

文章编号:1001-4810(2012)04-0361-16

模拟不同气候条件下 碳酸盐岩风化作用的淋溶实验研究

冯志刚^{1,2}, 马强¹, 李石朋¹, 梁连东¹, 王世杰²

(1. 南华大学核资源与核燃料工程学院, 湖南 衡阳 421001;

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:通过模拟干热、湿热与干冷3种气候条件,以饱和CO₂水作为淋溶液,对黔中岩溶区3条碳酸盐岩风化壳岩-土界面的岩粉层试样进行了淋溶实验(其中干热、湿热条件下淋溶到残余酸不溶物阶段),对淋出液的pH值以及主要造岩元素的浓度进行了动态分析。结果表明,碳酸盐岩风化壳岩-土界面由岩到土的转变过程中,伴随碳酸盐的溶蚀,酸不溶物已表现出明显的风化倾向。碳酸盐的溶蚀强度表现为干冷>干热>湿热的变化趋势。温度低,碳酸盐的溶解速率大;排水条件好,碳酸盐溶解释放的Ca、Mg易随风化流体排出体系。对于酸不溶物组分,淋溶实验中有:(1)K、Na、Mg、Si、P的载体矿物风化强度在干热条件下最大(至于Ca,由于方解石与白云石均是其主要载体矿物,酸不溶物相中的Ca难以在淋出液中有有效识别)。在干冷与湿热之间,K、Na、Mg等盐基离子的溶出能力大多表现为湿热>干冷,指示了温度对盐基离子释放强度的重要制约作用;而Si和P未表现出一致的变化趋势,可能源于淋溶体系微环境的差异。(2)Fe与Mn表现出弱迁移性。其中,Fe在干冷环境下淋出强度最弱,说明温度是制约含Fe矿物分解速率的重要因素。而Fe在干热与湿热之间,以及Mn在3种淋溶条件下,未呈现出一致的变化趋势。(3)Al和Ti在碳酸盐岩风化过程中表现出强烈的惰性。

关键词:碳酸盐岩风化壳;岩-土界面;岩粉层;风化作用;淋溶模拟;贵州

中图分类号:P599

文献标识码:A

以贵州为中心的西南地区是我国碳酸盐岩重要集中分布区。在充沛的水热条件下,该区碳酸盐岩之上广泛发育着一套厚度不一的红色土层,成为中国南方红色风化壳的重要组成部分,以及开展古环境研究的重要信息载体^[1-2]。然而,碳酸盐岩酸不溶物含量一般极低(<5%),成土物质少,致使碳酸盐岩风化壳在宏观上通常呈现出清晰突变的岩-土界面^[3-6],也是微观上重要的地球化学间断面^[7-10]。由于缺失由岩到土转变的中间环节,使直接利用野外地质剖面的发育特征探索碳酸盐岩风化过程存在障碍。

岩-土界面(又称风化前锋)作用对风化壳形成过程的指示意义已引起广泛关注。利用结晶岩类风化剖面作为信息载体的古环境重建中,已有研究认为,风化剖面的分带是风化前锋不断向下拓展中风化条件的变化形成的^[11-12],剖面中可以保留岩-土界面时的风化特征,而与现代环境处于不平衡状态^[13]。岩-土界面反应在碳酸盐岩风化壳形成过程的作用已引起国内外学者的关注^[10,14-17]。然而,由于缺乏直接的野外地质证据对岩-土界面的风化过程进行厘定,所以对碳酸盐岩风化作用的认识主要是基于对风化

基金项目:国家自然科学基金项目(40973070);国家基金委创新团队项目(40721002);中国科学院战略性先导科技专项(XDA05070400)

第一作者简介:冯志刚(1970-),男,博士,教授,主要从事环境地球化学和铀矿地质研究工作。E-mail:feng_zg@sina.com。

收稿日期:2012-07-13

壳发育特征研究的间接推测,并形成了四种不同观点:(1)在碳酸盐溶蚀和完全从风化剖面排出之前,酸不溶物组分已开始了分解^[18-20];(2)碳酸盐岩红色风化壳的发育,仅仅是碳酸盐的溶解和酸不溶物的积累,进一步的成土过程只是导致母质的很小变化^[21-22];(3)碳酸盐岩风化成土作用可分为基岩中“杂质或不溶物”逐步堆积形成残积土和残积土演化的两阶段过程^[8];(4)碳酸盐岩风化和残积土的发育是一个复杂的过程,后者的矿物学和地球化学特征取决于母质、地形、气候、排水条件以及时间等因素的变化^[23]。

鉴于直接利用野外地质剖面发育特征进行研究存在的问题,淋溶模拟有可能成为揭示碳酸盐岩风化壳岩-土界面反应的地球化学机制,进而深入了解碳酸盐岩风化成土作用的有效途径。然而,业已开展的碳酸盐岩淋溶模拟均为短暂或阶段性实验^[24-28](未淋溶到残余酸不溶物阶段),且模拟的往往是单一淋溶条件,抑或研究角度不同,其研究结果仍无法系统揭示碳酸盐岩由岩到土转变的细节,以及不同气候条件下碳酸盐岩风化作用的差异。

本文以黔中平坝和花溪岩溶区3条碳酸盐岩风化壳岩-土界面作为研究对象,分别模拟干热、湿热和干冷3种气候条件,通过对碳酸盐岩岩粉层样品的系统淋溶实验(淋溶终点以碳酸盐完全溶蚀为标志,见后文4.2),以期揭示岩-土界面作用的地球化学机制以及不同淋溶条件对其的影响,深化对碳酸盐岩风化成土作用的认识,为开展区域古环境研究提供参考。

1 采样剖面特征及供试样品选择

采样剖面均位于黔中岩溶台地面之上,为发育深厚的红色风化壳,剖面为采石或公路开挖所揭露。其中,两条剖面为白云岩风化壳,分别位于安顺市平坝农场采石场(PB1,地理坐标为26°25′59″N、106°21′18″E)和平坝农场东南侧(PB2,地理坐标为26°24′29″N、106°21′46″E);第3条剖面为灰岩风化壳,位于贵阳市花溪玻璃厂附近(HX,地理坐标为26°22′21″N、106°36′04″E)。3条风化剖面自下而上均表现为基岩→碎裂岩→岩粉层→全风化层→土壤层的分带特征,其中,岩粉层-全风化层界面即为岩-土界面。研究表明^[7-10],碳酸盐岩风化剖面从基岩→碎裂岩→岩粉层的转变过程中,主要表现为原岩的机械破碎和碳酸盐胶结物的初步溶解,酸不溶物组分没有明显变化;

而从岩粉层到全风化层,不仅碳酸盐溶蚀殆尽,而且酸不溶物组分也发生了显著风化。

用1M的HCl溶液对碳酸盐岩酸不溶物快速提取的结果显示(实验表明,该方法不会对酸不溶物组分产生明显影响^[8]),由基岩到岩粉层,酸不溶物含量相对富集。其中,PB1为0.97%→6.12%,PB2为1.67%→9.25%,HX为4.55%→35.64%。

在碳酸盐岩淋溶实验中,大多以基岩作为淋溶对象,而本文选择岩粉层样作为供试样品(以下简称试样),主要是基于:第一,岩粉层是基岩初步溶蚀的产物,酸不溶物已经过了一定程度富集,在淋溶过程中,如果酸不溶物是可风化的,易于在淋出液中被检出;第二,岩粉层是基岩风化的松散堆积物,其粒度组成代表了野外剖面的自然分布状态,无需碎样即可进行淋溶实验;第三,岩粉层真正代表了岩-土界面的风化起点。

2 实验方案

2.1 气候条件的模拟

贵州岩溶区位于我国亚热带云贵高原的斜坡地带,属于亚热带季风气候。总的气候特点是:四季分明、雨量充沛、雨热同季,即夏季湿热、冬季干冷,而湿热的夏季也会出现干热现象。据此,在淋溶模拟方案中制定了干热、湿热和干冷3种实验条件。

所谓“干热”,是指野外气候温暖(或炎热)、排水条件良好的风化状态,风化剖面不渍水。在淋溶模拟实验中,淋溶液从样柱顶部渗入,由底部自然排出,淋溶柱中不积水。在整个淋溶周期内,环境温度设置在24~29.5℃,大致代表研究区干热季的气温条件。

所谓“湿热”,是指野外气候温暖(或炎热)、雨量充沛、排水不畅的风化状态,风化剖面渍水。在淋溶模拟实验中,样品柱一直处于被淋溶液浸泡的状态。在整个淋溶周期内,环境温度也设置在24~29.5℃,大致代表研究区湿热季的气温条件。

所谓“干冷”,是指野外气候处于冷季、排水条件良好的风化状态,风化剖面不渍水。在淋溶模拟实验中,淋溶液从样柱顶部渗入,由底部自然排出,淋溶柱中不积水。在整个淋溶周期内,环境温度设置在4~10℃,大致代表研究区冬季的气温条件。

2.2 淋溶液的配制

在自然界,CO₂通常被认为是碳酸盐岩风化作用的主要侵蚀剂^[29-30],因此在大多碳酸盐岩淋溶实验

中,常以饱和 CO_2 水作为风化流体。本文的淋溶实验中,也以饱和 CO_2 水作为淋溶液。

2.3 淋溶实验装置

淋溶实验装置见图1所示。去离子水中持续通入 CO_2 ,在常压下形成饱和 CO_2 水作为淋溶液。淋溶过程中,用医用输液滴管控制淋溶速度。淋溶柱为透明有机玻璃管,内径 2.3 cm,柱长 50 cm。PB1、PB2 和 HX 柱样品量约 120 g,样品柱长 21~23 cm。将各剖面岩粉层样柱分别制成 3 件平行样,以模拟干热、湿热和干冷的气候条件。

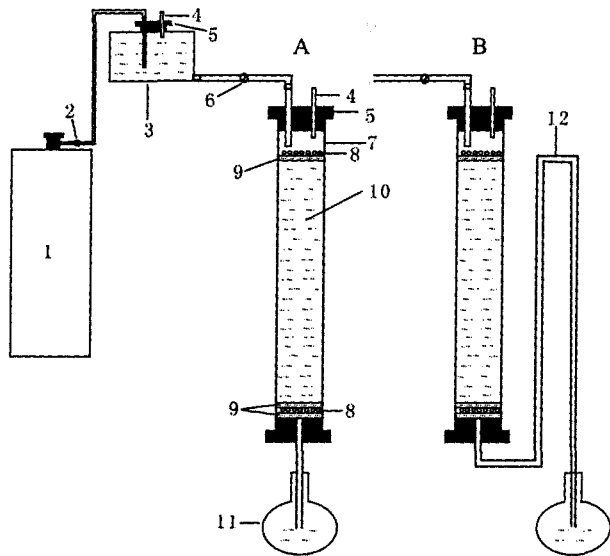


图1 碳酸盐岩淋溶模拟实验装置

Fig. 1 The leaching experimental apparatus for simulating the weathering of carbonate rocks

