

doi:10.3799/dqkx.2016.017

渝东北黑色页岩元素迁移特征及化学风化程度

巫锡勇^{1,2}, 凌斯祥¹, 任勇¹, 廖昕^{1*}, 赵思远¹, 李晓宁^{1,3}

1.西南交通大学地球科学与环境工程学院, 四川成都 611756

2.西南交通大学高速铁路线路工程教育部重点实验室, 四川成都 610031

3.西南科技大学土木与建筑学院, 四川绵阳 621010

摘要: 黑色页岩是富含有机质和硫化矿物的特殊沉积岩,但人们对其风化过程的元素活动性及矿物风化机制关注较少.为探讨不同地形位置的黑色页岩化学风化过程,采集了渝东北城口某山脊(A)、近山顶(B)和沟谷(C)的下寒武统水井沱组黑色页岩风化剖面岩样,利用XRD、XRF和化学分析手段对采集样品的矿物成分、主量元素进行测定分析.元素和矿物的质量迁移系数(τ)和质量迁移通量($M_{j,flux}$)的计算结果表明,黑色页岩风化过程中Ca、Mg和Na元素具有明显的贫化现象,近地表处存在Al元素的富集现象;矿物成分方面,黄铁矿和有机质氧化后形成的酸性水环境,造成方解石、白云石、斜长石等不稳定矿物溶解,并生成含水石膏、铁质氧化物、黏土矿物等次生矿物.不同赋存位置的黑色页岩风化程度有所差异,Na/K-CIA、K/Ca^{*}-Al/Na、A-CN-K和A-CN-K-FM图解显示:A剖面处于脱Ca过程的初级风化阶段,B剖面处于脱Ca、Na初期的初等—中等风化阶段,C剖面已发生脱Ca、Na过程,并伴随脱Si作用的中等—强烈风化阶段,结合不同风化指数(如:CIA、CIW、PIA、MW-PI等),得出各剖面的化学风化强弱程度依次为C>B>A.

关键词: 黑色页岩;化学风化;元素迁移;矿物转变;风化指数;地球化学;岩石学.

中图分类号: P595; P642.5

文章编号: 1000-2383(2016)02-0218-16

收稿日期: 2015-09-13

Elemental Migration Characteristics and Chemical Weathering Degree of Black Shale in Northeast Chongqing, China

Wu Xiyong^{1,2}, Ling Sixiang¹, Ren Yong¹, Liao Xin^{1*}, Zhao Siyuan¹, Li Xiaoning^{1,3}

1.Faculty of Geosciences and Environmental Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 611756, China

2.Key Laboratory of High-Speed Railway Engineering of the Ministry of Education, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China

3.School of Civil Engineering and Architecture, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China

Abstract: Black shales are special sedimentary rocks that contain significant amounts of organic matter and sulfide minerals; whereas, less is known about the elemental mobility and weathering mechanism in black shales during chemical weathering. For understanding the chemical weathering processes of black shale in different geographic locations, a number of Shuijingtuo Formation black shale samples were collected from three weathering profiles, namely, profile A (mid-ridge), profile B (near mountaintop), and profile C (valley) at Chengkou County, northeastern Chongqing Province in this study. The major element concentration, mineral composition, and bulk density of each sample were analyzed by XRF, XRD and chemical analysis methods. The results of geochemical analysis indicate that these weathering profiles were significantly depleted of Ca, Mg and Na in all samples but enriched in Al on the surface weathering zone by calculated mass transfer coefficient (τ) and mass transfer flux ($M_{j,flux}$) in all samples. From the perspective of mineralogy, the calcite, dolomite and plagioclase were dissolved in acid solution produced from pyrite and organic matter, and the illite, gypsum and Fe-oxides were formed during chemical weathering process. From the graphical representations of Na/K-CIA, K/Ca^{*}-Al/Na, A-CN-K, and A-CN-K-FM show that profile A is located in the weak chemical weathering stage of Ca removal. Profile B has reached the weak to

基金项目: 国家自然科学基金项目(Nos.41172261,41472256,41502269,51348003);四川省科技支撑计划项目(No.2012SZ0051);西南交通大学博士创新基金项目(No.2015-40);轨道交通行业拔尖创新人才培养项目(No.2012-19).

作者简介: 巫锡勇(1963—),男,教授,博士生导师.主要从事岩石风化及其工程特性评价、特殊岩土工程研究.E-mail: wuxiyong@126.com

*** 通讯作者:** 廖昕, E-mail: xinliao@swjtu.edu.cn

引用格式: 巫锡勇,凌斯祥,任勇,等.2016.渝东北黑色页岩元素迁移特征及化学风化程度.地球科学,41(2):218-233.

moderate chemical weathering stage and being initial stage of Ca and Na removal. Profile C has undergone the early stage of Ca and Na removal, and reached the Si removal (desilication) stage of moderate to strong chemical weathering. Different chemical weathering indexes of CIA, CIW, PIA, and MWPI were calculated in three profiles, showing that the chemical weathering sequence in all profiles is $C > B > A$.

Key words: black shale; chemical weathering; element migration; mineral transformation; chemical weathering index; geochemistry; petrology.

0 引言

黑色页岩是富含有机质(有机碳等)和硫化物矿物(黄铁矿等)的特殊沉积岩,主要形成于还原性的海相环境中(彭渤等,2005;余昌训等,2009; Sáez *et al.*, 2011).岩石化学风化是改变地表过程的一种主要方式,也是元素地球化学循环的重要组成部分.黑色页岩的风化作用以化学风化为主,所含的硫化物矿物及有机质在富氧表生环境下易形成侵蚀性较强的酸性水,生成二水石膏、含水泻利盐等膨胀性硫酸盐矿物,以及伊利石、蒙脱石等黏土矿物.酸性水对岩石矿物颗粒的腐蚀导致黏土矿物颗粒间摩擦力减弱,而造成岩体物理力学性质劣化,影响岩体宏观工程性质(巫锡勇等,2008;Liao *et al.*, 2012).除此之外,黑色页岩的风化作用还会对其区域内的混凝土等材料产生破坏效应(巫锡勇等,1998),不利于边坡稳定性,危及工程建筑安全(Yamasaki and Chigira, 2011).同时,黑色页岩中的重金属元素会随着风化释放而污染周围水体与土壤(Peng *et al.*, 2004, 2007;谢淑容等,2008;Yu *et al.*, 2012).

在岩石化学风化研究领域,前人主要集中于火成岩(White *et al.*, 2002;Maulana *et al.*, 2014;付伟等,2014)、变质岩(Yamasaki and Chigira, 2011)、矿床(江满容等,2015)和不同风化土(邱世藩等, 2014)的元素迁移、矿物转变、风化成壤磁化率等方面,同时对黑色页岩也进行了相关研究(彭渤等, 2005, 2009;巫锡勇等, 2008; Xu *et al.*, 2013).巫锡勇等(1998)和廖昕等(2013)对黑色岩层风化过程中酸性水的形成与侵蚀作用,以及地下水的运动特征进行了研究;彭渤等(2005, 2009)、余昌训等(2009)、宋照亮(2009)和 Xu *et al.*(2013)对湖南黑色页岩风化土壤的元素地球化学行为,特别是重金属环境污染问题进行了详细研究; Tuttle and Breit(2009)对肯塔基州黑色页岩风化过程中不同风化带的矿物组成序列进行了研究,同时 Petsch *et al.*(2005)对该地区黑色页岩风化中的有机质形态及相关效应进行了研究.在不同地貌条件下的岩石风化研究方面,

Anderson *et al.*(2002)对俄勒冈海岸山脉不同地形位置的始新统砂岩进行了物理剥蚀、化学风化速率及流域溶质通量的研究; Jin *et al.*(2010, 2013)和 Brantley *et al.*(2013)对宾夕法尼亚州页岩山内不同地形位置的黑色页岩风化过程的矿物转变、风化速率、水文地球化学等方面进行了研究.以上学者主要关注黑色页岩风化过程中黄铁矿氧化、酸性水特征、矿物序列转变等内容,而对元素迁移活性及矿物风化机制的关注较少,这些方面还需进行进一步研究.本文通过对渝东北城口地区下寒武统水井沱组黑色页岩风化剖面的矿物成分、主量元素等方面的研究,探讨黑色页岩风化过程的元素活性、矿物转变过程及风化程度,进一步加深对黑色页岩风化机制的认识,对环境污染防治和潜在工程地质威胁等问题起到一定指导借鉴作用.

1 地质背景与样品采集

研究区位于重庆城口县,以城巴深断裂为分界, NE 侧为秦岭造山带的北大巴山褶皱带, SW 侧为扬子板块的南大巴山凹陷束和城巴断块(Zeng *et al.*, 2010).城口为低山河谷地貌,年均气温为 13.8 °C, 年均降水量为 1 261 mm, 属亚热带湿润季风气候.取样位置位于城口县城北西侧约 1 km 处(图 1), 样品为下寒武统水井沱组上段黑色页岩, 选取 3 个剖面 and 1 个参照点, A、B、C 剖面为新鲜开挖的路堑边坡, 且分别位于山脊中部、近山顶和沟谷处, 参照点(SS)位于开挖约 10 a 的边坡(图 1).野外通过目测颜色、裂隙及颗粒形态对各剖面分层描述, 从地表风化层至母岩描述如下: (1) 浅黄色或黄棕色, 无层理, 呈散体结构, 近地表处具有植物根系, 为风化层(氧化层); (2) 灰黑色或棕黑色, 呈片状, 层理不明显, 裂隙发育, 为半风化层(溶解-淋积层); (3) 黑色, 层理、垂直裂隙较为发育, 呈碎裂结构, 为风化岩体的过渡层; (4) 黑色, 具有少量节理裂隙和明显的层理构造且 ICV 值大于 1, 为原岩.野外采样时, 为避免外来污染, 对 A、B、C 剖面先用铁铲去除表层浮土,

