

碳酸盐岩风化壳岩-土界面风化作用机制

——对岩粉层淋溶模拟的初步研究

冯志刚^{1,2)}, 马强¹⁾, 李石朋¹⁾, 王世杰²⁾, 黄伟¹⁾, 刘江¹⁾, 史文革¹⁾

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, 贵阳, 550002

内容摘要:碳酸盐岩风化壳通常呈现出清晰突变的岩-土界面,成为直接利用野外地质剖面的发育特征探索碳酸盐岩风化作用过程的障碍。本文选择贵州中部及湘西的 4 条典型碳酸盐岩原位风化壳的岩-土界面作为研究对象,模拟干热风化条件(即气候温暖或炎热、排水条件良好的风化状态),在 24~29.5℃ 的环境温度下,利用饱和 CO₂ 水对各剖面岩粉层样柱开展了系统的淋溶实验研究(淋溶终点以碳酸盐完全溶蚀为标志)。通过对淋出液中主要造岩元素和淋溶残余物的动态取样分析,初步揭示了碳酸盐岩风化壳岩-土界面的风化作用机制。结果表明:①碳酸盐岩风化壳岩-土界面风化过程中,碳酸盐的溶蚀和酸不溶物的分解是同步进行的,在碳酸盐淋溶伊始,酸不溶物已表现出明显的风化倾向;②排水条件良好的风化环境下,由硅酸盐等酸不溶物组分分解溶出的盐基离子及 Si 等元素更易随风化溶液淋失,使得在风化残余物中难以形成蒙脱石、伊利石、高岭石等自生粘土矿物。酸不溶物相的其他造岩元素中, Ti 和 Al 为惰性元素, Fe 为弱迁移元素, Mn 和 P 表现出明显的活性;③碳酸盐岩粉层的水-岩作用过程中,当碳酸盐含量对水-岩反应而言过量时,碳酸盐的溶蚀强度主要受岩粉层质地的制约。粒度粗,渗透性强,水-岩作用时间短,碳酸盐的溶蚀量低,反之亦然。而酸不溶物组分对于水-岩反应而言,在整个淋溶周期内都是不足的,其含量成为制约水-岩反应强度的主要因素。

关键词:碳酸盐岩风化壳;岩-土界面;淋溶模拟;风化作用机制;岩粉层

由碳酸盐岩发育的风化壳通常呈现出清晰突变的岩-土界面,这种独特的剖面构型在许多文献中被述及(Trudgill, 1985; Walter et al., 1995; Wang et al., 1999; Ji et al., 2004; Liu et al., 2004; Xu and Huang, 2005; 冯志刚等, 2007; Feng, 2010; Zhang et al., 2011),与结晶岩风化剖面的连续过渡演化特征形成鲜明对比(Nesbitt and Markovics, 1997; Horváth et al., 2000; Lan et al., 2003)。由于碳酸盐岩酸不溶物含量一般极低($\leq 5\%$),在基岩风化过程中,伴随碳酸盐的大量溶蚀,由其发育的风化壳存在巨大的体积缩小变化(Hartman, 1955; Isphording, 1978; Moresi and Mongelli, 1988; Moukarika et al., 1991; Miko et al., 1999; Wang et al., 1999; Wang and Feng, 2004; 冯志刚等, 2007),原岩风化残余结构和半风化带往往难以保留,剖面自下而上通常呈现为基岩→碎裂基岩(有时缺失)→

岩粉层→全风化层→土壤层的分带特征。其中,岩粉层—全风化层之间(即岩-土界面)不仅在宏观上表现出清晰突变的接触关系,而且也是一个重要的地球化学不连续面,在岩-土界面酸不溶物地球化学指标发生了突变(Wang et al., 1999; 孙承兴等, 2002; 冯志刚等, 2009)。由于缺失风化壳演化的中间过渡环节,成为直接利用野外地质剖面的发育特征探索碳酸盐岩风化作用过程的障碍。

关于碳酸盐岩风化作用机制,国内外已开展了大量研究工作,并形成了 4 种不同观点:①在碳酸盐溶解和完全从土壤剖面排出之前,硅酸盐组分就已经开始了风化(Norrish and Rogers, 1956; Khan, 1960; Wilke et al., 1984; Egli et al., 2008);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,而进一步的成土过程只是导致母质的很小变化(Bronger et al., 1983, 1984);③碳酸盐

注:本文为国家自然科学基金项目(编号 40973070)、国家基金委创新团队项目(编号 40721002)和中国科学院战略性先导科技专项(编号 XDA05070400)资助的成果。

收稿日期:2012-01-19; 改回日期:2012-07-17; 责任编辑:周健。

作者简介:冯志刚,男,1970 年生。博士,教授,从事环境地球化学和铀矿地质研究。通讯地址:421001,湖南省衡阳市常胜西路 28 号;电话:0734-8281781; Email: feng_zg@sina.com。

岩风化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(Wang et al., 1999);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(Isphording, 1978)。这些认识是基于对风化剖面发育特征研究的间接推测,由于缺乏由岩(岩粉层)到土(风化层)转化的中间信息,尚不能给出岩-土界面作用过程的直接证据。

对风化壳的形成及其古环境重建的研究中,岩-土界面(又称风化前锋)的作用越来越受到人们的重视。已有研究认为,结晶岩风化剖面的分带是风化前锋不断向下拓展过程中风化条件的变化形成的,剖面中可以保留在岩-土界面风化时的信息,而与现代风化环境处于不平衡状态(Bird et al., 1989, 1993; Giral et al., 1993; Muller et al., 1995; Girard et al., 1997; Dequincey et al., 2002; Little and Lee, 2006)。岩-土界面作用对碳酸盐岩风化壳形成的潜在意义也引起了国内外学者的关注(朱立军和李景阳, 1997; 李景阳等, 2000; 孙承兴等, 2002; 李明琴等, 2005; Merino and Banerjee, 2008),但关于作用的机制、方式以及对风化壳形成的指示,尚不能提供有力的证据支持。

鉴于直接利用野外地质剖面发育特征存在的缺陷,对碳酸盐岩的淋溶模拟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土作用的一种有效途径。然而,业已开展的碳酸盐岩淋溶实验均为短暂或阶段性的工作(Carroll and Starkey, 1959; 谭明, 1993; 万国江, 1995; 李景阳等, 2001; 王新平等, 2007)(未淋溶到残余酸不溶物阶段),抑或研究角度或目的的不同,大多实验方案未涉及对淋溶残余物的动态分析,因此,仍无法系统追踪碳酸盐岩由岩到土转变过程中的变化细节。

碳酸盐岩在中国主要集中分布于贵州为中心的西南地区,大量研究表明,其上发育的风化壳为碳酸盐岩风化残余的产物。在前人和笔者前期相关研究工作的基础上,本文选择贵州中部及湘西的4条典型碳酸盐岩原位风化壳的岩-土界面作为研究对象,对各剖面岩粉层样品开展系统的淋溶实验研究(淋溶终点以碳酸盐完全溶蚀为标志)。通过对淋出液和淋溶残余物的动态取样分析,以尝试揭示碳酸盐岩风化壳岩-土界面反应的地球化学机制,进而深化对碳酸盐岩风化土作用的认识。为利用中国西南碳酸盐岩风化壳开展的古环境重建(朱立军, 1997;

季宏兵, 2000)、年代学(冯金良等, 2003; Liu et al., 2004)以及借助于西南地区(古)夷平面研究青藏高原隆升及其环境效应(崔之久等, 2001a, 2001b)等科学问题的研究提供参考。

1 研究思路

1.1 供试样品的选择

碳酸盐岩淋溶实验中,大多以基岩作为供试样品(以下简称试样)。本文选择岩粉层样作为淋溶对象,主要是基于:第一,岩粉层是基岩初步溶蚀的产物,酸不溶物已经过了初步富集,在一定的淋溶周期内,更易获得足量的残余酸不溶物以供分析;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地质剖面的自然分布状态,无需碎样即可进行淋溶实验;第三,样品制备中,尽管难以保持岩粉层的原始结构,但作为对松散介质体系的淋溶,从揭示碳酸盐溶蚀过程中酸不溶物组分变化的角度,不影响对问题的解释;第四,岩粉层真正代表了岩-土界面的风化起点。

1.2 淋溶模拟条件

针对研究区的气候特征,我们在整个实验方案中制定了干热、湿热和干冷3种实验条件,分别进行了淋溶模拟研究。限于篇幅,本文只涉及模拟干热条件下的淋溶实验。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。

关于淋溶液的选择。在自然界,CO₂通常被认为是碳酸盐岩风化作用的主要溶蚀剂(Atkinson, 1977; Egli and Fitze, 2001),因此在大多碳酸盐岩淋溶实验中,常以饱和CO₂水作为模拟雨水淋溶条件(Carroll and Starkey, 1959; 万国江, 1995; 李景阳等, 2001)。在本文淋溶实验中,也以饱和CO₂水作为淋溶液。

由于饱和CO₂水为弱酸溶液,对碳酸盐岩的溶蚀强度有限(Trudgill, 1985; Egli and Fitze, 2001),因此,确定试样量时,既要考虑在有限的淋溶周期内(比如几个月),保证淋溶实验能达到预期的终点,又要有足量的残余酸不溶物可供分析。在正式开展淋溶实验之前,需通过预淋溶来初步估算淋溶柱样的量。

