

doi:10.3799/dqkx.2017.013

岩浆母质对蚀变粘土矿物的约束:以贵州新民剖面P-T界线附近火山灰层为例

洪汉烈^{1,2},方谦²,王朝文²,宫施娜²,赵璐璐²

1.中国地质大学生物地质与环境地质国家重点实验室,湖北武汉 430074

2.中国地质大学地球科学学院,湖北武汉 430074

摘要:目前对于粘土层中伊蒙混层矿物的堆垛结构、单元层含量与岩浆母质及环境条件关系的了解等,仍然十分匮乏。一定沉积环境下火山灰层中粘土矿物组合、以及伊蒙混层堆垛方式精细结构特征,可能记录了沉积(包括成岩作用)环境对火山物质蚀变产物的影响。采用X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、元素地球化学分析、氧同位素分析方法等方法,对贵州新民深海相二叠系—三叠系(P-T)界线附近蚀变火山灰层的地球化学特征、粘土矿物精细结构特征等进行了深入研究。结果表明,4个火山灰粘土层均含有2种具有R3结构、不同混层比的伊蒙混层矿物相,且均出现粘土矿物集合体取代原先的火山碎屑颗粒或在颗粒表面生长的现象,粘土矿物形成于沉积—成岩阶段因而其泥质结构被保留;样品XM-5-1和XM-5-2的Fe³⁺原子数分别为0.16和0.17个且具有明显Eu负异常和较低的K₂O含量,而XM-5-3和XM-5-4的Fe³⁺原子数均为0.14个,说明相对于前2个粘土层,后2个的岩浆母质更加偏向酸性而表现为成岩蚀变程度更强。粘土矿物的氧同位素组成为17.3‰~18.1‰,与常温下蒙脱石与海水的平衡数值相近,表明粘土矿物化学组成与海底成岩蚀变环境有关,而不同火山灰层的粘土矿物学特征则主要取决于岩浆岩母质以及成岩蚀变强度。

关键词:二叠系—三叠系界线;火山灰;粘土矿物;晶体化学;稳定氧同位素;地球化学。

中图分类号:P575

文章编号:1000-2383(2017)02-0161-12

收稿日期:2016-11-15

Constraints of Parent Magma on Altered Clay Minerals: A Case Study on the Ashes near the Permin-Triassic Boundary in Xinmin Section, Guizhou Province

Hong Hanlie^{1,2}, Fang Qian², Wang Chaowen², Gong Nina², Zhao Lulu²

1. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. School of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract: The study on the influence of sedimentary environments on the altered clay mineralogy facilitates accurate stratigraphical correlation using volcanic ashes as marked beds. However, the relationships among the stacking ordering, illite layer contents, parent magma and environmental condition are still poorly known. A case study on altered volcanic materials near the Permian-Triassic boundary in the Xinmin section, Guizhou province was performed using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), geochemical analysis, and oxygen isotope analysis methods. Results show that all the four volcanic ash layers contain two phases of mixed-layered illite/smectite (I/S) with R3 structure and varied layer contents, and clay mineral aggregates were found having replaced the volcaniclastic particles or have grown on the surfaces of volcaniclastic particles. It can be inferred that clay minerals formed in sedimentary to early diagenesis periods since the materials preserve argillaceous texture when clay minerals were produced. The number of Fe³⁺ atoms are 0.16 and 0.17 respectively in the samples XM-5-1 and XM-5-2, and 0.14 in both samples XM-5-3 and XM-5-4, indicating that parent magmas of the latter ones were more of meta acid compared with the former two. It is indicative of more intense alteration of the latter two volcanic ash layers, together with the apparent Eu negative anomaly and less K₂O contents. Oxygen isotopic composition of the volcanic ashes ranges narrowly

基金项目:国家自然科学基金项目(Nos.41472041,41272053)。

作者简介:洪汉烈(1964—),男,教授,博士生导师,主要从事粘土矿物学研究。ORCID:0000-0003-3569-448X。E-mail:honghl8311@aliyun.com

引用格式:洪汉烈,方谦,王朝文,等,2017.岩浆母质对蚀变粘土矿物的约束:以贵州新民剖面P-T界线附近火山灰层为例.地球科学,42(2):161—172.

from 17.3‰ to 18.1‰, consistent with the equilibrium value between smectite and ocean water at 25 °C, suggesting that chemical composition of the Xinmin clay minerals is related to conditions of submarine diagenesis alteration since the clay mineralogy of different volcanic ash layer depends on its parent magma and degree of diagenesis alteration.

Key words: Permian-Triassic Boundary (PTB); volcanic ash; clay minerals; crystal chemistry; stable oxygen isotope; geochemistry.

