

贵州盘州地区中三叠统关岭组底部绿豆岩地球化学特征及沉积环境分析

何承真^{1,2}, 张超¹, 孟昕卓¹, 周忠清^{1,2}

(1. 贵州省煤田地质局 159 队, 贵州 贵阳 550081; 2. 贵州省黔美基础工程公司, 贵州 贵阳 550081)

[摘要]为了查明盘州地区绿豆岩中锂多金属富集情况,本次工作在盘州地区中三叠统关岭组底部地层中共采集 21 件绿豆岩样品。分析测试结果显示, Li 的含量介于 $57.67 \times 10^{-6} \sim 641.37 \times 10^{-6}$ 之间(平均 332.43×10^{-6}), 最高含量相当于 0.14% 的 Li_2O 含量; 轻稀土元素(LREE)含量介于 $95.97 \times 10^{-6} \sim 516.12 \times 10^{-6}$ 之间(平均 257.78×10^{-6}), 最高含量相当于 0.06% 的 REE_2O_3 含量, 高于风化壳离子吸附型稀土矿床轻稀土最低工业品位 0.05%~0.098%。通过对盘州地区绿豆岩进行系统的微量元素和稀土元素地球化学分析表明: 绿豆岩大部分微量元素含量与上陆壳元素丰度几乎相符, 相对富集 Li、Y、Cs、Rb 等稀有元素, 亏损 Tl、Ba、Sr、Cd、In 等分散元素和过渡元素 Ni; 稀土元素总量(ΣREE)介于 $108.37 \times 10^{-6} \sim 589.76 \times 10^{-6}$ 之间, 平均值为 295.70×10^{-6} , 稀土元素配分模式图显示轻稀土富集的右倾型分布特征, 具有较明显的负 Eu 异常; $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{CN}}$ 、 $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{CN}}$ 和 $(\text{Gd}/\text{Yb})_{\text{CN}}$ 显示, 轻重稀土之间分馏明显、轻稀土分馏中等、重稀土分馏程度不明显; 由稀土元素 Eu 异常和 $\text{La}/\text{Yb}-\Sigma\text{REE}$ 图解可知, 绿豆岩母岩来源于沉积岩、花岗岩和碱性玄武岩—大陆拉斑玄武岩的混合, 其中沉积岩组分来源于北侧的泸州隆起区, 母岩中的花岗岩和碱性玄武岩—大陆拉斑玄武岩组分则与火山喷发有关; 绿豆岩铈异常(Ceanom)、Sr/Ba 和 Rb/Sr 说明, 盘州地区绿豆岩总体形成于气候温暖潮湿的半局限台地, 处于淡水—半咸水沉积环境, 水体呈弱还原—氧化状态。

[关键词] 锂; 绿豆岩; 地球化学; 沉积环境; 关岭组; 盘州地区

[中图分类号] P534.51; P632; P588.21 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1000-5943(2023)03-224-09

1 引言

锂被广泛应用于电池、医药、航空航天、核工业和新能源汽车等新兴领域, 是现代高科技产业重要的原材料之一, 具有极高的经济和战略价值 (Schulz, et al., 2017)。近年来, 在美国、墨西哥、塞尔维亚和埃及等国家新发现了与火山岩有关的黏土型锂矿床 (温汉捷等, 2020), 主要由火山灰经热液蚀变或受高盐卤水作用而形成 (Benson et al.,

2017; Bowell et al., 2020)。在我国西南地区中、下三叠统地层间分布的“绿豆岩”是主要由降落沉积的火山灰经过搬运沉积和风化蚀变作用而形成的岩石 (王宁祖等, 2019; 吴应林等, 1989), 岩性多为水云母黏土岩、长石质凝灰岩 (朱立军, 1994), 具有分布区域广、层位稳定和富锂、富钾的特征 (关建哲等, 1990; 孙艳等, 2018)。目前, 针对绿豆岩的研究相对较少, 主要是在重庆、四川和贵州等部分地区开展过少量锆石 U-Pb 年代学、矿物学及地球化学等方面的研究 (柴碧等, 2022; 关建哲等, 1990; 鞠鹏

[收稿日期] 2023-04-14 **[修回日期]** 2023-06-26

[作者简介] 何承真 (1989—), 男, 工程师, 硕士研究生, 从事煤田地质与地球化学调查工作。

[通讯作者] 张超 (1982—), 男, 高级工程师, 从事煤田地质与地球化学调查工作。

程等,2020;芦云飞等,2020;孙艳等,2018;王宁祖等,2019;赵飞等,2019),对贵州西部盘州地区绿豆岩的研究,亦是少有涉及。在贵州省新一轮找矿突破战略行动政策支持下,本次工作选取盘州地区中三叠统关岭组底部的绿豆岩开展锂多金属调查研究,旨在查明该区是否存在锂多金属的富集成矿现象,以期提高绿豆岩资源的综合回收和开发利用价值。研究“绿豆岩”的微量(稀土)元素地球化学特征对于分析西南地区中三叠统地层沉积环境、区域火山喷发活动、蚀变黏土矿物和成岩作用之间的关系具有重要意义。

2 区域地质背景

盘州地区地处贵州省西部,大地构造位置位于上扬子地块(IV-4-1)威宁隆起区(IV-4-1-1)和江南复合造山带(IV-4-2)兴义隆起区(IV-4-2-1)两个四级构造单元结合部位的西缘(戴传固等,2017;图 1a)。该区经历了广西运动之后海西-印支-燕山构造期和喜马拉雅及新旋回构造期,区域上沉积了泥盆系、石炭系、二叠系、三叠系、古近系和第四系的巨厚盖层(贵州 108 地质队,1973)。出露的地层单元主要有石炭系马平组(C_2P_1m)、二叠系茅口组(P_2m)、峨眉山玄武岩(P_{2-3em})、龙潭组(P_3l)、三叠系飞仙关组(T_1f)、嘉陵江组($T_{1-2}j$)、关岭组(T_2g)、杨柳井组(T_2y)和第四系(Q)(朱江等,2011)。

区内关岭组(T_2g)底部玻屑凝灰岩(绿豆岩)多呈层状、似层状或断续透镜状产出,厚 0.2 ~ 3.2 m,位于嘉陵江组四段($T_{1-2}j^4$)与关岭组一段(T_2g^1)之间,二者为平行不整合接触。嘉陵江组四段下部为灰、灰薄至中厚层泥晶白云岩、细至粉晶白云岩及含膏盐假晶的破碎泥晶白云岩,上部为灰色厚层块状白云角砾岩、角砾状白云岩夹薄至中厚层泥晶白云岩;关岭组一段上部为灰色中厚层泥质白云岩夹灰色中厚层泥晶灰岩及浅紫、灰绿等杂色薄层粘土岩、泥质粉砂岩。最底部为灰绿色变余火山灰凝灰岩(绿豆岩),之上为灰色中一中厚层含泥质白云岩与灰色厚块状白云角砾岩组成 3 个近等厚韵律层(贵州 108 地质队,1973)。关岭组底部绿豆岩因其分布广泛、层位稳定、特征明显,常被作为华南地区下-中三叠统的标志层(殷鸿福等,2002)。

