,王世杰等^[5]、季宏兵等^[16-20]、李景阳等^[7]都支持该观点。这些认识都佐证了研究区红土型风化剖面是下伏白云岩原位风化而来,并且风化剖面对基岩具有一定的继承性。所以研究白云岩风化的原生剖面主元素、微量元素的分布特征,对喀斯特地区残积土的形成及演化有很大的研究意义。在 U/Pb-Th/Pb 相关图(图 3)中,U/Pb 和 Th/Pb 比值从低值向高值方向演化,样品主要沿 $Th/U = 3.18$ 分布,这也证明了研究区风化壳是由基岩在地形气候等环境的共同作用下风化形成的。在风化壳岩土界面附近存在一个明显且突变的碱性障,岩土界面土样的元素含量较岩粉平均值增加了 21 倍(图 2)。由图 4 可知,剖面含水量平均为 80%;pH 值范围为 4.46~6.64,平均值为 5.2;土壤密度的平均值为 1.5,高含水量和 pH 呈酸性的特点,符合亚热带湿润气候下发育酸性红黏土。

2.2 风化壳主元素和微量元素特征

2.2.1 主元素和微量元素的迁移系数

质量平衡逼近方法能比较真实地表现风化成土过程中元素的地球化学行为^[26],所以常常使用质量平衡逼近方法来表示风化剖面元素的迁移情况。公式为: $\tau_{j,w} = (C_{j,w}/C_{j,p}) / (C_{i,w}/C_{i,p}) - 1$ ^[16-19],式中 $\tau_{j,w}$ 表示残积土中某元素的迁移系数; $C_{j,p}$ 表示基岩中某元素的含量, $C_{i,w}$ 残积土中参比元素的含量。质量平衡计算存在两个前提假设:一是风化了的原岩与下

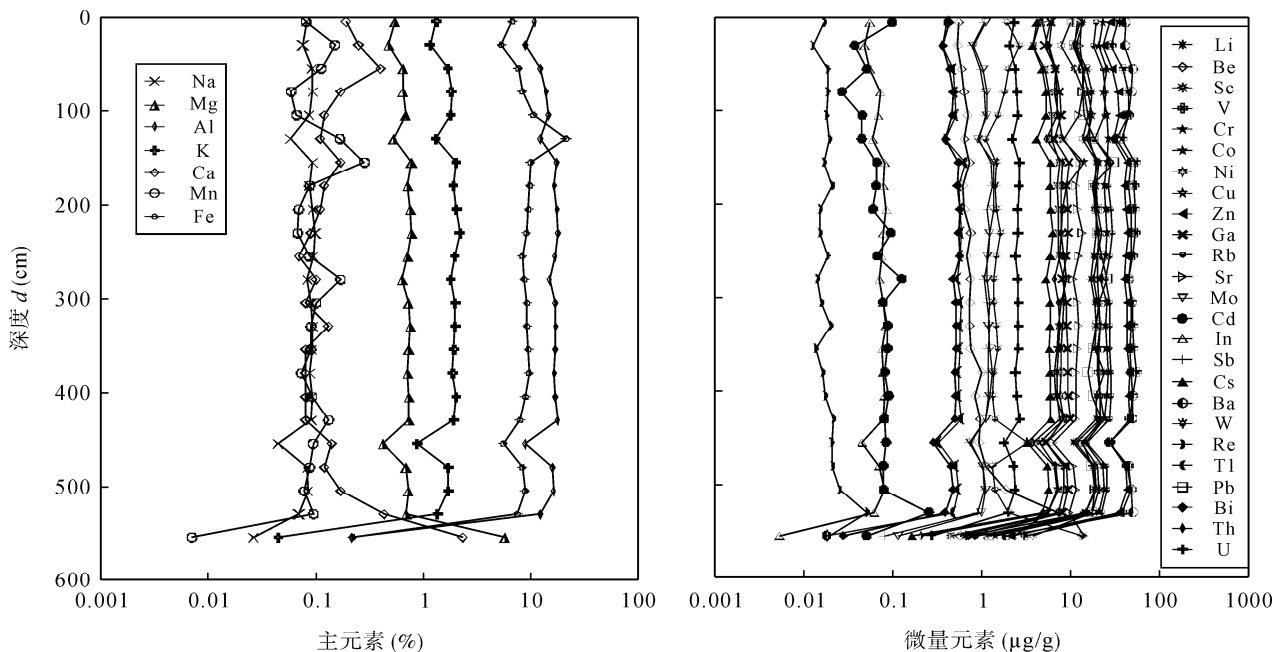


图 2 风化壳元素的含量变化

Fig.2 In-depth variations of the concentrations of elements

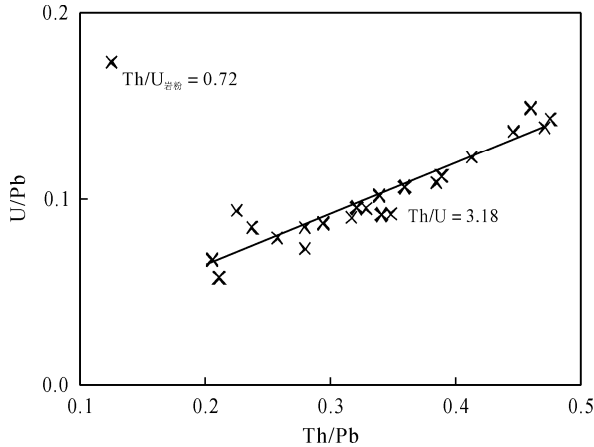


图3 U/Pb-Th/Pb 相关图
Fig.3 Correlation between U/Pb and Th/Pb

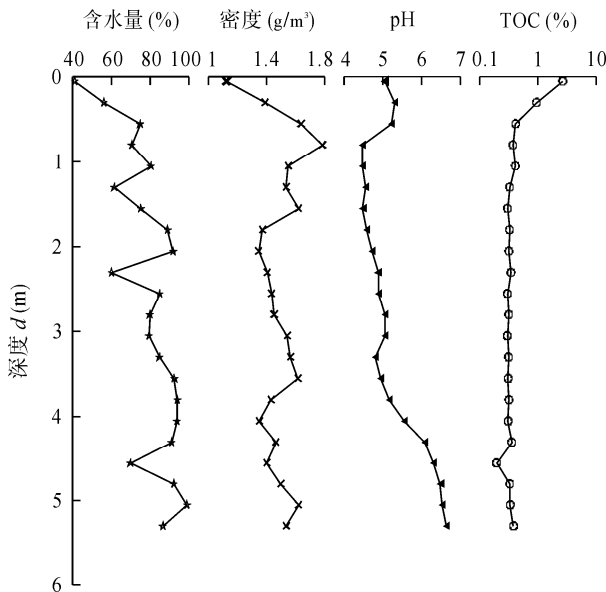


图4 含水量、密度、TOC、pH在风化壳的变化
Fig.4 In-depth variations of moisture content, density, total organic carbon and pH

伏基岩是基本相同的；二是参比元素为真正惰性元素^[16]。稳定元素的选择可能影响元素的迁移规律。在风化初期，常常使用K来估计碱性和碱土元素的迁移率^[13]，花岗岩风化壳常选择Zr作为稳定元素^[27]，玄武岩风化壳则选Ti^[14,28]，然而研究表明红土风化壳Th比Zr、Ti稳定^[29]。元素的淋滤顺序不是固定的^[14]，而是与当地母岩中相关元素的矿物学特征有关。因此，风化壳稳定元素的选择也是不同的。Ti、Fe、Zr、Hf、Nb、Ta和Th一般寄存于抗风化的矿物中，所以它们可以作为风化壳潜在的稳定元素^[14,28-30]。Th也会在酸性环境下迁移，并随着有机物移出剖面。但是Th比其他稳定元素表现出更强的稳定性^[31]，故选择Th作为参比元素，岩粉含量代替上述的基岩

含量，公式可写为： $\tau_{j,w} = (C_{j,w}/C_{Th,w}) / (C_{j,y}/C_{Th,y}) - 1$ 。 $\tau_j = 0$ ， j 为不活化元素，在风化过程中较为稳定；如果 $\tau_j > 0$ ，元素 j 可能有其他外界来源； $\tau_j < 0$ ，元素 j 在风化过程中丢失， $\tau_j = -1$ 时，表明元素 j 完全丢失^[16]。所以用质量迁移系数 τ_j 表示元素在风化过程中相对于岩粉的迁移变化。图5迁移系数采用聚类分析对元素活性进行分组。Na、Mg、Co、Ni、Sr、W的迁移系数接近-1，表明这些元素在剖面完全丢失；Mn、Sc、V、Cr、Cu、Zn、Ga、Mo、Pb、U的迁移系数在-0.6左右，表明这部分元素在剖面部分丢失；K、Li、Rb、Cs、Ba的迁移系数略小于0，表明该组元素丢失量较小；Al的迁移系数在整个剖面都大于0，表明Al在风化过程中较稳定；剖面在1.3m处存在富铁层，使得该层Fe元素迁移系数的增大，非洲红土也同样存在富铁的风化层^[32]。