0 引言

在沉积环境中,火山灰物质将随着时间的推移逐步蚀变形成粘土矿物,古生代地质时期的沉积地层中,蒙脱石夹层往往被认为是火山灰沉积层的蚀变产物,这些蚀变的火山灰夹层常可作为区域地层对比的标志,同时还可以通过锆石 U-Pb 定年分析对沉积地层提供较为可靠的年代约束,更为重要的是可以提供母岩浆的地球化学特征以及火山活动的构造地质背景信息(Christidis and Huff, 2009).在中国南方二叠系—三叠系(P-T)界线附近的海相沉积地层中,发育了很多火山灰蚀变粘土层,这些粘土层分布范围很广、发育稳定,每一层松散的、厚度很小的蚀变粘土层,均记录了一次大规模火山作用(Xie *et al.*, 2010; Yin *et al.*, 2014; Yan *et al.*, 2015).在地球演化历史上,发生在二叠纪—三叠纪之交的最为严重的生物集群灭绝事件,长期以来一直吸引着国内外地质学家,尽管目前关于灭绝原因仍然存在很大的争议(Korte and Kozur, 2010; Chen and Benton, 2012),但二叠纪—三叠纪之交大规模的火山作用对生物大灭绝的重要影响,已经被越来越多的学者所认识。

关于 P-T 界线附近粘土层的研究,前人已经开展了较多的工作,比如 Kamo *et al.*(2003)、Shen *et al.*(2011)、赵天宇等(2013)、Gao *et al.*(2015)对 P-T 界线生物灭绝事件层中锆石进行 U-Pb 定年分析,认为生物灭绝事件的时间与大规模的火山喷发时间具有同时性,并据此推断火山作用对生物灭绝事件的影响;廖志伟等(2016)对华南 P-T 附近粘土岩的矿物学、岩石地球化学特征开展研究,认为其原岩为中酸性流纹英安岩,具有弧岩浆作用源区背景,来源于古特提斯洋周缘陆陆碰撞,或泛大洋俯冲潘吉亚大陆东缘所致的长英质火山岩喷发作用.以往有关 P-T 界线附近粘土层的研究,多集中在其成因及来源方面,而关于粘土层的矿物学特征研究方面则相对较少.陆琦等(1991)研究了华南地区 P-T 附近粘土层的粘土矿物特征,证实其中的伊蒙混层粘土矿物系由火山灰物质蚀变而成,并推测伊蒙混层粘土矿物的有序化组合形式为 IS、ISI、ISII 等,其混

层比例明显不同;高文鹏等(2013)对贵州花溪区燕楼剖面 P-T 附近粘土岩层粘土矿物的精细结构进行研究,认为火山灰层中伊蒙混层和伊利石均以 cv 结构为主,来源于蒙脱石的伊利石化;张素新等(2004, 2006)研究了华南地区不同沉积环境下 P-T 附近火山灰层中的粘土矿物组成,发现不同沉积环境下粘土矿物的种类、组合以及伊蒙混层粘土矿物单元层的比例等,均存在明显差别;胡作维等(2008)对川东华蓥山二叠系—三叠系界线附近粘土层中的粘土矿物开展研究,表明粘土层主要由规则伊利石/蒙脱石混层粘土矿物组成,并利用特征衍射峰的间距推测其混层比率.然而,在很多剖面中,部分新老关系不同的粘土层中伊蒙混层的伊利石单元层含量,呈现出老粘土地层中其含量低,而新粘土层中其含量反而高,异于一般成岩转化趋势的分布现象,而且,在同一沉积相剖面中,相邻粘土层中粘土矿物的种类、相对含量等均不尽相同(张素新等, 2004; Hong *et al.*, 2011; Fang *et al.*, 2016).

此外,目前对于 P-T 附近粘土层中伊蒙混层矿物的堆垛结构、单元层含量与岩浆母质及环境条件关系的了解等,也仍然十分匮乏(Hong *et al.*, 2011).一定沉积环境下火山灰层中粘土矿物组合、以及伊蒙混层堆垛方式精细结构特征,可能记录了沉积(包括成岩作用)环境对火山物质蚀变产物的影响(McCarty *et al.*, 2009; Middleton *et al.*, 2015; Fang *et al.*, 2016),因此,研究沉积环境对蚀变粘土矿物学特征的影响,有助于正确地利用火山灰沉积物作为标志层进行大区域的地层对比.本文利用粘土矿物学、地球化学以及氧同位素分析方法,对贵州新民深海相 P-T 附近火山灰层进行研究,以揭示岩浆母质以及沉积环境等对火山灰蚀变粘土矿物特征的制约关系.