A 柱用于干热、干冷淋溶;B 柱用于湿热淋溶;1. CO_2 气钢瓶;2. 阀门;3. 饱和 CO_2 水合成器;4. 气压平衡管;5. 橡胶塞;6. 流量调节器;7. 透明有机玻璃柱;8. 石英砂;9. 玻璃纤维滤网;10. 样品柱;11. 集液瓶;12. 乳胶管

2.4 淋溶实验方法

在动态淋溶过程中,单次淋溶时间平均约 2 d (≈ 48 h),单次淋溶量约 4 L。模拟干热和湿热气候条件的淋溶实验均达到了淋溶终点(以碳酸盐完全溶蚀为标志)。其中,在模拟干热的淋溶实验中,PB1 和 PB2 的淋溶次数均为 67 次,累计淋溶时间为 134 d;HX 为 46 次,累计 92 d。模拟湿热的淋溶实验中,PB1 的淋溶次数为 97 次,累计淋溶时间为 194 d;PB2 为 86 次,累计 172 d;HX 为 73 次,累计 146 d。模拟干冷的淋溶实验中,由于实验所在地(衡阳)冬季时间短暂,因此,利用自然气候条件下开展的干冷淋溶实验未淋溶到终点。其中,PB1 和 PB2 的淋溶次数为 18

次,累计淋溶时间为 36 d;HX 为 19 次,累计 38 d。

3 分析测试

对淋出液,测定了 pH、主要造岩元素以及部分微量元素的浓度。鉴于本文旨在揭示碳酸盐岩溶蚀过程中主要酸不溶物组分的变化,因此文中未涉及微量元素的淋溶特征。分析测试中,Al、Si、Ti、P 用比色法测定,检出限为 0.01 mg/L,部分元素在测定前经过了浓缩处理,最大浓缩倍数为 100 倍;其余元素用原子吸收分光光度法测定,测试仪器为日本岛津公司生产的 AA6300 型石墨炉原子吸收分光光度计,检出限为 0.000 1 mg/L。在测试过程中采用标准加入法进行分析质量监控,所有待测元素的加标回收率均在 95%~105% 之内。

为了揭示元素的淋溶特征与母岩物质组成的关系,对 3 件试样及其酸不溶物做了矿物分析,并对 3 件试样进行了主量元素测定。矿物分析用 X-射线衍射分析方法,所用仪器为日本理学公司生产的 dmax/2200 型 X-射线衍射仪(XRD),矿物的半定量分析是根据各矿物特征峰半高宽度计算所得。主量元素分析采用 X-射线荧光光谱法,分析仪器为荷兰飞利浦公司生产的 PW2403 型 X-射线荧光光谱仪(XRF)。分析过程中,同时插入两件土壤标样(GBW07404、GBW07406)和两件碳酸盐岩标样(GBW07120、GBW07114)进行质量监控。大多元素的测定结果与推荐值之间的相对偏差 $< 2\%$, Na_2O 和 CaO 的相对偏差 $< 5\%$ 。

以上测试中,XRD 分析在中国科学院地球化学研究所完成,XRF 分析在国土资源部南昌矿产资源监督检测中心完成,其余分析均在南华大学完成。

4 结果与讨论

4.1 试样的组成特征

水-岩作用中,原岩组成是制约元素溶出能力的本质因素,因此,为了揭示淋溶过程中元素浓度变化的地球化学机制,进而了解碳酸盐岩风化作用过程,需要查清试样的组成特征。

3 件试样及其酸不溶物的矿物组成见表 1。由于在较纯的碳酸盐岩中,微量的酸不溶物组分被强烈稀释,XRD 分析结果有时难以有效检出微量的杂质组分(而在酸不溶物相可能成为主要成分),因此,同时

对酸不溶物的 XRD 分析可以获得原岩中酸不溶物组分的信息。由表 1 可见, PB1 岩粉层是岩性较纯的白云岩, 白云石含量达 98.08%, 含少量方解石(1.34%), 杂质组分包括石英、伊利石、高岭石、角闪石、蒙脱石、斜长石、锐钛矿、明矾石、铁氧化物; PB2 岩粉层也是岩性相对较纯的白云岩, 白云石含量为 96.4%, 含少量方解石(2.82%), 杂质组分包括石英、蒙脱石、高岭石、伊利石、明矾石、角闪石、铁氧化物、斜长石、锐钛矿、非晶质; HX 岩粉层为杂质含量较高的灰岩, 方解石含量为 71.55%, 不含白云石, 杂

质组分包括石英、斜长石、伊利石、黄铁矿、高岭石、蒙脱石、角闪石、锐钛矿。但与酸不溶物提取结果(PB1、PB2 和 HX 岩粉层的酸不溶物含量分别为 6.12%、9.26% 和 35.64%) 以及试样的主要造岩元素含量特征(见表 2)相比, 由 XRD 分析的矿物组成中, 碳酸盐矿物(酸溶相)即方解石(CaCO_3) + 白云石($\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$)的含量明显偏高。综合认为, 由酸不溶物提取结果估算的碳酸盐含量更接近于实际, 即 PB1、PB2 和 HX 岩粉层的碳酸盐含量分别 <93.88%、<90.74% 和 <64.36%。

表 1 供试样品及其酸不溶物的矿物组成

Tab. 1 The mineral composition of samples for the leaching experiment and their acid-insoluble residues

样品 编号	矿物含量/%												
	Cc	Dol	Q	Pl	S	I	Hb	K	Py	Fe	Ant	Alu	Non
PB1-Y	1.34	98.08			0.58								
PB1-Yt			24.37	6.32	6.41	31.78	7.32	12.96		2.59	5.02	3.22	
PB2-Y	2.82	96.4	0.78										
PB2-Yt			74.48	+	8.13	4.32	1.75	6.84		1.62	+	2.86	+
HX-Y	71.55		22.67	3.23	0.54	0.87		0.66		0.48			
HX-Yt			64.3	16.24	3.62	6.1	0.62	4.16	4.96		+		

注: 样品编号—Y、—Yt 分别代表各剖面的岩粉层样品及其酸不溶物; Cc—方解石; Dol—白云石; Q—石英; Pl—斜长石; S—蒙脱石; I—伊利石; Hb—角闪石; K—高岭石; Py—黄铁矿; Fe—铁氧化物; Ant—锐钛矿; Alu—明矾石; Non—非晶质; + 代表微量。

表 2 供试样品的主要造岩元素含量

Tab. 2 Major rock-forming element contents of samples for the leaching experiment

样品编号	元素质量分数/%							元素含量/ $\mu\text{g/g}$		
	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TFe ₂ O ₃	Mn	Ti	P
PB1-Y	30.89	16.74	0.10	0.27	4.24	2.37	0.52	99	463	494
PB2-Y	30.82	15.86	0.12	0.21	6.57	3.50	0.97	144	671	134
HX-Y	34.40	1.67	1.09	1.17	26.61	6.50	2.62	952	3424	301

注: 样品编号同表 1。

4.2 pH 值

常压下, 当温度为 24~29.5 °C 和 4~10 °C 时, 饱和 CO₂ 水的 pH 值分别为 4.24(4.06~4.39) 和 4.28(4.21~4.30)。由此可见, 在淋溶实验所模拟的气候条件下, 温度变化对饱和 CO₂ 水的 pH 值没有明显影响。一定酸度的淋溶条件下, 淋出液的 pH 值变化指示了水-岩作用中质子消耗的程度。水-岩作用愈强, 质子消耗愈多, pH 值愈大。淋溶终点是以试样的碳酸盐组分(即酸溶相)被完全溶蚀为标志, 具体表现为淋出液的 pH 值接近于淋溶纯酸不溶物组分的淋出液 pH 值。经测定, 用饱和 CO₂ 水淋溶纯酸不溶物相

淋出液 pH 值为 4.54~4.75。据此, 淋溶实验中对每一淋溶回次的淋溶液现场测试 pH 值, 当其值接近 4.54~4.75 时, 即认为样品淋溶已达到或接近淋溶终点。

模拟 3 种不同气候条件下, 随淋溶作用进程淋出液的 pH 值变化见图 2。除了干冷条件外, 干热和湿热条件的淋溶实验均达到了淋溶终点。图 2a、2c、2e 显示了 PB1、PB2 和 HX 分别在 3 种不同淋溶条件下淋出液的 pH 值变化。对于碳酸盐岩体系, 随淋溶作用进程, 当淋出液的 pH 值单调降低并逼近淋溶终点时, 说明体系中碳酸盐的量相对于水-岩反应而言是

不足的。而此前的淋溶阶段,碳酸盐的量相对于水-岩反应而言是过量的。在碳酸盐保持足量的条件下,即从淋溶伊始至淋出液的 pH 值出现单调降低的拐点时的变化特征为:① PB1 在干热淋溶时 pH 值的均值为 7.11(8.08~6.6),湿热淋溶时为 7.06(8.01~5.97),干冷淋溶时为 7.94(8.25~7.49);② PB2 在干热淋溶时 pH 值为 6.99(7.88~6.48),湿热淋溶时为 7.15(8.11~6.43),干冷淋溶时为 7.83(8.22~7.47);③ HX 在干热淋溶时 pH 值为 7.07(8.05~6.06),湿热淋溶时为 7.19(8.19~6.32),干冷淋溶时为 7.81(8.36~7.36)。3 件试样均表现出在干冷条件下淋出液的 pH 值显著高于其余两种淋溶条件,而干热和湿热淋溶条件下淋出液的 pH 值没有明显差别,指示了碳酸盐的溶蚀在干冷条件下水-岩作

用更为充分,质子消耗更多。这一结果与已有的研究结论是一致的,即在碳酸驱动下,碳酸盐在低温下具有更大的溶解速率^[31-32]。

另外,为滤去样次间随机误差造成的扰动,突出变化趋势,对原始数据进行了 3 点滑动平均处理(见图 2b、2d、2f,下同)。由于干冷淋溶时间短暂,在碳酸盐的量相对于水-岩作用过量的情况下,pH 值变化不足以反映其演化趋势,而普遍高于其余淋溶条件下的 pH 值曲线却是显而易见的。在干热条件下,pH 值曲线表现出明显的波动,可能指示了动态淋溶过程中试样粒度、孔隙性等质地变化对水-岩作用强度的影响。比较而言,湿热条件下,pH 值曲线变化较为平缓,反映了在渍水(浸泡)淋溶条件下,试样的质地变化对水-岩作用影响较小。

