

文章编号:1000-4734(2002)01-0019-11

发育完整的灰岩风化壳及其矿物学与
地球化学特征

王世杰 孙承兴 冯志刚 刘秀明

(中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002)

摘要:对于碳酸盐岩上覆土壤成因,尽管碳酸盐岩风化残积成土说被多数学者认同,但由于碳酸盐岩中酸不溶物含量极低,在风化成土过程中会伴随巨大的体积缩小变化,原岩结构和半风化带无法保留,从而缺失了探索上覆土壤物质来源的重要中间环节,使得这种观点缺乏野外宏观证据的支持。最近,我们在贵州、湖南等地发现了数个以泥质灰岩和泥质白云岩为基岩的碳酸盐岩风化壳剖面,尚保留有较好的原岩结构,具有明显的风化壳分带和过渡现象。这些风化壳剖面的发现为深入研究碳酸盐岩风化成土过程提供了良好的研究场所。本文选取了较为典型的吉首泥灰岩风化壳剖面,从矿物学及地球化学的角度来探讨碳酸盐岩风化壳的形成过程和发育特征,结果表明该风化壳既遵循非碳酸盐岩(主要是结晶岩类)风化壳的发育特征,也具有自己独特的地球化学演化规律。风化壳总体特点受碳酸盐岩中的酸不溶物矿物组合及化学成分的影响甚至控制,风化作用早期半风化带基本保留了酸不溶物的各种矿物学及地球化学特征;风化作用后期,风化壳发育显示了和非碳酸盐岩风化壳相似的发育特征。吉首泥灰岩风化壳剖面的发育特征和作者早先提出的碳酸盐岩风化成土的两阶段模式是一致的,即以碳酸盐矿物大量淋失、酸不溶物逐渐堆积或残积为特征的早期阶段和残积物进一步风化成土的阶段,后一阶段的演化类似非碳酸盐岩类的风化过程。

关键词:碳酸盐岩;风化壳;矿物学;地球化学;残积土;吉首

中图分类号:P588.24+5;P594+.2 **文献标识码:**A

作者简介:王世杰,男,1966年生,研究员,从事环境地球化学研究。

1 引言

碳酸盐岩一旦遭受化学侵蚀,非碳酸盐物质(酸不溶物)就会残留下来形成土粒。在有利的地质演化背景下,土粒聚集可形成一定厚度的土层。如果土粒未进行长距离的搬运,仅在微地域内产生小距离的搬运或未产生位移,就可聚集成目前国内文献中讨论得较多的碳酸盐岩风化壳^[1-6]。据笔者长期的野外观察和文献报道,与结晶岩类风化壳相比,大多数碳酸盐岩风化壳因风化过程中存在着巨大的体积缩小变化^[7],再加上碳酸盐矿物的快速溶蚀,故在该类风化壳剖面中一般不存在明显的半风化带,岩-土界面分界线清晰。半风化带是基岩向残积土逐渐转变的过渡

带,也是了解风化壳形成过程的重要中间环节。半风化带的缺乏是认识碳酸盐岩风化壳形成过程的最大障碍。也正因为如此,有关碳酸盐岩风化壳形成及其风化成土过程长期存在争议^[8,9],并且阻碍了该类风化壳的深入研究。笔者在对碳酸盐岩风化壳剖面考察的过程中发现,以泥质灰岩和白云岩为基岩的风化壳剖面结构发育较好,如在湖南吉首、贵阳湖潮、安顺普定和镇宁丁旗等地,在野外清晰可见分带现象,包括基岩带、半风化带和全分化带。本文以湖南省吉首市一个发育完整的泥灰岩风化壳剖面为例,从剖面矿物学与地球化学的演化特点,探讨碳酸盐岩风化壳剖面的形成过程及其发育特征。

2 取样及分析方法

研究剖面位于湘西吉首市市郊,基岩为下奥陶统大湾组(O₁d)深灰色薄层-中厚层瘤状泥质灰

收稿日期:2001-12-29

基金项目:(批准号:49833002);国家攀登计划项目(95-预-39);中国科学院“西部之光”项目

岩。取样点为一建筑场地人工剖面,岩层产状陡立,倾角近 80° 。从地表到岩-土界面,剖面厚 $5 \sim 7 \text{ m}$,局部未见新鲜基岩,半风化带及全风化带总厚度大于 7 m 。根据野外观察和样品分析结果,风化壳剖面从下到上可以分为三层,即新鲜基岩、半风化带和全风化带(图 1)。由于方解石较为彻

底地溶失,风化残余物结构和质地变得不再致密,呈现土状物特点,为叙述方便,下文中有时将基岩面以上的残余物均称作“土”,新鲜岩石-半风化带界面简称“岩-土界面”。新鲜基岩和半风化带呈突变过渡,半风化带和全风化带为渐变过渡,但过渡带较薄;原岩结构在距地表约 1.5 m 处(约

