

文章编号: 1000-4734(2022)03-0397-16

# 黑云母的密度和主要成分在风化过程中的变化 ——以山东半岛院格庄花岗岩体风化壳为例

党丽丽<sup>1</sup>, 金秉福<sup>1\*</sup>, 樊水淼<sup>1</sup>, 张伟<sup>1,2</sup>, 施南<sup>3</sup>

(1. 鲁东大学 资源与环境工程学院, 山东 烟台 264025; 2. 青岛市工程咨询院(鲁东分院), 山东 青岛 264299;

3. 中国地质大学 地球科学与资源学院, 北京 100083)

**摘 要:** 黑云母是相对容易化学风化的常见矿物, 可作为地表岩石风化程度的指示剂。为了研究黑云母在化学风化过程中的物理性质和化学成分的变化, 本文对采自烟台院格庄花岗岩体风化壳中的黑云母进行了系统分析。样品经过分选、密度测量、化学测试和 XRD 衍射分析, 结果表明, 黑云母随着风化程度的增强, 其颜色从黑色渐变为褐色乃至红褐色, 硬度变小, 挠性增强, 密度由  $3.00 \text{ g/cm}^3$  以上逐步减小至  $2.45 \text{ g/cm}^3$  以下。矿物结构面网间距变大, 结构和主要成分变化引发矿物相转变, 矿物种类由黑云母→云母型混层矿物→水黑云母-蛭石混层矿物→蛭石; 随着风化程度的增强, 黑云母中  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Na}_2\text{O}$  的含量逐渐增多富集, 而  $\text{TFeO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量减少流失, 流失强度依次为  $\text{K} > \text{P} > \text{Mn} > \text{Mg} > \text{Ti} > \text{Fe} > \text{Ca}$ ,  $\text{K}$  流失最大可达 90% 以上, 其它元素也有 30%~60% 的流失率, 风化黑云母密度变得越小其主要元素的迁移/富集率越大。风化壳全岩 CIA 指数小于 70, 风化云母的 CIA 介于 57~85 之间, 院格庄花岗岩风化壳尚处于中等风化阶段。

**关键词:** 黑云母; 风化壳; 黑云母密度; 常量元素; 院格庄花岗岩体

中图分类号: P574.1; P579; P584

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2022.42.034

第一作者: 党丽丽, 女, 1994 年生, 硕士研究生, 从事碎屑矿物地球化学研究. E-mail: DLL9453@163.com

## A study on changes of density and major elements of biotites in the weathering process: A case study of the weathering crust of the Yuangezhuang granite pluton in Shandong Peninsula

DANG Li-li<sup>1</sup>, JIN Bing-fu<sup>1\*</sup>, FAN Shui-miao<sup>1</sup>, ZHANG Wei<sup>1,2</sup>, SHI Nan<sup>3</sup>

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Ludong University, Yantai 264025, China;

2. Qingdao Engineering Consulting Institute (Ludong Branch), Qingdao 264299, China;

3. School of Earth Science and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Biotite is a common mineral, that is relatively easy to be chemically weathered, and can be used as an indicator for the degree of weathering of surface rocks. In order to study the changes of its physical properties and chemical compositions during the process of chemical weathering, in this paper, we have systematically analyzed the biotite in the weathering crust of the Yuangezhuang granite pluton in the Yantai area. The samples were sorted, density measured, chemical tested and XRD diffraction analyzed. The results show that with the increase of weathering degree of biotite, its color is gradually changed from black to brown and even to reddish brown, its hardness is decreased, its flexibility is increased, its density is gradually decreased from above  $3.00 \text{ g/cm}^3$  to below  $2.45 \text{ g/cm}^3$ , its crystal plane spacing is increased, the changes of its structure and main components triggered the transformation of its mineral types from biotite to mica mixed layer mineral to hydrobiotit-vermiculite mixed layer mineral to vermiculite. In addition, with the increase of weathering degree, the contents of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Na}_2\text{O}$  in weathered biotites are gradually increased, while their

收稿日期: 2021-06-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(编号: 41576057)

\* 通讯作者, E-mail: bfjin@126.com

contents of  $\text{TFeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  and  $\text{P}_2\text{O}_5$  are decreased following the subsequent order of  $\text{K} > \text{P} > \text{Mn} > \text{Mg} > \text{Ti} > \text{Fe} > \text{Ca}$ , at the maximum loss rate of over 90% for K, and loss rates of 30-60% for other major elements. The smaller of densities of weathered biotites, the greater of migration/enrichment rates of their major elements. The CIA indexes of bulk rocks in the weathered crust are less than 70, while CIA values of the weathered biotites range from 57 to 85. The weathering crust of the Yuangezhuang granite pluton was formed in the middle-class weathering stage.

**Keywords:** biotite; weathering crust; biotite density; major elements; Yuangezhuang granite pluton

自然界中岩石的风化是由地表向下进行的, 从其风化条件来看, 不论是介质溶液的性质还是反应温度、压力以及各种条件状态都有很大的差异<sup>[1]</sup>。风化过程包括物理风化、化学风化和生物风化。化学风化引起的矿物成分变化最终控制了风化程度<sup>[2-4]</sup>, 化学风化作用产生的碎屑和溶解物是沉积物主要的物质来源之一, 因此沉积记录的深入阐释离不开对化学风化过程的深入理解, 通过风化剖面还可以了解过去某一段时间的土壤和气候条件变化的历史<sup>[5-7]</sup>。硅酸盐岩化学风化与物理剥蚀率、降水、气温、含水率、冻融循环次数、孔隙率以及植被的关系密切<sup>[4,8]</sup>, 气候变化, 特别是温度变化, 是导致某些活动性元素如 Na、K、Ca、Mg 和 Sr 大量释放的敏感性因素。从长时间尺度来说, 硅酸盐矿物的风化作用消耗大气  $\text{CO}_2$  并进而成为调节气候的主要因素之一, 原生硅酸盐矿物风化与土壤中营养元素的供给<sup>[9]</sup>和酸沉降的中和<sup>[10]</sup>有着密切的联系。此外, 原生硅酸盐矿物的化学风化在理解大气和海洋的化学演化耦合也具有重要的作用<sup>[11]</sup>。黑云母作为典型的硅酸盐矿物, 它广泛产于各种地质体中, 是多种岩浆岩、变质岩的主要矿物之一, 也是沉积岩(物)中常见的次要矿物。

黑云母属单斜晶系层状硅酸盐矿物 ( $\text{K}\{(\text{Mg}, \text{Fe})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2]\}$ ), 虽然是中酸性岩浆岩类次要矿物, 但作为花岗岩中含量最高的暗色矿物, 其化学成分对判断岩体是否矿化, 揭示寄主岩石形成时的物理化学条件、源区性质、构造背景以及对后期热液作用及成矿事件都有重要的指示意义<sup>[12-15]</sup>。多数学者对黑云母的研究主要集中于黑云母对岩浆岩性质和成矿的指示意义等方面<sup>[16-21]</sup>。而在母岩风化中的物理和化学表现、变化趋势等研究较少。经历不同风化程度的黑云母, 随母岩风化碎屑物进入地表沉积体系, 其矿物物理和化学状况对母岩区风化条件、物源特征均有直接反映, 其物理和化学讯号所代表的意义, 有深入了解的必要, 这种研究应该在岩石风化的原始区域开始。花岗岩体因剥蚀出露地表后, 黑云母是该岩体中最易遭受化学风化的常见矿物, 其密度和主要元素含量变化, 是黑云母风化程度的直接反映也是对母岩风化状况的响应, 而且黑云母理化性质的变化也对黑云母风化后可能会形成的另一种矿物具有较好的指示意义。地表岩石中的黑云母在自然条件下会发生成分和结构的变化, 虽然大部分时候还保留着黑云母的矿物形态(即矿物假象), 但矿物种类已经悄然改变。黑云母风化产物主要有蛭石、水黑云母、黑云母/蛭石的混层矿物不规则间层矿物、埃洛石及游离铁质、绿泥石/蛭石间层矿物、高岭石、三水铝石、铁的氧化物以及蒙皂石、伊利石/绿泥石等<sup>[22-24]</sup>。不同的风化产物是各种因素综合作用的结果, 其主要是由于黑云母风化受到内外两方面因素控制的, 差别的原因主要是风化介质的盐浓度、酸碱度和云母种类的不同以及水解作用的发生和地下水的运动<sup>[1,25]</sup>。

本文通过对院格庄岩体花岗岩风化壳中黑云母在不同密度下的理化性质和矿物成分变化轨迹进行分析, 研究风化黑云母在不同密度区间常量元素含量的变化趋势, 元素迁移分异规律及其机理, 不同密度下风化黑云母的 XRD 衍射分析以及风化指数的指示意义, 以期能为地表元素循环以及风化与沉积关系的研究提供基础信息。

## 1 研究区概况

院格庄花岗岩岩体位于山东半岛烟台市莱山区以南, 呈椭圆状, 北西—南东方向延伸, 面积约  $90 \text{ km}^2$  (图 1)。本区属于北温带季风型大陆性气候区, 水热状况年际变化较小, 年内变化大, 年均降水

量 524.9 mm, 年均温 13.4 °C<sup>[26]</sup>, 岩体风化剥蚀较深, 分布在丘陵环绕的小型山间盆地中。

院格庄岩体属于胶东地盾栖霞复背斜的核部<sup>[27]</sup>, 区内地层复杂, 断裂构造发育, 中酸性-酸性岩浆活动频繁。院格庄岩体侵位于古元古界荆山群和粉子山群, 并与元古期 崂山花岗岩呈侵入接触。外围出露元古界胶东群的变粒岩和大理岩、上侏罗统莱阳群砾岩, 以及少量第四系河流和滨海相松散沉积物<sup>[28-29]</sup>。该岩体由淡灰色粗粒似斑状花岗岩组成, 岩相均一稳定, 大致可分 2 个岩相带即中心相的粗粒似斑状花岗岩和边缘相的似斑状中粒花岗闪长岩, 并均含暗色微粒包体<sup>[29-30]</sup>。岩体的基质中主要矿物为石英 (29%~33%)、碱性长石 (12%~15%)、酸性斜长石 (An 25~28) (31.7%~34.5%)、黑云母 (6%~12%), 普通角闪石 (5%~7%), 以及钾长石斑晶 (约 10%)<sup>[30]</sup>。

## 2 样品采集与实验方法

### 2.1 样品采集

对院格庄岩体进行详细的野外考察的基础上, 选取剖面出露完整的花岗岩风化壳进行观测采样, 地点为一处废弃的采石场 (121°23'04"E — 121°23'07"E, 37°19'04"N — 37°19'18"N)。在野外有明显可分辨的花岗岩基岩、浅灰色弱风化层 (含粗砾状残余岩块)、灰黄色中风化层和黄褐色强风化层, 风化壳的各层位是渐变的。主采样剖面高度大约为 16 m, 大约 2 m 取 1 个样品, 采集样品 10 个 (包括基岩与残余岩块), 编号为 YGbr0-YGw7。邻近剖面顶部风化壳呈暗红褐色与主剖面有所差别, 故取 2 个样品 YGw8 和 YGw9, 剖面及样品位置见图 2。

