

冯志刚,刘炫志,韩世礼,等. 碳酸盐岩风化过程中高场强元素的地球化学行为研究:来自碳酸盐岩淋溶实验的证据[J]. 中国岩溶, 2018, 37(3): 315-329.

DOI:10. 11932/karst20180301

碳酸盐岩风化过程中高场强元素的地球化学行为研究 ——来自碳酸盐岩淋溶实验的证据

冯志刚,刘炫志,韩世礼,马 强

(1. 南华大学核资源工程学院,湖南 衡阳 421001;

2. 南华大学铀矿冶生物技术国防重点学科实验室,湖南 衡阳 421001)

摘 要:选择黔中地区的一条白云岩原位风化剖面(平坝剖面)作为研究对象,通过对岩—土界面之下的岩粉层(砂状碳酸盐岩)动态淋溶过程中高场强元素(HFSE)地球化学行为的研究,并结合其在风化壳剖面的分布特征,获得了以下主要认识:(1)碳酸盐岩风化过程中, HFSE 间存在明显的分馏,而且元素分馏主要出现在岩—土界面作用过程中,即碳酸盐岩溶蚀形成残积土阶段;元素的地球化学惰性由强到弱的顺序依次为 $Zr > Hf > Nb > Sc > Th > Ta > Ti > Y$, 其中, Zr 是最稳定的元素, Hf 仅次于 Zr, Nb 和 Sc 也相对较为惰性,而 Th、Ta、Ti、Y 呈现出明显的活性;(2)对于碳酸盐岩风化剖面的质量平衡计算, Zr 是理想的参比元素(即惰性元素);(3)由基岩酸不溶物至风化壳剖面,元素对 Nb—Ta、Zr—Hf 显示出较好的协变性,没有明显分馏,因此,在利用这类元素对岩溶区风化壳的物源进行示踪时,碳酸盐岩作为潜在母岩,宜采用其酸不溶物作为参比对象;(4)碳酸盐岩风化过程中,虽然 Sc 也是一个较为稳定的 HFSE,但在风化母岩中分布不均匀,不宜用于岩溶区风化壳的物源示踪。

关键词:碳酸盐岩; 风化作用; 高场强元素; 地球化学惰性; 物源示踪

中图分类号: P595; P642. 25

文献标识码: A

文章编号: 1001—4810(2018)03—0315—15

0 引 言

通常认为,高场强元素(HFSE,如 Sc、Ti、Y、Zr、Nb、Hf、Ta、Th 等)在表生环境下具有极强的惰性,因此,常利用这类元素对比值(或相关性)以及元素三元图解进行沉积物(风化壳)的物源示踪^[1-11]。另外,在风化剖面质量平衡计算中,也常采用这类元素作为参比元素(即惰性元素)^[8-20]。然而,对于碳酸盐岩风化剖面,已有研究发现^[21-25],在岩—土界面由岩到土转变中,上述元素对比值产生了显著变化, Wang 等^[25]认为这是碳酸盐岩风化成土作用的普遍特点。如是然,说明碳酸盐岩风化过程中 HFSE 出现了分馏效应,即这类元素间可能存在不同程度的活化。

纯碳酸盐岩酸不溶物含量一般极低(通常 <5%),加之基岩与上覆土层(即风化壳)间通常呈现为突变接触的岩—土界面,宏观上二者间缺失具有成因联系的直接证据,其能否成为广布于世界热带、亚热带湿热岩溶区红色风化壳的物源长期以来存在着争议(见 Ji 等^[22]和 Feng 等^[26]的综述部分)。以贵州为中心的中国西南岩溶区是世界湿热岩溶区的重要组成部分,大量证据表明^[3, 19, 21-22, 25-35],在地形和缓的地貌单元碳酸盐岩是可以原位风化成土的。然而,对于区域上风化壳的成因,仍然是目前研究的热点。鉴于上述原因,在利用 HFSE 进行岩溶区风化壳的物源示踪时^[2-4, 7-9, 22, 25],能否成为可靠的地球化学

基金项目:国家自然科学基金项目(41373115);南华大学“蒸湘学者计划”项目

第一作者简介:冯志刚(1970—),男,博士,教授,主要从事放射性地质与环境地球化学研究。E-mail: feng_zg@sina.com。

收稿日期:2017—09—05

指标,首先需要厘清其在岩—土界面作用中的地球化学行为,进而遴选出合适的惰性元素对(组)。然而,这方面的研究工作鲜有报道。此外,在利用质量平衡理论定量评价碳酸盐岩风化剖面中元素的亏损/富集行为时,也常选用 HFSE 作为参比元素,如 $Ti^{[25]}$ 、 $Zr^{[8, 19, 22, 27-28]}$ 、 $Th^{[9]}$ 等,是否是最合适的选择,尚需进一步研究。

对于碳酸盐岩风化成土作用,Wang 等^[25]提出了两阶段演化的模式,即基岩中“杂质或酸不溶物”在风化过程中逐步累积形成残积土阶段和残积土演化阶段,并得到了许多后续研究的支持^[3-4, 21-22, 36]。其中,岩—土界面是碳酸盐岩溶蚀形成残积土的重要地球化学作用场所。本文选择黔中地区的一条白云岩原位风化剖面作为研究对象,在调查了剖面发育特征的基础上,对岩—土界面下伏的碳酸盐岩试样开展了动态淋溶实验,以查明岩—土界面作用中 HFSE 的地球化学行为,并结合其在风化剖面的分布特征,以期揭示碳酸盐岩风化过程中 HFSE 的活性/惰性行为,为正确利用 HFSE 进行岩溶区风化壳的物源示踪和质量平衡计算提供参考。

1 材料与方法

1.1 样品采集

研究区位于贵州岩溶区中部的安顺市平坝县农场,为中低山丘原地貌,属亚热带季风气候,湿润温和,冬无严寒,夏无酷暑,年平均气温 14℃,年平均降水量在 1 300 mm 左右。充沛的水热条件下,在地形和缓的丘原上分布着一套 1~10 m 厚的红色土层,基岩为下三叠统安顺组白云岩(T_1a)。已有充分证据表明,该套土层为碳酸盐岩原位风化壳,是均一的白云岩风化残余的结果^[25, 27-32]。

采样剖面(即平坝剖面)位于前人的工作区范畴,地理坐标为 26°24′29″N、106°21′46″E,海拔高度为 1 250 m。剖面为采石场作业过程中的人工揭露,自下而上呈现为基岩→碎裂岩→砂状碳酸盐岩(又称岩粉层)→风化壳的分带特征。其中,岩粉层与风化壳间的界面即为岩—土界面,宏观上显示为清晰突变的接触关系。风化壳剖面厚 298 cm,其中,表层 20 cm 深度内的土层呈黑褐色,富含植物根系及腐殖质,其余深度的土层呈红褐色黏土状。岩—土界面之下的岩粉层和碎裂岩均保持了基岩的残余结构特征,是碳酸盐岩初步溶蚀的结果,其中,岩粉层厚 4 cm,呈灰

白色砂糖状;碎裂岩厚 6 cm,呈块状碎裂化;基岩为产状平缓的灰白色厚层白云岩。采样区地表生长着杂草,研究剖面为自然剖面,未明显受人类活动的扰动。

样品采集依照自下而上间断刻槽取样的方法,风化壳剖面的样长一般为 10 cm,其中紧挨岩—土界面的土层样品 T1 为 6 cm。此外,采集了基岩(Y)和岩粉层(Yf)样品,其中,对岩粉层小心取样,避免上覆土层物质的混入。采样剖面特征及采样位置见图 1 所示。

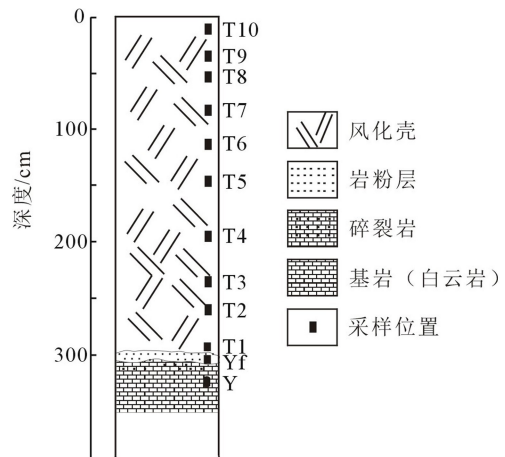


图 1 平坝剖面特征及采样位置示意图

Fig. 1 Sketch of the feature and sampling location of Pingba profile

1.2 淋溶实验方案

为了厘清岩—土界面作用中 HFSE 的地球化学行为,对界面之下的岩粉层试样进行了动态淋溶实验模拟,淋溶终点以碳酸盐组分完全溶蚀为标志。在自然界, CO_2 通常被认为是岩石风化作用的主要侵蚀剂^[19, 37-39],因此,在去离子水中通入 CO_2 制成的饱和 CO_2 水作为本实验的淋溶液(室温下,pH 平均值为 4.24)。实验装置如图 2 所示,其工作原理是:淋溶液经喷头注入淋溶柱后,自上而下依次流经柱内盛样器中的平行样品(编号为 No. 1、No. 2……No. n),浸出液最后汇入集液器。在此过程中,淋溶液每与一件盛样器中的样品发生水—岩反应后,其侵蚀能力就会相应地减弱,以此类推,直至其从体系中排出。因此,在同一个淋溶周期,样品的风化强度以 No. 1、No. 2、……、No. n 的顺序依次降低。淋溶终点以 No. 1 中的碳酸盐组分优先完全溶蚀为标志(即水—岩反应中观察不到气泡逸出为准),然后用去离子水清洗各淋溶残余物样品后烘干备用。动态淋溶实验装置(图 2)中各组成构件的功能说明详见冯志刚等^[40]。

