

文章编号:1000-0550(1999)增-0663-05

大连地区前寒武纪沉积岩中发现 自生独居石及其意义^①

宋天锐

(中国地质科学院地质研究所 北京 100037)

摘要 自生的稀土元素矿物—独居石在前寒武纪沉积岩中发现尚属首次。产地是大连地区金县金石滩,地层是震旦系的十三里台组。自生独居石发现于灰绿色绢云母化伊利石泥岩中,泥岩作为铁质浸染的红色叠层石灰岩的夹层也包含有针铁矿的细脉,因为许多独居石聚晶是被包裹在针铁矿细脉中。可以确定蓝细菌的生物矿化作用对于自生独居石和铁质浸染的形成都起了作用。

电镜扫描和电子探针的能谱、波谱分析证实:自生独居石为10 μm左右的半自形柱状单晶。单晶的柱面和轴面清晰可辨,集合体最大直径50 μm左右。经波谱分析自生独居石的化学成份为(%):Ce₂O₃ 33.28, La₂O₃ 9.52, Nd₂O₃ 17.26, P₂O₅ 30.04, ThO₂ 2.73, Pr₂O₃ 3.12, Sm₂O₃ 2.01, Gd₂O₃ 0.59, UO₂ 0.19, Fe₂O₃ 0.34, SiO₂ 0.56, CaO 0.14, Al₂O₃ 0.08, TiO₂ 0.11, Na₂O 0.01, 总计99.98。因此,自生独居石应属于Ca, La, Nd的独居石变种。

自生独居石的发现为利用U, Th-Pb法测定无化石的前寒武纪地层同位素年龄显示了可能性。

关键词 独居石 稀土元素 生物成矿 沉积岩 前寒武纪 震旦系

作者简介 宋天锐 男 1931年出生 研究员 博士生导师 矿物学 岩石学 沉积学

中图分类号 P534.1 **文献标识码** A

1 引言

独居石((Ca, La, Th)PO₄)往往作为火成岩、变质岩以及火成碳酸岩等的稀少副矿物^[1,2],亦可在砂矿和火山岩中作为稀有副矿物出现。在希腊的Marmara和匈牙利中部Transdanubian的卡斯特型铝土矿中,以及地中海地区白垩纪的铝土矿和某些卡斯特镍矿中发现过自生独居石矿物^[3,4]。然而,上述矿床中的稀土元素是来自附近的原生岩浆岩,经过强烈风化、淋滤将稀土元素富集在沉积物中或集中在石灰岩根部的接触带^[5]。大连地区自生独居石的特点是形成于前寒武系震旦系的正常沉积环境中,此系本文首次论述的。

2 自生独居石的地质背景

2.1 自生独居石的沉积环境

在大连金石滩地区震旦系上部有7个地层组,

由下向上为:营城子组、十三里台组、马家屯组、崔家屯组、周家崴子组、王家坦组和兴民村组^[6]。地层的沉积岩组合能够指示其沉积环境,如马家屯组是由泥岩和瘤状灰岩组成,显示为潮下至缓坡环境;而崔家屯组、周家崴子组和王家坦组是由韵律层状砂岩和粉砂质泥岩组成,表示为碎屑堡岛环境;兴民村组由碳酸盐岩层的浊积岩和地震岩组成,显示为碳酸盐缓坡环境^[7];因此,由于出现大量叠层石的石灰岩的营城子组和十三里台组是相对稳定的浅海环境,特别是含有自生独居石的地层十三里台组由粉红色叠层石与灰绿色泥岩互层组成,代表最稳定的浅海环境,创造了有利于稀土元素汇聚而形成自生独居石的物理—化学条件。

2.2 含自生独居石泥岩的研究

十三里台组由下向上分为4部分,第一部分,底部,由颗粒灰岩与各种形态的叠层石组成;第二部分,由粉红色锥状—柱状叠层石礁与灰绿色泥岩

^① 国家自然科学基金(编号:49772121)和大陆动力学开放实验室(No. 9801)联合资助项目

收稿日期:1999-03-30

夹层组成;第三部分,由柱状叠层石礁组成;第四部分主要由小柱状叠层石与红色、绿色泥岩夹层组成;上述 4 部分的总厚度为 107 m。自生独居石是从第二部分柱状叠层石灰岩之下的灰绿色泥岩中发现的。

