

张晓娟,季宏兵,冯晓静,等.岩溶盆地红土风化剖面的元素地球化学研究[J].地理科学,2017,37(6):944-951.[Zhang Xiaojuan, Ji Hongbing, Feng Xiaojing et al. Element Geochemistry Characteristic of the Red Soil Weathering Profiles in the Karst Basin. Scientia Geographica Sinica, 2017, 37(6): 944-951.] doi: 10.13249/j.cnki.sgs.2017.06.017

岩溶盆地红土风化剖面的元素地球化学研究

张晓娟¹, 季宏兵², 冯晓静¹, 温月花¹, 张涛¹, 熊凯¹

(1.首都师范大学资源环境与旅游学院,北京 100048;2.北京科技大学土木与环境工程学院,北京 100083)

摘要:选取云南石林红土剖面作为研究对象,探讨在岩溶盆地这一独特地貌单元中主量、稀土元素的地球化学特征。研究表明:① 云南石林土壤中主量和稀土元素的组成具有较好的一致性;② 通过对化学蚀变指数(CIA)与Na/K比值关系图以及A-CN-K(Al_2O_3 - CaO^* + Na_2O - K_2O)三角图分析发现:石林地区2个剖面均经历了温暖湿润环境下的强烈化学风化作用;石林地区土壤中稀土元素含量较高,其稀土元素球粒陨石标准化分布模式表现出高度相似性,且继承了基岩的特征,两者均表现为Eu处负异常,但剖面CK在Ce处表现为负异常,而剖面KP在Ce处无明显变化;③ 2个剖面元素组成及含量变化基本保持一致,表明此地土壤受外来物质影响程度较小,2个剖面的元素地球化学特征与基岩存在一定相似性。

关键词:岩溶盆地;红土;元素地球化学

中图分类号:P595 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-0690(2017)06-0944-08

中国南方(20°N~45°N)分布着大片的红土和红色风化壳,面积达 $2.18 \times 10^6 \text{ km}^2$,约占全国面积的1/5,其中30°N以南分布尤为广泛,集中分布于黔、滇等省,这些地区气候温暖湿润,热力风化强烈,各类岩石经过风化作用形成的土壤为陆地生态系统提供了所需的矿质营养元素,土壤风化和成壤2个过程几乎在同时进行着^[1];这些地区又是生态环境的脆弱敏感地带,气候环境的不断变化引起该地区土壤演变过程的不同,土壤中的元素信息客观地记录了这些变化特征,成为后人研究这些地区元素地球化学特征的重要载体。许多学者针对不同土壤类型的元素地球化学特征做了大量研究,并取得了一定研究成果,其中一些学者集中研究不同地区黄土(如陕西黄土、巫山黄土、宁夏黄土等)的氧化物地球化学特征和稀土元素特征,对比探讨各地区黄土所经历的化学风化过程的异同^[2-8];一些学者着眼于云贵地区,全面探讨该地区元素地球化学特征和迁移转化行为^[9-13]。多数研究工作表明广泛分布于南方的黄壤、红壤和砖红壤等是

由红土和红色风化壳发育而来的。

西南地区喀斯特地形分布广泛,岩溶盆地作为此地区重要地貌类型之一,研究其上发育的土壤对了解该地区的土壤演化机制有着重要的意义。同时,以往研究为避免外来物质的干扰,多选择垄岗地貌上发育的土壤,本文旨在通过云南石林岩溶盆地坡部和底部2个剖面,探讨岩溶盆地这种独特地貌类型下土壤的元素地球化学行为,并初步分析岩溶盆地上发育的土壤受外来物质影响程度的大小,从而更加深刻地认识岩溶盆地中红土风化剖面的形成和演变机理。

1 材料与方法

1.1 土样采集

云南石林地区位于103°11'E~103°29'E, 24°38'N~24°58'N,海拔范围为1 500~1 950 m,该地区处于亚热带高原干湿季风气候区,冬无严寒,夏无酷暑,四季如春。年降水量为960 mm左右,夏季降雨较多,占全年降水量的85.5%,冬季干暖晴朗。

收稿日期:2016-07-25;**修订日期:**2016-12-15

基金项目:国家自然科学基金(41473122, 41073096),国家重点研究项目(2013CB956702),中国科学院“百人计划”项目资助。[Foundation: National Natural Science Foundation of China(41473122, 41073096), National Key Research Projects (2013CB956702), Chinese Academy of Sciences "Hundred Talents" Project.]

作者简介:张晓娟(1990-),女,山西阳泉人,硕士,研究方向为环境地球化学。E-mail: zhangxiaojuan_cnu@163.com

通讯作者:季宏兵,教授。E-mail: jih_0000@126.com

年平均温度为 16℃,最冷月平均气温为 8.4℃,最热月平均气温为 20.6℃,年温差约 12.2℃。土壤样品采集于昆明市石林县(24°43'N, 103°20'E),海拔 1 894 m 左右,选取岩溶盆地坡部和底部 2 个典型的红土风化剖面进行分析,分别命名为剖面 KP 和 CK,剖面形状如图 1 所示,土壤由石灰岩发育而来,剖面厚度约为 40 cm 左右,厚度较小,主要集中在风化层,从地表向下连续分层采样,每层厚度为 3 cm,剖面 CK 采集样品 15 个,分别记为 CK1~CK15,剖面 KP 采集样品 14 个,分别记为 KP1~KP14,共计土样 29 个;另外采集下部基岩样品各一件,记为 CK0 和 KP0。2 个土壤剖面特征大体相似,土壤颜色以红色为主,从上到下颜色逐渐加深,表层有少许根系发育,向下逐渐减少直至消失。

