

文章编号: 0379-1726(2002)02-0119-10

碳酸盐岩风化成土过程中 REE 超常富集 及 Ce 强烈亏损的地球化学机理

孙承兴, 王世杰, 季宏兵

|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: 碳酸盐岩的 REE 含量极低, 但最近在贵州一些碳酸盐岩风化壳土层底部首次发现了 REE 的超常富集层, REE 总量最高可达近 31 000 $\mu\text{g/g}$; Ce 强烈亏损, δCe 值最低达 0.007。这种低背景、高富集、强分异的 REE 富集现象在贵州碳酸盐岩风化壳中具有一定的普遍性。选取发育在下三叠统花溪灰岩和平坝白云岩之上的两个较具代表性的碳酸盐岩风化壳进行研究, 结果表明, 这种富集现象与碳酸盐岩风化成土的两阶段性密切相关。(1) 在残积土形成阶段(风化早期), 碳酸盐的快速溶解导致风化前缘形成一个垂直方向相对狭窄、突变的碱性障(pH 值为 8 左右)。此障既能有效地将碳酸盐岩分解释放的 REE 以及下渗水携带的 REE 分解沉淀和以吸附于粘土矿物上的方式富集, 也容易使 Ce^{3+} 氧化成 Ce^{4+} , 并与 HCO_3^- 形成稳定的可溶性络合物随下渗雨水流走, 从而使 Ce 进一步亏损。(2) 残积土演化阶段, 轻、重稀土发生明显分异, Ce^{3+} 氧化成 Ce^{4+} 并发生水解沉淀, 致使下渗水富重稀土而贫 Ce, 最终使 REE 在剖面上显示出一般风化壳共有的分异特征。另外, 根据对碳酸盐岩中的酸不溶物、可溶性稀土的提取以及质量平衡计算, 碳酸盐岩能够提供足够的 REE 物源; 以可溶态为主的赋存状态有利于 REE 的淋滤(活化)。

关键词: 碳酸盐岩; 风化前缘; REE 超常富集; Ce 强烈亏损; 碱性障; 形成机理; 贵州省

中图分类号: P595 **文献标识码:** A

0 引言

REE 在风化壳中富集的现象已为许多研究所证实, 但高富集现象一般只发生于 REE 含量较高的岩类之中, 且富集程度仅为基岩的几倍^[1-11]。众所周知, 碳酸盐岩的 REE 含量极低(为沉积岩中最低的一类岩石), 通常只有几十 $\mu\text{g/g}$, 甚至更低^[11, 12-16]。但在对碳酸盐岩风化成土的研究过程中, 我们首次在贵州一些较纯碳酸盐岩风化壳(图 1)土层底部(岩-土界面之上)发现了一呈紫褐色的 REE 超常富集层, 其 REE 含量最高可达近 31 000 $\mu\text{g/g}$ (表 1), 远高于一般风化壳 REE 富集层中的含量, 也远远超过广泛分布于我国华南地区的花岗岩风化壳离子吸附型 REE 矿床的含量^[1-11]。在这些 REE 的超常富集层中, 同时伴随有 Ce 的强烈亏损, δCe 值最低可达 0.007, 这是风化壳中报道过的 δCe 的最低值^[1-11]。富集层位于风化壳剖面土层的底部, 与基岩面同步起伏; 其厚度主要受风化壳发育程度和厚度控

制, 同时也受下伏基岩面起伏影响, 通常在基岩凹陷处较厚, 而在突起部位较薄。这种低背景、高富集、强分异的 REE 富集现象在贵州碳酸盐岩风化壳中具有一定的普遍性。本文试图从地球化学的角度揭示碳酸盐岩风化前缘 REE 的超常富集和分异的机理, 更全面地加深对 REE 表生地球化学行为的认识。

1 取样及分析方法

在对贵州 10 多个碳酸盐岩风化壳剖面研究的基础上, 选取了黔中两个较具代表性的花溪及平坝剖面进行剖析。花溪剖面发育于下三叠统大冶组(T_1d)灰岩上, 平坝剖面发育于下三叠统安顺组(T_1a)白云岩上。两剖面均为贵州岩溶山地丘陵垄岗之上的天然露头。平坝剖面土层厚 5~7 m, 取样处厚约 6 m; 其下为厚约 20 cm 的岩粉层; 基岩破碎强烈, 很难找到不受溶蚀的新鲜岩石(图 2)。花溪剖面土层厚度为 3~6 m, 取样处厚约 5 m, 土层底部为稀土富集层; 其下为碳酸盐岩强风化层——岩粉层,

收稿日期: 2000-12-11; 接受日期: 2001-10-20

基金项目: 国家自然科学基金(49833002); 国家攀登计划(95-预-39)

作者简介: 孙承兴(1971-), 男, 博士研究生, 环境地球化学专业。

表 1 贵州数个碳酸盐岩风化壳 REE 富集层的 REE 最高含量及其 δCe 值

Table 1 Maximums and minimums of the total amounts of REE and the values of δCe in some carbonatite rocks weathering profiles in Guizhou province, China

剖面位置	基岩岩性	地层	ΣREE	δCe	剖面位置	基岩岩性	地层	ΣREE	δCe
安顺平坝	白云岩	T _{1a}	3.1%	0.009	松桃大兴	白云岩	Є _{2-3ls}	1.1%	0.046
贵阳金华	白云岩	T _{1a}	2.7%	0.007	贵阳林东	白云岩	T _{1a}	0.89%	0.028
贵阳花溪	灰岩	T _{1d}	2.4%	0.013	贵阳蔡家关	白云岩	T _{1a}	0.84%	0.033

注: Є_{2-3ls} 为中上寒武统娄山关群; T_{1a} 为下三叠统安顺组; T_{1d} 为下三叠统大冶组。

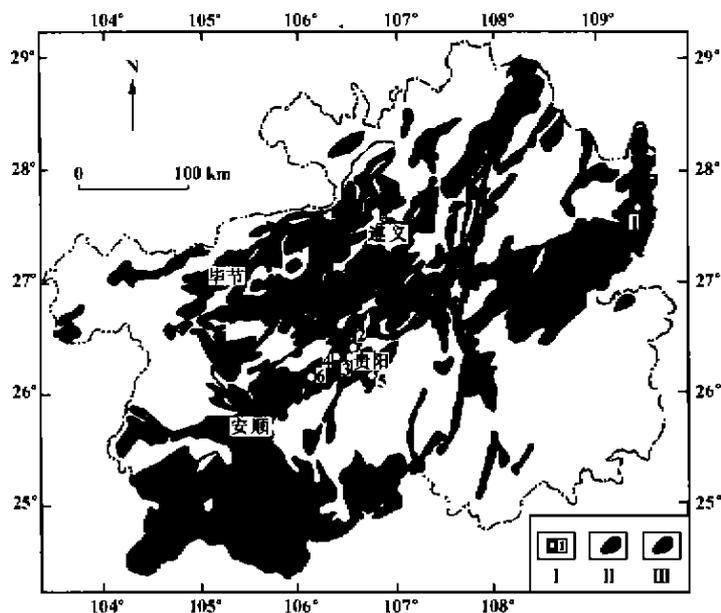


图 1 研究剖面分布及地质简图

Fig. 1 Geological map showing the location of the studied weathering profiles

I. 研究剖面位置及编号; II. 寒武系碳酸盐岩分布区; III. 三叠系碳酸盐岩分布区; 1. 松桃大兴; 2. 贵阳蔡家关; 3. 贵阳金华; 4. 贵阳林东; 5. 贵阳花溪; 6. 安顺平坝。

厚 5~10 cm 不等; 新鲜基岩离岩土界面较近, 约 30 cm。花溪剖面风化层结构与平坝相似, 但没有铁质壳的发育, 风化程度也较平坝剖面弱。其中平坝剖面已通过碳酸盐岩酸不溶物和剖面矿物成分对比、稀土元素的分布模式和特征微量元素比值等研究, 论证了其原地残积的风化特征^[14]。花溪剖面另有文章将专门就其原地堆积特征进行讨论。

