

# 冀北蓟县系铁岭组古风化壳稀土元素富集规律及古环境意义<sup>\*</sup>

张运强<sup>1</sup>, 陈海燕<sup>1\*\*</sup>, 杨鑫朋<sup>2</sup>, 王志民<sup>1</sup>, 郝森<sup>1</sup>, 李朋伟<sup>1</sup>

(1 中国地质调查局廊坊自然资源综合调查中心, 河北 廊坊 065000; 2 河北省区域地质调查院, 河北 廊坊 065000)

**摘要** 冀北地区蓟县系铁岭组顶部普遍发育一套古风化壳, 该层位轻稀土元素和 Rb 均出现显著的富集现象。为了进一步探讨风化过程中元素的迁移规律以及古环境特征, 文章对该套古风化壳开展了详细的地球化学研究。结果表明, 古风化壳中轻稀土元素、Rb 和 Ti 等含量自下而上表现为“先升高, 后降低”的分布规律, 且随着风化层中黏土物质的增加而升高, 在中上部黏土岩中达到富集的峰值, 推测与黏土矿物的吸附作用相关; 古风化壳  $\delta\text{Ce}$  正异常、 $\delta\text{Eu}$  明显的负异常等特征指示轻稀土元素主要富集于中上部的氧化环境, 且氧化作用越强越富集; 化学蚀变指数 CIA 介于 53.54~79.50, 风化淋滤指数 BA 变化范围为 0.39~1.08, 共同指示了风化壳形成于温暖湿润的气候环境。综合稀土元素、微量元素和 La/Yb- $\Sigma\text{REE}$  图解显示, 风化壳稀土元素和微量元素主要来源于下伏铁岭组碳酸盐岩以及火山岩浆活动。

**关键词** 稀土元素; 富集机理; 古风化壳; 铁岭组; 冀北

中图分类号:P618.7; P618.77

文献标志码:A

## REE enrichment and palaeoenvironmental significance of paleo-weathering crust of Tieling Formation of Jixian System, northern Hebei Province

ZHANG YunQiang<sup>1</sup>, CHEN HaiYan<sup>1</sup>, YANG XinPeng<sup>2</sup>, WANG ZhiMin<sup>1</sup>, HAO Sen<sup>1</sup> and LI PengWei<sup>1</sup>

(1 Langfang Center for General Survey of Natural Resources, China Geological Survey, Langfang 065000, Hebei, China;

2 Hebei Regional Geological Survey Institute, Langfang 065000, Hebei, China)

### Abstract

A set of paleo-weathering crust is widely developed on the top of Tieling Formation in the Middle Proterozoic in northern Hebei Province, it is found that both the light rare earth and the associated Rb have reached enrichment. The paper studies migration of elements during weathering and the characteristics of paleoenvironment based on detailed geochemistry study, the results show that the contents of LREE、Rb and Ti in the paleo-weathering crust increase first and then decrease, and enhance with the increase of clay material in the paleo-weathering layer, in the middle and upper part of the clay rock reached the peak value, presumably related to the adsorption of clay minerals. The light rare earths in the paleo-weathering crust begin to be enriched under the condition of oxidation, and enriched with the increase of oxidation. Positive abnormality of  $\delta\text{Ce}$  and obvious negative anomaly of  $\delta\text{Eu}$  indicate that the light rare earths are mainly enriched in the oxidation environment of the middle and upper part, and gradually reach mineralization with the increase of oxidation. The CIA of chemical alteration

\* 本文得到中国地质调查局地质调查项目(编号:DD20230383 和 DD20230060)、河北省高层次人才资助项目(编号:A202001056)和河北地矿局综合研究项目(编号:454-0502-JBN-G43D)共同资助

第一作者简介 张运强,男,1982 年生,高级工程师,主要从事战略性矿产资源调查评价工作。Email:zhyqok@163.com

\*\* 通讯作者 陈海燕,女,1983 年生,高级工程师,主要从事区域地质矿产调查及科普工作。Email:chenhaiyanok@163.com

收稿日期 2023-01-05; 改回日期 2023-08-03。赵海杰编辑。

index is between 53.54 and 79.50, and the BA of weathering shower index varied from 0.39 to 1.08, indicating that the weathering crust was formed in a warm and humid climate conditions. The spider-web Diagram, REE distribution curve and the diagram analysis of La/Yb- $\Sigma$  REE of the micronutrient indicate that the rare earth elements and micronutrient are mainly derived from the carbonate rocks of the underlying Tieling Formation and volcanic magmatism during this geological period.

**Key words:** rare earth elements, enrichment mechanism, paleo-weathering crust, Tieling Formation, North Hebei

近年来,中国相继在川南沐川、滇东北宣威、黔西等西南地区发现了古风化壳型稀土、铌等稀有金属矿,此类矿床具有层位稳定、厚度较大、矿化元素众多等特征,具有很好的成矿前景和找矿潜力(袁民汕等,2021;文俊等,2021;刘阳等,2021)。但北方地区却鲜有古风化壳型矿床报道,前人仅在晋中南沁源、平陆以及豫西郁山等地的奥陶纪顶部的古风化壳中发现有轻稀土、镓等稀有及稀散金属富集(王银喜等,2000;李中明等,2007)。作者通过对冀北地区系统调查发现,中元古界蓟县系铁岭组顶部碳酸盐岩古风化壳中广泛存在稀土和铷等稀有元素的高度富集现象。已有古地磁资料表明,至少在1200~700 Ma期间,华北地块位于近赤道低纬度地区(黄宝春,2008),具备碳酸盐岩风化壳发育的湿热气候条件,野外调查已发现冀北多地保存了一定规模的该层位古风化壳。基于此,本文对铁岭组顶部古风化壳开展了地球化学研究,探讨了稀土元素富集特征、迁移规律、古风化环境、物质来源等,以期为下一步在冀北地区寻找古风化壳型“三稀”找矿突破提供优选层位和靶区。

## 1 区域地质背景

研究区位于华北陆块中北部的冀北张家口、承德及保定等地区,区内中元古界蓟县系铁岭组顶部普遍发育一套古风化壳,与上覆地层青白口系下马岭组之间形成一个广泛分布的平行不整合或微角度不整合界面,代表了乔秀夫最早命名的“芹峪运动”或“芹峪上升”(乔秀夫,1976)地壳运动的产物,不整合面上发育黏土、铝土矿、褐铁矿和赤铁矿层,充填于岩溶构造中,厚度变化大,指示铁岭组沉积后一次明显沉积间断,代表了铁岭组沉积后的区域性地壳抬升。该古风化壳呈北东-南西方向展布,向西至宣化-涞源,东至平泉一带,是本次古风化壳研究的目标层位(图1)。

## 2 富集剖面特征

该古风化壳属于典型的碳酸盐岩古风化壳型,下伏原岩为蓟县系铁岭组泥晶白云岩,局部发育燧石结核和叠层石。古风化壳底部由于长期风化剥蚀造成顶部不整合面凹凸不平,局部残留有小型的“岩溶漏斗”。风化壳主要由各类风化产物经后期压实固结而成的杂色泥岩、黏土岩和少量的褐铁矿层组成(图2a~d)。古风化壳顶部被下马岭组正常沉积的杂色含粉砂页岩覆盖。

以涞水县紫石口剖面为例,风化壳总厚约4~20 m不等,底部和中部层厚不等,横向延伸长度大于2 km。古风化壳新鲜露头岩性以黄白色、黄褐色和砖红色(铁质)黏土岩为主,下伏为铁岭组泥晶白云岩,局部含叠层石及燧石条带,风化壳之上进入青白口系下马岭组灰黄色薄板状含粉砂页岩,自上而下可以划分如下:

青白口系下马岭组:灰黄色、浅灰绿色含粉砂页岩,薄层状,厚度>300 cm;

12. 灰白色含砂黏土岩,中等风化,厚度288 cm;

11. 黄褐色粉砂质黏土岩,偶见黄铁矿颗粒,已经褐铁矿化,厚度235 cm;

10. 红褐色铁质含粉砂黏土岩,网纹状构造,风化强烈,厚度210 cm;

9. 红褐色黏土岩,疏松多孔,质地较轻,厚度183 cm;

8. 灰黄色黏土岩,含少量褐铁矿化黄铁矿颗粒,厚度165 cm;

7. 灰黄色黏土岩,质地较轻,厚度160 cm;

6. 灰白色黏土岩,偶含黄铁矿(多风化为褐铁矿),风化较强,厚度153 cm;

5. 黄褐色含粉砂黏土岩,风化面网状褐铁矿化明显,厚度113 cm;