3 样品与分析方法

本次样品采自贵州省西部盘州地区关岭组底部玻屑灰岩(绿豆岩),共采集 21 件样品,主要分布在鸡场坪镇、旧营乡、刘官街道、两河街道和新民镇等地(图 1b)。样品采集之前,先小心除去风化体表面的堆积层,最大程度减少或消除露头风化对分析结果的影响。样品采集重量约 1.5 kg,采集后立即装入样品袋中保存,以防止污染。本次采集的 21 件样品均为浅绿色,板状构造、块状构造,主要矿物为蒙脱石、伊利石、伊/蒙混层矿物及少量石英、绿泥石。

样品微量元素及稀土元素分析测试均采用美国热电公司的电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS),在贵州省煤田地质局实验室完成。检测依据参照《煤的工业分析方法》GB/T212-2008 和《硅酸盐岩石化学分析方法第 30 部分:44 个微量元素的测定》GB/T 14506.30-2010 执行。检测项目包括水分、锂、铍、铋、铌、锆、镭、铷、铯、钡、镓、锗、铟、镉、铊、铀、钍、镓、铊、铌、铍、铋、铌、锆、镭、铷、铯、钡、镓、锗、铟、镉、铊、铀、钍,共计 34 项。此次分析密检样共进行了 34 项重复性测试,合格 34 项,合格率 100%。

4 绿豆岩地球化学特征

4.1 微量元素

绿豆岩样品的微量元素含量见表 1。由表 1 和图 2b 可知,绿豆岩大部分微量元素含量与上陆壳元素丰度几乎相符,相对富集 Li、Y、Cs、Rb 等稀有元素, Li、Y、Cs、Rb 的含量分别为 $57.67 \times 10^{-6} \sim 641.37 \times 10^{-6}$ (平均 332.43×10^{-6})、 $19.50 \times 10^{-6} \sim 137.64 \times 10^{-6}$ (平均 51.56×10^{-6})、 $43.98 \times 10^{-6} \sim 370.72 \times 10^{-6}$ (平均 199.92×10^{-6}) 和 $1.68 \times 10^{-6} \sim 23.31 \times 10^{-6}$ (平均 8.82×10^{-6}); 亏损 Tl、Ba、Sr、Cd、In 等分散元素和过渡元素 Ni、Tl、Ba、Sr、Cd、In、Ni 的含量分别为 $0.11 \times 10^{-6} \sim 0.81 \times 10^{-6}$ (平均 0.34×10^{-6})、 $25.42 \times 10^{-6} \sim 295.67 \times 10^{-6}$ (平均 113.05×10^{-6})、 $13.65 \times 10^{-6} \sim 123.18 \times 10^{-6}$ (平均 53.15×10^{-6})、 $0.05 \times 10^{-6} \sim 0.35 \times 10^{-6}$ (平均 0.12×10^{-6})、 $0.03 \times 10^{-6} \sim 0.20 \times 10^{-6}$ (平均 0.11×10^{-6}) 和 $0.94 \times 10^{-6} \sim 101.53 \times 10^{-6}$ (平均 21.99×10^{-6})。

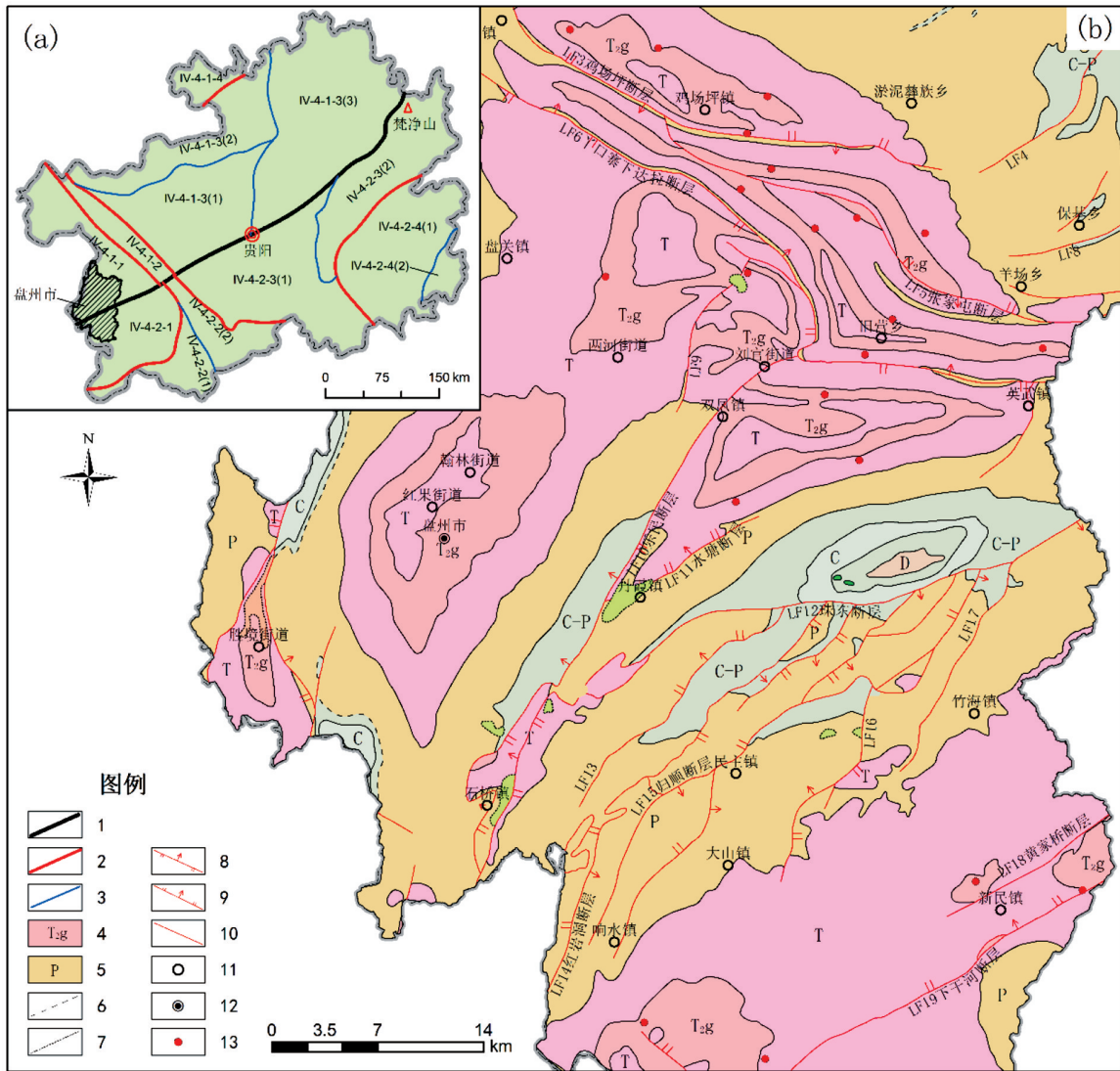


图1 盘州地区地质构造简图(据1:20万盘县幅地质图编制)