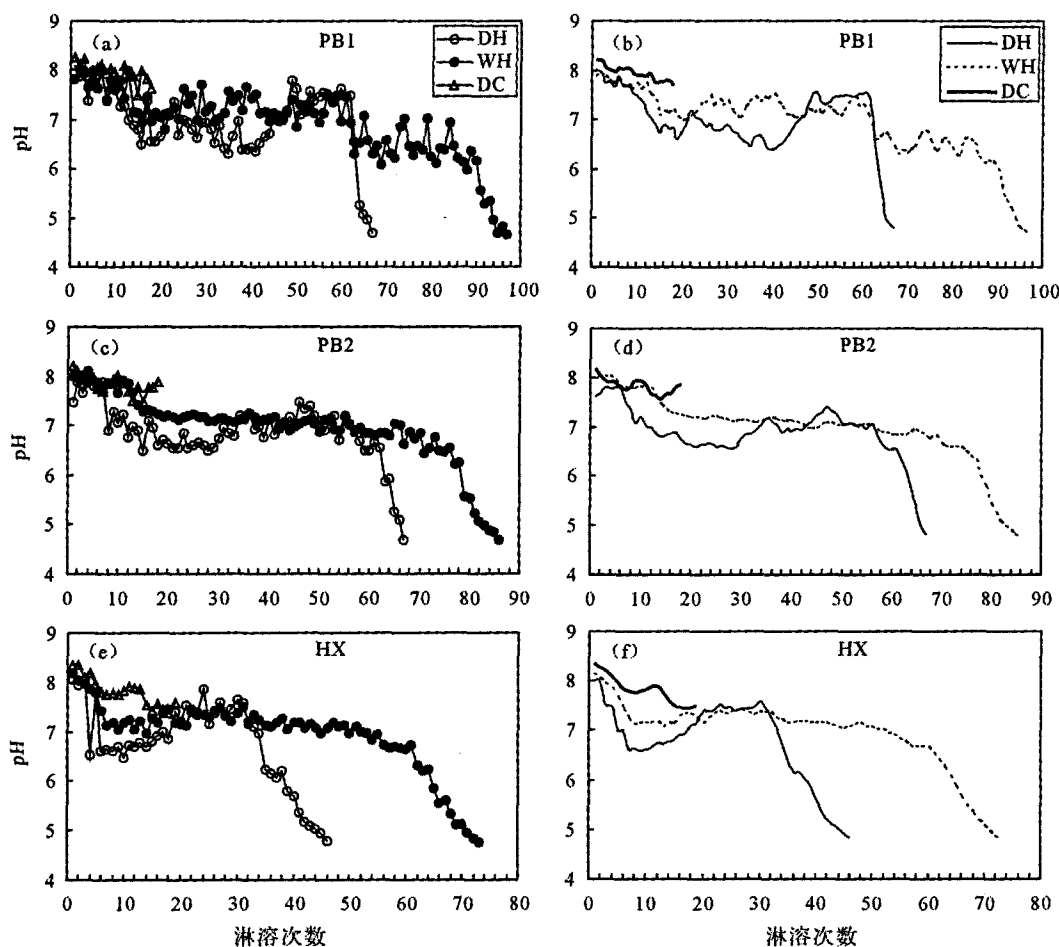


图 2 随淋溶作用进程淋出液中的 pH 值变化

Fig. 2 Variation of pH in the leachate along with leaching of carbonate rocks

DH—干热淋溶;WH—湿热淋溶;DC—干冷淋溶

(a)、(c)、(e)分别代表 PB1、PB2、HX 淋出液的 pH;(b)、(d)、(f)分别代表(a)、(c)、(e)的 3 点滑动平均值

4.3 淋出液中主要造岩元素的变化特征

4.3.1 盐基离子

Ca、Mg、K、Na 又称盐基离子,是硅酸盐风化环境中最为易被淋失的一组元素^[33-34]。而对于碳酸盐岩

体系,由于其主要载体矿物的可蚀性存在明显差异(碳酸盐的溶解速率是硅酸盐的6个数量级^[35]),因此,在淋溶过程中它们表现出不同的地球化学特征。

4.3.1.1 Ca

在碳酸盐岩体系,水-岩作用中Ca的释放主要源于方解石、白云石等碳酸盐矿物的溶解。随淋溶作用进程淋出液中Ca的浓度变化见图3。由淋溶伊始至淋出液中Ca的浓度出现单调降低的拐点,即碳酸盐的量相对于水-岩作用过量时,在3种不同淋溶条件下3件试样中Ca的淋溶特征(见图3a、3c、3e)表现为:①PB1在干热淋溶时Ca的平均浓度为81.81(120.26~40.54)mg/L,湿热淋溶时为58.6(84.92~36.28)mg/L,干冷淋溶时为87.84(99.04~68.28)mg/L;②PB2在干热淋溶时为102.99(158.27~34.9)mg/L,湿热淋溶时为76.21(96.21

~60.19)mg/L,干冷淋溶时为109.6(128.59~93.68)mg/L;③HX在干热淋溶时为164.49(260.77~67.77)mg/L,湿热淋溶时为100.23(123.74~49.05)mg/L,干冷淋溶时为186.51(223.65~162.48)mg/L。3件试样在不同淋溶条件下,淋出液中Ca的浓度均表现出相似的变化特征,即干冷>干热>湿热。干冷条件下碳酸盐的溶蚀强度最大,这与上述淋出液的pH值指示结果是一致的,即碳酸盐在低温条件下更易于溶解。而干热比湿热条件下淋出液中Ca的浓度明显偏高,与上述pH值指示的结果并不吻合(干热和湿热淋溶条件下淋出液的pH值没有明显差别)。由于湿热淋溶模拟的是一种排水不畅的滞水环境,因此,水-岩反应释放的Ca不能及时排出而发生次生沉淀。而干热淋溶过程中,排水条件良好,水-岩反应释放的Ca易随淋溶液顺利迁移。

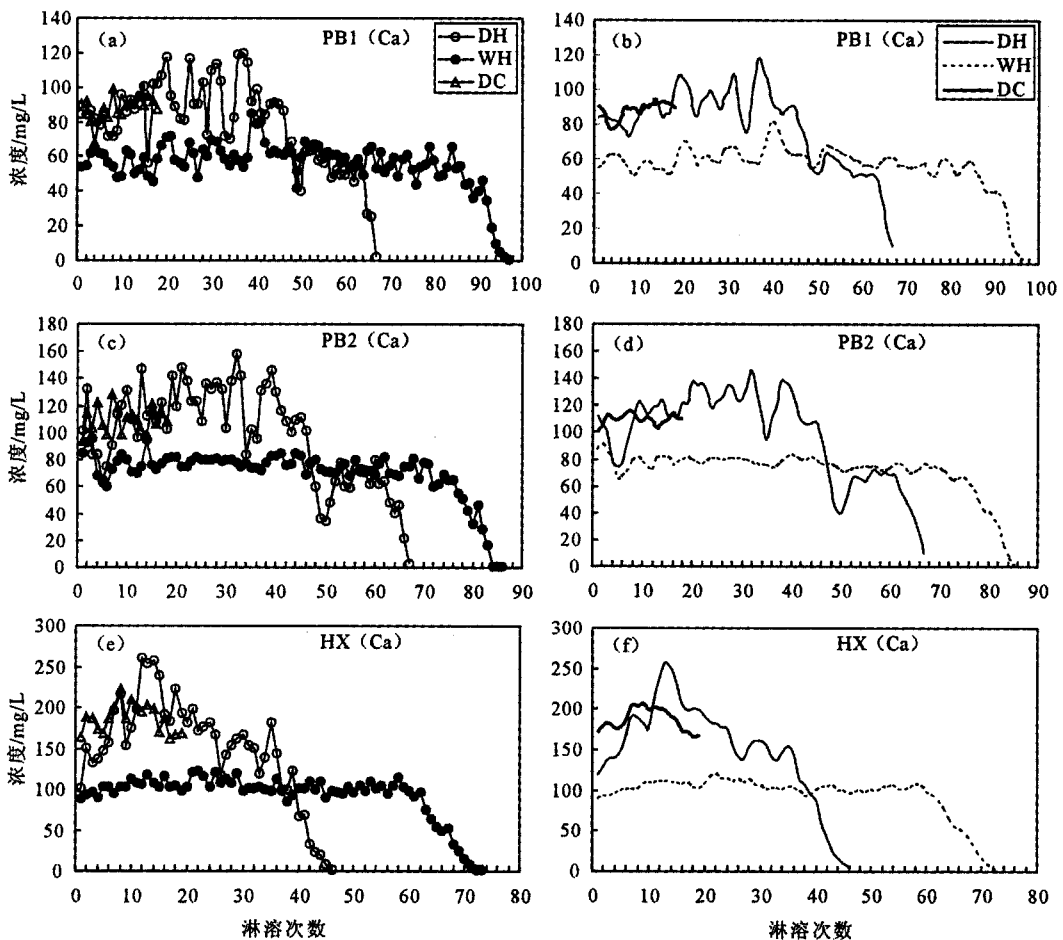


图3 随淋溶作用进程淋出液中Ca的浓度变化

Fig. 3 Variation of Ca concentration in the leachate along with leaching of carbonate rocks

DH—干热淋溶,WH—湿热淋溶,DC—干冷淋溶

(a)、(c)、(e)分别代表PB1、PB2、HX淋出液中Ca的浓度;(b)、(d)、(f)分别代表(a)、(c)、(e)的3点滑动平均值

另外,无论模拟何种淋溶条件,HX淋出液中Ca的浓度均明显大于PB1和PB2,这是由HX的灰岩

属性决定的,方解石的溶解性优于白云石^[36],且各试样中 HX 的 CaO 含量最高(见表 2),因此在淋溶过程中,当碳酸盐的量相对于水-岩作用过量时,由灰岩释放的 Ca 自然比白云岩的高。至于 PB1 和 PB2,虽然均为白云岩,但在 3 种不同淋溶条件下,PB2 淋出液中 Ca 的浓度均具有高于 PB1 的趋势,可能受试样的质地制约。粒度分析表明,PB2 的平均粒度(243 μm)小于 PB1(352 μm),渗透性降低,从而水-岩作用相对更为充分一些。

从 Ca 浓度变化的 3 点滑动平均图解可以看出(图 3b、3d、3f),在碳酸盐的量相对于水-岩作用过量时,3 件试样在湿热条件下 Ca 的浓度曲线整体上相对较为平缓,指示了在滞水条件下样次间水-岩作用强度较为稳定。而在干热条件下,由于随淋溶作用进程试样的质地特征存在着动态变化,影响了水-岩作用时间和强度,因此 Ca 的浓度曲线存在明显的波动。至于干冷淋溶曲线,由于淋溶时间短暂,Ca 的浓

度变化不足以反映碳酸盐过量条件下的变化趋势。此后,当碳酸盐的量相对于水-岩作用不足时,随淋溶作用进程淋出液中 Ca 的浓度逐渐降低,直至碳酸盐溶蚀殆尽。

4.3.1.2 Mg

在碳酸盐岩体系,Mg 是组成白云石的主要成分,而方解石不含 Mg。因此,对于碳酸盐组分完全由方解石组成的灰岩(如 HX),Mg 主要赋存于酸不溶物相的部分硅酸盐组分中(如蒙脱石、角闪石等);对于碳酸盐组分主要由白云石组成的白云岩(如 PB1、PB2),Mg 的释放主要来自白云石的溶解。