2 材料与方法

2.1 样品采集

4件碳酸盐岩风化壳的岩粉层样均采自人工开

挖剖面,分别是:位于贵州省安顺市平坝农场采石场的白云岩风化剖面(PB1)(26°25′59″N、106°21′18″E)、平坝农场采石场东南附近的白云岩风化剖面(PB2)(26°24′29″N、106°21′46″E)、贵阳市花溪区玻璃厂附近的灰岩风化剖面(HX)(26°22′21″N、106°36′04″E)、湖南省吉首市永顺县王村的白云岩风化剖面(WC)(28°45′83″N、109°57′46″E)。在质地, PB1、PB2 和 HX 的岩粉层呈粉面状,而 WC 呈砂糖状,粒度偏粗。对岩粉层样品的采集,仔细剔除了可能受上覆风化物机械淋溶混入而“污染”的部分。用 1 mol/L 的 HCl 溶液对上述 4 条剖面的基岩及岩粉层样的酸不溶物快速提取实验显示,从基岩到岩粉层,酸不溶物含量均有不同程度的富集:PB1 为 0.97%→6.12%、PB2 为 1.67%→9.25%、HX 为 4.55%→35.64%、WC 为 0.32%→3.12%。以惰性元素作为参比标准的质量平衡计算表明,碳酸盐岩风化壳由基岩→岩粉层的转变过程中,主要造岩元素(尤其活性组分)均呈现出不同程度的亏损(Ji et al., 2000),指示了岩粉层酸不溶物的相对富集主要源于碳酸盐组分的溶蚀。各剖面岩粉层样品的酸不溶物含量分布状况,为下文中淋溶柱样品量的确定提供了参考。

2.2 淋溶实验装置与实验方案

淋溶实验装置见图 1 所示。在去离子水中持续通入 CO₂,在常压下形成饱和 CO₂ 水。淋溶过程中,用医用输液器滴管控制淋溶速度。淋溶柱内径 2.3 cm,柱高 50 cm。PB1、PB2 和 HX 岩粉层柱样品量约 120 g,样品柱长 21~23 cm;WC 岩粉层柱样品量为 50 g(WC 为开展淋溶实验期间采集的剖面,为了保证在干热季节的淋溶周期内与其他剖面岩粉层淋溶柱均达到淋溶终点,减少了样品量),样品柱长约 12 cm。与此同时,对每一件样品柱另分别制作了 5 件平行样柱,编号为 No. 1、No. 2、……,淋溶实验条件完全一致。设置平行样柱的目的是为了在淋溶过程中对淋溶残余物的动态取样。具体方法是:当淋溶到一定回次时, No. 1 首次停止淋溶,柱内的淋溶残余物干燥、混匀、缩分,以备相关分析;接着到下一个淋溶阶段, No. 2 停止淋溶;以此类推,直至淋溶实验结束,最后一件平行柱停止淋溶。

在整个淋溶周期内,淋溶温度在 24~29.5℃,大致代表研究区干热季节的气温条件。单次淋溶时间约 48 h,淋溶量 4 L。

2.3 分析测试

鉴于本文旨在揭示碳酸盐岩风化过程中主要造岩组分的变化特征,因此所涉及的分析项目主要围

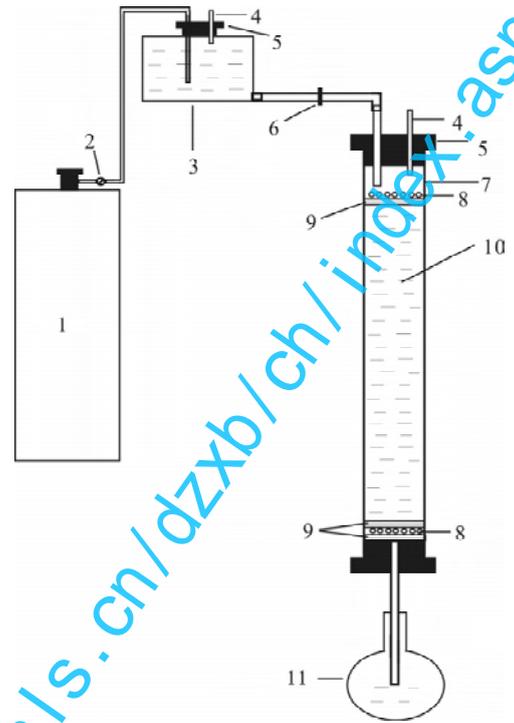


图 1 碳酸盐岩淋溶模拟实验装置

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

- 1—CO₂ 气钢瓶; 2—阀门; 3—饱和 CO₂ 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
1—Cylinder of CO₂ gas; 2—air pressure valve; 3—saturated CO₂ water synthesizer; 4—pressure balance pipe; 5—rubber plug; 6—flow regulator; 7—transparent organic glass column; 8—quartz pebbles; 9—fiberglass screen; 10—sample column; 11—collecting liquid bottle

绕这一目标展开。

对淋出液,分别测定了 pH、EC(电导率)以及 Ca、Mg、Na、K、Si、Al、Fe、Mn、P、Ti 等主量元素的浓度。其中, 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 0.0001 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% 内。

由于实验装置中涉及了石英砂和玻璃纤维等含 Si 材料,为了查清其对试样的淋出液中 Si 的可能贡献,对其可溶性进行了验证。设计与试样相同的淋溶实验方案,对石英砂和玻璃纤维淋溶的空白实验结果显示,淋出液在浓缩 100 倍后未检出 Si (<

0.01 mg/L),说明石英砂和玻璃纤维不会对试样淋溶过程中 Si 的测定产生影响。

固样的主量元素分析采用 X-射线荧光光谱法测定,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,同时插入两件标样(GBW07404、GBW07406)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%,Na₂O 和 CaO 的相对偏差 <5%。

矿物成分采用 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。

粒度分析用国产 Rise-2008 型激光粒度分析仪测试,量程为 0.02~1200 μm,用标样 GBW(E) 120021 控制的分析误差 D50<3%。

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

3 结果与讨论

淋溶终点以碳酸盐完全溶蚀为标志,具体的参考依据是淋出液的 pH、EC 接近饱和 CO₂ 水的相应值。在环境温度为 24~29.5℃ 的淋溶条件下,饱和

CO₂ 水的 pH=4.18(4.06~4.39)(前者为均值,后者为范围,下同),EC=61.5 μs/cm(58~65 μs/cm)。据此,PB1 和 PB2 的淋溶次数为 67 次,累计淋溶 134 d;HX 为 46 次,累计淋溶 92 d;WC 为 37 次,累计淋溶 74 d。

3.1 供试样品的组成特征

水-岩作用中,元素的溶出能力不仅与溶液的化学侵蚀强度有关,而且受原岩中载体矿物的稳定性、含量及元素地球化学活性,甚至水-岩作用时间的制约。因此,为了揭示淋溶过程中元素浓度变化的地球化学机制,需要查清试样的组成特征。4 件试样的矿物组成见表 1。由于在较纯的碳酸盐岩中,酸不溶物组分被强烈稀释,用 XRD 有时难以有效检出极微量的杂质组分(而在酸不溶物相可能成为主要成分),于是对各试样提取的酸不溶物也进行了 XRD 分析,以综合判断原岩中的矿物成分。研究表明,用 1 mol/L HCl 溶液对碳酸盐岩酸不溶物的快速提取,不会对酸不溶物组分造成明显影响(Wang et al.,1999)。可以看出,PB1、PB2 和 WC 为较纯的白云岩,白云石含量达 96%以上,方解石在 PB1、PB2 中微量存在(分别为 1.34%和 2.82%),在 WC 中未检出。HX 为杂质组分含量较高的石灰岩,方解石含量为 71.55%,未检出白云石。然而,与酸不溶物含量(表 1)以及试样的主

表 1 供试样品、酸不溶物以及部分动态淋溶残余物的矿物组成

Table 1 The mineral composition of samples for leaching experiment, their acid-insoluble residues and a part of dynamic leaching residues

| 样品 编号 | 矿物含量(%) | | | | | | | | | | | | | | | | 酸不溶物 含量(%) | |
|----------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|------|------|------|------|-----|------|-----|------|---------------|-------|
| | Cc | Dol | Q | Pl | S | I | Hb | K | Ch | Py | Fe | Ant | Non | Gp | Gbs | Prl | | Alu |
| HX-Y | 71.55 | | 22.67 | 3.23 | 0.54 | 0.87 | | 0.66 | | | 0.48 | | | | | | | 35.64 |
| HX-Yt | | | 64.3 | 16.24 | 3.62 | 6.1 | 0.62 | 4.16 | | 4.96 | | + | | | | | | |
| HX-10-1 | 54.97 | | 26.72 | 12.81 | 1.9 | 1.8 | | 1.34 | | 1.46 | | | | | | | | |
| HX-20-2 | 26.99 | | 49.82 | 14.72 | 0.92 | 3.56 | | 2.66 | | 1.33 | | | | | | | | |
| HX-30-3 | 15 | | 59.93 | 17.16 | 2.22 | 2.28 | | 1.9 | | | 1.51 | | | | | | | |
| HX-38-4 | 6.98 | | 65.98 | 17.5 | 1.5 | 2.65 | | 2.15 | | | | 0.59 | | | | | | |
| HX-46-5 | | | 95.03 | 3.1 | | 0.55 | | | 0.46 | | 0.86 | | | | | | | |
| PB1-Y | 1.34 | 98.08 | | | 0.58 | | | | | | | | | | | | | 6.12 |
| PB1-Yt | | | 24.37 | 6.32 | 6.41 | 31.78 | 7.32 | 12.96 | | | 2.59 | 5.02 | | | | | 3.22 | |
| PB1-7-1 | | 98.38 | 1.62 | | | | | | | | | | | | | | | |
| PB1-20-2 | 0.51 | 98.31 | 0.74 | | 0.44 | | | | | | | | | | | | | |
| PB1-38-3 | + | 43.82 | 43.94 | | 6.84 | + | | 1.68 | | | 1.15 | + | + | 2.57 | | | | |
| PB1-50-4 | | 47.35 | 51.96 | 1.3 | 4.17 | 2.65 | 0.86 | 4.25 | | 1.62 | | 0.84 | + | | 6.7 | 1.1 | | |
| PB1-67-5 | | | 81.59 | 2.24 | 4.82 | 2.78 | 2.44 | 2.3 | | 1.75 | | 0.87 | + | | | 1.21 | | |
| PB2-Y | 2.82 | 96.4 | 0.78 | | | | | | | | | | | | | | | 9.25 |
| PB2-Yt | | | 74.48 | + | 8.13 | 4.32 | 1.75 | 6.84 | | | 1.62 | + | + | | | | 2.86 | |
| WC-Y | | 99.04 | | | 0.52 | | | 0.44 | | | | | | | | | | 3.42 |
| WC-Yt | | | 68.59 | 2.15 | 11.36 | 5.62 | | 4.10 | | | 4.24 | 0.78 | + | | | | 3.16 | |

