

黑色页岩化学风化程度指标研究

吴蓓娟^{1, 2)}, 彭渤^{1, 2)}, 张坤^{1, 2)}, 匡晓亮^{1, 2)}, 涂湘林³⁾, 方小红^{1, 2)}, 曾等志^{1, 2)}

1) 湖南师范大学资源与环境科学学院, 长沙, 410081; 2) 湖南师范大学环境重金属污染机理与生态修复实验室, 长沙, 410081; 3) 中国科学院广州地球化学研究所, 广州, 510640

内容提要:黑色页岩是一套化学组成变化大、成份分布极不均一的岩石。建立在化学组成相对均一的岩浆岩风化基础之上的化学风化指数如 CIA(MIA)、CIW、CIX、PIA、STI、R、WIP、V、W 等, 因不能较好地把握母岩化学组成变化与风化反应引起的化学变化区分开来, 用于厘定黑色页岩的风化程度时, 存在灵敏度低、与实际风化程度不相符等问题。故需要建立新的风化指数来厘定黑色页岩的风化程度。本文以湘中地区下寒武统新鲜和老化黑色页岩的主量元素分析为基础, 利用单因素方差分析和多变量判别分析等方法, 确定引起新鲜和老化黑色页岩化学组成差别的关键化学组分, 并甄别其影响程度。建立影响黑色页岩风化程度的主量元素判别函数, 进而构建厘定黑色页岩风化程度的化学风化指数。研究表明, 引起新鲜和老化黑色页岩化学组成差别的主量元素, 其影响程度依 $TiO_2 > Al_2O_3 > Fe_2O_3 > LOI > MnO > CaO > SiO_2 > MgO > K_2O > Na_2O > P_2O_5$ 顺序而降低。以此为基础, 构建厘定黑色页岩风化程度的化学风化指数为: $WB = 28.8 \times \ln(SiO_2) + 16.67 \times \ln(TiO_2) + 10.52 \times \ln(Al_2O_3) + 5.62 \times \ln(Fe_2O_3) - 2.01 \times \ln(MgO) + 4.10 \times \ln(CaO) - 4.24 \times \ln(K_2O) - 5.06 \times \ln(Na_2O) + 5.07 \times \ln(LOI) - 158.13$ 。该风化指数(WB)能克服现有各风化指数的不足, 适用于厘定黑色页岩风化程度。

关键词: 黑色页岩风化; 风化程度; 化学风化指数; 主量元素; 新鲜和老化黑色页岩; 湘中

黑色页岩是一套富含有机质和硫化物矿物(黄铁矿)的特殊沉积岩(Horan et al., 1994; Peng B et al., 2014)。该套岩石暴露地表, 极易被风化分解(Peng B et al., 2004), 且风化过程中释放 CO_2 (Petsch et al., 2003)、产生酸性矿排水(Peng B et al., 2009a)、淋滤释出 Cd、Pb、Zn 等多种重金属(Poňavič et al., 2006; Jin L et al., 2013; Peng B et al., 2004, 2014)而对环境产生直接影响, 故黑色页岩风化的研究受到特别重视(Peng Bo et al., 2005)。虽然黑色页岩分布占地壳岩石组成的比例不到 7% (Peucker-Ehrenbrink et al., 2000), 但它是 U、Mn、P、V、PEG 等很多金属矿床(Horan et al., 1994; Mao J W et al., 2002), 及页岩气(Seifert et al., 2011; Guo Xusheng et al., 2014)等能源矿产的重要赋矿围岩, 因而是采矿等各种人为活动的重要作用对象, 故黑色页岩风化对地表元素迁移-转化和生态环境等可产生重要影响。已有研究对黑色页岩风化过程中元素活动规律(Peucker-

Ehrenbrink et al., 2000; Jaffe et al., 2002; Peng B et al., 2004, 2014; Tuttle et al., 2009a, 2009b; Ma L et al., 2011; Jin L et al., 2013)、黑色页岩土壤地球化学特征(Peng Bo et al., 2009b; Tang Xiaoyan et al., 2009; Yu Changxun et al., 2009; Peng B et al., 2014; Yan Bin et al., 2014)等进行了多方研究, 但对如何厘定黑色页岩的风化程度, 这个与元素活动规律研究密切相关的基础问题, 关注不足。

以往研究中, 一般多借助 Nesbitt(1982)建立的风化蚀变指数(CIA)来厘定黑色页岩的风化程度(Peng Bo et al., 2009b; Tuttle et al., 2009b; Xu J Z et al., 2013)。但该风化指数是建立在化学组成相对均一的、岩浆岩(如花岗岩等)风化研究的基础之上的, 其应用前提就是风化母岩化学组成相对均一(Price et al., 2003; Ohta et al., 2007)。黑色页岩则是化学组成极不均一的岩石(Peucker-Ehrenbrink et al., 2000; Peng Bo et al., 2005,

注: 本文为国家自然科学基金(编号 40572172, 41073095)、湖南省高校科技创新团队支持计划资助的成果。

收稿日期: 2015-08-12; 改回日期: 2015-10-15; 责任编辑: 黄敏。

作者简介: 吴蓓娟, 女, 1991年生, 硕士, 从事环境地球化学研究。通讯地址: 410081, 湖南长沙湖南师范大学资源与环境科学学院; Email: 18979755500@163.com。通讯作者: 彭渤, 男, 1965年生, 博士, 教授, 从事矿床地质及环境地球化学方面的教学和科研工作。通讯地址: 410081, 湖南长沙麓山路 36 号湖南师范大学资源与环境科学学院; Email: pengbo@hunnu.edu.cn。

2014),故用CIA值来厘定其风化程度,显然不满足其基本要求。一些研究通过采取同一层位的风化和新鲜岩石来处理,但即便是同一层位的黑色页岩在不同的部位也存在化学组成的明显差别(Peucker-Ehrenbrink et al., 2000; Jaffe et al., 2002),故这种处理办法并未使问题得到合理解决。此外,黑色页岩风化既有有机质、硫化物矿物(黄铁矿)的氧化分解,又有长石等硅酸盐矿物的蚀变,还有方解石等自生矿物的溶解(Jaffe et al., 2002; Peng Bo et al., 2005, 2014),而CIA则是仅考虑硅酸盐矿物蚀变的风化指数,用该指数来厘定黑色页岩的风化程度,可能存在偏差。特别是,黑色页岩作为一种沉积岩,其矿物组成包含了早期地史旋回的风化产物(Littke et al., 1991; Jaffe et al., 2002; Peng Bo et al., 2014),由风化黑色页岩化学组成计算得到的CIA值,还是地史时期(至少一期)风化作用的反应。因此,用现有化学风化指数来厘定黑色页岩的风化程度,其实是不合适的。本文在考察已有风化指数用于厘定黑色页岩风化程度的适用性的基础上,应用单因素方差分析和多变量判别分析等方法,甄别不同主量元素对湘中下寒武统新鲜和风化黑色页岩化学组成差别的影响度,从而建立厘定黑色页岩风化程度的新的化学风化指数。

1 地质背景

我国华南地区分布一条近东西向展布的巨型黑色页岩带,即华南黑色页岩带(SBH,图1a)。该带西起滇黔,经湘、鄂、赣等省区入浙,南北宽达200 km、东西延伸达1600 km(Fan Delian et al., 1973; Horan et al., 1994)。湘中地区位于该黑色页岩带中段,区内广布下寒武统黑色页岩(图1b)。已有研究对该区下寒武统黑色页岩风化进行了地球化学分析(Peng Bo et al., 2004, 2005, 2009a, 2009b, 2014; Tang Xiaoyan et al., 2009; Yu Changxun et al., 2009, 2012; Xu J Z et al., 2013),本文以主量元素分析结果为基础,探讨厘定黑色页岩风化程度的化学指标。

湘中下寒武统牛蹄塘组黑色页岩主要为富含有机质的碳质黑色页岩,出露厚度在260m(Fan Delian et al., 1973)以上,形成时代为 531 ± 24 Ma(Jiang S Y et al., 2006, 2009)。岩性包括黑色碳质页岩、黑色碳质板岩、硅质黑色页岩等(Fan Delian et al., 1973; Sun Yihong et al., 1986; Xun Zhenhua et al., 1999; Mao J W et al., 2002; Peng

Bo et al., 2004, 2014; Jiang S Y et al., 2006)。矿物组成主要为白云母、高岭石、白云石、绿泥石、方解石、石英、有机质和黄铁矿,其次为钾长石、钠长石、褐铁矿、蛋白石、针铁矿等(Jiang S Y et al., 2006, 2007a; Peng Bo et al., 2007)。大量分析显示该黑色页岩富集V、Co、Ni、Mo、U、Mn、Cu、Pb、Zn,及铂族元素等多种金属元素(Mao J W et al., 2002; Peng Bo et al., 2004, 2005, 2009; Jiang S Y et al., 2006, 2007a, 2007b)。

2 样品和分析方法

2.1 样品采集

本次工作对安化东坪、烟溪、廖家坪,张家界柑子坪,桃江石煤矿,宁乡麻田磷矿等地的下寒武统黑色页岩风化进行了地质调查和剖面测量。其中新鲜黑色页岩样品为未长期暴露地表、表面新鲜并呈黑色的岩石样品。具有岩石结构致密、掂提重实、原生构造(如微层理)发育,可见原生矿物(如细粒黄铁矿等)坎布等野外鉴别特征。风化黑色页岩则是长期暴露地表、岩石表面褪色明显的岩石样品。岩石因风化程度不同而呈灰色、灰白色,褐黄色、褐红色,黄白色、黄红色、土黄色等不同颜色,具有岩石结构疏松或破碎、掂提质轻、原生(如微层理等)构造消失(甚至呈土状)、原生矿物发生蚀变或者消失等野外鉴别特征。已有研究对桃江、东坪、烟溪、柑子坪等主要研究选区的地质特征进行了总结(Peng Bo et al., 2004, 2009b, 2014; Yu Changxun et al., 2009; Xu J Z et al., 2013),在此不再赘述。

