

文章编号: 1000-0550(2012)04-0603-16

# 中国大连地区发现含稀土和贵金属矿物组合 的新元古界变泥岩<sup>①</sup>

宋天锐 石玉若

(中国地质科学院地质研究所 北京 100037)

**摘要** 论述一种非常罕见的轻微变质的新元界变泥岩,其中含有碎屑的和自生一成岩的独居石和磷钇矿颗粒以及自然金、铍-铌-钽、锌金属等;还有锆石、金红石、磷灰石、钛铁矿、赤铁矿等重矿物,并伴生少量黄铜矿、斑铜矿、方铅矿等硫化矿物。该变泥岩产于大连金石滩,属于新元古界震旦系十三里台组,是由红色叠层石灰岩和绿色变泥岩互层组成。按照岩石的结构、构造和沉积相标志分析,其沉积环境属于碳酸盐近岸礁滩平原地带的局限盆地,其封闭区域内还原和氧化的化学环境交替出现,细小的碎屑独居石、磷钇矿颗粒以及自然金、铍-铌-钽、锌金属等伴生出现,创造了有利于稀土元素矿物分解和再沉积,在同生沉积和成岩阶段中形成了自生独居石(“人形的”、“鸟形的”)和磷钇矿(“猫形的”)。然而贵金属矿物都是碎屑成因的,至于黄铜矿、斑铜矿、方铅矿以及锌金属微细脉有可能与后期的流体矿化活动有关。本文认为华北地台的元古宙地层含有较丰富的稀土元素和贵金属,是新元古界变泥岩中所含稀土元素矿物和贵金属的原始来源地。此外,还讨论了独居石和磷钇矿的 SHRIMP 测年问题。

**关键词** 新元古界 独居石、磷钇矿 贵金属 变泥岩 SHRIMP 测年

**第一作者简介** 宋天锐 男 1931 年出生 研究员 博士生导师 矿物学、岩石学、沉积学 E-mail: songtianrui@cags.ac.cn

中图分类号 512.2 文献标识码 A

## 0 前言

自生的稀土元素矿物在沉积物中首次发现于卡斯特岩的孔隙中<sup>[1]</sup>;在大连的金石滩的晚元古宙沉积岩中首次发现了自生的独居石<sup>[2]</sup>,此后在国家自然科学基金的资助下又进行了系统的研究<sup>[3-6]</sup>;本文是在以往工作的基础之上新研究取得的成果。作者等采用的研究方法包括以下主要内容:野外工作:侧重研究变泥岩的沉积环境和沉积相标志,以及层序地层和沉积地球化学研究,重点是新元古界的震旦系十三里台组,特别是在滨海相的钙结壳岩上下观察并采样,以便进行系统的岩石全岩分析、稀土元素分析和电子探针分析等;实验工作:在以往对一系列岩石样品的岩石显微镜研究、化学分析、差热分析、X-衍射分析和红外线光谱分析等资料的基础上,又进行了岩石常量元素的 X-荧光光谱分析、等离子光谱分析、稀有和稀土元素的等离子质谱分析,以及贵金属元素的火试金分析等,特别是对于岩石中的稀土元素矿物采用了电子探针能谱分析和波谱分析,并且采用

了 EDAX 仪器的电子扫描定量方法,对与全岩的造岩矿物和稀土及贵金属矿物进行定量测试。

## 1 地质背景

含稀土元素和贵金属矿物的变泥岩,位于距大连市中心约 50 km 的金石滩风景区(图 1 左);新元界震旦系地区的露头包括(由下向上):营城子组( $Z_2y$ ) (主要是含砂的石灰岩)、十三里台组( $Z_2s$ ) (主要是叠层石灰岩和变泥岩互层)、马家屯组( $Z_2m$ ) (主要是薄层石灰岩和瘤状石灰岩)、崔家屯组( $Z_2c$ ) (主要是粉砂岩和页岩)、周家围子组( $Z_2z$ ) (主要是砂岩)、王家坦组( $Z_2w$ ) (主要是页岩)和兴民村组( $Z_2x$ ) (主要是白云岩化石灰岩)<sup>[7]</sup>。这套地层的地质年龄测定和限定约为震旦纪 6 亿年左右,关于其地层年代有很多论述<sup>[8-11]</sup>(图 1 右)。

## 2 十三里台组的沉积岩

十三里台组的厚度为 126 m,其中超过 90% 是石灰岩,10% 以下为变泥岩,该组地层可分为四段,第一

<sup>①</sup>国家自然科学基金项目(批准号:41173065)资助。  
收稿日期:2011-08-20;收修改稿日期:2011-11-30

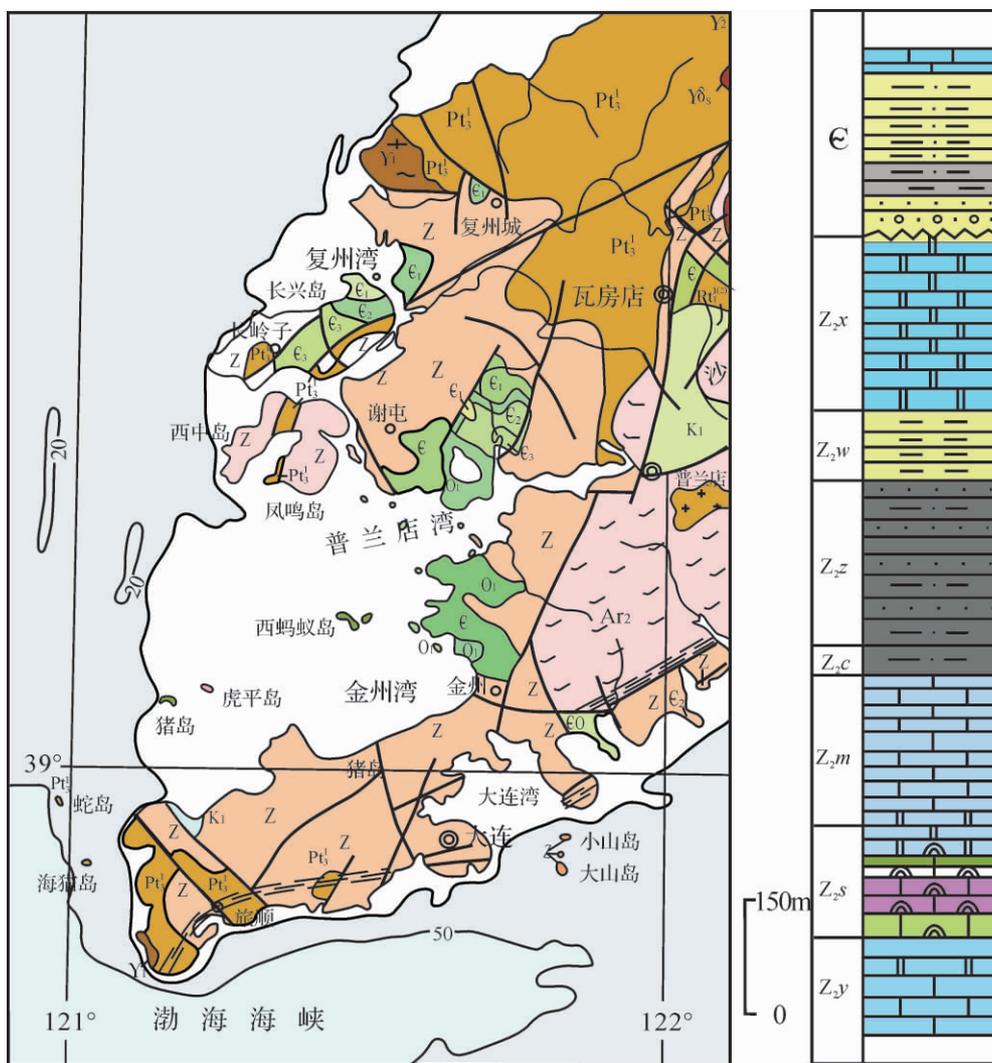


图1 金石滩位置(金州)和周边地层(左): Ar - 太古界 Z - 上元古界震旦系, ε - 寒武系; 本文研究区地层柱状图(右) Z<sub>2y</sub> - 营城子组 Z<sub>2s</sub> - 十三里台组 Z<sub>2m</sub> - 马家屯组 Z<sub>2z</sub> - 周家围子组 Z<sub>2c</sub> - 崔家屯组 Z<sub>2w</sub> - 王家坦组 Z<sub>2x</sub> - 兴民村组, ε - 寒武系

Fig. 1 Location of the Golden Pebble Stone Beach (Jinzhou) (left) and stratigraphic column of the Shisanlitai Formation of the study area (right)

Z<sub>2y</sub>: the Yinchengzhi Fm; Z<sub>2s</sub>: the Shisanlitai Fm; Z<sub>2m</sub>: the Majiaton Fm; Z<sub>2c</sub>: the Chujiatan Fm; Z<sub>2z</sub>: the Zhoujiaweizhi Fm; Z<sub>2w</sub> the: Wangjiatan Fm; Z<sub>2x</sub>: the Xinmingchun Fm; ε: Cambrian

段是由具锥状叠层石的石灰岩组成,整合接触在营城子组砂质石灰岩层之上,在第一段的顶部出现海退沉积的黄色砂质石灰岩、钙质结壳层和淡红色石灰岩与浅绿色变泥岩的互层;含稀土和贵金属矿物组合的变泥岩就位于其顶部;第二段几乎与第一段是一样的,也是钙结壳层与石灰岩互层,顶部有一层变泥岩;第三段是金石滩风景区“玫瑰园”景点的主体,该地广泛分布着类似玫瑰色叠层石灰岩,顶部出现一层较厚的灰绿色变泥岩;第四段是色石灰岩层组成,包括淡黄色、淡红色石灰岩与灰绿色变泥岩的互层;十三里台组的顶部逐渐过渡为薄层的马家屯组石灰岩,而且在

二组之间不存在沉积间断(图2)。

## 2.1 石灰岩

十三里台组的石灰岩层大部分是叠层石灰岩,其造岩矿物主要由泥晶方解石组成;在显微镜下见到有一些轻微白云石化的石灰岩层,其中有一些菱形白云石自形晶单晶分散在基质中,此外,还有一些受区域构造剪应力运动形成的次生亮晶方解石细脉存在其中。在十三里台组的第一和第二段,在两层石灰岩之间常常出现钙结壳层,在钙结壳内部常混杂有石英颗粒、铁质矿物以及由藻类分解出的残留物反映了滨岸平原带的沉积特征。

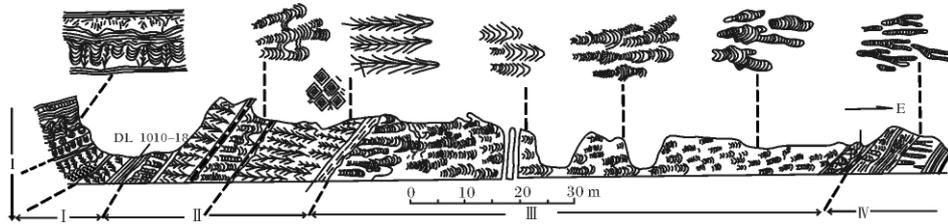


图 2 十三里台组地层露头剖面(引自乔秀夫等,1996)