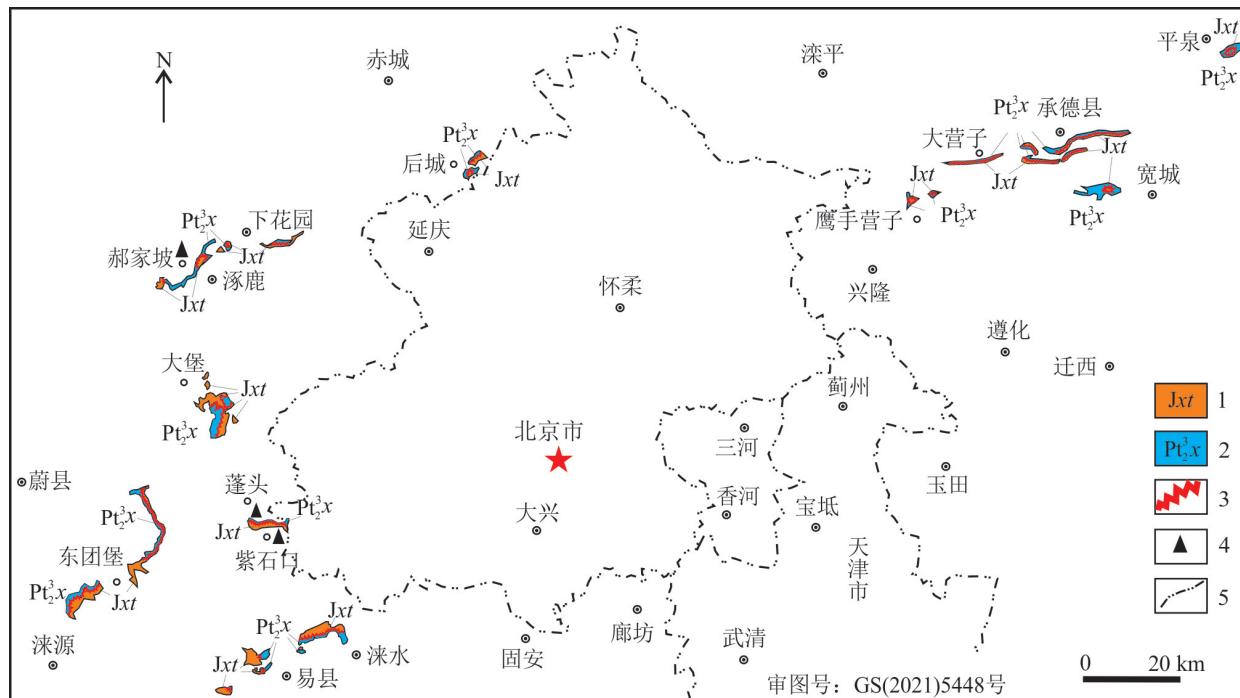


图1 冀北中元古界蓟县系铁岭组顶部古风化壳分布图

1—蓟县系铁岭组;2—青白口系下马岭组;3—不整合界线;4—剖位置面;5—行政区界线

Fig. 1 Distribution of the paleo-weathering crust on the top of the Tieling Formation of Jixian System in the northern Hebei

1—Tieling Formation of Jixian System; 2—Xiamaling Formation of Qingbaikou System; 3—Unconformity; 4—Section point;

5—Administrative boundaries

4. 灰黄色黏土岩,风化中等,厚度63 cm;  
 3. 红褐色铁质黏土岩,中等风化,厚度44 cm;  
 2. 黄褐色黏土质粉砂岩,含少量褐铁矿,厚度35 cm;  
 1. 红褐色粉砂质黏土岩,厚度15 cm;

蓟县系铁岭组:泥晶白云岩,局部可见含叠层石和燧石条带,厚度>500 cm;

古风化壳黏土岩多呈灰黄色,成分由黏土、陆源碎屑,局部含少量黄钾铁矾。黏土呈隐微鳞片状,多变为绢云母,杂乱分布,粒径一般<0.004 mm,局部与铁质混杂,颜色较深。陆源碎屑主由石英、长石、岩屑组成,零星分布,粒径一般为0.004~0.06 mm的粉砂,石英表面较干净。长石主为斜长石,具高岭土化等。岩屑多具黏土化等。黄钾铁矾呈粒状、鳞片状等,薄片中显黄色,多呈集合体状产出或呈土状、皮壳状等产出(图2e,f)。

### 3 样品采集及测试

文章选取涞水县紫石口、蓬头和涿鹿县郝家坡3

个典型的古风化壳剖面新鲜样品进行逐层取样。主量、微量元素送至河北省区域地质矿产调查研究所实验室分析,其中主量元素FeO采用硫酸-氢氟酸溶矿-重铬酸钾滴定法,其他元素采用四硼酸锂熔片XRF法(X射线荧光光谱法)分析,仪器为Axios mAX X射线荧光光谱仪,分析误差小于2%;稀土元素(包括La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y)和微量元素(包括Ge、Ga、In、Tl、Re、Cd、Se、Te,稀有元素:Nb、Ta、Be、Li、Zr、Sr、Hf、Rb、Cs)使用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定,仪器为X Serise2等离子体质谱仪,分析过程中用标样控制结果的可靠性,测定平均标准偏差小于10%,平均相对标准偏差小于5%。

### 4 地球化学特征

#### (1) 常量元素

根据18组主量元素数据(表1)分析可知,古风化壳剖面相比于新鲜基岩,其上部的风化层表现出: $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=9.83\% \sim 22.08\%$ (新鲜基岩为0.66%~

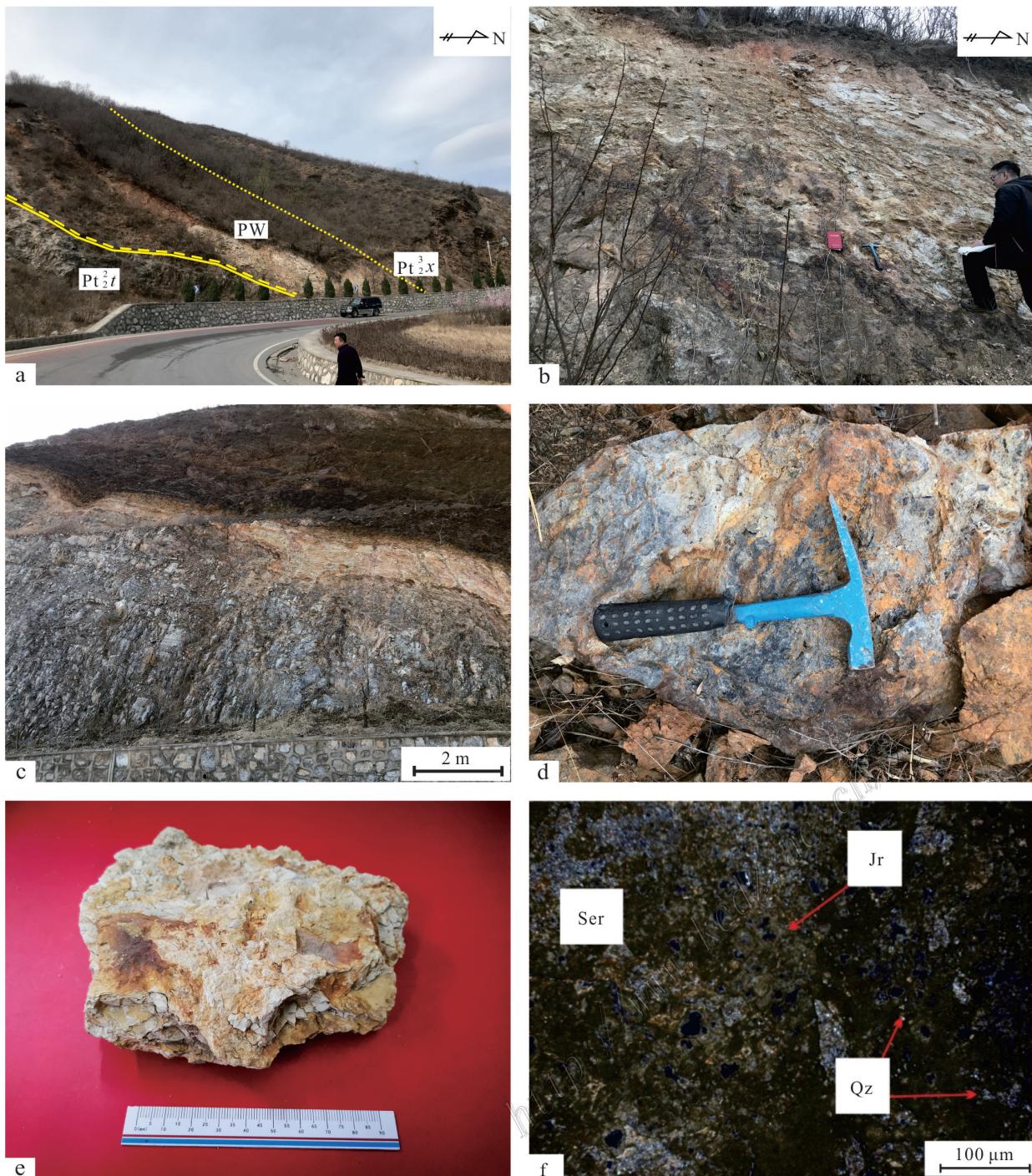


图2 蓟县系铁岭组顶部古风化壳野外特征(a-d)及岩矿石特征(e,f)

a. 古风化壳产状; b. 古风化壳风化特征; c. 小型岩溶漏斗; d. 风化壳底部的褐铁矿; e. 粉砂质黏土岩手标本照片; f. 粉砂质黏土岩显微照片(正交偏光)

$Pt_2^3x$ —下马岭组;  $Pt_2^2t$ —铁岭组; PW—古风化壳; Ser—黏土矿物; Qz—石英; Jr—黄钾铁矾

Fig. 2 Field characteristics of paleo-weathering crust of Tieling Formation of Jixian System(a~d) and characteristics of rocks and ores(e, f)

a. Field occurrence of paleo-weathering crust; b. Weathering features of paleo-weathering crust; c. Small karst funnel; d. Limonite at the bottom of the paleo-weathering crust; e. Photographs of hand specimens of silty clay rocks; f. Microphotographs of silty clay rocks (orthogonal polarizing)  
 $Pt_2^3x$ —Xiamaling Formation;  $Pt_2^2t$ —Tieling Formation; PW—Paleo-weathering crust; Ser—Clay mineral; Qz—Quartz; Jr—Jarosite

