

# 贵州马依勘探区凝灰岩和 Tonsteins 元素 地球化学特征研究

侯贤旭, 唐跃刚, 王 聪, 高伟程, 魏 强

中国矿业大学(北京) 地球科学与测绘工程学院, 北京 100083

**摘 要:**运用 X 射线荧光光谱(XRF)、X 射线衍射(XRD)、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)等方法,对贵州马依勘探区晚二叠世煤系地层基性凝灰岩和 tonsteins 的矿物学和地球化学特征进行了研究。结果表明,Tonsteins 和凝灰岩中黏土矿物以高岭石为主,锐钛矿和黄铁矿在所有样品中普遍存在。Nb、Ta、Zr、Hf、REE 等微量元素富集,LREE 和 REE 分馏程度高。原始地幔标准化的不相容元素蜘蛛网图与洋岛玄武岩(OIB)相似,推测形成基性凝灰岩和 tonsteins 的火山灰是地幔柱衰退期的产物,Nb/Ta 比值表明存在大陆地壳或岩石圈的混染作用。Sr 表现出现明显的负异常,这主要是由于斜长石分离结晶造成的, Eu 负异常不明显,反映了岩浆中  $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$  有着较高的比值。

**关 键 词:**晚二叠世;凝灰岩;tonsteins;地幔柱;贵州

中图分类号:P595 文献标志码:A 文章编号:1007-2802(2014)03-0377-07 doi:10.3969/j.issn.1007-2802.2014.03.012

## Geochemistry of Tuffs and Tonsteins from the Mayi Exploration Area, Guizhou, China

HOU Xian-xu, TANG Yue-gang, WANG Cong, GAO Wei-cheng, Wei Qiang

School of Geosciences and Surveying Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China

**Abstract:** Mineralogical tuffs and geochemical characteristics of the late Permian mafic tuffs and tonsteins were studied by X-ray fluorescence (XRF), powder X-ray diffraction (XRD), and inductively-coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The results show that clay minerals in most tuffs and tonsteins are dominated by kaolinite. Mafic tuffs and tonsteins have high contents of anatase, and are enriched in pyrite due to the seawater influences. Trace elements, like Nb, Ta, Zr, Hf, and REEs, are enriched in tuffs and tonsteins, and the fractionation between light and heavy REEs is distinct. The primitive-mantle normalized spider-diagrams are generally similar to the ocean island basalt (OIB), which indicates that the volcanic ash forming tuffs and tonsteins could originate from a waning activity of the plume, furthermore, the ratio of Nb/Ta suggests a contamination from continental crust or lithosphere. All spider-diagrams showed negative anomalies of Sr, which could be related to plagioclase fractionation. The lack of negative Eu anomalies of most samples reflects a high  $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$  ratio in the magmas.

**Key words:** Late Permian; tuffs; tonsteins; mantle plume; Guizhou

近年来的研究发现,在中国西南地区晚二叠世煤系地层中 Zr、Hf、Nb、Ta、REE 等微量元素异常富集。在贵州西部煤中 Nb 的均值为 14.34(64 个样)(Dai *et al.*, 2005)。Dai 等(2008)研究表明,云南砚山煤田晚二叠世 M9 号煤层,也富集 Nb、Zr

等微量元素,Nb 的平均含量为 20.1  $\mu\text{g/g}$ ,并认为 Nb、Y、Zr、 $\text{TiO}_2$  主要来源于沉积物源区——越北古陆。Dai 等(2011)对重庆松藻矿区晚二叠世煤系地层研究时指出,高场强元素 Nb、Ta、Zr、Hf 及 REE 富集于碱性 tonsteins 和基性凝灰岩中,在碱性 ton-

收稿日期:2013-05-28 收到,2013-07-26 改回

基金项目:国家自然科学基金项目(40930420/D0208);煤炭资源与安全开采国家重点实验室自主课题(SKLCRSM10B01);贵州省国土资源厅公益性基础性地质勘查项目(黔财建 2012-389)

第一作者简介:侯贤旭(1988—),男,硕士研究生,研究方向:元素地球化学。E-mail: houxu2008hx@163.com.

通讯作者简介:唐跃刚(1958—),男,博士生导师,研究方向:煤岩学、煤地球化学。E-mail: tyg@vip.163.com.

steins 中 Nb 的均值达 480  $\mu\text{g/g}$ ; 酸性 tonsteins 中 REE 和高场强元素含量都很低。另外, 松藻矿区煤中的 Nb、Ta 含量也很高, 各煤层的 Nb 的丰度在 23.8~68.8  $\mu\text{g/g}$  (Dai *et al.*, 2010a), 并认为煤层中富集的不相容元素在很大程度上来源于基性凝灰岩, 少部分来自康滇古陆。Zhuang 等 (2012) 对四川华蓥山晚二叠世煤的地球化学研究表明, 煤中大部分微量元素十分富集, Zr、Nb、Ta、W 的含量是中国煤中平均值的 6~9 倍, Hf 和 REE 为中国煤平均值 2~3 倍, 所有样品中 Nb 的最大值、最小值、平均值分别为 117  $\mu\text{g/g}$ 、61  $\mu\text{g/g}$  和 89  $\mu\text{g/g}$ , 并认为 Zr、Nb、Y、REE 两两之间有着较大相关系数, 这些元素可能赋存在重矿物中, 比如锆石或都其它含 Nb 的重矿物, 并且指出这些矿物或岩屑主要起源于峨眉山玄武岩或碱性火山灰。Dai 等 (2010b) 在 2010 描述了中国西南滇东晚二叠世的煤系地层中存在一种新型的 Nb(Ta)-Zr(Hf)-REE-Ga 稀有多金属沉积类型, 并认为这种沉积类型主要受控于火山作用。本文讨论了贵州盘县马依二井田晚二叠世煤系地层凝灰岩、tonsteins 的地球化学特性及其成因分析。

