

黔中白云岩风化剖面微量元素的地球化学特征

张风雷¹, 季宏兵^{1,2,*}, 魏晓¹, 李道静¹

(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 550002;

2. 首都师范大学资源环境与 GIS 北京市重点实验室, 北京 100037)

摘要:本研究是为了探讨微量元素在化学风化作用下的迁移特征及分布规律并讨论碳酸盐岩地区红色风化壳的物源问题。我们选择了贵州省遵义市新浦镇的一处发育完好的原生白云岩上覆红土剖面作为研究的对象。以 Zr 作为不活化元素, 我们得到以下的认识: 1) 该白云岩上覆红土剖面是原地形成的淋滤剖面, 微量元素的迁移系数在红土剖面中的变化都具有很好的规律性。元素对 Nb-Ta、Zr-Hf 和 Y-Yb 的相关性很强, 其可以作为上覆土层物质非多来源的证据, 而单一物源与下伏岩石高度相关, 那么可以推断所研究的土壤来源于下覆碳酸盐岩的风化。2) 在整个剖面中, 大部分微量元素在风化过程中都表现出富集的特性, 尤其在岩-土界面处达到最大化, 这显示出了风化淋滤的过程。Nb、Ta、V 和 Hf 是相对不活化的元素。3) 轻稀土元素在岩土界面的富集系数是大于重稀土元素的, 这表明轻稀土元素在淋滤过程中更易于迁移。此外, 铁质壳对相关微量元素有着富集的作用。总之, 本次的研究结果对探讨喀斯特地区红土型风化壳的物质来源问题有着重要的指示意义。

关键词:微量元素; 白云岩; 风化剖面; 质量迁移系数; 贵州

中图分类号: P595 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2014)05-0611-09

自 20 世纪 60 年代至今, 国内外已有大量关于微量元素在风化剖面演化中的地球化学行为的研究^[1-6]。而我国云贵高原碳酸盐岩的风化演化过程又具有特殊性, 在长期的风化过程中所形成的风化壳俨然已成为一种重要的研究对象^[7]。云贵高原自新生代以来一直处于陆相的环境, 发育了广布的夷平面和红色岩溶性风化壳^[8], 目前对它们的形成过程及物质来源没有统一的认识。

有些学者认为红土是风成的或者水成的, 也有学者认为是碳酸盐岩中所含的粘土等一些不溶物残留下来的^[9]。美国学者 Monroe(1986)^[10]提出过红土交代石灰岩的成因观点。李景阳等(1998)^[11]提出过溶蚀-交代成土作用的观点, 并发现了红土风化壳中保留了下伏母岩的结构构造现象。廖芝玲(2005)^[12]提出红粘土的形成是碳酸盐岩地表岩溶作用和红土化作用共同作用的结果。季宏兵等(2011)^[13]亦提出红土风化壳是下伏母岩原位风化的结果。本文希望借助微量元素的迁移特征来探讨

风化壳的成因。目前, 有多种方法用来研究元素的地球化学活性, 主要的有以下两种。一是研究风化剖面的地球化学及矿物学特征^[14]; 二是研究剖面中孔隙流体的地球化学特征^[15]。然而, 目前涉及到微量元素在喀斯特红土中分馏及分布的研究还是比较少的^[16-18]。喀斯特上覆红土中微量元素的活性以及分布还是存在很多疑问, 比如它们是如何分馏的以及分馏的量是多少和影响因素。本研究对黔中地区碳酸盐岩上覆红土剖面元素迁移的研究将是一个很好的补充。

本次研究的主要目的是归纳微量元素在白云岩上覆红土剖面演化过程中的地球化学特征以及探讨云贵高原在温暖湿润亚热带气候条件下的红土成因。重点是研究微量元素在风化过程中的分馏及富集行为。研究人员选取了贵州省遵义市新浦镇一处娄山关群的白云岩上覆红土剖面, 主要分析了剖面中微量元素的分布及迁移系数, 并认为该处红土的物源为下伏的白云岩, 该白云岩上覆红土剖面是原

收稿日期: 2013-12-16; 改回日期: 2014-3-26

基金项目: 中国科学院“百人计划”择优项目(Y3CR040000); 国家自然科学基金项目(41073096)。

第一作者简介: 张风雷(1988-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为环境地球化学。E-mail: zfl630119@sina.com.

* 通讯作者: 季宏兵, 男, 博士, 研究员。E-mail: jih_0000@126.com.

地形成的。

1 研究区域及剖面

如图1所示,所研究的白云岩风化剖面位于贵州省遵义市新蒲镇,坐标为: $27^{\circ}42'4.18''N$, $107^{\circ}02'15.41''E$,海拔 875 m。研究区受季风影响显著,冬季气温最低达到 -7.1° ,夏季气温最高达到 38.7° ,年平均温度 15.1° ,年降水量范围为 $1000 \sim 1150$ mm(据遵义市气象局)。

研究区沉积地层发育齐全,不仅分布广泛,岩类繁多,且形成环境变异多姿、相带发育齐全,其中碳酸盐岩最为发育。火成岩出露面积不大,分布零星,但岩类较多,属性较全,超基性-基性-中性-酸性的岩石皆可见及,尤以基性岩发育最佳。变质岩以层状浅变质岩系为主,属绿片岩相。在长达 10 多亿年的地质历史时期中,构造经历了武陵、雪峰、加里东、华力西-印支和燕山-喜马拉雅等 5 个阶段,构造运动既有激烈的褶皱运动,又有缓和的升降运动(据贵州省地矿局)。该地区红土剖面分布比较广泛,尤以厚型剖面为主。剖面的土壤颜色以砖红色、黄色和杂色为主。所研究的碳酸盐岩上覆剖面为一套巨厚型的红土型剖面,它是寒武系娄山关群白云岩经过自然风化而形成的(见图2)。剖面上下分层明显,可排除是外来堆积物所形成的(见讨论部分),因此可认为其受人为影响因素较小。

