- and potentiation in spinal cord. *Br J Pharmacol*, 1997, 120: 676~ 680
- 6 Okuda Ashitaka E, Minami T, Tachibana S, et al. Nocistatin, a peptide that blocks nociceptin action in pain transmission. *Nature*, 1998, 392: 286~ 289
- 7 Minami T, Okuda Ashitaka E, Nishiuchi Y, et al. Anti-nociceptive responses produced by human putative counterpart of nocistatin. *Br J Pharmacol*, 1996, 124: 1016~ 1018
- 8 Kim S H, Chung J M. An experimental model for peripheral neuropathy produced by segmental spinal nerve ligation in the rat. *Pain*, 1992, 50: 355~ 363
- 9 Liu S X, Luo F, Shen S, et al. Relationship between the analgesic effect of electroacupuncture and CCK-8 content in spinal perfusate in rats. *Chinese Science Bulletin*, 1999, 44(3): 240~ 243
- 10 Chaplan S R, Bach F W, Pogrel J W, et al. Quantitative assessment of tactile allodynia in the rat paw. *J Neurosci Meth*, 1994, 53: 55~ 63

(1999-04-01 收稿, 1999-07-13 收修改稿)

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

马英军 刘丛强

(中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002)

摘要 对江西龙南黑云母花岗岩风化壳中常量元素、微量元素和 REE 的含量、分布及迁移规律的研究发现: 风化过程中的主要矿物学变化为长石 $\rightarrow$ 蒙脱石, 伊利石 $\rightarrow$ 高岭石, 埃洛石 $\rightarrow$ 硅铝土. 活动性元素为 Na, Ca, Si, P, V, U, Sr, 而 Ti, Al, Fe, Sc, Th, Zr, Hf 保持稳定. 除 Zr/Hf, Nb/Ta, Th/Sc, Zr/Nb 和 Sm/Nd 外, 其他微量元素比值都发生了变化. REE 和 Y 在剖面内重新分布, 风化样品稀土配分模型在继承母岩特征的同时, 发生了一系列分异. 总体而言, 化学风化程度是影响风化剖面中矿物成分、主要和微量元素含量、分布的关键因素, 在根据沉积物矿物和微量元素分布研究源区特征时, 应充分考虑到源岩化学风化的程度.

关键词 花岗岩风化壳 化学风化作用 微量元素 江西龙南

细粒碎屑沉积物(岩)中的稀土分布特征和微量元素比值早已被广泛用于示踪物源区成分、环境特征乃至地壳成分演化^[1]. 风化作用产生的碎屑和溶解物是沉积物的物质来源, 因此沉积记录的完美解释离不开对化学风化过程的深入理解^[2~4]. 而且, 通过风化剖面 and 古土壤还可以了解过去的土壤和气候条件^[5]以及大气和地球演化的历史^[1,6,7].

我国南方广泛分布的红土风化壳, 是进行风化过程研究不可多得的天然场所. 近 20 年来, 围绕这类风化壳(尤其是风化壳离子吸附型稀土矿床)已开展了大量工作^[8~11]. 本文以江西龙南黑云母花岗岩风化壳为例, 系统研究了花岗岩化学风化过程中的矿物成分变化, 常、微量元素迁移、分异规律及其机理, 以期能为地表微量元素(尤其是 REE)循环、尤其是风化与沉积关系的研究提供借鉴.

1 样品采集与分析

研究区位于江西龙南县城南约 10 km 处, 构造属华南褶皱系, 赣南后加里东隆起区南部^[10]. 该区风化壳母岩主要为燕山早期的白云母花岗岩和黑云母花岗岩. 样品采自龙南某中粒黑云母花岗岩风化壳. 在风化壳不同部位共采集两个剖面: JL-1 剖面(厚约 25 m) 由于人工开挖而出露, 近于垂直, 剖面的发育主要受化学风化作用的影响; 而 JL-2 剖面(厚约 9 m) 位于山坡边缘的斜坡地带, 物理侵蚀作用对剖面的影响相对较大.

样品磨至 200 目, 用湿化学法测定主要元素 (误差 < 0.5%). 微量和稀土元素由等离子质谱(ICP-MS) 测定. 测试过程中用标样进行质量监控, 分析误差 < 10% (稀土元素和多数微量元素误差 < 5%).

2 结果与讨论

2.1 主要元素组成变化与矿物化学风化特征

从母岩向上到表土层, 化学蚀变指数 ($CIA = [Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O + K_2O)] \times 100$)^[12] 逐渐升高, 表明样品化学风化程度增强, 长石逐渐蚀变为粘土矿物. 另一方面, JL-2 剖面的发育程度(CIA 从 57~ 66) 明显低于 JL-1 剖面(CIA 从 56~ 85). 这主要与两剖面所处的地形、地貌条件有关.