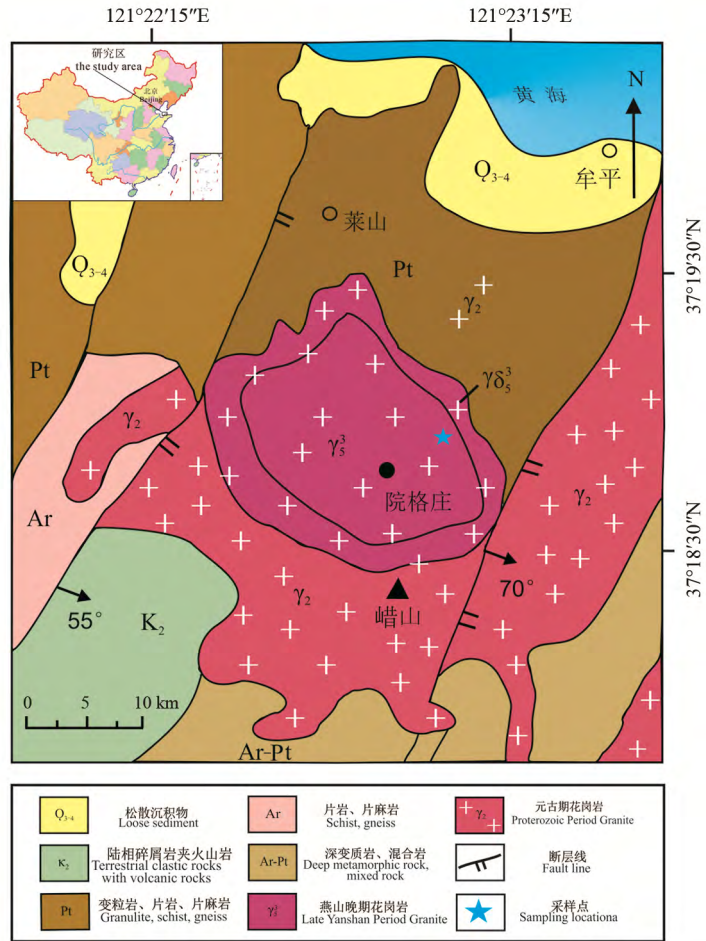
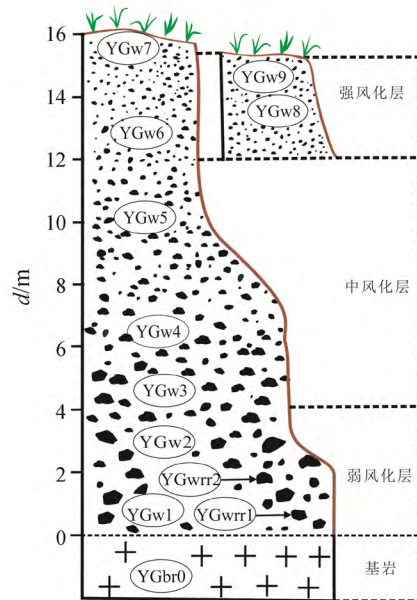


图1 院格庄花岗岩岩体地质略图

Fig. 1. A geological sketch map for the Yuangezhuang granite pluton.



YGw1-9 为风化壳全岩, YGw8-9 为邻近另一剖面顶部, YGwrr1-2 为残余岩块, YGbr0 为基岩

图2 风化壳剖面与样品位置示意图

## 2.2 样品分选与测试方法

### 2.2.1 黑云母矿物分选

1) 使用密封式制样粉碎机, 首先将基岩(YGbr0)、残余岩块(YGwrr1)、残余岩块(YGwrr2)等3个样品粉碎, 因其余样品不含大块砾石则不用粉碎; 2) 所有碎屑样品进行水筛, 筛出0.5~0.09 mm粒级碎屑矿物; 3) 利用隔距磁选法, 选取磁性矿物; 4) 用重液二碘甲烷( $\text{CH}_2\text{I}_2$ ,  $3.32 \text{ g/cm}^3$ )和三溴甲烷( $\text{CHBr}_3$ ,  $2.89 \text{ g/cm}^3$ )调配成密度为 $3.10 \text{ g/cm}^3$ 分选重液, 对磁选矿物进行黑云母重液分选<sup>[31]</sup>; 5) 在双目实体显微镜下, 对重液选出的黑云母粗矿样品手工挑选出纯净黑云母, 仪器测密度、 $\text{SiO}_2$ 以及XRD需要挑选1 g以上纯矿物样; 常量测试, 每个样品挑选黑云母50 mg以上。

### 2.2.2 黑云母密度测量

预先调配不同密度的比重液, 按 $0.05 \text{ g/cm}^3$ 级差(基岩黑云母)和 $0.10 \text{ g/cm}^3$ 级差(风化黑云母)调配, 再用固液粉三用密度计(DX-300TS)测试与微调, 保证重液密度准确。为基岩黑云母调配出 $2.89 \sim 3.10 \text{ g/cm}^3$ 等6个密度区间的比重液(分别为 $<2.89$ ,  $2.89 \sim 2.95$ ,  $2.95 \sim 3.00$ ,  $3.00 \sim 3.05$ ,  $3.05 \sim 3.10$ ,  $>3.10 \text{ g/cm}^3$ ); 为其他层位的风化黑云母调配出密度在 $2.35 \sim 3.00 \text{ g/cm}^3$ 间多个级别的比重液(分别为 $<2.45$ ,  $2.45 \sim 2.55$ ,  $2.55 \sim 2.65$ ,  $2.65 \sim 2.75$ ,  $2.75 \sim 2.89$ ,  $2.89 \sim 3.00$ ,  $>3.00 \text{ g/cm}^3$ )。将样品先放入最大密度比重液中, 搅拌3次, 每次间隔15 min, 静止8 h后, 将下沉与上浮样品分别收集、冲洗、烘干与称重, 上浮样品再次放入密度次大的比重液中, 分离出第二个级别的下沉与上浮样品, 依次循环, 将不同密度样品分级出来。

### 2.2.3 黑云母粉末X射线衍射分析

把分选出的不同密度区间的黑云母经研磨后过100目筛, 在日本理学D/max-2500型转靶X射线粉末衍射仪上进行物相分析。实验条件为: 电压40 kV, 电流150 mA, 用封闭式铜靶射线源, 石墨单晶干涉器, 扫描速度为 $4 (^\circ)/\text{min}$ 。

### 2.2.4 黑云母地球化学测试

1) 黑云母硅质测试: 将黑云母样品用碳酸钠熔融, 盐酸浸取, 蒸发至湿盐状, 加盐酸, 用动物胶凝聚硅酸, 过滤, 灼烧, 称量, 加氢氟酸、硫酸处理, 使硅以四氟化硅形式除去, 再灼烧称量。处理前后质量之差为沉淀中的 $\text{SiO}_2$ 量, 残渣用焦硫酸钾熔融, 水提取并入 $\text{SiO}_2$ 滤液中, 经解聚后用钼蓝光度法测定滤液中残余 $\text{SiO}_2$ 量, 两者之和即为黑云母中 $\text{SiO}_2$ 含量。

2) 黑云母和风华壳全岩 ICP-OES 测试: 每个样准确称取50 mg样品(黑云母及全岩)于聚四氟乙烯溶样内胆中, 加几滴高纯水润湿后, 加入1.50 mL高纯 $\text{HNO}_3$ 、1.50 mL高纯HF, 摇匀, 加盖及钢套密闭, 放入烘箱中于 $190^\circ\text{C}$ 分解48 h以上。冷却后取出溶样内胆, 置于电热板上蒸干后, 加入1.5 mL  $\text{HNO}_3$ 蒸至湿盐状, 加入3 mL体积分数为50%的 $\text{HNO}_3$ 和0.5 mL Rh( $1.0 \times 10^{-6}$ )内标溶液, 加盖及钢套密闭, 放入烘箱中于 $150^\circ\text{C}$ 分解8 h以上, 以保证对样品的完全提取。冷却后用去离子水定容至50.00 mL, 上ICP-OES(全谱直读电感耦合等离子体光谱仪, 型号ICAP6300)测定主要元素( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TFeO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ )。

## 3 结果分析

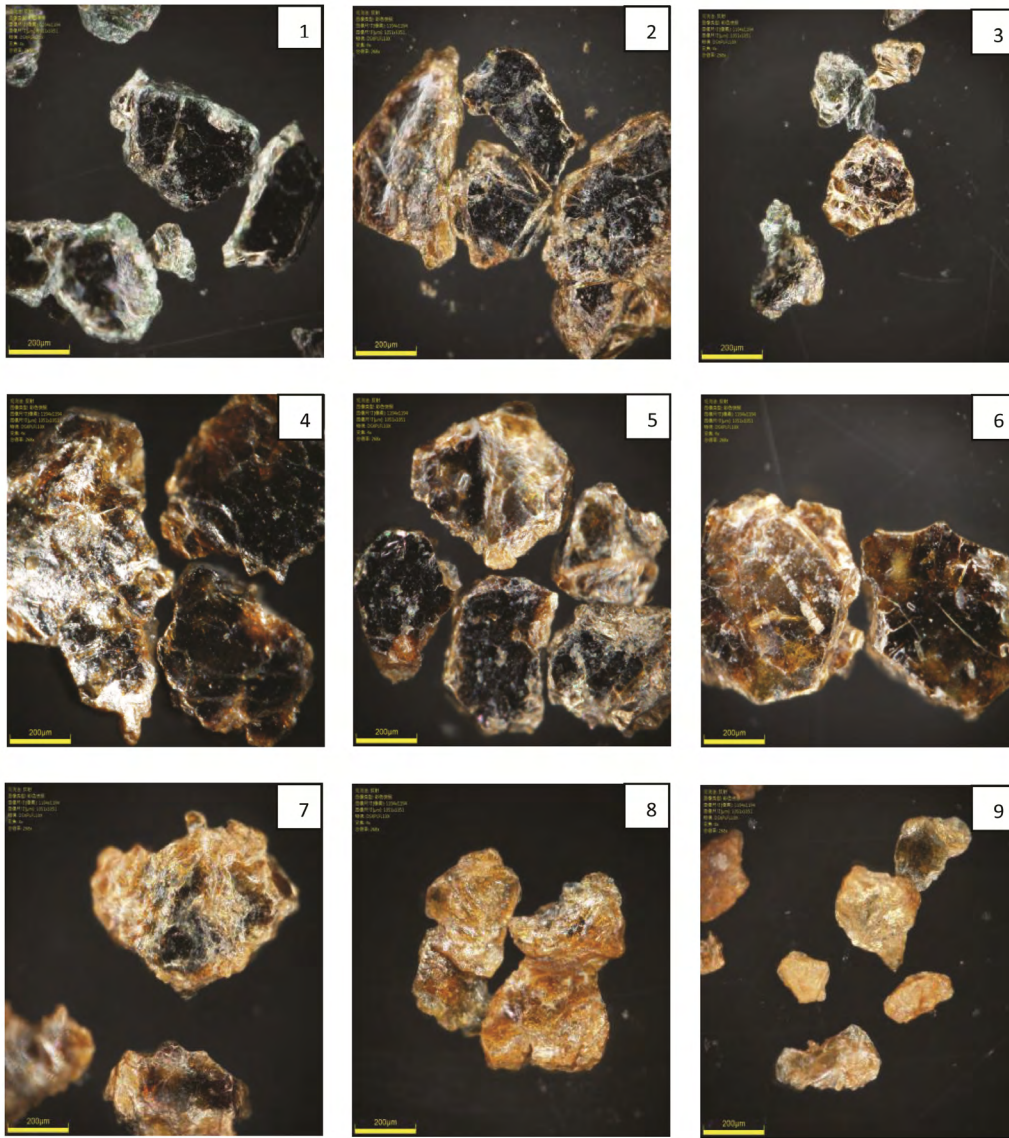
### 3.1 黑云母物理特征的变化

#### 3.1.1 颜色与硬度

在显微镜下观察到黑云母从基岩中的微风化到风化壳中不同层位中的中强风化。风化从边缘开始逐渐向中心扩展, 其颜色从黑色和墨绿色先变成灰黑色及灰绿色, 再变为褐色、黄褐色乃至是红褐色,