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;HX-a-b、PB1-a-b 中,a 代表供试样品的淋溶次数,b 代表淋溶残余物的取样次数;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;Ch—绿泥石;Py—黄铁矿;Fe—铁氧化物;Ant—锐钛矿;Non—非晶质;Gp—石膏;Gbs—三水铝石;Prl—叶蜡石;Alu—明矾石;+—微量。

要造岩元素分析结果(表 2)相比,XRD 半定量分析的试样中碳酸盐含量都明显偏高。综合认为,通过酸不溶物提取实验和造岩元素分析结果估算的碳酸盐含量更接近于客观实际。由此可以初步估算 4 件岩粉

样的碳酸盐含量:PB1 的白云石含量为 90%左右,含微量方解石;PB2 的白云石含量为 86%~87%,含微量方解石;WC 的白云石含量为 96%左右,不含方解石;HX 的方解石含量为 64%左右,不含白云石。

表 2 供试样品的主要造岩元素含量及粒度特征

Table 2 Major rock-forming element composition and grain size distribution of samples for leaching experiment

| 样品编号 | 元素质量分数(%) | | | | | | | 元素含量($\mu\text{g/g}$) | | | 粒度特征(μm) | |
|-------|-----------|-------|------------------|-------------------|------------------|--------------------------------|---------------------------------|-------------------------|------|-----|-----------------------|------|
| | CaO | MgO | K ₂ O | Na ₂ O | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | TFe ₂ O ₃ | Mn | Ti | P | 粒度范围 | 平均粒度 |
| PB1-Y | 30.89 | 16.74 | 0.10 | 0.27 | 4.24 | 2.37 | 0.52 | 99 | 463 | 494 | 0.03~500 | 352 |
| PB2-Y | 30.82 | 15.86 | 0.12 | 0.21 | 6.57 | 3.50 | 0.97 | 144 | 671 | 134 | 0.03~500 | 243 |
| HX-Y | 34.40 | 1.67 | 1.09 | 1.17 | 26.61 | 6.50 | 2.62 | 952 | 3421 | 301 | 0.06~500 | 256 |
| WC-Y | 31.10 | 18.83 | 0.01 | 0.21 | 2.17 | 1.16 | 0.18 | 428 | 32 | 86 | 0.03~1000 | 825 |

注:样品编号同表 1。

综合原岩和酸不溶物的矿物分析结果,4 件试样的矿物组成为:

PB1:碳酸盐相的主要成分为白云石,含微量方解石;酸不溶物相的主要成分为石英,其次为蒙脱石、伊利石、角闪石、高岭石、斜长石、黄铁矿、锐钛矿、非晶质。

PB2:碳酸盐相的主要成分为白云石,含微量方解石;酸不溶物相的主要成分为石英,其次为蒙脱石、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。

WC:碳酸盐相的成分为纯白云石;酸不溶物相的主要成分为石英,其次为蒙脱石、伊利石、铁氧化物、高岭石、明矾石、斜长石、锐钛矿、非晶质。另外,微量角闪石在原岩中出现,而在酸不溶物中未检出。

HX:碳酸盐相的成分为纯方解石;酸不溶物相的主要成分为石英,其次为斜长石、伊利石、黄铁矿、高岭石、蒙脱石、角闪石、锐钛矿。另外,微量铁氧化物在原岩中出现,在酸不溶物中未检出。

4 件岩粉层样品的粒度分析结果显示(表 2),WC 的粒径分布范围更宽,平均粒径也明显大于其余样品,指示了其渗透性更高。

3.2 动态淋溶残余物的矿物成分变化

以 HX(灰岩)和 PB1(白云岩)岩粉柱淋溶过程中对淋溶残余物的动态取样分析结果为例(表 1),探讨碳酸盐岩风化壳岩-土界面岩粉层风化过程中酸不溶物主要组分的变化特征。由于碳酸盐的溶解速率是硅酸盐组分的 6 个数量级(Plummer et al., 1979),在碳酸盐溶蚀过程中,淋溶残余物中的酸不溶物组分会发生相对富集,因此,随淋溶作用进程酸不溶物组分的含量变化不能真实反映矿物的变化实

质。石英是酸不溶物中普遍存在的宏量组分(表 1),而且在表生环境下极其稳定(Lasaga, 1984; White et al., 1996),这样,利用目标组分与石英的比值变化可以揭示淋溶过程中目标矿物的稳定性。理论上讲,用上述酸不溶物提取技术获得的酸不溶物组成代表了碳酸盐岩岩粉层样品酸不溶物风化的起点。随淋溶作用进程,主要酸不溶物组分与石英的比值变化见图 2。

图 2a 显示了 HX 淋溶过程中对淋溶残余物 5 次取样的矿物对比值(No. 1、No. 2、No. 3、No. 4、No. 5 分别代表了第 12 次、第 21 次、第 30 次、第 38 次、第 46 次(即终点)淋溶后的取样,见表 1)。可以看出,随淋溶作用进程,斜长石(Pl)、蒙脱石(S)、伊利石(I)、高岭石(K)、黄铁矿(Py)与石英的比值整体上均呈逐渐降低的趋势,说明在碳酸盐岩风化过程中,伴随碳酸盐的淋失,上述酸不溶物组分已发生了分解。同时,从酸不溶物的提取(HX-Yt)到淋溶阶段,除了 Pl/Q 外,其余矿物对比值均呈降低的趋势,也进一步验证了上述酸不溶物提取方法对碳酸盐岩中大多杂质组分的影响甚小。斜长石是抗风化能力比较弱的原生矿物(Banfield and Eggleton, 1990),在酸不溶物提取过程中可能受到一定影响。

图 2b 显示了 PB1 淋溶过程中对淋溶残余物 5 次取样的矿物对比值(No. 1、No. 2、No. 3、No. 4、No. 5 分别代表了第 7 次、第 20 次、第 38 次、第 50 次、第 67 次(即终点)淋溶后的取样,见表 1)。大多比值在 No. 1、No. 2 甚至 No. 3 阶段为零,并非指示了目标矿物的消失,而是由于在碳酸盐岩中宏量的碳酸盐对微量杂质组分的强烈稀释作用,从而在 XRD 分析中未检出。实际上,根据酸不溶物(PB1-

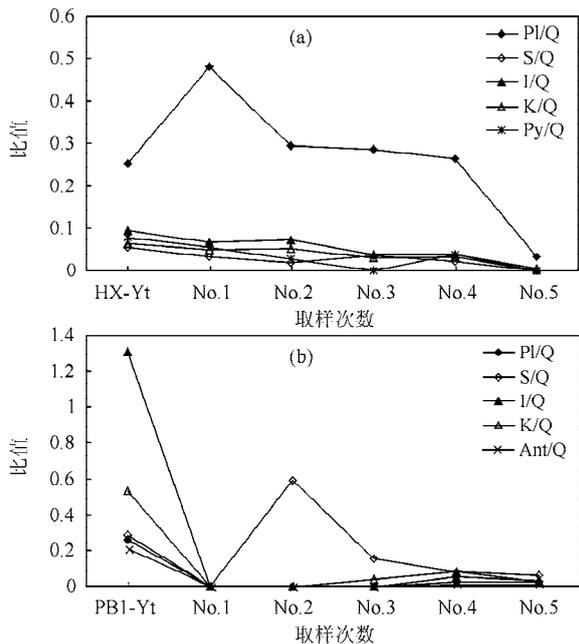


图 2 随淋溶作用进程淋溶残余物中目标矿物与石英的比值

Fig. 2 The content ratios of target minerals to quartz

in leaching residues along with leaching of carbonate rocks

(a)—HX 淋溶柱; (b)—PB1 淋溶柱; HX-Yt—HX 岩粉层酸不溶物; PB1-Yt—PB1 岩粉层酸不溶物; Q—石英; Pl—斜长石; S—蒙脱石; I—伊利石; K—高岭石; Py—黄铁矿; Ant—锐钛矿

(a)—Leaching column of HX; (b)—leaching column of PB1; HX-Yt—acid-insoluble residues of carbonate rock powder layer of HX; PB1-Yt—acid-insoluble residues of carbonate rock powder layer of PB1; Q—quartz; Pl—plagioclase; S—smectite; I—illite; K—kaolinite; Py—pyrite; Ant—anatase

Yt)→No. 4→No. 5 的变化特征可以看出, 随淋溶作用进程, Pl/Q、S/Q、I/Q、K/Q、Ant/Q 均呈降低的趋势。除了斜长石、蒙脱石、伊利石、高岭石等硅酸盐矿物外, 锐钛矿(Ant)也发生了分解。