样品采自天然剖面的人工土壤中(取样深度见表 2 和表 3), 经自然风干后, 研磨成小于 0.075 mm (200 目) 粒级的粉末样备用。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, 然后烘干备用^[4]。可溶性稀土的提取方法: 用 1 mol/L 的盐酸对供试样品(新鲜岩石粉及 REE 超常富集样品)进行淋溶, 作用时间为 30 min,

经过滤将酸溶和酸不溶部分分开^[15]。

主元素采用化学分析方法, 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, 主元素相对误差为 $\pm 2\%$, 稀土元素优于 10%。对富稀土的样品, 多次取样分析的最大变异系数(CV): La、Ce、Pr、Nd、Ho 和 Er 等为 $\leq 10\%$; Sm、Eu、Dy 和 Tm 等为 $\leq 15\%$; Y、Lu、Gd 和 Tb 等为 $\leq 20\%$ 。

2 风化剖面中 REE 的分布特征及分布模式

2.1 REE 的分布特征

表 2 和表 3 分别给出了花溪和平坝剖面部分样品的稀土元素含量的测试结果及

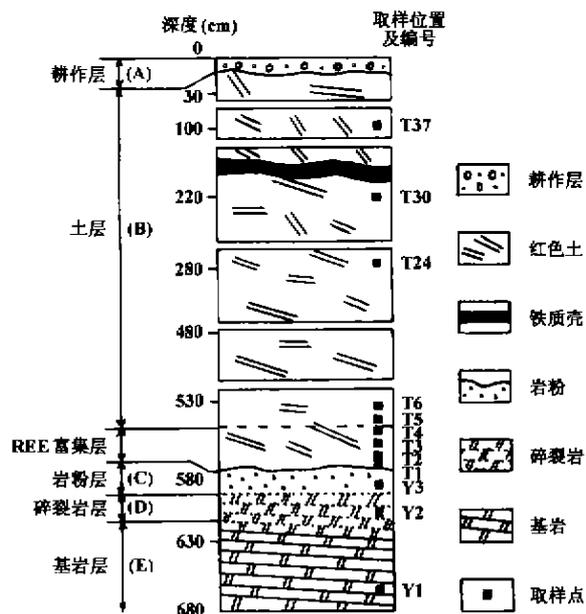


图 2 平坝白云岩风化壳剖面及取样位置

Fig. 2 Schematic cross-section of the Pingba dolomite rock weathering profile and the sampling positions

表 2 花溪剖面 REE 分析结果($\mu\text{g/g}$)及部分重要参数Table 2 REE contents ($\mu\text{g/g}$) and some parameters of the limestone weathering profile in Huaxi

样品号	HY1	HY2	HY3	HT1	HT2	HT3	HT4	HT5	HT6	HT7	HT11	HT16
<i>d</i> (cm)	540 ~ 550	525 ~ 530	515 ~ 525	513 ~ 515	505 ~ 513	495 ~ 505	480 ~ 495	460 ~ 480	440 ~ 460	420 ~ 440	300 ~ 330	110 ~ 160
pH	-	-	8.34	7.65	6.48	5.45	5.33	5.19	5.26	5.42	5.23	5.44
La	4.00	7.17	60.14	8 360.63	507.31	112.04	78.67	69.60	80.55	43.66	87.37	50.92
Ce	7.31	8.48	6.50	221.35	298.00	148.86	187.14	123.68	130.35	108.07	122.60	155.03
Pr	0.84	1.17	14.62	2 151.60	179.16	25.00	16.71	13.17	14.34	7.97	14.18	7.43
Nd	3.63	5.78	71.77	9 192.43	757.97	93.00	68.15	47.80	51.22	30.44	47.06	23.51
Sm	0.64	1.40	24.10	1 869.70	171.00	19.73	14.04	9.74	10.26	5.97	9.24	4.44
Eu	0.17	0.43	7.95	360.21	39.29	3.94	3.02	1.92	2.03	1.31	1.76	1.00
Gd	0.62	4.71	52.42	376.97	176.89	17.01	13.51	8.39	8.97	6.25	7.56	4.65
Tb	0.10	0.78	8.95	173.59	25.99	2.39	1.94	1.30	1.27	0.89	1.24	0.69
Dy	0.71	5.84	55.35	785.98	146.78	14.01	11.50	7.43	7.92	6.05	7.32	4.64
Ho	0.15	1.34	10.53	124.30	25.88	2.60	2.29	1.48	1.57	1.13	1.44	0.91
Er	0.39	3.35	26.38	303.55	65.73	7.24	6.35	4.26	4.34	3.53	4.48	2.76
Tm	0.07	0.35	3.48	41.96	8.80	1.06	0.98	0.63	0.61	0.57	0.62	0.43
Yb	0.34	1.67	19.19	249.43	49.74	6.57	6.23	3.99	4.30	3.63	4.10	2.96
Lu	0.05	0.22	2.59	34.45	6.66	0.93	0.84	0.55	0.53	0.50	0.59	0.39
ΣREE	19.02	42.69	363.97	24 246.15	2 459.20	454.38	411.37	293.94	318.26	219.97	309.56	259.76
LR/HR	6.84	1.33	1.03	10.60	3.86	7.77	8.43	9.49	9.79	8.76	10.32	13.91
δCe	0.96	0.70	0.05	0.01	0.24	0.68	1.24	0.98	0.92	1.39	0.84	1.92
δEu	0.82	0.51	0.68	1.31	0.69	0.66	0.67	0.65	0.65	0.66	0.64	0.67

注: HY1、HY2 和 HY3 分别为新鲜灰岩, 风化灰岩和岩粉样, HT1 ~ HT16 为土样; “-”表示 pH 值未测; LR/HR 代表 LREE/HREE 比值; $\delta\text{Ce} = \text{Ce}_n / (\text{La}_n \times \text{Pr}_n)^{1/2}$, $\delta\text{Eu} = \text{Eu}_n / (\text{Sm}_n \times \text{Gd}_n)^{1/2}$, *d* 为取样深度, 下同。

表 3 平坝剖面 REE 分析结果($\mu\text{g/g}$)及部分重要参数Table 3 REE contents ($\mu\text{g/g}$) and some parameters of the dolomitite weathering profile in Pingba