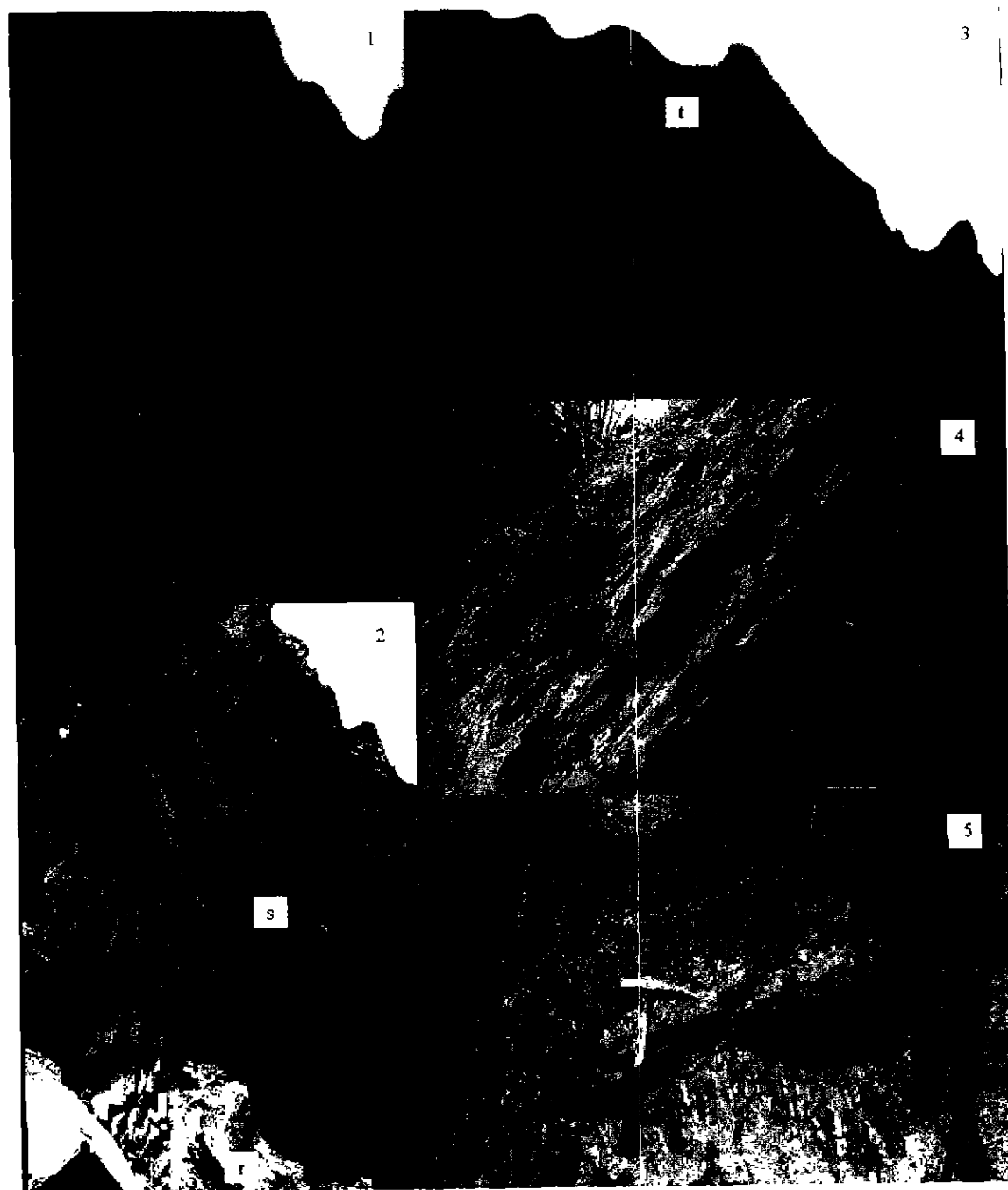


图 1 吉首泥质灰岩风化壳剖面

Fig.1 The limestone weathering profile in Jishou

1. 风化壳的三层结构 2. 新鲜基岩、半风化带以及取样刻槽 3. 全风化带及其与半风化带的过渡 4. 取样点附近被揭露的岩土界面特征 5. 保留原岩结构和具有瘤状溶蚀孔的半风化带特征 t. 全风化带 s. 半风化带 r. 新鲜基岩

20~30 cm范围内)的土层中逐渐消失。由于酸不溶物含量较高(35.12%),加上方解石多集中于岩石的瘤状体中,故风化壳主体(半风化带)能很好地保留原岩结构特征,如清晰的层理和呈线状、串珠状排列的瘤状溶孔等。

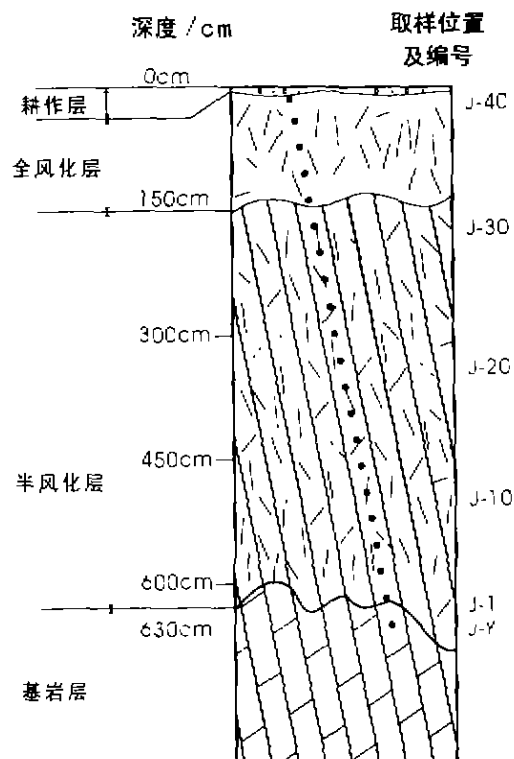


图 2 吉首泥灰岩风化壳剖面及取样位置示意图

Fig. 2. Sketch map showing the Jishou limestone weathering profile and sample localities.

(取样方法为连续取样,每个样长约 15 cm,共计 41 件;图中取样点标志省略了一半,因此取样编号及其位置仅为示意)

原岩物质成分的均匀性是进行风化壳元素地球化学研究和探讨风化壳形成过程的重要前提,

因此,为确保原岩物质成分的均匀性,我们根据岩层较为直立的特点,从下往上沿着层理方向在同一薄层中连续采样,每个样品长度约 15 cm,样品重约 2 kg,样品编号及代表深度见图 2。样品经自然风干后,研磨并过 200 目筛备用。碳酸盐岩酸不溶物的提取方法:用适量 1 mol/L 的盐酸对的新鲜岩石粉样反复淋溶,直至加入盐酸不反应,用蒸馏水反复清洗淋溶残余物至淋洗液呈中性,然后烘干备用^[1]。

矿物分析采用 XRD 分析方法,并对矿物含量进行了半定量分析。主量元素采用化学分析方法,稀土元素的测试采用电感耦合等离子-质谱法(ICP-MS)。内插标样测试结果显示,主元素相对误差为 $\pm 2\%$,主要微量元素及稀土元素 $\leq 10\%$ 。

3 矿物学特征

风化壳剖面部分样品的主要矿物及其含量变化见表 1。可以看出,除了蒙脱石和针铁矿外,风化壳中的其它所有矿物在新鲜基岩中均有出现,说明碳酸盐岩风化壳中矿物成分具有很好的继承性。所有风化层样品中的长石均以钾长石为主。长石、石英和伊利石(部分样品中的蒙脱石)是风化残余物的主要矿物成分,三者含量占 90% 以上。酸不溶物中含有少量黄铁矿,在风化残积层中,部分样品也有微量针铁矿出现,可能是由黄铁矿氧化形成。新鲜基岩及其酸不溶物中均无蒙脱石出现,但半风化带中却普遍出现,全风化带又完全消失,说明蒙脱石是风化过程中形成的次生矿物,并随着风化作用的增强,逐步转化为伊利石。高岭石较低的含量和不均匀的分布特征,表明该风化壳总体发育程度较低,与宏观地质特征一致。

表 1 风化壳剖面部分样品矿物含量(%)

Table 1. Mineral contents (%) of some samples from the Jishou limestone weathering profile

	JS-Y ^①	JS-YT ^②	JS-1 ^③	JS-6 ^③	JS-11 ^③	JS-16 ^③	JS-21 ^④	JS-26 ^③	JS-29 ^③	JS-33 ^③	JS-37 ^③	JS-41 ^④
石英	7.82	27.93	25.47	26.68	21.31	33.11	26.19	20.34	25.63	33.79	55.34	37.06
长石	18.88	44.64	33.85	32.51	59.64	45.49	44.70	42.45	41.26	34.44	28.48	29.80
伊利石	9.18	23.76	30.57	25.16		14.56	21.14	30.10	26.63	31.78	16.18	30.14
蒙脱石			7.64	12.85	16.61	6.83	7.96	7.11	6.47			
高岭石	2.92	1.88	2.46	2.62	2.43							3.01
黄铁矿		1.79				+		+				
方解石	61.19											

