

暖温带花岗岩风化壳中黑云母微量元素的富集与流失变化

——以山东半岛院格庄花岗岩体风化壳为例

党丽丽¹, 金秉福^{1*}, 樊水淼¹, 张伟², 施南³

¹鲁东大学, 资源与环境工程学院, 山东 烟台

²青岛市工程咨询院(鲁东分院), 山东 青岛

³中国地质大学, 地球科学与资源学院, 北京

Email: Dll9453@163.com, *bfjin@126.com

收稿日期: 2020年10月7日; 录用日期: 2020年10月20日; 发布日期: 2020年10月27日

摘要

黑云母属于花岗岩中次要的矿物之一, 是易风化石物。本文以院格庄花岗岩风化壳中的黑云母作为研究对象, 分析其在风化壳中的微量元素富集与流失的变化, 目的是想了解黑云母对暖温带花岗岩母岩风化的响应, 了解特定矿物对地表化学过程的专属影响, 结果表明: 此风化壳中黑云母富含元素Ba、Zn、Rb、Zr、Li、V、Cr、Sr、Nb、Ni, 贫Cd、Mo、Tl、Ge、Ta、Be、W、U、Hf等元素。风化壳中黑云母微量元素流失率Ba > Rb > Li > Co > Cs > V > Ge > Ni > Cr > Nb > Sc, 富集率Sr > Pb > Th > Be > Cd > Ga。大离子元素Ba、Rb、Cs流失率较高, 亲铁元素Co、V、Ni、Cr、Sc、Ge的流失率次之; Sr富集率远高于其他元素, 亲铜元素Pb、Cu、Cd的富集率在风化程度最强时达到最大值, 元素的迁移/富集率在次表层达到最大值, 在顶层和下层变化趋势不同; 黑云母Rb/Sr、Li/Sc、Rb/Cs、Ba/Sr这些微量元素比值在风化壳中随风化进程加深呈稳定减小趋势, 可作为有效的黑云母风化程度判别指数; 稀土元素含量在表层强烈富集, 含量较高, 主要以Ce族元素为主, 但轻稀土富集内部分异状况较大, Ce和Eu元素均有盈亏变化, 整体表现为轻微亏损状态。

关键词

黑云母, 微量元素, 花岗岩风化壳, 院格庄岩体, 山东半岛

Enrichment and Loss of Trace Elements in Biotite in Weathering Crust of Granite in Warm Temperate Zone

—A Case Study of the Weathering Crust of the Yuangezhuang Pluton, Shandong Peninsula

*通讯作者。

Lili Dang¹, Bingfu Jin^{1*}, Shuimiao Fan¹, Wei Zhang², Nan Shi³

¹School of Resources and Environmental Engineering, Ludong University, Yantai Shandong

²Qingdao Engineering Consulting Institute (Ludong Branch), Qingdao Shandong

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

Email: Dll9453@163.com, *bfjin@126.com

Received: Oct. 7th, 2020; accepted: Oct. 20th, 2020; published: Oct. 27th, 2020

Abstract

Biotite is one of the minor minerals in granite and easy to weather. This article takes biotite in the weathering crust of Yuangezhuang pluton as the research object, and analyzes the changes of the enrichment and loss of trace elements in the weathering crust. The purpose is to understand the response of biotite to the weathering of warm-temperate granite host rock and the exclusive influence of specific minerals on the earth's surface chemical process. The results showed that the biotite in this weathered crust is rich in elements Ba, Zn, Rb, Zr, Li, V, Cr, Sr, Nb, Ni, and is poor in Cd, Mo, Tl, Ge, Ta, Be, W, U, Hf and other elements. The loss rate of biotite trace elements in the weathered crust is Ba > Rb > Li > Co > Cs > V > Ge > Ni > Cr > Nb > Sc, and the enrichment rate Sr > Pb > Th > Be > Cd > Ga. The loss rate of large ion elements Ba, Rb, Cs is higher and the loss rate of iron-philic elements Co, V, Ni, Cr, Sc, Ge is secondary; Sr enrichment rate is much higher than other elements; concentration rate of Pb, Cu, Cd chalcophile element reaches maximum when weathering is strongest. The element migration/enrichment rate reaches the maximum in the sub-surface layer, and the change trend is different at the top and lower layers; The ratio of trace elements of Rb/Sr, Li/Sc, Rb/Cs, Ba/Sr showed a steady decreasing trend with the deepening of the weathering process in weathering crust, which can be used as an effective index for determining the degree of weathering of biotite. The content of rare earth elements is strongly enriched in the surface layer, and the content is high. The Ce group elements are the main elements, but the light rare earth enrichment has a large difference in some parts. Both Ce and Eu elements have profit and loss changes, and the overall performance is slightly deficient.

Keywords

Biotite, Trace Elements, Weathered Granite Crust, Yuangezhuang Pluton, Shandong Peninsula

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

岩石风化是重要的地表过程之一，风化壳主要是由化学风化作用形成的由残积物所组成的覆盖于地表的外壳，是气候、岩性、构造和时间等因素的函数[1] [2] [3]。风化壳剖面形态各异，风化产物也不尽相同，化学元素的迁移和富集规律也存在巨大差别[4]。风化作用是地球上最为常见的表生地质作用之一，从矿床学的角度来看，很多重要的矿床(如铝土矿、红土型金、镍、稀土矿和表生富集的 Fe、Mn、Co、Cu 矿等)都与风化作用有着密切的联系[1]，在地貌学、环境学、材料防护和文物保护方面都有着重要的理论和实际意义。

花岗岩的主要造岩矿物是石英和长石，而黑云母是花岗岩中含量最高的暗色造岩矿物，其微量元素含量以及元素变化率远高于其他造岩矿物。其化学成分特征能提供关于岩浆起源、岩石成因、构造环境、成岩成矿物理化学条件、后期热液作用以及成矿元素富集特征等方面的重要信息，是研究成岩成矿作用过程、成岩温度和压力条件的理想对象[5] [6] [7] [8]，其化学式为 $(K\{(Mg, Fe)_3[AlSi_3O_{10}](OH)_2\})$ ，类质同象代替广泛，所以不同岩石中产出的黑云母，其化学组成尤其是微量元素差别很大。黑云母作为典型的硅酸盐矿物，在地质时间尺度上，其风化与大气 CO_2 来源和土壤、水体中营养元素供给、以及酸沉降的中和有着密切的联系[9] [10]。大多学者研究花岗岩中的黑云母多集中于岩石成因及成矿作用等方面[11] [12] [13]，研究黑云母的风化机制者多是在微生物细菌与真菌对黑云母风化作用方面有所涉及，且他们所采用的黑云母样品为岩石中新鲜的黑云母样品[14] [15] [16]，而本文所研究的黑云母为暖温带花岗岩岩体风化壳中不同部位的黑云母，其样品是自然风化状态下的黑云母，具有一定的研究意义。