样品号	PB-Y1	PB-Y2	PB-Y3	PB-T1	PB-T2	PB-T3	PB-T4	PB-T5	PB-T6	PB-T24	PB-T30	PB-T37
<i>d</i> (cm)	644 ~ 694	594 ~ 644	584 ~ 594	583 ~ 584	578 ~ 583	568 ~ 578	557 ~ 568	547 ~ 557	537 ~ 547	273 ~ 283	206 ~ 236	66 ~ 106
pH	-	-	8.40	8.03	7.89	7.76	7.31	6.68	6.50	5.76	5.50	5.65
La	3.02	3.33	15.99	10 463.36	1 146.88	246.63	173.21	115.36	115.89	71.23	83.52	74.79
Ce	2.02	1.10	2.14	200.11	206.30	343.43	450.56	292.06	203.25	174.61	269.44	140.45
Pr	0.78	1.03	5.73	2 801.25	324.14	114.84	54.39	27.50	28.52	14.25	17.15	15.30
Nd	4.32	6.77	35.02	11 656.32	1 401.01	534.91	227.65	97.35	100.98	41.20	49.52	44.80
Sm	1.84	3.73	16.88	2 144.57	296.00	199.91	63.60	18.43	18.76	6.09	6.98	6.39
Eu	0.65	1.29	5.59	435.65	62.89	41.91	11.89	3.13	3.20	0.97	1.27	1.13
Gd	3.02	7.72	25.86	1 852.04	308.67	164.75	45.27	12.66	12.38	4.71	5.94	5.00
Tb	0.48	1.11	3.86	211.16	36.37	23.37	6.60	1.49	1.62	0.68	0.86	0.79
Dy	1.68	4.70	12.61	717.27	163.28	92.97	29.89	7.80	7.67	4.54	5.18	4.65
Ho	0.22	0.53	1.36	76.98	19.66	11.90	4.20	1.50	1.50	1.02	1.20	1.07
Er	0.48	1.01	2.36	150.38	41.22	24.15	10.07	4.07	3.87	2.97	3.39	3.14
Tm	0.07	0.11	0.37	17.52	4.91	3.71	1.76	0.66	0.61	0.47	0.55	0.54
Yb	0.43	0.65	1.80	108.10	26.45	24.21	13.27	4.26	4.18	3.13	3.45	3.37
Lu	0.07	0.09	0.26	13.58	3.72	3.38	1.86	0.64	0.63	0.50	0.57	0.52
ΣREE	19.08	33.17	129.83	30 848.29	4 041.50	1 830.07	1 094.22	586.91	503.06	326.37	449.02	301.94
LR/HR	1.96	1.07	1.68	8.80	5.69	4.25	8.69	16.74	14.50	17.11	20.24	14.83
δCe	0.32	0.14	0.05	0.01	0.08	0.49	1.12	1.25	0.85	1.32	1.71	1.00
δEu	0.84	0.73	0.82	0.67	0.64	0.71	0.68	0.63	0.64	0.55	0.60	0.61

注: PB-Y1、PB-Y2 和 PB-Y3 分别为新鲜白云岩, 风化白云岩和岩粉样, PB-T1 ~ PB-T37 为土样; “-”表示 pH 值未测; LR/HR 代表 LREE/HREE 比值; $\delta\text{Ce} = \text{Ce}_n / (\text{La}_n \times \text{Pr}_n)^{1/2}$, $\delta\text{Eu} = \text{Eu}_n / (\text{Sm}_n \times \text{Gd}_n)^{1/2}$ 。

部分重要参数。REE 在两风化壳剖面中具有共同的分布特征：从总量上看，基岩 REE 的含量都很低，花溪为 19.02 $\mu\text{g/g}$ (加 Y 为 26.15 $\mu\text{g/g}$)，平坝为 19.08 $\mu\text{g/g}$ (加 Y 为 22.21 $\mu\text{g/g}$)；往上进入风化岩石 (花溪为风化灰岩，平坝为碎裂岩)，岩粉层及稀土富集层，REE 总量急剧增加，并在土层最底部 (紧位于岩粉-土界面之上) 达到最大值，即花溪 24 246.14 $\mu\text{g/g}$ (加 Y 为

26 072.80 $\mu\text{g/g}$)，平坝 30 848.20 $\mu\text{g/g}$ (加 Y 为 31 338.15 $\mu\text{g/g}$)；再往上，REE 含量在富集层内迅速递减，在几十 cm 内降到与上覆土层中的含量相当，花溪降至 200~300 $\mu\text{g/g}$ 左右，平坝约为 300~400 $\mu\text{g/g}$ 。与基岩相比，各风化层 REE 含量都增加了十几倍到二十几倍以上，富集层更高达上千倍，远远高于其他岩类风化壳 REE 的富集程度^[1-11]。在几个 REE 含量最高的样品中，La 和 Nd 是所有 REE 中含量最高的元素，两元素含量可占 REE 总量的 70% 以上，且二者含量相当。此外，与其他岩类风化壳相比，碳酸盐岩风化壳中 REE 最富集的部位往往位于剖面下部，而不是风化壳的中上部^[1-11]，而且富集层较薄，多数厚度仅有十几到几十 cm，且富集层与非富集层间呈现一种快速过渡的接触关系。

2.2 REE 分异及分布模式

图 3 和图 4 显示了花溪和平坝剖面的 REE 分布模式。由图 3、图 4 和表 1、表 2 可以看出，两剖面在风化过程中，轻、重稀土 (LREE/HREE) 都发生了明显的分异，表现为岩-土过渡带富 HREE，LREE/

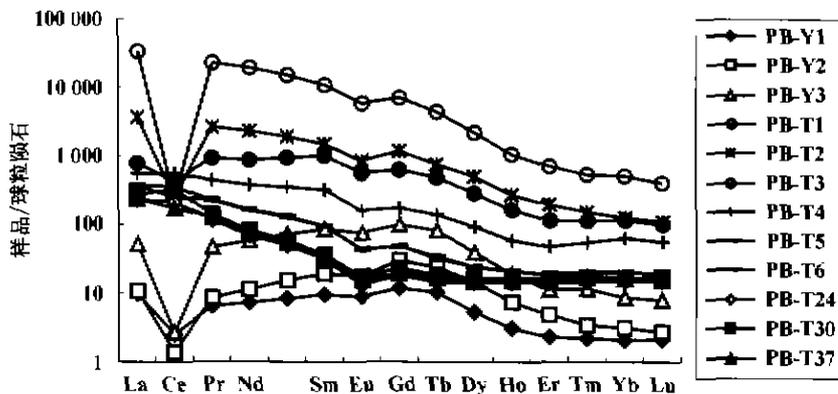


图 4 平坝剖面 REE 分布模式图
Fig. 4 Chondrite-normalized REE distribution patterns of the dolomitite weathering profile in Pingba

HREE 比值在过渡带的风化基岩中最小；剖面中上部土层富 LREE，这与其他岩类风化壳的情况基本一致^[1-11]。花溪剖面土层 REE 的分异作用不如平坝的强烈，LREE/HREE 比值由基岩的 6.8 变为 10 左右，其土层 (除稀土富集层) 中的 REE 分布模式与基岩的还十分相似；平坝剖面 REE 分异较为强烈，基岩的轻、重稀土分异不明显，LREE/HREE 比值尚不到 2，但土层中则多为 10~20，甚至更高，而且，基岩与土层中上部样品的 REE 分布模式相差较大，这可能是由于基岩受到上部土壤风化淋溶叠加的影响。

Ce 在剖面中上部基本表现为正常 (少数属正常范围)，岩-土过渡带 (包括岩粉层和稀土富集层) 则为强烈的负异常，并在富集层底部 REE 含量最高的样品中达到最小值，花溪和平坝 δCe 分别为 0.012 6 和 0.008 9。两剖面基岩存在着明显差别，花溪的 δCe 值为 0.96，不存在 Ce 的异常；而平坝的为明显的 Ce 负异常， δCe 仅为 0.32。两剖面基岩的 δEu 值较为接近，分别为 0.82 (花溪) 和 0.84 (平坝)，经风化分异后几乎全减小到 0.6~0.7 和 0.5~0.6 左右，唯有花溪剖面土层底部最富 REE 的样品中显示了正异常。