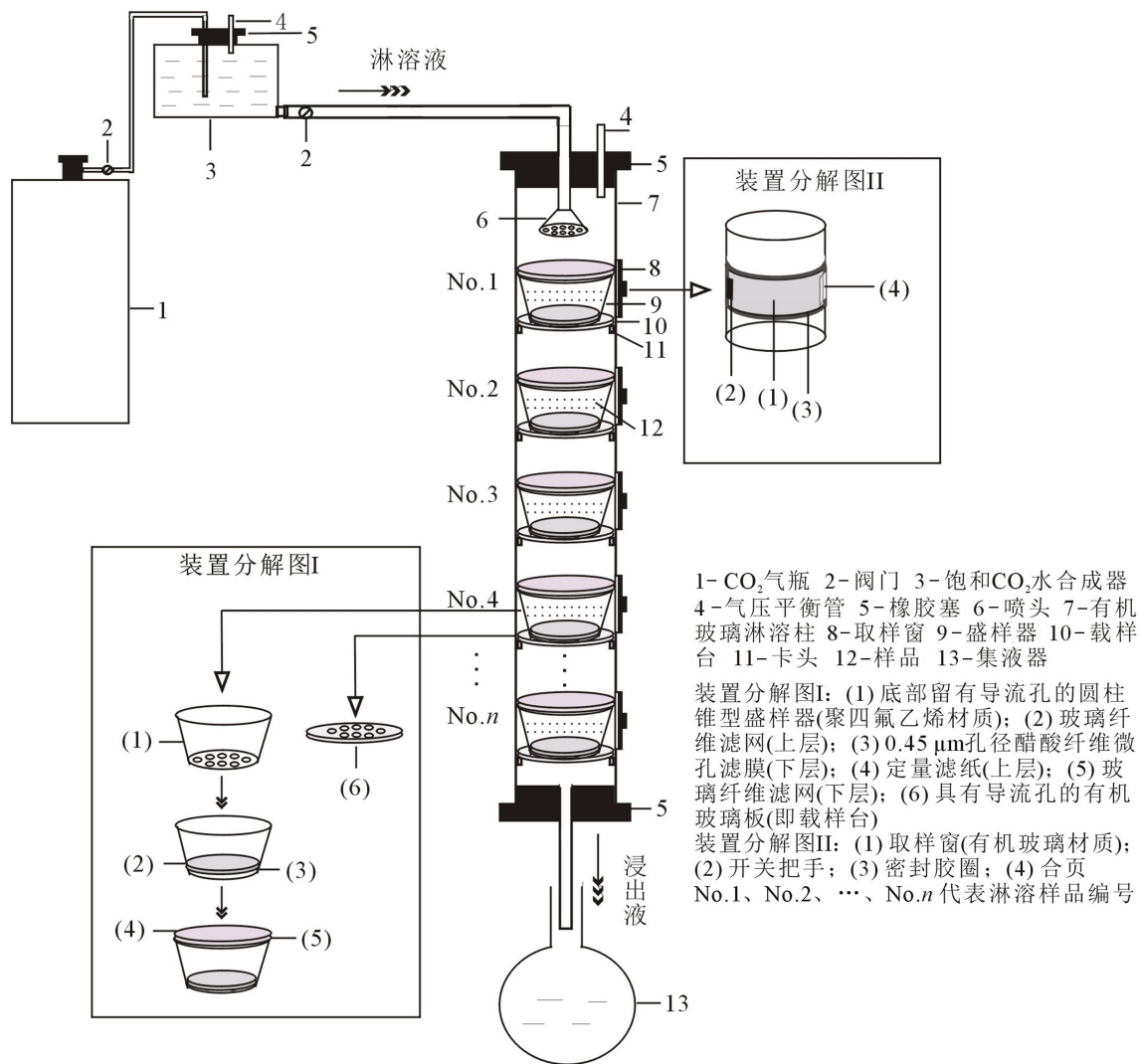


图 2 碳酸盐岩动态淋溶实验装置

Fig. 2 Experimental device for dynamic leaching of carbonate rock

另外,对基岩(Y)和岩粉层(Yf)试样用 1 M 的 HCl 溶液进行了酸不溶物的快速提取,通常认为该提取方案对酸不溶相不会产生明显影响^[25, 41-42]。提取结果显示,基岩和岩粉层试样的酸不溶物含量分别为 1.67% 和 9.25%。

为了获得足量的可供相关分析的淋溶残余物样品(尤其是 No. 1),根据岩粉层的酸不溶物含量,本次动态淋溶实验设计的各平行样品量均为 50 g,平行样品数为 6 件,每 24 h 的淋溶量约为 2 L,整个淋溶周期时长 2 个月。对于平行样品,尽可能保证样品间组分的均一性,为此,对岩粉层原样充分混匀后通过四分法缩分的方法收集实验用样品量。

1.3 分析测试

研究样品的主量元素分析采用荷兰飞利浦公司生产的 PW2403 型 X-射线荧光光谱仪(XRF)测定;

微量元素的分析仪器为加拿大 PerkinElmer 公司生产的 ELAN DRC-e 四级杆型电感耦合等离子体质谱仪(Q-ICP-MS)。对样品进行上述分析测试的同时,插入 GSS-4(石灰岩土)和 GSS-6(黄色红壤)等 2 件国标样品进行质量监控(表 1)。对于主量元素,Na₂O、MgO 和 CaO 的分析误差绝对值 < 10%,其余元素 < 5%;对于微量元素,本文所涉及的 HFSE 中,Th 的分析误差绝对值 < 15%,其余元素 < 10%。关于元素的分析精度,通过 3 件平行样品的测试结果显示,主量元素中,Na₂O、CaO 和 MgO 的相对标准偏差 < 10%,其余元素 < 5%;HFSE 中,Hf、Ta 的相对标准偏差 < 10%,其余元素 < 5%。另外,考虑到碳酸盐岩中微量元素含量通常极低,为了进一步评价上述分析方法对 HFSE 测试的精度,在基岩、岩粉层及其动态淋溶残余物的微量元素分析中也分

表 1 两件国家标准物质监控的分析误差及其精度

Table 1 Analytical accuracy and precision of major and trace elements monitored by two Chinese standard samples

元素	GSS-4				GSS-6			
	推荐值	实测值	CV/%	误差/%	推荐值	实测值	CV/%	误差/%
SiO ₂	50.95	50.04±0.43	0.86	-1.79	56.93	54.24±0.83	1.53	-4.73
Ti	10 800	10 529±174	1.65	-2.51	4 390	4 354±24	0.55	-0.82
Al ₂ O ₃	23.45	23.84±0.60	2.52	1.66	21.23	22.19±0.46	2.07	4.52
TFe ₂ O ₃	10.3	10.1±0.11	1.09	-1.94	8.09	8.24±0.09	1.09	1.85
Mn	1 420	1 387±27	1.93	-2.32	1 450	1 521±51	3.35	4.90
MgO	0.49	0.46±0.02	4.35	-6.12	0.34	0.31±0.02	6.45	-8.82
CaO	0.26	0.24±0.02	8.33	-7.69	0.22	0.20±0.01	5.00	-9.09
Na ₂ O	0.11	0.12±0.01	8.33	9.09	0.19	0.20±0.01	5.00	5.26
K ₂ O	1.03	1.04±0.03	2.88	0.97	1.70	1.78±0.04	2.25	4.71
P	695	702±13	1.85	1.01	303	310±5.13	1.65	2.31
Sc	20	18.6±0.74	3.98	-7.00	15.5	14.28±0.46	3.22	-7.87
Y	39	37.45±1.43	3.82	-3.97	19	17.13±0.31	1.81	-9.84
Zr	500	485±16	3.30	-3.00	220	203±8.54	4.21	-7.73
Nb	38	40.29±0.75	1.86	6.03	27	27.46±0.35	1.27	1.70
Hf	8.1	8.84±0.63	7.13	9.14	7.5	7.03±0.20	2.84	-6.27
Ta	3.1	2.85±0.28	9.82	-8.06	5.3	5.47±0.20	3.66	3.21
Th	27	25.04±0.60	2.40	-7.26	23	19.83±0.55	2.77	-13.78

注:以氧化物表示的元素含量单位为%,其余的元素含量单位为 $\times 10^{-6}$,TFe₂O₃指以Fe₂O₃表示的全铁;实测值为3件平行样品分析结果的平均值±标准偏差(σ);CV为3件平行样品实测值的变异系数(相对标准偏差);误差为实测值相对于推荐值的相对偏差。

别设置了3件平行样。

风化壳剖面样品的粒度分析用国产 Rise-2008 型激光粒度分析仪测试,量程为 0.02~1 200 μm ,样品的预处理方法见冯志刚等^[31],用标样 GBW(E) 120021 控制的分析误差 $D_{50} < 3\%$ 。矿物成分分析采用 X-射线粉晶衍射法测定,矿物含量的半定量分析根据各矿物特征峰半高宽度计算所得,所用仪器为日本理学公司生产的 dmax/2200 型 X-射线衍射仪(XRD)。

剖面样品的 pH 测定仪器为上海雷磁公司生产的 PHS-3C 型精密 pH 计,具体测试方法为:称取 10 g 过 20 目筛的自然风干样品(基岩为破碎碎样)置入 50 mL 烧杯中,加入 25 mL 新鲜去离子水,充分搅拌后静置 30 min,连续测定上清液 3 次,取其平均值作为样品的 pH 值。

上述的分析测试项目中,主、微量元素分析分别在国土资源部南昌矿产资源监督检测中心和中国科

学院地球化学研究所完成,其余测试工作在南华大学完成。

2 结果与讨论

2.1 剖面发育特征

2.1.1 矿物组成

平坝剖面的矿物组成见表 2。基岩(Y)几乎全部由白云石(98.24%)组成,含极少量的方解石(1.28%)和酸不溶相,为质纯的白云岩。提取的基岩酸不溶物(Yt)中,伊利石占绝对优势(69.56%),此外,依估算含量由高到低的顺序,含有石英、高岭石、斜长石、绿泥石、钾长石、锐钛矿、铁氧化物(包括赤铁矿、针铁矿等)、角闪石、蒙脱石。由 Yt→T1,斜长石、角闪石、伊利石和绿泥石等抗风化能力相对较弱的组分含量降低,而指示岩石高级风化阶段的高岭石含量增大,说明在岩-土界面作用中,伴随碳酸盐的