2 样品采集

所有的样品皆采集于寒武系娄山关群的一套风化剖面,样品点分布如图2所示。岩粉层厚 5 cm 左右;巧克力层厚度为 5 cm;铁质壳层厚度为 8 cm 上下;表层土厚度为 50 cm 不等;残余土厚度为 7 m 上下。白云岩基岩、半风化基岩及岩粉分别采集了一个样品,岩土界面采集了两个样品,铁质壳层采了一个样品,加上土壤样品共采集了 54 个样品。岩土界面处黑紫色残积土层的样品是相连采样的,每个样品垂直厚度 2.5 cm。其它的样品采样间隔皆为 10 cm。剖面深度为 7.65 m,由于边坡有着近 80° 的倾角,所以可以认为本次采样的剖面是垂直的。

3 分析方法

所有样品的密度都是用石蜡法测定的。此外,所有的样品(1 kg 左右)皆在烘箱中进行烘干及磨成 200 目以备后面的分析。微量元素的含量是用四级感型电感耦合等离子体质谱仪(Q-ICP-MS)测定的,分析结果如表1所示。

元素在风化层及原岩中的浓度通常会有下面的关系式^[19]。

$$\frac{C_{j,w}}{C_{j,p}} = \frac{\rho_p(1 + \tau_j)}{\rho_w(1 + \epsilon_j)} \quad (1)$$

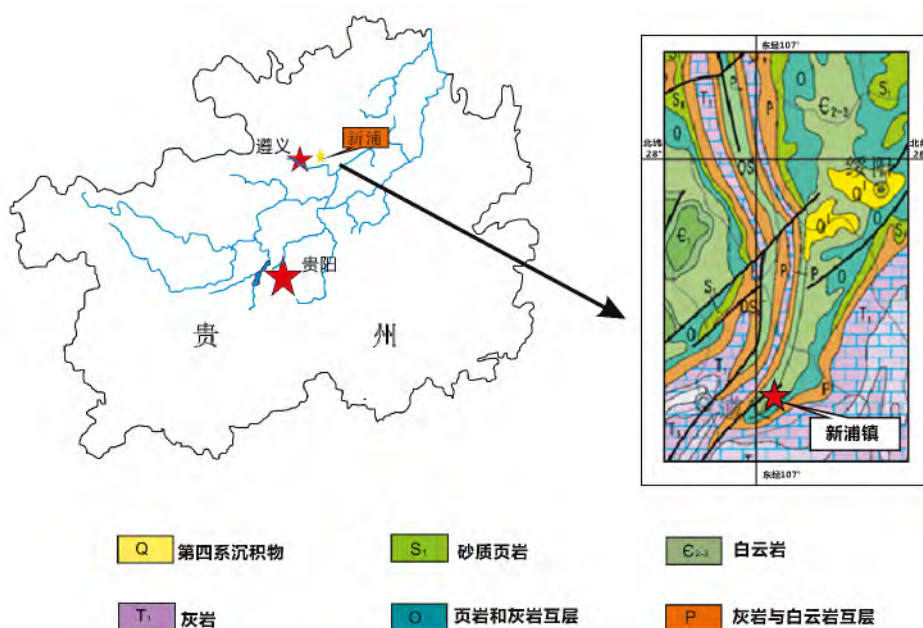


图1 研究区地理位置及岩性概略图

Fig. 1 Sketch of geographic position and lithology in the study area

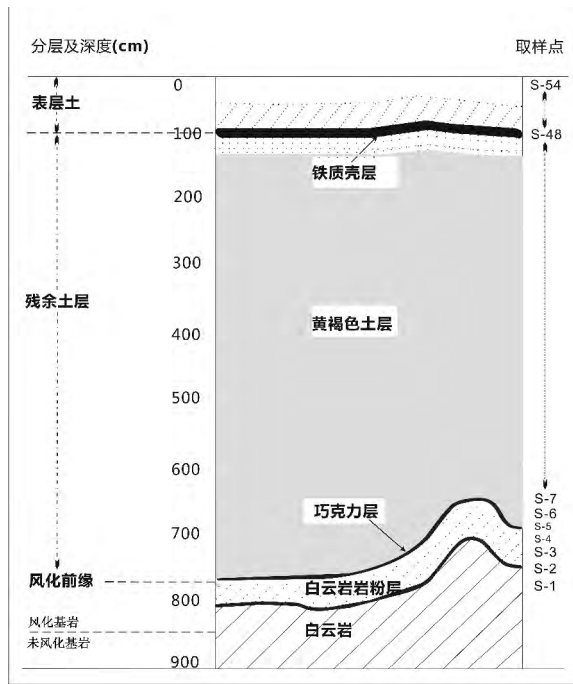


图 2 取样图解及剖面分层示意图

Fig. 2 Sketch of sampling position and differential profile

$$\epsilon_j = \frac{\rho_p C_{i,p}}{\rho_w C_{i,w}} - 1 \quad (2)$$

$$\tau_j = \frac{C_{j,w} C_{i,p}}{C_{j,p} C_{i,w}} - 1 \quad (3)$$

其中, $C_{j,w}, C_{j,p}$ 分别为活化元素 j 在风化层及原岩中的浓度; $C_{i,w}, C_{i,p}$ 分别为不活化元素 i 在风化层及原岩中的浓度; ρ_p, ρ_w 分别为单一样品在原岩及风化层中的密度。 ϵ_j 为样品的体积变化系数, 如果 $\epsilon_j > 0$, 表示原岩在风化过程中发生了膨胀; 如果 $\epsilon_j < 0$, 表示原岩在风化过程中发生了萎缩; 那么, $\epsilon_j = 0$ 则表示原岩的风化是等体积的风化过程。 τ_j 代表活化元素 j 在风化过程中的元素迁移系数。 $\tau_j > 0, = 0$