注:矿物含量为 XRD 半定量值;+ 为微量针铁矿;①为新鲜基岩;②为①的酸不溶物;③为半风化层样品;④为全风化层样品。

图 3 是长石、石英和粘土矿物(伊利石、蒙脱石和高岭石之和)含量随深度的变化图。从基岩到风化层,三者含量均有明显增加,反映了风化早期方解石淋失后不溶矿物的相对富集。进入风化层后,长石总体上保持了减少的趋势;粘土矿物在半风化带中从下到上逐渐增加,进入全风化土层中又有微略减少的趋势(JS-37 除外);石英在半风化带向上减少,但在该带上部又变成逐渐增加的趋势。半风化带底部矿物含量反常规的变化特征,可能是古地下水位的波动和古环境(主要是古气候)的变化的结果。

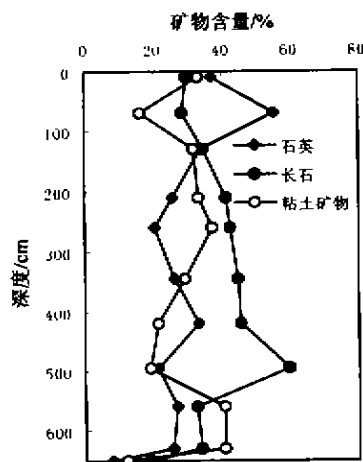


图 3 长石、石英和粘土矿物含量在风化壳剖面上的变化
Fig. 3. Variations in contents of feldspar, quartz and clay minerals along the weathering profile.

在对部分样品的石英挑选过程中,我们还发现,剖面上部,尤其是全风化带,石英含量和粒度

均有明显增加,但石英形态和表面结构特征没有显著变化,颗粒几乎都是浑圆状,表面呈现毛玻璃状。另外,具有黄铁矿假象的针铁矿一直到半风化层上部仍还出现,表明该风化壳的化学风化淋溶改造作用不太强烈。

总之,吉首泥灰岩风化壳的矿物特征一方面反映了风化壳剖面经历了一定程度的风化作用,另一方面反映了剖面上部存在一定程度的机械淋溶作用。但总体反映出的是一种弱风化的矿物学特征。

4 元素地球化学特征

4.1 主量元素演化特征

表 2 给出了剖面部分样品的全分析结果。从表中可以看出,各主量元素从新鲜基岩进入半风化带,都发生了显著的突变, Si、Ti、Al、Fe₂O₃、Mn、K 和 P 大约增加了 1~2 倍多, Mg 和 Na 增加幅度稍小,变化最大的是 Ca, 减少了近 98%, 这是因为基岩中 Ca 主要以方解石形式存在, 并且方解石在风化过程中的溶蚀速度极快。上述元素在风化前缘处的突变, 主要是方解石的快速淋失的结果, 也是碳酸盐岩风化壳剖面中普遍存在的现象, 与结晶岩类风化壳形成明显的区别。除剖面上部全风化带 JS-37 样品以外, SiO₂ 含量基本保持在 50% 左右。Al₂O₃、TiO₂ 含量在剖面中上部有所增加, 但总体变化幅度较小。MnO、CaO、Na₂O、K₂O 在剖面上部显示了减少的趋势, 尤其在全风化带中。

表 2 剖面部分样品化学全分析结果(%)

Table 2. Major element contents (%) of some samples from the Jishou limestone weathering profile

样号	JS-Y	JS-YT	JS-1	JS-6	JS-10	JS-14	JS-18	JS-22	JS-26	JS-29	JS-33	JS-37	JS-41
SiO ₂	18.95	61.31	50.09	50.47	50.69	51.39	50.23	49.28	49.60	49.45	50.10	57.54	51.01
TiO ₂	0.25	0.76	0.61	0.62	0.68	0.69	0.68	0.70	0.72	0.71	0.83	0.88	0.77
Al ₂ O ₃	7.56	18.19	21.68	22.44	21.03	21.39	22.38	22.18	23.18	22.33	23.09	18.66	21.62
Fe ₂ O ₃	2.18	2.14	8.07	7.65	7.20	7.30	7.30	7.54	7.40	8.00	7.29	6.70	8.27
FeO	0.62	0.56	0.53	0.55	0.60	0.40	0.70	0.56	0.50	0.40	0.71	0.30	0.43
MnO	0.03	0.00	0.10	0.09	0.10	0.09	0.08	0.05	0.04	0.03	0.04	0.09	0.04
MgO	1.00	1.00	1.50	1.70	1.65	1.60	1.50	1.40	1.50	1.30	1.10	0.70	1.30
CaO	34.60	0.40	0.72	0.60	0.50	0.40	0.60	0.60	0.40	0.30	0.20	0.22	0.60
Na ₂ O	0.28	0.66	0.37	0.40	0.35	0.36	0.43	0.32	0.25	0.36	0.27	0.25	0.37
K ₂ O	3.50	10.40	7.90	7.50	6.70	8.10	8.00	7.92	8.60	6.90	5.70	4.90	5.20
P ₂ O ₅	0.03	0.06	0.11	0.23	0.06	0.10	0.11	0.06	0.12	0.13	0.17	0.06	0.17
LOI	10.60	4.32	8.03	8.02	10.47	8.01	8.05	9.03	7.38	10.05	10.46	9.39	10.00
CO ₂	20.16												
Total	99.76	99.80	99.71	100.27	100.03	99.83	100.06	99.64	99.69	9.96	99.96	99.69	99.78
ClA		58.13	67.39	69.41	70.60	67.90	68.10	68.47	68.88	72.13	76.75	75.28	74.64
Depth/cm	650	650	630	570	510	450	390	330	260	210	130	70	10

注: 样号代表层位同表 1; 化学蚀变指数 $ClA = Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O)$, 其中各氧化物均为摩尔百分数, CaO 为扣除碳酸盐部分的值; 每一样品样长 15 cm, Depth 代表该样中间位置的深度。

表2同时给出了能够较好反映风化壳化学风化程度的化学蚀变指数(CIA)^[10],新鲜基岩酸不溶物的CIA值为58.13,半风化带的约为65~70,全风化带的大于70。尽管风化带中化学风化差异不大,但仍显示出从下到上风化程度逐渐增强的趋势(图4)。CIA值在岩-土界面附近的变化稍大,从基岩的58变成半风化带底部的67,这可能反映了岩-土界面附近正在进行的化学风化作用较为强烈,半风化带下部CIA值反比上部的高也可能是这种原因造成。

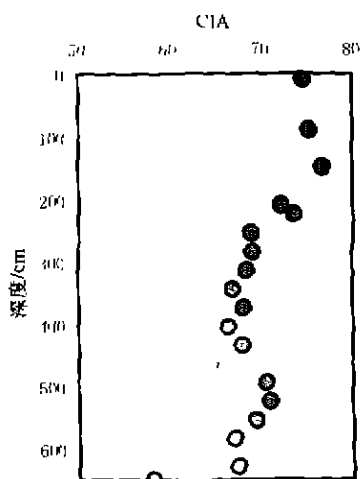


图4 化学蚀变指数CIA值随剖面深度的变化

Fig. 4. The variation of chemical index of alteration along the Jishou limestone weathering profile.