Fig.1 The geological structure diagram of Panzhou area in Guizhou(after 1:200000 county geological map)

1—三级构造单元界线;2—四级构造单元界线;3—五级构造单元界线;4—关岭组地层;5—地层时代;6—平行不整合界线;7—角度不整合界线;8—逆断层;9—正断层;10—性质不明断层;11—乡镇政府;12—县(州)政府;13—采样点

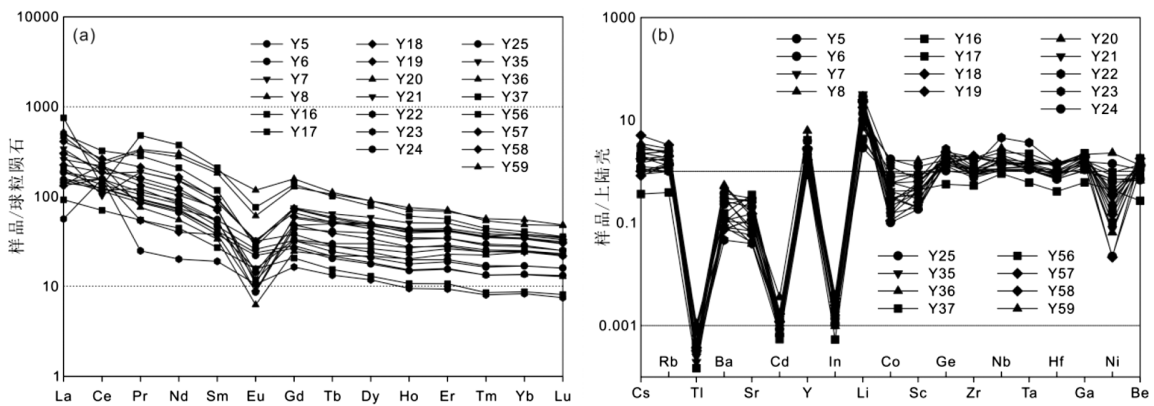


图2 盘州地区绿岩球粒陨石标准化稀土元素配分模式图(a)和上陆壳标准化微量元素蛛网图(b)

(标准化值据 Sun et al. ,1989;McLennan,2001)

Fig.2 Chondrite-normalized REE patterns (a) and upper continental crust-normalized trace element spider diagram (b) for the mung bean rocks in Panzhou, Guizhou (normalized values after Sun et al. ,1989;McLennan,2001)

表1 盘州地区绿豆岩的微量元素、稀土元素含量($\times 10^{-6}$)

Table 1 Content of trace elements and REE of the mung bean rocks in Panzhou, Guizhou ($\times 10^{-6}$)

