

## 滇东地区碳酸盐岩上覆风化层的元素地球化学特征 及其成因讨论

马海欧<sup>1</sup>, 王立发<sup>2</sup>, 郭松<sup>1</sup>, 李双双<sup>1</sup>, 蔡晓娟<sup>1</sup>, 季宏兵<sup>1,3\*</sup>

1. 北京科技大学 能源与环境工程学院, 北京 100083; 2. 北京市地质工程设计研究院, 北京 100120;  
3. 首都师范大学 资源环境与旅游学院 首都圈生态环境过程重点实验室, 北京 100048

**摘要:** 碳酸盐岩风化形成的红土保存着喀斯特发展演化历史证据, 同时也是喀斯特地区土壤研究的重要对象。文章选取云南石林地区的两处典型碳酸盐岩剖面为研究对象, 对主量元素, 微量元素及稀土元素在风化层的迁移特征及分布规律进行研究, 为探究风化层的成因提供依据。结果显示: (1) 以Ti为参比元素的剖面迁移特征表明, 两剖面的主量元素在成土过程中有相似的迁移规律, 多数表现为淋失; 微量元素略有差异, 富集淋失程度不一。(2) UCC 标准化蜘蛛图显示, 相对于基岩, 风化层中的Ca和Sr均出现亏损; 与UCC相比, Fe、Ti等元素轻微富集, Mg、Ca、Na、K、P等元素显示了强烈的亏损特征。(3) 基岩与风化层的REE分布模式相似, 但风化层的稀土相对富集, 轻稀土元素间的分异较大而重稀土元素间的分异较小, 且SJC剖面的轻、重稀土元素比值大于QST剖面; 稀土元素球粒陨石标准化后, SJC剖面的Eu为负异常, 剖面上部和下部出现Ce负异常; QST剖面Ce负异常, Eu明显负异常。(4) 元素含量变化和元素对Al-Ti、Al-Fe及Zr-Hf相关性说明剖面上覆红土是下伏基岩风化的结果。研究结果显示, 两个剖面的元素地球化学特征与基岩存在很好的继承性, 风化层是基岩原位风化的产物。

**关键词:** 主量元素; 微量元素; 稀土元素; 红土剖面; 风化层

中图分类号: P595

文献标识码: A

文章编号: 1006-7493 (2018) 02-0222-11

## Environmental Geochemical Characteristics and Genesis of the Weathering Crust of Carbonate Rocks in Eastern Yunnan Province

MA Haiou<sup>1</sup>, WANG Lifa<sup>2</sup>, GUO Song<sup>1</sup>, LI Shuangshuang<sup>1</sup>, CAI Xiaojuan<sup>1</sup>, JI Hongbing<sup>1,3\*</sup>

1. School of Energy and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Beijing Institute of Geological Engineering Design, Beijing 100120, China;

3. Key Laboratory of Metropolitan Eco-Environmental Process, College of Resource Environment and Tourism, Capital Normal University, Beijing 100048, China

**Abstract:** The red soil formed by carbonate weathering has preserved the historical evidence of karst development and evolution, and it is also an important object of soil research in karst area. In this paper, the two typical carbonate profiles in Shilin area of Yunnan were selected to study the migration characteristics and distribution of the major elements, trace elements, and rare earth elements in the weathering crusts, and further explore the genesis of the weathering crust. The results show that: (1) using the migration characteristics of Ti as the reference element, the major elements of the two sections show similar migration patterns in the process of soil formation, and most of them are characterized by leaching. The trace elements are slightly different and the degree of leaching is different. (2) UCC normalized spider graphs show that Ca and Sr in the weathered crust are depleted with respect to the

收稿日期: 2017-07-03; 修回日期: 2017-09-13

基金项目: 国家自然科学基金面上基金 (41473122); 科技部973项目子课题 (2013CB956702)

作者简介: 马海欧, 女, 1993年生, 硕士研究生, 环境地球化学专业; E-mail: 1164583662@qq.com

\*通讯作者: 季宏兵, 男, 1966年生, 教授, 博士生导师, 从事环境地球化学研究; E-mail: jih.0000@126.com

bedrock; Fe, Ti and other elements are slightly enriched in comparison to UCC, Mg, Ca, Na, K, P, and other elements show a large decrease. (3) The REE distribution patterns of the weathering crust and bedrock are similar, but the REE of the weathering crust is relatively rich, the difference between light rare earth elements is large while the difference between heavy earth elements is smaller, and the ratio of light and heavy rare earth elements in the SJC profile is larger than that of the QST profile; After normalization of rare earth element chondrites, Eu in the SJC section shows a negative anomaly. Ce negative anomalies are observed in the upper and lower part of the section. The QST profile shows negative Ce anomalies and negative Eu anomalies. (4) The change in elemental content and the correlation of Al-Ti, Al-Fe and Zr-Hf with elemental elements show that the overlying red soil is a result of weathering of the underlying bedrock. The results of this study show that the elemental geochemical characteristics of the two profiles have good inheritance of the bedrock and the weathering layer is the in-situ weathering product of the bedrock.

**Key words:** major elements; trace elements; rare earth element; red earth profile; regolith

**Corresponding author:** Ji Hongbing, Professor; E-mail: jih\_0000@126.com

中国南方地区广阔分布着红土和红色风化壳, 主要分布在温暖湿润的热带、亚热带地区(袁道先, 1992, 1996)。云南石林是世界上典型的亚热带岩溶地区之一, 喀斯特地貌发育较为广泛, 碳酸盐岩上覆的红土引起了不少学者的关注, 但目前红土形成机制仍存在争议, 其物质来源也存在着不同的观点: 许多学者认为风化层来源于下伏碳酸盐岩的原位风化, 属于溶蚀—残积成因(Ji et al., 2004a, b; 王世杰, 2002; 季宏兵和王世杰, 2011) 或属于溶蚀—交代成因, 即红土是由下伏碳酸盐岩经历溶蚀交代作用形成, 并强调地下水载体作用的影响(李景阳等, 1996; 李景阳和朱立军, 2004); 也有学者认为碳酸盐岩之上的红土并不是碳酸盐岩风化壳, 而是受重力、水流等地质营力作用, 最终在碳酸盐岩古岩溶面的沉积基床上形成的红土堆积物(符必昌和黄英, 2003)。

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风化壳。该地区红土的元素地球化学特征的揭示, 对于探讨喀斯特地区上覆碳酸盐岩风化层的成因以及上覆土壤的演化机制有重要意义。本文在对碳酸盐岩地区广泛考察的基础上, 以云南石林景区内的两处风化层剖面为例, 对该区域红色风化层的主、微量元素和稀土元素的分布特征进行研究。

## 1 区域概况及研究方法

### 1.1 区域概况

云南石林地处云贵高原腹地之滇东喀斯特高原上, 高原面起伏较为和缓, 区内广泛分布着下古生界巨厚的碳酸盐岩地层、类型多样的高原喀斯

特地貌, 其中以岩溶地貌为主要特征(肖时珍, 2007)。研究地点选于昆明市石林县境内的三家村(SJC)(海拔 1790 m; 24°51'15"N, 103°19'32"E)、清水塘(QST)(海拔 1810 m; 24°47'13"N, 103°20'39"E)。属于低纬亚热带高原季风气候, 年均温 15.6℃, 最高月均气温 25.3℃, 最低月均气温 8.2℃; 年平均降雨量在 967.9 mm, 全年干湿季明显(刘平英等, 2013)。