为检验已有风化指标对黑色页岩风化程度厘定的适用性,本文选择安化东坪(DD)剖面进行对比分析。该剖面自下而上发育具不同风化程度的风化带,是湘中地区风化带发育较完整的典型黑色页岩风化剖面,其地质特征已在有关文献(Yu C X et al., 2012; Xu J Z et al., 2013; Peng B et al., 2014)中作了详细描述。用于本研究的新鲜岩石样品36件、风化岩石86件。主要研究选区的地质简况及野外新鲜、风化黑色页岩采样点和样品数,黑色页岩风化剖面分布等如图2。岩石样品采样重为1.0 kg。样品用干净的塑胶封口袋带回实验室备用。

2.2 分析方法

室内岩石样品置于烘箱于120℃条件下烘干后,破碎过60目筛得到粉末样品,再称取5.0g粉末样品于玛瑙研钵研磨,过200目($< 75 \mu\text{m}$)筛得到粉末样品备用。实验室里,称取4.000g的 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

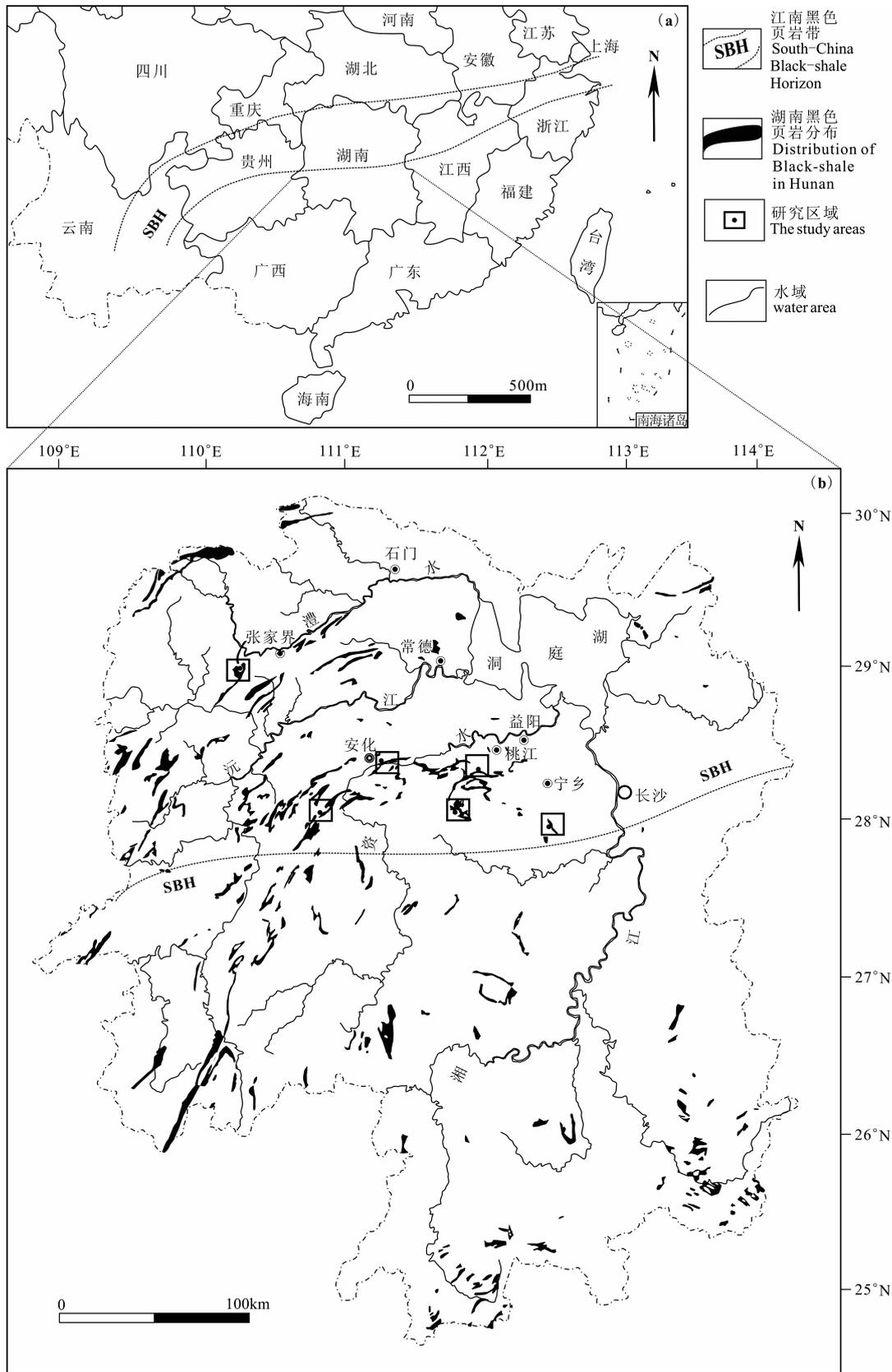


图1 湖南黑色页岩分布略图(依 Yu Changxun et al., 2009 和 Peng B et al., 2014 修编)
 Fig.1 Sketch showing the distribution of the Lower Cambrian black shales in Hunan
 (after Yu Changxun et al., 2009 and Peng B et al., 2014)

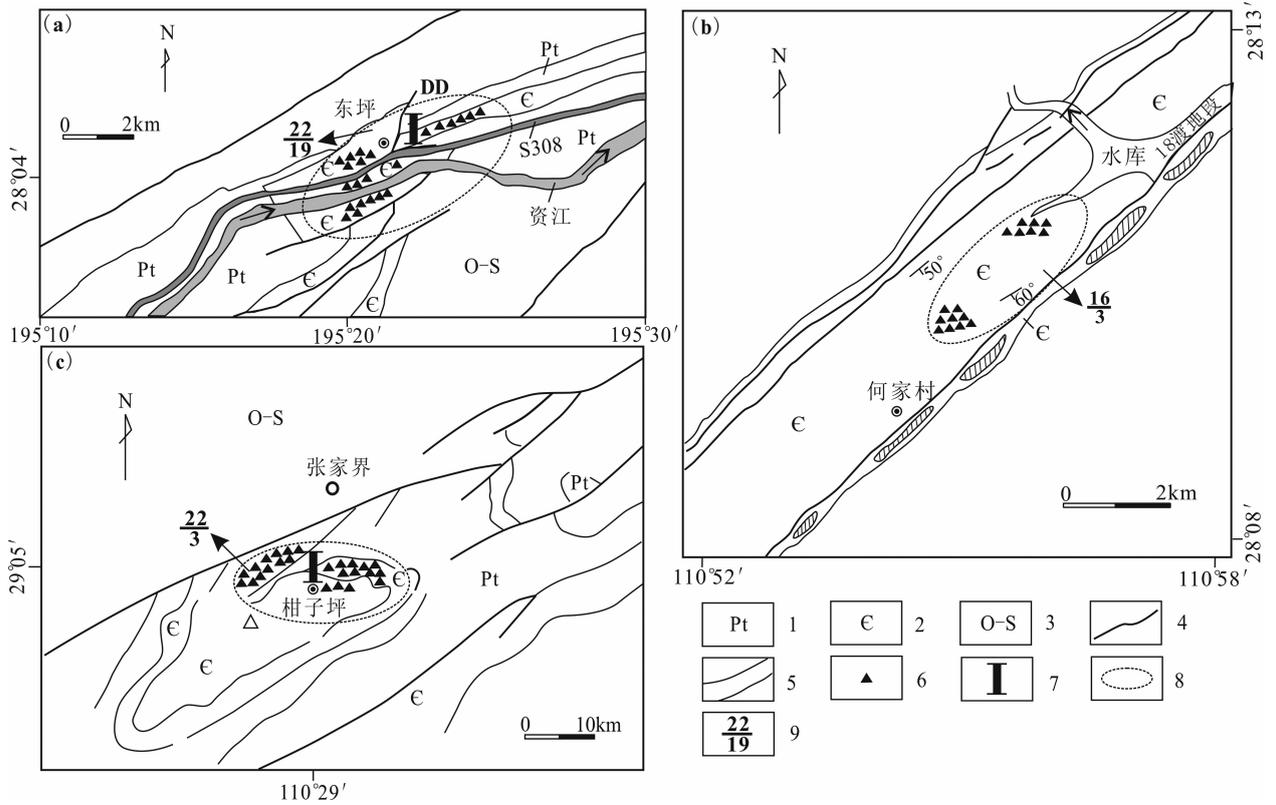


图 2 湘中地区新鲜、风化黑色页岩样品及黑色页岩风化剖面分布图

Fig. 2 The distribution of fresh, weathered black shale samples and weathering profile in central Hunan

(a) —东坪区 (Peng B et al., 2014); (b) —烟溪区 (Peng Bo et al., 2009b); (c) —柑子坪区 (Xu J Z et al., 2013) 地质简图; 1—震旦纪变质板岩; 2—下寒武统黑色页岩; 3—奥陶系—志留系碎屑岩; 4—断层; 5—地层岩性界线; 6—新鲜/风化黑色页岩样品分布点; 7—黑色页岩风化剖面位置, DD 为东坪剖面; 8—野外地质调查及采样工作范围; 9—风化黑色页岩样品数/新鲜黑色页岩样品数, 另有桃江、麻田、廖家坪等地计 26 个风化岩石和 11 个新鲜岩石样品未在图中标出, 其样品分布参见文献 (Peng B et al., 2004; Yu C X et al., 2012)

(a) —Dongping area (Peng B et al., 2014); (b) —Yanxi area (Peng Bo et al., 2009b); (c) —Ganziping area (Xu J Z et al., 2013) geological sketch; 1—Sinian sandstones; 2—Black shales of the Lower Cambrian; 3—Rocks of the Ordovician - Silurian system; 4—fault; 5—boundary of stratigraphic horizon; 6—sampling sites of fresh/weathered black shale; 7—the position of black shale weathering profiles, DD refer to the Dongping profile; 8—the scope of sampling and field geological survey; 9—numbers of fresh black shale samples/numbers of weathering black shale samples, in addition, there are 26 weathered rock samples and 11 fresh rock samples in Taojiang, Matian, Liaojiaping etc outside the drawing, the sample distribution after Peng B et al. (2004) and Yu C X et al. (2012)