2.2.2 上陆壳(UCC)标准化主元素和微量元素的特征

微量元素的UCC标准化蛛网图展示见图6，纵坐标为样品元素比上陆壳平均成分^[33-34]，横坐标元素的排列顺序参考文献[18]，可以看出岩粉中各微量元素含量均低于UCC和土层的含量，表明岩-土演化过程中微量元素的基本累积过程^[35]。岩粉层元素的含量低于土层，而岩粉层相对富Sr，同一元素在土层剖面几乎没出现明显的分馏，Sr和Na因风化迁移而明显低于UCC。与UCC相比，土层中Pb、Co富集，Ba、K、Rb、Cr亏损。Pb、Co在酸性氧化环境中溶解，碱性还原环境中沉淀^[36]，Ba、K、Rb元素寄存于钾长石、伊利石和高岭石中^[37]，它们会随着钾长石和伊利石的不断溶解而迁移。Cr的分布受氧化还原的影响^[38]，可溶 HCrO_4^- 可能出现在强氧化环境^[39]。风化前缘为土层中元素含量最低，几乎都低于上陆壳平均值。

2.3 风化壳稀土元素的特征

2.3.1 风化壳稀土元素及参数变化

清镇剖面稀土元素的含量及参数见表1，由表1可看出，稀土元素(Ce除外)在从岩粉到岩土界面土层出现异常高值，然后向上随着土层的不断淋滤，稀土元素含量逐渐减小，甚至低于岩粉层的含量。风化壳 $\sum\text{LREE}$ 、 $\sum\text{HREE}$ 以及 $\sum\text{REE}$ 的范围分别为：137.1~1129.7 $\mu\text{g/g}$ ，30.3~684.5 $\mu\text{g/g}$ ，167.4~1814.2 $\mu\text{g/g}$ 。从岩土界面土层到顶部表层土，LREE、HREE以及REE的含量逐渐减小，说明土层在发育过程中稀土元素经历了一定程度的淋滤丢失。风化剖面由岩粉到表层土，LREE、HREE以及REE具有较为相

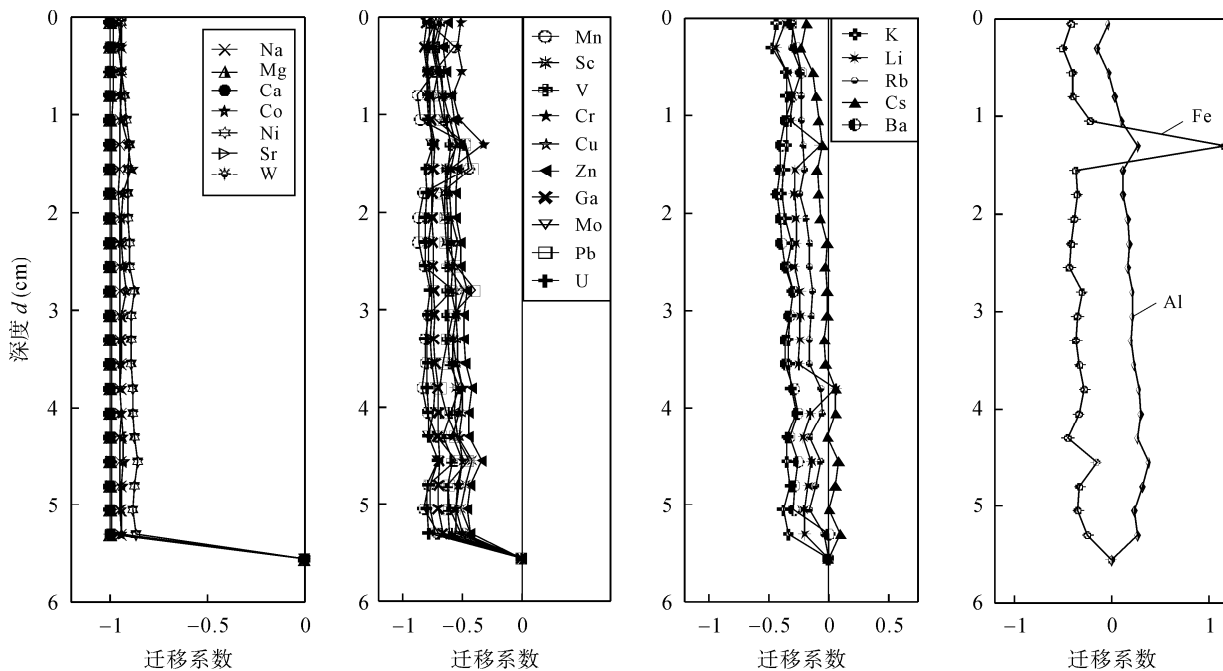


图 5 风化壳元素的迁移系数

Fig.5 In-depth variations of mass transport coefficients of elements

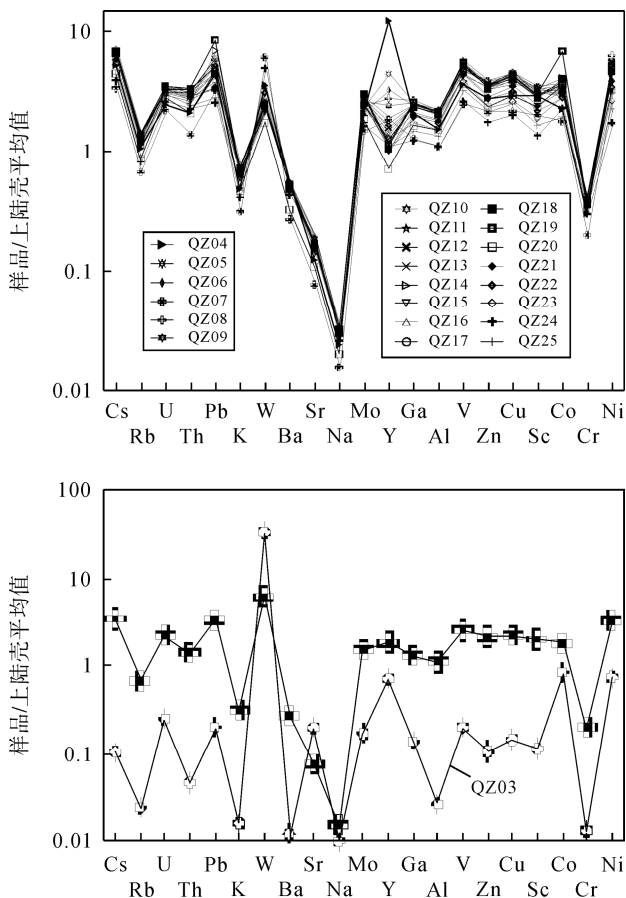


图 6 清镇风化壳微量元素上陆壳标准化蛛网图

Fig.6 UCC normalized spiderdiagram for samples from the Qingzhen profile

似的变化规律。从岩粉层过渡到岩土界面土样, ΣREE 急剧增加, 由 $237.2 \mu\text{g/g}$ 增加到 $1814.2 \mu\text{g/g}$, ΣREE 达到整个风化壳的最大值。土层 REE 虽有一些波动, 但总的趋势是自下而上逐渐降低。铁壳层中的 REE 含量最低, 只有 $167.4 \mu\text{g/g}$, 其值与上陆壳 ($\Sigma\text{REE} = 168.4 \mu\text{g/g}$) 十分相近, 进一步对比铁壳层与上陆壳稀土元素含量可知, 铁壳层各稀土元素的含量与上陆壳的含量在 0.01 水平(双侧)上显著相关, 相关系数达到 0.987。风化壳 ΣLREE 占 ΣREE 的 62%~87%, 而 ΣHREE 只占到很少的部分, 仅为 13%~38%, 说明总稀土主要来自 LREE, 较小来自 HREE。从 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 随深度的变化可以看出, 由岩土界面到表层土样比值先减少再增加再减少。岩土界面土样 $\Sigma\text{REE} = 1814.2 \mu\text{g/g}$ 与 $\text{HREE}\% = 37.7$ 是风化壳中的最大值, 但轻稀土所占比例 ($\text{LREE}\% = 62.3$) 与 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE} = 1.65$ 却是剖面的最小值, 表明岩土界面土样稀土元素富集程度最高, 分馏程度最低。综上所述, 土层发育初期稀土元素富集较大分馏较小, 到剖面中部轻稀土富集程度明显较轻, 重稀土分馏变大, 到剖面上部轻重稀土元素都亏损且分馏变小, 但土层 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 均大于岩粉层轻重稀土元素的比值, 说明风化土层分馏程度大于岩粉层。即得出红土形成时期稀土元素首先经历了富集过程, 尔后随着红土化作用的影响,

表1 清镇剖面主元素(%), 微量元素($\mu\text{g/g}$)含量及稀土元素参数Table 1 Concentrations of major (%), trace and rare earth ($\mu\text{g/g}$) elements and some parameters of REEs in the Qingzhen profile