1 研究区地质概况

研究区地处扬子板块的西南缘(图 1).新民二叠系—三叠系界线地层剖面位于贵州省安顺市北约 20 km 处轿子山的采石场内,岩层呈近水平产状出露,自下而上为晚二叠系大隆组和早三叠系罗楼组地层,为一天然的、台地内部断陷盆地背景下的深水

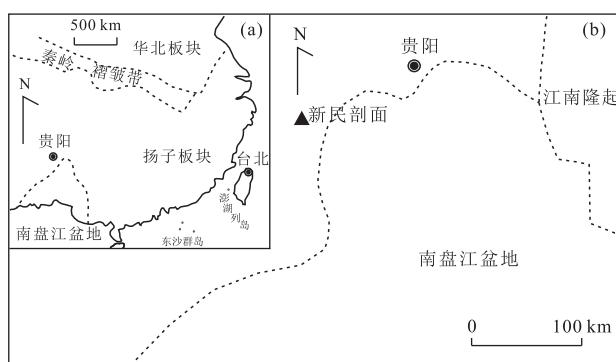


图1 研究区地质构造简图

Fig.1 Schematic geological map of study area

图a据中国地图,中国地图出版社,2013

采样位置	岩性柱	岩性描述
XM-5-4		黄色钙质泥岩,未见顶 青灰色火山灰夹层,厚度2 cm
		黄色钙质泥岩,厚度24 cm
XM-5-3		青灰色火山灰夹层,厚度3 cm
		上部为黑色硅质泥岩,厚度12 cm PTB
XM-5-2		下部为黄色硅质泥岩,厚度8 cm
		青灰色火山灰夹层,厚度5 cm
XM-5-1		上部为深褐色硅质泥岩,厚度9 cm
		中间发育青灰色火山灰夹层,厚度3 cm
		下部为棕色玻化凝灰岩,厚度6 cm
		深褐色硅质泥岩,未见底
		火山灰粘土层
		玻化凝灰岩
		硅质泥岩
		钙质泥岩

图2 新民剖面地层及采样位置描述

Fig.2 Stratigraphic descriptions and sampling horizons of Xinmin section

硅—泥质沉积剖面,P-T界线附近地层连续、出露完整.剖面总厚度超过10 m,可划分为9层.其中,第1层到第5层为上二叠统长兴阶大隆组(P_3d),岩性以黑色和灰黑色硅质泥岩、钙质泥岩、含泥硅质岩为主;第6层到第9层为下三叠统罗楼组(T_1l),岩性主要是灰绿色、黄绿色泥岩,与下伏的大隆组地层呈整合接触关系.地层中生物化石丰富,P-T界线位置的确定是根据牙形石化石带与国际标准剖面对比获得(Zhang et al., 2014; Tian et al., 2015).

在正常的硅—泥质沉积地层中,夹有多层火山灰粘土层、火山凝灰岩.火山灰粘土层大多厚度很小,仅有几个厘米,但个别厚度较大,可达20 cm以上.本次研究的样品,采集自新民剖面罗楼组底部

(剖面中第5层),最靠近P-T界线的上、下各两个火山灰粘土层,样品编号分别为5-1、5-2、5-3、5-4(图2).

2 实验方法

2.1 X射线衍射测试

将剖面中采集的新鲜样品,置于60 °C的烘箱中烘干一天,取烘干后的样品约2 g,置于玛瑙研钵中研磨至粉末状(小于200目筛),然后取少许粉末样品至于毛玻璃样品架的凹槽内,再用厚玻璃片压实、压平,制成用于全岩X射线物相组成分析的样品.粘土矿物物相组成以及伊蒙混层堆垛方式分析采用<2 μm颗粒大小的粘土矿物定向样品,这部分粘土矿物的分离采用Stokes沉降法,制备过程简述如下:取研磨之后的全岩粉末样品(约5 g),置于1 000毫升的烧杯中,加蒸馏水搅拌分散60 min,静置8 h之后,吸取上层清液置于离心杯中,经离心机离心处理之后得到沉淀的矿泥,即为分离提纯的粘土矿物.将粘土矿物泥浆涂抹于玻璃之上,置于室内自然干燥,即制成粘土矿物自然定向片.粘土矿物的饱和处理是将制成的粘土矿物自然定向片,置于底部盛有乙二醇溶液的干燥皿中的样品架上,再将干燥皿放置在70 °C的烘箱中,待粘土矿物与乙二醇蒸汽分子作用4 h后取出,即获得乙二醇饱和的粘土矿物试样.