Fig.2 Field outcrop of the Shisanlitai Formation section( According to Qiao Xiufu *et al.* ,1996)

石灰岩的热差分析结果表明,出现了 900℃ 的吸热曲线表明由方解石分解形成,然而同时出现了 687℃ 的另一个吸热曲线在一起,表明有白云石分解的反应,以及在 300℃ 出现一个小的吸热曲线是氧化铁矿物的分解反应,至于在 300℃ 左右出现的放热反应则是由藻类有机质分解而形成的<sup>[7]</sup>。

需要指出的是轻微的白云岩石化仅发生在十三里台期的初期和末期,与地层柱状中 MgO 的增加是一致的(见表 1 图 7)。

### 2.2 变泥岩

十三里台组一共有 7 层变泥岩包括: DL-4T<sub>3</sub>, DL-

4T<sub>5</sub>, DL-4018, DL-8, DL-40T<sub>1</sub>, 和 DL-40-T<sub>2</sub> (由下向上)(参见图 7), 大部分变泥岩的造岩矿物是由绢云母化的伊利石组成(以 DL-417 为代表)(图 4 a), 经 X 射线衍射分析曲线表现为标准的伊利石—绢云母矿物为主, 并混杂以少量绿泥石、石英、赤铁矿等加起来也不到 3%; 然而一种特殊的含稀土和贵金属矿物组合的变泥岩 DL-4018, 鉴定为多硅白云母泥岩(图 4 b), 其化学成分为: SiO<sub>2</sub> 61.97%、K<sub>2</sub>O 11.94%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 16.4%。这些化学分析数据检验了两次都是一样的结果(见表 1)。进一步用 X-衍射方法实验证明了多硅白云母是主要的, 另外, 按照文献中有关多硅

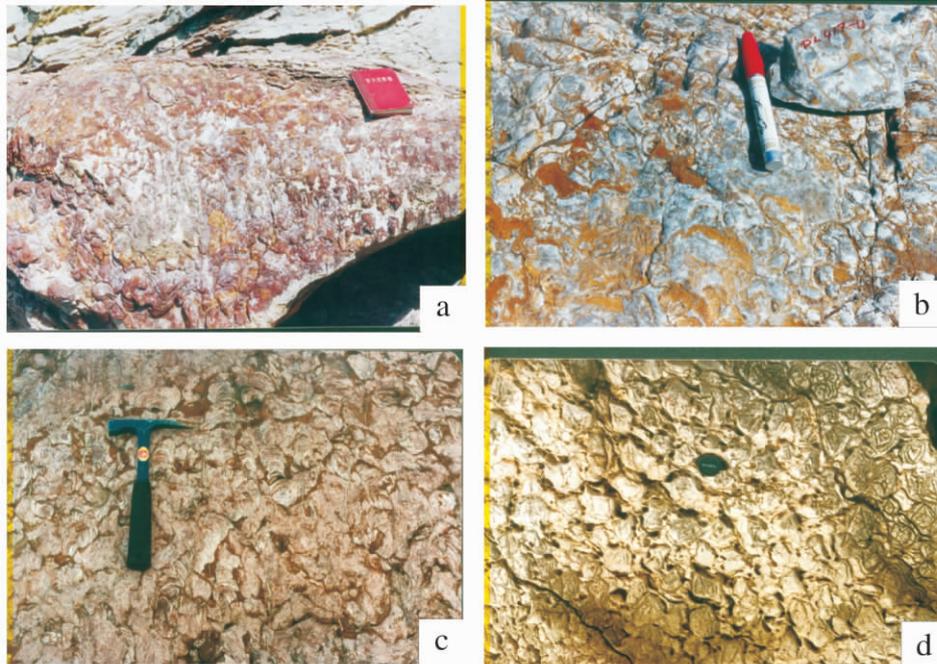


图 3 a. 红色锥状叠层石(下部)和绿色含稀土和贵金属变泥岩(上部); b. 灰色丘状叠层加灰岩含黄色钙质结壳; c. 粉红色柱状叠层石灰岩; d. 由于区域构造应力而变形的柱状叠层石灰岩。

Fig.3 Stromatolite limestone of the Shisanlitai Formation

a: red concoidal stromatolite limestone ( lower) and greenish REE and noble metal mineral-bearing pelite ( upper); b: pale dome-shaped stromatolite limestone with yellow calcei-concrete; c: pink column-shaped stromatolite limestone; d: deformed column-shaped stromatolite limestone caused by regional tectonic stress

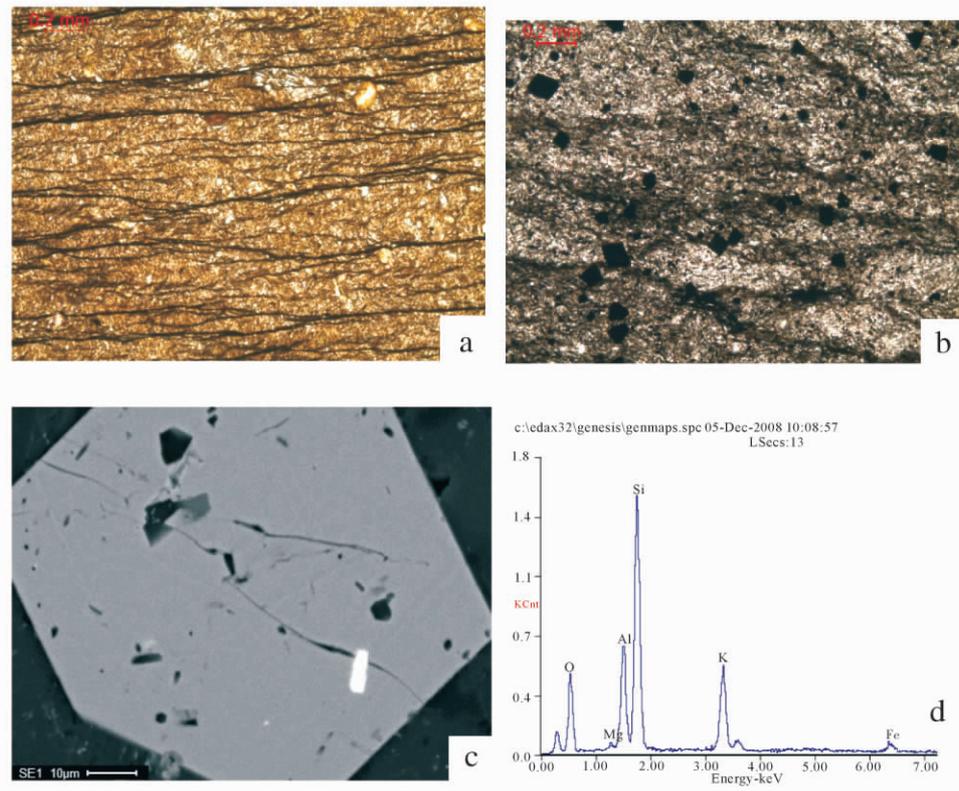


图4 变泥岩薄片的观察

a. 大多变泥岩层是由粘土矿物伊利石—绢云母组成,伴生少量绿泥石晶体(DL-417); b. 含稀土和贵金属的变泥岩层(DL-1018)主要由多硅白云母组成,伴生分散的成岩作用行成的赤铁矿晶体; c. DL-1018样品的电子探针扫描照像显示:在一个自形晶赤铁矿中,包含一个碎屑的自形的独居石晶体,电子探针背闪射图像为亮白色包体(图4c),反映独居石可行成于成岩作用以前; d. DL-1018样品中多硅白云母的能谱曲线反映硅、铝、钾含量较高。

Fig.4 Observation of thin sections of pelite:

a: the most of pelite beds are composed mainly of clay mineral illite-sericite with few dispersed chlorite crystals (DL-417); b: the REE and noble metal assemblage pelite bed (DL-1018) composed mainly of phengite mineral. with dispersed diagenetic euhedral hematite crystals (DL-1018), c: the base scatter electron image showing an euhedral monazite crystal as a clastic monazite inclusion (white one) in the euhedral hematite crystal; d: energy spectrum curve of the phengite in the sample of DL-1018 showing high contents of Si, Al and K.

白云母的参考资料对比,可以认为DL-1018中存在多硅白云母也是没有疑问的<sup>[4]</sup>,多硅白云母也可设想是由高压变质地区剥蚀后搬运来的,或由本地区区域构造运动产生;薄片观察粘土矿物都是小于0.03 mm,但是在以多硅白云母为主的变泥岩中,绿泥石和赤铁矿可达0.05到0.1 mm大小,分散在绢云母或多硅白云母基质中;总之,多硅白云母的来源工可能有二种,一是来自高变质源区,二是由新元古界地层强烈走滑的应力产生,其过程为:伊利石—绢云母—多硅白云母。

岩石显微镜观察表明,多数变泥岩是由绢云母化伊利石组成(图4a);然而含稀土和贵金属变泥岩(DL-1018)其中粘土矿物一般都是小于0.03 mm的,但是那些成岩作用行成的赤铁矿可长大至0.05 mm

至0.1 mm,分布在多硅白云母基质中间(图4b);一种特殊的现象是含稀土和贵金属的变泥岩层DL-1018含有更多的赤铁矿自形晶,可由电子探针扫描照片反映出来,值得指出的是在自形晶赤铁矿中包含有自形的独居石晶体,如同“捕虏体状”十分罕见,如果赤铁矿自形晶是成岩作用的产物,那末其中的独居石包体一定是在成岩作用以前形成的碎屑独居石(图4c);此外,岩石的基质中的多硅白云母可由其能谱曲线中硅、钾、铝的含量高得到证明(图4d)。

样品DL-1018按照EDAX电子探针定量扫描选择了5个微区,每隔200 μm测量一个点,得出了以下的造岩矿物成份(未包括磷钇矿和贵金属矿物):多硅白云母(72.04%~72.79%),石英(13.62%~14.26%),绢石(8.73%~10.02%),赤铁矿(1.06%~

表1 十三里台组的化学成分(%)

Table 1 Chemical composition of the Shisanlitai Formation(%)