及 < 0 分别表示元素与 i 前相 j 在风化过程中是富集、不变和亏损的。

4 结果

4.1 稀土元素

稀土元素在原岩中的总含量为 $11.75 \mu\text{g/g}$, 其中轻稀土元素 (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm 和 Eu) 的总含量为 $5.82 \mu\text{g/g}$, 重稀土元素 (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y 和 Sc) 的总含量为 $5.93 \mu\text{g/g}$ (表 1)。此外, 岩土界面处和表层土中稀土元素的总量分别为 $618.86 \mu\text{g/g}$ 和 $232.22 \mu\text{g/g}$ 。图 3 表示的是稀土元素-上地壳 (UCC)^[20] 的配分模式图。从剖面原岩风化成表层土的过程中, 稀土元素-上地壳 (UCC) 的配分值显示出逐渐增大的过程。白云岩基岩 Eu 异常值^[20] 为 0.92。白云岩基岩、半风化白云岩及岩粉的 Ce 异常值分别为 0.64、0.25 和 0.13, 表明风化过程中泥质的逐渐增加^[20]。 $(\text{La}/\text{Yb})_n, (\text{La}/\text{Sm})_n$ 和 $(\text{Gd}/\text{Lu})_n$ 的范围分别为 0.76~2.42、0.24~1.33 和 0.80~3.11。稀土元素在剖面中的分布规律皆具有很好的规律性。在原岩风化成残余土乃至表层土的过程中, 稀土元素的含量呈现出累积-减少的趋势, 其中在岩-土界面处达到富集最大化 (图 4)。轻稀土元素在岩土界面处的富集系数大于重稀土元素。轻、重稀土元素之间, 富集系数则随着原子系数的增加而增大。

4.2 高场强元素 (HFSE)

高场强元素如 Nb, Ta, Zr, Hf, Th, Sc, U 和 Y 在本文中用来进行迁移特征的研究。这些元素地球化学性质一般较稳定, 不易受变质、蚀变和风化作用等的影响。其迁移系数相对来说在剖面内变化不是很大, 但一般在岩土界面处达到最大值 (图 5)。

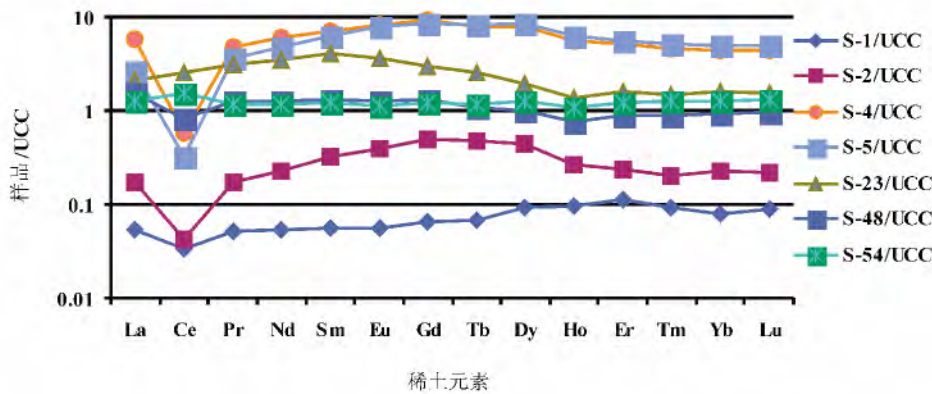


图 3 相关样品的稀土元素-上地壳配分模式图

Fig. 3 REE patterns of the relevant samples (sample/upper crust)

它们在原岩、半风化基岩和岩土界面土层中的总含量分别为 $9.67 \mu\text{g/g}$ 、 $11.54 \mu\text{g/g}$ 和 $284.92 \mu\text{g/g}$ 。Nb-Ta 和 Zr-Hf 两个元素对具有很强的线性相关性。在本研究中,不易活化的元素有 Zr, Nb, Hf, 其中 Nb 是最不易风化的元素, 迁移系数仅在 ± 0.3

内变化。

4.3 其它主要微量元素

我们研究的其它主要微量元素有 V, Cu, Cr, Sb, In, Ga, Ni, As, Mo, W, Sr 和 Co。V-Cu, Cr-Sb, In-Ga 这三个元素对具有相似的特点。Ni, As, Mo,

表1 白云岩风化剖面部分样品的元素迁移系数
Table 1 The mass transfer coefficients of a part of samples