溶解,酸不溶相已出现了分解倾向。在风化壳剖面,自下而上,石英含量呈增大的趋势,尤其在剖面上部增幅更为明显;角闪石和伊利石的含量进一步降低;绿泥石、铁氧化物在剖面中下部呈增大的趋势,而在剖面上部基本保持稳定;作为硅酸盐强烈风化产物的

三水铝石从本次分析样品的 T3 开始出现,其中含量峰值出现在剖面中部的 T5 中,向上呈降低的趋势;蒙脱石的含量峰值也出现在剖面中部,向上呈降低的趋势;斜长石、钾长石和锐钛矿在剖面中未显示出规律性的变化特征。

表 2 平坝剖面部分样品矿物组成的半定量分析结果

Table 2 Semi-quantitative results of mineral composition of a few of Pingba profile samples measured by XRD

样品 编号	Cc	Dol	Q	Pl	Kf	S	I	Hb	K	Ch	Fe	Ant	Gi
/vol. %													
Y	1.28	98.24	+			+	0.48						
Yt			5.17	4.53	3.94	0.72	69.56	1.68	4.84	4.12	2.43	3.01	
T1	0.58	1.12	5.04	3.12	3.93	3.39	64.58	1.42	6.47	3.68	3.91	2.76	
T3			5.68	2.94	2.98	2.34	40.63	0.96	25.25	2.25	5.31	2.68	8.98
T5			4.59	1.02	2.81	5.34	23.02	0.52	37.38	4.71	7.02	2.67	10.92
T7	0.68		8.02	2.06	3.02	5.45	17.38	1.02	33.11	11.66	6.26	3.02	8.32
T9		0.64	13.65	1.26	2.78	4.67	19.34	0.46	30.12	10.37	7.48	3.15	6.08
T10			15.94	2.86	3.27	2.69	16.87		30.84	11.72	6.64	3.52	5.65

注:样品编号中,Y、T1~T10 同图 1,Yt 为基岩(Y)的酸不溶物;Cc—方解石,Dol—白云石,Q—石英,Pl—斜长石,Kf—钾长石,S—蒙脱石,I—伊利石,Hb—角闪石,K—高岭石,Ch—绿泥石,Fe—铁氧化物,Ant—锐钛矿,Gi—三水铝石;+表示微量。

2.1.2 主量元素地球化学特征

由图 3 可见(数据见表 3),用以表征碳酸盐成分的 MgO、CaO,其含量从基岩至岩粉层缓慢减少,而从岩粉层至风化壳(T1)突变性降低,甚至低于基岩与岩粉层酸不溶物(Yt、Yft),在风化壳剖面内未呈现出明显变化。以上结果指示了岩—土界面反应不仅使碳酸盐充分溶蚀,也引起含 Ca、Mg 的酸不溶相(其寄主矿物可能有角闪石、斜长石、蒙脱石、绿泥石)发生了分解。相对于岩—土界面反应,风化壳的进一步演化是一个相对缓慢的过程。

对于主要赋存于酸不溶相的其余主量元素,在研究剖面中的寄主矿物可能是:Na 为斜长石和蒙脱石,K 为钾长石和伊利石,Fe 为角闪石、绿泥石和铁氧化物,Si 为石英和硅酸盐组分,Al 为铝硅酸盐和铝氧化物,P 和 Mn 的寄主矿物可能由于含量极低未在 XRD 分析中检测到。对于 Ti,在 HFSE 中一并讨论。

对于 Na₂O,从碳酸盐岩基岩至提取的酸不溶物(即 Y→Yt、Yf→Yft)以及由岩粉层(Yf)至风化壳(T1),未显示出富集的特征,甚至出现了贫化,说明含 Na 矿物出现了明显分解,导致 Na₂O 在风化壳剖面中的含量极低(0.18%~0.19%)。对于 K₂O、TFe₂O₃、SiO₂、Al₂O₃、P₂O₅、MnO,在碳酸盐岩溶蚀形成残积土过程中(即 Y→Yf→T1),呈现出相对富

集的趋势;另一方面,依 Yt→Yft→T1 的顺序,K₂O、TFe₂O₃、P₂O₅ 含量呈降低的特征,暗示在此过程中含 K、Fe、P 的矿物组分已出现了风化。风化壳剖面进一步演化过程中,从岩—土界面至 115 cm 深度(T6),K₂O、TFe₂O₃、SiO₂、Al₂O₃ 基本保持稳定;从 T6 向上至地表,K₂O、TFe₂O₃、Al₂O₃ 的含量呈现出逐渐降低的特征,而 SiO₂ 呈现出增大的趋势。P₂O₅ 和 MnO 的含量极低(分别为 0.08%~0.10% 和 0.16%~0.33%),在剖面未显示出明显的变化趋势。

平坝剖面的主量元素地球化学行为,尤其在岩—土界面的变化特征与上述的矿物学指示结果是一致的,即岩—土界面作用使酸不溶相产生了明显风化。

2.1.3 风化指数

为了进一步了解平坝剖面的风化特征,本文采用 CIA、Si/Al、Na/K、Fe/Al 等 4 个地球化学风化指数进行了表征(见图 3,数据见表 3)。通常认为 Al 是表生环境下的稳定元素^[45],因此,化学蚀变指数 CIA 指示长石类硅酸盐及其蚀变矿物脱盐基富铝化程度,Si/Al 指示硅酸盐矿物的脱硅富铝化程度,Fe/Al 指示含铁矿物分解过程中铁相对铝的淋失程度。另外,Na/K 通常指示斜长石相对于钾长石的风化强度。随着风化程度增强,CIA 呈增大的趋势,而 Si/Al、Na/K、Fe/Al 呈减小的趋势。

表 3 平坝剖面及岩粉层动态淋溶残余物的主元素含量、风化指数以及剖面样品的粒度参数及 pH 值
Table 3 Concentrations of major elements and weathering indices of Pingba profile and dynamically leached residues from arenization carbonate rock, and grain-size parameters and pH values of the profile

样品 编号	深度/ cm	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	TFe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	CIA	Si/Al	Na/K	Fe/Al	Clay	Silt	Sand	pH
		/ %																	
Y	320~330	1.52	0.08	0.79	0.49	0.01	17.78	31.48	0.18	0.01	0.02	56.71	1.92	18.00	0.62				9.23
Yt		43.76	1.19	23.48	12.68	0.06	2.33	1.02	0.18	2.71	0.26	86.92	1.86	0.07	0.54				
Yf	298~302	6.57	0.11	3.50	0.97	0.02	15.86	30.82	0.21	0.12	0.03	81.00	1.88	1.75	0.28				9.08
Yfr		43.19	1.17	24.99	12.14	0.04	2.11	1.82	0.20	2.53	0.22	88.01	1.73	0.08	0.49				
T1	292~298	45.40	1.22	25.53	11.60	0.28	1.67	0.59	0.18	2.43	0.09	88.77	1.78	0.07	0.45	53.74	46.07	0.19	6.38
T2	260~270	45.04	1.51	26.26	11.71	0.25	1.56	0.52	0.18	2.17	0.09	89.91	1.72	0.08	0.45	60.97	38.80	0.23	5.74
T3	230~240	46.24	1.61	25.39	11.07	0.19	1.47	0.47	0.19	2.09	0.09	89.77	1.82	0.09	0.44	59.15	40.71	0.14	5.49
T4	190~200	44.98	1.55	25.84	11.48	0.31	1.51	0.45	0.18	2.20	0.10	89.66	1.74	0.08	0.44	69.15	30.79	0.06	5.66
T5	140~150	42.82	1.42	26.16	12.85	0.33	1.63	0.48	0.18	2.25	0.10	89.61	1.64	0.08	0.49	72.60	27.33	0.07	5.78
T6	110~120	41.89	1.35	26.61	12.78	0.20	1.70	0.48	0.18	2.37	0.10	89.37	1.57	0.08	0.48	59.10	40.90	0.00	5.70
T7	80~90	46.40	1.34	24.88	11.31	0.19	1.69	0.49	0.18	2.14	0.09	89.51	1.86	0.08	0.45	64.43	34.08	1.49	5.65
T8	50~60	48.29	1.36	23.58	10.65	0.16	1.67	0.53	0.18	2.07	0.09	89.26	2.05	0.09	0.45	52.78	47.08	0.14	5.79
T9	30~40	55.48	1.34	20.82	9.04	0.20	1.56	0.52	0.18	1.82	0.08	89.02	2.66	0.10	0.43	53.55	46.40	0.05	5.87
T10	5~15	58.72	1.47	19.46	8.32	0.19	1.40	0.48	0.18	1.60	0.08	89.31	3.02	0.11	0.43	43.90	55.97	0.13	5.67
L1		7.54	0.10	4.07	1.46	0.07	15.46	30.05	0.21	0.11	0.04	83.40	1.85	1.91	0.36				
L2		8.12	0.16	5.85	3.84	0.07	14.84	28.41	0.21	0.21	0.06	86.43	1.39	1.00	0.66				
L3		13.36	0.45	11.09	7.16	0.09	11.16	22.99	0.25	0.57	0.14	88.50	1.20	0.44	0.65				
L4		17.25	0.53	15.18	8.84	0.09	9.84	20.92	0.21	0.94	0.13	89.87	1.14	0.22	0.58				
L5		33.93	0.88	21.41	11.66	0.07	3.66	7.35	0.26	1.26	0.20	90.60	1.58	0.21	0.54				
L6		42.39	0.95	25.02	13.55	0.07	2.55	1.60	0.19	2.05	0.17	89.78	1.69	0.09	0.54				