	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	H <sub>2</sub> O +	CO <sub>2</sub>	LOi	FeO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
DL-1	0.1	5.85	0.92	3.58	0.02	0.32	45.9	0.05	0.06	0.15	1.17	0.38	41.78	42.07	7.8
DL-2	<0.05	4.01	1.01	4.65	0.01	0.3	47.26	0.05	0.06	0.38	1.24	0.3	40.79	41.11	3.26
DL-3	<0.05	0.44	1.74	4.48	0.02	0.36	51.15	0.08	0.08	1.63	0.27	1.36	38.56	40.05	0.17
DL-4T1	<0.05	0.44	4.1	12.56	0.04	0.94	44.63	0.19	0.11	1.41	0.14	1.42	34.11	35.65	0.01
DL-4T2	0.09	0.87	6.11	14.32	0.73	0.67	37.89	0.26	0.1	5	2.1	2.96	28.68	31.34	0.42
DL-4T3	0.22	1.21	17.09	69.04	0.1	5.13	0.45	0.7	0.01	1.75	1.22	3.14	0.17	3.33	0.7
DL-4T5	0.26	1.74	22.17	55.72	0.12	6.15	0.06	1.05	0.01	3.9	4.56	4.84	0.12	4.42	1.17
DL-4018	0.38	0.71	16.47	61.91	0.07	11.94	0.04	1.06	0.03	4.33	2.52	0.88	0.13		0.58
DL-5T1	<0.05	0.52	4.23	12.39	0.04	1.42	43.51	0.22	0.21	2.32	0.09	1.92	33.37	35.16	0.04
DL-5T2	<0.05	0.2	18.38	18.36	<0.01	0.04	44.77	<0.01	0.21	1.35	0.13	0.86	34.11	34.9	0.01
DL-5T3	0.09	0.52	2.37	4.88	0.12	0.77	49.96	0.12	0.19	1.54	0.13	0.66	38.56	39.33	0.08
DL-5T4	0.35	1.18	31	45.31	0.14	9.8	0.16	1.51	0.01	3.91	1.08	5.28	0.14	5.25	0.28
DL-5T5	<0.05	0.38	1.34	4.83	0.12	0.35	51.2	0.06	0.25	1.06	0.13	0.07	39.68	40.13	0.12
DL-6	<0.05	1.03	1.1	4.23	<0.01	0.34	51.34	0.05	0.06	0.53	0.48	1.22	39.55	40.7	0.9
DL-7	<0.05	2.74	1.04	12.09	0.1	0.32	44.44	0.05	0.07	0.47	0.95	0.4	37.08	37.52	2.02
DL-8	0.42	1.59	22.24	52.66	0.09	5.06	0.07	1.22	0.02	2.68	8.69	5.2	0.09	4.04	3.24
DL-9T1	0.05	0.59	1.77	13.7	0.1	0.34	45.22	0.09	0.12	0.72	1.2	0.98	35.1	35.91	1.67
DL-9T2	0.24	1.12	10.42	67.97	0.06	2.51	5.25	0.55	0.04	2.5	2.35	3.54	2.84	6.27	0.11
DL-10T1	0.42	0.8	21.6	55.59	0.11	6.56	0.15	0.98	0.01	8.18	0.88	3.64	0.17	3.35	0.11
DL-10T2	0.76	1.58	21.86	55.99	0.13	6.14	0.23	1.1	0.01	4.65	2.77	4.5	0.26	4.1	0.94
DL-11	0.05	1.48	1.35	7	0.08	0.46	49.19	0.09	0.04	0.06	0.52	1.22	38.32	39.45	0.6
DL-12	0.05	3.34	1.61	9.31	0.12	0.5	45.31	0.09	0.05	0.47	1.02	1.46	37.08	38.49	8.67
DL-13	0.05	3.57	2.2	8.72	0.17	0.69	44.65	0.12	0.03	0.05	1.06	0.72	37.58	38.41	2.2
Muscovite	0.47	0.92	34.75	46.37	-	10.61	0.13	0.21	0	0.71	0.77	4.48	0.13	-	0.52
Phengite	1.97	2.49	30.11	50.05	-	9.8	0	0.14	0.01	1.47	0.43	3.58	-	-	0.29
NASC	1.14	2.86	16.90	64.80	0.13	3.97	3.63	0.70	-	-	5.67	-	-	-	-

2. 13%) ,黑云母 ( 0. 68% ~ 0. 73%) ,金云母 ( 0. 24% ~ 0. 51%) ,钛铁矿 ( 0. 29% ~ 0. 46%) ,绿泥石 ( 0. 19% ~ 1. 16%) ,独居石 ( 0. 1% ~ 0. 15%) ,金红石 ( 0. 07% ~ 0. 15%) ,锆石 ( 0. 02%) ,角闪石 ( 0. 05% ~ 0. 1%) ,斑铜矿 ( 0. 14%) 以及少量硬水铝石; 值得指出的是有一些变泥岩中由伊利石代替多硅白云岩成为主要的造岩粘土矿物; X—衍射分析主要的造岩粘土矿物占总量 96. 76% ,与 EDAX 电子探针分析的结果是一致的。

其中一种重要的造岩矿物绢石含量较多值得注意,这种情况在青海祁连山的含铂—金沙矿区有类似的现象,代表含铂、金等贵金属的蛇绿岩的风化产物<sup>[13]</sup>。

#### 关于变泥岩的名词的讨论

以前的出版物中对元古界串岭沟组都称泥岩或页岩<sup>[14-17]</sup>; 和政军<sup>[18]</sup>在辽宁中元古界变泥岩研究中首次用变泥岩一词; 万渝生等<sup>[19]</sup>命名为千枚岩; 本文用变泥岩基于以下理由:

1) 主要造岩粘土矿物经 X—射线衍射鉴定为绢

云母化伊利石;

2) SiO<sub>2</sub>和 K<sub>2</sub>O 都大大高于正常的伊利石;

3) 绿泥石大都围绕与中生代构造热事件有关的铁矿细脉分散出现;

4) H<sub>2</sub>O 的含量比千枚岩高;

5) 十三里台组中的叠层石灰岩没有任何变质的迹象。

### 3 十三里台组的地球化学研究

沉积岩样品采自营城子组顶部起,向上直至马家屯组的下部,十三里台组共分为四段,为了更进一详细研究节一段和第二段,又从两个短剖面中增加采样以便详细研究,例如 DL-4 ( 471 ,4T2 ,4T3 ,4T5 ,1018) 和 DL-5 ( 5T1 ,5T2 ,5T3 ,5T4 ,5T5) 。

3.1 沉积岩的化学成份和稀土元素与其沉积环境之间的关系

十三里台组整体看是属于氧化沉积环境下形成的,可由其中分布广泛的红色叠层石灰岩说明,也可由其中化学成分的分析数据说明<sup>[20]</sup>。特别是其第三

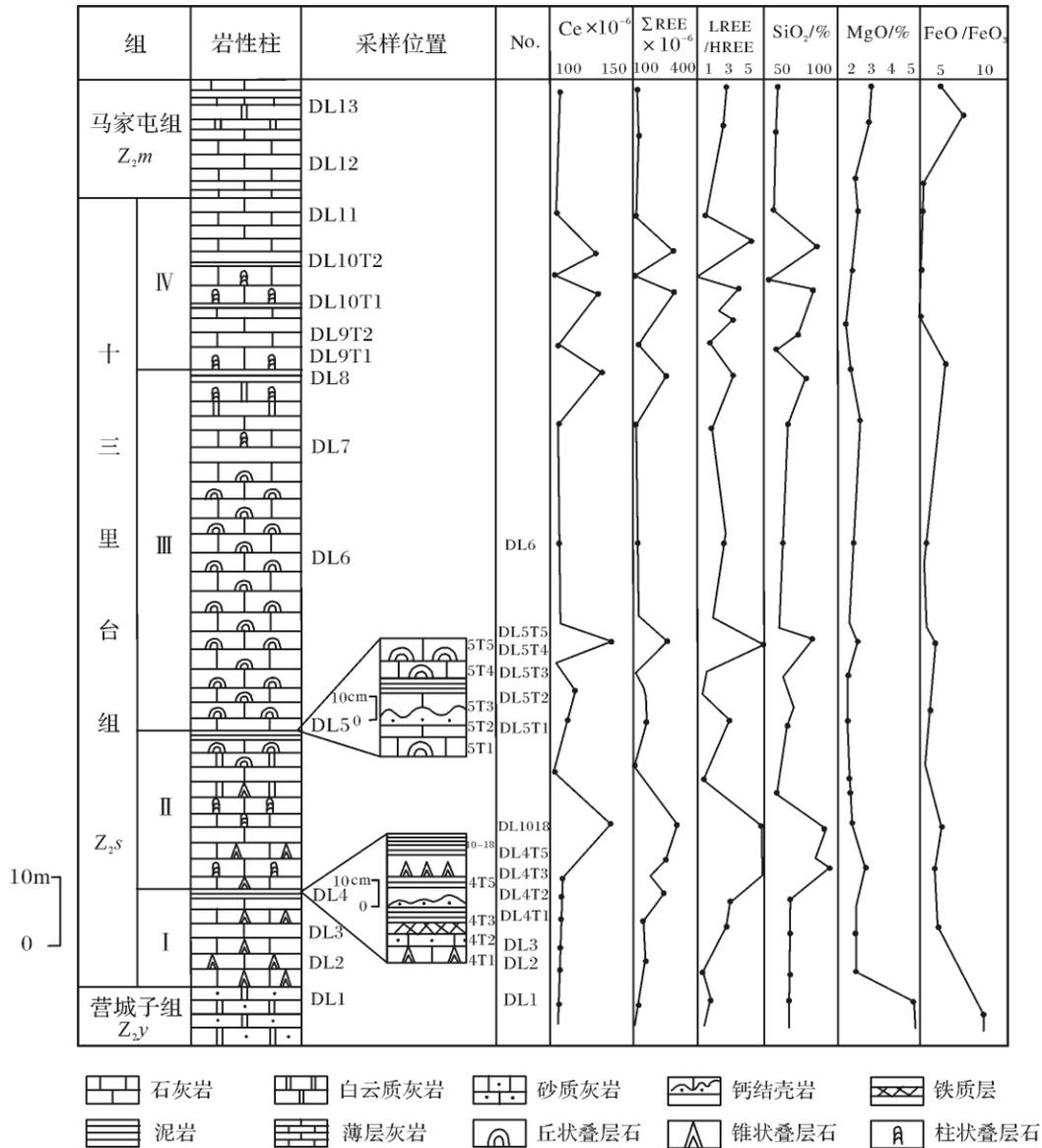


图5 十三里台组地层柱状图

Fig. 5 Stratigraphic column of the Shisanlitai Formation

段粉红色叠层石为主的石灰岩形成了金石滩的“玫瑰园”景点。

3.1.1 变泥岩和碳酸盐岩中化学成份的解读

所有的变泥岩都是由硅酸盐组成的,同时碳酸盐岩主要是石灰岩,尽管也有轻微的白云岩化;由 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、K<sub>2</sub>O、CaO 和 MgO 在地层柱状图上的含量变化可以说明;此外,在第1段和第2段出现的特殊沉积层结构现象需要指出的是:第一,出现了钙结壳层,第二,出现了铁质夹层,其中包含有钙质、砂质和泥质的混合物;石英砂和氧化铁质反映了海岸近岸带的沉积环境,此外,在钙结壳层中常伴生帐篷构造,如同在南澳大利亚海边藻蓆带所见的相同<sup>[15]</sup>。由 FeO/Fe<sub>2</sub>

O<sub>3</sub>的比值变化看,在变泥岩的第I,II和III段中出现了轻微还原趋向的变化,虽然十三里台组总体是氧化的环境(图5)。需要指示的是含稀土和贵金属的多硅白云母泥岩(DL-1018)是一种不平常的岩石,其中会有较高的 SiO<sub>2</sub>(61.91%)和 K<sub>2</sub>O(11.94%)和较少的 H<sub>2</sub>O(0.88%),明显地与正常的伊利石泥岩不同(表1)。

3.1.2 变泥岩和碳酸盐岩中稀土元素的解读

按照 Ce、全稀土元素、轻稀土和重稀土的比值数据,6层变泥岩中稀土含量比石灰岩中高出很多,例如:DL-4T<sub>5</sub>, DL-1018, DL-5T<sub>4</sub>, DL-8, DL-10T<sub>1</sub>和 DL-10T<sub>2</sub>。很明显所有石灰岩中, SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>也是相

