

文章编号:1000-4734(2007)03-0351-09

## 钾质斑脱岩的研究进展

周明忠<sup>1,2</sup>, 罗泰义<sup>1</sup>, 黄智龙<sup>1</sup>, 龙汉生<sup>1,2</sup>, 杨勇<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

**摘要:**从矿物学、地球化学两个方面对钾质斑脱岩的研究进展进行综合评述。矿物学研究表明,钾质斑脱岩为岩浆成因,由粘土矿物与非粘土矿物组成,粘土矿物以伊-蒙混层矿物和伊利石为主,非粘土矿物包括原生斑晶矿物和次生矿物。钾质斑脱岩的矿物学研究有助于地层对比难题的解决,亦将促进古大陆再造研究。钾质斑脱岩及斑脱岩的主量元素数据统计结果显示,钾质斑脱岩以相对富钾为特征, $K_2O$ 含量一般大于3.5%。微量元素数据统计表明,钾质斑脱岩的微量元素以Th、U的明显富集为特征,同时均具有负Eu异常并缺乏负Ce异常。通过对早寒武世、奥陶纪及志留纪的钾质斑脱岩的微量元素特征进行对比研究,认为不同时期钾质斑脱岩的微量元素与REE的配分模式表现出不同的特征,尤其是Nb/Y、Th/U等微量元素比值及 $(La/Yb)_N$ 、 $(La/Sr)_N$ 、 $(Gd/Yb)_N$ 、 $\delta Eu$ 和 $\delta Ce$ 等稀土元素参数的差异明显。经对比,初步判定滇东石岩头组底部钾质斑脱岩与遵义石岩头组钾质斑脱岩可能不属于同一期火山活动的产物。

**关键词:**钾质斑脱岩;岩石术语;地球化学

**中图分类号:**P584;P588.12 **文献标识码:**A

**作者简介:**周明忠,男,1975年生,博士研究生,主要从事钾质斑脱岩研究。

地质历史时期的火山灰沉降在不同的沉积环境中将被改造成不同的产物。通常,海相的碱性环境下火山灰蚀变首先形成以蒙脱石为主的斑脱岩(Bentonite)<sup>[1]</sup>,随着进一步的成岩作用及变质作用,原来的斑脱岩转变为以富含伊-蒙混层矿物(I-S混层矿物)和伊利石为特征的钾质斑脱岩(K-bentonite或Potassium bentonite)<sup>[2-4]</sup>;在陆相及海陆交互的酸性环境下(成煤环境),火山灰蚀变成以富高岭石为特征的高岭岩<sup>[5]</sup>(Tonstein)。可见,钾质斑脱岩或斑脱岩与高岭岩为同质异相的岩石,在火山灰地层学的范畴里具有同等重要的地质意义。关于钾质斑脱岩的术语并不统一,英文文献中被称为变斑脱岩<sup>[6]</sup>(Metabentonite)、蚀变火山灰层<sup>[7]</sup>(Altered volcanic ash bed)等。

国外对于钾质斑脱岩的研究较早并取得卓著的成果,Huff和Bergstrom<sup>[8]</sup>最早将钾质斑脱岩的术语引入中国的地质研究,尔后,中国学者<sup>[2-4]</sup>也开始了中国钾质斑脱岩的研究。比较而言,中国在钾质斑脱岩领域的研究还相当薄弱。钾质斑脱岩主要赋存于新生代之前的地层中,前人研究较

集中于古生代寒武纪至泥盆纪的钾质斑脱岩,而关于北美及欧洲奥陶纪钾质斑脱岩研究的成果最为显著。

中国学者在钾质斑脱岩的名称使用上亦不一致,有白泥层<sup>[9]</sup>、界线粘土层<sup>[10]</sup>、火山灰层及变斑脱岩或钾斑脱岩<sup>[4]</sup>等不同的名称。文献中出现钙质、斑脱岩(Ca-bentonite)和钠质斑脱岩(Na-bentonite)的术语<sup>[11-12]</sup>,从词的构成来看,似乎与钾质斑脱岩(K-bentonite)有相似之处,然而,前二者与钾质斑脱岩在成因意义上却相去甚远。它们的主要区别在于:①矿物组成不同,钙质斑脱岩和钠质斑脱岩的主要组成矿物分别为钙蒙脱石和钠蒙脱石,钾质斑脱岩则主要由I-S混层矿物和伊利石组成;②地质意义不同,钙质斑脱岩和钠质斑脱岩有两层含义,即存在人工的<sup>[11]</sup>和自然产出的<sup>[12]</sup>钙质斑脱岩和钠质斑脱岩,而钾质斑脱岩仅限于天然产出的纯粹地质意义上的岩石。由此可见,有关钾质斑脱岩的术语颇为混乱。造成这一局面的原因主要在于两个方面:其一,由于钾质斑脱岩层通常较薄,很容易被研究者所忽视;其二,钾质斑脱岩的主要矿物为粘土矿物,而粘土矿物的分类命名一直以来也没有统一。因此,这一实质上为同一岩性的岩石并没有正式的岩石术语,

有必要将它提升到一类岩石的高度并规范其术语,这便是钾质斑脱岩研究的重要意义之一。

另一方面,钾质斑脱岩研究对于地层年代学研究具有重要意义。由于相同层位钾质斑脱岩在沉积历史上的等时性以及空间分布上的广泛性,且普遍保存着锆石等可以获得精确绝对年龄的斑晶矿物,因此,钾质斑脱岩是获取地层绝对年龄的良好载体,主要反映在国际地层年表中用于断代的锆石年龄多数来源于钾质斑脱岩<sup>[13]</sup>。此外,钾质斑脱岩本身作为一种矿产资源,对其产出分布及正确鉴别亦具有重要意义。