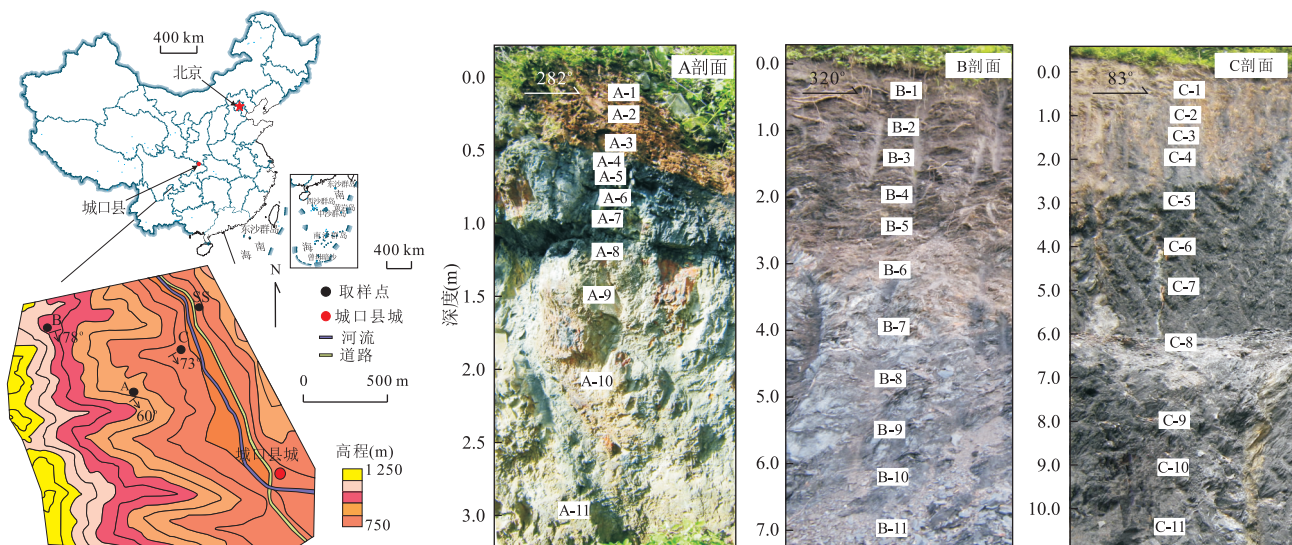


图 1 城口下寒武统水井沱组黑色页岩采样位置地形图及剖面

Fig.1 Sampling location and profile photo of Shuijingtuo Formation black shale, Lower Cambrian at Chengkou County

中国地图据中华人民共和国地图(1:20 000 000),2014,星球地图出版社,北京

向里挖 3 cm 后,遵循下疏上密的原则,按刻槽法由下至上依次取样,C-oxide 样品位于 C 剖面约 5.00 m 处的渗水点,样品为附着于黑色页岩表面的黄色渗水沉积物,并在 SS 点处去除表面污染样品后,选择 4 组岩石碎片,作为对比样品。笔者本次共采集 38 件样品,采集后装入聚乙烯塑料袋内进行密封,编号及分层见表 1。

2 分析及实验结果

2.1 矿物成分分析

样品采集后剔除植物残体与杂质,置于 60 °C 烘箱干燥后运用玛瑙研钵进行研磨处理,并用 200 目 (<75 μm) 尼龙筛过筛处理,充分混合备用。对黑色页岩的主要矿物进行成分测试时,选取适量岩石粉末利用 D/MAX-2500 型 X 射线衍射仪 (XRD, Cu-Kα 靶辐射, Ni 滤光, $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$) 进行分析测试,扫描角度 2θ 为 $2^\circ \sim 80^\circ$,扫描速度为 $0.02^\circ/2\theta/\text{s}$,电压为 40 kV,电流为 250 mA。运用 Jade 软件对 XRD 测试数据进行分析,通过全谱拟合法对矿物进行百分含量计算。由化学处理法得到的二硫化物和硫酸盐含量,分别用于修正 XRD 结果中的黄铁矿和石膏的百分含量,其结果列于表 1。

2.2 化学成分分析

将岩石粉末样品分为两份,第一份进行元素测试,运用 PANalytical Axios Max 型 X 射线原子荧光

光谱仪 (XRF) 分析,适量岩石粉末置于恒重坩埚中,于马弗炉中逐渐加温至 900 °C,保温 2 h 后冷却,测试样品烧失量;称取 0.9 g 高温灰化后的样品,加入 1.0 g NH_4NO_3 和 9.0 g 硼酸盐 (质量比为 1:1 的 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{LiBO}_2$) 的混合溶剂,置于铂金坩埚 (Pt 质量分数为 95%, Au 质量分数为 5%) 中,在熔样机上熔样压饼后,进行 XRF 测试。在整个测试过程中以全岩分析为基础,运用国家标准物质 (SARM-3, SARM-32 和 SARM-45) 和空白样进行监控。除 SO_3 和 Fe_2O_3 的精度小于 3.6% 之外,其余元素精度均小于 0.5%。另一份样品测试其中的硫酸盐 (SO_4^{2-})、单硫化物 (S^{2-}) 和二硫化物 (S_2^{2-}) 含量,所得数据可用于修正石膏、黄铁矿含量。

2.3 矿物组成

研究区黑色页岩的矿物百分含量见表 1。在各样品中,原生矿物为石英、斜长石、方解石、白云石和黄铁矿,次生矿物为白云母、石膏、伊利石、蒙脱石和针铁矿。各剖面的主要矿物百分含量随深度与风化程度变化具有不同特征。A 剖面中,石英含量为 17.3%~27.6%;斜长石的含量为 13.4%~32.1%,在 0.45 m 和 1.10~2.10 m 的含量分别为 17.3% 和 13.4%~18.1%,小于母岩含量 (23.7%),说明斜长石发生了溶解淋滤作用;方解石 (<5.4%)、白云石 (<4.4%) 和黄铁矿 (0.32%~7.16%) 的含量基本随深度减小而减小;白云母含量为 16.4%~44.1%,在 0.85 m 的含量为 16.4%,小于母岩含量,其余深度的白云母含量都大于母岩含量 (17.6%);伊利石的

表1 城口下寒武统黑色页岩各剖面矿物成分

Table 1 Mineral concentrations of black shales in all profiles at Chengkou County

分层	序号	深度 (m)	石英 (%)	斜长石 (%)	方解石 (%)	白云石 (%)	伊利石 (%)	白云母 (%)	蒙脱石 (%)	磷灰石 (%)	石膏 ^a (%)	黄铁矿 ^a (%)
风化层	A-1	0.10	24.6	20.4	—	—	23.5	31.2	—	—	0.29	0.32
	A-2	0.25	27.5	24.4	—	—	23.8	23.4	—	—	0.46	0.85
	A-3	0.45	18.9	17.3	1.0	1.1	17.6	44.1	—	—	0.81	0.59
半风化层	A-4	0.55	27.5	24.8	—	—	18.4	29.3	—	—	1.83	0.57
	A-5	0.65	27.6	28.6	—	—	20.5	21.8	—	—	1.28	0.46
	A-6	0.75	26.1	32.1	—	—	19.6	21.2	—	—	1.16	0.72
	A-7	0.85	26.8	24.9	—	—	20.1	16.4	—	—	8.74	3.05
过渡层	A-8	1.10	18.4	14.2	2.4	2.5	12.4	41.2	—	—	6.90	3.65
	A-9	1.50	17.3	13.4	1.8	2.2	13.2	39.3	—	—	5.15	6.42
	A-10	2.10	20.5	18.1	5.4	3.0	22.0	21.0	—	—	2.81	6.35
母岩	A-11	3.00	22.5	23.7	3.9	4.4	20.1	17.6	—	—	0.13	7.16
风化层	B-1	0.50	41.4	6.1	—	2.0	40.9	—	9.1	—	0.50	0.36
	B-2	1.00	42.3	5.7	2.4	0.8	43.5	—	6.0	—	0.38	0.84
	B-3	1.50	40.6	5.4	2.0	—	42.6	—	7.5	—	0.07	2.49
半风化层	B-4	2.00	42.4	6.2	—	—	38.3	10.2	3.6	—	0.15	3.11
	B-5	2.50	24.7	5.8	—	—	39.3	25.7	3.0	—	0.19	1.54
	B-6	3.20	20.4	21.5	—	—	26.7	30.5	—	—	0.27	3.90
	B-7	4.00	24.6	17.3	4.0	1.3	25.1	25.6	—	—	0.14	3.46
过渡层	B-8	4.80	13.7	24.1	1.4	1.9	16.5	31.2	3.3	—	0.18	6.20
	B-9	5.50	15.9	33.3	2.2	1.8	17.2	21.6	—	—	0.14	6.22
	B-10	6.20	25.6	22.3	2.9	3.4	17.1	19.2	—	—	0.07	6.81
母岩	B-11	7.00	31.7	20.2	3.8	5.2	15.0	15.4	—	—	0.04	8.88
风化层	C-1	0.50	26.3	2.1	—	7.8	12.3	52.8	—	—	0.47	0.18
	C-2	1.00	30.8	2.3	—	—	14.6	50.9	—	—	0.41	0.58
	C-3	1.50	36.3	2.2	0.8	—	13.3	47.4	—	—	0.37	0.48
半风化层	C-4	2.00	35.3	2.3	—	—	12.4	50.3	—	—	0.64	1.05
	C-5	3.00	33.9	1.6	—	—	16.5	46.2	—	—	0.97	2.96
	C-6	4.00	33.7	1.5	1.2	—	18.8	38.5	—	—	1.97	4.12
	C-7	5.00	32.4	1.3	2.0	—	20.0	40.4	—	—	1.08	3.43
	C-8	6.20	32.7	1.7	1.0	—	14.4	44.2	—	—	0.69	5.31
过渡层	C-9	8.00	41.4	1.5	8.8	4.4	13.5	17.0	—	8.4	0.48	4.32
	C-10	9.00	41.3	2.2	11.5	8.4	13.8	13.3	—	3.5	0.04	5.99
母岩	C-11	10.50	40.4	2.0	17.2	13.1	4.7	10.0	—	5.5	0.12	5.32
?	C-oxide ^b	?	18.5	—	—	—	18.1	6.9	—	—	—	0.19
页岩碎片	SS-1	0.00	43.0	5.8	—	9.6	19.8	18.1	—	—	0.97	0.97
	SS-2	0.00	41.3	8.0	—	—	21.2	19.5	10.0	—	1.09	1.27
	SS-3	0.00	37.8	9.4	—	—	20.1	12.7	4.0	—	16.09	0.49
	SS-4	0.00	39.3	6.0	—	—	15.0	18.4	8.9	—	11.14	1.34

注:“—”表示低于XRD的检测限, $<0.5\%$;"?"表示C-oxide样品为未知分层;a.石膏和黄铁矿的百分含量分别由硫酸盐、二硫化物的含量来修正;b.C-oxide含有56.5%针铁矿,未在表中列出。

含量为13.2%~23.8%,在1.10~1.50 m处于较低水平(12.4%~13.2%),小于母岩含量(20.1%);石膏的含量为0.13%~8.74%,风化层的含量为0.29%~0.81%,而半风化层和过渡层的含量分别为1.16%~8.74%和2.81%~5.15%,说明A剖面的石膏在半风化层和过渡层中产生明显富集作用。B剖面中,石英含量为13.7%~42.4%,在2.50~6.20 m的半风化层和过渡层内石英含量为13.7%~25.6%,小于母岩含量(31.7%),而风化层含量

(40.6%~42.3%)则大于母岩含量;斜长石在0.50~2.50 m的含量为5.4%~6.2%,明显小于在3.20~7.00 m的含量(17.3%~33.3%);方解石含量 $<4.0\%$,且在风化层和半风化层基本未检测出方解石;白云石($<5.2\%$)和黄铁矿(0.36%~8.88%)含量基本表现为随深度减小而减小;白云母含量 $<31.2\%$;伊利石(15.0%~43.5%)和蒙脱石($<9.0\%$)的含量表现为随深度减小而增大;石膏含量为0.04%~0.50%,在风化层顶部含量最高,为