两个剖面样品在 $Al_2O_3-(CaO^* + Na_2O)-K_2O$ 三角图中的分布反映了岩石化学风化过程中主成分和矿物学变化 (图 1). 在风化作用早期阶段, 风化产物的主成分演化趋势线平行于 $(CaO^* + Na_2O)-Al_2O_3$ 边, 说明剖面中的斜长石最先风化分解, Ca, Na 迅速流失, 而钾长石相对稳定, 伊利石、高岭石和蒙脱石是该风化阶段的主要次生矿物. 随着风化程度的增强, 趋势线逐渐接近 $Al_2O_3-K_2O$ 边. 当 $CIA > 70$ 时, 斜长石几乎风化殆尽, 矿物成分以高岭石、伊利石、钾长石(和石英)为主. 剖面 JL-1 的变化说明, 进一步的风化作用导致含 K 矿物(黑云母、伊利石和钾长石) 分解, 释放出其中的 K 元素, 成分演化趋势线转而平行于 $Al_2O_3-K_2O$ 边, 向 Al_2O_3 顶点靠近, 次生粘土矿物以高岭石、埃洛石(及三水铝石) 为主.

图 1 龙南花岗岩风化剖面样品在 $Al_2O_3-(CaO^* + Na_2O)-K_2O$ 三角图中的分布

图中各数据点按分子比绘制; 各顶点含义、UC(上部陆壳)、PAAS, NASC, 天然水及标准矿物数据见文献[1, 12]

用不活动元素(Ti) 做参考对其他元素的活动性进行考察^[6, 13] 表明, 随着风化程度的增强, Na, Ca 含量迅速降低, 尤其在初级风化阶段 ($CIA < 70$), Na, Ca 和 Si 的含量都大幅度下降, 反映了斜长石的迅速风化^[3]; P 含量开始时迅速下降, 说明原生矿物(如磷灰石) 分解释放 P, 而剖面中上层含量的升高可能与次生磷酸盐的形成^[14] 及有机质的增多^[15] 有关. Mg 的变化与 Si 相似, 最初迅速下降, 中等风化程度时含量又有所升高, 反映了粘土矿物的交换吸附对 Mg 的影响^[15, 16], 剖面表层强烈的淋滤作用最终导致 Mg 的流失; Mn 在矿物最初风化时以还原态释放, 往剖面上层随着氧逸度的升高 Mn 含量有所上升, 而在表层富含有机质的酸性还原条件下

又被淋滤流失,表明Mn的氧化还原循环特性;K含量随CIA的增大而稳定下降,但由于受粘土矿物交换吸附的影响^[16],变化幅度并不大;剖面中总Fe和Al的含量都较为稳定,说明风化过程中Al, Fe与Ti一样属于稳定性元素. 可见,龙南黑云母花岗岩风化过程中主要化学组分的活动性顺序为: Na, Ca > P, Si > Mg, K > Mn > Al, Fe(T), Ti, 其中Al, Fe和Ti基本上有效保留于风化残余物中.

2.2 微量元素

风化过程中Sc, Th, REE和Y相对稳定,尤其是REE和Y,在风化过程中明显富集;铁族元素Ti, Cr, Ni;高场强元素(HFSEs) Zr, Hf, Nb, Ta均不是很活泼,而V, U, Sr则发生了较为明显的淋失;Pb存在一定程度的富集趋势,但在风化壳表层的高度富集则可能是外来Pb(如大气沉降)加入的结果. 显然,Ti, Cr, Ni的行为与Fe相似,受氧化物控制而保持稳定^[2];而Zr, Hf, Nb, Ta因主要存在于难风化重矿物中而得以保留^[1];大离子亲石元素Rb和Ba的含量受剖面中原生矿物的分解释放和次生粘土矿物的吸附滞留两个相互竞争过程的共同控制^[2, 16], JL-2剖面中的Rb和Ba也不是很活泼,除与剖面本身发育程度不高,原生矿物未完全分解有关外,粘土矿物的交换吸附^[16]可能也是一个关键的影响因素;U和V属于变价元素,在风化环境中易氧化而迁移;Sr与Ca行为相似,易随斜长石的风化而淋失.

根据沉积物微量元素比值示踪源区成分是微量元素示踪应用的重要内容^[1, 7],但是到底哪些微量元素比值在风化-搬运-沉积-成岩过程中能够有效保持稳定依然存在分歧^[1~4, 16]. 对JL-2剖面微量元素比值的研究表明,花岗岩风化过程中Zr/Hf, Nb/Ta, Th/Sc, Zr/Nb和Sm/Nd比值保持很好的稳定性,可以有效地从母岩传递到风化物,而其他微量元素比值都发生了一定程度的变化. 因此,用微量元素比值示踪源区成分时仍需十分谨慎.

