贵阳地区碳酸盐岩风化红粘土剖面 稀土、微量元素分布特征

杨瑞东1,2)

1)贵州大学资源与环境学院,贵阳,550025;2)贵州大学研究生院,贵阳,550025

内容提要:碳酸盐岩风化形成的红粘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重要对象。通过对西南喀斯特发育中心部位的贵阳市碳酸盐岩风化形成的红粘土剖面的结构、稀土、微量元素分布特征研究,提出红粘土层可划分为:下层为暗褐色—褐色粘土层,上层为黄色、黄褐色、紫红色粘土层。下层暗褐色—褐色粘土层具有较高的稀土、微量元素含量;上层黄色、黄褐色、紫红色粘土层稀土、微量元素含量较低。下部暗褐色—褐色粘土层中,特别是红粘土层最底部,Be、Sr、Nd、Sm等元素超常富集,表明上部元素大量向底部迁移富集,元素发生广泛的混合。因此,利用 Be、Sr、Nd、Sm、Pb等同位素研究红粘土年代学是非常困难的。同时,提出下部暗褐色—褐色粘土层超富集重金属、放射性元素 U、Th、Rn等,其对环境有一定的污染,在城市建设时应该加强处理。

关键词:环境保护;元素富集;红粘土结构;贵阳

碳酸盐岩风化过程中稀土和其他微量元素地球 化学行为的深入研究,对恢复碳酸盐岩风化成土过 程、研究微量元素的表生地球化学循环、大气成分演 化和全球气候变化等都有重要意义。国内外自20 世纪70年代至今,已有大量关于风化过程中稀土元 素行为的研究(Nesbitt, 1979; Braun et al., 1990; Walter et al., 1995;李景阳等, 1998;高效江等, 1999;陈志澄等, 1994, 1997;王世杰等, 2001; Gleyzes et al., 2002;马英军等,2004;顾兆炎等, 2006)。而我国南方喀斯特环境经过长期风化,形 成大面积发育的碳酸盐岩风化红粘土层,是进行喀 斯特环境演化过程研究的重要研究对象(杨瑞东 等,2007,徐则民等,2007)。

近年来,有关红粘土的稀土和微量元素研究已 经有一些报道(雷国良等,1994;李景阳等,1998; 王世杰等,2001;孙承兴等,2002a,2002b,2002c; 马英军等,2004;李艳丽等,2004,2005;朱立军等, 2004;顾兆炎等,2006,王新平等,2007),但是这些研 究成果主要是红粘土中的稀土元素的分布富集方面 的,很少对红粘土层中微量元素分布富集方面的研 究。

本文正是在这样的背景下,研究了贵阳地区碳

酸盐岩风化红粘土剖面的稀土元素和微量元素分布 特征,为探讨红粘土层的形成过程和机理提供地球 化学依据。

1 红粘土层结构及样品分析

研究剖面为黔中岩溶山地丘陵垄岗之上的贵阳 地区的建筑开挖工地。基底岩石为产状较为平缓的 下三叠统大冶组薄层灰岩、中三叠统关岭组灰色中 厚层白云岩。风化剖面厚度较大,为3~5m,可分出 耕作层、红土层、岩粉层、碎裂岩层和基岩层(图1)。 在碳酸盐岩风化壳岩一土界面上红土层的底部红粘 土层中稀土元素(REE)可以达到3%(王世杰等, 2001;李艳丽等,2004),这种发育在基岩稀土仅为 几十 μg/g 的低背景上的超常富集现象引起了广泛 关注,其形成机理已经有过初步的分析和讨论(王 世杰等,2001;李艳丽等,2004;孙承兴等,2002a)。 然而这种超常规的 REE 富集红粘土层中微量元素 富集一直未得重视,对其深入研究不仅有助于解释 REE 富集问题,而且对红粘土层的形成过程和机理 解释具有重要的科学意义。

本文在贵阳城郊选择了4个红粘土剖面(图 1),重点对红粘土层底部微量元素和稀土元素分

收稿日期:2007-09-30;改回日期:2008-01-03;责任编辑:章雨旭。

注:本文为国家重点基础研究发展规划项目(2006CB403202)和贵州大学矿床学博士点基金资助项目的成果。

作者简介:杨瑞东,男,1963年生。博士,教授,博士生导师。地层古生物和环境地球化学研究方向。通讯地址:550025,贵州贵阳贵州大 学研究生院; Email: rdyang@ gzu. edu. cn。

析,分析结果见表1。数据分析是在国土资源部宜 昌地质矿产所测试中心的 ICP-MA 上完成。

在研究区选择了保存比较完整的红粘土剖面1 条(图版I4),另外3条辅助剖面。从各剖面具有的 特征分析,红粘土剖面结构分层类似,从下往上依次 是基岩—粉岩层—暗褐色粘土层—黄褐色粘土层— 黄色粘土层(常夹黑色薄层铁质层或砖红色薄层粘 土层)。

暗褐色粘土层(图版 I-1):分布在粉岩层之上, 颜色深,呈暗褐色、猪肝色,厚度变化大,在溶槽、溶 沟底部较厚,为30cm~60cm,在石牙、基岩突起部位 或斜坡上,其厚度较薄,为5cm~10cm(杨瑞东等, 2007)。具有毫米级的纹层结构和含锰质膜粘土层 (图版 I-2)。

黄褐色粘土层(图版 I-6,8):位于暗褐色粘土 层之上,它与暗褐色粘土层之间界线不明显,属于过 渡关系。它与上覆黄色粘土层也是过渡关系。厚度 一般为 50cm~250cm。

黄色粘土层(图版 I-7):位于红粘土剖面上部, 与下伏黄褐色粘土层为渐变关系。其中往往夹黑色 薄层铁质层(图版 I-6)及砖红色薄层粘土层(图版 I-3,8)。厚度一般为50cm~100cm。