X射线衍射实验在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室X'Pert PRODY 2198型(荷兰产)X射线粉晶衍射仪上进行.衍射实验条件为:CuKa辐射,Ni片滤波;X光管工作电压为40 kV,管电流为40 mA;光阑系统条件为:DS=SS=1°,RS=0.3 mm.采用连续扫描方式,扫描速度为8°/min,2θ分辨率0.02°,扫描范围3°~65°.粘土矿物定向样品衍射谱图中,衍射峰仅出现001及其多级衍射,且集中在30°以内,因此为了收集强度足够大的衍射数据,对于全谱拟合的粘土矿物定向样品的衍射谱图,扫描速度减小为4°/min,扫描范围3°~30°.

由于除了粘土矿物之外,全岩样品中其他物相的含量很少,因此矿物种类的鉴定主要是根据物相的特征衍射峰.伊利石的衍射峰谱图中同时出现10.0 Å、5.00 Å、3.33 Å等特征衍射峰,绿泥石的特征衍射峰为14.20 Å、7.10 Å和3.52 Å;高岭石的特征衍射峰为7.15 Å和3.57 Å.经过乙二醇饱和处理之后,这些物相的衍射峰位置保持不变.伊蒙混层矿

物的衍射峰为 $10\sim15\text{ \AA}$, 不规则伊蒙混层矿物经乙二醇饱和之后, 衍射峰分裂成 17 \AA 和 10 \AA 两个; 而规则混层伊蒙矿物经乙二醇饱和之后, 其衍射峰也分裂成两个, 一个大于 10 \AA 而另一个则小于 10 \AA 。伊蒙混层矿物的堆垛方式以及各个粘土矿物相的含量, 利用 NEWMOD 计算程序对 X 射线衍射数据进行全谱拟合获得。非粘土矿物物相鉴定的特征峰则分别为: 石英的 4.25 \AA 和 3.33 \AA 衍射峰, 正长石的 3.23 \AA 衍射峰, 斜长石的 3.18 \AA 衍射峰。

2.2 扫描电镜及碎屑矿物形貌分析

笔者从野外采集的全岩样品中, 挑选出若干大小小于 1 cm 的块状试样, 对其进行表面喷金导电处理之后, 即可进行扫描电子显微分析。扫描电子显微分析在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室 FEI QUATA 450 型场发射扫描电子显微镜上进行。仪器的加速电压为 20 kV , 工作距离为 12 mm , 电子束斑大小为 $6\text{ }\mu\text{m}$ 。此外, 该扫描电子显微镜安装了 FEI FEG ESEM Quanta 450 型能谱仪附件装置, 在形貌观察过程中, 可以对特定的矿物颗粒进行化学成分分析, 以便于对矿物颗粒的分析鉴定。

2.3 X 射线荧光光谱分析

将采集的全岩样品在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中烘烤一天, 用玛瑙乳钵将其研磨成粉末(小于 200 目筛)。然后, 将粉末样品再次置于烘箱中, 在 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下烘烤 2 h 。称取 1 g 粉末样品并加热至 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1.5 h 后称重, 两者之间的差值即为烧失量(LOI)。取经过烘干的粉末样品 1 g , 加入适量的 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 LiBO_2 、 LiF 混合熔剂以及助熔剂 LiBr 并压制圆片状, 利用激光熔融法将片状表面熔结, 即可进行 X 射线荧光光谱分析, 分析实验在中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室的日本岛津仪器公司 XRF-1800 型波长扫描 X 射线荧光光谱仪上进行。首先分析测试 2 份标准物质 GBW07105 和 GBW07109 的化学组成以校正仪器, 同时在测试过程中对每 10 个样品做一次重复样进行仪器状态的监控, 以保证测试结果的可靠性。

2.4 等离子光谱分析

将粉末样品在 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下的烘箱中烘烤 2 h , 称取 50 mg 样品加入 $\text{HF} + \text{HNO}_3$ 溶液加热到 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行溶解、蒸干, 并继续加入 HNO_3 溶液反复溶解 2 次, 将获得的样品溶解用 2% HNO_3 溶液进行稀释, 即可进行实验分析。实验分析在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室的 Agilent 7500a 型电感耦合等离子体发射光谱仪上

进行, 对分析结果进行处理即可获得微量元素以及稀土元素的含量。

2.5 粘土矿物氧同位素分析

从火山灰粘土层全岩样品中提纯的粘土矿物, 经 XRD 分析表明, 粘土矿物种类均为伊蒙规则混层矿物。粘土矿物的氧同位素分析在中国地质科学院稳定同位素实验室进行, 分析过程简述如下: 将样品在真空条件下加热至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并持续 5 h 以去除粘土矿物的层间水和表面吸附水; 取约 5 mg 样品与五氟化溴(BrF_5)于 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温条件下反应, 将粘土矿物的结构氧原子以 O_2 的形式置换出来; 将 O_2 在 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下与石墨反应转换成 CO_2 , 再利用液氮将置换出的 CO_2 进行固定; 利用 Finnigan-MAT 质谱仪对 CO_2 进行测定从而获取 $\delta^{18}\text{O}$ 数值, $\delta^{18}\text{O}$ 值均为相对于标准平均大洋海水的数值(V-SMOW)。测定精度为 $\pm 0.2\text{‰}$ 。