样品号	Y5	Y6	Y7	Y8	Y16	Y17	Y18	Y19	Y20	Y21	Y22	Y23	Y24	Y25	Y35	Y36	Y37	Y56	Y57	Y58	Y59
Li	57.67	83.69	534.08	140.02	467.51	393.44	451.63	462.31	224.83	500.20	595.51	179.67	196.37	269.68	641.37	290.91	87.06	311.81	497.42	356.28	239.63
Be	2.18	2.06	3.34	2.00	5.19	5.47	3.97	3.86	4.02	3.60	3.98	2.57	3.30	3.20	4.04	4.61	0.81	4.07	4.14	5.40	4.52
Co	13.24	10.12	5.60	16.43	2.69	2.61	5.22	10.20	28.22	7.14	21.41	6.92	29.63	1.72	2.41	5.17	10.44	4.27	4.97	1.87	3.61
Ni	31.12	27.01	13.28	31.36	4.44	8.65	14.70	15.97	101.53	8.22	18.93	37.00	62.38	0.98	3.32	10.85	19.35	42.36	6.46	0.94	2.86
Ga	19.50	18.47	26.88	17.74	38.85	32.06	32.34	36.01	36.87	32.85	30.81	24.17	26.76	24.07	31.86	27.85	10.47	28.14	32.14	33.26	30.51
Rb	128.91	113.58	210.56	112.40	280.89	268.17	159.31	148.64	191.28	144.36	244.19	146.27	175.43	282.31	149.58	207.91	43.98	283.17	223.16	370.72	313.62
Sr	90.75	102.14	24.28	97.07	22.72	28.05	52.91	34.23	53.14	40.97	13.80	14.58	71.78	105.54	97.15	46.61	123.18	22.96	40.61	19.99	13.65
Zr	211.18	171.44	164.81	174.47	324.48	163.15	373.91	384.78	342.94	357.68	240.38	144.38	204.70	198.43	358.12	162.91	101.98	208.77	358.32	215.44	171.00
Nb	21.64	19.41	13.78	20.41	28.51	14.11	18.51	21.10	33.93	17.73	54.85	12.91	25.32	13.00	18.05	12.26	10.93	13.65	18.10	16.47	14.22
Cs	5.72	5.22	6.83	4.12	10.27	13.05	4.66	3.84	7.93	4.46	14.62	8.68	9.06	10.18	4.31	10.64	1.68	12.45	8.17	23.31	16.11
Ba	170.84	127.25	44.91	163.56	173.72	156.25	60.66	60.19	295.67	40.80	25.42	45.87	145.63	206.32	56.83	281.78	84.91	79.85	41.57	41.10	70.84
Ta	1.21	1.09	1.24	1.14	2.22	1.24	1.45	1.54	1.88	1.41	3.65	1.12	1.38	1.12	1.40	1.08	0.61	1.27	1.40	1.42	1.25
Hf	5.12	4.12	4.93	4.23	8.15	4.78	8.52	8.55	7.09	8.22	8.06	4.35	4.86	5.50	7.98	4.67	2.39	5.86	8.25	6.01	5.02
Y	32.93	22.29	81.44	23.22	51.40	90.11	37.35	62.22	137.64	49.84	19.50	38.31	27.26	47.22	59.77	93.59	19.61	35.75	59.64	63.20	30.57
Ge	2.10	1.65	2.33	2.28	2.89	3.55	2.33	3.04	3.45	2.42	4.39	2.07	2.75	2.46	2.25	2.57	0.91	3.06	3.89	3.79	2.85
In	0.05	0.05	0.13	0.05	0.20	0.14	0.17	0.19	0.09	0.16	0.06	0.10	0.07	0.11	0.16	0.09	0.03	0.12	0.14	0.12	0.10
Cd	0.08	0.13	0.08	0.08	0.13	0.12	0.17	0.16	0.35	0.13	0.11	0.11	0.11	0.06	0.18	0.11	0.05	0.09	0.12	0.11	0.07
Tl	0.29	0.29	0.19	0.25	0.31	0.27	0.24	0.28	0.53	0.15	0.24	0.29	0.37	0.34	0.23	0.36	0.11	0.60	0.28	0.71	0.81
Sc	12.02	12.15	2.74	11.73	8.20	2.79	4.99	8.71	22.24	5.78	9.40	4.05	16.94	2.51	5.61	2.69	5.96	8.29	6.29	3.45	5.34
La	44.55	36.57	67.97	38.02	117.58	177.98	71.70	97.17	123.56	80.66	13.33	35.10	44.06	33.88	61.45	110.19	21.87	49.17	31.41	53.29	32.05
Ce	95.71	70.67	62.89	75.27	197.89	81.12	126.23	161.45	150.80	110.58	96.32	96.79	83.09	76.29	133.80	138.32	43.04	71.93	96.38	114.30	137.64
Pr	10.74	8.15	17.76	8.79	26.95	45.57	15.38	20.29	31.93	17.85	2.37	8.37	10.00	8.96	14.03	30.69	5.20	11.61	5.14	12.69	7.22
Nd	42.31	31.18	70.54	33.81	97.64	174.98	57.33	77.25	140.75	69.76	9.40	32.48	38.60	34.50	52.79	128.66	20.80	39.67	18.75	48.35	25.66
Sm	8.32	5.79	14.71	6.33	17.96	32.04	10.83	14.28	29.76	13.30	2.90	6.32	7.17	8.48	11.22	27.83	4.14	8.03	5.79	11.44	5.13
Eu	1.84	1.28	1.79	1.37	1.61	4.41	0.83	1.84	6.83	1.90	0.61	0.90	1.50	0.50	0.70	3.52	0.91	0.68	0.51	0.62	0.36
Gd	7.81	5.48	15.43	5.82	14.96	28.07	9.95	15.19	32.42	13.59	3.38	6.83	6.67	9.05	11.78	26.14	4.24	6.63	9.82	12.18	5.04
Tb	1.06	0.76	2.41	0.81	2.13	3.77	1.46	2.20	4.18	1.93	0.50	1.12	0.91	1.53	1.88	3.97	0.58	1.04	1.85	1.96	0.82
Dy	6.10	4.51	14.86	4.68	12.30	20.06	8.62	12.80	22.80	11.14	3.00	7.59	5.32	9.96	11.94	22.85	3.30	6.70	12.68	12.58	5.51

续表

样品号	Y5	Y6	Y7	Y8	Y16	Y17	Y18	Y19	Y20	Y21	Y22	Y23	Y24	Y25	Y35	Y36	Y37	Y56	Y57	Y58	Y59
Ho	1.12	0.85	2.88	0.86	2.23	3.42	1.56	2.38	4.27	1.97	0.54	1.52	1.00	1.89	2.31	4.01	0.61	1.34	2.46	2.39	1.14
Er	3.28	2.57	8.36	2.62	6.73	9.35	4.60	6.93	11.71	5.67	1.54	4.76	3.11	5.67	6.82	11.29	1.77	4.34	7.29	7.02	3.77
Tm	0.43	0.34	1.05	0.34	0.92	1.13	0.62	0.90	1.37	0.72	0.21	0.65	0.42	0.75	0.89	1.44	0.22	0.62	0.98	0.92	0.57
Yb	2.87	2.31	6.46	2.30	6.47	6.93	4.12	5.87	8.26	4.68	1.41	4.24	2.87	4.85	5.72	9.35	1.48	4.23	6.25	5.83	4.10
Lu	0.40	0.33	0.87	0.33	0.90	0.91	0.55	0.79	1.20	0.64	0.19	0.59	0.41	0.64	0.75	1.23	0.21	0.57	0.84	0.77	0.57
ΣREE	226.55	170.80	287.97	181.35	506.26	589.76	313.78	419.35	569.86	334.41	135.70	207.27	205.13	196.96	316.08	519.49	108.37	206.55	200.18	284.34	229.59
LREE	203.47	153.65	235.65	163.59	459.62	516.12	282.30	372.28	483.64	294.06	124.93	179.97	184.42	162.61	273.98	439.21	95.97	181.09	157.99	240.68	208.06
HREE	23.08	17.16	52.32	17.76	46.64	73.63	31.48	47.07	86.22	40.35	10.77	27.30	20.72	34.35	42.09	80.28	12.40	25.46	42.19	43.65	21.53
LREE/HREE	8.82	8.96	4.50	9.21	9.86	7.01	8.97	7.91	5.61	7.29	11.60	6.59	8.90	4.73	6.51	5.47	7.74	7.11	3.75	5.51	9.66
δEu/CN	0.69	0.68	0.36	0.68	0.29	0.44	0.24	0.38	0.67	0.43	0.60	0.42	0.65	0.17	0.18	0.39	0.65	0.27	0.21	0.16	0.21
(Dy/Sm)CN	0.44	0.47	0.61	0.45	0.41	0.38	0.48	0.54	0.46	0.50	0.62	0.72	0.45	0.71	0.64	0.49	0.48	0.50	1.32	0.66	0.65
Ceanom	0.00	-0.03	-0.37	-0.03	-0.09	-0.67	-0.07	-0.10	-0.26	-0.19	0.55	0.11	-0.05	0.02	0.02	-0.25	-0.04	-0.15	0.19	0.01	0.32
(La/Sm)CN	3.46	4.08	2.98	3.88	4.23	3.59	4.28	4.39	2.68	3.92	2.96	3.59	3.97	2.58	3.54	2.56	3.41	3.95	3.50	3.01	4.03
(La/Yb)CN	11.14	11.35	7.55	11.87	13.04	18.43	12.48	11.87	10.73	12.36	6.79	5.93	11.00	5.01	7.70	8.45	10.59	8.34	3.60	6.56	5.61
(Gd/Yb)CN	2.25	1.96	1.98	2.09	1.91	3.35	2.00	2.14	3.25	2.40	1.98	1.33	1.92	1.54	1.70	2.31	2.37	1.30	1.30	1.73	1.02
Sr/Ba	0.53	0.80	0.54	0.59	0.13	0.18	0.87	0.57	0.18	1.00	0.54	0.32	0.49	0.51	1.71	0.17	1.45	0.29	0.98	0.49	0.19
δCe/CN	1.04	0.96	0.43	0.97	0.83	0.22	0.89	0.85	0.57	0.68	3.88	1.34	0.93	1.05	1.07	0.57	0.96	0.71	1.69	1.04	2.13
Rb/Sr	1.42	1.11	8.67	1.16	12.37	9.56	3.01	4.34	3.60	3.52	17.70	10.03	2.44	2.67	1.54	4.46	0.36	12.33	5.50	18.54	22.97

