

文章编号: 1000-4734(2002)02-0126-07

碳酸盐岩风化壳岩-土界面地球化学特征 及其形成过程

——以贵州花溪灰岩风化壳剖面为例

孙承兴^{1,2} 王世杰¹ 刘秀明^{1,2} 冯志刚^{1,2}

(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, 贵州 贵阳 550002;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘要:在对黔中花溪灰岩风化壳原地风化残积特征进行了论证的基础上, 本文从地球化学角度对碳酸盐岩风化壳岩-土界面发育特征及其形成机理进行了讨论。碳酸盐岩的易溶解性和显著的差异性溶蚀, 导致了其风化壳基岩面起伏强烈、岩-土界面界线清楚且突变; 与此宏观特征相对应的是风化产物在矿物成分、主量、微量元素等方面均存在明显的突变现象。同时, 在岩-土界面土层中形成了一个相对狭窄而突变的碱性障, 此障无疑对风化壳的一些地质地球化学过程产生强烈影响, 例如硅酸盐矿物的进一步蚀变分解, 以及稀土和其它部分微量元素的超常富集和强烈分异等。

关键词:碳酸盐岩; 风化壳; 岩-土界面; 地球化学; 碱性障; 贵州花溪

中图分类号: P588.24+5; P594+.2 **文献标识码:** A

作者简介: 孙承兴, 男, 1971年生, 博士研究生, 从事环境地球化学研究。

碳酸盐岩在地表分布广泛, 且在中低纬度地区分布相对集中。由于碳酸盐岩易溶的特点和中低纬度地区强烈的化学风化作用, 因此碳酸盐岩的风化溶蚀和沉积作用对地球表层物质循环影响强烈^[1-4]。但过去的研究主要集中在岩溶方面, 很少有人将表层岩溶与其上覆土壤的形成及演化结合起来, 对岩溶区正在发生或者已经发生的一些地质或地球化学过程的认识不清楚, 对导致该区的一些生态环境恶化的原因认识也不深刻, 对碳酸盐岩上覆土壤成因和物源的认识还存在争论。最近作者在大量野外观察的基础上, 利用矿物学、地球化学等方法对贵州、湖南一些碳酸盐岩上覆土壤的物质来源及其形成过程进行了研究, 结果表明, 这些土壤物质主要来源于碳酸盐岩中的不溶组分, 是碳酸盐岩风化残积的结果^[5-8]。由于物质成分上的特殊性, 碳酸盐岩风化壳与其他岩类存在较大差别, 尤其风化壳岩-土界面的差异更加突出, 而这些差异往往给人们碳酸盐岩

风化壳的确定带来困难。因此, 对碳酸盐岩风化壳岩-土界面地球化学发育特征的研究, 将有助于人们更好地认识和理解这类特殊风化壳的形成及其环境意义。本文主要以具有明显原地就位风化残积特征的贵州花溪灰岩风化壳为例, 对碳酸盐岩风化壳岩-土界面地球化学发育特征及其形成机理进行讨论。

1 剖面地质特征

花溪剖面位于贵州岩溶山地丘陵垄岗之上, 为一人工露头。基岩为下三叠系大冶组(T_1d)上段的灰、深灰色中厚层状石灰岩, 产状近于水平, 层间常含微层泥岩(约2~3 mm厚)。剖面由表土层(A)、土层(B)、岩粉层(C)和新鲜基岩(D)组成。A层灰褐色耕作层, 厚约20~30 cm, 含大量植物根系和少量砾石; B层黄色土层, 是剖面的主体部分, 厚2~7 m不等(取样处约为5 m); C层厚约10 cm, 通常风化成白色粉砂状, 粒间胶结物已遭完全溶蚀, 用手即可搓成粉砂。B层底部(岩-土界面之上)有一层约10 cm厚、呈紫褐色的土层, 该层其余部分在颜色、质地、结构上均较均匀, 没有明显的分层现象。

收稿日期: 2002-01-09

基金项目: 国家自然科学基金(批准号 49833002); 中国科学院知识创新工程项目(KZCX2-105); 中国科学院“西部之光”资助项目

剖面宏观上最显著的特征就是基岩面强烈起伏,在水平距离 1~2 m 范围内,基岩面起伏可达数米。第二个显著特征是岩-土界面清晰,呈快速甚至突变过渡。这些特征是所有碳酸盐岩风化壳共同具有的,也是结晶岩类风化壳中不可能出现的。另外,与结晶岩类风化壳相比,碳酸盐岩风化壳剖面主体往往由土层构成,半风化层极薄甚至缺失^[9,10]。