0.50%,说明 B 剖面的石膏处于较低水平,风化过程中 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 处于流失状态,相对 A、C 剖面石膏未产生明显富集作用。C 剖面中,石英(26.3%~41.4%)、方解石(<17.2%)、白云石(<13.1%)和黄铁矿(0.18%~5.99%)含量表现为随深度减小而减小,但白云石在风化层顶部 0.50 m 的含量处于较高水平,为 7.8%;斜长石含量为 1.3%~2.3%,在 3.00~8.00 m 的含量为 1.3%~1.7%,小于母岩含量(2.0%);过渡层和母岩存在磷灰石,含量为 3.5%~8.4%;白云母(10.0%~52.8%)含量表现为随深度减小而增大;伊利石含量为 4.7%~20.0%,伊利石含量大于母岩含量(4.7%);石膏在风化层的含量为 0.37%~0.47%,而在半风化层的含量为 0.64%~1.97%,明显大于母岩含量(0.12%),说明 C 剖面的石膏在半风化层中产生明显富集作用。C-oxide 样品中含有 56.5%的针铁矿,黏土矿物为伊利石(18.1%)和白云母(6.9%)。SS 点的石英含量为 37.8%~43.0%,与 C 剖面母岩含量接近;次生矿物为伊利石(15.0%~21.2%)、白云母(12.7%~19.5%)、蒙脱石(<10.0%)和石膏(0.97%~16.09%)。

2.4 主量元素

黑色页岩样品的主量元素测试结果见表 2。各剖面测试结果中, SiO_2 含量在 A、B、C 剖面分别为 49.6%~69.8%、59.4%~74.7%、49.1%~70.5%,整体呈现 SiO_2 含量随风化程度增大而升高的趋势,C-oxide 样品的含量为 26.5%,表现出 Si 元素发生了明显的淋滤流失作用;SS 点的 SiO_2 含量为 45.1%~60.2%,与 C 剖面的半风化层底部和过渡层的含量接近。A 剖面 Al_2O_3 含量为 11.10%~14.60%,其中风化层和半风化层的 Al_2O_3 含量高于母岩 Al_2O_3 的含量;B 剖面风化层的 Al_2O_3 含量为 6.98%~9.85%,与母岩相近(8.77%),但在半风化层和过渡层的含量为 9.34%~13.35%,呈现富集现象;C 剖面 Al_2O_3 含量为 4.51%~17.50%,表现为随深度减小而增加的趋势;C-oxide 样品的 Al_2O_3 含量为 9.60%,明显大于 C 剖面母岩含量;SS 点的 Al_2O_3 含量为 8.47%~12.60%,明显小于 C 剖面的风化层含量,说明处于相似风化位置时,短暂风化样品的 Al 元素富集程度要小于长期风化剖面风化层。 Fe_2O_3 含量在各剖面中变化较大:A 剖面为 1.35%~12.06%,B 剖面为 2.87%~5.94%,C 剖面为 0.87%~9.91%,而 C-oxide 样品可达 48.45%,SS 点的 Fe_2O_3 含量为 6.24%~22.18%。 K_2O 含量在 A、B 剖面分别为 2.41%~3.05%和 1.62%~

3.11%,其含量变化较小,而在 C 剖面的含量为 1.16%~3.55%,K 元素表现为半风化层和风化层的含量大于母岩含量,呈现富集现象。A 剖面的 Na_2O 含量为 1.94%~2.94%,过渡层中含量较低,为 1.94%~2.08%,其在风化层和半风化层中的含量都大于母岩含量(2.22%);B 剖面的 Na_2O 含量为 0.42%~2.29%,过渡层为 1.84%~2.29%,半风化层为 0.55%~1.96%,风化层为 0.42%~0.66%,Na 元素含量整体表现为随风化程度增大而减小;C 剖面的 Na_2O 含量为 0.17%~0.30%,处于较低的稳定状态;SS 点平均值为 0.75%,其含量明显大于 C 剖面的含量,说明长期风化的 C 剖面 Na 元素的迁移流失作用明显大于短暂风化的 SS 点。A 剖面的 CaO 含量为 0.19%~6.79%,0.85~2.10 m 范围内的 CaO 含量为 1.58%~6.79%,与碳酸盐矿物和石膏富集于该深度内相符,CaO 含量整体趋势为随深度减小而减小;B 剖面的 CaO 含量为 0.12%~5.76%,风化层和 4.00~7.00 m 范围内为 2.85%~5.76%,与碳酸盐矿物存在于该深度范围内相符,而半风化层的 2.00~3.20 m 范围内的含量为 0.12%~0.77%,说明 Ca 元素发生了迁移流失;C 剖面的 CaO 含量为 0.31%~13.5%,Ca 元素含量表现为随深度减小而减小,但风化层顶部的 CaO 含量为 2.73%,与存在白云石矿物有关。 MgO 含量与 CaO 含量类似,逐步由底层母岩至地表风化层而逐渐减少。 MgO 含量在 A、B、C 剖面分别为 0.96%~2.49%、0.86%~2.09%、0.74%~2.60%,Mg 元素含量整体趋势表现为随深度减小而减小,仅在 C 剖面风化层顶部的 MgO 含量为 2.03%,高于 C 剖面的其余深度的风化层、半风化层及过渡层,与该范围内存在白云石矿物有关。 MnO 含量在 A、B、C 剖面分别小于 0.27%、0.04%、0.30%,Mn 元素在风化过程中含量保持在较低水平。 BaO 含量在 A、C 剖面分别为 0.26%~0.53%和 0.20%~0.83%,表明 A、C 剖面的 BaO 含量较低;整个 B 剖面为 0.37%~1.66%,风化层为 0.65%~1.60%,半风化层为 0.48%~1.66%,其含量大于母岩含量(0.37%)。A 剖面风化层的 P_2O_5 含量为 0.20%~0.28%,大于母岩含量(0.18%),表现出一定富集作用,而半风化层 0.55~0.85 m 范围内的 P_2O_5 含量为 0.02%~0.09%,小于母岩含量,说明 P 元素发生迁移流失作用; P_2O_5 在 B 剖面风化层中的含量为 0.60%~1.34%,而在半风化层和过渡层为 0.12%~0.20%,与母岩含量相接近(0.17%),说明 P 元素在 B 剖面

的风化层呈现富集作用; C 剖面的 P_2O_5 含量为 0.03%~3.90%, 风化层顶部 0.50 m 深度处为 0.79%, 明显大于 1.00~6.20 m 的含量, 说明 P 元素在 C 剖面顶部具有一定富集作用, 而 9.00~10.50 m 的 P_2O_5 为 1.74%~3.90%, 主要是因为该深度存在较高的磷灰石矿物; SS 点 P_2O_5 含量为 0.16%~2.15%。

3 讨论

3.1 元素的迁移特征

岩石化学风化过程中, 通常选取某种“不活动元素参照系”来计算各元素的质量迁移系数, 判断活动性 (MacLean, 1990; 李徐生等, 2007)。黑色页岩在化学风化过程中, 酸性环境水将促进元素的迁移作用, 吴朝东和储著银 (2001) 利用连续提取方法对黑色页岩微量元素提取后得到残留相态中的 Ti 元素残留比例可达 82.8%, 认为 Ti 元素活动性最弱; 宋照亮等 (2004) 对黑色页岩化学风化进行研究, 认为微量元素活动性与其离子水解形成金属氢氧化物沉淀的 pH 值有关, 同时综合其他因素认为 Ti 元素迁移活动性最弱, 可用于计算其他元素的迁移系数。野外调查得到各剖面的 pH 值为 2.68~7.26, 各剖面风化样品的 Ti 元素含量大于底部样品, 说明 Ti 元素基本未发生淋失作用, 综合前人选取的“不活动元素参照系”, 本文选取 Ti 元素为“不活动元素参照系”计算其他元素化学风化过程中的相对损失量或富集量。质量迁移系数 τ 可通过风化岩层、母岩的元素浓度和“不活动元素参照系”进行计算, 用以衡量元素的质量损失或富集, 而应变系数 ϵ 可用于衡量风化剖面的膨胀性, 同时可用于计算元素 j 的质量迁移通量 $M_{j, flux}$, 质量迁移系数 τ 、应变系数 ϵ 和质量迁移通量 $M_{j, flux}$ 根据以下公式计算 (Brimhall and Dietrich, 1987; Egli and Fitze, 2000; Anderson *et al.*, 2002; Dere *et al.*, 2013):

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

$$\epsilon_{Ti,w} = \frac{V_w}{V_p} - 1 = \frac{\rho_p C_{Ti,p}}{\rho_w C_{Ti,w}} - 1, \quad (2)$$

$$M_{j, flux} = \rho_p \Delta z C_{j,p} \tau_{j,w} / m_j = \rho_p \frac{C_{j,p}}{m_j} \int_0^L \frac{\tau_{Ti,j}(z)}{(\epsilon_{Ti,w}(z) + 1)} dz, \quad (3)$$

其中, $C_{j,w}$ 和 $C_{j,p}$ 分别为风化和母岩样品中元素 j 的浓度, 而 $C_{Ti,w}$ 和 $C_{Ti,p}$ 分别为风化和母岩样品中 Ti

元素的浓度; ρ_w 和 ρ_p 分别为风化与母岩样品的自然密度, L 为剖面计算深度, z 为深度的微分变量, m_j 为元素 j 的分子量。当 $\tau_{Ti,j} < 0$ 时, 表明元素 j 处于亏损状态; 当 $\tau_{Ti,j} > 0$ 时, 表明元素 j 相对富集, 而 $\tau_{Ti,j} = 0$ 表明元素 j 处于平衡状态; $\epsilon_{Ti,w} > 0$ 表示风化剖面的体积发生膨胀, 而 $\epsilon_{Ti,w} < 0$ 表示体积发生减少。黑色页岩的沉积作用受到时间、空间等沉积因素影响 (Jaffe *et al.*, 2002), 研究区各剖面样品为水井沱组上段黑色页岩, 处于同一沉积时期和相同沉积环境, 并接受相同沉积物源, 因此, 可以对 A、B、C 剖面进行对比分析。由于自然条件下黑色页岩遭受一定风化作用, 本文采用 ICV 指标判断原岩受后生作用影响的程度 (Cox *et al.*, 1995)。当岩层的 $ICV > 1$ 时, 表明含有黏土矿物很少, 为首次沉积, 受后生作用影响较小; 当 $ICV < 1$ 时, 表明岩层中含有较多黏土矿物, 沉积过程中存在再循环作用, 受后生作用的影响较大。研究区各剖面底部样品的 ICV 值均大于 1 且大于上部各风化样品的 ICV 值 (表 2), 表明其受后生作用影响较小且受风化作用的影响最小, 因此, 选取各剖面底部样品近似代表母岩。