## 1 地质背景与样品测试

马依勘探区划分为马依片区 (1984 年后称为马依东勘探区)、司寨片区 (1984 年后称为马依西勘探区), 井田位于贵州省六盘水市盘县特区东南部, 隶属贵州省六盘水市盘县大山镇、马依镇、忠义乡管辖。据钻孔揭露勘查区地层, 自下而上有: 二叠系中统茅口组 ( $P_2m$ ), 上统峨眉山玄武岩组 ( $P_3e$ )、龙潭组 ( $P_3l$ ), 三叠系下统飞仙关组 ( $T_1f$ )、永宁镇组 ( $T_1yn$ ) 和第四系 (Q)。井田含煤地层为二叠系上统龙潭组 ( $P_3l$ ), 厚度 234~299 m, 平均 265 m, 含煤 20~35 层。在龙潭组的底部有一层灰白色的基性凝灰岩层, 与玄武岩不整合接触。在钻孔样品鉴定和野外岩性描述时, 这层凝灰岩层经常被描述为铝土岩或铝土质泥岩 (中国煤田地质总局, 1996)。

本次研究的所有样品均采自马依勘探区龙潭组, 其中钻孔 3024 (马依西) 5 个样和钻孔 2102 (马依东) 6 个样, 共计 11 个样 (表 1)。用 X 射线荧光光谱 (XRF) 对煤中常量元素含量进行测定, 包括 P、Na、Mg、Al、Si、K、Ca 和 Fe, 最低检测限为 0.001%; 用粉末 X 射线衍射仪 (XRD) 测定样品中的矿物组成; 运用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 对 44 种微量元素进行测定。以上测试均在核工业北京地质研究院完成, 所有分析样品均破碎并研磨到 200 目。

表 1 采样情况

Table 1 List of tonsteins and tuff samples

样品编号	岩性	深度/m
J3204-6	碳质泥岩	660.85
J3204-8	碳质泥岩	661.04
J3204-9-0	凝灰岩	712.2
J3204-10	凝灰岩	712.34
J3204-11	凝灰岩	713.99
J2102-2	碳质泥岩	698
J2102-3	碳质泥岩	672.8
J2102-4	碳质泥岩	672.8
J2102-5	碳质泥岩	672.8
J2102-6	碳质泥岩	703.53
J2102-9	凝灰岩	704.46

## 2 结果与讨论

### 2.1 矿物学特征

利用 XRD 得到的主要矿物组成已在表 2 列出, 结果表明 tonsteins 以及凝灰岩主要矿物为黏土矿物 (以高岭石和蒙脱石为主), 其次为黄铁矿、锐钛矿、石英、菱铁矿、白云母, 个别样见方解石、钠长石、磁绿泥石。具体而言, tonsteins 的高岭石和蒙脱石平均含量分别为 58.7% 和 28.2%, 而凝灰岩中蒙脱石平均含量相对较小 (6.7%), 蒙脱石主要由基性火成岩在碱性环境中风化而成, 也有的是海底沉积的火山灰分解后的产物。所以, 凝灰岩在形成时受较强海水作用, 另外, 凝灰岩中黄铁矿平均含量 (7.2%) 要比 tonsteins 要高出一倍 (3.6%) 也能说明这一点。锐钛矿在所有样品中普遍存在, 锐钛矿是  $\text{TiO}_2$  的低温同质多相变体, 在 800~900 $^{\circ}\text{C}$  可以转变为金红石 (高学东和王佩华, 2008); 经 X 射线衍射分析, 凝灰岩中未发现金红石; 在火山灰蚀变凝灰岩中, 锐钛矿主要属于微细粒型的独立矿物, 主要被硅酸盐矿物或碳酸盐矿物包裹, 锐钛矿可能由陆源碎屑通过长期风化成矿作用, 含钛物质经过风化聚集形成的锐钛矿来 (聂爱国等, 2011)。另外, 凝灰岩中锐钛矿平均含量 (5.6%) 要比 tonsteins (1.5%) 中高, 推测是玄武岩风化产物的混入。

### 2.2 常量元素分析

从表 3 中我们可以看到 tonsteins 的烧失量含量为 14%~22%, 均值为 17.41%; 凝灰岩的烧失量为 6.45%~9.87%, 均值为 8.01%。烧失量表征了样品加热分解的气态产物和有机质含量的多少, 含量的不同能在一定程度上反映沉积环境的不同, 高的烧失量说明 tonsteins 处于含有机物较多的环境 (比如沼泽环境)。

