

doi: 10.12029/gc20210221

张连凯, 季宏兵, 刘秀明, 魏晓, 罗刚, 王世杰, Nguyen Dai Trung, Nguyen Quoc Dinh. 2021. 热带地区碳酸盐岩上覆红色风化壳的成因机理及元素演化[J]. 中国地质, 48(2): 651-660.

Zhang Liankai, Ji Hongbing, Liu Xiuming, Wei Xiao, Luo Gang, Wang Shijie, Nguyen Dai Trung, Nguyen Quoc Dinh. 2021. Genetic mechanism and elemental evolution of weathering laterite crust overlying carbonate rocks in tropical areas[J]. Geology in China, 48(2):651-660(in Chinese with English abstract).

## 热带地区碳酸盐岩上覆红色风化壳的成因机理 及元素演化

张连凯<sup>1,2,3</sup>, 季宏兵<sup>4</sup>, 刘秀明<sup>3</sup>, 魏晓<sup>3,5</sup>, 罗刚<sup>6</sup>,

王世杰<sup>3</sup>, NGUYEN Dai Trung<sup>7</sup>, NGUYEN Quoc Dinh<sup>7</sup>

(1. 中国地质调查局昆明自然资源综合调查中心, 云南 昆明 650100; 2. 中国地质科学院岩溶地质研究所/自然资源部广西岩溶动力学重点实验室, 广西 桂林 541004; 3. 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 550081; 4. 北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 541004; 5. 贵州大学农业学院, 贵州 贵阳 550025; 6. 贵州省黔东南苗族侗族自治州镇远县都坪镇政府, 贵州 黔东南苗族侗族自治州, 贵州 镇远 522625; 7. 越南地质与矿产资源研究所, 河内 100000)

**摘要:**开展热带岩溶地区红色风化壳元素地球化学演化规律研究,有助于丰富碳酸盐岩风化成土理论的认识。在越南北部选取典型的碳酸盐岩风化剖面,分析热带气候条件下碳酸盐岩上覆红色风化壳中主量元素的物质来源和演化特征。结果表明:无论 Ti/Zr 的元素比值分析, Hf-Zr、Nb-Ta 及 Sm-Nd 的元素对协变分析,还是上地壳元素平均值(UCC)标准化分析,两个剖面的上覆风化壳均显示原地残积的特征,即两个剖面是碳酸盐岩的原位风化产物。碳酸盐岩风化成土过程中, CaO、MgO 淋失明显, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 发生富集,显示两个剖面均经历较强的风化过程,但是白云岩和灰岩剖面有一定的分异特征。越南北部白云岩风化剖面从基岩到上部土层显示出稳定的 Ti-Fe 元素共富集特征,而灰岩剖面中 Fe 的增长速率明显超过 Ti。白云岩上覆风化壳经历了强烈的风化作用,其脱硅作用弱于灰岩风化剖面,而富集铝的作用强于灰岩。迁移系数的演化规律说明两个剖面中长石成分(钾长石、钠长石等)或次生矿物(伊利石等)在风化成土过程中逐渐分解,同时 Al、Fe、Si 等稳定元素的在风化剖面中不断富集。

**关键词:**碳酸盐岩;红色风化壳;主量元素;演化特征;地质调查工程;越南

中图分类号: P548

文章标志码: A

文章编号: 1000-3657(2021)02-0651-19

## Genetic mechanism and elemental evolution of weathering laterite crust overlying carbonate rocks in tropical areas

ZHANG Liankai<sup>1,2,3</sup>, JI Hongbing<sup>4</sup>, LIU Xiuming<sup>3</sup>, WEI Xiao<sup>3,5</sup>, LUO Gang<sup>6</sup>, WANG Shijie<sup>3</sup>,  
NGUYEN Dai Trung<sup>7</sup>, NGUYEN Quoc Dinh<sup>7</sup>

收稿日期: 2018-09-13; 改回日期: 2019-08-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(41473122)、国家重点基础研发计划项目(2013CB956700)、国家重点研发计划项目(2017YFC0406104)及中国地质调查局地质调查项目(DD20190502)联合资助。

作者简介: 张连凯, 男, 1981 年生, 博士, 主要从事岩溶环境地质研究; E-mail: zhangliankai@karst.ac.cn。

通讯作者: 季宏兵, 男, 1966 年生, 教授, 博士生导师, 主要从事环境地球化学研究与教学工作; E-mail: hongbing\_ji@163.com。

(1. Kunming Integrated Survey Center of Natural Resources, China Geological Survey; 2. Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences/Key Laboratory of Karst Dynamics, Ministry of Natural Resources & Guangxi Zhuang Autonomous Region, Guilin 541004, Guangxi, China; 3. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, Guizhou, China; 4. Civil & Environment Engineering School, University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083, China; 5. College of Agriculture, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 6. Government of Duping Town, Zhenyuan County, Qiandongnan Miao and Dong Autonomous Prefecture, Qiandongnan Miao and Dong Autonomous Prefecture 522625, Guizhou, China; 7. Vietnam Institute of Geosciences and Mineral Resources, Hanoi 100000, Vietnam)

**Abstract:** The study on the geochemical evolution of elements in the red weathering crust in tropical karst area is helpful to the understanding of the theory of weathering and soil-forming of carbonate rocks. Two typical weathering profiles of carbonate rocks in northern Vietnam were selected to analyze the material source and evolution characteristics of major elements in the red weathering crust overburden of carbonate rocks under tropical climate conditions. The results show that regardless of the element ratio analysis of Ti/Zr, the element pair covariant analysis of Hf-Zr, Nb-Ta and Sm-Nd, or the normalized analysis of the average value of upper crustal elements (UCC), the weathering crust of the two profiles all show the character of in-situ residual, that is, the two profiles are weathering products of carbonate rocks in situ. In the weathering process of carbonate rocks, the leaching of CaO and MgO is obvious, and the enrichment of  $Al_2O_3$  and  $Fe_2O_3$  occurs, indicating that both sections have undergone a strong weathering process, but the dolomite and limestone sections have certain differentiation. The weathering profile of dolomite stone in northern Vietnam exhibits a stable Ti-Fe co-enrichment from the bedrock to the topsoil, while the growth rate of Fe in the limestone profile is significantly higher than that of Ti. The crust over dolomite stone underwent intense weathering process. Though its desilication was weaker than that of limestone weathering profile, its aluminum enrichment was much stronger than that of limestone profile. The evolution law of migration coefficient indicates that the components of feldspar (potassium feldspar, sodium feldspar, etc.) or secondary minerals (illite, etc.) in the two profiles were gradually decomposed in the process of weathering, while the stable elements such as Al, Fe and Si were continuously enriched in the weathering profiles.