风化成土过程中,基岩中的泥质薄层变成不连续的薄片状分布于土层中,这种现象在整个剖面中均可观察到,显示了原地风化残积的特征。研究中还发现残积土层中仍保留微量的与基岩中相同的古老(中生代)孢粉,这也支持该剖面的原地风化就位性。另外,粒度分析结果也支持研究剖面为一原地风化壳,即从下到上,随着风化程度的增强,粘粒含量逐渐增加(未发表资料)。关于该剖面原地风化就位的特征,文中还将从矿物学、地球化学的角度进行讨论。

2 取样及分析方法

样品采自一近于直立的人工剖面,在岩-土界面附近加密取样,取样深度见表 1。样品经自然风干后,研磨至 200 目备用。碳酸盐岩酸不溶物的提取方法:用适量 1 mol/L 的盐酸对新鲜岩石粉样反复淋溶,直至加入盐酸不反应;用蒸馏水反复清洗淋溶残余物,烘干备用^[5]。土壤样品 pH 值的测试方法:将风干土样压碎,过 20 目筛后充分缩分并准确称取 10 g 加入到 100 ml 烧杯中,加入 25 ml 去离子水,充分搅拌后静置 30 min,然后连续测取三次,选平均值作为土壤样品 pH 值。

主量元素采用化学分析方法,微量和稀土元

素的测试采用电感耦合等离子-质谱法(ICP-MS)。内插标样的测试结果显示,主量元素相对误差小于 2%,稀土和微量元素小于 10%,个别小于 15%。

3 岩-土界面地球化学特征

3.1 pH 值的变化及碱性障的形成

图 1 给出了土壤 pH 值在剖面上的变化曲线,表 1 给出了部分样品的 pH 数值。从中可以清楚地看出,整个剖面主体土层样品呈弱酸性,pH 值在 5.0~5.5 之间变化,表土层最低,为 4.68;岩-土界面附近 pH 值急剧增加,从土样 H-T3 到岩粉层大约 20 cm 的范围内,pH 值从 5.45 升至 8.34(该值和大气中纯水与方解石平衡时溶液的理论值 8.30 相近^[11])。pH 值在岩土界面附近的突变和增大,表明此处存在一个明显的地球化学碱性障。

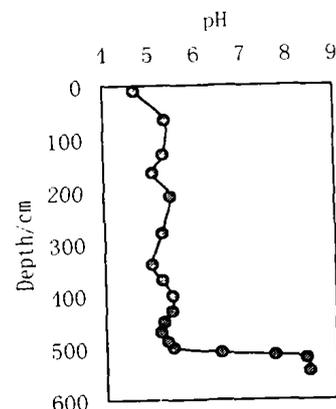


图 1 土壤 pH 值随深度的变化

Fig. 1. Relationship between pH and depth in the Huaxi limestone weathering crust.

表 1 花溪灰岩风化壳剖面基岩、岩粉酸不溶物与上覆土层矿物含量(%)

Table 1. Mineral contents of insoluble residues of parent rock and some samples of soil layer

样号	深度/cm	PH 值	石英	长石	伊利石	高岭石	蒙脱石	绿泥石	锐钛矿	针铁矿
H-T17	40~100	5.33	45.86	-	22.41	4.41	4.02	6.05	6.33	8.00
H-T14	190~230	5.44	45.86	3.81	20.45	4.07	3.71	4.20	6.57	+
H-T1	1300~330	5.23	51.98	6.45	21.12	6.59	-	3.52	3.69	4.27
H-T8	390~420	5.44	45.04	9.77	19.88	4.43	-	4.63	6.24	7.58
H-T5	460~480	5.19	48.22	6.86	25.21	5.07	2.13	3.56	5.36	3.59
H-T3	495~505	5.45	45.17	5.99	30.90	3.35	4.53	-	5.40	2.83
H-T2	505~513	6.48	28.01	36.68	17.65	2.58	3.19	6.04	2.08	3.75
H-T1	513~515	7.65	22.33	40.09	19.16	5.17	2.42	5.80	1.89	3.15
H-YFT	515~525	8.34	36.73	41.32	15.10	1.72	2.54	-	2.61	-
H-YT	540~550		39.9	941.52	12.13	2.22	2.48	-	1.65	-