本文的目的在于从矿物学、地球化学方面对钾质斑脱岩研究成果进行综合介绍,从而进一步加深对钾质斑脱岩术语、矿物组成及地球化学特征的认识。

## 1 矿物学研究

### 1.1 矿物成分

成因矿物学研究是探讨岩石成因的基础,对于钾质斑脱岩的成因研究亦不例外。前人关于钾质斑脱岩的矿物组成研究认为,其矿物成分可分为粘土矿物和非粘土矿物两部分。粘土矿物主要分布于粒径小于2 μm部分,非粘土矿物粒径则较大,可达数百微米。粘土矿物为火山灰物质中的玻璃质(如浆屑、玻屑等)经水解蚀变、成岩作用和/或低级变质作用形成,以I-S混层矿物和伊利石为主,此外,还包含绿泥石和高岭石等。非粘土矿物主要为岩浆喷发之前结晶的矿物、晶屑,在各种地质作用过程中性质稳定而得以保存下来,常由锆石、透长石、石英、磷灰石、独居石等斑晶矿物组成,另外,非粘土矿物还包括部分次生矿物,如次生的方解石。综合前人研究认为,伊利石-蒙脱石混层矿物及伊利石为钾质斑脱岩的特征矿物之一,而高温透长石、自形的石英-β等斑晶矿物能够为钾质斑脱岩的火成成因提供确凿的矿物学证据。

### 1.2 年代学研究

钾质斑脱岩作为地层中的等时界面,其年龄信息具有重要意义。由于钾质斑脱岩通常含有斑晶矿物、捕虏晶屑矿物及成岩作用形成的粘土矿物,因而能够提供多种年龄信息。已往的研究中,斑晶矿物锆石被广泛用于U-Pb定年<sup>[14]</sup>;黑云母斑晶用于K-Ar<sup>[15]</sup>和<sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar<sup>[16]</sup>定年,它们均能提供钾质斑

脱岩的就位年龄。虽然其它斑晶矿物(如磷灰石)及其中包裹体(如石英中的包裹体)的年代学研究目前未见报道,但从理论上可以预见这方面的研究能够为获得钾质斑脱岩的就位年龄信息提供更大的空间。Samson<sup>[17]</sup>利用钾质斑脱岩中的角闪石捕虏晶进行<sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar定年,从另一角度获得了岩浆源区的信息。随着伊利石分离技术及伊利石<sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar定年方法的日臻完善,获得钾质斑脱岩中伊利石的成岩年龄已经可行<sup>[18]</sup>。此外,Toulkeridis等<sup>[15]</sup>将美国东部奥陶纪钾质斑脱岩中粘土矿物部分以稀盐酸淋滤,再分别对淋滤残余粘土矿物及淋滤产物进行Sm-Nd定年,同时对钾质斑脱岩中黑云母进行K-Ar测年,目的在于用这种综合方法获得的年龄信息解释沉积盆地复杂的构造热演化过程。

综上所述,关于钾质斑脱岩的年代学研究主要是通过原生斑晶矿物获得钾质斑脱岩的就位年龄;通过捕虏晶屑矿物定年获取岩浆的源区信息;通过成岩矿物定年获得钾质斑脱岩的成岩年龄;通过综合方法获得综合的年龄信息。

### 1.3 地层对比研究

钾质斑脱岩研究为火山灰地层学研究的重要组成部分。在岩石相变复杂、古生物化石缺乏及化石存在穿时性时,地层对比问题会变得复杂。钾质斑脱岩层为等时界面,是局部、区域乃至跨板块地层对比的良好载体,对解决这一难题能够发挥重要作用,因此,钾质斑脱岩地层对比研究一直十分活跃。

钾质斑脱岩地层对比研究的历程是一个由定性向定量化发展的过程。最初为传统追踪方法,主要是利用钾质斑脱岩的物理性质和矿物组合的相似性进行对比,该方法由于自身的局限性而只能应用于局部尺度。随后发展为全岩化学对比,即利用钾质斑脱岩全岩微量元素组合的相似性作对比,在进行地层对比过程中,多变量判别分析方法被广泛运用<sup>[19-20]</sup>。最为典型的是Huff等<sup>[20]</sup>运用该方法将欧洲的Kinnekulle钾质斑脱岩与北美的Millbrig钾质斑脱岩进行对比,认为二者属共同火山活动引起的火山灰沉积,从而再造了Iapetus洋与Laurentia及Baltica在中奥陶世时期的相对位置。尽管运用全岩化学对比方法进行地层对比取得了一定的成就,但由于活动元素的蚀变给对比带来困难,而且当钾质斑脱岩层很薄时围岩引起的混染亦给对比带来问题,因此,该对比方法由于

本身的局限而受到新方法的挑战。

继而发展起来的对比方法为利用钾质斑脱岩中的斑晶矿物及保存于其中的熔体包裹体的化学成分和/或同位素组成进行地层对比。其依据为原生性质稳定的斑晶矿物常未发生蚀变或蚀变较弱,能够保存原始岩浆的信息,同一火山活动的岩浆晶出的斑晶,其化学成分和同位素组成应相似。研究表明,利用磷灰石的化学成分和 Sr、Nd 同位素组成可以对钾质斑脱岩进行有效对比<sup>[21]</sup>;黑云母斑晶在这方面的应用也是成功的,而且对 Huff 等<sup>[20]</sup>提出的跨板块对比模式构成有力的挑战<sup>[22]</sup>;利用石英中的熔体包裹体成分进行地层对比被证明是有效的<sup>[23]</sup>;由于锆石存在继承核,因而以其化学成分作为地层对比的尝试没有成功,但锆石中的 Sc 和 Yb 含量能够区分不同层位的钾质斑脱岩<sup>[21]</sup>。

尽管利用斑晶矿物作地层对比日益精细化,但在运用过程中存在的细节问题需要谨慎对待,如火山灰的搬运距离与粒度相关,粒度越小的矿物在同一风力条件下被搬运得越远,而早期结晶的矿物粒径大于晚期结晶的矿物,因而同一种矿物在这一岩浆演化过程中,结晶时间的先后会带来成分的变化,因此在作长距离地层对比时,斑晶的粒度因素不可忽视。