元素	S-1	S-3	S-4	S-18	S-28	S-38	S-48	S-54	
稀土元素	La	0.00	1.77	1.50	0.19	-0.33	-0.16	-0.15	-0.73
	Ce	0.00	-0.35	-0.60	3.05	1.47	1.44	-0.25	-0.48
	Pr	0.00	2.45	1.08	0.83	-0.22	-0.10	-0.27	-0.75
	Nd	0.00	3.08	1.57	0.99	-0.16	-0.10	-0.31	-0.75
	Sm	0.00	3.34	1.90	1.25	-0.06	-0.15	-0.29	-0.76
	Eu	0.00	3.78	2.38	1.04	-0.10	-0.18	-0.30	-0.77
	Gd	0.00	3.32	2.22	0.58	-0.22	-0.30	-0.40	-0.79
	Tb	0.00	2.57	1.70	0.21	-0.43	-0.44	-0.51	-0.8.
	Dy	0.00	1.19	0.94	-0.31	-0.65	-0.66	-0.67	-0.84
	Ho	0.00	0.37	0.30	-0.55	-0.77	-0.75	-0.76	-0.87
	Er	0.00	0.11	0.06	-0.55	-0.77	-0.75	-0.76	-0.87
	Tm	0.00	0.06	0.16	-0.51	-0.73	-0.70	-0.70	-0.84
	Yb	0.00	0.25	0.31	-0.37	-0.65	-0.64	-0.64	-0.82
	Lu	0.00	0.11	0.11	-0.45	-0.69	-0.68	-0.67	-0.83
高场强元素及其它微量元素	Sc	0.00	-0.32	-0.33	0.23	-0.19	0.01	0.17	-0.73
	V	0.00	-0.10	-0.17	0.00	-0.26	-0.04	0.02	-0.66
	Cr	0.00	1.93	3.43	3.45	1.61	2.75	3.92	0.62
	Co	0.00	-0.78	-0.89	-0.81	-0.76	-0.31	-0.88	-0.93
	Ni	0.00	-0.83	-0.94	-0.84	-0.88	-0.84	-0.85	-0.97
	Cu	0.00	-0.34	-0.23	-0.03	-0.34	0.02	0.04	-0.67
	Ga	0.00	0.35	0.49	1.15	0.48	0.84	0.89	-0.39
	As	0.00	-0.85	-0.95	-0.93	-0.95	-0.94	-0.92	-0.98
	Rb	0.00	0.01	0.19	0.37	-0.16	0.04	0.02	-0.60
	Sr	0.00	-0.84	-0.96	-0.99	-0.99	-0.99	-0.99	-0.99
	Y	0.00	-0.59	-0.65	-0.88	-0.93	-0.92	-0.93	-0.94
	Zr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Nb	0.00	-0.08	0.04	0.07	-0.18	-0.07	-0.07	-0.21
	Mo	0.00	-0.88	-1.00	-1.03	-1.03	-1.06	-1.05	-1.01
	In	0.00	-0.04	-0.12	1.02	0.44	1.04	1.35	-0.23
	Sb	0.00	3.46	4.11	2.47	2.59	1.92	2.14	0.16
	Hf	0.00	0.29	0.20	0.11	0.05	0.06	0.22	0.04
	Ta	0.00	-0.57	-0.55	-0.56	-0.63	-0.61	-0.57	-0.69
	W	0.00	-0.88	-0.98	-0.99	-0.99	-0.99	-1.00	-0.99
	Th	0.00	-0.13	-0.20	0.17	-0.17	0.17	0.45	-0.53
U	0.00	-0.33	-0.38	-0.35	-0.26	-0.09	0.01	-0.66	
密度	2.73		1.61	1.74	1.38	1.20	1.71	1.64	
ΣREE	11.75	145.42	618.86	603.20	463.85	449.00	192.28	232.23	
LREE/HREE	0.98	3.03	2.53	7.01	6.82	6.37	3.24	3.49	
其他指标	(La/Yb) _n	0.69	1.53	1.32	0.31	1.34	1.63	1.64	1.03
	(La/Sm) _n	0.92	0.60	0.80	2.49	0.66	0.91	1.10	1.02
	(Gd/Lu) _n	0.80	3.11	2.33	2.31	2.03	1.75	1.47	0.99
	Ce 异常	0.64							
	Eu 异常	0.92							

W 和 Sr 的迁移系数在残余土及表层土中的值都很接近-1(见图 5),这说明它们是极易迁移的。Co 的迁移特点是非常特殊和复杂的。它们在原岩、半风化基岩和岩土界面土层中的总含量分别为 131.55 $\mu\text{g/g}$ 、170.55 $\mu\text{g/g}$ 和 554.4 $\mu\text{g/g}$ 。

5 讨论

5.1 稀土元素

稀土元素在原岩中的总含量为 11.75 $\mu\text{g/g}$ 。分析稀土数据的方法普遍是稀土的配分模式图及稀土元素的比率。图 3 表示的是相关样品的稀土元素-地壳(UCC)^[20]的配分模式图。总体来说,从原岩到表层土,标准值呈变大然后减小的趋势。原岩和半风化基岩的标准值都小于 1,岩土界面土层的标准值则很高(8 左右),然而残余土及表层土的标准值低了许多,达到了 1 左右。这个过程表达了风化过程中,稀土元素经历了相对富集的过程。

