

文章编号: 1000-0550(2003) 03-0428-06

一种含自生独居石富钾、富稀土的多硅白云母泥岩¹

宋天锐 张巧大 万渝生

(中国地质科学院地质研究所 北京 100037)

摘要 1999 年在《沉积学报》发表了“大连地区前寒武纪沉积岩中发现自生独居石及其意义”一文,此后又获得了国家自然科学基金的资助加以继续研究。含自生独居石的泥岩研究的新成果介绍如下:¹ 泥岩的特征化学成分: K_2O 11.94%, Al_2O_3 16.47%, SiO_2 61.91%; ΣREE 330.69 $\mu g/g$, Ce 130.80 $\mu g/g$; $La(N)/Yb(N)$ 12.44, δEu 0.75, δCe 1.17; ④泥岩造岩矿物经电子探针能谱和波谱分析和 X-射线衍射曲线对比,认为是由伊利石转变成的多硅白云母,长期的成岩作用和中生代滑脱构造的压力促进了伊利石的转化; ④自生独居石也经受了成岩作用及其后的影响,表现为矿物晶形包括:散点状、单针状、晶簇状和连晶状等,大小由 1~60 μm ; 其晶形与产生自岩浆岩、变质岩和碎屑物中的短柱状单斜晶系独居石外形截然不同; 由此得出结论认为该泥岩是一种罕见的特殊泥岩,富钾、富稀土元素和内部一外部环境创造了独居石的形成和生长条件。同时,本文强调在华北地台元古宙富稀土元素层位,有可能找到自生独居石并进而开展 U、Th-Pb 同位素地质测年研究; 以及为华北地台北缘巨大稀土矿床矿源层探索提供依据。

关键词 自生独居石 多硅白云母泥岩 成岩作用 前寒武纪震旦系 大连 U、Th-Pb 同位素测年

第一作者简介 宋天锐 男 1931 年出生 研究员 矿物学 岩石学 沉积学

中图分类号 P571 **文献标识码** A

1 前言

大连金石滩震旦系十三里台组是一套由红色叠层石灰岩和灰绿色泥岩互层的地层; 在泥岩的化学分析中由于 $Ce > 100 \mu g/g$, 进一步由电子探针测试而发现了自生独居石, 并在《沉积学报》年予以报导^[1]; 据记载 F T Maksimovic 和 Gy Panto 在中生代卡斯特型铝土矿和镍矿中曾发现自生独居石^[2], 而在前寒武纪沉积岩中发现自生独居石在国内外尚属首例。本文是在国家自然科学基金的资助下, 继续对含自生独居石的泥岩进行了研究。发现泥岩中大多数粘土矿物已经改变为多硅白云母, 是一种特殊的泥岩。

2 泥岩的岩石特征

十三里台组的叠层石灰岩和泥岩都是经过强烈的构造运动倒转的, 据研究认为是中生代区域构造滑脱形成^[3,4], 因此, 在泥岩的显微结构中也能由云母类矿物排列和应力线表现出来。

2.1 结构和构造

主要造岩矿物为伊利石变成的云母类矿物(以多硅白云母居多, 少数为绢云母和绿泥石类片状矿物), 片状云母大小多为 0.01 mm \times 0.03 mm, 个别结晶较

大可达 0.04 mm \times 0.2 mm。断续状垂直层理应力线理密集分布, 线理约宽为 0.02 mm, 线理之间相距 0.2 mm ~ 0.3 mm。线理之间的条片状云母呈相对方向 60° ~ 90° 交角, 并呈棚状扭曲。偶可见拉分的石英细脉, 其延长方向与应力线理呈 20° 交角。在细脉中石英柱体约为 0.02 mm \times 0.06 mm, 一般与脉壁不垂直而呈 0 ~ 15° 交角, 反映了区域构造剪应力多期作用, 在石英细脉中保留为数不多的交代残余的云母类矿物。局部偶见赤铁矿脉, 最厚可达 3 mm, 一般 1 mm ~ 2 mm。自生独居石在云母基底中和赤铁矿脉中均可发现, 显然不是来自碎屑物。