3 测试结果

3.1 火山灰粘土层的矿物组成

全岩样品 X 射线衍射结果表明, 衍射谱图中衍射峰均来自伊蒙混层粘土矿物相, 说明样品基本上均由伊蒙混层粘土矿物组成, 其他矿物含量甚微, 未检测到石英、斜长石等矿物, 仅在 XM-5-4 中发现有少量的锐钛矿产出(图 3)。此外, 混层粘土矿物的“060”面网间距为 1.50 \AA , 说明粘土矿物为二八面体层状硅酸盐矿物(Eberl *et al.*, 2011; Hong *et al.*, 2014)。

提纯的 $<2\text{ }\mu\text{m}$ 颗粒大小的粘土矿物定向片测试结果证实, 样品中粘土矿物仅为伊蒙混层矿物。伊蒙混层矿物 001 衍射峰出现在近 11 \AA 的位置, 经乙二醇饱和处理后分裂为 2 个衍射峰, 主峰出现在 9.80 \AA 左右, 强度较弱的另一个衍射峰出现在近 11 \AA 的位置, 未出现 17 \AA 左右的峰, 这也表明样品中的伊蒙混层矿物的堆垛方式是规则的。从拟合的结果可以看出(图 4), 所有蚀变火山灰层中, 均含有 2 种具有 R3 结构、具有不同伊蒙单元层比例的混层矿物相。其中, 一种伊蒙混层矿物相中伊利石层的含量为 99%, 另外一种伊蒙混层矿物相中伊利石层的含量接近 90%, 不同层位之间略有差别。前一个物相含量相对较小($43\% \sim 48\%$), 后一个物相含量相对较多($53\% \sim 57\%$)。

