

铜陵鸡冠石银金矿区龙头山组大理岩稀土元素地球化学特征*

REE Characteristics of T₂l Marble in Jiguanshi District, Tongling, Anhui

王训成¹ 姜章平¹ 姚孝德¹ 蒙义峰² 徐文艺² 杨竹森² 曾普胜²

(1 安徽省地矿局 321 地质队, 安徽 铜陵 244033; 2 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037)

Wang Xuncheng¹, Jiang Zhangping¹, Yao Xiaode¹, Meng Yifeng², Xu Wenyi², Yang Zhusen²
and Zeng Pusheng²

(1 No.321 Geology Team, BGMR of Anhui Province, Tongling 244033, Anhui, China; 2 Institute of Mineral Resources, CAGS, Beijing 100037, China)

摘 要 铜陵地区三叠系龙头山组(T₂l)白云质灰岩经岩浆热力作用变质形成大理岩,随着MgO的活化迁移,稀土元素重新分配。

关键词 大理岩 稀土元素

岩石在变质过程中稀土元素是否迁移是解决变质岩原岩恢复的关键问题之一。目前这方面的研究尚处资料积累阶段(王中刚等, 1989; Cullers et al., 1974)。安徽铜陵鸡冠石矿区三叠系龙头山组(T₂l)不同类型大理岩的对比研究表明,白云质灰岩大理岩化过程中,稀土元素发生了明显的活化迁移并进行了重新分配。

1 地质概况

三叠系龙头山组(T₂l)地层在铜陵地区广泛发育,厚度 200~250 m。以白云质灰岩为主,其次为薄-中厚层灰岩、白云岩和含石膏白云岩,属泻湖相沉积。含化石 *Clomospira sp.* (球旋虫)、*Unionites sp.* (蚌形蛤)、*Bakevella sp.* (贝英蛤)等,其形成时代为中三叠世早期,大致相当于安尼锡克阶。T₂l与其下伏分水岭组(T₂f)整合,与上覆黄马青组(T₃h)呈角度不整合。

T₂l白云质灰岩经岩浆热动力变质作用后形成大理岩,在鸡冠石矿区广泛出露(图1)。

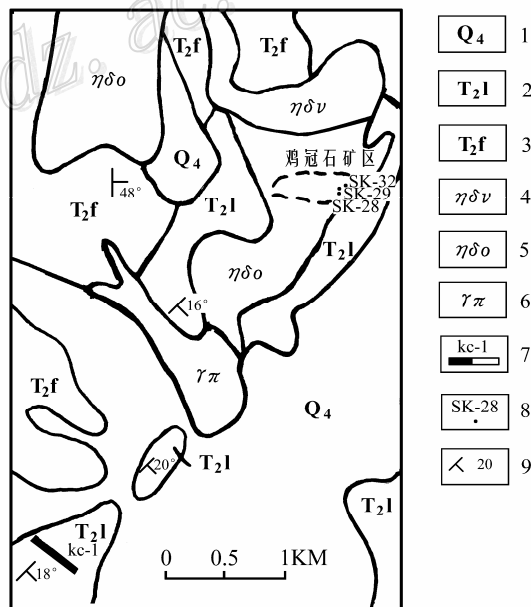


图1 鸡冠石矿区地质示意图

- 1—第四系; 2—龙头山组白云质灰岩及大理岩; 3—分水岭组灰岩;
4—辉石二长闪长岩; 5—石英二长闪长岩; 6—花岗闪长斑岩;
7—刻槽取样点; 8—大理岩钻孔取样点; 9—地层产状

本次研究采集的样品分两类。一类为沉积岩样品,选择了远离侵入岩未变质地区的主要岩性段地表刻槽取样(图1)。另一类为变质岩样品,选择岩体附近,受岩浆热力作用强烈,变质明显的白云质大理岩,为钻孔岩心取样,取样位置见图2。SK-32、SK-28、SK-29都代表大理岩,样品无矿化。