珍珠/玻璃光泽消失, 表面由光滑变得粗糙, 透明度降低; 利用铜针刻划黑云母测试其硬度变小, 弹性变小、挠性变大。风化壳不同层位中黑云母的照片如图 3 所示, 各层位的黑云母表现特征见表 1。



1. YGbrB0 (基岩); 2. YGwB1 (弱风化层); 3. YGwrrB1 (弱风化层中的残余岩块); 4. YGwB2 (弱风化层); 5. YGwB3 (弱风化层); 6. YGwB4 中风化层; 7. YGwB5 中风化层; 8. YGwB6 强风化层; 9. YGwB7 (风化壳顶层)

图 3 风化壳不同层位中的黑云母

Fig. 3. Biotites in different layers of the weathering crust.

### 3.1.2 密度

1) 同一层位不同密度黑云母含量的不均匀性: 基岩中黑云母 (YGbrB0) 样品, 其含量在  $2.89 \sim 2.95 \text{ g/cm}^3$  的密度区间出现最高值, 含量达到 40.9%;  $3.00 \sim 3.05 \text{ g/cm}^3$  是次高, 为 29.6%;  $2.89 \text{ g/cm}^3$  以下和  $3.05 \text{ g/cm}^3$  以上含量较小, 含量不呈正态分布 (图 4-YGbrB0)。

黑云母在不同样品不同密度区间的含量显示 (图 4), YGwrrB1 (残余岩块) 黑云母含量在密度  $2.65 \sim 2.75 \text{ g/cm}^3$ 、 $2.75 \sim 2.89 \text{ g/cm}^3$ 、 $2.89 \sim 3.00 \text{ g/cm}^3$  的含量分布均匀, 且含量为  $23.3\% \pm 0.9\%$ ,  $> 3.00$  和  $< 2.55 \text{ g/cm}^3$  含量很少; YGwB1 在  $2.55 \sim 2.65 \text{ g/cm}^3$  含量最高, 达 42.47%; YGwrrB2 (残余岩块) 在  $2.65 \sim$

2.75 g/cm<sup>3</sup> 含量最大,其次是 2.55~2.65 g/cm<sup>3</sup> 含量较高,为 23.22%;YGwB2 在 2.65~2.75 g/cm<sup>3</sup> 和 2.55~2.65 g/cm<sup>3</sup> 含量较高且分布均匀;YGwB3 在 2.65~2.75 g/cm<sup>3</sup> 含量最高,在其他密度区间含量都相对较少;YGwB4 在 2.45~2.55 g/cm<sup>3</sup> 含量相对最高;YGwB5 黑云母的含量在 2.45~2.55 g/cm<sup>3</sup> 相对很高,<2.45 和 2.55~2.65 g/cm<sup>3</sup> 含量相对较多且分布均匀;YGwB6 在密度<2.45 g/cm<sup>3</sup> 含量很高,为 34.11%,其次是 2.45~2.55 g/cm<sup>3</sup> 含量占比相对较大;而 YGwB7 黑云母含量则是在密度 2.55~2.65 g/cm<sup>3</sup> 为最大(图 4-YGwrrB1~YGwB7)。以上数据表明,黑云母风化后样内密度分布发生很大的变化,最大含量所在的密度范围差异性明显。

2) 不同层位样品密度的差异性:基岩中黑云母(YGbrB0)加权平均密度为 2.97 g/cm<sup>3</sup>,小于新鲜黑云母的密度理论值范围 3.02~3.12 g/cm<sup>3</sup>,说明该处基岩也有一定风化。弱风化层中黑云母(YGwB1)加权平均密度为 2.63 g/cm<sup>3</sup> 明显小于基岩,而其中的残余岩块中的黑云母(YGwrrB1)密度为 2.72 g/cm<sup>3</sup>,比该风化层云母密度大,显然黑云母的密度与岩石风化特征相匹配。但风化云母的密度减小并不与风化壳层位的变浅而呈直线下降,出现一定的波动,密度最小的层位不在顶层,而在次表层(图 5),主要原因是与黑云母的风化程度有关,原因详见讨论 4.1.2。风化后黑云母的密度大致以 0.2 g/cm<sup>3</sup> 的基数逐层递减,对应范围中的黑云母含量的峰值也发生变化(图 4,图 5),由接近 3.00 g/cm<sup>3</sup> 在向接近 2.45 g/cm<sup>3</sup> 左右发生转变。

表 1 黑云母在风化壳不同层位中的特征

Table1. Features of biotites in different layers of the weathering crust

编号及层位	围岩状态	晶形	颜色	光泽/弹性/硬度	加权平均密度/(g/cm <sup>3</sup> )
YGbrB0 基岩	坚硬岩石	假六方板状	黑色、绿黑色	珍珠/油脂光泽,弹性强,硬度大(3)	2.97
YGwB1 弱风化层	粗砾	次棱角板状、片状	中心青绿色和周边略显褐色	暗珍珠光泽,弹性较强,硬度较大(2.5)	2.63
YGwrrB1 弱风化层	大块砾石	假六方板状,边缘有残破	中心为墨绿色、黑色,边缘微见褐色	珍珠/油脂光泽,弹性较强,硬度大(3)	2.72
YGwB2 弱风化层	中粗砾	不规则板状、片状	暗绿色、暗褐色、黄褐色	珍珠-玻璃光泽,弹性较强,硬度中等(2)	2.61
YGwrrB2 弱风化层	小块砾石	次棱角板状、片状	中心为墨绿色,边缘少见褐色	珍珠/油脂光泽,弹性较强,硬度较大(2.5)	2.66
YGwB3 中风化层	砂质中细砾	次棱角板状、片状	中心暗绿色、边缘暗褐色	珍珠-玻璃状光泽,弹性较弱,硬度中等(2)	2.65
YGwB4 中风化层	含砾粗砂	不规则片状、板状	灰褐色	珍珠-玻璃状光泽,挠性中等,硬度较小(1.5)	2.52
YGwB5 中风化层	含黏土中粗砂	不规则片状、板状	中心灰褐色,边部逐渐为黄褐色	玻璃-土状光泽,挠性中等,硬度较小(1.5)	2.53
YGwB6 强风化层	砂质黏土	不规则片状、板状	灰褐色、黄褐色	玻璃-土状光泽,挠性大,硬度小(1)	2.48
YGwB7 强风化层	黏土质砂	不规则片状、板状	褐色、黄褐色、红褐色	玻璃-土状光泽,挠性中等,硬度较小(1.5)	2.70

### 3.1.3 矿物层间结构与矿物种变化

云母属于 TOT 结构(2:1 型结构)的层状含水铝硅酸盐矿物,按照其结构特征和成分进行分类,它们的每个单元层都是由 2 层硅氧四面体层片(T)和 1 层铝氧八面体片(O)交替叠加而成;黑云母属于三八面体结构(即 2 价阳离子充填全部八面体空隙),八面体层阳离子中 Mg<sup>2+</sup>和 Fe<sup>2+</sup>之间可呈完全类质同像<sup>[32]</sup>。黑云母风化形成的次生矿物是土壤中粘土矿物的重要来源<sup>[33]</sup>,研究原生硅酸盐矿物风化机理及其主要风化产物——粘土矿物的形成机制,对于地质学和土壤学都有十分重要的理论意义<sup>[34]</sup>。

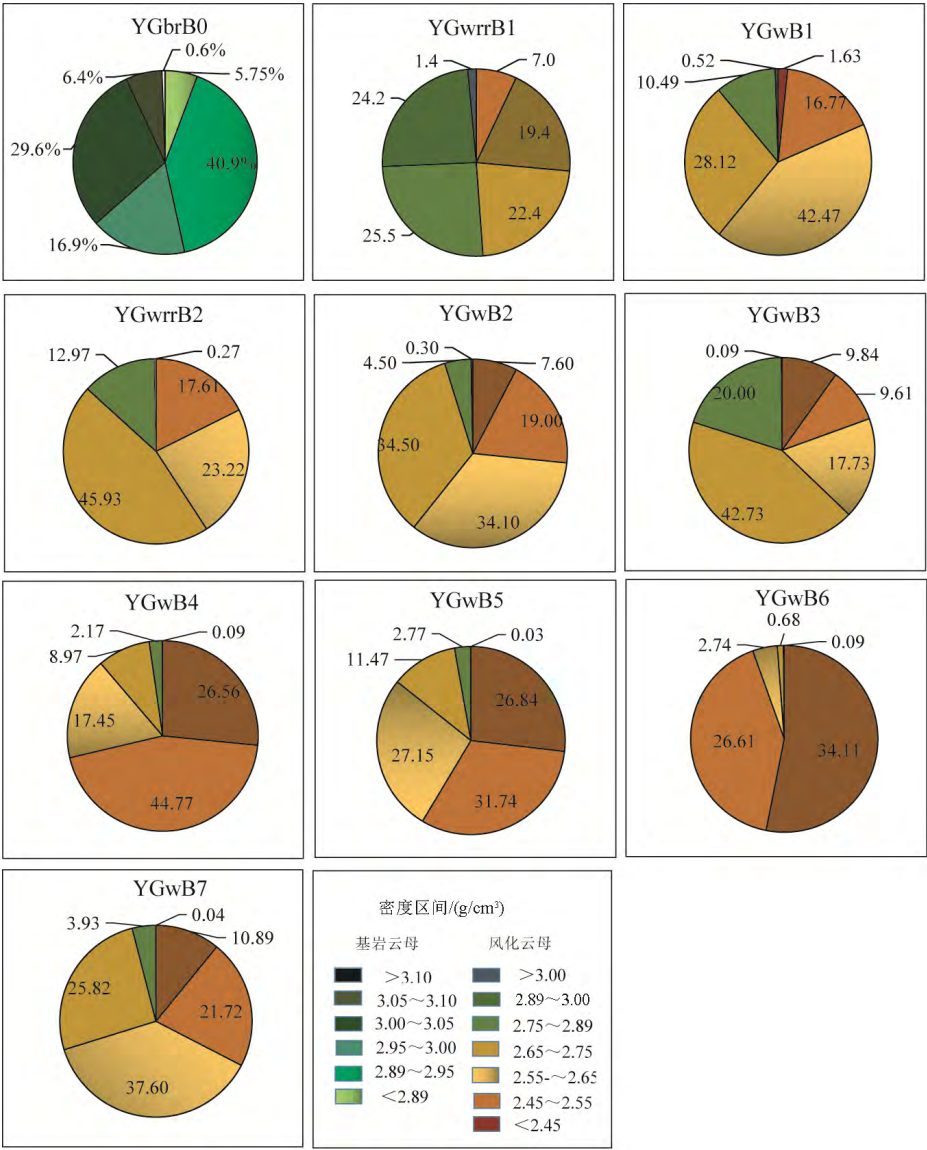


图 4 不同层位的风化黑云母在不同密度区间的含量 (%)

Fig. 4. The contents (percentage) of weathered biotites in different density intervals of different layers of the weathering crust.