样品	QZ01	QZ02	QZ03	QZ04	QZ05	QZ06	QZ07	QZ08	QZ09	QZ10	QZ12	QZ13	QZ14	QZ16	QZ18	QZ19	QZ20	QZ21	QZ22	QZ23	QZ24	QZ25	上陆壳
深度 (m)	6.60~8.00	5.45~6.60	5.40	5.30	5.05	4.80	4.55	4.30	4.05	3.80	3.30	3.05	2.80	2.30	1.80	1.55	1.30	1.05	0.80	0.55	0.30	0.05	
Na	0.26	0.17	0.03	0.07	0.08	0.08	0.04	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.08	0.10	0.09	0.09	0.06	0.09	0.09	0.09	0.08	0.08	2.89
K	0.04	0.05	0.04	1.36	1.71	1.72	0.88	1.93	2.02	1.88	1.99	1.98	1.80	2.19	1.91	2.03	1.31	1.80	1.83	1.70	1.16	1.33	2.80
Mg	11.40	10.16	5.72	0.70	0.72	0.69	0.43	0.74	0.73	0.72	0.76	0.73	0.64	0.78	0.72	0.78	0.53	0.69	0.64	0.65	0.48	0.54	1.33
Ca	25.24	20.78	2.32	0.43	0.17	0.12	0.14	0.08	0.08	0.08	0.13	0.08	0.10	0.09	0.12	0.17	0.11	0.12	0.17	0.40	0.25	0.19	3.00
Al	0.02	0.04	0.21	12.37	16.29	15.90	8.83	17.74	17.06	16.66	17.06	16.89	14.89	17.85	16.66	17.31	12.28	14.62	13.96	12.25	8.97	10.80	8.04
Fe	0.09	0.02	0.22	7.53	8.84	8.32	5.56	7.95	8.94	9.62	9.27	9.28	8.74	9.10	9.85	9.95	21.33	10.60	8.36	7.68	5.35	6.75	3.50
Mn	0.02	0.02	0.01	0.10	0.08	0.09	0.09	0.13	0.09	0.07	0.09	0.10	0.17	0.07	0.09	0.28	0.17	0.07	0.06	0.11	0.15	0.08	0.06
Li	0.638	0.513	1.96	71.70	95.90	91.90	50.50	102.00	102.00	127.00	99.80	97.90	85.80	101.00	97.40	102.00	82.30	82.90	86.90	75.80	53.80	65.80	20.00
Sc	0.648	0.379	1.25	32.50	37.70	37.40	22.00	38.40	33.90	34.20	35.80	37.10	37.30	32.30	30.70	32.90	26.10	26.40	24.00	21.10	15.00	18.40	11.00
V	7.74	4.22	12.00	218.00	286.00	255.00	151.00	275.00	299.00	345.00	305.00	299.00	264.00	329.00	314.00	331.00	220.00	267.00	262.00	230.00	158.00	195.00	60.00
Cr	3.21	2.59	4.71	108.00	129.00	124.00	71.10	130.00	137.00	146.00	133.00	138.00	111.00	138.00	129.00	139.00	145.00	139.00	125.00	138.00	107.00	122.00	355.00
Co	2.29	2.15	8.37	22.80	31.50	29.50	17.90	36.90	30.00	28.80	32.20	34.60	41.10	34.90	40.80	68.80	36.00	32.50	28.20	29.10	23.20	19.70	10.00
Ni	9.95	10.20	14.80	90.40	107.00	105.00	64.20	127.00	111.00	105.00	112.00	108.00	105.00	108.00	93.00	103.00	65.90	78.10	69.30	53.30	34.90	46.10	20.00
Cu	2.11	1.80	3.59	73.70	100.00	96.20	54.80	114.00	112.00	109.00	112.00	106.00	92.00	116.00	99.40	108.00	73.80	88.10	78.90	65.60	50.60	62.60	25.00
Zn	3.83	6.76	7.58	199.00	252.00	243.00	152.00	279.00	262.00	273.00	259.00	256.00	236.00	261.00	236.00	253.00	167.00	204.00	196.00	164.00	125.00	153.00	71.00
Ga	0.15	0.09	2.33	36.20	43.20	40.10	21.80	45.50	43.30	42.20	41.30	41.30	35.90	42.80	40.30	43.90	28.20	34.60	33.20	29.30	21.10	25.20	17.00
Rb	0.72	0.30	2.71	119.00	140.00	136.00	75.60	151.00	157.00	155.00	152.00	152.00	135.00	162.00	143.00	156.00	96.60	130.00	132.00	124.00	91.70	100.00	112.00
Sr	98.20	73.40	69.70	43.80	53.70	49.20	27.20	55.10	53.70	54.50	59.00	57.20	49.20	65.30	55.00	60.50	38.20	58.60	66.20	68.00	61.20	64.10	350.00
Mo	0.20	0.07	0.25	3.10	3.55	3.24	2.25	3.61	3.95	4.30	3.86	4.06	3.69	3.96	4.57	4.56	2.82	3.65	3.67	3.33	2.45	3.59	1.50
Cs	0.05	0.03	0.38	19.40	23.90	22.90	12.50	25.20	25.10	24.90	24.80	24.80	21.90	26.90	24.60	25.20	16.50	21.80	21.80	19.70	14.50	16.50	3.70
Ba	2.47	2.75	6.66	305.00	291.00	268.00	149.00	296.00	303.00	288.00	285.00	293.00	271.00	285.00	265.00	287.00	181.00	264.00	294.00	302.00	239.00	241.00	550.00
W	0.13	0.02	65.80	7.17	4.76	4.29	12.30	4.67	4.44	4.51	4.86	4.62	4.56	5.58	4.79	5.00	3.51	5.18	6.21	7.05	9.93	6.74	2.00
Pb	2.96	2.62	3.98	88.00	96.50	87.20	66.10	117.00	89.90	77.90	101.00	110.00	139.00	103.00	89.90	170.00	94.40	68.80	66.40	70.70	51.30	56.70	20.00
Th	0.17	0.09	0.50	22.70	30.60	28.00	14.90	32.70	30.50	30.30	33.20	32.40	28.60	35.10	34.60	35.90	22.40	30.70	31.30	29.20	24.40	26.10	10.70
U	0.95	0.79	0.69	6.95	8.66	8.28	6.17	9.91	9.13	8.73	9.56	9.53	9.35	9.40	9.77	9.81	7.97	9.35	9.19	8.63	7.34	8.44	2.80
La	2.71	3.01	58.60	243.00	152.00	112.00	62.10	102.00	91.10	71.10	63.40	61.10	56.20	55.50	43.60	46.70	29.00	41.60	43.50	46.20	44.50	43.80	30.00

(续表 1)