于洁净的塑料瓶中, 将 0.5000g 的粉末样品加入其中, 盖好混合均匀。在铂金坩埚中加入 0.3g 1.0% 的 LiBr-0.05% HN₄I 混合助熔剂。再将混合好的样品移入铂金坩埚中, 用去离子水清洗塑料瓶, 清洗液入坩埚中。再在熔样机上熔样制饼备分析用。主量元素分析在中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室 PW2404 型 X 射线荧光分析仪上进行。分析精度优于 1%, 检测极限达 30 × 10⁻⁶ (Mao J L et al., 2007)。

3 分析结果

新鲜和风化黑色页岩主元素分析统计如表 1。可见, 除 SiO₂ 外, 新鲜黑色页岩主量元素含量变化

大, 其中以 MnO、CaO、Na₂O 和 P₂O₅ 的含量变化最突出 (Cv > 130%)。这与黑色页岩化学组成变化大的特征 (Littke et al., 1991; Peucker-Ehrenbrink et al., 2000; Jaffe et al., 2002; Peng B et al., 2014) 相一致。风化黑色页岩与新鲜黑色页岩的主量元素含量变化特征似无明显区别, 在以 SiO₂ 为横坐标的元素含量变化图 (图 3) 上, 新鲜黑色页岩 (FB) 的 TiO₂、Al₂O₃ 之含量总体低于风化黑色页岩 (WBS), 而 CaO 和烧失量 LOI 略高于 WBS (图 3a、3b、3f、3j)。其余主量元素在 FB 和 WBS 中的含量无明显差别 (图 3c~3e、3g~3i)。判断沉积岩成熟度指数 (ICV 值, 计算公式见表 2) 显示, FB 的 ICV 值 (平均 0.97) 高于 WBS 的 ICV 值 (平均 0.82), 且

表1 湘中下寒武统新鲜黑色页岩(FB)和风化黑色页岩(WBS)主量元素含量(%)统计结果
Table 1 Statistic results of concentrations (%) of major elements in fresh (FB) and weathered (WBS) black shales of the Lower Cambrian in central Hunan, China

主量元素	FB(n=36)				WBS(n=86)			
	最小值	最大值	平均	Cv	最小值	最大值	平均	Cv
SiO ₂	51.04	84.43	67.52	11.5	49.66	89.86	66.38	11.3
TiO ₂	0.09	0.89	0.51	43.8	0.28	1.07	0.79	22.1
Al ₂ O ₃	3.67	18.95	10.43	42.5	5.23	20.29	14.80	22.6
Fe ₂ O _{3(T)}	0.74	9.51	3.60	58.5	0.03	16.29	5.64	44.0
MnO	0.004	0.830	0.045	304	0.002	1.560	0.071	258
MgO	0.06	5.71	1.15	86.4	0.29	4.19	1.42	59.9
CaO	0.01	4.45	0.63	158	0.01	4.74	0.48	141
K ₂ O	0.73	4.72	2.56	43.7	0.04	5.48	2.90	41.1
Na ₂ O	0.01	1.52	0.31	130	0.01	1.79	0.28	138
P ₂ O ₅	0.018	5.38	0.49	208	0.01	3.37	0.26	161
LOI(烧失量)	0.680	26.18	10.92	59.3	0.037	11.71	6.75	35.5
风化指数								
ICV	0.51	1.81	0.97	38.1	0.45	1.31	0.82	24.9
R	4.82	33.33	13.83	56.6	4.84	27.14	8.43	47.8
WIP	557.1	4340	1991	49.9	614.9	4019	2200	36.9
V	0.99	8.90	4.63	49.8	1.75	13.46	5.14	49.1
CIA	43.25	84.79	74.46	10.9	65.00	93.93	79.43	5.3
MIA	-13.49	69.57	48.92	33.2	30.00	87.87	58.86	14.4
CIW	57.22	99.61	93.02	9.7	74.86	99.66	95.32	5.3
CIX	51.60	85.20	76.17	8.6	70.95	95.19	80.49	4.7
PIA	36.83	99.49	90.36	13.9	73.62	99.53	94.34	5.9
STI	80.56	93.68	86.47	3.8	79.42	90.48	82.97	2.9
W	-0.62	3.78	1.87	58.4	0.06	4.17	2.05	38.4
WB	-42.27	-7.62	-21.03	-44.84	-51.25	7.86	-9.18	-124.1

注: Cv 为变异系数, 取绝对值; 化学风化指数的计算公式见表 2, WB 为本文建议的化学风化指数。

二者均高于粘土矿物的值(0.78, Cox et al., 1995)。说明 FB 和 WBS 的粘土矿物(稳定矿物)含量较高, 二者都有较高的风化程度。且由 FB 变成 WBS, 又一次经历风化作用, 使得矿物组成发生变化。

与上地壳(Yan Mingcai et al., 1997)、中国东部花岗岩(Yan Mingcai et al., 1997)和北美页岩(Condie, 1992)相比(图 3), 新鲜和风化黑色页岩略亏 CaO、Na₂O 外, 其余组分含量特征与北美页岩(Condie, 1992)无明显区别。故湘中下寒武统黑色页岩化学组成与一般页岩可对比, 选择其进行风化程度化学指标厘定的研究, 有代表意义。

4 讨论

4.1 指示岩石风化程度的化学风化指数

地表岩石风化与新构造运动、气候变化、土壤形成、地貌发育、沉积物分布、元素迁移转化, 以及全球碳循环等密切相关(Nesbitt et al., 1982; Petsch et al., 2003; Jin L et al., 2010, 2013; Peng B et al., 2014; Zou Caineng et al., 2014; Ma J L et

al., 2007, 2015)。岩石风化程度的化学风化指数被广泛用于分析土壤发育、气候变化、构造演化、元素活动规律等的研究之中(Price et al., 2003; Ohta et al., 2007), 是阐明表生过程元素活动规律的重要指标。因而建立指示岩石风化程度的化学指数一直受到关注(Duzgoren-Aydin et al., 2002; Price et al., 2003; Ohta et al., 2007)。已有研究构建了多种化学指数, 来厘定地表岩石的风化程度。一些常用化学风化指数的计算公式、优缺点等总结如表 2。Duzgoren-Aydin et al. (2002) 对 30 多个风化指数在地质工程评价中的应用进行了总结。Price et al. (2003) 注意到, 雷克指数(R)、化学风化指数(CIW)、风化蚀变指数(CIA)、斜长石蚀变指数(PIA)等仅适用于厘定化学组成相对均匀的岩浆岩的风化程度, 故而提出 WIP 这一风化指数来厘定化学组成不均一岩石(如板岩)的风化程度。Ohta et al. (2007) 则借助主成分分析法, 在对大量基性、中性和酸性岩浆岩及其风化产物化学组成进行统计分析的基础上, 建立了 W 风化指数来厘定化学组成不均一的岩浆岩的风化程度(Ohta et al., 2007)。

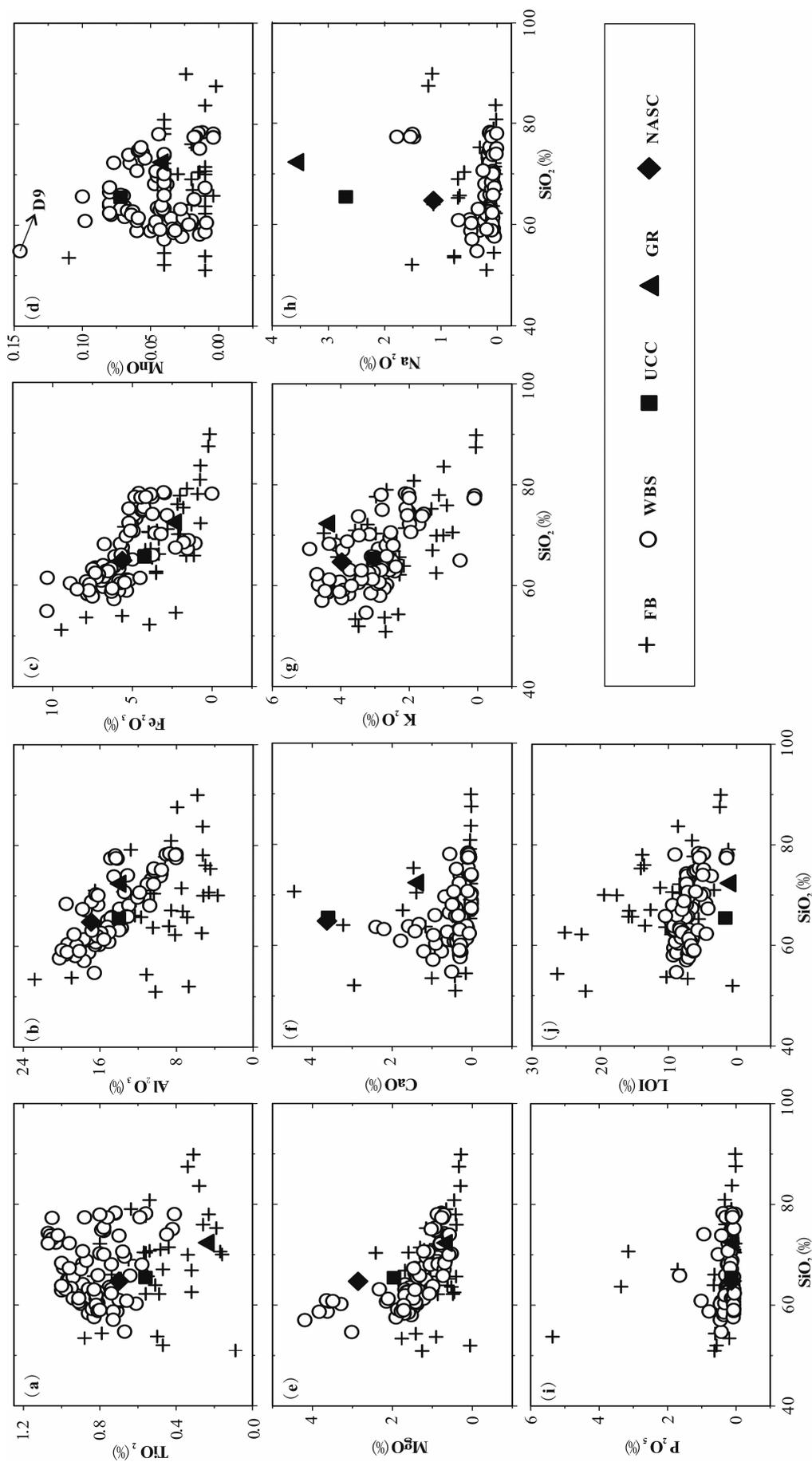


图3 湘中新鲜和风化黑色页岩主要元素含量变化图解

Fig.3 Variation diagram of major element against % SiO₂ for fresh and weathered black shale of the Lower Cambrian in central Hunan
 FB—新鲜黑色页岩; WBS—风化黑色页岩; UCC—上地壳(Yan Mingcai et al., 1997); GR—中国东部花岗岩(Yan Mingcai et al., 1997); NASC—北美页岩(Condie, 1992)
 FB—Fresh Black shale; WBS—weathered black shale; UCC—upper continental crust after Yan Mingcai et al.(1997); GR—Granite of East China after Yan Mingcai et al.(1997);
 NASC—North American Shale Composition after Condie (1992)