另外, 角闪石(Hb)和明矾石(Alu)分别在 HX 和 PB1 的试样中出现, 而在淋溶残余物中消失, 说明其在碳酸盐岩风化体系下也是不稳定的。在 PB1 淋溶过程中出现的石膏、三水铝石、叶蜡石等矿物应是水-岩作用过程的产物。

3.3 淋出液中 EC、pH 的变化

EC 表征物质传递电流的能力。水-岩作用中, 淋出液的 EC 反映水中存在电解质的强度, 指示水溶性离子的溶出状况。一定酸度的淋溶条件下, 浸出液的 pH 值变化指示水-岩反应中质子被消耗的程度。水-岩作用愈强, 质子消耗愈多, pH 值愈高。

淋溶过程中淋出液的 EC、pH 变化见图 3。淋出液的 EC 值: PB1 为 538 $\mu\text{s/cm}$ (990~84 $\mu\text{s/cm}$), PB2 为 701 $\mu\text{s/cm}$ (980~105 $\mu\text{s/cm}$), HX 为 555

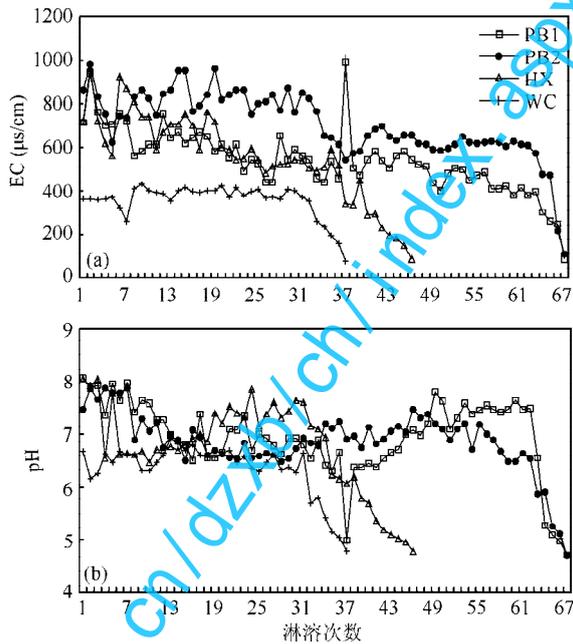


图 3 随淋溶作用进程淋出液中 EC、pH 的变化

Fig. 3 The variation of EC and pH of leached solution along with leaching of carbonate rocks

$\mu\text{s/cm}$ (964~85 $\mu\text{s/cm}$), WC 为 353 $\mu\text{s/cm}$ (430~75 $\mu\text{s/cm}$); 淋出液的 pH 值: PB1 为 6.98(8.08~4.7), PB2 为 6.87(7.88~4.69), HX 为 6.75(8.05~4.78), WC 为 6.33(6.94~4.78)。可以看出, 各试样淋溶结束点的 EC、pH 值均接近于淋溶液的本底值, 说明淋溶实验已接近或达到预期淋溶终点。4 件试样中, 尽管 WC 的碳酸盐含量最高, 然而 EC、pH 值最低, 尤其 EC 平均值不及 PB2 的一半。说明单次淋溶过程中 WC 的水-岩作用不及其余淋溶柱充分, 质子消耗弱, 水溶性离子的溶出量低, 这与 WC 的岩粉层样粒度最粗(平均粒度为 825 μm , 见表 2)、渗透性最强的质地相一致, 导致水-岩作用时间缩短。另外, WC 样品柱的样品量偏少, 这可能也是一个影响因素。PB1 和 PB2 的岩粉层组成相似(见表 1、表 2), 而 PB1 的 EC 明显低于 PB2 也可能由于前者的平均粒径大于后者, 从而渗透性增大所致。

3.4 淋出液中主要造岩元素的变化

3.4.1 盐基离子

Ca、Mg、K、Na 又称盐基离子, 是硅酸盐风化环境中最易被淋失的一组元素(Nesbitt and Young, 1984, 1989)。而在碳酸盐岩体系, Ca、Mg 主要赋存于碳酸盐中, 其中方解石是 Ca 的载体矿物, 白云石是 Ca 和 Mg 的载体矿物; K 主要赋存于伊利石、明

矾石中;Na 主要赋存于斜长石以及蒙脱石中。淋出液的盐基离子浓度变化见图 4 所示,其中,图 4a、4b、4e、4f 分别为淋溶过程中 Ca、Mg、K、Na 的浓度变化。另外,为滤去样次间随机误差造成的扰动,突出变化趋势,对原始数据进行了三点滑动平均处理(图 4c、4d、4g、4h)。

(1)Ca:淋出液中 Ca 的浓度变化见图 4a 所示。

PB1 为 78.49 mg/L(120.26~2.36 mg/L),PB2 为 97.7 mg/L(158.27~3.40 mg/L),HX 为 148.46 mg/L(260.77~2.01 mg/L),WC 为 59.97 mg/L(104.76~2.01 mg/L)。其中,HX 中 Ca 的浓度显著高于其他淋溶柱,这与其试样的灰岩属性是一致的,CaO 的含量在 HX 中最高(表 2),且方解石的可溶性优于白云石(Drever,1997),因此在淋溶过程中

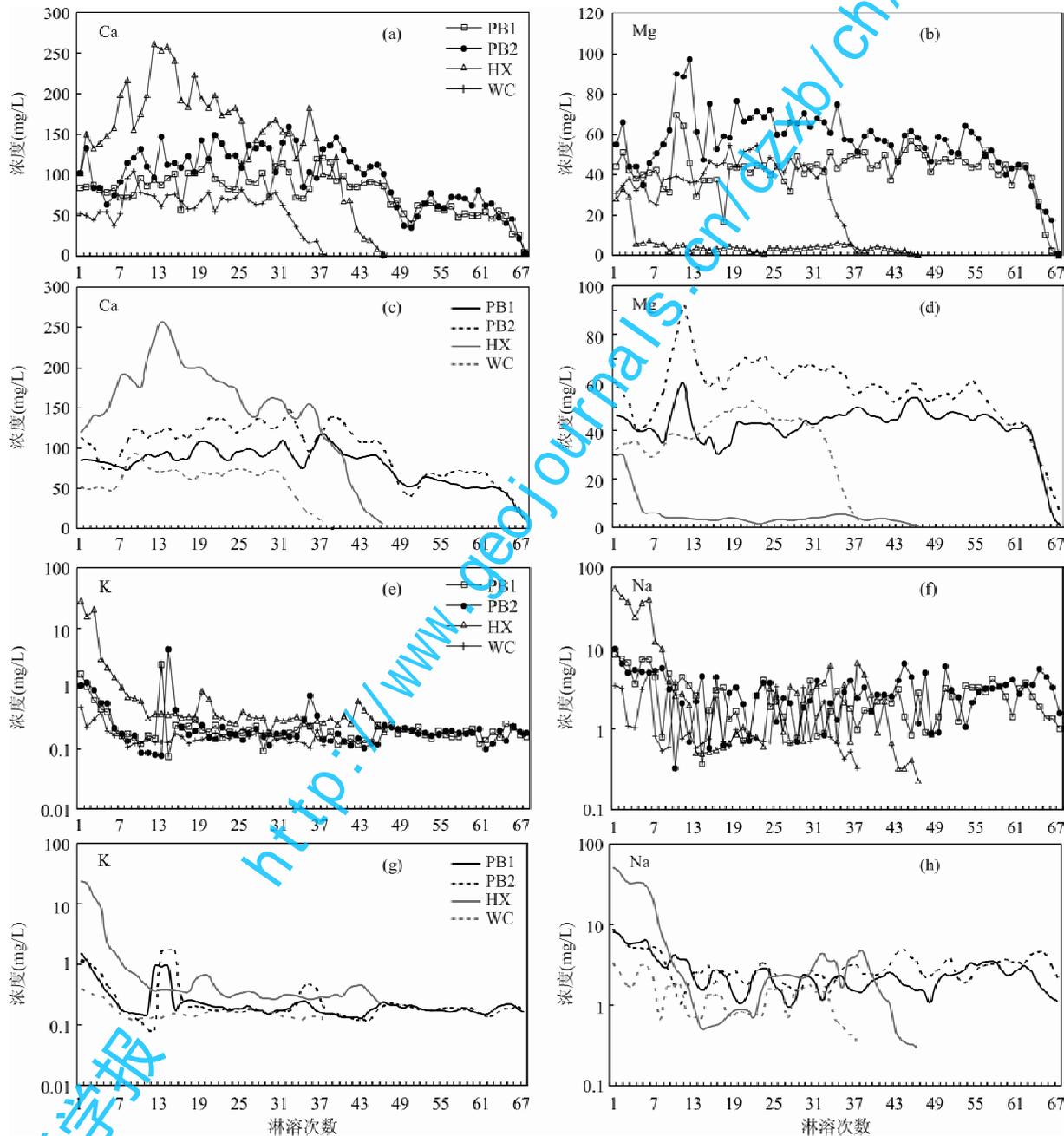


图 4 随淋溶作用进程淋出液中盐基离子的浓度变化

Fig. 4 The concentration variation of base cations of leached solution along with leaching of carbonate rocks (a)、(b)、(e)、(f) 分别为淋出液中 Ca、Mg、K、Na 的浓度;(c)、(d)、(g)、(h) 分别为(a)、(b)、(e)、(f) 的三点滑动平均值

(a)、(b)、(e) and (f)—The concentration of Ca, Mg, K and Na in leached solution, respectively;

(c)、(d)、(g) and (h)—the three-point moving average values from (a)、(b)、(e) and (f), respectively