研究区各剖面的元素质量迁移系数 (表 3) 和质量迁移通量 (表 4) 表明主量元素 Ca、Mg、P、Fe、S 的 $\tau_{Ti,j}$ 基本小于 0, 且大多数 $\tau_{Ti,j}$ 小于 -0.2, 说明元素表现出较为显著的迁移特性。A 剖面中 (图 2a), Na、K、Al 元素的 $\tau_{Ti,j}$ 均接近 0, 整个剖面的质量迁移通量分别为 -122 mol/m^2 、 -85 mol/m^2 和 -177 mol/m^2 , 说明 Na、K、Al 元素迁移不明显, Na、K、Al 元素发生一定质量损失, 但 Na、K、Al 元素在风化层的质量迁移通量分别为 14 mol/m^2 、 0 mol/m^2 和 64 mol/m^2 , 说明 Na、Al 元素在风化层处于富集状态, 而 K 元素处于稳定状态。Mg 元素的 $\tau_{Ti,j}$ 为 $-0.19 \sim -0.68$, $M_{Mg, flux} = -925 \text{ mol/m}^2$, 说明 Mg 元素在风化过程中亏损严重, 发生了显著迁移, 具有强活动性。Ca 和 S 元素具有相似的 $\tau_{Ti,j}$ 曲线模式, 在 $0 \sim 0.85 \text{ m}$ 范围内 $\tau_{Ti,j} < 0$, 而在 $0.85 \sim 3.0 \text{ m}$ 范围大于 0 且 $M_{Ca, flux} = 815 \text{ mol/m}^2$, 说明主要是方解石、硅酸盐矿物在 $0 \sim 0.85 \text{ m}$ 处被黄铁矿和有机质氧化形成的酸性水溶解风化后, Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 结合后再沉积于 $0.85 \sim 3.00 \text{ m}$ 的半风化层下部和过渡层中。P 元素在 $0 \sim 0.45 \text{ m}$ 的风化层 $\tau_{Ti,j} > 0$, 而在 $0.45 \sim 3.00 \text{ m}$ 的半风化层和过渡层 $\tau_{Ti,j} < 0$, 说明 P 元素在风化层发生富集作用, 而在半风化层和过渡层处于迁移流失状态。

B 剖面中 (图 2b), K 元素在风化层和过渡层的

表 3 城口黑色页岩各剖面质量迁移系数($\tau_{Ti,j}$)分布

Table 3 The $\tau_{Ti,j}$ values of major elements of black shale in profiles A, B, and C at Chengkou County

分层	序号	深度(m)	$\tau_{Ti,j}$									
			Si	Al	Fe	K	Na	Ca	Mg	P	S	LOI
风化层	A-1	0.10	0.18	0.09	-0.23	0.01	0.07	-0.93	-0.63	0.04	-0.97	-0.62
	A-2	0.25	0.11	0.03	-0.31	-0.03	0.05	-0.93	-0.66	0.23	-0.96	-0.64
	A-3	0.45	0.10	0.07	-0.17	0.01	0.06	-0.95	-0.64	0.41	-0.85	-0.58
半风化层	A-4	0.55	0.18	0.10	-0.88	0.05	0.09	-0.96	-0.61	-0.85	-0.84	-0.53
	A-5	0.65	0.06	-0.03	-0.89	-0.08	0.01	-0.92	-0.67	-0.91	-0.77	-0.45
	A-6	0.75	0.07	0.00	-0.86	-0.04	0.09	-0.96	-0.68	-0.91	-0.56	-0.37
	A-7	0.85	0.05	-0.01	-0.65	-0.03	0.01	-0.64	-0.58	-0.56	0.02	-0.30
过渡层	A-8	1.10	-0.01	-0.07	-0.54	-0.11	-0.04	0.46	-0.19	-0.12	0.24	-0.08
	A-9	1.50	-0.07	-0.12	0.19	-0.12	-0.14	0.30	-0.32	-0.24	0.36	0.01
	A-10	2.10	0.05	-0.09	-0.57	-0.12	-0.10	0.72	-0.34	-0.20	0.19	-0.02
母岩	A-11	3.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
风化层	B-1	0.50	-0.06	0.00	0.04	-0.13	-0.66	-0.28	-0.17	6.05	-0.93	-0.52
	B-2	1.00	0.35	0.01	0.09	-0.03	-0.59	0.08	-0.07	3.50	-0.94	0.21
	B-3	1.50	0.00	-0.02	0.02	-0.03	-0.76	-0.35	-0.01	2.74	-0.87	0.23
半风化层	B-4	2.00	-0.18	-0.23	-0.24	-0.26	-0.40	-0.89	-0.52	-0.36	-0.96	-0.54
	B-5	2.50	-0.16	0.11	-0.09	0.09	-0.74	-0.85	-0.03	-0.17	-0.87	-0.28
	B-6	3.20	-0.26	0.02	0.31	-0.02	-0.16	-0.98	-0.41	-0.48	0.14	-0.29
	B-7	4.00	-0.22	-0.02	-0.11	0.00	-0.37	0.13	0.11	-0.16	-0.07	-0.09
过渡层	B-8	4.80	-0.42	-0.05	-0.15	-0.05	-0.31	-0.44	0.02	-0.24	-0.16	-0.38
	B-9	5.50	-0.43	-0.04	-0.22	-0.09	-0.26	-0.48	0.02	-0.26	-0.23	-0.39
	B-10	6.20	-0.41	-0.01	-0.20	-0.08	-0.14	-0.40	-0.03	-0.28	-0.29	-0.42
母岩	B-11	7.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
风化层	C-1	0.50	-0.58	0.07	-0.71	-0.22	-0.62	-0.94	-0.75	-0.91	-0.98	-0.85
	C-2	1.00	-0.49	0.31	-0.84	-0.02	-0.44	-0.99	-0.90	-1.00	-0.96	-0.91
	C-3	1.50	-0.50	0.30	-0.90	0.02	-0.57	-0.99	-0.90	-1.00	-0.98	-0.89
半风化层	C-4	2.00	-0.51	0.37	-0.82	0.08	-0.61	-0.99	-0.88	-1.00	-0.98	-0.90
	C-5	3.00	-0.59	0.11	-0.48	-0.11	-0.67	-0.99	-0.91	-1.00	-0.53	-0.85
	C-6	4.00	-0.49	0.39	-0.06	0.09	-0.57	-0.98	-0.84	-0.98	-0.22	-0.77
	C-7	5.00	-0.48	0.36	0.04	0.04	-0.59	-0.97	-0.80	-0.99	-0.07	-0.77
	C-8	6.20	-0.50	0.42	0.46	0.13	-0.54	-0.99	-0.87	-0.99	-0.05	-0.74
过渡层	C-9	8.00	-0.55	-0.40	-0.67	-0.39	-0.65	-0.76	-0.80	-0.47	-0.42	-0.72
	C-10	9.00	-0.23	0.01	-0.35	0.01	-0.33	-0.53	-0.50	-0.50	0.07	-0.36
母岩	C-11	10.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
?	C-oxide	?	-0.71	0.13	7.78	-0.49	-0.97	-1.00	-0.84	-0.94	-0.92	-0.68

表 4 黑色页岩风化剖面中主量元素质量迁移通量(mol/m^2)计算

Table 4 Mass fluxes (mol/m^2) of major elements in three black shale weathering profiles

剖面	分层	深度(m)	Si	Al	Fe	K	Na	Ca	Mg
A 剖面	风化层	0~0.55	501	64	-105	0	14	-709	-215
	半风化层	0.55~1.50	118	-74	-503	-44	-17	-144	-361
	过渡层	1.50~3.00	194	-167	-433	-78	-82	815	-349
	总计	0~3.00	813	-177	-1 041	-122	-85	-38	-925
B 剖面	风化层	0~2.00	-723	-65	-1	-84	-506	-762	-129
	半风化层	2.00~4.80	-8 750	-19	-17	-22	-536	-1 984	-155
	过渡层	4.80~7.00	-13 312	-91	-180	-90	-280	-1 483	-1
	总计	0~7.00	-22 785	-175	-198	-196	-1 322	-4 229	-285
C 剖面	风化层	0~2.00	-12 812	361	-892	-109	-121	-14 834	-2 822
	半风化层	2.00~8.00	-39 617	1 356	-511	-51	-363	-43 494	-8 807
	过渡层	8.00~10.50	-6 937	-184	-383	-78	-64	-6 811	-1 521
	总计	0~10.50	-59 366	1 533	-1 786	-238	-548	-65 139	-13 150

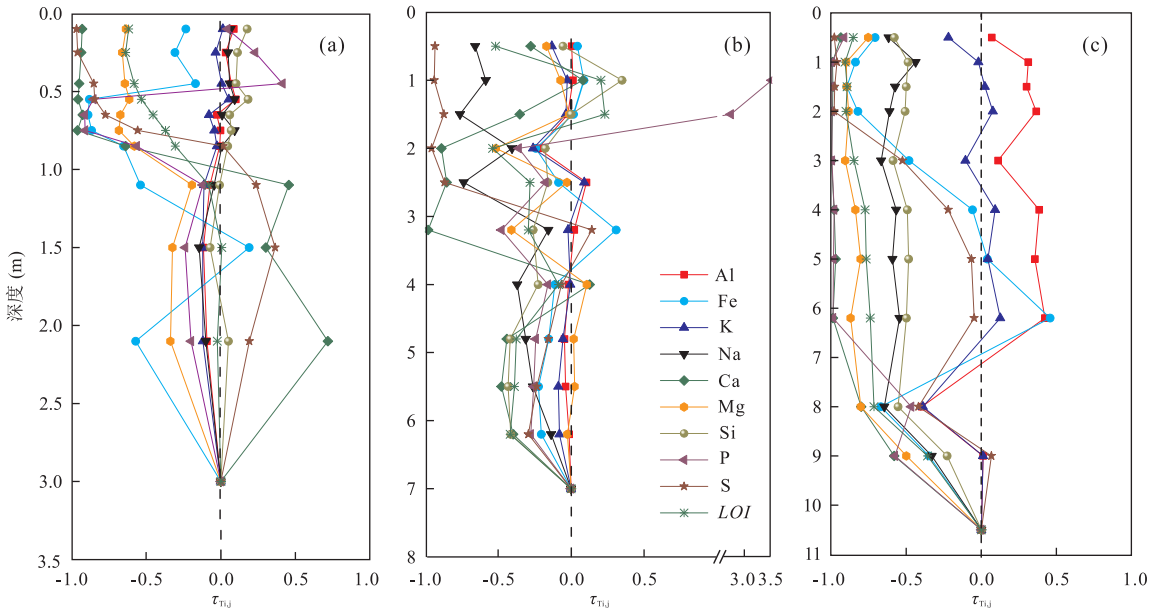


图 2 黑色页岩各剖面的主要元素在各深度处的质量迁移

Fig.2 The $\tau_{Ti,j}$ values plotted versus depth along three profiles for major elements

a.A 剖面;b.B 剖面;c.C 剖面

$\tau_{Ti,j}$ 分别为 $-0.13 \sim -0.03$ 和 $-0.09 \sim -0.05$, 说明 K 元素处于迁移流失状态, 半风化层内 $\tau_{Ti,j}$ 为 $-0.26 \sim 0.09$, 说明 K 元素在半风化层顶部明显向下迁移流失, 然后再沉积于 2.5 m 处, 整个 B 剖面的 $M_{k,flux} = -196 \text{ mol/m}^2$, 说明 B 剖面的 K 元素具有一定质量损失; Al 元素在风化层和过渡层的 $\tau_{Ti,j}$ 分别为 $-0.02 \sim 0.01$ 和 $-0.05 \sim -0.01$, 说明 Al 元素处于基本稳定状态, 而在半风化层的 $\tau_{Ti,j}$ 为 $-0.23 \sim 0.09$, 说明 Al 元素在半风化层顶部发生明显向下迁移流失, 整个剖面的 $M_{Al,flux} = -175 \text{ mol/m}^2$, 说明 Al 元素产生了质量损失. Na 元素 $\tau_{Ti,j} = -0.76 \sim -0.14$, $M_{Na,flux} = -1322 \text{ mol/m}^2$, 说明 Na 元素流失严重而处于亏损状态. Mg 元素 $\tau_{Ti,j} = -0.52 \sim 0.11$, $M_{Mg,flux} = -285 \text{ mol/m}^2$, 表明 Mg 元素处于质量损失的亏损状态. Ca、S 元素在 B 剖面的 $\tau_{Ti,j} < 0$, 说明二者处于质量损失的亏损状态. P 元素在 0~1.5 m 范围的 $\tau_{Ti,j}$ 为 2.74~6.05, 说明 P 元素在风化层发生富集作用, 在 1.50~7.00 m 范围内小于 0, 说明 P 元素在半风化层和过渡层处于质量损失的亏损状态.