从总体上看，LREE 在碳酸盐岩风化壳中上部相对富集，而 HREE 在下部 (土层底部) 相对富集，Ce 在剖面中上部表现为正异常，在下部 REE 富集层表现为负异常，在风化前缘的 REE 超常富集层中，主要以 LREE 富集为主，而且伴随强烈的 Ce 的亏损，表现出碳酸盐岩风化壳中 REE 特有的富集、

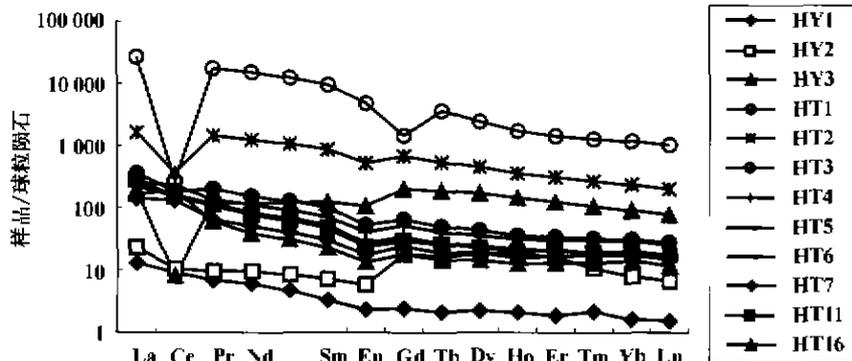


图 3 花溪剖面 REE 分布模式图
Fig. 3 Chondrite-normalized REE distribution patterns of the carbonate rock weathering profile in Huaxi

分异规律。

3 REE 超常富集、分异的地球化学机理

本文试图根据对以下几个问题的讨论来揭示碳酸盐岩风化壳及风化过程中 REE 超常富集的地球化学机理: (1) REE 的来源问题, 因为碳酸盐岩, 尤其是较纯的碳酸盐岩的 REE 总含量更低, 它们是否能提供足够的 REE 物源? (2) REE 在碳酸盐岩中的赋存状态是否有利于风化淋滤(活化)? (3) 碳酸盐岩风化过程中, 是哪些因素导致了 REE 于风化前缘的稀土富集层中的超常富集和 Ce 的强烈亏损?

3.1 物质来源

贵州省是稀土高度富集的省, 稀土储量居全国第二位。但贵州稀土矿主要与磷矿伴生。下寒武统戈仲伍组及上二叠统底部粘土岩是贵州稀土的主要富集层。研究中发现的稀土富集风化壳, 均不在这些岩层上或附近, 而且整个剖面样品中 P_2O_5 含量也极低, 如花溪剖面为 0.30% ~ 0.67%; 平坝剖面为 0.01% ~ 0.36%。如果 REE 来自一非碳酸盐岩层, 如泥页岩或磷块岩, 那么 REE 的富集就不会都位于不同时代、不同岩性的岩土界面处。另外, 风化壳剖面土层样品全分析及 X 射线衍射(XRD)分析结果显示, 研究剖面物质成分较为均匀, 并且与下伏基岩的酸不溶物成分较为相近^[14], 风化壳土壤原岩没有泥页岩或磷块岩夹层的显示。由此可见, 研究剖面富集的稀土并非来自与磷块岩伴生的稀土富集岩层。

如前所述, 较纯的碳酸盐岩的稀土总量是很低的, 为沉积岩中最低的一类岩石, 通常只有几十 $\mu\text{g/g}$, 甚至更低^[11, 12, 14, 16, 17]。那么研究剖面风化前缘的稀土可不可能来自碳酸盐岩呢? 新鲜基岩酸不溶物提取实验表明, 花溪灰岩及平坝白云岩均为较纯的碳酸盐岩, 前者酸不溶物(主要由粘土矿物、长石及石英组成)含量为 4.32%, 后者仅为 0.63%。两剖面基岩 REE 总量均不足 20 $\mu\text{g/g}$ 。尽管碳酸盐岩中 REE 含量极低, 但如果在风化过程中, 碳酸盐矿物被完全溶蚀带走, 而 REE 完全残留下来, 那么, 根据质量平衡计算(表 4), 由花溪灰岩及平坝白云岩风化形成的残积土中, REE 的含量将分别达到 440.28 $\mu\text{g/g}$ 和 3 028.57 $\mu\text{g/g}$, 远高于整个剖面 REE 总量的平均值(分别为 360.81 和 544.38 $\mu\text{g/g}$)。本次 XRD 分析发现, 从岩粉层到稀土富集层几 cm 的

范围内, 方解石和白云石几乎完全消失。虽然 REE 不可能完全残留于残积土中, 但上述假设计算表明, 两地碳酸盐岩所含 REE 量可以满足形成风化壳中 REE 富集的物源要求。

表 4 根据假设质量平衡计算的酸不溶物 REE 含量及剖面土层 REE 的加权平均含量

Table 4 Contents of REE in acid insoluble phases according to mass balance calculation and the weighted average contents of REE in the whole weathering profiles

剖面	花溪	平坝
新鲜基岩 REE 含量 ($C_{n, \text{REE}}$) ($\mu\text{g/g}$)	19.02	19.08
新鲜基岩中酸不溶物含量 ($C_{n, \text{a}}$) (%)	4.32	0.63
完全残留于酸不溶物中的 REE 含量 ($C_{\text{Al, REE}}$) ($\mu\text{g/g}$)	440.28	3 028.57
REE 在剖面土层中的加权平均含量 ($C_{\text{S, REE}}$) ($\mu\text{g/g}$)	360.81	544.38

注: 质量平衡计算公式: $M_n \times C_{n, \text{REE}} = M_n \times C_{n, \text{a}} \times C_{\text{Al, REE}}$, 式中, M_n 代表新鲜基岩质量。加权平均计算公式: $C_{\text{S, REE}} = \Sigma(C_{n, \text{REE}} \times A_n) / \Sigma A_n$, 式中, $C_{n, \text{REE}}$ 代表剖面土层中每一样品的 REE 含量, A_n 为每一样品所代表的厚度。花溪剖面共取土样 18 个, 稀土富集层附近样品代表厚度如表 2 所示, 其余分别为 20 ~ 60 cm 不等; 平坝剖面采集土样 40 个, 稀土富集层样品代表厚度如表 3 所示, 其余 5 ~ 20 cm 不等。

前人研究发现, 碳酸盐岩中的 REE 主要由三部分组成: 一是碎屑部分, 主要由稳定的稀土独立矿物构成; 二是以离子形式吸附于粘土矿物上的吸附态部分; 三是沉积及成岩过程中形成的(含)稀土碳酸盐和磷酸盐。后两种形式又往往构成了碳酸盐岩稀土的主要部分^[11, 12, 16, 17]。对两剖面基岩进行的酸淋溶实验结果表明, 平坝白云岩可溶性稀土占总量的 91.35%; 花溪石灰岩的占 91.09%。Balashov *et al.* 的研究也表明, 碳酸盐岩中可溶稀土的比例较大, 一般可达 43% ~ 95%, 且大量固定在粘土矿物上^[16]。另外, 雷国良等对黔中下三叠统大冶组、安顺组灰岩的研究表明, 活性稀土分别占全样稀土总量的 93.1% 和 90.4%^[12]。在碳酸盐岩风化过程中, 这部分可溶性稀土可以被活化、迁移。