随淋溶作用进程淋出液中 Mg 的浓度变化特征见图 4。对于 PB1 和 PB2,从淋溶伊始至淋出液中 Mg 的浓度出现单调降低的拐点,即白云石的量相对于水-岩作用过量时,Mg 的淋溶特征(见图 4a、4c、4e)表现为:① PB1 在干热淋溶时 Mg 的平均浓度为 43.81(69.41~16.38)mg/L,湿热淋溶时为

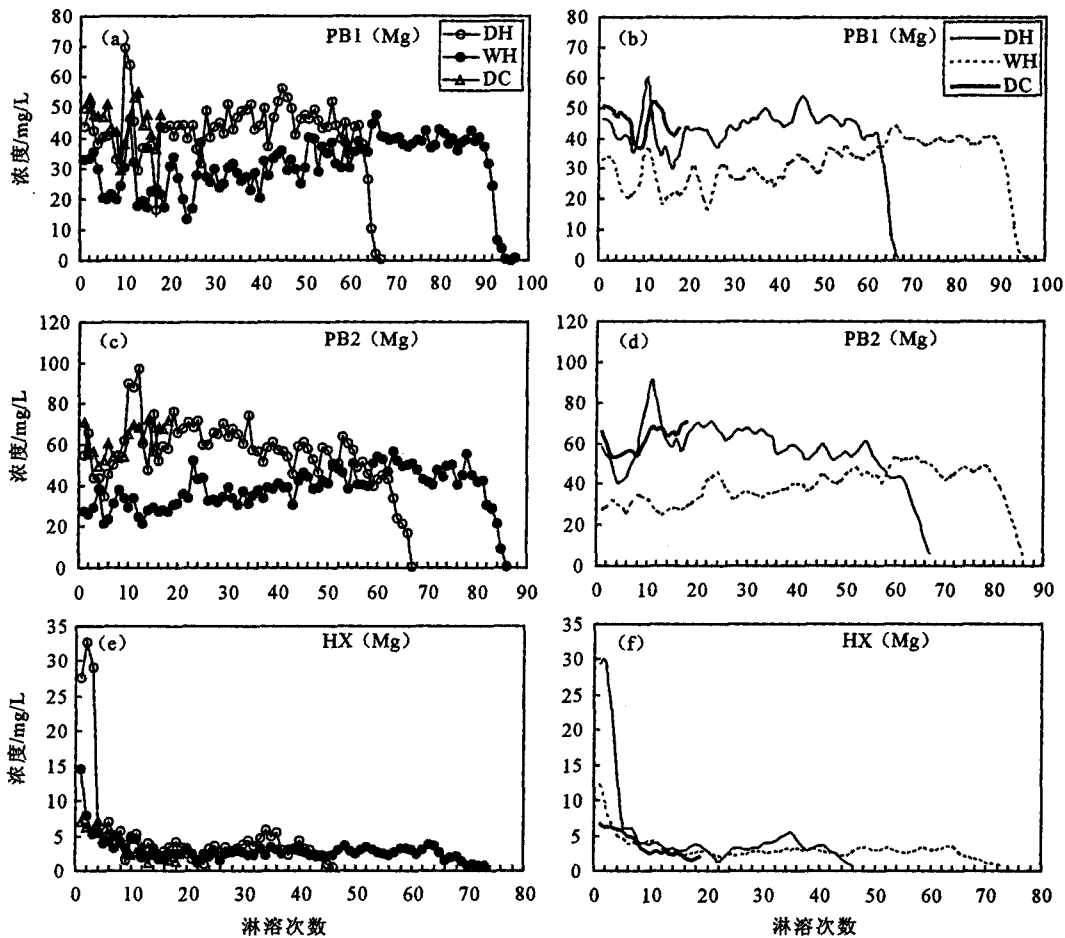


图 4 随淋溶作用进程淋出液中 Mg 的浓度变化

Fig. 4 Variation of Mg concentration in the leachate along with leaching of carbonate rocks

DH—干热淋溶;WH—湿热淋溶;DC—干冷淋溶

(a)、(c)、(e)分别代表 PB1、PB2、HX 淋出液中 Mg 的浓度;(b)、(d)、(f)分别代表(a)、(c)、(e)的 3 点滑动平均

31.97(47.54~13.37) mg/L,干冷淋溶时为 45.59 (55.12~29.6) mg/L; ② PB2 在干热淋溶时为 59.16(96.9~34.64) mg/L,湿热淋溶时为 39.18 (56.48~21.38) mg/L,干冷淋溶时为 61.72(72.19~49.75) mg/L。与上述 Ca 的淋溶特征相似,即 PB1 和 PB2 在白云石过量的情况下,淋出液中 Mg 的浓度均表现为干冷>干热>湿热,进一步指示了在低温条件下碳酸盐的可溶性更好,且当排水良好时,水-岩反应释放的 Mg 更易于从体系中排出,从 3 点滑动平均图解(图 4b、4d)也清晰地反映了这种变化特征。至于淋溶曲线的波动变化可能源于淋溶过程中试样的质地变化。到淋溶晚期,随着白云石逐渐消耗殆尽,淋出液中 Mg 的浓度持续降低。在 PB1 和 PB2 之间,与 Ca 的淋出特征相似,3 种不同淋溶条件下,Mg 的淋出浓度也均表现为 PB2>PB1。PB2 的渗透性低,水-岩作用更为充分。

对于 HX,由于没有含 Mg 的碳酸盐矿物,因此淋溶过程中,Mg 的释放主要来自蒙脱石、角闪石等

酸不溶物组分的分解,且 HX 中 MgO 的含量远低于主要由白云石组成的 PB1 和 PB2 试样(见表 2)。由图 4e、4f 可见,在淋溶初期淋出液中 Mg 的浓度就达到峰值,干热、湿热和干冷条件下分别为 32.82 mg/L、14.59 mg/L 和 7.16 mg/L。随淋溶作用进程,Mg 的浓度快速降低,直至趋于平缓,说明含 Mg 的硅酸盐组分在碳酸盐溶蚀初期就开始了明显分解,同时指示了试样中含 Mg 硅酸盐矿物的量对于水-岩反应而言是不足的。另外,Mg 的淋出特征整体表现出干热>湿热>干冷的变化趋势,与上述碳酸盐组分的溶解特征是不同的。对于硅酸盐组分,温度越低,分解速率越小。至于干热条件下淋出液中 Mg 的浓度大于湿热条件,也是由于排水条件良好时,水-岩反应释放的 Mg 更易于从体系中排出的缘故。

4.3.1.3 K

在碳酸盐岩体系,K 主要赋存于酸不溶物相,就本文而言,K 的载体矿物有伊利石和明矾石。随淋溶作用进程淋出液中 K 的浓度变化特征见图 5。除

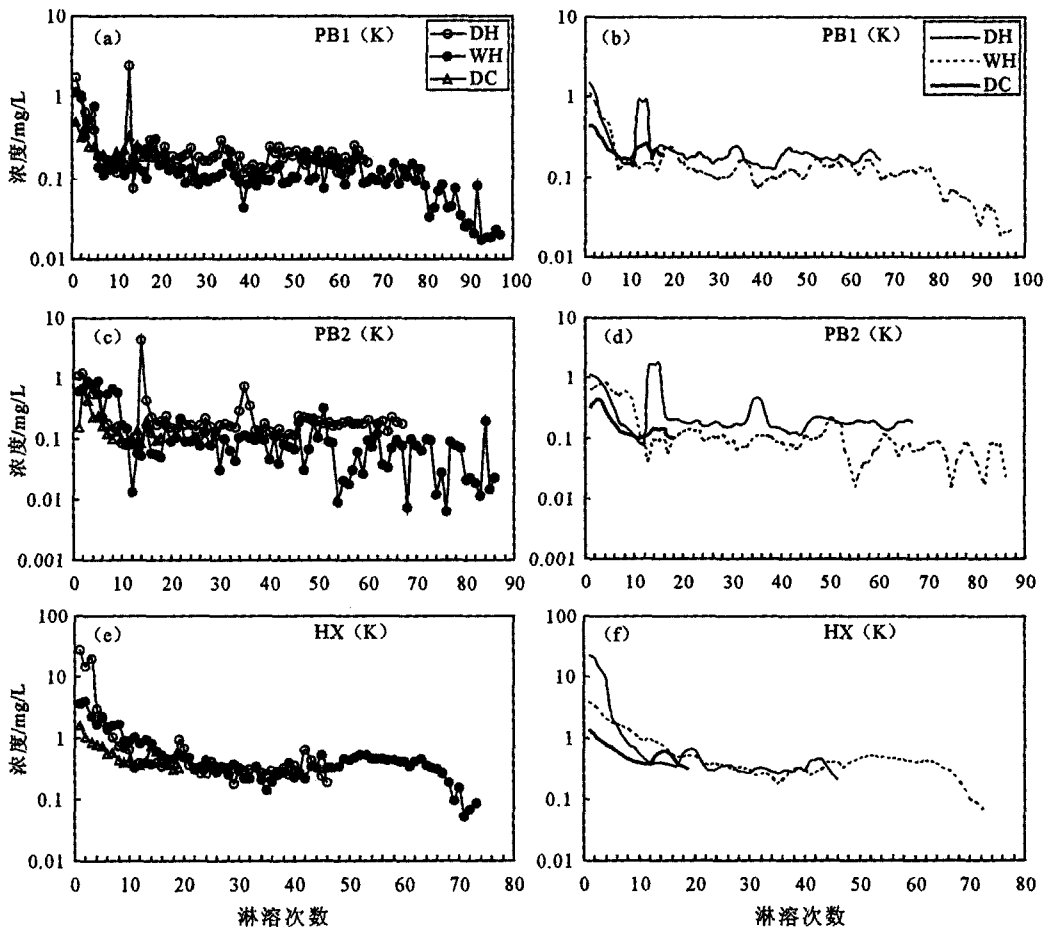


图 5 随淋溶作用进程淋出液中 K 的浓度变化

Fig. 5 Variation of K concentration in the leachate along with leaching of carbonate rocks