研究区位于扬子地块西南缘, 区域构造受东北向师宗—弥勒断裂、南北向小江断裂及牛头山古隆起构成的基底影响, 控制着石林地区地貌形成、盆地演化和沉积建造。石林地区自早二叠世末期脱离海洋环境上升为陆地, 此后经历了漫长持续的抬升过程。在长期抬升过程中, 形成了三种分布最广泛的地层和岩性, 即晚古生代碳酸盐岩沉积、晚二叠世玄武岩、古近纪湖泊沉积(肖时珍, 2007)。研究区内喀斯特类型发育齐全, 成土母岩主要有碳酸盐岩类、砂岩、页岩、泥岩和玄武岩等, 主要土壤类型为红壤、紫色土和水稻土, 但以红壤分布最广(黄金, 2009)。本研究涉及的碳酸盐岩风化剖面(SJC和QST)为红土型剖面, 其下伏基岩为二叠系碳酸盐岩地层石灰岩。

地层剖面如图 1。其中三家村剖面(SJC): 垂向上划分为表土层(A)、风化层(B)、岩粉层(C)、风化原岩层(D)、基岩层(E); 风化层厚度 200 cm, 以红色、红棕色为主, 样品自上而下间隔 20 cm 进行连续取样, 共采集样品 11 件, 分别记为 SJC-1~SJC-11; 清水塘剖面(QST): 垂向上划分为表土层(A)、风化层(B)、风化原岩层(C)、基岩层(D); 风化层厚度 120 cm, 以红色、橙黄色为主, 自上而下间隔 10、20、30 cm 不等进

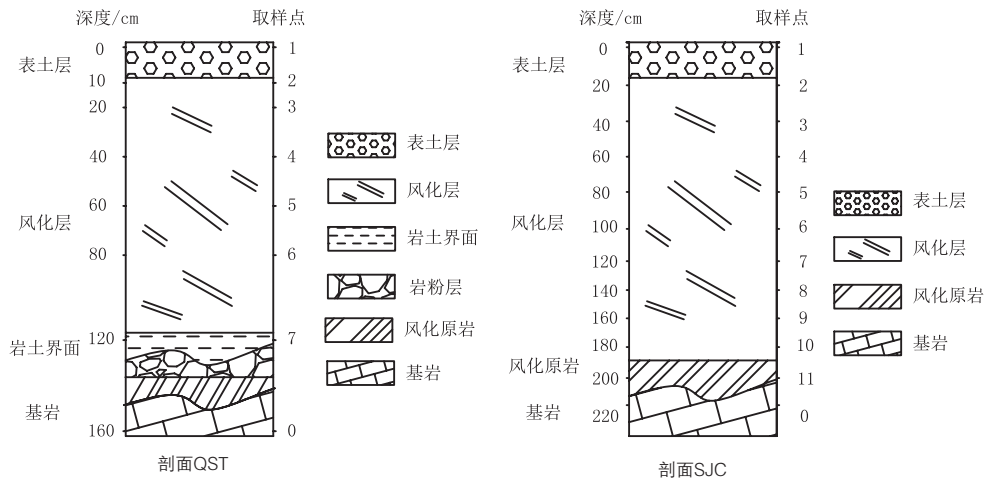


图1 采样点剖面示意图

Fig. 1 The sampling positions of the QST and the SJC profiles

行连续取样，共采集样品7件，分别记为QST-1~QST-7，另采集下部基岩样品各一件，记为SJC-0和QST-0。在野外进行分样并用样品袋密封保存，采集的样品保留部分原样，取部分样品自然风干，除去植物根系和有机质残体，测定基本理化性质（主要包括pH、密度和TOC）。

## 1.2 研究方法

### 1.2.1 基本参数测定方法

样品pH的测定以“中华人民共和国农业行业标准—土壤pH的测定”（NY-T 1377-2007）为参考依据（浸提的1 mol/L氯化钾盐溶液与样品之比为2.5:1进行混合，经充分搅匀后，平衡0.5 h，用PHS-3C型pH计测试，精确到0.01）；样品密度利用石蜡排水法测定；总有机碳含量用TOC分析仪测定（取研磨过100目筛的风干土样1 g，用1 mol/L的盐酸溶液浸泡24 h，以去除土壤中的碳酸盐，然后用去离子水反复洗涤至中性，60℃烘干后研磨成粉末），以上实验在首都师范大学首都圈生态环境过程重点实验室完成。另一部分委托核工业地质分析测试研究中心测定主量、微量元素，分别用X射线荧光光谱仪和等离子体质谱分析仪（ELEMENT XR）测定。测定方法参考《硅酸盐岩石化学分析方法 第30部分：44个元素量测定》（GB/T 14506.30-2010）。以上分析均用标样进行控制，主量元素测定结果的相对误差为±5%，微量元素为±10%。

### 1.2.2 元素迁移计算方法

风化过程中，基岩中的主、微量元素经历一

系列物理、化学和生物化学过程，Brimhall和Dietrich(1987)首次提出的质量平衡逼近方法，能比较真实地描述风化成土过程中元素的地球化学行为，因此质量平衡逼近方法常被用来表示风化剖面元素的迁移情况，某元素j在剖面中质量迁移系数可定义为：

$$\tau_{j,w} = (C_{j,w}/C_{j,p}) / (C_{i,w}/C_{i,p}) - 1$$

式中元素i为稳定的参比元素；j为待测元素； $C_{i,w}$ 和 $C_{i,p}$ 分别表示元素i在风化壳和基岩的含量； $C_{j,w}$ 和 $C_{j,p}$ 分别表示元素j在风化壳和基岩的含量， $\tau_{j,w} > 0$ ，说明元素j在取样点相对于原岩和稳定元素i产生富集或者有该元素的带入； $\tau_{j,w} < 0$ ，表明元素j在取样点遭到了淋失， $\tau_{j,w} = 0$ ，说明该元素和元素i具有同样的惰性，没有经过富集和淋失， $\tau_{j,w} = -1$ ，表明元素j完全丢失。

一般认为，Ti、Zr、Th在风化过程中相对稳定（周德全等, 2005; Schwarz, 1997），因此常被选作质量平衡计算中的参比元素。但是Zr、Th在岩石中含量较低且分布不均匀，而Ti是常量元素，在样品中含量高且分布均匀，且有较高的稳定性（高杰等, 2016; 周德全等, 2005），因此本文选取Ti作为参比元素，以原岩作对比基础。

## 2 结果

### 2.1 剖面特征

从图2可知，SJC、QST剖面样品均为酸性，pH值分别在4.44~5.29，4.02~4.74之间，随着深度增加pH先逐渐变小后增加，变化范围较小且剖面

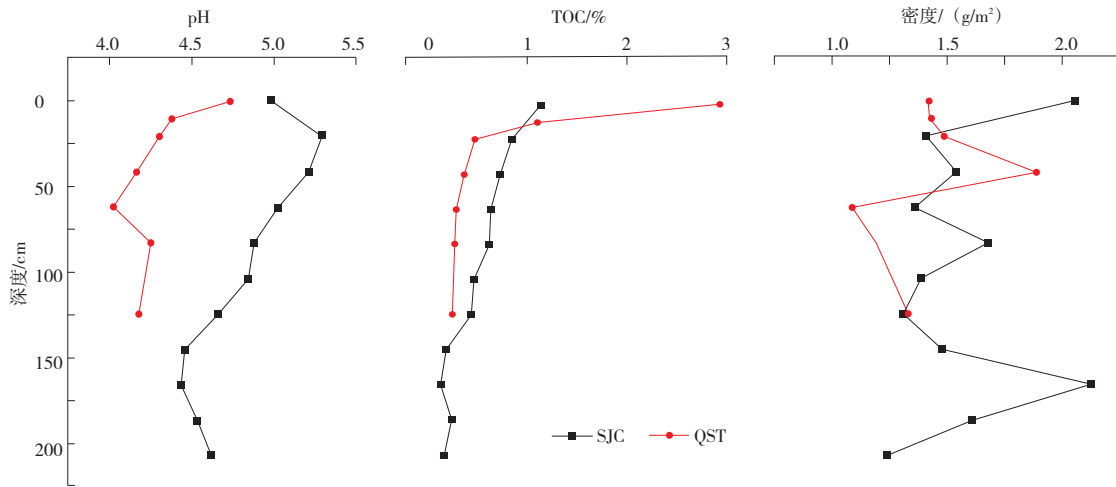


图2 SJC和QST剖面土壤样品的密度、TOC、pH

Fig. 2 Density, TOC, and pH of the SJC and QST profiles

QST的酸性较剖面SJC强；TOC在两个剖面中总体呈随着深度的增加而逐渐减少的趋势，SJC剖面的TOC和pH均在深度150 cm处达到最小，具有一致性；样品密度的平均值为1.56、1.38，在剖面上的变化规律不太明显，波动性较大。