此外, 经 1 mol/L 的盐酸淋溶实验发现, REE 富集层中可溶 REE 所占比例也较高, 如平坝剖面最高可达 88.85%。透射电镜观察发现, 在稀土富集层底部, 普遍存在一种颗粒细小(通常不到 1 μm 长, 0.0n μm 粗, 甚至更细小)的 REE 磷酸盐矿物, 常呈针状、柱状和纤维状集合体出现, 成分以 La、Nd、P 为主, 少数矿物还含少量的 Ce, 初步推测这种稀土磷酸盐矿物可能是水磷镧(或钕)矿 $[(\text{La}, \text{Nd}, \text{Ce})\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 。但电镜观察没有发现其他盐类的稀土矿物。因此, 富集层中的 REE 可能主要

是以离子吸附态和细小的 REE 的磷酸盐矿物形式存在。由于这些磷酸盐矿物颗粒十分细小(近于纳米级矿物),因此在酸性介质中极易溶解。这意味着稀土富集层中 REE 的赋存状态也有利于 REE 的进一步活化和迁移,能为后期的富集提供物质来源。

总之,从数量上看,REE 含量极低的碳酸盐岩能为富集层提供足够的 REE 物源;从稀土在碳酸盐岩和稀土富集层中的赋存状态来看,占绝大部分的活性稀土有利于风化过程中稀土元素的活化及迁移。

3.2 两阶段风化成土模式与 REE 富集

根据对碳酸盐岩风化壳及风化作用过程的野外观察及矿物学、地球化学的研究,王世杰等提出了碳酸盐岩的两阶段风化成土模式,即基岩中“杂质或酸不溶物”在风化过程中逐步堆积形成残积土阶段和残积土演化阶段,同时后一阶段的演化类似非碳酸盐岩类的风化过程^[14]。

REE 的富集也遵循这种两阶段演化模式,即早期的残余富集(初步富集)阶段和后期的风化淋溶-淀积富集(二次富集)阶段。前一阶段的富集为被动方式,主要靠大量碳酸盐矿物的淋失而使 REE 得到相对富集;后一阶段为主动方式:可溶 REE 在酸性地下水的淋溶作用下被带到岩土界面处沉淀富集,这一过程(或阶段)与其他岩类风化过程是一致的,这也是两个碳酸盐岩风化壳中 REE 的分异特征同样具有一般风化壳 REE 分异特征的主要原因。在碳酸盐岩风化成土的两个阶段中,前一过程以碳酸盐矿物的大量淋失为特征,并因碳酸盐的溶解而使岩土界面处形成一碱性环境,从而有利于 REE 的吸附和沉淀富集;后一阶段为残积土的风化过程,(弱)酸性的介质有利于 REE 的淋滤迁移,并在风化前缘碱性介质中沉淀富集。

3.3 特殊的微环境与 REE 的超常富集

碳酸盐岩是一类主要由可溶的碳酸盐矿物组成的岩石,因此,在风化前缘处就可能形成一个不同于其他非碳酸盐岩风化壳的特殊地球化学微环境。这个特殊微环境的形成,主要依赖于碳酸盐矿物与其他矿物(尤其是硅酸盐矿物)溶解速率的悬殊。Lasaga *et al.* 曾对一些常见矿物进行了风化溶蚀实验,结果发现,在模拟风化流体 pH 为 5 的稀溶液中,1 mm 粒径大小的方解石仅需 0.1 a,白云石约 1.6 a 就可以完全溶解,其溶解速率比其他硅酸盐矿

物至少快几百倍,甚至万倍以上^[19]。

风化过程中,碳酸盐矿物的快速溶解使地下水能在很短的时间内就与碳酸盐达到平衡,这样下渗水也很快就变成碱性。我们的室内实验(水/岩比为 2.5:1)也充分证明了这一点:花溪及平坝两剖面岩粉层样品(为较纯的方解石和白云石),只用了 30 min 就与蒸馏水达到平衡, pH 值分别为 8.44 和 8.35,与在大气中纯水与方解石达到平衡时的 pH 理论值(约为 8.30)一致^[19]。这样,在碳酸盐岩风化壳的岩土界面处就很容易形成了一个碱性障。同时,由于方解石或(和)白云石的迅速溶解,使得碱性障在垂直方向的土层中迅速消失,形成一个相对狭窄(垂直方向)且突变的碱性障(图 5)。风化介质 pH 值的变化一直被认为是风化过程中 REE 分异和富集的重要原因^[1-11]。大量模拟实验表明,在中性至弱碱性介质环境中,粘土矿物对 REE 的吸附能力明显增强^[11, 12, 20]。许多独立的稀土矿物或含稀土矿物在中性至碱性介质中也较稳定。因此,碳酸盐岩风化成土的第一个阶段形成的碱性环境,可使风化作用早期(碳酸盐溶蚀阶段)释放出来的及后期风化淋溶下来的 REE 有效残留下来。

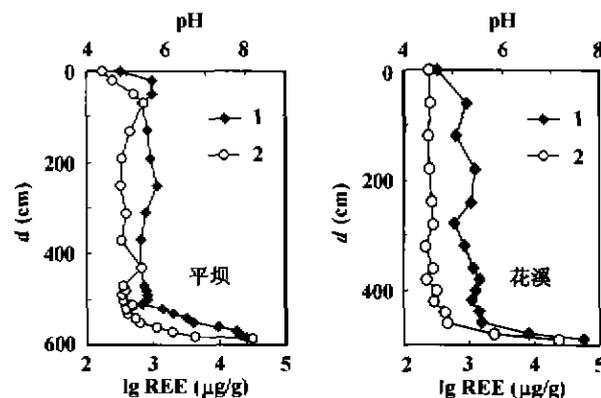


图 5 平坝、花溪碳酸盐岩风化壳剖面土壤 pH 值随取样深度 d 的变化

Fig. 5 Relationship between pH and lg REE of the soil samples in the Pingba and Hnaxi weathering profiles

1. pH; 2. lg REE.

雨水与大气 CO_2 达到平衡时, pH 值可达 5.7 左右。由于碳酸盐岩上覆土壤中的 CO_2 含量较大气高得多,常能达到几千 $\mu\text{g/g}$,甚至上万 $\mu\text{g/g}$ ^[21, 22],因此,即使不考虑土壤层中的有机酸,风化流体的 pH 值也将变得更低,更有利于 REE 的淋溶。与其他岩类风化壳一样,在酸性风化流体携带 REE 向下迁移的过程中,由于介质 pH 值增高而使得大量 REE 离子或络合物被吸附或因失稳而沉淀。但由于碳酸盐

岩风化前缘的碱性障狭窄而突变, 所以 REE 的沉淀富集效率更高、富集层更薄(通常 10~50 cm)。这可能是碳酸盐岩风化壳中 REE 分布有别于其他岩类的重要原因。经土壤 pH 值测试发现, 两剖面岩土界面附近的 REE 超常富集与介质 pH 值的变化关系十分密切, 二者的相关系数高达 0.869 5(平坝)和 0.991 2(花溪)(图 6)。这从一个侧面说明, 碳酸盐岩风化前缘处 REE 的超常富集强烈受风化过程形成的碱性环境的影响。