有学者研究表明，气候条件通过气温和降水量这两个指标对化学风化的地球化学环境起重要影响意义，其中降水因素的制约作用在化学风化过程中更为明显[17]。处于我国亚热带季风气候区的南方花岗岩风化壳因高温湿热而风化强烈，多呈红色风化壳[18]，黑云母在花岗岩中较易风化，其中的黑云母几乎被风化殆尽；而处于高寒地区的花岗岩风化以物理风化为主，化学风化作用较弱[19]，风化壳中黑云母的地球化学特征变化缓慢，基本保持新鲜状态。而本文研究的院格庄花岗岩风化壳位于山东半岛，是我国东部中生代花岗质岩石较为发育的地区，水土流失量较小，风化壳剖面保持了较好的完整性，为典型暖温带季风型大陆性气候，其花岗岩风化壳大都风化程度中等，黑云母从微风化到中等风化直至较强风化均有一定发育，风化过程清晰，对其微量元素在风化过程中的迁移富集研究有助于了解不同矿物对地表化学过程的不同影响。风化壳中大部分微量元素来自于暗色矿物(黑云母、角闪石等)的贡献，对地下水、土壤、河流的元素分配起到很重要的作用。因此本文利用院格庄花岗岩风化壳不同风化层位中的黑云母单矿物的地球化学特征，来揭示其部分微量元素的迁移变化特征。

2. 地质背景

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 km²，本区属于属暖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，年均气温 13.4℃，岩体风化剥蚀很深，分布在丘陵环绕的小型山间盆地中。

院格庄岩体大地构造位置(见图 1)处于郯庐断裂带以东，苏鲁超高压变质带以西，胶莱盆地以北，胶北地体的北部，牟乳成矿带西部，属于胶东地盾栖霞复背斜的核部[20]，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，大理岩，上侏罗统莱阳组砾岩，以及少量第四系河流和滨海相松散沉积物[21] [22]。

该岩体由淡灰色粗粒似斑状花岗岩组成，岩相均一稳定，大致可分两个岩相带，即中心相的粗粒似斑状黑云母石英二长花岗岩和边缘相的似斑状中粒黑云母二长花岗岩，并均含暗色微粒包体[22] [23]。院格庄岩体黑云母 $^{40}Ar-^{39}Ar$ 等时年龄为 $(116.8 \pm 1.4) Ma$ ，锆石年龄为 $(113.4 \pm 2.5) Ma$ [24]，即成岩时代为早白垩世，由此可把院格庄岩体归入岩浆活动燕山晚期的第一阶段艾山阶段。院格庄花岗岩岩体的基质中主要矿物组成为石英含量 24.6%~29.5%，钾长石 30.50%~31.9%，酸性斜长石(An 25~28) 31.7%~34.5%，黑云母 1.7%~10.0%，普通角闪石 0.5%~6.7%，以及钾长石斑晶占 16%~20%，粒径 15~90 mm，基质粒径 1~5 mm [23]。

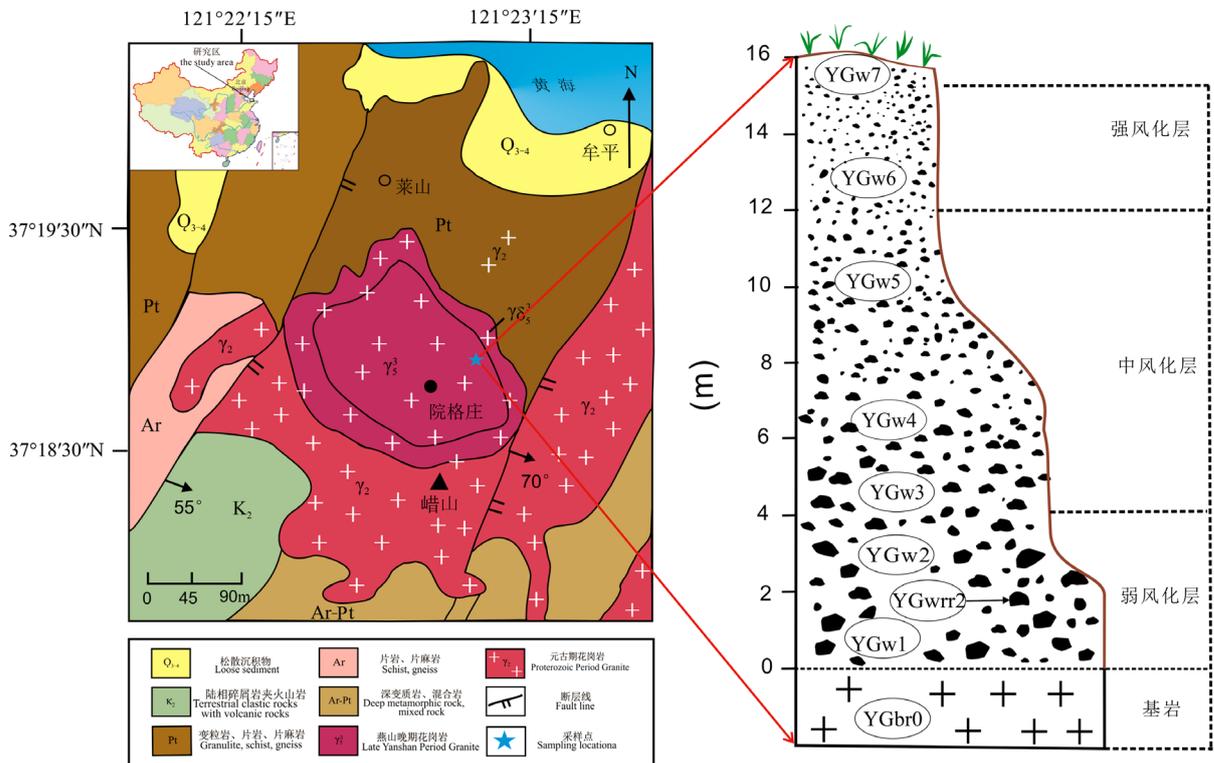


Figure 1. Geological sketch map, section and sample location map of Yuangezhuang pluton. YGbr0 - 9 is the sample in the weathering crust, YGwrr1 - 2 is the residual rock mass

图 1. 院格庄花岗岩体地质略图及剖面与样品位置图。编号中 YGbr0~9 为风化壳中样品，YGwrr1~2 为残余岩块

3. 样品采集及方法

3.1. 野外调查及样品采集

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)，此剖面高度大约为 16 m，野外可明显分辨未风化基岩(0 m 以下，出露坚硬的花岗岩基岩)、浅灰色弱风化层(0~4 m，多为粗砾石到砂质中细砾，含粗砾状残余岩块)，灰黄色中风化层(4~12 m 多为砾质粗砂、中粗砂，含黏土)和黄褐色强风化层(12~16 m 砂质黏土和黏土质砂)，层位是渐变的，约 2~3 m 取一个样品，共采集样品 10 个(包括基岩与残余岩块)，本文共采用其中 9 个样品，编号为 YGbr0~YGw7，样品位置见图 1。

3.2. 实验方法

对进入实验室的野外样品按照规范进行逐一处理。整个实验流程包括对风化壳样品进行干筛、水筛、重液分离、磁选法、研磨法、黑云母光学显微镜下鉴定分选、黑云母样品的 ICP-MS、ICP-OES 测试等。具体步骤如下：

3.2.1. 黑云母分选

1) 首先使用 CJ-1 型密封式制样粉碎机，将基岩(YGbr0)、残余岩块(YGwrr1~2)三个样品进行岩石粉碎。先挑选一块基岩用小锤子锤碎至小块，装入粉碎机中的料钵中，待放置好样品之后关闭粉碎机盖子，由于基岩较硬，仪器通电之后需将时间继电器的时间大致调至 14 s 再进行岩石粉碎，结束后将样品装袋标记；YGwrr1 和 YGwrr2 是弱风化带所取得样品，较为破碎，只需将时间继电器的时间大致调至 11 s，再进行岩