## 2.2 风化层主量元素和微量元素特征

### 2.2.1 主量、微量元素迁移系数

各元素在剖面中的变化情况对比如图3所示，SJC和QST两剖面中Na、Mg、Ca的迁移系数都接近-1，表明这些元素在剖面中完全丢失；Rb、Cs以及Li、Al的波动趋势相似但亏损富集程度不一。SJC剖面中Al没有发生明显的富集亏损，比较稳定，Rb、Cs、Li元素的迁移系数在-0.5左右，表明剖面中这些元素发生了部分丢失；QST剖面中的Rb、Cs、Li、Al的迁移系数在0.5~2.5之间，表明元素发生了强烈的富集，表明元素发生了强烈的富集或有该元素的带入。两剖面中Mn、Cr、Co、tFe等的迁移系数均在-1~0之间，均发生了不同程度的亏损，SJC剖面中的Zn、Cu、V元素的迁移系数明显大于0，产生了不同程度的富集，Pb在剖面下部富集，上部相对亏损；QST剖面中的Zn、Cu、Pb的迁移系数接近于0，Pb、Cu在剖面下部富集，剖面上部亏损，元素迁移波动较大。SJC剖面中多数微量元素在200 cm处均出现了富集，Mn、Cr、Co、tFe、Zn、Cu、V、Pb等元素的迁移变化规律具有很好的一致性，在深度为120 cm处也产生了较强的富集。

### 2.2.2 UCC标准化主量、微量元素的特征

本文引用了Taylor和McLennan(1985)的UCC(上陆壳)元素含量特征数据，制作了主、微量元素的UCC标准化蛛网图(图4)。基岩由于碳酸盐占主导地位而使各微量元素含量(除Sr)均低于UCC和土层，说明在成土过程中，微量元素的基本积累过程(王新平等, 2007)；相较基岩，风化层中的Ca和Sr均出现亏损；与UCC相比，Fe、Ti等元素轻微富集，Mg、Ca、Na、K、P等元素显示了强烈的亏损特征，由于其均属于易溶组分，在基岩风化成土的过程中普遍淋溶；Ba、Sr、Cr等元素出现亏损，Cs、Pb、V、Co、Cu、Zn、Ni等都相对富集；Co、V、Ni为变价元素在表生环境很容易被氧化，且与Cu、Zn、Pb一样易被粘土矿物吸附难以迁移，导致其相对富集(刘英俊等, 1984)。

## 2.3 稀土元素的特征

### 2.3.1 剖面稀土元素含量及参数变化

由表1可知，SJC风化层的 $\Sigma$ LREE、 $\Sigma$ HREE以及 $\Sigma$ REE的范围分别为 $137.40 \times 10^{-6} \sim 458.15 \times 10^{-6}$ ， $21.20 \times 10^{-6} \sim 75.98 \times 10^{-6}$ ， $160.87 \times 10^{-6} \sim 529.47 \times 10^{-6}$ ，风化层 $\Sigma$ LREE占 $\Sigma$ REE的85%~89%；QST剖面中 $\Sigma$ LREE、 $\Sigma$ HREE以及 $\Sigma$ REE的范围分别为 $143.88 \times 10^{-6} \sim 385.90 \times 10^{-6}$ ， $20.99 \times 10^{-6} \sim 55.72 \times 10^{-6}$ ， $64.87 \times 10^{-6} \sim 441.62 \times 10^{-6}$ ，风化层 $\Sigma$ LREE占 $\Sigma$ REE的86%~88%。 $\Sigma$ LREE/ $\Sigma$ HREE比值能够反映样品轻、重稀土的分异程度，SJC剖面 $\Sigma$ LREE/ $\Sigma$