注:样品编号 Y、Yf、T1~T10 同图 1 所示,Yt 与 Yft 分别为 Y 与 Yf 的酸不溶物,L1、L2、……、L6 分别对应图 2 中平行样品 No. 6、No. 5、……、No. 1 的淋溶残余物(即 Yf 的动态淋溶残余物);TF₂O₃ 指以 Fe₂O₃ 表示的全铁;化学蚀变指数 CIA^[43] = Al₂O₃ / (Al₂O₃ + K₂O + CaO * + Na₂O) × 100,为摩尔比,其中 CaO * 为硅酸盐相中的 CaO,按照 McLennan^[44]推荐的方法校正;Si/Al 为 SiO₂ 与 Al₂O₃ 的含量比值;Na/K 为 Na₂O 与 K₂O 的含量比值;Fe/Al 为 TF₂O₃ 与 Al₂O₃ 的含量比值;Clay、Silt、Sand 分别代表粒度组成中黏粒级(<2 μm)、粉砂级(2~63 μm)、砂粒级(>63 μm)的体积百分含量。

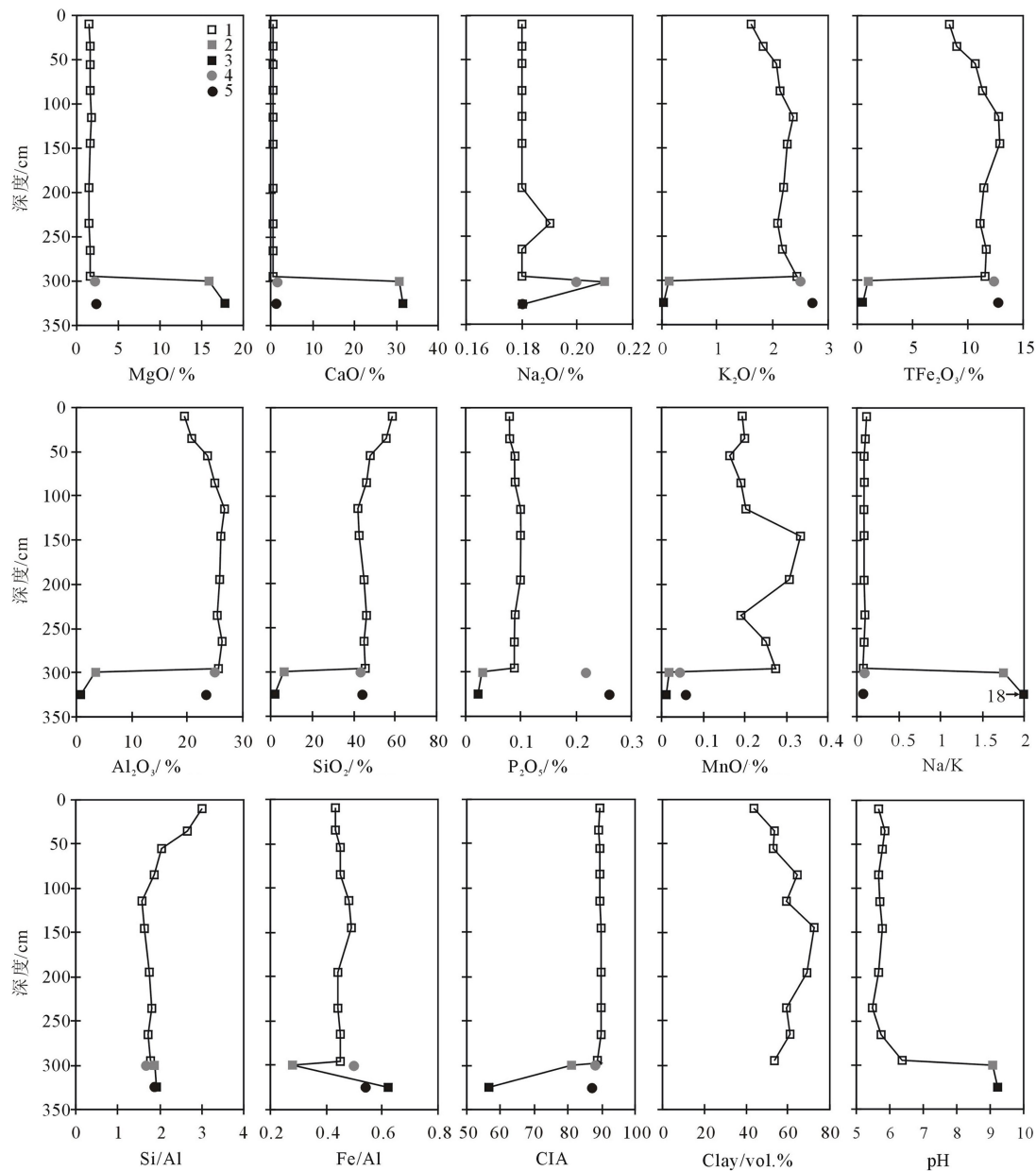


图 3 平坝剖面主要元素含量、风化指数、粒度参数及 pH 值随深度的变化

Fig. 3 Variation of major element concentrations, weathering indices, grain-size parameters and pH values with the depth of Pingba profile

1—风化壳(T1~T10) 2—岩粉层(Yf) 3—基岩(Y) 4—岩粉层酸不溶物(Yft) 5—基岩酸不溶物(Yt)

由 Y→Yf→T1, CIA 呈快速增大的趋势(56.71→81.00→88.77),而在整个风化壳剖面(T1→T10)基本保持稳定,其值为 88.77~89.91,且发育程度已达到高级风化阶段。Na/K 也反映出相似的变化规律,由 Y→Yf→T1,特别是由 Yf 至 T1,其比值显著降低,指示了岩—土界面作用中斜长石优于钾长石发生了明显风化。沿风化壳剖面,Na/K 保持稳定。对于 Fe/Al,由 Y→T1 其比值也显示出明显降低的特征,即含 Fe 组分发生了分解,但由 Yf→T1 以及 Yf

→Yft, Fe/Al 增大的原因尚不清楚。在风化壳剖面, Fe/Al 也基本保持稳定。至于 Si/Al,由基岩向上至剖面 115 cm 深度(T6),呈轻微降低的趋势,脱硅作用微弱,而由 T6 向上至地表,其比值呈明显增大的趋势。平坝剖面的 pH 变化特征(图 3)也支持了以上认识,即基岩与岩粉层呈碱性(pH 分别为 9.32 与 9.08),具有较强的风化潜力;而风化壳剖面呈酸性(pH=6.38~5.49),弱抗风化组分在此条件下易于分解,盐基离子(K、Na、Ca、Mg)大量淋失,进一步的

发育演化是一个缓慢的过程。另外,风化指数由 Y→Yt 和 Yf→Yft 的变化可知(图 3),尽管对碳酸盐岩酸不溶物的收集采用了快速提取的方法^[25],实际上也难以避免其分解,在碳酸盐岩溶蚀过程中,酸不溶相也出现了风化倾向。

2.1.4 粒度分布特征

平坝剖面的粒度组成见表 3 所示,剖面中几乎不含砂粒,为粉砂质黏性土。岩石风化过程中,随着颗粒机械破碎、化学溶蚀以及向以黏土矿物为主的次生矿物转变,风化壳粒度呈细粒化演化,因此,某种程度上黏粒含量的高低也是指示风化剖面发育强度的指标^[46]。从图 3 可看出,黏粒含量由剖面底部至中部呈逐渐增大的趋势,反映了剖面正向演化特征;由中部至地表,整体呈降低的趋势,说明黏粒组分在剖面中存在机械淋溶淀积作用^[47-49],这与主量元素 K_2O 、 TFe_2O_3 、 Al_2O_3 的变化趋势是一致的,即这些元素的载体矿物主要分布在黏粒级范围内。三水铝石在剖

面上的变化特征可能正是源于淋溶淀积的结果,而石英作为稳定的碎屑组分在剖面上部进一步显著富集(表 2)。

2.2 剖面的形成与演化

上述研究表明,平坝剖面的形成是白云岩溶蚀形成残积土(即酸不溶物)以及残积土累积发育的结果。其中,岩—土界面不仅是碳酸盐充分溶解,也是酸不溶相发生分解的重要地球化学作用场所。然而,风化壳剖面的进一步演化是一个相对缓慢的过程。在此期间,存在机械淋溶淀积作用,即黏粒级组分由表层向下迁移,淀积在剖面的中部,导致碎屑组分如石英在剖面上部的显著富集。

2.3 剖面的 HFSE 分布特征

HFSE 在平坝剖面的分布特征见图 4[数据见表 4,其中 Ti(TiO_2)见表 3]。本文所涉及的 8 个元素,无论从 Y 至 T1 还是由碳酸盐岩至酸不溶物(即 Y→Yt 和 Yf→Yft),均呈现出显著富集的特征,说明在