表 2 常用化学风化指数对比

Table 2 Summarization of some chemical indices used for identifying the degree of chemical weathering

指数	计算公式	风化剖面上变化特征	优点	局限性	参考文献
ICV (Index of Chemical Variation)	$(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{MnO} + \text{TiO}_2) / \text{Al}_2\text{O}_3$	厘定碎屑岩中 Al 或粘土矿物相对于其他组分的含量指标, ICV 值在易于风化蚀变的岩石/矿物(如辉石、角闪石)变高, 在相对稳定的岩石/矿物(如蒙脱石、高岭石等)趋于变低	①简便; ②R 值反映风化过程中 Si 淋失量; ③Si 淋失量与其他元素淋失相关	①适于母岩化学组成均匀的岩石风化; ②要求风化剖面上三价氧化物含量稳定, 并有高岭石和水铝英石生成; ③假设风化过程中元素 Al 不活动, 但实际很难满足该条件	Cox et al., 1995
R (Ruxton Ratio)	$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$	随风化程度增强而变小	①估算碱质和碱土质等活性组分的淋失, 不需要假定不活泼元素进行计算; ②适用于基性、中性和酸性岩浆岩风化	①同 R 的①; ②对风化程度高的风化岩石不灵敏	转引自 Price et al., 2003
WIP (Weathering Index of Parker)	$100 \times [(2\text{Na}_2\text{O}/0.35) + (\text{MgO}/0.9) + (2\text{K}_2\text{O}/0.25) + (\text{CaO}^*/0.7)]$	随风化程度增强而变小	①同 WIP 的①; ②用于厘定沉积物中粘土矿物的风化; ③反映沉积物的成熟度	①不能精确指示硅酸盐岩矿物蚀变, 不适用于大多数岩石风化程度的指示; ②适用于沉积物的粘土矿物蚀变,	转引自 Price et al., 2003
V (Vogt's Residual Index)	$(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}) / (\text{MgO} + \text{CaO}^* + \text{Na}_2\text{O})$	随风化程度增强而增大	①指示长石蚀变成粘土矿物(如高岭石等)的蚀变程度; ②把岩石风化与气候环境联系起来	①同 R 的①; ②未考虑 Fe、Mg、P 等活性组分; ③④同 R 的③; ④不适合含碎屑和自生方解石的沉积岩的风化	Nesbitt et al., 1982
CIA (Chemical Index of Alteration)	$100 \times \text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}^* + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$	随风化程度增强而增大	①克服 CIA 值介于 50 ~ 100 之间的不足, MIA 值可在 0 ~ 100 之间变化; ②指示原生矿物的蚀变程度	同 CIA	Voicu et al., 1997
MIA (Mineralogical Index of Alteration)	$2 \times (\text{CIA} - 50)$	随风化程度增强而增大	同 CIA, 但撇除 K_2O 的影响	①、②、③同 CIA 的①、②、③; ④对富钾长石的岩石风化不灵敏	Harnois, 1988
CIW (Chemical Index of Weathering)	$100 \times \text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}^* + \text{Na}_2\text{O})$	随风化程度增强而增大	①反映硅酸盐岩风化中斜长石的蚀变, ②同 CIW	同 CIW	Fedo et al., 1995
PIA (Plagioclase Index of Alteration)	$100 \times (\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}) / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}^* + \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O})$	随风化程度增强而增大	①考虑多种原生矿物的蚀变, 能较精确地厘定风化程度; ②考虑风化程度与次生矿物生成的关系; ③利用三角图, 建立原生矿物蚀变、次生矿物生成、风化程度等之间的定量关系	①仅考虑到岩浆岩的风化, 未考虑沉积岩等其他类型岩石的风化; ②不能反映风化过程中斜长石的蚀变	Ohta et al., 2007
W (Weathering Index)	$0.203 \times \ln(\text{SiO}_2) + 0.191 \times \ln(\text{TiO}_2) + 0.296 \times \ln(\text{Al}_2\text{O}_3) + 0.215 \times \ln(\text{Fe}_2\text{O}_3) - 0.002 \times \ln(\text{MgO}) - 0.448 \times \ln(\text{CaO}^*) - 0.464 \times \ln(\text{Na}_2\text{O}) + 0.008 \times \ln(\text{K}_2\text{O}) - 1.374$	随风化程度增强而增大	①同 R 的②	①适合于高级片麻岩和石英岩风化程度的厘定, 对其他类型岩石则不合适	de Jayawardena et al., 1994
STI (Silica-Titania Index)	$100 \times (\text{SiO}_2 / \text{TiO}_2) / [(\text{SiO}_2 / \text{TiO}_2) + (\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3) + (\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2)]$	随风化程度增强而增大	①克服 CIA 的第④不足, 可用于沉积物风化程度的厘定	①同 CIA 的①; ②同 CIA 的②; ③同 CIA 的③	Garzanti et al., 2014
CIW (Chemical Index of Weathering excluded CaO)	$100 \times \text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$	随风化程度增强而增大			

注: 其中, CaO^* 为硅酸盐相矿物中 CaO 的含量, 校正方法参见 Peng Bo et al., 2009b.

但 WIP 和 W 这两个化学风化指数仍仅局限于岩浆岩风化的研究,能否用于厘定化学组成极不均一的黑色页岩的风化程度,有待实践的检验。

4.2 现有化学风化指数用于厘定黑色页岩风化程度的检验

湘中新鲜和风化黑色页岩样品的 R、WIP、V、CIA、MIA、CIW、CIX、PIA、STI、及 W 等常用风化指数(说明见表 2)的计算结果统计如表 1。由于 86 个风化黑色页岩包括了不同风化程度的样品,若风化指数值的变异系数(Cv 值)小($<15\%$),则该风化指数就不能灵敏地指示黑色页岩的风化程度。由表 1 可见,不论 FB 还是 WBS,其 CIA、CIW、PIA、STI 等风化指数的 Cv 值都较小(大多 $<10\%$),说明这些风化指数不能灵敏地指示黑色页岩的风化程度。风化指数 R、WIP、V、MIA、W 等的 Cv 值较大($>35\%$),但这些风化指数则表现为在 FB 中的 Cv 值大于其在 WBS 中的值(表 1),即这些风化指数在 FB 中的变化大于其在 WBS 中的变化。说明这些变异系数大的风化指数在用于厘定黑色页岩风化程度时,可能更多地是反映岩石化学组成的差别。而且还表明:化学组成差异明显的黑色页岩,风化后化学组成趋于相对均一(Peng B et al., 2014)。这给准确厘定黑色页岩的风化程度带来难度。

这些风化指数中,CIA 和 WIP 是用得最多的,前者指示随风化进行黏土矿物(Al)的富集程度,后者指示随风化进行碱质组分(Na、K、Ca、Mg 等)流失程度。理论上,二者用于厘定同一岩石对象的风化程度时,其值应呈明显线性负相关关系(Garzanti

et al., 2014)。湘中地区风化黑色页岩的 CIA 与 WIP 值之间则不显线性负相关性(图 4a),暗示二者用于厘定黑色页岩风化程度时,存在一定的问题。

风化剖面上风化指数的应用,是检验其适用性的最佳途径。有效的风化指数能用明显变化的数值来甄别风化剖面上具不同风化程度的风化岩石(Price et al., 2003; Ohta et al., 2007)。为此,本文选择安化东坪黑色页岩风化剖面,来检验上述风化指数用于厘定黑色页岩风化程度的可行性。

东坪剖面自上而下依次发育:土壤层(DS)、浅黄色红土层(YL)、黄红色红土层(RL)、灰色碎屑岩块层(GF)、灰黑色页岩层(IW)、新鲜黑色页岩层(FB),依次代表层土壤带、完全风化带、强风化带、中度风化带、初始风化带、新鲜母岩带(Peng B et al., 2014)。该风化剖面不同风化带风化页岩之风化指数计算结果如图 5 所示。可见,上述风化黑色页岩样品中 Cv 值小($<15\%$, $n=86$)的风化指数 CIA(MIA)、CIW、CIX、PIA、STI 等(图 5a~5e),在东坪剖面上的变异系数更小($<5\%$, $n=15$)。说明这些风化指数不能给出足够大的变化值来指示风化剖面上具不同风化程度的黑色页岩风化带。虽然 CIA、CIW、CIX 这 3 个风化指数在剖面上具有随风化程度增强而趋于升高(图 5a~5c)的变化特征,但从新鲜岩石到风化土壤这 6 个具不同风化程度的风化带,CIA、CIW、CIX 等指数值的变化范围局限于 10 左右(如 CIA 值变化在 69 至 79 之间, $Cv=14.3\%$),其对风化剖面风化程度指示的灵敏度较低。而 PIA 和 STI 两风化指数值的变化则不显示