注: H-YT、H-YFT 分别为新鲜基岩、岩粉样的酸不溶物, H-T1~H-T17 为从岩-土界面到表土层的土样编号; 矿物含量均为 XRD 半定量分析结果, + 代表微量, - 代表未检测出。

风化过程中,由于碳酸盐矿物的快速溶解,下渗水能在很短的时间内与碳酸盐达到平衡,风化流体可以很快变成碱性。同时,碳酸盐矿物的迅速而彻底的溶解,使得碱性障在垂直方向的土层中迅速消失,形成一个垂向上相对狭窄且突变的碱性障。方解石的溶蚀速率较白云石快得多,所以灰岩风化壳岩-土界面处的碱性障比白云岩的更薄和更突变^[8]。这种具有突变特征的碱性障在其它非碳酸盐岩风化壳中几乎是不可能出现的。

3.2 矿物演化特征

通过对新鲜基岩、岩粉样酸不溶物的提取,发现花溪剖面基岩为较纯的碳酸盐岩,酸不溶物含量仅为 4.32%,且主要以长石、石英和粘土矿物为主;土层中的主要矿物成分与酸不溶物的矿物种类上一致,岩-土界面附近土样甚至保留了与酸不溶物矿物含量相似的特征(表 1)。部分样品中出现的针铁矿(和/或赤铁矿)、绿泥石,以及少量的三水铝石可能是酸不溶物风化形成的次生矿物。上覆土层中的矿物组合特征表现了明显的继承性。

碳酸盐矿物具有较高的溶解速率,至少比硅酸盐矿物大几百倍,甚至万倍以上^[12]。因此,在风化过程中,方解石在风化前缘就可以完全溶解流失,使酸不溶物强烈残余富集。岩-土界面附近土样的矿物成分与酸不溶物不仅矿物组合上一致,各主要矿物的含量上也十分相近,反映了碳酸盐岩风化早期主要是碳酸盐矿物的快速溶蚀,其

余各主要矿物基本保留了母岩的特征(表 1)。风化成土的后期是酸不溶组分矿物的风化解,这一过程矿物的演化特征与其它岩类风化过程的一致^[5]。岩-土界面附近土层中的矿物含量也存在明显的突变现象,如从 H-T1、T2 到 H-T3,长石含量从 40%左右减少到不足 10%。这可能反映了碳酸盐岩风化壳的风化作用主要发生在岩-土界面附近,因为这里处既是风化流体的下渗通道,也是风化作用水-岩相互作用的主要场所。

3.3 主量元素演化特征

由表 2 可以看出,从新鲜基岩到岩粉层,各主量元素的含量变化不大,岩粉层表现出的仍然是基岩的物质组成特征;但从岩粉层进入到土层,即在岩-土界面附近发生了显著的变化,组成方解石的主要成分 CaO 和 CO₂ 几乎完全被带走,而其它元素(FeO、MgO、P₂O₅ 除外)则在数厘米范围内增加了 7~10 倍以上,这在结晶岩类风化壳中是不可能发生的,显示了碳酸盐岩风化壳独有的地球化学特征。这种突变是由原岩中占主导地位的碳酸盐矿物的快速溶蚀并随下渗水流失所控制的,即风化成土早期主要是碳酸盐矿物的溶蚀和带出,这也是硅酸盐矿物和其它较稳定矿物相对富集的阶段。从土层底部到表土层,一部分元素含量逐渐减少,如 SiO₂、MgO、CaO、K₂O 等;另外一些元素含量逐渐增加,如 TiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃ 等,显示了以硅酸盐矿物为主的矿物组合的风化特征,这一过程和结晶岩类的风化过程较为相似^[9,10]。

表 2 花溪剖面主量元素含量(%)

Table 2. Contents(%) of major elements for the Huaxi limestone weathering profile