表 2 XRD 分析的半定量结果

Table 2 Semiquantitative results of X-ray diffraction analyses for tonsteins and tuffs

%

样品编号	黄铁矿	菱铁矿	锐钛矿	白云母	绿泥石	高岭石	石英	蒙脱石	方解石	钠长石	磁绿泥石
J3204-6	7.1	0.8	0.8	2.8	4.1	56.1		27.4			
J3204-8	4.3	1.2	1.7	3.6	0.4	71.2		17.5			
J2102-2	1.2	0.4	2.2	5.2		41.8		48.3			
J2102-3	2.7	0.8	1.4	2.3	1.7	80.9	2.4	7.1			
J2102-4	1.8	0.2	0.9	4.1		40.9	9.8	40.9			
J2102-5	3.4	1.0	2.7		3.0	70.1	2.1	16.3		1.1	
J2102-6	4.8	0.4	1.1	3.0		50.1		40.1			
均 值	3.6	0.7	1.5	3.5	2.3	58.7	4.8	28.2			
J3204-9-0	9.2	0.1	4.5	5.3	4.2	60.2	4.2	10.7			1.7
J3204-10	6.3	2.2	6.5	1.1	2.2	70.5	5.4	2.8	4.3		0.9
J3204-11	4.3	1.1	7.1	1.9	1.4	72.4	6.5	6.4			
J2102-9	8.8	0.4	4.2	2.3	3.6	70.4	2.4	6.9	1.4		
均值	7.2	1.0	5.6	2.7	2.9	68.4	4.6	6.7			

表 3 马依勘探区基性凝灰岩和 tonsteins 常量和微量元素含量

Table 3 Major and trace elements in mafic tuffs and tonsteins in Mayi

%

元素	J3204-6	J3204-8	J2102-2	J2102-3	J2102-4	J2102-5	J2102-6	J3204-9-0	J3204-10	J3204-11	J2102-9
SiO <sub>2</sub>	25.73	17.29	41.70	44.50	39.11	48.08	38.88	28.75	30.64	36.77	38.19
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.11	13.03	25.63	13.93	22.22	26.46	17.82	25.20	24.77	20.60	28.31
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.28	37.79	5.13	9.62	9.38	1.30	12.10	28.33	30.88	23.19	8.56
MgO	0.96	1.21	0.46	1.39	0.98	0.49	0.41	1.05	1.19	1.54	0.12
CaO	0.81	0.89	0.59	4.51	1.09	0.43	0.84	0.31	0.79	1.00	0.21
Na <sub>2</sub> O	0.86	0.74	1.40	1.63	2.83	2.45	0.99	0.27	0.18	0.24	0.72
K <sub>2</sub> O	4.26	2.62	3.38	1.47	1.37	2.03	2.92	2.59	2.27	2.42	6.65
MnO	0.65	0.89	0.03	0.17	0.05	0.01	0.08	0.05	0.06	0.22	0.02
TiO <sub>2</sub>	6.81	5.20	4.98	3.29	5.65	3.93	3.36	5.78	3.99	4.53	5.99
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.33	0.12	0.14	0.34	0.46	0.18	0.44	0.17	0.54	0.50	0.08
LOI	15.19	19.85	16.20	18.39	16.25	14.00	22.00	6.83	6.45	8.89	9.87
Li	21.00	26.20	44.00	49.30	109.00	128.00	35.10	67.80	58.00	31.90	19.00
Be	0.76	0.91	3.92	2.05	3.07	4.29	3.98	1.37	0.97	1.96	1.39
Se	48.60	33.00	44.60	25.30	45.10	40.70	33.60	49.80	49.00	40.10	65.40
V	417.00	547.00	501.00	312.00	547.00	502.00	364.00	757.00	576.00	288.00	420.00
Cr	146.00	126.00	159.00	145.00	107.00	78.70	142.00	131.00	62.10	59.80	99.10
Co	8.40	16.60	47.00	48.50	43.80	29.10	51.70	17.00	56.30	71.30	14.70
Ni	16.80	33.50	61.20	52.40	38.40	38.20	59.30	34.00	65.10	124.00	64.50
Cu	57.60	68.90	208.00	132.00	348.00	310.00	176.00	106.00	11.00	218.00	118.00
Zn	33.10	30.80	191.00	166.00	245.00	215.00	151.00	78.10	95.30	371.00	26.50
Ga	40.30	30.90	54.60	24.00	46.70	53.00	36.10	45.60	43.00	32.70	47.00
Rb	112.00	68.90	122.00	52.00	54.90	82.30	104.00	69.50	61.30	62.60	186.00
Sr	146.00	72.80	427.00	357.00	454.00	512.00	391.00	97.40	110.00	155.00	192.00
Y	11.50	11.60	80.70	46.00	74.90	58.30	87.60	16.50	20.60	41.60	17.10
Nb	86.60	63.10	140.00	62.40	96.60	97.10	94.80	81.80	49.80	43.60	63.60
Mo	0.56	5.71	4.06	2.07	2.77	1.30	3.34	0.57	0.57	0.58	1.51
Cd	0.15	0.15	0.55	0.27	0.48	0.47	0.41	0.25	0.12	0.26	0.18
In	0.19	0.16	0.21	0.15	0.19	0.20	0.16	0.25	0.20	0.12	0.18
Sb	0.32	0.80	0.69	0.28	0.20	0.22	0.58	0.11	0.06	0.09	0.28
Cs	2.31	1.74	85.60	1.84	3.37	6.25	53.90	2.41	1.62	3.30	20.60
Ba	168.00	114.00	518.00	508.00	684.00	843.00	376.00	158.00	125.00	173.00	408.00
Ta	6.28	4.40	9.45	4.39	7.14	7.17	6.84	5.91	3.65	3.09	4.86
W	1.11	0.74	2.54	1.12	1.62	1.79	2.15	0.94	0.67	0.58	0.54
Re	0.03	0.02	0.04	0.02	0.04	0.03	0.04	0.01	0.01	0.03	0.00
Tl	0.17	0.40	0.36	0.12	0.15	0.15	0.33	0.12	0.06	0.12	0.41
Pb	11.10	14.70	14.40	7.45	12.60	9.12	17.80	3.69	3.45	3.09	11.80