石粉碎,反复操作完成后装好样品做好标记用于水筛。其余风化壳样品没有残余岩块则不用粉碎。2) 将从野外采取的 10 个样品利用 1~3.5 ϕ 粒径的标准筛进行自来水水筛(直至水的颜色变得清澈),筛出 0.5~0.09 mm 粒级碎屑矿物,用数显鼓箱进行 48 h 烘干后利用万分之一电子天平称取出 100~200 g 称重并记录。3) 利用隔距磁选法,将黑云母和带磁性的矿物吸出,大部分石英长石矿物被分选出去,数次重复后再次将样品称重记录。4) 用重液二碘甲烷(CH_2I_2 , 3.32 g/cm^3)和三溴甲烷(CHBr_3 , 2.89 g/cm^3)调配成密度为 3.10 g/cm^3 分选重液,对磁选矿物进行黑云母重液分选,比重液调配详细方法见文献[25],上浮于比重液的矿物大部分为黑云母,进行酒精冲洗之后将样品烘干装袋备用用于镜下鉴定。5) 在双目实体显微镜下,对浮选出的黑云母粗矿样品手工挑选出纯净黑云母。常微量测试样品,每个样挑选黑云母 50 mg 以上。

3.2.2. 黑云母样品的测试

准确称取 50 mg 黑云母样品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 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 的 HNO_3 蒸至湿盐状,加入 3 ml 体积分数为 50% 的 HNO_3 和 0.5 ml Rh (1.0×10^{-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 g,上 ICP-OES (全谱直读电感耦合等离子体光谱仪,型号 ICAP6300)测定(Ba、Sr、Zr)。从待测溶液中取出 10.00 g,用去离子水稀释至 20.00 g,用 IPC-MS (电感耦合等离子体质谱仪,型号: ThermoXSeries2)测微量元素(Li、Be、Sc、V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Rb、Y、Nb、Mo、Cd、Cs、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Hf、Ta、W、Tl、Pb、Th、U)。

4. 分析结果

4.1. 黑云母微量元素地球化学特征

4.1.1. 微量元素含量特征

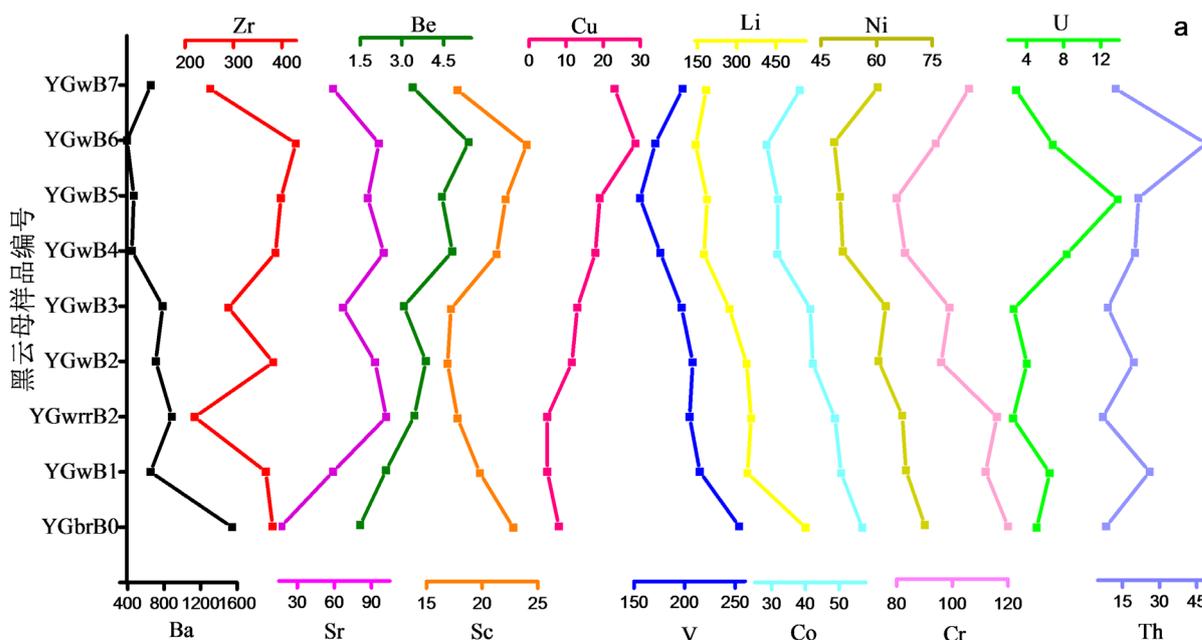
风化壳剖面的发育程度受化学风化和侵蚀速率的相对变化控制,而化学风化程度是影响剖面中矿物成分、主要和微量元素含量、分布的关键因素[26]。微量元素含量的高低取决于成土母质、成土环境和成土作用的强度[27]。黑云母属于三八面体结构(即二价阳离子充填全部八面体空隙),类质同象置换广泛[28]。

从风化黑云母微量元素含量变化特征(表 1)来看,此风化壳中黑云母中的 Ba、Zn、Rb、Zr、Li、V、Cr、Sr、Nb、Ni 这些元素的含量相对来说都较高,均在 50×10^{-6} 以上。在富含 Ba 矿物中,黑云母仅次于长石,因 Ba^{2+} 可与 Ca^{2+} 产生类质同象,也可与 K^+ 产生异价类质替换从而替代黑云母中的 K; Rb 作为典型的分散性元素,在性质上和丰度大的 K 元素相近, Rb 可以自由的在矿物离子晶格中置换 K,因此 Rb 在花岗岩黑云母中高度富集; Li^+ 半径较小、电价低,易形成八面体配位,替代八面体空隙中的 Mg^{2+} ,常造成 Li 在黑云母中的富集;黑云母为铁镁质矿物,是亲铁元素 V、Cr、Ni 和亲硫元素 Cu 和 Zn 的载体矿物[29] [30] [31]。Cd、Mo、Tl、Ge、Ta、Be、W、U、Hf 这些元素含量较低,均不足 10×10^{-6} ,是名符其实的微量元素,风化壳黑云母中元素含量特征很好的继承了母岩黑云母中的元素含量特征[20]。

在表生作用下,岩石矿物发生化学元素的分散以及有规律的集中,从院格庄花岗岩风化壳中黑云母的微量元素层位变化图(图 2)来看,由基岩到壳顶黑云母中 Sr、Cu、Zn、Pb、Th、W、Pb 这些微量元素含量基本呈现稳定的增加趋势; Ba、Li、V、Ni、Co、Rb、Cs 这些种元素的含量呈减少趋势; Zr、U、Th、Hf 等微量元素在黑云母风化进程中,波动较为剧烈, Ta、Nb、Cd 在风化开始阶段含量减少,之后含量开始逐渐增加。按照元素含量在各层位的增加或减少的趋势以及野外现场观察来看,可大致将风化壳分为三个层位, WGbrB0~YGwB3 (0~4.5 m) 阶段为弱风化层, YGwB3~YGwB6 (4.5~12 m) 为中风化层, YGwB6~YGwB7 为强风化层(12~16 m),在这三个风化带中各自含量增减变化保持均一。黑云母微量元素含量在次壳顶发生了明显的骤减或骤增,与表层以下部位元素含量变化趋势不同。

Table 1. Change characteristics of microelement content of weathering biotite (unit: 10^{-6})
表 1. 风化黑云母微量元素含量变化特征(单位: 10^{-6})