随着钾质斑脱岩地层对比研究的定量化,其对比成果更加可信,这就提高了跨板块地层对比的可信度,因此钾质斑脱岩地层对比研究将作为传统的古地磁学、古生物学研究之外对古大陆再造研究起促进作用的另一分支<sup>[17, 22]</sup>。

## 2 地球化学研究

### 2.1 主量元素

有学者<sup>[24]</sup>强调有必要厘定斑脱岩与钾质

斑脱岩的含义,以免导致二者岩石术语上的含混不清。在对文献中大量斑脱岩<sup>[1, 25-29]</sup>和钾质斑脱岩<sup>[2, 4, 7, 19, 30-39]</sup>的主量元素数据进行统计分析后,笔者认为其中的 K<sub>2</sub>O 含量具有鉴别意义(图 1,表 1)。斑脱岩的 K<sub>2</sub>O 含量一般低于 1%,平均值为 0.81%。在统计的样品中,只有极少数的几件样品 K<sub>2</sub>O 含量稍高(在 3%~3.5%之间),这可能是由于斑脱岩中混染了围岩中的钾长石所致,因而不具代表性。钾质斑脱岩的 K<sub>2</sub>O 含量明显高于斑脱岩,这与钾质斑脱岩以 I-S 混层矿物和伊利石为主的矿物组成是一致的。281 件钾质斑脱岩样品 K<sub>2</sub>O 含量的平均值为 6.65%,极少数几件样品因 K<sub>2</sub>O 含量较低(小于 3.5%)而与斑脱岩中 K<sub>2</sub>O 含量异常高的几件样品重叠(图 1),考虑到这几件钾质斑脱岩样品采集自钻孔,很可能遭受围岩混染而人为降低了 K<sub>2</sub>O 含量。在排除不具代表性样品数据的影响后,可以认为斑脱岩的 K<sub>2</sub>O 含量一般小于 1%,钾质斑脱岩的 K<sub>2</sub>O 含量一般大于 3.5%。

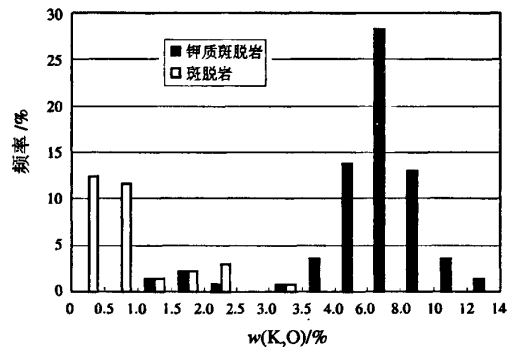


图 1 钾质斑脱岩与斑脱岩 K<sub>2</sub>O 含量分布柱状图 (数据引自文献[1-2, 4, 7, 19, 25-39])  
Fig. 1. Histogram showing the distribution of K<sub>2</sub>O contents in K-bentonite and bentonite.

表 1 不同时代典型钾质斑脱岩主量元素含量平均值 (w<sub>B</sub>/%)

Table 1. Average contents of major elements in typical K-bentonites of different ages

时代(样品数)	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sup>T</sup>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	LOI
遵义早寒武世石岩头组 <sup>[21]</sup> (13)	51.18	0.4	20.7	4.58	1.6	2.38	5.59	0.17	0.06	0.01	13.14
滇东早寒武世石岩头组底部 <sup>[4]</sup> (4)	53.03	0.38	24.52	2.74	0.74	3.24	5.76	0.08	0.14	0.02	
滇东早寒武世朱家菁组 <sup>[4]</sup> (5)	53.81	0.22	18.36	2.08	4.37	3.17	4.74	0.1	1.76	0.01	
北美中奥陶世 Deicke <sup>[31]</sup> (7)	56.87	0.41	20.53	2.19	3.02	2.59	4.59	0.66	0.12	0.02	8.66
北美中奥陶世 Millbrig <sup>[31]</sup> (8)	53.98	0.49	21.96	3.51	2.31	2.64	5.08	0.72	0.13	0.02	8.21
欧洲中奥陶世 Kinnekulle <sup>[31]</sup> (31)	54.41	0.44	20.45	3.52	2.56	3.47	4.92	0.28			9.25
英国志留纪 Llandovery <sup>[36]</sup> (20)	51.5	0.91	25.41	2.54	0.43	2.72	7.01	0.73	0.15		
乌克兰志留纪 Ludlow <sup>[35]</sup> (4)	53.85	0.26	20.88	1.69	1.17	4.36	8.24	0.04	0.05		9.73

### 2.2 微量元素

表2数据显示不同时代钾质斑脱岩中V、Cr、Cu、Zn、Se、Ba的变化范围较大,通常在2~3个数量级内变动,而Sc、Ga、Nb、Y、Zr等元素的变化较小,这可能与元素的活性性相关。从多元素蜘蛛图解(图2)可以看出,不同时代钾质斑脱岩的Th、U明显富集,志留纪三个不同时期的钾质斑脱岩均具有明显的Pb、Sr亏损。比较而言,早寒武世、奥陶纪两个较老时代的钾质斑脱岩的微量元素配分模式缺乏共性。尽管滇东石岩头组底部钾质斑

脱岩与遵义石岩头组钾质斑脱岩时间关系紧密,但二者具有不同的微量元素配分特征,暗示它们可能为不同期次火山活动的产物。奥陶纪不同时期钾质斑脱岩的微量元素配分曲线的差异更为明显。总体而言,志留纪不同时期钾质斑脱岩具有大体一致的微量元素配分特征,但仍可区分出三组不同微量元素配分特征的样品,反映了三个不同时期的火山活动。