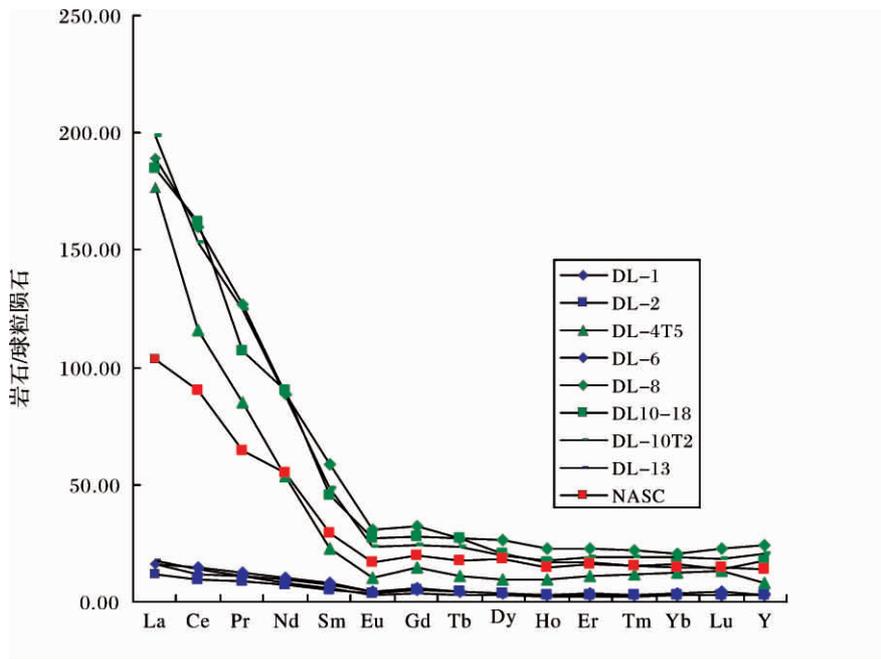


图 6 北美页岩 (NASC) (红色) 与大连地区十三里台组的变泥岩 (绿色) 和石灰岩 (蓝色) 的稀土元素与球粒陨石对比图

Fig. 6 Comparative curves between NASC (red) with pelite beds (green) and limestone beds (blue) of the Shisanlital Formation of Dalian area

对较少的(表 2,图 5);需要说明的是十三里台组是形成于浅海台地的碳酸盐礁滩带,在第 1 段和第 2 段中还与钙质结壳层互层,这种局限盆地是有利于稀土元素矿物形成的弱还原环境。

以北美页岩 (NASC) 的球粒陨石化稀土元素值 (红线) 与十三里台组的变泥岩 (绿线) 和石灰岩 (蓝线) 比较,可以看出变泥岩中的轻稀土 (LREE) 比 NASC 高,而石灰岩则低很多 (图 6)。

### 3.1.3 三端元投点对沉积区的鉴别

沉积岩中 La + Ce + Nd, Sm + Gd + Dy 和 Yb + Y 三端圆统计,对于限定其沉积区域曾在分析华北元古宙沉积岩和白云鄂博稀土矿源层的讨论中应用<sup>[6]</sup>;对于十三里台组 DL 样品的投点表明所有的变泥岩 (实心点) 都集中在 La + Ce + Nd 的端圆区附近,表明是近陆源区 (NC),然而碳酸盐岩 (空心点) 则远离这一端点,说明其沉积区远离陆地 (FC) (图 7);因此我们可以相信所有的稀土元素是来自大陆的剥蚀区。微相分析并表明变泥岩是形成在叠层石礁台内一个局部还原的封闭环境中,那里有利于稀土元素的聚集和离子交换微环境,并沉积碎屑、自生一成岩的独居石和磷钇矿。

本文与北美页岩、欧洲页岩和澳大利亚后太古代

页岩等进行了对比<sup>[21-23]</sup>,认为大连晚元古代震旦系十三里台组的变泥岩与上述的标准页岩有很大不同 (见表 1.2)。

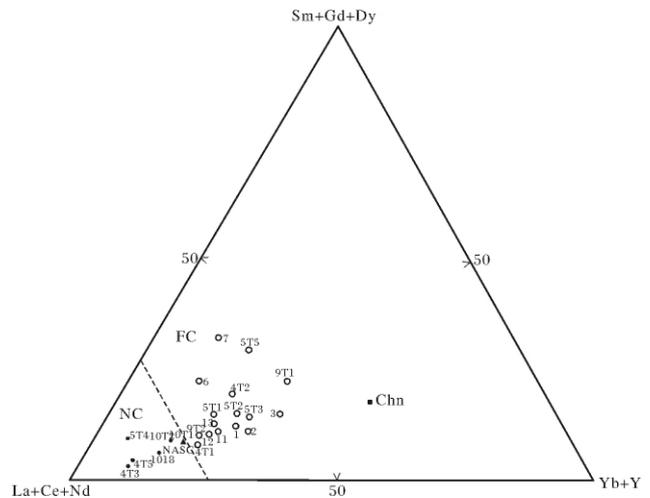


图 7 三端元图解区分近陆和远陆图解

■ Chn: 球粒陨石; FC: 远陆; NC: 近陆; ● 变泥岩; ○ 石灰岩。

Fig. 7 Near continent and far from continent distinguishing by three end-members

■ Chn: plot of chondrite; FC: far away from continent; NC: nears continent; NASC: plot of North American shale; ● plots of pelites; ○ plots of limestones

表2 十三里台组的稀土元素( $\mu\text{g/g}$ )Table 2 REE elements of the Shisanlitai Formation( $\mu\text{g/g}$ )

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
Chn*	0.31	0.81	0.12	0.60	0.20	0.07	0.26	0.05	0.32	0.07	0.21	0.03	0.21	0.03	1.96
DL-1	4.94	9.40	1.37	5.57	1.37	0.31	1.45	0.22	1.21	0.23	0.70	0.09	0.60	0.10	5.98
DL-2	3.53	7.84	1.05	4.34	0.96	0.25	1.27	0.20	1.11	0.23	0.69	0.10	0.61	0.09	5.98
DL-3	9.92	23.20	3.29	15.50	4.49	0.85	4.36	0.77	4.67	0.97	2.80	0.41	2.66	0.44	20.80
DL-4T1	16.40	33.20	4.00	15.90	3.63	0.78	3.69	0.50	2.78	0.55	1.83	0.25	1.65	0.25	13.70
DL-4T2	24.50	60.50	9.68	47.10	14.60	2.68	14.20	1.98	10.50	1.75	4.46	0.48	3.12	0.49	39.70
DL-4T3	36.80	62.30	6.73	10.00	2.93	0.41	2.58	0.35	2.02	0.44	1.51	0.25	1.74	0.26	10.10
DL-4T5	54.80	93.40	10.40	32.00	4.38	0.76	3.89	0.52	3.16	0.67	2.31	0.39	2.54	0.42	15.50
DL-021018	57.22	130.80	13.05	54.21	8.89	1.99	7.30	1.29	6.56	1.23	3.55	0.51	3.30	0.46	34.31
DL-5T1	14.60	34.80	4.32	17.30	4.14	0.80	4.21	0.63	3.59	0.72	1.89	0.27	2.08	0.29	15.40
DL-5T2	11.40	46.30	7.69	34.40	7.93	2.72	7.61	1.17	6.52	1.09	2.78	0.35	2.18	0.30	33.70
DL-5T3	8.96	20.30	2.83	12.50	3.62	0.61	3.47	0.53	2.77	0.54	0.53	0.22	1.43	0.23	13.80
DL-5T4	77.30	142.00	15.00	47.40	6.36	1.13	5.93	0.76	4.62	1.05	3.78	0.57	4.46	0.68	23.40
DL-5T5	6.87	18.10	2.76	14.40	4.09	1.03	4.41	0.70	4.12	0.71	1.83	0.27	1.85	0.27	18.20
DL-6	4.90	11.60	1.54	6.05	1.55	0.35	1.40	0.21	1.16	0.23	0.68	0.10	0.71	0.14	6.40
DL-7	5.11	11.90	1.58	6.20	1.84	0.41	1.56	0.28	1.41	0.29	0.90	0.14	0.89	0.18	11.00
DL-8	58.70	129.00	15.50	53.30	11.50	2.26	8.40	1.28	8.40	1.64	4.83	0.71	4.32	0.74	47.80
DL-9-T1	6.33	18.00	2.87	13.50	5.45	1.41	5.25	0.82	3.82	0.63	1.72	0.25	1.62	0.30	19.90
DL-9T2	6.33	38.70	5.02	15.70	2.76	0.48	2.37	0.34	2.00	0.43	1.18	0.20	1.49	0.20	13.90
DL-10T1	52.10	106.00	12.30	42.50	8.44	1.48	6.38	0.83	5.69	1.18	3.46	0.54	3.46	0.51	36.50
DL-10T2	61.60	124.00	15.20	53.00	9.44	1.72	6.32	1.10	6.49	1.28	4.06	0.61	3.96	0.61	39.80
DL-11	4.66	10.70	1.36	4.37	0.98	0.24	1.01	0.15	0.76	0.16	0.41	0.07	0.46	0.10	5.43
DL-12	5.05	11.20	1.41	4.85	1.27	0.22	0.85	0.15	0.94	0.14	0.45	0.07	0.46	0.11	5.45
DL-13	5.42	11.00	1.34	4.79	1.13	0.23	0.86	0.15	0.83	0.15	0.51	0.08	0.54	0.10	5.23
NASC	32.00	73.00	7.90	33.00	5.70	1.24	5.20	0.85	5.80	1.04	3.40	0.50	3.10	0.48	27.00
PAAS	38.00	80.00	8.90	32.00	5.60	1.10	4.70	0.77	4.40	1.00	2.90	0.40	2.80	0.43	0.00
ES	4.10	81.30	10.40	40.10	7.30	1.52	6.03	1.05	0.00	1.20	3.55	0.56	3.29	0.58	0.00
UCC	30.00	64.00	7.10	26.00	4.50	0.88	3.80	0.64	3.50	0.80	2.30	0.33	2.20	0.32	0.00

\* Chn. . According to Boynton ,1984.