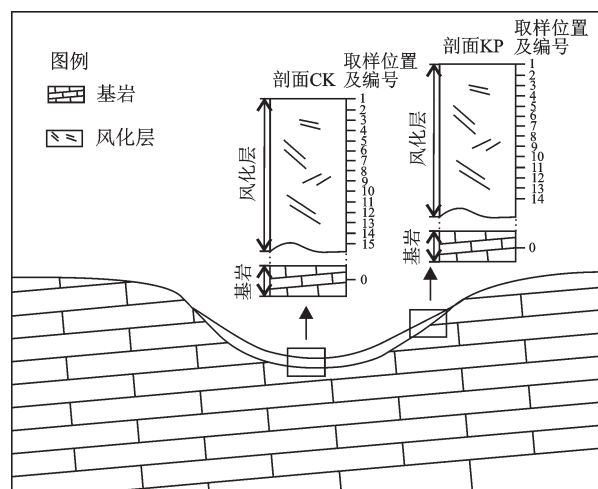


图 1 云南石林土壤剖面信息

Fig. 1 The profile information of Shilin, Yunnan

1.2 研究方法

采集的土壤样品保留部分原样,其余样品经自然风干后,去除其中的植物根系和砾石,然后装入密封袋以备进一步实验,以上关于样品的采集、保存与分析见参考文献[14]。

先取部分土样测定土壤基本理化性质(主要包括 pH、密度、TOC)。土壤 pH 的测定以“中华人民共和国农业行业标准——土壤 pH 的测定”(NY-T 1377-2007)为参考依据[15];土壤总密度的测定参考“NF X31-510-1993 土质.土块密度的测定.石蜡涂层法”[16];土壤中总有机碳含量(TOC)用 TOC 分析仪测定,具体方法为:取风干土样研磨成

小于 0.074 mm(200 目)粒级的粉末样,用电子天平称 1.000 0 g 左右,然后用 1 mol/L 的盐酸溶液(HCl)浸泡 1 d 左右,目的在于去除土壤中的无机碳酸盐,接着用去离子水洗涤至溶液呈中性,烘干后将其研碎在 TOC 分析仪上进行测定。另一部分委托中国科学院地球化学研究所测定主、微量元素,主量元素使用 X 射线荧光光谱仪方法进行测定;微量元素的测定使用 ELEMENT XR(等离子体质谱仪),测定方法参考《硅酸盐岩石化学分析方法 第 30 部分:44 个元素量测定》(GB/T 14506.30-2010)[17]。以上分析均用标样进行控制,主量元素测定结果的相对误差为±5%,微量元素为±10%。

2 结果

2.1 剖面基本理化特征

研究剖面样品集中分布在上部风化壳(0~40 cm 左右),反映的是土壤风化成壤阶段的变化特征。图 2 展示了剖面 CK 和 KP 一些基本理化参数的变化,可知 2 个剖面的土壤均呈酸性,且剖面 KP 的酸性较剖面 CK 强,2 个剖面随土壤深度的逐渐增加 pH 值逐渐减小,酸性逐渐增强;密度在整个剖面中变化规律不太明显,呈现波动性;TOC 在 2 个剖面中总体呈逐渐减小的趋势,但剖面 KP 在 5 cm 处 TOC 突然变大,之后又恢复逐渐减小的趋势。2 个剖面的 pH 和 TOC 整体变化趋势基本保持一致,表明 2 个剖面的土壤为典型的酸性红土,同时 2 个剖面的性质存在着一定的相似性。

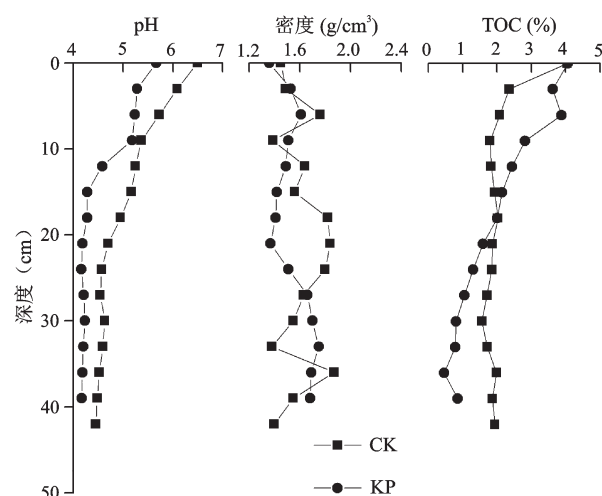


图 2 密度、pH、TOC 在 2 个剖面中的变化

Fig.2 The changes of pH, density and TOC in two profiles

2.2 土壤剖面主量元素氧化物分布特征

云南石林地区土壤剖面碳酸盐岩基岩中CaO所占比例最高,达55%左右,具有明显的含量优势;其他元素氧化物的含量急剧减少,2个剖面基岩中含量变化趋势大致相同,从高到低依次为:CaO>MgO>SiO₂>TFe₂O₃>Al₂O₃>TiO₂>Na₂O>K₂O>P₂O₅>MnO,其中2个剖面中SiO₂的含量略有差异,其余各元素含量变化略有波动,但相差不太大,说明该地区土壤中基岩具有较高的相似性,同时也存在着一定的差异性。