根据岩石显微镜研究和 X-衍射分析,含自生独居石的泥岩几乎都是由伊利石粘土矿物组成(图版 I -1, 2)(因受成岩作用和中生代褶皱运动的影响绢云母化,电子探针波谱分析表明:至少有一部分伊利石产生了绿泥石化)(图 1、表 1),尽管其中含有针铁矿细脉。X-衍射曲线表明,泥岩几乎全是由粘土矿物组成,因此排除了在泥岩中有碎屑独居石的可能性。

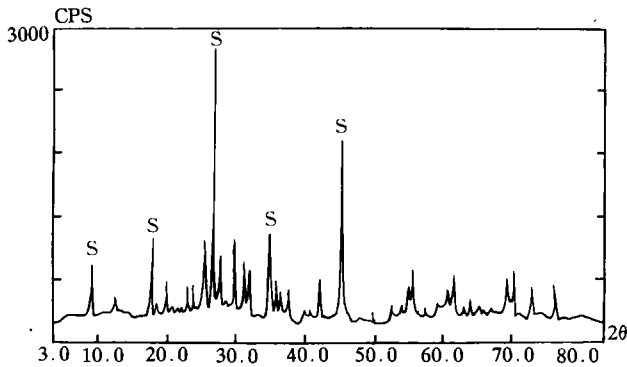


图 1 含自生独居石的绢云母化伊利石泥岩原岩的 X-衍射分析曲线(S:绢云母的标型峰)

Fig. 1 X-ray diffraction analysis curve of authigenic monazite-bearing sericitized illite mudstone (without any treatment) (S: standard sericite peak)

表 1 含自生独居石的绢云母化伊利石泥岩原岩的 X-衍射分析数据

Table 1 X-ray diffraction analysis data of authigenic monazite-bearing sericitized illite mudstone (without any treatment) (S: standard data of sericite)

No	2θ	d, Å	I/I ₀
1	8.880	9.9500	19.8
2	12.365	7.1524	5.9
3	17.797	4.9797	28.5s
4	18.446	4.8059	3.9
5	19.866	4.4655	12.5
6	20.657	4.2962	3.3
7	20.886	4.2497	3.8
8	22.923	3.8764	9.0
9	23.859	3.7264	9.1
10	25.487	3.4920	25.4
11	26.812	3.3223	100.0 S

12	27.898	3.1954	19.7
13	29.915	2.9844	26.4 S
14	31.264	2.8586	19.0
15	32.075	2.7882	16.6
16	34.640	2.5874	15.2
17	35.002	2.5614	30.4 S
18	36.003	2.4925	14.3
19	36.569	2.4552	8.8
20	37.753	2.3809	10.2
21	40.060	2.2489	4.5
22	40.986	2.2002	4.3
23	42.068	2.1461	8.9
24	42.449	2.1277	14.7
25	45.452	1.9939	65.3 S
26	6.053	1.9692	9.4
27	52.949	1.7279	6.1
28	54.367	1.6861	5.5
29	55.248	1.6613	11.4
30	55.831	1.6453	18.5
31	60.778	1.5227	9.4
32	61.717	1.5018	15.1
33	64.068	1.4522	6.0
34	69.527	1.3509	13.7
35	70.299	1.3380	11.7
36	73.109	1.2933	6.7
37	76.237	1.2478	7.3