稀土元素的迁移系数具有很高的规律性,这显

示了稀土元素之间具有相似的地球化学迁移特征(图 4)。轻稀土元素与重稀土元素的迁移规律是相似的,但是富集及亏损的量却是有很大区别的。在整个剖面的演化过程中,由原岩-岩土界面-残余土到表层土,轻稀土元素与重稀土元素都表现出富集-亏损的规律。它们皆在岩土界面处达到富集最大化,之后富集程度则会渐渐减小,在残余土内达到负值,并在表层土顶端处达到最小(接近于-1)。这种规律表现出了元素在风化淋滤过程中所体现出的不同性质。元素的迁移系数在残余土中何处达到负值更是直观表达出元素的迁移活性的大小。轻稀土元素如 La、Pr、Nd、Sm、Eu 的迁移系数一般会在剖面的中部达到负值,而重稀土元素的情况则相对复杂的多。Tb、Gd 的迁移系数是在剖面中部达到负值的,而 Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 的迁移系数都是在剖面下部达到负值的,这表明后者的迁移活性要大于前者。Y 则经历了亏损-富集-亏损的过程,这与其它元素的规律是不一样的。

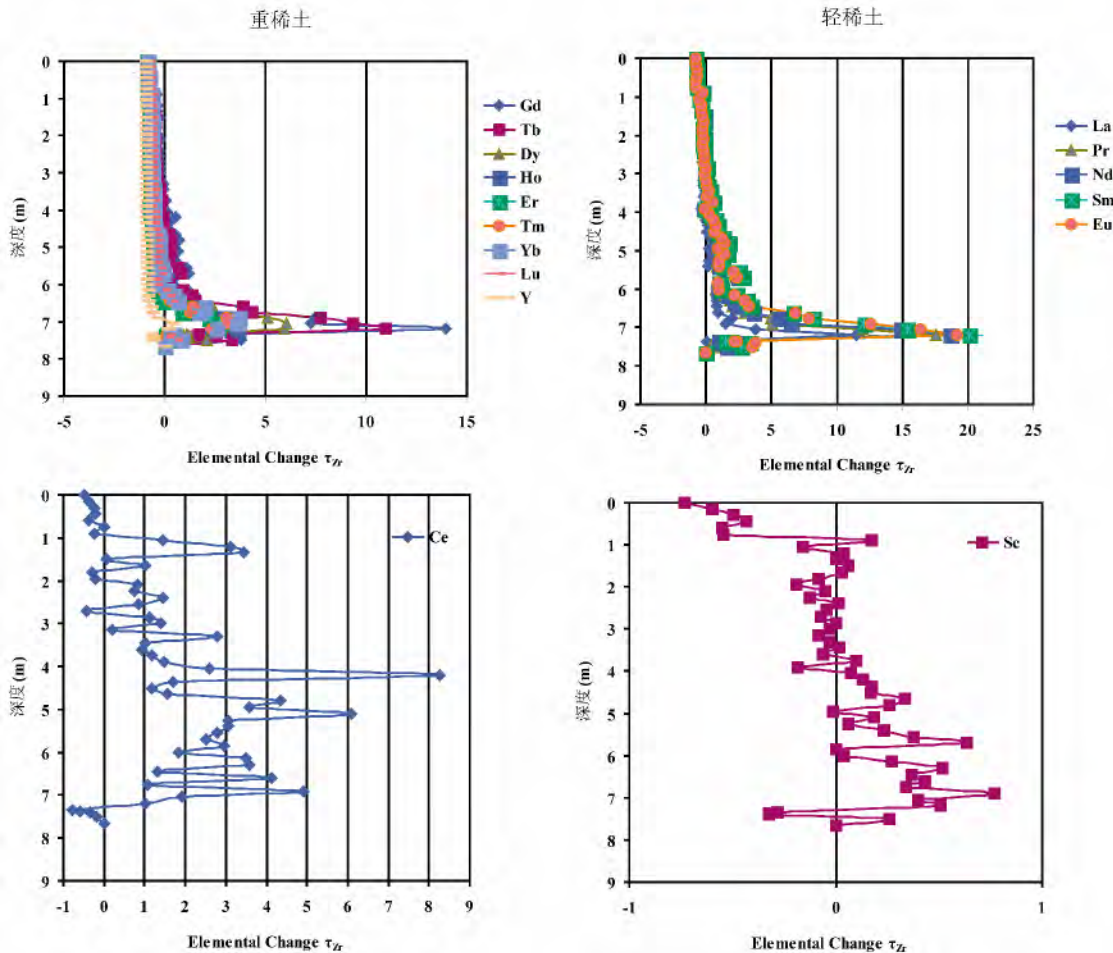


图 4 稀土元素的迁移系数及对比

Fig. 4 Mass transfer coefficients of REE elements

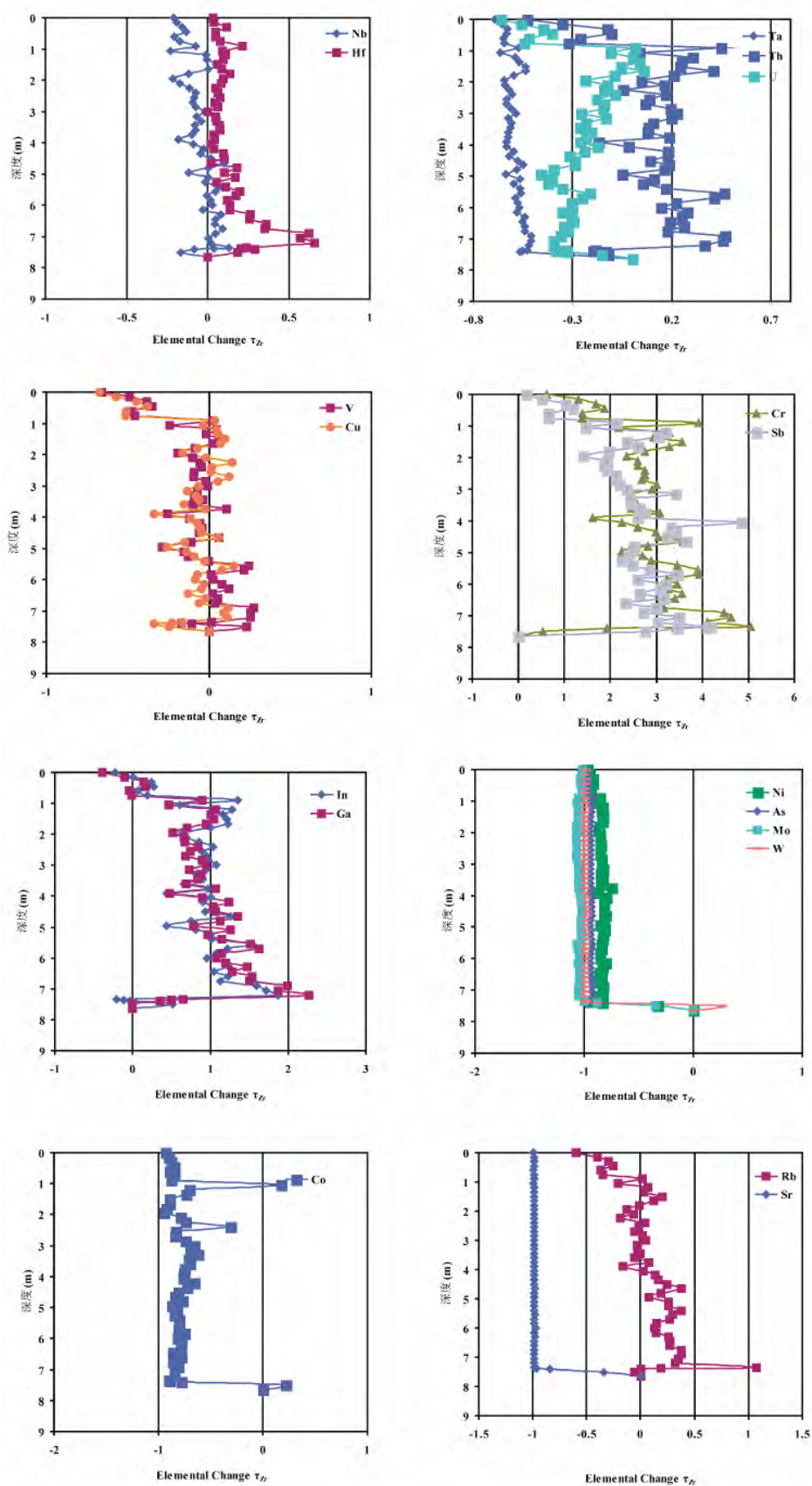


图5 高场强元素及其它微量元素的迁移系数及对比

Fig. 5 Mass transfer coefficients of HFSE and other trace elements