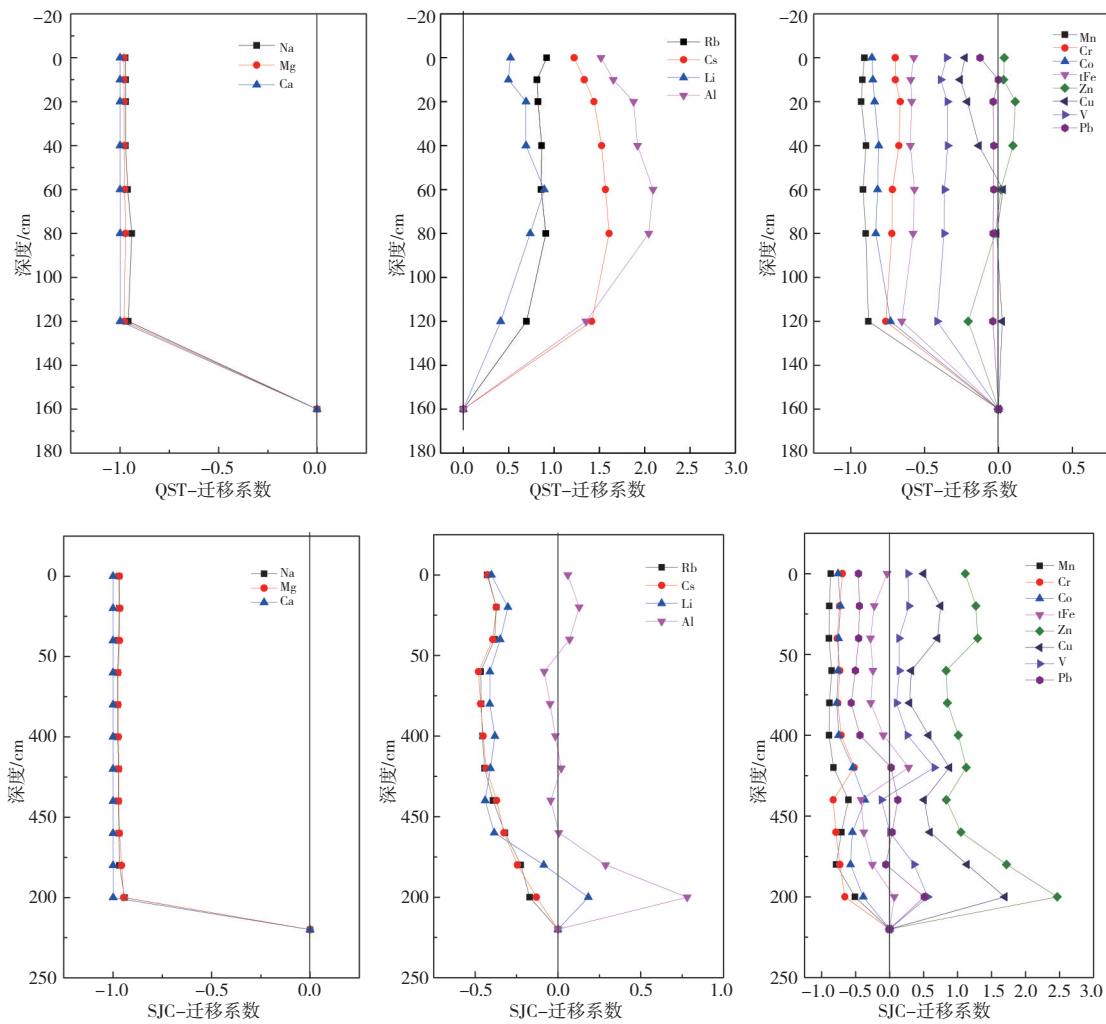


图3 SJC和QST风化层元素迁移系数

Fig. 3 The element migration coefficient of the SJC and QST profiles

HREE 比值范围 5.85~7.90 之间, 平均值 7.18; QST 剖面  $\Sigma \text{LREE}/\Sigma \text{HREE}$  比值范围 5.89~7.54 之间, 平均值 6.90, SJC 剖面的轻、重稀土元素比值大于 QST 剖面。随着风化强度的增强,  $\Sigma \text{LREE}/\Sigma \text{HREE}$  比值增大, 即 SJC 剖面的化学风化强度要大于 QST 剖面。

SJC 风化层  $(\text{La}/\text{Yb})_N$  值在 6.37~8.39 之间, 轻稀土元素  $(\text{La}/\text{Sm})_N$  的值在 3.16~4.53 之间, 重稀土元素的  $(\text{Gd}/\text{Yb})_N$  值在 1.20~1.64 之间; QST 风化层中  $(\text{La}/\text{Yb})_N$  值在 7.96~10.13 之间, 轻稀土元素  $(\text{La}/\text{Sm})_N$  的值在 2.5~3.52 之间, 重稀土元素的  $(\text{Gd}/\text{Yb})_N$  值在 1.67~1.94 之间, 两个剖面稀土间的分异均偏大, 轻稀土元素间分异较大而重稀土元素间分异较小。

### 2.3.2 球粒陨石标准化

从图 5 中可以看出 SJC、QST 的稀土元素球粒

陨石标准化分布型式为整体向右倾斜, 表明轻稀土相对重稀土富集, La~Eu 段曲线较陡, 说明轻稀土之间的分馏程度较高, Eu~Lu 段曲线较缓, 说明重稀土元素之间的分馏程度较低, 且基岩与风化层的稀土配分模式相似。REE 较基岩富集, 表明风化层与对基岩之间存在继承关系。SJC 剖面的 Ce 出现分异,  $\delta \text{Ce}=0.68\sim 1.06$ , 上部和下部表现为负异常, 中部基本为正异常, 基岩中的  $\delta \text{Ce}$  值严重亏损;  $\delta \text{Eu}=0.63\sim 0.70$ , 负异常程度中等, 属亏损型; QST 剖面中基岩和风化层的 Ce 均出现负异常,  $\delta \text{Ce}=0.40\sim 0.71$ , 亏损较重, Eu 表现为负异常,  $\delta \text{Eu}=0.67\sim 0.70$ , 中等亏损。SJC 剖面与 QST 剖面的  $\delta \text{Ce}$  值差异较大, 可能与 Ce 在基岩中的亏损、不同的形成环境以及风化作用强度有关; 碳酸盐岩一般存在明显的 Ce 负异常,  $\delta \text{Ce}$  一般为 0.7

表 1 SJC、QST 剖面稀土元素参数

Table 1 The REE parameters of the SJC and QST profiles

元素	SJC-1	SJC-2	SJC-3	SJC-4	SJC-5	SJC-6	SJC-7	SJC-8	SJC-9	SJC-10	SJC-11	SJC-0	球粒陨石
	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200	220	
La	40	61.6	61.7	43.8	48.3	52	61	100	109	123	32.5	5.78	0.31
Ce	68.3	105	106	83.2	94.6	97.9	116	209	204	165	58.7	1.93	0.808
Pr	8.57	13.6	13.4	9.35	10.2	10.8	13.4	22.3	24.6	27.8	7.73	1.24	0.122
Nd	32	50.8	49.4	34.5	37.5	39.7	50.2	86	96.9	110	30.6	5.09	0.6
Sm	6.29	9.92	9.33	6.54	6.86	7.22	9.82	17.3	19.6	23	6.46	0.975	0.195
Eu	1.26	1.97	1.84	1.32	1.37	1.42	2.02	3.55	4.05	4.69	1.41	0.207	0.0735
Gd	5.57	8.79	8.41	6.12	6.46	6.65	9	15.8	17.8	20.5	5.99	1.02	0.259
Tb	1.04	1.59	1.57	1.13	1.21	1.23	1.68	2.86	3.22	3.82	1.15	0.176	0.0474
Dy	5.56	8.74	8.65	6.32	6.88	6.89	9.18	15.4	17.1	20.7	6.49	0.941	0.322
Ho	1.21	1.94	1.92	1.41	1.54	1.53	2.03	3.34	3.66	4.45	1.4	0.221	0.0718
Er	3.45	5.38	5.43	3.99	4.41	4.35	5.57	8.99	10.1	12.3	3.88	0.537	0.21
Tm	0.555	0.844	0.877	0.631	0.711	0.722	0.865	1.36	1.5	1.84	0.583	0.063	0.0324
Yb	3.29	5.02	5.33	3.98	4.36	4.38	5.17	8.15	8.76	10.7	3.44	0.316	0.209
Lu	0.524	0.799	0.833	0.615	0.69	0.693	0.812	1.26	1.32	1.67	0.538	0.042	0.322
ΣREE	177.619	275.993	274.69	202.906	225.091	235.485	286.747	495.31	521.61	529.47	160.871	18.538	
ΣLREE	156.42	242.89	241.67	178.71	198.83	209.04	252.44	438.15	458.15	453.49	137.4	15.222	
ΣHREE	21.199	33.103	33.02	24.196	26.261	26.445	34.307	57.16	63.46	75.98	23.471	3.316	
LREE%	88.06	88.01	87.98	88.08	88.33	88.77	88.04	88.46	87.83	85.65	85.41	82.11	
HREE%	11.94	11.99	12.02	11.92	11.67	11.23	11.96	11.54	12.17	14.35	14.59	17.89	
ΣLREE/ΣHREE	7.38	7.34	7.32	7.39	7.57	7.90	7.36	7.67	7.22	5.97	5.85	4.59	
(La/Sm) <sub>N</sub>	4.00	3.91	4.16	4.21	4.43	4.53	3.91	3.64	3.50	3.36	3.16	3.73	
(Gd/Yb) <sub>N</sub>	1.37	1.41	1.27	1.24	1.20	1.23	1.40	1.56	1.64	1.55	1.41	2.60	
(La/Yb) <sub>N</sub>	8.20	8.27	7.80	7.42	7.47	8.00	7.95	8.27	8.39	7.75	6.37	12.33	
δCe	0.89	0.87	0.89	0.99	1.03	0.99	0.98	1.07	0.95	0.68	0.89	0.17	
δEu	0.65	0.65	0.64	0.64	0.63	0.63	0.66	0.66	0.66	0.66	0.69	0.63	