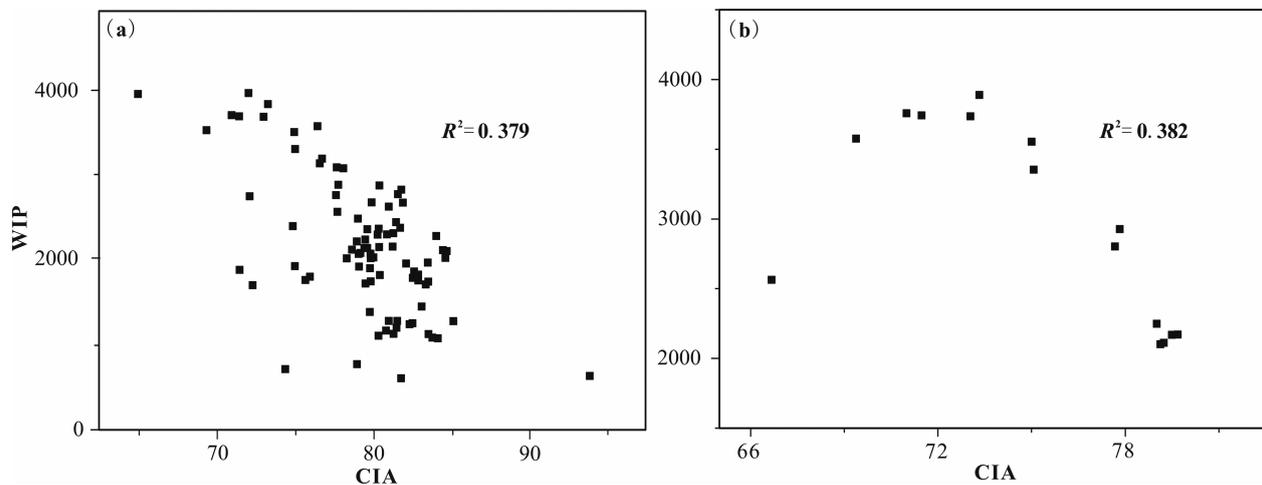


图 4 湘中风化黑色页岩(a)和东坪风化剖面(b)风化岩石的 CIA—WIP 关系图

Fig. 4 Plots of CIA to WIP values of the weathered black shales(a) of central Hunan and these of the Dongping weathering profile(b)

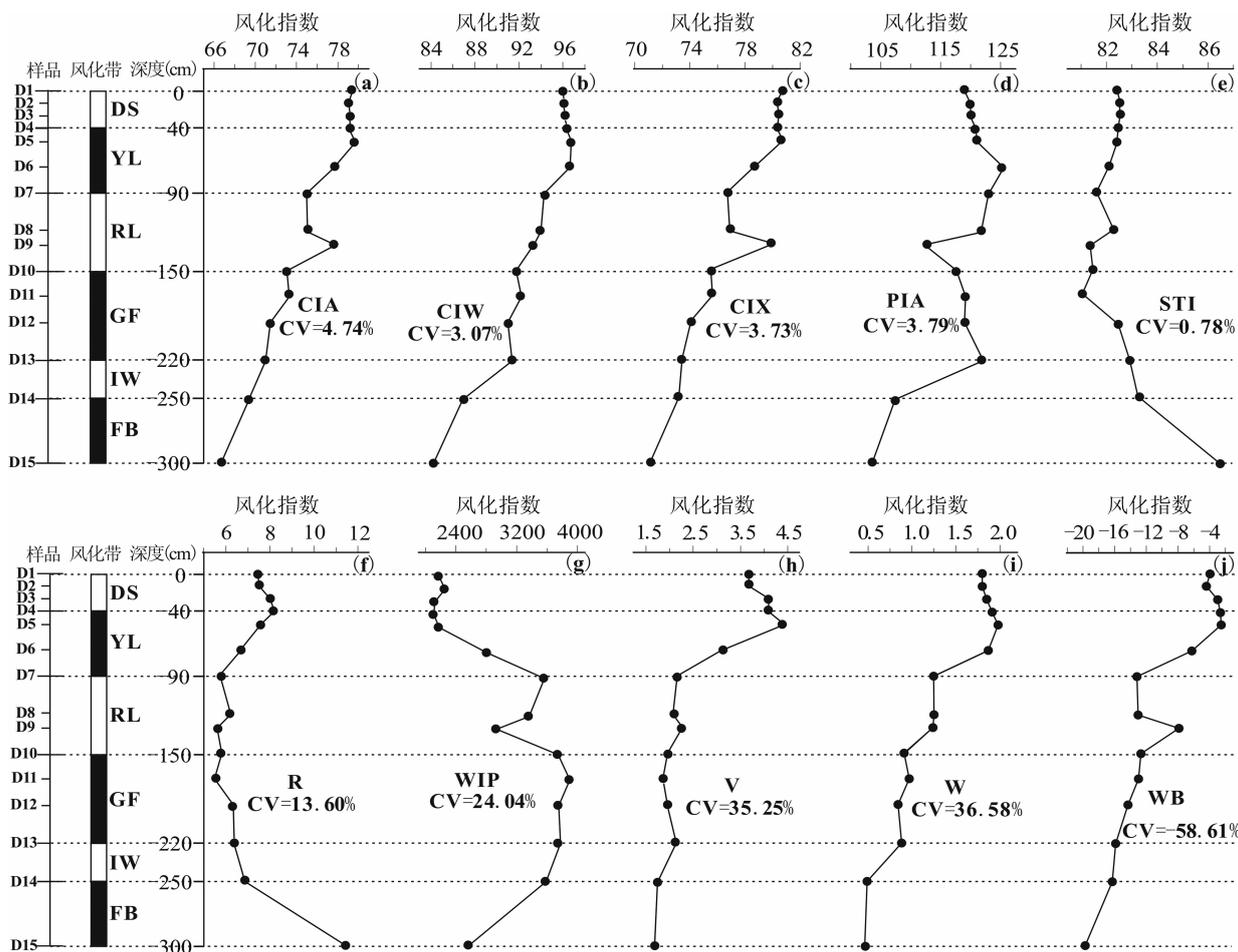


图5 湘中地区东坪黑色页岩风化剖面上风化指数与风化程度的变化关系

(DS、YL、RL、GF、IW、FB为剖面风化带和新鲜黑色页岩带,WB为本文建议的化学风化指数,说明见文中)

Fig. 5 Depth variation of values of some chemical weathering indices of Dongping weathering profile in central Hunan, implying the correlation of index values to weathering degree. (DS, YL, RL, GF, IW, and FB, represent different weathering zones, and the fresh black shale zone of the profile; WB is the chemical index for weathering of black shales suggested by this study)

与风化程度变化之间的对应关系(图 5d、5e)。因此,如同引言所述,上述风化指数不适合用于厘定黑色页岩的风化程度。

具较高 Cv 值(>32%, n=86)的风化指数 R、WIP、V、W 等,在东坪风化剖面上仍有较高的变异系数(>13%, n=15)。但 R、WIP、V 这 3 个指数值的变化与风化程度的变化明显无对应变化关系,且 3 个风化指数在中度风化带、初始风化带的值近乎一致(图 5f、5g、5h)。说明这 3 个风化指数对剖面实际风化程度无明显指示作用。因此,即使这三个风化指数在风化黑色页岩样品(n=86)中有很高的 Cv 值(>36%, 表 1),在用于实际风化剖面时,也很难与实际风化程度相吻合。东坪剖面 CIA 与 WIP 值也不呈明显的线性负相关关系(图 4b),说明二者用于同一个风化剖面都难于协调一致。因而不

适合用于厘定黑色页岩的风化程度。

上述所有风化指数中,指数 W(Ohta et al., 2007)能较好地指示东坪剖面不同风化带的风化程度(图 5i)。W 值不但在风化黑色页岩样品(n=86)、东坪风化剖面样品(n=15)中的变异系数大(>28%),而且 W 值变化与风化剖面不同风化带风化程度的变化有明显的对应关系,即剖面上 W 值随风化程度升高而增高(图 5i)。且 W 值在新鲜岩石与风化土壤这 6 个风化带上的变化范围大(在 0.49~1.98 之间,Cv=36.6%)。说明该风化指数适合厘定黑色页岩的风化程度。但 W 风化指数是以花岗岩、玄武岩等岩浆岩化学风化数据的统计分析为基础而建立起来的,其对岩石风化程度的厘定需借助基性岩(M)、酸性岩(F)化学组成的 FMW 三角图解来进行(Ohta et al., 2007)。将黑色页岩及其风化岩石

也进行 FMW 投图,尚缺乏必要的理论依据。故 W 风化指数也不能用于厘定黑色页岩的风化程度。

4.3 指示黑色页岩风化程度的关键化学组分

W 风化指数(Ohta et al., 2007)虽不能用于厘定黑色页岩的风化程度,但对建立新的化学风化指数有借鉴意义。借鉴 W 风化指数的构建方法,本文把新鲜(FB)和风化(WBS)黑色页岩的主量元素分析结果进行归一化对数转换,再映射到欧几里德空间进行多元统计分析(Ohta et al., 2007),确定 FB 与 WBS 之间的化学组成差别。进而确定黑色页岩风化过程中发生明显变化的关键化学组分。以此为基础,构建新的厘定黑色页岩风化程度的化学指数。

表 3 湘中新鲜和老化黑色页岩主量元素单因素方差分析(ANOVA)结果

Table 3 Results of ANOVA analyses of the major elements in the fresh (FB) and weathered (WBS) black shales in Central Hunan province, China

元素	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	LOI
F	5.167	32.69	18.79	13.23	7.728	4.267	6.283	2.327	1.788	0.867	12.85
Sig.	0.007	0	0	0	0.001	0.016	0.003	0.102	0.172	0.423	0

注:F为组间离均平方和/组内离均平方和,该值越大者,说明其在FB与WBS之间的差别越大;Sig.为显著性,即表征F值的显著性特征, Sig. > 0.05,说明F值表征的差异不明显, Sig. < 0.05,说明F值表征的数据之间差异显著;其他说明见文中。