轻稀土元素在岩土界面的富集系数是大于重稀土元素的。轻稀土元素的富集系数多在 12~20 之间,而重稀土元素除了 Tb、Gd 的富集系数达到了 10 以外,其它元素的富集系数多数在 5 以下。这表明总体上,重稀土元素的迁移活性是低于轻稀土元素的。此外,在岩-土界面处,从 La、Pr、Nd、Sm 到 Eu,随着元素原子系数的增大最大富集系数是依次增大的,这表明元素的迁移活性也是逐步增大的。对于重稀土元素,从 Dy、Ho、Er、Tm、Yb 到 Lu,元素的最大富集系数亦是依次增大的,这表明它们的迁移活性也是逐步增大的。但是对于单一元素,它们则经历了相似的富集-亏损过程。岩-土界面土层是它们共同的富集层。

5.2 高场强元素(HFSE)

典型的高场强元素如 Nb、Ta、Zr、Hf、Th、Sc、U、Y 等皆在本文中有所描述。这些元素地球化学性质一般较稳定,不易受变质、蚀变和风化作用等的影响,其在风化剖面中的分布亦比较稳定。图 6 展示了经过线性分析具有线性相关的元素对的具体情况,其中 Nb-Ta、Zr-Hf 和 Y-Yb 具有很强的相关性,这表示它们在风化过程中具有很好的化学性质耦合性。这些元素对的出现可以证明该剖面是原生的,没有其它物质的明显加入^[21]。图 5 也展示了相关元素的迁移系数变化情况。总体上来说,Nb、Ta、Hf 的化学性质比较稳定,所以其具有较为稳定的迁移系数;而 Th、Sc、U 的迁移系数则相对不是很稳定,规律性也没那么强,这表明 Th、Sc、U 的性质比 Nb、Ta、Hf 活泼。Y 则具有跟稀土元素类似的规律,在由原岩演变成表层土的过程中,经历了富集-亏损的过程。不活化元素是一个相对的概念,它的活化性在地球化学过程中是经常改变的。例如,对于 Th 元素,Braun 等(1998)^[22]认为在红壤中是不易活化的,但是土壤中有机的增加会加强它的活化性。此外,Nesbitt 和 Markovics(1997)^[23]认为 Th 在花岗闪长岩的风化过程中是易于风化的。在本研究中,不易活化的元素有 Zr、Nb、Hf。其中 Nb 是最不易风化的元素,迁移系数仅在±0.3 内变化。