DH—干热淋溶;WH—湿热淋溶;DC—干冷淋溶

(a)、(c)、(e)分别代表 PB1、PB2、HX 淋出液中 K 的浓度;(b)、(d)、(f)分别代表(a)、(c)、(e)的 3 点滑动平均值

PB1 和 PB2 在淋溶过程中的个别回次出现明显波动外, K 的浓度峰值均出现在淋溶初期, 此后随淋溶作用进程而降低, 直至处于极低的浓度水平。淋溶曲线的变化特征反映了在淋溶伊始, 伴随碳酸盐的溶蚀, 含 K 矿物已开始了明显分解, 同时指示了含 K 矿物在整个淋溶周期相对于水-岩作用而言是不足的。3 件试样在干热、湿热和干冷 3 种条件下的淋溶初期, 淋出液中 K 的浓度峰值分别为: PB1 为 2.44 mg/L、1.19 mg/L 和 0.50 mg/L; PB2 为 4.44 mg/L、0.90 mg/L 和 0.64 mg/L; HX 为 27.5 mg/L、3.97 mg/L 和 1.56 mg/L。以上结果显示, 各试样的淋出液中 K 的浓度均表现出干热 > 湿热 > 干冷的变化趋势, 说明低温条件下含 K 矿物的分解速率也小, 同时, 排水条件良好时, 水-岩反应释放的 K 更易于从体系中排出。

另外, 在排水良好的淋溶条件下(如干热和干

冷), K 的释放强度受其在试样中的量的控制。如 K_2O 在试样中的含量顺序为 HX(1.09%) > PB2(0.12%) > PB1(0.10%) (见表 2), 相应地, 在干热和干冷淋溶条件下, 淋溶初期的淋出液中 K 的浓度也表现为 HX > PB2 > PB1 的特征。

4.3.1.4 Na

与 K 一样, 在碳酸盐岩体系, Na 也主要赋存于酸不溶物相, 对于本文研究的 3 件试样, Na 的载体矿物可能有斜长石、蒙脱石等。随淋溶作用进程淋出液中 Na 的浓度变化特征见图 6。3 种不同淋溶条件下, 各试样淋出液中 Na 的浓度峰值均出现在淋溶初期, 随后呈逐渐降低的趋势, 并维持在一个较低的浓度水平。淋溶曲线的这种变化特征, 说明了碳酸盐岩粉层在碳酸盐的溶蚀初期, 含 Na 的硅酸盐组分就开始了明显分解, 同时指示了 Na 的载体矿物的量相对于水-岩作用而言是不足的。

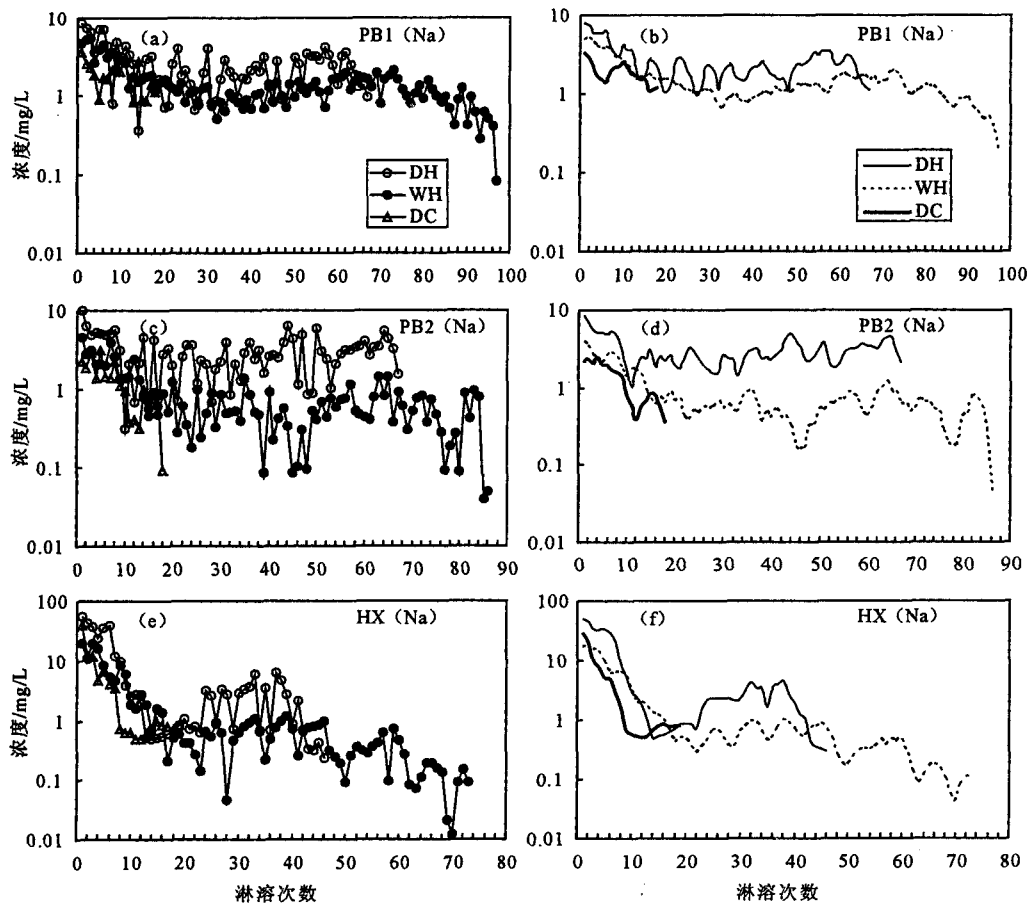


图 6 随淋溶作用进程淋出液中 Na 的浓度变化

Fig. 6 Variation of Na concentration in the leachate along with leaching of carbonate rocks

DH—干热淋溶; WH—湿热淋溶; DC—干冷淋溶

(a)、(c)、(e) 分别代表 PB1、PB2、HX 淋出液中 Na 的浓度; (b)、(d)、(f) 分别代表 (a)、(c)、(e) 的 3 点滑动平均值

3件试样在干热、湿热和干冷3种淋溶条件下,淋溶初期的淋出液中Na的浓度峰值分别为:PB1为8.45 mg/L、5.39 mg/L和3.65 mg/L;PB2为9.86 mg/L、4.54 mg/L和3.15 mg/L;HX为54.93 mg/L、20.01 mg/L和38.42 mg/L。它们均表现出在干热条件下具有最大的淋溶强度,说明高温和排水条件良好时有利于Na的释放与排出。在湿热与干冷之间,PB1和PB2表现出与K相似的变化,即Na的淋出浓度为湿热>干冷,仅HX表现为干冷>湿热。

另外,无论何种淋溶条件,HX淋出液中Na的浓度均比PB1和PB2大得多,相应地,Na₂O在HX中的含量(1.17%)明显高于PB1(0.27%)和PB2(0.21%)(见表2),进一步表明在碳酸盐岩体系的整个淋溶周期,含Na矿物的量相对于水-岩作用均是不足的,Na的淋出强度受其在试样中含量的控制。PB1和PB2之间,Na在试样中均为微量组分,其含

量表现为PB1>PB2,但由样品质地控制的水-岩作用强度表现为PB2>PB1,因此3种不同淋溶条件下,Na在淋出液的浓度峰值未呈现出一致的变化趋势,可能源于综合作用的结果。

4.3.2 成土元素

Si、Al、Fe又称成土元素,是岩石风化残余物的主要成分^[17]。

4.3.2.1 Si

Si主要赋存在硅氧化物(如石英)和硅酸盐组分中,其中石英是表生环境下极其稳定的矿物^[37],因此Si向环境的释放主要来自硅酸盐的分解。随淋溶作用进程淋出液中Si的浓度变化见图7。与上述酸不溶物组分的变化特征相似,3件试样在不同淋溶条件下,淋出液中Si的浓度峰值均出现在淋溶初期,随后逐渐降低。Si的这种淋溶特征,与认为碳酸盐岩风化过程中Si是不活化元素的认识相左^[38]。尽管

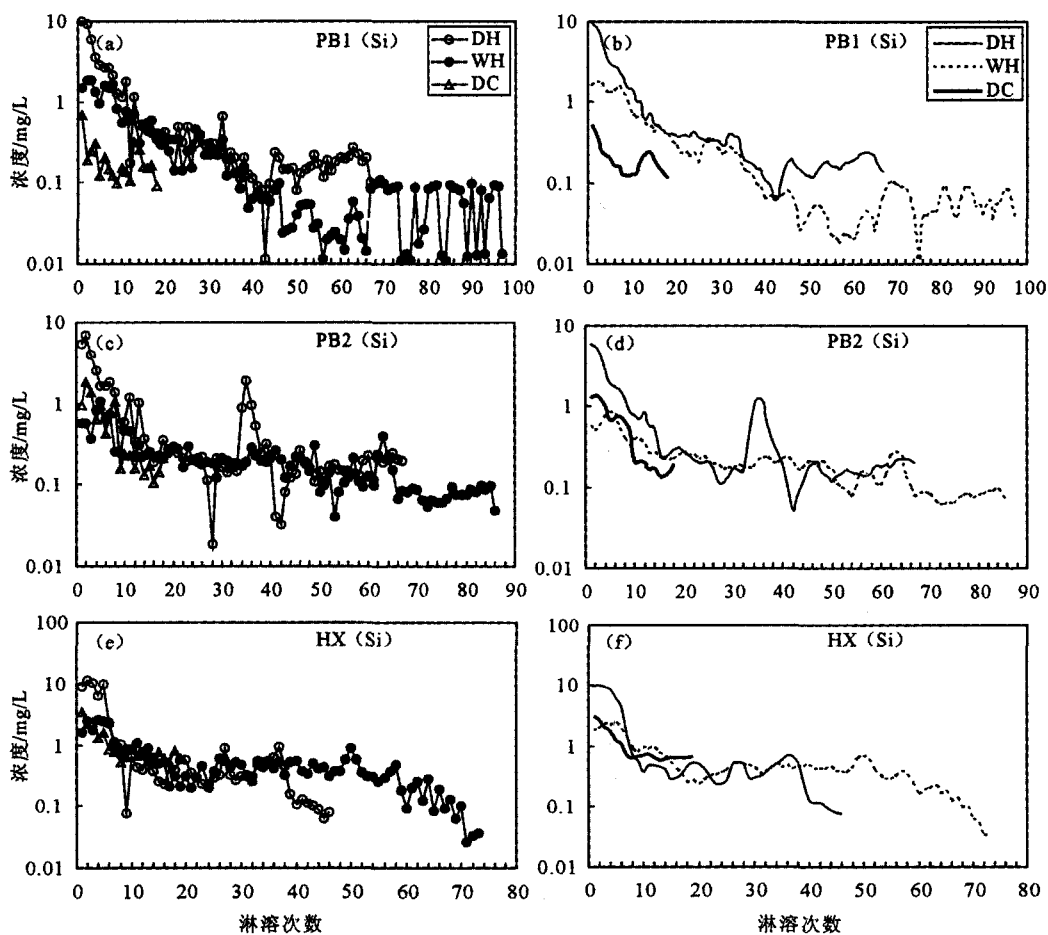


图7 随淋溶作用进程淋出液中Si的浓度变化

Fig. 7 Variation of Si concentration in the leachate along with leaching of carbonate rocks