4.4 厘定黑色页岩风化程度化学风化指数的构建

上述各主量元素在黑色页岩风化过程中有不同的活动性,如 Na₂O 趋于被淋失迁移、Al₂O₃ 趋于引起次生富集等(Tuttle et al., 2009a; Yu Changxun et al., 2009; Xu J Z et al., 2013; Peng B et al., 2014),因而对确定黑色页岩风化程度的指数有不同的影响。虽然 TiO₂ 在黑色页岩风化过程中可能既不淋失也不富集(Tuttle et al., 2009a; Peng B et al., 2014; Tanaka et al., 2015),但由于其他组分的淋失使之在 FB 在 WBS 中的含量也可存在明显的差异。对此,需要利用已有数据进行多变量判别分析(Eric et al., 2009)。为有效进行判别分析,需对样品进行分组。由于新鲜黑色页岩(FB)和黑色页岩完全风化而形成的土壤(BS)这两组样品的化学组成差别最明显,其余风化但未风化成土壤的样品其化学组成则介于二者之间,故本文以野外样品地质产状为依据,把新鲜黑色页岩(FB)归为一组,设定为 1;风化但未风化成土壤的样品归为一组(IWB),设定为 2;风化成土壤的样品(BS)归为一组,设定为 3。主量元素分析数据作为自变量,为判别变量。这样应用 SPSS. 18 对数据进行判别分析。由于 MnO 在所有样品中的含量多低于 0.5% (表 1),且 MnO 在风化过程中的活性与 Fe₂O₃ 相似,故 MnO 在判别分析时不纳入。又由于 P₂O₅ 有最高的

为此,这里把 FB 和 WBS 的主量元素组成(经过上述处理的数据)进行单因素方差分析(ANOVA)。对 11 个主量组分的 ANOVA 分析结果如表 3。可见, SiO₂、TiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、MnO、MgO、CaO 和 LOI 等组分的 ANOVA 检测显著性均小于 0.05,即这些组分是引起 FB 与 WBS 之间化学组成差别的关键组分。所有主量元素影响的大小顺序(依 F 值)为: TiO₂ > Al₂O₃ > Fe₂O₃ > LOI > MnO > CaO > SiO₂ > MgO > K₂O > Na₂O > P₂O₅。因此,新的黑色页岩风化化学指数的构建,应综合考察不同主量元素对新鲜和老化黑色页岩化学组成差别的不同影响程度。

Sig. 值(表 3),表明其在新鲜和老化黑色页岩中的含量差别不明显,故 P₂O₅ 也不纳入判别分析。因为分组变量是 3 类,所以得到两个判别函数 F1、F2。多变量判别结果如图 6 所示。可见,上述 3 组样品 FB、IWB、BS 的质点(中心)坐标依次分别为:(-1.181, 0.657)、(-0.535, -0.868)、(-1.272, 0.173),质点及其围绕质点的样品明显被区分开来。即函数 F1、F2 能很好地对不同化学组成的样品进行分类。说明由判别函数 F1、F2 得到的分组判别有效。

典型判别分析(Zhang Ping et al., 2008)类似于主成分分析,是通过数据的降维技术,找到能区分各类别变量的线性组合。其本质就是确定该线性组合的判别函数。这里按照主成分分析贡献率的思想,利用典型判别法(Fisher 判别法, Zhang Ping et al., 2008)建立典型判别函数。典型判别函数的特征值如表 4。可见,判别函数 F1 解释全部数据的 75.7%, F2 解释 24.3%, 两个判别函数解释 100%。并且,两个判别函数与函数所含化学组分的正相关性分别达到 0.735 和 0.523(表 4)。因此,决定上述 2 个判别函数的化学组分能够很好反映 FB 与 WBS 之间化学组成的差别。这样,求出构建这 2 个函数中各化学组分的贡献份额(函数系数),就可构建指示黑色页岩风化程度的化学指数。

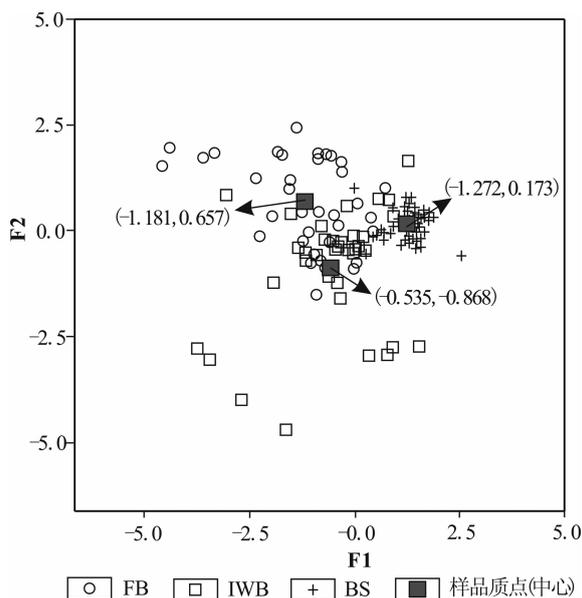


图6 湘中新鲜和风化黑色页岩主要元素典型判别函数分类图解

Fig. 6 Plot of typical identification function F1 to F2 on the major elements of fresh and weathered black shales in central Hunan, China

FB—新鲜黑色页岩, IWB—风化但未风化成土壤的样品, BS—风化成土壤的样品, 样品质点(中心)—各类样品的平均值点

FB—Fresh black shales, IWB—Weathered but not weathered into soil samples, BS—Weathered into soil samples, The sample particle (center)—The average point of all kinds of samples

Fisher 判别法(Zhang Ping et al., 2008)求得判别函数 F1、F2 的系数(即各组分的系数)如表 5。这样,建立的两个判别函数依次为方程(1)、(2):

表4 湘中新鲜和风化黑色页岩化学组分典型判别函数判别式的特征值

Table 4 Characteristic values of the typical indication functions on major elements of the fresh and weathered black shales in Central Hunan, China

函数	特征值	方差(%)	累积方差(%)	正相关性
F1	1.177 ^a	75.7	75.7	0.735
F2	0.377 ^a	24.3	100	0.523

$$F1 = 3.32 \times \ln(\text{SiO}_2) + 2.198 \times \ln(\text{TiO}_2) + 1.819 \times \ln(\text{Al}_2\text{O}_3) + 0.564 \times \ln(\text{Fe}_2\text{O}_3) - 0.098 \times \ln(\text{MgO}) + 0.504 \times \ln(\text{CaO}) - 0.72 \times \ln(\text{K}_2\text{O}) - 0.661 \times \ln(\text{Na}_2\text{O}) + 0.386 \times \ln(\text{LOI}) - 19.095 \quad (1)$$

$$F2 = 1.508 \times \ln(\text{SiO}_2) + 0.013 \times \ln(\text{TiO}_2) - 1.338 \times \ln(\text{Al}_2\text{O}_3) + 0.557 \times \ln(\text{Fe}_2\text{O}_3) - 0.523 \times \ln(\text{MgO}) + 0.118 \times \ln(\text{CaO}) + 0.499 \times \ln(\text{K}_2\text{O}) - 0.024 \times \ln(\text{Na}_2\text{O}) + 0.883 \times \ln$$

$$(\text{LOI}) - 5.589 \quad (2)$$

由于典型判别函数 F1 的贡献率为 75.7%, 典型判别函数 F2 的贡献率为 24.3%, 故单个化学组分(除 MnO、P₂O₅ 外)对风化程度的贡献率 WB_i 可表示为方程(3):

表5 湘中新鲜和风化黑色页岩主要元素典型判别式(F1和F2)函数系数

Table 5 Coefficients of the two typical identification functions (F1 and F2) used on the major elements of the fresh and weathered black shales in Central Hunan, China

组分	F1	F2
SiO ₂	3.32	1.508
TiO ₂	2.198	0.013
Al ₂ O ₃	1.819	-1.338
Fe ₂ O ₃	0.564	0.557
MgO	-0.098	-0.523
CaO	0.504	0.118
K ₂ O	-0.72	0.499
Na ₂ O	-0.661	-0.024
LOI	0.386	0.883
常量	-19.095	-5.589

$$\text{WB}_i = 0.757 \times (\text{F1})_i + 0.243 \times (\text{F2})_i \quad (3)$$

为使得到的风化指数不为小数,将方程(3)乘以系数 10。这样,厘定岩石风化程度的风化指数 WB 的方程(4)为:

$$\text{WB} = 10 \times \sum \text{WB}_i \quad (4)$$

即:

$$\text{WB} = 28.8 \times \ln(\text{SiO}_2) + 16.67 \times \ln(\text{TiO}_2) + 10.52 \times \ln(\text{Al}_2\text{O}_3) + 5.62 \times \ln(\text{Fe}_2\text{O}_3) - 2.01 \times \ln(\text{MgO}) + 4.10 \times \ln(\text{CaO}) - 4.24 \times \ln(\text{K}_2\text{O}) - 5.06 \times \ln(\text{Na}_2\text{O}) + 5.07 \times \ln(\text{LOI}) - 158.13 \quad (5)$$

方程(5)即是本文建立的指示黑色页岩风化程度的化学风化指数。其中,所有数据都是采用摩尔百分比计算。CaO* 为校正后的数值,当 CaO ≤ Na₂O 时, CaO* 即为 CaO 的含量,当 CaO > Na₂O 时, CaO* 用 Na₂O 的含量代替(转引自 Peng Bo et al., 2009b)。

4.5 新化学风化指数用于厘定黑色页岩风化程度的检验

湘中新鲜(FB)和风化(WBS)黑色页岩化学风化指数 WB 值的计算结果统计如表 1。可见,FB 的 WB 值(在 -42.27 ~ -7.62 之间,平均 -21.03)明显低于 WBS 的 WB 值(在 -51.25 ~ +7.86 之间,平均 -9.18),二者明显不同。而且 WB 值在 FB 中的变化(Cv = 44.8%)明显小于在 WBS 中的变化

($C_v = 124\%$),与 R、WIP、V、MIA、W 等风化指数在 FB 和 WBS 中的变化特征明显不同。由于风化作用趋于使岩石化学组成均一(Peng B et al., 2014),R、WIP、V、MIA、W 等风化指数反映了这种化学组成均一化的特征,而风化指数 WB 则与该组分变化趋势截然相反。说明风化指数 WB 克服了上述风化指数的缺陷,能反映风化的实际情况。