样品编号	Ba	Sr	Zr	Li	Be	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga
YGbB0	1545.21	17.48	381.07	563.23	1.50	22.80	253.76	119.98	56.88	72.98	8.05	540.38	46.63
YGwB1	651.18	58.56	367.02	341.08	2.43	19.75	215.09	112.20	50.63	67.90	4.93	519.46	47.00
YGwrrB2	884.83	102.39	220.49	354.95	3.45	17.83	204.95	116.00	48.80	66.93	4.90	561.33	46.73
YGwB2	709.02	92.53	382.10	338.42	3.86	16.88	208.16	95.55	42.24	60.54	11.56	532.92	53.24
YGwB3	783.60	66.98	289.64	271.88	3.07	17.23	196.83	99.20	41.48	62.49	13.02	542.28	49.71
YGwB4	447.00	100.00	387.00	175.18	4.81	21.25	176.00	83.06	31.73	50.89	17.88	593.00	49.98
YGwB5	468.00	87.00	398.00	186.76	4.44	22.14	156.00	80.29	31.88	50.16	19.07	592.00	52.57
YGwB6	394.00	96.00	429.00	143.07	5.40	24.01	171.00	94.45	28.52	48.60	28.68	605.00	48.62
YGwB7	655.00	59.00	252.00	183.19	3.39	17.77	198.00	105.63	38.32	60.31	23.06	501.00	49.75
样品编号	Ge	Rb	Nb	Mo	Cd	Cs	Hf	Ta	W	Tl	Pb	Th	U
YGbB0	2.90	655.73	84.03	0.23	0.08	33.48	10.25	3.88	1.10	4.23	23.98	8.45	5.10
YGwB1	2.68	517.23	75.73	0.33	0.08	29.05	8.68	2.63	2.05	3.33	32.15	26.00	6.50
YGwrrB2	2.53	455.40	56.53	0.23	0.03	19.53	5.68	1.25	1.13	2.73	52.90	7.08	2.55
YGwB2	3.01	432.17	58.72	0.25	0.09	24.31	10.05	1.54	1.57	1.89	57.42	19.61	4.04
YGwB3	2.59	544.42	62.57	0.30	0.10	26.21	7.17	1.81	1.52	2.46	42.09	9.12	2.63
YGwB4	1.87	184.50	73.83	0.48	0.10	19.64	9.72	2.80	10.10	0.77	70.30	20.10	8.35
YGwB5	2.02	310.04	83.44	0.35	0.19	20.54	10.92	3.20	4.12	1.23	60.01	21.48	13.83
YGwB6	1.75	166.61	92.14	0.41	0.21	20.87	11.51	4.26	18.79	0.62	73.90	48.74	6.85
YGwB7	2.24	332.86	54.70	0.52	0.11	18.75	5.89	1.57	3.56	1.65	48.24	12.30	2.87



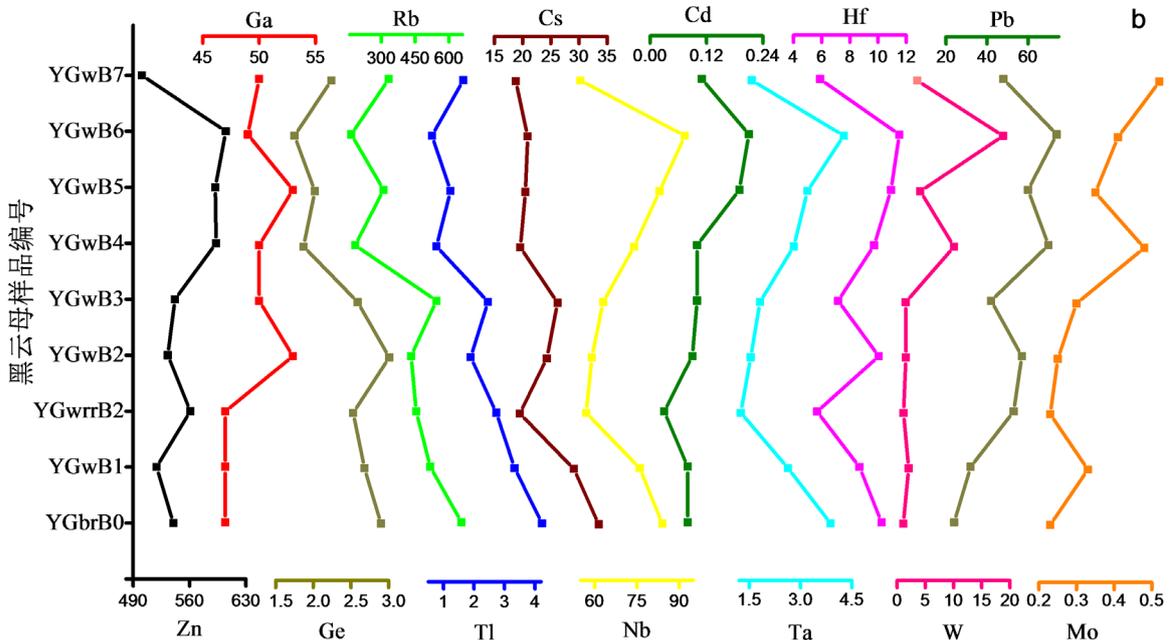


Figure 2. Stratigraphic variation of microelement of biotite in the weathered crust of Yuangezhuang granite (wt%/10⁻⁶)
图 2. 院格庄花岗岩风化壳中黑云母的微量元素层位变化图(wt%/10⁻⁶)

本文以各层位黑云母风化指数 CIA 值(笔者另文待发表, $CIA = 100 \times Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O + K_2O)$)为依据对风化壳层位重新进行排序, 对院格庄花岗岩体风化壳黑云母的微量元素比值(图 3)研究表明, 按照黑云母在风化过程中的强度可以看出, Rb/Sr、Li/Sc、Rb/Cs、Ba/Sr 这些元素比值变化较为稳定, 可以有效从基岩传递到风化壳中。随着黑云母风化程度的增强 Rb/Sr、Li/Sc、Rb/Cs、Ba/Sr 比值相对稳定减小, Rb/Sr、Ba/Sr 值在基岩中比值较高, 在风化壳中比值远小于基岩, 随着风化程度的增强, 其比值在风化壳中是呈现明显减小趋势。这些元素比值变化特征可以作为判断黑云母在风化壳中风化程度的有效指指标。

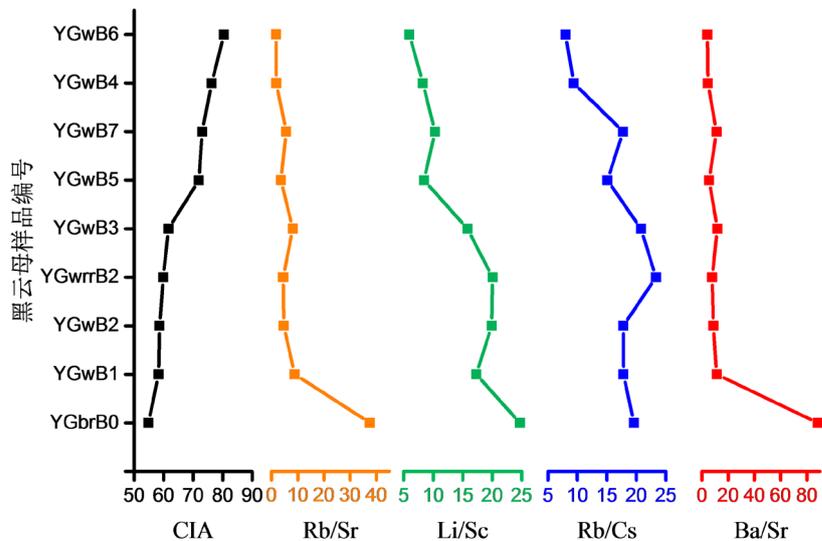


Figure 3. The ratio of trace elements of biotite in the weathered crust of granite in Yuangezhuang (by degree CIA weathering)
图 3. 院格庄花岗岩风化壳黑云母中微量元素比值(按风化程度 CIA 顺序)