由于篇幅限制,表1仅列出了2个剖面土壤样品的统计量值。从中可知,剖面CK和KP土壤中主量元素氧化物含量较多的是SiO₂、Al₂O₃和TFe₂O₃,综合2个剖面来看,三者的含量总和达到75.60%~83.95%,其算术平均值为79.73%;其中SiO₂含量最多,占34.30%~51.84%,平均值为42.90%;其次Al₂O₃含量分布在19.07%~28.36%之间,平均为23.25%;三者中TFe₂O₃的含量最少,占11.47%~15.39%,平均值为13.58%;其它氧化物(K₂O、CaO、Na₂O、MgO等易溶组分)的含量相对偏低,依次为TiO₂(1.63%~1.86%)>K₂O(0.543%~0.89%)>MgO(0.403%~0.645%)>CaO(0.247%~0.631%)>P₂O₅(0.102%~0.16%)>MnO(0.039%~0.086%)>Na₂O(0.027%~0.077%),这说明该研究区在土壤风化过程中存在K、Ca、Na、Mg等元素的迁移淋溶现象。2个剖面内部各元素含量的变化比较微弱,从垂向来看,这些元素的分布具有一定

的规律性,表明研究剖面未有外来物质侵入,该研究区的红土风化剖面可能是由下伏基岩风化而来,一定程度上表现出原位风化的特征,同时剖面的元素组成对基岩有一定的继承性^[18]。另外,Al₂O₃和Fe₂O₃在下层土壤中的含量略高于表层,其原因可能为在强淋溶作用下Al、Fe元素部分向下迁移。表1显示2个剖面的CIA值非常接近,说明2个剖面所处的化学风化阶段较为相近。

2.3 土壤剖面稀土元素分布特征

对2个剖面不同深度处土壤样品与基岩的稀土元素(Rare Earth Element, REE)含量进行统计分析可知,29个风化层土壤样品的ΣREE平均值为410.2 μg/g,剖面CK、KP土壤样品中ΣREE的变化范围分别为439.2~584.7 μg/g、259.1~356.7 μg/g,算术平均值分别为514.81 μg/g、298.03 μg/g,2个剖面平均值远远高于中国土壤平均值163.86 μg/g^[21],也高于中国南方红壤中稀土元素平均值175.6 μg/g^[22]。由此可看出,2个剖面的ΣREE变化范围都比较大,同一剖面中不同深度的稀土元素含量存在较大差异,但2个剖面ΣREE的相对较高值基本处于同一深度处。基岩中ΣREE的含量分别为3.026 μg/g、1.421 μg/g,相较于土壤样品中稀土元素含量,基岩中稀土元素含量要低得多。剖面CK和剖面KP各深度处土壤样品的ΣREE均较基岩产生富集。这可能与母岩中稀土元素的含量有关,表明风化成土过程中土壤的发育对母岩有一定的继承性,使土壤中稀土元素含量较高;另外,剖面CK的稀土

表1 主量元素氧化物质量分数(%)

Table 1 The mass fraction of major element oxides (%)

剖面号	统计量	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TFe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	CIA
CK	最大值	40.59	28.36	15.39	0.890	0.077	0.522	0.645	0.086	1.860	0.160	96.460
	最小值	34.30	23.95	14.32	0.737	0.032	0.412	0.506	0.056	1.630	0.129	95.370
	平均值	37.41	26.03	14.78	0.814	0.044	0.449	0.563	0.065	1.748	0.147	96.192
	标准偏差	1.757	1.197	0.293	0.046	0.010	0.028	0.040	0.008	0.054	0.009	0.256
	变异系数	0.047	0.046	0.020	0.056	0.236	0.063	0.071	0.116	0.031	0.060	0.003
KP	最大值	51.84	21.44	13.5	0.628	0.044	0.631	0.464	0.076	1.820	0.145	96.650
	最小值	46.16	19.07	11.47	0.543	0.027	0.247	0.403	0.039	1.660	0.102	96.210
	平均值	48.78	20.27	12.30	0.579	0.036	0.363	0.426	0.057	1.744	0.117	96.454
	标准偏差	1.958	0.704	0.558	0.029	0.004	0.133	0.019	0.013	0.044	0.012	0.128
	变异系数	0.040	0.035	0.045	0.050	0.121	0.366	0.046	0.229	0.025	0.106	0.001
上陆壳(UCC)		66.00	15.20	5.00	3.400	3.900	4.200	2.200	0.080	0.650	0.150	—

注:上陆壳(UCC)原始数据来源于The Continental Crust: Its Composition and Evolution^[19]。TFe₂O₃表示Fe₂O₃和FeO二者之和;CIA=[Al₂O₃/(Al₂O₃+CaO*+K₂O+Na₂O)]×100(式中均为该元素氧化物的分子摩尔数,CaO*表示硅酸盐矿物中的摩尔质量,并不包括碳酸盐和磷酸盐矿物中的摩尔质量,CaO摩尔数大于Na₂O时,mCaO*=mNa₂O,CaO摩尔数大于Na₂O时,mCaO*=mCaO^[20]。

元素含量明显大于剖面KP,联系2个采样点所处位置可知:剖面CK位于岩溶盆地底部,剖面KP位于坡部,风化过程中,坡部的稀土元素由于雨水冲刷沉积于底部,从而导致底部稀土元素含量高于坡部。另外,剖面CK的轻稀土元素(LREE)与重稀土元素(HREE)比值为6.95~8.26,剖面KP为8.23~10.50,剖面CK的 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 值分布较为均一,而剖面KP随着土壤深度的增加有增高的趋势。