在风化过程中,元素含量的变化并不能完全反映其真实的地球化学行为,因为活动性元素的淋失或风化岩层体积的变化可以造成样品中相对稳定元素的含量增加,从而掩盖了风化过程中元素活动性的真正信息。因此,为较真实地反映风化过程中元素的地球化学行为,我们采用质量平衡计算的方法讨论各主要元素的地球化学活动性。根据Brimhall和Dietrich^[11]对一个就位风化残积剖面的研究,某元素j在残积层的质量迁移系数 $\tau_{j,w}$ 可定义为:

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

式中, $C_{j,w}$ 为风化残积层j元素浓度; $C_{j,p}$ 为j元素在基岩中的浓度; $C_{i,w}$ 和 $C_{i,p}$ 分别为不活动元素i(参比元素)在风化层和基岩中的浓度。 $\tau_{j,w} > 0$,说明元素j在取样点相对于原岩和不活动性元素i产生了富集或者有该元素的带入; $\tau_{j,w} = 0$,说明该元素和元素i一样惰性,没有发生淋失和富集; $\tau_{j,w} < 0$,表示该元素在取样点遭受了淋失,当 $\tau_{j,w}$

$= -1$ 时,表明该元素已经完全淋失。运用上式进行质量平衡计算的两个前提假设是:一是风化了的原岩与下伏基岩基本相同;二是不活动性元素i为真正惰性元素。由于所有样品均采自几乎直立的、仍保留层理结构的同一薄层中,所以前提一可以满足。Ti、Zr在绝大多数表生环境中都是十分稳定的元素,因此也常被选作为质量平衡计算中的参比元素^[11~15]。为了比较Ti和Zr中哪个元素在风化过程中更稳定,本研究采用了Zr/Ti比值随风化作用的增强(CIA值增大)的变化来确定:如果两元素一样稳定,那么Zr/Ti比值在整个风化过程中是一定值,且该比值是由原岩决定;如果Zr比Ti稳定,那么随着风化作用的增强,Zr/Ti比值会随着CIA值的增大而增大;相反则会减小。对于本风化壳剖面,由于Zr/Ti比值总体上随着风化作用的增强(CIA值变大)而增大,而且这种变化的规律性较为明显(图5),Zr/Ti比值和CIA值的复相关系数可达0.77。这说明在风化过程中,Zr比Ti更加稳定。因此,我们选取Zr作为不活动性参比元素。

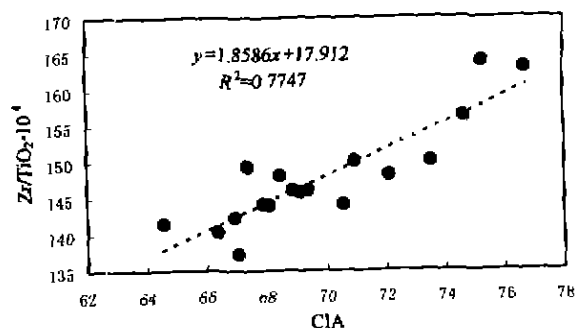


图5 吉首风化壳剖面Zr/Ti比值与CIA值的相关图

Fig. 5. Relation between the ratio of Zr/Ti and CIA in the Jishou limestone weathering profile.

图6给出了各主量元素在整个剖面上的质量迁移系数。从中可以看出,相对于Zr来说,在所有主量元素中,Ti的质量迁移系数基本小于10%,因此可以认为Ti在风化过程中基本没有明显的带入带出。Al和Si在半风化带的变化也很小,淋失量或富集量均不超过20%;从新鲜基岩到全风化带,总体显示了较弱的质量迁移特征。但在全风化带中,两元素均显示了明显的淋失作用。 Fe_2O_3 在半风化带中明显富集,并且在岩-土界面处的风化层中达到最大富集;在全风化带中有明显的带出(淋失)。和 Fe_2O_3 相对应的是,FeO在半风化带几乎减少了60%~80%,减少的这部分 Fe^{2+} 并没有被大量带走,而是被氧化形成 Fe^{3+}

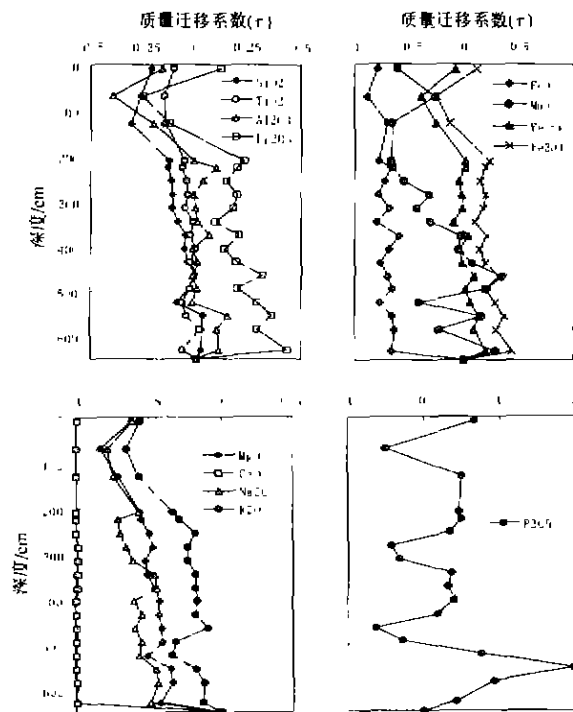


图6 各主量元素在剖面上的质量迁移系数

Fig 6. Gains or losses of the major elements along the weathering profile.

原位残留于风化层中,这一解释也可以从全 Fe 的质量迁移系数的特征得以验证,因为全 Fe 的质量变化很小;另外,从铁矿物的演化看,原岩中的黄铁矿被氧化,在半风化带中形成具有黄铁矿假象的针铁矿也支持这种解释。Ca 在风化带中几乎 100% 的被淋失,这和 Ca 主要以方解石的形式存在有关。方解石的快速溶蚀并随下渗水流走是

Ca 这种变化的主要原因。K、Na、Mg 均有明显的带出,三者中,Na 的带出最多,其次是 Mg, K 在半风化带中的带出相对较少;总体趋势是,从下到上,各元素的带出量逐渐增多。Mn 和 P 的变化幅度总体较大,前者是在剖面上部相对带出,而在下部相对富集;P 有三个明显的带出和带内(富集)过程,并且主要以富集为主。在碳酸盐岩溶蚀过程中,P 很容易和 Ca^{2+} 结合形成稳定的磷酸钙或其它磷酸盐类矿物沉淀下来^[15-17]。例如我们在贵州平坝白云岩风化壳剖面底部就发现了稀土的磷酸盐矿物^[5],但形成 P 的这种带出、带内变化的机理目前尚不清楚。