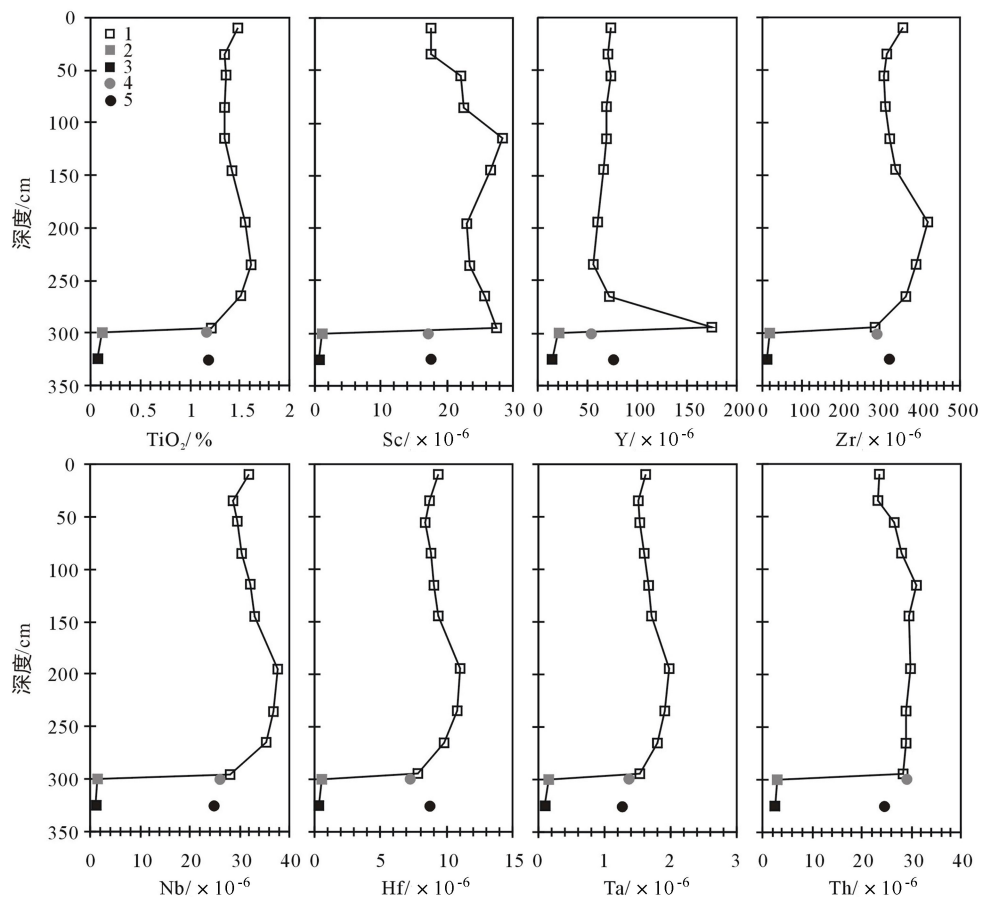


图 4 平坝剖面 HFSE 含量随深度的变化

Fig. 4 Variation of high field strength element concentrations with the depth of Pingba profile
1—风化壳(T1~T10) 2—岩粉层(Yf) 3—基岩(Y) 4—岩粉层酸不溶物(Yft) 5—基岩酸不溶物(Yt)

表 4 平坝剖面及岩粉层动态淋溶残余物的高场强元素含量分析结果

Table 4 Analytical results of high field strength element concentrations of Pingba profile and dynamically leached residues from arenization carbonate rock

样品	Sc		Y		Zr		Nb		Hf		Ta		Th	
编号	含量/ $\times 10^{-6}$	CV/%	含量/ $\times 10^{-6}$	CV/%	含量/ $\times 10^{-6}$	CV/%	含量/ $\times 10^{-6}$	CV/%	含量/ $\times 10^{-6}$	CV/%	含量/ $\times 10^{-6}$	CV/%	含量/ $\times 10^{-6}$	CV/%
Y	0.82 $\pm$ 0.03	3.66	14.50 $\pm$ 0.38	2.62	12.30 $\pm$ 0.33	2.68	1.31 $\pm$ 0.03	2.29	0.35 $\pm$ 0.02	5.71	0.10 $\pm$ 0.01	10.00	2.28 $\pm$ 0.05	2.19
Yt	17.60		74.80		319		24.80		8.72		1.26		24.50	
Yft	1.09 $\pm$ 0.02	1.83	20.74 $\pm$ 0.35	1.69	17.24 $\pm$ 0.11	0.64	1.46 $\pm$ 0.07	4.79	0.53 $\pm$ 0.02	3.77	0.17 $\pm$ 0.01	5.88	2.91 $\pm$ 0.06	2.06
Yft	17.00		51.30		292		26.10		7.28		1.37		28.60	
T1	27.50		175		284		28.20		7.83		1.53		28.40	
T2	25.70		72.20		363		35.30		9.77		1.79		29.00	
T3	23.40		56.00		389		36.80		10.80		1.91		29.00	
T4	22.90		60.60		420		37.60		11.00		1.98		29.90	
T5	26.60		66.90		338		33.10		9.40		1.70		29.50	
T6	28.50		69.30		324		32.10		9.01		1.67		31.00	
T7	22.60		68.40		312		30.40		8.85		1.59		28.10	
T8	22.20		73.80		308		29.70		8.38		1.54		26.70	
T9	17.50		70.60		313		28.80		8.75		1.52		23.30	
T10	17.50		72.80		357		32.00		9.36		1.63		23.70	
L1	3.87 $\pm$ 0.15	3.88	18.26 $\pm$ 0.29	1.59	37.54 $\pm$ 0.61	1.62	2.92 $\pm$ 0.15	5.14	1.15 $\pm$ 0.04	3.48	0.68 $\pm$ 0.06	8.82	5.13 $\pm$ 0.13	2.53
L2	5.38 $\pm$ 0.14	2.60	28.98 $\pm$ 0.69	2.38	64.05 $\pm$ 0.88	1.37	5.07 $\pm$ 0.17	3.35	1.89 $\pm$ 0.09	4.76	0.61 $\pm$ 0.05	8.20	7.68 $\pm$ 0.36	4.69
L3	11.45 $\pm$ 0.45	3.93	68.21 $\pm$ 0.54	0.79	174 $\pm$ 5	2.87	14.18 $\pm$ 0.24	1.69	5.24 $\pm$ 0.23	4.39	1.31 $\pm$ 0.06	4.58	25.26 $\pm$ 0.71	2.81
L4	11.95 $\pm$ 0.52	4.35	60.88 $\pm$ 1.73	2.84	216 $\pm$ 5	2.31	17.52 $\pm$ 0.43	2.45	6.51 $\pm$ 0.38	5.84	1.41 $\pm$ 0.09	6.38	28.08 $\pm$ 0.71	2.53
L5	17.06 $\pm$ 0.39	2.29	64.12 $\pm$ 0.38	0.60	327 $\pm$ 10	3.06	24.63 $\pm$ 0.61	2.48	9.81 $\pm$ 0.43	4.38	1.78 $\pm$ 0.15	8.43	30.74 $\pm$ 1.29	4.20
L6	18.23 $\pm$ 0.53	2.91	68.76 $\pm$ 1.06	1.54	338 $\pm$ 6	1.78	26.45 $\pm$ 0.68	2.57	10.12 $\pm$ 0.12	1.19	1.86 $\pm$ 0.14	7.53	35.27 $\pm$ 0.91	2.58

注:样品编号同表 3;含量表示为 3 件平行样品分析结果的平均值 $\pm$ 标准偏差(σ);CV 为变异系数(即相对标准偏差)。

岩-土界面作用中该类元素相对于主量元素具有明显的惰性。在风化壳剖面的缓慢演化过程中,自下而上,TiO₂、Zr、Nb、Hf、Ta、Th 的含量由逐渐增大转换到逐渐降低的变化规律,尽管各元素间拐点深度不完全一致(如 TiO₂ 为 235 cm,Zr、Nb、Hf、Ta 为 195 cm,Th 为 115 cm),但从剖面(中)上部向上含量的逐渐降低可能与黏粒组分的机械淋溶淀积作用存在一定关联。对于风化壳表层部分元素含量的增大,可能受环境物质的影响。Sc 在剖面中波动明显,未显示出规律性的变化趋势。Y 的含量峰值出现在剖面底部的岩-土界面土层(T1),通常认为是化学淋溶淀积作用的结果^[36, 50]。

在 XRD 分析结果中(表 2),除了 Ti 的独立矿物锐钛矿外,未检测到其余含 HFSE 的独立矿物衍射信号。另外,利用扫描电镜配设能谱仪(SEM+EDS)对部分剖面样品的面分析也未探测到除 Ti 以

外的上述元素存在(检出限 $>1\,000\text{ ppm}$)。以上结果表明,Ti 以外的 HFSE 可能主要以类质同象的形式存在。

为了进一步查清平坝剖面的 HFSE 间是否存在分馏行为,本文采用公式(1)进行了验证:

$$\Delta_{(a/b)} = [(C_a/C_b)_s - (C_a/C_b)_c] / (C_a/C_b)_c \times 100 \tag{1}$$

式中: $\Delta_{(a/b)}$ 指元素对 a 与 b 含量比值相对于参比标准的变化率(%),简称元素对比值变化率。 C_a 和 C_b 分别代表元素 a 和 b 的含量,s 和 c 分别代表目标样品和参比标准,本文以基岩酸不溶物(Yt)作为参比标准。

图 5 显示了 6 组元素对比值变化率随剖面深度的变化。相对于 Yt,由 Yft 至风化壳剖面(T1~T10),元素对 Nb-Ta、Zr-Hf、Ti-Zr、Sc-Y、Sc-Zr、Zr-Th 的变化率(即 $\Delta_{(Nb/Ta)}$ 、 $\Delta_{(Zr/Hf)}$ 、 $\Delta_{(Ti/Zr)}$ 、

$\Delta_{(Sc/Y)}$ 、 $\Delta_{(Sc/Zr)}$ 、 $\Delta_{(Zr/Th)}$ 范围分别为 $-6.36\% \sim 0.19\%$ 、 $-3.63\% \sim 9.64\%$ 、 $-1.07\% \sim 18.37\%$ 、 $-33.21\% \sim 77.59\%$ 、 $-11.15\% \sim 75.51\%$ 、 $-23.2\% \sim 15.69\%$ 。其中,通常认为的共变元素对 Nb—Ta、Zr—Hf 显示出较好的协变性,未出现明显分馏(变化率绝对值 $\Delta < 10\%$),即由基岩酸不溶物累

积形成风化壳过程中,上述元素对显示出一致的地球化学惰性。Ti—Zr 间呈现为弱分馏($\Delta < 20\%$),Zr—Th 间的分馏效应进一步增大($\Delta < 25\%$)。至于 Sc—Y、Sc—Zr 的元素对比值变化率,在风化壳剖面中呈现出显著波动的特征,是否源于元素间的地球化学分馏,尚需进一步的证据证明。