已有的统计数据(表2)表明,钾质斑脱岩的Nb/Y、Th/U比值变化较大,这对于区分不同时期的钾质斑脱岩具有指示意义。从具时间紧密关系

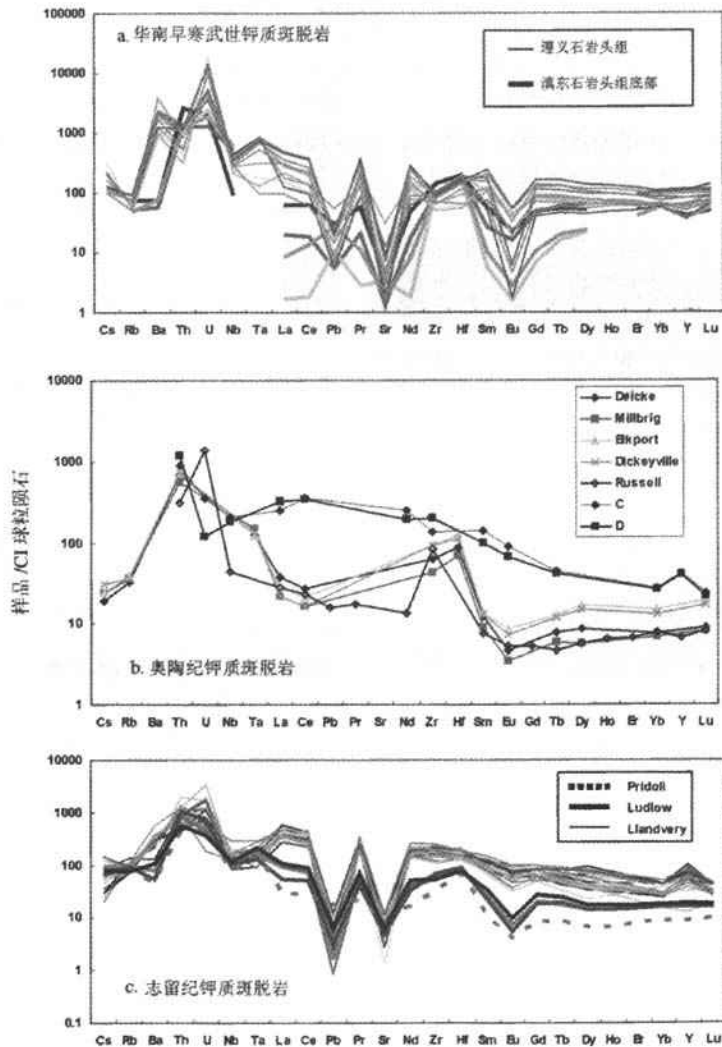


图 a 数据引自文献[2, 4],图 b 数据引自文献[19, 34, 38],图 c 数据引自文献[35-36];图 a 和 c 每条曲线表示 1 件样品;图 b 中 Deicke, Millbrig, Elkport 和 Dickeyville 分别为 25 件,24 件,6 件和 5 件样品的平均值,Russell 和 C,D 均为 1 件样品

图 2 不同时代钾质斑脱岩 CI 球粒陨石标准化多元素蜘蛛图解

Fig. 2. CI chondrite-normalized multi-element spider diagram of K-bentonites of different ages.

表 2 不同时代典型钾质斑脱岩特征微量元素含量( $w_B/10^{-6}$ )及其比值

Table 2. Average concentrations and ratios of characteristic trace elements in typical K-bentonites of different ages

样品	早寒武世					奥陶纪				志留纪	
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
Li	na	na	na	71.6	na	na	na	na	na	na	156.0
Sc	na	na	na	5.2	na	6.2	7.9	14	12.1	10.8	11.8
V	na	na	na	2242.3	na	na	na	na	na	53.5	6.5
Cr	na	39.0	43.0	396.4	55.5	7.1	7.2	12.3	11.3	19.5	14.8
Co	10.4	4.5	10.3	20.5	3.5	3.1	4	12.2	4.2	15.6	na
Ni	18.1	19.5	23.6	71.0	26.5	na	na	na	na	15.3	6.3
Cu	9.5	43.5	16.6	192.5	na	na	na	na	na	40.7	7.4
Zn	30.3	241.0	123.5	209.5	na	144	110	137	81	46.8	12.6
Ca	20.1	28.4	40.0	39.2	na	20	21	21	26	na	11.5
Ge	na	na	na	2.2	na	na	na	na	na	na	na
Se	na	3.6	na	383.3	4.7	na	na	na	na	na	na
Rb	93.5	108.2	127.2	156.8	170.0	76	85	90	85	223.0	205.3
Sr	167.5	53.0	18.7	53.9	na	na	na	na	na	37.0	44.8
Y	46.0	50.1	85.0	105.5	31.0	na	na	na	na	92.0	27.3
Zr	137.0	251.7	396.2	305.5	171.5	237	161	355	354	658.0	227.5
Nb	16.5	15.8	105.2	80.4	15.0	na	na	na	na	36.6	28.5
Mo	na	na	na	103.6	na	na	na	na	na	na	na
Cs	na	na	na	29.7	na	3.6	4.6	4.7	5.9	13.3	14.9
Ba	480.5	350.0	808.2	4946.0	436.0	na	na	na	na	725.0	180.0
Hf	5.0	11.8	18.2	13.6	5.2	8.8	7.1	12.7	11.6	15.8	8.5
Ta	na	na	na	7.7	na	1.7	2	1.7	1.8	2.3	2.4
Tl	na	na	na	6.8	na	na	na	na	na	na	0.9
Pb	97.0	43.7	45.1	46.4	na	na	na	na	na	11.9	7.3
Bi	na	na	na	1.0	na	na	na	na	na	na	na
Th	17.5	35.3	43.4	27.1	15.0	20	16	21	21	28.8	24.8
U	15.8	11.5	13.4	60.2	9.2	na	na	na	na	8.9	3.7
Nb/Y	0.3	0.4	1.5	0.8	0.5	na	na	na	na	0.5	1.1
Th/U	1.4	5.9	3.3	0.8	1.7	na	na	na	na	5.0	6.9
Zr/Nb	9.1	16.5	7.3	3.8	11.4	na	na	na	na	19.0	8.1
Zr/Hf	27.8	23.7	21.6	24.6	33.0	na	na	na	na	41.5	26.8
Nb/Ta	na	na	na	15.2	na	na	na	na	na	16.3	12.3