本研究用 X 射线衍射仪测定了 YGwB4 和 YGwB7 风化黑云母的各自 4 个不同密度的样品,通过 X 射线衍射图谱,来分析黑云母风化后面网间距的变化规律以及风化产物(表 2)。

表 2 风化黑云母 X 射线衍射特征衍射峰

Table 2. The X-ray diffraction characteristic diffraction peaks of weathered biotites

编号	密度/(g/cm <sup>3</sup> )	<i>d</i> <sub>001</sub> /0.1 nm	<i>d</i> <sub>002</sub> /0.1 nm	<i>d</i> <sub>003</sub> /0.1 nm	可能的风化产物
YGwB4	<2.45	<b>15.017</b>	7.481	4.995	蛭石
YGwB4	2.45-2.55	<b>14.971</b>	10.128	7.470	水黑云母-蛭石混层矿物
YGwB4	2.55-2.65	27.450	<b>14.748</b>	10.405	水黑云母-蛭石-黑云母混层矿物
YGwB4	2.65-2.75	28.240	14.704	<b>10.362</b>	水黑云母-黑云母混层矿物
YGwB7	<2.45	26.849	<b>14.660</b>	10.144	水黑云母-蛭石混层矿物
YGwB7	2.45-2.55	26.727	<b>14.703</b>	12.340	水黑云母-蛭石混层矿物
YGwB7	2.55-2.65	24.687	14.748	<b>12.156</b>	水黑云母-蛭石混层矿物
YGwB7	2.65-2.75	24.559	14.613	<b>10.700</b>	水黑云母-蛭石-黑云母混层矿物

注: 衍射峰峰值黑色加粗的表示在 X 射线衍射图谱上强度最大。



X 射线衍射图谱中 2 个重要的参数是衍射强度( $I$ )和面网间距( $d$ ), 限于篇幅本文只展示了 YGwB7 ( $2.45 \sim 2.55 \text{ g/cm}^3$ ) 和 YGwB7 ( $2.65 \sim 2.75 \text{ g/cm}^3$ ) 图谱(图 6)。YGwB4 ( $< 2.45 \text{ g/cm}^3$ ) 的  $d_{001}$  值为  $1.5017 \text{ nm}$ , YGwB4 ( $2.45 \sim 2.55$ ) 的  $d_{001}$  值为  $1.4971 \text{ nm}$ , YGwB4 ( $2.55 \sim 2.65 \text{ g/cm}^3$ ) 的  $d_{002}$  值为  $1.4784 \text{ nm}$ , 以及 YGwB4 ( $2.65 \sim 2.75 \text{ g/cm}^3$ ) 的  $d_{003}$  值为  $1.0362 \text{ nm}$ , 在衍射图谱上表现为强度最大。结果表明, 样品 YGwB4 和 YGwB7 在 4 个不同密度区间的最强衍射峰与对应的  $d$  值有共同特征, 即随着密度的减小, 衍射强度最大值对应的  $d$  值越来越大, 说明密度与矿物结构的网面间距关系密切。

风化黑云母中 YGwB4 ( $< 2.45 \text{ g/cm}^3$ ) 图谱中  $d_{001}$ 、 $d_{002}$ 、 $d_{003}$  值分别为  $1.5017 \text{ nm}$ 、 $0.7481 \text{ nm}$ 、 $0.4995 \text{ nm}$ , 基本符合蛭石图谱的基本特征, 且  $d_{001}$  的衍射峰最强, 判定此矿物是蛭石的可能性较大; YGwB4 ( $2.45 \sim 2.55 \text{ g/cm}^3$ ) 的图谱中  $d_{001}$  的衍射峰最强, 其值为  $1.4971 \text{ nm}$ ,  $d_{003}$  值为  $0.7470 \text{ nm}$ , 都表示蛭石的特征,  $d_{002}$  值为  $1.0128 \text{ nm}$  表示黑云母特征值, 此矿物可能是为黑云母/蛭石混层矿物。观察图谱中水黑云母的峰形较宽, 且  $d_{001} \geq 2.2 \text{ nm}$ ,  $1.4 \text{ nm}$  表示蛭石特征值, 又出现  $1.0 \text{ nm}$  的黑云母特征值, 所以形成了水黑云母-黑云母混层矿物/水黑云母-蛭石-云母混层矿物/水黑云母-蛭石混层矿物/蛭石。YGwB4 ( $2.55 \sim 2.65 \text{ g/cm}^3$ ) 和 YGwB4 ( $2.65 \sim 2.7 \text{ g/cm}^3$ ) 样品可能是水黑云母-蛭石-黑云母混层矿物; YGwB7 ( $< 2.45 \text{ g/cm}^3$ )、YGwB7 ( $2.55 \sim 2.65 \text{ g/cm}^3$ ) 以及 YGwB7 ( $2.65 \sim 2.75 \text{ g/cm}^3$ ), 这些矿物都可能是水黑云母-蛭石混层矿物, YGwB7 ( $2.65 \sim 2.75 \text{ g/cm}^3$ ) 可能是水黑云母-蛭石-云母混层矿物。

### 3.2 黑云母主要化学成分变化

风化壳的形成是岩石在不同气候和岩性条件下元素的迁移和累积过程, 风化壳剖面中常量元素含量与组成特征可以用来指示风化壳的发育程度<sup>[35]</sup>。分析风化壳中矿物的常量元素含量特征有利于阐明风化壳的风化程度和理化性质、了解常量元素在风化壳剖面中的迁移和变化规律并阐明其化学性质在成土过程中的演变情况<sup>[36-37]</sup>。

#### 3.2.1 同一层位黑云母不同密度之间

风化壳黑云母中常量元素在各层位不同密度下其含量都发生了不同程度的波动变化(图 7), 且变化规律较为相似。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Na}_2\text{O}$  的含量在同一层位中是随着密度的增加含量减少,  $\text{CaO}$  的含量在密度  $2.45 \sim 2.75 \text{ g/cm}^3$  之间随着密度的增加其含量减少, 密度  $> 2.75 \text{ g/cm}^3$  含量增加。而其他元素的含量变化

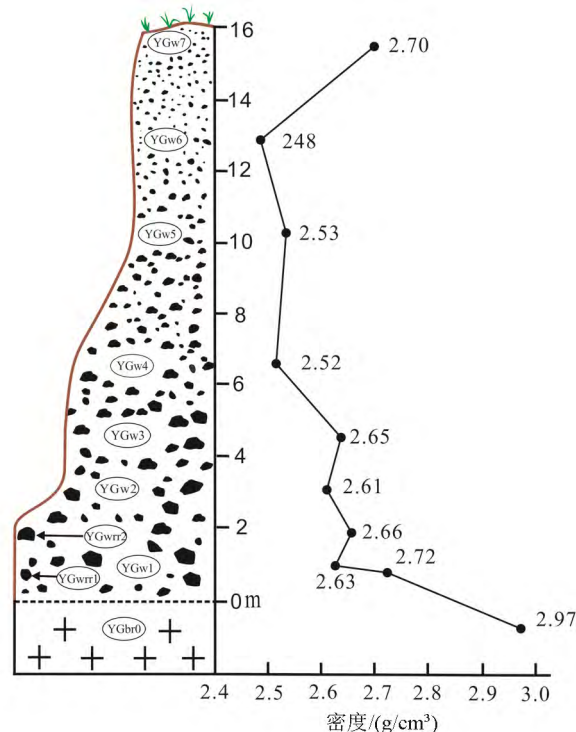


图 5 黑云母在剖面样品中的加权平均密度垂直变化  
Fig. 5. The vertical change of the weighted average densities of biotites in the profile.



特征与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量变化特征刚好相反。TFeO、 $\text{K}_2\text{O}$ 、MgO、MnO、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$  的含量在不同样品间随着密度的升高, 其含量逐渐增加, 其中 TFeO 和 MgO 在基岩中随着密度的增加含量变化不大。

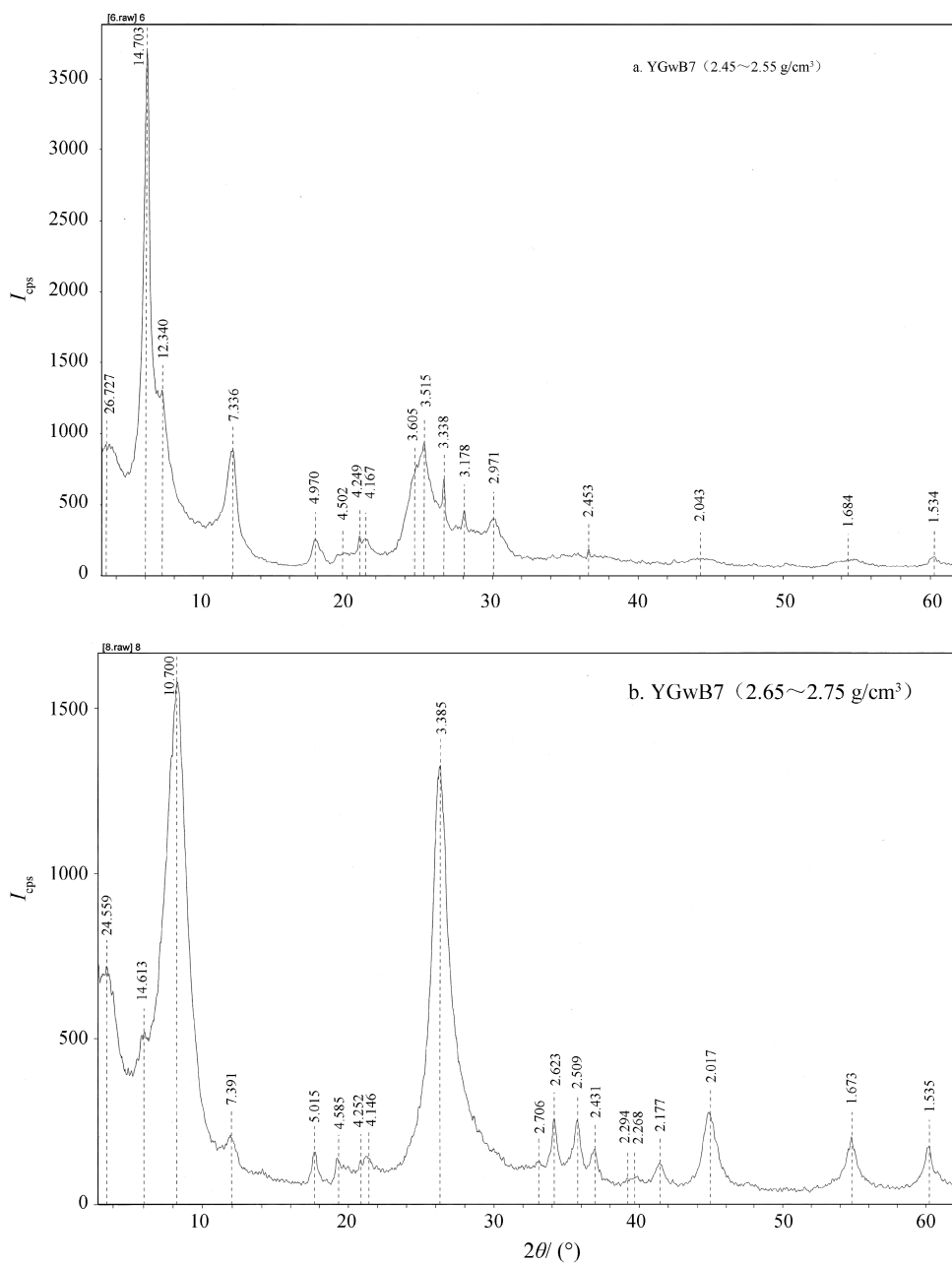


图 6 同一层位不同密度的黑云母 X 射线衍射图谱

Fig. 6. X-ray diffraction patterns for weathered biotites of different densities in the same layer.