2.2 造岩矿物

泥岩主要造岩矿物都是由非常细小的伊利石类粘土矿物转变而来, 岩石显微镜下很难判定类别, 经电子探针能谱、波谱分析和 X-射线衍射分析才能加以确认, 但是, 少量的副矿物和包裹体等, 只能在电子探针分析结果中判别出来。

由表 1 可知, 泥岩中 K_2O 和 SiO_2 的含量都非常突出, 超过了正常的伊利石和白云母, K_2O 含量 11.94%, 曾两次用等离子光谱反复检验, 证明分析结果无误。电子探针的能谱和波谱分析数据也证明泥岩富含 K_2O 的特点(图 1)。

¹ 国家自然科学基金项目(批准号: 40172044)资助

表 1 泥岩化学分析与多硅白云母电子探针分析结果与有关多硅白云母资料对比(%)

Table 1 Comparison of chemical analysis data of mudstone and electron probe analysis of mica in mudstone with related information of phengite(%)

		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	FeO	H ₂ O	CO ₂	BaO
泥岩岩石全分析		0.38	0.71	16.47	61.91	0.07	11.94	0.04	1.06	0.03	4.33	2.25	0.88	0.13	
电子探针能谱、波谱对	1	0.26	1.14	30.45	54.64	0.11	11.20		0.19			2.01			
	2	0.18	0.99	29.59	54.95	0.13	11.32	0.07	0.43		2.35				
泥岩中云母	3	0.01	1.82	29.44	53.44	0.08	10.38	0.01	0.68		4.14				
定点分析	4	0.24	1.23	32.42	47.56		11.25	0.10	0.20	0.05		1.82			
	5	0.04	1.18	32.78	46.27		9.86	0.18	0.94	0.09		6.01			
多硅白云母(引自文献 ^[5])		1.97	2.49	30.11	50.05		9.80		0.14	0.01	1.47	0.43	3.58		
	G2	0.17	2.73	25.87	48.55		10.90		0.44	0.07		6.21			
多硅白云母(选引自文献 ^[6])	ZG	0.16	3.72	24.46	50.91		10.99		0.54			4.37			
	28	0.03	3.95	21.74	52.23		9.80	0.06	1.09	0.08		5.51			
	E	0.08	6.10	22.62	53.64		11.26	0.02	0.98	0.03		0.28			
	D														

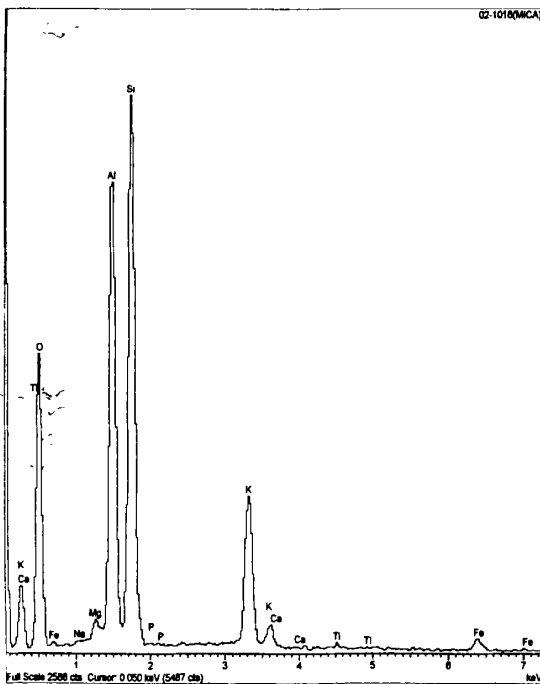


图 1 多硅白云母的电子探针能谱曲线

Fig.1 Electron probe analysis curve of phengite by energy spectrum

泥岩未经处理的原样经 X-射线衍射分析,也能说明泥岩的主要造岩矿物属白云母类而不是伊利石(表 2,图 2)。

3 泥岩中的自生独居石

泥岩中出现自生独居石是与泥岩中所含稀土元素

偏高有关,泥岩受到深部成岩作用和中生代构造作用的影响,出现多种晶体改变,现可观察到:非常细小的散点状(1~5 μm)、单针状(20 μm 土)、连晶状(30 μm 土)、晶簇状(20~60 μm)。这些晶体与在变质岩、岩浆岩和碎屑物中单斜晶系短柱状或浑圆状的独居石单晶体截然不同。