注:(1)滇东朱家菁组待补段底部钾质斑脱岩<sup>[4]</sup>;(2)滇东朱家菁组中谊村段钾质斑脱岩<sup>[4, 40]</sup>;(3)滇东石岩头组底部钾质斑脱岩<sup>[4, 40]</sup>;(4)遵义石岩头组钾质斑脱岩<sup>[2]</sup>;(5)滇东玉案山组钾质斑脱岩<sup>[40]</sup>;(6)奥陶纪 Deicke 钾质斑脱岩<sup>[19]</sup>;(7)奥陶纪 Millbrig 钾质斑脱岩<sup>[19]</sup>;(8)奥陶纪 Elkport 钾质斑脱岩<sup>[19]</sup>;(9)奥陶纪 Dickeyville 钾质斑脱岩<sup>[19]</sup>;(10)志留纪 Llandvery 钾质斑脱岩<sup>[36]</sup>;(11)志留纪 Ludlow 钾质斑脱岩<sup>[35]</sup>;na 表示未提供分析数据。

的滇东石岩头组底部钾质斑脱岩与遵义石岩头组钾质斑脱岩的对比可以看出,前者的 Nb/Y、Th/U 比值均大于 1,后者的 Nb/Y、Th/U 比值均小于 1,暗示二者可能由不同时期火山活动物质形成。

综合已有钾质斑脱岩数据<sup>[2, 4, 19, 32-36]</sup>,其 $\Sigma$ REE 为  $19.51 \times 10^{-6} \sim 651.87 \times 10^{-6}$ ,平均值为  $287.48 \times 10^{-6}$ ,LREE/HREE 比值的范围为 0.13 ~ 38.75,反映轻、重稀土元素分异变化较大。早寒武世、奥陶纪及志留纪钾质斑脱岩的球粒陨石标准化稀土配分模式图(图 3)显示出不同时代的钾质斑脱岩的 REE 配分模式存在差别。图 3a 可以看出存在两种不同的 REE 配分模式,反映了早寒武世时期的可能不同期的火山活动的存在。图 3c 明显反映志留纪三个不同时期的火山活动。尽管不同时期钾质斑脱岩的 REE 配分模式存在差异,但是均具有负 Eu 异常这一明显的共同特征( $\delta Eu = 0.04 \sim 0.85$ ,平均值为 0.30,据  $\delta Eu = Eu_N / (Sm_N \times Cd_N)^{0.5}$  计算, N 表示 CI 球粒陨石标准化值),同时均不具有明显的 Ce 负异常( $\delta Ce = \lg 3Ce_N / (2La_N + Nd_N)$ )(表 3)。对于钾质斑脱岩负 Eu 异常的解释有两种可能,即钾质斑脱岩保存了母岩浆的负 Eu 异常,或在成岩作用过程中形成负 Eu 异常,前人并没有对钾质斑脱岩负 Eu 异常的形成进行深入分析,因而有待今后研究的进一步解释。钾质斑脱岩不具负 Ce 异常,似乎并没有遭受海水的影响。

从表 3 的统计数据可以看出,REE 参数反映了不同时期钾质斑脱岩 REE 配分模式的差异,有助于区分不同时期的钾质斑脱岩。遵义石岩头组钾质斑脱岩的 LREE( $299.66 \times 10^{-6}$ )明显大于滇东石岩头组底部钾质斑脱岩的 LREE( $34.18 \times 10^{-6}$ ),二者的其它 REE 参数,如  $(La/Yb)_N$ 、 $(La/$

$Sm)_N$ 、 $(Gd/Yb)_N$ 、 $\delta Eu$  及  $\delta Ce$  等具显著差别。因此,可以初步判定二者属不同期火山灰沉积形成。

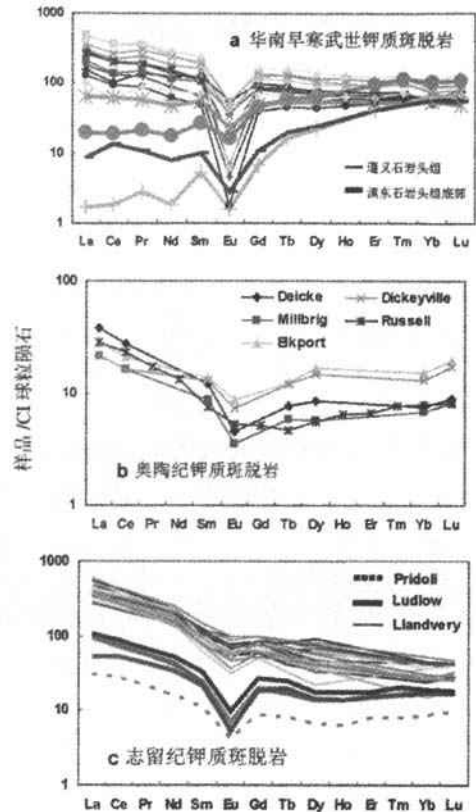


图 a 数据引自文献[2, 4],图 b 引自文献[19, 34],图 c 引自文献[35-36];图 a 和 c 中每条曲线表示 1 件样品;图 b 中 Deicke, Millbrig, Elkport 和 Dickeyville 钾质斑脱岩分别代表 25 件,24 件,6 件和 5 件样品的平均值,Russell 为 1 件样品

图 3 不同时代典型钾质斑脱岩

CI 球粒陨石标准化稀土元素配分模式图

Fig. 3. CI chondrite-normalized REE distribution patterns of typical K-bentonites of different ages.