续表 3

元素	J3204-6	J3204-8	J2102-2	J2102-3	J2102-4	J2102-5	J2102-6	J3204-9-0	J3204-10	J3204-11	J2102-9
Bi	0.20	0.18	0.17	0.18	0.16	0.27	0.21	0.18	0.15	0.06	0.10
Th	12.30	9.43	23.80	10.50	16.20	19.40	18.80	11.40	6.93	5.74	9.17
U	2.64	1.80	8.02	3.72	3.86	4.20	9.44	3.38	2.48	1.84	2.04
Zr	687.00	511.00	1028.00	557.00	899.00	867.00	889.00	690.00	407.00	376.00	551.00
Hf	18.30	13.60	30.30	14.00	23.00	24.80	22.30	18.40	10.80	9.82	14.20
La	50.10	16.40	120.00	63.40	107.00	107.00	113.00	30.40	53.70	56.90	95.90
Ce	90.10	33.30	237.00	130.00	214.00	222.00	214.00	57.50	92.80	106.00	214.00
Pr	11.20	4.17	30.60	16.40	28.40	29.30	27.70	7.57	11.00	12.90	20.50
Nd	43.10	16.90	124.00	67.30	126.00	118.00	108.00	31.40	48.00	60.10	79.00
Sm	7.25	3.46	23.90	12.30	27.20	21.10	19.60	5.73	9.23	15.30	11.80
Eu	1.36	0.92	4.52	3.46	7.23	4.34	4.27	1.25	3.69	5.57	2.47
Gd	4.60	2.81	17.10	10.80	22.40	13.40	16.30	4.16	8.25	13.40	7.66
Tb	0.66	0.48	3.17	1.87	3.44	2.47	2.81	0.67	1.10	2.02	1.02
Dy	3.06	2.45	17.80	9.49	17.30	13.20	16.10	3.85	5.27	9.86	4.86
Ho	0.47	0.44	3.01	1.71	2.84	2.24	3.12	0.70	0.76	1.49	0.71
Er	1.51	1.38	8.68	4.76	7.95	6.28	8.84	2.09	2.00	3.72	1.86
Tm	0.21	0.21	1.18	0.67	1.15	0.96	1.32	0.29	0.25	0.44	0.25
Yb	1.68	1.51	7.81	4.13	6.94	5.61	7.89	2.15	1.74	2.70	1.73
Lu	0.24	0.20	1.11	0.61	1.02	0.81	1.16	0.32	0.26	0.36	0.22
ΣREE	215.53	84.63	599.88	326.90	572.87	546.71	544.11	148.08	238.05	290.76	441.98
LREE	203.11	75.15	540.02	292.86	509.83	501.74	486.57	133.85	218.42	256.77	423.67
HREE	12.42	9.48	59.86	34.04	63.04	44.97	57.54	14.23	19.63	33.99	18.31
Nb/Ta	13.79	14.34	14.81	14.21	13.53	13.54	13.86	13.84	13.64	14.11	13.09
L/H	16.35	7.93	9.02	8.60	8.09	11.16	8.46	9.41	11.13	7.55	23.14
(La/Yb) <sub>N</sub>	20.98	7.64	10.81	10.80	10.84	13.42	10.07	9.95	21.71	14.82	38.99
(La/Sm) <sub>N</sub>	4.22	2.89	3.06	3.15	2.40	3.09	3.52	3.24	3.55	2.27	4.96
(Gd/Lu) <sub>N</sub>	2.40	1.70	1.90	2.19	2.70	2.03	1.73	1.60	3.91	4.58	4.29
Eu/Eu*	0.68	0.88	0.66	0.91	0.88	0.74	0.72	0.75	1.28	1.17	0.75
Ce/Ce*	0.86	0.93	0.90	0.93	0.90	0.92	0.88	0.87	0.86	0.89	1.09
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.35	1.33	1.63	3.19	1.76	1.82	2.18	1.14	1.24	1.78	1.35
TiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.36	0.40	0.19	0.24	0.25	0.15	0.19	0.23	0.16	0.22	0.21
Ga/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.11	2.37	2.13	1.72	2.10	2.00	2.03	1.81	1.74	1.59	1.66