在市建院工地开挖的红粘土剖面上,上述三个 主要粘土层均保存完整(图版 I-4)。在市政府以西 的关岭组第二段强风化白云质泥岩,保存有原岩的 层层性及纹层结构(图版 I-5),说明碳酸盐岩中的 泥岩层成土量较大。

从市建院工地开挖的红粘土剖面上看,红粘土 层可划分成两层,下部为暗褐色一褐色粘土层,上部 为黄色、黄褐色、紫红色粘土层。从剖面红粘土分析 数据确实表明红粘土层具有两层性。下层暗褐色一 褐色粘土层具有较高的稀土、微量元素含量,上层黄 色、黄褐色、紫红色粘土层稀土、微量元素含量较低 (表1,表2)。

2 红粘土层微量元素分布特征

对4个剖面红粘土层进行微量元素分析(表 1),下部暗褐色一褐色粘土层微量元素与上部黄褐 色、黄色、紫红色粘土层微量元素组成有较大的区 别。现在就元素Cu、Ni、Co、Li、Rb、Cs、Mo、Sb、 Bi、Sr、Ba、V、Nb、Ta、Zr、Hf、Be、Ga、In、Tl、U、 Th分别进行描述(图2):



图 1 贵阳城郊碳酸盐岩风化红粘土层结构图

Fig. 1 The feature of latecritic profiles in Guiyang City, Guizhou Province

1一中三叠统关岭组白云岩; 2一下三叠统大冶组灰岩; 3一粉岩层; 4一暗褐色粘土; 5一褐色粘土;

6一黄色粘土;7一含铁紫红色粘土;8一黄褐色粘土,锰膜;9一砖红色粘土;10一耕作土

1-Middle Triassic Guanling Fm. dolestone; 2-Lower Triassic Daye Fm. limestone; 3-grinder bed; 4-dark brown clay; 5-brown

clay; 6—yellow clay; 7—red Fe-bearing clay; 8—yellow-brown Mn-bearing clay; 9— red clay; 10— cultivate soil

ę)	in Guiyang City
×10 ⁻	clay i
素含量(latecritic
量元	the l
治士慾	ents ir
化红	eleme
討造図	f trace
碳酸]	, ol
地区	×10 ⁻
贵田	ent (
表1	cont
	The
	able]
	Γ

送样号	粘土特征	Сп	N	Co	Ľ.	Rb	c	Mo	$\mathbf{S}_{\mathbf{b}}$	Bi	$\mathbf{S}_{\mathbf{I}}$	Ba	~	Νb	Та	Zr	JH	Be	Ga	In	Π	n	Th
SJY-1	暗褐色,底部	101	113	18.9	121	154	21.1	5.31	6.52	0.95	47.6	263	302	22.3	2.28	175	8.58	64.9	29.7	0.30	0.30	16.1	21.5
SJY-2	褐色含锰,底部	104	131	22.9	147	113	20.6	6.04	9.80	1.09	35.3	233	257	22.7	1.90	174	6.74	6.24	28.9	0.40	0.30	17.8	18.6
SJY-3	暗褐色	98.1	101	16.8	155	117	22.2	4.73	4.72	1.07	39.8	250	311	22.2	1.99	201	7.08	9.65	30.8	0.30	0.30	12.8	18.6
SJY-4	褐色,含锰膜	112	96.0	38.8	168	114	20.8	5.60	4.80	1.01	38.2	223	349	24.6	2.11	197	7.52	3.71	31.5	0.40	0.30	14.7	14.1
SJY-5	褐色,粘性大	109	134	27.5	200	90.4	22.0	4.76	4.42	1.13	40.2	232	336	21.4	1.89	170	6.67	8.51	32.9	0.50	0.30	12.8	16.8
9-YlS	褐色,粘性大	105	94.0	19.9	154	123	20.6	4.97	5.32	1.02	35.6	227	256	24.2	2.08	187	7.33	6.40	30.4	0.40	0.30	12.7	18.7
7-YlS	褐色,锰膜,粘性	103	103	35.8	177	60.9	19.4	4.66	5.61	1.00	31.8	191	235	25.6	1.90	179	6.81	4.33	29.1	0.14	0.30	12.2	10.6
SJY-8	黄色,粘性好	97.9	69.6	16.8	159	74.1	21.6	4.59	3.76	1.08	31.9	205	244	23.2	1.75	153	5.82	2.43	31.5	0.15	0.30	8.73	9.79
6-YlS	紫红含铁	69.8	60.5	16.0	84.3	78.0	15.6	3.28	3.09	0.67	26.4	147	161	15.2	1.10	108	4.03	2.28	20.7	0.099	0.30	13.0	13.4
SJY-10	含锰红褐色	96.6	99.1	514	148	186	20.7	4.66	4.57	1.01	35.0	246	231	22.4	1.68	160	5.74	2.70	30.5	0.14	0.30	13.5	16.7
II-YlS	黄褐色夹锰	96.2	89.1	558	123	56.8	16.6	4.10	4.16	0.89	27.3	415	212	19.3	1.48	133	5.14	2.78	30.1	0.14	0.30	12.2	14.2
SJY-12	黄色,粘性中	105	65.9	12.4	185	72.1	23.7	5.13	4.85	1.13	34.0	203	352	26.9	2.04	187	7.20	2.74	34.9	0.17	0.30	8.38	10.8
SJY-13	红褐色铁质	44.2	25.2	15.3	47.8	68.8	10.5	2.82	3.04	0.42	18.2	95.0	97.2	8.83	0.66	65.0	2.47	1.20	12.7	0.076	0.30	7.27	9.79
SJY-14	红褐色铁质	84.6	20.4	19.4	36.0	94.4	11.0	3.71	2.19	0.43	33.9	213	137	15.8	1.13	113	4.19	2.39	18.0	0.073	0.30	12.4	10.6
SJY-15	砖红,粘性差	79.4	44.2	16.6	93.1	78.2	15.6	3.76	4.24	0.78	28.6	158	176	17.0	1.28	122	4.69	2.24	23.6	0.10	0.30	10.3	12.2
I-ZY	唁褐色,底部	68.1	77.9	19.1	151	62.2	14.8	3.80	3.50	1.12	29.1	241	284	19.1	1.50	133	5.28	6.81	30.9	0.13	0.30	10.9	14.1
YZ-2	黄褐色,粘性	99.3	80.7	30.1	157	76.0	19.0	9.93	8.86	1.25	36.4	221	462	27.0	2.03	184	7.07	3.38	30.1	0.14	0.30	12.2	14.5
I-XS	强风化白云质泥岩	27.8	36.3	26.6	198	126	12.1	1.17	1.07	0.64	24.6	311	120	18.1	1.42	156	5.97	3.63	19.6	0.078	0.30	6.45	13.4
JSQ-1	^茶 色	97.5	72.0	12.0	44.2	147	12.0	17.7	6.55	0.84	58.3	327	223	28.6	2.91	209	12.9	33.6	33.8	0.12	0.50	24.2	18.7
JSQ-2	铁锰质,黑色	87.0	116	48.4	125	52.8	16.0	3.69	4.02	0.96	28.4	264	196	21.1	1.59	142	5.53	4.16	29.6	0.12	0.45	12.6	12.7
JSQ-3	黑色铁质层	30.7	25.3	120	32.6	104	11.3	1.91	1.08	0.47	32.0	1320	84.0	16.1	1.21	126	4.78	3.90	24.5	0.045	0.30	5.42	9.92
BPM-I	紫色,底部	82.1	168	19.4	118	132	21.3	7.13	7.06	1.12	44.0	323	235	22.1	1.99	154	8.11	43.7	33.7	0.16	0.30	17.1	21.7
BPM-2	紫黄色,粘性	7.06	76.5	16.8	159	92.0	21.1	6.54	5.76	1.24	31.3	205	307	22.6	1.75	153	6.06	4.18	31.1	0.14	0.30	9.45	13.5
岩溶区:	红粘土平均含量 ^①	14.0	29.3	13.5	43.1	113.0	8.12	2.34	1.16	0.43	151.0 4	476.0	122.0	41.1	1.84	255.0	7.98	1.99	16.6	0.093	0.74	3.7	4.7
	咱 毎 の 巻	2~	~ 0.0	~ 0.0	$0.8 \sim$	0.5 ~	1.4~	0.5~	0.9~	~	0.1~ (0.2~ (). 7 ~ (). 4 ~ ().4~ (). 3 ~ ().3~ (). 6 ~ (). 8 ~ (0.5~ ().4~	.5~	2 ~
	国来尔奴	×	9	41	56	2	e	4	~	ŝ	0.4	ŝ	4	0.7	2	0.8	2	33	2	5	0.7	7	S