### 3.1.4 生物成矿和热液活动

使用电子探针分析在变泥岩发现了自然金、铼金属和钨—铼金属,虽然在碳酸盐岩中并未发现其痕迹,但是化学分析的贵金属元素数据表明,Au、Ag、Os和Pt的平均含量在硫酸盐中或多或少高于变泥岩(表3),也可想像微生物对于贵金属的吸收、运移和沉淀方面发挥了重要作用。按照实验,细菌 *Aspergil-*

*lus niger* 能吸取金<sup>[24]</sup>;这种情况在十三里台期也可能发生过。例如:新疆新近系发现自然硫细菌形成的硫磺矿<sup>[25]</sup>;新疆古近系在砾—壳灰岩中曾发现方铅矿—黄铁矿生物矿化现象<sup>[26]</sup>、大连早寒武纪砂岩中藻屑的黄铁矿—方铅矿化<sup>[27]</sup>,以及在元古界黑色页岩中细菌—莓状黄铁矿化<sup>[16]</sup>。在大别—苏鲁大地构造中三叠纪的热事件中,成矿—流体也可能伴演一定

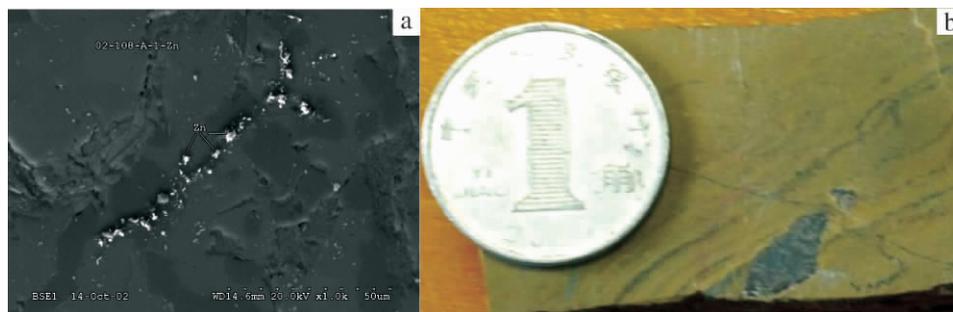


图8 变泥岩中热液生成的金属锌(亮点)细脉的背散射电子图象(BSE)(左)与赤铁矿细脉(右)

Fig. 8 Fluid mineralized zinc( bright points) micro-veinlet showing by BSE ( left) and hematite veinlets( right) in the pelite

表3 十三里台组稀土元素统计  
Table 3 Statistical data of rare elements of the Shisanlitai Formation

	∑REE	LREE	HREE	LREE/HREE	(La/Yb) <sub>N</sub>	(La/Sm) <sub>N</sub>	(Gd/Yb) <sub>N</sub>	δEu	δCe
Chn*	3.29	2.11	1.18	1.78	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
DL-1	27.56	22.96	4.60	4.99	5.55	2.27	1.95	0.67	0.87
DL-2	22.27	17.97	4.30	4.18	3.90	2.31	1.68	0.69	0.98
DL-3	74.33	57.25	17.08	3.35	2.51	1.39	1.32	0.59	0.98
DL-4T1	85.41	73.91	11.50	6.43	6.70	2.84	1.80	0.65	0.99
DL-4T2	196.04	159.06	36.98	4.30	5.29	1.06	3.67	0.57	0.95
DL-4T3	128.32	119.17	9.15	13.02	14.26	7.90	1.20	0.46	0.95
DL-4T5	209.64	195.74	13.90	14.08	14.55	7.87	1.24	0.56	0.94
DL-021018	290.36	266.16	24.20	11.00	11.69	4.05	1.79	0.76	1.15
DL-5T1	89.64	75.96	13.68	5.55	4.73	2.22	1.63	0.59	1.05
DL-5T2	132.44	110.44	22.00	5.02	3.53	0.90	2.82	1.07	1.19
DL-5T3	58.54	48.82	9.72	5.02	4.22	1.56	1.96	0.53	0.97
DL-5T4	311.04	289.19	21.85	13.24	11.69	7.65	1.07	0.56	1.00
DL-5T5	61.41	47.25	14.16	3.34	2.50	1.06	1.92	0.74	1.00
DL-6	30.62	25.99	4.63	5.61	4.65	1.99	1.59	0.73	1.02
DL-7	32.69	27.04	5.65	4.79	3.87	1.75	1.41	0.74	1.01
DL-8	300.58	270.26	30.32	8.91	9.16	3.21	1.57	0.70	1.03
DL-9-T1	61.97	47.56	14.41	3.30	2.63	0.73	2.62	0.81	1.02
DL-9T2	77.20	68.99	8.21	8.40	2.86	1.44	1.28	0.57	1.65
DL-10T1	244.87	222.82	22.05	10.11	10.15	3.88	1.49	0.62	1.01
DL-10T2	289.39	264.96	24.43	10.85	10.49	4.10	1.29	0.68	0.98
DL-11	25.43	22.31	3.12	7.15	6.83	2.99	1.77	0.74	1.02
DL-12	27.17	24.00	3.17	7.57	7.40	2.50	1.49	0.65	1.01
DL-13	27.13	23.91	3.22	7.43	6.77	3.02	1.29	0.71	0.98
NASC	173.21	152.84	20.37	7.50	6.96	3.53	1.35	0.70	1.11
PAAS	183.00	165.60	17.40	9.52	9.15	4.27	1.35	0.66	1.05
ES	160.98	144.72	16.26	8.90	0.84	0.35	1.48	0.70	3.00
UCC	146.37	132.48	13.89	9.54	9.19	4.19	1.39	0.65	1.06

According to Boynton(1984) and Condie(1993):  $\sum \text{REE} = \text{La} + \text{Ce} + \text{Pr} + \text{Nd} + \text{Sm} + \text{Eu} + \text{Gd} + \text{Tb} + \text{Dy} + \text{Ho} + \text{Er} + \text{Tm} + \text{Yb} + \text{Lu}$ ;  $\text{LREE} = \text{La} + \text{Ce} + \text{Pr} + \text{Nd} + \text{Sm} + \text{Eu}$ ;  $\text{HREE} = \text{Gd} + \text{Tb} + \text{Dy} + \text{Ho} + \text{Er} + \text{Tm} + \text{Yb} + \text{Lu}$ ;  $\text{LREE}/\text{HREE}$ ;  $(\text{La}/\text{Yb})_N$ :  $\text{La}, \text{Yb}$ ;  $\delta\text{Eu} = \text{Eu}_N / (\text{Sm}_N * \text{Gd}_N)^{1/2}$ ;  $\delta\text{Ce} = \text{Ce}_N / (\text{La}_N * \text{Pr}_N)^{1/2}$ . 参考文献[23 24 25]。

(表1、2、3的分析数据由国家地质实验测试中心完成,仪器:ICP-AS,JCP-MS)

角色<sup>[19]</sup>;所以设想在 DL-1018 变泥岩中出方铅矿、斑铜矿、黄铁矿以及很细的缝隙中出现锌金属极细晶体,可能是伴生贵金属出现的金属矿物(图8左);实际上在1999年发现自生独居石的标本中已发现其中的赤铁矿脉是与热液活动有关(图8右)<sup>[2]</sup>。万渝生认为晚三叠纪的大别—苏鲁造山运动已将泥岩变质为千枚岩,但是无论如何三叠纪热事件的影响是明显的<sup>[19]</sup>,可能带来如下所述的 Fe、Cu、Pb、Zn 甚至 Au 的成矿作用。

## 4 十三里台组稀土和贵金属矿物组合的研究

稀土元素矿物主要是独居石和磷钇矿,至于贵金属矿物由其数量稀少而且很细,在电子探针仪器下也

很难找到,所以还未鉴定出来。

### 4.1 独居石

#### 4.1.1 碎屑独居石

自形晶独居石常常在岩浆岩中发现,例如:花岗岩、正长岩、伟晶岩以及变质岩石中;在 DL-1018 样品中有沉积的碎屑独居石但是都非常小,往往是不规则状,偶而个别的可保留(010)或(111)晶面,但大多数是不规则状的(图9a)。前寒武系中的碎屑独居石有仅在大连地区的十三里台组中见到,而且也在其他地区见到如辽宁省的复州和北京十三陵以及河北省宣化等地的元古界中。

#### 4.1.2 自生一成岩独居石

据报导自生的稀土矿物包括自生独居石是在匈牙利的中生代铝土矿的卡斯特中首次发现的<sup>[1]</sup>。在

中国首次于1999年在大连地区的元古界十三里台组中发现自生独居石<sup>[2]</sup>;后来在国家自然科学基金的资助下又进一步加以研究<sup>[3~6]</sup>。

碎屑独居石颗粒很小(图9a),但是自生一成岩独居石可呈现如雕刻的工艺品,有“人形”、“鸟形”等(图9b,c),然而大多数是不定形状的。国外有一个值得注意的一个报导,在泥岩中发现了成岩作用形

成的独居石并且测出了其同位素年龄<sup>[27]</sup>。

4.1.3 独居石的化学分析

碎屑独居石和自生一成岩独居石的主要化学成分是La、Ce、Nd和P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(图10),尽管其中含有不等数量的Th和U,可根据电子探针波谱分析测试DL-1018样品中的6个自生一成岩独居石加以区别,如表4所示(表5)。

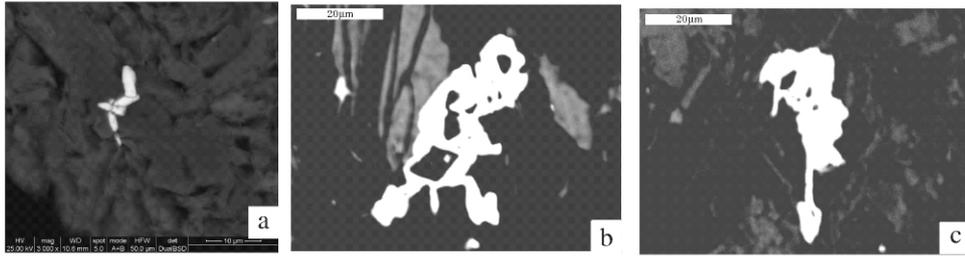


图9 碎屑独居石和自一成岩独居石的电子背闪射图象(BSE)比较:

a. 碎屑独居石; b. “人形”自生一成岩独居石; c. “鸟形”自生一成岩独居石

Fig. 9 Comparation of backscatter electron images (BSE) between clastic monazite and authigenic-diagenetic monazite

a. clastic monazites; b. "man shaped" authigenic-diagenetic monazite; c. "bird shaped" authigenic-diagenetic monazite.

表4 十三里台组中一些沉积岩样品的贵金属元素

Table 4 Noble metal elements of some sedimentary rocks of the Shisanlitai Formation

	Rn( ng/g)	Rh( ng/g)	Pd( ng/g)	Ir( ng/g)	Pt( ng/g)	Os( ng/g)	Au( ng/g)	Au( ng/g)
D1-018 ( pelite)	0.07	0.03	0.44	0.04	0.49	0.08	0.17	0.068
D1-5T3 ( limestone)	0.08	0.02	0.029	0.03	0.22	0.05	0.22	0.029
DL-5T5 ( limestone)	0.05	0.02	0.35	0.02	0.25	0.05	0.23	0.019
DL-6 ( limestone)	0.07	0.02	0.026	0.03	0.2	0.05	0.43	0.021
DL-9T1 ( limestone)	0.07	0.02	0.34	0.03	0.27	0.06	0.65	0.065
DL-10T1 ( pelite)	0.08	0.02	0.32	0.04	0.22	0.07	0.22	0.019
DL-11 ( limestone)	0.07	0.02	0.25	0.03	0.02	0.16	0.23	0.033
DL-13 ( limestone)	0.13	0.19	0.33	0.06	0.67	0.28	0.13	0.28

(表4的分析数据由国家地质实验测试中心完成,仪器和方法: Fire assay)