注：L/H=LREE/HREE；Eu/Eu\* = 2Eu<sub>N</sub>/(Sm<sub>N</sub>+Gd<sub>N</sub>)；Ce/Ce\* = 2Ce<sub>N</sub>/(La<sub>N</sub>+Pr<sub>N</sub>)。

常量元素的氧化物以 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、为主,其次为 TiO<sub>2</sub>。由于 TiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 不容易被风化,所以 TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的比值经常被用来指示物源。Dai 等(2011)结合前人研究认为 TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 值在 0.02~0.08 之间为碱性 tonsteins;小于 0.02 为酸性 tonsteins;大于 0.10 为基性 tonsteins 或者是凝灰岩,并指出不同的比值反映了不同的岩浆来源。本次研究的样品 TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比值均大于 0.10(图 1),tonsteins 0.15~40,均值为 0.25,属基性 tonsteins;凝灰岩的 TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比值为 0.16~0.23,均值为 0.21,属基性凝灰岩。tonsteins 和凝灰岩的 TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比值相当接近,推测它们有相似的岩浆来源。Tonsteins 和凝灰岩中 Ti 的主要载体为锐钛矿,从表 2 和表 3,我们可以看出 XRF 的测试结果和 XRD 的半定量结果相一致,XRF 的测得所有样品 TiO<sub>2</sub> 的含量在 3.69%~6.81%,均值为 4.86%;而 XRD 所测得的含 Ti 矿物主要是锐钛矿,并没有检

测到金红石。

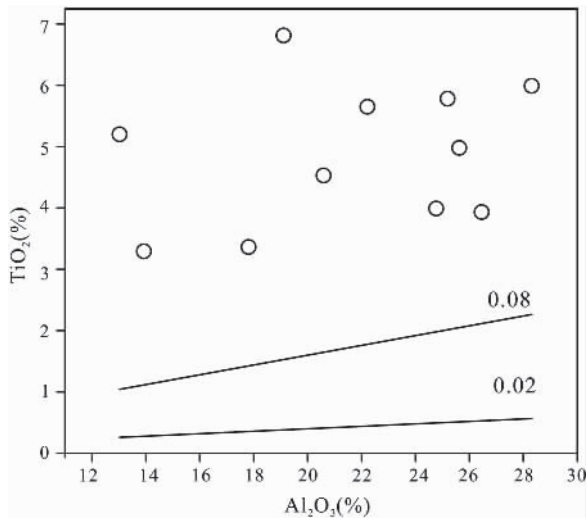


图 1 样品 TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分布图  
Fig.1 Plot of TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for all samples

### 2.3 微量元素

尽管凝灰岩和 tonsteins 遭受了不同程度的风化和淋溶作用,但是由于不相容元素,尤其是高场强元素(Nb、Ta、Zr、Hf)和稀土元素(REE)不可溶性,在岩石受到风化或变质作用,这些元素很少迁移,可用于研究凝灰岩和 tonsteins 的起源。

图2为对凝灰岩和 tonsteins 不相容元素进行原始地幔标准化的蜘蛛网图。从图2A、2B中可以看出凝灰岩的蜘蛛网图与洋脊玄武岩(MORB)有很大差异,却与洋岛玄武岩(OIB)总体特征较为接近,这与 Xiao 等(2004)对高钛( $\text{TiO}_2 > 2.5\%$ )峨眉山玄武岩的研究一致。一般认为 OIB 起源于地幔柱,这样我们推测所研究的凝灰岩也是地幔柱成因。也就是说源于地幔柱的岩浆从地面喷出后形成了峨眉山高钛玄武岩,当火山作用强度减小(后期),溢流岩浆规模减小,这时相应的火山灰落到浅海环境形成凝灰岩,如果沉积环境是沼泽相的话,则形成 tonsteins,这也解释了为什么 tonsteins 和凝灰岩的蜘蛛网图也有一定的相似性(图2C、2D)。

从图2可以看出,所有样品中 Sr、Ba 存在明显的异常,与 OIB 相比较, Sr 的异常更为明显,这也是与 OIB 的最大区别。Dai 等(2011)在研究重庆松藻

矿区时,也发现了同样的现象,并认为基性凝灰岩中大离子亲石元素(Cs、Rb、Ba、Sr)的亏损主要是由于这些元素受到地面淋溶作用的影响。然而在我们的样品中 Cs、Rb 并不亏损,所以淋溶作用并不能很好的解释 Ba、Sr 的亏损。由于凝灰岩和 tonsteins 有着火山灰来源,这样它们的岩石学和地球化学特性与岩浆岩一样还受到多种因素的共同控制,包括地幔温度、岩石圈厚度、岩浆成分、地壳混染和岩浆分离结晶作用。由于长石组分是 Sr 的主要捕获体(刘红涛等,2002; Bédard, 2006),这样 Sr 的负异常很可能是由于斜长石的分离结晶作用造成的。表4给出了 Cs、Rb、Ba、Sr 在不同矿物中的分配系数,对于玄武岩而言, Sr 在斜长石中的分配系数为 2.7( $> 1$ ),表现出一定的相容性,如果存在大量的斜长石分离结晶作用,岩浆中的大部分 Sr 被斜长石捕获,从而导致形成玄武岩和火山灰的岩浆 Sr 亏损。Ba 在斜长石中的分配系数为 0.33,虽然表现为不相容性,但与 Cs(0.026)、Rb(0.007)相比,还是有量级的差别。当有大量斜长石分离时,还是有相对较多的 Ba 被斜长石捕获,不会导致形成凝灰岩和 tonsteins 的岩浆 Cs、Rb 的亏损。