注: S—绢云母的标型数据

2.3 自生独居石形成的物理—化学条件

Ce 和其它稀土元素都是来自辽东半岛裸露而遭风化的太古代及早元古代的变质岩。Ce³⁺→Ce⁴⁺ 迁移到震旦纪辽南的潮坪地带,这一带当时处于相对稳定的氧化环境,丰富的红色叠层石就是被 Fe³⁺ 所浸染而形成的。与红色叠层石互层的绿色伊利石泥岩是潮间泥坪中相对还原的水洼地带沉积的,出现了磷酸盐的分解作用: Ca(H₂PO₄) + 2H⁺ → 2H₃PO₄ + Ca²⁺, 于是由陆壳地迁涉来的 Ce⁴⁺ 经过兰细菌的吸附和降解作用的促进,就有能与 H₃PO₄ 结合而形成自生独居石((Ce, La, Nd)PO₄), 同时出现的 Fe(OH)₃·nH₂O 也可能一起沉积,也有可能使一部分自生独居石矿物成为水针铁矿细脉的包裹物,当然,后来的成岩作用也可使水针铁矿转变为赤铁矿。自生独居石矿物首先发现于伊利石泥岩中的铁矿脉中,电子探针能谱分析和扫描照片加以确认,自生独居石呈半自形粒状长约 10 μm,但往往为多个单晶集合体可达 50 μm,(图版 I -3)。根据 Ce 元素和 P 元素以及 Fe 元素的 X-射线扫描照片,自生独居石与相关元素的分布完全吻合(图版 I -4,5),

Fe 元素的点群分布在自生独居石周围,说明自生独居石矿物是被针铁矿细脉包围着(图版 I -6)^①。

3 自生独居石矿物的研究

自生独居石矿物的发现是受到以前在大连地区研究成果的启发,即化学地层、生物成矿和成矿潜力等的研究^[8]。开始时,我们根据等离子光谱分析出 Pb 为 103.50×10^{-6} ,用电子探针在黄铁矿晶体中找到自生的方铅矿^②。在十三里台组中有一种泥岩含 Ce 较高,为 139.50×10^{-6} ,以此推断在泥岩中应该有自生独居石存在的可能性。

电子探针波谱分析自生独居石的化学成分为(%)^③: Ce_2O_3 33.28, La_2O_3 9.52, Nd_2O_3 17.26, P_2O_5 30.04, ThO_2 2.73, Pr_2O_3 3.12, Sm_2O_3 2.01, Gd_2O_3 0.59, UO_2 0.19, Fe_2O_3 0.34, SiO_2 0.56, CaO 0.14, Al_2O_3 0.08, TiO_2 0.11, Na_2O 0.01, 总计 99.98。由此分析结果显示自生独居石为 Ca, La, Nd 独居石的一个变种。但是在测量自生独居石晶族集合体中的另一个单晶时,其化学成份中 Ce_2O_3 25.88, La_2O_3 6.92, Nd_2O_3 22.50, P_2O_5 29.36, 出现了稍许差异,这种现象也证明独居石是自生的,而不是碎屑颗粒。

由电子探针波谱分析结果可以看出,大连地区的自生独居石中 Ce 和 Nd 的含量都比较高,特别是 Ce_2O_3 的含量比 Marmara 和 Liverovici 的铝土矿中所含自生独居石高出很多^[5](表 2)。

此外,由于独居石是单斜晶系的,大连自生独居石的大多数单晶中,都可以分辨出一个柱面 m(110)或 V(111)以及一个轴面 W(101)或 X(101);在集合体中保留自生独居石的晶面也可以进一步说明独居石是自生的而不是碎屑颗粒。

4 结论

(1)前寒武纪沉积岩中首次发现自生独居石是稀土元素矿物产状的一种新类型。

(2)在含有 Ce 元素较高的元古代沉积岩中也有找到单独的自生独居石晶体的可能性,例如,北京十三陵地区元古代常州沟组的泥岩中小于 $2 \mu\text{m}$ 的粘土, Ce 含量为 2.55×10^{-6} ^[9],以及辽宁省元古代泥岩 Ce 含量 134.34×10^{-6} 超过中生代泥岩、火山岩和花岗岩等 2 至 4 倍^[10]。

表 2 大连泥岩中自生独居石与国外铝土矿中自生独居石化学成分的比较

Table 2 Comparison of chemical composition between authigenic monazite of Dalian in mudstone and authigenic monazite of abroad in bauxite