3.2 扫描电镜分析

笔者在扫描电镜下观察发现, 所有蚀变火山灰粘土层样品均具有松散结构, 粘土矿物颗粒没有明

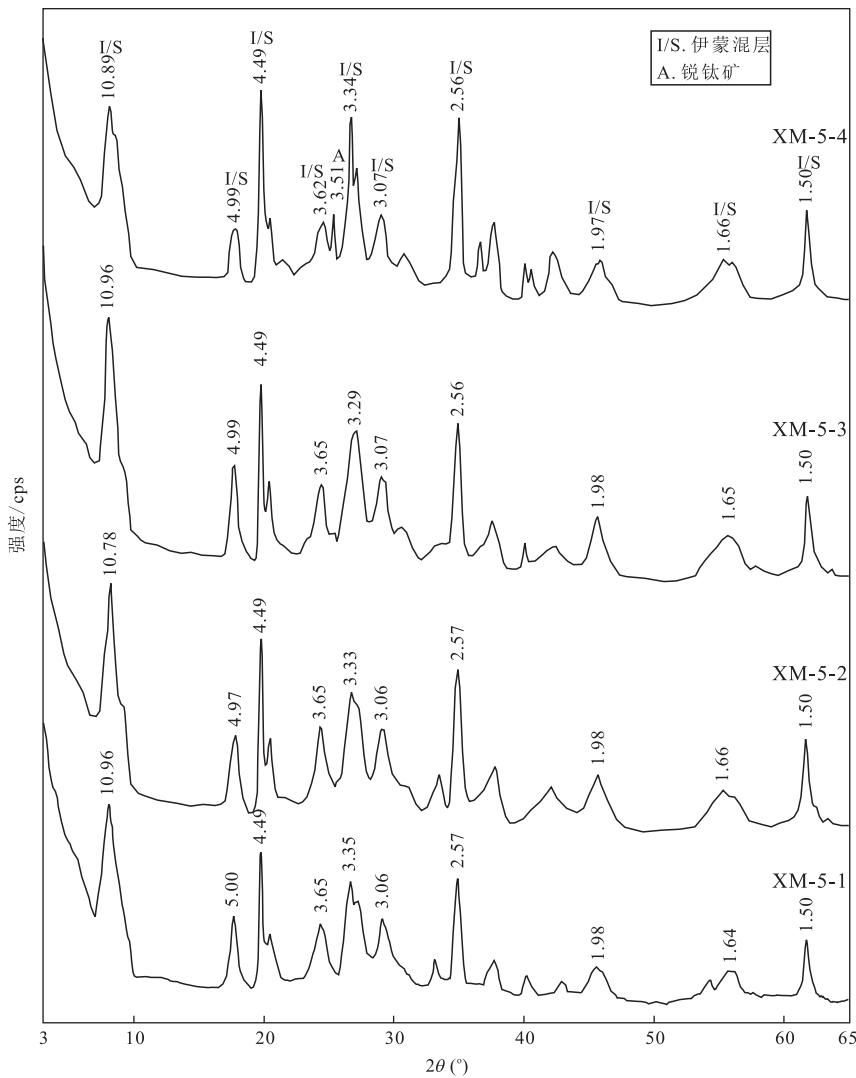


图3 新民剖面火山灰粘土层X射线衍射图

Fig.3 XRD patterns of volcanic ash beds from Xinmin section

显定向性,表明粘土矿物晶片形成之后没有发生移动和重新排布。总体上,粘土矿物晶片大多呈弯曲形态,其001晶面不平坦,而大多晶片边缘相对较为平整,晶片大小多为 $0.2\sim2.0\mu\text{m}$,但其厚度很小。仅有少部分细小的粘土矿物晶体呈较为平直的板片状。对粘土矿物颗粒的能谱分析显示,粘土矿物的化学组成主要为O、Si、Al、K,含少量Mg和Fe,与伊蒙混层化学成分基本一致。粘土矿物呈集合体形式产出,有时可以看到新形成的粘土矿物晶片集合体替代了原先的碎屑物质颗粒或者细小的粘土矿物晶体在碎屑物质颗粒表面生长的现象,而且在碎屑颗粒之间的空间位置上,粘土矿物晶片发育更加完善,晶片粒径较大,表明与溶液充分介质接触的空间位置更有利于粘土矿物的生长(图5)。可见,粘土矿物系从火山灰碎屑物质蚀变而成(Agha *et al.*, 2013)。

3.3 X射线荧光光谱分析

新民剖面火山灰粘土层具有较为相近的化学组成(表1)。与一般的粘土样品相比,新民粘土样品的LOI值相对较小,为8.54%~8.93%,表明不同粘土层之间物相组成差别不大,而且烧失量主要源自粘土矿物的结构水。 SiO_2 含量为51.95%~52.50%,略高于伊利石的平均值49.78%,而远小于蒙脱石的平均值59.49%; Al_2O_3 的含量为24.86%~25.30%,介于伊利石的平均值26.35%与蒙脱石的平均值21.93%之间; K_2O 含量为6.24%~6.82%,与伊利石的平均值7.02%较为接近; MgO 含量为3.34%~3.44%,高于伊利石的平均值2.75%,但与蒙脱石的平均值3.55%十分接近。总体上来说,新民剖面中粘土矿物在化学组成上更接近伊利石,这与XRD分析结果是一致的。如图6所示,数据点均落在火成岩