**Key words:** carbonate rocks; red weathering crust; major element; evolution characteristics; geological survey engineering; Vietnam

**About the first author:** ZHANG Liankai, male, born in 1981, doctor, associate researcher, engaged in the study of karst environment and geology; E-mail: zhangliankai@karst.ac.cn.

**About the corresponding author:** JI Hongbing, male, born in 1966, professor, engaged in the study and education of environmental geochemistry; E-mail: ji.hongbing@hotmail.com.

**Fund support:** Supported by National Natural Science Foundation of China (41473122), National Basic Research Program (2013CB956700), National Key Research and Development Program (2017YFC0406104), and China Geological Survey (DD20190502).

## 1 引言

中国的秦岭—淮河以南、青藏高原以东,到越南以北的广大岩溶地区分布着厚度不一的红色风化壳。这些红色风化壳是在特定的自然地理和地质环境下形成的,对于区域地质、环境演化和全球气候变化研究都具有积极意义(朱显谟,1993;赵其国等,1995;顾延生等,2002;崔之久等,2004)。国内外学者在碳酸盐岩上覆红土的成因、地层学、年代学、风化成土速率等方面做了大量的研究(Mcneil, 1964;黄慰文等,1990;季宏兵等,1999;王世杰等,1999;Ji et al., 2004; Alvarez et al., 2007; Feng, 2010;

Wei et al., 2013;冯志刚等,2018;王集宁等,2018;宋博等,2018),这些工作主要集中在温带或亚热带地区的红色风化壳或表层土壤中,在热带地区缺乏系统性的研究资料。开展热带地区红土地球化学演化规律的研究,有助于加深碳酸盐岩红色风化壳的成因机制问题的理解,丰富对碳酸盐岩成土理论的认识。

## 2 地质概况

越南位于印支半岛的东部,北邻中国,西北接老挝,西南连柬埔寨,东临中国南海,海岸线长达3260 km,总面积32.96万 $km^2$ 。山地与高原占国土

面积的四分之三,其中有西北部的黄连山、印支半岛的最高点番西邦峰(3142 m)和越、老边界蜿蜒南下的长山山脉;平原主要在北部红河三角洲和南部湄公河三角洲以及两个三角洲之间的沿海地带(吴良士, 2009)。越南北部地区的气候属于典型的热带季风气候——冬季干冷,夏季炎热多雨。年平均气温在 22℃ 以上,年平均雨量为 1800~2000 mm (Borges and Huh, 2007)。

越南岩溶与中国亚热带岩溶以及中南半岛(Indo-China Peninsula)和东南亚的热带岩溶紧密相连。岩溶区有 6 万 km<sup>2</sup>,占越南国土面积的 18%。主要由 4 个部分组成,即北部岩溶区、东北岩溶区、西北岩溶区和中北岩溶区。越南岩溶主要是塔状喀斯特地形,塔状山和残丘直径从几十米到几百米,高度从几百米到超过 1000 m。峰丛洼地地形,漏斗深度大,山谷封闭发育良好(Tuyet, 2001)。

### 3 研究方法

2015年6月在越南北部的红色风化壳进行调查采样。采样剖面选择在丘陵垄岗之上的人工开挖露头。从基岩到岩土界面再到地表,垂向上依次划分为基岩层、碎裂岩层+岩粉层(岩土界面层)、红色土层和深灰色表土层。取样时对剖面重新进行清理,根据分层特征及各层厚度,设置间距 10~20

cm。同时记录地理位置和坐标、海拔、岩性、样品采集点的位置、厚度、植被覆盖情况、土壤结构、土壤颜色。根据野外调查的结果,选取越南北部 Sonla 省 Loong Luong 乡的白云岩风化剖面(SC剖面)和 Lao Cai 省 Bao Thang 县的灰岩风化剖面(TG剖面)做为研究对象。

SC剖面(20°46'11.35"N, 104°52'29.26"E)的基岩为中三叠统 Dong Giao 组(T<sub>2</sub>dg<sub>1</sub>)灰色白云岩,基岩总厚度为 400~700 m,其上为黄褐色风化残积层。岩层多呈 30°~90°倾角产出,裂隙发育。其分布范围自中越边境沿东南方向延伸至东部海岸,长 400 km,宽 5~40 km。剖面整体厚度 130 cm。TG剖面(22°29'1.01"N, 104°06'57.10"E)地层为中寒武统 Ha Giang 组(C<sub>2</sub>hg<sub>2</sub>)灰岩、大理岩。剖面底部岩土界面过渡层为暗褐色泥质碳酸钙壳。泥质碳酸盐残积土的下部,保留有与下伏基岩结构一致的层理结构。SC剖面 and TG剖面取样点位置及剖面结构如图 1 所示。

微量元素采用 AxiosmAX X 射线荧光光谱仪测定,测试方法参照 GB/T 14506.14-2010《硅酸盐岩石化学分析方法》,分析误差小于 2%。所有数据分析采用 Excel2010、Origin8.0 进行分析。

根据 Brimhall and Dietrich(1987)对原位风化的残积剖面的研究,某元素 *j* 在残积层的质量迁移系

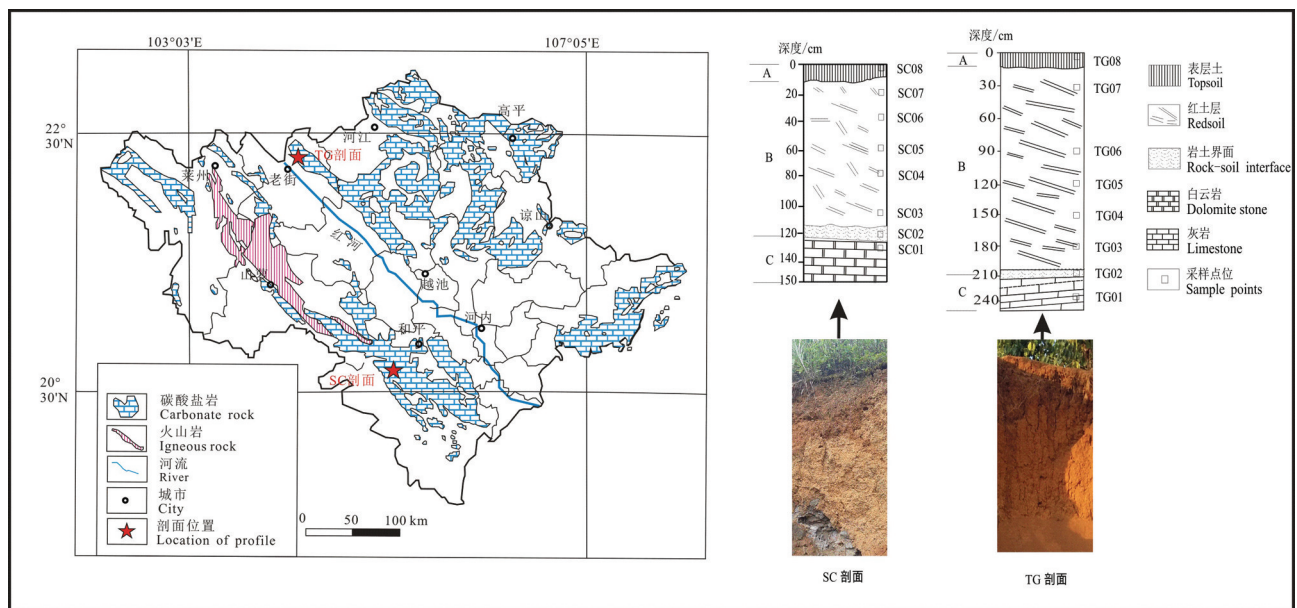


图1 SC和TG采样位置及剖面结构示意图

Fig.1 Simplified geological map showing sampling location and profiles of TG and SC in the Northern Vietnam