成 分 区	大 连		Marmara	Liverovici
	(1)	(2)		
Ce_2O_3	33.28	25.88	18.3	8.6
La_2O_3	9.52	6.92	16.4	23.8
Nd_2O_3	17.26	22.50	21.5	20.6
P_2O_5	30.04	29.36	26.8	28.0
ThO_2	2.73	3.16		0.8
Pr_2O_3	3.12	3.80	6.0	6.0
Sm_2O_3	2.01	4.57	3.6	3.7
Gd_2O_3	0.59	1.61	2.2	2.8
UO_2	0.19	0.21		
Fe_2O_3	0.34	0.05		
SiO_2	0.56	0.49		
CaO	0.14	0.49	1.7	1.2
Al_2O_3	0.08	0.13		
TiO_2	0.11	0.19		
Na_2O	0.01	0.12		
Eu_2O_3				1.3
Tb_2O_3				0.2
Dy_2O_3			0.5	1.2
Er_2O_3				0.4
Y_2O_3			1.1	1.3
SO_3			1.4	
总计	99.98	99.48	99.5	99.4

(3)如上所述,含自生独居石的泥岩与叠层石层互层,特别是独居石被包含在针铁矿细脉中,而针铁矿的产生是与叠层石兰细菌的发育有关,可以设想生物成矿作用对于独居石的形成起了重要作用^[11,12]。

(4)自生独居石的发现以及华北元古界泥岩中稀土元素含量较高,此外,山西大同元古代的煌斑岩中 Ce 含量 199×10^{-6} 也证明华北地台北缘元古代岩石中稀土元素含量高^[13]。为内蒙古白云鄂博巨大的稀土矿床的成因提供了证据,因为有关稀土来源是出于岩浆或沉积的争论持续了很长时间^[14,15]。

(5)稀土元素的汇集机制尚需进一步加以研究,因为华南广泛分布的稀土矿床是在氧化环境下被高岭石和多水高岭石吸附的^[16],然而在华北前寒武纪泥岩富集稀土元素于伊利石泥岩中,是在相对还原

① 电子探针能谱照像:莫峰
② 电子探针能谱分析:张丽彦
③ 电子探针波谱分析:周剑雄

的环境中。

(6) 自生独居石的发现为利用 U, Th-Pb 法测定无化石的前寒武纪地层同位素年龄显示了可能性。

致谢 我的同事张丽彦、莫峰完成电子探针能谱分析, 周剑雄完成了电子探针波谱分析, 潘家华完成泥岩的 X-衍射分析, 在此一并致谢!

参 考 文 献

- 1 中国地质科学院地质矿产所. 透明矿物显微镜鉴定表[M]. 北京:地质出版社, 1977. 562
- 2 Berry L G, Mason B. Mineralogy[M]. Freeman and Company, 1983. 369
- 3 Matthes S. Mineralogie[M]. Springer, 1996. 266~269
- 4 Семенов В М. Минера Аобця РеАкцх Земецх[M]. Москва: А. Н. СССР, 1963. 115~128
- 5 Maksimovic Z T, Panto Gy. Authigenic rare earth minerals in karst-bauxites and karstic nickel deposits[A]. In: Jenes A P, Wall F. Williams C T, eds. Rare Earth Minerals[C]. Chemistry, origin and ore deposits, Chapman and Hall, 1996. 257~279
- 6 乔秀夫, 宋天锐, 李海兵等. 辽东半岛南部震旦系一下寒武统成因地层—附大连市金石滩海岸国家级风景区旅游导游[M]. 北京:科学出版社, 1996. 4~69
- 7 Fairchild I J, Einsele G, Tianrui Song. Possible seismic origin of molar tooth structures in Neoproterozoic carbonate ramp deposits, north China[J]. Sedimentology, 1977, 44: 611~636
- 8 宋天锐, 乔秀夫. 辽宁金县寒武纪早期生物矿化迹象[J]. 矿床地质, 1992, 11(4): 359~366
- 9 宋天锐, 赵震, 王长尧等. 华北元古宙沉积岩[M]. 北京:科学技术出版社, 1991. 45~50, 111~116, 181~182
- 10 和政军. 辽宁中元古代一中生代泥质岩稀土元素地球化学[J]. 地球科学, 1988, (2): 129~135
- 11 叶连俊等著. 生物有机质成矿和成矿背景[M]. 北京:海洋出版社, 1998. 3~39
- 12 Akai J, Iida A, Akai K, Chiba A. Mn and Fe minerals of possible biogenetic iron origin from two Precambrian stromatolites in western Australia[J]. Jour. Geol. Soc. Japan, 1997, 103(5): 484~488
- 13 张连昌, 卢登蓉, 王淑荣等. 山西大同钾镁煌斑岩地质地球化学特征[J]. 矿物岩石, 1998, (4): 31~37
- 14 白鸽, 袁忠信. 白云鄂博矿床地质特征和成因论证[M]. 北京:地质出版社, 1996. 36~38
- 15 Drew L J, Qingrun M, Weijun S. Baiyun Obo iron-rare-earth-niobium deposits, Inner Mangolia, China[J]. Lithos, 1990, 26: 43~65
- 16 杨岳清, 胡滨声, 罗展明. 离子吸附型稀土矿床成矿地质特征及找矿方向[A]. 中国地质科学院院报, 矿床地质研究所刊, 1981, 2(1): 102~118