5.3 其它主要微量元素

我们研究的其它只要微量元素有 V、Cu、Cr、Sb、In、Ga、Ni、As、Mo、W、Sr 和 Co。V-Cu、Cr-Sb、In-Ga 是三对很好的元素对,它们的迁移系数所表现出的规律和大小皆具有很好的耦合性(见图 5),这是因为它们的化学性质具有很好的对比性。Ni、

As、Mo、W 和 Sr 的迁移系数都有相似的特点,它们在残余土及表层土中的值都很接近-1(见图 5),这是因为它们在剖面的淋滤演化中是极易迁移的。Co 的迁移特点亦是非常特殊的,其在岩-土界面处有一定的富集,但在残余土和表层土中又是极度的亏损,不同的是,它在铁质壳附近又有一定的富集,这显示了铁质壳与 Co 之间的相互作用。除了 Co 之外,铁质壳附近 Th、U、Sc、和 Cr 也存在少量的富集,这表明 Fe 元素与它们的活性有一定的耦合性。

5.4 对红土成因的认识

所研究的剖面在分层上来说是非常具有原生剖面特点的,从原岩-岩土界面-残余土-铁质壳层到表层土层都是比较完整的,这点可以佐证本剖面不是堆积的结果,而是具有一定演化年限的完整碳酸盐岩风化壳。此外,从元素迁移的角度,大部分的微量元素都经历了岩土界面处富集、表层土亏损的演化过程,这是符合原生剖面特征的,亦可作为该剖面是原地风化淋滤产物的证据。此外,对于单个微量元素,它们在剖面的分布以及迁移系数的变化都是具

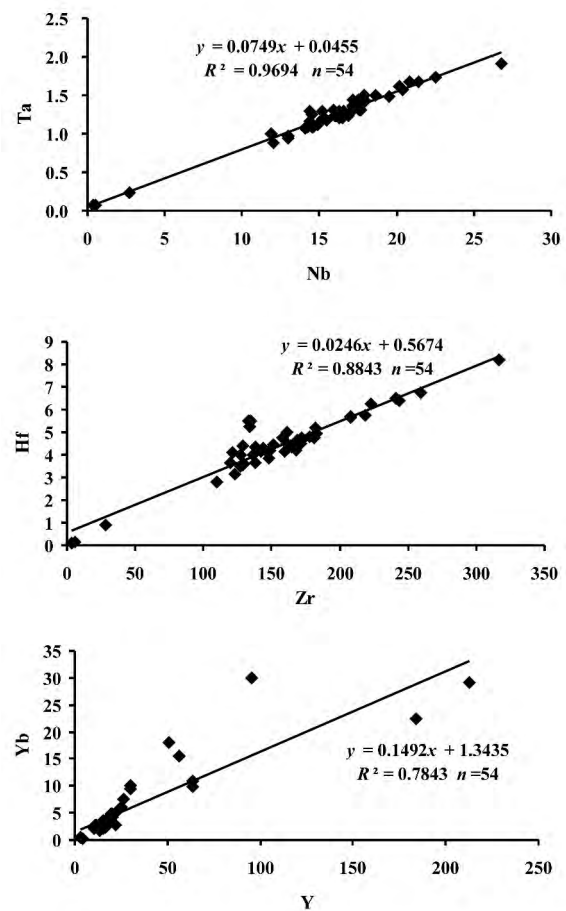


图 6 相关元素的线性相关分析图

Fig. 6 Linear correlation analysis of relevant elements

有规律性的,这也可以否认该剖面有明显外来物质的加入。同样,具有很强相关性的元素对 Nb-Ta、Zr-Hf 和 Y-Yb 亦可证明此剖面没有其它物质的明显加入^[21]。而对于该剖面,后期风化对微量元素迁移规律的改变较小。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。故所研究的红土型风化剖面对下伏白云岩基岩是具有一定的继承性关系的。

6 结 论

以不活化元素作为基本元素来评价活化元素迁移性质的方法是可靠的。本研究是以 Zr 作为不活化元素来计算其它元素的迁移系数。在本研究的剖面内,几乎所有的微量元素有着相似迁移性质,它们都会在残余土及表层土中有一定的富集并在岩土界面处达到富集最大化,但是也有例外的情况。

1)对于稀土元素,它们在风化过程中是易于迁移和分馏的,但是总体上轻稀土元素在淋滤过程中的活性是大于重稀土元素的。此外,在岩-土界面

处,从 La、Pr、Nd、Sm 到 Eu,元素的最大富集系数是依次增大的,这表明随着原子系数的增大它们的迁移活性也是逐步增大的。对于重稀土元素,从 Dy、Ho、Er、Tm、Yb 到 Lu,它们的迁移活性亦是逐步增大的。

2)高场强元素相对于其它元素是不易活化的,但它们之间的活化性质又是不一样的。

3)此外,V、Hf 和 Nb 是活性相对稳定的元素。Ni、As、W、Mo 和 Sr 的迁移系数近乎为-1,说明它们的化学性质很活泼,极易迁移。Co、Th、U、Sc 和 Cr 在铁质壳层的迁移系数和浓度都有着一定的增大,这说明铁质壳对相关元素的富集有着一定的作用。

4)相关性很强的元素对 Nb-Ta、Zr-Hf 和 Y-Yb 的存在,可以作为鉴别该风化壳没有后期堆积的依据。此外,微量元素的迁移系数在剖面中的变化都具有很好的规律性,这与白云岩在淋滤过程中所表现出的特征是一致的,可以作为判断该地区碳酸盐岩风化壳是原地风化淋滤而成的依据。