### 3.2.2 不同层位黑云母之间

黑云母的晶体结构和化学成分、气候及母岩的矿物成分, 这些因素共同影响整个剖面中黑云母的风化过程<sup>[24]</sup>, Ti、Na、Ca、Mn 等也常以类质同象形式混入, 使黑云母成分复杂多变<sup>[38]</sup>。

风化壳中黑云母的氧化物含量发生规律性的变化 (图 8), 大部分主量元素在 YGwB3 (4.5 m) 处发生明显拐点, YGwB3 以下氧化物稳定的增加或者减少, YGwB3 以上波动变化较大, 这说明 YGwB3 以上比 YGwB3 以下风化作用更为强烈。在风化过程中, 黑云母中的  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量是稳定小幅

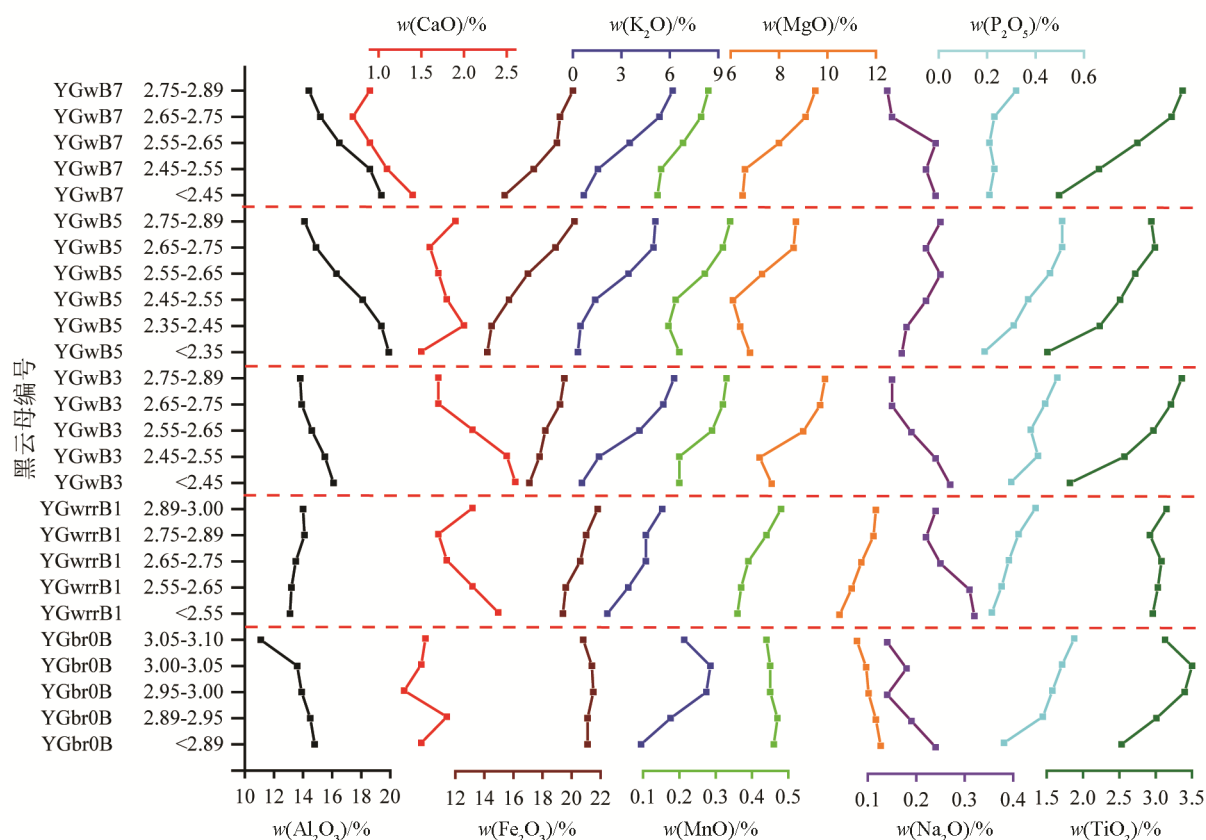


图 7 各风化层位下不同密度中黑云母的常量元素变化特征

Fig. 7. Variation characteristics of contents of major elements for biotites of different densities in various weathering layers.

增加,  $\text{Na}_2\text{O}$  的富集程度较弱, 在 YGwB3 以下波动幅度较大, 而其他常量元素  $\text{CaO}$ 、 $\text{TFeO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$  在风化过程中含量明显逐渐减小, 其中  $\text{CaO}$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$  波动幅度较大。总的来说,  $\text{MnO}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  的含量在黑云母中都很低, 在风化过程中,  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量较基岩来说是呈增加趋势的, 而  $\text{CaO}$ 、 $\text{TFeO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$  总体含量相对基岩来说是减少的。

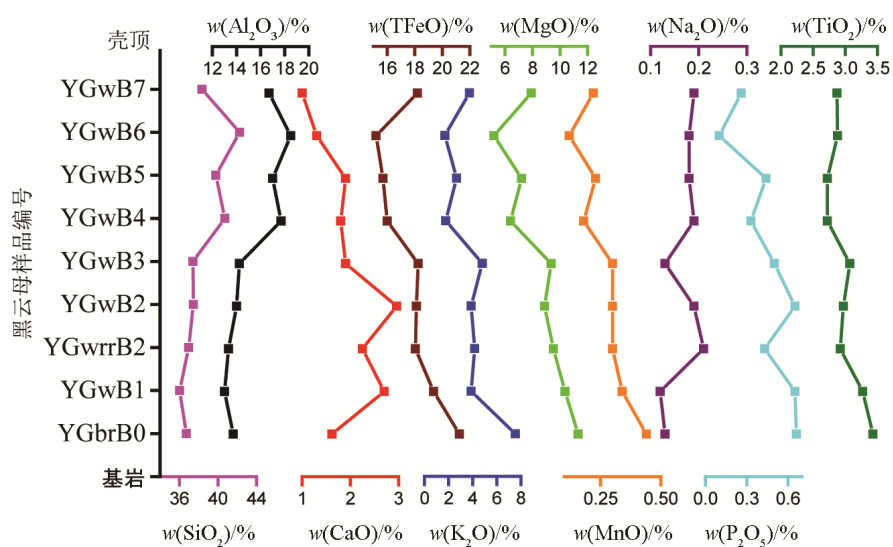


图 8 不同层位中黑云母的常量元素变化特征

Fig. 8. Variation characteristics of major elements of biotites in different weathering horizons

## 4 讨论

### 4.1 化学风化指标

化学风化指数是根据岩石风化前后, 化学成分及含量会发生变化提出的, 广泛的应用于评价岩石风化物的风化程度和对岩石风化深度等各方面的研究<sup>[24,39]</sup>。常用的风化指标有 CIA<sup>[40]</sup>、CIW<sup>[41]</sup>、LCWP<sup>[42]</sup>、WIP, WI<sup>[43]</sup>、WIC, WIG<sup>[44]</sup>、A 指数, B 指数<sup>[45]</sup>、风化铁镁指数 (MIA)<sup>[46]</sup>、土壤风化淋溶系数 ba 值<sup>[47]</sup>、硅铝率 (Sa)、硅铁铝率 (Saf)<sup>[48]</sup>、A/CNA<sup>[49]</sup>等。本文主要采用风化指数 CIA、WIC、CIW、LCWP, 均是以摩尔为单位进行计算。CIA 和 CIW 值越大, 表明岩体风化程度越高, 而 WIC 和 LCWP 值越小, 表明风化程度越大。

$$I_{CIA}=100n(\text{Al}_2\text{O}_3)/n(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO}^*+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}) \quad (1)$$

$$I_{WIC}=100n(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{CaO}^*+\text{MgO})/n(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2) \quad (2)$$

$$I_{CIW}=100n(\text{Al}_2\text{O}_3)/n(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO}^*+\text{Na}_2\text{O}) \quad (3)$$

$$I_{LCWP}=n(\text{CaO}^*+\text{Na}_2\text{O}+\text{MgO})/n(\text{TiO}_2) \quad (4)$$

其中 CaO\* 指存在于硅酸盐中的含量, 本文即是黑云母的 CaO 含量。

#### 4.1.1 全岩

存在于土壤剖面 and 沉积物中的常量元素含量成为判别化学风化强度的敏感指标<sup>[50]</sup>, 多数风化指标需要通过主要氧化物 (Na<sub>2</sub>O、CaO、K<sub>2</sub>O 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等) 的含量来计算。基于此风化壳全岩样品的测试数据来计算全岩的风化指数, 由图 9a 可以看出从基岩到壳顶, 全岩样品的 CIA 数值和 CIW 数值稳定增加, WIC 数值和 LCWP 数值稳定降低 (本文中 Fe 没有区分 FeO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WIC 中用 TFeO, 比实际数值偏小), 说明这 4 个风化指数都能够很好地反映此风化壳的风化程度。明显的看出壳顶样品 YGw7 的风化指数并没有明显指示出其风化状态是处于相对最强的风化程度。反而, 处于邻近剖面顶部 (低于 YGw7) YGw8 和 YGw9 样品的 CIA 风化指数最大, 指示其风化程度最强, 说明地形也是影响风化程度的另一重要因素。此风化壳的全岩  $I_{CIA}$  最小为 50.64, 最大值为 67.98, 说明此风化壳的风化程度处于中低等水平。