表 1 蓟县系铁岭组顶部古风化壳常量元素分析结果( $w(B)/\%$ )及相关参数

组分	铁岭组		古风化壳		铁岭组		古风化壳		下马岭组									
	泥晶白云岩	黄褐色土岩	白色黏土岩	黄褐色云岩	泥质粉砂岩	泥质砂岩	含粉砂泥岩	泥岩(疏松多孔)	含褐铁矿泥岩	含粉砂泥岩	含粉砂泥岩							
	PTD-0	PTD-1	PTD-2	PTD-3	5-20-1*	5-20-2*	5-20-3*	5-20-4*	5-20-5*	5-20-6-1*	5-20-6-2*	5-20-6-3*	5-20-6-4*	5-20-7-1*	5-20-7-2*	5-20-8*	5-20-9*	6-15-12*
SiO <sub>2</sub>	18.96	58.78	63.19	56.76	1.42	60.55	53.34	32.09	26.67	42.41	65.75	66.29	63.57	49.07	57.23	63.52	55.43	54.28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.99	19.57	20.12	19.21	0.66	17.63	16.82	10.27	9.83	13.97	17.17	18.84	19.97	14.55	15.04	18.13	22.08	21.26
TiO <sub>2</sub>	0.08	1	1.25	0.94	0.03	0.87	0.9	0.53	0.58	0.86	1.2	1.1	1.11	0.93	1.08	1.28	1.03	0.75
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	7.99	2.99	10.41	2.15	8.47	16	40.84	29.04	27.25	3.24	1.57	2.72	22.38	14.76	3.87	7.18	8.72
FeO	0.37	0.32	0.48	0.53	0.07	0.46	0.46	0.24	0.25	0.29	0.38	0.43	0.48	0.41	0.48	0.62	1.44	
CaO	23.79	0.29	0.14	0.19	30.32	0.17	0.13	0.11	0.17	0.13	0.11	0.14	0.12	0.09	0.1	0.15	0.16	0.36
MgO	16.61	1.19	1.13	0.99	20.54	1.01	0.83	0.55	0.72	0.73	0.79	0.92	0.97	0.7	0.71	0.86	0.94	1.13
K <sub>2</sub> O	0.31	5.61	6.04	5.6	0.14	5.02	4.82	3.52	7.06	4.44	5.19	5.55	5.86	4.23	4.41	5.24	5.61	4.75
Na <sub>2</sub> O	0.08	0.09	0.1	0.08	0.04	0.1	0.1	0.34	0.15	0.11	0.09	0.1	0.08	0.08	0.1	0.1	0.1	
MnO	0.07	0	0	0.01	0.59	0.01	0	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0	0.01	0.01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01	0.07	0.07	0.05	0.01	0.07	0.07	0.06	0.06	0.07	0.08	0.06	0.07	0.07	0.07	0.06	0.07	0.03
烧失量	36.69	4.79	4.15	4.96	43.97	5.29	6.08	11.41	24.67	9.43	5.64	4.61	4.73	7.1	5.78	4.57	6.52	6.61
总数	99.96	99.70	99.66	99.73	99.94	99.65	99.55	99.73	99.39	99.73	99.66	99.60	99.70	99.63	99.67	98.26	99.75	99.44
Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>2+</sup>	2.45	22.71	5.57	17.58	27.64	16.57	31.3	153.15	104.54	84.57	7.67	3.29	5.1	46.84	32.4	7.26	10.42	5.45
CIA	77.05	75.4	75.17	69.95	75.32	75.16	71.05	53.54	72.49	74.06	74.89	74.76	74.86	74.87	75.09	77.48	79.5	
BA	21.62	0.48	0.49	0.46	79.79	0.47	0.46	0.54	1.08	0.51	0.47	0.46	0.46	0.46	0.45	0.4	0.39	
tSiO <sub>2</sub>	-0.69	2.24	2.14	0.6	0.47	0.45	0.26	0.41	0.78	0.64	0.48	0.57	0.77	0.63	0.17	0.19		
tTiO <sub>2</sub>	0.27	14.21	11.26	0.09	0.18	0.14	0.3	0.35	0.54	0.28	0.22	0.41	0.58	0.55	0.03	-0.22		
tFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0.19	-0.64	2.65	-0.85	-0.71	0.22	-0.09	-0.4	-0.94	-0.97	-0.96	-0.53	-0.7	-0.93	-0.9	-0.87		
tCaO	-1	-0.99	-0.99	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
tMgO	-0.99	-0.93	-0.94	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	
tK <sub>2</sub> O	0.84	17.94	17.92	0.34	0.35	0.62	2.39	0.5	0.42	0.39	0.38	0.37	0.38	0.36	0.2	0.05		
tNa <sub>2</sub> O	-0.89	0.2	0.07	-0.91	-0.9	-0.84	-0.43	-0.82	-0.89	-0.92	-0.91	-0.91	-0.91	-0.93	-0.92			

注：“\*”为紫石口剖面数据，下同（据郭文琳等，2014）；CIA=Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+CaO+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O)×100%；BA=(K<sub>2</sub>O+CaO+Na<sub>2</sub>O+MgO)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>×100%，比值单位为1。

Table 2 Rare earth elements analysis results ( $w(\text{B})/10^{-6}$ ) and the related parameters of the paleo-weathering crust on the top of Tieling Formation of Jixian System

	PTD-0	PTD-1	PTD-2	PTD-3	HJP-2	HJP-3	HJP-4	HJP-5	5-20-1	5-20-2	5-20-3	5-20-4	5-20-5	5-20-6-2	5-20-6-3	5-20-7-1	5-20-7-2	5-20-8	5-20-9	6-15-12	
组分	泥晶白云岩	黄褐色黏土岩	白色黏土岩	含燧石结核白云岩	灰黄色褐铁矿黏土岩	灰白色泥质粉砂岩	泥晶白泥岩	泥质粉砂岩	含粉砂泥岩	含粉砂泥岩	含粉砂泥岩	含粉砂泥岩	含粉砂泥岩	含粉砂泥岩	含粉砂泥岩	含泥质粉砂岩	含泥质砂岩	含泥质砂岩	含泥质砂岩	55.54	
La	7.40	102.44	106.21	62.10	3.90	26.40	110.32	111.97	5.40	67.73	78.20	38.06	26.32	85.51	138.00	94.78	96.40	89.10	102.00	49.31	85.79
Ce	13.42	206.26	213.13	115.26	9.59	42.63	156.89	172.84	9.49	144.70	201.30	83.53	65.39	225.50	427.30	285.40	292.40	271.30	309.80	189.70	242.60
Pr	1.68	25.04	25.95	14.91	0.88	7.17	20.37	20.61	1.21	16.66	19.70	10.19	8.49	21.87	37.70	24.86	25.13	23.89	26.89	18.45	22.14
Nd	6.11	93.42	94.80	54.94	3.88	34.25	98.06	98.50	4.80	62.35	75.59	41.36	36.47	82.68	144.90	91.17	92.60	88.50	100.50	74.68	80.62
Sm	1.12	17.79	16.50	10.16	0.95	8.93	17.92	14.79	1.07	12.92	16.60	9.28	9.53	15.53	28.33	16.65	16.89	16.10	19.31	15.05	15.00
Eu	0.22	2.71	3.02	1.55	0.21	1.73	3.23	2.35	0.34	2.48	3.18	1.84	2.04	2.67	4.21	3.20	3.28	2.94	3.62	2.86	1.81
Gd	0.96	13.39	13.04	8.78	1.08	7.76	18.37	12.90	1.16	10.94	13.49	8.72	10.39	10.71	19.23	12.83	12.61	11.83	14.57	10.79	12.90
Tb	0.15	1.94	1.90	1.36	0.18	1.22	3.07	1.93	0.19	1.76	2.10	1.47	2.00	1.52	2.86	1.96	1.91	1.75	2.21	1.75	2.10
Dy	0.90	10.70	10.93	7.95	1.02	6.56	17.76	10.56	1.12	10.76	12.24	8.82	12.03	8.78	16.64	11.93	11.52	10.28	12.97	10.89	12.76
Ho	0.18	2.03	2.11	1.52	0.19	1.21	3.38	2.05	0.23	2.12	2.45	1.66	2.19	1.72	3.22	2.39	2.29	2.01	2.60	2.19	2.50
Er	0.54	5.91	6.28	4.45	0.50	3.13	9.18	5.93	0.59	5.95	6.52	4.17	5.41	4.71	8.85	6.72	6.53	5.60	7.15	6.03	6.84
Tm	0.09	0.92	1.01	0.73	0.07	0.47	1.39	0.93	0.10	1.06	1.12	0.70	0.86	0.80	1.50	1.19	1.16	0.95	1.25	1.08	1.19
Yb	0.57	5.76	6.40	4.62	0.48	3.43	9.33	6.54	0.55	5.99	6.38	3.90	4.67	4.68	8.56	6.92	6.70	5.43	7.14	6.23	6.95
Lu	0.09	0.88	0.99	0.72	0.07	0.43	1.32	0.92	0.09	1.05	1.17	0.67	0.84	0.84	1.58	1.29	2.33	1.01	1.31	1.23	1.26
Y	6.51	52.01	53.86	38.63	7.53	31.21	85.61	46.44	10.37	65.75	73.74	50.20	66.19	46.75	92.96	65.57	63.46	54.72	69.76	58.40	64.04
$\Sigma\text{REE}$	39.94	541.20	556.13	327.68	30.53	176.23	556.20	509.26	36.71	412.22	513.78	264.57	252.82	514.27	935.84	626.86	635.21	585.41	681.08	448.64	559.50
$[\text{Ce}]_{\text{O}_3}$	35.89	536.48	550.94	310.09	23.29	144.31	485.61	503.29	26.69	367.89	473.89	220.69	177.40	521.25	939.03	621.13	634.00	591.93	676.48	421.02	540.06
$(\text{La/Yb})_{\text{N}}$	8.79	12.00	11.21	9.07	68.42	45.16	41.45	33.53	6.63	7.63	8.27	6.59	3.80	12.34	10.88	9.25	9.71	11.08	9.64	5.34	8.33
$(\text{La/Sm})_{\text{N}}$	4.17	3.65	4.08	3.87	1.23	0.58	0.55	0.30	3.19	3.32	2.98	2.60	1.75	3.48	3.08	3.60	3.61	3.50	3.34	2.07	3.62
$(\text{Gd/Yb})_{\text{N}}$	1.35	1.86	1.63	1.52	2.29	2.97	1.86	2.01	1.69	1.46	1.69	1.79	1.78	1.83	1.80	1.48	1.51	1.74	1.63	1.39	1.48
$\delta\text{Ce}$	0.91	0.98	0.97	0.91	0.11	0.17	0.23	0.30	0.89	1.03	1.23	1.02	1.05	1.25	1.42	1.41	1.42	1.41	1.42	1.51	1.33
$\delta\text{Eu}$	0.60	0.51	0.59	0.47	3.01	3.35	2.90	2.81	0.88	0.60	0.61	0.59	0.60	0.52	0.63	0.65	0.61	0.62	0.65	0.58	0.57
$\tau\text{La}$	2.11	1.80	1.05			3.66	3.37	4.00		-0.01	0.06	-0.03	-0.33	0.52	0.85	0.35	0.36	0.52	0.48	-0.38	0.31
$\tau\text{Ce}$	2.45	2.10	1.10			2.06	1.53	2.14		0.20	0.55	0.22	-0.05	1.28	2.26	1.31	1.35	1.63	1.55	0.37	1.11
$\tau\text{Pr}$	2.35	2.02	1.16			4.61	2.58	3.08		0.08	0.19	0.16	-0.03	0.73	1.26	0.58	0.58	0.81	0.74	0.04	0.51
$\tau\text{Nd}$	2.43	2.03	1.19			5.08	2.91	3.42		0.02	0.15	0.19	0.05	0.65	1.19	0.46	0.47	0.69	0.64	0.06	0.38
$\tau\text{Sm}$	2.57	1.88	1.21			5.48	1.91	1.71		-0.05	0.13	0.20	0.23	0.39	0.92	0.19	0.20	0.38	0.41	-0.04	0.15
$\tau\text{Eu}$	1.76	1.68	0.72			4.67	1.38	0.95		-0.43	-0.32	-0.25	-0.17	-0.25	-0.10	-0.28	-0.27	-0.21	-0.17	-0.42	-0.32