样品	QZ01	QZ02	QZ03	QZ04	QZ05	QZ06	QZ07	QZ08	QZ09	QZ10	QZ12	QZ13	QZ14	QZ16	QZ18	QZ19	QZ20	QZ21	QZ22	QZ23	QZ24	QZ25	上陆壳
深度 (m)	6.60~8.00	5.45~6.60	5.40	5.30	5.05	4.80	4.55	4.30	4.05	3.80	3.30	3.05	2.80	2.30	1.80	1.55	1.30	1.05	0.80	0.55	0.30	0.05	
Ce	1.53	0.76	4.14	138.0	274.0	205.0	90.80	340.0	211.0	137.0	188.0	216.0	244.0	184.0	144.0	245.0	75.30	93.70	99.30	122.0	107.0	105.0	64.00
Pr	0.60	1.03	22.20	108.0	48.90	33.20	20.30	28.00	21.70	14.70	12.90	12.30	10.70	10.50	8.24	9.29	5.87	8.01	8.30	8.96	8.82	8.18	7.10
Nd	2.98	4.51	97.60	467.0	204.0	136.0	85.50	112.0	84.30	56.00	48.30	46.20	40.30	38.70	29.80	35.30	22.10	29.90	30.20	32.70	32.70	30.70	26.00
Sm	0.44	1.28	23.40	142.0	49.20	30.50	21.70	24.60	17.70	10.90	9.25	8.58	7.64	6.96	5.26	6.17	4.03	5.28	5.28	5.34	5.34	5.09	4.50
Eu	0.14	0.31	4.60	31.70	10.40	6.48	4.48	5.10	3.75	2.21	1.82	1.72	1.58	1.39	1.04	1.21	0.80	0.99	0.91	0.94	0.94	0.93	0.88
Gd	0.47	1.09	15.90	122.0	40.30	25.90	16.80	21.00	15.70	9.85	8.58	7.91	7.35	6.54	4.94	6.01	3.56	4.96	4.40	4.76	4.74	4.63	3.80
Tb	0.10	0.17	2.67	24.90	7.87	5.11	3.53	4.25	3.26	2.03	1.68	1.57	1.42	1.22	0.90	1.04	0.68	0.88	0.79	0.83	0.86	0.83	0.64
Dy	0.47	1.07	10.70	121.0	38.30	25.80	18.20	22.30	17.00	11.00	9.19	8.19	7.44	6.77	4.87	5.37	3.59	4.86	4.36	4.43	4.68	4.55	3.50
Ho	0.09	0.14	1.56	20.30	6.50	4.49	3.15	3.93	3.07	2.06	1.74	1.62	1.46	1.35	1.00	1.14	0.73	1.01	0.90	0.90	0.98	0.93	0.80
Er	0.21	0.45	3.99	54.50	18.30	12.60	8.93	11.40	9.00	6.21	5.32	4.95	4.29	4.15	3.06	3.56	2.25	3.15	2.83	2.85	2.93	3.01	2.30
Tm	0.06	0.09	0.62	8.80	3.18	2.24	1.66	2.08	1.64	1.14	0.97	0.89	0.81	0.75	0.55	0.63	0.42	0.57	0.52	0.53	0.52	0.54	0.33
Yb	0.26	0.37	3.76	54.70	20.90	14.30	11.20	13.90	10.80	7.49	6.40	5.96	5.39	5.08	3.85	4.23	2.85	3.82	3.49	3.49	3.60	3.67	2.20
Lu	0.03	0.03	0.49	7.29	2.72	1.92	1.48	1.86	1.43	1.00	0.88	0.82	0.74	0.70	0.55	0.61	0.41	0.55	0.50	0.49	0.51	0.51	0.32
Y	2.83	2.28	15.70	271.0	97.90	72.10	40.50	61.50	53.40	41.80	35.10	33.40	28.90	30.90	23.20	25.80	15.80	23.40	22.60	28.60	24.50	24.80	22.00
ΣREE	12.94	16.58	265.9	1814.2	974.5	687.6	390.3	753.9	544.6	374.5	393.5	411.2	418.2	354.5	274.7	392.1	167.4	222.7	227.9	263.0	242.6	237.2	
ΣLREE	8.40	10.89	210.5	1129.7	738.5	523.2	284.9	611.7	429.6	291.9	323.7	345.9	360.4	297.1	231.9	343.7	137.1	179.5	187.5	216.1	199.3	193.7	
ΣHREE	4.53	5.69	55.39	684.5	236.0	164.5	105.5	142.2	115.3	82.58	69.86	65.31	57.80	57.47	42.92	48.39	30.29	43.19	40.40	46.88	43.32	43.46	
LREE%	64.95	65.69	79.17	62.27	75.78	76.08	72.98	81.14	78.84	77.95	82.25	84.12	86.18	83.79	84.38	87.66	81.90	80.60	82.27	82.18	82.15	81.68	
MREE%	35.05	34.31	20.83	37.73	24.22	23.92	27.02	18.86	21.16	22.05	17.75	15.88	13.82	16.21	15.62	12.34	18.10	19.40	17.73	17.82	17.85	18.32	
ΣLREE/ ΣHREE	1.85	1.92	3.80	1.65	3.13	3.18	2.70	4.30	3.73	3.54	4.63	5.30	6.24	5.17	5.40	7.10	4.53	4.16	4.64	4.61	4.60	4.46	
(La/Sm) _N	3.84	1.48	1.58	1.08	1.94	2.31	1.80	2.61	3.24	4.10	4.31	4.48	4.63	5.02	5.21	4.76	4.53	4.96	5.18	5.44	5.24	5.41	
(Gd/Yb) _N	1.46	2.36	3.41	1.80	1.56	1.46	1.21	1.22	1.17	1.06	1.08	1.07	1.10	1.04	1.04	1.15	1.01	1.05	1.02	1.10	1.06	1.02	
(La/Yb) _N	7.11	5.46	10.51	3.00	4.90	5.28	3.74	4.95	5.69	6.40	6.68	6.91	7.03	7.37	7.64	7.44	6.86	7.34	8.40	8.92	8.33	8.05	
δCe	0.29	0.10	0.03	0.21	0.76	0.81	0.62	1.53	1.14	1.02	1.58	1.90	2.39	1.83	1.83	2.83	1.39	1.24	1.26	1.44	1.30	1.34	
δEu	0.93	0.79	0.73	0.74	0.71	0.70	0.72	0.69	0.69	0.65	0.62	0.64	0.64	0.63	0.62	0.61	0.64	0.59	0.57	0.57	0.57	0.59	

注: Na、K、Mg、Ca、Al、Fe、Mn 单位为%, 其余元素单位为 μg/g。ΣREE 为 La-Lu、Y 元素之和, ΣLREE 为 Gd-Lu、Y 元素之和, δCe 表示 $Ce_N / \sqrt{La_N \times Pr_N}$; 同理可得 δEu; 球粒陨石标准化值据文献[40]。

稀土元素产生一定程度的分馏,后期经过水的淋滤过程,土层中的稀土元素被匀化。

2.3.2 稀土元素的迁移规律

元素的迁移率可以定义为 $C_i (%) = 100 \times (R_i - R_p) / R_p$ (R_i 为土层样品中元素的含量; R_p 为母岩样品中元素的含量)^[41]。原岩结构和半风化带无法保留,岩-土界面呈突变接触,缺乏过渡层,从而丧失了探索上覆土层物质来源的重要中间环节,所以本研究为研究岩粉到土层的迁移规律,把上述公式中的 R_p 换成 R_y (岩粉样品中元素的含量)。从土层较岩粉的迁移率图(图7)可以看到 HREE 的迁移率与 LREE 相似,在土壤发育初期,稀土元素急剧富集,岩土界面土层达到最大, Lu 的富集率达到 1385%,最小的 La 也能达到 314%。距岩土界面 1 m 以内,几乎所有 REE 都富集(Pr、Nd、Sm、Eu 在风化前缘有轻微亏损)。而 HREE 的迁移率则呈现随原子系数的增大而增大的趋势,淋失量则相反, Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu 的迁移率分别为 -77%、-74%、-66%、-53%、-43%、-32%、-24%和 -16%, Lu 在整个剖面中,除了在铁壳层轻微亏损外,在其他土层均为富

集。与 LREE 比 HREE 更稳定^[31]的观点相反。稀土元素中 LREE 比 HREE 淋滤程度大,可能是由于不同含稀土元素矿物的抗风化淋滤差异性导致的^[42]。Y 在整个土层中都呈现富集。TOC 两次急剧的减小(图7阴影部分),使得稀土元素的迁移率也出现了相应的减小。Ce 的变化使得稀土元素的风化有别于其他稀土元素,而从稀土元素中分离,表现出不同地球化学特征^[43-45],后面有具体的讨论。

2.3.3 球粒陨石标准化

采用 Boynton 推荐值^[40]进行标准化^[46]作图(图8),并计算稀土元素参数(表1)。从图8中可以看出稀土元素球粒陨石标准化模式整体向右倾斜,曲线聚集成簇, Eu 处有小小的谷值, $\delta Eu = 0.57 \sim 0.74$ 为亏损型。Ce 点处出现“分歧”,风化前缘下部呈谷值, $\delta Ce = 0.028 \sim 0.809$ 为亏损型,风化前缘上部呈峰值, $\delta Ce = 1.02 \sim 2.83$ 为富集型。即以风化前缘为界,下部为 Ce 负异常,上部为 Ce 正异常。土层 $(La/Yb)_N$ 的平均值与岩粉层中的值分别为 6.66 和 10.51,土层下部 $(La/Yb)_N$ 值不到 5,而表层土其值可达到 8.5,表明土层 HREE 比 LREE 富集,且土层下部这种富