数  $\tau_{j,w}$  可定义为:

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

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  $C_{i,p}$  分别为惰性元素(参比元素)  $i$  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惰性元素  $i$  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了(White et al., 1998)。

## 4 分析结果

### 4.1 元素的含量特征

表1为主量元素在两个剖面中的含量分布。无论是白云岩还是石灰岩, 其Ca、Mg在风化剖面中的含量明显低于基岩, 发生元素的淋失。但是K和Na元素在白云岩和石灰岩风化剖面中的元素地球化学特征并未表现出淋失的特征, 而是与Si、Al等惰性元素一样发生富集。烧失量在石灰岩和白云岩中表现出丢失的特性。Si、Al、Fe等在风化剖面均表现出富集特征, 符合一般碳酸盐岩风化壳元素的演化规律。P元素在两个风化壳中均表现为富集, 在石灰岩中从下到上富集量逐渐增多, 而在白云岩中岩土界面富集量最大, 剖面上部明显降低。

一般来说, 处于风化成土初期的红色风化壳常

可残留一些碳酸盐碎块及方解石、白云石等原生矿物, 因此具有较高的CaO和MgO含量。图2中CaO无论在SC白云岩还是TG石灰岩剖面上的含量均小于1%, 显示两个剖面均经历较强的风化过程。MgO的含量在白云岩上覆红土风化剖面中约1%, 石灰岩风化剖面上MgO的含量高于1%, 表现出MgO在两种剖面中的差异性风化。

$Al_2O_3$ 和 $Fe_2O_3$ 是红色风化壳的主要化学成分, 含量分别为18.5%~25.0%和7.0%~17%, 而母岩碳酸盐岩中的 $Al_2O_3$ 和 $Fe_2O_3$ 之和尚不足0.5%(图3)。因此碳酸盐岩风化成土作用对 $Al_2O_3$ 和 $Fe_2O_3$ 的富集作用是明显的。红色风化壳形成和演化过程中 $Al_2O_3$ 和 $Fe_2O_3$ 具有不同的富集方式和演化途径, 从而造成红色风化壳形成的阶段性特征和剖面地球化学分带性特征。 $TiO_2$ 和MnO在剖面上变化不明显, 属于较为稳定的惰性元素, 自岩-土界面以上, 其含量并未发生明显的变化(图3)。但是与基岩相比, 两种元素均发生了富集现象, 大约是基岩中含量的10倍。

### 4.2 元素含量标准化对比分析

从上地壳元素平均值(The Upper Continental Crust, UCC)标准化图解来看(图4), 白云岩和灰岩红土风化壳各主量元素具有相同的变化趋势, 充分说明了两种风化剖面中元素之间的相关性。除CaO和MgO外, 白云岩和灰岩元素含量均低于上地壳元素平均值, 其中白云岩中主量元素占UCC平均为6%,

表1 碳酸盐岩红色风化壳主量元素含量(%)

Table 1 Contents (%) of major elements/compounds in weathering crust over carbonate rocks													
深度/cm	层位	样品编号	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	烧失量
0	表层土	SC08	40.5	21.74	14.69	1.2	0.402	0.091	2.33	0.237	1.97	0.321	16.53
-20		SC07	42.39	21.73	14.5	1.04	0.178	0.073	2.27	0.216	2.05	0.268	15.24
-40		SC06	42.8	22.01	15.28	1.02	0.123	0.067	2.29	0.19	2.05	0.264	13.87
-60	全风化层	SC05	43.81	22.19	14.69	1.01	0.112	0.067	2.35	0.216	2.08	0.226	13.16
-80		SC04	43.44	22.45	14.9	1.01	0.132	0.064	2.48	0.264	2.09	0.223	12.89
-100		SC03	38.43	24.75	16.62	1.09	0.117	0.088	2.67	0.21	1.97	0.228	13.78
-120	半风化层	SC02	37.69	24.29	14.48	2.31	1.25	0.181	3.69	0.252	1.7	0.22	13.9
-130	基岩	SC01	0.846	0.57	0.359	21.37	30.4	0.01	0.142	0.01	0.052	0.011	46.21
深度/cm	层位	样品编号	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	烧失量
0	表层土	TG08	55.59	19.86	8.93	1.44	0.19	0.034	4.01	0.208	0.664	0.031	9
-30		TG07	52.74	21.13	9.58	1.53	0.197	0.033	4.55	0.142	0.697	0.035	9.29
-90		TG06	52.45	21.53	9.4	1.59	0.205	0.024	4.79	0.122	0.693	0.032	9.15
-120	全风化层	TG05	53.65	20.7	9.34	1.61	0.185	0.048	5.43	0.16	0.658	0.033	8.16
-150		TG04	53	21.18	9.2	1.72	0.249	0.051	5.06	0.143	0.681	0.032	8.65
-180		TG03	53.45	22.48	6.92	2.11	0.12	0.037	7.74	0.083	0.734	0.033	6.26
-210	半风化层	TG02	48.82	18.47	15.98	1.49	0.721	0.03	4.37	0.162	0.531	0.094	9.32
-240	基岩	TG01	2.94	0.985	0.433	2.87	49.78	0.01	0.493	0.026	0.056	0.025	42.23