3.4 轻、重稀土分异及 Ce 异常讨论

3.4.1 轻、重稀土分异

从整体上看, 两剖面稀土的分异特征与其他岩类风化壳中的一致, 风化壳上部富集 LREE, 下部富集 HREE; 但在碳酸盐岩风化壳下部 REE 超常富集层中, LREE 的富集明显强于 HREE。关于前者, 通常认为是因为 HREE 与其他络阴离子形成的络合物的稳定性高于 LREE 的, 即 HREE 的迁移能力强于 LREE, 从而使得 LREE 相对富集于风化壳剖面的上部, 而 HREE 相对富集于下部^[11-11]。至于轻、重稀土在岩土界面附近的稀土富集层中强烈的分异, 我们认为是因为碱性介质中粘土矿物对 LREE 的吸附作用明显强于 HREE, 同时也因为这里的水溶液中占主导地位的 HCO_3^- 易于与 HREE 络合成稳定的络合物而迁出稀土富集层, HREE 的磷酸盐矿物较 LREE 的易溶可能也对这里的轻、重稀土分异产生了影响^[23]。

3.4.2 Ce 强烈负异常起因

碳酸盐岩一般存在明显的 Ce 负异常, δCe 为 0.70 左右, 当泥质含量增加时, Ce 的亏损逐渐消失^[11]。平坝剖面新鲜白云岩中的酸不溶物含量极低(0.63%), δCe 为 0.32, 即 Ce 明显亏损; 花溪灰岩中的泥质有所增加, 达 4.32%, δCe 为 0.96, 不存在 Ce 的亏损。但两剖面岩土界面附近均存在强烈的

Ce 的负异常, 尤其 REE 最富集的稀土富集层中最为突出; 剖面的中上部基本表现为正异常或正常变化范围。在风化作用过程中, Ce^{3+} 容易被氧化成 Ce^{4+} , 并通过水解沉淀而与其他 REE 产生分异, 从而造成 Ce 在剖面中上部相对富集, 形成正异常, 在土层底部 REE 富集带相对亏损, 形成负异常^[1-7]。Braun *et al.* 对西非喀麦隆 Goyoum 红土地区的地下水的研究发现, 水中含有较高的 REE(尤其 LREE), 并发现 Ce 在此地下水中明显亏损(δCe 值为 0.1~0.4)^[5]。但即便像 Goyoum 地区这样正经历强烈红土化作用(Ce 极易氧化成 Ce^{4+})的地区, 其风化流体的 δCe 值也比花溪和平坝剖面的最低值高出至少一个数量级。因此, 用 Ce^{3+} 氧化成 Ce^{4+} 并水解沉淀的分异理论不能完全解释碳酸盐岩风化壳 REE 超常富集层中 Ce 的强烈亏损。

上文一直强调, 在碳酸盐岩风化前缘处, 方解石、白云石的迅速溶解极易使溶液变为碱性, 并产生大量的 HCO_3^- (络) 阴离子。在碱性溶液中, 并不需要很高的氧化电位(一般认为 +0.3 V 就足够了) 就可以将 Ce^{3+} 氧化成 Ce^{4+} , 并很容易与 HCO_3^- 络合形成较稳定的可溶络合物, 而其他 LREE 则不易形成这样的稳定络合物^[1]。当下一次降雨时, 大量的下渗水就会将这些存在于风化前缘处的 Ce- HCO_3^- 络合物带走, 使得 Ce 在风化前缘处(包括稀土富集层底部) 与其他 REE 再次产生分异和进一步亏损。庞增铨等对乌江中上游河水的稀土元素水环境地球化学的研究可以支持这种推测; 无论是原水还是过滤水, 乌江中上游河水都不存在 Ce 的明显亏损^[24], 说明在 pH 值较高和有丰富的 HCO_3^- (络) 阴离子存在的水溶液中, Ce^{3+} 容易氧化成 Ce^{4+} , 但并不发生水解沉淀。

综上所述, Ce 在岩土界面附近的强烈亏损主要由两个过程控制: 一是剖面中上部酸性介质中的 Ce^{3+} 氧化成 Ce^{4+} , 并通过水解沉淀而与其他 REE 产生分异; 另一是在岩土界面处的碱性介质中, Ce^{3+} 被

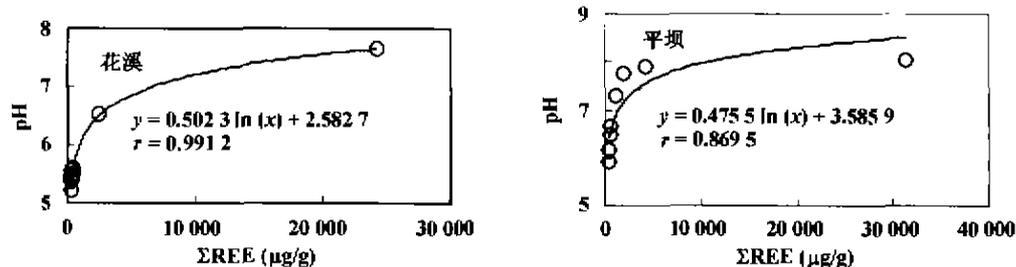


图 6 花溪、平坝碳酸盐岩风化壳下部样品 pH-REE 相关图

Fig. 6 Relationships between pH and the total REE content of the soil samples in weathering front of the Huaxi and Pingba profiles

氧化成 Ce^{4+} , 并与 HCO_3^- 络合形成稳定的络合物溶于水, 并随下渗水流走而发生分异。至于平坝剖面稀土富集层具有比花溪更低的 δCe 值, 可能还与 Ce 在基岩中的亏损和风化作用强度有关。

4 结 论

根据上面的讨论可以得到以下认识。

(1) 含 REE 极低的碳酸盐岩能够为风化壳 REE 的富集提供足够的物源。

(2) REE 在碳酸盐岩及岩土界面附近稀土富集层中呈活性态的赋存方式有利于 REE 的淋溶 (活化) 和进一步富集。

(3) 碳酸盐岩岩土界面处的碱性障是 REE 超常富集的主要原因。此碱性障在风化作用早期 (残积土形成阶段) 能有效地将碳酸盐岩风化过程中释放出来的 REE 残留下来; 在后期残积土的风化演化阶段中, 能使从上部土层中淋溶下来的 REE 离子和络合物发生吸附或分解沉淀富集。

(4) 剖面上部弱酸性介质中 Ce^{3+} 氧化成 Ce^{4+} 并发生水解沉淀, 以及岩土界面的碱性介质中 Ce^{3+} 氧化成 Ce^{4+} 并与 HCO_3^- 形成稳定的可溶性络合物随下渗水流走是形成 Ce 强烈负异常的两个主要过程。

参考文献 (References):