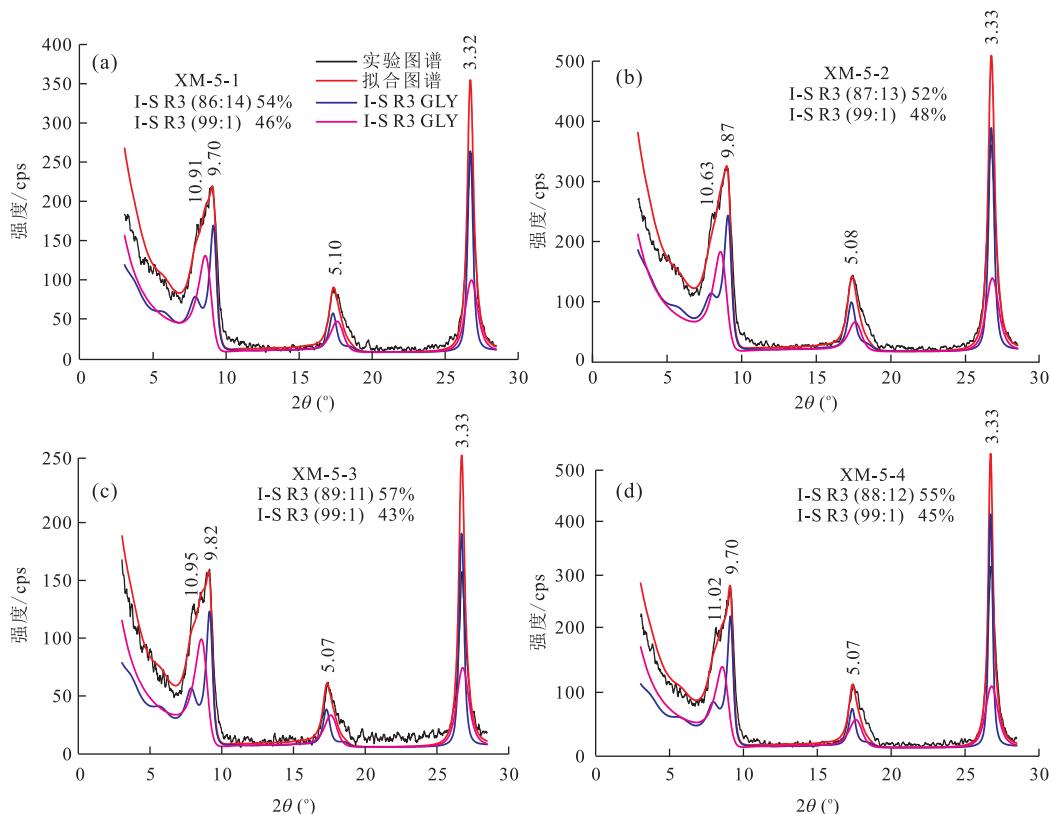
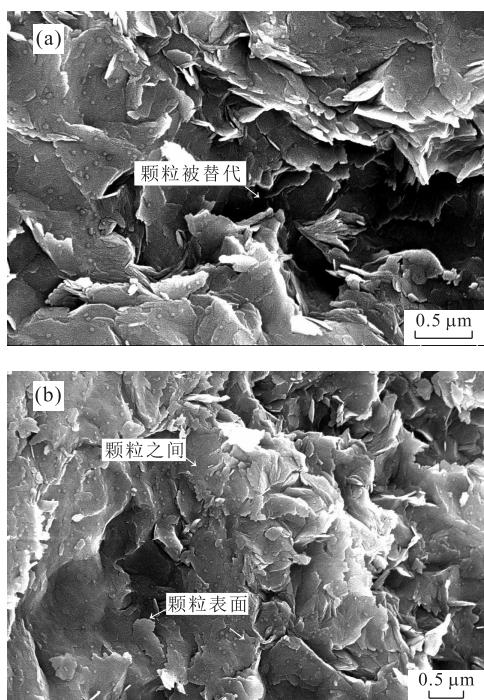
图 4 新民剖面 $<2 \mu\text{m}$ 颗粒大小的粘土矿物混层相 XRD 拟合图Fig.4 Experimental and calculated XRD patterns of $<2 \mu\text{m}$ clay fractions from Xinmin ashes

图 5 新民火山灰层粘土矿物代表性(样品 XM-5-2)扫描电镜照片

Fig.5 Representative SEM photographs of clay minerals from Xinmin volcanic ashes(XM-5-2)

化学成分区域界线之上,相反,尽管粘土层在矿物组成上基本由伊蒙混层粘土矿物组成,但其数据点与伊利石的化学组成数据点却相差甚远。

3.4 微量元素、以及稀土元素组成

新民粘土层样品的微量元素和稀土元素含量列于表 2.图 7 和图 8 显示这些样品具有相似的微量元素和稀土元素配分曲线形态特征。无论在 UCC 归一化还是原始地幔归一化的配分曲线图中,均表现出强烈的 Sr、Ba 亏损的特征(图 7).Sr、Ba 是相对活泼的化学元素,化学风化作用往往导致这些元素的迁移,Sr、Ba 亏损表明粘土层经历了强烈的化学风化作用。稀土元素的配分曲线表现为明显的右倾和弱的 Eu 负异常形态,具有明显的轻稀土富集、重稀土亏损的特征,但所有样品均无 Ce 的负异常(图 8)。总体上来说,粘土层样品的稀土元素含量相对较高,其 ΣREE 含量为 $291.52 \times 10^{-6} \sim 518.52 \times 10^{-6}$; ΣLREE 和 ΣHREE 含量分别变化于 $253.49 \times 10^{-6} \sim 471.92 \times 10^{-6}$ 和 $38.03 \times 10^{-6} \sim 46.59 \times 10^{-6}$, $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 比值为 $6.67 \sim 10.13$.重稀土元素亏损往往与化学风化作用有关,从稀土元素的分布特征上也说明新民粘土层在蚀变转化过程中,

表1 新民剖面火山灰粘土矿物化学组成(%)及晶体化学式

Table 1 Chemical compositions (%) of Xinmin clay minerals and their structural formulae