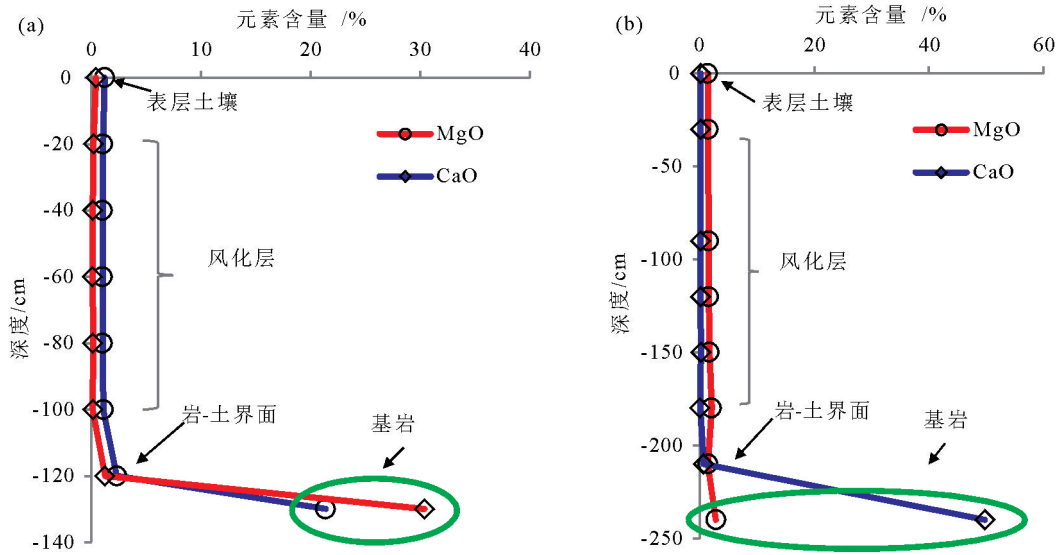


图2 CaO和MgO在白云岩和石灰岩风化剖面地球化学特征

a—白云岩;b—石灰岩

Fig.2 Characteristics of CaO and MgO in dolomite and limestone profiles

a—Dolomite sonte; b—Limestone

灰岩中占12%。MgO和CaO在白云岩中含量明显高于地壳元素平均值,是地壳元素含量的8~10倍,而灰岩中的CaO含量是上地壳元素含量的12倍。两个剖面中元素的含量差异,反映了不同气候背景和地质条件下的差异性溶蚀作用。例如TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的差异反映了碳酸盐矿物完全淋失后进一步风化分异的特征;风化壳中K<sub>2</sub>O均高于基岩的现象,说明了风化壳是酸

不溶物的基础上进一步风化的结果。

### 5 讨论

#### 5.1 主要元素的物源鉴定

Dickson and Scott (1998)认为土壤的成土母质贡献可以从Ti/Zr的比例进行辨别。Ashley and Driese (2000)也用Ti/Zr比值辅助鉴别不同古土壤的

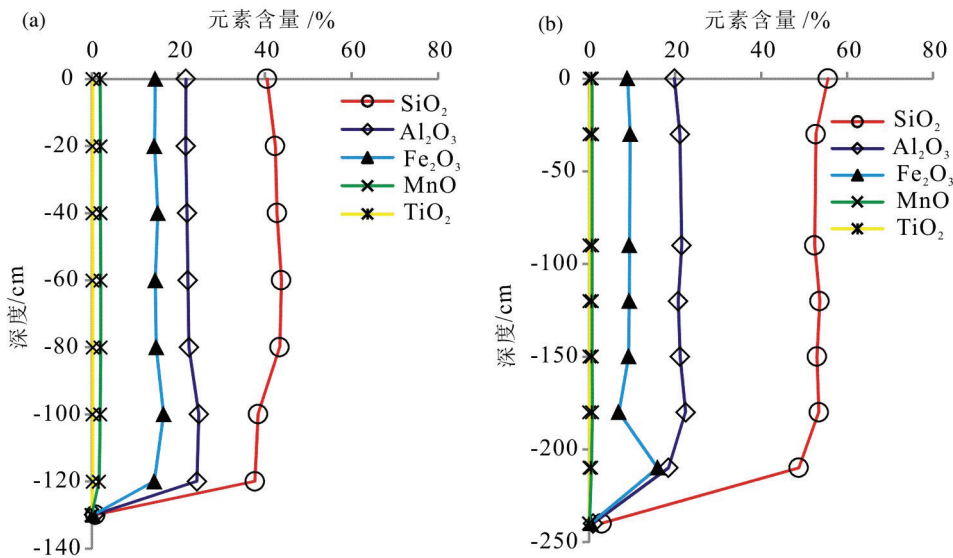


图3 难溶性元素在白云岩和石灰岩风化剖面中的地球化学特征

Fig.3 Geochemical characteristics of insoluble elements in the weathering profiles of dolomite and limestone

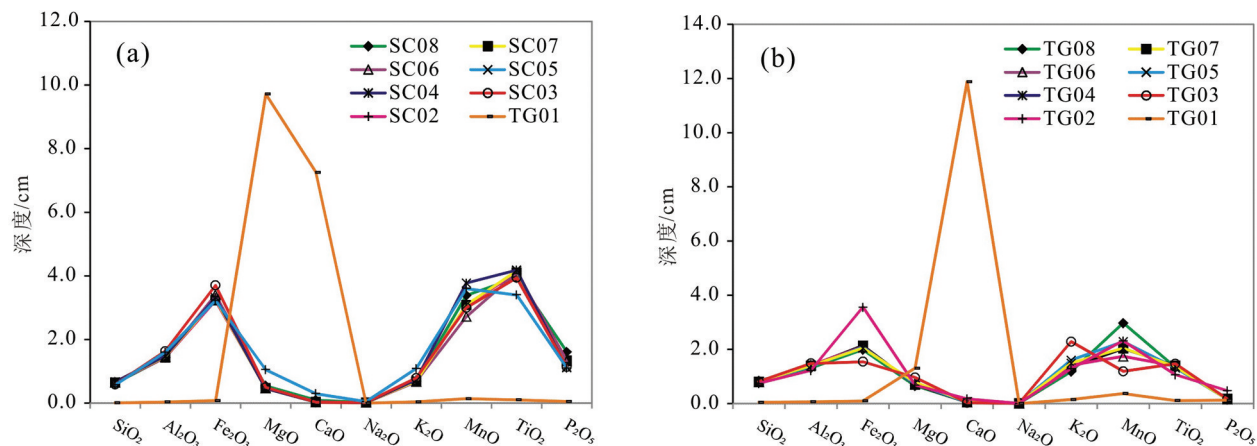


图4 白云岩和石灰岩剖面主量元素上地壳元素平均值(UCC)标准化蜘蛛图

Fig.4 The upper continental crust (UCC) standardized spider sketch of major elements in dolomite and limestone profiles

成土母质。图5为越南白云岩和石灰岩风化剖面Ti/Zr比值。图中,两种基岩都处在Ti浓度较低的位置,而白云岩基岩和白云岩风化剖面的散点距离较远,数据差别较大,灰岩风化剖面 and 基岩的点距离较近。分析认为,白云岩风化剖面与基岩的数据差距较大反映了从岩石到土层体积的强烈变化。垂向上,Ti/Zr的比值并未发生明显的变化,说明Ti和Zr同源的特点。灰岩剖面中,Ti/Zr在土层中比较分散,指示剖面发生不同的元素迁移过程(Mee et al., 2004)。但是白云岩与灰岩Ti/Zr的比值在垂向上并未发生明显的偏移,所选择的灰岩剖面其风化剖面物质基本全部来自基岩的溶解残积。