大量的Ca被释放出来。对于以白云石为主要成分的其余3件柱样,Ca的淋出浓度差异主要与试样的渗透性有关。淋出液中Ca的平均浓度大小为WC < PB1 < PB2,相应地,试样的平均粒度大小为WC > PB1 > PB2(表2)。粒度粗,渗透性强,水-岩作用时间短,溶蚀不充分。从三点滑动平均图解可以看出(图4c),PB1、PB2和WC从起始到一定淋溶回次的阶段内(PB1为第1~37次,PB2第为1~40次,WC为第1~30次),淋出液中Ca的浓度未表现出明显的变化趋势,在一定范围内小幅波动,水-岩作用受样品的渗透性控制,碳酸盐是过量的;此后,一直到淋溶终点,Ca的浓度呈显著降低的趋势,直至碳酸盐消耗殆尽,水-岩作用受可供溶蚀的碳酸盐及含Ca的硅酸盐组分含量的控制。HX的Ca淋溶曲线呈倒“V”字型,从第1到第14淋溶回次,Ca的浓度呈增大的趋势,控制水-岩作用的机制尚不清楚;此后一直到淋溶终点,Ca的浓度降低,水-岩作用受可供溶蚀的方解石及含Ca的硅酸盐组分含量的控制。

(2)Mg:淋出液中Mg的浓度变化见图4b所示。PB1为41.69 mg/L(69.41~0.31 mg/L),PB2为55.96 mg/L(96.9~0.59 mg/L),HX为5.21 mg/L(32.82~0.62 mg/L),WC为37.31 mg/L(54.34~0.89 mg/L)。其中,HX中Mg的浓度最低,其均值低于PB2的一个数量级,这与Mg在HX试样中具有极低的含量是一致的(表2)。在HX中不含白云石等含Mg的碳酸盐矿物,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),因此,淋溶过程中Mg的出溶来自于这类硅酸盐的分解。其余3件试样淋出液中Mg的平均浓度顺序为WC < PB1 < PB2,与上述Ca的浓度变化是一致的,也主要源于各试样渗透性的差异。从三点滑动平均图解可以看出(图4d),在淋溶初期(第1~3淋溶回次)HX淋出液中Mg的浓度就达到峰值,此后快速降低,直至淋溶终点均处于微量的溶出状态。说明在碳酸盐岩体系,含Mg的硅酸盐组分随碳酸盐开始溶蚀时已发生了明显分解。对于其余3件试样,在淋溶晚期的淋出液中Mg的浓度随淋溶进程单调快速降低,指示水-岩作用已完全受可供溶蚀的白云石含量的控制;在此之前的淋溶阶段,淋出液中Mg的浓度无明显变化趋势,随淋溶进程Mg的浓度波动,可能主要缘于试样在淋溶过程中质地发生的变化,从而影响了水-岩作用强度。

(3)K和Na:淋出液中K的浓度变化见图4e

所示,其中,PB1为0.266 mg/L(2.44~0.075 mg/L),PB2为0.301 mg/L(4.44~0.077 mg/L),HX为1.862 mg/L(27.5~0.178 mg/L),WC为0.173 mg/L(0.483~0.102 mg/L)。淋出液中Na的浓度变化见图4f所示,其中,PB1为2.61 mg/L(8.45~0.37 mg/L),PB2为3.08 mg/L(9.86~0.32 mg/L),HX为7.12 mg/L(54.93~0.23 mg/L),WC为1.36 mg/L(5.18~0.32 mg/L)。可以看出,K和Na在HX的淋出液中平均浓度均明显高于其余试样,而PB1、PB2和WC之间差别不显著,这与K、Na在HX中的含量明显高于其余试样的事实是一致的(表2)。水-岩作用中,K和Na的溶出分别受含K、Na矿物量的控制。从三点滑动平均图解可以看出(图4g、4h),淋溶过程中,K和Na的变化趋势相似,HX淋出液中K、Na的浓度在淋溶伊始就达到峰值,随淋溶作用的进程,二者的浓度快速降低,直至趋于平缓,说明了含K、Na的矿物在碳酸盐淋失伊始就开始了明显分解。其余试样由于K、Na含量极低,淋溶液中K、Na的浓度变化趋势不明显。

3.4.2 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(Merino and Banerjee,2008)。

(1)Si:主要赋存于硅氧化物(如石英)和硅酸盐矿物中,而石英是表生环境极其稳定的矿物(White et al.,1996),因此Si向环境的释放主要来源于硅酸盐的分解。淋出液中Si的浓度变化见图5a。其中,PB1为0.862 mg/L(9.89~0.012 mg/L),PB2为0.638 mg/L(7.01~0.019 mg/L),HX为1.413 mg/L(11.52~0.062 mg/L),WC为0.159 mg/L(0.579~0.028 mg/L)。尽管HX的SiO₂含量达26.61%(表2),至少4倍于其余试样,但淋出液中Si的浓度并未表现出明显的优势,主要由于HX试样中含有大量的石英(表1),而其中的Si呈惰性态。另外,从三点滑动平均图解可以看出(图5b),在淋溶伊始,各试样淋出液中Si的浓度已达到峰值,随淋溶作用进程,Si的浓度明显降低,直至处于一个相对稳定的状态。以上结果表明,在碳酸盐岩岩粉层的溶蚀初期,酸不溶物的脱硅作用已经发生。而且,在整个淋溶周期内,硅酸盐组分对水-岩反应而言都是不足的。

(2)Fe:主要赋存于酸不溶物的含铁矿物相,如角闪石、黄铁矿、铁氧化物、含铁的非晶质等均是Fe的载体矿物。淋出液中Fe的浓度变化见图5c。其中,PB1为0.057 mg/L(0.742~0.001 mg/L),

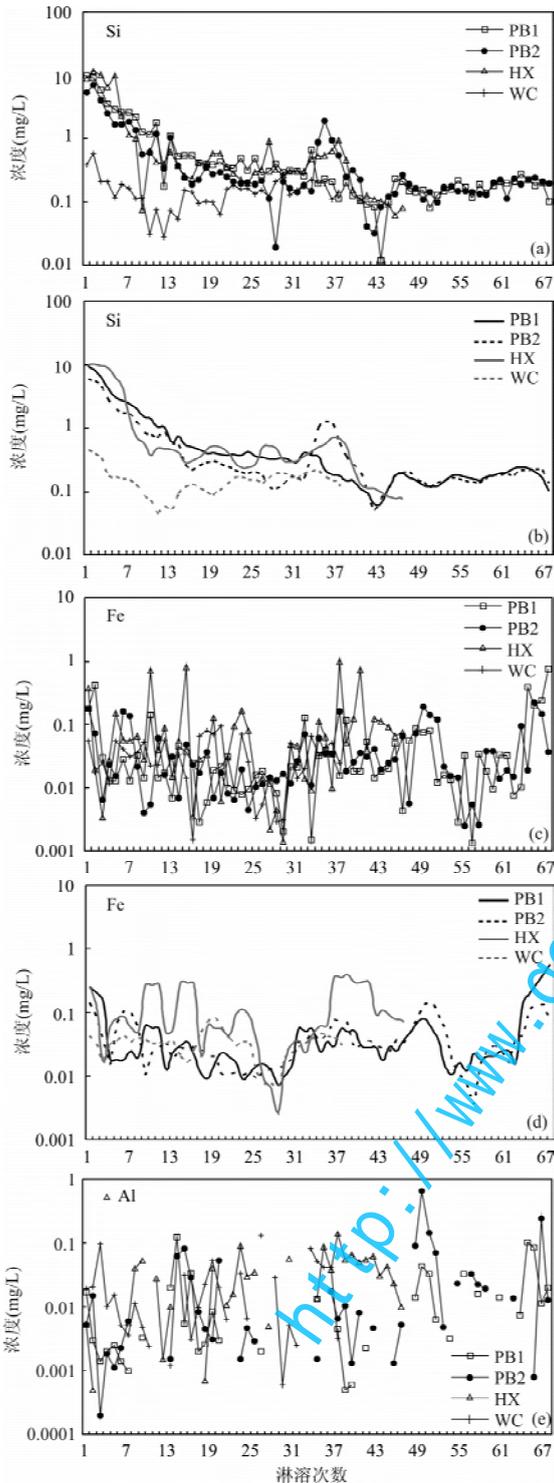


图 5 随淋溶作用进程淋出液中 Si、Fe、Al 的浓度变化
 Fig. 5 The concentration variation of Si, Fe and Al ions of leached solution along with leaching of carbonate rocks
 (a)、(b)、(c)、(d)、(e) 一分别代表淋出液中 Si、Fe、Al 的浓度;
 (c)、(d) 一分别代表 (a)、(b) 的三点滑动平均值
 (a)、(b) and (c)、(d) and (e) —The concentration of Si, Fe and Al in leached solution, respectively; (c) and (d) —the three-point moving average values from (a) and (b), respectively

PB2 为 0.043 mg/L (0.223~0.003 mg/L), HX 为 0.126 mg/L (0.992~0.001 mg/L), WC 为 0.033 mg/L (0.093~0.002 mg/L)。尽管与 K、Na 等元素相比, Fe 表现出明显的惰性(如表 2 所示, 各试样中全 Fe 含量明显高于 K、Na, 但淋出液中的浓度却低得多), 但仍有微量的 Fe 从载体矿物中释放而溶解。淋出液中 Fe 的浓度在 HX 中最高, 与 Fe 在 HX 试样中含量最高是一致的(表 2)。Fe 是变价元素, 还原条件下呈 Fe^{2+} 而易于迁移, 氧化条件下呈 Fe^{3+} 而易于沉淀 (Nesbitt and Markovics, 1997)。在三点滑动平均图解中(图 5d), 随淋溶作用进程 Fe 的浓度未呈现出明显的变化趋势, 指示了 Fe 的弱迁移性。