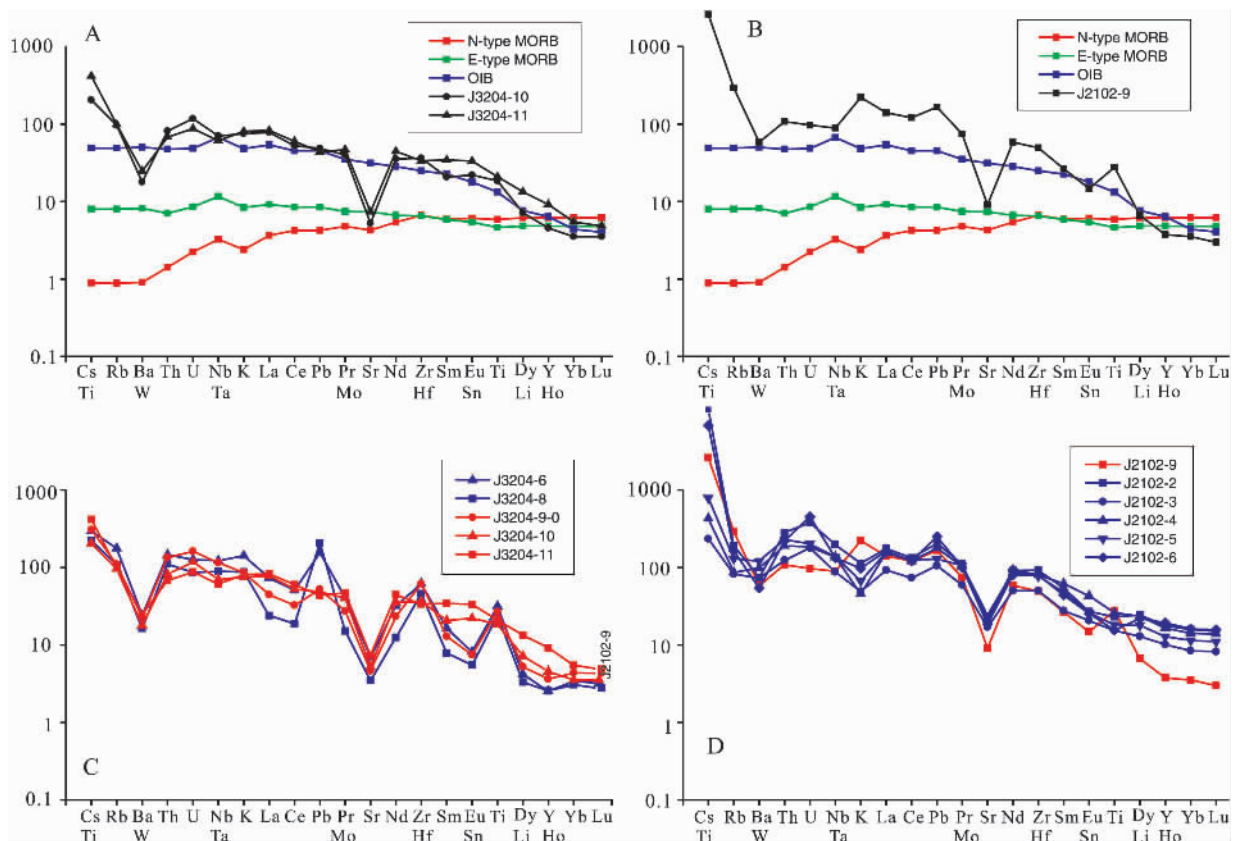


图2 原始地幔标准化的不相容元素蜘蛛网图(标准化数据引自 Sun and McDonough, 1989)

Fig. 2 Primitive mantle normalized spider diagrams for incompatible elements(normalized values are from Sun and McDonough, 1989)

表 4 玄武岩中不同矿物的元素分配系数

Table 4 Mineral-melt partition coefficients for basalts

元素	橄榄石	斜方辉石	单斜辉石	斜长石	尖晶石	石榴子石
Rb	0.000044	0.0033	0.025	0.007	0.437	
Sr	0.000063	0.0068	0.157	2.7	0.0099	0.184
Cs	0.0015	0.0039	0.026	0.026		
Ba	0.0000034	0.0067	0.0022	0.33	0.0007	0.282

注:本表数据来自罗林森等(2000)。

Nb、Ta 均属高场强元素,它们具有相同的电价和相似离子半径和负电性。它们是地球化学性质非常相似的元素对,在地质过程中表现出非常相似的化学行为,Nb/Ta 比值在多种地质体系,包括其岩浆体系中基本保持恒定,成为判别源区物质的重要地球化学指标之一(Green,1995)从表 2 可以看出,所研究样品 Nb、Ta 平均含量分别为 79.95  $\mu\text{g/g}$  和 5.74  $\mu\text{g/g}$ 。据统计,中国基性岩 Nb 和 Ta 的均值分别为 19  $\mu\text{g/g}$  和 1.1  $\mu\text{g/g}$ (1060 个样)(迟清华和鄢阳才,2007)。尽管 Nb 在凝灰岩和 tonsteins 中大量富集,但是 XRD 并没有测出铌的矿物,Nb、Ta 可能被黏土矿物吸附(Zhou *et al.*,2000)。