表 3 不同时代钾质斑脱岩的稀土元素参数平均值

Table 3. REE parameters for K-bentonites of different ages

样品	$\Sigma$ REE/ $10^{-6}$	LREE/ $10^{-6}$	HREE/ $10^{-6}$	LREE/HREE	$(La/Yb)_N$	$(La/Sm)_N$	$(Gd/Yb)_N$	$\delta Eu$	$\delta Ce$
滇东朱家菁组待补段底部 <sup>[4]</sup>	133.76	111.99	21.77	5.31	7.02	3.12	1.56	0.35	0.009
滇东朱家菁组中谊村段 <sup>[4]</sup>	na	143.39	na	na	5.29	4.08	0.87	0.30	0.009
滇东石岩头组底部 <sup>[4]</sup>	na	34.18	na	na	0.37	0.76	0.40	0.36	0.063
遵义石岩头组 <sup>[2]</sup>	374.45	299.66	74.79	3.90	3.96	2.20	1.35	0.22	0.005
志留纪 Llandvery <sup>[36]</sup>	na	na	na	na	12.51	4.39	na	na	0.003
志留纪 Ludlow <sup>[35]</sup>	109.39	93.20	16.19	5.74	4.90	3.42	1.20	0.29	0.011

注:na 表示未提供分析数据,N 表示 CI 球粒陨石标准化值。

### 2.3 原始岩浆恢复和构造环境判别

由于钾质斑脱岩为火山灰经一系列地质作用改造而成,其原始物质必然存在化学成分的带人与带出,因而其全岩主量元素含量并不能反映原始岩浆的成分。研究认为利用钾质斑脱岩的部分不活泼的微量元素,结合 Winchester 和 Floyd<sup>[4]</sup>所创造的 Zr/TiO<sub>2</sub>-Nb/Y 图解以及 Leat 等<sup>[42]</sup>提出的 Zr-Nb 图解,可以有效地恢复钾质斑脱岩的原始岩浆性质。尽管如此,罗泰义等<sup>[1]</sup>提出了中肯的建议,认为在使用这些微量元素进行原始岩浆信息恢复时,仍然要切合实际地对这些元素的活动性进行分析。综合已有的研究成果,世界上至今已发现的钾质斑脱岩的原始岩浆以酸性岩浆为主,同时中酸性岩浆也较为常见,而基性甚至超基性岩浆则极为罕见。这一现象与高粘度岩浆易于产生剧烈喷发(Plinian explosion)的结论是相吻合的。

斑晶矿物中的熔体包裹体在一定的埋藏深度和变质作用条件下仍然能够完好保存,而熔体包裹体成分代表斑晶矿物结晶时的岩浆成分,在这种情况下,通过分析斑晶矿物中保存的熔体包裹体的成分,即可有效地获得原始岩浆的定量信息。目前,钾质斑脱岩中石英斑晶中的熔体包裹体的研究已取得显著成果<sup>[23]</sup>。

利用钾质斑脱岩的部分微量元素结合 Pearce 等<sup>[43]</sup>创造的 Rb-Nb + Y 花岗岩构造判别图解,可以恢复钾质斑脱岩原始岩浆喷发时的构造环境,值得注意的是,由于形成钾质斑脱岩的火山灰通常是经搬运后再沉积,因而通过这类图解所恢复的构造环境一般不代表其沉积环境的构造背景。从前人已判别的原始岩浆构造环境成果可以看出,形成钾质斑脱岩的原始岩浆喷发环境多数为与板块俯冲相关的火山弧环境,板内环境亦较为常见。至今,关于岩浆构造环境判别图解研究所获得的成果主要为对玄武岩类及花岗岩类的构造背景判别,而关于中性岩浆岩的构造环境判别图

解却很少涉及,这主要是由于中性岩在自然界的产出相对较少所致。然而,一些研究将原始岩浆恢复为中性岩浆的钾质斑脱岩,进一步使用花岗岩构造判别图解对其原始岩浆进行判别,由于没有对岩浆演化过程中微量元素的变化作清晰的分析,因而作者认为这种操作存在不确定性,其实用性仍然值得商榷,这同时也暴露出钾质斑脱岩在这一方面研究的薄弱之处,而对中性岩的构造背景判别图解进行基础研究,将促进钾质斑脱岩在构造环境反演方面的研究。

## 3 结 论

通过系统地对他人的与钾质斑脱岩相关的文献进行调研,可以作出如下主要结论。

(1)钾质斑脱岩的矿物学研究,最终为地层对比提供有效途径,为相变地层及生物化石稀缺地层存在的对比难题开辟广阔前景,同时促进古大陆再造研究。

(2)尽管目前关于钾质斑脱岩的术语颇为不统一,但仍然可以从岩石成因、矿物成分及化学成分几个方面对钾质斑脱岩加以界定,即钾质斑脱岩为火山成因,其矿物成分以 I-S 混层矿物和伊利石为主,化学成分上相对于斑脱岩富钾, K<sub>2</sub>O 含量一般高于 3.5%,具鉴别意义。

(3)钾质斑脱岩微量元素以 Th、U 的明显富集为特征,其稀土元素配分模式均显示出负 Eu 异常,同时不具有负 Ce 异常。负 Eu 异常可能由于保留母岩浆特征,也可能由后期成岩作用引起,对其解释有待进一步研究。缺乏负 Ce 异常表明其 REE 配分特征似乎未遭受海水改造。

(4)研究认为,不同时期钾质斑脱岩的微量元素与 REE 的配分模式表现出不同的特征,尤其是 Nb/Y、Th/U 等微量元素比值及 (La/Yb)<sub>N</sub>、(La/Sm)<sub>N</sub>、(Gd/Yb)<sub>N</sub>、δEu 和 δCe 等 REE 参数的差异明显。通过对比,初步判定滇东石岩头组底部钾质斑脱岩与遵义石岩头组钾质斑脱岩可能不属于同一期火山活动的产物。

### 参 考 文 献:

- [1] Calarge L M, Meunier A, Formoso M L L. A bentonite bed in the Acegua (RS, Brazil) and Melo (Uruguay) areas: a highly crystallized montmorillonite[J]. *Journal of South American Earth Sciences*, 2003, 16: 187-198.
- [2] Su W, He L, Wang Y, et al. K-bentonite beds and high-resolution integrated stratigraphy of the uppermost Ordovician Wufeng and the lowest Silurian Longmaxi formations in South China[J]. *Science in China (Series D)*, 2003, 46: 1121-1133.