对稀土元素进行球粒陨石标准化计算^[19]并绘图(如图3)。由图3可知,2个剖面基岩和土壤的稀土元素球粒陨石标准化模式图非常相似,均呈现向右倾斜的趋势,曲线聚集成簇,相对于基岩而言,土壤剖面中风化层稀土元素含量比基岩中含量高很多,出现显著富集,剖面CK基岩中稀土元素含量高于剖面KP,同样土壤中稀土元素含量整体上也要比剖面KP高,说明石林地区土壤发育过程中,土壤剖面各层次具有显著的继承性。剖面CK在Ce和Eu处曲线呈现轻微向下凸的趋势,其中 $\delta\text{Eu}=0.69\sim0.83$, $\delta\text{Ce}=0.67\sim0.87$,两者都表现为轻微负异常。剖面KP则略有不同,其在Ce处无明显变化趋势,而在Eu处则为谷值, $\delta\text{Eu}=0.64\sim0.84$ 。综上,2个剖面均呈现Eu负异常,但Ce则表现不同,剖面CK为Ce负异常,剖面KP在Ce处无明显变化。

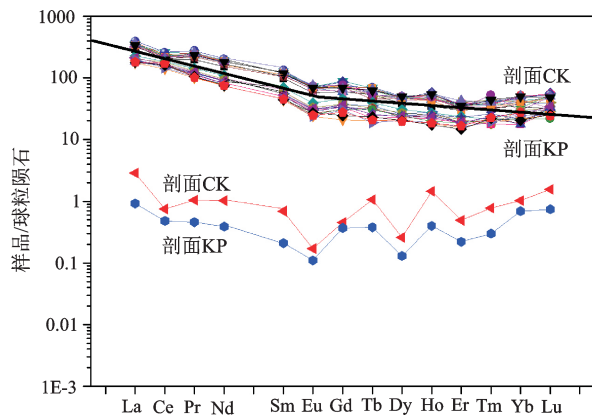


图3 剖面CK和剖面KP稀土元素(REE)球粒陨石标准化分布模式

Fig.3 The chondrite-normalized distribution patterns of REE in the profiles CK and KP

3 讨论

3.1 红土剖面化学风化强度及特征

化学风化是土壤圈与其他各圈层相互作用的

主要表现形式,也是表生元素地球化学循环的重要环节,化学蚀变指数(CIA)作为用来衡量沉积物化学风化强度的重要指标,已被广泛应用于研究中。CIA值越大,表明风化强度越大。2003年,冯连君在文章中指出:通常情况下,当 $50 < \text{CIA} < 65$ 时,体现为寒冷干燥的气候条件下初等的化学风化程度; $65 < \text{CIA} < 85$,体现为温暖湿润条件下中等的化学风化程度; $\text{CIA} > 85$,体现为炎热气候条件下强烈的化学风化强度^[23]。在前人研究基础上,选取与云南相邻的贵州省境内2个碳酸盐岩风化剖面进行对比,分别为平坝剖面^[24]和清镇剖面^[25];由图4可知,本文所研究的石林红土剖面CK和KP以及所选的2个对比剖面的CIA指数都比较高,基本上都达到90以上,均明显高于上陆壳(UCC)的平均值47.92,其中清镇剖面的CIA值最高,剖面CK和KP次之,平坝剖面CIA值最小;从各自剖面内部来看,平坝剖面CIA呈现逐渐变大的趋势,而剖面CK和剖面KP的CIA值非常接近,基本集中在96左右,清镇剖面CIA值分布也较为集中,基本都达到98以上,明显高于剖面CK、剖面KP和平坝剖面,总结以上不同地区土壤经历的化学风化强度,其顺序依次为:上陆壳(UCC) < 平坝剖面 < 石林红土剖面 < 清镇剖面。上陆壳(UCC)表示未受化学风化时的状态,平坝剖面、石林剖面 and 清镇剖面则基本进入强烈风化阶段,剖面在风化程度上表现出的共性也反映出南方温暖湿润的气候环境,表明3个地区的土壤可能基本经历了较为强烈的化学风化作用。

Na/K比值作为衡量样品中斜长石风化强度的参照指标,也可以用来表示沉积物的风化强度^[26]。因为K主要赋存于钾长石中,Na主要存在于斜长石中,钾长石风化淋溶的速率远远低于斜长石,所以Na/K比值与土壤剖面的风化强度呈现反比例关系^[27]。从图4中同样可以看出,3个地区土壤剖面的Na/K比值基本处于同一水平,其比值均低于0.08,反映出3个地区土壤风化程度均较高,其可能经历了相同的风化过程,这与CIA值显示的化学风化强度基本一致。综上,3个不同地区的土壤在风化强度上所体现出的相似程度可能表明其经历的化学风化过程存在一定的一致性。

A-CN-K三角图($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}^*\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$)可以清楚地展示出化学风化的不同阶段,以及各阶段部分主量元素的变化情况。根据元素之间活动性