注: 比值单位为1, 球粒陨石标准化数值引自 Taylor et al., 1985;  $\delta\text{Ce} = \text{Ce}_{\text{N}} / (\text{La}_{\text{N}} + \text{Pr}_{\text{N}})^{0.5}$ ;  $\delta\text{Eu} = \text{Eu}_{\text{N}} / (\text{Sm}_{\text{N}} + \text{Gd}_{\text{N}})^{0.5}$ 。

1.99%),  $w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 1.57\% \sim 40.84\%$  (新鲜基岩为1.00%~2.15%),  $w(\text{K}_2\text{O}) = 3.52\% \sim 7.06\%$  (新鲜基岩为0.14%~0.31%) 和  $w(\text{SiO}_2) = 26.67\% \sim 66.29\%$  (新鲜基岩为1.42%~18.16%) 总体均呈现增加趋势; 尤其是  $w(\text{K}_2\text{O})$  和  $w(\text{SiO}_2)$  则较新鲜基岩急剧上升。与之相反,  $w(\text{CaO})(0.10\% \sim 0.36\%)$  和  $w(\text{MgO})(0.55\% \sim 1.19\%)$  则急剧降低, 推测与古风化壳剖面中白云石迅速淋失以及长英质和黏土等“不溶物”的逐渐堆积密切相关(王世杰等, 1999)。

## (2) 稀土元素

分析结果显示(表2), 古风化壳中稀土元素总量  $\Sigma \text{REE}$  为  $(145.02 \sim 935.84) \times 10^{-6}$ , 明显高于新鲜基岩。 $(\text{La}/\text{Yb})_N$  值在3.80~68.42之间,  $(\text{La}/\text{Sm})_N$  值在0.30~4.08之间,  $(\text{Gd}/\text{Yb})_N$  值在1.39~2.97之间, 属于轻稀土元素相对富集型, 配分曲线平滑右倾(图3)。 $\delta\text{Eu}$  在铁岭组新鲜基岩为弱的负异常, 进入风化层后下降至0.52~0.65之间, 表现为明显的负异常。 $\delta\text{Ce}$  在铁岭组白云岩中值均为负异常, 而在古风化壳中大部分大于1, 指示了风化淋滤导致  $\text{Ce}^{3+}$  离子在表生环境中氧化为不活泼  $\text{Ce}^{4+}$  后沉淀富集, 显示正异常。

## 5 讨 论

### 5.1 轻稀土元素、铷和钛元素富集特征

铁岭组古风化壳剖面垂向上轻稀土元素、铷和钛元素的氧化物(分别为  $[\text{Ce}]_2\text{O}_3$ 、 $\text{Rb}_2\text{O}$  和  $\text{TiO}_2$ , 下同)含量总体表现为“先升高, 后降低”的趋势。以紫

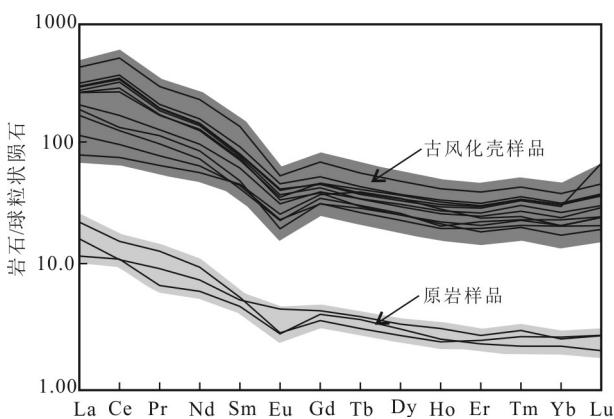


图3 蓟县系铁岭组顶部古风化壳稀土元素球粒陨石标准化配分模式图

Fig 3 Chondrite normalized REE patterns of the paleo-welding crust on the top of Tieling Formation of Jixian System

石口剖面为例, 分布规律如下:

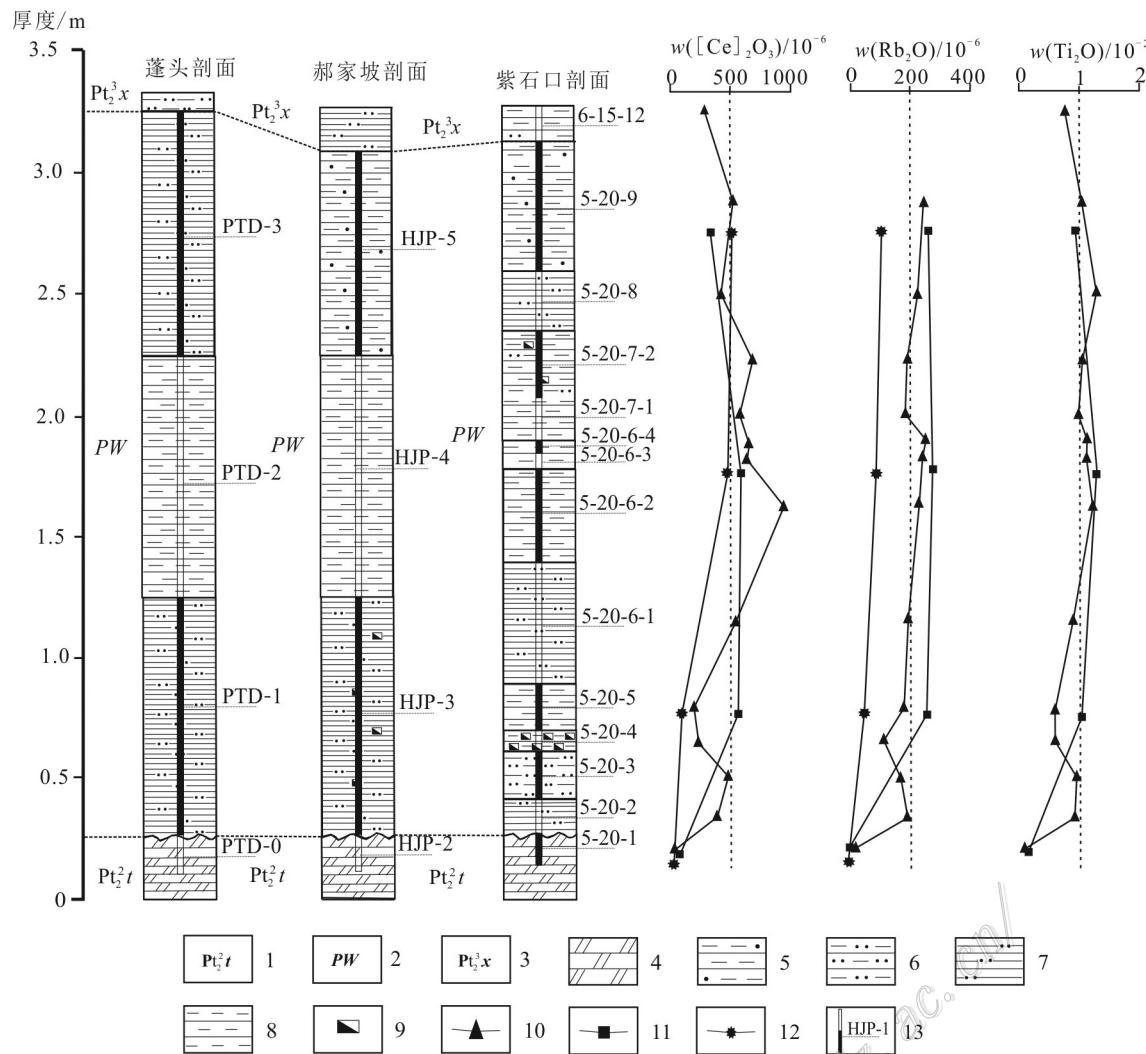
(1)  $[\text{Ce}]_2\text{O}_3$  在底部铁质黏土岩中首先出现富集, 在粉砂质黏土岩中由下而上逐渐升高; 向黏土岩渐变过程中随岩性中黏土物质含量的增加, 而在中上部黏土岩中达到最高值( $939.03 \times 10^{-6}$ )。但由于陆源碎屑物质的加入, 到达剖面顶部后  $[\text{Ce}]_2\text{O}_3$  含量逐渐降低, 最终在进入下马岭组正常沉积层后  $[\text{Ce}]_2\text{O}_3$  含量下降至最低(图4), 作者推测轻稀土元素的富集可能主要与黏土矿物的吸附作用密切相关(郭文琳等, 2014)。此外, 古风化壳中的铁质黏土岩  $[\text{Ce}]_2\text{O}_3$  含量明显低于黏土含量更高的黏土岩, 可能是风化使黏土岩持续发生脱硅、去铁、降硫、富铝的化学反应, 因此使轻稀土元素逐渐富集(金中国等, 2019)。