DH—干热淋溶;WH—湿热淋溶;DC—干冷淋溶

(a)、(c)、(e)分别代表PB1、PB2、HX淋出液中Si的浓度;(b)、(d)、(f)分别代表(a)、(c)、(e)的3点滑动平均值

Si 的活性远不及盐基离子^[39](如试样中 SiO₂ 的含量比 Na₂O、K₂O 高得多(见表 2),但淋出液中 Si 的浓度低得多,大多<10 mg/L),而淋溶曲线显示,在淋溶伊始,伴随碳酸盐的溶解,脱 Si 作用已经发生,指示了硅酸盐组分已发生了明显分解。另一方面也表明,在碳酸盐岩体系,硅酸盐的量相对于水-岩作用而言是不足的。

另外,在 3 种不同淋溶条件下,干热的脱硅作用最强烈(见图 7b、7d、7f),反映了高温、排水条件良好的风化环境更有利于硅酸盐矿物的分解与 Si 的释放。至于湿热与干冷淋溶条件下 Si 的溶出能力,3 件试样间没有一致的变化趋势。低温不利于硅酸盐的分解,滞水环境又不利于 Si 向环境的释放,二者之间对 Si 淋出

强弱的影响,可能源于淋溶体系微环境的差异。

4.3.2.2 Al

Al 主要赋存于铝硅酸盐矿物以及明矾石中,在试样的酸不溶物相,Al 是仅次于 Si 的主量成分(见表 2)。通常认为 Al 是表生环境下的稳定元素,尤其在 pH=4~9 的范围内,从矿物中溶出的 Al 抑或以氢氧化物形式沉淀,抑或进入自生粘土矿物的晶格^[40]。从淋溶实验结果(见图 8)可以看出,在 3 种不同淋溶条件下,淋出液中 Al 的浓度是极低的(<1 mg/L),且无明显变化趋势,大多<0.1 mg/L,甚至在一些淋溶回次中未检出(<0.000 1 mg/L)。淋溶结果表明,含 Al 矿物分解释放的 Al 更易于沉淀,表现出强烈的惰性,与已有的认识是一致的。

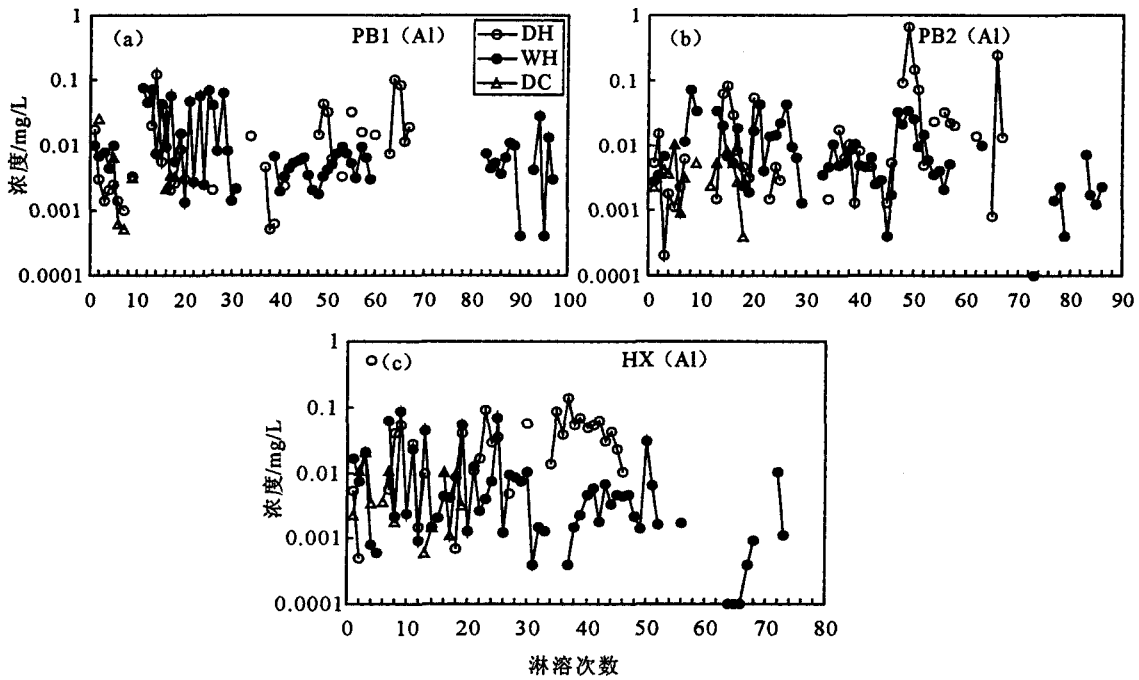


图 8 随淋溶作用进程淋出液中 Al 的浓度变化

Fig. 8 Variation of Al concentration in the leachate along with leaching of carbonate rocks

DH—干热淋溶;WH—湿热淋溶;DC—干冷淋溶

(a)、(b)、(c)分别代表 PBI、PB2、HX 淋出液中 Al 的浓度

4.3.2.3 Fe

Fe 主要赋存于碳酸盐岩酸不溶物中的含 Fe 矿物相,3 件试样中,Fe 的载体矿物有角闪石、黄铁矿、铁氧化物以及含铁的非晶态。淋出液中 Fe 的浓度变化见图 9。淋出液中 Fe 的浓度均<1 mg/L,与酸不溶物相中 K、Na 等碱金属元素相比,Fe 表现出明显的惰性(如表 2 所示,各试样中 TFe₂O₃ 含量明显高于 K₂O 和 Na₂O,但淋出液中 Fe 的浓度却低得多),但仍有微量的 Fe 伴随碳酸盐的溶蚀而向环境

释放。随淋溶作用进程,淋出液中 Fe 的浓度没有明显的变化趋势,说明在碳酸盐岩体系,Fe 的淋溶强度并非由含 Fe 矿物的量决定的,水-岩作用中对 Fe 的释放能力取决于 Fe 的活性。Fe 的弱迁移性,也反映了在表生环境下 Fe²⁺ 易于氧化成 Fe³⁺ 而沉淀^[41]。在 3 种淋溶条件下,淋出液中 Fe 的浓度最低的是干冷环境,说明对于含 Fe 矿物而言,温度是制约其分解速率的重要因素,温度低,分解速率也低。对于 PBI 和 PB2(图 9b、9d),湿热比干热表现出较强的淋

溶能力,指示了在滞水环境下,Fe 倾向以还原性的 Fe^{2+} 存在而易于迁移,不过这种变化趋势在 HX 表现不明显。

4.3.3 酸不溶物组分

在碳酸盐岩体系, Ti、Mn、P 均为酸不溶物相的组成元素,也是属于主量元素中的微量组分(见表

2)。3 件试样中,均含有微量 Ti 的独立矿物锐钛矿,而锐钛矿不稳定。另外, Ti 也可以赋存于易风化的角闪石中。淋溶过程中,绝大多数淋溶回次中未检出 Ti ($<0.0001 \text{ mg/L}$),少数可检出的浓度也极低 ($<0.01 \text{ mg/L}$),说明含 Ti 矿物分解释放的 Ti 更易于沉淀,表明 Ti 在表生环境下呈现出强烈的惰性^[31,41]。

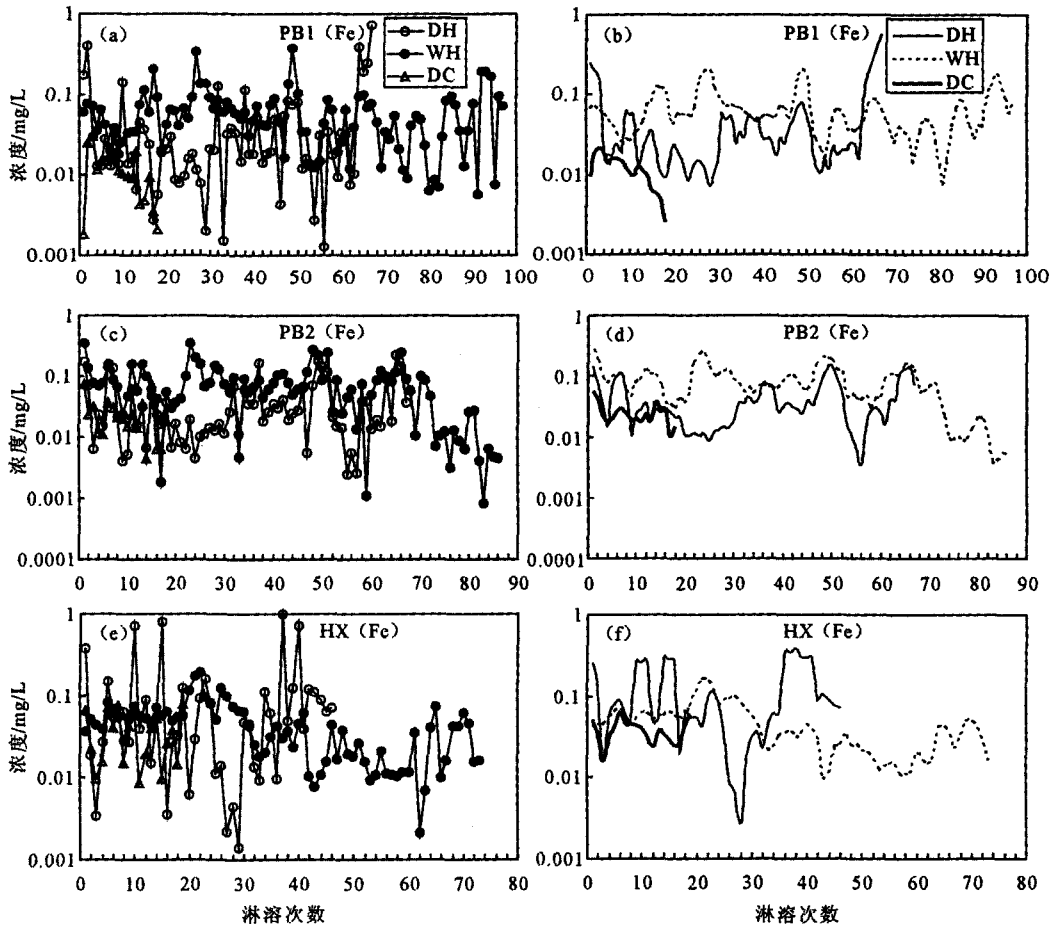


图9 随淋溶作用进程淋出液中 Fe 的浓度变化

Fig. 9 Variation of Fe concentration in the leachate along with leaching of carbonate rocks