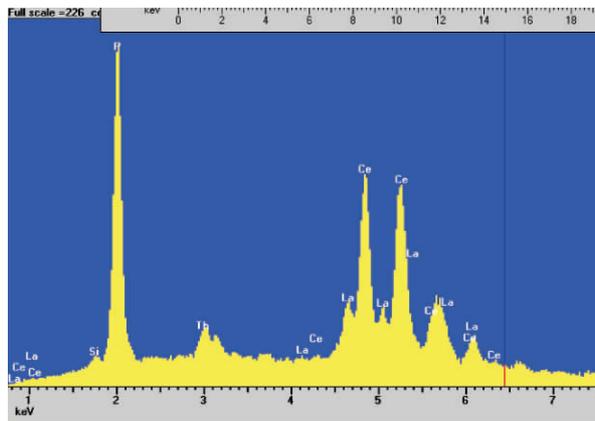


图10 碎屑独居石、自生一成岩独居石的标准能谱曲线

(电子探针分析由北京矿冶研究总院陶淑凤完成,仪器: EDAX - METEK, Made in USA;

能谱曲线 纵座标为每秒计数 横座标为X-射线强度千伏特)(下同)

Fig. 10 Typical energy spectrum curve for clastic or authigenic-diagenetic monazite

表5 DL-1018 样品中自生一成岩独居石颗粒电子探针波谱分析的化学成分数据(%)  
Table 5 Chemical composition of 6 authigenic-diagenetic monazite grains of DL-1018 sample  
by wave spectrum electron-probe analysis(%)

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>2</sub>	CaO	FeO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	ThO <sub>2</sub>	U <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Total
Monazite(1)	0.08	0.74	26.13	0.00	0.33	0.62	1.11	8.85	32.29	3.69	16.88	3.36	0.36	1.25	0.35	3.96	0.00	100.00
Monazite(2)	0.17	0.61	26.55	0.25	0.23	0.31	1.21	17.01	38.45	2.31	10.16	0.63	0.22	0.28	0.00	1.54	0.00	99.93
Monazite(3)	0.05	1.39	25.39	0.15	0.22	0.45	0.00	9.36	30.60	3.57	20.83	3.62	0.80	1.60	0.00	1.51	0.05	99.59
Monazite(4)	0.07	1.19	27.45	0.11	0.32	0.43	0.65	14.45	36.33	2.48	10.77	1.19	0.23	0.99	0.12	3.03	0.01	99.82
Monazite(5)	0.03	1.90	24.07	0.03	0.24	3.00	0.71	7.43	26.98	3.79	21.44	4.01	1.03	1.45	0.13	1.63	0.51	98.38
Monazite(6)	0.00	1.06	26.46	0.06	0.41	0.21	0.34	9.43	33.52	3.15	16.13	2.63	0.35	1.51	0.28	3.81	0.26	99.61

(由中国地质科学院矿产资源研究所完成,仪器: SEM + EDS + WDS)

DL-1018 样品中 6 个自生一成岩独居石颗粒波谱电子探针分析的化学成份中, Ce, La, Nd, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 等主要成份差别不大, 但是 ThO 的含量可在 1.51% ~ 3.96% 之间变化。

#### 4.2 磷钇矿

磷钇矿晶体一般观察到的颗粒都非常细小, 从直径从小于 5 μm 到 7 μm, 在 DL-1018 样品中独居石、磷钇矿和锆石的相对含量为: 独居石(49.13%)、高钇独居石(16.69%)、低钇独居石(14.58%)、磷钇矿(16.85%)、锆石(2.75%)。

##### 4.2.1 碎屑磷钇矿

在 DL-1018 样品曾发现一个包含金红石、锆石和

磷钇矿集合在一起的碎屑颗粒, 并使用电子探针背散射照片和能谱分析加以表示如图 11(图 11 A、B、C, 及相对的能谱曲线)。

##### 4.2.2 自生一成岩磷钇矿

一个自生一成岩的磷钇矿的颗粒其背散射电子图象(BSE)形成“猫形”, 并且具有典型的 Y 和 P 的能谱曲线(图 13)。

#### 4.3 关于利用独居石进行离子探针(SHRIMP)地层测年的讨论

4.3.1 国内外研究表明独居石的 SHRIMP 测年方法对于岩浆岩和变质岩的应用是成功的, 也有利用变质页岩中的独居石测出同位素年龄的事例<sup>[28]</sup>, 而

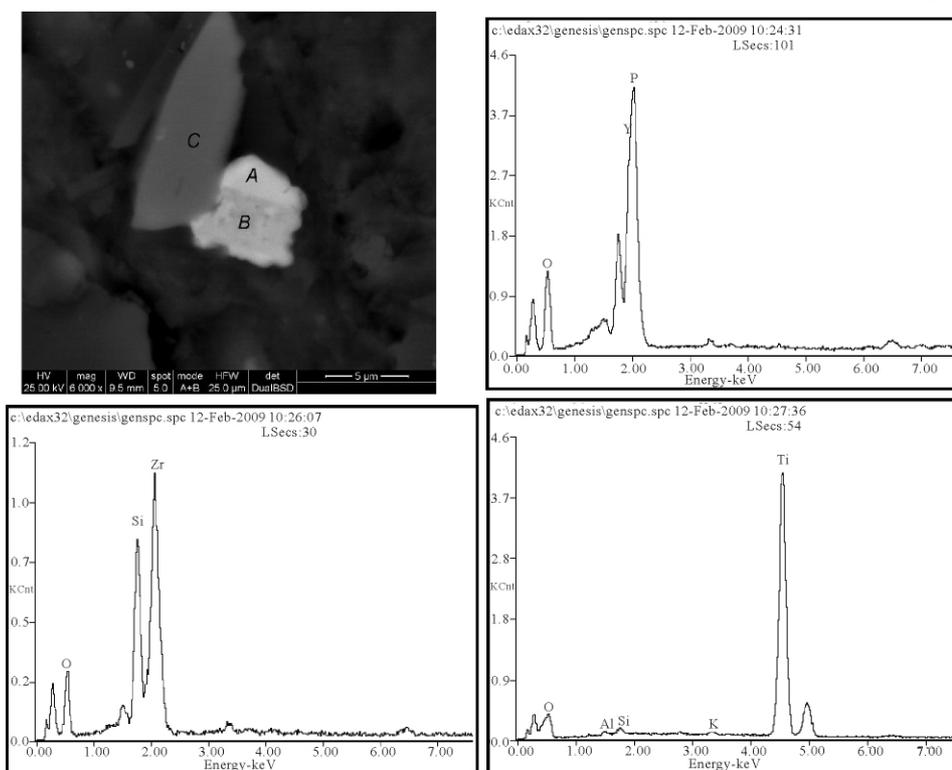


图 11 磷钇矿(A)、锆石(B)和金红石(C)碎屑颗粒的电子背散射图象及其能谱曲线

Fig. 11 Base Scattered Electro-Images of detrital grains of xenotime (A), zircon (B), and rutile (C), and their energy spectrum curves

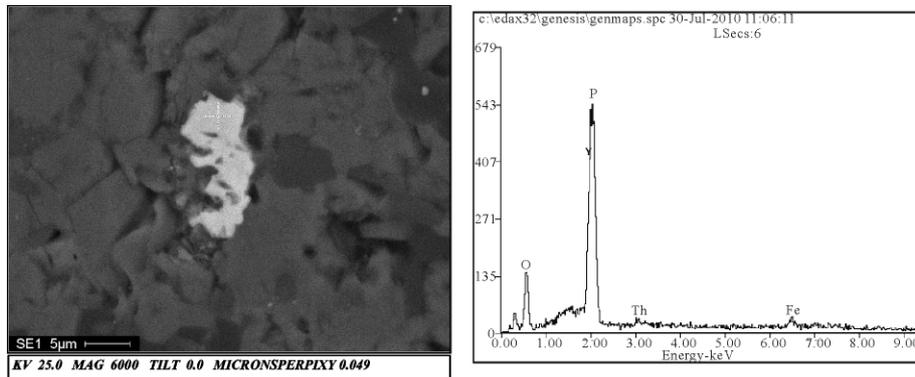


图 12 自生一成岩磷钇矿的电子背散射图象(BSE)及其能谱 “猫形”自生一成岩磷钇矿(左) b 磷钇矿的能谱曲线(右)  
 Fig. 12 Base Scattered Electro-image and its energy spectrum curve of authigenic-diagenetic xenotime:  
 “cat shaped” xenotime( left) and energy spectrum curve of xenotime

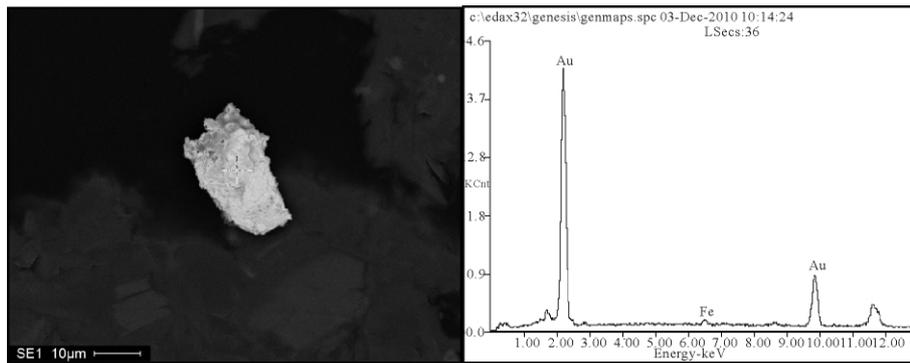


图 13 自然金的背散射(BSE)图象与其能谱  
 Fig. 13 BSE figure of native gold( left) , and its energy spectrum curve( right)

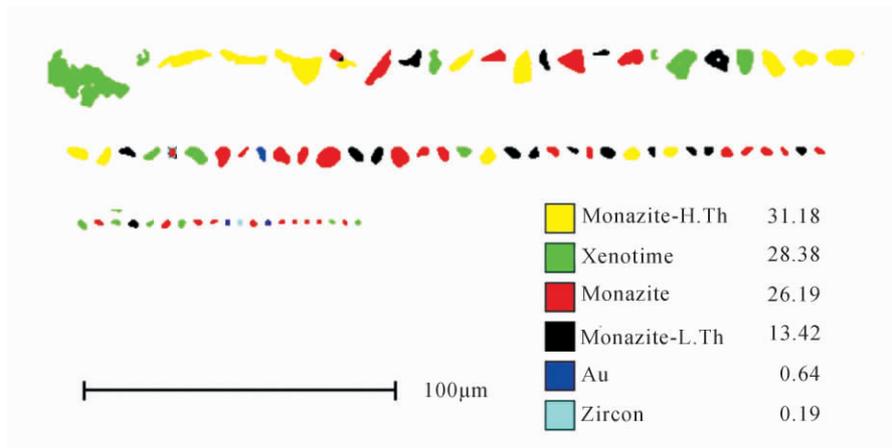


图 14 EDAX 仪器测定的稀土矿物颗粒大小和相对含量与自然金对比: Monazite-H. Th 高钍独居石; Xenotime 磷钇矿;  
 Monazite 高钍 独居石; Monazite-L. Th 低钍独居石; Au 自然金; Zircon 锆石

Fig. 14 Comparative figure of rare earth mineral size and element contents with native gold measured by EDAX instrument

且还有用独居石测出成岩期泥岩同位素年龄的论文<sup>[29]</sup>; 万渝生等<sup>[19]</sup>利用十三里台组的样品,用 SHRIMP 的 U - Pb 法测定得出了独居石的变质年代是  $217 \pm 15$  Ma,这就与震旦系的实际年代相去甚远,