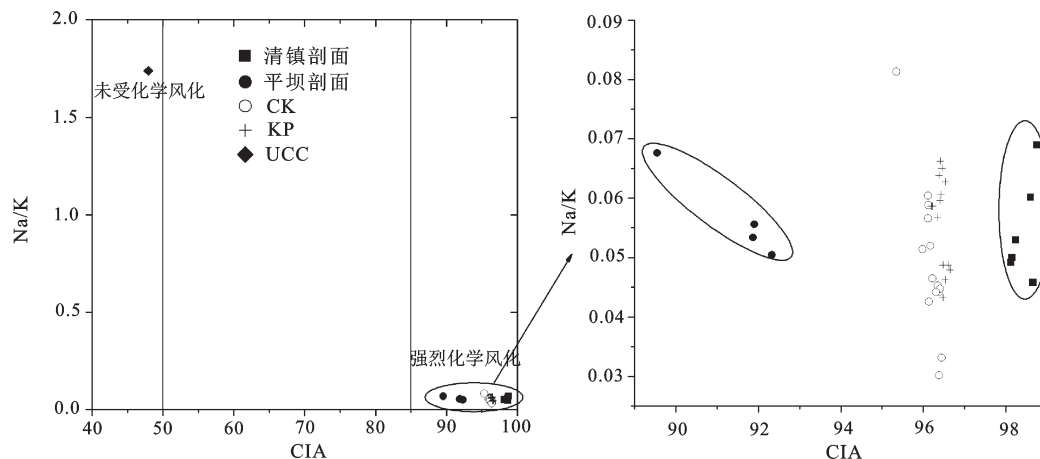


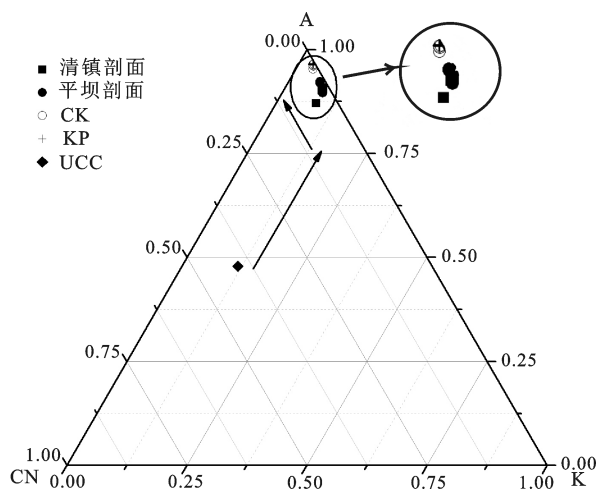
图4 石林红土剖面及其他沉积物CIA与Na/K关系散点图

Fig.4 Scatter diagram of CIA vs. Na/K molar ratio of the profiles in Shilin and other sediments

的差异,可以将化学风化过程大致分为3个阶段:初期去Na和Ca阶段、中期去K阶段和晚期去Si阶段^[28]。从图5可知,清镇剖面、平坝剖面以及石林剖面(CK和KP)的变化趋势基本与A-K平行,远离K端,靠近A端,距离UCC较远,表明这3个地区土壤剖面已经经历了前2个阶段,现在基本步入晚期脱Si富Fe阶段。所采剖面中的斜长石基本上风化殆尽,风化趋势转向平行于A-K连线,并且逐渐向A靠近,表现出明显的脱K富Al化特征,综上所述表明3个地区土壤经历了较为强烈的风化作用。本次研究所采取的2个石林剖面基本重合为一点,说明2个剖面经历了相似的风化过程,且2个剖面几乎靠近A端,说明该剖面中含K矿物基本完全分解。

3.2 土壤剖面稀土元素分异特征

稀土元素相较于其他活动性较强的元素,在环境中的地球化学行为相对比较稳定。Zr常作为研究元素迁移时的参比元素,其化学性质最为稳定, $\sum \text{REE}/\text{Zr}$ 比值可以用来作为衡量土壤风化过程中稀土元素绝对含量的变化情况。从图6可以看出,石林剖面CK和KP各自的LREE/HREE和 $\sum \text{REE}/\text{Zr}$ 比值变化范围相对比较集中,2个剖面分区明显,剖面KP的 $\sum \text{REE}/\text{Zr}$ 比值比剖面CK低,而LREE/HREE比值整体比剖面CK要高,即随着 $\sum \text{REE}/\text{Zr}$ 比值逐渐减少,LREE/HREE比值逐渐增加。这表明碳酸盐岩风化过程中,重稀土元素优先发生淋滤迁移,轻稀土元素迁移速率比重稀土元素迁移速率相对要慢,其原因是土壤风化过程

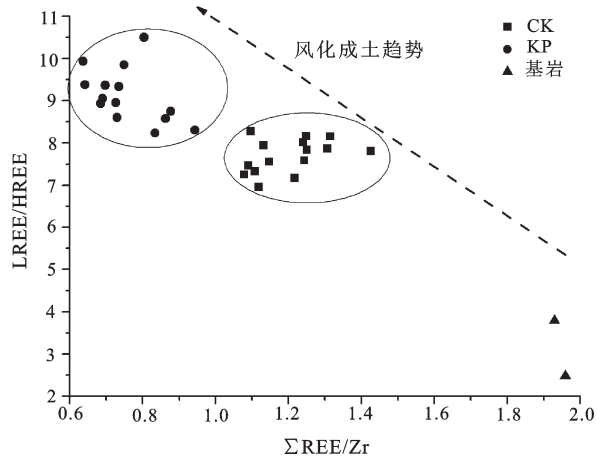


注:A,CN,K分别代表 Al_2O_3 , $\text{CaO}^*+\text{Na}_2\text{O}$, K_2O 的分子比,箭头表示化学风化的不同阶段。