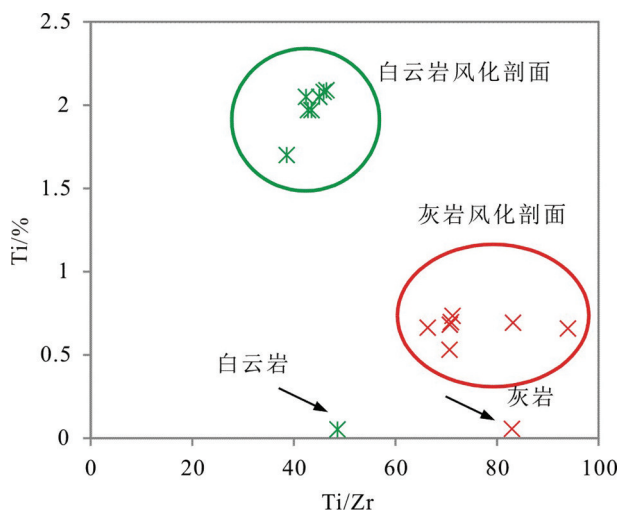


图5 Ti/Zr与Ti的百分含量散点图  
Fig.5 Scatter plots of Ti/Zr and Ti

在风化过程中,无论体积变化与否,Zr/Ti、Zr/Hf、Nb/Ta、Sm/Nd等稳定元素和协变元素对的比值应保持相对的稳定,即原位风化土层与下伏母岩应有相近的比值(Schwarz, 1997; Rye and Holland, 1998)。利用这些元素比值可以用来判别剖面土层与下伏基岩的关联性。图6的元素对之间的协变关系可以看出,各剖面的基岩—岩土界面—风化壳各组元素对均显示了极强的线性相关关系(其相关关系 $R^2$ 大于0.98),说明剖面元素与基岩元素具有同源性。

## 5.2 风化趋势分析

一般而言,Al、Fe、Ti在风化过程中是相对稳定的(Chesworth et al., 1981; Hill et al., 2000)。但是其具体地球化学行为却各不相同,如Fe的活动性受氧化-还原条件控制,而Ti、Al的活动性受pH所影响,其氢氧化物分别在pH值2~4和4~10的条件下是稳定的,在风化剖面中多以稳定的氧化物、氢氧化物形式存在或赋存于黏土矿物中(Tuyet, 2001)。

越南北部白云岩和灰岩剖面不同元素的质量含量散点图及风化趋势如图7所示。在 $TiO_2-Fe_2O_3$ 的图解(图7)中,白云岩剖面从母岩到土层显示出Ti-Fe富集特征,并且两者有着相同的富集规律,其相关系数达到 $R^2$ 达到0.9558。一方面说明,易迁移元素的淋失和稳定元素不断积累,另一方面也说明Ti-Fe在风化剖面上没有发生明显的分异,具有白云岩风化剖面元素原生风化的特点(Nesbitt et al., 1997)。灰岩风化剖面中Ti-Fe也存在协同增长的现象,但是其相关性不明显( $R^2$ 仅为0.3618),且Fe

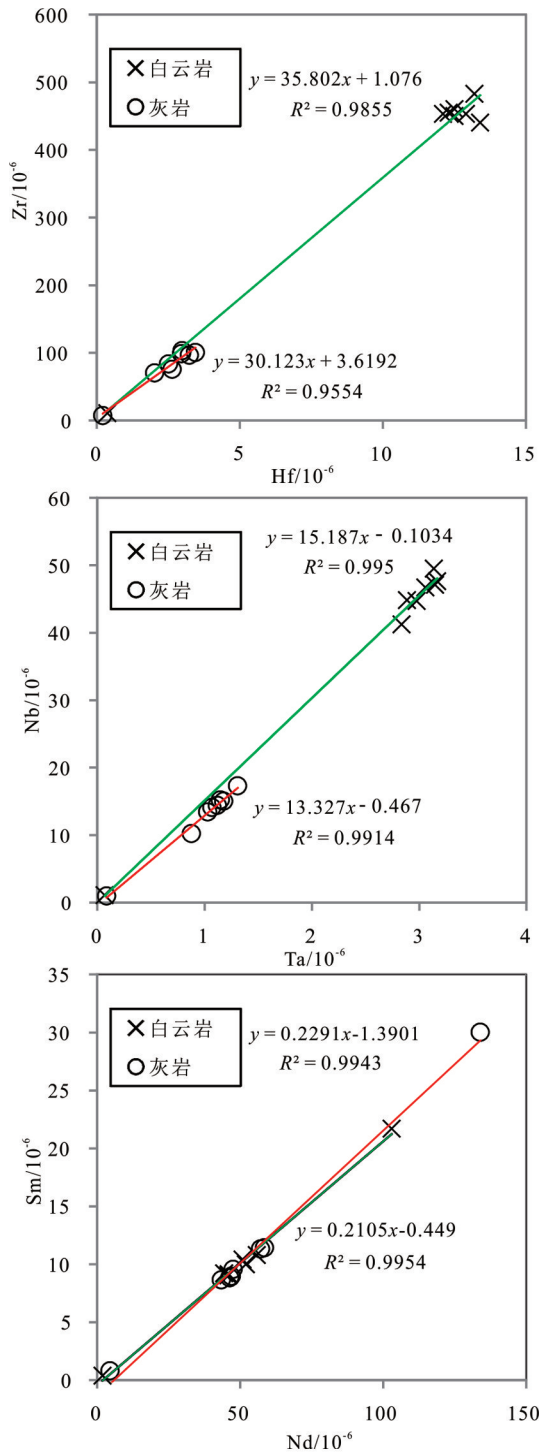


图6 白云岩和灰岩风化剖面Hf-Zr、Nb-Ta及Sm-Nd变化图  
Fig.6 Hf-Zr, Nb-Ta, and Sm-Nd diagrams of dolomite and limestone profiles