(2)  $\text{Rb}_2\text{O}$  和  $\text{TiO}_2$  显示出与  $[\text{Ce}]_2\text{O}_3$  总体协调一致的变化趋势。相关性分析(表3)显示,  $\text{Rb}_2\text{O}$  与  $[\text{Ce}]_2\text{O}_3$  相关系数( $R_1$ )为0.72, 呈现中度相关;  $\text{TiO}_2$  与  $[\text{Ce}]_2\text{O}_3$  相关系数( $R_2$ )为0.84, 呈现高度相关;  $\text{Rb}_2\text{O}$  与  $\text{TiO}_2$  相关系数( $R_3$ )为0.93, 呈现显著相关。二者在古风化壳底部的粉砂质黏土岩中开始出现富集, 同样向上伴随黏土质增加而进一步富集(图4), 反映了  $\text{Rb}$  和  $\text{Ti}$  与轻稀土存在密切的共伴生关系, 其中  $\text{Rb}$  元素的富集可能与长石、云母及黏土化相关, 由富  $\text{Rb}$  矿物分解释放和次生黏土矿物的吸附滞留两个相互竞争过程的共同控制(马英军等, 1999); 而  $\text{Ti}$  元素则可能由于风化作用使原岩中分解出来的钛和稀士元素等被黏土矿物吸附而富集于风化淋滤残留物中(张彬等, 2019)。

### 5.2 元素迁移规律

为了精准分析古风化壳常量元素和微量元素在风化过程中的迁移规律, 本次运用元素质量迁移系数( $\tau_j$ )来定量地反映元素的净迁移量(季宏兵等, 1999; 李艳丽等, 2005), 常量和稀土、微量元素分别选取  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZrO}_2$  作为不活化元素进行计算。相应公式为: 常量:  $\tau_{j,w} = (C_{j,w}/C_{j,p})/(C_{\text{Al}_2\text{O}_3,w}/C_{\text{Al}_2\text{O}_3,p}) - 1$ ; 稀土、微量元素:  $\tau_{j,w} = (C_{j,w}/C_{j,p})/(C_{\text{Zr},w}/C_{\text{Zr},p}) - 1$ , 式中  $C_{j,w}$ 、 $C_{j,p}$  代表元素  $j$  在风化残积层和基岩中的浓度;  $C_{\text{Al}_2\text{O}_3,w}$ 、 $C_{\text{Al}_2\text{O}_3,p}$ 、 $C_{\text{Zr},w}$  和  $C_{\text{Zr},p}$  分别表示参比元素  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Zr}$  在风化层和基岩中的浓度。 $\tau_{j,w}$  值大于0 代表了积累富集, 反之则显示了淋滤迁出的特征。

选取紫石口剖面为例,  $\tau_{\text{SiO}_2}$  值均大于0, 变化范围为0.17~0.78, 由底到顶表现为“降低—升高—降低”的变化趋势, 总体显示了石英、长石等酸不溶物

图4 蓟县系铁岭组顶部古风化壳[Ce]<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Rb<sub>2</sub>O和TiO<sub>2</sub>量元素含量变化趋势图

1—铁岭组;2—古风化壳;3—下马岭组;4—白云岩;5—含砂黏土岩;6—粉砂质黏土岩;7—粉砂质页岩;8—黏土岩;9—褐铁矿化;10—紫石口剖面样品;11—蓬头剖面样品;12—郝家坡剖面样品;13—取样位置和编号

Fig. 4 Variation of [Ce]<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rb<sub>2</sub>O and TiO<sub>2</sub> in the paleo-weathering crust of Tieling Formation of Jixian System

1—Tieling Formation; 2—Paleo-weathering crust; 3—Xiamaling Formation; 4—Dolomite; 5—Arenaceous clay; 6—Silty clay; 7—Silty shale; 8—Clay; 9—Ferruginous; 10—Samples from the Zishikou section; 11—Samples from the Pengtou section; 12—Samples from the Haojiapo section; 13—Sampling position and number

质的富集特征(王世杰等,2002); $\tau_{\text{TiO}_2}$ 值均大于0,变化范围为0.03~0.58,且在垂向上总体表现出先升高再降低的趋势,总体也显示了积累富集;而 $\tau_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ 值均小于0,大部分数值接近-1,反映了Fe元素大部分迁出; $\tau_{\text{CaO}}$ 和 $\tau_{\text{Na}_2\text{O}}$ 值均小于0,且大部分数值接近-1,反映了碳酸盐岩物质的快速风化淋滤流失(季宏兵等,1999);值得注意的是, $\tau_{\text{K}_2\text{O}}$ 值均大于0,除局部数值偏大以外,大部分数值较接近,可能代表了风化过程中伊利石等含K元素的黏土类矿物的增加

(图5)。 $\tau_{\text{La}}$ 、 $\tau_{\text{Ce}}$ 、 $\tau_{\text{Pr}}$ 、 $\tau_{\text{Nd}}$ 和 $\tau_{\text{Sm}}$ 的值基本都大于0,且数值波动较大,则反映了风化过程中轻稀土发生沉淀或被吸附,与南方现代碳酸盐岩风化壳规律较一致(图6)。此外, $\tau_{\text{Ce}}$ 与 $\tau_{\text{TiO}_2}$ 的净迁移量显示出近乎一致的变化规律,且最高值点附近可能是重要的风化淋滤物理化学界面; $\tau_{\text{Rb}}$ 与 $\tau_{\text{K}_2\text{O}}$ 也表现出很好的协调一致性,可能指示了Rb元素是以类质同象形式赋存于富K的伊利石、伊蒙混层等黏土矿物中,从而达到了显著富集。

表3 蓟县系铁岭组顶部古风化壳微量元素分析结果( $w(B)/10^{-6}$ )及相关参数  
Table 3 The trace elements analysis results ( $w(B)/10^{-6}$ ) and the related parameters of the paleo-weathering crust on the top of Tieling Formation of Jixian System

	PTD-0	PTD-1	PTD-2	PTD-3	HJP-2	HJP-3	HJP-4	HJP-5	5-20-1	5-20-2	5-20-3	5-20-4	5-20-5	5-20-6-1	5-20-6-2	5-20-6-3	5-20-6-4	5-20-7-1	5-20-7-2	5-20-8	5-20-9
组分	泥晶 白云岩	黄褐色 黏土岩	白色 黏土岩	黄色 黏土岩	含燧石结核 核白云岩	灰黄色 黏土岩	褐铁矿 黏土岩	泥晶 白云岩	粉砂质 黏土岩	泥质粉 砂岩	褐铁矿 砂岩	泥岩	含粉砂 泥岩	泥岩(疏 松多孔)	泥岩	含褐铁矿 泥岩	泥岩	含粉砂 泥岩	泥岩	含泥 砂岩	
Rb	11.09	224.82	249.48	228.83	2.52	34.13	74.15	96.15	5.10	166.10	147.20	97.10	168.90	174.30	204.60	218.10	232.10	165.10	172.40	212.30	220.20
Sr	51.39	85.30	94.85	44.65	37.85	41.79	81.61	133.57	66.20	91.00	62.10	57.70	64.60	83.60	67.70	76.00	85.00	66.40	76.00	185.80	48.50
Zr	62.64	278.83	320.52	256.58	53.71	78.00	347.57	308.48	23.10	293.90	316.40	167.00	167.60	240.80	318.90	301.10	303.40	251.50	295.40	337.80	280.40
Nb	1.90	24.23	31.11	22.31	0.58	5.27	18.97	21.97	0.76	16.91	15.10	7.91	7.69	21.60	30.72	29.83	47.13	19.09	27.26	31.83	24.96
Ba	66.43	1465.04	1712.28	1001.96	48.87	226.59	295.86	274.96	252.00	1440.00	2355.00	67.00	1930.00	1471.00	2083.00	2453.00	2348.00	1525.00	1791.00	10470.00	1482.00
Hf	1.58	8.50	9.52	7.55	1.06	2.42	1.82	9.67	0.73	8.88	9.49	5.14	5.17	7.18	8.83	8.51	9.59	7.34	8.36	9.41	8.00
Ta	0.91	1.92	2.34	3.01	0.31	0.46	1.26	1.47	0.09	1.39	1.16	0.59	0.71	3.12	2.47	2.86	4.92	1.54	2.85	2.48	2.15
Th	1.66	27.41	30.18	25.85	0.42	6.45	14.82	17.96	0.21	14.85	13.55	7.06	6.94	20.10	25.68	22.56	24.43	20.21	23.66	22.32	26.09
U	0.67	5.45	4.37	6.00	0.68	4.16	4.85	4.90	0.55	3.75	3.24	1.98	4.40	3.41	5.29	3.93	4.59	2.70	3.16	3.83	6.91
$Rb_2O$	12.13	245.98	272.96	250.37	2.76	37.34	81.13	105.20	5.58	181.73	161.05	106.24	184.80	190.70	223.86	238.63	253.94	180.64	188.63	232.28	240.92
$R_1$															0.72						
$R_2$																0.84					
$R_3$																	0.93				

注: $R_1$  表示  $Rb_2O$  与  $[Ce_2O_3]$  之间的相关系数,  $R_2$  表示  $TiO_2$  与  $[Ce_2O_3]$  之间的相关系数,  $R_3$  表示  $Rb_2O$  与  $TiO_2$  之间的相关系数。