- [1] 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.
Wang Zhong-gang, Yu Xue-yuan, Zhao Zhen-hua, et al. Geochemistry of Rare Earth Elements [M]. Beijing: Science Press, 1990. 1~495 (in Chinese).
- [2] Nesbitt H W. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite [J]. Nature, 1979, 279: 206~210.
- [3] Duddy I R. Redistribution and fractionation of rare earth and other elements in a weathering profile [J]. Chem Geol, 1980, 30: 363~381.
- [4] 杨学明, 杨晓勇, 张培善, 等. 江西大吉山花岗岩风化壳稀土矿床稀土元素地球化学 [J]. 稀土, 1999, 20(1): 1~5.
Yang Xue-ming, Yang Xiao-yong, Zhang Pei-shan, et al. Geochemistry of REE from granite weathering crusts in Dajishan of Jiangxi Province [J]. Chinese Rare Earths, 1999, 20(1): 1~5 (in Chinese with English abstract).
- [5] 宋云华, 沈丽璞, 王贤觉. 某些岩石风化壳中稀土元素的初步探讨 [J]. 科学通报, 1987, 32(9): 695~698.
Song Yun-hua, Shen Li-pu, Wang Xian-jue. Primary study of REE in some weathering crusts [J]. Chinese Sci Bull, 1987, 32(9): 695~698 (in Chinese).
- [6] Braun J J, Pagel M, Muller J J. Cerium anomalies in lateritic profiles [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1990, 54: 781~789
- [7] Prudencio M I, Braga M A S, Gouveia M A. REE mobilization, fractionation and precipitation during weathering of basalts [J]. Chem Geol, 1993, 107: 251~254.
- [8] Braun J J, Vier J, Dupre B. Solid/liquid REE fraction in the lateritic system of Goyoum, East Cameroon: The implication for the present dynamics of the soil covers of the humid tropical regions [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1998, 62(12): 273~299.
- [9] Lottermoser B G. Rare-earth element mineralisation within the Mt. Weld carbonate laterite, Western Australia [J]. Lithos, 1990, 24: 151~167.
- [10] Braun J J, Pagel M, Herbillon A. Mobilization and redistribution of REEs and thorium in a syenitic lateritic profile: A mass balance study [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1993, 57: 4 419~4 434.
- [11] Price R C, Gray C M, Wilson R E. The effects of weathering on rare-earth element, Y and Ba abundances in Tertiary basalts from southeastern Australia [J]. Chem Geol, 1991, 93: 245~265.
- [12] 雷国良, 王长生, 钱志鑫, 等. 贵州岩溶沉积物稀土地球化学研究 [J]. 矿物学报, 1994, 14(3): 298~308.
Lei Guo-liang, Wang Chang-sheng, Qian Zhi-xin, et al. REE geochemistry of karst sediments in Guizhou Province [J]. Acta Mineral Sinica, 1994, 14(3): 298~308 (in Chinese with English abstract).
- [13] 高长林. 陕西南岭碳酸盐岩的稀土元素特征及其古海洋学意义 [J]. 地球化学, 1992, 21(4): 383~390.
Gao Chang-lin. REE geochemical characteristics of carbonate rocks in southern Qinling, Shaanxi Province and their paleo-oceanologic significance [J]. Geochimica, 1992, 21(4): 383~390 (in Chinese with English abstract).
- [14] 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, 42(5): 482~490.
Wang Shi-jie, Ji Hong-bing, Ouyang Zi-yuan, et al. Primary study on weathering and pedological processes of carbonate rocks [J]. Sci China (D), 1999, 42(5): 482~490 (in Chinese).
- [15] 陈骏, 王洪涛, 鹿化煜. 陕西洛川黄土沉积物中稀土元素及其他微量元素的化学淋滤研究 [J]. 地质学报, 1996, 70(1): 61~72.
Chen Jun, Wang Hong-tao, Lu Hua-yu. Behaviours of REE and other trace elements during pedological weathering: Evidence from chemical leaching of loess and paleosol from the Luo-chuan section in central China [J]. Acta Geol Sinica, 1996, 70(1): 61~72 (in Chinese with English abstract).
- [16] Balashov Yu A, Girin Yu P. On the reserve of mobile rare earth elements in sedimentary rocks [J]. Geochem Int, 1969, 7: 649~658.
- [17] Parekh P P, Moller P, Dulski P. Distribution of trace elements between carbonate and non-carbonate phases of limestone [J]. Earth Planet Sci Lett, 1977, 34: 39~50.
- [18] Drever I I. Weathering processes [A]. Saether O M, Caritat P. Geochemical Processes. Weathering and Groundwater Recharge in Catchments [C]. Rotterdam: A A Balkema, 1997. 3~19.
- [19] Bohn H L, Mcneal B L. Soil Chemistry [M]. New York: A Wiley-Interscience Publication, 1986. 100~115.
- [20] 林传仙, 郑作平. 风化壳淋积型稀土矿床成矿机理的实验研究 [J]. 地球化学, 1994, 23(2): 189~198.
Lin Chuan-xian, Zheng Zuo-ping. Experimental studies on metal-

- logenetic mechanism of weathering crust-leaching REE deposits in Southern China [J]. *Geochimica*, 1994, 23(12): 189 ~ 198 (in Chinese with English abstract).
- [21] 李彬, 袁道先. 碳酸盐岩区域表层岩溶带碳循环 [A]. 万国江, 等. 碳酸盐岩与环境 [C]. 北京: 地震出版社, 1995. 1 ~ 15
- Li Bin, Yuan Dao-xian. Carbon cycle in the epi-karst zones of carbonate rock areas [A]. Wau Guo-jiang, *et al*. Carbonate Rocks and Environments [C]. Beijing: Seismic Press, 1995. 1 ~ 15 (in Chinese).
- [22] 黎廷宇. 贵州岩溶地区土壤 CO₂ 的分布特征及其稳定同位素组成 [D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2000.
- Li Ting-yu. CO₂ distribution characteristics and carbon isotope compositions of the soils in karst area of Guizhou Province [D]. Guiyang: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2000 (in Chinese with English abstract).
- [23] Byrne R H, Kim K H. Rare earth precipitation and coprecipitation behavior: The limiting role of PO₄³⁻ on dissolved rare earth concentrations in seawater [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1993, 57, 519 ~ 526
- [24] 庞增铨, 吴正榭, 陈桂芳. 乌江-赤水河水系稀土元素水环境地球化学特征 [J]. 贵州工学院学报, 1992, 21(1): 41 ~ 51.
- Pang Zeng-quan, Wu Zheng-xie, Chen Gui-fang. REEs and aquatic environmental geochemistry of Wujiang-Chishui river [J]. *J Guizhou Inst Technol*, 1992, 21(1): 41 ~ 51 (in Chinese with English abstract).

Formation mechanism of the superhigh concentration of REE and the strong negative Ce anomalies in the carbonate rock weathering profiles in Guizhou Province, China

SUN Cheng-xing, WANG Shi-jie, JI Hong-bing

(State Key Laboratory of Environment Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: As well known, the REE concentration is very low in carbonate rocks. However, superhigh concentration beds of REE, where the REE concentration can be up to about 31 000 $\mu\text{g/g}$, are found at the weathering front of carbonate rock weathering profiles in Guizhou, China. The strong negative Ce anomalies are also found in those REE enrichment beds, whose δCe can be low to 0.007. The phenomena of low background, strong enrichment and strong fractionation of REE have some certain universality in the carbonate rock weathering profiles in Guizhou. According to the results of mass balance calculation, it is considered that carbonate rocks can supply enough REE sources. The soluble existing states of REE in the parent rocks and enrichment beds, which are found by chemical leaching experiments, are in favor of activation and transportation. A sudden change and narrow alkali barrier, which is considered that it is the result of rapid solution of carbonate minerals, is also found according to the variation of the pH values of samples along the weathering profiles. The alkali barrier may be the most important factor that causes the REE enrichment. During the early stage of carbonate rocks weathering, the alkali barrier can preserve the REE effectively, which is released by weathering. And the barrier can also cause the complexes and/or ions of REE that were carried from the upper part of the profile to weathering front in infiltration water to precipitate and adsorb on clay. The strong negative anomalies of Ce in the studied profiles suggest that significant fractionation has been occurred between cerium and other rare earth elements during weathering processes. The soluble Ce³⁺ is oxidized to Ce⁴⁺ and precipitates from solution as very insoluble CeO₂. Consequently, the solution shows a negative Ce-anomaly. However, there is not a weathering profile or a groundwater sample in weathering profile having such strong negative Ce-anomaly as our studied profiles. And this imply that the fractionation between cerium and other rare earth elements by oxidization from Ce³⁺ to Ce⁴⁺ and precipitation from solution can not explain the formation of the strong negative Ce-anomaly in the studied profiles entirely. In alkali solution, Ce³⁺ can be oxidized to Ce⁴⁺ easily, and it has great mobilization (compared with other light REE) results from preferential formation of complexes with carbonate ligands, which are released by dissolution of carbonate minerals at weathering front. Therefore, the fractionation between cerium and other REE is not only occurred in the upper part of the profile during the later stage of weathering, but also occurred at weathering front during the early stage of weathering.