就这一问题,本文将另文讨论。

4.3.2 前述的已测的独居石年龄的样品是用一种碗淘洗的方法取得的,那是一种中国古代的方法,被用来在云南省评价锡石砂矿的含量<sup>[30]</sup>; 已测定的十三

里台组的独居石样品,是用碗淘洗集中了变泥岩中铁矿细脉(见图8右)最重的部份,被称为重中之重,而那些铁矿细脉并不与变泥岩处于同一地质时代,很可能是中生代形成的热液侵入脉。

4.3.3 如果能应用 SRIMP 方法测定集中起来的自生一成岩独居石,才是决定十三里台组地层地质年代的有效方法;国外对于自成一岩独居石进行同位素测年有新报道<sup>[31,32]</sup>。

#### 4.4 自然金

在变泥岩(DL-1018)中的自然金含量非常贫乏和细小,背散射电子图象显示约为20 μm(图13左),但是其能谱曲线 Au 的峰值是很典型的(图13右)。按 EDAX 仪器每间格 200 μm 的测定的相对含量为富钽独居石 31.18%,磷钼矿 38.36%,普通独居石 26.19%,贫钽独居石 13.14%,自然金 0.64%,锆石 0.19%(图14)。

#### 4.5 铱和铱—铱金属

在 DL-1018 变泥岩中发现了铱—铱和铱金属是很奇怪的事,但是电子探针的电子背散射图象和能谱分析曲线对其加以确认(图15a, b, c)。

铱铱金属颗粒由于太少太细小,并不能用 EDAX 仪器的扫描方法测试,而是代之以其电子背散射引起很强的光亮度,逐个地在电子显微镜寻找才能发现。

### 5 稀土元素和贵金属的来源

按矿床成矿系列的理论,中国东北地区包含稀土元素和贵金属的潜在矿床广泛地分布,例如丰富的金矿都沿着内蒙—兴安褶皱带以及华北地台广泛出现<sup>[33,34]</sup>。有一篇论文曾讨论过全世界著名的白云鄂博大型稀土矿床,推论认为是由于华北元古界富稀土沉积岩作为矿源层,沿华北地台的北缘大陆增生成矿作用形成的<sup>[6]</sup>。因为有中国北方元古宙沉积岩<sup>[15]</sup>、辽宁中元古界变泥岩<sup>[18]</sup>和复州湾十三里台组等富稀土元素地层的报导<sup>[20]</sup>,以及山东省淄博煤矿的顶板和底板泥岩富含稀土元素的报导<sup>[35]</sup>。上面所述的例证显示富含稀土元素的不仅存于元古宙地层中,而且也于存在显生宙地层中。然而对于金、铱和铱—铱等贵金属来说,设想是来自辽宁省瓦房店附近的幔壳混合岩层,那里生产金刚石。此外,在祁连山曾发现铱—铱和金的砂矿是众所周知的<sup>[13]</sup>;这些贵金属矿物被证明是来自祁连山的斜辉橄榄岩,一种蛇纹石的变种矿物—利蛇纹石(也称之为“绢石”)能够指示这些贵金属矿物是由于祁连山中的蛇绿岩套中剥蚀而

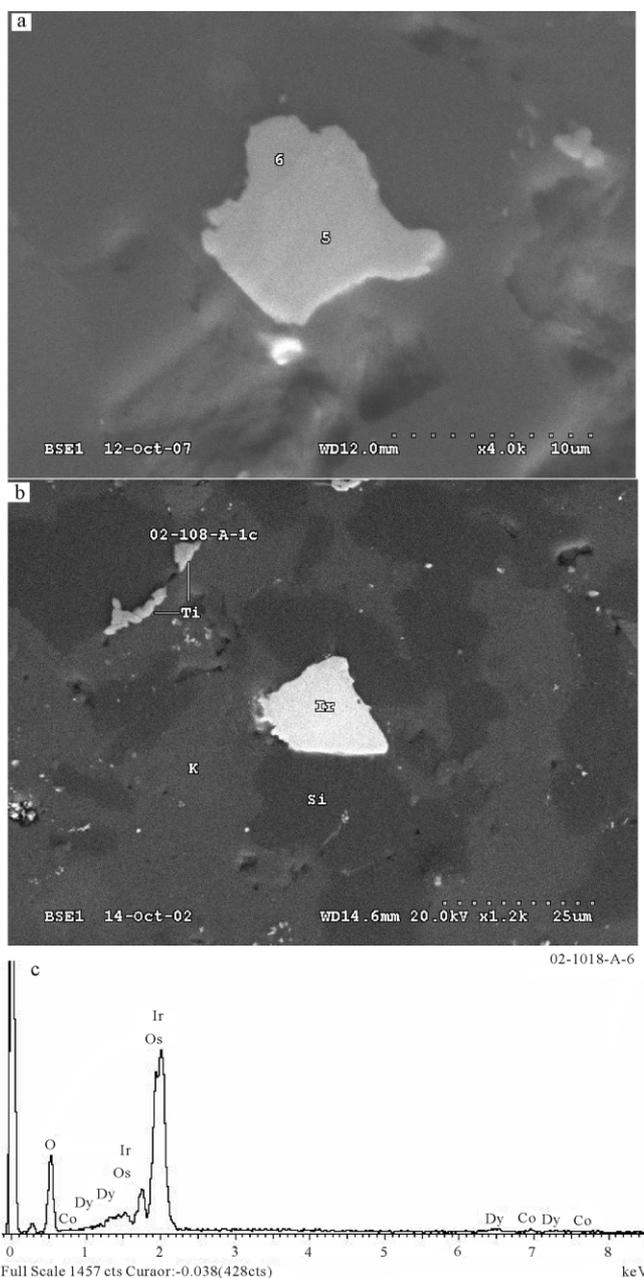


图15 铱和铱—铱金属的电子探针分析

a. Os-Ir 金属颗粒的电子背散射图象(BSE); b. Ir 金属颗粒的背散射图象; c. Os, Ir 金属颗粒的能谱曲线

Fig. 15 Electro-microprobe analysis for Os-Ir and Ir metals  
a. Os-Ir metal grain BSE image; b. Ir metal BSE image; c. Energy spectrum analysis curve of Os-Ir metal grain

来的;在 DL-1018 样品的造岩矿物中也见到利蛇纹石,可被认作是金、铱、铱—铱金属的源头指示矿物。在上个世纪的地球化学探矿工作中,以 Au、Ag、Pb、Zn、As 等在岩石和土壤中为指示元素,曾在河南省找到大金矿床<sup>[36]</sup>,最近一篇论文的报导是很重要的进展,该文论述了黑龙江省鸡西盆地首次发现含有自然

金和独居石等稀土元素矿物的中生代隐伏古砂矿<sup>[37]</sup>,由此可见,在中国东北三江地区寻找隐伏稀土和贵金属的古砂矿应当引起重视。

## 6 结论

(1) 新元古界十三里台组 DL-1018 变泥岩由多硅白云母为主要造岩矿物组成是一层罕见的含有稀土元素和贵金属矿物组合的岩层。

(2) 稀土矿物中包括碎屑独居石和磷钇矿以及自生一成岩的独居石和磷钇矿。

(3) 变泥岩中的稀土元素只是来自陆源的剥蚀源地而不是热液来源;变泥岩的沉积环境是近陆的局限地带相对封闭的环境。

(4) 区域构造运动和中生代的热液活动,创造了铁、铅、铜和锌金属沿着变泥岩的微细裂隙中形成。

(5) 本文讨论了十三里台组泥岩或变泥岩的岩石命名和 SHRIMP 方法对独居石的地质测年问题。

致谢 本文的研究工作得到国家自然科学基金委员会的资助(No. 40172044),以及基本科研业务费(No. J1115)的资助,并感谢大连金石滩景区管理委员会在研究工作中给予的帮助。

### 参考文献(References)

- Maksimovic Z T, Panto Gy. Authigenic rare earth minerals in karst-bauxites and nickel deposits[M]//Jenes A P, Wall F, Williams C T. eds. Rare Earth Minerals, Chemistry, Origin and Ore Deposits. Chapman and Hall, 1996: 257-279
- 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(增刊): 663-667 [Song Tianrui. Discovery of Authigenic rare earth mineral-monazite in Precambrian rock of Dalian area and its significance[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1999, 17: 633-667]
- 宋天锐, 和政军, 万渝生, 等. 前寒武纪沉积岩中自生独居石的发现及其意义[J]. 沉积学报, 2003, 21(3): 118-124 [Song Tianrui, He Zhenjun, Wan Yusheng, et al. Discovery of authigenic monazite in Precambrian sedimentary rocks and its significance[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2003, 21(1): 118-124]
- 宋天锐, 张巧大, 万渝生. 一种含自生独居石富钾、富稀土的多硅白云母泥岩[J]. 沉积学报, 2003, 21(3): 428-433 [Song Tianrui, Zhang Qiaoda, Wan Yusheng. A K and REE rich and authigenic monazite-bearing phengite mudstone [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2003, 21(3): 328-433]
- 宋天锐, 万渝生, 陈振宇, 等. 中国北方元古宙沉积岩中自生稀土矿物特征及其意义——以北京大连地区为例[J]. 地质学报, 2004, 78(6): 822-828 [Song Tianrui, Wan Yusheng, Cheng Zhenyu, et al. Characteristics of REE minerals from Proterozoic sedimentary rocks of North China and their significance—case studies of Beijing and Dalian areas[J]. Acta Geologica Sinica, 2004, 78(6): 822-828]
- 宋天锐, 万渝生, 陈振宇. 关于华北元古宙富钾、富稀土沉积岩是白云鄂博大型稀土矿床矿源层的讨论[J]. 矿床地质, 2005, 24(5): 543-553 [Song Tianrui, Wan Yusheng, Chen Zhenyu. Discussion on Proterozoic K- and REE-rich sedimentary rocks in North China as ore source of Bayan Obo rare earth deposits[J]. Mineral Deposits, 2005, 24(5): 552-559]
- 乔秀夫, 宋天锐, 李海兵, 等. 辽东半岛南部震旦系—下寒武统成因地层——附大连市金石滩海岸国家级风景区旅游导游[M]. 北京: 科学出版社, 1996: 1-174 [Qiao Xiufu, Song Tianrui, Li Haibing, et al. Genetic Stratigraphy of the Sinian and Lower Cambrian Strata in Shouthe Liaoning Province, Guidebook of the National Scenic Area of Jinshitan Beach[M]. Beijing: Science Press, 1996: 1-174]
- 洪作民. 辽南上寒武系地质研究进展及其意义[J]. 辽宁地质, 1989, 1: 87-94 [Hong Zuomin. Upper Precambrian geological progress and its significance, south area of Liaoning Province[J]. Liaoning Geology, 1989, 1: 87-94]
- 陆松年, 杨春亮, 李怀坤. 华北古大陆与哥伦比亚超大陆[J]. 地学前缘, 2002, 9(4): 223-233 [Lu Songnian, Yang Chunlian, Li Huaikun. North China continent and Columbia supercontinent [J]. Earth Science Frontiers, 2002, 9(4): 223-233]
- 马丽芳(主编). 中国地质图集[M]. 北京: 地质出版社, 2002: 165-172 [Ma Lifang. Geological Atlas[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2002: 165-168]
- 高林志, 张传恒, 陈寿铭, 等. 辽东半岛细河群沉积岩碎屑锆石 SHRIMP U-Pb 年会及其地质意义[J]. 地质通报, 2010, 29(8): 9-18 [Gao Linzhi, Zhang Chuangheng, Chen Shouming, et al. Detrital zircon SHRIMP U-Pb age from the Diaoyutai Formation, Xihe Group in Liaodong peninsula, China and its geological significance[J]. Geological Bulletin of China, 2010, 29(8): 10-18]
- 宋天锐, 高健. 北京十三陵前寒武系沉积[M]. 北京: 地质出版社, 1987: 1-176 [Song Tianrui, Gao Jian. Precambrian Sedimentary Rocks in the Ming Tombs District[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1987: 1-140]
- 宋天锐, 贾玉福. 关于铂金砂矿区进行地质工作的一些意见[C]//中国地质学会第32届学术会议论文集. 北京: 中国科学技术情报研究所, 1963: 268-274 [Song Tianrui, Jia Yufu. Some suggestions of geological works in platinum-gold placer area [C]. Beijing: China Scientific Technological Information Institute, 1963: 268-274]
- 朱世兴, 等. 中国叠层石[M]. 天津: 天津大学出版社, 1993: 1-251 [Zhu Shixing. The Stromatolites of China[M]. Tianjin: Tianjin University Press, 1993: 1-251]
- 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: 1-193 [Song Tianrui, Zhao Zhen, Wang Changyao, et al. Proterozoic Rocks in North China[M]. Beijing: Techno-Scientific Publishing House, 1991: 1-193]
- Song Tianrui, Einsele G. Proterozoic sedimentary facies and their depositional environments in the Ming Tombs District, Beijing[C]//Field Trip Guide of 30th International Congress. Beijing: Geological Publishing House, 1996: 201
- 宋天锐. 北京十三陵地区中元古界长城系沉积相标志及沉积环