注: $\delta Eu_{CN} = 2Eu_{CN}/(Sm_{CN} + Gd_{CN})$, $\delta Ce_{CN} = 2Ce_{CN}/(La_{CN} + Pr_{CN})$, $Ceanom = \lg[3Ce_{CN}/(2La_{CN} + Nd_{CN})]$, $(La/Sm)_{CN} = La_{CN}/Sm_{CN}$, $(Dy/Sm)_{CN} = Dy_{CN}/Sm_{CN}$ 和 $(Gd/Yb)_{CN} = Gd_{CN}/Yb_{CN}$, 标准化数值引自 Sun 和 McDonough(1989).

测试单位: 贵州省煤田地质局实验室

根据《矿产资源工业要求参考手册》(万会等,2021)提供的微量元素边界品位和最低工业品位要求,盘州地区绿豆岩样品微量元素含量未达到最低工业品位要求。绿豆岩样品中Li的含量最高可达 641.37×10^{-6} ,相当于0.14%的 Li_2O 含量,远高于固体、露采盐类矿的边界品位0.06%。Heier和Billings认为 Li^+ 在所有碱金属离子中溶解性最差,故而在黏土矿物(绿豆岩)的蚀变过程中更容易保存下来(Heier et al., 1978),因此在黏土质矿物内Li含量较高(刘英俊,1984;孙艳等,2018)。

4.2 稀土元素

绿豆岩样品稀土元素含量和分析参数计算结果见表1。关岭组绿豆岩样品稀土元素总量(ΣREE)介于 $108.37 \times 10^{-6} \sim 589.76 \times 10^{-6}$ 之间,平均值为 295.70×10^{-6} 。轻稀土元素(LREE)含量介于 $95.97 \times 10^{-6} \sim 516.12 \times 10^{-6}$ 之间,平均值为 257.78×10^{-6} ;部分样品轻稀土总量较高,最高可达 516.12×10^{-6} ,相当于0.06%的 REE_2O_3 含量,高于风化壳离子吸附型稀土矿床轻稀土最低工业品位0.05%~0.098%(万会等,2021)。重稀土元素(HREE)含量介于 $10.77 \times 10^{-6} \sim 86.22 \times 10^{-6}$ 之间,平均值为 37.93×10^{-6} 。样品的轻重稀土元素比值(LREE/HREE)介于3.75~11.60之间,平均值为7.41。

$(\text{La}/\text{Yb})_{\text{CN}}$ 值为3.60~18.43,平均值为9.54,轻重稀土之间分馏明显,轻稀土富集; $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{CN}}$ 值为2.56~4.39,平均值为3.55,轻稀土分馏中等; $(\text{Gd}/\text{Yb})_{\text{CN}}$ 值为1.02~3.35,平均值为1.99,重稀土分馏程度不明显。绿豆岩的球粒

陨石标准化稀土元素配分模式图(图2a)显示轻稀土富集的右倾型分布特征,具有较明显的负Eu异常($\delta\text{Eu}_{\text{CN}} = 0.16 \sim 0.69$,平均值为0.42),指示斜长石发生了分离结晶作用。

5 沉积环境分析

稀土元素因其具有化学性质稳定、不易迁移、分馏程度小、可精确保留源岩信息等特征,常被作为良好的地球化学示踪剂(Yang, 2002),能够比较精确地反映沉积物源岩和沉积环境信息。绿豆岩作为一种特殊的黏土岩,其黏土矿物形成于同生作用阶段,它们在形成过程中能够吸附水体中的各种离子,因而绿豆岩的稀土元素含量、配分模式、特征元素异常、特征元素比值等参数对研究绿豆岩物质来源和沉积环境演变具有重要意义(范德江,2001)。然而,前人研究表明,成岩作用可以影响稀土元素的配分模式,造成 δCe 和 δEu 异常(Shields et al., 2001),从而影响稀土元素对沉积环境的指示意义。Shields认为受成岩作用影响, δCe 与 ΣREE 呈较好的正相关性, δCe 与 δEu 具有一定的相关性, δCe 与 $(\text{Dy}/\text{Sm})_{\text{CN}}$ 有较好的负相关性(Shields et al., 2001)。盘州地区绿豆岩 δCe 与 ΣREE 具有一定的负相关性, δCe 与 δEu 和 $(\text{Dy}/\text{Sm})_{\text{CN}}$ 均无明显的相关性(图3、图4a),表明成岩作用对稀土元素影响十分有限。

稀土元素的Eu异常变化可以用于判断母岩的物质来源(苏慧敏等,2017;张海全等,2016;刘英俊等,1984)。一般认为,若母岩为斜长石,沉积岩中多表现为Eu的正异常;若母岩为玄武岩,沉积岩中

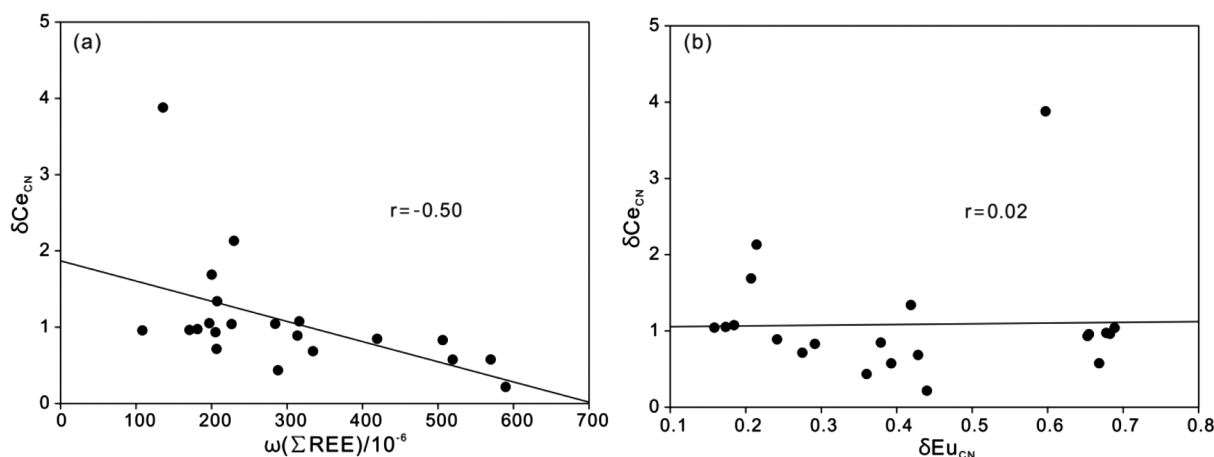


图3 盘州地区绿豆岩的 $\delta\text{Ce}-\Sigma\text{REE}$ (a)和 $\delta\text{Ce}-\delta\text{Eu}$ (b)图解