全风化带各主量元素的明显带出,可能是由于近地表成壤作用或者生物作用的介入,加快了全风化带的化学风化速率,使得大部分主量元素的带出增强。

4.2 稀土元素演化特征

表 3 给出了部分样品稀土元素含量和特征值。由于吉首剖面基岩泥质含量较高(35.12%),因此,相对于较纯的碳酸盐岩而言,新鲜基岩稀土总量较高^[18],总量可达 $60.18 \mu\text{g/g}$ 。遭受风化作用后,稀土元素总量均有不同程度的增加,最高可为基岩的 5 倍。从总量上看,REE 在风化壳剖面中部富集,显示了一般风化壳共有的特征^[18-23];剖面上部,尤其全风化带稀土总量明显偏低,这可能是遭受长期风化淋溶的结果,也正是这部分被淋滤的 REE 在剖面中部淀积或被吸附形成了中部 REE 的富集。

表 3 剖面部分样品稀土元素含量($\mu\text{g/g}$)及部分特征值

Table 3. REE contents and characteristic parameters of some samples from the Jishou limestone weathering profile

	JS-41	JS-37	JS-33	JS-29	JS-26	JS-22	JS-18	JS-14	JS-10	JS-6	JS-1	JS-Y
La	20.54	21.89	12.74	29.99	32.11	74.59	55.65	40.61	37.27	42.10	42.06	12.85
Ce	72.34	62.85	49.16	93.93	76.41	116.50	104.36	87.47	85.52	82.89	93.26	24.79
Pr	4.03	4.03	2.82	6.50	7.37	18.93	14.33	12.03	10.83	10.37	10.18	3.07
Nd	13.79	13.81	9.80	22.38	26.54	70.94	52.46	46.13	42.15	39.41	38.78	10.84
Sm	3.46	3.12	2.58	5.15	5.35	14.47	12.35	11.24	10.15	9.51	8.89	2.30
Eu	0.68	0.65	0.51	1.00	0.92	2.30	2.13	1.83	1.67	1.71	1.75	0.39
Gd	2.93	2.69	2.29	4.13	4.06	9.99	9.82	8.50	7.27	7.27	6.99	1.68
Tb	0.52	0.45	0.41	0.69	0.68	1.53	1.72	1.39	1.20	1.12	1.09	0.26
Dy	3.01	2.71	2.38	3.98	4.05	8.41	10.18	8.21	7.21	6.36	6.25	1.73
Ho	0.67	0.60	0.50	0.82	0.81	1.56	1.81	1.59	1.34	1.25	1.24	0.30
Er	1.97	1.76	1.63	2.35	2.42	4.50	5.20	4.34	3.99	3.59	3.44	0.89
Tm	0.31	0.28	0.25	0.37	0.36	0.60	0.74	0.65	0.54	0.60	0.47	0.13
Yb	2.04	1.92	1.78	2.40	2.25	4.01	4.70	4.00	3.49	3.32	3.12	0.82
Lu	0.31	0.30	0.27	0.36	0.34	0.61	0.75	0.58	0.55	0.54	0.46	0.13
REE	126.59	117.04	87.09	174.05	163.67	328.92	276.19	228.54	213.19	210.05	217.98	60.18
$(\text{La}/\text{Yb})_N$	13.37	13.61	11.11	14.87	14.00	14.51	10.00	10.02	10.64	11.51	12.57	13.11
δCe	1.91	1.61	1.97	1.62	1.20	0.75	0.89	0.95	1.02	0.95	1.08	0.95
δEu	0.65	0.69	0.64	0.66	0.60	0.59	0.59	0.57	0.59	0.63	0.68	0.60

基岩稀土配分模式和其它地区碳酸盐岩基本一致, LREE 明显富集, LREE/HREE 值达 13.11; Ce 没有明显的异常, δCe 为 0.95; 但 Eu 异常明显, δEu 为 0.61, 这和原岩沉积成岩的还原环境相吻合。从轻、重稀土比值看, 剖面上部相对富集轻稀土, 下部富重稀土, 但总体仍是轻稀土富集、呈明显的右倾型配分模式, 基本继承了原岩稀土配分模式的特征(图 7)。剖面上部存在明显的 Ce 正

异常, 而在剖面中部稀土富集带为弱的负异常。Eu 在整个剖面上的变化不大, 说明整个风化作用过程中, 环境基本以氧化环境为主导, Eu 没有被还原形成 Eu^{2+} 而发生分异。

吉首泥灰岩风化壳剖面稀土元素的分布特征和配分模式, 均明显地继承了原岩的特点; 风化过程中产生的一些分异, 也完全遵循一般风化壳稀土地球化学的各种特征^[12, 18-23]。

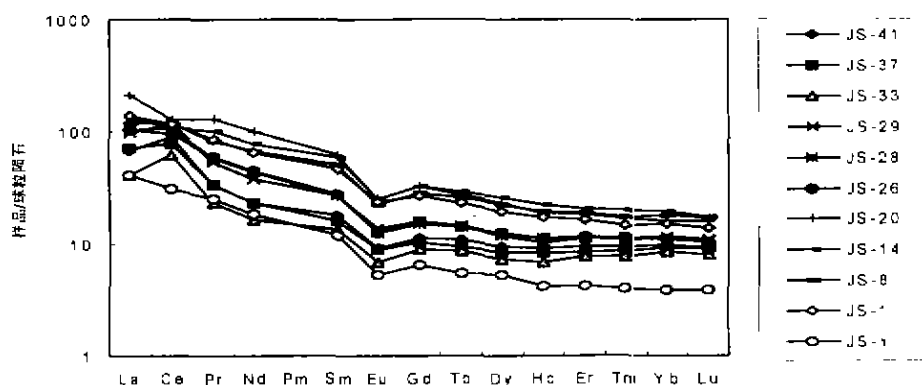


图 7 稀土元素配分模式图

Fig. 7. The REE distribution patterns of the Jishou limestone weathering profile.

4.3 微量元素演化特征

表 4 给出了风化壳剖面主要微量元素的分析结果。与基岩相比, 除 Sb 外, 风化层中其余元素含量均有明显的增加, 说明风化作用早期主要是方解石的溶失和其他矿物的残余富集。在风化层中, 从下到上, 随着风化作用的加强, Li、Sc、Cd、Ba

和 Cs 的含量逐渐降低, 而 TiO_2 、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Pb、Th 和 U 则逐渐增加, 反映了它们各自相对活动和相对惰性的特点, 其余元素有在剖面中下部增加的趋势。各样品中不活动性元素 Zr 与 Ti、Zr 与 Nb、Zr 与 Ta, 以及 Nb 与 Ta 的高度线性相关(复相关系数均大于 0.93)说明原岩本身较为均匀, 与所有样品取自同一较薄岩层相符。

表 4 剖面部分样品微量元素含量($\mu\text{g/g}$)

Table 4. Concentrations of trace elements of some samples from the Jishou limestone weathering profile