的增长速率明显超过Ti的增长速率,反映了TG灰岩剖面Fe的富集过程。图7中Al-Si、Ti-Si图解显示,无论是白云岩风化剖面还是灰岩风化剖面,Al-

Si、Ti-Si均显示良好的相关关系,指示元素在风化剖面的富集过程。而阳离子Ca、Mg、K与Si的对应关系图解中的负相关关系,指示阳离子的淋失对应Si的富集。

### 5.3 风化剖面中的元素活化

白云岩和灰岩的元素迁移系数见图8。图中,白云岩和灰岩风化剖面的表现出相同的趋势,即 $Fe_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 呈现不同程度的富集特征,其 $\tau_{j,w} > 0$ ,白云岩中 $\tau_{j,w}$ 为0.2~0.3,灰岩中 $\tau_{j,w}$ 介于0.2~0.6。 $MgO$ 、 $CaO$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ 、 $MnO$ 、 $P_2O_5$ 、 $FeO$ 等出现亏损,特别是 $CaO$ 、 $MgO$ 及 $Na_2O$ 的亏损最大,相对于Ti几乎全部迁出。从这个特征来看,本研究的风化壳样品与中国黔北白云岩剖面中碳酸盐岩矿物(Ca、Mg)大量淋失,稳定性组分(Al、Si、Fe)基本没有迁出或与呈现富集的特征相一致(季宏兵等,1999)。

稳定元素和碳酸盐岩矿物成分在不同剖面中的亏损和富集程度不同。具体来看,在白云岩风化剖面中(图8a),碳酸盐岩矿物成分在土层中的亏损程度由大到小依次是 $MgO$ 、 $CaO$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ 、 $MnO$ 、 $P_2P_5$ 。 $MgO$ 和 $CaO$ 的 $\tau_{j,w}$ 约为-1,显示这两个元素在剖面中几乎全部迁出,体现了碳酸盐岩风化成土第一阶段:碳酸盐岩可溶组分的大量淋失,酸不溶物积累的过程。 $FeO$ 受氧化还原条件影响明显,由于 $FeO$ 处于低价态,受风化壳氧化作用影响,可能反映了黄铁矿逐渐向针铁矿演化的构成,因此也表现出亏损的特征,顶部出现 $FeO$ 的亏损量减小,可能预示着剖面上部氧化条件的改变。 $Na$ 、 $K$ 在剖面上表现为从下部到上部亏损程度不断加强, $Na_2O$ 从基岩中的-0.446到岩土界面的-0.768,再到剖面上部的-0.815, $K_2O$ 从基岩中的-0.205,到岩土界面的-0.504,再到剖面上部的-0.595,说明随着风化程度的加强,原生矿物中的长石成分(钾长石、钠长石等)或次生矿物(伊利石等)逐渐分解、转化成溶液,随流体带出剖面(张龙等,2017)。这一过程同时伴随着Al、Fe、Si等稳定元素的富集(图8b)。 $Mn$ 和P在剖面上有一定的波动,基本表现出剖面上部和底部亏损量小,中部亏损量大的特点,与其他岩类风化壳中的情况相似。 $Mn$ 在80 cm处有一个明显的迁入,P和Mn的富集层的存在可能反映剖面演化过程钙磷酸盐及 $MnO_2$ 氧化膜的形成(Brimhall et al., 1987)。



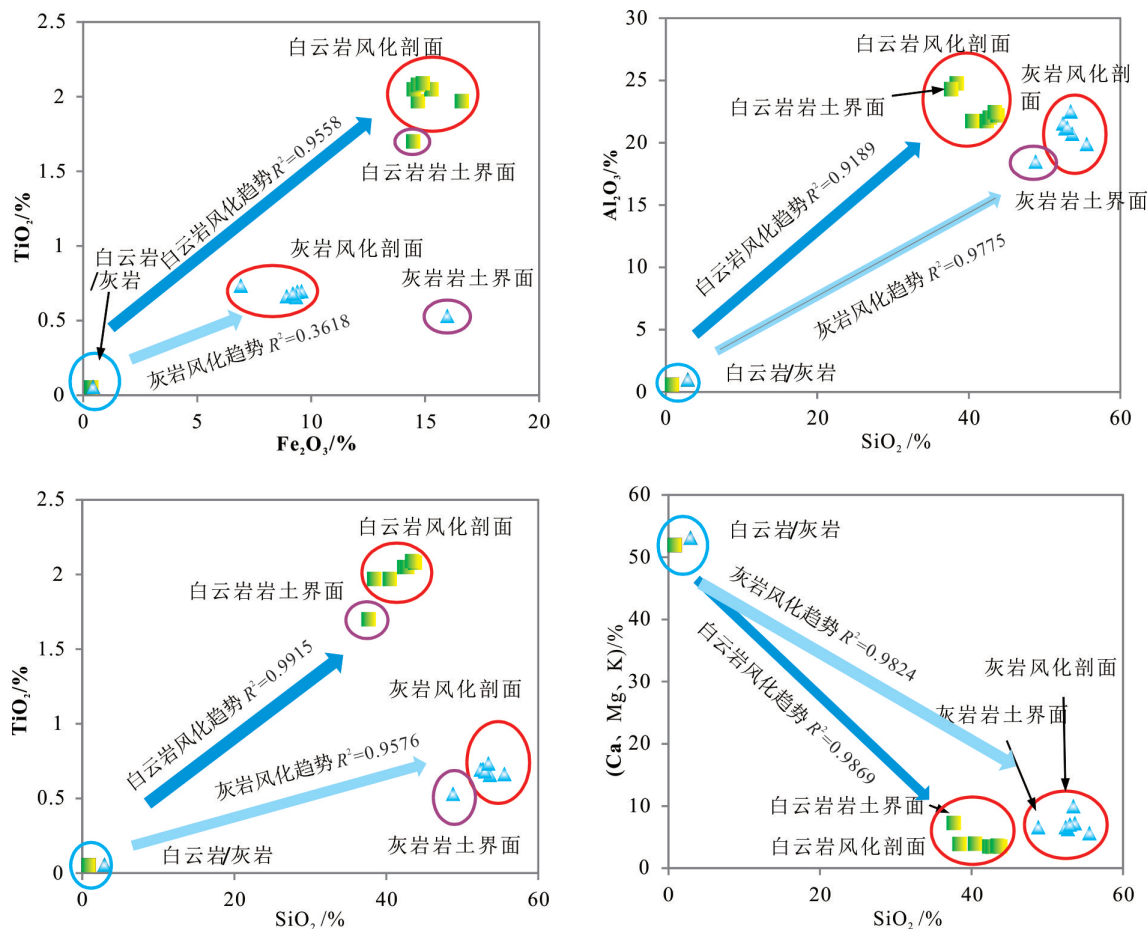


图7 白云岩剖面 and 灰岩剖面不同元素的质量含量散点图及风化趋势

Fig.7 Scatterplot of content and weathering trend of different elements in dolomite profile and limestone profile

与白云岩相比,石灰岩风化壳中易溶元素的变化趋势较为复杂(图8c、d)。首先Ca、Mg、P亏损系数较大,几乎在剖面中全部迁出,Na、K、Mn、FeO均表现出明显的波动特征。在150 cm和180 cm处,出现两个明显的拐点。反映风化程度对Na、K、Mn、FeO迁出的影响。风化程度增强,对应Mn、Na的迁出能力增强,风化程度降低,Mn和Na的迁出能力减弱,K<sub>2</sub>O的逆向变化可能与Mn的沉积氧化膜造成的含钾的次生黏土矿物吸附有关。