3.1 泥岩中的稀土元素

泥岩原样的稀土元素分析表现为富稀土元素特别是富轻稀土元素的特点(表 3,图 3)。

计算结果如下:

$$\Sigma\text{REE } 330.69, \text{ LREE}266.15, \text{ HREE } 64.54, \text{ La (N) / Yb (N) } 12.44, \delta\text{Eu } 0.75, \delta\text{Ce } 1.17.$$

根据表 3 分析结果所做曲线,泥岩样品与北美地台页岩(NASC),欧洲页岩(ES)和后太古代澳大利亚页岩(PAAS)相比较^[8],本文泥岩样品所含稀土元素较多,尤其是轻稀土元素异常突出,但是,总的稀土元素变化趋势包括 Eu 变化仍是保持一致的(图 3)。所不同的是几个计算值,泥岩样品的 La(N) / Yb(N) 为 12.44,大大高过其他三地。(NASC7.0, PAAS 9.2, ES8.4),此外,δCe1.17 也明显突出。

3.2 自生独居石

自生独居石在泥岩中的形成与泥岩富含稀土元素有关,电子探针波谱和能谱的分析结果说明:不仅单体的自生独居石(散点状和单针状)所含稀土元素含量不一致,即使是在一个晶簇状或连晶状的独居石个体之间,稀土元素含量也有差异,诸此特征都说明自生独居石也受到深成岩作用以及后期构造运动压力的影响(表 4,图 4)。

表 2 泥岩原样(1)与美国华盛顿苏丹盆地白云母(2)的 X-射线衍射分析数据对比表

Table 2 Comparison of X-ray diffraction analytic data of original mudstone sample (1) with American Sudan Basin muscovite (2)

(1) 大连多硅白云母泥岩		(2) 美国华盛顿苏丹盆地白云母 ⁽⁷⁾		(1) 大连多硅白云母泥岩		(2) 美国华盛顿苏丹盆地白云母 ⁽⁷⁾	
I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)
		> 100	9.969	10.2	2.3809	8	2.384
19.8	9.950			4.5	2.2489		
5.9	7.1524						
28.5	4.9797	53	4.991	4.3	2.2002	5	2.254
3.9	4.8059			8.9	2.1461	4	2.222
		19	4.460			4	2.197
12.5	4.4655			14.7	2.1277	12	2.136
3.3	4.2962			65.3	1.9939	47	1.999
3.8	4.2497			9.4	1.9692	7	1.966
9.0	3.8764	10	3.873	6.1	1.7279	2	1.885
9.1	3.7264			5.5	1.6861		
25.4	3.4920	8	3.596	11.4	1.6613	10	1.654
100.0	3.3223	> 100	3.331	18.5	1.6453	3	1.614
19.7	3.1954	10	3.110			3	1.638
26.4	2.9844			9.4	1.5227	2	1.551
19.0	2.8586	16	2.844	15.1	1.5018	6	1.521
16.6	2.7882					11	11.502
15.2	2.5874	15	2.598	6.0	1.4522		
		27	2.564	13.7	1.3509		
30.4	2.5614	11	2.499	11.7	1.3380		
14.3	2.4925			6.7	1.2933		
8.8	2.4552	7	2.457	7.3	1.2478		