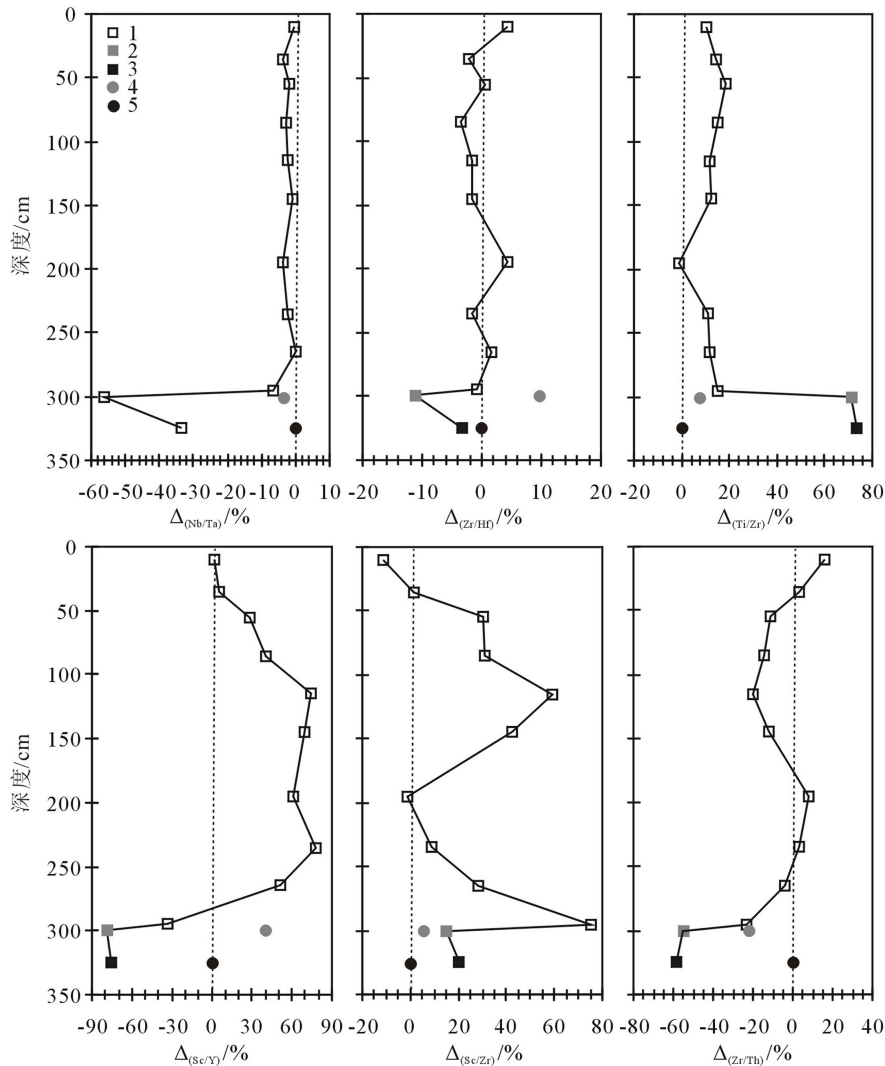


图 5 平坝剖面 HFSE 的元素对比值变化率随深度的变化

Fig. 5 Variation of change rates of element pair ratio of high field strength elements with the depth of Pingba profile

1—风化壳(T1~T10) 2—岩粉层(Yf) 3—基岩(Y) 4—岩粉层酸不溶物(Yft) 5—基岩酸不溶物(Yt)

对于基岩(Y)和岩粉层(Yf)样品,相对于 Yt,元素对 Nb—Ta、Zr—Hf、Ti—Zr、Sc—Y、Sc—Zr、Zr—Th 的变化率范围分别为 $-56.37\% \sim -33.44\%$ 、 $-11.08\% \sim -3.47\%$ 、 $71.04\% \sim 73.51\%$ 、 $-77.66\% \sim -75.97\%$ 、 $14.60\% \sim 20.25\%$ 、 $-58.36\% \sim -54.50\%$ (图 5)。除 Zr—Hf 外,其余元素对比值变化率明显突出,大多数的变化率绝对值

$> 50\%$,甚至最大值接近于 80% ,这些元素对比值显示出的巨大变化,与 Wang 等^[25]呈现的 5 条碳酸盐岩风化剖面研究结果是一致的。为了厘清这种变化是否受碳酸盐岩样品分析精度的影响,表 4 列出了基岩、岩粉层以及后文述及的岩粉层动态淋溶残余物样品的微量元素(本文只涉及 HFSE)重复测试的相对标准偏差,其中, $Ta \leq 10\%$, $Hf, Nb < 6\%$,其余元素

均 $<5\%$ 甚至更低,说明分析精度满足样品的分析质量要求。由此可见,在碳酸盐岩溶蚀形成残积土阶段,即在岩-土界面作用中,HFSE 间存在明显的地球化学分馏。

2.4 碳酸盐岩动态淋溶过程中 HFSE 的地球化学行为

利用岩粉层试样(Yf)的动态淋溶实验模拟岩-土界面作用过程,随淋溶作用进程(L1→L6),以 Yf 标准化的 HFSE 分布模式见图 6[原始数据见表 4,其中 Ti(TiO_2)见表 3]。在动态淋溶过程中,尽管 HFSE 均显示出残余富集的特征,但各元素间的标准化值存在明显差异。到达淋溶终点时,8 个元素的标准值由大到小即地球化学惰性由强到弱的顺序依次为:Zr>Hf>Nb>Sc>Th>Ta>Ti>Y,其中,Zr 是最稳定的元素,Hf 仅次于 Zr,Nb 和 Sc 也相对较为惰性,而 Th、Ta、Ti、Y 呈现出明显的活性特征。可见,HFSE 间的分馏从碳酸盐岩溶蚀伊始就出现了。

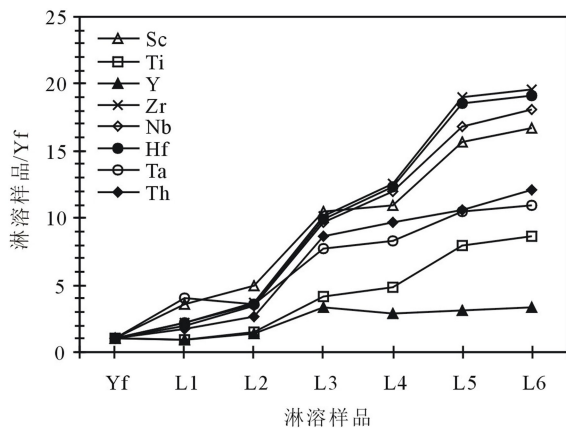


图 6 岩粉层样品标准化的动态淋溶样品 HFSE 的分布模式

Fig. 6 Distribution patterns of high field strength elements of dynamically leached samples normalized by the sample Yf

已有研究认为,碳酸盐岩中 HFSE 主要赋存于酸不溶物的副矿物相(即独立矿物相)^[4, 9]。然而,本文分析结果显示,除了 Ti 形成独立矿物锐钛矿外,并未检测到其余 HFSE 的独立矿物出现,这些 HFSE 可能主要以类质同象的形式寄主在酸不溶相,特别是硅酸盐矿物中。因此,HFSE 出现活化的前提是寄主矿物发生分解。图 7 显示了岩粉层样品(Yf)的动态淋溶残余物风化指数的变化,可看出随淋溶作用进程,4 个风化指数伴随碳酸盐的溶解同步发生了变

化,其中,CIA 呈增大趋势,Na/K 呈降低趋势,说明斜长石类等弱抗风化硅酸盐组分优先发生了分解。对于 Fe/Al,整体上呈增大趋势,可能源于在氧化环境下矿物分解释放的 Fe 主要以 Fe^{3+} 存在,比 Al 具有更强的稳定性。Si/Al 在淋溶早期逐渐降低,在后期呈增大趋势,说明硅酸盐的脱硅富铝化作用主要出现在碳酸盐岩溶蚀早期阶段,而在后期相对酸性的介质中,Si 比 Al 表现出更强的惰性。由此可见,在碳酸盐岩溶蚀形成残积土过程中,酸不溶相同步发生了分解,导致 HFSE 间出现了分馏。

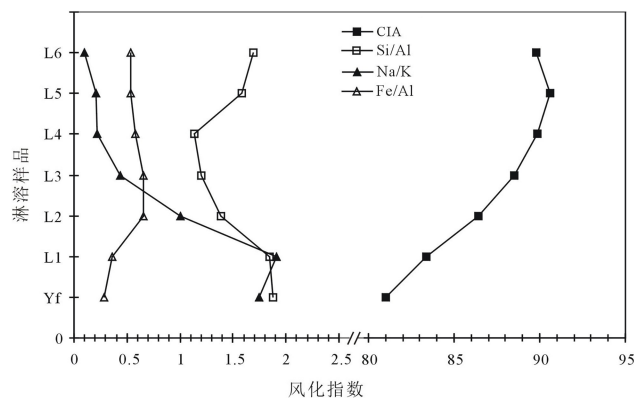


图 7 碳酸盐岩动态淋溶残余物风化指数的变化

Fig. 7 Variations of weathering indices of dynamically leached samples from arenization carbonate rock (Yf)

2.5 HFSE 的质量平衡计算

为了进一步验证 Zr 在碳酸盐岩风化过程中是否仍为最稳定的 HFSE,本文采用 Brimhall 等^[12]建立的质量平衡计算方法进行判断。对一个发育于均一母岩的原位风化壳,元素 j 在风化层中的绝对亏损或富集可通过质量迁移系数 $\tau_{j,i}$ 进行表征,具体计算方法如下式:

$$\tau_{j,i} = (C_{j,w}/C_{j,p}) / (C_{i,w}/C_{i,p}) - 1 \quad (2)$$

式中: $C_{j,w}$ 为元素 j 在风化层(w)中的含量, $C_{j,p}$ 为元素 j 在基岩(p)中的含量, $C_{i,w}$ 和 $C_{i,p}$ 分别为参比元素 i (即惰性元素)在风化层和基岩中的含量。 $\tau_{j,i} > 0$,说明元素 j 在取样点相对于参比元素 i 产生了富集或者有该元素的带入; $\tau_{j,i} = 0$,说明元素 j 和参比元素 i 具有相同的地球化学惰性,元素 j 相对于元素 i 没有发生淋失和富集; $\tau_{j,i} < 0$,表示元素 j 在取样点相对于参比元素 i 遭受了淋失,当 $\tau_{j,i} = -1$ 时,表明元素 j 已经完全淋失。