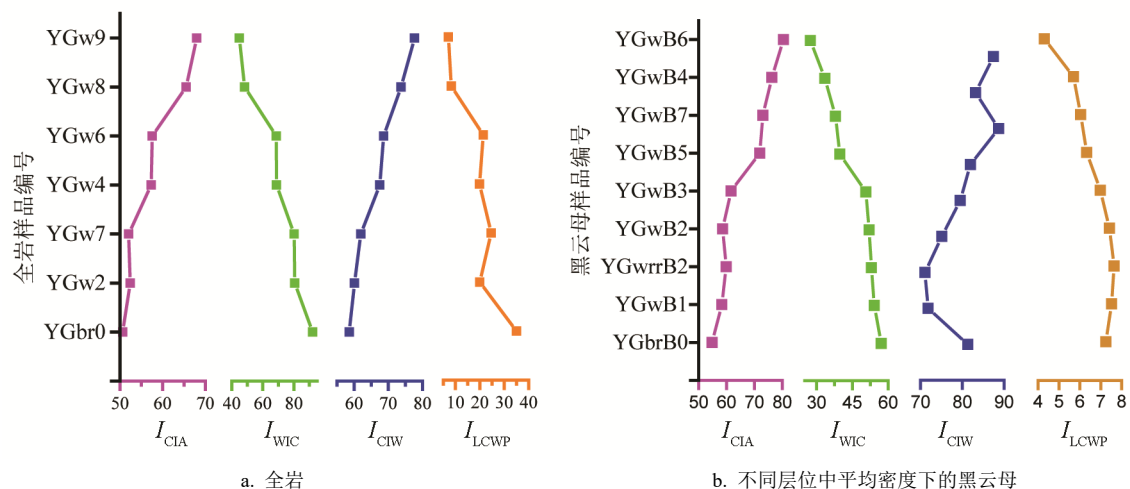


图 9 剖面全岩样品的风化指数变化 (a); 剖面不同层位中平均密度下的黑云母风化指数变化 (b)

Fig. 9. Distribution of weathering indices of bulk rocks of the profile (a) and distribution of weathering indices of weathered biotites at average densities in different layers of the profile.

## 4.1.2 黑云母

一般情况下风化指数多见应用于风化壳全岩中居多,笔者提出将风化指数应用于黑云母这种硅酸盐单矿物中。风化壳不同层位中黑云母的风化指数值 CIA、CIW、WIC、LCWP 的变化状况都能够客观的反映黑云母的风化程度(图 9b)。CIA 值和 CIW 值稳定增加, WIC 值和 LCWP 值稳定降低,表明样品的风化程度逐渐增强。在 YGwB3 (4.5 m) 处可以明显的看出风化程度的强弱,依据 CIA 风化指数值可以将 YGwB3 (4.5 m) 以下层位  $I_{CIA}$  小于 65, 划分为初期风化阶段; YGwB3 (4.5 m) 以上层位中 YGwB6 处的风化指数  $I_{CIA}$  为 80, 说明此风化壳风化程度已达到中等风化程度,但还未达到强烈风化阶段 ( $I_{CIA} > 85$ ), 风化壳尚处于继续发育阶段。处于壳顶的 YGwB7 风化指数值反而没有达到最大值,说明黑云母的风化过程并非按照从基岩开始越往上风化程度就越强的规律进行。从地带性土壤的发育过程来讲,这与院格庄地处北温带季风型大陆性气候有关,因此风化壳则不可能像南方湿热地区的红土风化壳那样风化强烈<sup>[51]</sup>。对照图 9 左右两幅风化指数图,风化黑云母的 CIA 和 CIW 值均比全岩大, WIC 和 LCWP 值均比全岩小,表明利用单矿物黑云母指示风化壳的风化程度较全岩来说更为灵敏。

风化壳不同层位不同密度下黑云母的风化指数变化规律较为一致(图 10),各层位中 CIA 风化指数值总是随着密度的减小风化指数值增大, WIC 指数在各个层位中随着密度的减小风化指数值减小,明显的这 2 个值的变化趋势线随着风化程度的增强他们之间的距离越来越远; CIW 指数值在各个密度中波动变化较大,但随着风化壳的增高,其值也是稳定增大的趋势; LCWP 指数值在每个样品中随着密度的增减小其值增大,且减小的趋势越来越明显,密度越小时,其值越大,但是随着风化壳的增高,其值总体来说逐渐减小。按照 Nesbitt<sup>[40]</sup>对风化指数 CIA 的分类,  $I_{CIA}$  介于 50~65 为弱风化, 65~85 为中风化, 85~100 为强风化,结合这种划分,本区黑云母密度  $> 2.75 \text{ g/cm}^3$  可定为弱风化,  $2.75 \sim 2.45 \text{ g/cm}^3$  为中等风化,  $< 2.45 \text{ g/cm}^3$  则为强风化。

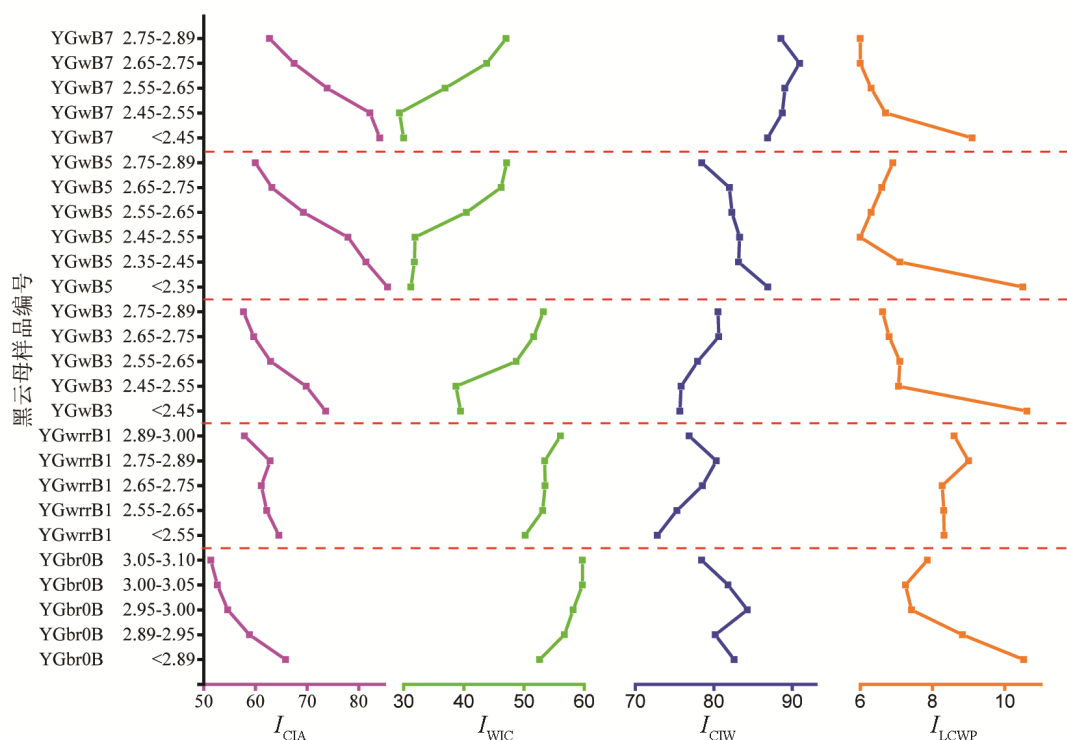


图 10 剖面不同层位中不同密度下的黑云母风化指数垂直变化

Fig. 10. Vertical distribution of weathering indices of weathered biotites of different densities in different layers of the profile.



## 4.2 黑云母风化过程的变化趋势

以风化指数 CIA 值为主要依据对风化壳中不同层位不同密度下的黑云母进行排序(表 3)。此风化壳中黑云母总体上处于中等风化水平,随着风化程度越来越强, CIA 值的逐渐增加,黑云母的密度越来越小;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量逐渐增加,  $\text{TFeO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$  的含量减少,而  $\text{CaO}$  的含量减少不明显。大部分元素含量都在壳顶发生较大变化(图 8),风化黑云母中  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$  含量在到达壳顶时陡然减小,在次表层含量大于壳顶;而  $\text{TFeO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  含量在壳顶又陡然增加,在淋溶层含量在风化过程中流失到最低值,出现这种现象的原因可能是 Si、Al、Ca 在强淋溶作用下部分向下移动以及表土中粘粒的侧向淋失使得淋溶层 Si、Al、Ca 相对更为富集<sup>[52-53]</sup>。

黑云母属于易风化矿物,在风化过程中所有元素都发生了较大变化,本文以基岩中黑云母  $X$  元素含量为基础,利用如下公式计算风化壳中黑云母  $X$  元素迁移富集变化率:

$$\Delta X/\% = [(X_s - X_r)/X_r] \times 100 \quad (5)$$

$X_s$ 、 $X_r$  分别为黑云母  $X$  元素在风化壳和基岩中的含量。 $\Delta X > 0$  表示该元素相对基岩在风化过程中富集; $\Delta X < 0$  表示相对基岩发生迁移淋失。黑云母的各元素迁移率计算结果见表 3。整体上来看 Ca、Fe、K、Mg、Mn、P、Ti 都产生了不同程度的流失,流失率  $\Delta X$  基本上都小于 0,具有活动性元素的特征。K 的迁移率最高,  $|\Delta X|$  的迁移率范围达到 8%~95%,在风化初期 ( $I_{\text{CIA}}=50\sim60$ ) 流失率在 33%左右,

表 3 黑云母风化过程中密度和常量元素的含量及迁移率变化特征

Table 3. Variation characteristics of densities, contents of major elements, and mobility rates of weathered biotites during its weathering process