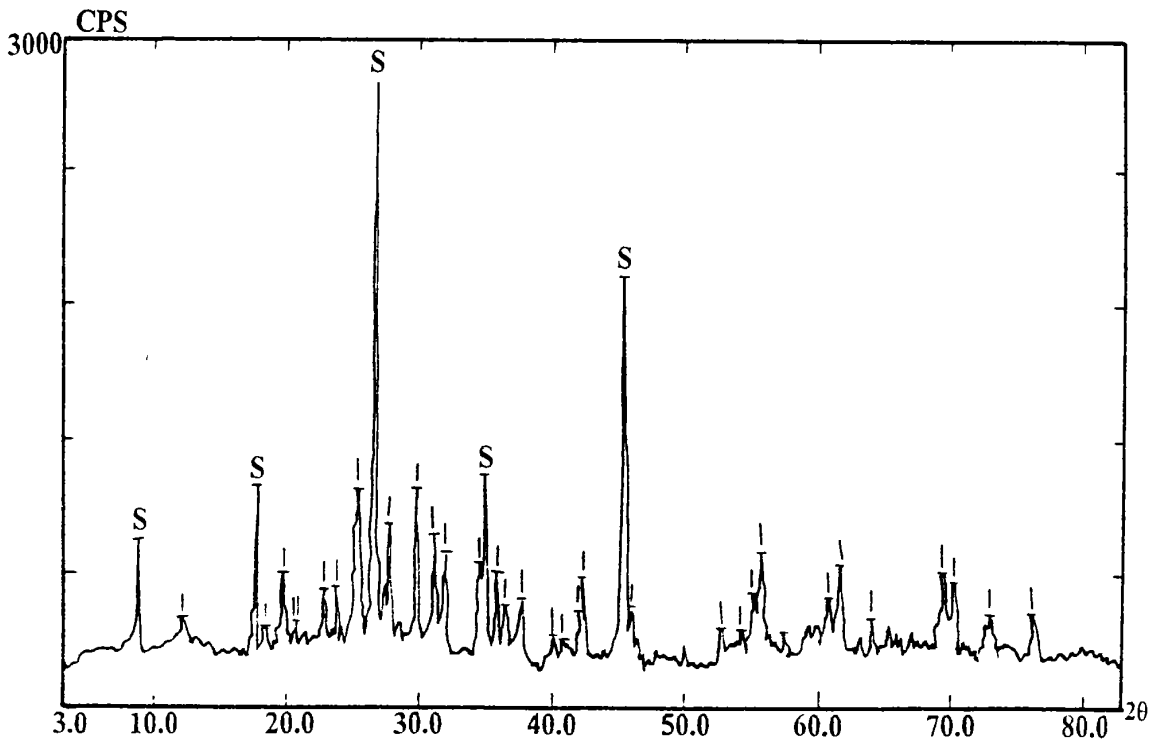


图 2 泥岩原样的 X-射线衍射曲线(S: 云母特征峰值)

Fig. 2 X-ray diffraction curve of original mudstone sample (S: characteristic peaks of mica)

表 3 泥岩的稀土元素分析数据($\mu\text{g/g}$)

Table 3 Analytical data of rare earth elements of mudstone ($\mu\text{g/g}$)

稀土元素	分析值	球粒陨石化值	稀土元素	分析值	球粒陨石化值
La	57.22	241.43	Ce	130.80	213.73
Pr	13.05	200.77	Nd	54.21	116.08
Sm	8.89	58.76	Eu	1.99	34.31
Gd	7.30	35.52	Tb	1.29	34.49
Dy	6.56	25.83	Ho	1.23	21.73
Er	3.55	21.45	Tm	0.51	20.00
Yb	3.30	19.41	Lu	0.46	18.11
Y	34.31		Sc	6.03	

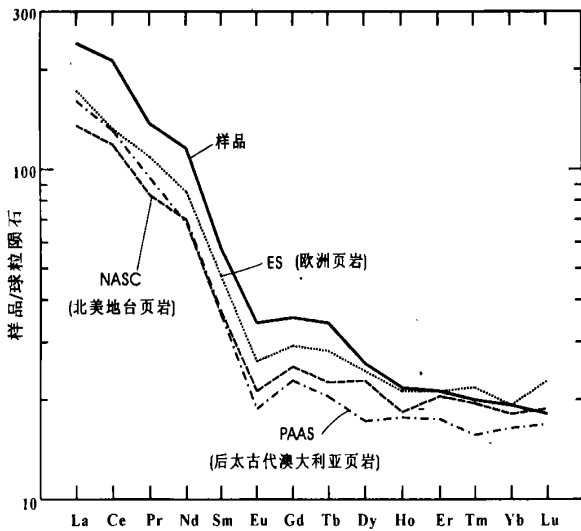


图 3 泥岩样品稀土元素变化与北美地台页岩 (NASC)、欧洲页岩 (ES) 和后太古代澳大利亚页岩 (PAAS) 对比曲线

Fig. 3 Comparison curves of rare earth elements of mudstone samples with North American platform Shale (NASC), European Shale (ES), and Post Archean Shale of Australia (PAAS)