杨瑞东:贵阳地区碳酸盐岩风化红粘土剖面稀土、微量元素分布特征

① 据邢光法等,2003,

表 2 贵阳地区碳酸盐岩风化红粘土稀土元素含量(×10-%)	Table 2 The content ($\times 10^{-6}$) of rare earth elements in the latecritic clay in Guiyang City
--------------------------------	--

送样号	粘土特征	La	Ce	\mathbf{Pr}	ΡN	Sin	Ец	P.O	Πb	Dy	θθ	Er	$T_{\rm III}$	$_{ m Yb}$	Lu	Υ	Σ ree
I-Yl2	暗褐色,底部	2760	138	958	3880	699	131	600	86.0	376	64.8	178	28.5	182	26.1	1010	11087.4
SJY-2	褐色,含锰,底部	89.4	127	30.9	127	30.3	6.10	24.1	4.13	22.0	3.94	10.7	1.93	12.8	1.77	58.3	550.37
SJY-3	暗褐色	358	155	82.6	354	73.3	14.9	65.2	10.1	51.8	9.65	25.0	4.11	25.5	3.57	310	1542.73
SJY4	褐色,含锰粘性	84.1	186	21.3	75.2	14.0	2.72	12.6	1.82	9.38	1.76	4.94	0.89	5.74	0.82	27.5	448.77
SJY-5	褐色,粘性大	114	270	42.0	173	39.8	7.78	30.5	5.14	27.0	4.88	13.6	2.57	17.8	2.51	65.8	816.38
9-YlS	褐色,粘性大	242	141	76.4	323	65.7	12.6	52.1	8.00	39.6	7.15	19.3	3.25	20.6	2.89	109	1124.5
7-YlS	褐色,含锰,粘性	52.9	104	15.7	59.9	11.8	2.39	11.3	1.71	8.93	1.75	4.96	0.92	6.03	0.86	22.7	305.85
SJY-8	黄色,粘性好	27.6	47.7	6.26	20.1	3.43	0.73	3.80	0.49	2.64	0.56	1.69	0.31	2.14	0.31	8.65	126.41
6- YLS	紫红含铁	39.1	62.4	9.21	31.1	5.75	1.15	5.58	0.78	3.98	0.77	2.25	0.41	2.86	0.40	13.0	178.74
SJY-10	含锰红褐色	58.4	674	12.2	38.0	6.54	1.30	10.6	0.97	4.45	0.87	2.60	0.49	3.35	0.48	15.6	829.85
II-YlS	黄褐色夹锰	54.3	738	12.8	40.9	7.97	1.64	10.2	1.11	5.24	0.97	2.82	0.53	3.64	0.51	15.5	896.13
SJY-12	黄色,粘性中	56.8	95.7	11.4	32.1	4.69	0.92	5.90	0.65	3.27	0.68	2.08	0.38	2.66	0.38	9.72	227.33
SJY-13	红褐色铁质	39.9	152	10.7	37.2	5.38	0.97	6.60	0.70	3.03	0.58	1.74	0.30	2.00	0.29	12.0	273.3
SJY-14	红褐色铁质	35.4	51.4	7.03	21.0	3.26	0.69	3.84	0.46	2.44	0.50	1.54	0.29	2.02	0.29	11.2	142.9
SJY-15	砖红,粘性差	41.8	39.8	8.76	26.6	4.34	0.86	4.84	0.58	2.96	0.60	1.79	0.32	2.22	0.32	10.9	146.73
I-ZY	暗褐色,底部	75.1	83.6	29.3	119	29.5	6.37	27.0	4.62	24.9	4.81	13.0	2.18	14.0	1.97	114	549.35
YZ-2	黄褐色,粘性好	40.0	115	9.52	33.2	6.07	1.24	6.91	0.90	4.67	0.94	2.76	0.50	3.43	0.49	16.5	242.1
I-XS	强风化白云质泥岩	42.4	133	9.03	30.1	5.11	1.00	6.22	0.78	4.26	0.88	2.64	0.48	3.25	0.47	21.2	260.73
l-9Sl	^款	3620	167	1460	6850	1560	341	1480	230	910	126	280	35.0	217	27.2	1300	18603.2
JSQ-2	铁锰质,黑色	49.3	184	18.5	83.5	22.7	4.80	18.6	3.08	14.6	2.45	6.46	1.15	7.88	1.06	32.8	450.88
JSQ-3	黑色铁质层	40.5	154	13.8	58.6	14.1	3.44	14.5	2.30	12.0	2.29	6.09	1.00	6.27	0.86	50.5	380.25
BPM-I	紫色,底部	10200	124	2570	9470	1320	210	1200	118	342	48.8	161	19.6	130	17.9	456	26387.3
BPM-2	紫黄色,粘性好	59.7	72.7	16.4	63.4	12.9	2.60	12.6	1.77	8.42	1.56	4.38	0.76	4.97	0.69	25.6	288.45
岩溶区	<u>〔</u> 红粘土平均含量 ⁽¹⁾	38.6	83.4	9.7	41.1	6.6	1.18	5.7	0.67	3.9	0.73	2.1	0.3	1.96	0.29	20.0	216.23
注:① 据册	3 光点等,2003。																