C 剖面中(图 2c), K 元素在 0~2.00 m 的风化层内 $\tau_{Ti,j} = -0.22 \sim 0.02$, $M_{k,flux} = -109 \text{ mol/m}^2$, 说明 K 元素在风化层发生了明显迁移损失; 在 3.00 m 处 $\tau_{Ti,j} = -0.11$, 而 2.00~8.00 m 的其余半风化层内 $\tau_{Ti,j} = 0.04 \sim 0.13$, 说明 K 元素在半风化层中部发生了明显迁移损失, 再沉积于半风化层底

部, 且半风化层内的 $M_{k,flux} = -51 \text{ mol/m}^2$, 也说明 K 元素发生了一定质量损失; 在过渡层 $\tau_{Ti,j} = -0.39 \sim 0.01$, $M_{k,flux} = -78 \text{ mol/m}^2$, 说明 K 元素在过渡层发生了明显迁移和质量损失. Na 元素在整个剖面 $\tau_{Ti,j} = -0.65 \sim -0.33$, 且 $M_{Na,flux} = -548 \text{ mol/m}^2$, 说明 Na 在整个剖面中发生了明显迁移流失, 处于质量亏损状态. Al 元素在 0~2.00 m 的风化层范围内 $\tau_{Ti,j} = 0.07 \sim 0.31$, $M_{Al,flux} = 361 \text{ mol/m}^2$, 在 2.00~8.00 m 的半风化层内 $\tau_{Ti,j} = 0.11 \sim 0.42$, $M_{Al,flux} = 1356 \text{ mol/m}^2$, 说明 Al 元素在风化层和半风化层内处于质量增加的富集状态; 在 8.00~10.50 m 的过渡层内 $\tau_{Ti,j} = -0.40 \sim 0.01$, $M_{Al,flux} = -184 \text{ mol/m}^2$, 说明 Al 元素在过渡层处于迁移损失的亏损状态. Mg 元素 $\tau_{Ti,j} = -0.99 \sim -0.50$, $M_{Mg,flux} = -13150 \text{ mol/m}^2$, Ca、S 元素在 C 剖面的 $\tau_{Ti,j} < 0$, 且 $M_{Mg,flux} = -65139 \text{ mol/m}^2$, 说明 Ca、S 元素处于质量损失严重的亏损状态. P 元素含量在 C 剖面的 8.00~10.50 m 达 3.90%, 含有磷灰石矿物(表 1), 但整个 C 剖面 P 元素的 $\tau_{Ti,j} = -0.47 \sim -1.00$, 说明 P 元素处于迁移流失状态.

Si 元素的 $\tau_{Ti,j}$ 值在各剖面为 $\tau_A (-0.07 \sim 0.18) > \tau_B (-0.43 \sim 0) > \tau_C (-0.59 \sim -0.23)$ (表 3), A 剖面中 Si 元素的 $M_{Si,flux} = 813 \text{ mol/m}^2$, 说明 Si 元素以淀积为主, 处于质量增加的富集状态, 在 B、C 剖面中 Si 元素的质量迁移通量分别为 -22785 mol/m^2

和 $-59\ 366\ \text{mol}/\text{m}^2$,说明Si元素发生迁移损失,具有较强的活动性,活动性强弱顺序为 $C_{\text{Si}} > B_{\text{Si}} > A_{\text{Si}}$. Fe元素的质量迁移通量在A、B、C剖面分别为 $-1\ 041\ \text{mol}/\text{m}^2$ 、 $-198\ \text{mol}/\text{m}^2$ 和 $-1\ 786\ \text{mol}/\text{m}^2$,说明Fe元素在各剖面都处于亏损状态,但A、C剖面半风化层底部和B剖面半风化层中部的Fe元素 $\tau_{\text{Ti},j} > 0$,说明Fe元素在半风化层中部或下部发生富集作用(表3和图2).SS点的 Fe_2O_3 含量明显大于C剖面母岩含量(2.94%),C-oxide样品中富集针铁矿,说明铁质氧化物在潮湿环境和渗水沉积中富集作用明显.LOI(烧失量)的 $\tau_{\text{Ti},j}$ 为 $-0.98 \sim 0$,LOI损失量由母底层岩至风化层的总体趋势逐渐增加,表明在表生氧化环境下有机质被氧化的消耗量随深度减小而增大,但C剖面风化层顶部LOI含量具有少量增加,可能与表层有机质向沟谷处汇集及现代植物生长累积的有机质有关.

3.2 矿物特征分析

通过对比风化样品与母岩的矿物变化可认识矿物的化学风化随深度的变化趋势(White *et al.*, 1996; Brantley and White, 2009).通过某矿物含量代替某元素浓度计算矿物(j)的质量迁移系数 $\tau_{\text{Ti},j}$ 来表征矿物(如:石英、白云母、方解石等)的迁移淋失、再沉积作用的亏损或富集现象.研究区内,黄铁矿、白云石、方解石和斜长石在各剖面发生了明显的质量亏损(图3a、3d和3g),由母岩至风化层,质量损失逐渐趋向严重,这与Fe、Mg、Ca、Na等元素氧化物的迁移淋失是相符的;黄铁矿主要受溶解氧浓度的影响,黄铁矿氧化后形成酸性水和铁质氧化物,而铁质氧化物再沉积于半风化层底部呈富集状态;石膏在母岩和近地表风化层中的含量很低(表1),这与碳酸盐矿物的Ca元素质量迁移系数具有高度相似性,这主要是由于方解石在近地表风化层(氧化层)和半风化层上部(溶解层)遭受酸性水溶解风化,溶解后的 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 离子伴随孔隙水向下迁移进入半风化层下部(淋积层),当孔隙水被消耗后, Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 发生再沉积作用后形成含水石膏,从而使A、C剖面半风化层内的石膏处于高度富集状态(图3c和3i),而B剖面石膏含量较低,在整个剖面未发生明显变化(图3f),可能是由于该剖面含水率较高,未达到石膏饱和状态,从而没有形成较多石膏于B剖面中;SS点的石膏含量明显大于C剖面风化层,说明在水体长期浸润的环境下更易生成石膏,并保存石膏使其发生富集作用.石英在A剖面质量迁移系数接近0,处于稳定状态(图3a);在B剖

面风化层(氧化层)的质量迁移系数明显大于0(图3d),处于富集状态,主要是风化层中的Na、K、Ca、Mg等元素向下迁移淋失而致使石英发生残余富集作用,而在半风化层(溶解-淋积层)中,由于石膏、黏土矿物的生成致使石英的迁移系数小于0,呈现相对亏损状态;C剖面的石英质量迁移系数明显小于0,符合Si元素发生明显的淋失现象(图2c),说明石英发生了溶解淋滤作用,呈现亏损状态(图3g).A剖面,伊利石在风化层的 $\tau_{\text{Ti},j}$ 基本大于0,说明伊利石处于富集状态,而在半风化层和过渡层 $\tau_{\text{Ti},j} < 0$,说明伊利石处于亏损状态;白云母在风化层、半风化层底部及过渡层中 $\tau_{\text{Ti},j} > 0$,但在 $0.65 \sim 0.85\ \text{m}$ 的半风化层中部 $\tau_{\text{Ti},j} < 0$,说明白云母富集于风化层、半风化层底部和过渡层,而在半风化层中部则处于亏损状态(图3b).B剖面,伊利石在风化层和半风化层内的 $\tau_{\text{Ti},j} > 0$,过渡层 $\tau_{\text{Ti},j} < 0$,且由母岩向地表风化层逐步增大,说明伊利石在风化过程中逐步形成,呈现富集作用(图3e);而白云母在风化层 $\tau_{\text{Ti},j} = -1.0$,主要由于白云母逐步转化为伊利石和蒙脱石,使B剖面风化层中的伊利石、蒙脱石的质量迁移系数明显大于0,呈富集状态.黑色页岩在B剖面的化学风化过程中形成的黏土矿物包括蒙脱石(图3f),其迁移系数在剖面中大于0,且随深度减小而增大,说明蒙脱石处于富集状态,而母岩未发现蒙脱石,说明风化过程中蒙脱石可由其他矿物转变.C剖面,伊利石和白云母在风化层和半风化层的迁移系数基本大于0,说明伊利石和白云母处于富集状态(图3h),与Al元素在风化层中富集现象一致,说明Al元素易存在于黏土矿物中而发生富集.