4 结论和讨论

(1) 大连金石滩震旦系十三里台组与红色叠层石灰岩互层的灰绿色泥岩是一种罕见的特殊泥岩—富钾、富稀土的多硅白云母泥岩。

(2) 泥岩中自生独居石具散点状、单针状、晶簇状和连晶状特征, 不同于岩浆岩、变质岩和碎屑物中短柱状、浑圆状的独居石晶体。

(3) 泥岩富含稀土元素为自生独居石的形成创造了有利形成条件。

(4) 多硅白云母的形成和独居石发育受到深成岩作用和构造运动压力的影响。

(5) 华北元古宙岩石含稀土元素较高已有多处报导^[9,10,11], 在这些地层中寻找自生独居石并以 U、Th—Pb 法进行同位素地质测年提供了希望, 当前最先进的离子探针 (SHRIMP) 可以发挥作用。

(6) 华北地台北缘巨型稀土矿床⁴/白云鄂博矿床的成因争论^[12,13], 也可由这些元古宙富稀土地层广泛进而探索矿源层问题。

表 4 晶簇状和连晶状自生独居石的电子探针波谱分析

Table 4 Electron probe analytical data of authigenic monazite by wave spectrum

样品	成分	Ce ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	P ₂ O ₅	ThO ₂	Pr ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	UO ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO
		晶簇状	1018(1)	33.28	9.52	17.26	30.04	2.73	3.12	2.01	0.59	0.19	0.34
	1018(2)	25.88	6.92	22.50	29.36	3.16	3.80	4.57	1.61	0.21	0.05	0.49	0.49
连晶状	02- 1018(1)	27.20	6.81	22.01	26.01	0.94	5.56	5.60	2.41	0.81		0.44	
	02- 1018(2)	27.04	6.26	22.74	29.46	1.29	4.00	3.86	2.88	0.39		1.07	