- [3] 张俊明, 李国祥, 周传明. 滇东早寒武世梅树村期浅色粘土岩层的地球化学特征和地质意义[J]. 岩石学报, 1997, 13: 100-110.
- [4] 罗泰义, 高振敏, 朱丹等. 贵州遵义早寒武世碱性火山活动的初步研究[J]. 岩石学报, (in press).
- [5] 刘钦甫, 杨晓杰, 丁述理. 华北晚古生代煤系高岭岩微量元素和稀土元素地球化学研究[J]. 地球化学, 1998, 27(2): 196-203.
- [6] Roberts B and Merriman R J. Cambrian and Ordovician metabentonites and their relevance to the origins of associated mudrocks in the northern sector of the Lower Palaeozoic Welsh marginal basin[J]. *Geological magazine*, 1990, 127(1): 31-43.
- [7] Kiipli T, Männik P, Batchelor R A, et al. Correlation of Telychian (Silurian) altered volcanic ash beds in Estonia, Sweden, and Norway[J]. *Norsk Geologisk Tidsskrift*, 2001, 81: 179-193.
- [8] Huff W D, Bergstrom S M. Castlemainian K-bentonite beds in the Ningkuo Formation of the Jiangshan County-The first lower Ordovician K-bentonites found in China[J]. *Palaeoworld*, 1995, (5): 101-103.
- [9] 罗惠麟, 胡世学, 张世山, 等. 云南晋宁、安宁地区早寒武世磷块岩沉积环境分析[J]. 成都理工学院学报, 1998, 25(2): 269-275.
- [10] 张勤文, 徐道一. 地层界线上灾变事件标志和成因的探讨[J]. 地球学报, 1994, (3-4): 192-199.
- [11] Warr L, Berger J. Hydration of bentonite in natural waters: Application of "confined volume" wet-cell X-ray diffractometry[J]. *Physics and Chemistry of the Earth*, 2007, 32: 247-258.
- [12] Zhou J C, Zhou J P, Liu J, et al. Copper (gold) and non-metal deposits hosted in Mesozoic shoshonite and K-rich talc-alkaline series from Lishui in the Lower Yangtze region, China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1996, 57: 273-283.
- [13] Compston W. Interpretations of SHRIMP and isotope dilution zircon ages for the geological time-scale: I. The early Ordovician and late Cambrian [J]. *Mineralogical Magazine*, 2000, 64 (1): 43-57.
- [14] Jenkins R J F, Cooper J A, Compston W. Age and biostratigraphy of Early Cambrian tuffs from SE Australia and southern China[J]. *Journal of the Geological Society, London*, 2002, 159: 645-658.
- [15] Toulkeridis T, Clauer N, Chaudhuri S, et al. Multimethod (K-Ar, Rb-Sr, Sm-Nd) dating of bentonite minerals from the eastern United States [J]. *Basin Research*, 1998, 10: 261-270.
- [16] Min K, Renne P R, Huff W D.  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating of Ordovician K-bentonites in Laurentia and Baltoscandia[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2001, 185: 121-134.
- [17] Samson S D.  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  and Nd-Sr isotopic characteristics of mid-Ordovician North American K-bentonites: A test of early Paleozoic Laurentia-Gondwana interactions[J]. *Tectonics*, 1996, 15: 1084-1092.
- [18] Dong H, Hall C M, Halliday A N, et al.  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  illite dating of Late Caledonian (Acadian) metamorphism and cooling of K-bentonites and slates from the Welsh Basin, U.K. [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1997, 150: 337-351.
- [19] Kolata D R, Frost J K, Huff W D. Chemical correlation of K-bentonite beds in the Middle Ordovician Decorah Subgroup, upper Mississippi Valley [J]. *Geology*, 1987, 15: 208-211.
- [20] Huff W D, Bergstrom S M, Kolata D R. Gigantic Ordovician volcanic ash fall in North America and Europe: Biological, tectonomagmatic, and event-stratigraphic significance[J]. *Geology*, 1992, 20: 875-878.
- [21] Samson S D, Kyle P R, Alexander E C, et al. Correlation of North American Ordovician bentonites by using apatite chemistry[J]. *Geology*, 1988, 16: 444-447.
- [22] Haynes J T, Melson W G, Kunk M J. Composition of biotite phenocrysts in Ordovician tephra casts doubt on the proposed trans-Atlantic correlation of the Millbrig K-bentonite (United States) and the Kinnekulle K-bentonite (Sweden)[J]. *Geology*, 1995, 23 (9): 847-850.
- [23] Mitchell C E, Adhya S, Bergstrom S M, et al. Discovery of the Ordovician Millbrig K-bentonite Bed in the Trenton Group of New York State: implications for regional correlation and sequence stratigraphy in eastern North America[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2004, 210: 331-346.
- [24] Huff W D. Misuse of the term "bentonite" for ash beds of Devonian age in the Appalachian basin: Discussion and reply[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 1983, 94: 681-683.
- [25] Vejsada J, Hradil D, Randa Z, et al. Adsorption of cesium on Czech smectite-rich clays-A comparative study[J]. *Applied Clay Science*, 2005, 30: 53-66.
- [26] Hassan M S, Abdel-Khalek N A. Beneficiation and applications of an Egyptian bentonite[J]. *Applied Clay Science*, 1998, 13: 99-115.
- [27] Yalcin T, Alemdar A, Ece O I, et al. By particle interactions and rheological properties of bentonites + ALS suspensions[J]. *Materials Letters*, 2002, 53: 211-215.
- [28] Cara S, Carcangiu G, Padalino G, et al. The bentonites in pelotherapy: chemical, mineralogical and technological properties of materials from Sardinia deposits (Italy) [J]. *Applied Clay Science*, 2000, 16: 117-124.
- [29] dos Muchangos A C. The mobility of rare-earth and other elements in the process of alteration of rhyolitic rocks to bentonite (Lebombo Volcanic Mountainous Chain, Mozambique) [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2006, 88: 300-303.
- [30] Fanning C M, Pankhurst R J, Rapela C W, et al. K-bentonites in the Argentine Precordillera contemporaneous with rhyolite volcanism in the Famatinian Arc[J]. *Journal of the Geological Society, London*, 2004, 161: 747-756.
- [31] Huff W D, Kolata D R, Bergstrom S M, et al. Large-magnitude Middle Ordovician volcanic ash falls in North America and Europe: dimensions,