Cu:中国土壤中 Cu 平均含量为 24.0×10⁻⁶,白 云岩风化形成的粘土含 Cu 量为 125×10⁻⁶,灰岩风 化形成的粘土含 Cu 量为 44.8×10⁻⁶(邢光熹等, 2003)。研究区粘土含 Cu 量高,为 112×10⁻⁶~ 30.7×10⁻⁶,其中,下部暗褐色—褐色粘土层含 Cu 最高,为 112×10⁻⁶~97.5×10⁻⁶,平均 109.5× 10⁻⁶(N=13)。上部黄褐色、黄色、紫红色粘土层含 Cu 为 96.6×10⁻⁶~30.7×10⁻⁶,平均 69.3×10⁻⁶ (N=11)。而强风化白云质泥岩含 Cu 为 27.8× 10⁻⁶,说明基岩 Cu 背景值较低,Cu 富集是表生风化 过程实现。红粘土层底部 Cu 富集是由于粘土层底 部存在一个碱性障,在碱性环境粘土更容易吸附阳 离子,另外,底部粘土含有机质高、属于较还原环境, 也是引起 Cu 富集的原因之一。

Ni:中国土壤中 Ni 平均含量为 29.3×10⁻⁶, 而 碳酸盐岩风化形成红粘土其 Ni 含量为 63.2×10⁻⁶ ~81.1×10⁻⁶(邢光熹等, 2003)。研究区粘土含 Ni 变化大,下部暗褐色一褐色粘土层为 168×10⁻⁶ ~ 76.5×10⁻⁶,平均 102.4×10⁻⁶(*N*=13)。上部黄 褐色、黄色、紫红色粘土层含 Ni 为 99.1×10⁻⁶ ~ 20.4×10⁻⁶,平均 55.5×10⁻⁶(*N*=9)。Ni 与 Cu 一 样在红粘土层底部有富集现象。

Co:中国土壤中 Co 平均含量为 13.5×10⁻⁶,白 云岩风化形成的粘土含 Co 量为 34.5×10⁻⁶,灰岩



图 2 贵阳城郊 SJY(市建院)剖面微量元素分布特征 Fig. 2 The distribution of trace elements in SJY section, Guiyang City

风化形成的粘土含 Co 量为 30.6×10⁻⁶(邢光熹等, 2003)。研究区粘土含 Co 量平均值(73.4 ×10⁻⁶, N=22)高于邢光喜等测定的碳酸盐岩风化红粘土 的含 Co 量, 但其一般含 Co 量为 16 × 10⁻⁶ ~ 30 × 10-6。下部暗褐色一褐色粘土层和上部黄褐色、黄 色、紫红色粘土层中含 Co 量基本相似,主要分布在 $16 \times 10^{-6} \sim 38 \times 10^{-6}$,但 SJY-10、SJY-11、JSQ-2、 JSO-3 含 Co 量较高,为 48.4 × 10⁻⁶~558 × 10⁻⁶。 特别是 SJY-10、SJY-11 高达 514 × 10⁻⁶ 和 558 × 10-6,这与这些样品中含锰铁较高,粘土中存在铁锰 钴氢氧化物引起(刘英俊等,1984)。Co在粘土中的 富集主要与风化程度有关,长期风化面形成的铁锰 质壳层,其Co含量均很高,而红粘土层底部的暗褐 色--褐色粘土层 Co 含量较低。从 Co 含量分布分 析,市建院剖面 SJY-10、SJY-11 样品采集层位存在 一个界面,这一界面是地表风化暴露面还是地下 岩一水面长期作用形成的界面难以确定。但是,在 该界面上、下粘土层物性、地球化学特征都具有显著 区别。

Rb:土壤中 Rb 平均含量为 113 × 10⁻⁶, 而灰岩 风化红粘土 Rb 平均含量为 201 × 10⁻⁶(邢光熹等, 2003)。研究区 Rb 含量为 56.8 × 10⁻⁶ ~ 186 × 10⁻⁶, 一般下部暗褐色—褐色粘土层 Rb 含量较高, 为 90 × 10⁻⁶ ~ 154 × 10⁻⁶, 上部黄褐—黄色粘土层 Rb 含量较低, 为 52 × 10⁻⁶ ~ 90 × 10⁻⁶。