2.3 稀土元素组成变化

图2(a)和(b)分别表示JL-2剖面样品的球粒陨石标准化和母岩标准化稀土配分模式. 显然,龙南黑云母花岗岩为HREE相对富集($[La/Yb]_N < 1$)、Eu为强烈亏损($Eu/Eu^* = 0.047$)的低稀土含量花岗岩. 风化作用导致稀土元素在剖面内重新分布,REE含量总体上呈中间高、两头低的不对称抛物线形分布. 类似的REE分布现象已有不少报道^[3, 8, 10, 11, 13]. REE的这种剖面分布特征表明风化过程中REE是活动的,即REE从剖面的上部淋滤,到中下部沉淀富集. 风化壳剖面中介质pH值的变化是导致REE在剖面中下部富集的基本因素^[8, 10, 11]. JL-2风化剖面从表土层向下pH值逐渐升高,在CIA=61附近pH值达到6.1~6.2,REE的水解和被粘土矿物吸附的能力都显著升高,从而导致REE的沉淀富集.

上述风化淋滤作用长期持续的结果,使风化样品在继承母岩稀土配分模式的同时,也发生了一系列分异. 其中最为典型的是 $[La/Yb]_N$, Ce/Ce^* , Eu/Eu^* 以及Y/Ho比值的变化. 虽然JL-2剖面风化程度较低,轻重稀土的分异不很明显($[La/Yb]_N$ 波动变化),但是总体而言,风化作用导致HREE稍富集(图2(b)). Ce在剖面中下部呈负异常,表土层则显正异常. 正Ce异常是由于表土层中的 Ce^{3+} 氧化、水解,形成方铈石($(Ce^{4+}, Th)O_2$)或以高价氧化物形式被吸附保留^[8, 9, 13];而剖面中下层Ce负异常的出现可能与次生磷酸盐的形成有关^[14]. Condie等人^[3]的研究结果显示风化剖面中Ce异常的出现实际上是REE在剖面内部重新分配的结果. 风化导致 Eu/Eu^* 波动变化,斜长石(Eu的重要寄主矿物)的风化分解和粘土矿物的交换吸附是导致这种变化的主要因素^[3]. Y与Ho在大多数地质和地球化学过程中行为相似. 而JL-2风化

图2 JL-2剖面样品球粒陨石标准化(a)和母岩标准化(b)稀土配分模式

图例旁所标数字为风化样品的CIA值,表示样品的化学风化程度

剖面中的Y/Ho比值却明显高于母岩及球粒陨石和PAAS值,表明风化过程中Y与Ho之间发生了分异. 因为风化壳中(尤其是表层) HCO_3^- 和有机配位体含量丰富,Y与有机配位体或 HCO_3^- 的络合能力小于Ho,因此水-岩作用的结果,Y更多地被吸附在固体微粒上^[17],而Ho相对淋失,从而导致风化剖面中Y/Ho比值升高. 可见,Y/Ho比值不仅与源岩有关,而且可以反映与固体相互作用的流体成分特征.

3 结论

(1) 由以上讨论可以看出,龙南花岗岩风化过程中的主要矿物学变化为长石 $\rightarrow$ 蒙脱石,伊利石 $\rightarrow$ 高岭石,埃洛石 $\rightarrow$ 硅铝土,主要活动性元素为Na, Ca, Si, P, V, U, Sr,而Ti, Al, Fe, Zr, Sc, Th, Hf等相对稳定,REE和Y在剖面内重新分配.

(2) 风化样品的REE配分模式在继承母岩基本特征的同时,由于当地环境条件的影响, $[\text{La}/\text{Yb}]_N$, Ce/Ce^* , Eu/Eu^* 以及Y/Ho比值又有新的变化.

(3) 风化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的矿物成分、主要和微量元素含量、分布的关键因素. 因此,在根据沉积物矿物和微量元素特征研究源区特征时,应充分考虑到源岩化学风化的程度.

致谢 本工作为国家杰出青年科学基金(编号:49625304)和国家攀登计划预选资助项目(编号:95-预-39).