4.1.2. 微量元素含量迁移与富集特征

岩石风化、成土过程中,各元素因化学性质的差异而发生分异,出现富集或亏损现象[27],单矿物也不列外,在不同的成土环境、条件和土壤发育的不同阶段,矿物的元素地球化学行为及特征也会随之改变。采用公式 $\Delta X(\%) = [(X_s - X_r) / X_r] \times 100$ (式中 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)计算风化壳中黑云母相对基岩变化的元素迁移率,结果发现风化壳中黑云母大部分微量元素含量在风化进程中都发生了不同程度的流失(表 2),流失率依次为 $Ba > Rb > Li > Co > Cs > V > Ge > Ni > Cr$,富集率依次为 $Sr > Pb > Th > Be > Cd > Ga$ 。而风化壳黑云母风化过程中 $Sr, W, Pb, Th, Be, Mo, Cu, Cd$ 这些元素的富集率是 $Tl, Ba, Rb, Li, Co, Cs, V, Ge, Ni, Cr$ 这些元素流失率的 3~6 倍左右。

Table 2. Mobility change of microelement of weathering biotite (%)

表 2. 风化黑云母微量元素迁移率(%)

样品编号	Tl	Ba	Rb	Li	Co	Cs	V	Ge	Ni	Cr	Ta	Nb	Sc
YGbB0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
YGwB1	-21.30	-57.86	-21.12	-39.44	-10.99	-13.22	-15.24	-7.76	-6.95	-6.48	-32.26	-9.88	-13.38
YGwB2	-55.24	-54.11	-34.09	-39.91	-25.73	-27.37	-17.97	3.80	-17.03	-20.36	-60.23	-30.12	-25.97
YGwrrB2	-35.50	-42.74	-30.55	-36.98	-14.20	-41.67	-19.24	-12.93	-8.29	-3.31	-67.74	-32.73	-21.82
YGwB3	-41.71	-49.29	-16.97	-51.73	-27.07	-21.71	-22.44	-10.53	-14.36	-17.31	-53.25	-25.53	-24.44
YGwB4	-81.71	-71.07	-71.86	-68.90	-44.21	-41.32	-30.64	-35.37	-30.26	-30.77	-27.63	-12.14	-6.80
YGwB5	-70.89	-69.71	-52.72	-66.84	-43.95	-38.63	-38.52	-30.40	-31.26	-33.08	-17.40	-0.70	-2.91
YGwB6	-85.26	-74.50	-74.59	-74.60	-49.86	-37.66	-32.61	-39.66	-33.40	-21.28	9.85	9.65	5.29
YGwB7	-60.98	-57.61	-49.24	-67.48	-32.62	-43.98	-21.97	-22.60	-17.35	-11.96	-59.41	-34.90	-22.06
样品编号	Sr	W	Pb	Be	Mo	Cu	Cd	Th	Ga	Zn	U	Zr	Hf
YGbB0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
YGwB1	234.98	86.36	34.10	61.67	44.44	-38.82	0.00	207.69	0.80	-3.87	27.45	-3.69	-15.37
YGwB2	429.30	42.59	139.51	157.47	10.34	43.63	25.46	132.02	14.18	-1.38	-20.87	0.27	-1.92
YGwrrB2	485.71	2.27	120.65	130.00	0.00	-39.13	-66.67	-16.27	0.21	3.88	-50.00	-42.14	-44.63
YGwB3	283.17	38.14	75.58	104.46	35.16	61.71	37.38	7.93	6.62	0.35	-48.48	-23.99	-30.03
YGwB4	472.06	818.03	193.22	220.61	112.08	122.09	36.41	137.83	7.20	9.74	63.65	1.56	-5.17
YGwB5	397.69	274.45	150.30	196.15	56.27	136.88	153.87	154.20	12.75	9.55	171.23	4.44	6.53
YGwB6	449.18	1607.77	208.26	260.28	84.31	256.25	179.04	476.81	4.28	11.96	34.33	12.58	12.29
YGwB7	237.51	223.34	101.20	126.27	131.45	186.40	50.80	45.52	6.70	-7.29	-43.69	-33.87	-42.52

大离子元素中 Ba, Rb, Cs 流失率高达 50%, 亲铁元素 Co, V, Ni, Cr, Sc, Ge 的流失率也保持 35% 左右。 Sr 一般在岩石风化过程中含量减小[32] [33], 但在黑云母的风化过程中是呈现较强的富集状态, 富集率为 235%~450%。亲铜元素 Pb, Cu, Cd 的富集率在风化程度最强的 YGwB6 处高达 200% 左右, 但富集过程中 Cu 在弱风化阶段出现少量流失。 Zn 元素本身含量就很高, 在风化过程中富集程度并不显著, 在弱风化阶段和壳顶又出现少量流失。元素 U, Zr, Hf 具有相似的地球化学特征, 在弱风化阶段流

失, 中等风化富集, 壳顶又出现流失。Nb、Ta、Sc 这三种元素在黑云母风化初期(YGwB3 以下层位)流失率是增加的, 在风化后期(YGwB3 以上层位)流失率逐渐减小, 元素含量开始富集, 到风化最强的次表层(YGwB6)元素变化率达到正值, 但在壳顶元素流失率又达到 30%~50%。黑云母风化过程中微量元素富集率和迁移率都在风化程度最强的次表层(YGwB6)出现最大值, 在风化壳壳顶(YGwB7)处减小。

4.2. 黑云母稀土元素地球化学特征

剖面中大部分黑云母样品的 REE 含量较基岩均有不同程度的富集, 在风化过程中, 这种 REE 的表生富集效应在其他许多花岗岩风化壳的研究中已被广泛证实[26] [34] [35]。由图 4 可以看出此风化壳中黑云母的轻稀土(LREE)元素明显富集, 重稀土(HREE)含量较少, ΣREE 与 ΣLREE 和 ΣHREE 的分布特征保持一致, 在基岩处保持较低值, 随着风化程度的增强, 含量相对增加。

稀土元素特征值(表 3) $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$ 比值表明, 剖面中黑云母主要以 Ce 族元素为主。风化黑云母中的 Sm/Nd 值的变化都很小, 说明了 Sm、Nd 在风化过程中并未发生分异。 δEu 、 δCe 是重要的稀土元素化学参数, 能够来反映元素异常情况[36], δEu 在整个风化壳中黑云母平均值为 0.81 ($\delta\text{Eu} < 1$), 表明 Eu 相对轻微亏损, 而 δCe 在初期和后期风化阶段出现中等负异常, 风化中期出现正异常。

Table 3. Rare earth element contents and characteristic values of biotite in the weathering crust of Yuangezhuang pluton (wt%/10⁻⁶)

表 3. 院格庄花岗岩风化壳中黑云母的稀土元素含量及其特征值(wt%/10⁻⁶)