Cs:土壤中 Cs 平均含量为 8.12×10⁻⁶(邢光熹 等,2003)。研究区 Cs 含量变化不大,为 10.5 × 10⁻⁶~23.7×10⁻⁶,一般下部暗褐色一褐色粘土层 Cs 含量为 20×10⁻⁶~21×10⁻⁶,上部黄褐一黄色粘 土层 Cs 含量为 10.5×10⁻⁶~16.6×10⁻⁶。

Mo:土壤中 Mo 平均含量为 2. 34 × 10⁻⁶,碳酸盐 岩风化形成的红粘土 Mo 平均含量为 4. 87 × 10⁻⁶ (邢光熹等, 2003)。研究区 Mo 含量变化大,为 1.91 × 10⁻⁶ ~ 17. 7 × 10⁻⁶,大部分为 4 × 10⁻⁶ ~ 7 × 10⁻⁶,下部暗褐色—褐色粘土层 Mo 含量为 6.0 × 10⁻⁶ ~ 17. 7 × 10⁻⁶,上部黄褐—黄色粘土层 Mo 含量 为 5. 5 × 10⁻⁶ ~ 1. 91 × 10⁻⁶。而强风化白云质泥岩 含 Mo 为 1. 17 × 10⁻⁶,说明基岩 Mo 背景值较低,Mo 富集是表生风化过程实现。红粘土层底部 Mo 富集 是由于粘土层底部存在一个碱性障,在碱性环境粘 土更容易吸附阳离子,另外,底部粘土含有机质高、 属于较还原环境,也是 Mo 富集的原因之一。

Sb:土壤中 Sb 平均含量为 1.36 × 10⁻⁶,碳酸盐 岩风化形成的红粘土 Sb 平均含量为 4.96 × 10⁻⁶ (邢光熹等,2003)。研究区 Sb 含量变化大,为 1.08×10⁻⁶~9.8×10⁻⁶,大部分为4×10⁻⁶~7× 10⁻⁶,下部暗褐色—褐色粘土层 Sb 含量为5.5× 10⁻⁶~9.8×10⁻⁶,上部黄褐—黄色粘土层 Sb 含量 为5.0×10⁻⁶~1.08×10⁻⁶。而强风化白云质泥岩 含 Mo 为1.07×10⁻⁶,说明基岩 Mo 背景值较低,Mo 富集是表生风化过程实现。红粘土层底部 Mo 富集 是由于粘土层底部存在一个碱性障,在碱性环境粘 土更容易吸附阳离子,另外,底部粘土含有机质高、 属于较还原环境,也是 Mo 富集的原因之一。

Be:中国土壤中 Be 平均含量为 1.99×10⁻⁶(邢 光熹等, 2003)。研究区 Be 含量变化大,为1.2× 10⁻⁶~64.9×10⁻⁶,大部分为2×10⁻⁶~6×10⁻⁶。 下部暗褐色一褐色粘土层 Be 含量很高,最高达到 64.9×10⁻⁶, 一般也有 30×10⁻⁶~40×10⁻⁶。上部 黄褐---黄色粘土层 Be 含量为 2 × 10⁻⁶ ~ 4 × 10⁻⁶, 最低为1.2×10⁻⁶。而强风化白云质泥岩含 Be 为 3.63 × 10⁻⁶, 说明基岩 Be 背景值与上部粘土层接 近。红粘土层底部 Be 超常富集现象与红粘土层底 部存在一个碱性障有关,在碱性环境下,Be 成络离 子 $(BeO_4)^{6-}$ 存在,当与 $(SiO_4)^{4-}$ 产生类质同象置换 时,必须有高价离子(REE)同时进入晶格,使电荷 平衡(刘英俊等,1984)。因此,粘土更容易吸附阳 离子,另外,底部粘土含有机质高、属于较还原环境, 也是 Be 富集的原因之一。Be 在红粘土层底部超常 富集类似于稀土在红粘土层底部超常富集。

在第四纪土壤年代学研究中,一直利用同位素 ¹⁰Be来确定年龄(顾兆炎等,2006)。然而,从红粘土 层底部 Be 富集现象分析,利用 Be 同位素测定粘土 年代是有问题的,因为,表层形成的红粘土中的 Be 元素不断向底部迁移,必然造成红粘土层 Be 同位 素上、下层位混合,无法进行测年。因此,Be 同位素 可用于风成黄土测年,但在碳酸盐岩风化形成红粘 土进行测年是不适合的,因为碳酸盐岩风化形成红 粘土堆积与风成黄土堆积机理完全不同。

U:土壤中U平均含量为3.7×10⁻⁶(刘英俊等, 1984)。研究区U含量变化较大,为5.42×10⁻⁶~ 24.2×10⁻⁶,大部分为12×10⁻⁶~17×10⁻⁶。下部 暗褐色—褐色粘土层U含量很高,最高达到24.2× 10⁻⁶,一般为16×10⁻⁶~17×10⁻⁶。上部黄褐—黄 色粘土层U含量为5×10⁻⁶~13×10⁻⁶,最低为 5.42×10⁻⁶。而强风化白云质泥岩含U为6.45× 10⁻⁶,说明基岩U背景值与上部粘土层接近。红粘 土层底部U超常富集现象与红粘土层底部存在—