3.3 化学风化强度

3.3.1 风化程度判别 化学风化指数通常用来描述岩层的风化程度,为了反映化学风化程度,研究者提出了多种化学风化指数来衡量岩层的化学风化状态(表5).通过对研究区的研究,笔者选取了不同风化指标,CIW、PIA和CIA指标值的增加均反映了硅酸盐类矿物中碱金属、碱土金属元素的风化分解和黏土矿物中Al元素的富集作用;而MWPI值的减小代表碱金属、碱土金属元素的风化分解.研究区各风化指标计算结果表明(表2),CIW、PIA和CIA指标值在各风化剖面的趋势是一致的,大体上显示的风化模式相似,呈现从各剖面母岩向上至风化层的风化指数逐步变大,而MWPI指标值则逐步减小,都代表了各风化剖面从母岩向上至地表风化层的风化程度逐渐加强.在上述风化指标中,CIA

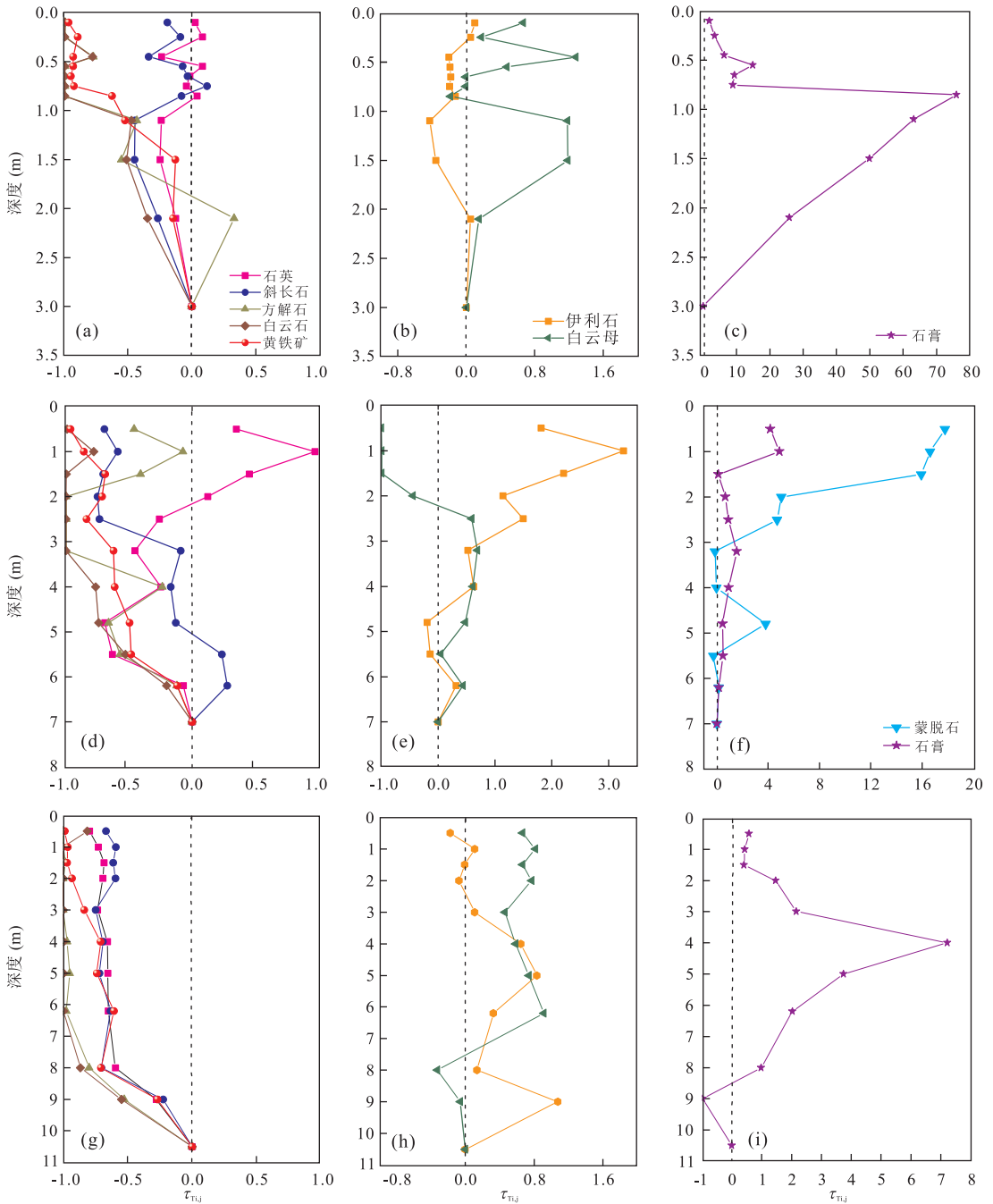


图 3 黑色页岩各剖面矿物在不同深度的质量迁移

Fig.3 $\tau_{Ti,j}$ values plotted versus depth along three black shale weathering profiles for minerals

a, b, c. A 剖面; d, e, f. B 剖面; g, h, i. C 剖面

指标运用最为广泛 (Price and Velbel, 2003; Rieu *et al.*, 2007; 李徐生等, 2007; Brantley and White, 2009; 廖昕等, 2013). 因此, 本文运用 *CIA* 值来讨论研究区各风化剖面的风化程度. 研究区 A、B、C 剖面的 *CIA* 值分别为 53.65~63.94、52.44~70.82 和 70.57~88.70; SS 点的 *CIA* 平均值为 69.15. 从 *CIA* 值分布情况显示 (图 4a): 上陆壳 (UCC) 的 *CIA* 平均值为 47.93, 反映了 UCC 基本未受到化学风化的

影响; A 剖面与北美页岩 (NASC) 较为接近, 处于初等化学风化阶段; B 剖面处于初等—中等化学风化阶段; C 剖面处于中等—强烈化学风化阶段; SS 点处于中等风化阶段 (Fedó *et al.*, 1995).

Na/K、K/Ca*、Al/Na (分子摩尔比) 可反映样品中硅酸盐矿物风化程度 (李徐生等, 2007). 黑色页岩样品的 Na/K 与 *CIA* 呈负相关关系 ($R = -0.87$,

表 5 各种风化指标表达式

Table 5 Summary of weathering indices evaluated in this study

指标	计算公式	参考来源
CIA	$[(Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O + K_2O))] \times 100$	Nesbitt and Young(1982,1984)
CIW	$[(Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O))] \times 100$	Harnois(1988)
PIA	$[(Al_2O_3 - K_2O) / (Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O - K_2O)] \times 100$	Fedo <i>et al.</i> (1995)
MWPI	$[(Na_2O + K_2O + CaO^* + MgO) / (Na_2O + K_2O + CaO^* + MgO + SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3)] \times 100$	Vogel(1975)

注:上述各风化指标均运用氧化物的分子摩尔数计算, CaO* 为硅酸盐矿物中的摩尔含量, 不包括碳酸盐和磷酸盐矿物中的 CaO 含量; 由于硅酸盐中的 CaO 与 Na₂O 通常以 1:1 的摩尔比例存在, 所以当 CaO 的摩尔数大于 Na₂O 时, CaO* 的分子摩尔等于 Na₂O 的分子摩尔, 而小于 Na₂O 时则有 $m_{CaO^*} = m_{CaO}$ (McLennan, 1993).

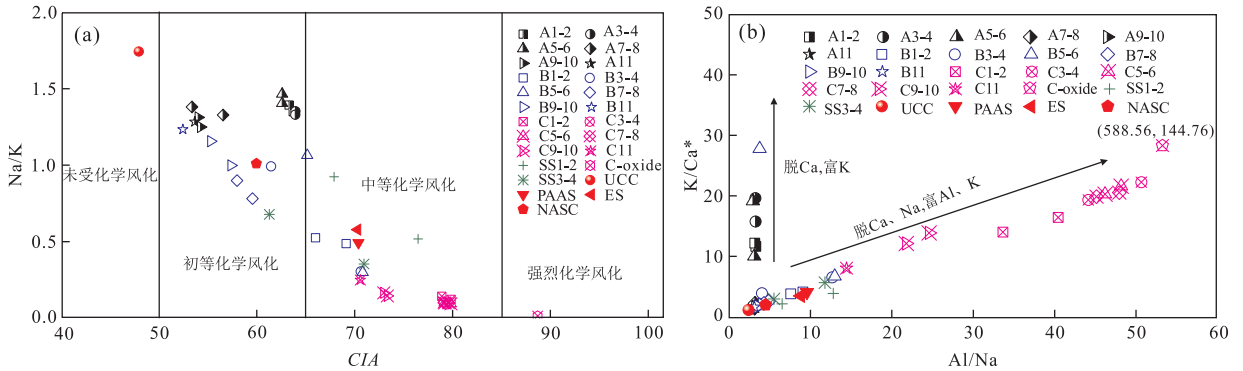


图 4 城口黑色页岩化学风化 CIA 值与 Na/K(a)关系以及 K/Ca* 与 Al/Na(b)关系

Fig.4 Relationships of CIA versus Na/K (a) and K/Ca* versus Al/Na (b) of black shale in Chengkou County

$n = 42$), 而 $K/Ca^* - Al/Na$ 呈正相关关系(图 4a 和 4b). Nesbitt and Young(1982)依据元素的活动性与矿物稳定性将化学风化过程划分为早期脱 Ca、Na 阶段、中期去 K 阶段和晚期脱 Si 阶段. 因此, 根据风化强度、元素迁移特征和 Na/K、Al/Na-K/Ca* 图解可知, A 剖面中, Na/K 值为 1.25~1.39, Al/Na = 3.32~2.94, $K/Ca^* = 1.56 \sim 19.61$, 说明 Ca 元素随风化作用而强烈流失, Na、K 元素基本保持不变, 石英和黏土矿物的相对增加, 说明 Al、Si 元素发生富集现象, 且 CIA 值为 53.65~63.94, 表明 A 剖面应处于脱 Ca 的早期风化阶段; B 剖面中, Na/K = 0.30~1.23, 且该比值随着 CIA 值增大而减小(图 5a), 说明 Na 元素随风化程度加强而流失, Al/Na = 3.10~12.99, K/Ca^* 比值除 B-6 样品的 27.78 以外, 其余样品由母岩至风化层为 1.62~6.70, 说明 Ca 元素主要在半风化层发生了淋失作用, 其余深度的 Ca 元素和 K 元素基本保持不变, 而 Al 元素呈现一定富集, Si 元素虽具有少量的淋失, 但 SiO₂ 的百分含量基本保持不变, 在风化层内的石英和黏土矿物相对增加, 且 CIA 值为 52.44~70.82, 表明 B 剖面正处于脱 Ca、Na 初期的初等—中等风化阶段; C 剖面中, Na/K = 0.25~0.09, Al/Na = 14.43~50.66, K/

Ca* = 8.03~22.25, 同时 Al/Na 与 K/Ca* 比值随风化程度增大而增加, 特别是 C-oxide 样品 Na/K = 0.02, Al/Na = 588.56, $K/Ca^* = 144.76$, 说明 C 剖面在化学风化过程中发生了显著的脱 Ca、Na 元素的迁移流失等作用, Al 元素随样品风化程度增大而增加, 呈现富集作用, K 元素含量处于较稳定状态, 相对 Ca 元素产生了一定富集作用, Si 元素也发生了部分质量损失, 且 CIA 值为 70.57~88.70, 表明 C 剖面的化学风化作用已基本完成了早期阶段的脱 Ca、Na 风化过程, 并伴随 Si 元素流失的中等—强烈风化阶段.