图 8 显示了平坝剖面以 Zr 作为参比元素的 HFSE 质量平衡计算结果。由基岩(Y)至岩粉层

(Yf)的碳酸盐岩初步溶蚀过程中,这些元素的得失行为较为微弱。在风化壳剖面(T1~T10),Ti、Y、Ta、Th 显著亏损,其 $\tau_{j,i}$ 分别为: $-0.43 \sim -0.32$ 、 $-0.88 \sim -0.48$ 、 $-0.44 \sim -0.34$ 、 $-0.64 \sim -0.46$,并且元素的淋失主要发生在岩-土界面作用中,在剖面进一步演化过程中基本保持稳定。Nb 和 Hf 在风化壳中的 $\tau_{j,i}$ 分别为 $-0.15 \sim -0.07$ 和 $-0.08 \sim -0.003$,Nb 微弱亏损,而 Hf 具有与 Zr 近乎一致的地球化学惰性。HFSE 在风化壳剖面呈现出的地球化学行为与上述的碳酸盐岩动态淋溶残余物分析结

果是一致的。

至于 Sc,在碳酸盐岩动态淋溶实验中已证明是一个相对稳定的元素,然而其 $\tau_{j,i}$ 在研究剖面显著波动,这种变化特征不符合均一母岩发育的原位风化壳中元素亏损/富集的演化模式^[51],另外其含量在风化壳中也未呈现出规律性的变化趋势(图 4),因此,可认为 $\tau_{j,i}$ 在剖面中的显著波动主要源于 Sc 在风化石母岩中的不均匀分布,而非元素间的分馏。这样,Sc-Y、Sc-Zr 的元素对比值变化率(图 5)在剖面中显著波动的原因就有了合理的解释。

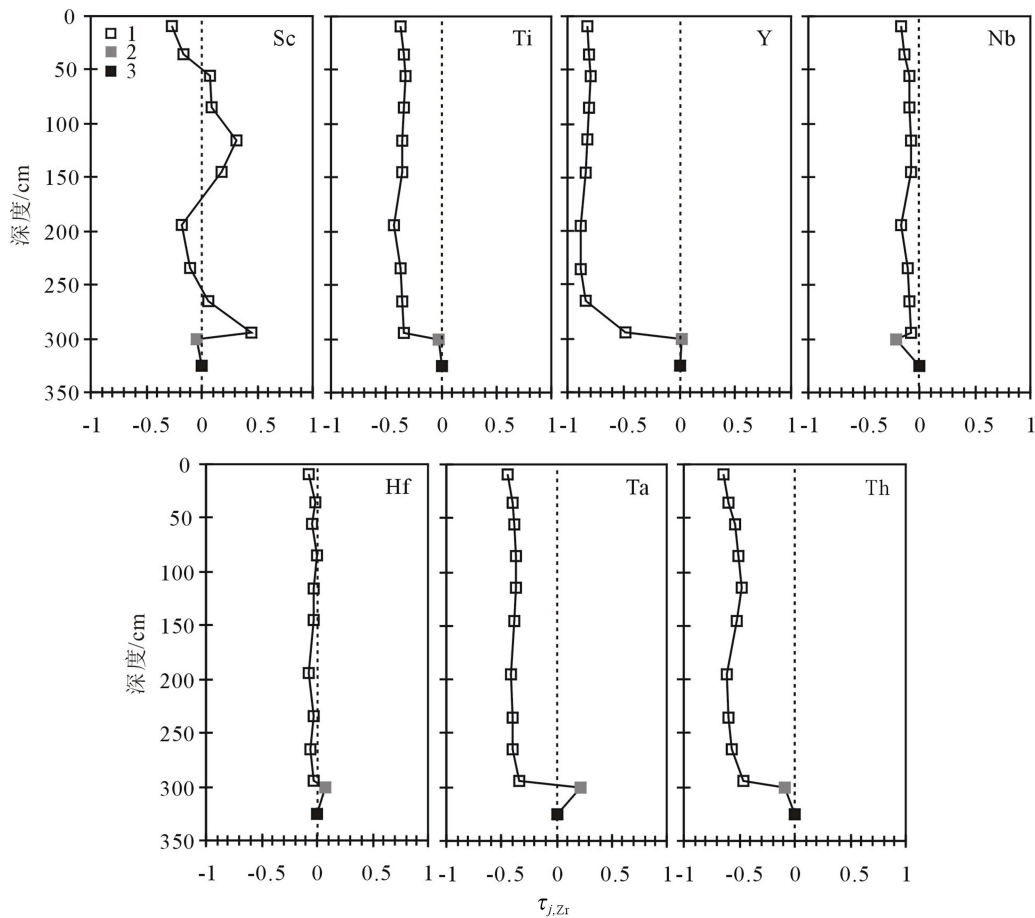


图 8 平坝剖面中以 Zr 作为参比元素的 HFSE 质量迁移系数

Fig. 8 Mass transfer coefficients of high field strength elements using Zr as reference element in Pingba profile

1—风化壳(T1~T10) 2—岩粉层(Yf) 3—基岩(Y)

由此可见,在碳酸盐岩风化过程中,Zr 是最稳定的 HFSE,表现出极强的地球化学惰性。尽管 Hf 呈现出与 Zr 近乎一致的地球化学惰性,然而 Hf 在碳酸盐岩中含量通常极低,在分析测试中比 Zr 更容易产生大的分析误差,因此笔者认为,在碳酸盐岩风化剖面的质量平衡计算中,Zr 是更为理想的参比元素。

3 结 论

通过对碳酸盐岩动态淋溶过程中 HFSE 地球化学行为的研究,并结合其在平坝剖面的分布特征,获得了以下主要认识:

(1)碳酸盐岩风化过程中,HFSE 间存在明显分

馏,而且元素分馏主要出现在岩—土界面作用过程中,即碳酸盐岩溶蚀形成残积土阶段。元素的地球化学惰性由强到弱的顺序依次为 $Zr > Hf > Nb > Sc > Th > Ta > Ti > Y$, 其中, Zr 是最稳定的元素, Hf 仅次于 Zr , Nb 和 Sc 也相对较为惰性,而 Th 、 Ta 、 Ti 、 Y 呈现出明显的活性。

(2)对于碳酸盐岩风化剖面的质量平衡计算, Zr 是理想的参比元素(即惰性元素)。

(3)由基岩酸不溶物至风化壳剖面, $Nb-Ta$ 、 $Zr-Hf$ 显示出较好的协变性,没有明显分馏。因此,在利用这类元素对岩溶区风化壳的物源进行示踪时,碳酸盐岩作为潜在母岩,宜采用其酸不溶物作为参比对象。

(4)碳酸盐岩风化过程中,虽然 Sc 也是一个较为稳定的 HFSE,但在风化母岩中分布不均匀,不宜用于岩溶区风化壳的物源示踪。

本项工作是探讨碳酸盐岩风化过程中 HFSE 地球化学分馏的阶段成果,要厘清其分馏的地球化学机制还需要做深入细致的工作,特别是岩—土界面反应中 HFSE 的释放/富集行为、HFSE 的载体矿物以及赋存形态等是下一步研究的重点。

参考文献

- [1] Bhatia M R, Crook K A W. Trace element characteristics of graywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1986, 92(2): 181-193.
- [2] Durn G. Terra Rossa in the Mediterranean region: parent materials, composition and origin [J]. *Geologia Croatica*, 2003, 56(1): 83-100.
- [3] Gong Q, Zhang G, Zhang J, et al. Behavior of REE fractionation during weathering of dolomite regolith profile in southern China [J]. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 2010, 84(6): 1439-1447.
- [4] Liu W-J, Liu C-Q, Zhao Z-Q, et al. Elemental and strontium isotopic geochemistry of the soil profiles developed on limestone and sandstone in karstic terrain on Yunnan-Guizhou Plateau, China: Implications for chemical weathering and parent materials [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2013, 67-68: 138-152.
- [5] Muhs D R, Bush C A, Stewart K C, et al. Geochemical evidence of Saharan dust parent material for soils developed on Quaternary limestones of Caribbean and western Atlantic islands [J]. *Quaternary Research*, 1990, 33(2): 157-177.
- [6] Taylor S R, McLennan S M. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution* [M]. London: Blackwell, 1985: 57-72.
- [7] 曹星星, 吴攀, 王志强, 等. 岩溶地区红土与碳酸盐岩上覆地层相关性及其指示意义: 以贵阳乌当区剖面为例 [J]. *地球与环境*, 2012, 40(1): 57-62.
- [8] 张风雷, 季宏兵, 魏晓, 等. 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*, 2014, 42(5): 611-619.
- [9] 张莉, 季宏兵, 高杰, 等. 贵州碳酸盐岩风化壳主元素、微量元素及稀土元素的地球化学特征 [J]. *地球化学*, 2015, 44(4): 323-336.
- [10] Dinis P A, Dinis J L, Mendes M M, et al. Geochemistry and mineralogy of the Lower Cretaceous of the Lusitanian Basin (western Portugal): Deciphering palaeoclimates from weathering indices and integrated vegetational data [J]. *Comptes Rendus Geoscience*, 2016, 348(2): 139-149.
- [11] Menozzi D, Dosseto A, Kinsley L P J. Assessing the effect of sequential extraction on the uranium-series isotopic composition of a basaltic weathering profile [J]. *Chemical Geology*, 2016, 446: 126-137.
- [12] 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 et Cosmochimica Acta*, 1987, 51(3): 567-587.
- [13] Delvigne C, Opfergelt S, Cardinal D, et al. Desilication in Archean weathering processes traced by silicon isotopes and Ge/Si ratios [J]. *Chemical Geology*, 2016, 420: 139-147.
- [14] Egli M, Fitze P. Quantitative aspects of carbonate leaching of soils with differing ages and climates [J]. *Catena*, 2001, 46(1): 35-62.
- [15] Hewawasam T, von Blanckenburg F, Bouchez J, et al. Slow advance of the weathering front during deep, supply-limited saprolite formation in the tropical Highlands of Sri Lanka [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 118: 202-230.
- [16] Ling S, Wu X, Ren Y, et al. Geochemistry of trace and rare earth elements during weathering of black shale profiles in Northeast Chongqing, Southwestern China: Their mobilization, redistribution, and fractionation [J]. *Chemie der Erde*, 2015, 75(3): 403-417.
- [17] Liu W, Liu C, Brantley S L, et al. Deep weathering along a granite ridgeline in a subtropical climate [J]. *Chemical Geology*, 2016, 427: 17-34.
- [18] Nesbitt H W. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite [J]. *Nature*, 1979, 279: 206-210.
- [19] Wei X, Ji H, Wang S, et al. The formation of representative lateritic weathering covers in south-central Guangxi (southern China) [J]. *Catena*, 2014, 118: 55-72.
- [20] Zhang Z-J, Liu C-Q, Zhao Z-Q, et al. Behavior of redox-sensitive elements during weathering of granite in subtropical area using X-ray absorption fine structure spectroscopy [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2015, 105: 418-429.