151

个碱性障有关。

Th:土壤中 Th 平均含量为 4.7×10⁻⁶(刘英俊 等,1984)。研究区 Th 含量变化不大,为 9.79× $10^{-6} \sim 21.7 \times 10^{-6}$,大部分为 $13 \times 10^{-6} \sim 18 \times 10^{-6}$ 。 下部暗褐色—褐色粘土层 Th 含量很高,最高达到 21.7×10^{-6} ,一般也有 $18 \times 10^{-6} \sim 21 \times 10^{-6}$ 。上部 黄褐—黄色粘土层 Th 含量为 9.79×10⁻⁶。上部 黄褐—黄色粘土层 Th 含量为 9.79×10⁻⁶ ~ 16× 10^{-6} ,最低为 9.79×10⁻⁶。而强风化白云质泥岩含 Th 为 13.4×10⁻⁶,说明基岩 Th 背景值较高,与上部 粘土层接近。Th 在红粘土层底部超常富集类似于 稀土在红粘土层底部超常富集机理。

Li、Bi、Sr、Ba、Nb、Zr、V、Ga、In、Ta、Hf等 红粘土层底部有富集现象,而在上部黄褐一黄色粘 土层中则相对含量较低(图2)。

3 红粘土层稀土元素分布特征

根据测试数据(表 2),红粘土剖面自下而上,从 基岩演化为岩粉和土层, Σ REE 的含量逐渐增加, 强风化白云质泥岩(SX-1) Σ REE 的含量为 260 × 10⁻⁶,粘土层则大于 200 × 10⁻⁶,其中在岩土界面之 上 10cm 的暗褐色粘土层含很高的稀土, Σ REE 达 1.1%~2.6%,往上到黄褐—黄色粘土层缓慢下降, 到 SJY-8 降到最低,为 126 × 10⁻⁶,这种稀土元素在 红粘土层底部富集规律与王世杰等报道的类似 (Wang et al., 1999; 王世杰等,2001)。

根据研究认为红粘土层底部稀土富集是由于 pH值降低,在红粘土层底部存在碱性障,碱性障的 存在引起离子态稀土元素沉淀,形成稀土超常富集 (王世杰等,2001;李艳丽等,2004)。

关于稀土富集问题有各种观点,含稀土的矿物 如磷灰石、独居石、褐帘石和锐钛矿等富集可引起稀 土富集(Walter et al.,1995)。另外,环境介质的 pH 值影响着溶解态稀土的含量,随着 pH 值的降低,溶 解态稀土的含量增加(Nesbitt et al.,1979);同时, pH 值直接影响粘土矿物吸附稀土的能力,研究表 明,在较高的 pH 值时分配系数和吸附百分率达到 最大值(雷国良等,1994)。此外,高的 CO₃²⁻能够提 高稀土的溶解量,高的 PO₄³⁻由于与稀土结合形成稀 土磷酸盐矿物发生沉淀而减少稀土的溶解量。铁锰 氧化物、粘土矿物等能够让溶解态稀土发生沉淀,诸 多研究表明,在风化过程中随着环境介质的 pH 值、 氧化还原电位和络合物种类及含量等条件的变化, REE 会参与固一液两相的吸附与解吸,与不同固相 物质进行表面络合的能力也会发生改变,表现为 REE 赋存状态的变化(Braun et al.,1990)。70 年代 末期以来,稀土元素在化学风化过程中的分异和富 集现象逐渐引起学术界的关注(Nesbitt,1979),相继 有作者报道在大陆风化剖面中存在一层以富稀土元 素为特征的元素富集层(宋云华等,1987;吴澄宇 等,1989;包志伟,1992; Braun et al.,1998)。

对研究区市建院(SJY)、一中(YZ)、金世旗 (JSQ)和八匹马(BPM)红粘土剖面稀土总量变化进 行分析,发现稀土在红粘土剖面底部暗褐色粘土层 超常富集(图3)。

通过红粘土剖面底部与上部红粘土层稀土配分 曲线的比较(图4),发现红粘土剖面底部暗褐色粘 土层(SJY-1、SJY-3;BPM-1、JSQ-1)稀土配分曲线 具有强烈的 Ce 负异常,重稀土相对富集,轻稀土相 对亏损,稀土配分曲线呈缓右倾型;而上部黄褐一黄 色粘土层(SJY-12、SJY-15)稀土配分曲线也具有较 弱的 Ce 负异常(SJY-15),SJY-12 几乎无负异常,而 强风化白云质泥岩(SX-1)显示正的 Ce 异常。红粘 土层均显示出较弱的 Eu 负异常特征。根据底部暗 褐色粘土层、上部黄褐一黄色粘土层和强风化白云 质泥岩稀土配分曲线比较,除 Ce 异常外,稀土配分 曲线基本相似。说明碳酸盐岩风化红粘土稀土元素 在风化过程中,虽然稀土元素发生强烈的迁移富集 作用,但稀土元素分异作用不明显。

4 红粘土层微量、稀土元素富集 机理分析

自 20 世纪 60 年代起,稀土元素已有大量研究 证实,风化过程中 REE 是活动的,其活动性主要受 原生矿物的稳定性和风化条件控制,而且风化剖面 中常常出现典型的稀土分异现象(Nesbitt et al., 1979),早期的工作主要集中于研究风化壳中稀土 元素的分布规律及其成因。结果发现:化学风化导 致剖面中 REE 富集,但是具体的富集特征和程度并 不固定;风化过程中 REE 在剖面内重新分布,形成 REE 的垂直分层现象(王世杰等,2001;李景阳等, 1998;李艳丽等,2004;朱立军等,2004, Ji Hong, et al., 2004);风化程度较高时,重稀土相对淋失,残 余风化物中则相对富集轻稀土;母岩中原生矿物 (尤其富含 REE 的副矿物)的稳定性及风化壳的发 育程度是控制剖面中 REE 富集程度和分布规律的 主要因素。近30年来,我国有关风化作用中稀土元 素地



图 3 贵阳红粘土层中稀土总量分布特征 Fig. 3 The distribution of rare earth elements in the 4 sections of Guiyang city (a)—市建院剖面;(b)——中剖面;(c)—金世旗剖面;(d)—八匹马剖面 (a)—section at Guiyang Institute of Architectural Design;(b)—section at No.1 Middle School; (c)—Jinshiqi section;(d)—Bapima section