(3) Al: 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 (Sugitani et al., 1996)。在碳酸盐岩酸不溶物的大多硅酸盐以及明矾石中, Al 都是主要成分。在试样中, Al 是仅次于 Si 的主量元素(表 2)。从淋溶实验结果可以看出(图 5e), 淋出液中 Al 的浓度极低, 大多 <0.1 mg/L, 而且在一些淋溶回次中未检出 (<0.0001 mg/L)。说明含 Al 矿物分解释放的 Al 更易于沉淀, 表现出强烈的惰性。

3.4.3 Ti、Mn、P

Ti、Mn、P 一般是主量元素中的微量组分。4 件试样中, 均含有微量 Ti 的独立矿物锐钛矿, 并且在淋溶过程中不稳定。另外, Ti 也可以赋存于角闪石中 (Nesbitt and Markovics, 1997)。而在淋出液中均未检出 Ti (<0.0001 mg/L), 说明含 Ti 矿物分解释放的 Ti 更易于沉淀, 表明 Ti 在表生环境下表现出强烈的惰性 (Nesbitt and Markovics, 1997; Egli et al., 2008)。

关于 Mn 和 P, 均未在试样中检出相应的独立矿物(表 1), 因此, 试样中微量的 Mn 和 P(表 2), 抑或以吸附态形式存在, 抑或赋存于酸不溶物的非晶质中。

淋出液中 Mn 的浓度变化见图 6a 所示。其中, PB1 为 0.04 mg/L (0.23~0.004 mg/L), PB2 为 0.033 mg/L (0.146~0.003 mg/L), HX 为 0.455 mg/L (1.397~0.005 mg/L), WC 为 0.105 mg/L (1.124~0.02 mg/L)。比较而言, HX 的淋出液中 Mn 的平均浓度最高, 其次为 WC, PB1 和 PB2 最低, 这与 Mn 在试样中的含量大小顺序是一致的(表 2), 说明水-岩反应中 Mn 的溶出受试样中 Mn 含量

的制约。在表生条件下, Mn 是可迁移元素(马英军和刘丛强, 1999)。在三点滑动平均图解中(图 6b), Mn 的浓度随淋溶进程未表现出明显的变化趋势, 可能与 Mn 在试样中极低的含量有关。

对于 P, 由于需要淋出液原样 2L 浓缩至 20 mL 后测定, 耗时太长, 只对淋溶初期 PB1 和 PB2 的 12 个淋溶回次 P 的浓度做了分析。淋出液中 P 的浓度变化见图 7 所示, 其中, PB1 为 0.271~0.004 mg/L, PB2 为 0.205~0.006 mg/L。P 的浓度峰值均出现在首次淋出液中, 并随淋溶进程, 其浓度呈明显降低的趋势。同时, PB1 淋出液中 P 的浓度大于 PB2, 与 P 在试样的含量分布特征(PB1>PB2, 见表 2)是一致的, 说明水-岩作用过程中 P 的溶出受试样中 P 含量的控制。实验结果表明, 在碳酸盐岩体系的淋溶条件下, P 是可迁移元素(Ji et al., 2000), 伴随碳酸盐的溶解而释放。

3.5 淋溶过程中元素间的变化关系

为深入了解碳酸盐岩体系风化过程中, 主要造岩组分间的变化特征, 对淋出液中部分元素对比值随淋溶进程的变化作了分析。

由于碳酸盐比硅酸盐的溶蚀速率大得多(Plummer et al., 1979), 因此在碳酸盐完全淋失之

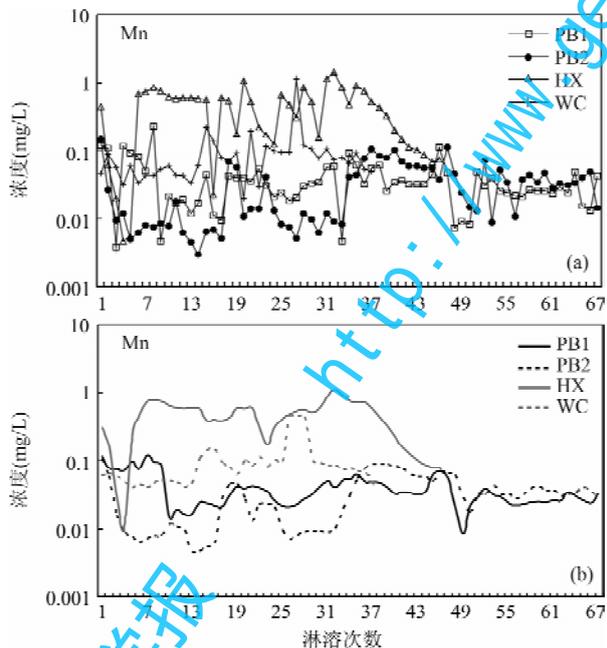


图 6 随淋溶作用进程淋出液中 Mn 的浓度变化
Fig. 6 The concentration variation of Mn of leached solution along with leaching of carbonate rocks

(a) 代表淋出液中 Mn 的浓度; (b) 代表(a)的三点滑动平均值
(a) — The concentration of Mn in leached solution;
(b) — the three-point moving average values from (a)

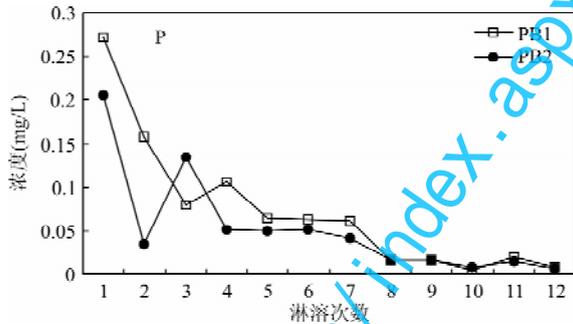


图 7 随淋溶作用进程淋出液中 P 的浓度变化
Fig. 7 The concentration variation of P of leached solution along with leaching of carbonate rocks

前, 试样中溶出的 (Ca+Mg) 主要来自碳酸盐的释放。淋出液中 (Ca+Mg)/Si 浓度比随淋溶作用进程的变化见图 8 所示, 各试样淋出液的元素对比值均呈现出“梯形”式的变化特征: 淋溶初期比值呈增大的趋势, 晚期逐渐降低, 而在淋溶回次较长的中间阶段基本保持稳定。在淋溶过程的早、中期, 试样中碳酸盐组分对水-岩反应而言是过量的, 而硅酸盐组分是不足的, 其绝对量的高低制约了 Si 溶出量的多少。因此, 在淋溶早期, 随着淋出液中 Si 的浓度降低(图 5c), (Ca+Mg)/Si 呈增大的趋势。进入淋溶中期, 可供反应的硅酸盐绝对量处于较低的水平, 可溶出的 Si 变化较小, (Ca+Mg)/Si 比值保持基本稳定; 晚期, 随着可供溶蚀的碳酸盐消耗殆尽, 溶出的 Ca、Mg 显著降低, (Ca+Mg)/Si 呈现降低的趋势。

淋出液中 (Ca+Mg)/(K+Na) 浓度比随淋溶作用进程的变化见图 9 所示。与图 8 有相似的变化

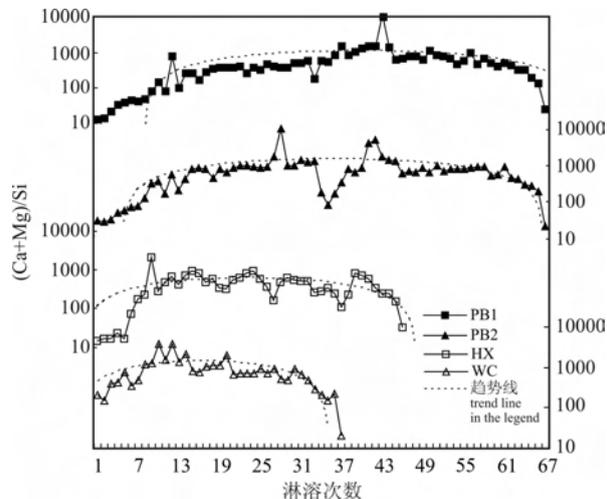


图 8 随淋溶作用进程淋出液中 (Ca+Mg)/Si 的变化
Fig. 8 The variation of concentration ratio of Ca plus Mg to Si of leached solution along with leaching of carbonate rocks

趋势,即初期比值增大,晚期逐渐降低,而在淋溶回次较长的中间阶段基本保持稳定。也是源于水-岩反应中,含 K、Na 的矿物供给不足。元素对比值变化的机制与 $(Ca+Mg)/Si$ 是一样的。

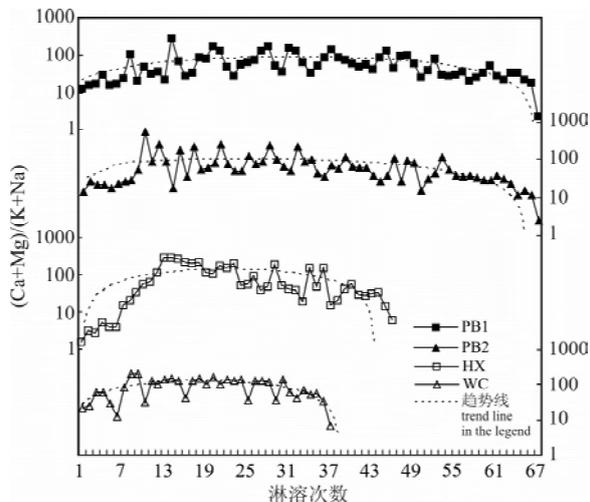


图 9 随淋溶作用进程淋出液中 $(Ca+Mg)/(K+Na)$ 的变化
Fig. 9 The variation of concentration ratio of Ca plus Mg to K plus Na of leached solution along with leaching of carbonate rocks