元素	QST-1	QST-2	QST-3	QST-4	QST-5	QST-6	QST-7	QST-0	球粒陨石
	0	10	20	40	60	80	120	160	
La	78.50	96.80	96.50	99.50	47.60	35.00	51.30	2.70	0.31
Ce	97.60	120.00	99.60	133.00	74.30	49.20	44.40	0.78	0.81
Pr	19.00	22.60	23.80	25.70	13.30	9.95	14.10	0.65	0.12
Nd	73.00	87.20	92.70	102.00	52.60	39.50	56.30	3.10	0.60
Sm	14.80	17.30	19.00	21.40	11.30	8.54	12.90	0.65	0.20
Eu	2.86	3.46	3.79	4.30	2.23	1.69	2.58	0.18	0.07
Gd	11.50	14.10	15.20	17.20	8.77	6.59	9.69	0.96	0.26
Tb	2.04	2.44	2.65	3.00	1.56	1.13	1.73	0.19	0.05
Dy	10.20	11.90	12.90	14.50	7.50	5.45	8.14	1.16	0.32
Ho	2.01	2.42	2.59	2.93	1.53	1.10	1.60	0.27	0.07
Er	5.68	6.70	7.25	8.03	4.17	2.97	4.31	0.65	0.21
Tm	0.90	1.05	1.14	1.24	0.66	0.47	0.67	0.08	0.03
Yb	5.56	6.44	6.74	7.60	4.03	2.82	4.04	0.42	0.21
Lu	0.86	1.04	1.07	1.22	0.64	0.46	0.63	0.06	0.32
ΣREE	324.51	393.45	384.93	441.62	230.19	164.87	212.39	11.83	
ΣLREE	285.76	347.36	335.39	385.90	201.33	143.88	181.58	8.06	
ΣHREE	38.75	46.09	49.54	55.72	28.86	20.99	30.81	3.78	
LREE%	88.06	88.29	87.13	87.38	87.46	87.27	85.49	68.08	
HREE%	11.94	11.71	12.87	12.62	12.54	12.73	14.51	31.92	
ΣLREE/ΣHREE	7.37	7.54	6.77	6.93	6.98	6.86	5.89	2.13	
(La/Sm) <sub>N</sub>	3.34	3.52	3.19	2.92	2.65	2.58	2.50	2.63	
(Gd/Yb) <sub>N</sub>	1.67	1.77	1.82	1.83	1.76	1.89	1.94	1.85	
(La/Yb) <sub>N</sub>	9.52	10.13	9.65	8.83	7.96	8.37	8.56	4.34	
δCe	0.61	0.62	0.50	0.63	0.71	0.63	0.40	0.14	
δEu	0.67	0.68	0.68	0.69	0.68	0.69	0.71	0.70	

左右, 当泥质含量增加时, Ce 的亏损逐渐消失 (王中刚, 1990), 两剖面基岩的 δCe 值均很低, 这可能是由于两处基岩中的泥质含量极低, 造成 Ce 的明显亏损。

### 3 讨论

#### 3.1 主元素和微量元素特征

碳酸盐矿物的淋失与气候变化尤其与降水量

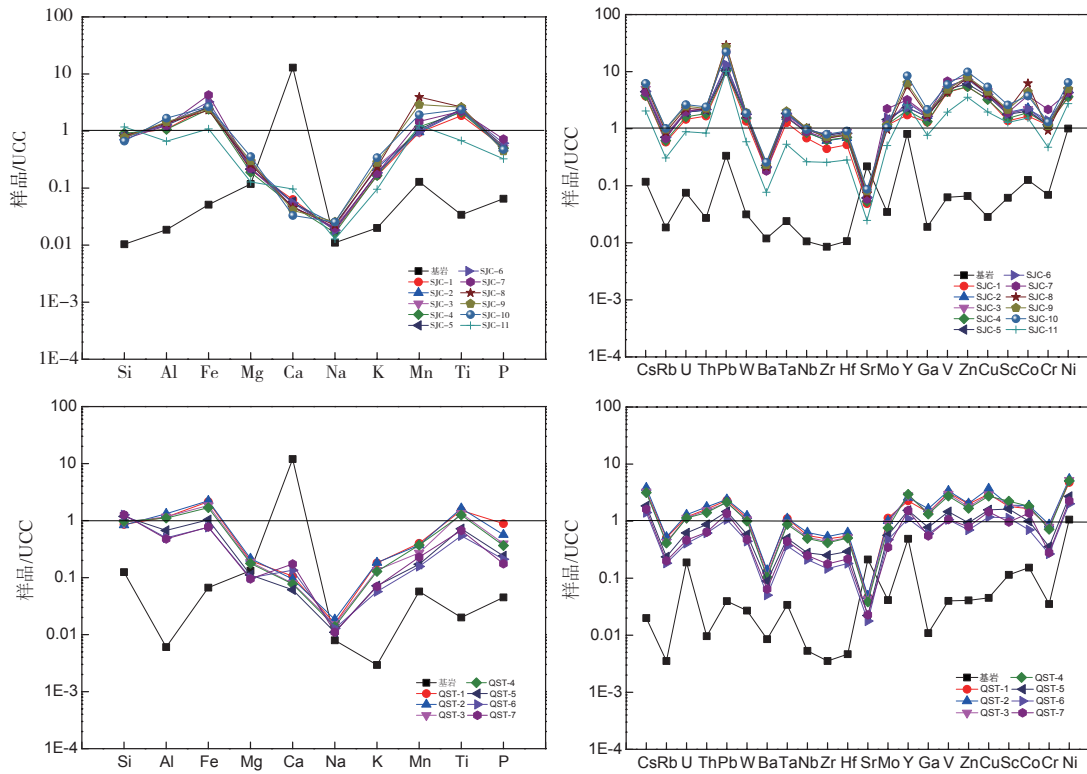


图4 SJC和QST剖面主、微量元素UCC标准化蛛网图

Fig. 4 The UCC standardized spider graphs of major and trace elements of the SJC and QST profiles

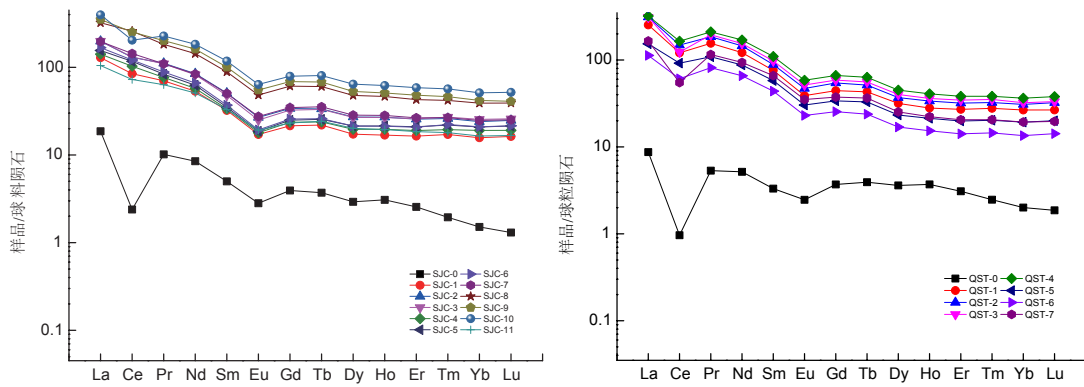


图5 SJC和QST剖面REE球粒陨石标准化分布模式

Fig. 5 Chondrite-normalized REEs patterns of the SJC and QST profiles

有直接的关系，气候湿热，降雨量大，风化成土作用强，相应的元素相对亏损（李锐等，2014）。元素出现亏损正是风化壳剖面的基本特征，即部分元素迁出剖面并随流体进入地表或地下水系统（Nesbitt and Markovics, 1997）。两个风化层的主元素有相似的迁移规律，而微量元素略有差异，造成这个现象的原因可能与剖面结构变化、pH变化、粘土矿物和有机质等的吸附有关，风化壳有机物的降解受氧化还原的影响（Braun et al., 2005;