DH—干热淋溶; WH—湿热淋溶; DC—干冷淋溶

(a)、(c)、(e)分别代表 PB1、PB2、HX 淋出液中 Fe 的浓度; (b)、(d)、(f)分别代表(a)、(c)、(e)的 3 点滑动平均值

关于 Mn 和 P,均未在试样中检出相应的独立矿物,因此,二者在原岩中抑或以吸附态或类质同象形式存在,抑或赋存于酸不溶物相的非晶质中。淋出液中 Mn 的浓度变化见图 10 所示。3 件试样中, Mn 均比 Ti 的含量低得多,而淋出液中 Mn 的浓度明显高于 Ti, HX 淋出液中 Mn 的浓度主要集中在 $1 \sim 0.01 \text{ mg/L}$, PB1 为 $0.1 \sim 0.01 \text{ mg/L}$, PB2 为 $0.1 \sim 0.001 \text{ mg/L}$,说明在表生环境下, Mn 是可迁移元素^[42],伴随碳酸盐的溶蚀从载体矿物中释放。随淋溶作用进程,淋出液中 Mn 的浓度整体上未表现出明显的变化

趋势,说明含 Mn 矿物分解对 Mn 而言是一种缓释过程,指示了 Mn 的弱迁移性。另外,3 种淋溶条件下, Mn 的淋溶强度表现为: PB1 为 湿热 > 干热 > 干冷, PB2 为 干热 > 湿热 \approx 干冷, HX 为 干热 > 干冷 > 湿热。3 件试样在不同淋溶条件下对 Mn 的释放未呈现出一致的变化特征,其机制尚不清楚。Mn 是变价元素,滞水的还原环境有利于易溶的低价 Mn 的形成,而排水不畅又不利于 Mn 向环境的释放。另外,温度低,酸不溶物相的分解速率也小。因此,这种变化趋势的不一致性可能源于综合因素影响的结果。

对于 P 的分析,由于需要淋出液原样 2 L 浓缩至 20 mL 后测定,耗时太长,只对淋溶初期 12 个淋溶回次 P 的浓度做了测定(见图 11)。随淋溶作用进程,3 件试样在不同淋溶条件下淋出液中 P 的浓度均呈明显降低的趋势,一方面指示了在碳酸盐岩体系中 P

是可迁移元素^[43],它伴随碳酸盐的溶蚀而从载体矿物中释放;另一方面也表明,酸不溶物组分中含 P 矿物的量相对于水-岩作用而言是不足的。淋出液中 P 的浓度均分布于 1~0.001 mg/L 范围内,源于在试样中极低的含量(见表 2)。

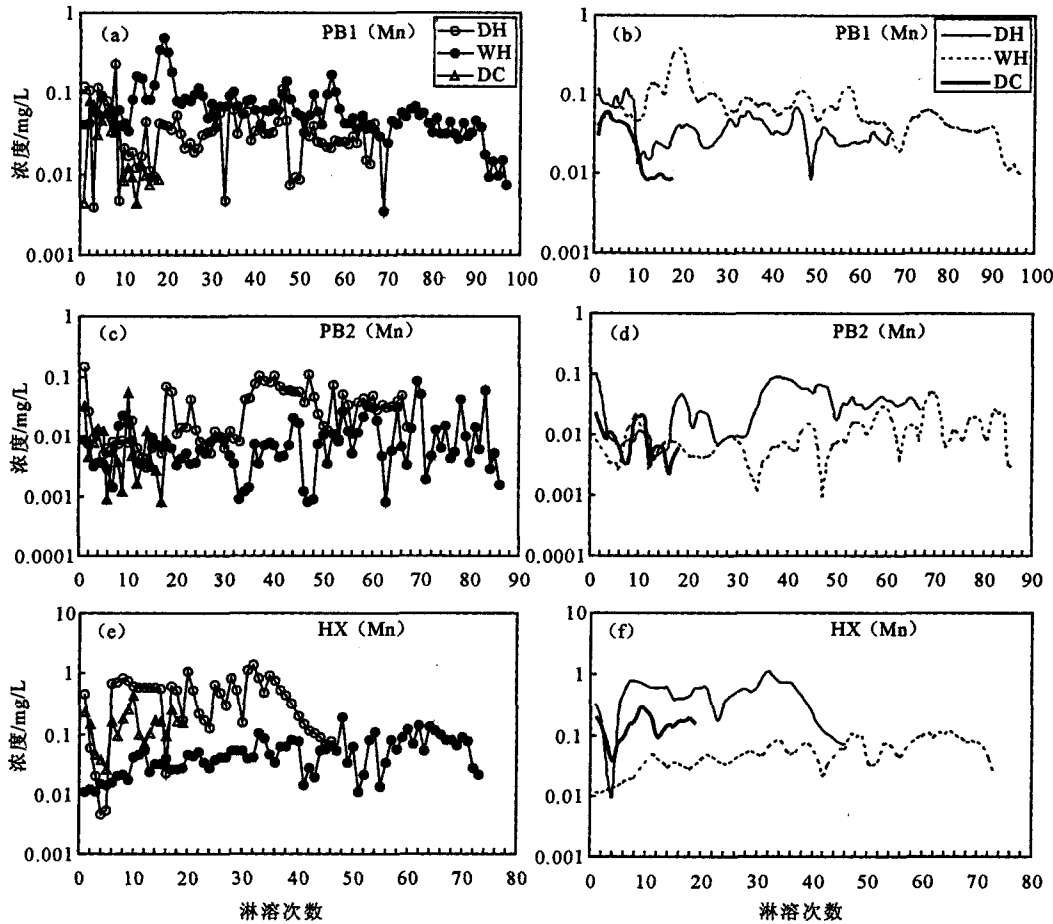


图 10 随淋溶作用进程淋出液中 Mn 的浓度变化

Fig. 10 Variation of Mn concentration in the leachate along with leaching of carbonate rocks

DH—干热淋溶; WH—湿热淋溶; DC—干冷淋溶

(a)、(c)、(e)分别代表 PB1、PB2、HX 淋出液中 Mn 的浓度;(b)、(d)、(f)分别代表(a)、(c)、(e)的 3 点滑动平均值

不同淋溶条件下,3 件试样均表现出在干热环境 P 具有最高的淋溶强度,指示了高温与良好的排水条件更有利于 P 的载体矿物分解以及 P 向环境的释放。由于低温与滞水环境均不利于酸不溶物相的分解,3 件试样在干冷与湿热之间对 P 的释放未表现出一致的变化趋势(PB1 为湿热>干冷,PB2 和 HX 为干冷>湿热),可能也源于淋溶体系微环境的差异。

5 结论

分别模拟干热、湿热与干冷 3 种气候条件,对黔中地区 3 条碳酸盐岩风化壳岩-土界面岩粉层试样进

行淋溶实验,获得了以下主要认识:

(1)碳酸盐岩风化壳岩-土界面作用中,伴随碳酸盐的溶蚀,酸不溶物已表现出明显的风化倾向。

(2)碳酸盐岩风化过程中,当体系内碳酸盐足量时,水-岩作用强度主要体现了碳酸盐被溶蚀的程度。3 种不同淋溶条件下,碳酸盐的溶蚀程度表现为干冷>干热>湿热的变化趋势。

(3)酸不溶物相中 K、Na、Mg、Si、P 的载体矿物风化淋溶强度在干热条件下最大。在干冷与湿热条件下,K、Na、Mg 等盐基离子的溶出能力大多表现为湿热>干冷,指示了温度对盐基离子释放强度的重要约束作用;而 Si 和 P,在 3 件试样均未表现出一致的

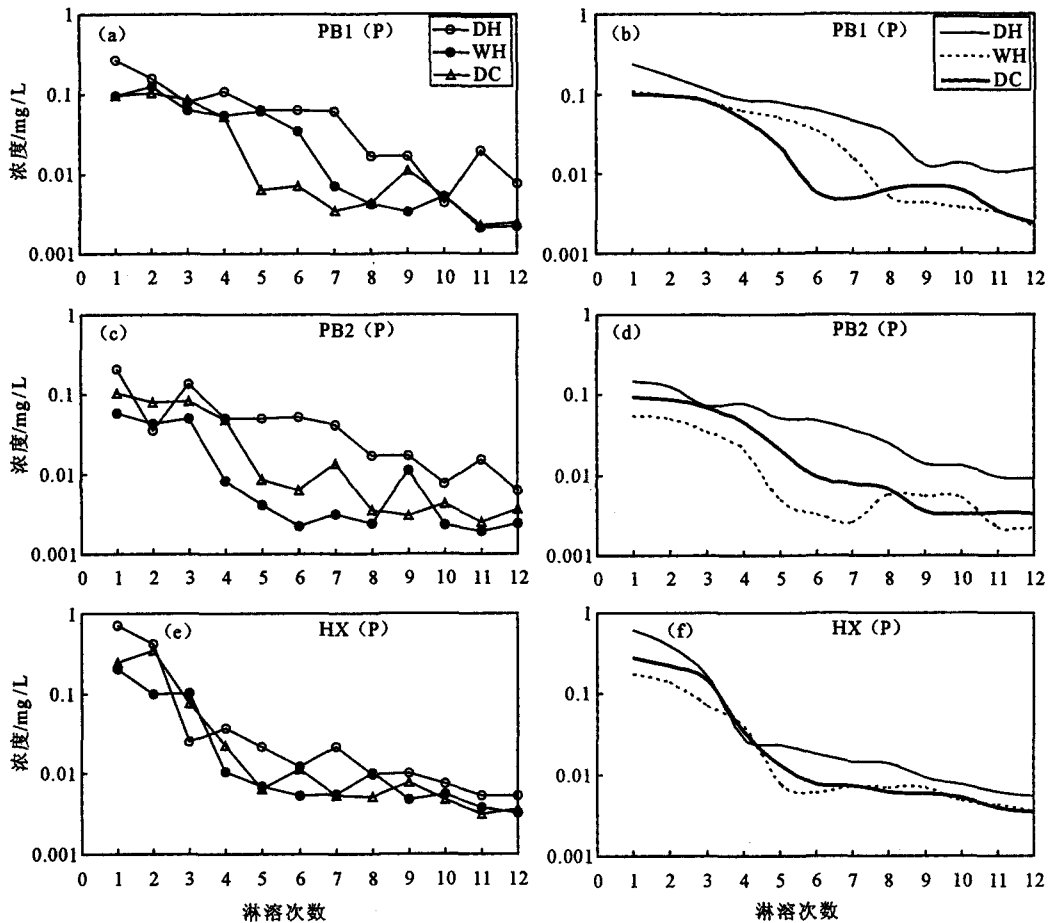


图 11 随淋溶作用进程淋出液中 P 的浓度变化

Fig. 11 Variation of P concentration in the leachate along with leaching of carbonate rocks

DH—干热淋溶; WH—湿热淋溶; DC—干冷淋溶

(a)、(c)、(e) 分别代表 PB1、PB2、HX 淋出液中 P 的浓度; (b)、(d)、(f) 分别代表 (a)、(c)、(e) 的 3 点滑动平均值

变化趋势,可能源于淋溶体系微环境的差异。

(4) Fe 与 Mn 是弱迁移元素,在淋溶过程中,其淋出浓度未呈现出明显的变化趋势,说明水-岩作用中 Fe、Mn 的溶出是一个缓释过程。3 种不同淋溶条件下,Fe 在干冷环境下淋出强度最弱,说明温度是制约含 Fe 矿物分解速率的重要因素;而在干热与湿热之间,3 件试样未呈现出一致的变化趋势,可能也源于淋溶体系微环境的差异。3 种不同淋溶条件下,Mn 在 3 件试样中未呈现出一致的变化趋势,其机制尚不清楚。