在东坪剖面上,WB 值(平均)自 FB(新鲜黑色页岩)→IW(初始风化带)→GF(中度风化带)→RL(强风化带)→YL(完全风化带)→DS(土壤带)依次变化为:-19.8、-16.3、-14.4、-12.2、-7.3、-3.4,具有与 W 值(图 4i)相一致的变化特征,明显随风化程度增强而升高(图 4j)。其在东坪剖面上的变化($C_v = 58.6\%$)比 W 值的变化($C_v = 36.6\%$)还大。故风化指数 WB 克服以往风化指数的缺陷,适合用于厘定黑色页岩的风化程度。

5 结论

(1)黑色页岩是化学组成变化大、极不均一的岩石。建立在化学组成相对均一的岩浆岩风化研究基础之上的各种化学风化指数如 CIA(MIA)、CIW、CIX、PIA、STI、R、WIP、V、W 等,在用于厘定黑色页岩风化程度时,更多地是母岩化学组成变化的反映。不适合用于厘定黑色页岩的风化程度。

(2)湘中地区下寒武统新鲜和风化黑色页岩的主量元素单因素方差等分析显示,不同主量元素对新鲜和风化黑色页岩化学组成差别有不同的影响,其影响程度依 $TiO_2 > Al_2O_3 > Fe_2O_3 > LOI > MnO > CaO > SiO_2 > MgO > K_2O > Na_2O > P_2O_5$ 的顺序而降低。

(3)在建立新鲜和风化黑色页岩化学组成差别的主量元素典型判别函数的基础上,构建厘定黑色页岩风化程度的化学风化指数 WB,其计算方程为: $WB = 28.8 \times \ln(SiO_2) + 16.67 \times \ln(TiO_2) + 10.52 \times \ln(Al_2O_3) + 5.62 \times \ln(Fe_2O_3) - 2.01 \times \ln(MgO) + 4.10 \times \ln(CaO) - 4.24 \times \ln(K_2O) - 5.06 \times \ln(Na_2O) + 5.07 \times \ln(LOI) - 158.13$ 。该化学风化指数能克服已有风化指数的不足,适合用于厘定黑色页岩的风化程度。

致谢:研究生谢淑容、余昌训、唐晓燕、杨广等参加了本研究的野外工作。本次工作的元素分析在中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室完成。赵元艺研究员和匿名审稿人详细审阅文稿,并提出建设性修改意见。特此致谢。

References

- Condie K C. 1992. Chemical composition and evolution of the upper continental crust: Contrasting results from surface samples and shales. *Chem. Geol.*, 104: 1~37.
- Cox R, Lowe D R, Cullers R L. 1995. The influence of sediment recycling and basement composition on evolution of mudrock chemistry in the southwestern United States. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 2919~2940.
- de Jayawardena U S, Izawa E. 1994. A new Chemical Index of Weathering for metamorphic silicate rocks in tropical regions: a study from Sri Lanka. *Engineering Geology*, 36: 303~310.
- Duzgoren-Aydin N S, Aydin A, Malaps J. 2002. Re-assessment of chemical weathering indices: case study of pyroclastic rocks of Hoong Kong. *Engineering Geology*, 63: 99~119.
- Eric C. Grunsky, Lawrence J. Drew, David M. Sutphin. 2009. Process recognition in multi-element soil and stream-sediment geochemical data. *Applied Geochemistry*, 24: 1602~1616.
- Fan Delian, Yang Xiuzhen, Wang Lianfang, Chen Nansheng. 1973. Petrological and geochemical characteristics of nickel-molybdenum multi-element bearing black shales of the Lower Cambrian in central Hunan of south China. *Geochimica*, 3: 143~168 (in Chinese with English abstract).
- 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: 921~924.
- Garzanti E, Padoan M, Setti M, Lopez-Galindo A, Villa I M. 2014. Provenance versus weathering control on the composition of tropical river mud (southern Africa). *Chem. Geol.*, 366: 61~74.
- Guo Xusheng. 2014. Rules of Two-Factor Enrichment for Marine Shale Gas in Southern China: Understanding from the Longmaxi Formation Shale Gas in Sichuan Basin and Its Surrounding Area. *Geologica Sinica*, 88(7): 1209~1218.
- Harnois L. 1988. The CIW index: a new Chemical Index of Weathering. *Sedimentary Geology*, 55: 319~322.
- Horan M F, Morgan J W, Grauch, R I, Coverey Jr R M, Murowchick J B, Hulbert L J. 1994. Rhenium and osmium isotopes in black shales and Ni-Mo-PGE-rich sulfide layers, Yukon Territory, Canada, and Hunan and Guizhou province, China. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 257~265.
- Jaffe L A, Peucker-Ehrenbrink B, Petsch S T. 2002. Mobility of rhenium, platinum group elements and organic carbon during black shale weathering. *Earth Planet Sci. Lett.*, 198: 339~353.
- Jiang S Y, Chen Y J, Ling Y F, Yang Z H, Feng H Z, Ni P. 2006. Trace- and rare-earth element geochemistry and Pb - Pb dating of black shales and intercalated Ni-Mo-PGE-Au sulfide ores in Lower Cambrian strata, Yangtze Platform, South China. *Miner Deposita*, 41: 453~467.
- Jiang S Y, Yang J H, Ling H F, Chen Y Q, Feng H Z, Zhao K D,

- Ni P. 2007a. Extreme enrichment of polymetallic Ni-Mo-PGE-Au in lower Cambrian black shales of South China: An Os isotope and PGE geochemical investigation. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 254: 217~228.
- Jiang S Y, Zhao H X, Chen Y Q, Yang T, Yang J H, Ling H F. 2007b. Trace and rare earth element geochemistry of phosphate nodules from the lower Cambrian black shale sequence in the Mufu Mountain of Nanjing, Jiangsu province, China. *Chem. Geol.*, 244: 584~604.
- Jiang S Y, Pi D H, Heubeck C, Frimmel H, Liu Y P, Deng H L, Ling H F. 2009. Early Cambrian ocean anoxia in South China. *Nature*, 459: E5~E6.
- Jin L, Ravella R, Ketchum B, Bierman P R, Heaney P, White T S and Brantley S L. 2010. Mineral weathering and elemental transport during hillslope evolution: regolith formation on shale at Shale Hills Critical Zone Observatory. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74: 3669~3691.
- Jin L, Mathur R, Rother G, Cole D, Bazilevskaya E, Williams J. 2013. Evolution of porosity and geochemistry in Marcellus formation black shale during weathering. *Chem. Geol.*, 356: 50~63.
- Littke R, Klussmann U, Krooss B, Leythaeuser D. 1991. Quantification of loss of calcite, pyrite, and organic matter due to weathering of Toarcian black shales and effects on kerogen and bitumen characteristics. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 3369~3378.
- Ma J L, Wei G J, Xu Y G, Long W G, Sun W D. 2007. Mobilization and re-distribution of major and trace elements during extreme weathering of basalt in Hainan Island, South China. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71: 3223~3237.
- Ma L, Jin L, Brantley S. 2011. How mineralogy and slope aspect affect REE release and fractionation during black shale weathering in the Susquehanna/shale Hills Critical Zone Observatory. *Chem. Geol.*, 290: 31~49.
- Ma L, Teng F, Jin L, Ke S, Yang W, Gu H O, Brantley S L. 2015. Magnesium fraction during black shale weathering in the Shale Hill Critical Zone Observatory: Accumulation of light Mg in soils by clay mineral transformation. *Chem. Geol.*, 379: 37~50.
- Mao J W, Lehmann B, Andao D, Guang D I, Ma D S, Wang Y T, Zhai M G, Kerrich R. 2002. Re-Os dating on polymetallic Ni-Mo-PGE-Au mineralization in Lower Cambrian black shales of South China and its geological significance. *Econ. Geol.*, 17: 1535~1547.
- Nesbitt H W, Young G M. 1982. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, 299: 715~717.
- Ohta T, Arai H. 2007. Statistical empirical index of chemical weathering in igneous rocks: A new tool for evaluating degree of weathering. *Chem. Geol.*, 240: 280~297.
- Parker A. 1970. An index of weathering for silicate rocks. *Geological Magazine*, 107: 501~504.
- Peng B, Song Z L, Tu X L, Lv H Z, Wu F C. 2004. Release of heavy metals during weathering of the Lower-Cambrian black shales in western Hunan, China. *Environ. Geol.*, 45(8): 1137~1147.
- Peng Bo, Wu Fucheng, Xiao Meilian, Xie Shurong, Lv Huanzhe, Dai Yanan. 2005. The resource functions and environmental effects of black shales. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 24(2): 153~158 (in Chinese with English abstract).
- Peng B, Adam P, Jadwiga P, Xiao M L, Wang Y Z, Xie S R, Tang X Y, Yu C X, Song Z. 2007. Mineralogical and geochemical constraints on environmental impacts from waste rock at Taojiang Mn-ore deposit, central Hunan, China. *Environ. Geol.*, 52: 1277~1296.
- Peng B, Tang X Y, Yu C X, Xie S R, Xiao M L, Song Z. 2009a. Heavy metal geochemistry of the acid mine drainage discharged from the Hejiacun uranium mine in central Hunan, China. *Environ. Geol.*, 57(2): 421~434.
- Peng Bo, Tang Xiaoyan, Yu Changxun, Xu Laisheng, Xie Shurong, Yang Guang, Yin Chunyan. 2009b. Geochemistry of heavy metal contamination of soils derived from black shale at HJC uranium mine in central Hunan, China. *Acta Geol. Sin.*, 83(1), 89~106 (in Chinese with English abstract).
- Peng B, Rate A, Song Z L, Yu C X, Tang X Y, Xie S R, Tu X L. 2014. Geochemistry of major and trace elements and Pb-Sr isotopes of a weathering profile developed on the Lower Cambrian black shales in central Hunan, China. *Appl. Geochem.*, 51: 191~203.
- Petsch S T, Edwards K J, Eglintoin T I. 2003. Abundance, distribution and ^{13}C analysis of microbial phospholipid-derived fatty acids in black shale weathering profile. *Org. Geochem.*, 34: 731~743.
- Peucker-Ehrenbrink B, Hannigan R. 2000. Effects of black shale weathering on mobility of rhenium and platinum group elements. *Geology*, 28: 475~478.
- Poňavič M, Pašava J, Vymazalová A, Kibek B, Deng H L, Luo T J, Li C Y, Zeng M G. 2006. Fractionation of toxic trace elements in soils around Mo-Ni black shale-hosted mines, Zunyi region, southern China: Environmental implications. *Bull. Geosci.*, 81(3): 197~206.
- Price R C, Velbel M A. 2003. Chemical weathering indices applied to weathering profiles developed on heterogeneous felsic metamorphic parent rocks. *Chem. Geol.*, 202: 397~416.
- Seifert A, Trumbore S, Xu X, Zhang D, Kothe E, Gleixner G. 2011. Variable effects of labile carbon on the carbon use of different microbial groups in black shale degradation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75: 2557~2570.
- Sun Yihong. 1986. Studies of petrology, petrochemistry and geochemistry of the Lower Cambrian black shales of north-western Hunan, China. *Hunan Institute of Geology*. 5(1): 1~18 (in Chinese with English abstract).
- Tanaka K, Watanabe N. 2015. Size distribution of alkali elements in