样品编号	YGbB0	YGwB1	YGwrrB2	YGwB2	YGwB3	YGwB4	YGwB5	YGwB6	YGwB7
La	18.50	59.50	21.43	31.73	28.12	34.78	24.23	64.47	115.63
Ce	39.90	64.55	33.33	86.38	54.94	61.17	56.49	57.87	165.97
Pr	5.50	10.30	4.25	6.79	5.10	7.05	5.56	11.16	20.62
Nd	21.53	35.15	15.28	24.10	17.96	26.52	20.52	40.58	70.72
Sm	4.00	4.98	2.35	3.74	2.87	4.37	3.71	6.41	9.03
Eu	0.63	0.80	0.43	1.15	1.04	1.29	0.97	1.52	1.90
Gd	3.23	3.83	1.88	3.23	2.37	4.20	2.16	3.23	6.61
Tb	0.43	0.48	0.25	0.60	0.45	0.83	0.61	1.10	1.39
Dy	2.35	2.63	1.35	2.23	1.72	3.72	3.03	4.41	3.25
Ho	0.50	0.55	0.28	0.46	0.35	0.86	0.69	0.96	0.66
Er	1.60	1.70	0.88	1.46	1.14	2.68	2.15	1.81	1.90
Tm	0.25	0.28	0.15	0.23	0.18	0.43	0.38	0.48	0.26
Yb	2.03	2.05	1.10	1.63	1.27	2.97	2.74	3.21	1.83
Lu	0.38	0.38	0.20	0.33	0.25	0.48	0.56	0.51	0.26
Y	18.95	20.50	9.80	15.33	12.36	25.49	24.14	30.15	23.64
ΣREE	119.75	207.65	92.93	179.38	130.11	176.85	147.95	227.86	423.67
ΣLREE	90.05	175.28	77.05	153.87	110.03	135.18	111.48	182.00	383.87
$\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$	8.38	14.76	12.68	15.12	14.26	8.35	9.04	11.58	23.75
Σce	90.05	175.28	77.05	153.87	110.03	135.18	111.48	182.00	383.87

Continued

ΣY	29.70	32.38	15.88	25.51	20.08	41.67	36.46	45.87	39.80
$\Sigma Ce/\Sigma Y$	3.03	5.41	4.85	6.03	5.48	3.24	3.06	3.97	9.64
Sm/Nd	0.19	0.14	0.15	0.16	0.16	0.16	0.18	0.16	0.13
La/Y	0.98	2.90	2.19	2.07	2.27	1.36	1.00	2.14	4.89
Y/Ho	37.90	37.27	35.64	33.06	35.40	29.62	34.79	31.31	35.72
$(La/Lu)_N$	5.28	16.99	11.47	10.33	12.07	7.70	4.61	13.51	47.66
$(La/Yb)_N$	6.16	19.57	13.13	13.11	14.96	7.88	5.95	13.53	42.60
$(La/Sm)_N$	2.91	7.52	5.73	5.34	6.17	5.00	4.10	6.33	8.05
$(Gd/Yb)_N$	1.29	1.51	1.38	1.60	1.51	1.14	0.63	0.81	2.91
δCe	0.94	0.58	0.79	1.35	1.03	0.89	1.13	0.48	0.76
δEu	0.52	0.54	0.60	0.99	1.18	0.91	0.96	0.91	0.72

此风化壳表层 REE 富集(图 4), 说明 Y、Ho 元素发生分异。 $\Sigma LREE/\Sigma HREE$ 、 $(La/Lu)_N$ 、 $(La/Yb)_N$ 可以用来指示轻重稀土元素的分异状况, 在此风化壳黑云母的 $\Sigma LREE/\Sigma HREE$ 、 $(La/Lu)_N$ 、 $(La/Yb)_N$ 值(表 3)的变化趋势相同, 总的趋势是随着风化程度的增强而增大, 在壳顶出现最大值。 $(La/Sm)_N$ 值较 $(Gd/Yb)_N$ 值变化较大, 说明轻稀土内部分异状况较大, 而重稀土元素内部分异状况较小。

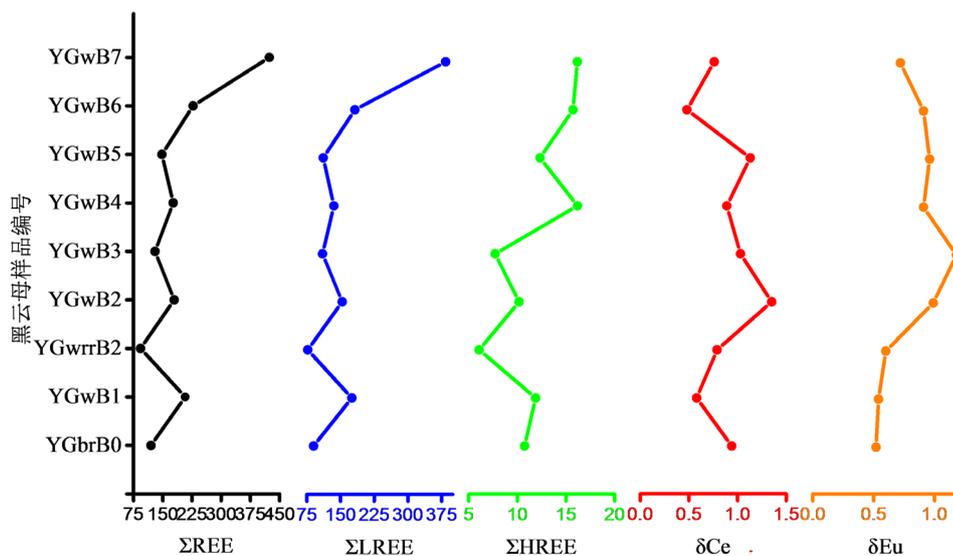


Figure 4. Vertical distribution map of rare earth element eigenvalues of weathering biotite by position
图 4. 风化黑云母的稀土元素特征值按层位的垂直分布图

5. 讨论

5.1. 影响风化黑云母微量元素分布特征的主要原因

近地表环境中, 黑云母的风化受温度、水、酸碱度等因素和云母种类的影响, 伴随着风化的进行, 黑云母风化后转变为其他矿物类型, 黑云母矿物会发生成分和结构与性质上的变化[37]。风化黑云母大部分微量元素在壳顶出现含量明显的减少或富集现象, 原因可能是由于黑云母在 H_2O 、 CO_2 、 O_2 以及生物

生命活动分泌的各种无机酸、有机酸和腐殖酸的参与下发生复杂化学反应, 导致原矿物分解, 溶解物质以及新生风化物(不容残余)的形成从而使得黑云母发生质的变化[38]。在壳顶砂土层存水性弱, 部分可溶性元素随水流向下迁移, 从而富集在次表层。此风化壳壳顶生长着大量植被, 其腐殖质对微量元素(如 Cu、Zn 等)的吸收, 导致部分元素在壳顶富集, 黑云母风化后释放出的 K 元素也是植物生长所需的营养元素, 其化学风化率是物理剥蚀和化学水解的耦合过程[39], 水解反应过程如下[40]:



黑云母 高岭石 硅酸

微量元素间的比值也常用来判别土壤发育程度的手段, Ba 与 Sr、Pb 与 Zn、Ti 与 Nb、Cr 与 Sc、Ta 与 Hf、Zr 与 Nb 等这些元素在成岩过程中地球化学行为相近, 在风化作用下这些元素产生分异, 在风化壳和土壤中随着风化程度的增强呈规律性变化, Rb/Sr、Ba/Sr 等是应用较为广泛的指标[26] [27] [41]。Dasch 曾对花岗岩在风化作用下 Rb、Sr 迁移规律进行了研究, 认为 Rb/Sr 比值随风化作用的进行显著增大[42], 但是在院格庄花岗岩风化壳中黑云母的 Rb/Sr 随着风化程度增强其值稳定减小, 是因为黑云母中 Rb 元素随着风化程度的增强产生了淋失, Sr 元产生了显著的富集。黑云母在风化过程中 Sr 的富集是由多种原因造成, 可能是黑云母在风化过程中吸收了长石溶解在土壤中的 Sr [43], 另一方面是由于在风化过程中 Sr 元素容易被黏土类矿物所吸附, 而黑云母风化后有粘土化趋势, 也有可能是黑云母中含有磷灰石包裹体[29] [44]导致 Sr 元素的富集趋势; 矿物风化过程中微量元素的变化与常量元素间应存在一定的相关性, 在自然界中 Rb、Cs、Ba 元素与 K 元素是共生关系, 随 K 元素一起风化淋失; Nb 与 Ta 的原子结构相似, 地球化学行为相似, 黑云母风化过程中 Nb 活动性较 Ta 大, 两者的变化趋势相同表现出两者关系密切, 燕山晚期花岗岩有 60% 的 Nb 分布在黑云中, 后期因络合物稳定性不同, 以及 F、OH、CO₂、pH 等环境因素的改变而沉积于不同的阶段[29]。

5.2. 影响风化黑云母稀土元素分布特征的主要原因

稀土元素具有特殊的化学性质, 通常认为在风化过程中基本上不活动, 其所携带的原岩信息一般不会丢失, 故被广泛应用于沉积物物源的示踪研究[45] [46] [47]。但研究发现稀土元素在表生条件下具有一定的活动性[33] [48], 在风化成壤剖面中常出现典型的稀土元素富集、迁移和分异作用[49]。

花岗岩风化过程中, 由于 REE 的再分配导致黑云母在风化过程中 REE 波动增长, 表层富集, 这是由多重因素作用的结果[50], 其一, 黑云母经风化后可能演化为黏土类矿物[14], 而稀土元素主要集中在黏土类矿物中; 其二, 黑云母属于 2:1 型(Si/Al)晶体结构, 表面和晶层都可吸附黏土离子[51]; 其三, 燕山期花岗岩风化壳本身是稀土元素富集和分异的重要载体[52], 而处于此岩体风化壳中的黑云母, 很好的继承了母岩中微量元素分布的特征。黑云母 REE 的这种分布特征表明风化过程中 REE 是活动的, 风化壳不同部位的黏土矿物含量不同, REE 的水解和粘土矿物吸附的能力也不同, 从而导致 REE 含量在黑云母风化过程中出现波动变化, 笔者认为区域地质与气候条件是导致表层黑云母 REE 富集的主要原因。

轻稀土元素(LREE)在风化表层明显富集, 与山东省花岗岩风化壳稀土元素分布特征一致[53], 烟台市处于暖温带气候, 土壤 pH 值为 6.5~7, 多为弱酸性, 有明显的淋溶作用, 粘化作用以及生物积累作用[54], 风化壳的 pH 值一定程度上反应稀土元素的含量, 实际上也影响着稀土元素的迁移与富集[55]。风化作用越强, LREE 的水解能力和吸附率相对 HREE 也就更强, 导致 LREE 活动性弱而更多地留在表层, 而 HREE 在风化壳上层的酸性环境下易形成重碳酸盐和有机络合物, 优先被溶解并向下迁移[56], 受此气候影响风化壳中轻稀土元素明显富集。稀土元素在自然界中多以+3 形式存在, 但是 Ce 元素却具 Ce³⁺和 Ce⁴⁺, Ce⁴⁺的特点是电价高, 离子半径小, 离子点位高, 水解能力强(pH ≈ 3.5 开始水解), 在溶液中

溶解度较小[29] [55], 此花岗岩风化壳越靠近壳顶 pH 就越小, 酸性也越强, 所以黑云母中 Ce 元素含量在壳顶强烈富集。微量元素的变化特征与风化壳所处地质条件、矿物化学成分、气候、土壤 pH、以及氧化还原环境密切相关, 但在院格庄花岗岩风化壳所处的地域环境来看气候是主要因素。

6. 结论

1) 处于暖温带的院格庄花岗岩风化壳中的黑云母微量元素 Ba、Rb、Li、V、Ni、Cr、Co 等元素的含量随着风化程度的增强呈减少趋势, Sr、Pb、Be、Cu 等元素含量呈强烈的富集趋势, 尤其风化后期高度富集, Zr、Hf、Nb、Ta、U 等元素含量变化较为剧烈; Ba、Rb、Cs 流失率较高, Co、V、Ni、Cr 等元素的流失率次之, Sr 元素的富集率远高于其他元素; 次表层中黑云母微量元素的富集率和迁移率大于壳顶。

2) Rb/Sr、Li/Sc、Rb/Cs、Ba/Sr 比值在母岩中较大, 在风化壳中比值较小, 随着黑云母风化程度的增强比值明显减小, Rb/Sr 比值在风化壳中变化范围为 1~8, Li/Sc 变化范围为 5~17, Rb/Cs 变化范围为 7~17, Ba/Sr 变化范围为 4~11, 这些微量元素比值在风化过程中变化相对较为稳定, 可以作为有效的花岗岩风化壳化学风化程度判别指标。

3) Σ REE 与 Σ LREE 和 Σ HREE 随着风化程度的增强总体上呈富集趋势, 在风化后期显著富集, 在表层含量富集到最大值; 轻稀土(LREE)元素明显富集, 内部分异状况较大, 而重稀土元素内部分异状况较小; 整体上 Eu 相对轻微亏损, 而 δ Ce 在初期和后期风化阶段出现中等负异常, 风化中期出现正异常。

基金项目

本文受到国家自然科学基金项目的资助(No.41576057)。

参考文献

- [1] 李德文. 风化壳研究的现状与展望[J]. 地球学报, 2002, 23(3): 283-288.
- [2] 熊志方, 龚一鸣. 北戴河红色风化壳地球化学特征及气候环境意义[J]. 地学前缘, 2006, 13(6): 177-186.
- [3] 荆德龙, 汪帮耀, 张博, 等. 西天山松湖铁矿火山岩地球化学特征、成岩时代及其地质意义[J]. 地球学报, 2015, 36(6): 729-741.
- [4] 杨社锋, 方维萱, 胡瑞忠, 等. 老挝南部 Antoun 地区花岗岩闪长岩风化壳中常量和稀土元素分布[J]. 土壤学报, 2009, 46(2): 201-209.
- [5] 庞阿娟, 李胜荣, 张华锋, 等. 湖北鸡笼山岩体主要矿物的成因矿物学意义[J]. 矿物岩石, 2012, 32(3): 25-33.
- [6] 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(3): 29-34.
- [7] 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.
- [8] 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(4): 575-590.
- [9] Taylor, A.S., Blum, J.D., Lasaga, A.C., et al. (2000) Kinetics of Dissolution and Sr Release during Biotite and Phlogopite Weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**, 1191-1208. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00369-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00369-5)
- [10] White, A.F. (2002) Determining Mineral Weathering Rates Based on Solid and Solute Weathering Gradients and Velocities: Application to Biotite Weathering in Saprolites. *Chemical Geology*, **190**, 69-89. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00111-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00111-0)
- [11] 陶继华, 林秋伶, 李鑫浩, 等. 江西金滩花岗岩中黑云母矿物化学特征及其对铀富集的启示[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2020, 39(2): 267-282.
- [12] 高琰. 赣中曲源铀矿床黑云母花岗岩地球化学特征及成因[J]. 世界核地质科学, 2017, 34(3): 145-152.
- [13] 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(5): 692-701.