	JS-41	JS-37	JS-33	JS-29	JS-26	JS-22	JS-18	JS-14	JS-10	JS-6	JS-1	JS-Y
Li	55.40	44.59	44.44	59.54	50.12	49.60	48.80	48.64	52.20	76.94	69.63	15.72
Sc	20.33	15.15	16.61	24.18	20.10	22.56	21.78	22.07	22.02	21.83	22.10	6.57
$\text{TiO}_2/10^4$	0.77	0.88	0.83	0.71	0.72	0.70	0.68	0.69	0.68	0.62	0.61	0.25
Zr	119.87	144.35	134.59	105.18	104.58	104.00	98.08	99.17	97.54	90.98	91.10	35.32
Nb	15.82	18.29	16.95	13.77	13.62	13.17	12.73	12.70	12.60	12.51	12.61	4.54
Mo	1.43	0.96	0.90	0.85	0.62	1.11	0.75	0.52	0.66	1.13	0.64	0.49
Cd	0.19	0.11	0.12	0.20	0.16	0.17	0.35	0.26	0.34	0.55	0.14	0.05
In	0.07	0.06	0.06	0.08	0.08	0.09	0.09	0.06	0.09	0.16	0.06	0.02
Sn	4.80	3.53	4.05	4.24	5.63	3.71	8.29	4.34	10.64	4.39	3.62	2.09
Sb	1.11	0.87	0.67	0.71	0.58	0.60	0.95	0.60	0.46	1.96	1.12	0.76
Cs	9.52	7.82	8.81	10.69	9.28	12.87	11.39	11.78	12.07	12.00	13.14	2.72
Ba	386.51	443.74	395.46	358.51	396.31	421.55	651.70	473.16	535.01	480.58	456.54	219.81
Hf	3.94	4.83	4.35	3.54	3.06	2.96	2.86	2.88	2.82	3.54	3.06	1.03
Ta	1.21	1.36	1.28	1.02	0.96	0.93	0.89	0.91	0.90	0.95	0.91	0.35
W	1.92	2.18	2.35	1.77	2.20	1.73	2.25	2.25	1.81	1.50	1.66	0.85
Tl	0.79	0.66	0.69	0.75	0.66	0.67	0.67	0.62	0.65	0.75	0.64	0.19
Pb	34.70	27.15	24.14	26.64	20.16	20.01	18.45	17.41	17.64	21.46	21.52	7.67
Th	16.84	14.30	13.07	16.31	14.17	14.63	13.57	13.90	13.91	13.56	13.50	4.33
U	3.94	3.50	3.10	3.52	3.05	3.03	2.87	2.84	2.28	2.99	2.21	1.43

图8是各主要微量元素以不活动性元素Zr作为参比元素的质量迁移系数。考虑到分析测试误差和原岩并非绝对均匀的特点,一般认为质量迁移系数(τ)小于10%的元素均可被看作风化过程中没有发生迁移和富集^[14]。从这个角度看,Ti在风化过程中基本没有带出、带人,其质量迁移系数在整个剖面上都几乎小于10%。Nb、Ta的迁移系数也很低, τ 值均不超过20%;Hf除了JS-6外, τ 值变化也不超过20%;其次是Th, τ 值变化不超过30%。 τ 值小于40%的元素还有V、W和Pb; τ 值小于60%的元素有Sc、Cu、Ga、Rb、Ba、Tl及U; τ 值大于60%的有Li、Cr、Mn、Co、Ni、Cd、Ge、Sr、Mo、In、Zn、Sn、Sb、Cs和Y。这说明,在吉首泥灰岩风化过程中,Zr、Ti、Nb和Ta是较为惰性的元素,几乎没有发生迁移;Hf、Th、V、W、Pb也属较稳定的元素;Sc、Cu、Ga、Rb、Ba、Tl和U属于本风化壳中等活动性的元素;Y、Cd、Zn和Co在剖面上的变化较大, τ 值最大超过100%,主要是在剖面中、下部产生富集;其余元素在 τ 值几乎都在50%~100%。具有明显带人的元素有Cs、Cd和Tl,它们多在剖面中部富集;具有明显带出的元素有Sb、

Mo、Sr和Sn。特别需要指出的是Sr和Rb,Sr有95%以上的丢失,而Rb除了剖面上部少量带出,在半风化带基本没有明显的带人、带出,它们的这种变化特征与主量元素Ca、K的地球化学行为非常一致,说明原岩中的Sr可能主要赋存于方解石中,而Rb主要赋存于钾长石之中。

总体上看,研究剖面主要元素地球化学行为和演化特征与一般风化壳基本一致。

5 讨论

吉首剖面泥灰岩风化壳剖面的矿物学及地球化学演化特征既有与结晶岩类风化壳一致的特征,也有自己独特的方面。从下部到上,长石含量逐渐减少,石英从下部减少到上部又有所增加,以及粘土矿物从下部逐渐增多和到上部逐渐减少的变化特征,均显示出一般风化壳(尤其结晶岩类风化壳)中矿物的演化特征^[24]。长石的减少是风化壳长期化学风化的结果,石英和粘土矿物的变化还有机械淋溶作用的影响。这种变化特征在贵州一些碳酸盐岩风化壳中也有显示,尤其剖面上部石英含量增加和粘土矿物含量的减少的趋势。另

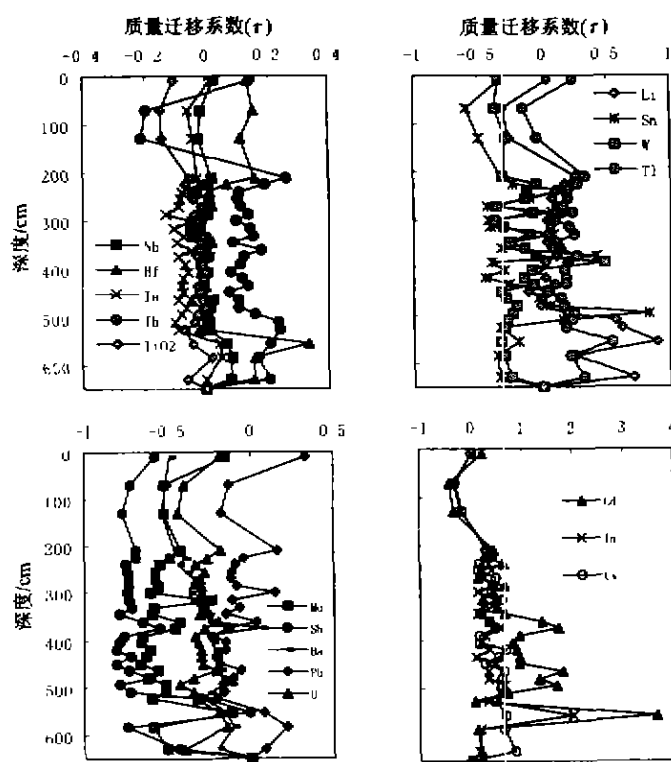


图8 各微量元素在剖面上的质量迁移系数($\tau_{j,n}$)

Fig. 8. The gains or losses of some trace elements along the weathering profile.