Dupre et al., 1999; Oliva et al., 1999; Viers et al., 2000）。

Fe、Mn、Co、V等的变价特征导致它们在不同的氧化还原介质中显示出不同的地球化学行为，Mn在酸性土壤中以交换态Mn<sup>2+</sup>为主，二价Mn易溶，很容易随着溶液迁移，中性环境有利于Mn<sup>3+</sup>的生成，而当pH值>8时，大部分向四价MnO<sub>2</sub>转化（黄昌勇，2000），当二价Mn被氧化成四价时，Mn成为氧化锰或氢氧化锰难溶物而沉淀，

pH 和 Eh 对土壤锰有效性的影响最显著 (Mandal, 1981)。Fe 在还原环境和酸性介质中有利于铁的搬运, 在氧化环境和碱性介质中易分解而沉淀, Fe 的胶体能增加微量元素的迁移能力, 对微量元素的富集也有一定的影响。SJC 剖面中, Fe、Mn、Co、Zn、Cu、V 等元素在深度 120 cm 附近出现富集, 表明 Fe 元素与它们的活性有一定的耦合性 (李锐, 2014; 张风雷, 2014)。SJC 剖面的 Fe、Mn 波动趋势较为一致, 在沉淀的过程中发生了 Fe、Mn 分离, Mn 的沉淀早于 Fe, 剖面 Mn 的富集层的形成早于 Fe 的富集层 (图 6), 而 QST 剖面的 Fe、Mn 分离则相对不明显, 富集层的存在可能反映剖面演化过程中环境变迁的特征。

### 3.2 稀土元素分异及 Ce 异常

Ti 常作为研究元素迁移的参比元素, 其化学性质稳定,  $\Sigma \text{REE}/\text{Ti}$  比值可以用来衡量风化过程中稀土元素绝对含量的变化。从图 7 看出, SJC、QST 剖面各自的 LREE/HREE 和  $\Sigma \text{REE}/\text{Ti}$  比值变化范围相对集中, 但两剖面差异不明显。剖面 QST 的  $\Sigma \text{REE}/\text{Ti}$  比值比剖面 SJC 稍高, 而 LREE/HREE 比值比剖面 SJC 略低, 即随着  $\Sigma \text{REE}/\text{Ti}$  比值逐渐增加, LREE/HREE 比值逐渐减少, 这表明重稀土元素优先发生淋滤迁移。

SJC 中  $\Sigma \text{LREE}/\Sigma \text{HREE}$  比值先升高后下降 (表 1), 中部升高可能是由于粘土矿物增加, 轻稀土更容易富集在吸附能力强的沉积物如粘土中 (孙承兴, 2002), 另一方面, 由于重稀土阳离子具有较高的离子电位, 更容易与  $(\text{CO}_3)^{2-}$ 、 $(\text{SO}_4)^{2-}$ 、 $(\text{NO}_3)^-$  等阴离子形成在溶液中相对稳定的络离子

(Cantrell and Byrne, 1987), 使得 HREE 较 LREE 更容易流失, 最终导致轻重稀土分异; 剖面近表层 LREE/HREE 值的升高, 与表层 Ce 负异常升高相一致, 对 LREE/HREE 值和 Ce 进行相关性分析, 发现 QST 剖面中,  $\Sigma \text{LREE}/\Sigma \text{HREE}$  和  $\delta \text{Ce}$  具有较好的正相关性, 相关系数达到 0.83, SJC 剖面中  $\delta \text{Ce}$  和  $\Sigma \text{LREE}/\Sigma \text{HREE}$  也具有很好的相关性 (图 8), 这反映两个剖面的风化环境和矿物组成等具有良好的 consistency。

图 9 中, SJC、QST 剖面中 Ce 与其他元素明显分异, Ce 在整个剖面比较稳定, 而其它稀土元素亏损程度很大。首先, 在表生弱酸性环境条件下,  $\text{Ce}^{3+}$  容易被氧化成  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$  比  $\text{Ce}^{3+}$  更易水解沉淀, 形成  $\text{CeO}_2$ , 与铁锰氧化物共沉淀、或与高岭石等粘土矿物表面的阴离子团形成氢键、或与有机质形成难溶的稳定产物, 使得 Ce 与其它稀土元素产生分异, SJC 剖面在深度 150 cm 处 pH 最低, QST 剖面在深度 50 cm 处 pH 最低, 这可能会导致 Ce 的相对富集, 所以在淋滤作用下 Ce 向下迁移量相对较大, 促使剖面中上部出现 Ce 的负异常; 其次, 随深度的增加, 在较低的氧化还原电位和相对较高的 pH 值条件下,  $\text{Ce}^{3+}$  更易氧化成  $\text{Ce}^{4+}$ , 但并不发生沉淀, 而是形成  $\text{Ce}(\text{CO}_3)_2$  或  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  等稳定的配合物, 随下渗水流走, 使得剖面下部出现 Ce 负异常 (李艳丽, 2004)。

### 3.3 对红土成因的认识

一般而言, Al、Ti、Fe 在风化作用过程中是相对稳定的 (周德全, 2005), 所以  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  可作为有效的物源指示剂 (Ji et al.,