3.3.2 A-CN-K 图解与 A-CN-K-FM 图解 Nesbitt and Young(1984)根据质量平衡原理、矿物稳定性热力学计算和长石淋滤试验提出大陆化学风化趋势的 A-CN-K ($Al_2O_3 - CaO^* + Na_2O - K_2O$) 三角模型图, 并提出了浅色矿物和暗色矿物风化趋势的 A-CN-K-FM ($Al_2O_3 - CaO^* + Na_2O + K_2O - TFe_2O_3 + MgO$) 三角模型图. 陆源页岩 (PAAS、ES、NASC) 是典型的大陆 UCC 的风化产物, UCC 指向陆源页岩的方向代表典型大陆的风化趋势. 由图 5a 可知, 各风化剖面的数据均集中分布于 UCC → NASC → PAAS、ES 的化学风化趋势线周围, 表明城口下寒

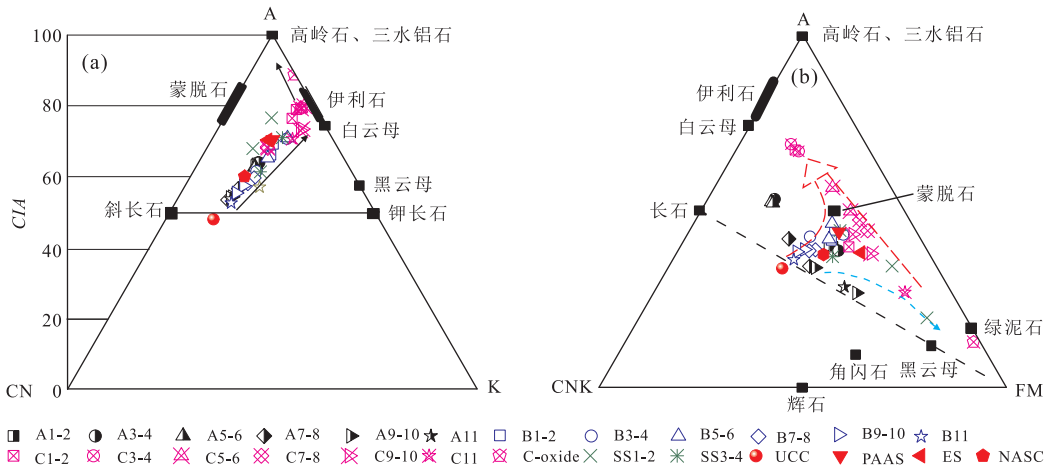


图 5 城口黑色页岩化学风化趋势

Fig.5 Weathering trends for the Shuijingtuo Formation black shale at Chengkou County

a. A-CN-K 趋势图; b. A-CN-K-FM 趋势图; 箭头指示化学风化趋势; A. Al_2O_3 ; CN. $CaO^* + Na_2O$; K. K_2O ; CNK. $CaO^* + Na_2O + K_2O$; FM. $TFe_2O_3 + MgO$

武统黑色页岩主要起源于广泛的上陆壳。A、B 剖面样品在 A-CN-K 图解(图 5a)中的风化趋势线基本与 A-CN 边平行,说明母岩向风化层方向的风化过程中,斜长石、方解石和白云石矿物最先风化解,促使 Ca、Na、Mg 元素的淋滤流失,K 元素处于稳定状态,而 Al 元素发生富集,表明 A、B 剖面风化过程中风化程度的增强促使白云母、伊利石等黏土矿物的形成,特别在风化层中伊利石或白云母发生了明显富集;C 剖面样品在 A-CN-K 图解(图 5a)中位于 A-K 连线附近,说明 C 剖面母岩的 Na、K 元素含量较低,其风化程度更高,硅酸盐矿物经历了更强烈的化学风化过程,方解石和白云石中 Ca、Mg 元素流失明显,斜长石中的 Na 元素流失程度更为显著,而 Al 元素的富集现象更为明显,伊利石、白云母等黏土矿物含量比 A、B 剖面更高,在风化层中产生明显富集,且有向高岭石、三水铝石方向风化的趋势;SS 点样品 A-CN-K 图解也表明该点样品经历了强烈的 Ca、Na 元素流失。A、B 剖面在 A-CN-K-FM 图解中可发现母岩主要含有 Na、Ca、K 等组成浅色矿物的元素较多,而 C 剖面母岩中则含有 Fe、Mg 等组成暗色矿物的元素较多,但各剖面的风化趋势线主要向蒙脱石、伊利石、白云母等浅色矿物方向发展,但 C-oxide 样品和 SS 点在 A-CN-K-FM 图解中,其风化趋势向暗色矿物风化方向发展,符合样品元素测试中含有较高的铁质氧化物的结果,说明经历了酸性裂隙水进行浸泡、腐蚀作用的样品在潮湿环境中易生成铁质氧化物等次生矿物,趋向暗色矿物方向风化。C 剖面位于沟谷,地表剥蚀最弱,降雨与地表

径流的入渗水最多,携带溶解氧进入风化层,形成强氧化环境,黄铁矿和有机质氧化形成的酸性水溶解不稳定矿物,释放活性元素,形成黏土矿物,其风化程度最高;B 剖面位于近山顶,地表剥蚀和渗水次之,溶解矿物能力下降,形成的黏土矿物减少,风化程度次之;A 剖面位于山脊,地表剥蚀最大,以地表径流为主,入渗水最少,氧化能力最弱,其化学风化程度最低,则有研究区化学风化强弱程度依次为 $C > B > A$ 。因此,黑色页岩的化学风化程度受到剖面所处的地形位置影响。

4 结论

通过对渝东北城口地区下寒武统黑色页岩风化剖面的矿物成分、主量元素分析,本文研究了黑色页岩化学风化过程中的元素活动迁移性、矿物转变及风化强度,得出以下主要结论:

(1)在黑色页岩化学风化过程中,Na、Ca、Mg 等元素具有强活动性,风化剖面表现出迁移淋失作用;Si 元素的迁移状态与剖面地形位置、风化程度有关,在初等化学风化阶段的 A 剖面(山脊)和初等一中等化学风化阶段的 B 剖面(近山顶)的 Na、Ca、Mg 等元素表现出迁移淋失,而使 Si 元素产生相对轻微富集现象,而中等一强烈化学风化阶段的 C 剖面(沟谷)的 Si 元素发生了部分淋失作用,表现出相对亏损状态;Fe 元素赋存于黄铁矿和铁质氧化物中,黄铁矿的氧化促使 Fe 元素表现出迁移淋失;Al、K 元素的活性较弱,整个风化过程中 Al、K 元

素基本处于稳定状态,特别是风化层中不稳定矿物的风化淋失而黏土矿物的生成致使 Al 元素处于相对富集状态。

(2)矿物风化过程与元素活动迁移具有相关性,黄铁矿被氧化后释放铁离子和硫酸根,形成的酸性水溶解方解石、白云石、斜长石等不稳定矿物,形成的伊利石、白云母等黏土矿物在半风化层和全风化层都表现不同程度的富集现象;钙、铁离子和硫酸根离子从风化层向下迁移至半风化层中,钙离子和硫酸根发生再沉积作用形成含水石膏,而铁离子易形成铁质氧化物等形式,呈现相对富集现象。石英的稳定性与剖面的风化强度有关,在初等—中等化学风化阶段的 A、B 剖面表现为稳定矿物,由于不稳定矿物的风化而使其在风化层中表现相对富集状态;在中等—强烈化学风化阶段的 C 剖面,石英产生部分迁移淋失,表现出亏损现象。

(3)研究区黑色页岩的化学风化过程中主要发生脱 Ca、Na 与富 Al 过程,各风化指标说明各剖面化学风化的强弱顺序为 C>B>A。根据元素活动特征、Na/K-CIA、Al/(Na-K/Ca)*、A-CN-K 和 A-CN-K-FM 图解表明:位于山脊处的 A 剖面正处于脱 Ca 的初等化学风化阶段;位于近山顶处的 B 剖面正处于脱 Ca、Na 初期的初等—中等化学风化阶段;而位于沟谷处的 C 剖面已发生脱 Ca、Na 过程,并伴随 Si 元素流失的中等—强烈化学风化阶段。

致谢:本文得到王世明、李季伟老师等人的指导和帮助,同时评审专家和编辑对本文提出了明确且中肯的修改意见,在此一并表示诚挚的感谢。

References

Anderson, S.P., Dietrich, W.E., Brimhall, G.H., 2002. Weathering Profiles, Mass-Balance Analysis, and Rates of Solute Loss: Linkage between Weathering and Erosion in a Small, Steep Catchment. *Geological Science of American Bulletin*, 114 (9): 1143—1158. doi:10.1130/0016—7606

Brantley, S.L., Holleran, M.E., Jin, L., et al., 2013. Probing Deep Weathering in the Shale Hills Critical Zone Observatory, Pennsylvania (USA): The Hypothesis of Nested Chemical Reaction fronts in the Subsurface. *Earth Surface Processes and Landforms*, 38 (11): 1280—1298. doi:10.1002/esp.3415

Brantley, S.L., White, A.F., 2009. Approaches to Modeling Weathered Regolith. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 70: 435—484. doi:10.2138/rmg.2009.70.10

Brimhall, G.H., Dietrich, W.E., 1987. Constitutive Mass Bal-

ance Relations between Chemical Composition, Volume, Density, Porosity, and Strain in Metasomatic Hydrochemical Systems; Results on Weathering and Pedogenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(3): 567—587. doi:10.1016/0016—7037(87)90070—6

Cox, R., Low, D.R., Cullers, R.L., 1995. The Influence of Sediment Recycling and Basement Composition on Evolution of Mudrock Chemistry in the Southwestern United States. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59 (14): 2919—2940. doi:10.1016/0016—7037(95)00185—9

Dere, A.L., White, T.S., Aprill, R.H., et al., 2013. Climate Dependence of Feldspar Weathering in Shale Soils along a Latitudinal Gradient. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 122: 101—126. doi:10.1016/j.gca.2013.08.001

Egli, M., Fitze, P., 2000. Formulation of Pedologic Mass Balance Based on Immobile Elements: A Revision. *Soil Science*, 165(5): 437—443. doi:10.1097/00010694—200005000—00008

Fedo, C.M., Nesbitt, H.W., Young, G.M., 1995. Unraveling the Effects of Potassium Metasomatism in Sedimentary Rocks and Paleosols, with Implications for Paleoweathering Conditions and Provenance. *Geology*, 23 (10): 921—924. doi:10.1130/0091—7613(1995)023<0921:UTEOPM>2.3.CO;2

Fu, W., Huang, X.R., Yang, M.L., et al., 2014. REE Geochemistry in the Laterite Crusts Derived from Ultramafic Rocks: Comparative Study of Two Laterite Profiles under Different Climate Condition. *Earth Science*, 39(6): 716—732 (in Chinese with English abstract).

Gromet, L.P., Dymek, R.F., Haskin, L.A., et al., 1984. The “North American Shale Composite”: Its Compilation, Major and Trace Element Characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(12): 2469—2482. doi:10.1016/0016—7037(84)90298—9

Harnois, L., 1988. The CIW Index: a New Chemical Index of Weathering. *Sedimentary Geology*, 55 (3—4): 319—322. doi:10.1016/0037—0738(88)90137—6

Jaffe, L.A., Peucker-Ehrenbrink, B., Petsch, S.T., 2002. Mobility of Rhenium, Platinum Group Elements and Organic Carbon during Black Shale Weathering. *Earth and Planetary Science Letters*, 198 (3—4): 339—353. doi:10.1016/S0012—821X(02)00526—5

Jiang, M.R., Zhang, J., Liu, W.H., et al., 2015. Alteration-Mineralization and Element Migration Features of Nihe Iron Deposit in Lujiang, Anhui Province. *Earth Science*, 40(6): 1034—1051 (in Chinese with English abstract).