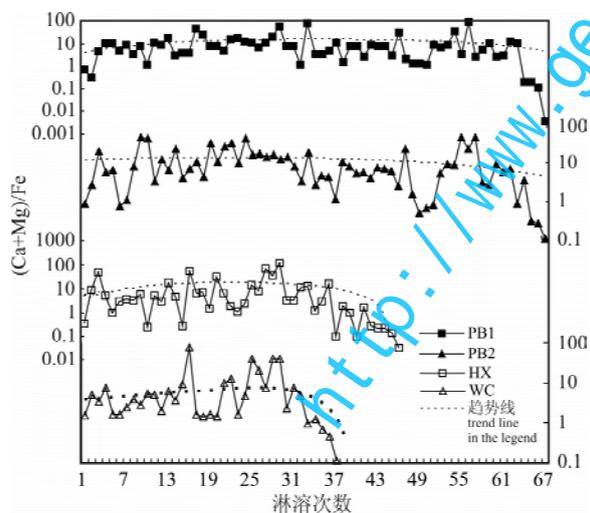


图 10 随淋溶作用进程淋出液中 $(Ca+Mg)/Fe$ 的变化
Fig. 10 The variation of concentration ratio of Ca plus Mg to Fe of leached solution along with leaching of carbonate rocks

淋出液中 $(Ca+Mg)/Fe$ 浓度比随淋溶作用进程的变化见图 10 所示。在淋溶作用的早、中期, $(Ca+Mg)/Fe$ 未表现出明显的变化特征,而晚期呈降低的趋势。而这种变化趋势,与淋出液中 $(Ca+Mg)$ 的浓度变化趋势是一致的,进一步指示了 Fe 的惰性特征。尽管在试样中存在黄铁矿、角闪石等含铁

的易风化物,然而在整个淋溶过程中,Fe 的溶出始终保持在一个极低的水平,说明在碳酸盐岩淋溶体系下,Fe 是弱迁移元素。

3.6 碳酸盐岩风化壳岩-土界面反应的地球化学机制

综上所述,对碳酸盐岩风化壳岩-土界面岩粉层试样的淋溶过程中,K、Na、Si 以及硅酸盐中的 Mg 在淋溶伊始的淋出液中出现的浓度峰值,指示了硅酸盐的分解与碳酸盐的溶蚀是同步进行的,并且在碳酸盐岩淋溶初期已表现出明显的风化倾向。另外,对动态淋溶残余物的矿物分析也表明,伴随碳酸盐的溶蚀,角闪石、斜长石、蒙脱石、伊利石、高岭石、黄铁矿、锐钛矿、明矾石等酸不溶物组分均发生了分解。尤其随淋溶作用进程,淋溶残余物中蒙脱石/石英、伊利石/石英、高岭石/石英等矿物对比值的持续降低,指示了在排水条件良好的风化条件下,由角闪石、斜长石、明矾石等矿物分解释放的盐基离子更易随风化溶液带走,不具备形成蒙脱石、伊利石等过渡矿物的条件;角闪石、斜长石、蒙脱石、伊利石等硅酸盐矿物风化溶出的 Si 也易于迁移,难以形成自生高岭石。Carroll and Starkey (1959) 利用饱和 CO_2 水分别对人工混入蒙脱石、高岭石和伊利石的石灰岩试样的淋溶实验也证实了 Si 的活化。以上研究结果与认为游离碳酸盐的存在延缓了硅酸盐矿物风化过程的观点(陆景冈,1997)相左。

在碳酸盐岩淋溶过程的早、中期,碳酸盐的量相对于水-岩反应而言是过剩的,碳酸盐的溶蚀强度主要取决于淋溶样品的渗透性。粒度粗,渗透性大,水-岩作用时间短,淋出液中 Ca、Mg 的浓度低,反之亦然;晚期,随碳酸盐溶蚀殆尽,Ca、Mg 的溶出主要受残余的含 Ca、Mg 硅酸盐含量的制约。在整个淋溶周期,酸不溶物组分对水-岩作用而言都是不足的。

通常认为表生环境下稳定的 Ti 和 Al,在淋溶实验中也验证了其强烈的惰性特征(万国江,1995)。虽然 Ti 的载体矿物(锐钛矿、角闪石)和 Al 的载体矿物(铝硅酸盐、明矾石)在碳酸盐岩淋溶过程中均不稳定,但风化溶出的 Ti 和 Al 以稳定组分赋存于残余酸不溶物相中。Fe 表现出弱迁移性,还原环境下 Fe^{2+} 易溶解,在 Fe^{2+} 的载体矿物(黄铁矿、角闪石)风化过程中,来不及氧化为惰性态的 Fe^{3+} 而随风化溶液淋失。

Mn 和 P 在排水条件良好的风化条件下,均表现出明显的活性。

4 结论

模拟排水条件良好的干热风化环境,通过对4件碳酸盐岩风化壳岩-土界面岩粉层样品的淋溶实验研究,获得了以下初步认识:

(1)碳酸盐岩风化壳岩-土界面作用过程中,碳酸盐的溶蚀和酸不溶物的分解是同步进行的,在碳酸盐淋溶伊始,酸不溶物已表现出明显的风化倾向。

(2)在排水条件良好的碳酸盐岩风化环境下,由硅酸盐等酸不溶物组分分解溶出的盐基离子及Si等元素更易随风化溶液淋失,使得在风化残余物中难以形成蒙脱石、伊利石、高岭石等自生粘土矿物。酸不溶物相的其他造岩元素中,Ti和Al为惰性元素,Fe为弱迁移元素,Mn和P表现出明显的活性。

(3)碳酸盐岩岩粉层的水-岩作用过程中,当碳酸盐含量对水-岩反应而言过量时,碳酸盐的溶蚀强度主要受岩粉层质地的制约。粒度粗,渗透性强,水-岩作用时间短,碳酸盐的溶蚀量低,反之亦然。而酸不溶物组分对于水-岩反应而言,在整个淋溶周期内都是不足的,其含量成为制约水-岩反应强度的主要因素。

(4)本次淋溶实验没有完全模拟研究剖面岩粉层的原有结构,制样过程中可能对岩粉层的原始质地产生一定影响。

参 考 文 献

崔之久,李德文,冯金良,等. 2001a. 覆盖型岩溶、风化壳与岩溶(双层)夷平面. 中国科学(D辑), 31(6): 510~519.

崔之久,李德文,刘耕年,等. 2001b. 湘桂黔滇藏红色岩溶风化壳的性质与夷平面的形成. 中国科学(D辑), 31(增刊): 134~141.

冯金良,崔之久,张威,等. 2003. 云贵高原碳酸盐岩风化壳的古地磁年探讨. 中国岩溶, 22(3): 178~190.

冯志刚,王世杰,刘秀明,等. 2007. 微地域搬运——碳酸盐岩红色风化壳形成过程的一种方式. 地质学报, 81(1): 127~138.

冯志刚,王世杰,刘秀明,等. 2009. 酸不溶物对碳酸盐岩风化壳发育程度的影响. 地质学报, 83(6): 885~893.

季宏兵. 2000. 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. 中国科学院地球化学研究所博士学位论文.

李景阳,梁凤,朱立军,等. 2001. 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. 中国岩溶, 20(3): 167~173.

李景阳,朱立军,梁凤. 2000. 碳酸盐岩风化壳界面土层的结构和矿物学特征. 中国岩溶, 19(4): 301~307.

李明琴,张竹如,王智勇,等. 2005. 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. 地球与环境, 33(4): 77~82.

陆景冈. 1997. 土壤地质学. 北京:地质出版社, 1~32.

马英军,刘丛强. 1999. 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. 科学通报, 44(22): 2433~2437.

孙承兴,王世杰,刘秀明,等. 2002. 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. 矿物学报, 22(2): 126~132.

谭明. 1993. 喀斯特水文地貌学——理论、方法及应用研究. 贵阳:贵州人民出版社, 74~83.

万国江. 1995. 碳酸盐岩风化淋滤的模拟实验. 见:碳酸盐岩与环境(卷一). 北京:地震出版社, 58~61.

王新平,季宏兵,王世杰. 2007. 黔中白云岩风化剖面淋溶实验及其元素地球化学特征. 地质论评, 53(6): 830~838.

朱立军. 1997. 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. 地质地球化学, (1): 42~45.

朱立军,李景阳. 1997. 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. 中国岩溶, 16(1): 19~23.

Atkinson T C. 1977. Carbon dioxide in the atmosphere of the unsaturated zone: an important control of groundwater hardness in limestones. *Journal of Hydrology*, 35: 111~123.

Banfield J F, Eggleton R A. 1990. Analytical transmission electron microscope studies of plagioclase, muscovite, and K-feldspar weathering. *Clays and Clay Minerals*, 38: 77~89.

Bird M I, Chivas A R, Andrew A S. 1989. A stable-isotope study of lateritic bauxites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: 1411~1420.

Bird M I, Longstaffe F J, Fyfe W S, et al. 1993. An oxygen-isotope study of weathering in the eastern Amazon basin, Brazil. In: *Climate Change in Continental Isotopic Records*. Geophysical Monograph, 78: 295~307.

Bronger A, Enslin J, Gutlich P, et al. 1983. Mössbauer studies on the rubefication of terrae rossae in Slovakia. *Clays and Clay Minerals*, 31: 269~276.