	H-Y	H-YF	H-YT	H-YFT	H-T1	H-T2	H-T3	H-T5	H-T8	H-T11	H-T14	H-T17
SiO ₂	4.47	6.12	62.99	59.56	48.70	44.36	41.90	42.14	42.13	43.09	39.47	40.47
TiO ₂	0.08	0.12	1.25	1.37	1.36	1.27	1.56	1.64	1.61	1.64	1.63	1.70
Al ₂ O ₃	0.47	2.43	16.06	17.24	18.66	23.62	26.45	26.69	27.05	27.37	28.76	26.93
Fe ₂ O ₃	0.62	0.80	1.49	1.34	8.42	10.00	10.90	10.65	9.45	10.34	11.50	11.30
FeO	0.10	0.18	0.4	0.3	0.48	0.53	0.20	0.35	0.55	0.56	0.30	0.10
MnO	0.02	0.02	0.01	0.01	0.18	0.17	0.16	0.19	0.22	0.09	0.16	0.05
MgO	1.20	0.70	1.2	1.3	1.50	1.20	1.10	1.10	1.22	1.20	1.20	1.21
CaO	52.10	50.02	0.6	0.8	1.80	0.50	0.10	0.20	0.32	0.22	0.20	0.30
Na ₂ O	0.12	0.12	0.8	0.53	0.35	0.55	0.56	0.26	0.73	0.39	0.82	0.60
K ₂ O	0.42	0.61	7.4	7.1	5.70	4.78	2.25	2.21	2.31	2.04	2.43	2.15
LOI	0.45	0.22	6.98	9.37	11.75	11.89	14.10	14.01	14.09	12.32	13.03	15.01
P ₂ O ₅	0.37	0.20	0.13	0.33	0.67	0.50	0.40	0.63	0.60	0.40	0.60	0.23
CO ₂	38.70	38.00										
总计	99.12	99.54	99.31	99.25	99.57	99.36	99.68	100.07	100.28	99.66	100.10	100.05
CIA	60.61	63.21	60.61	63.21	65.02	77.13	88.18	89.32	86.31	89.37	86.86	87.44

注:TiO₂ 和 MnO 为 ICP-MS 测试结果;H-Y 为新鲜基岩,H-YF 为岩粉,H-YT 和 H-YFT 分别是前两者的酸不溶物,H-T1 ~ H-T17 为土壤样品;化学蚀变指数 CIA = Al₂O₃ / (Al₂O₃ + CaO + Na₂O + K₂O),式中各氧化物均为摩尔百分比,CaO 为去除 CaCO₃ 的数值。

化学蚀变指数 CIA 值能较准确地定量描述岩石遭受化学风化的程度^[13]。新鲜基岩和风化岩粉层的 CIA 值是根据它们的酸不溶物中的各氧化物含量计算所得。表 2 及图 2 清楚地显示, 风化壳化学蚀变指数的变化主要发生在岩-土界面附近, 从新鲜基岩样品到 1 号土样(H-T1)的几十厘米范围内, CIA 值只是缓慢增加, 即从 60.61 增大到 63.21 和 65.02, 从 H-T1 到 H-T2 和 H-T3, 则快速变成 77.13 和 88.18; 从 H-T3 到地表土样 H-T17 的近 5 m 厚的风化残积土层中, CIA 值只有轻微变化, 在 86.31 ~ 89.32 间波动(剖面主体土层 CIA 值变化较小也是这类风化壳共有的特征)。从岩-土界面附近 CIA 值的变化可以看出, 碳酸盐岩风化作用早期主要是碳酸盐矿物的溶蚀和酸不溶物的残余堆积, 这个过程 CIA 值变化不大, 即硅酸盐矿物的遭受的化学风化作用仍很微弱; 但进入土层的十几厘米内, CIA 值迅速变大, 暗示了碳酸盐岩风化壳残积土层的风化作用主要发生在岩-土界面附近, 这可能和碳酸盐岩中酸不溶物粒度细小及由酸不溶物残余形成的土层透水性差, 而岩-土界面附近又正好是一个孔隙度较大的、可供地下水运移的良好通道有关。

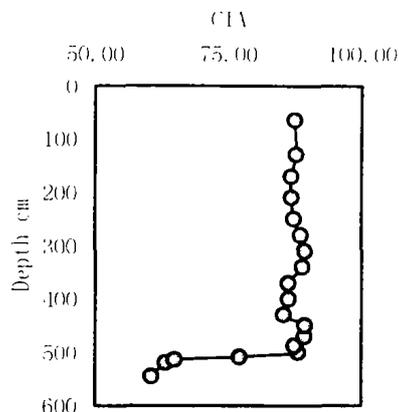


图 2 花溪剖面 CIA 值随深度的变化
Fig. 2. Relationship between CIA and depth in the Huaxi limestone weathering profile.