- [21] 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(1): 23-35.
- [22] Ji H, Wang S, Ouyang Z, et al. Geochemistry of red residua underlying dolomites in karst terrains of Yunnan-Guizhou Plateau I. The formation of the Pingba profile [J]. Chemical Geology, 2004, 203(1):1-27.
- [23] 王世杰, 孙承兴, 冯志刚, 等. 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, 2002, 22(1): 19-29.
- [24] 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:以贵州花溪灰岩风化壳剖面为例[J]. 矿物学报, 2002, 22(2): 126-132.
- [25] Wang S, Ji H, Ouyang Z, et al. Preliminary study on weathering and pedogenesis of carbonate rock [J]. Science in China (Ser. D), 1999, 42(6): 572-581.
- [26] Feng J-L, Zhu L-P, Cui Z-J. Quartz features constrain the origin of terra rossa over dolomite on the Yunnan-Guizhou Plateau, China [J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2009, 36(2-3): 156-167.
- [27] Feng J-L. Behaviour of rare earth elements and yttrium in ferromanganese concretions, gibbsite spots, and the surrounding terra rossa over dolomite during chemical weathering [J]. Chemical Geology, 2010, 271(3-4):112-132.
- [28] Feng J-L. Trace elements in ferromanganese concretions, gibbsite spots, and the surrounding terra rossa overlying dolomite: Their mobilization, redistribution and fractionation [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2011, 108(1):99-111.
- [29] Feng J-L, Cui Z-J, Zhu L-P. Origin of terra rossa over dolomite on the Yunnan-Guizhou Plateau, China [J]. Geochemical Journal, 2011, 43(3):151-166.
- [30] Feng J-L, Gao S-P, Zhang J-F. Lanthanide tetrad effect in ferromanganese concretions and terra rossa overlying dolomite during weathering [J]. Chemie Der Erde-Geochemistry, 2011, 71(4): 349-362.
- [31] 冯志刚, 王世杰, 孙承兴, 等. 岩溶地区缺失原岩残余结构红色风化壳的粒度分布特征及成因指示:以贵州平坝为例[J]. 矿物学报, 2002, 22(3): 243-248.
- [32] 季宏兵, 王世杰. 黔中白云岩风化剖面的钕、铈同位素组成及演化[J]. 自然科学进展, 2008, 18(10): 1128-1135.
- [33] 姜立君, 王世杰, 刘秀明, 等. 贵州碳酸盐岩风化壳中晶体石英的硅同位素组成及硅质来源探讨[J]. 地球与环境, 2009, 37(1): 20-27.
- [34] 刘秀明, 王世杰, 冯志刚, 等. 石灰土物质来源的判别:以黔北、黔中几个剖面为例[J]. 土壤, 2004, 36(1): 30-36.
- [35] 刘春茹, 刘秀明, 王世杰, 等. 贵州碳酸盐岩风化壳物源判别的新证据:石英颗粒形态、表面结构特征 [J]. 矿物学报, 2007, 27(1): 49-56.
- [36] 孙承兴, 王世杰, 季宏兵. 碳酸盐岩风化成土过程中 REE 超常富集及 Ce 强烈亏损的地球化学机理[J]. 地球化学, 2002, 31(2): 119-128.
- [37] Berner R A, Lasaga A C. Modeling the geochemical carbon cycle [J]. Scientific American, 1989, 222(3): 74-82.
- [38] Liu Z, Groves C, Yuan D, et al. Hydrochemical variations during flood pulses in the south-west China peak cluster karst: impacts of $\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ interactions [J]. Hydrological Processes, 2004, 18(13): 2423-2437.
- [39] Jacobson A D, Andrews M G, Lehn G O, et al. Silicate versus carbonate weathering in Iceland: New insights from Ca isotopes [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2015, 416: 132-142.
- [40] 冯志刚, 马强, 韩世礼, 胡杨, 段先哲, 谢焱石, 陈亮. 一种动态淋溶残余物取样装置. 实用新型专利. 专利号: ZL201621071222.3; 授权日: 2017.3.15.
- [41] Garzanti E, Resentini A. Provenance control on chemical indices of weathering (Taiwan river sands) [J]. Sedimentary Geology, 2016, 336: 81-95.
- [42] Ellingboe J, Wilson J. A quantitative separation of non-carbonate minerals from carbonate minerals [J]. Journal of Sedimentary Petrology, 1964, 2: 412-418.
- [43] Nesbitt H W, Young G M. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutite [J]. Nature, 1982, 299: 715-717.
- [44] McLennan S M. Weathering and global denudation [J]. Journal of Geology, 1993, 101(2):295-303.
- [45] Sugitani K, Horiuchi Y, Adachi M, et al. Anomalously low $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ values for Archean cherts Pilbara Block, Western Australia—Possible evidence for chemical weathering on the early earth [J]. Precambrian Research, 1996, 80(1-2):49-76.
- [46] White F, Blum E, Schulz 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]. Geochim Cosmochim Acta, 1996, 60(14):2533-2550.
- [47] Nesbitt H W, Markovics G, Price R C. Chemical processes affecting alkalis and alkaline earths during continental weathering [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1980, 44(11):1659-1666.
- [48] Glassford D K, Semeniuk V. Desert-aeolian origin of late Cenozoic regolith in arid and semi-arid Southwestern Australia [J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 1995, 114(2-4):131-166.
- [49] Fedoroff N. Clay illuviation in Red Mediterranean soils [J]. Catena, 1997, 28(3-4): 171-189.
- [50] Ji H, Wang S, Ouyang Z, et al. 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, 2004, 203(1):29-50.
- [51] 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.

Study on geochemical behavior of high field strength elements during weathering of carbonate rocks: Evidence from leaching experiment on carbonate rock

FENG Zhigang, LIU Xuanzhi, HAN Shili, MA Qiang

(1. Nuclear Resource Engineering College, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China;

2. Key Discipline Laboratory for National Defense for Biotechnology in Uranium Mining and Hydrometallurgy, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

Abstract It is generally believed that the high field strength elements (HFSE, including Sc, Ti, Y, Zr, Nb, Hf, Ta, Th, etc.) are extremely inert in the epigenetic environment. However, it had been reported that there was a significant variation in the content ratio between above elements during the transition from the rock to soil in weathering profiles developed on carbonate rocks. At present, little is known about whether the fractionation between HFSE occurs or not during weathering of carbonate rocks, which needs further research. The karst area in southwestern China, centered on Guizhou Province, is the largest carbonate rock continuous distribution area in the world, with an area of $5 \times 10^5 \text{ km}^2$. Under the subtropical humid monsoon climate, a set of 1–10 m thick red weathering crusts widely cover over the gently sloping hilly area, which is an ideal place for the above research. In this paper, we selected an in-situ weathering profile derived from carbonate rock (i. e., dolomite) in central Guizhou Province as the study area, by probing geochemical behaviors of the HFSE due to dynamic leaching of the arenitic carbonate rock happens at the rock-soil interface and by combining the distribution characteristics of HFSE in the profile to preliminarily reveal geochemical behavior of the HFSE during weathering of the carbonate rocks. This study draws the conclusions as follows, (1) During weathering of carbonate rocks, there is distinct fractionation between HFSE; and their fractionation mainly occurs in the geochemical reaction at the rock-soil interface, i. e., at the stage of residual soil formation by carbonate dissolution. Geochemical inertia of these elements from strong to weak is in the order of $\text{Zr} > \text{Hf} > \text{Nb} > \text{Sc} > \text{Th} > \text{Ta} > \text{Ti} > \text{Y}$. Among them, Zr is the most immobile, while Hf is second only to Zr. Nb and Sc are relatively more immobile and Th, Ta, Ti and Y show obvious mobility; (2) For mass balance calculation of the weathering profile of carbonate rocks, Zr is an ideal reference element (i. e., inert element); (3) The element pairs such as Nb—Ta and Zr—Hf display good covariances from the acid-insoluble residues of the bedrock to the weathering profile, without evident fractionation. Therefore, when using these elements to trace the provenance of weathering covers in karst areas, and when carbonate bedrocks are used as the potential parent rocks, their acid-insoluble residues should be used as the reference object; (4) Although Sc is also relatively inert during weathering of carbonate rocks, it is not suitable for tracing the source of weathering covers in karst areas owing to its non-even distribution in the parent rocks of the weathering profile.

Key words carbonate rock, weathering, high field strength elements, geochemical immobility, tracing provenance

(编辑 黄晨晖)