球化学的研究主要围绕风化壳离子吸附型稀土矿床 展开,内容包括矿床的基本特征、成矿母岩特征、风



图 4 贵阳红粘土层稀土配分曲线(球粒陨石标准化 数据引自文献 McDonough and Sun, 1995) Fig. 4 REE normalized distribution pattern for latecritic clay in Guiyang City(the chondritic data from McDonough and Sun, 1995) JSQ—金世旗剖面;SJY—市建院剖面;SX—行政中心剖面; BPM—八匹马剖面 JSQ—Jinshiqi section;SJY—section at Guiyang Institute of Architectural

Design; SX-section at Administrative Centre; BPM-Bapima section

化剖面的物质组成、成矿机理、风化壳中稀土元素的 赋存状态及其开发提取技术。对华南地区广泛分布

> 的花岗岩类、酸性火山岩以及基性、超基 性岩和碳酸盐岩风化壳中稀土元素分布 特征的研究表明:风化壳中的稀土元素主 要来自母岩;与母岩相比,风化壳中的稀 土元素均有不同程度富集,其含量多少取 决于母岩类型并受剖面风化程度的影响; 剖面中稀土元素的分布具有垂直分层现 象,稀土元素往往在全风化层中下部富集 程度最高,而向半风化层、表土层和母岩 方向,含量逐步降低;各层中稀土的配分 模式大体继承原岩稀土特征,但是随风化 程度的增强,LREE/HREE 比值增大,表明 重稀土的淋失速率相对大于轻稀土;风化 壳表层往往出现 Ce 的正异常,但碳酸盐 岩风化红粘土层底部 Ce 负异常显著,红 粘土层上部及表层则显示弱 Ce 负异常或 弱正异常,而且红粘土层均显示负的 Eu 异常特征。剖面中自上而下进行的酸性 淋滤作用和粘土吸附反应的耦合是导致

REE 分异的主要因素(Gleyzes et al., 2002;马英军 等,2004)。

微量、稀土元素在红粘土层富集原因有几个方 面:

(1)粘土层底部存在碱性障,碱性环境下阳离 子的稀土、微量元素容易沉淀,被粘土吸附而富集 (Clarke, 1966; 王世杰等,2001;孙承兴等,2002a; 李艳丽等,2004)。

(2)磷酸盐的沉淀一溶解循环过程对 REE 分 异,尤其是 Ce 异常形成过程的影响。根据研究,粘 土层底部 PO₄³⁻ 含量增大(李艳丽等,2004),而磷酸 盐的沉淀使大量的微量元素及稀土元素被沉淀在磷 酸盐中,导致稀土、微量元素富集。

(3)粘土层底部有机质含量高,锰质增加,而粘 土中有机质存在可提高对微量元素、稀土元素的吸 附;粘土层底部铁锰(氢)氧化物存在也导致微量元 素、稀土元素富集的因素之一。

5 结语

通过对贵阳市郊区碳酸盐岩风化红粘土层地球 化学及粘土结构的研究,作者提出以下几点认识:

(1)红粘土层可划分成上下两部分:下部为暗 褐色一褐色粘土层,上部为黄色、黄褐色、紫红色粘 土层。剖面红粘土分析数据确实表明红粘土层具有 两层性。下层暗褐色一褐色粘土层具有较高的稀 土、微量元素含量;上层黄色、黄褐色、紫红色粘土层 稀土、微量元素含量较低。

(2) 红粘土层中微量元素、稀土元素具有显著的迁移性。下部暗褐色一褐色粘土层中,特别是红粘土层最底部, REEs、Be、Sr、Nd、Sm等元素超富集特征,说明上部元素大量向底部迁移富集,表明粘土层元素发生广泛的混合。因此,利用Be、Sr、Nd、Sm, Pb等同位素研究红粘土年代学是非常困难的,其与风成黄土完全不一样。

致谢: 感谢中国科学院地球化学研究生刘丛强 研究员、王世杰研究员在研究过程中的帮助。

参考文献 / References

- 包志伟. 1992. 中国南方花岗岩风化壳的稀土地球化学. 地球化学, 21:166~174.
- 陈志澄,陈达慧,俞受鋆,庄文明,洪华华,符群策.1994. 试论有 机质在华南花岗岩风化壳 REE 溶出、迁移和富集中的作用.地 球化学,23(2):168~178.
- 陈志澄, 俞受鋆, 符群策, 陈炳辉, 张丽洁. 1997. 风化壳稀土矿有 机成矿机理研究. 中国稀土学报, 15(3): 244~251.