参 考 文 献

- [1] 高效江,章申,王立军,等. 赣南富稀土景观中稀土元素的土壤地球化学特征[J]. 土壤学报, 1999, 36(4): 492-498.
- [2] 陈志澄,庄文明. 试论有机质在华南花岗岩风化 REE 溶出、迁移和富集中的作用[J]. 地球化学, 1994, 23(2): 168-178.
- [3] 陈志澄,俞受望,符群策,等. 风化壳稀土矿有机成矿机理研究[J]. 中国稀土学报, 1997, 15(3): 244-251.
- [4] 王世杰,季宏兵,孙承兴. 贵州平坝县白云岩风化壳中稀土元素分布特征之初步研究[J]. 地质科学, 2001, 36(4): 474-480.
- [5] Gleyzes C, Tellier S, Astruc M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: A review of sequential extraction procedures[J]. Trends Anal Chem, 2002, 21(6/7): 451-467.
- [6] 顾兆炎,郭正堂, Lal D, 等. 黄土和红粘土中宇宙成因核素定年的潜力:¹⁰Be 浓度与化学成分的关系[J]. 第四纪研究, 2006, 26(2): 244-249.
- [7] 徐则民,唐正光. 石灰岩腐岩的基本特征及其形成机制[J]. 地质论评, 2007, 53(3): 421-428.
- [8] 黄镇国,杨绥华. 中国南方红色风化壳[M]. 北京:海洋出版社,1996: 0-228.
- [9] 宋焕荣,黄尚瑜. 碳酸盐岩与岩溶[J]. 矿物岩石, 1988, 8(1): 9-17.
- [10] Monroe W H. Examples of the replacement of limestone by clay[J]. Mississippi Geology, 1986, 7(1): 1-6.
- [11] 李景阳,朱立军,陈筠. 贵州碳酸盐岩石风化壳稀土元素分布特征[J]. 中国岩溶, 1998, 17(1): 15-24.
- [12] 廖义玲. 碳酸盐岩地表岩溶与红粘土[J]. 地球与环境, 2005, 33(4): 13-19.
- [13] 季宏兵,王世杰. 黔中白云岩风化剖面的铅同位素组成及物源的指示[J]. 地质论评, 2011, 57(1): 109-117.
- [14] White A F. Surface chemistry and dissolution kinetic of glassy rocks[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1983, 47(4): 805-816.
- [15] Phillips R D, Rojstaczer S. Chemical weathering in a region of active orogeny: Pescadero creek watershed, California [J]. Global Biogeochemical Cycles, 2001, 15(2): 383-391.
- [16] 孙承兴,王世杰,周德全. 碳酸盐岩酸不溶物作为贵州岩溶区红色风化壳主要物质来源的证据[J]. 矿物学报, 2002a, 22(3): 235-242.
- [17] 孙承兴,王世杰,刘秀明,等. 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, 2002b, 22(2):

- 126—132.
- [18] 孙承兴, 王世杰, 季宏兵. 碳酸盐岩风化成土过程中 REE 超常富集 Ce 强烈亏损的地球化学机理[J]. 地球化学, 2002c, 31(2): 119—128.
- [19] Brimhall G H, 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]. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 1987, 51(3): 567—587.
- [20] Taylor S R, McLennan S M. The geochemical evolution of the continental crust[J]. *Reviews of Geophysics*, 1995, 33(2): 241—265.
- [21] Gong Q, Zhang G, Zhang J, *et al.* Behavior of REE fractionation during weathering of dolomite regolith profile in Southwest China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2010, 84(6): 1447—1469.
- [22] Braun J J, Viers J, Dupre B, *et al.* Solid/liquid REE fractionation in the lateritic system of Goyoum, East Cameroon: the implication for the present dynamics of the soil covers of the humid tropical regions[J]. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 1998, 62(2): 273—299.
- [23] Nesbit H W, Markovics G. Weathering of granodioritic crust, long-term storage of elements in weathering profiles, and petrogenesis of siliciclastic sediments[J]. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 1997, 61(8): 1653—1670.

Geochemical Characteristics of Trace Elements in a Dolomite Weathering Profile in Central Guizhou Province

ZHANG Feng-lei¹, JI Hong-bing^{1,2,*}, WEI Xiao¹, LI Dao-jing¹

(1. The State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Resource, Environment and GIS Key Laboratory of Beijing City, Department of Geography, Capital Normal University, Beijing 100037, China)

Abstract: This paper studied the transportation and distribution characteristics of trace elements under weathering and also discussed the origin of red weathering crust overlying carbonate. We selected a well-developed profile of primary dolomite at Xinpu Town, Zunyi, Guizhou Province, as the study object. Zr was treated as an immobile element. The following conclusions are drawn: 1) This dolomite weathering profile we studied is a weathering-leaching profile. And the distribution and transfer coefficient of trace elements changes regularly in the carbonate section. The strong correlations between Nb-Ta, Zr-Hf and Y-Yb prove that this profile is a protogenesis profile. 2) Most trace elements show enrichment during the leaching process, especially maximization at the rock-soil interface. Nb, V and Hf are immobile elements. 3) The mass transfer coefficient is obviously different between LREE and HREE. The mass transfer coefficient of LREE is higher than that of HREE at the rock-soil interface. Element migration is also influenced by ferricrete. In all, this research result has meaningful denotation to discuss the origin of red weathering crust in karst areas.

Key words: trace element; dolomite; weathering profile; mass transfer coefficient; Guizhou