外,粒度分析结果表明,在碳酸盐岩风化壳剖面的上部,从上到下,粘粒含量逐渐增加,并在某一层位达到最高值,部分厚度较小的剖面,粘粒含量在岩-土界面处最高^[4]。粘粒的这种分布特征表明风化壳形成过程中,存在明显的粘粒机械淋洗和淀积作用。在新鲜基岩到半风化带,由于原岩中最主要矿物方解石的快速溶失,使得岩-土界面产生了突变,方解石几乎完全溶失,长石、石英和粘土矿物大幅度增加。

由于碳酸盐岩风化壳主要由酸不溶物的残余堆积及其进一步风化形成,碳酸盐岩风化壳的形成过程和发育特征明显受到酸不溶物原始物质成分的影响。碳酸盐岩中的酸不溶物主要由一些表生环境中较为稳定的原生硅酸盐矿物、石英和次生的粘土矿物组成,一些不稳定的铁、镁质暗色硅酸盐矿物大多在搬运之前就已经蚀变或分解成其它相对稳定的次生矿物,有少量暗色矿物即使能够被携带到沉积盆地,也可能在成岩过程中转化为其它较为稳定的次生矿物。因此,形成碳酸盐岩风化壳剖面的主要原始物质(酸不溶物)多为表生环境下较为稳定的矿物。这样的物质基础导致了碳酸盐岩风化壳剖面具有独特的发育特征,即残积土继续接受风化作用时,风化作用进行相对缓慢,风化速率较低,整个剖面上由风化作用形成的分异作用较弱,化学风化蚀变指数变化较小(图 4),这和含有较多相对不稳定矿物的结晶岩类风化壳剖面的发育形成鲜明对比^[14,24]。在整个风化带剖面上,主量元素的含量变化较小,表现为各主要主量元素对,

如 SiO_2 - Al_2O_3 、 Al_2O_3 - TiO_2 、 Al_2O_3 - Fe_2O_3 和 TiO_2 - Fe_2O_3 ,在图中数据点相对集中,和基岩层样品数据点构成一个两端元模式分布特征(图 9)。这也是碳酸盐岩风化壳剖面突出的特点。

除 Ce 在风化剖面上部出现正异常以及在剖面中部稀土富集带出现弱的负异常外,整个剖面上稀土配分模式基本一致,含量的增减是剖面形成过程中化学风化淋溶淀积的结果。稀土元素在泥灰岩风化壳中表现出的地球化学行为,完全遵循一般风化壳中的规律。微量元素中 Zr、Ti、Nb 和 Ta 均表现出较稳定的地球化学性质,其它元素也表现出和结晶岩类风化壳中这些元素地球化学性质一致性。

尽管多数学者认为碳酸盐岩地区上覆土壤是由碳酸盐岩中所含酸不溶物风化残积形成^[25-27],但由于大多数碳酸盐岩风化成土过程中产生了巨大的体积缩小变化,使得风化壳本身不能保留原岩结构和其它风化残积特征,因此也有不少学者认为这些土壤物质可能存在外来物源,甚至以外源物质为主^[8]。当然,我们不排除一些地区碳酸盐岩上覆土壤物质确有外源物质的加入,如地中海一带的钙红土或石灰土就有风积物的贡献^[28-30]。但吉首泥灰岩风化壳的发现和研

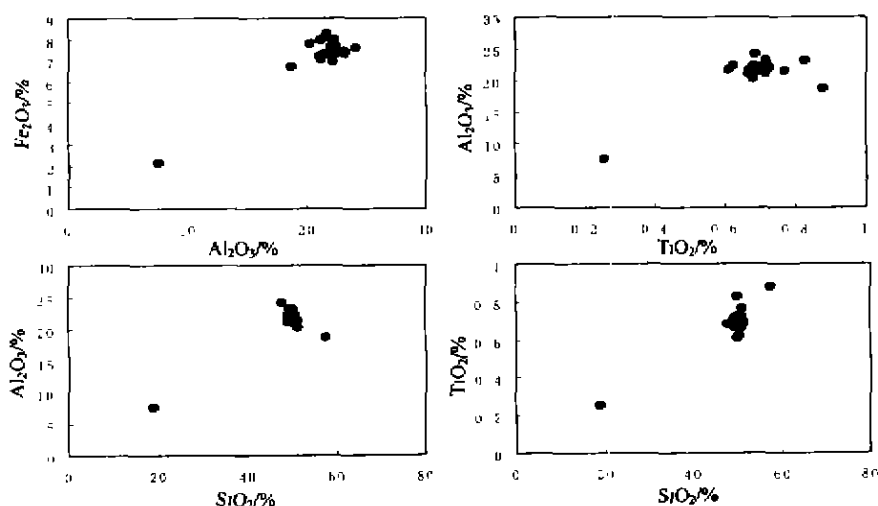


图 9 风化壳剖面部分主量元素对含量分布特征

Fig. 9. Content distribution characteristics of some major elements from the Jishou limestone weathering profile.

信,酸不溶物含量再低一些,比如20%左右的碳酸盐岩可能仍然能够保留部分原岩结构特征,只不过不能保留得像吉首剖面这样完好而已。事实上,我们在黔西大方和黔北忠庄两个石灰岩风化壳岩-土界面上就发现有由泥质层形成的包壳状残余结构,而它们的基岩中酸不溶物含量仅有15.61%和11.61%^[1]。当酸不溶物含量更低时,可能就不能够保留任何原岩结构了,但一些矿物学和地球化学方面的信息或许能够得以保留。我国南方广大地区碳酸盐岩酸不溶物含量多在5%以下,所以不能保留原岩残余结构,甚至一些矿物学和地球化学参数也不能显示其原地风化残积的特征,但这并不能否定碳酸盐岩风化成土的普遍性和重要性。

根据对碳酸盐岩风化壳及风化作用过程的野外观察及矿物学、地球化学的研究,王世杰等^[1]提出了碳酸盐岩的两阶段风化成土模式,即基岩中“杂质或酸不溶物”在风化过程中逐步堆积形成残积土阶段和残积土演化阶段,同时后一阶段的演化类似非碳酸盐岩类的风化过程。在吉首泥灰岩风化壳形成过程中,由于方解石的迅速溶蚀,从而使得第一阶段的演化特征具有突变性,而不是渐变的,也说明第一阶段可以在较短时间内完成。吉首剖面主体的矿物学和地球化学的演化特征实际上主要是风化成土的第二阶段,因此表现出和一般风化壳(主要是结晶岩类风化壳)具有十分相似的演化特征,这进一步证实了两阶段成土理论模式的正确性。