Fig. 3 Diagrams of δCe vs ΣREE (a) and δCe vs δEu (b) for the mung bean rocks in Panzhou, Guizhou

的 Eu 无异常;若母岩为花岗岩,沉积岩中多表现为 Eu 的负异常(刘英俊等,1984;杨国臣等,2010;张海全等,2016)。绿豆岩具有较明显的负 Eu 异常($\delta\text{Eu}_{\text{CN}}=0.16\sim 0.69$,平均值为 0.42),记录了绿豆岩源岩中花岗岩的 Eu 亏损。由绿豆岩的 La/Yb- ΣREE 图解可知,除个别点外,其余各点均落在沉积岩、花岗岩和碱性玄武岩—大陆拉斑玄武岩的交汇区(图 4b),由此可推测研究区的母岩来源于沉积岩、花岗岩和碱性玄武岩—大陆拉斑玄武岩的混合。结合研究区构造背景,中三叠世(安尼期)盘州地区为半局限台地,推测研究区中三叠世(安尼期)关岭组底部绿豆岩母岩中的沉积岩组分来源于北侧的泸州隆起区(李勇等,2011),母岩中的花岗岩和碱性玄武岩—大陆拉斑玄武岩组分则与火山喷发有关(管东东等,2017;李宸等,2020;刘建清等,2021;王宁祖等,2019)。

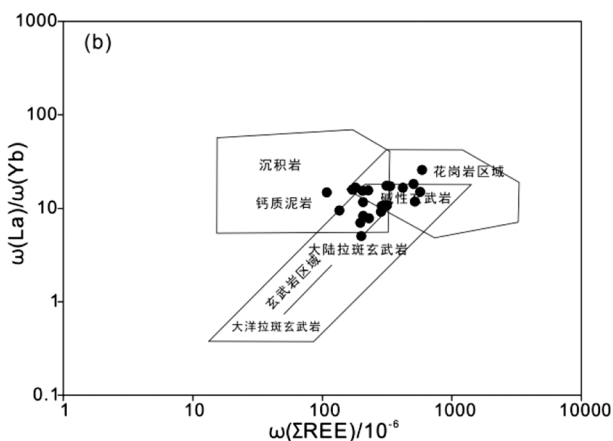
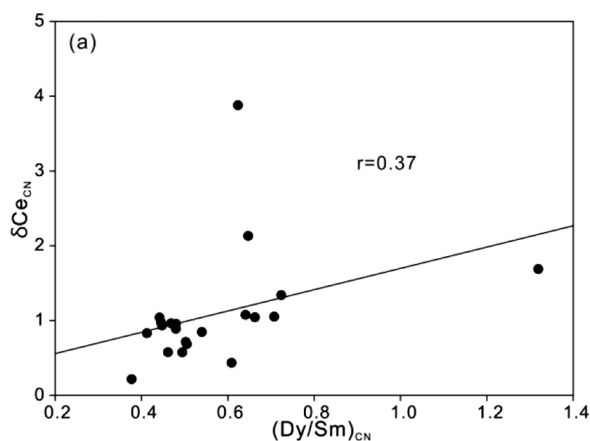


图 4 盘州地区绿豆岩的 $\delta\text{Ce}-(\text{Dy}/\text{Sm})_{\text{CN}}$ (a) 和 $\text{La}/\text{Yb}-\Sigma\text{REE}$ (b) 图解

Fig. 4 Diagrams of δCe vs $(\text{Dy}/\text{Sm})_{\text{CN}}$ (a) and La/Yb vs ΣREE for the mung bean rocks in Panzhou, Guizhou

微量元素 Ba 和 Sr 随着盐度的增加依次沉淀,与 Sr 相比, Ba 的溶解度较低,极易与 SO_4^{2-} 结合转化成 BaSO_4 沉淀。因此,当盐度上升时, Ba 会在水底沉淀,而 Sr 可以迁移得更远,只有在盐度很高时才会沉淀,所以 Sr/Ba 可以指示古盐度(唐鹏海,2019)。郑荣才等人对鄂尔多斯盆地沉积环境进行古盐度分析时,厘定 $\text{Sr}/\text{Ba}<0.5$ 为淡水, $0.5\sim 0.8$ 为半咸水, >0.8 为海水(郑荣才等,1999)。盘州地区绿豆岩 Sr/Ba 比值的变化范围为 $0.13\sim 1.71$,平均值为 0.6,指示环境主要为淡水—半咸水沉积环境。

微量元素 Rb/Sr 可以很好地反映化学风化过程,从而进一步揭示地层沉积环境和古气候的变化(林景昱等,2023)。具体来说,高 Rb/Sr 一般表示温暖潮湿的气候,在这种气候下, Rb 相对稳

根据稀土元素地球化学性质,沉积岩的稀土元素分布特征可以反映沉积时古水体的氧化—还原条件。在一定的 pH 值条件下,若水体为氧化环境, Ce^{3+} 会被氧化成 Ce^{4+} , Ce^{3+} 浓度就会降低;反之,若水体缺氧, Ce^{3+} 的浓度就会增大。因此,沉积体系中的 Ce 异常可以用来反映水体的氧化—还原条件的变化。Elderfield 把稀土元素中的 Ce 与邻近的 La 和 Nd 元素相关比值的变化称为铈异常 (Ce_{anom}) (Elderfield et al., 1982.), 其公式为:

$$\text{Ce}_{\text{anom}} = \lg [3\text{Ce}_{\text{CN}} / (2\text{La}_{\text{CN}} + \text{Nd}_{\text{CN}})]$$