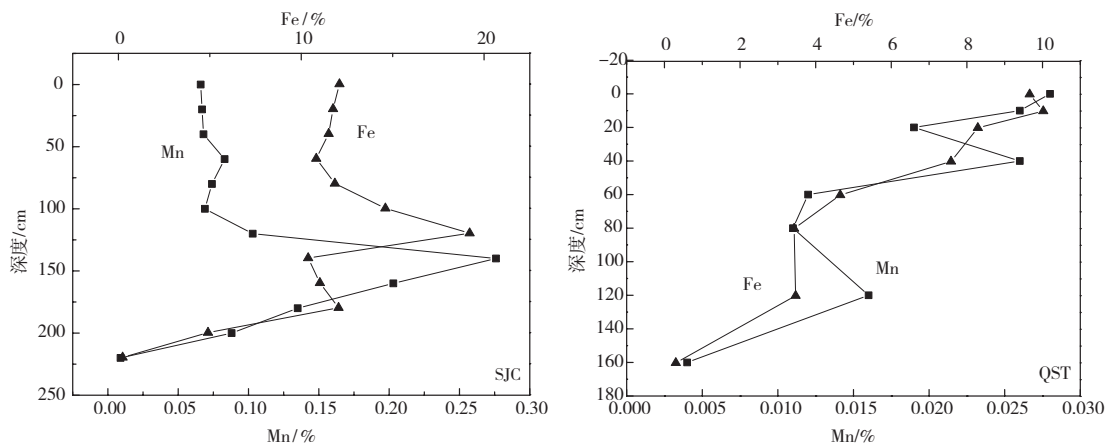


图 6 Mn 与 Fe 在 SJC 和 QST 剖面含量上的变化

Fig. 6 Changes in Mn and Fe abundance with depth of the profiles SJC and QST



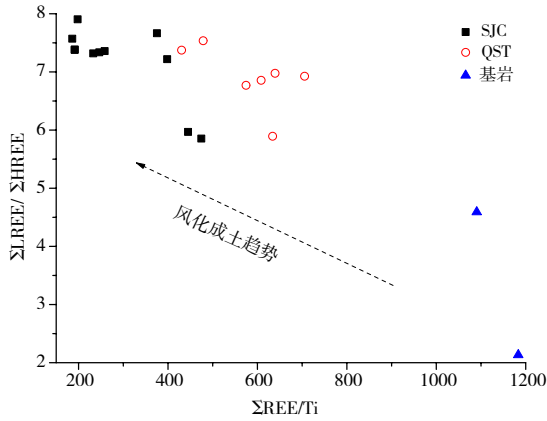


图7 ΣREE/Ti与LREE/HREE关系图

Fig. 7 The relationship between ΣREE / Ti and LREE / HREE

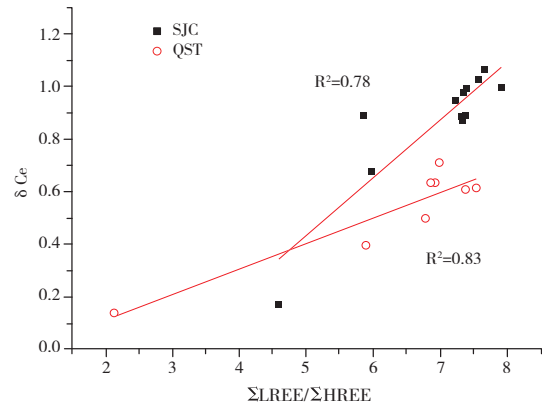


图8 ΣLREE/ΣHREE与δCe关系图

Fig. 8 The relationship between ΣLREE / ΣHREE and δCe

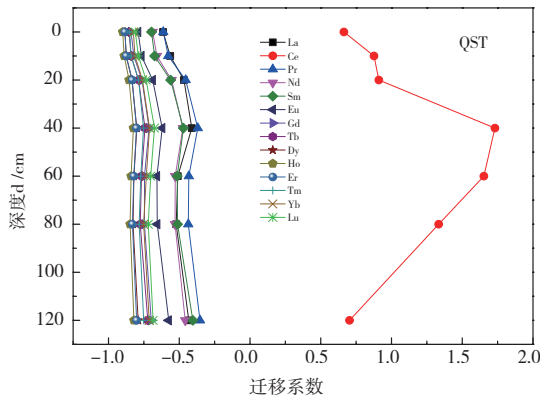
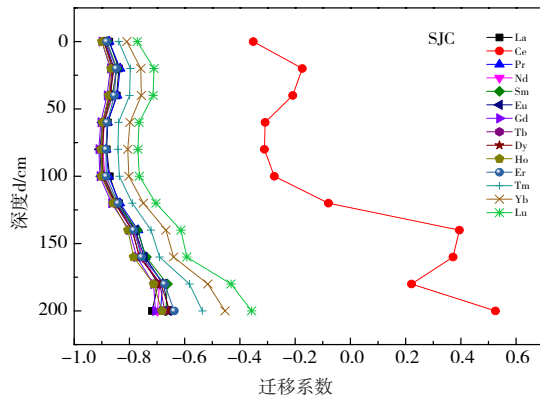


图9 SJC和QST剖面REE的迁移系数

Fig. 9 The REE migration coefficient of the SJC and QST profiles

2004b; Young and Nesbitt, 1998)。从SJC、QST的元素对协变分析(图10)看出, Ti-Al图解中, 剖面SJC和QST土层中的Ti-Al之间具有良好的正相关性, 线性相关系数R<sup>2</sup>分别为0.88、0.97; Fe-Al图解中, 线性相关系数R<sup>2</sup>分别为0.55、0.99, 也具有较好的相关性; 元素之间良好的线性关系说明

两剖面对下伏基岩有很好的继承性, 表明了两剖面原地风化的特征。

Zr、Hf、Nb和Ta等高场强元素在表生环境风化过程中, 地球化学性质一般比较稳定, 这主要因为他们的原生矿物如锆石很难风化, 其次他们容易与Al、Fe和Ti等元素共存于稳定的此生氧化

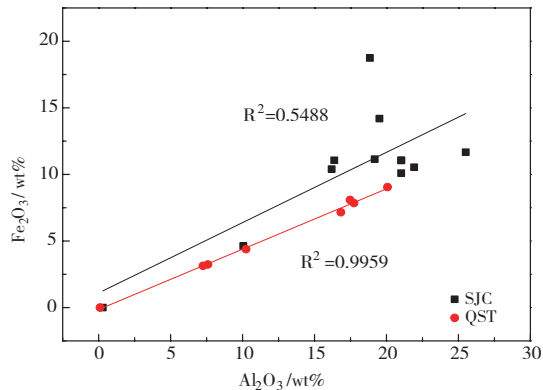
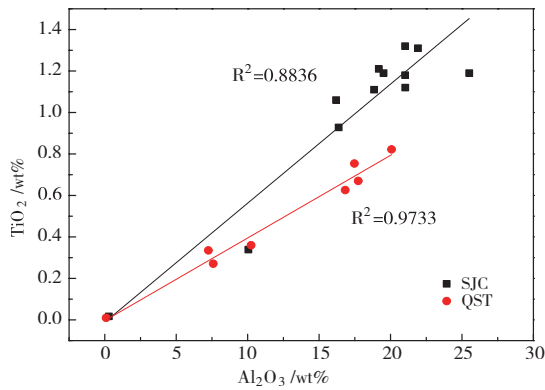


图10 剖面元素协变图解

Fig. 10 The elemental covariance diagram of the profiles

矿物中 (Nesbitt, 1979; Nesbitt and Markovics, 1997)。图 11 显示具有很强相关性的元素对 Zr-Hf 和 Nb-Ta 可证明两个剖面没有其他物质的明显加入 (Gong et al., 2010), 即是下伏碳酸盐岩原位风化的结果。一般认为 Eu 异常是由源岩继承下来的, 陆源岩具有 Eu 负异常, 且氧化还原条件能够影响 Eu 的分异作用, 有机质的还原条件能造成 Eu 的淋失, Eu 负异常通常在表生环境中受有机质的影响继承较为明显 (Toukeridis et al., 1998)。从基岩到土层的稀土模式是相似的, REE 分布特征具有一定的继承性 (图 5), 相似的 REE 分布模式及 Eu 异常值也说明两个剖面具有相似的物源和类似的形成环境 (Laveuf and Cornu, 2009)。这些认识均可作为判断该地区碳酸盐岩风化层物源的依据, 两个红土剖面均为下伏碳酸盐岩原位风化的结果。

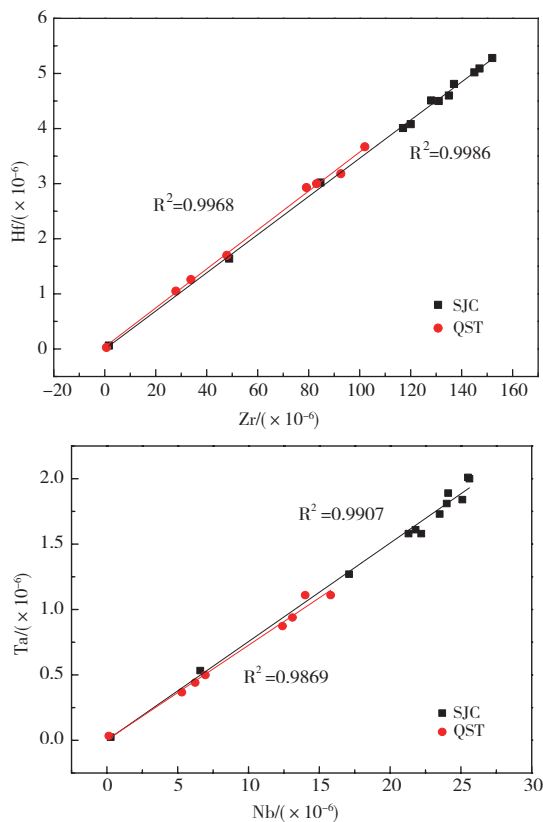


图 11 Zr-Hf、Nb-Ta 的相关图

Fig. 11 The biplots showing the correlation of Zr-Hf, Nb-Ta

## 4 结论

通过对云南石林县碳酸盐岩风化剖面 SJC、QST 的主、微量元素的相关特征和稀土元素的特征

分析, 主要结论如下:

(1) 以 Ti 为参比元素的剖面迁移特征为: 两剖面的主元素在成土过程中有相似的迁移规律, 主元素表现为淋失, 微量元素略有差异, 富集淋失程度不一。Na、Mg、Ca、Mn、Cr、Co、tFe 等均发生了不同程度的亏损; Rb、Cs 以及 Li、Al 的波动趋势具有一致性但亏损富集程度不一; 大部分微量元素迁移变化规律具有很好的一致性。

(2) 从 UCC 标准化蜘蛛图可知, 相对基岩, 土样中的 Ca 和 Sr 均出现亏损; 相对 UCC, Fe、Ti 等元素轻微富集, Mg、Ca、Na、K、P 等元素显示了强烈的亏损特征。

(3) 稀土元素含量变化范围较广, 稀土间的分异偏大, 轻稀土元素间的分异较大而重稀土元素间的分异较小, SJC 剖面的轻、重稀土元素比值大于 QST 剖面; 球粒陨石标准化模式整体右倾, REE 较基岩富集; 两剖面的 Ce 和 Eu 表现异常, SJC: Ce 在上部和下部表现为负异常, 中部基本为正异常, Eu 明显负异常; QST: Ce 负异常, Eu 明显负异常。

(4) 元素对之间良好的线性关系及稀土元素配分模式均说明石林县 SJC、QST 剖面的风化层是下伏碳酸盐岩原位风化的产物。

## 参考文献(References):

- 符必昌, 黄英. 2003. 试论碳酸盐岩上覆红土的形成模式及演化趋势[J]. 地质科学, 38(1): 128-136
- 高杰, 李锐, 李今今, 等. 2016. 白云岩风化剖面的粒度分布、元素迁移及碳同位素特征——以黔北新蒲剖面为例[J]. 生态学报, (5): 1409-1420.
- 黄昌勇. 2000. 土壤学[M]. 北京: 中国农业出版社: 209-212.
- 黄金. 2009. 云南石林喀斯特山地植被和土壤退化特征的研究[D]. 南京: 南京林业大学.
- 季宏兵, 王世杰. 2011. 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, 57(1): 109-117
- 刘平英, 杨荣建, 李兆华, 等. 2013. 地貌景区的雷击风险分析——以云南石林为例[J]. 灾害学, (2): 156-160.
- 刘英俊, 曹励明, 李兆麟. 1984. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社: 1-548.
- 李景阳, 朱立军, 王朝富, 等. 1996. 碳酸盐岩风化壳及喀斯特成土作用研究[J]. 贵州地质, 13(2): 139-145
- 李景阳, 朱立军. 2004. 论碳酸盐岩现代风化壳和古风化壳[J]. 中国岩溶, 23(1): 56-62
- 李锐, 高杰, 张莉, 等. 2014. 黔北白云岩红色风化壳元素地球化学特征[J]. 中国岩溶, (4): 396-404.
- 李艳丽. 2004. 贵州碳酸盐岩红色风化壳稀土富集与分异的机理研究

- [D]. 北京: 中国科学院研究生院(地球化学研究所)
- 孙承兴, 王世杰, 季宏兵. 2002. 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[J]. 地球化学, (2): 119-128.
- 王世杰, 孙承兴, 冯志刚, 等. 2002. 发育完整的灰岩风化壳及其矿物学与地球化学特征[J]. 矿物学报, 22(1): 19-29.
- 王新平, 季宏兵, 王世杰. 2007. 黔中白云岩化剖面淋溶实验及其元素地球化学特征[J]. 地质论评, (6): 830-838.
- 王中刚, 于学元, 赵振华, 等. 1990. 稀土元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社: 1-495.
- 肖时珍. 2007. 中国南方喀斯特发育特征与世界自然遗产价值研究[D]. 贵州师范大学.
- 袁道先. 1992. 中国西南部的岩溶及其与华北岩溶的对比[J]. 第四纪研究, (4): 352-361
- 袁道先. 1996. 我国西南岩溶石山的环境地质问题[J]. 大自然探索, (4): 23-25.
- 周德全, 王世杰, 刘秀明. 2005. 石灰土(碳酸盐岩风化壳)形成地球化学过程研究[J]. 地球与环境, (2): 31-38.
- 张风雷, 季宏兵, 魏晓, 等. 2014. 黔中白云岩风化剖面微量元素的地球化学特征[J]. 地球与环境, (5): 611-619.
- Brimhall G H and Dietrich W E. 1987. Constitutive mass balance relations between chemical composition, volume, density, porosity, and strain in metasomatic hydrochemical systems: Results on weathering and pedogenesis [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51: 567-587.
- Braun J J, Ngoupayou J R N, Viers J, et al. 2005. Present weathering rates in a humid tropical watershed: Nsimi, South Cameroon [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(2): 357-387.
- Cantrell K J and Byrne R H. 1987. Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51 (3): 597-605.
- Dupre B, Viers J, Dandurand J L, et al. 1999. Major and trace elements associated with colloids in organic-rich river waters: ultrafiltration of natural and spiked solutions [J]. *Chemical Geology*, 160(1-2): 63-80.
- Gong Q, Zhang G, Zhang J, et al. 2010. Behavior of REE fractionation during weathering of dolomite regolith profile in Southwest China [J]. *Acta Geologica Sinica*, (6): 1439-1447.
- Ji H B, Wang S J, Ouyang Z Y, et al. 2004a. Geochemistry of red residua underlying dolomites in karst terrains of Yunnan-Guizhou Plateau: I. The formation of the Pingba profile [J]. *Chemical Geology*, 203: 1-27.
- Ji H B, Wang S J, Ouyang Z Y, et al. 2004b. Geochemistry of red residua underlying dolomites in karst terrains of Yunnan-Guizhou Plateau: II. The mobility of rare earth elements during weathering [J]. *Chemical Geology*, 203: 29-50.
- Laveuf C and Cornu S. 2009. A review on the potentiality of rare earth elements to trace pedogenetic processes [J]. *Geoderma*, 154(1): 1-12
- Mandal A K. 1981. Transformation of iron and manganese in waterlogged rice soil [J]. *Soil*, 22(2): 97-121.
- Nesbitt H W. 1979. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite [J]. *Nature*, 279: 206-210.
- Nesbitt H W and Markovics G. 1997. Weathering of granodioritic crust, long-term storage of elements in weathering profiles, and petrogenesis of siliciclastic sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(8) : 1653-1670.
- Oliva P, Viers J, Dupre B, et al. 1999. The effect of organic matter on chemical weathering: study of a small tropical watershed: nsimi-zoetele site, Cameroon [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(23-24): 4013-4035.
- Schwarz T. 1997. Lateritic bauxite in central Germany and implications for Miocene palaeoclimate [J]. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 129(1-2): 37-50.
- Toulkeridis T, Podwojewski P and Clauer N. 1998. Tracing the source of gypsum in New Caledonian soils by REE contents and S-Sr isotopic compositions [J]. *Chemical Geology*, 145 (s1-2): 61-71.
- Taylor S R and McLennan S M. 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution* [M]. Cambridge: Blackwell: 289-311.
- Viers J, Dupre B, Braun J J, et al. 2000. Major and trace element abundances, and strontium isotopes in the Nyong basin rivers (Cameroon): Constraints on chemical weathering processes and elements transport mechanisms in humid tropical environments [J]. *Chemical Geology*, 169(1-2): 211-241.
- Young G M and Nesbitt H W. 1998. Processes controlling the distribution of Ti and Al in weathering profiles, siliciclastic sediments and sedimentary rocks [J]. *Journal of Sedimentary Research*, 68(3): 448-455.