## 6 结 论

(1)越南北部白云岩和灰岩风化剖面中Ca、Mg的含量明显低于基岩,发生元素的淋失,并且CaO的淋失显示经历了较强的风化过程。碳酸盐岩风化成土作用对 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的富集作用是明显的。 $\text{TiO}_2$ 和MnO在剖面上变化不明显,属于较为稳定的

惰性元素。

(2)对协变分析表明,Ti积累对应Ca、Mg流失;Ti与Si、Al、Fe、Mn等元素之间的正相关关系,说明这两个剖面具有原地残积的特征。Ti/Zr、Hf-Zr、Nb-Ta及Sm-Nd元素对比值关系说明,风化土层与下伏母岩应有相近的比值,是基岩风化的产物。

(3)白云岩剖面从母岩到土层显示出稳定的元素Ti-Fe的共富集特征。而灰岩剖面Ti-Fe也存在协同增长的现象,但是其相关性不明显,且Fe的增长速率明显超过Ti的增长速率,反映了TG灰岩剖面Fe的富集过程。

(4)迁移系数指示越南北部碳酸盐岩剖面的 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{FeO}$ 等出现亏损,特别是 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 及 $\text{Na}_2\text{O}$ 的亏损最大,相对于Ti几乎全部迁出,指示长石成分(钾长石、钠长石等)或次生矿物(伊利石等)逐渐分解,而这一过程



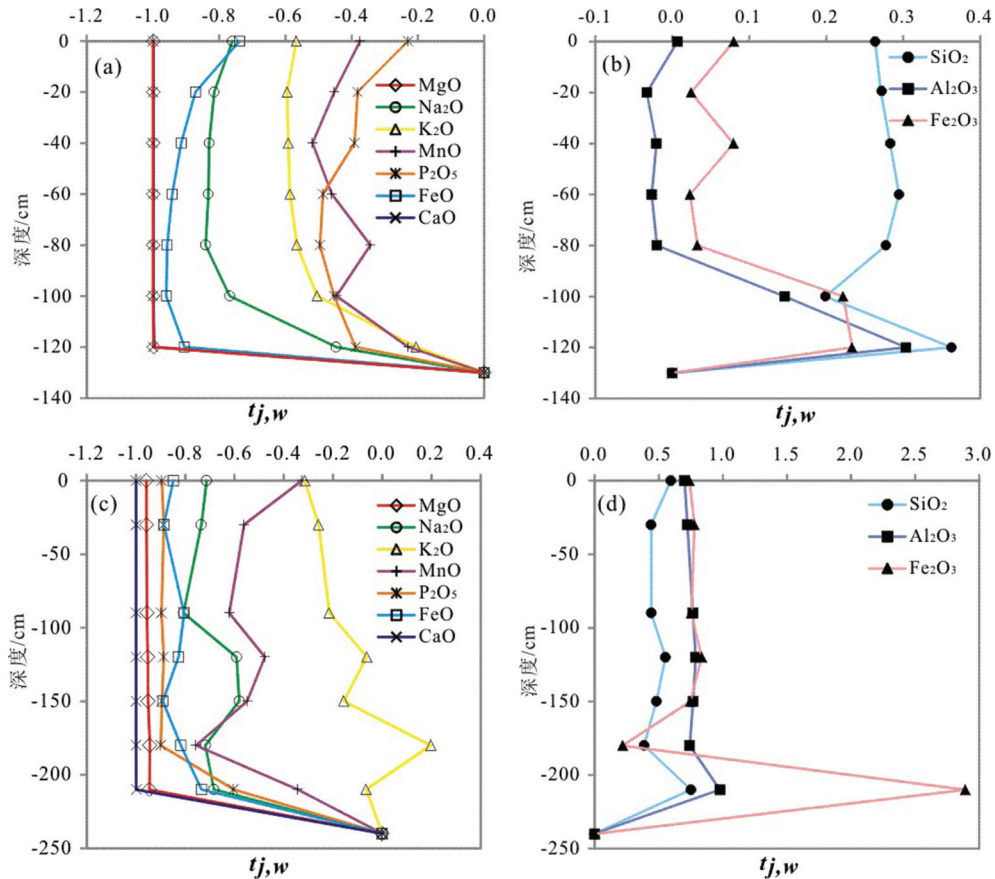


图8 白云岩和灰岩风化剖面主要元素以Ti为参比的质量迁移系数

Fig.8 The mass migration coefficient of major elements in dolomite and limestone weathering profile (Ti as a reference)

同时伴随着Al、Fe、Si等稳定元素的富集。此外,从基岩到岩土界面再到土层,迁移系数先增加再降低,显示出稳定元素在岩土界面一定的富集作用。

References

Alvarez N O C, Roser B P. 2007. Geochemistry of black shales from the lower Cretaceous Paja Formation, Eastern Cordillera, Columbia: Source weathering, provenance and tectonic setting[J]. *Journal of South American Earth Sciences*, 23(4): 271–289.

Ashley G M, Driese S G. 2000. Paleopedology and paleohydrology of a volcanoclastic paleosol interval: Implications for early pleistocene stratigraphy and paleoclimate record, Olduvai Gorge, Tanzania[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 70(5): 1065–1080.

Borges J, Huh Y. 2007. Petrography and chemistry of the bed sediments of the Red River in China and Vietnam: Provenance and chemical weathering[J]. *Sedimentary Geology*, 194(3): 155–168.

Brimhall G H, 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(3): 567–587.

Chesworth W, Dejou J, Larroque P. 1981. The weathering of basalt and relative mobilities of the major elements at Belbex, France[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(7): 1235–1243.

Cui Zhijiu, Liu Gengnian, Li Dewen, Feng Jinliang, Li Hongjiang. 2004. Covering karst, weathering crust and karst (double layer) planation surface[J]. *Science in China*, 31(6): 510–519 (in Chinese).

Dickson B L, Scott K M. 1998. Recognition of aeolian soils of the Blayney district, NSW: Implications for mineral exploration[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 63(3): 237–251.

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[J]. *Chemical Geology*, 271(3): 112–132.

Feng Zhigang, Liu Xuanzhi, Han Shili, Ma Qiang. 2018. Study on geochemical behavior of high field strength elements during weathering of carbonate rocks: Evidence from leaching experiment on carbonate rock[J]. *Carsologica Sinica*, 37(3):315–329 (in Chinese with English abstract).