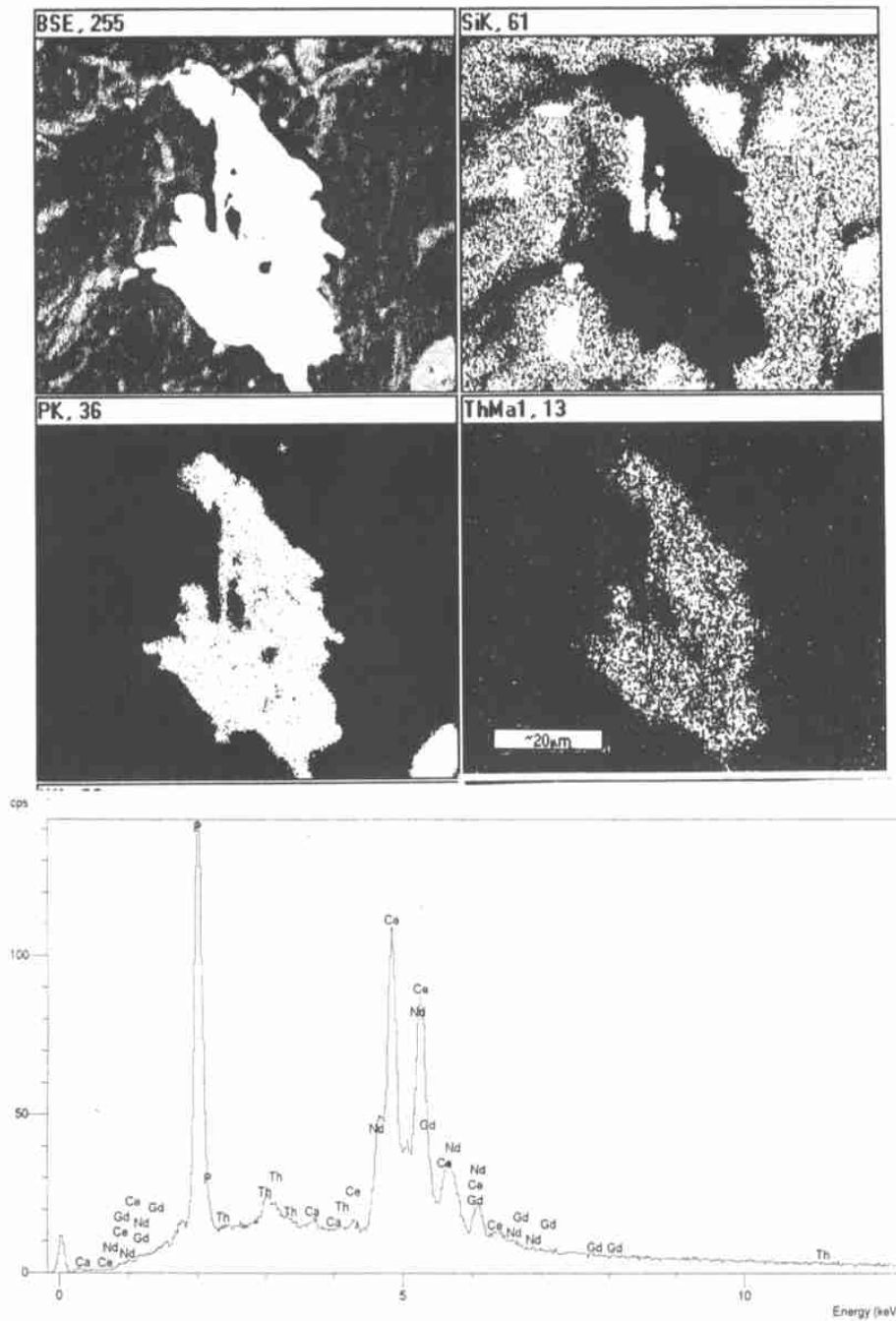


图4 泥岩中自生独居石背散射电子像(上)与能谱曲线(下)

Fig. 4 Back scattered image of authigenic monazite in mudstone(upper) and energy spectrum curve (lower)

致谢 本文所列电子探针波谱分析数据由周剑雄同志完成,电子探针能谱分析由陶淑凤同志完成, X^4 射线分析由潘家华同志完成,岩石全分析和稀土元素分析由国家地质实验测试中心完成,谨此一并致谢!

参考文献(References)

1 宋天锐. 大连地区前寒武纪沉积岩中发现自生独居石及其意义[J]. 沉积学报, 1999, 17: 663~ 667 [Song Tianrui. Discovery of authigenic rare earth mineral Monazite in Precambrian sedimentary rock of Dalian

area and its significance [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1999, 17 (Supp): 663~ 667]

2 Maksimovic Z T, Panto G Y. Authigenic rare earth minerals in karst-bauxite and karst nickel deposits[A]. In: Jense A P, Wall F, Williams C T, eds. Rare earth minerals, chemistry, origin and ore deposits[C]. Chapman and Hall, 1996. 257~ 279

3 乔秀夫, 宋天锐, 李海兵等. 辽宁半岛南部震旦系下寒武统成因地层—附大连金石滩海岸国家风景区旅游导游[M]. 北京: 科学出版社, 1996. 1~ 174 [Qiao Xiufu, Song Tianrui, Li Hailbing *et al.* Genetic stratigraphy of the Sinian and Lower Cambrian Strata in Shouth Liaoning Povince—Guide Book of National Scenic Area of Jinshitan Beach