3.4 微量及稀土元素演化特征

与主要常量元素一样, 多数微量元素含量从新鲜基岩到岩粉层略有增加, 少数甚至有所减少; 但在岩-土界面附近发生了显著的变化, 土样 H-T1 中的多数元素含量较岩粉层增加了 10 倍左右, 而土壤层中变化不大(表 3)。Y、Ni、Zn、Ga、

表 3 剖面部分样品微量元素含量(μg/g)

Table 3. Concentrations (μg/g) of trace elements for the Huaxi limestone weathering profile

	H-Y	H-YF	H-T1	H-T2	H-T3	H-T5	H-T8	H-T11	H-T14	H-T17
Li	1.11	4.27	41.99	84.90	70.13	76.47	69.59	68.87	68.23	65.07
Sc	1.68	2.25	21.19	24.97	28.25	28.75	22.13	28.53	28.39	26.25
V	8.50	12.35	144.30	167.14	182.90	190.00	189.30	183.50	197.50	197.20
Cr	28.13	10.35	119.28	110.67	116.58	119.93	121.63	121.40	125.03	123.68
Cu	16.66	9.10	101.37	109.28	126.71	143.10	127.50	116.37	121.24	143.92
Zr	10.03	20.46	213.78	225.75	241.70	260.56	254.24	257.78	256.73	263.98
Nb	1.07	2.24	24.30	24.39	27.32	29.42	28.97	29.65	28.86	29.96
Mo	0.13	0.05	0.71	1.34	1.14	1.46	1.69	1.43	1.58	1.75
Cs	0.40	0.48	6.40	12.56	10.77	13.54	12.99	15.32	12.69	12.72
Hf	0.34	0.80	8.24	8.00	7.73	8.59	8.43	8.31	8.05	8.65
Ta	0.12	0.19	1.94	1.95	1.82	2.05	2.05	2.17	2.00	2.13
W	0.25	0.27	2.11	3.32	1.90	2.47	3.19	2.75	2.59	2.60
Th	0.76	1.18	12.61	21.62	18.14	19.36	14.07	21.41	17.55	16.32
U	1.68	2.05	15.80	12.13	13.68	15.02	10.26	12.98	12.80	13.93
Y	7.13	233.59	1 826.66	607.49	65.76	38.43	22.64	37.24	27.88	28.05
Ni	23.38	19.19	152.43	156.79	133.34	102.52	91.55	99.85	80.49	95.72
Zn	16.89	18.89	289.28	196.39	180.86	159.08	161.61	131.95	106.36	136.05
Ga	0.20	3.20	110.12	36.78	29.52	33.51	31.16	32.40	32.95	33.02
Ge	0.24	0.67	38.87	5.15	2.45	2.74	2.71	2.72	2.30	2.55
Cd	0.07	0.53	4.35	2.47	0.83	0.53	0.79	2.67	0.43	0.49
Sr	1 365.02	925.96	83.05	64.39	36.73	44.43	41.82	53.21	36.89	40.30
Co	2.93	3.60	30.93	31.17	36.09	46.87	80.55	32.11	70.60	18.02
Rb	8.07	10.69	125.21	160.81	117.83	125.84	87.97	140.33	108.81	102.86
Ba	62.11	31.22	345.87	403.43	447.89	252.78	505.98	267.53	221.83	249.79
Pb	3.72	1.84	52.30	48.99	42.05	61.70	146.36	44.94	61.37	62.90

Ge、Cd 等元素在岩-土界面附近土层中显著富集,各元素含量明显高于风化壳中上部土层中的含量。Sr 含量从新鲜基岩到岩粉层,尤其岩土界面土层急剧减少,呈现出和 Ca 相似的变化特征,反映了 Sr 主要以类质同象的形式存在于方解石中。从基岩到土层,Co、Rb、Ba、Pb 含量虽然均有明显增加,但在整个风化土层中的变化幅度较大,但对引起这种变化的原因还有待于深入研究。

表生过程中,Zr、Ti、Nb、Ta、Hf 等为典型的守恒元素,它们的比值可用来示踪沉积物物源^[14]。从表 4 中可以看出,Ti/Zr、Nb/Ta、Zr/Hf 等比值在整个剖面上的变化不大,Ti/Zr 基本稳定在 60 左右,Nb/Ta 为 14 左右,Zr/Hf 为 30 左右,这反映了整个剖面的土壤物质具有基本相同的物源,主要来自碳酸盐岩的酸不溶物,是原岩风化残积的结果。