样品	密度/(g/cm <sup>3</sup> )	$I_{\text{CIA}}$	$w_B/\%$								
			$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	TFeO	$\text{K}_2\text{O}$	MgO	MnO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{TiO}_2$
YGbrB0	3.05~3.10	51.36	11.09	1.55	20.80	6.89	11.22	0.44	0.14	0.56	3.13
YGbrB0	3.00~3.05	52.64	13.60	1.50	21.40	8.51	11.60	0.45	0.18	0.51	3.50
YGbrB0	2.95~3.00	54.65	13.90	1.30	21.50	8.26	11.70	0.45	0.14	0.47	3.40
YGwB3	2.75~2.89	57.68	13.80	1.70	19.50	6.27	9.90	0.33	0.15	0.49	3.36
YGwrrB1	2.89~3.00	57.86	14.00	2.10	21.80	5.53	12.00	0.48	0.24	0.40	3.15
YGbrB0	2.89~2.95	58.86	14.50	1.80	21.10	6.05	12.00	0.47	0.19	0.43	3.01
YGwB3	2.65~2.75	59.66	13.90	1.70	19.20	5.60	9.70	0.32	0.15	0.44	3.21
YGwB5	2.75~2.89	60.01	14.10	1.90	20.20	5.11	8.70	0.34	0.25	0.51	2.94
YGwrrB1	2.65~2.75	61.15	13.50	1.80	20.60	4.52	11.40	0.39	0.25	0.29	3.08
YGwrrB1	2.55~2.65	62.18	13.20	2.10	19.60	3.42	11.00	0.37	0.31	0.26	3.03
YGwB7	2.75~2.89	62.73	14.40	0.90	20.10	6.18	9.50	0.28	0.14	0.32	3.37
YGwrrB1	2.75~2.89	62.82	14.10	1.70	21.00	4.52	11.90	0.44	0.22	0.33	2.92
YGwB3	2.55~2.65	62.96	14.60	2.10	18.20	4.12	9.00	0.29	0.19	0.38	2.97
YGwB5	2.65~2.75	63.21	14.90	1.60	18.90	4.99	8.60	0.32	0.22	0.51	2.99
YGwrrB1	<2.55	64.55	13.10	2.40	19.40	2.13	10.50	0.36	0.32	0.22	2.96
YGbrB0	<2.89	65.81	14.80	1.50	21.10	4.22	12.20	0.46	0.24	0.27	2.53
YGwB7	2.65~2.75	67.49	15.20	0.70	19.20	5.36	9.10	0.26	0.15	0.23	3.22
YGwB5	2.55~2.65	69.29	16.30	1.70	17.00	3.44	7.30	0.27	0.25	0.46	2.72
YGwB3	2.45~2.55	69.84	15.50	2.50	17.80	1.62	7.20	0.20	0.24	0.41	2.57
YGwB3	<2.45	73.59	16.10	2.60	17.10	0.56	7.70	0.20	0.27	0.30	1.82
YGwB7	2.55~2.65	73.89	16.50	0.90	19.00	3.51	8.00	0.21	0.24	0.21	2.75
YGwB5	2.45~2.55	77.92	18.10	1.80	15.70	1.38	6.10	0.19	0.22	0.37	2.51
YGwB5	2.35~2.45	81.37	19.40	2.00	14.50	0.47	6.40	0.17	0.18	0.31	2.23
YGwB7	2.45~2.55	82.16	18.60	1.10	17.40	1.55	6.60	0.15	0.22	0.23	2.22
YGwB7	<2.45	84.11	19.40	1.40	15.40	0.67	6.50	0.14	0.24	0.21	1.67
YGwB5	<2.35	85.62	19.90	1.50	14.20	0.31	6.80	0.20	0.17	0.19	1.51
趋势变化	—	+	+	(—)	—	—	—	—	(+)	—	—

续表 3

样品	元素迁移率/%								
	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	Ti
YGbrB0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
YGbrB0	22.67	-3.04	2.87	23.53	3.36	1.44	27.13	-8.69	11.69
YGbrB0	25.37	-15.96	3.35	19.90	4.25	1.44	-1.12	-15.85	8.50
YGwB3	24.47	9.89	-6.27	-8.98	-11.79	-25.61	5.94	-12.27	7.22
YGwrrB1	26.27	35.75	4.79	-19.73	6.93	8.20	69.51	-28.39	0.52
YGbrB0	30.78	16.36	1.42	-12.18	6.93	5.94	34.19	-23.02	-3.95
YGwB3	25.37	9.89	-7.71	-18.71	-13.57	-27.87	5.94	-21.23	2.44
YGwB5	27.18	22.82	-2.90	-25.82	-22.48	-23.36	76.57	-8.69	-6.18
YGwrrB1	21.76	16.36	-0.98	-34.39	1.58	-12.09	76.57	-48.08	-1.71
YGwrrB1	19.06	35.75	-5.79	-50.36	-1.99	-16.60	118.95	-53.45	-3.31
YGwB7	29.88	-41.82	-3.38	-10.29	-15.35	-36.88	-1.12	-42.71	7.54
YGwrrB1	27.18	9.89	0.94	-34.39	6.03	-0.82	55.38	-40.92	-6.82
YGwB3	31.69	35.75	-12.52	-40.19	-19.81	-34.63	34.19	-31.97	-5.22
YGwB5	34.39	3.43	-9.15	-27.56	-23.37	-27.87	55.38	-8.69	-4.58
YGwrrB1	18.16	55.14	-6.75	-69.08	-6.44	-18.85	126.01	-60.61	-5.54
YGbrB0	33.49	-3.04	1.42	-38.74	8.71	3.69	69.51	-51.66	-19.26
YGwB7	37.10	-54.75	-7.71	-22.19	-18.92	-41.39	5.94	-58.82	2.75
YGwB5	47.02	9.89	-18.28	-50.06	-34.95	-39.14	76.57	-17.64	-13.20
YGwB3	39.80	61.61	-14.44	-76.48	-35.84	-54.92	69.51	-26.60	-17.99
YGwB3	45.21	68.07	-17.80	-91.87	-31.39	-54.92	90.69	-46.29	-41.92
YGwB7	48.82	-41.82	-8.67	-49.05	-28.72	-52.66	69.51	-62.40	-12.24
YGwB5	63.25	16.36	-24.53	-79.97	-45.65	-57.17	55.38	-33.76	-19.90
YGwB5	74.98	29.29	-30.30	-93.18	-42.97	-61.68	27.13	-44.50	-28.84
YGwB7	67.76	-28.89	-16.36	-77.50	-41.19	-66.19	55.38	-58.82	-29.16
YGwB7	74.98	-9.50	-25.97	-90.27	-42.08	-68.44	69.51	-62.40	-46.71
YGwB5	79.49	-3.04	-31.74	-95.50	-39.41	-54.92	20.07	-65.98	-51.81
趋势变化	+	(-)	-	-	-	-	+	-	-

注：“+”表示值是增加/富集趋势，“-”表示值是减少/淋失趋势，“+/-”表示增加/富集或减少/淋失不显著。

在中等风化前期 ( $I_{CIA}=65\sim75$ ) 流失率在 55% 左右, 在中等风化后期 ( $I_{CIA}=75\sim85$ ) 流失率高达 95% 左右; 其次是 P 的迁移率  $|\Delta X|=8\%\sim65\%$ , 在弱风化后期流失速度加快, 流失率较大, 在风化中后期流失率达到最大值; Mn 在风化初期流失速度较慢, 风化中后期淋失速度增大, 流失率达到最大值; Fe、Mg 在黑云母风化过程中淋失率产生分异, Mg 的流失率比 Fe 的流失速度快; Ca 在风化过程中几乎是富集状态, 偶见流失 ( $\Delta X<0$ ) 是出现在壳顶样品 7 的黑云母样品中, 可见 Ca 元素是在淋溶层富集, 在表土层淋失; Ti 和 Fe 的流失率较小, 表现在  $|\Delta X|$  在 10% 左右, Ti 元素在弱风化阶段流失率不大, 多出现富集, 随着风化程度增强, 流失率逐渐增大。

黑云母常量元素在风化过程中流失强度依次为  $K>P>Mn>Mg>Ti>Fe>Ca$ , 且 K、Mg、Fe、Mn、P、Ti 在中等风化后期流失较为强烈。Al 和 Na 相对基岩来说随着风化度的增强呈现富集状态, Al 的  $\Delta X$  变化范围在 19%~79%, 富集率稳定增长, 在风化中后期高度富集; Na 在中等风化前期富集率较高且稳定, 在后期富集速度减缓, Na 本属于易迁移元素, 却在黑云母风化过程中略有富集, 可能是因为替代了部分迁移的 K。处于同一层位中的黑云母在不同密度下, 其风化程度不同, 元素的迁移率也不一致, 由表 3 也可以看出, 密度越大其元素的迁移率越小, 风化黑云母密度越小其元素的迁移率越大。

风化程度越强, 矿物结构受到的破坏越强, 孔隙度增加, 裂隙发育。黑云母一般会发生水解及部分元素淋失, 当暴露地表时  $Fe^{2+}$  逐渐被氧化为  $Fe^{3+}$ , 相应的颜色由黑色、墨绿色甚至蓝绿色, 逐渐变为褐色或红褐色<sup>[24]</sup>。黑云母在自然风化过程中是在弱酸至中性介质条件下进行的, 层状结构中八面体

除 Al 以外的阳离子和层间阳离子首先溶出, 八面体的尺寸收缩, 密度随风化程度增强变得越来越小, 面网间距变得越来越大。

黑云母风化是固相下的结构转变<sup>[54]</sup>, 风化条件达到一定程度就会演化为另一种矿物。显微镜下观察到的可能是黑云母的假象, 风化过渡性产物取决于原矿物化学成分和风化程度, 而风化产物的化学成分取决于被风化的矿物成分<sup>[55]</sup>。上述章节研究结果显示, 此风化壳中的黑云母随着密度的减小其衍射强度最强峰对应的面网间距变大, 风化序列大致是按照黑云母→水黑云母-蛭石-黑云母混层矿物→黑云母-蛭石混层矿物→水黑云母-蛭石混层矿物→蛭石这样的风化过程进行演化的。黑云母受晶体结构影响极易水化, 结构容易发生膨胀, 形成水黑云母, 是云母蛭石的 1:1 规则间层矿物。水黑云母形成的过程实际上是层间域中  $K^+$  被其他大分子或离子替换, 是一个释放  $K^+$  的过程<sup>[38]</sup>。蛭石主要是由黑云母经风化而成的, 然而通常所谓的蛭石均不是纯蛭石, 而是夹杂有黑云母的混合矿物<sup>[56]</sup>。在这一转变过程中, 是伴随着复杂的结构和化学成分的变化, 存在水化、氧化、丢失  $K^+$  和  $Fe^{3+}$  等一系列繁杂的风化过程<sup>[57]</sup>。烟台院格庄的土壤类型属于黄红壤和黄棕壤, 这种土壤类型处在北亚热带和南温带之间的过渡地区使得花岗岩风化壳风化强度既不强也不很弱<sup>[23]</sup>, 但雨量充沛, 这对黑云母的脱钾有利。

## 5 结 论

1) 风化壳中的黑云母随着风化程度的增强, 其颜色由黑色渐变为褐色乃至红褐色, 光泽暗淡, 硬度变小, 弹性减弱、挠性增强, 矿物结构面网间距变大, 密度会大幅度降低, 可从  $3.00\text{ g/cm}^3$  以上降低到  $2.45\text{ g/cm}^3$  以下。主成分和结构变化引发矿物相转变, 由黑云母→云母型混层矿物→水黑云母-蛭石混层矿物→蛭石。

2) 随着风化程度的增强, 黑云母中  $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$  和  $Na_2O$  的含量逐渐升高, 而  $TFeO$ 、 $MgO$ 、 $MnO$ 、 $TiO_2$ 、 $K_2O$ 、 $CaO$  和  $P_2O_5$  含量逐渐降低。其中  $CaO$  和  $P_2O_5$  的含量波动较大,  $CIA$  和  $CIW$  逐渐增大;  $WIC$ 、 $LCWP$  减小。院格庄花岗岩风化壳全岩样品  $I_{CIA} < 70$ 、绝大多数风化云母  $I_{CIA} < 85$ , 表明此风化壳尚处于中等风化阶段。

3) 在风化过程中黑云母的  $Fe$ 、 $Mg$ 、 $Mn$ 、 $Ti$ 、 $K$ 、 $Ca$  和  $P$  等元素发生不同程度的流失, 而  $Si$ 、 $Al$  和  $Na$  产生富集。不同风化程度元素迁移率不同, 流失强度依次为  $K > P > Mn > Mg > Ti > Fe > Ca$ ,  $K$  流失强度最大, 在风化早中期就流失近半, 风化中强期 ( $75 < I_{CIA} < 85$ )  $K$  流失会达 90% 以上; 其它元素也有 30%~60% 的流失率, 风化黑云母密度变得越小其主要元素的迁移/富集率越大。