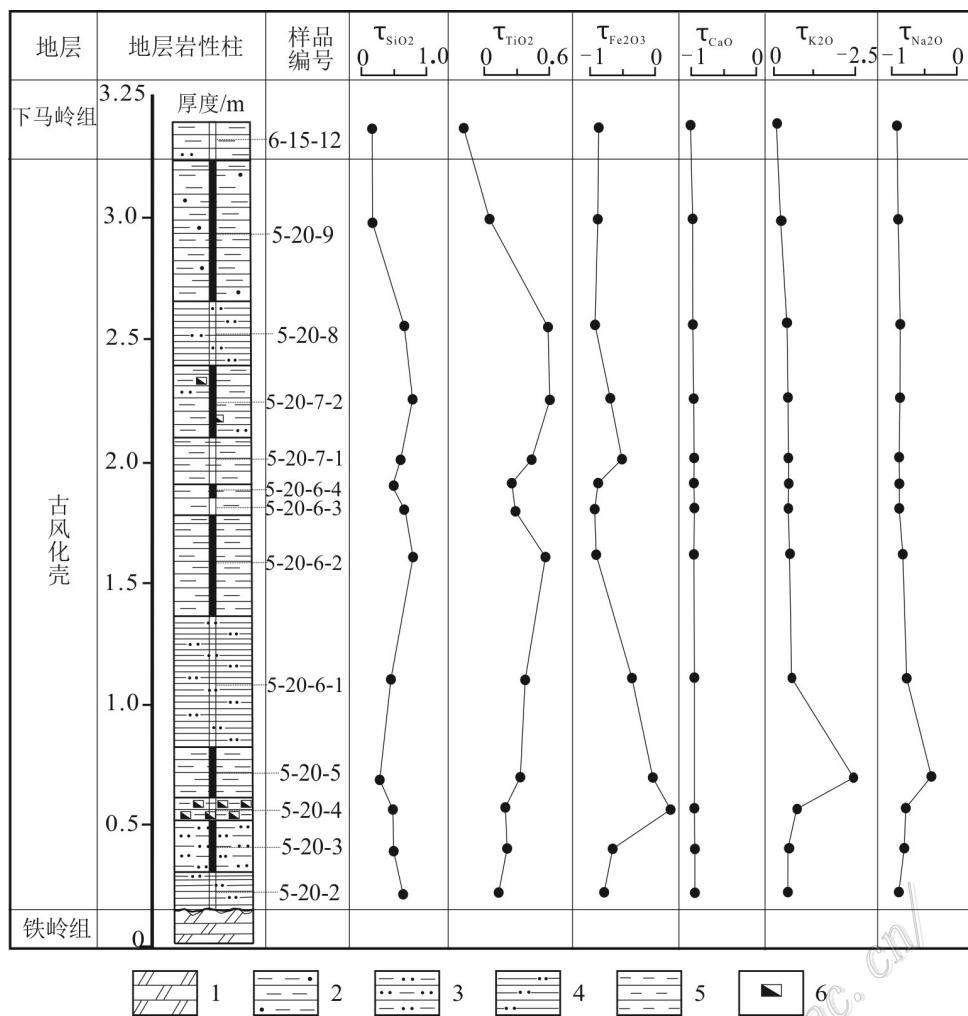


图5 蓟县系铁岭组顶部古风化壳剖面中主量元素质量迁移系数深度变化图

1—白云岩;2—含砂黏土岩;3—粉砂质黏土岩;4—粉砂质页岩;5—黏土岩;6—褐铁矿化

Fig. 5 Contents of major oxides in the paleo-weathering crust of Tieling Formation of Jixian System with depth  
1—Dolomite; 2—Arenaceous clay; 3—Silty clay; 4—Silty shale; 5—Clay; 6—Ferruginous

### 5.3 古风化环境

前人研究表明,蓟县系铁岭组古风化壳中稀土元素的富集除了受风化母岩稀土含量、赋存状态影响外,还受到风化程度、氧化还原条件、pH值等因素的制约(黄成敏等,2002)。如Ce通常有+3价和+4价2种价态,在氧化条件下,Ce<sup>3+</sup>会被氧化成Ce<sup>4+</sup>,Ce<sup>4+</sup>极易水解形成难溶(氢)氧化物,形成风化壳中正Ce异常( $\delta\text{Ce} > 0$ ),因此,Ce异常对沉积环境和氧化还原作用具有较好的指示作用。

以紫石口铁岭组古风化壳为例,分析结果显示铁岭组白云岩 $\delta\text{Ce}$ 为负异常,显示了还原环境;古风化壳底部的粉砂质黏土岩 $\delta\text{Ce}$ 值为1.03,处于氧化还原的边界;而其上覆的黄褐色泥质粉砂岩 $\delta\text{Ce}$

值逐渐上升至1.23,则指示了氧化作用明显地加强。与此同时 $[\text{Ce}]_2\text{O}_3$ 含量富集至 $473.89 \times 10^{-6}$ ;再向上的铁质黏土岩、灰黄色黏土岩 $\delta\text{Ce}$ 值降低至1.02~1.05之间,转化为弱氧化环境,代表了表生风化作用的相对减弱;及至中上部黏土岩 $\delta\text{Ce}$ 值再次上升至1.25~1.51之间,表明氧化作用明显增强, $[\text{Ce}]_2\text{O}_3$ 含量也随之富集达到 $939.03 \times 10^{-6}$ 。不同于现代风化壳,该古风化壳在风化作用结束后,随着后续逐渐过渡到下马岭组正常沉积后 $\delta\text{Ce}$ 值再次降低至0.98,显示了弱还原的沉积环境,同时轻稀土元素结束富集过程(图7)。此外,风化层中的 $\delta\text{Eu}$ 范围为0.52~0.65,为铕负异常且随黏土矿物增加逐渐减小,可能是由于风化过程中长石类矿物的

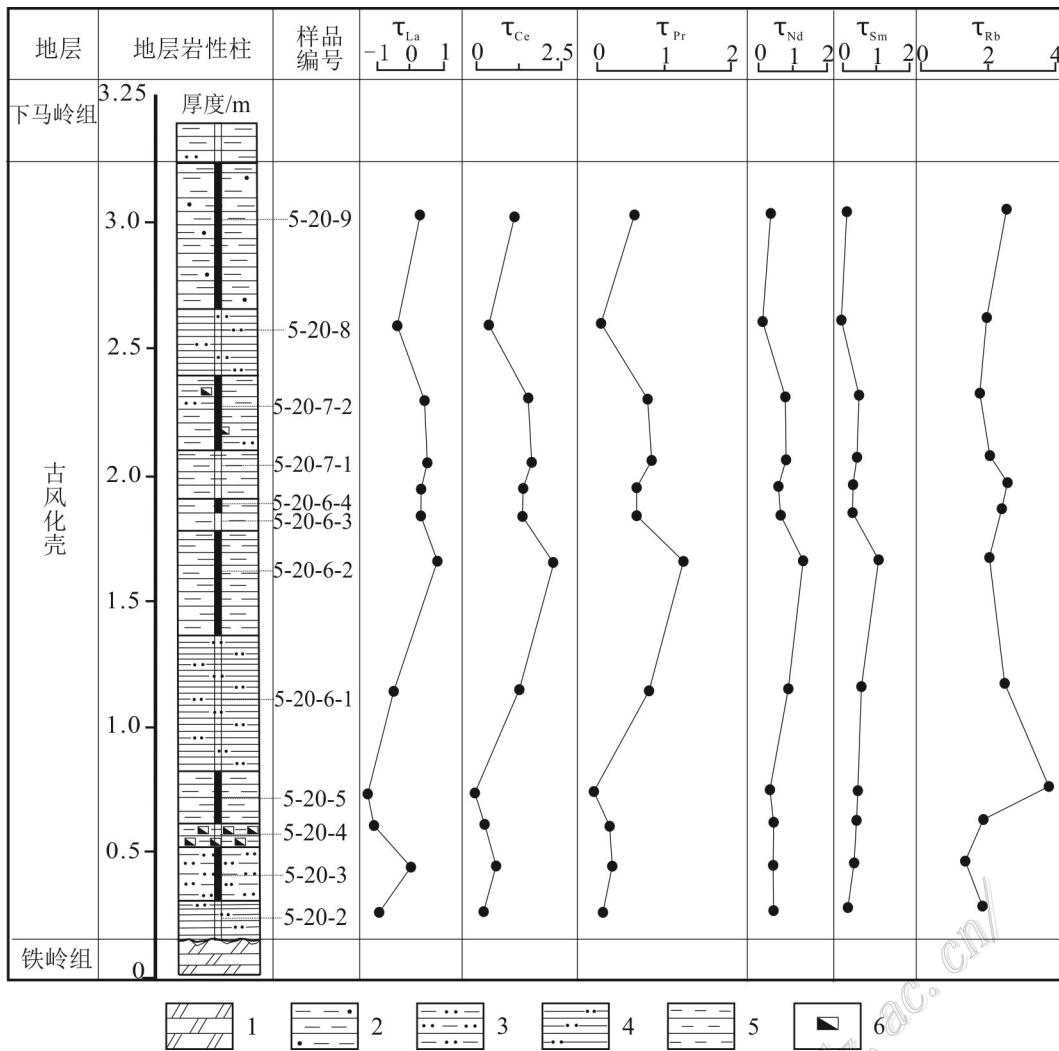


图6 蓟县系铁岭组顶部古风化壳剖面中轻稀土元素质量迁移系数深度变化图

1—白云岩;2—含砂黏土岩;3—粉砂质黏土岩;4—粉砂质页岩;5—黏土岩;6—褐铁矿化

Fig. 6 Contents of LREE in the paleo-weathering crust t of Tieling Formation of Jixian System with depth