- emplacement and post-emplacement characteristics[J]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 1996, 73: 285-301.
- [32] Spears D A, Kanaris-sotiriou R, Riley N, et al. Namurian bentonites in the Pennine Basin, UK-origin and magmatic affinities[J]. *Sedimentology*, 1999, 46: 385-401.
- [33] Astini R A, Collo G, Martina F. Ordovician K-bentonites in the upper-plate active margin of Western Gondwana, (Famatina Ranges): Stratigraphic and palaeogeographic significance[J]. *Gondwana Research*, 2007, 11 (3): 311-325.
- [34] Sharma S, Dix G R, Villeneuve M. Petrology and potential tectonic significance of a K-bentonite in a Taconian shale basin (eastern Ontario, Canada), northern Appalachians[J]. *Geological Magazine*, 2005, 142: 145-158.
- [35] Huff W D, Bergstrom S M, Kolata D R. Silurian K-bentonites of the Dniestr Basin, Podolia, Ukraine[J]. *Journal of the Geological Society, London*, 2000, 157: 493-504.
- [36] Huff W D, Anderson T B, Rundle C C, et al. Chemostratigraphy, K-Ar ages and illitization of Silurian K-bentonites from the Central Belt of the Southern Uplands-Down-Longford terrane, British Isles[J]. *Journal of the Geological Society, London*, 1991, 148: 861-868.
- [37] Kolata D R, Frost J K, Huff W D. K-bentonites of the Ordovician Decorah Subgroup, Upper Mississippi Valley: Correlation by chemical fingerprinting[J]. *Illinois State Geological Survey Circular*, 1986, 537: 1-30.
- [38] Merriman R J, Roberts B. Metabentonites in the Moffat Shale group, Southern Uplands of Scotland: geochemical evidence of ensialic marginal basin volcanism[J]. *Geological Magazine*, 1990, 127(3): 259-271.
- [39] Trevail R A. Ordovician bentonites in the subsurface of southwestern Ontario[A]. In. *29th Annual Conference Proceedings*[C]. Ontario Petroleum Institute, 1990.
- [40] Zhang J, Zhu M, Yang A, et al. Stratigraphic implications of Sinian-Early Cambrian volcanic ash beds on the Yangtze Platform[J]. *Progress in Natural Science*, 2004, 14(1): 71-76.
- [41] Winchester J A, Floyd P A. Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements[J]. *Chemical Geology*, 1977, 20: 325-343.
- [42] Leat P T, Jackson S E, Thorpe R S, et al. Geochemistry of bimodal basalt-subalkaline peralkaline rhyolite provinces within the Southern British Caledonides[J]. *Journal of the Geological Society, London*, 1986, 143: 259-273.
- [43] Pearce J A, Harris N B W, Tindle A G. Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks[J]. *Journal of Petrology*, 1984, 25: 956-983.

## ADVANCES IN RESEARCH ON K-BENTONITE

ZHOU Ming-zhong<sup>1, 2</sup>, LUO Tai-yi<sup>1</sup>, Huang Zhi-long<sup>1</sup>, LONG Han-sheng<sup>1, 2</sup>, YANG Yong<sup>1, 2</sup>

(1. The State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Advances in research on K-bentonite have been systematically reviewed in this paper. Mineralogical study of K-bentonite showed that K-bentonite is of magmatic origin and that K-bentonite consists of clay minerals and non-clay ones; the clay minerals are dominated by mixed-layer illite-smectite and illite while the non-clay assemblage is composed of phenocrysts and secondary minerals. Previous major element data for K-bentonites and bentonites in literature were statistically processed. The results suggested that K-bentonite is characteristically rich in K compared with bentonite, and its K<sub>2</sub>O contents are generally higher than 3.5%. The trace element characteristics of K-bentonite are typified by remarkable Th and U enrichment. Almost all of the K-bentonites yield a negative Eu anomaly, no Ce depletion is recognized in the REE distribution patterns. Comparing the trace element characteristics of Early Cambrian, Ordovician and Silurian K-bentonites, the authors concluded that K-bentonites of different ages have different trace element characteristics. Especially, ratios of Nb/Y and Th/U and REE parameters such as (La/Yb)<sub>N</sub>, (La/Sm)<sub>N</sub>, (Gd/Yb)<sub>N</sub>, δEu and δCe are discriminative. The preliminary correlation shows that K-bentonite at the bottom of the Shiyantou Formation in eastern Yunnan cannot be correlated with that from the same formation at Zunyi, Guizhou Province.

**Key words:** K-bentonite; rock nomenclature; geochemistry