大量研究表明,C1 型球粒陨石的 Nb/Ta 值为 17.3~17.6,代表了地球的平均值,洋岛玄武岩(OIB)为 17.8,大陆地壳明显较低,为 12.3(表 5)。经表 2 可计算凝灰岩和 tonsteins 的 Nb/Ta 值在 13.09~14.84 之间,均值为 13.89,明显低于 OIB,推测这是由于地幔柱与地壳相互作用造成的。

表 5 陨石和地球中 Nb/Ta 值

Table 5 The ratio of Nb/Ta in the Earth

项目	Nb/Ta	资料来源
C1 型球粒陨石	17.6~17.3	Sun <i>et al.</i> ,1989
原始地幔	17.5	McDonough and Sun,1995
硅酸盐地球	17.8	McDonough and Sun,1995
亏损地幔	15.5	Rudnick <i>et al.</i> ,2000
大陆地壳	12.3	Rudnick <i>et al.</i> ,2000
洋岛玄武岩	17.8	Sun and McDonough,1989
N-MORB	17.7	Sun and McDonough,1989
E-MORB	17.7	Sun and McDonough,1989

基性凝灰岩和 tonsteins 的 REE 含量在 84.63~599.88  $\mu\text{g/g}$ (表 2),平均值为 364.50  $\mu\text{g/g}$ ,轻稀土元素(LREE)含量在 75.15~540.02  $\mu\text{g/g}$ ,均值为 331.09  $\mu\text{g/g}$ ,重稀土元素(HREE)含量在 9.48~63.04  $\mu\text{g/g}$ ,平均值为 33.41  $\mu\text{g/g}$ ,LREE/HREE 和(La/Yb)<sub>N</sub> 的均值分别为 10.98  $\mu\text{g/g}$  和 15.46  $\mu\text{g/g}$ ,REE 的分配模式图明显向右倾斜(图 3),这表明 LREE 和 HREE 分馏程度高。大部分样品 Eu 的负异常并不明显,少数样品出现 Eu 的正异常,由于二价的 Eu 可以被斜长石和钾长石所容纳,而三价的 REE 却是不相容的,这可能反映了岩浆中  $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$  有着较高的比值,否则由于斜长石的分离结晶,必然会导致 Eu 的负异常。另外,每个钻孔样品中碳质泥岩与凝灰岩的分配模式的差别主要是由于物源物质的不同引起的,凝灰岩含有较多的火山灰沉积,而碳质泥岩主要是陆源碎屑和有机物沉积。

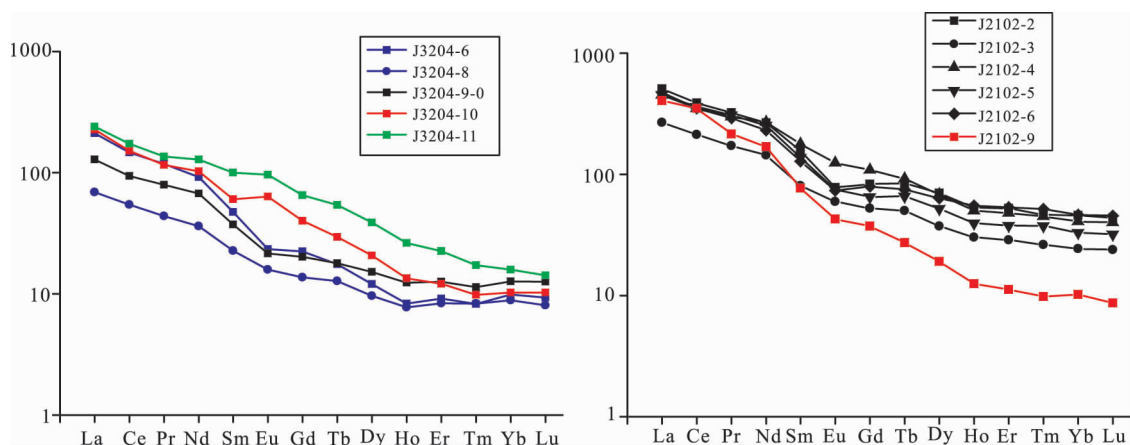


图 4 陨石标准化的 REE 分配模式图(标准化数据引自 Sun and McDonough, 1989)

Fig. 4 Chondrite-normalized rare earth element patterns(normalized values are from Sun and McDonough, 1989)

### 3 结 论

(1)Tonsteins 和凝灰岩以黏土矿物为主,黏土矿物以高岭石为主;锐钛矿在所有样品中普遍存在;由于受到海水的影响,黄铁矿含量普遍较高。

(2)样品中富集 Nb、Ta、Zr、Hf、REE 等元素,LREE 和 REE 分馏程度高,LREE 相对富集;Sr 表现出明显的负异常,推测是斜长石分离结晶造成的;Eu 负异常不明显,部分样品出现轻微的正异常,反映了岩浆中  $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$  有着较高的比值。