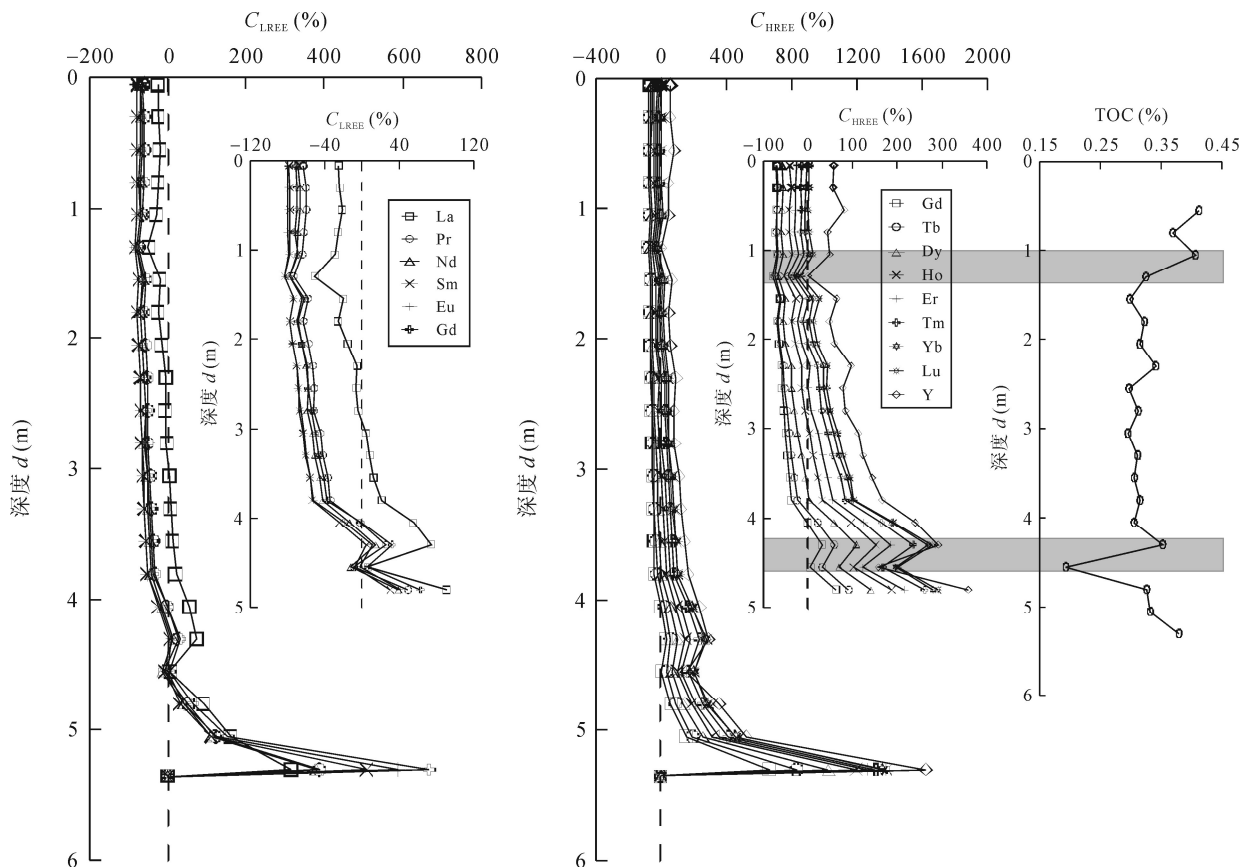


图7 轻重稀土元素的迁移率与 TOC 的变化关系

Fig.7 Relationship between transfer rates of LREEs and HREEs and TOC for the Qingzhen profile

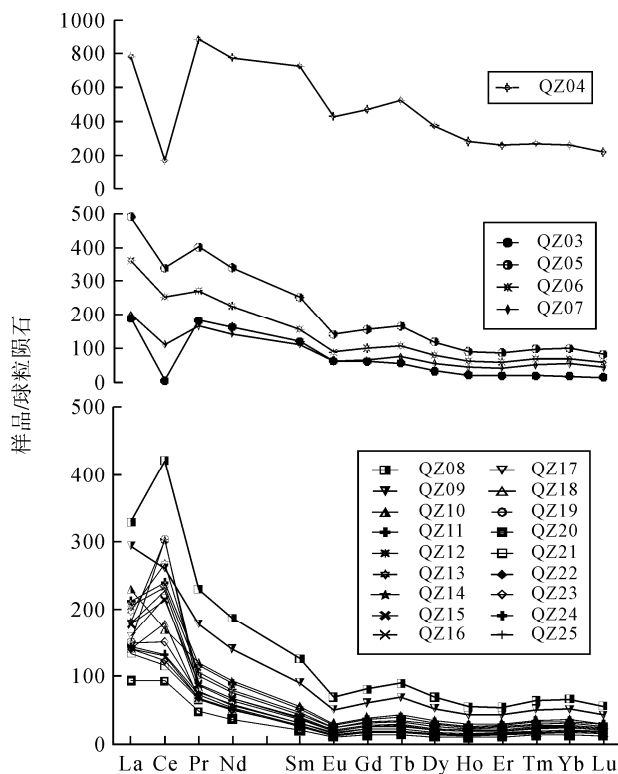


图 8 REE 球粒陨石标准化分布模式

Fig. 8 Chondrite-normalized REEs patterns for Qingzhen profile

集更加明显, 表层趋于平缓, 与前面提到的迁移率得到的结论相同。土层样品 $(La/Yb)_N$ 、 $(La/Sm)_N$ 、 $(Gd/Yb)_N$ 值的变化范围分别为 3.00~8.30, 1.08~5.44 和 1.01~1.80, 说明风化土层轻稀土元素间的分异较大而重稀土元素间的分异较小, 稀土元素间的分异则较大。晕圈层是岩-土的界面层, 包括岩粉和岩土界面土样, 其中岩土界面土样位于曲线的最上层, 在成因上具有特殊意义, 除 ΣREE 很高外, $\Sigma LREE$ 、 $\Sigma HREE$ 也是两个剖面的最大值, 表征 LREE 富集的参数 $(La/Sm)_N$ 值分别为 1.58 和 1.08, $(La/Yb)_N$ 值分别为 10.51 和 2.995, 表征 HREE 富集的参数 $(Gd/Yb)_N$ 值分别为 3.41 和 1.80。铁壳层则位于曲线的最下层。

3 主元素、微量元素及 REE 的地球化学意义

3.1 稀土元素分异及 Ce 异常

对风化壳 REEs (Ce 除外) 进行相关性分析, 可知 REEs 之间相关系数高达 0.9, 说明 REEs 相互之间存在“牵制”作用, 呈现出一定的整体性, 使其在风化壳的淋失富集都呈现较强的相关性。有研究表明稀土元素的迁移与 pH 的变化有关^[47]。分析它们

之间的相关性, 得出稀土元素(除 Ce)与 pH 呈显著的相关关系, 相关系数随着原子系数的增加而减小。而 Ce 与 pH 不相关, 与 TOC、含水量相关, 但 TOC、含水量又与稀土元素(Ce 除外)不相关。Ce 波动变化可能是由于不同时期风化强度和气候的变化造成的^[19]。按稀土元素丰度的偶数规则, 偶数元素的丰度总是大于相邻的奇数元素, 即 Ce 丰度应大于 La, 但是根据表 1 可得, 岩粉层的 La 浓度大于 Ce, 本研究认为造成其变化的主要原因有以下三个: 一是 Ce 在整个剖面中与其他稀土元素分异^[19]。根据前面分析的稀土元素的迁移规律可知, Ce 元素的迁移规律受氧化还原环境的影响大于稀土元素之间的整体耦合的一致性, 使其在剖面形成中, 迁移变化不同于其他稀土元素。岩土界面作为风化界面过度带, 其过程是快速剧烈复杂的。碳酸盐岩岩土界面的这种非等体积缩变, 不仅引起元素的超常富集, 更引起 Ce 元素与其他稀土分离, 从而打破其偶数元素大于相邻奇数元素的规律。球粒陨石标准化结果也验证该说法, Ce 元素在岩土界面的负异常最大 ($\delta Ce = 0.03$); 二是在岩土界面处的土层中出现了含贫 Ce 的稀土矿物, 如 La-rhabonphane^[19]。在季宏兵等的研究中, 已测定出碳酸盐岩岩土界面有含贫 Ce 元素的稀土矿物; 三是 La 浓度大于 Ce 的类似情况在我国赣南、粤北稀土风化壳型稀土矿床的剖面 and 海南岛砖红壤中也有出现。

Ce 在淋滤过程中的行为与其他稀土元素存在明显的差异, 风化壳中上部(风化前缘以上)出现 Ce 正异常。Ce 电子层构型有 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 两种价态, 在氧化环境下部分被氧化成 Ce^{4+} , Ce^{4+} 水解形成难溶氢氧化物, 加之在弱酸性条件下 H^+ 对 Ce^{4+} 聚合有催化作用^[48], 所以在淋滤作用下 Ce 向下迁移的量相对较小, 从而在剖面中上部出现 Ce 的正异常。而剖面下部, 根据前面分析可知, 风化前缘是剖面元素的异常界面, 初步推测该层为地下水长期侵蚀位置, 土层处于还原环境, 使得风化前缘以下的土层均出现 Ce 负异常。所以风化壳出现剖面中上部 Ce 正异常, 下部 Ce 负异常。Ce 与其他 REEs 的迁移变化完全不同, 呈一定的波动变化: 最大的富集出现在风化前缘上端, 其值为 0.25; 最大的亏损出现在铁壳层附近, 其值为 -0.63(图 9)。铁锰氧化物能间接影响风化过程中氧化还原条件, 从而影响着变价元素的活动性。在土壤的 pH 值范围内, 铁锰氧化物表面上羟基的质子易解离, 从而易于与稀土离子发生专性吸附^[49]。所以铁锰(氢)氧化物是 REE 等微量元素

的良好吸附剂,同时也会导致Ce价态变化。但是分析铁锰元素与稀土元素在风化剖面的相关性,并没有发现铁锰元素与稀土元素在剖面的变化存在相关性,但这并不能否定铁锰对稀土的吸附作用,只能表明在风化过程中,稀土元素的迁移主要受淋滤作用的影响,其他因素影响较小。稀土元素及主元素和微量元素在风化壳的变化与pH有一定的相关性,pH可以影响风化壳元素的迁移分布。pH与稀土元素(Ce除外)的相关系数为0.532,去掉岩土界面突变的两层其相关性显著增强,为0.872(图10)。