Gu Yansheng, Xiao Chun'e, Zhang Zejun, Cai Xuming. 2002. Research advance of red earth in South China[J]. *Journal of East China Normal University(Natural Science)*, (1): 70–75 (in Chinese with English abstract).

- Hill I G, Worden R H, Meighan I G. 2000. Geochemical evolution of a palaeolaterite: The interbasaltic formation, Northern Ireland[J]. *Chemical Geology*, 166(1): 65–84.
- Huang Weiwen, Leng Jian, Yuan Xiaofeng, Xie Guangmao. 1990. Advanced opinions on the stratigraphy and chronology of baise stone industry[J]. *Acta Anthropologica Sinica*, 9(2): 105–112 (in Chinese with English abstract).
- Ji Hongbin, Ouyang Ziyuan, Wang Shijie, Zhou Dequan. 1999. The geochemical characteristics of elements in dolomite weathering profile and their significance to the average chemical composition of upper continental crust[J]. *Science in China*, 29(6): 504–513 (in Chinese with English abstract).
- Ji H, Wang S, Ouyang Z, Zhang S, Sun C, Liu X, Zhou D. 2004. Geochemistry of red residua underlying dolomites in karst terrains of Yunnan–Guizhou Plateau – I. The formation of the Pingba profile[J]. *Chemical Geology*, 203(1/2): 1–27.
- Mcneil M. 1964. Lateritic soils[J]. *Scientific American*, 211: 96–102.
- Mee A C, Bestland E A, Spooner N A. 2004. Age and origin of Terra Rossa soils in the Coonawarra area of South Australia[J]. *Geomorphology*, 58(1): 1–25.
- Rye R, Holland H D. 1998. Paleosols and the evolution of atmospheric oxygen: A critical review[J]. *American Journal of Science*, 298(8): 621–672.
- Schwarz T. 1997. Lateritic bauxite in central Germany and implications for Miocene palaeoclimate[J]. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 129(1/2): 37–50.
- Song Bo, Wei Jianshe, Bai Jianke, Niu Yazhuo, Jiang Ting, Xu Wei, Feng Yangwei. 2018. The reevaluation of the contact relationship between Upper and Lower Carboniferous strata in Yili area of Western Tianshan Mountains and its tectonic significance: Evidence from sedimentology and petrography[J]. *Geological Bulletin of China*, 37(1)39–50 (in Chinese with English abstract).
- Tuyet D. 2001. Characteristics of karst ecosystems of Vietnam and their vulnerability to human impact[J]. *Acta Geologica Sinica*, 75(3): 325–329.
- Wang Jining, Meng Yonghui, Yan Tang, Yao Yinqiang, Liu Ruifeng, Zou Lianqin, Shang Tingting, Fu Juan. 2018. The geochemical characteristics of the weathering crust originating from volcaniclastic rock in Xishan of Shijiazhou, Penglai, Shandong Province[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 39(4): 498–512 (in Chinese with English abstract).
- Wang Shijie, Ji Hongbin, Ouyang Ziyuan, Zhou Dequan, Zheng Lepin, Li Yanyu. 1999. Preliminary study on the weathering of carbonate rocks[J]. *Science in China*, 29(5): 441–449 (in Chinese with English abstract).
- Wei X, Ji H, Li D, Zhang F, Wang S. 2013. Material source analysis and element geochemical research about two types of representative bauxite deposits and terra rossa in western Guangxi, southern China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 133: 68–87.
- White A F, Blum A E, Schulz M S, Vivit D V, Stonestrom D A, Larsen M, Murphy Sheila F, Eberl D. 1998. Chemical weathering in a tropical watershed, Luquillo Mountains, Puerto Rico: I. long-term versus short-term weathering fluxes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(2): 209–226.
- Wu Liangshi. 2009. Geological structure and regional mineralization of Vietnam[J]. *Mineral Deposits*, 28(5): 725–726 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Long, Liu Chiyang, Lei Kaiyu, Sun Li, Cun Xiaolong, Du Fangpeng, Deng Hui. 2017. White bleached sandstone genesis and paleo-weathered crust forming environment of the Jurassic Yanan Formation in the Northeastern Ordos Basin[J]. *Acta Geologica Sinica*, 91(6): 1345–1359 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Qiguo, Yang Hao. 1995. A preliminary study on red earth and changes of Quaternary environment in south China[J]. *Quaternary Sciences*, (2): 107–116 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Xianmo. 1995. Red earth and red weathering crust of southern China[J]. *Research of Soil and Water Conservation*, 2(4): 94–101 (in Chinese with English abstract).

### 附中文参考文献

- 崔之久, 刘耕年, 李德文, 冯金良, 李洪江. 2004. 覆盖型岩溶、风化壳与岩溶(双层)夷平面[J]. *中国科学*, 31(6): 510–519.
- 冯志刚, 刘炫志, 韩世礼, 马强. 2018. 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*, 37(3): 315–329.
- 顾延生, 肖春娥, 章泽军, 蔡述明. 2002. 中国南方红土的研究进展[J]. *华东师范大学学报: 自然科学版*, (1): 69–77.
- 黄慰文, 冷健, 员晓枫, 谢光茂. 1990. 对百色石器层位和时代的新认识[J]. *人类学学报*, (2): 105–112.
- 季宏兵, 欧阳自远, 王世杰, 周德全. 1999. 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*, 29(6): 504–513.
- 宋博, 魏建设, 白建科, 牛亚卓, 姜亭, 许伟, 冯杨伟. 2018. 西天山伊犁地区上、下石炭统接触关系的重新厘定及其构造意义——来自沉积学和岩相学的证据[J]. *地质通报*, 37(1):39–50.
- 王集宁, 蒙永辉, 颜堂, 姚英强, 刘瑞峰, 邹连庆, 商婷婷, 付娟. 2018. 山东蓬莱史家沟西山火山碎屑岩风化壳元素地球化学特征[J]. *地球学报*, 39(4): 498–512.
- 王世杰, 季宏兵, 欧阳自远, 周德全, 郑乐平, 黎延宇. 1999. 碳酸盐岩风化成土作用的初步研究[J]. *中国科学(D辑:地球科学)*, 29(5): 441–449.
- 吴良士. 2009. 越南社会主义共和国地质构造与区域成矿[J]. *矿床地质*, 28(5): 725–726.
- 张龙, 刘池洋, 雷开宇, 孙莉, 寸小龙, 杜芳鹏, 邓辉. 2017. 鄂尔多斯盆地东北部侏罗系延安组漂白砂岩成因和古风化壳形成环境探讨[J]. *地质学报*, 91(6): 1345–1359.
- 赵其国, 杨浩. 1995. 中国南方红土与第四纪环境变迁的初步研究[J]. *第四纪研究*, 2: 107–116.
- 朱显谟. 1995. 中国南方的红土与红色风化壳[J]. *水土保持研究*, 2(4): 94–101.