Bronger A, Enslin J, Kalk E. 1984. Mineralverwitterung, tonmineralbildung und rubefizierung in Terrae calcis der Slowakei Ein Beitrag zum paläoklimatologischen aussagewert von Kalkstein-Rotlehmen in Mitteleuropa. *Catena*, 11: 115~132.

Carroll D, Starkey H C. 1959. Leaching of clay minerals in a limestone environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 16(1~3): 83~87.

Dequincey O, Chabaux F, Clauer N, et al. 2002. Chemical mobilizations in laterites: evidence from trace elements and ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th disequilibria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(7): 1197~1210.

Drever J I. 1997. Weathering processes. In: Saether O L, Caritat P D, eds. *Geochemical Processes, Weathering and Groundwater Recharge in Catchments*. Rotterdam: A A Balkema, 3~19.

Egli M, Fitze P. 2001. Quantitative aspects of carbonate leaching of soils with differing ages and climates. *Catena*, 46: 35~62.

Egli M, Merkli C, Sartori G, et al. 2008. Weathering, mineralogical evolution and soil organic matter along a Holocene soil toposequence developed on carbonate-rich materials.

- Geomorphology, 97: 675~696.
- Feng J L. 2010. Behaviour of rare earth elements and yttrium in ferromanganese concretions, gibbsite spots, and the surrounding terra rossa over dolomite during chemical weathering. *Chemical Geology*, 271: 112~132.
- Giral S, Savin S M, Girard J P, et al. 1993. The oxygen isotope geochemistry of kaolinites from lateritic profiles: implications for pedology and paleoclimatology. *Chemical Geology*, 107: 237~240.
- Girard J P, Razanadrano D, Freyssinet P. 1997. Laser oxygen isotope analysis of weathering goethite from the lateritic profile of Yaou, French Guiana: paleoweathering and paleoclimatic implications. *Applied Geochemistry*, 12: 163~174.
- Hartman J A. 1955. Origin of heavy minerals in Jamaican bauxite. *Economic Geology*, 50: 738~747.
- Horváth Z, Varga B, Mindszenty A. 2000. Micromorphological and chemical complexities of a lateritic profile from basalt (Jos Plateau, Central Nigeria). *Chemical Geology*, 170: 81~93.
- Ispording W C. 1978. Mineralogical and physical properties of Gulf Coast limestone soils. *Trans-Gulf Coast Association of Geological Societies*, 28: 201~214.
- Ji H, Ouyang Z, Wang S, et al. 2000. Element geochemistry of weathering profile of dolomite and its applications for the average chemical composition of the upper-continent crust. *Science in China (Series D)*, 43: 23~35.
- Ji H, Wang S, Ouyang Z, et al. 2004. Geochemistry of red residue underlying dolomites in karst terrains of Yunnan-Guizhou Plateau: I. The formation of the Pingba profile. *Chemical Geology*, 203: 1~27.
- Khan D H. 1960. Clay mineral distribution in some rendzinas, red-brown soils and terra rossas on limestones of different geological ages. *Soil Science*, 90: 312~319.
- Lan H X, Hu R L, Yue Z Q, et al. 2003. Engineering and geological characteristics of granite weathering profiles in South China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 21: 353~364.
- Lasaga A C. 1984. Chemical kinetics of water-rock interactions. *Journal of Geophysical Research*, 89: 4009~4025.
- Little M G, Lee C T A. 2006. On the formation of an inverted weathering profile on Mount Kilimanjaro, Tanzania: buried paleosol or groundwater weathering? *Chemical Geology*, 235(3~4): 205~221.
- Liu X M, Wang S J, Zhang F. 2004. Fission track dating of authigenic quartz in red weathering crusts of carbonate rocks in Guizhou Province. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 78(5): 1136~1142.
- Merino E, Banerjee A. 2008. Terra rossa genesis, implications for karst and eolian dust: a geodynamic thread. *Journal of Geology*, 116: 62~75.
- Miko S, Durn G, Prohic E. 1999. Evaluation of terra rossa geochemical baselines from Croatian karst regions. *Journal of Geochemical Exploration*, 66: 173~182.
- Moresi M, Mongelli G. 1988. The relation between the terra rossa and the carbonate-free residue of the underlying limestones and dolostones in Apulia, Italy. *Clay Minerals*, 23: 439~446.
- Moukarika A, O'Brien F, Coey M D. 1991. Development of magnetic soil from ferroan dolomite. *Geophysical Research Letters*, 18(11): 2043~2046.
- Muller J P, Manceau A, Calas G, et al. 1995. Crystal chemistry of kaolinite and Fe-Mn oxides: relation with formation conditions of low temperature systems. *American Journal of Science*, 295: 1115~1135.
- Nesbitt H W, Markovics G. 1997. Weathering of granodioritic crust, long-term storage of element in weathering profiles, and petrogenesis of siliciclastic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(8): 1653~1670.
- Nesbitt H W, Young G M. 1984. Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48: 1523~1534.
- Nesbitt H W, Young G M. 1989. Formation and diagenesis of weathering profiles. *The Journal of Geology*, 97: 129~147.
- Norrish K, Rogers L E R. 1956. The mineralogy of some terra rossas and redzinas of South Australia. *Journal of Soil Science*, 7: 294~301.
- Plummer L N, Wigley T M L, Parkhurst D L. 1979. Critical review of the kinetics of calcite dissolution and precipitation. In: Jenne E A, ed. *Chemical Modeling in Aqueous Systems: Speciation, Sorption, Solubility, and Kinetics*. American Chemical Society Symposium Series, 93: 537~573.
- Sugitani K, Horiuchi Y, Adachi M, et al. 1996. Anomalously low Al_2O_3/TiO_2 values for Archean cherts Pilbara Block, Western Australia—possible evidence for chemical weathering on the early earth. *Precam. Res.*, 80: 49~76.
- Trudgill S. 1985. *Limestone Geomorphology*. London: Longman Group Limited, 26~52.
- Walter A V, Nahon D, Flicoteaux R, et al. 1995. Behaviour of major and trace elements and fractionation of REE under tropical weathering of a typical apatite-rich carbonatite from Brazil. *Earth and Planetary Science Letters*, 136: 591~602.
- Wang S, Feng Z. 2004. Heterogeneity of Protoliths and Its Constrains on Application of Geochemical Parameters in Weathering Crusts of Carbonate Rocks. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 78(5): 1143~1153.
- Wang S, Ji H, Ouyang Z, et al. 1999. Preliminary study on weathering and pedogenesis of carbonate rock. *Science in China (Ser. D)*, 42(6): 572~581.
- White A F, Blum A E, Schulz M S, et al. 1996. 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60: 2533~2550.
- Wilke B M, Mishra V K, Rehfuess K E. 1984. Clay mineralogy of a soil sequence in slope deposits derived from hauptdolomit (dolomite) in the Bavarian. *Geoderma*, 32: 103~116.

Xu Z, Huang R. 2005. A review of advances and outstanding issues in research on the forming mechanism of laterite in south China. *Earth Environment*, 33: 29~36.

Zhang X, Bai X, He X. 2011. Soil creeping in the weathering crust

of carbonate rocks and underground soil losses in the karst mountain areas of southwest China. *Carbonates Evaporites*, 26:149~153.

Weathering Mechanism of Rock-Soil Interface in Weathering Profile Derived from Carbonate Rocks: Preliminary Study of Leaching Simulation in Rock Powder Layer

FENG Zhigang^{1,2)}, MA Qiang¹⁾, LI Shipeng¹⁾, WANG Shijie²⁾, HUANG Wei¹⁾, LIU Jiang¹⁾, SHI Wenge¹⁾

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

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

Abstract

The feature that rock-soil interface shows distinct change on weathering profiles of carbonate rocks is an obstacle to exploring weathering mechanism of carbonate rocks by directly using the development characteristics of field geological cross-sections. This study selected rock-soil interfaces from four typical in-situ weathering profiles of carbonate rocks in central Guizhou Province and western Hunan Province, China as an example. Under the temperature of 24~29.5°C, leaching trial experiment was carried out on the samples column from each profile by simulating dry-hot weathering condition, i. e. warm or hot weather and well-drained weathering state, and using water saturated with CO₂, with leaching end marked by complete dissolution of carbonate. Dynamic analyses on major rock-forming elements from leachate and leaching residues reveal the weathering mechanism of rock-soil interface in weathering profiles of carbonate rocks. The research result is as follows. ① During weathering of rock-soil interface in carbonate rocks, carbonate dissolution is synchronous with decomposition of acid-insoluble material, and acid-insoluble fractions have shown a clear weathering tendency at the beginning of carbonate dissolution. ② In a well-drained weathering environment, base cations and Si stemming from decomposition of acid-insoluble residues including silicates are more inclined to migrate with leaching solution, which makes it difficult to form authigenic clay minerals such as smectite, illite, kaolinite, etc. during weathering. Among other rock-forming elements in acid-insoluble phase, both Ti and Al are inert elements, Fe is weak migrated, and Mn and P show significant activity. ③ During water-rock interaction process, due to the fact that carbonate is excessive to water-rock interaction, dissolution intensity of carbonate is mainly constrained by the texture of rock powder layer. Coarser grains lead to well penetrability, resulting in fast water-rock interaction and low dissolution of carbonate, and vice versa. However, for water-rock interaction, acid-insoluble fraction is inadequate throughout the leaching cycle, and its volume is a main factor constraining water-rock interaction intensity.

Key words: weathering profile of carbonate rock; rock-soil interface; leaching simulation; weathering mechanism; rock powder layer