Ce_{anom} 值可以作为判断古海水氧化、还原条件的标志,大于 0 表示 Ce 富集,反映水体为缺氧环境;小于 0 则表示 Ce 负异常,反映水体为氧化环境。盘州地区绿豆岩的 Ce_{anom} 值 $= -0.67\sim 0.55$,平均值为 -0.05 ,表明水体介质以弱还原—氧化环境为主。

定,而 Sr 往往由于降水量大而流失。相反,低 Rb/Sr 表明干旱的气候条件,因为在降水量少的环境中 Sr 不易流失(陈婷等,2018;金章东等,2002;杨涵菲等,2021)。陈骏和黄润等人利用 Rb/Sr 对中国东部和中部地区的古气候进行了研究,将 0.45 作为 Rb/Sr 的阈值,低于该值,则气候相对干燥和寒冷,而高于该值的气候相对潮湿和温暖(陈骏等,2001;王善博等,2021)。盘州地区绿豆岩的 $\text{Rb}/\text{Sr}=0.36\sim 22.97$,平均值为 7.01,指示绿豆岩整体形成于温暖潮湿气候。

6 结论

(1) 盘州地区关岭组底部绿豆岩大部分微量元素含量与上陆壳元素丰度几乎相符,相对富集

Li、Y、Cs、Rb 等稀有元素,亏损 Tl、Ba、Sr、Cd、In 等分散元素和过渡元素 Ni,其中 Li 的含量最高可达 641.37×10^{-6} ,相当于 0.14% 的 Li_2O 含量。

(2) 绿豆岩样品稀土元素总量 ($\sum \text{REE}$) 介于 $108.37 \times 10^{-6} \sim 589.76 \times 10^{-6}$ 之间,平均值为 295.70×10^{-6} 。部分样品轻稀土总量较高,最高可达 516.12×10^{-6} ,相当于 0.06% 的 REE_2O_3 含量,高于风化壳离子吸附型稀土矿床轻稀土最低工业品位 0.05%~0.098%。 $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{CN}}$ 、 $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{CN}}$ 和 $(\text{Gd}/\text{Yb})_{\text{CN}}$ 显示,轻重稀土之间分馏明显、轻稀土分馏中等、重稀土分馏程度不明显。球粒陨石标准化稀土元素配分模式图显示轻稀土富集的右倾型分布特征,具有较明显的负 Eu 异常 ($\delta \text{Eu}_{\text{CN}} = 0.16 \sim 0.69$,平均值为 0.42)。

(3) 绿豆岩母岩来源于沉积岩、花岗岩和碱性玄武岩—大陆拉斑玄武岩的混合,其中沉积岩组分来源于北侧的泸州隆起区,母岩中的花岗岩和碱性玄武岩—大陆拉斑玄武岩组分则与火山喷发有关。

(4) 盘州地区绿豆岩总体形成于气候温暖潮湿的半局限台地,处于淡水—半咸水沉积环境,水体呈弱还原—氧化状态。

【参考文献】

- 陈骏,汪永进,陈畅,等. 2001. 中国黄土地层 Rb 和 Sr 地球化学特征及其古季风气候意义[J]. 地质学报, (02): 259-266.
- 柴珺,江大勇,周敏,等. 2022. 贵州新民石门坎三叠系关岭组底部火山凝灰岩锆石 U-Pb 年龄及意义[J]. 地质论评, 68(03): 845-862.
- 陈婷,张建军,王帅成. 2018. 准噶尔盆地顶山地区乌伦古河组古气候特征及其对铀成矿的影响[J]. 科学技术与工程, 18(20): 33-40.
- 戴传固,王雪华,陈建书,等. 2017. 中国区域地质志·贵州志[M]. 北京:地质出版社. (2013). 1-1153.
- 范德江,杨作升,毛登,等. 2001. 长江与黄河沉积物中粘土矿物及地化成分的组成[J]. 海洋地质与第四纪地质, 21(4): 6.
- 管东东,赵飞,何碧,等. 2017. 贵州省黔西县绿豆岩岩石地球化学特征及成因探讨[J]. 资源信息与工程, 2017, 32(06): 46-50.
- 关建哲,戴克琳,杜其良. 1990. 峨眉山绿豆岩的应用及其成因探索[J]. 成都地质学院学报, (02): 37-43+127.
- 贵州 108 地质队. 1973. 中国区域地质调查报告 1: 20 万盘县幅(地质说明书)[R]. 1-162.
- 鞠鹏程,王训练,王振涛,等. 2020. 渝北温泉镇地区三叠系“绿豆岩”特征及其地质意义[J]. 现代地质, 34(03): 431-449.
- 金章东,张恩楼. 2002. 湖泊沉积物 Rb/Sr 比值的古气候含义[J]. 科学技术与工程, (03): 20-22.
- 李宸,郎兴海,邓煜霖,等. 2020. 四川盆地峨眉山雷口坡组底部黏土岩(绿豆岩)的年代学及地球化学特征[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2020, 39(04): 810-825.
- 林景昱,褚庆忠,邵先杰,等. 2023. 柳江盆地上寒武统崮山组微量元素地球化学特征及古环境指示意义[J]. 科学技术与工程, 23(07): 2749-2758.
- 李勇,鲍志东,胡广成. 2011. 中上扬子地区中三叠世雷口坡期岩相古地理研究[J]. 沉积与特提斯地质, 31(03): 20-27.
- 芦云飞,孟万斌,冯明石,等. 2020. 峨眉山中三叠统绿豆岩特征及其沉积环境指示[J]. 矿物岩石地球化学通报, 39(03): 626-636.
- 刘英俊,曹励明,李兆麟,等. 1984. 元素地球化学[M]. 北京:科学出版社, 1-553.
- 刘建清,何利,陈凤霖,等. 2021. 滇东北盐津地区中三叠统关岭组底部绿豆岩年代学及地球化学研究[J]. 岩石学报, 37(07): 2245-2255.
- 苏慧敏,杨瑞东,高军波,等. 2017. 贵州惠水早石炭世打屋坝组黑色岩系稀土元素地球化学特征及沉积环境分析[J]. 中国稀土学报, 35(5): 620-631.
- 孙艳,王登红,高允,等. 2018. 重庆铜梁地区富锂绿豆岩地球化学特征[J]. 岩石矿物学杂志, 37(03): 445-453.
- 唐鹏海. 2019. 地球化学参数在沉积古盐度中的应用[J]. 云南化工, 46(09): 124-127+130.
- 万会,杨强,刘勇强,等. 2021. 矿产资源工业要求参考手册[M]. 北京:地质出版社, 1-876.
- 温汉捷,罗重光,杜胜江,等. 2020. 碳酸盐黏土型锂资源的发现及意义[J]. 科学通报, 65(01): 53-59.
- 王宁祖,张向文,何碧,等. 2019. 贵州省黔西县大寨地区中三叠统关岭组绿豆岩锆石 U-Pb 年代学、地球化学特征及地质意义[J]. 矿物岩石, 39(01): 82-91.
- 王善博,张超,张天福,等. 2021. 鄂尔多斯盆地东北部塔然高勒地区侏罗系直罗组含铀地层地球化学特征分析[J]. 科学技术与工程, 21(01): 77-86.
- 吴应林,朱忠发,王吉礼,等. 1989. 上扬子台地早、中三叠世岩相古地理及沉积矿产的环境控制[M]. 重庆出版社. 1-221.
- 杨国臣,于炳松,陈建强,等. 2010. 川西前陆盆地上侏罗统一白垩系泥质岩稀土元素地球化学[J]. 现代地质, 24(1): 140.
- 杨涵菲,赵艳,崔巧玉,等. 2021. 基于 XRF 岩芯扫描的 Rb/Sr 比值的古气候意义探讨——以青藏高原东部若尔盖盆地为例[J]. 中国科学:地球科学, 51(01): 73-91.
- 殷鸿福,童金南. 2002. 关于中国的海相三叠系建阶及下三叠统分阶界线[J]. 地球科学:中国地质大学学报, 27(5): 8.
- 赵飞,何碧,张志玺,等. 2019. 贵州省黔西县大寨地区中三叠统关岭组绿豆岩矿物学特征[J]. 矿产与地质, 33(04): 642-649.
- 张海全,王正和,王鹤,等. 2016. 黔南地区早石炭世黑色岩系稀土元素地球化学特征及沉积-构造环境分析[J]. 沉积与特提斯地质, 36(3): 30-36.
- 朱江,张招,侯通,等. 2011. 贵州盘县峨眉山玄武岩系顶部凝灰岩 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 年龄:对峨眉山大火成岩省与生物大规模灭绝关系的约束[J]. 岩石学报, 27(09): 2743-2751.
- 朱立军. 1994. 贵州早、中三叠世间绿豆岩粘土矿物学研究[J]. 贵州工学院学报, (005): 000.
- 郑荣才,柳梅青. 1999. 鄂尔多斯盆地长 6 油层组古盐度研究[J]. 石油与天然气地质, (01): 22-27.
- Benson T R, Coble M A, Rytuba J J et al. 2017. Lithium enrichment in intracontinental rhyolite magmas leads to Li deposits in caldera basins[J]. Nature Communications, 8(1): 270.