图 3 给出了研究剖面的稀土配分模式。处

于岩-土界面附近样品 REE 明显富集,这是上部土层 REE 淋溶到岩-土界面附近淀积的结果;剖面中、上部的稀土配分模式与基岩十分相似,只是数量较基岩富集了十多倍,暗示了上部土层物质来自与下伏基岩物质成分相同的碳酸盐岩。

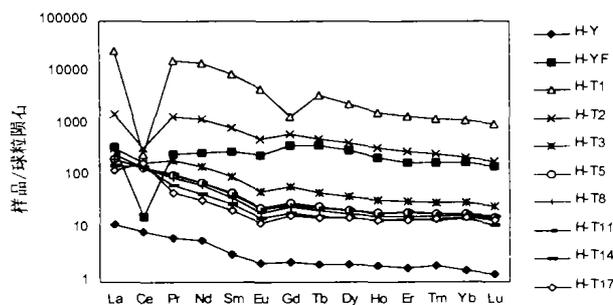


图 3 花溪剖面稀土配分模式图

Fig. 3. Chondrite-normalized REE distribution patterns in the Huaxi limestone weathering profile.

表 4 剖面部分样品特征微量元素对比值

Table 4. Ratios of some immobile trace elements for the Huaxi limestone weathering profile

	H-Y	H-YF	H-T1	H-T2	H-T3	H-T5	H-T8	H-T11	H-T14	H-T17
Ti/Zr	66.83	58.17	63.62	63.32	64.54	62.94	63.33	63.62	63.49	64.40
Nb/Ta	14.45	11.62	12.54	13.63	14.99	14.35	14.17	13.66	14.47	14.09
Zr/Hf	29.33	25.60	25.95	29.98	31.25	30.33	30.17	31.03	31.91	30.50

注: H-Y、H-YF 分别为研究剖面新鲜基岩和岩粉样品, H-T1 ~ H-T17 同表 1 注解。

新鲜基岩中稀土含量极低(表 5),但在岩-土界面附近的岩粉层和土层中急剧增加,并在离界面最近的土层中达到最高,向上含量又逐渐减少,至 H-T5 已减少到和中、上部土层含量相当,即 250 ~ 300 $\mu\text{g/g}$ 。另外 Ce 在剖面上部有微弱的正异常,在稀土最富集的岩-土界面附近显示了强烈的负异常。Ce 的这种亏损可能是因为近地表相对强烈的氧化作用使 Ce^{3+} 氧化成 Ce^{4+} 并发生水解而与其它稀土元素发生分异,致使下渗水相对贫 Ce;另外,在岩-土界面附近的碱性介质中, Ce^{3+} 更易氧化成 Ce^{4+} 但并不发生水解沉淀,而是与 CO_3^{2-} 络合成较稳定的配合物随水流走,这可能是 Ce 在岩-土界面强烈亏损的又一重要原因^[8]。

为进一步了解稀土元素在岩-土界面附近产生的地球化学分异,选取表生环境中最为情

性的元素之一 Zr 作为参比元素,对部分样品稀土元素进行了质量平衡计算^[7],结果如表 6 所示。除 Ce 外,其余稀土元素在岩-土界面附近均有明显的带人,质量迁移系数(τ)均大于 4。具体而言,岩粉层中以重稀土元素(HREE)的带人较为明显,但中稀土元素(MREE)的带人更加突出;而 H-T1 中则是明显的轻稀土元素(LREE)富集。形成这种轻重稀土分异和分层的原因可能是:在岩-土界面附近的碱性环境中,粘土矿物对稀土元素、尤其 LREE 的吸附能力显著增强^[15];经历了粘土层对 LREE“过滤”后的风化流体到达岩粉层,高浓度的络阴离子 CO_3^{2-} 和稀土元素形成较稳定的配合物,且其稳定性随着原子序数的增大而增强,即被风化流体带走的 HREE 偏多^[16],这就形成了岩粉层中 MREE 的富集。

表 5 花溪剖面稀土元素含量($\mu\text{g/g}$)及部分参数Table 5. REE contents ($\mu\text{g/g}$) and characteristic parameters for the Huaxi limestone weathering profile