图5 石林红土剖面及其它地区沉积物化学风化趋势的A-CN-K三角图

Fig.5 A-CN-K ternary diagram at the profiles in Shilin and other sediments

中,重稀土元素更容易在溶液中形成重碳酸盐及有机络合物,从而随溶液优先发生迁移;相反轻稀土元素易被粘土吸附,从而使两者发生明显分异,即轻稀土元素相对富集,重稀土元素相对亏损。剖面CK和KP因其所处位置有所差异,LREE/HREE和 $\sum \text{REE}/\text{Zr}$ 比值也表现出明显的不同,剖面CK位于岩溶盆地底部,而剖面KP位于坡部,坡部中淋滤出的重稀土元素容易在底部聚集,因此底部剖面CK较坡部剖面KP的LREE/HREE比值要低。

图6 $\Sigma\text{REE}/\text{Zr}$ 与 LREE/HREE 关系Fig.6 Relationship between $\Sigma\text{REE}/\text{Zr}$ and LREE/HREE

稀土元素 Y 和 Ho 具有相同的离子半径和配位数,在环境地球化学过程中其行为表现出很多相似之处^[29]。但是,在风化过程中,Y 和 Ho 之间会发生显著分异,其原因在于 Ho 与有机质或 HCO_3^- 的结合能力比 Y 强,而 Y 在水-岩界面反应中容易吸附在固体颗粒上^[30],造成 Ho 更容易被淋滤,风化过程中 Y/Ho 比值出现增加趋势。图 7 中,石林两个红土剖面土壤样品的 Y/Ho 和 Er/Ho 比值分布相对集中,且所有样品的 Y/Ho 和 Er/Ho 比值均低于 UCC。从基岩到土样这一过程中,Y/Ho 和 Er/Ho 比值不断增加,2 个剖面各自样品之间呈现一定正相关性,如图 7b、7c 所示。图中箭头一定程度上可以反映出该地区土壤的化学风化趋势,即从基岩到土壤的化学风化过程。

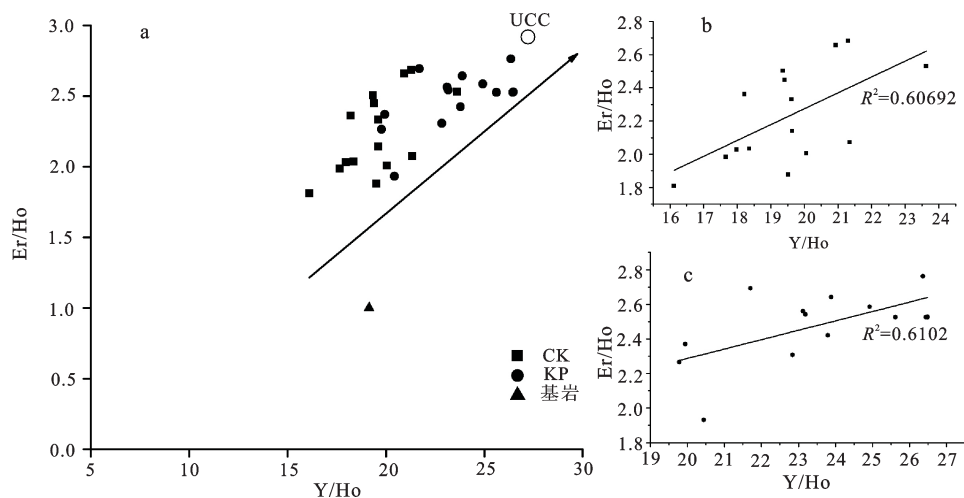


图7 Y/Ho 与 Er/Ho 关系

Fig.7 Relationship between Y/Ho and Er/Ho

4 结论

1) 云南石林地区 2 个土壤剖面的主量元素氧化物含量变化具有极大的相似性,表现在:碳酸盐岩基岩中 CaO 所占比例最高,相比其他元素具有明显的含量优势;而在土壤中含量则以 SiO_2 、 Al_2O_3 和 TFe_2O_3 (包括 FeO 和 Fe_2O_3) 为主。2 个剖面各自内部从土壤上层到下层各元素含量变化较不明显,只有 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 在下层土壤中的含量略高于表层。

2) 通过对化学蚀变指数 (CIA) 与 Na/K 比值关系图以及 A-CN-K 三角图分析发现:石林地区 2 个剖面均经历了温暖湿润环境下的强烈化学风化作用,与贵州清镇剖面和平坝剖面的化学风化程度基本处于同一水平。

3) 云南石林地区土壤中稀土元素总量变化范围较广,其分布受母岩的影响较为明显,土壤中稀土元素的分布模式继承了母岩的特征,土壤中稀土元素的含量远远大于母岩中稀土元素的含量。但 2 个剖面轻重稀土分异存在着一定差别,石林剖面 CK 和 KP 各自的 LREE/HREE 和 $\Sigma\text{REE}/\text{Zr}$ 比值变化范围相对较集中,2 个剖面分区明显,轻重稀土元素分异程度存在一定差别。2 个剖面的 Ce 和 Eu 异常情况也存在着一定差异,剖面 CK 在 Ce 和 Eu 处都表现为负异常,但剖面 KP 在 Ce 处无明显变化,在 Eu 处表现为负异常。

4) 2 个剖面元素组成及含量变化基本保持一致,表明此地土壤在演化过程中受外来物质影响程度较小。

参考文献(References):