*本文得到地调项目(2001100000040)的资助

第一作者简介 王训成,男,1954年生,硕士,高工,从事金属矿物学及矿床学。

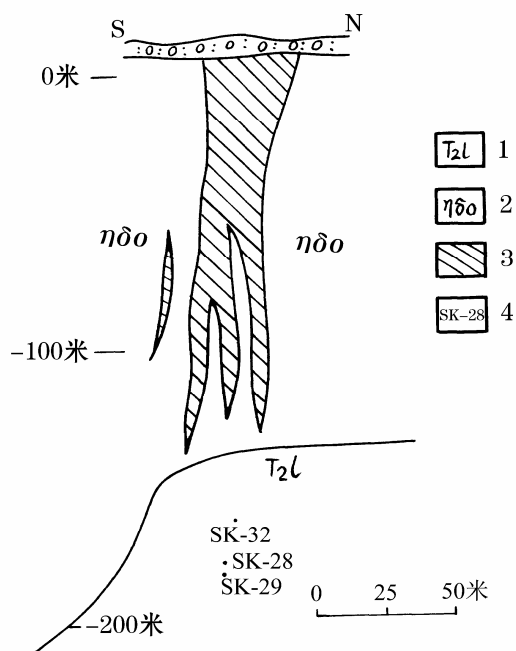


图2 样品采集地质剖面示意图

1—龙头山组大理岩；2—石英二长闪长岩；3—鸡冠石 S-Ag-Au 矿体；4—采样点

样品经粉碎加工, 进行全岩稀土元素定量测定。采用碱熔, EGDA-三乙醇胺提取, 阳离子交换树脂交换, 以美国 JARRELL-ASH1100 系列 (MARK III) ICP-ATOMCOMP 电感耦合等离子光谱仪测定。稀土元素浓度大于球粒陨石 5 倍的测试相对误差小于 10%, 元素浓度为球粒陨石 5~1 倍的测试相对误差小于 30%, 元素浓度低于球粒陨石的测试误差在 50%±。测试工作由江苏省地矿局中心实验室完成。

3 岩石稀土元素变异特征

铜陵地区 T_2l 白云质灰岩与国内外其他地区的碳酸盐地层相对比有一些特点。稀土总量 $\Sigma REE = 12.599 \times 10^{-6}$, 介于英国碳酸盐岩平均值 49×10^{-6} (Haskin et al., 1962)、俄罗斯地台 77×10^{-6} (王中刚等, 1989) 及中国西藏 10.5×10^{-6} (赵振华等, 1985) 之间, 属于正常的海洋化学沉积岩类型。但是, 本区 T_2l 白云质灰岩轻、重稀土比值 $\Sigma LREE / \Sigma HREE = 17.05$, 明显偏高。作为稀土元素分馏程度衡量标准的 $(La/Yb)_{CN} = 10.5$, 明显高于国内外同类地层的变化范围 3.7~7.9。相比之下, 本区 T_2l 白云质灰岩重稀土明显亏损。 $\delta Eu = 0.454$, $\delta Ce = 2.68$, 铕元素强烈亏损, 而铈元素强烈富集是本区 T_2l 白云质灰岩的又一特点。

在铈和铈元素的各种离子中, 离子电位大小为 $Ce^{4+} (+4.35) > Eu^{3+} (+3.16) > Ce^{3+} (+2.90) > Eu^{2+} (+1.83)$ 。在正常海水强氧化条件下, 铈元素形成 Ce^{4+} 络合物而溶于海水。在封闭、半封闭的海湾条件下, Ce^{4+} 优先于 Eu^{3+} 被还原成 Ce^{3+} 而沉淀。本区 T_2l 白云质灰岩形成于封闭、半封闭海湾条件, 从而造成铈元素强烈富集而铕元素强烈亏损。