1—Dolomite; 2—Arenaceous clay; 3—Silty clay; 4—Silty shale; 5—Clay; 6—Ferruginous

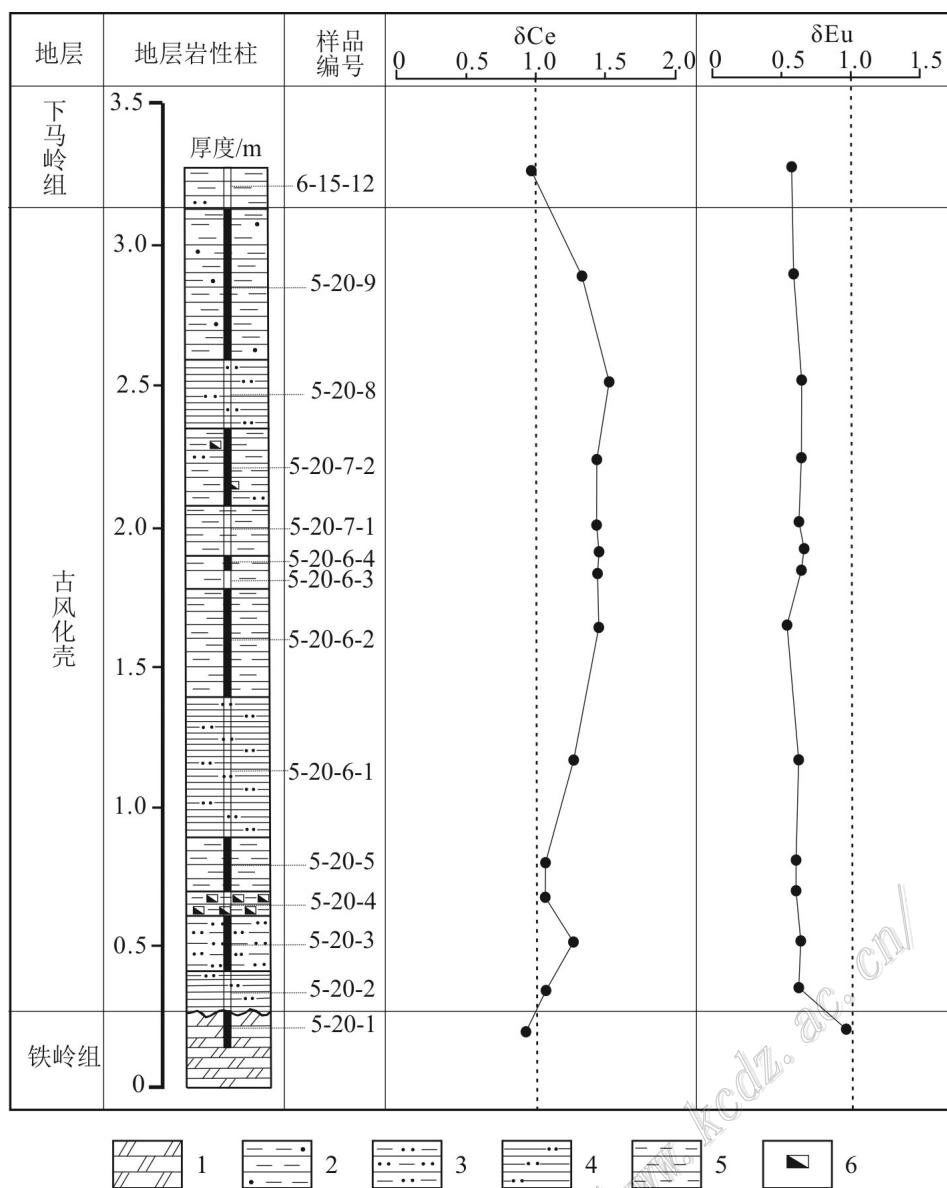
分解所导致(Boynton et al., 1984)。综上所述,该古风化壳中稀土元素主要富集于中上部的黏土质岩中,总体形成于氧化环境,与贵州平坝、大兴、花溪以及湘西吉首等地的现代碳酸盐岩风化壳相同(王世杰等,2002;刘秀明等,2008)。此外,化学蚀变指数CIA介于53.54~79.50,风化淋滤指数BA变化范围为0.39~1.08,二者也反映了古风化壳形成于温暖湿润的气候环境中(Nesbitt et al., 1982)。

#### 5.4 物质来源

通过蓟县系铁岭组古风化壳微量元素蛛网图分析可知,铁岭组白云岩与古风化壳样品的微量元素

分布显示出较好的一致性(图8);古风化壳稀土元素配分曲线平滑右倾,属于轻稀土元素富集型,与下伏的白云岩的配分曲线也较为一致(图3),表明稀土元素主要源于下伏铁岭组碳酸盐岩地层。

此外,在La/Yb- $\Sigma$ REE图解(图9)中,蓟县系铁岭组古风化壳样品投点大部分落入沉积岩区以及与之相邻的碱性玄武岩区,仅有少量落入花岗岩区,显示古风化壳中的稀土元素等物质可能来源于下伏铁岭组碳酸盐岩以及该地质时期的火山岩浆活动,与区域上该时期华北克拉通北缘洋壳低角度俯冲造成的弧后挤压抬升等研究成果相一致(高林志等,2007;苏文博等,2010)。

图 7 蓟县系铁岭组顶部古风化壳  $\delta\text{Ce}$  和  $\delta\text{Eu}$  变化趋势图

1—白云岩;2—含砂黏土岩;3—粉砂质黏土岩;4—粉砂质页岩;5—黏土岩;6—褐铁矿化

Fig. 7 Variation of  $\delta\text{Ce}$  and  $\delta\text{Eu}$  in the paleo-weathering crust t of Tieling Formation of Jixian System

1—Dolomite; 2—Arenaceous clay; 3—Silty clay; 4—Silty shale; 5—Clay; 6—Ferruginous

## 6 结 论

(1) 本次研究的古风化壳产出于蓟县系铁岭组顶部的不整合面上,其中上部的黏土岩中轻稀土元素及伴生的Rb和Ti具有显著的富集现象,具有一定的找矿远景。

(2) 蓟县系铁岭组古风化壳中 $[\text{Ce}]_2\text{O}_3$ 及伴生的Rb和Ti含量自下而上表现为“先升高,后降低”

的特征,由粉砂质黏土岩向黏土岩渐变过程中,随着风化层中黏土物质的增加而升高,在中上部黏土岩中达到富集的峰值,推测与黏土矿物的吸附作用相关;古风化壳  $\delta\text{Ce}$  和  $\delta\text{Eu}$  等指数研究表明,轻稀土元素主要富集于中上部的氧化环境,且随着氧化作用的增强而逐渐加强富集;化学蚀变指数CIA和风化淋滤指数BA的研究显示风化壳形成于温暖湿润的气候环境。

(3) 稀土、微量元素以及  $\text{La}/\text{Yb}$ - $\Sigma\text{REE}$  图解表

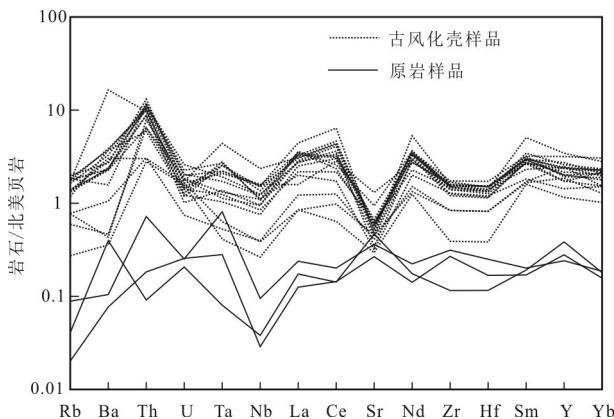


图8 蓟县系铁岭组顶部古风化壳剖面微量元素北美页岩标准化蛛网图

Fig. 8 NASC-normalized trace element patterns in the paleo-weathering crust of Tieling Formation of Jixian System

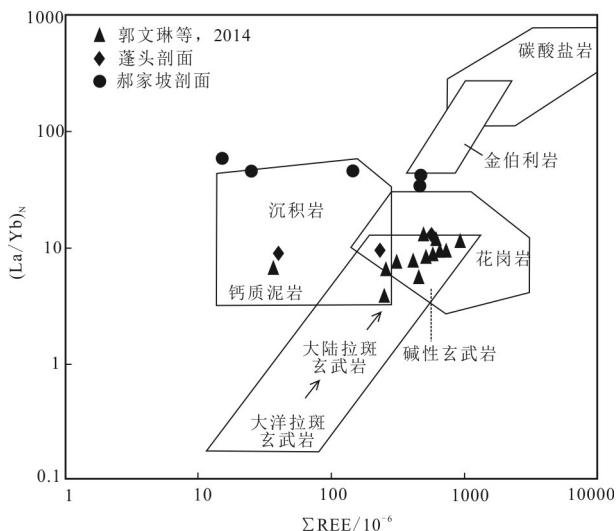


图9 蓟县系铁岭组顶部古风化壳剖面 La/Yb-ΣREE 判别图  
(底图据 Allegre et al., 1978)

Fig. 9 La/Yb-ΣREE diagram of phosphorite in the paleo-weathering crust of Tieling Formation of Jixian System (base map from Allegre et al., 1978)