Jin, L., Ravella, R., Ketchum, B., et al., 2010. Mineral Weathering and Elemental Transport during Hillslope Evolu-

- tion at the Susquehanna/Shale Hills Critical Zone Observatory. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74: 3369–3691. doi:10.1016/j.gca.2010.03.036
- Jin, L., Mathur, R., Rother, G., et al., 2013. Evolution of Porosity and Geochemistry in Marcellus Formation Black Shale during Weathering. *Chemical Geology*, 356: 50–63. doi:10.1016/j.chemgeo.2013.07.012
- Li, X. S., Han, Z. Y., Yang, S. Y., et al., 2007. Chemical Weathering Intensity and Element Migration Features of the Xiashu Loess Profile in Zhenjiang, Jiangsu Province. *Journal of Geographical Sciences*, 62(11): 1174–1184 (in Chinese with English abstract).
- Liao, X., Wu, X. Y., Zhu, B. L., et al., 2012. Study on the Characteristics of Black Strata Geochemical Weathering and Its Disaster-Causing Mechanism. *Disaster Advances*, 5(4): 1558–1562.
- Liao, X., Wu, X. Y., Zhu, B. L., 2013. Chemical Weathering Characteristics of Cambrian Black Shale in Northern Guangxi, China. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 44(12): 4980–4987 (in Chinese with English abstract).
- MacLean, W. H., 1990. Mass Change Calculations in Altered Rock Series. *Mineralium Deposita*, 25(1): 44–49. doi:10.1007/BF03326382
- Maulana, A., Yonezu, K., Watanabe, K., 2014. Geochemistry of Rare Earth Elements (REE) in the Weathered Crusts from the Granitic Rocks in Sulawesi Island, Indonesia. *Journal of Earth Science*, 25(3): 460–472. doi:10.1007/s12583-014-00449-z
- McLennan, S. M., 1993. Weathering and Global Denudation. *Journal of Geology*, 101(2): 295–303. doi:10.1086/648222
- Nesbitt, H. W., Young, G. M., 1982. Early Proterozoic Climates and Plate Motions Inferred from Major Element Chemistry of Lutites. *Nature*, 299(5885): 715–717. doi:10.1038/299715a0
- Nesbitt, H. W., Young, G. M., 1984. Prediction of Some Weathering Trends of Plutonic and Volcanic Rocks Based on Thermodynamic and Kinetic Considerations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(7): 1523–1534. doi:10.1016/0016-7037(84):90408-3
- Peng, B., Piestrzynski, A., Pieczonka, J., et al., 2007. Mineralogical and Geochemical Constraints on Environmental Impacts from Waste Rock at Taojiang Mn-Ore Deposit, Central Hunan, China. *Environmental Geology*, 52(7): 1277–1296. doi:10.1007/s00254-006-0567-8
- Peng, B., Song, Z. L., Tu, X. L., et al., 2004. Release of Heavy Metals during Weathering of the Lower Cambrian Black Shales in Western Hunan, China. *Environmental Geology*, 45(8): 1137–1147. doi:10.1007/s00254-004-0974-7
- Peng, B., Tang, X. Y., Yu, C. X., et al., 2009. Geochemical Study of Heavy Metal Contamination of Soils Derived from Black Shales at the HJC Uranium Mine in Central Hunan, China. *Acta Geologica Sinica*, 83(1): 89–106 (in Chinese with English abstract).
- Peng, B., Wu, F. C., Xiao, M. L., et al., 2005. The Resource Functions and Environment Effects of Black Shales. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 24(2): 153–158 (in Chinese with English abstract).
- Petsch, S. T., Edwards, K. J., Eglinton, T. I., 2005. Microbial Transformations of Organic Matter in Black Shales and Implications for Global Biogeochemical Cycles. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 219(1–2): 157–170. doi:10.1016/j.palaeo.2004.10.019
- Price, J. R., Velbel, M. A., 2003. Chemical Weathering Indices Applied to Weathering Profiles Developed on Heterogeneous Felsic Metamorphic Parent Rocks. *Chemical Geology*, 202(3–4): 397–416. doi:10.1016/j.chemgeo.2002.11.001
- Qiu, S. F., Ouyang, T. P., Zhu, Z. Y., et al., 2014. Magnetic Susceptibility Characteristics of Weathering-Pedogenic Topsoil along East Part of China and Its Significance. *Earth Science*, 39(10): 1554–1564 (in Chinese with English abstract).
- Rieu, R., Allen, P. A., Plotze, M., et al., 2007. Compositional and Mineralogical Variations in a Neoproterozoic Glacially Influenced Succession, Mirbat Area, South Oman: Implications for Paleoweathering Conditions. *Precambrian Research*, 154(3–4): 248–265. doi:10.1016/j.precamres.2007.01.003
- Sáez, R., Moreno, C., González, F., et al., 2011. Black Shales and Massive Sulfide Deposits: Causal or Casual Relationships? Insights from Rammelsberg, Tharsis, and Draa Sfar. *Mineralium Deposita*, 46(5–6): 585–614. doi:10.1007/s00126-010-0311-x
- Song, Z. L., Peng, B., Liu, C. Q., 2004. Discussion on Element Mobility and Reference Frame Selection during Black Shale Weathering: Example of Profiles from Matian and Taohuajiang in Hunan Province. *Geological Science and Technology Information*, 23(3): 25–29 (in Chinese with English abstract).
- Song Z. L., 2009. Mechanisms and Potentiality of Silicon Release during Weathering of the Lower Cambrian Black Shales in Hunan, China. *Environmental Science and Management*, 34(11): 21–25 (in Chinese with English abstract).
- Taylor, S. R., McLennan, S. M., 1985. The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Blackwell Scientific Press, London

- Tuttle, M.L., Breit, G.N., 2009. Weathering of the New Albany Shale, Kentucky, USA: I. Weathering Zones Defined by Mineralogy and Major Element Composition. *Applied Geochemistry*, 24(8): 1549–1564. doi: 10.1016/j.apgeochem.2009.04.021
- Vogel, D.E., 1975. Precambrian Weathering in Acid Metavolcanic Rocks from the Superior Province, Villebon Township, South-Central Québec. *Canadian Journal of Earth Science*, 12: 2080–2085. doi: 10.1139/e75-183
- White, A.F., Blum, A.E., Marjorie S., 1996. 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(14): 2533–2550. doi: 10.1016/0016-7037(96)00106-8
- White, A.F., Blum, A.E., Schulz, M.S., et al., 2002. Chemical Weathering of the Panola Granite: Solute and Regolith Elemental Fluxes and the Weathering Rate of Biotite. U.S. Geological Survey, Boulder.
- Wu, C.D., Chu, Z.Y., 2001. Sequential Extraction of Trace Elements and the Geological Significance of Fractions in Black Shales, West Hunan and East Guizhou. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 20(1): 14–20 (in Chinese with English abstract).
- Wu, X.Y., Wang Y., Luo, J., 1998. Study on Relationship between Formation of Corrosive Environment Water and Movement Characteristics of Groundwater. *Journal of the China Railway Society*, 20(4): 106–112 (in Chinese with English abstract).
- Wu, X.Y., Zhu, B.L., Luo, J., 2008. Analysis on the Process and Thermomechanics of the Black Rock Weathering. Science Press, Beijing, 9–15 (in Chinese).
- Xie, S.R., Peng, B., Tang, X.Y., et al., 2008. Characteristics of Heavy Metal Contamination of Soils Derived from Black Shale in the Central Hunan, China. *Chinese Journal of Soil Science*, 39(1): 137–142 (in Chinese with English abstract).
- Xu, J.Z., Peng, B., Yu, C.X., et al., 2013. Geochemistry of Soils Derived from Black Shales in the Ganziping Miner Area, Western Hunan, China. *Environmental Earth Sciences*, 70(1): 175–190. doi: 10.1007/s12665-012-2114-0
- Yamasaki, S., Chigira, M., 2011. Weathering Mechanisms and Their Effects on Landsliding in Politic Schist. *Earth Surface Processes and Landforms*, 36(4): 481–494. doi: 10.1002/esp.2067
- Yu, C.X., Peng, B., Peltola, P., et al., 2012. Effect of Weathering on Abundance and Release of Potentially Toxic Elements in Soils Developed on Lower Cambrian Black Shales, P.R. China. *Environmental Geochemistry and Health*, 34(3): 375–390. doi: 10.1007/s10653-011-9398-y
- Yu, C.X., Peng, B., Tang, X.Y., et al., 2009. Geochemical Characteristics of Soils Derived from the Lower Cambrian Black Shales Distributed in Central Hunan, China. *Acta Pedologica Sinica*, 46(4): 557–570 (in Chinese with English abstract).
- Zeng, J.H., Xu, T.W., Sun, Z.Q., et al., 2010. Origin of Paleofluids in Dabashan Foreland Thrust Belt: Geochemical Evidence of ^{13}C , ^{18}O and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in Veins and Host Rocks. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 84(5): 1239–1255. doi: 10.1111/j.1755-6724.2010.00294.x

附中文参考文献

- 付伟, 黄小荣, 杨梦力, 等, 2014. 超基性岩红土风化壳中 REE 地球化学: 不同气候风化剖面的对比. *地球科学*, 39(6): 716–732.
- 江满容, 张均, 刘文浩, 等, 2015. 安徽庐江泥河铁矿床蚀变—矿化作用及元素迁移规律. *地球科学*, 40(6): 1034–1051.
- 李徐生, 韩志勇, 杨守业, 等, 2007. 镇江下蜀土剖面的化学风化强度与元素迁移特征. *地理学报*, 62(11): 1174–1184.
- 廖昕, 巫锡勇, 朱宝龙, 2013. 桂北地区寒武系黑色页岩化学风化特征. *中南大学学报(自然科学版)*, 44(12): 4980–4987.
- 彭渤, 唐晓燕, 余昌训, 等, 2009. 湘中 HJC 铀矿区黑色页岩土壤重金属污染地球化学分析. *地质学报*, 83(1): 89–106.
- 彭渤, 吴甫成, 肖美莲, 等, 2005. 黑色页岩的资源功能和环境效应. *矿物岩石地球化学通报*, 24(2): 153–158.
- 邱世藩, 欧阳婷萍, 朱照宇, 等, 2014. 中国东部表层土壤磁化率特征及其指示意义. *地球科学*, 39(10): 1554–1564.
- 宋照亮, 彭渤, 刘丛强, 2004. 黑色页岩风化过程中元素的活性及参考系的选取初探. *地质科技情报*, 23(3): 25–29.
- 宋照亮, 2009. 湖南下寒武统黑色页岩风化释 Si 的机制与潜力. *环境科学与管理*, 34(11): 21–25.
- 吴朝东, 储著银, 2001. 黑色页岩微量元素形态分析及地质意义. *矿物岩石地球化学通报*, 20(1): 14–20.
- 巫锡勇, 王鹰, 罗健, 1998. 侵蚀性环境水形成与地下水运动特征的关系研究. *铁道学报*, 20(4): 106–112.
- 巫锡勇, 朱宝龙, 罗健, 2008. 黑色岩层的风化过程及其热力学分析. 北京: 科学出版社, 9–15.
- 谢淑容, 彭渤, 唐晓燕, 等, 2008. 湘中地区发育于黑色页岩上的土壤重金属污染特征. *土壤通报*, 39(1): 137–142.
- 余昌训, 彭渤, 唐晓燕, 等, 2009. 湘中下寒武统黑色页岩土壤的地球化学特征. *土壤学报*, 46(4): 557–570.