表1 铜陵鸡冠石矿区三叠系龙头山组白云质灰岩及大理岩 REE 特征

样 品	$w_B/10^{-6}$									
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Ga	Tb	Dy	
龙头山组白云质灰岩 kc-1	1.6	8.3	0.33	1.4	0.24	0.034	0.22	<0.03	0.19	
大理岩 SK-32	6.076	12.256	1.427	5.341	1.370	0.739	1.431	0.224	1.228	
大理岩 SK-28	14.428	23.865	2.677	9.734	2.705	4.491	2.829	0.511	2.116	
大理岩 SK-29	4.810	9.121	1.067	3.729	0.867	0.426	0.838	0.136	0.659	

样 品	$w_B/10^{-6}$								$(La/Yb)_{CN}$
	Ho	Er	Yb	Lu	Y	ΔEu	δCe		
龙头山组白云质灰岩 kc-1	0.023	0.11	0.10	0.025	1.1	0.454	2.68	10.5	
大理岩 SK-32	0.188	0.454	0.363	0.064	5.71	1.36	0.951	11.01	
大理岩 SK-28	0.307	0.622	0.411	0.062	9.24	5.55	0.80	20.88	
大理岩 SK-29	0.118	0.252	0.216	0.059	3.12	1.70	0.84	13.18	

白云质灰岩经岩浆热动力变质形成大理岩, 岩石中稀土元素发生了明显变化。 ΣREE 由 12.599×10^{-6} 升高到 $20.00 \times 10^{-6} \sim 27.209 \times 10^{-6}$, δEu 值也从负异常 (0.454) 变为正异常 (1.36~5.55), δCe 由正异常 (2.68) 变为负异常 (0.80~0.95)。轻、重稀土比值降低, 说明重稀土具有更大的增长幅度。

在稀土元素的球粒陨石标准化组成模式 (图 3) 中, T_2l 大理岩中稀土配分为平缓右倾模式, 铕元素富集、铈元素亏损, 与 T_2l 白云质灰岩形成鲜明对比, 说明在变质前后岩石中铕和铈元素都发生了明显的变化。

表 2 鸡冠石矿区龙头山组 (T₂l) 白云质灰岩、大理岩化学成分表

岩石	SiO ₂	CaO	MgO	MnO	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	FeO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	S	△	Σ
白云质灰岩 kc-1	3.26	33.99	15.98	0.04	0.04	0.78	0.00	1.27	0.037	0.116	0.03			55.541
大理岩 sk-28	3.82	52.38	0.79	0.03	0.00	0.75	0.13	0.92	0.01	0.24	0.00	0.39	40.79	100.25

样品测试由安徽省地质矿产局 321 地质队实验室完成。

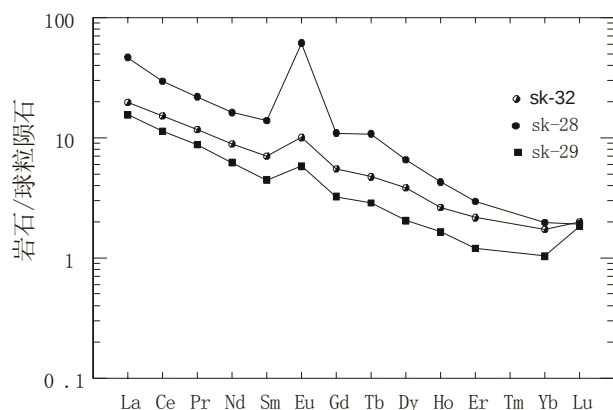


图 3 鸡冠石矿区大理岩稀土配分曲线

4 岩石化学成分特征

本文测定的 T₂l 白云质灰岩、大理岩化学成分列于表 2, 岩石变质过程中化学成分发生了明显变化。白云质灰岩中 w(CaO) 33.99%, 变质后形成大理岩 w(CaO) 52.38%, 已接近纯净的方解石 (w(CaO) 56.03%)。白云质灰岩中 w(MgO) 15.98%, 大理岩中 w(MgO) 仅为 0.79%, 其含量大幅度下降, 几乎损失完全。伴随着岩石中 MgO 含量的降低, TiO₂ 明显降低, w(FeO)+w(Fe₂O₃) 略有降低。但是作为岩石主要化学成分的总量, 从白云质灰岩的 55.513% 到大理岩的 59.07%, 说明在岩石热变质作用过程中挥发性组分的散失及相对稳定性组分的浓缩富集。