- riverbed sediments and its relevance to fractionation of alkali elements during chemical weathering. *Chem. Geol.*, 411: 12~18.
- Tang Xiaoyan, Peng Bo, Yu Changxun, Xie Shurong, Yang Guang, Yin Chunyan, Liu Qian, Yang Kesu. 2009. Elemental geochemistry of soils derived from the Lower-Cambrian black shales in Anhua County, central Hunan (China). *Acta Scientiae Circumstantiae* 29(12): 2623~2634 (in Chinese with English abstract).
- Tuttle M L W, Breit G N. 2009a. Weathering of New Albany shale, Kentucky: I. Weathering zones defined by mineralogy and major-element composition. *Appl. Geochem.*, 24: 1549~1564.
- Tuttle M L W, Breit G N, Goldhaber M B. 2009b. Weathering of New Albany shale, Kentucky: II. Redistribution of minor and trace elements. *Appl. Geochem.*, 24: 1565~1578.
- Voicu G, Bardoux M, Voicu D. 1997. Mineralogical norm calculations applied to tropical weathering profiles. *Miner. Mag.*, 61: 185~196.
- Xu J Z, Peng B, Yu C X, Yang G, Tang X Y, Tan C Y, Xie S R, Tu X L, Bao Z C, Quan M J, Xiao M. 2013. Geochemistry of soils derived black shales in the Ganziping mine area, western Hunan, China. *Environ. Earth. Sci.*, 70(1): 175~190.
- Xue Zhenhua, Cai Yuan, Kang Zili. 1999. Petrological characteristics of meta-tuffite in Lower Cambrian uranium-rich black shale series in northern Guangxi and southwestern Hunan. *Uranium Geology*, 15(3): 142~148 (in Chinese with English abstract).
- Yan Bin, Zhu Xiangkun, Zhang Feifei, Tang Suohan. 2014. The Ediacaran Trace Elements and Fe Isotopes of Black Shale in the Three Gorges Area; Implications for Paleooceanography. *Acta Geologica Sinica*, 88(8): 1603~1615.
- Yan Migcai, Chi Qinghua, Gu Tiexin, Wang Chunshu. 1997. Chemical composition of the earth's crust in eastern China. *Science in China (series D)*, 27(3): 193~199 (in Chinese with English abstract).
- Yu Changxun, Peng Bo, Tang Xiaoyan, Xie Shurong, Yang Guang, Yin Chunyan, Tu Xianglin, Liu Qian, Yang Kesu. 2009. Geochemical characteristics of soils derived from the Lower-Cambrian black shales distributed in central Hunan, China. *Acta Pedol. Sin.* 46 (4), 557~570 (in Chinese with English abstract).
- Yu C X, Peng B, Peltola P, Tang X Y, Tang L S, Xie S R. 2012. Effect of weathering on abundance and release of potentially toxic elements in soils derived from Lower-Cambrian black shales, P. R. China. *Environ. Geochem. Health*, 34: 375~390.
- Zhang Ping, Song Chunhun, Yang Yongbiao, Gao Hongshan, Zhang Hongyan, Liu Weiming, Pan Meihui, Liu Ping, Hu Sihu, Xia Weiming. 2008. The Significance and establishment of discriminant function with grain size of stable lacustrine sediment and eolian loess. *Acta Sedimentologica Sinica*, 26(3): 501~507 (in Chinese with English abstract).
- Zou Caineng, Hou Lianhua, Yang Fan, Yang Chun, Tao Shizhen, Yuan Xuanjun, Zhu Rukai. 2014. The weathering crust structure and petroleum geological significance of clastic rock. *Science China: Earth Science*, 44 (12): 2652~2664 (in Chinese with English abstract).

参 考 文 献

- 范德廉, 杨绣珍, 王连芳, 陈南生. 1973. 某地下寒武统含镍钼多元素黑色岩系的岩石学及地球化学特点. *地球化学*, (3): 143~164.
- 郭旭升. 2014. 南方海相页岩气“二元富集”规律——四川盆地及周缘龙马溪组页岩气勘探实践认识. *地质学报*, 88(7): 1209~1218.
- 彭渤, 吴甫成, 肖美莲, 谢淑容, 吕焕哲, 戴亚南. 2005. 黑色页岩的资源功能与环境效应. *矿物岩石地球化学通报*, 24(2): 153~158.
- 彭渤, 唐晓燕, 余昌训, 许来生, 谢淑容, 杨广, 尹春燕. 2009. 湘中HJC铀矿区土壤重金属污染的地球化学分析. *地质学报*, 83(1): 89~106.
- 孙一虹. 1986. 湘西北下寒武统碳质页岩岩石学、岩石化学和地球化学研究. *湖南地质*. 5(1): 1~18.
- 唐晓燕, 彭渤, 余昌训, 谢淑容, 杨广, 尹春艳, 刘茜, 杨克苏. 2009. 湘中安化下寒武统黑色页岩土壤元素地球化学特征. *环境科学学报*, 29(12): 2623~2634.
- 薛振华, 蔡源, 康自立. 1999. 湘西南桂北下寒武统富钍黑色岩系中变质沉凝灰岩的岩石学特征. *铀矿地质*, 15(3): 142~148.
- 闫斌, 朱祥坤, 张飞飞, 唐索寒. 2014. 峡东地区埃迪卡拉系黑色页岩的微量元素和Fe同位素特征及其古环境意义. *地质学报*, 88(8): 1603~1615.
- 鄢明才, 迟清华, 顾铁新, 王春书. 1997. 中国东部上地壳化学组成. *中国科学(D)*, 27(3): 193~199.
- 余昌训, 彭渤, 唐晓燕, 谢淑容, 杨广, 尹春艳, 涂湘林, 刘茜, 杨克苏. 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.
- 张平, 宋春晖, 杨用彪, 高红山, 张红艳, 刘维明, 潘美慧, 刘平, 胡思虎, 夏维民. 2008. 稳定湖相沉积物和风成黄土粒度判别函数的建立及其意义. *沉积学报*, 26(3): 501~507.
- 邹才能, 侯连华, 杨帆, 杨春, 陶士振, 袁选俊, 朱如凯. 2014. 碎屑岩风化壳结构及其油气地质意义. *中国科学: 地球科学*, 44(12): 2652~2664.

A New Chemical Index of Identifying the Weathering Degree of Black Shales

WU Beijuan^{1, 2)}, PENG Bo^{1, 2)}, ZHANG Kun^{1, 2)}, KUANG Xiaolian^{1, 2)},
TU Xianglin³⁾, FANG Xiaohong^{1, 2)}, ZENG Dengzhi^{1, 2)}

1) *Faculty of Resource and Environment Sciences, Hunan Normal University, Changsha, 410081*; 2) *Key Laboratory of Heavy-Metal Contamination and Ecological Remediation, Hunan Normal University, Changsha, 410081*;

3) *Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou, 510640*

Abstract

Black shales are a type of sedimentary rocks that are characterized by large variation in chemical compositions both spatially and temporally. Therefore, the chemical indices, such as CIA(MIA), CIW, CIX, PIA, STI, R, WIP, V, and W, which are based on relatively homogeneous geochemical compositions of different igneous rocks, can not be used to identify the weathering degrees of black shale because they can not differ chemical compositions of parent rocks from that of weathered black shales and have low sensitivity and other problems. Therefore, it is necessary to establish a new chemical index to identify the weathering degree of black shale. In combination with the one-way ANOVA analysis and the multivariate discriminant analysis methods, this study conducted major elements analysis for the samples from fresh and weathered black shales of Lower Cambrian in central Hunan to define the differences of their chemical components. Establishment of major element discriminant method can further define chemical weathering index of weathering degree of black shales. It is shown that different major elements have different degree of influence on the chemical difference between the fresh and weathered black shales, and such influencing degree decreases with an order of $\text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{LOI} > \text{MnO} > \text{CaO} > \text{SiO}_2 > \text{MgO} > \text{K}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O} > \text{P}_2\text{O}_5$. Chemical weathering index for identifying weathering degree of black shales (WB) can be established as follows: $\text{WB} = 28.8 \times \ln(\text{SiO}_2) + 16.67 \times \ln(\text{TiO}_2) + 10.52 \times \ln(\text{Al}_2\text{O}_3) + 5.62 \times \ln(\text{Fe}_2\text{O}_3) - 2.01 \times \ln(\text{MgO}) + 4.10 \times \ln(\text{CaO}) - 4.24 \times \ln(\text{K}_2\text{O}) - 5.06 \times \ln(\text{Na}_2\text{O}) + 5.07 \times \ln(\text{LOI}) - 158.13$. This new chemical index can overcome the weakness of all the existed chemical indices, and can be used to identify the weathering degree of black shale.

Key words: the black shale weathering; the degree of chemical weathering; chemical weathering index; major element; fresh and weathered black shale; central Hunan province of China