Discovery of Authigenic Rare Earth Mineral—Monazite in Precambrian Sedimentary Rock of Dalian Area and its Significance

SONG Tian-rui

(Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences Beijing 100037)

Abstract

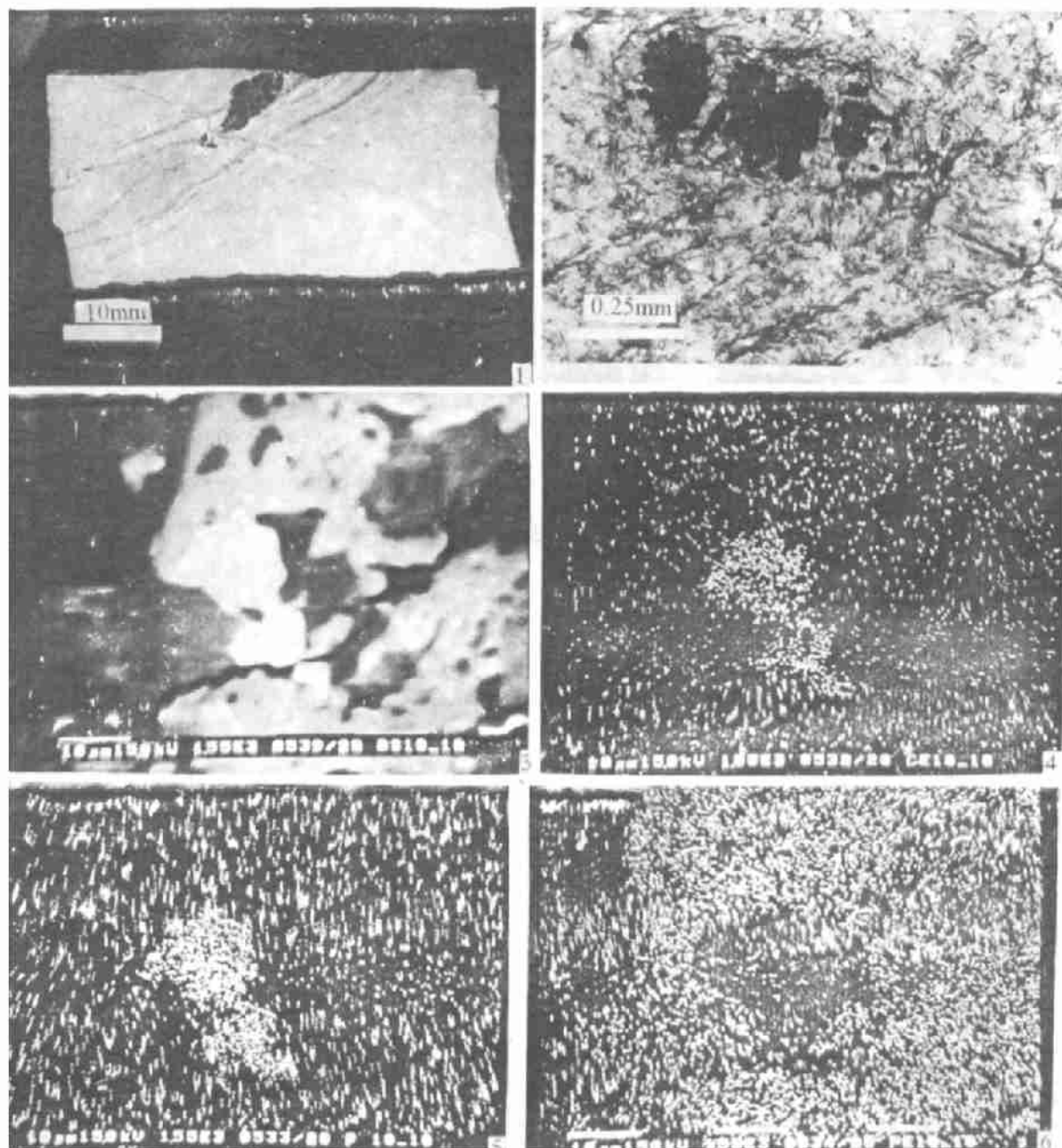
The rare earth mineral monazite((Ce, La, Th)PO₄) is usually found in magmatic rocks or related metamorphosed rocks as one of seldom associated minerals. Sometimes the monazite can be found in clastic rocks or placer. Although the authigenic monazite has been found in bauxite deposits or karstification sediments, but it is the first time that discovery of authigenic monazite in Precambrian sedimentary rock of Dalian area China.