5 成因探讨

加热白云石可以在 780℃ 和 920℃ 形成两个吸收谷 (王濮等, 1978), 分别代表了 MgCO₃ 菱镁矿和 CaCO₃ 方解石的分解温度。在 p_{CO₂}=1 atm 条件下菱镁矿和方解石的分解温度 (王濮等, 1978) 分别是 700℃ 和 825℃。在 p_总=1~2 kbar 的低压条件下 (贺同兴等, 1980), 含石英的钙质岩石中白云石在 410℃ 分解并与其他组分作用生成滑石, 释放 CO₂, 而方解石则一直稳定存在。当地层中含 H₂O 且 p_总=1 kbar 条件下硅质白云质灰岩中的白云石 400℃ 条件下开始分解生成方解石、滑石并释放 CO₂, 而方解石稳定存在于 600℃ 以上 (贺同兴等, 1980), 本区 T₂l 白云质灰岩中 w(SiO₂) 为 3.26%。所以, 在白云质灰岩的热变质作用过程中, MgCO₃ 优先分解, 与 S、Fe 等成矿元素一起活化迁移。CaCO₃ 残留原地, 重结晶形成大理岩。

在碳酸盐岩地层中, 钙和镁主要赋存于方解石和白云石中, 分别具六次和九次配位, Ca²⁺ 离子半径 1.06 Å, Mg²⁺ 离子半径 0.78 Å。在高温强化条件下, 铈主要以 Eu³⁺, 铈主要以 Ce⁴⁺ 离子存在, 其离子半径分别为 0.947 Å 和 0.87 Å。Eu³⁺ 因其相近似的离子半径与 Ca²⁺ 完全类质同象, 在岩石热变质作用过程中主要残留原地形成大理岩。Ce⁴⁺ 也因其相近似的离子半径与 Mg²⁺ 亲合伴随 MgO 活化迁移。所以在大理岩中铈元素大幅度浓缩富集, 而铈元素大幅度亏损。稀土元素从 La 到 Lu, 随着原子序数的增加, 元素的还原能力减弱, 元素正 3 价离子的离子电位逐渐升高, 形成碳酸盐络合物的能力依次增强, 在碳酸盐岩岩石发生热变质作用过程中活化迁移的能力递减, 从而改变了岩石中轻、重稀土元素的浓度比值。

6 结 论

在相对还原的泻湖条件下能够沉积形成铈元素富集 (δCe>1) 型白云质灰岩。在本区 T₂l 白云质灰岩的大理岩化过程中, 由于岩石化学成份中部分元素发生了明显的活化迁移, 稀土元素也发生了活化迁移, 而造成大理岩中 ΣREE 升高, δEu 出现强烈正异常。

参 考 文 献

- 贺同兴, 等. 1980. 变质岩石学. 北京: 地质出版社. 57~146.
 王 濮, 等. 1978. 系统矿物学 (下册). 北京: 地质出版社. 358~P378.
 王中刚, 等. 1989. 稀土元素地球化学. 北京: 科学出版社. 252~286.
 赵振华, 等. 1985. 西藏南部聂拉木—岗巴地区奥陶系—志留系沉积地层. 稀土元素地球化学, (2): 123~133.
 Cullers R L, et al. 1974. Rare earth elements in Silurian pelitic schists from N W Maine. Geochim. et Cosmochim. Acta, 38: 389~400.
 Haskin L A and Gehl M A. 1962. The rare-earth distribution in sediments. J. Geophys. Res., 67: 2537~2541.