	H-Y	H-YF	H-YT	H-YFT	H-T1	H-T2	H-T3	H-T5	H-T8	H-T11	H-T14	H-T17
La	4.00	121.67	9.63	14.54	8360.63	507.31	112.04	69.60	67.02	87.37	53.46	41.36
Ce	7.31	13.81	14.38	18.50	221.35	298.00	148.86	123.68	124.30	122.60	127.76	155.16
Pr	0.84	33.45	1.36	2.15	2151.60	179.16	25.00	13.17	11.86	14.18	8.62	6.23
Nd	3.63	175.48	4.75	7.45	9192.43	757.97	93.00	47.80	41.79	47.06	28.03	21.88
Sm	0.64	61.15	1.12	2.10	1869.70	171.00	19.73	9.74	7.72	9.24	5.83	4.39
Eu	0.17	19.21	0.32	0.57	360.21	39.29	3.94	1.92	1.53	1.76	1.22	0.99
Gd	0.62	102.76	1.21	2.83	376.97	176.89	17.01	8.39	7.21	7.56	5.46	4.87
Tb	0.10	19.39	0.27	0.66	173.59	25.99	2.39	1.30	1.09	1.24	0.85	0.81
Dy	0.71	102.12	1.83	4.77	785.98	146.78	14.01	7.43	6.38	7.32	5.32	5.44
Ho	0.15	16.96	0.47	1.12	124.30	25.88	2.60	1.48	1.28	1.44	1.09	1.05
Er	0.39	39.73	1.44	3.19	303.55	65.73	7.24	4.26	3.59	4.48	3.21	3.14
Tm	0.07	6.02	0.26	0.56	41.96	8.80	1.06	0.63	0.58	0.62	0.49	0.50
Yb	0.34	38.60	1.90	3.92	249.43	49.74	6.57	3.99	3.80	4.10	3.20	3.47
Lu	0.05	5.25	0.29	0.57	34.45	6.66	0.93	0.55	0.50	0.59	0.39	0.49
REE	19.01	755.58	39.21	62.92	24246.14	2459.20	454.38	293.95	278.64	309.56	244.94	249.77
δCe	0.96	0.05	0.96	0.80	0.01	0.24	0.68	0.98	1.06	0.84	1.43	2.33
δEu	0.82	0.74	0.85	0.71	1.31	0.69	0.66	0.65	0.63	0.64	0.66	0.66

表 6 以 Zr 为参比元素的 REE 的质量迁移系数(τ)

Table 6. Gains or losses of rare earth elements for the Huaxi limestone weathering profile

	H-Y	H-YF	H-T1	H-T2	H-T3	H-T5	H-T8	H-T11	H-T14	H-T17
La	0	11.65	82.20	3.94	-0.01	-0.43	-0.61	-0.28	-0.56	-0.67
Ce	0	-0.21	0.21	0.63	-0.28	-0.45	-0.52	-0.45	-0.42	-0.32
Pr	0	15.57	100.96	7.66	0.05	-0.49	-0.68	-0.44	-0.66	-0.76
Nd	0	19.11	99.81	6.55	-0.10	-0.57	-0.75	-0.57	-0.74	-0.81
Sm	0	38.74	115.29	9.71	0.09	-0.50	-0.71	-0.52	-0.70	-0.78
Eu	0	46.28	83.85	7.90	-0.18	-0.63	-0.78	-0.66	-0.76	-0.81
Gd	0	68.06	23.24	10.33	-0.03	-0.56	-0.73	-0.60	-0.71	-0.75
Tb	0	76.56	65.44	9.10	-0.19	-0.59	-0.74	-0.61	-0.73	-0.75
Dy	0	58.66	42.94	7.40	-0.31	-0.66	-0.77	-0.66	-0.75	-0.75
Ho	0	47.32	32.89	6.08	-0.37	-0.67	-0.76	-0.67	-0.75	-0.77
Er	0	41.16	29.83	5.59	-0.35	-0.64	-0.75	-0.62	-0.73	-0.74
Tm	0	36.92	24.31	4.00	-0.44	-0.69	-0.77	-0.69	-0.75	-0.76
Yb	0	46.36	28.29	4.97	-0.32	-0.62	-0.70	-0.60	-0.69	-0.67
Lu	0	46.44	28.81	4.64	-0.29	-0.61	-0.68	-0.58	-0.72	-0.66

4 结论

综上所述,碳酸盐岩风化壳岩-土界面地质地球化学有以下特征:

(1) 碳酸盐岩风化壳基岩面起伏强烈、岩-土界面界线清楚且突变,相对应的矿物成分、主量、微量元素等均存在突变现象,与结晶岩类风化层带渐变的过渡特征形成鲜明对比。

(2) 岩-土界面附近存在一个明显且突变的

碱性障,该障的存在是岩-土界面附近稀土元素强烈富集和分异的主要原因。

(3) 岩-土界面附近既是风化流体的运移通道,也是残积土继续风化的主要场所,因此,土层中的矿物和主量元素的显著变化主要发生于此界面附近。

(4) 碳酸盐岩岩-土界面和各种地质、地球化学方面的突变的形成主要受控于基岩中碳酸盐矿物的大量存在和快速溶解。

参 考 文 献

- [1] 袁道先,等. 中国岩溶学[M]. 北京:地质出版社,1994: 1~200.
- [2] 中国科学院地质研究所岩溶研究组. 中国岩溶研究[M]. 北京:科学出版社,1987. 1~145.
- [3] 万国江,等. 碳酸盐岩与环境(卷一)[M]. 北京:地震出版社,1996.
- [4] Blum J D, Gazis C A and Jacobson A D, *et al.* Carbonate versus silicate weathering in the Raikhot watershed within the High Himalayan Crystalline Series [J]. *Geology*, 1998, 26(5): 411~414.
- [5] 王世杰,季宏兵,欧阳自远,等. 碳酸盐岩风化成土作用的初步研究[J]. 中国科学(D), 1999, 29(5): 441~449.
- [6] 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——以黔北新蒲剖面为例[J]. 中国科学(D), 1999, 29(6): 504~513.
- [7] 王世杰,孙承兴,冯志刚,等. 发育完整的灰岩风化壳的矿物学及地球化学特征[J]. 矿物学报, 2002, 22(1): 19~29.
- [8] 孙承兴,王世杰,季宏兵. 碳酸盐岩风化成土过程中的 REE 超常富集及 Ce 强烈亏损的地球化学机理[J]. 地球化学, 2002, 31(2): 119~128.
- [9] 李文达,王文斌,程忠富,等. 华南红土化作用地球化学及红土型金矿形成的可能性[M]. 北京:地质出版社,1995. 1~76
- [10] Robinson D A and Williams R B G. *Rock Weathering and Landform Evolution*[M]. New York: John Wiley and Sons, 1994. 1~451
- [11] Bohn H L and Mcneal B L. *Soil Chemistry* [M]. New York: Wiley-Interscience Publication, 1986. 100~115.
- [12] Drever J I. Weathering processes[A]. Saether O M and Caritat P. *Geochemical Processes, Weathering and Groundwater Recharge in Catchments* [M]. Rotterdam: Balkema, 1997. 3~19.
- [13] Nesbitt H W and Young G M. Early Proterozoic climates and plate motion inferred from major element chemistry of lutites[J]. *Nature*, 1982, 299: 715~717.
- [14] Schwarz T. Distribution and genesis of bauxite on the Mambilla Plateau, SE Nigeria[J]. *Applied Geochemistry*, 1997, 12: 119~131.
- [15] 王中刚,于学元,赵振华,等. 稀土元素地球化学[M]. 北京:科学出版社, 1990. 1~495.
- [16] Johannesson K H, Stetzenbach K J and Hodge V F, *et al.* Rare earth element complexation behavior in circumneutral pH groundwaters: Assessing the role of carbonate and phosphate ions[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1996, 139: 305~319.

GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS AND FORMATION MECHANISM OF ROCK-SOIL INTERFACE IN LIMESTONE WEATHERING CRUST AT HUAXI, GUIZHOU PROVINCE

Sun Chengxing^{1,2} Wang Shijie¹ Liu Xiuming^{1,2} Feng Zhigang^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Environment Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002;

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract: On the basis of field observation, mineral and geochemical investigation, the jeltozem profile at Huaxi, Guizhou Province, was considered as an *in-situ* weathering crust derived from Triassic limestones. In virtue of low content of insoluble residues and easy dissolution of carbonate rocks, there are lots of unusual geological characteristics during the weathering and soil formation processes of carbonate rocks, such as remarkable volume decrease, uneven base rock surface, clear and sharp rock-soil interface, and so on. Several unusual geochemical characteristics at or near the rock-soil interface were discussed in this paper. A sharp change in pH value can be found in the soil layer near the interface because of the presence of calcite and its quick dissolution. Superhigh enrichment and strong fractionation of REE occurred near the interface because of the alkaline barrier. In addition, sharp changes in mineral composition and major elements can be found, too.

Key words: carbonate rock; weathering crust; rock-soil interface; geochemistry; alkaline barrier; Guizhou Province