- Bowell R J, Lagos L, Hoyos C et al. 2020. Classification and Characteristics of Natural Lithium Resources[J]. *Elements*, 16(4):259–264.
- Elderfield H, Greaves M J. 1982. The rare earth elements in seawater [J]. *Nature*, 296(18):29–48.
- Heier K S and Billings G K. 1978. Lithium. In: Wedepohl K W (ed.). *Handbook of Geochemistry*[M]. New York: Springer-Verlag.
- McLennan S M. 2001. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust[J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2(4).
- Shields G, Stille P. 2001. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeo seawater redox proxies: an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites[J]. *Chemical Geology*, 175(1–2):29–48.
- Schulz K J, Deyoung J H, Seal R R et al. 2017. Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply[R]. Virginia: US Geological Survey, 797.
- Sun, McDonough. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes[J]. *Geological Society London Special Publications*, 42(1).
- Yang S Y, Jung H S, Choi M S et al. 2002. The rare earth element compositions of the Changjiang(Yangtze) and Huanghe(Yellow) river sediments[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 201(2):407–419.

Analysis of Geochemical Characteristics and Sedimentary Environment of Mung Bean Rocks at the Bottom of the Middle Triassic Guanling Formation in Panzhou area, Guizhou

HE Cheng-zhen^{1,2}, ZHANG Chao¹, MENG Xin-zhuo¹, ZHOU Zhong-qing^{1,2}

(1. Team 159, Guizhou bureau of coalfield geology, Guiyang 550081, Guizhou, China;

2. Guizhou Qianmei Foundation Engineering Company, Guiyang 550081, Guizhou, China)

[Abstract] In order to investigate the enrichment of lithium and multiple metals in the mung bean rocks of the Panzhou area, 21 samples of mung bean rocks were collected from the bottom strata of the Guanling formation of the Middle Triassic in the Panzhou area. The analytical test results showed that the content of Li ranged from 57.67×10^{-6} to 641.37×10^{-6} (average 332.43×10^{-6}), with the highest content equivalent to 0.14% Li₂O content, which is much higher than the boundary grade of 0.06% for solid and exposed salt mineral deposits. The content of light rare earth elements (LREE) ranged from 95.97×10^{-6} to 516.12×10^{-6} (average 257.78×10^{-6}), with the highest content equivalent to 0.06% REE₂O₃ content, which is higher than the lowest industrial grade of 0.05% to 0.098% for light rare earths in weathered crust ion-adsorption type rare earth deposits. The systematic trace element and rare earth element geochemical analysis of the mung bean rocks in the Panzhou area showed that the content of most trace elements in the mung bean rocks is almost consistent with the abundance of upper continental crust elements, with relative enrichment of rare elements such as Li, Y, Cs, and Rb, and depletion of dispersed elements such as Tl, Ba, Sr, Cd, and In, and transition elements such as Ni. The total amount of rare earth elements (\sum REE) ranged from 108.37×10^{-6} to 589.76×10^{-6} , with an average value of 295.70×10^{-6} . The rare earth element distribution pattern diagram showed a right-skewed distribution characteristic of light rare earth enrichment, with a significant negative Eu anomaly. $(La/Yb)_{CN}$, $(La/Sm)_{CN}$, and $(Gd/Yb)_{CN}$ showed that there is obvious fractionation between light and heavy rare earths, moderate fractionation of light rare earths, and unclear fractionation of heavy rare earths. Based on the interpretation of the rare earth element Eu anomaly and La/Yb- \sum REE diagram, it can be inferred that the mung bean rocks source rock is a mixture of sedimentary rocks, granite, and alkaline basalt-continental rift tholeiite, with the sedimentary rock component originating from the Luzhou uplift area on the north side, and the granite and alkaline basalt-continental rift tholeiite components in the source rock being related to volcanic eruptions. The cerium anomaly (Ce anomaly), Sr/Ba, and Rb/Sr of the mung bean rocks indicate that it was formed in a warm and humid semi-restricted platform environment in the Panzhou area, in a freshwater to brackish water sedimentary environment, with the water body in a weakly reduced-oxidized state.

[Key Words] Lithium; Mung bean rock; Geochemistry; Sedimentary environment; Guanling formation; Panzhou area