- [1] 刘文景, 刘丛强, 赵志琦, 等. 喀斯特地区风化与成土过程特征: 黄壤和石灰土剖面Sr同位素地球化学研究[J]. 地球环境学报, 2011, 2(2): 331-336. [Liu Wenjing, Liu Congqiang, Zhao Zhiqi et al. The weathering and soil formation process in karstic area, southwest China: A study on Strontium isotope geochemistry of yellow and limestone soil profiles. Journal of Earth Environment, 2011, 2(2): 331-336.]
- [2] 张玉芬, 李长安, 熊德强, 等. “巫山黄土”氧化物地球化学特征与古气候记录[J]. 中国地质, 2013, 40(1): 352-360. [Zhang Yufen, Li Changan, Xiong Deqiang et al. Oxide geochemical characteristics and paleoclimate records of "Wushan loess". Geology in China, 2013, 40(1): 352-360.]
- [3] 张玉芬, 李长安, 邵磊, 等. “巫山黄土”的稀土元素特征与成因[J]. 地球科学-中国地质大学学报, 2013, 38(1): 181-187. [Zhang Yufen, Li Changan, Shao Lei et al. REE compositions of the "wushan loess" and its origin. Earth Science - Journal of China University of Geosciences, 2013, 38(1): 181-187.]
- [4] 毛龙江, 黄春长, 庞奖励. 泾河中游地区全新世成壤环境演变研究[J]. 地理科学, 2005, 25(4): 478-483. [Mao Longjiang, Huang Chunchang, Pang Jiangli. Holocene environmental change of pedogenesis in the middle reaches of the Jinghe River Basin. Scientia Geographica Sinica, 2005, 25(4): 478-483.]
- [5] 李胜利, 黄春长, 庞奖励, 等. 颖河上游全新世黄土-古土壤物质来源研究[J]. 地理科学, 2008, 28(4): 559-564. [Li Shengli, Huang Chunchang, Pang Jiangli et al. Material source of the Holocene aeolian loess-paleosol in the upper reaches of the Yinghe River. Scientia Geographica Sinica, 2008, 28(4): 559-564.]
- [6] 杨红瑾, 黄春长, 庞奖励, 等. 宁夏长城塬全新世黄土-土壤剖面元素地球化学特征研究[J]. 地理科学, 2010, 30(1): 134-140. [Yang Hongjin, Huang Chunchang, Pang Jiangli et al. Geochemical characteristics of Holocene loess-soil profile on Changchengyuan loess tableland of Ningxia. Scientia Geographica Sinica, 2010, 30(1): 134-140.]
- [7] 牛晓露, 庞奖励, 黄春长, 等. 陕西周原地区全新世黄土-古土壤序列风化程度研究[J]. 干旱区研究, 2011, 28(2): 306-312. [Niu Xiaolou, Pang Jiangli, Huang Chunchang et al. Study on weathering degree of holocene loess-paleosol sequence in the zhoushan region, Shaanxi province. Arid Zone Research, 2011, 28(2): 306-312.]
- [8] 高鹏坤, 庞奖励, 黄春长, 等. 陕西省丹凤县茶房村黄土-古土壤剖面风化程度及对气候变化的响应[J]. 中国沙漠, 2014, 34(5): 1248-1253. [Gao Pengkun, Pang Jiangli, Huang Chunchang et al. Weathering intensity of the chafangcun loess-paleosol profile in Shaanxi, China and its response to climate change. Journal of Desert Research, 2014, 34(5): 1248-1253.]
- [9] Ji H B, Wang S J, Ouyang Z Y 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(1/2): 1-27.
- [10] Ji Hongbing, Wang Shijie, Ouyang Ziyuan et al. Geochemistry of red residua underlying dolomites in karst terrains of Yunnan-Guizhou plateau: The mobility of rare earth elements during weathering[J]. Chemical Geology, 2004, 203(1): 29-50.
- [11] 刘英超, 杨竹森, 田世洪, 等. 云南省中西部红色风化壳中铂族元素分布特征[J]. 地质学报, 2011, 85(2): 272-281. [Liu Yingchao, Yang Zhusen, Tian Shihong et al. Geochemical characters of Platinum group elements of the regoliths in the Mid-west of Yunnan Province. Acta Geologica Sinica, 2011, 85(2): 272-281.]
- [12] 朱丽东, 周尚哲, 李凤全, 等. 南方更新世红土氧化物地球化学特征[J]. 地球化学, 2007, 36(3): 295-302. [Zhu Lidong, Zhou Shangzhe, Li Fengquan et al. Geochemical behavior of major elements of Pleistocene red earth in South China. Geochimica, 2007, 36(3): 295-302.]
- [13] Lu Shenggao, Wang Siyuan, Chen Yuyin. Palaeopedogenesis of red palaeosols in Yunnan Plateau, southwestern China: Pedogenical, geochemical and mineralogical evidences and palaeoenvironmental implication[J]. Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology, 2015, 420: 35-48.
- [14] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000. [Bao Shidan. Soil Agro-chemical Analysis. Beijing: China Agriculture Press, 2000.]
- [15] 王敏, 南春波, 王占华, 等. NY/T 1377-2007, 土壤pH的测定[S]. 中国农业出版社, 2007. [Wang Min, Nan Chunbo, Wang Zhanhua et al. NY/T 1377-2007, Determination of pH in soil. China Agriculture Press, 2007.]
- [16] NF X31-510-1993, 土质. 土块密度的测定. 石蜡涂层法[S]. 法国标准化协会, 1993. [NF X31-510-1993, Determination of density of clods. Paraffin coating method. Association Francaise de Normalisation, 1993.]
- [17] 李冰, 杨红霞, 刘崴. GB/T 14506.30-2010, 硅酸盐岩石化学分析方法第30部分: 44个元素量测定[S]. 中国标准出版社, 2010. [Li Bing, Yang Hongxia, Liu Wei. GB/T 14506.30-2010, Methods for chemical analysis of silicate rocks-Part 30: Determination of 44 elements. China Standards Press, 2010.]
- [18] 王世杰, 季宏兵, 欧阳自远, 等. 碳酸盐岩风化成土作用的初步研究[J]. 中国科学: D辑, 1999, 29(5): 441. [Wang Shijie, Ji Hongbing, Ou Yang Ziyuan et al. Preliminary study on weathering and pedogenesis of carbonate rock. Science in China, 1999, 29(5): 441.]
- [19] Taylor S R, McLennan S M. The continental crust: its composition and evolution[J]. Journal of Geology, 1985, 94(4): 289-311.
- [20] McLennan S M. Weathering and global denudation[J]. Journal of Geology, 1993, 101(2): 295-303.
- [21] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990. [China national environmental monitoring centre. Background values of soil elements in China. Beijing: China Environmental Science Press, 1990.]
- [22] 杨元根, 刘丛强, 袁可能, 等. 南方红土形成过程及其稀土元素地球化学. 第四纪研究, 2000, 20(5): 469-480. [Yang Yuangen,