**致 谢:** 感谢自然资源部第一海洋研究所“海洋地质与成矿作用自然资源部重点实验室”张辉协助黑云母硅质测试、黑云母和全岩 ICP-OES 元素测试; 感谢中国地质调查局青岛海洋地质研究所测试分析实验室刘新波协助 X 射线衍射分析。

## 参 考 文 献:

- [1] 王彦华, 谢先德, 罗立峰. 花岗岩中黑云母风化的矿物变化机制[J]. 地球化学, 1999, 04(03): 239-247.
- [2] 吴宏伟, 尚彦军, 曲永新, 等. 香港花岗岩风化分级化学指标体系与风化壳分带[J]. 工程地质学报, 1999, 05 (02): 29-38.
- [3] 高全洲, 崔之久, 陶贞, 等. 青藏高原古岩溶的性质、发育时代和环境特征[J]. 地理学报, 2002, 57(03): 267-274.
- [4] 金章东, 李英, 王苏民. 不同构造带硅酸盐化学风化率的制约: 气候还是构造?[J]. 地质论评, 2005, 51(06): 672-680.
- [5] 陈骏, 季峻峰, 仇纲, 等. 陕西洛川黄土化学风化程度的地球化学研究[J]. 中国科学(D 辑: 地球科学), 1997(06): 531-536.
- [6] 赵景波, 黄春长, 韩佳, 等. 长安县黄土中的风化壳与环境研究[J]. 陕西师范大学学报: 自然科学版, 2000, 22(03): 115-120.
- [7] 郭文琳, 苏文博. 华北克拉通北部 14 亿年前古风化壳的地球化学特征及古气候意义[J]. 现代地质, 2014, 28(02): 243-255.
- [8] 赵研, 李王成, 王霞, 等. 岩石风化及成壤过程中元素行为研究进展[J]. 黑龙江农业科学, 2019, (01): 147-150.
- [9] Huntington T G, Hooper R P, Johnson C E, et al. Calcium Depletion in a Southeastern United States Forest Ecosystem[J]. Soil Science Society of America Journal, 2000, 64(5): 64-65.
- [10] White A F. Determining mineral weathering rates based on solid and solute weathering gradients and velocities: application to biotite weathering in saprolites[J]. Chemical Geology, 2002, 190(01): 69-89.

- [11] Taylor A S, Blum J D, Lasaga A C, et al. Kinetics of dissolution and Sr release during biotite and phlogopite weathering[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(07): 1191-1208.
- [12] 唐傲, 李光来, 周龙全, 等. 赣中紫云山岩体含矿花岗岩黑云母成分特征及其成岩成矿意义[J]. *矿物岩石*, 2015, 35(03): 29-34.
- [13] 潘彦宁, 董国臣, 李雪峰, 等. 滇西北斑岩铜矿带中黑云母矿物化学及其成岩成矿指示意义[J]. *地学前缘*, 2017, 24(06): 194-207.
- [14] 周云, 梁新权, 蔡永丰, 等. 湘东锡田燕山期 A 型花岗岩黑云母矿物化学特征及其成岩成矿意义[J]. *地球科学*, 2017, 42(10): 1647-1657.
- [15] 钟福军, 潘家永, 许幼, 等. 南岭中段黄沙铀矿区黑云母与绿泥石的矿物化学特征及其对成岩成矿的约束[J]. *高校地质学报*, 2017, 23(04): 575-590.
- [16] 洪大卫. 华南花岗岩的黑云母和矿物相及其与矿化系列的关系[J]. *地质学报*, 1982, 56(02): 149-164.
- [17] 李鸿莉, 毕献武, 涂光炽, 等. 岩背花岗岩黑云母矿物化学研究及其对成矿意义的指示[J]. *矿物岩石*, 2007, 09 (03): 49-54.
- [18] 郭耀宇, 和文言, 李在春, 等. 西秦岭格尔特合花岗岩闪长斑岩岩石成因: 黑云母矿物学特征约束[J]. *岩石学报*, 2015, 31(11): 3380-3390.
- [19] 陶继华, 岑涛, 龙文国, 等. 华南印支期弱过铝质和强过铝质花岗岩中黑云母的矿物化学及其岩石成因制约[J]. *地学前缘*, 2015, 22(02): 64-78.
- [20] 牛晓露, 杨经绥, 冯光英, 等. 河北矾山超镁铁岩-正长岩杂岩体中黑云母的特征及其成岩指示意义[J]. *地质学报*, 2015, 89(06): 1108-1119.
- [21] 唐攀, 陈毓川, 唐菊兴, 等. 西藏甲玛斑岩矿床系统黑云母特征及其地质意义[J]. *矿床地质*, 2016, 35(04): 846-866.
- [22] Banfield J F and Eggleton R A. Transmission electron microscope study of biotite weathering [J]. *Clays and Clay Minerals*, 1988, 36(01): 47-60.
- [23] 罗家贤, 马毅杰, 杨德勇, 等. 过渡性土壤的矿物风化和演变[J]. *土壤*, 1994, 26(05): 241-247.
- [24] 马在平, 姜在兴, 钱铮. 我国热带亚热带部分地区花岗岩和片麻岩中黑云母风化研究[J]. *矿物岩石*, 1996, 25(02): 17-24.
- [25] 谢先德, 朱照宇等, 覃慕陶, 等. 广东沿海地质环境与地质灾害[M]. 广州: 广东科技出版社, 2003: 243-245.
- [26] 王本世, 山东省牟平县县志编纂委员会. 牟平县志[M]. 北京: 科学普及出版社, 1991: 81-83.
- [27] 金秉福. 论院格庄花岗岩的成因[J]. *青岛大学学报(自然科学版)*, 1998, 11(02): 58-62.
- [28] 朱保霖, 柳振江, 成少博, 等. 胶东院格庄岩体中铀钼矿 Re-Os 同位素测年及其地质意义[J]. *中国地质*, 2016, 43(04): 1353-1366.
- [29] 王浩, 汤华云, 郑建平, 等. 胶东半岛早白垩世院格庄岩体成因及其对深部地壳结构的制约[A]. 中国矿物岩石地球化学学会. 中国矿物岩石地球化学学会第 17 届学术年会论文摘要集[C]. 2019, 368-369.
- [30] 金秉福. 牟平院格庄花岗岩体的地球化学特征分析[J]. *烟台师范学院学报(自然科学版)*, 1997, 13(04): 71-75.
- [31] 金秉福, 王孟瑶, 王昆山, 等. 长江口和黄东海沉积物单矿物分选的常用方法和流程[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2019, 39(01): 163-174.
- [32] 王璞, 潘兆麟, 翁玲宝. 统矿物学中册[M]. 北京: 地质出版社, 1984: 431-446.
- [33] Koele N, Turpault M P, Hildebrand E E, et al. Interactions between mycorrhizal fungi and mycorrhizosphere bacteria during mineral weathering: Budget analysis and bacterial quantification[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2009, 41(9): 1935-1942.
- [34] 李福春, 程良娟, 李莎, 等. 伯克霍尔德菌作用下黑云母的风化作用——对次生矿物的初步研究[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2011, 30(03): 292-298.
- [35] 王集宁, 蒙永辉, 颜堂, 等. 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*, 2018, 39(04): 498-512.
- [36] 马莲花, 蔡永丰, 刘希军, 等. 云南个旧卡房锡矿田花岗岩黑云母矿物化学特征及其成岩成矿意义[J]. *高校地质学报*, 2018, 24(05): 692-701.
- [37] 熊平生. 江西赣县花岗岩型红土剖面常量元素地球化学特征[J]. *高校地质学报*, 2015, 21(03): 553-558.
- [38] 邢希金, 赵峰. 黑云母水化机理及对注水开发影响[J]. *西南石油大学学报(自然科学版)*, 2009, 31(02): 81-84+184.
- [39] 刘成禹, 何满潮. 对岩石风化程度敏感的化学风化指数研究[J]. *地球与环境*, 2011, 39(03): 349-354.
- [40] 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.
- [41] Harnois L. The CIW index: A new chemical index of weathering[J]. *Sedimentary Geology*, 1988, 55(3/4): 319-322.
- [42] YANG S, DING F, DING Z. Pleistocene chemical weathering history of Asian arid and semiarid regions recorded in loess deposits of China and Tajikistan[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(07): 1695-1709.
- [43] Parker A. An index of weathering for silicate rocks[J]. *Geological Magazine*, 1970, 107(06): 501-504.
- [44] Gong Qing-jie, Deng Jun, Wang Chang-ming, et al. Element behaviors due to rock weathering and its implication to geochemical anomaly recognition: A case study on Linglong biotite granite in Jiaodong peninsula, China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2013, 128(01): 14-24.
- [45] Lichter J. Rates of weathering and chemical depletion in soils across a chronosequence of Lake Michigan sand dunes[J]. *Geoderma*, 1998, 85(4): 255-282.
- [46] Babechuk M G, Widdowson M, Kamber B S. Quantifying chemical weathering intensity and trace element release from two contrasting basalt profiles, Deccan Traps, India[J]. *Chemical Geology*, 2014, 363(1): 56-75.
- [47] Guggenberger G, Bumler R, Zech W. Weathering of soils developed in colian material overlaying glacial deposits in eastern Nepal[J]. *Soil science*, 1998, 163(4): 325-337.
- [48] Nesbitt H W, Christopher M F, Young G M. Quartz and Feldspar Stability, Steady and Non-steady-State Weathering, and Petrogenesis of Siliciclastic Sands and Muds[J]. *Journal of Geology*, 1997, 105(02): 173-191.
- [49] Gupta A S, Rao S K. Weathering Indices and Their Applicability for Crystalline Rocks[J]. *Bull Eng Geol Env*, 2001, 60: 201-221.
- [50] Wayne Nesbitt, G. Markovics. Weathering of granodioritic crust, long-term storage of elements in weathering profiles, and petrogenesis of siliciclastic sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(08): 1653-1670.
- [51] 黄镇国, 张伟强, 陈俊鸿, 等. 中国南方红色风化壳[M]. 北京: 海洋出版社, 1996, (07): 38-54.
- [52] 黄成敏, 龚子同. 海南岛北部玄武岩上土壤发生研究Ⅲ. 元素地球化学特征[J]. *土壤学报*, 2002, 39(05): 643-652.
- [53] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984: 6-40.
- [54] Lagaly G. Layer charge heterogeneity in vermiculites[J]. *Clays & Clay Minerals*, 1982, 30(3): 215-222.
- [55] 王剑锋. 铀地球化学教程[M]. 第 2 版. 北京: 原子能出版社, 1998: 187-188.
- [56] 胡恩萍, 郭灵虹, 李晖. 新疆尉犁蛭石矿中金云母/蛭石混层结构研究[J]. *矿产综合利用*, 2006, (03): 27-32.
- [57] 吴平霄. 黏土矿物材料与环境修复[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 37-46.