Key words: carbonate rock; weathering front; REE superhigh concentration; strong negative Ce-anomaly; alkali barrier; formation mechanism; Guizhou Province

附表一 平坝白云岩风化壳剖面部分样品主元素含量(%)

样品号	PB-T37	PB-T30	PB-T24	PB-T6	PB-T5	PB-T4	PB-T3	PB-T2	PB-T1	PB-Y3	PB-Y2	PB-Y1
<i>d</i> (cm)	66 ~ 106	206 ~ 236	273 ~ 283	537 ~ 547	547 ~ 557	557 ~ 568	568 ~ 578	578 ~ 583	583 ~ 584	584 ~ 594	594 ~ 644	644 ~ 694
SiO ₂	33.67	34.60	35.39	37.13	32.21	35.56	33.25	36.90	34.79	0.85	1.04	1.46
TiO ₂	0.82	0.88	0.94	0.72	0.75	0.72	0.77	0.76	0.87	0.06	0.02	0.02
Al ₂ O ₃	31.96	32.44	30.53	31.92	33.16	29.58	33.40	29.67	27.53	2.38	0.47	0.05
Fe ₂ O ₃	13.23	10.16	10.28	11.32	9.72	9.64	10.94	8.60	8.85	0.76	0.06	0.10
FeO	0.17	1.44	0.82	0.98	1.48	0.76	1.06	0.60	0.55	0.10	0.05	0.05
MnO	0.03	0.04	0.03	0.06	0.10	0.39	0.40	0.29	0.57	0.03	0.004	0.004
MgO	0.70	0.82	0.92	0.80	0.90	1.30	1.10	1.30	1.70	19.00	20.5	19.90
CaO	0.20	0.30	0.10	0.50	0.50	0.41	0.40	0.60	1.40	35.6	35.20	30.60
Na ₂ O	0.47	0.42	0.27	0.45	0.58	0.45	0.49	0.83	0.18	0.06	0.04	0.06
K ₂ O	1.63	1.77	2.07	1.50	2.09	3.49	1.95	2.12	3.26	0.16	0.03	0.02
P ₂ O ₅	0.09	0.35	0.15	0.15	0.36	0.18	0.25	0.15	0.47	0.04	0.03	0.03
CO ₂										38.70	40.36	40.17
烧失量	16.81	15.91	17.77	14.10	17.50	16.84	15.35	17.34	18.88	1.70	1.40	6.70
总量	99.28	99.13	99.27	99.63	99.35	99.32	99.36	99.16	99.05	99.44	99.20	99.16

注: 样品号和取样深度 *d* 见图 2。

附表二 花溪灰岩风化壳剖面部分样品主元素含量(%)

样品号	HY1	HY2	HY3	HT1	HT2	HT3	HT4	HT5	HT6	HT7	HT11	HT16
SiO ₂	4.47	5.57	6.12	48.70	44.36	41.90	44.54	42.14	44.22	41.37	43.09	40.54
TiO ₂	0.32	0.45	0.47	1.27	1.25	1.50	1.65	1.50	1.05	1.27	1.37	1.22
Al ₂ O ₃	0.47	0.71	2.43	18.66	23.62	26.45	24.33	26.69	25.98	26.58	27.37	28.34
Fe ₂ O ₃	0.62	0.60	0.80	8.42	10.00	10.90	10.15	10.65	9.50	11.43	10.34	10.75
FeO	0.10	0.16	0.18	0.48	0.53	0.20	0.55	0.35	0.50	0.17	0.56	0.35
MnO	0.001	0.01	0.02	0.18	0.16	0.21	0.34	0.24	0.13	0.37	0.09	0.15
MgO	1.20	0.70	0.70	1.50	1.20	1.10	1.10	1.10	1.12	1.20	1.20	1.20
CaO	52.10	51.50	50.02	1.80	0.50	0.10	0.30	0.20	0.30	0.50	0.22	0.32
Na ₂ O	0.12	0.11	0.12	0.35	0.55	0.56	0.25	0.26	0.21	0.59	0.39	0.71
K ₂ O	0.42	0.51	0.61	5.70	4.78	2.25	2.35	2.21	2.01	2.46	2.04	2.05
P ₂ O ₅	0.37	0.13	0.20	0.67	0.50	0.40	0.41	0.63	0.37	0.47	0.40	0.40
CO ₂	38.70	38.40	38.00									
烧失量	0.45	0.65	0.22	11.75	11.89	14.10	14.00	14.01	14.35	13.45	12.32	13.49
总量	99.34	99.50	99.89	99.48	99.34	99.67	99.97	99.98	99.74	99.86	99.39	99.52

注: 样品号和取样深度 *d* 见表 2; HY1、HY2 和 HY3 分别为研究剖面新鲜基岩、风化石灰岩和岩粉样品, HT1 ~ HT16 为从岩石界面到表土层的土样编号。

附表三 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(%)对比

样品号	取样深度(m)	石英	长石	伊利石	高岭石	蒙脱石	绿泥石	锐钛矿	针铁矿
HT18	0.20 ~ 0.80	45.86	-	22.41	4.41	4.02	6.05	6.33	8.00
HT12	2.30 ~ 2.50	51.98	6.45	21.12	6.59	-	3.52	3.69	4.27
HT6	3.90 ~ 4.10	48.22	6.86	25.21	5.07	2.13	3.56	5.36	3.59
HT2	4.90 ~ 4.98	28.01	36.68	17.65	2.58	3.19	6.04	2.08	3.75
HT1	4.98 ~ 5.00	22.39	39.60	19.15	5.16	2.42	5.81	1.89	3.15
HYT3	5.00 ~ 5.10	36.73	41.32	15.10	1.72	2.54	-	2.61	-
HYT1	5.50 ~ 5.60	39.99	41.52	12.13	2.22	2.48	-	1.65	-

注: HYT1 和 HYT3 分别为新鲜基岩和岩粉样的酸不溶物, HT1 ~ HT18 为从岩石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; “-”代表未检测出。

附表四 花溪剖面部分样品特征微量元素对比值

样品号	HY1	HY3	HT1	HT2	HT4	HT6	HT9	HT12	HT15	HT18
Ti/Zr	66.83	58.17	63.62	63.32	67.08	60.62	62.70	60.49	63.56	64.40
Nb/Ta	14.45	11.62	12.54	13.63	14.58	13.78	13.74	13.54	14.31	14.09
Zr/Hf	29.33	25.60	25.95	29.98	30.79	31.00	31.05	30.44	30.83	30.50

注: HY1 和 HY3 分别为研究剖面新鲜基岩和岩粉样品, HT1 ~ HT18 同附表三注。