参 考 文 献

- 1 Taylor S R, McLennan S M. The Continental Crust: Its Composition and Evolution. London: Blackwell, 1985
- 2 Cullers R. Mineralogical and chemical changes of soil and stream sediment formed by intense weathering of the Danburg granite, Georgia, USA. Lithos, 1988, 21: 301~314
- 3 Condie K C, Dengate J, Cullers R J. Behavior of rare earth elements in a paleoweathering profile on granodiorite in the Front Range, Colorado, USA. Geochim Cosmochim Acta, 1995, 59: 279~294
- 4 Nesbitt H W, Markovics G. Weathering of granodioritic crust, long-term storage of elements in weathering profiles, and petrogenesis of siliciclastic sediments. Geochim Cosmochim Acta, 1997, 61: 1653~1670
- 5 曹家欣, 严润娥, 王 欢. 山东庙岛群岛的红色风化壳与棕红土及其古气候意义. 中国科学, B辑, 1994, 24(2): 216~224
- 6 Ohmoto H. Evidence in pre-2.2 Ga paleosols for the early evolution of atmospheric oxygen and terrestrial biota. Geology, 1996, 24: 1135~1138
- 7 陈衍景, 邓 健, 胡桂兴. 环境对沉积物微量元素含量和配分型式的制约. 地质地球化学, 1996, 24: 97~105
- 8 宋云华, 沈丽璞, 王贤觉. 某些岩石风化壳中稀土元素的初步探讨. 科学通报, 1987, 32(9): 695~698

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb1999-44-22-2433>

- 9 杨主明. 江西龙南花岗岩稀土风化壳中粘土矿物的研究. 地质科学, 1987, 22: 70~ 80
- 10 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. 地质学报, 1989, 63: 349~ 362
- 11 包志伟. 华南花岗岩风化壳稀土元素地球化学研究. 地球化学, 1992, 21: 166~ 174
- 12 Nesbitt H W, Young G M. Early Proterozoic climates and plate motion inferred from major element chemistry of lutites. Nature, 1982, 299: 715~ 717
- 13 Nesbitt H W. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. Nature, 1979, 279: 206~ 210
- 14 Banfield J F, Eggleton R A. Apatite replacement and rare earth mobilization, fractionation and fixation during weathering. Clays Clay Mineral, 1989, 37: 113~ 127
- 15 Nesbitt H W, Wilson R E. Recent chemical weathering of basalts. Amer J Sci, 1992, 292: 740~ 777
- 16 Nesbitt H W, Markovics G, Price R C. Chemical processes affecting alkalis and alkaline earths during continental weathering. Geochim Cosmochim Acta, 1980, 44: 1659~ 1666
- 17 Kawabe I, Kitahara Y, Naito K. Non-chondritic yttrium/holmium ratio and lanthanide tetrad effect observed in pre-Cenozoic limestones. Geochemical Journal, 1991, 25: 31~ 44

(1999-08-08 收稿, 1999-09-10 收修改稿)

石榴石的成分环带与地幔交代及变形作用

张宏福^④ M. A. Menzies^④ 周新华 路凤香^④

(中国科学院地质与地球物理研究所岩石圈构造演化开放研究实验室, 北京 100029; ④Department of Geology, Royal Holloway University of London, Egham, Surrey TW20 OEX, UK; ④中国地质大学地球科学学院, 武汉 430074)

摘要 南非金伯利地区白垩纪金伯利岩携带的复合(Polymict)橄榄岩捕虏体(JJG1414)中含有部分具环带结构的石榴石. 通过对这些环带状石榴石的电子探针、离子探针和激光氟化法释氧分析, 揭示从中心到边缘石榴石存在系统的主、微量元素和氧同位素组成的变化, 通常边部比中心富集Ca, Ti, Cr, LREE, Sr和Nb, 而亏损Mg, Al和¹⁸O. 反映这些石榴石曾受到过熔/流体的改造, 即为流体参与下地幔变形作用非平衡的产物.

关键词 南非 金伯利岩 复合捕虏体 石榴石环带 地幔交代 变形作用

南非金伯利地区白垩纪(约86 Ma)金伯利岩携带有大量的地幔橄榄岩捕虏体^[1], 其中包括有世界上罕见的复合(Polymict)橄榄岩捕虏体^{[2][1]}. 这些复合橄榄岩捕虏体具有非常复杂的矿物组成和组构特征, 某些矿物在正常的岩石圈地幔中是不可能平衡共存的, 因此这些岩石可能代表一套来自不同深度的上地幔岩石(二辉橄榄岩、方辉橄榄岩)和矿物(橄榄石、辉石、石榴石)由地幔剪切作用而混杂在一起的构造岩. 本文涉及的复合捕虏体JJG1414为具变斑状结构的石榴石橄榄岩, 岩石已遭受强烈变形, 局部已糜棱岩化, 文献[2]和脚注1)已有详细的岩性描述. 尽管未发现含水矿物如金云母等, 但大量的主、微量元素和氧同位素证据表明该岩石曾受到过地幔熔/流体的改造, 即存在流体参与下的地幔变形作用.

1) 1) Zhang H F. Petrology and geochemistry of on- and off-craton mantle rocks: eastern China and southern Africa. Ph D thesis, Royal Holloway University of London, 1998. 1~ 183