- 境模式[J]. 古地学报, 2007, 9(5): 461-472 [Song Tianrui. Sedimentary facies indicators and sedimentary environments models of the Changcheng System of Meso-Proterozoic in Ming Tombs District [J]. Journal of Paleogeography, 2007, 9(5): 461-472]
- 18 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. Geochemistry of Middle Proterozoic pelites in Liaoning Province [J]. Geochemistry, 1988, 2: 129-135]
- 19 Wan Yu sheng, Song Tianrui, Liu Dunyi, *et al.* Mesozoic monazite in Neoproterozoic metasediments: Evidence for low-grade metamorphism of Sinian sediments during Triassic continental collision, Liaodong Peninsula, NE China [J]. Geochemical Journal, 2007, 41: 47-55
- 20 刘燕学, 宋天锐. 辽东半岛复州湾十三里台组地球化学特征及沉积环境探讨 [M]. 沉积学报, 2009, 27(5): 1018-1026 [Liu Yanxue, Song Tianrui. Discussion on characteristics of geochemical and sedimentary environments of the Shisablitai Formation of Fuzhou Bay, Liaoning Province [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2009, 27(5): 1018-1026]
- 21 Boynton W V. Geochemistry of the rare earth elements: meteorites studies [M] // Henderson P, ed. Rare earth element geochemistry. Elsevier, 1984: 63-114
- 22 Taylor S R, MeLennan S M. The continental crust: its composition and evolution [J]. London: Scientific Publication, 1985: 9-140
- 23 Condie K C. Chemical composition and evolution of the upper continental crust: Contrasting results from surface samples [J]. Chemical Geology, Elsevier Science Publisher, B V, Amsterdam, 1993: 1-37
- 24 李雅芹. 微生物对金富集作用的实验研究 [M] // 叶连俊, 等. 生物有机质成矿作用和成矿背景. 北京: 海洋出版社, 1998: 429-441 [Li Yaqing. A simulation test of the microbial concentration of Au [M] // Ye Lianjun, *et al.* Biomineralization and Its Geologic Background, Microbes and Their Hosting Organic Sediments. Beijing: Ocean Press, 1998: 429-441]
- 25 程裕淇, 陈毓川, 赵一鸣, 等. 再论矿床的成矿系列问题 [J]. 中国地质科学院院报, 1983: 1-64 [Cheng Yuqi, Chen Yuchuan, Zhao Yiming and Song Tianrui. Further discussion on the problems of monerogenetic series of mineral deposits [J]. Bulletin of the Chinese Academic Geological Sciences, 1983: 1-64]
- 26 宋天锐, 张丽彦. 新疆第三纪砾壳灰岩中发现方铅矿及其矿化作用方面的意义 [J]. 地球化学, 1987, 2: 161-165 [Song TianRui and Zhang LiYan, 1988. Discovery of galena in Tertiary pebbly coquina and the implication in mineralogy [J]. Chinese Journal of Geochemistry, 1988, 7(3): 252-258]
- 27 宋天锐, 乔秀夫. 辽宁金县寒武纪早期生物矿化迹象 [J]. 矿床地质, 1992, 11(4): 359-366 [Song Tianrui, Qiao Xiufu. Biomineralogical trace in Early Cambrian of Jingxian County, Liaoning Province [J]. Mineral Deposits, 1992, 11(4): 359-366]
- 28 Rosmussen B, Fletcher I R, McNaughton N J. Dating low-grade metamorphic events by SHRIMP U-Pb analysis of monazite in shale [J]. Geology, 2001, 29: 963-966
- 29 Evans J, Zalasiewicz J, Fletcher I. Dating diagenetic monazite in mudrocks: Constraining the oil window? [J] Journal of Geology Science, 2002, 159: 619-622
- 30 宋天锐. 重砂矿物分析方法 [M]. 北京: 地质出版社, 1957: 1-197 [Song Tianrui. Methods for Heavy Mineral Analysis [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1957: 1-197]
- 31 Evans J, Zalasiewicz J. U-Pb, Pb-Pb and Sm-Nd dating of authigenic monazite implications for the diagenetic evolution of the Welth Basin [J]. Earth and Planetary Science Letter, 1996, 144: 421-433
- 32 Cabella R, Luchetti R, Lucchetti G, *et al.* Authigenic xenotime from pelitic metacherts in pumpellyite-actinolite-facies conditions, Sestri-Voltaggio zone Central Liguria, Italy [J]. Canadian Mineralogist, 2001, 39: 717-727
- 33 陈毓川, 裴荣富, 宋天锐, 等. 中国矿床成矿系列初论 [M]. 北京: 地质出版社, 1998: 1-104 [Chen Yuchuan, Pei Rongfu, Song Tianrui, Qiu Xiaoping. Preliminary Discuss of Mineralogical Series of China [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1998: 1-104]
- 34 王登红, 陈毓川, 徐珏, 等. 中国新生代成矿作用 [M]. 北京: 地质出版社, 2005: 462-509 [Wang Denghong, Chen Yuchuan, Xu Jue, *et al.* Mineralization in the Cenozoic of China [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2005: 462-509]
- 35 刘长江, 桑树勋, 欧阳金宝. 淄博煤田煤的稀土元素地球化学特征 [J]. 沉积学报, 2008, 26(6): 1027-1034 [Liu Changjiang, Sang Shuxun, Ouyang Jinbao. Geochemical characteristics of Rare Earth Elements of Coal in Zibo coalfield [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2008, 26(6): 1027-1034]
- 36 谢学锦, 李善芳, 吴传壁, 等. 二十世纪中国化探 (1950-2000) [M]. 北京: 地质出版社, 2009: 98-173 [Xie Xuejing, Li Shangfan, Wu Chuanbi, Zhang Lisheng, *et al.* Exploration Geochemistry in China (1950-2000) [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2009: 98-173]
- 37 张永生, 宋天锐, 曹洁, 等. 黑龙江东部鸡亚盆地首次发现白垩系隐伏含金古砂矿层及其甚意 [J]. 吉林大学报, 2010, 40(6): 1278-1286 [Zhang Yongsheng, Song TianRui, Cao Jie, *et al.* Issues on first finding of a hidden ancient gold-bearing placer bed of lower Cretaceous in the Jixi Basin of the Heilongjian Province [J]. Journal of Jiling University, 2010, 40(6): 1278-1286]

## Discovery of A Neo-Proterozoic Pelite Bed Containing REE and Noble Metal Mineral Assemblages from the Dalian Area , China

SONG Tian-rui SHI Yu-ruo

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

**Abstract:** Neo-Proterozoic Sinian System of the Dalian District where is the only one outcrop area in North China , is recognized as a geo-nappe from South China Sinian System. The Sinian strata in the tourist scenic area of Golden Stone Beach area are composed of 7 formations ( in ascending ward) : the Yingchengzi(  $Z_2y$  ) , the Shisanlitai(  $Z_2s$  ) , the Majiatun(  $Z_2m$  ) , the Cuijiatun(  $Z_2c$  ) , the Zhoujiaweizi(  $Z_2z$  ) , the Wangjiatan(  $Z_2w$  ) , and the Xingmingchun(  $Z_2x$  ) .

REE minerals and noble metals bearing pelite is included in the Shisanlitai Formation which consists of rose colored stromatolite carbonate beds therefore the tourist scenic spot be named “Rose Garden” in the Goldstone Beach Scenic District. There are several greenish pelite beds where monazite and other REE minerals are found in the Shisanlitai Formation. Two beds among them are relative thicker than other , and more metal minerals are discovered.

According to the change of ratio of  $FeO/Fe_2O_3$  in strata , the main body rock of pink stromatolite limestone occurred in an oxidizing environment , however the greenish pelite in a reducing environment of a locally restrict area. Besides , a comparison of light rare earth elements ( LREE) with North American Shale ( NASC) shows that greenish pelite contains more LREEs but pink stromatolite limestone consists of less these elements than NASC. Further distinguished by three end - member diagram (  $La + Ce + Nd$  ,  $Sm + Gd + Dy$  , and  $Yb + Y$  ) , the sediments deposited location of distance from marine beach shows that the greenish pelite beds should be near continent , but the pink stromatolite limestone be far away from continent.

This paper issues a very rare slight metamorphosed Neo-Proterozoic pelite , which includes clastic and authigenic-diagenetic monazite , xenotime grains , as well as native gold , Ir-Os , Ir metal grains , zircon , rutile , apatite , ilmenite , hematite etc. heavy mineral associations , and some rock forming minerals. The pelite beds belong to Neo-Proterozoic Sinian System , the Shisanlitai Formation , which are composed of the interbedded reddish stromatolite limestone and greenish pelite intercalations. The sedimentary environmental textural facies indicators shows that there were a carbonate shore reef regions near the continent in the Shisanlitai Stage , which involves some like-lagoon restrictive small basins under the reduction and oxidation alternation chemical condition and creates the favorable micro-environment for REE molecular exchanging to the authigenic-diagenetic monazite ( “man-shaped” , “bird-shaped”) and xenotime ( “cat-shaped”) in the syngenetic deposition and diagenetic stages. The noble metal grains are mainly clastic origin , but Au , Zn , Cu and Pb are related with ore-made fluid. North China platform with the abundant REE elements and the noble metals is the original source of the Neo-Proterozoic REE minerals -noble metals bearing pelite.

**Key words:** Neo-Proterozoic; authigenic-diagenetic REE minerals; noble metals; pelite; Dalian