- [14] 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(3): 239-247.
- [15] 李福春, 李莎, 杨用钊, 等. 原生硅酸盐矿物风化产物的研究进展——以云母和长石为例[J]. 岩石矿物学杂志, 2006, 25(5): 440-448.
- [16] 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(3): 292-298.
- [17] 李徐生, 韩志勇, 杨守业, 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, 2007, 62(11): 1174-1184.
- [18] 孙明照, 瞿书逸, 李来峰, 等. 岩性对化学风化的影响: 来自亚热带气候条件下花岗岩和安山岩的对比[J]. 地球科学与环境学报, 2018, 40(5): 627-636.
- [19] 郝立波, 马力, 赵海滨. 岩石风化成土过程中元素均一化作用及机理: 以大兴安岭北部火山岩区为例[J]. 地球化学, 2004, 33(2): 131-138.
- [20] 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(2): 60-64.
- [21] 朱保霖, 柳振江, 成少博, 等. 胶东院格庄花岗岩岩体中辉钼矿 Re-Os 同位素测年及其地质意义[J]. 中国地质, 2016, 43(4): 1353-1366.
- [22] 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[C]//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. 2019: 368-369.
- [23] 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(4): 71-75.
- [24] 张田, 张岳桥. 胶东半岛中生代侵入岩浆活动序列及其构造制约[J]. 高校地质学报, 2007(2): 323-336.
- [25] 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(1): 163-174.
- [26] 马英军, 刘丛强. 化学风化作用中的微量元素地球化学——以江西龙南黑云母花岗岩风化壳为例[J]. 科学通报, 1999, 44(22): 2433-2437.
- [27] 黄成敏, 王成善. 风化成土过程中稀土元素地球化学特征[J]. 稀土, 2002(5): 46-49.
- [28] 王璞, 潘兆橹, 翁玲宝. 系统矿物学下册[M]. 北京: 地质出版社, 1984: 431-446.
- [29] 刘英俊, 曹励明. 元素地球化学导论[M]. 北京: 地质出版社, 1987: 59-61.
- [30] 刘彬, 马昌前, 刘园园, 等. 鄂东南铜山口铜(钼)矿床黑云母矿物化学特征及其对岩石成因与成矿的指示[J]. 岩石矿物学杂志, 2010, 29(2): 151-165.
- [31] 梁冬云, 李波. 稀有金属矿工艺矿物学[M]. 北京: 冶金出版社, 2015: 16-92.
- [32] J. J. Middelburg, 郑作平. 花岗岩质岩石风化过程中影响主要元素、次要元素和微量元素活动性的化学过程[J]. 地质地球化学, 1991(2): 22-30 + 35.
- [33] Duddy Lan, R. (1980) Redistribution and Fractionation of Rare-Earth and Other Elements in a Weathering Profile. *Chemical Geology*, **30**, 363-381. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(80\)90102-3](https://doi.org/10.1016/0009-2541(80)90102-3)
- [34] Nesbitt, H.W. (1979) Mobility and Fractionation of Rare Earth Elements during Weathering of a Granodiorite. *Nature*, **279**, 206-210. <https://doi.org/10.1038/279206a0>
- [35] Bao, Z. and Zhao, Z. (2008) Geochemistry of Mineralization with Exchangeable REY in the Weathering Crusts of Granitic Rocks in South China. *Ore Geology Reviews*, **33**, 519-535. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2007.03.005>
- [36] 王中刚, 于学元, 赵振华, 等. 稀土元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1989: 6-9.
- [37] 孙强, 秦四清, 苏天明, 等. 岩石风化工程地质效应[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2013: 19.
- [38] 桑隆康, 马昌前. 岩石学第 2 版[M]. 北京: 地质出版社, 2012: 47.
- [39] White, A.F. and Blum, A.E. (1995) Effects of Climate on Chemical Weathering in Watersheds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**, 1729-1747. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00078-E](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00078-E)
- [40] 努纳(Nonner, J.C.). 水文地质学引论[M]. 邓东升, 等, 译. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2005: 27.
- [41] 陈骏, 汪永进, 季峻峰, 等. 陕西洛川黄土剖面的 Rb/Sr 值及其气候地层学意义[J]. 第四纪研究, 1999(4): 3-5.
- [42] Julius, D.E. (1969) Strontium Isotopes in Weathering Profiles, Deep-Sea Sediments, and Sedimentary Rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **33**, 1521-1552. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(69\)90153-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(69)90153-7)
- [43] Taylor, A.S., Blum, J.D., Lasaga, A.C., et al. (2000) Kinetics of Dissolution and Sr Release during Biotite and Phlogopite Weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**, 1191-1208. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00369-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00369-5)

- [44] 马英军, 刘丛强. 花岗岩化学风化过程中的 Sr 同位素演化——矿物相对风化速率的影响[J]. 中国科学(D 辑: 地球科学), 2001(8): 634-640.
- [45] 杨守业, 李从先. REE 示踪沉积物物源研究进展[J]. 地球科学进展, 1999(2): 63-66.
- [46] 金秉福, 岳伟, 王昆山. 黄河、辽河和鸭绿江沉积角闪石矿物化学特征对比及物源识别[J]. 海洋学报(中文版), 2013, 36(4): 11-21.
- [47] 吴凯凯, 刘升发, 金爱民, 等. 马来半岛彭亨河和吉兰丹河沉积物稀土元素特征及其物源示踪[J]. 海洋学报, 2019, 41(7): 77-91.
- [48] Nesbitt, H.W., Macrae, N.D. and Kronberg, B.I. (1990) Amazon Deep-Sea Fan Muds: Light REE Enriched Products of Extreme Chemical Weathering. *Earth and Planetary Science Letters*, **100**, 118-123.
[https://doi.org/10.1016/0012-821X\(90\)90180-6](https://doi.org/10.1016/0012-821X(90)90180-6)
- [49] Henderson, P. (1984) Rare Earth Element Geochemistry. Elsevier, Amsterdam, 184-196.
- [50] Ma, Y. and Liu, C. (1999) Trace Element Geochemistry during Chemical Weathering. *Chinese Science Bulletin*, **44**, 2260-2263. <https://doi.org/10.1007/BF02885934>
- [51] 贺伦燕, 周新木, 贺谊, 等. 从黑云母花岗岩风化壳淋积型稀土矿中回收稀土问题的研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 1997(2): 1-6.
- [52] 李社宏, 潘新奎, 缪秉魁, 等. 离子吸附型稀土矿床成矿规律及找矿潜力——以广西姑婆山和广东新丰地区为例[J]. 矿物学报, 2011, 31(S1): 253-255.
- [53] 杨骏雄, 刘丛强, 赵志琦, 等. 不同气候带花岗岩风化过程中稀土元素的地球化学行为[J]. 矿物学报, 2016, 36(1): 125-137.
- [54] 王立华, 孙磊, 苏群, 等. 山东省耕地土壤养分及酸碱状况调查分析[J]. 现代农业科技, 2016(1): 244-245 + 247.
- [55] 宋云华, 沈丽璞. 酸性火山岩类风化壳中稀土元素的地球化学实验研究[J]. 地球化学, 1986(3): 225-234.
- [56] 吴澄宇, 黄典豪, 郭中勋. 江西龙南地区花岗岩风化壳中稀土元素的地球化学研究[J]. 地质学报, 1989, 63(4): 349-362.