参 考 文 献

- [1] 王世杰,李宏兵,欧阳自远. 碳酸盐岩风化成土作用的初步研究[J]. 中国科学(D), 1999, 29(5): 441~449.
- [2] 李宏兵,欧阳自远,王世杰. 白云岩风化剖面的元素地球化学特征及其对上陆壳平均化学组成的意义——以黔北新蒲剖面为例[J]. 中国科学(D), 1999, 29(6): 504~513.
- [3] 李景阳,王朝富,樊廷章. 试论碳酸盐岩风化壳与喀斯特成土作用[J]. 中国岩溶, 1991, 10(1): 29~38.
- [4] 李德文,崔之久,刘耕年. 岩溶风化壳形成演化及其循环意义[J]. 中国岩溶, 2001, 20(3): 183~188.
- [5] 孙承兴,王世杰,李宏兵. 碳酸盐岩风化成土过程中的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(1)(待刊).
- [6] 李景阳,朱立军,陈筠. 贵州碳酸盐岩风化壳稀土元素分布特征[J]. 中国岩溶, 1998, 17(1): 15~23.
- [7] 李宏兵. 贵州岩溶台地白云岩上覆红色风化壳的物质来源、形成过程和古环境重建[D]. 贵阳:中国科学院地球化学研究所(博士学位论文), 2000.
- [8] Muhs D R, Cnttenden R C and Rosholt J N, et al. Genesis of marine terrace soils, Barbados, west Indies: Evidence from mineralogy and geochemistry[J]. *Earth Surface Processes and Landforms*, 1987, 12: 605~618.
- [9] Legros J P. Soil of Alpine mountains[A]. Martini I P and Chesworth W. *Weathering, Soils and Palaeosols* [C]. Amsterdam: Elsevier, 1992. 121~142.
- [10] Nesbitt H W and Young G M. Early Proterozoic climates and plate motion inferred from major element chemistry of lites[J]. *Nature*, 1982, 299: 715~717.
- [11] Brimhall G and Dietrich W E. Constitutive mass balance relations between chemical composition, volume, density, and strain in metasomatic hydrochemical systems: Results on weathering and pedogenesis[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51: 567~587.
- [12] Nesbitt H W. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite[J]. *Nature*, 1979, 279: 206~210.
- [13] Porto C G and Hale M. Gold redistribution in the stone line latente profile of the Posse deposit, central Brazil[J]. *Economic Geology*, 1995, 90: 308~321.
- [14] Nieuwenhuysen A and Breemen N V. Quantitative aspects of weathering and neof ormation in selected Costa Rican volcanic soils[J]. *Soil Science Society of American Journal*, 1997, 61: 1450~1458.
- [15] Nesbitt H W and Markovics G. Weathering of granodioritic crust, long-term storage of elements in weathering profiles, and petrogenesis of siliclastic sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61: 1653~1670.
- [16] 何子平. 岩溶动力系统对典型石灰岩土壤肥力特征的影响[J]. 中国岩溶, 2001, 20(3): 231~235.
- [17] Banfield J F and Eggleton R A. Apatite replacement and rare earth mobilization, fractionation and fixation during weathering[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1989, 37: 113~127.
- [18] 王中刚,于学元,赵振华等. 稀土元素地球化学[M]. 北京:科学出版社, 1990. 1~495.
- [19] Duddy I R. Retribution and fractionation of rare earth and other elements in a weathering profile [J]. *Chemical Geology*, 1980, 30: 363~381.
- [20] 杨学明,杨晓勇,张培善等. 江西大吉山花岗岩风化壳稀土矿床稀土元素地球化学[J]. 稀土, 1999, 20(1): 1~5.

- [21] 宋云华,沈丽璞,王贤觉. 某些岩石风化壳中稀土元素的初步探讨[J]. 科学通报, 1987, (9): 695-698.
- [22] Braun J-J, Pagel M and Muller J-J. Cesium anomalies in latentic profiles [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54: 781-789.
- [23] Prudencio M I, Braga M A S and Gouveia M A. REE mobilization, fractionation and precipitation during weathering of basalts [J]. *Chemical Geology*, 1993, 107: 251-254.
- [24] 李文达,王文斌,程忠富等. 华南红土化作用地球化学及红土型金矿形成的可能性[M]. 北京:地质出版社, 1995. 1-76.
- [25] Burshad L, Hulevy E, Gold H A, et al. Clay minerals in some limestone soils from Israel. *Soil Science*, 1956, 81: 423-437.
- [26] 韦启蹊,陈鸿鸣,吴志东等. 广西弄岗自然保护区石灰土的地球化学特征[J]. 土壤学报, 1983, 20(1): 30-41.
- [27] 袁道先,蔡杜鸿. 岩溶环境学[M]. 重庆:重庆出版社, 1988. 24-30.
- [28] Dum G, Ottner F and Slovenec D. Mineralogical and geochemical indicators of the polygenetic nature of terra rossa in Istria, Croatia[J]. *Geoderma*, 1999, 91(1-2): 125-150.
- [29] Danin A, Gerson R and Marton K, et al. Patterns of limestone and dolomite weathering by lichens and blue-green algae and their palaeoclimatic significance[J]. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 1982, 37: 221-233.
- [30] Danin A, Gerson R and Garty J. Weathering patterns on hard limestone and dolomite by endolithic lichens and cyanobacteria: Supporting evidence for oelian contribution to terra rossa soil[J]. *Soil Science*, 1983, 136(4): 213-217.

MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE LIMESTONE WEATHERING PROFILE IN JISHOU, WESTERN HUNAN PROVINCE, CHINA

Wang Shijie Sun Chengxing Feng Zhigang Liu Xiuning

(State Key Laboratory of Environment Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002)

Abstract: In virtue of the low content of insoluble residues of carbonate rocks, the remarkable volume decrease will happen during the weathering and soil formation processes of carbonate rocks. The structure and texture of the original rocks cannot be conserved in the weathering crusts of carbonate rocks under the most conditions, and the boundary between soil and rock is usually sharp. It is very hard to find the transitional weathering residues because of the absence of saprolite. So, up to now, the origin and development of the soil over the carbonate rocks cannot be understood clearly. Recently, some carbonate rock weathering crusts whose original structures were conserved in the saprolite have been found developing on marlite at some places in Guizhou and Hunan. In this paper, mineralogy and element geochemistry are studied and the whole development characteristics are concluded in the Jishou limestone weathering crust.

In addition to goethite and montmorillonite, other minerals in the weathered zone are the same as those in the bedrock, which indicates the minerals in the weathered zone were derived from the original limestone whose mineral composition is similar to that of the bedrock. With increasing weathering, the increase of clay minerals and the decrease of feldspar can be observed in the crust, which is in agreement with the characteristics of mineral development in crystalline rock weathering profiles. The geochemical behaviors and development characteristics of major elements, trace elements and rare earth elements are also similar to those in crystalline rock weathering crusts. But some characteristics suggest that the carbonate rock weathering crusts have many special characteristics which are not in agreement with those of other types of weathering crusts, such as chemical weathering intensity, mineralogical and chemical compositions, and so on. All evidence suggests that the weathering and differentiation of minerals and elements of the profile are not strong, which may be controlled by the original composition of limestone. The results of the study support the two-stage weathering model put forward by the authors.

Key words: carbonate rock; weathering crust; mineralogy; geochemistry; residual soil; Jishou