(5) Al 和 Ti 在碳酸盐岩风化过程中表现出强烈的惰性。

致谢:刘志明与孙承兴在野外采样过程中给予了大力帮助,审稿专家及编辑对论文提出了建设性的修改意见,在此一并致谢。

参考文献

- [1] 朱立军. 碳酸盐岩地区红土针铁矿中铝对铁的置换作用及其环境意义[J]. 地质地球化学, 1997, (1): 42-45.
- [2] 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博士学位论文, 2000: 1-52.
- [3] Trudgill S. Limestone Geomorphology[M]. London: Longman Group Limited, 1985: 26-52.
- [4] Walter A V, Nahon D, Flicoteaux R, et al. Behaviour of major and trace elements and fractionation of REE under tropical weathering of a typical apatite-rich carbonatite from Brazil[J]. Earth and Planetary Science Letters, 136: 591-602.
- [5] Xu Z, Huang R. A review of advances and outstanding issues in research on the forming mechanism of laterite in south China [J]. Earth Environment, 2005, 33: 29-36.
- [6] Zhang X, Bai X, He X. Soil creeping in the weathering crust of carbonate rocks and underground soil losses in the karst mountain areas of southwest china[J]. Carbonates Evaporites, 2011, 26: 149-153.
- [7] Ji H B, Wang S J, Ouyang Z Y, et al. Geochemistry of red re-

- sidua underlying dolomites in karst terrains of Yunnan-Guizhou Plateau I. The formation of the Pingba profile[J]. *Chemical Geology*, 2004, 203:1-27.
- [8] 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.
- [9] 冯志刚,王世杰,刘秀明,等. 酸不溶物对碳酸盐岩风化壳发育程度的影响[J]. *地质学报*, 2009, 83(6):885-893.
- [10] 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——以贵州花溪炭岩风化壳剖面为例[J]. *矿物学报*, 2002, 22(2):126-132.
- [11] Muller J P, Manceau A, Calas G, et al. Crystal chemistry of kaolinite and Fe-Mn oxides: Relation with formation conditions of low temperature systems[J]. *American Journal of Science*, 1995, 295:1115-1135.
- [12] Girard J P, Razanadrano D, Freyssinet P. Laser oxygen isotope analysis of weathering goethite from the lateritic profile of Yaou, French Guiana: Paleoweathering and paleoclimatic implications[J]. *Applied Geochemistry*, 1997, 12:163-174.
- [13] Giral S, Savin S M, Girard J P, et al. The oxygen isotope geochemistry of kaolinites from lateritic profiles: implications for pedology and paleoclimatology[J]. *Chemical Geology*, 1993, 107:237-240.
- [14] 李景阳,朱立军,梁风. 碳酸盐岩风化壳界面土层的结构和矿物学特征[J]. *中国岩溶*, 2000, 19(4):301-307.
- [15] 朱立军,李景阳. 岩溶环境中岩-土界面方解石的表面化学特征及其反应机理[J]. *中国岩溶*, 1997, 16(1):19-23.
- [16] 李明琴,张竹如,王智勇,等. 用岩-土显微特征示踪碳酸盐岩母岩的成土过程——以贵阳市大山洞岩土剖面为例[J]. *地球与环境*, 2005, 33(4):77-82.
- [17] Merino E, Banerjee A. Terra rossa genesis, implications for karst, and eolian dust: a geodynamic thread[J]. *Journal of Geology*, 2008, 116:62-75.
- [18] Wilke B M, Mishra V K, Rehfuss K E. Clay mineralogy of a soil sequence in slope deposits derived from hauptdolomit (dolomite) in the Bavarian[J]. *Geoderma*, 1984, 32:103-116.
- [19] Egli M, Merkli C, Sartori G, et al. Weathering, mineralogical evolution and soil organic matter along a Holocene soil toposequence developed on carbonate-rich materials[J]. *Geomorphology*, 2008, 97:675-696.
- [20] Khan D H. Clay mineral distribution in some rendzinas, red-brown soils and terra rossas on limestones of different geological ages[J]. *Soil Science*, 1960, 90:312-319.
- [21] Bronger A, Enslin J, Kalk E. Mineral weathering, clay mineral formation and rubefication of terrae calcis in Slovakia: A contribution to paleoclimatic evidence of limestone rotlehm (terra rossa) in central Europe[J]. *Catena*, 1984, 11:115-132.
- [22] Bronger A, Enslin J, Gutlich P, et al. Mössbauer studies on the rubefication of terrae rossae in Slovakia[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1983, 31:169-176.
- [23] Isphording W C. Mineralogical and physical properties of Gulf Coast limestone soils[J]. *Trans. Gulf Coast Assoc. Geol. Soc.*, 1978, 28:201-214.
- [24] Carroll D, Starkey H C. Leaching of clay minerals in a limestone environment[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1959, 16(1-3):83-87.
- [25] 李景阳,梁风,朱立军,等. 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.
- [26] 万国江. 碳酸盐岩风化淋滤的模拟实验[A]. 万国江. 碳酸盐岩与环境(卷一)[C]. 北京:地震出版社, 1995, 58-61.
- [27] 谭明. 喀斯特水文地貌学——理论、方法及应用研究[M]. 贵阳:贵州人民出版社, 1993, 74-83.
- [28] 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]. *地质评论*, 2007, 53(6):830-838.
- [29] Atkinson T C. Carbon dioxide in the atmosphere of the unsaturated zone: an important control of groundwater hardness in limestones[J]. *Journal of Hydrology*, 1977, 35:111-123.
- [30] Egli M, Fitze P. Quantitative aspects of carbonate leaching of soils with differing ages and climates[J]. *Catena*, 2001, 46:35-62.
- [31] Egli M, Merkli C, Sartori G, et al. Weathering, mineralogical evolution and soil organic matter along a Holocene soil toposequence developed on carbonate-rich materials[J]. *Geomorphology*, 2008, 97:675-696.
- [32] Stumm W, Morgan J J. *Aquatic chemistry*[M]. New York: John Wiley & Sons Inc., 1995, 349-424.
- [33] Nesbitt H W, Young G M. Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, 48:1523-1534.
- [34] Nesbitt H W, Young G M. Formation and diagenesis of weathering profiles[J]. *The Journal of Geology*, 1989, 97:129-147.
- [35] Plummer L N, Parkhurst D L, Wigley T M L. Critical review of the kinetics of calcite dissolution and precipitation[A]. Jenne E A. *Chemical Modeling in Aqueous Systems: Speciation, Sorption, Solubility, and Kinetics*[C]. Washington: ACS Publications, 1979, 93:537-573.
- [36] Drever J I. Weathering processes[A]. Saether O L, Caritat P D. *Geochemical Processes, Weathering and Groundwater Recharge in Catchments*[C]. Rotterdam: A A Balkema, 1997, 3-19.
- [37] White A F, Blum A E, Schulz M S, et al. Chemical weathering rates of a soil chronosequence on granitic alluvium: I. Quantification of mineralogical and surface area changes and calculation of primary silicate reaction rates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60:2533-2550.
- [38] 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 (English Edition)*, 2010, 84(6):1439-1447.
- [39] 牟保磊. 元素地球化学[M]. 北京:北京大学出版社, 1999, 5-26.
- [40] Sugitani K, Horiuchi Y, Adachi M, et al. Anomalously low

- Al₂O₃/TiO₂ values for Archean cherts Pilbara Block, Western Australia-possible evidence for chemical weathering on the early earth[J]. *Precam. Res.*, 1996, 80: 49-76.
- [41] Nesbitt H W, Markovics G. Weathering of granodioritic crust, long-term storage of element in weathering profiles, and petrogenesis of siliciclastic sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(8):1653-1670.
- [42] 马英军,刘丛强. 化学风化作用中的微量元素地球化学——以江西龙南黑云母花岗岩风化壳为例[J]. *科学通报*, 1999, 44(22):2433-2437.
- [43] Ji H, Ouyang Z, Wang S, et al. Element geochemistry of weathering profile of dolomitite and its applications for the average chemical composition of the upper-continental crust[J]. *Science in China (Series D)*, 2000, 43:23-35.

Leaching experiment for the weathering of carbonate rocks by simulating different climates

FENG Zhi-gang^{1,2}, MA Qiang¹, LI Shi-peng¹, LIANG Lian-dong¹, WANG Shi-jie²

(1. School of Nuclear Resource and Nuclear Fuel Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China;

2. The State Key Laboratory of Geochemistry, Institute of Geochemistry, CAS, Guiyang, Guizhou 550002, China)

Abstract: By simulating dry-hot, wet-hot and dry-cool climate respectively and taking water saturated with CO₂ as leaching solution, a leaching experiment is carried out (of them, leaching experiment simulating dry-hot and wet-hot climate reached acid-insoluble residue stage) on rock powder layer samples from rock-soil interface in 3 weathering profiles in central Guizhou karst region. The results indicate that acid-insoluble residues have shown significant weathering tendency along with carbonate dissolution at rock-soil interface of weathering profiles. In three kinds of different leaching conditions, the dissolution intensity of carbonate displays the trend of dry-cool > dry-hot > wet-hot. When the temperature is low, the dissolution rate of carbonate is high, and as the drainage condition is good, Ca and Mg released by carbonate dissolution are easy to be discharged from the system. Concerning the acid-insoluble residues in carbonate rocks, firstly, the weathering intensity of carrier minerals of K, Na, Mg, Si and P is the strongest in dry-hot condition (as for Ca, for both calcite and dolomite are its major carrier minerals in carbonate rocks, it is different to effectively identify Ca deriving from acid-insoluble phase in leaching solution). Between dry-cool and wet-hot, the release ability of K, Na and Mg, i. e. base cations, from the system, in most cases, is for wet-hot > dry-cool, and it is indicated that the temperature severely constrains the release strength of base cations; the release ability of Si and P is not demonstrated a consistent trend in three samples, and it may be caused by the differences in microenvironment of the leaching system. Secondly, Fe and Mn are weak migration elements. Among them, the leaching intensity of Fe in dry-cool condition is the weakest, and it indicates that the temperature is an important factor to constrain the decomposition rate of Fe-containing minerals. While leaching intensity of Fe between dry-hot and wet-hot and Mn among three kinds of different leaching conditions, do not show a consistent trend in three samples. Thirdly, Al and Ti show strong inertness during weathering of carbonate rocks.

Key words: weathering crust of carbonate rock; rock-soil interface; rock powder layer; weathering; leaching simulation; Guizhou Province

(编辑 韦复才)