3.2 主元素和微量元素的性质

大多数主微量元素在剖面的波动呈现出几乎一致的趋势,进一步对其进行相关性分析,可以得出大部分元素之间相关系数很高,表明风化壳元素之间

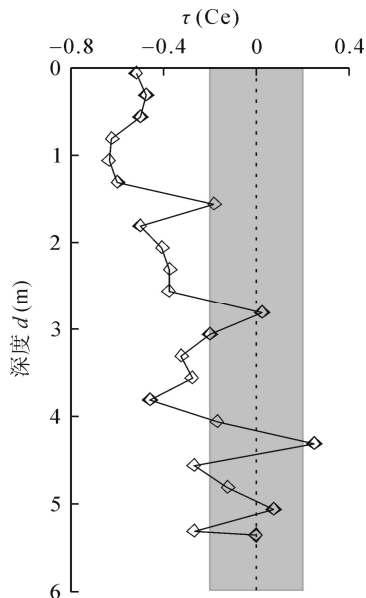


图9 风化壳中Ce的迁移系数

Fig.9 In-depth variations of Ce transfer rate for the Qingzhen profile

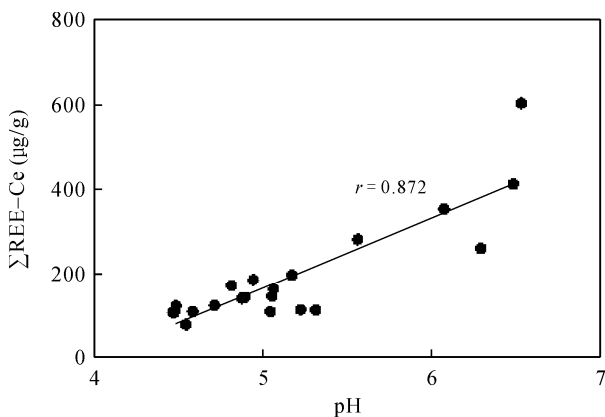


图10 \sum REE (Ce除外)与pH的相关图

Fig.10 Correlation between \sum REEs-Ce and pH for the Qingzhen profile

的变化显著相关,具有相似的地球化学行为。有机物在其降解过程中在其中充当重要的还原剂^[50],风化壳氧化还原环境的改变可能与有机物的降解密切相关。土层TOC变化主要受氧化还原环境影响,从中部土层到表层土,TOC逐渐增加。Al是重要的成土元素,一般不存在价态的变化,因此Al在风化壳的迁移转化并不受氧化还原的直接影响。而且Al一般又难溶于水,很难随着溶液向下迁移^[14]。然而在亚热带气候条件下,Al的迁移主要受有机物降解作用的影响,而风化壳有机物的降解又受氧化还原的影响^[51-54]。在氧化环境下,大量有机胶体继续分解,吸附Al的能力下降,使得Al沉淀聚集。Fe、Mn、Co、Ce、U等的变价特征导致它们在不同的氧化还原介质中显示出不同的地球化学行为和不同的存在形式。在还原环境和酸性的介质中有利于铁的搬运,而氧化环境和碱性介质中铁易分解而沉淀。Fe的胶体能增加微量元素的迁移能力,对微量元素的富集也有一定的影响,这样氧化铁或氢氧化铁沉淀也可能造成元素在风化剖面富集^[37]。Mn在碳酸盐岩风化过程中易于从原生矿物中淋滤^[14]。普遍认为,二价Mn易溶,很容易的随着溶液迁移。然而当二价Mn被氧化成四价时,Mn成为氧化锰或氢氧化锰难溶物而沉淀^[55]。在沉淀的过程中即发生Fe、Mn的分离,Fe的沉淀早于Mn,剖面Fe的富集层的形成早于Mn的富集层(图11)。

3.3 对红土成因的认识

研究剖面从分层上来说具有原生剖面的特点,

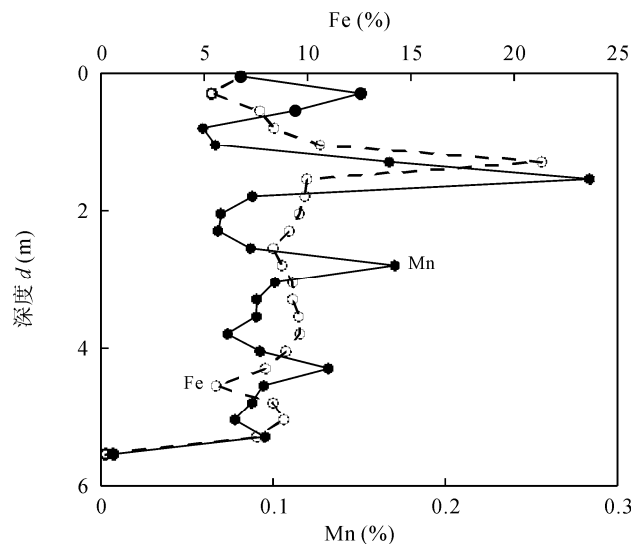


图11 Mn与Fe在剖面上的变化

Fig.11 In-depth variations of Mn and Fe in the Qingzhen profile

原岩-岩土界面-铁壳层-腐殖层都是比较完整的,符合典型风化剖面,否认了剖面堆积成因的结果。从剖面元素的变化(图2)看它们的分布具有一定的规律性,证明了剖面没有其他物质的明显加入。同时图12展示的具有很强相关性的元素对 Y-Yb 亦可证明此剖面没有其他物质的明显加入^[56]。这些认识都可以作为判断该地区碳酸盐岩风化壳物源的依据。黔北、黔中等地的野外观察发现,在较小范围的地域内,不同岩性接触带上,可以观察到不同岩石上的土层具有明显的差异,可以初步判定土层与下伏基岩有一定的成因关系。加上剖面土层中保留原岩中部分物质,更加证明了风化壳具有原风化残积的特征,对风化剖面对母岩具有一定的继承性。碳酸盐岩发育的红土在岩土界面发生巨大的非等体积缩变^[16-19],引起元素超常富集,也证明红色风化壳是由母岩经过长期风化而来。故所研究的红土风化剖面对下伏白云岩母岩具有一定的继承关系。稀土模式特征具有明显的继承性(图8),即从岩粉到土层的稀土模式是相似的,不同的是它们在含量上的差别。同时风化岩粉及岩土界面土样的稀土模式中存在着明显的四分光滑曲线,即“M型”四重效应,与海相碳酸盐岩及其水岩反应产物中都存在“M型”四重效应现象相吻合^[5]。这些特征明显地支持剖面的就地风化特征。王世杰等^[5]、季宏兵等^[16-19]、李景阳等^[7]都支持红色风化壳对下伏白云岩具有明显继承性。

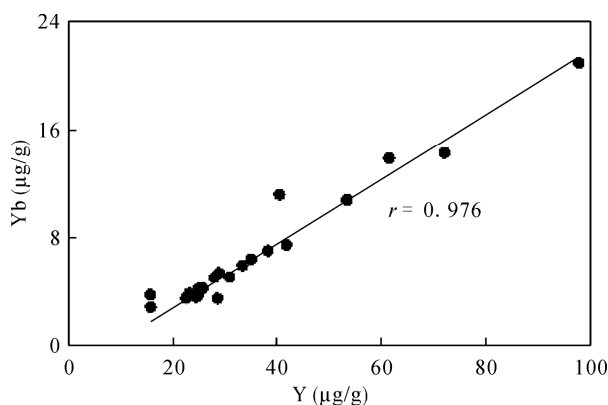


图12 Yb与Y的相关图

Fig.12 Correlation between Yb and Y for the Qingzhen profile

岩土界面两个晕圈层(岩粉层、岩土界面土样)、风化前缘与铁壳层元素的地球化学变化明显不同于其他土层。岩土界面的性质之前很多学者都深入研究过,而风化前缘和铁壳层的地球化学变化的研究很少有人涉足。风化前缘距岩粉层1 m,铁壳层距表

层1.3 m,主元素、微量元素及其稀土元素在这两层中都出现了减少。分析认为,虽然两层出现了相同的减少现象,但是原理却完全不一样。风化前缘造成元素的减少,主要原因可能是碳酸盐岩地下水的作用,而铁壳层则是在该层铁的绝对增加,使得其他元素相对减少,分析迁移系数可知铁壳层对元素的迁移作用是正向的,说明铁壳层增加Al、Li、Sc、Cr、U等元素的迁入。

4 结论

(1) 风化剖面主微量元素的变化波动特征较为一致,显示了主元素、微量元素在风化过程中的地球化学行为较为一致。U/Pb-Th/Pb相关图进一步说明了研究区风化壳为基岩原位风化形成。Fe、Mn、Co、Ce、U等的变价元素,随着剖面氧化还原环境的变化呈现相似的变化。从UCC标准化蜘蛛图可知,Pb、Co在剖面富集,而Na、K、Cr、Rb、Sr和Ba则亏损。Na、Mg、Co、Ni、Sr、W的迁移系数接近-1;Mn、Sc、V、Cr、Cu、Zn、Ga、Mo、Pb、U的迁移系数在-0.6左右;K、Li、Rb、Cs、Ba的迁移系数略小于0;Al的迁移系数在整个剖面都大于0。