- 高效江,章申,王立军,毛玉琦.1999. 赣南富稀土景观中稀土元素 的土壤地球化学特征.土壤学报,36(4):492~498.
- 顾兆炎, 郭正堂, Lal D, Southon J, Cafee M W, 刘东生. 2006. 黄土 和红粘土中宇宙成因核素定年的潜力: 10Be浓度与化学成分 的关系. 第四纪研究, 26(2):244~249.
- 李景阳,朱立军,陈筠. 1998. 贵州碳酸盐岩石风化壳稀土元素分 布特征. 中国岩溶, 17(1):15~24.
- 李艳丽,孙承兴,王世杰,刘秀明,季宏兵.2004.贵州平坝白云岩 风化壳稀土超常富集层中稀土赋存状态的研究.地球化学,33 (6):627~633.
- 李艳丽,王世杰,孙承兴,刘秀明. 2005. 碳酸盐岩红土风化壳 Ce 异常特征及形成机理. 矿物岩石, 25(4): 85~90.
- 刘英俊,曹励明,李兆麟,王鹤年,储同庆,张景荣. 1984. 元素地 球化学. 北京:科学出版社,1~548.
- 雷国良,王长生,钱志鑫. 1994.贵州岩溶沉积物稀土元素地球化 学研究.矿物学报,14(3):298~308.
- 马英军, 霍润科, 徐志方, 张辉, 刘丛强. 2004. 化学风化作用中的 稀土元素行为及其影响因素. 地球科学进展, 19(1):87~94.
- 宋云华, 沈丽璞, 王贤觉. 1987. 各种岩石类型风化壳中稀土元素 初步研究. 科学通报, 32: 695~698.
- 孙承兴,王世杰,周德全. 2002a. 碳酸盐岩酸不溶物作为贵州岩溶 区红色风化壳主要物质来源的证据.矿物学报,22(3):235~ 242.
- 孙承兴,王世杰,刘秀明,冯志刚. 2002b. 碳酸盐岩风化壳岩一土 界面地球化学特征及其形成过程. 矿物学报,22(2):126~ 132.
- 孙承兴,王世杰,季宏兵. 2002c. 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.地球化学,31(2):119 ~128.
- 王新平,季宏兵,王世杰. 2007. 黔中白云岩风化剖面淋溶实验及 其元素地球化学特征. 地质论评,53(6):830~838.
- 王世杰,季宏兵,孙承兴. 2001.贵州平坝县白云岩风化壳中稀土 元素分布特征之初步研究.地质科学,36(4):474~480.
- 吴澄宇,黄典豪,郭中勋. 1989. 江西花岗岩风化壳的稀土地球化 学特征. 地质学报,63(4):349~362.
- 邢光熹,朱建国. 2003. 土壤微量元素和稀土元素化学. 北京:科学 出版社,1~328.
- 徐则民. 唐正光. 2007. 石灰岩腐岩的基本特征及其形成机制. 地质 论评, 53(3):421~428.
- 杨瑞东,朱立军,魏怀瑞,王伟,鲍森,张晓东,刘玲. 2007.贵阳 地区碳酸盐岩成土方式及其特征.地质地球化学,35(3):345 ~351.
- 朱立军,李景阳. 2004. 碳酸盐岩风化成土作用及其环境效应. 北京:地质出版社,1~131.
- Braun J J, Pagel M, Muller J P, Dupre B. 1990. Cerium anomalies in latecritic profiles. Geochim Cosmochim Acta, 54(3):781~795.
- Braun J J, Viers J, Dupre B. 1998. Solid/liquid REE fractionation in the lateritic system of Goyoum. East Canlem: The implication for the present dynamics of the soil cover of the humid tropical regions. Geochmica. et Cosmochmica Acta, 62(2):273 ~ 299.
- Clarke O M. 1966. The formation of bauxite on karst topography in Eufaula district, Labama, and Jamaica, West Indies. Econ. Geol., 61:903~916.
- McDonough W. F. and Sun S. 1995. The composition of the Earth. Chemical Geology, 120: 223 ~ 253.

- Gleyzes C, Tellier S, Astruc M. 2002. Fractionation studies of traceelements in contaminated soils and sediments: A review of sequential extraction procedures. Trends Anal Chem., 21(6~7): 451~467.
- Ji Hong, Wang Shijie, Ouyang Zhiyuan, Zhang Shen, Sun Chenxing, Liu Xiuming and Zhou Dequan. 2004. Geochemistry of red residual underlying dolomites in karst terrains of Yunnan—Guizhou Plateau: II. The mobility of rare earth elements during weathering. Chemical Geology, 203: 29 ~ 50.
- Nesbitt H W. 1979. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiotite. Nature, 279: 206 ~ 210.
- Walter A V, Nahon D, Flicoteaux R, Girard J P, Melfi A. 1995. Behaviour of maior and trace elements and fractionation of REE under tropical weathering of a typical apatite-rich carbonatite from Brazil. Earth Planet Sei Lett., 136(3~4): 591~602.
- Wang Shijie, Ji Hongbing, Ouyang Zhiyuan, Zhou Dequan. 1999. The first finding of superhigh concentration of REE-rich bed in carbonate

rock weathering crusts and its significance. Chinese Science Bulletin, 44 (Supp. 2): 104 ~ 106.

图版说明 / Explanation of Photos

- 1. 粉岩及红粘土层底部的暗褐色粘土。
- 2. 红粘土层中上部的含锰膜粘土层。
- 3. 红粘土层上部的砖红色粘土层。
- 红粘土剖面上粘土的分层性,底部为暗褐色粘土,往上逐渐变为 黄色粘土。
- 关岭组泥质白云岩、白云质泥岩强分化,接近红粘土,但还保留 层状、纹层结构等。
- 6. 红粘土层上部黄色粘土层中黑色铁层。
- 7. 褐色粘土层,处于暗褐色粘土层和黄色粘土层之间。
- 红粘土层上部黄色粘土层中砖红色粘土层,可能是铁质层风化形成。

The Distribution of Rare Earth Elements and Trace Elements in Latecritic Profile: Implication for Karst Environment

YANG Ruidong

Resources and Environment College, Guizhou University, Guiyang, 550025; Graduate School, Guizhou University, Guiyang, 550025

Abstract: The development and evolution of karst environment have been recorded in latecritic layer, therefore, latecritic layer is the important subject of research for soil and environmental evolution in karst area. On the base of study on latecritic features, rare earth elements and trace elements of 3 latecritic profiles in Guiyang City, writer suggests that latecritic layer be divided into two subunits, e. g. the lower unit: brown latecritic unit, supper-riched in REEs, Be, Sr, Nd, Sm, and the upper unit: yellow latecritic unit, poor in REEs, and trace elements. It is shown that rare earth elements and trace elements migrated from the upper unit to the lower unit. Therefore, dating age of latecritic layer is difficult by Be, Sr, Nd, Sm and Pb isotopic method. Additionally, the supper-rich in heavy metal and radioactive elements, U, Th, Rn, in the brown unit (Lower unit) was discovered, which suggests that the environmental protection must be keep up with municipal engineering.

Key words: Environmental privation; element gathering; latecritic feature; Guiyang

杨瑞东:贵阳地区碳酸盐岩风化红粘土剖面稀土、微量元素分布特征