明, 蓟县系铁岭组古风化壳中的稀土、微量元素等物质主体来源于下伏铁岭组碳酸盐岩以及该时期的火山岩浆活动。

## References

- Allegre C J and Minster J F. 1978. Quantitative modes of trace element behavior in magmatic processes[J]. Earth and Planetary Science Letters, 38(1): 1-25.
- Boynton W V. 1984. Geochemistry of the rare earth elements: meteorite studies[A]. In: Henderson P ed. Rare Earth Element Geochemistry[C]. Elsevier. 63-114.
- Gao L Z, Zhang C H, Shi X Y, Zhou H R and Wang Z Q. 2007. Zircon SHRIMP U-Pb dating of the tuff bed in the Xiamaling Formation of the Qingbaikouan System in North China[J]. Geological Bulletin of China, 26(3): 249-255(in Chinese with English abstract).
- Guo M S, Cai G S, Zeng D G, Jin Z G, Du L, Xiang M K, Xue H F, Shen Q J and Huang Z L. 2021. Discovery and significance of the Sc-Nb-REE-enriched zone in the paleocrust of weathering a top the Permian Emeishan basalt in the western Guizhou, China[J]. Acta Mineralogica Sinica, 41(4-5): 531-547(in Chinese with English abstract).
- Guo W L and Su W B. 2014. Geochemistry and implication to paleoclimate of the 1.4 Ga ancient weathering crust in the north of the North China Craton[J]. Geoscience, 28(2): 243-255(in Chinese with English abstract).
- Huang B C, Zhou Y X and Zhu R X. 2008. Discussions on Phanerozoic evolution and formation of continental China based on paleomagnetic studies[J]. Earth Science Frontiers, 15(3): 348-359(in Chinese with English abstract).
- Huang C M and Wang C S. 2002. Geochemical features of rare earth elements in process of rock weathering and soil formation[J]. Chinese Rare Earths, 23(5): 46-49(in Chinese with English abstract).
- Ji H B, O Yang Z Y, Ji H B and Zhou D Q. 1999. Elemental geochemistry characteristics of the dolomite weathering profile and its significance to the average chemical composition of the upper continental crust: A case study of the Xinpu section in North Guizhou[J]. Science in China(Series D), 29(6): 504-513(in Chinese with English abstract).
- Jin Z G, Liu L, Huang Z L, Liu C S, Zheng M H, Gu J, Zou L and Wang G. 2019. Occurrence state, enrichment mechanism and resource potential of rare earth, rare metal and rare-scattered elements in ore-bearing rocks in the Wuchuan-Zheng'an-DaoZhen bauxite deposit, Guizhou Province[J]. Acta Geologica Sinica, 93(11): 2847-2861(in Chinese with English abstract).
- Li Y L, Wang S J, Sun C X and Liu X M. 2005. The characteristics of Ce anomalies in weathering crusts of carbonate rocks and its formation mechanism[J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 25(4): 85-90(in Chinese with English abstract).
- Li Z M, Zhao J M, Feng H, Li W, Jiao Z C and Yue G L. 2007. First discovery of palaeo-weathering crust type REE deposit in Yushan area of Henan Province and its significance[J]. Mineral Resources and Geology, 21(2): 177-180(in Chinese with English abstract).
- Liu D R. 2020. Nb and REE deposits found in the weathering crusts of Emeishan basalt, Xuanwei area, Yunnan Province[J]. Geology in China, 47(2): 540-541(in Chinese with English abstract).
- Liu X M and Wang S J. 2008. Study on the mechanism of REE hyper concentration and differentiation in the weathering crust of carbonate rocks in Guizhou Province[J]. Bulletin of Mineralogy, Pe-

- trology and Geochemistry, 27(Z1): 482-483(in Chinese with English abstract).
- Liu Y, Fu Y, Zhou Z H, Ge Z H, Chen R, Long Z and Wang T S. 2021. Preliminary study on the enrichment mechanism of niobium in clay layer of weathering crust of Upper Permian basalt in north western Guizhou[J]. Mineral Deposits, 40(4): 776-792(in Chinese with English abstract).
- Ma Y J and Liu C Q. 1999. Trace element geochemistry in chemical weathering: A case study of weathering crust of biotite granite in Longnan, Jiangxi, Province[J]. Chinese Science Bulletin, 44(22): 2433-2437(in Chinese with English abstract).
- Nesbitt H W and Young G M. 1982. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites[J]. Nature, 299(5885): 715-717.
- Qiao X F. 1976. Investigation on stratigraphy of the Qingbaikou Group of the Yenshan Mountains, North China[J]. Scientia Geologica Sinica, (3): 246-265(in Chinese with English abstract).
- Su W B, Li H K, Huff W D, Zhang S H, Zhou H Y and Wan Y S. 2010. SHRIMP U-Pb dating for a K-bentonite bed in the Tieling Formation, North China[J]. Chinese Science Bulletin, 55(22): 2197-2206 (in Chinese with English abstract).
- Taylor S R and McLennan S M. 1985. The continental crust its composition and evolution[M]. London: Blackwell.
- Wang S J, Ji H B, O Yang Z Y, Zhou D Q, Zheng L P and Li T Y. 1999. Preliminary study on weathering and pedogenesis of carbonate rock[J]. Science in China(Series D)42(6): 441-449(in Chinese with English abstract).
- Wang S J, Sun C X, Feng Z G and Liu X M. 2002. Mineralogical and geochemical characteristics of the limestone weathering profile in Jishou, western Hunan Province[J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 22(1): 19-29(in Chinese with English abstract).
- Wang Y X, Li H M, Yang J D, Qiu L X, Chai D H and Chen P. 2000. Discovery of palaeo-weathering type rare and rare earth element deposits in northern China and its significance[J]. Geological Journal of China Universities, 6(4): 605-606(in Chinese with English abstract).
- Wen J, Zhu H L, Zhang J Y, Zhang H F, Guo W Y, You X J, Zhao W, Li P C and Chen D F. 2021. The first discovery of the paleo-weathering crust-sedimentary Nb and rare earth deposits at the bottom of Xuanwei Formation in the Muchuan area of southern Sichuan[J]. Geology in China, 48(3): 970-971(in Chinese with English abstract).
- Zhang B, Zhu X P, Zhang B H, Gao R D, Zeng Z J and Ma G T. 2019. Geochemical characteristics of Tuguanzhai ion-adsorption type REE deposit in Tengchong, Yunnan[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 37(4): 491-506(in Chinese with English abstract).
- 岭组凝灰岩锆石 SHRIMP U-Pb 定年[J]. 地质通报, 26(3): 249-255.
- 袁民汕,蔡国盛,曾道国,金中国,杜蔺,向明坤,薛洪富,沈其俊,黄智龙. 2021. 贵州西部二叠系峨眉山玄武岩顶部古风化壳铌-稀土矿化富集层的发现与意义[J]. 矿物学报, 41(4-5): 531-547.
- 郭文琳,苏文博. 2014. 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, 28(2): 243-255.
- 黄宝春,周姚秀,朱日祥. 2008. 从古地磁研究看中国大陆形成与演化过程[J]. 地学前缘, 15(3): 348-359.
- 黄成敏,王成善. 2002. 风化成土过程中稀土元素地球化学特征[J]. 稀土, 23(5): 46-49.
- 季宏兵,欧阳自远,王世杰,周德全. 1999. 白云岩风化剖面的元素地球化学特征及其对上陆壳平均化学组成的意义——以黔北新蒲剖面为例[J]. 中国科学(D辑:地球科学), 29(6): 504-513.
- 金中国,刘玲,黄智龙,刘辰生,郑明泓,谷静,邹林,王林. 2019. 贵州务正道地区铝土矿含矿岩系中三稀元素赋存状态、富集机理及资源潜力[J]. 地质学报, 93(11): 2847-2861.
- 李艳丽,王世杰,孙承兴,刘秀明. 2005. 碳酸盐岩红色风化壳 Ce 异常特征及形成机理[J]. 矿物岩石, 25(4): 85-90.
- 李中明,赵建敏,冯辉,李伟,焦赞超,岳国利. 2007. 河南省郁山古风化壳型稀土矿层的首次发现及意义[J]. 矿产与地质, 21(2): 177-180.
- 刘殿蕊. 2020. 云南宣威地区峨眉山玄武岩风化壳中发现铌、稀土矿[J]. 中国地质, 47(2): 540-541.
- 刘秀明,王世杰. 2008. 贵州碳酸盐岩风化壳 REE 超常富集、分异机理探讨[J]. 矿物岩石地球化学通报, 27(Z1): 482-483.
- 刘阳,付勇,周祖虎,葛枝华,陈蕤,龙珍,王天顺. 2021. 黔西北上二叠统峨眉山玄武岩风化壳中铌富集机制初探[J]. 矿床地质, 44(4): 776-792.
- 马英军,刘丛强. 1999. 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, 44(22): 2433-2437.
- 乔秀夫. 1976. 青白口群地层学研究[J]. 地质科学, (3): 246-265.
- 苏文博,李怀坤, Huff W D, Ettensohn F R, 张世红,周红英,万渝生. 2010. 铁岭组钾质斑脱岩锆石 SHRIMP U-Pb 年代学研究及其地质意义[J]. 科学通报, 55(22): 2197-2206.
- 王世杰,季宏兵,欧阳自远,周德全,郑乐平,黎廷宇. 1999. 碳酸盐岩风化成土作用的初步研究[J]. 中国科学(D辑:地球科学), 29(5): 441-449.
- 王世杰,孙承兴,冯志刚,刘秀明. 2002. 发育完整的灰岩风化壳及其矿物学与地球化学特征[J]. 矿物岩石, 22(1): 19-29.
- 王银喜,李惠民,杨杰东,裴丽雯,柴东浩,陈平. 2000. 华北古风化壳型稀有稀土矿床的发现及意义[J]. 高校地质学报, 6(4): 605-606.
- 文俊,竹合林,张金元,张航飞,郭文彦,游学军,赵伟,李鹏程,陈东方. 2021. 川南沐川地区首次发现宣威组底部古风化壳-沉积型铌、稀土矿[J]. 中国地质, 48(3): 970-971.
- 张彬,祝向平,张斌辉,高儒东,曾招金,马国桃. 2019. 云南腾冲土壤离子吸附型稀土矿床地球化学特征[J]. 中国稀土学报, 37(4): 491-506.

## 附中文参考文献

高林志,张传恒,史晓颖,周洪瑞,王自强. 2007. 华北青白口系下马