(2) 铁壳层中的REE含量最低,只有167.4 µg/g,其值与上陆壳(Σ REE = 168.4 µg/g)十分相近,进一步对比铁壳层与上陆壳稀土元素含量可知,铁壳层各稀土元素的含量与上陆壳的含量在0.01水平(双侧)上显著相关,相关系数达到0.987。

(3) 碳酸盐岩风化壳岩土界面界线清楚,并且相应的主元素、微量元素及其稀土元素等均存在突变现象。岩土界面土样的元素含量较岩粉平均增加了21倍。

(4) 样品稀土元素球粒陨石标准化后整体向右倾斜,且Ce出现正负异常,Eu轻微负异常。以风化前缘为分界,在风化前缘以下的下部土层,Ce负异常;风化前缘以上的中上部土层,Ce正异常。在剖面中上部土层,稀土元素中LREE比HREE淋滤程度大。风化壳 Σ REE的变化范围为167.4~1814.2 µg/g,REE从剖面下部往上逐渐减少,佐证了稀土元素的迁移主要受淋滤作用影响,但在铁壳层和铁壳层前缘REE均出现波动,其变化与主元素和微量元素较为一致,说明稀土元素还受剖面其他因素的影响。

(5) 岩土界面两个晕圈层(岩粉层、岩土界面土样)、风化前缘与铁壳层元素的地球化学变化明显不

同于其他土层。

对中国科学院地球化学研究所张风雷硕士在野外采样过程中给予的帮助以及在采样和实验过程中相互支持、鼓励的首都师范大学首都圈生态环境过程实验室的同学一并致以衷心的感谢。

参考文献(References):

- [1] 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.
Feng Zhi-gang. The grain size distribution characteristic of the weathering crusts underlying carbonatites and its indication meaning on the provenance and formation processes in karst terrains, Guizhou Province [D]. Guiyang: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2004 (in Chinese with English abstract).
- [2] 袁道先. 中国西南部的岩溶及其与华北岩溶的对比[J]. 第四纪研究, 1992 (4): 352-361.
Yuan Dao-xian. Karst in southwest China and its comparison with in north China [J]. Quatern Sci, 1992 (4): 352-361 (in Chinese with English abstract).
- [3] 崔之久, 李德文, 冯金良. 覆盖型岩溶、风化壳与岩溶(双层)夹平面[J]. 中国科学(D辑), 2001, 31(6): 510-519.
Cui Zhijiu, Li Dewen, Feng Jinliang. Covered karst weathering crust [J]. Sci China (D), 2001, 31(6): 510-519 (in Chinese).
- [4] 崔之久, 李德文, 刘耕年. 湘桂黔镇藏红色岩溶风化壳的性质与夷平面的形成[J]. 中国科学(D辑), 2001b, 31(增刊): 134-141.
Cui Zhijiu, Li Dewen, Liu Gengnian. Feature and origin of karst weathering crust on Hunan, Guangxi, Guizhou, Yunnan and Tibet [J]. Sci China (D), 2001, 31(suppl): 134-141 (in Chinese).
- [5] 王世杰, 季宏兵, 欧阳自远. 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.
Wang Shijie, Ji Hongbing, Ouyang Ziyuan. Preliminary study on weathering process of carbonate rocks [J]. Sci China (D), 1999, 29(5): 441-449 (in Chinese).
- [6] 卢耀如. 中国喀斯特地貌的演化模式[J]. 地理研究, 1986, 5(4): 25-34.
Lu Yao-ru. Models of karst geomorphological evolutions in China [J]. Geogr Res, 1986, 5(4): 25-35 (in Chinese with English abstract).
- [7] 李景阳, 王朝富, 樊廷章. 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.
Li Jing-yang, Wang Chao-fu, Fan Ting-zhang. Weathering crust of carbonate rocks and process of karst earth formation [J]. Carsol Sinica, 1991, 10(1): 29-38 (in Chinese with English abstract).
- [8] 李景阳, 朱立军, 陈筠. 贵州碳酸盐岩风化壳稀土元素分布特征[J]. 中国岩溶, 1998, 17(1): 15-24.
Li Jing-yang, Zhu Li-jun, Chen Yun. Rare earth elements distribution in weathering crusts of carbonant rocks, Guizhou Province [J]. Carsol Sinica, 1998, 17(1): 15-24 (in Chinese with English abstract).
- [9] 李景阳, 梁风, 朱立军. 碳酸盐岩红土风化剖面的淋滤试验研究——以贵州遵义和平坝剖面为例[J]. 中国岩溶, 2001, 20(3): 167-173.
Li Jing-yang, Liang Feng, Zhu Li-jun. Leaching experiment on residual weathering crust of carbonate rock — A case study of Pingba and Zunyi profiles of Guizhou [J]. Carsol Sinica, 2001, 20(3): 167-173 (in Chinese with English abstract).
- [10] 李景阳, 朱立军, 梁风. 碳酸盐岩红土风化壳主要特征及红土成因探讨——以贵州典型剖面为例[J]. 水文地质工程地质, 2001 (5): 7-11, 16.
Li Jing-yang, Zhu Li-jun, Liang Feng. The genetic evidence and evaluative feature of the weathering crust of carbonate rocks [J]. Hydrogeol Eng Geol, 2001 (5): 7-11, 16 (in Chinese with English abstract).
- [11] 席承藩. 论华南红色风化壳[J]. 第四纪研究, 1991, 6(1): 1-7.
Xi Cheng-fan. On the red weathering crusts of southern China [J]. Quatern Sci, 1991, 6(1): 1-7 (in Chinese with English abstract).
- [12] 朱显谟. 中国南方的红土与红色风化壳[J]. 第四纪研究, 1993, 8(1): 75-84.
Zhu Xian-mo. Red clay and red residuum in South China [J]. Quatern Sci, 1993, 8(1): 75-84 (in Chinese with English abstract).
- [13] Nesbitt H W, Markovics G, Price R C. Chemical processes affecting alkalis and alkaline earths during continental weathering [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1980, 44(11): 1659-1666.
- [14] Nesbitt H W, Wilson R E. Recent chemical weathering of basalts [J]. Am J Sci, 1992, 292(10): 740-777.
- [15] Nesbitt H W, Young G M. Sedimentation in the Venezuelan Basin, circulation in the Caribbean Sea, and onset of Northern Hemisphere glaciations [J]. J Geol, 1997, 105(5): 531-544.
- [16] 季宏兵, 欧阳自远, 王世杰. 白云岩风化剖面的元素地球化学特征及其对上陆壳平均化学组成的意义[J]. 中国科学(D辑), 1999, 22(6): 504-513.
Ji Hong-bing, Ouyang Zi-yuan, Wang Shi-jie. Geochemical characteristics of elements in dolomite weathering profile and the significance of chemical compositions of upper continental crust [J]. Scin China (D), 1999, 22(6): 504-513 (in Chinese).
- [17] 季宏兵. 贵州岩溶台地白云岩上覆红色风化壳的物质来源、形成地球化学过程和古环境重建[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2000.
Ji Hong-bing. Red residua underlying dolomites on the provenance, formation geochemical processes and reconstruction of paleoenvironment in karst terrains, Guizhou [D]. Guiyang: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2000 (in Chinese with English abstract).
- [18] Ji H B, Wang S J, Ouyang Z Y, Zhang S, Sun C X, Liu X M, Zhou D Q. Geochemistry of red residua underlying dolomites