- [M]. Beijing: Science Press, 1996. 108~ 127]
- 4 许志琴, 崔军文. 大陆山链变形构造动力学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1996. 123~ 126[Xu Zhiqing and Chui Junwen. Tectonic dynamics of continental mountain chains deformation[M]. Beijing: Metallurgical Industrial Press, 1996. 108~ 127]
 - 5 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. 660, 700, 726, 754[Institute of Geology and Mineral Deposits, CAGS. Microscopic determination tables of transparent minerals[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1977, 660, 700, 726, 754]
 - 6 李任伟, 孙枢, 李忠等. 高压—超高压岩石对合肥盆地侏罗系沉积的贡献[J]. 岩石学报, 2002, 18(4): 526~ 530[Li R W, Sun S, Li Z, *et al.* Contribution of High-pressure and ultrahigh-pressure rocks to the Jurassic sedimentation in Hefei basin[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 18(4): 526~ 530]
 - 7 任磊夫. 粘土矿物与粘土岩[M]. 北京: 地质出版社, 1992. 230~ 238[Ren Leifu. Clay minerals and mudstones[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1992. 230~ 238]
 - 8 Taylor S R, Mellenan S M. The continental crust: its composition and evolution[M]. London: Blackwell, Scientific Publication, 1985. 9~ 140
 - 9 和政军. 辽宁中元古代—中生代泥质岩稀土元素地球化学[J]. 地球化学, 1988, (2): 129~ 135[He Zhengjun. REE geochemistry of middle Proterozoic Mesozoic Pelites in Liaoning Province[J]. *Geochemistry*, 1998, (2): 129~ 135]
 - 10 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[Song Tianrui, Zhao Zhen, Wang Changyao, *et al.* Proterozoic sedimentary rocks in North China[M]. Beijing: Scientific Technological Publishing House, 1991. 166~ 184]
 - 11 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, 1988, (4): 31~ 37[Chang Liancheng, Lou Dengrong, Wang Shourong, *et al.* Geology and geochemistry of Lamproite in Datong area, Shanxi Province[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 1998, 18(4): 31~ 37]
 - 12 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[Bai G and Yun Z X. Investigation on geological features and origin of Baiyun Obo mineral deposits[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1996. 36~ 38]
 - 13 Drew L J Qingrum M, Weijuns S. Baiyun Obo iron-rare-earth-niobium deposits, Inner Mongolia, China[J]. *Lithos*, 1990, 16: 43~ 65

A K and REE Rich and Authigenic Monazite-bearing Phengite Mudstone

SONG Tian-rui ZHANG Qiao-da WAN Yu-sheng

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

Abstract A paper entitled discovery of authigenic monazite in Precambrian sedimentary rock of Dalian area and its significance has been issued in the《Acta Sedimentologica Sinica》(1999). After that we have got financial support for continuing study by the Chinese National Natural Scientific Foundation (No. 40172044). This paper introduces the new achievements of the mudstone study as follows: (1) characteristic chemical composition: K_2O 11.94%, Al_2O_3 16.47%, SiO_2 61.91%; REE 330.69 $\mu g/g$, LREE 266.15 $\mu g/g$, Ce 130.80 $\mu g/g$; $La(N)/Yb(N)$ 12.44, δEu 0.75, δCe 1.17; (2) the main rock-forming mineral composition is phengite, which is determined by electron probe analysis of energy spectrum and wave spectrum methods and compared with X-ray diffraction curve. The phengite was altered from illite by influence of deep diagenesis and Mesozoic thrust tectonic movement; (3) the authigenic monazite was also suffered by the diagenetic and tectonic influences showing in the crystal form types such as scattered mini-grains, single needle-like crystal, aggregate of crystals and connected crystals, etc. The size of authigenic monazite crystals is from 1 to 60 μm , which are quite different from the short monoclinic prism taken from metamorphic, magmatic rocks or clastic placers. According to above, this paper concludes that the mudstone is a K and REE rich one, which created favorable inner-outside environment for authigenic monazite formation. Meanwhile this paper emphasized on that the wide spread Proterozoic strata in North China might contain many REE-rich beds with authigenic monazite to be used for U, Th-Pb isotopic timing study. It is proposed that the REE-rich beds might be the mineral source of the huge rare earth mineral deposits of the Baiyun Obo along the margin of North China platform.

Key words authigenic monazite, Phengite mudstone, Precambrian Sinian, U, Th-Pb isotopic, timing, Dalian