The authigenic monazite is found in the Shisanlitai Formation of Precambrian Sinian System of the Jinshitan Beach, Dalian area. This formation is composed of abundant reddish stromatolite limestone. The authigenic monazite has been found in the intercalated green mudstone between limestone beds. It was supposed that Cynobacteria biomineralization promoted formation of the authigenic monazite. The authigenic monazite-bearing mudstone is consisted entirely of illite (sericitized) by X-ray diffraction determination. Exactly the authigenic monazite is involved in the hematite veinlets of the illite mudstone. The electron scanning image analysis of monazite shows subhedral crystal form in 10μm diameter. The chemical composition of the authigenic monazite is determined by electron-probe analysis (Wave Spectrum Analysis) as follows(%): Ce₂O₃ 33.28,

La_2O_3 9.52, Nd_2O_3 17.26, P_2O_5 30.04, ThO_2 2.73, Pr_2O_3 3.12, Sm_2O_3 2.01, Gd_2O_3 0.59, UO_2 0.19, Fe_2O_3 0.34, SiO_2 0.56, CaO 0.14, Al_2O_3 0.08, TiO_2 0.11, Na_2O 0.01, total 99.98. Therefore, the authigenic monazite belongs to Ce, La, Nd, monazite varieties.

The significance of the discovery of authigenic monazite in Precambrian sedimentary rock are discussed in this paper, e. g., the favourable sedimentary environment of authigenic monazite, the possible origin of rare earth elements of the famous Baiyun Obo rare earth mineral deposits and so on. Besides, the discovery of authigenic monazite shows the possibility of isotopic age determination by U, Th = -Pb method for the non-fossil Precambrian strata.

Key words rare earth elements monazite Precambrian Sinian sedimentary rocks Dalian



图版说明 1. 含自生独居石的泥岩, 其中黑色细线为针铁矿细脉, 自生独居石发现于细脉中; 2. 含自生独居石泥岩的显微图版, 黑色为含自生独居石的赤铁矿, 周围是绢云母化的伊利石; 3. 自生独居石(中间白色)的电镜扫描形象; 4. 自生独居石 Ce 元素的 X-射线扫描点阵, 与自生独居石电镜扫描形象吻合; 5. 自生独居石 P 元素的 X-射线扫描点阵, 与自生独居石电镜扫描形象吻合; 6. 自生独居石周围 Fe 元素的 X-射线扫描点阵, 反映自生独居石周围是针铁矿细脉。