- in karst terrains of Yunnan-Guizhou Plateau: I. The formation of the Pingba profile [J]. *Chem Geol*, 2004, 203: 1–27.
- [19] Ji H B, Wang S J, Ouyang Z Y, Zhang S, Sun C X, Liu X M, Zhou D Q. Geochemistry of red residua underlying dolomites in karst terrains of Yunnan-Guizhou Plateau: II. The mobility of rare earth elements during weathering [J]. *Chem Geol*, 2004, 203: 29–50.
- [20] 冯志刚, 马强, 李石棚, 梁连东, 王世杰. 模拟不同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.
Feng Zhi-gang, Ma Qiang, Li Shi-peng, Liang Lian-dong, Wang Shi-jie. Leaching experiment for the weathering of carbonate rocks by simulating different climates [J]. *Carsol Sinica*, 2012, 31(4): 361–376 (in Chinese with English abstract).
- [21] 冯志刚, 马强, 李石棚, 王世杰. 碳酸盐岩风化壳岩-土界面风化作用机制[J]. *地质学报*, 2013, 87(1): 119–132.
Feng Zhi-gang, Ma Qiang, Li Shi-peng, Wang Shi-jie. Weathering mechanism of rock-soil interface in weathering profile derived from carbonate rocks: Preliminary study of leaching simulation in rock powder layer [J]. *Acta Geol Sinica*, 2013, 87(1): 119–132 (in Chinese with English abstract).
- [22] 冯志刚, 马强, 王世杰. 碳酸盐岩风化剖面 U 和 Th 的富集特征及淋溶实验的指示[J]. *地质通报*, 2013, 32(4): 639–651.
Feng Zhi-gang, Ma Qiang, Wang Shi-jie. The enrichment characteristics of uranium and thorium in weathering profiles of carbonate rocks and the implications of their leaching experiments [J]. *Geol Bull China*, 2013, 32(4): 639–651 (in Chinese with English abstract).
- [23] 孙承兴, 王世杰, 刘秀明. 碳酸盐岩风化壳岩-土界面地球化学特征及其形成过程[J]. *矿物学报*, 2002, 22(2): 126–132.
Sun Cheng-xing, Wang Shi-jie, Liu Xiu-ming. Geochemical characteristics and formation mechanism of rock-soil interface in limestone weathering crust at Huaxi, Guizhou Province [J]. *Acta Mineral Sinica*, 2002, 22 (2): 126–132 (in Chinese with English abstract).
- [24] 杨瑞东. 贵阳地区碳酸盐岩风化红黏土剖面稀土、微量元素分布特征[J]. *地质论评*, 2008, 54(3): 409–418.
Yang Rui-dong. The distribution of rare elements and trace elements in latecritic profile: implication for karst environment [J]. *Geol Rev*, 2008, 54(3): 409–418 (in Chinese with English abstract).
- [25] 冯志刚, 王世杰, 刘秀明. 微地域搬运——碳酸盐岩红色风化壳形成过程的一种方式[J]. *地质学报*, 2007, 81(1): 127–138.
Feng Zhi-gang, Wang Shi-jie, Liu Xiu-ming. Micro-area transportation of residues: A style of forming the red weathering crusts of carbonate rocks [J]. *Acta Geol Sinica*, 2007, 81(1): 127–138 (in Chinese with English abstract).
- [26] Brimhall G, 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]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, 51: 567–587.
- [27] Nesbitt H W, Markovics G. Weathering of granodioritic crust, long-term storage of elements in weathering profiles, and petrogenesis of siliciclastic sediments [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61(8): 1653–1670.
- [28] Hill I G, Worden R H, Meighan I G. Yttrium: The immobility-mobility transition during basaltic weathering [J]. *Geology*, 2000, 28(10): 923–926.
- [29] Braun J J, Pagel M, Herbillon A, Rosin C. Mobilization and redistribution of REEs and thorium in a syenitic lateritic profile: A mass balance study [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1993, 57(18): 4419–4434.
- [30] Kurtz A C, Derry L A, Chadwick O A, Alfano M J. Refractory element mobility in volcanic soils [J]. *Geology*, 2000, 28(8): 683–686.
- [31] Ma J L, Wei G J, Xu Y G, Long W G, Sun W D. Mobilization and re-distribution of major and trace elements during extreme weathering of basalt in Hainan Island, South China [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2007, 71: 3223–3237.
- [32] Dequincey O, Chabaux F, Clauer N. Chemical mobilizations in laterites: Evidence from trace elements and ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th disequilibria [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2002, 66(7): 1197–1210.
- [33] Taylor S R, McLennan S M. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution* [M]. Cambridge: Blackwell, 1985: 289–311.
- [34] 赵振华. 微量元素地球化学原理[M]. 北京: 科学出版社, 1997: 1–238.
Zhao Zhen-hua. *Geochemical Mechanisms of Trace Elements* [M]. Beijing: Science Press, 1997: 1–238 (in Chinese).
- [35] 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.
Wang Xin-ping, Ji Hong-bing, Wang Shi-jie. A leaching experiment in dolomite weathering profile in central Guizhou and geochemical characteristics [J]. *Geol Rev*, 2007, 53(6): 830–838 (in Chinese with English abstract).
- [36] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984: 1–548.
Liu Ying-jun, Cao Li-ming, Li Zhao-lin. *Geochemical Characteristics of Elements* [M]. Beijing: Science Press, 1984: 1–548 (in Chinese).
- [37] Plank T, Langmuir C H. The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle [J]. *Chem Geol*, 1998, 145: 325–394.
- [38] 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]. *Chem Geol*, 1988, 68: 253–273.
- [39] Van der Weijden C H, Reith M. Chromium(III)-chromium(VI) interconversions in seawater [J]. *Mar Chem*, 1982, 11: 565–572.
- [40] Boynton W V. *Cosmochemistry of the rare earth elements: Meteorite studies* [M]//Henderson P. *Rare Earth Element Geochemistry*. Amsterdam: Elsevier, 1984: 63–114.
- [41] Nesbitt H W. Mobility and fractionation of rare earth elements

- during weathering of a granodiorite [J]. *Nature*, 1979, 279(5710): 206–210.
- [42] 汪小妹, 焦养泉, 杜远生. 黔北务正道地区铝土矿稀土元素地球化学特征[J]. *地质科技情报*, 2013, 32(1): 27–33.
Wang Xiao-mei, Jiao Yang-quan, Du Yuan-sheng. Rare earth element geochemistry of bauxite in Wuchuan-Zheng'an-Daozhen Area, northern Guizhou Province [J]. *Geol Sci Technol Inf*, 2013, 32(1): 27–33 (in Chinese with English abstract).
- [43] Braun J J, Pagel M, Muller J P, Bilong P, Michard A, Cuillet B. Cerium anomalies in lateritic profiles [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1990, 54: 781–795.
- [44] Marsh J S. REE fractionation and Ce anomalies in weathered Karoo dolerite [J]. *Chem Geol*, 1991, 90: 189–194.
- [45] 李艳丽, 王世杰, 孙承兴. 碳酸盐岩红色风化壳 Ce 异常特征及形成机理[J]. *矿物岩石*, 2005, 25(4): 85–90.
Li Yan-li, Wang Shi-jie, Sun Cheng-xing. The characteristics of Ce anomalies in weathering crusts of carbonate rocks and its formation mechanism [J]. *J Mineral Petrol*, 2005, 25(4): 85–90 (in Chinese with English abstract).
- [46] 陈德潜. 实用稀土元素地球化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990: 1–268.
Chen De-qian. *Geochemistry of Rare Earth Elements* [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990: 1–268 (in Chinese).
- [47] 雷国良, 王长生, 钱志鑫. 贵州岩溶沉积物稀土元素地球化学研究[J]. *矿物学报*, 1994, 14(3): 298–308.
Lei Guo-liang, Wang Chang-sheng, Qian Zhi-xin. REE geochemistry of karst sediments in Guizhou Province [J]. *Acta Mineral Sinica*, 1994, 14(3): 298–308 (in Chinese with English abstract).
- [48] Laufer F, Yariv S, Steiberg M. The adsorption of quadrivalent cerium by kaolinite [J]. *Clay Mineral*, 1984 (19): 134–149.
- [49] 王伟, 杨瑞东, 栾进华. 贵州西部玄武岩风化壳中稀土矿成矿机理及成矿模式[J]. *四川地质学报*, 2011, 31(4): 420–423.
Wang Wei, Yang Rui-dong, Luan Jin-hua. Genetic mechanism and genetic model for REE ores in basalt weathering crust in west Guizhou [J]. *Acta Geol Sichuan*, 2011, 31(4): 420–423 (in Chinese with English abstract).
- [50] Froelich P N, Klinkhammer G P, Bender M L, Luedtke N A, Heath G R, Cullen D, Dauphin P, Hammond D, Hartman B, Maynard V. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic suboxic diagenesis [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1979, 43(7): 1075–1090.
- [51] Dupre B, Viers J, Dandurand J L, Polve M, Benezeth P, Vervier P, and Braun J J. Major and trace elements associated with colloids in organic-rich river waters: Ultrafiltration of natural and spiked solutions [J]. *Chem Geol*, 1999, 160(1/2): 63–80.
- [52] Oliva P, Viers J, Dupre B, Fortune J P, Martin F, Braun J J, Nahon D, Robain H. The effect of organic matter on chemical weathering: study of a small tropical watershed: Nsimi-Zoetele site, Cameroon [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, 63(23/24): 4013–4035.
- [53] Viers J, Dupre B, Braun J J, Deberdt S, Angeletti B, Ngoupayou J N, Michard A. Major and trace element abundances, and strontium isotopes in the Nyong basin rivers (Cameroon): Constraints on chemical weathering processes and elements transport mechanisms in humid tropical environments [J]. *Chem Geol*, 2000, 169(1/2): 211–241.
- [54] Braun J J, Ngoupayou J R N, Viers J, Dupre B, Bedimo J P B, Boeglin J L, Robain H, Nyeck B, Freydier R, Nkamdjou L S, Rouiller J, Muller J P. Present weathering rates in a humid tropical watershed: Nsimi, South Cameroon [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69(2): 357–387.
- [55] Koppi A J, Edis R, Field D J, Geering H R, Klessa D A, Cockayne D J H. Rare earth element trends and cerium-uranium-manganese associations in weathered rock from Koongarra, northern territory, Australia [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, 60(10): 1695–1707.
- [56] 张风雷, 季宏兵, 魏晓, 李道静. 黔中白云岩风化剖面微量元素地球化学特征[J]. *地球与环境*, 2014, 42(5): 611–619.
Zhang Feng-lei, Ji Hong-bing, Wei Xiao, Li Dao-jing. Geochemical characteristics of trace elements in a dolomite weathering profile in central Guizhou Province [J]. *Earth Environ*, 2014, 42(5): 611–619 (in Chinese with English abstract).