(3)形成基性凝灰岩和 tonsteins 的火山灰可能是地幔柱衰退期的产物, Nb/Ta 值明显低于 OIB, 这是受大陆地壳或岩石圈的混染作用造成的。

致谢:成文过程得到贵州省煤田地质局易同生总工、洪源进副总工、曹志德处长以及中国矿业大学(北京)代世峰教授的帮助和指导, 在此一并致谢。

#### 参考文献 (References):

- Bédard J H. 2006. Trace element partitioning in plagioclase feldspar [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 70 (14): 3717—3742.
- Dai S F, Chou C L, Yue M, Luo K L, Ren D Y. 2005. Mineralogy and geochemistry of a Late Permian coal in the Dafang Coalfield, Guizhou, China: influence from siliceous and iron-rich calcic hydrothermal fluids[J]. *International Journal of Coal Geology*, 61 (3-4): 241—258.
- Dai S F, Ren D Y, Zhou Y P, Chou C L, Wang X B, Zhao L, Zhu X W. 2008. Mineralogy and geochemistry of a superhigh-organic-sulfur coal, Yanshan Coalfield, Yunnan, China: Evidence for a volcanic ash component and influence by submarine exhalation [J]. *Chemical Geology*, 255 (1-2): 182—194.
- Dai S F, Wang X B, Chen W M, Li D H, Chou C L, Zhou Y P, Zhu C S, Li H, Zhu X W, Xing Y W, Zhang W G, Zou J H. 2010a. A high-pyrite semianthracite of Late Permian age in the Songzao Coalfield, southwestern China: Mineralogical and geochemical relations with underlying mafic tuffs[J]. *International Journal of Coal Geology*, 83 (4): 430—445.
- Dai S F, Wang X B, Zhou Y P, Hower J C, Li D H, Chen W M, Zhu X W, Zou J H. 2011. Chemical and mineralogical compositions of silicic, mafic, and alkali tonsteins in the late Permian coals from the Songzao Coalfield, Chongqing, Southwest China [J]. *Chemical Geology*, 282 (1-2): 29—44.
- Dai S F, Zhou Y P, Zhang M Q, Wang X B, Wang J M, Song X L, Jiang Y F, Luo Y B, Song Z T, Yang Z, Ren D Y. 2010b. A new type of Nb (Ta)-Zr(Hf)-REE-Ga polycrystalline deposit in the late Permian coal-bearing strata, eastern Yunnan, southwestern China: Possible economic significance and genetic implications[J]. *International Journal of Coal Geology*, 83 (1): 55—63.
- Green T H. 1995. Significance of Nb/Ta as an indicator of geochemical processes in the crust-mantle system[J]. *Chemical Geology*, 120 (3): 347—359.
- McDonough W F, Sun S S. 1995. The composition of the Earth[J]. *Chemical Geology*, 120 (3): 223—253.
- Rudnick R L, Barth M, Horn I, McDonough W F. 2000. Rutile-bearing refractory eclogites: Missing link between continents and depleted mantle[J]. *Science*, 287 (5451): 278—281.
- Sun S S, McDonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes [J]. *Geological Society, London, Special Publications*, 42 (1): 313—345.
- Xiao L, Xu Y G, Mei H J, Zheng Y F, He B, Pirajno F. 2004. Distinct mantle sources of low-Ti and high-Ti basalts from the western Emeishan large igneous province, SW China: Implications for plume-lithosphere interaction [J]. *Earth Planetary Science Letters*, 228(3-4): 525—546.
- Zhou Y P, Bohor B F, Ren Y L. 2000. Trace element geochemistry of altered volcanic ash layers (tonsteins) in Late Permian coal-bearing formations of eastern Yunnan and western Guizhou Provinces, China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 44 (3-4): 305—324.
- Zhuang X G, Su S C, Xiao M G, Li J, Andrés A, Querol X. 2012. Mineralogy and geochemistry of the Late Permian coals in the Huayingshan coal-bearing area, Sichuan Province, China [J]. *International Journal of Coal Geology*, 94: 271—282.
- 迟清华, 鄢明才. 2007. 应用地球化学元素丰度数据手册[M]. 北京:地质出版社.
- 高学东, 王佩华. 2008. 锐钛矿的用途简介[J]. *矿床地质*, 27(4): 539—540.
- 刘红涛, 孙世华, 刘建明, 翟明国. 2002. 华北克拉通北缘中生代高锆花岗岩类:地球化学与源区性质[J]. *岩石学报*, 18(3): 257—274.
- 罗林森, 杨学明, 杨晓勇, 陈双喜. 2000. 岩石地球化学[M]. 合肥:中国科学技术大学出版社.
- 聂爱国, 张竹如, 亢庚, 田亚洲, 祝明金. 2011. 贵州首次发现残坡积型锐钛矿地质特征研究[J]. *贵州大学学报(自然科学版)*, 28 (3): 41—44.
- 中国煤田地质总局. 1996. 黔西川南滇东晚二叠世含煤地层沉积环境与聚煤规律[M]. 重庆:重庆大学出版社.