- Liu Congqiang, Yuan Keneng et al. Laterite for formation process in southern China and its rare earth element(REE) geochemistry. *Quaternary Sciences*, 2000, 20(5):469-480.]
- [23] 冯连君,储雪蕾,张启锐,等.化学蚀变指数(CIA)及其在新元古代碎屑岩中的应用[J].*地学前缘*,2003,10(4):539-544.[Feng Lianjun, Chu Xuelei, Zhang Qirui et al.CIA(Chemical Index of Alteration) and its applications in the neoproterozoic clastic rocks.*Earth Science Frontiers*, 2003, 10(4): 539-544.]
- [24] 曹万杰,季宏兵,朱先芳,等.贵州高原地区典型风化剖面地球化学特征及其对比研究[J].*中国岩溶*, 2012, 31(2): 131-138. [Cao Wanjie, Ji Hongbing, Zhu Xianfang et al. Contrast of geochemical features of the typical weathered profiles in Guizhou Plateau. *Carsologica Sinica*, 2012, 31(2): 131-138.]
- [25] 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. [Zhang Li, Ji Hongbing, Gao Jie et al. Geochemical characteristics of major, trace and rare earth elements in typical carbonate weathered profiles of Guizhou Plateau. *Geochimica*, 2015, 44(4): 323-336.]
- [26] 陈英勇,李徐生,韩志勇,等.镇江下蜀土剖面的化学风化强度与元素迁移特征[J].*地理学报:英文版*, 2008, 18(3): 341-352. [Chen Yingyong, Li Xusheng, Han Zhiyong et al. Chemical weathering intensity and element migration features of the Xiashu loess profile in Zhenjiang, Jiangsu Province. *Journal of Geographical Sciences*, 2008, 18(3): 341-352.]
- [27] 陈旸,陈骏,刘连文.甘肃西峰晚第三纪红粘土的化学组成及化学风化特征[J].*地质力学学报*, 2001, 7(2): 167-175. Chemical composition and characterization of chemical weathering of late tertiary red clay in Xifeng, Gansu Province. *Journal of Geomechanics*, 2001, 7(2): 167-175.]
- [28] Nesbitt H W, Young G M. Early proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites [J]. *Nature*, 1982, 299(5885): 715-717.
- [29] Nozaki Y, Lerche D, Alibo D S et al. The estuarine geochemistry of rare earth elements and Indium in the Chao Phraya River, Thailand[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(64): 3983-3994.
- [30] Kawabe I, Kitahara Y, Naito K. Non-chondritic Yttrium/Holmium ratio and lanthanide tetrad effect observed in pre-Cenozoic limestones[J]. *Geochemical Journal*, 1991, 25(1): 31-44.

Element Geochemistry Characteristic of the Red Soil Weathering Profiles in the Karst Basin

Zhang Xiaojuan¹, Ji Hongbing², Feng Xiaojing¹, Wen Yuehua¹, Zhang Tao¹, Xiong Kai¹

(1. College of Resource Environment and Tourism, Capital Normal University, Beijing 100048, China; 2. College of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Shilin is located in the east of Yunnan Province, where the red soil is widely distributed. The carbonate weathering profiles in Shilin are selected as the main studying objects. The study on the geochemical behaviors of the major elements and rare earth elements (REE) in the unique terrain about the karst basin may provide a reference for elements geochemical behaviors in the weathering crust. The results indicate that the composition of the main elements in the weathering crust in Shilin have good consistency. According to the analysis of the relationship between the chemical index of alteration (CIA) and the Na/K ratio, and the A-CN-K ternary diagram ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}^*+\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$), it shows that the two profiles in Shilin have both experienced strong chemical weathering under the warm and humid environment. There is a wide variation range and a higher content about the REE total composition in Shilin. The REE content in the profiles is higher than that in the bedrock. The REE distribution patterns of two profiles show a high similarity and inherit the characteristics from the bedrock. The chondrite-normalized distribution patterns in two profiles both show slight negative Eu-anomalies. However, the profile CK shows a negative Ce-anomaly, where the profile KP has no obvious changes. The change of the composition and content of the two profiles is consistent, which indicates that the soil is less affected by the other material. There are some similarities about the element characteristics between the weathering crust and the bedrock, which have an important meaning in the study of source characteristics and in-situ weathering.

Key words: Karst basin; red soil; element geochemistry