样品	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI
XM-5-1	51.95	0.50	25.06	3.10	0.04	3.39	0.56	0.45	6.24	0.19	8.93
XM-5-2	52.35	0.56	24.87	3.36	0.03	3.34	0.42	0.39	6.40	0.10	8.54
XM-5-3	52.50	0.44	25.30	2.81	0.01	3.36	0.26	0.11	6.82	0.09	8.75
XM-5-4	52.38	1.36	24.86	2.80	0.09	3.44	0.08	0.00	6.59	0.03	8.74
UCC*	65.89	0.50	15.17	4.49	0.07	2.20	4.19	3.89	3.39	0.20	
PAAS*	62.80	1.00	18.90	6.50	0.11	2.20	1.30	1.20	3.70	0.16	

样品	晶体化学式
XM-5-1	(K _{0.54} Na _{0.06} Ca _{0.04} Mg _{0.03}) (Al _{1.50} Fe _{0.16} Mg _{0.31} Ti _{0.03}) ₂ (Si _{3.51} Al _{0.49}) ₄ O ₁₀ (OH) ₂
XM-5-2	(K _{0.55} Na _{0.05} Ca _{0.03} Mg _{0.05}) (Al _{1.50} Fe _{0.17} Mg _{0.29} Ti _{0.04}) ₂ (Si _{3.53} Al _{0.47}) ₄ O ₁₀ (OH) ₂
XM-5-3	(K _{0.58} Na _{0.01} Ca _{0.02} Mg _{0.04}) (Al _{1.53} Fe _{0.14} Mg _{0.30} Ti _{0.03}) ₂ (Si _{3.53} Al _{0.47}) ₄ O ₁₀ (OH) ₂
XM-5-4	(K _{0.55} Ca _{0.01} Mg _{0.06}) (Al _{1.55} Fe _{0.14} Mg _{0.29} Ti _{0.02}) ₂ (Si _{3.56} Al _{0.44}) ₄ O ₁₀ (OH) ₂

注: UCC* 和 PAAS* 据 Taylor and McLennan(1985).

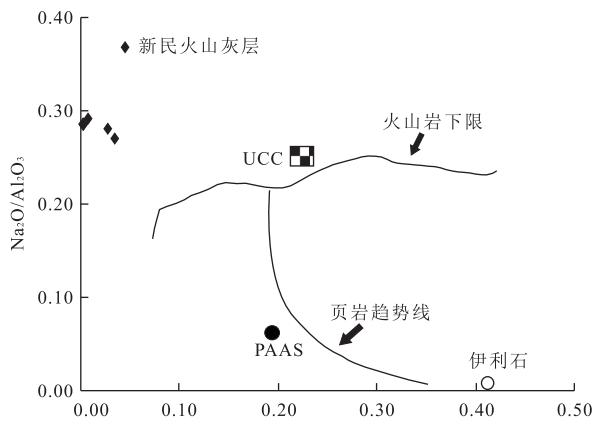


图6 新民剖面火山灰粘土层化学组成的 K_2O/Al_2O_3 - Na_2O/Al_2O_3 关系

Fig. 6 The K_2O/Al_2O_3 - Na_2O/Al_2O_3 relations of Xinmin volcanic ash beds

发生了强烈的化学风化过程.

3.5 粘土矿物氧同位素组成

粘土矿物氧同位素分析结果表明, 新民剖面4个火山灰粘土层中, 伊蒙混层粘土矿物的 $\delta^{18}O$ 值分别为17.8‰、17.3‰、17.5‰、18.1‰, 不同层位之间的差别甚微(表3).

4 讨论

4.1 岩浆岩母质与成岩蚀变特征

物质平衡计算结果表明, 在开放的体系中只要水/岩比率足够大, 不管岩浆岩母质的化学成分如

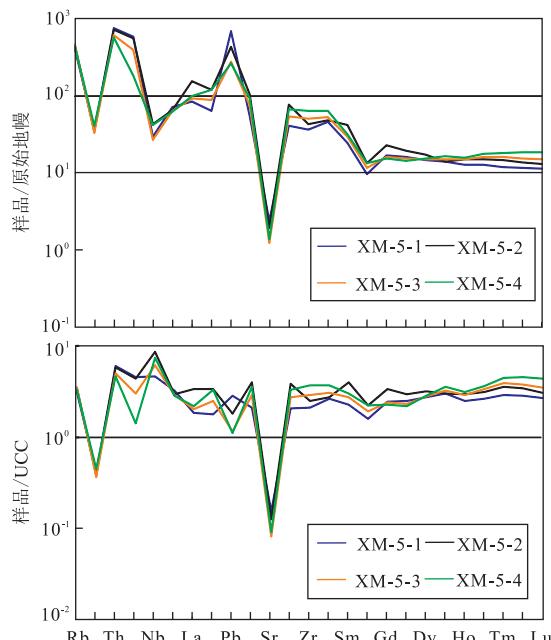


图7 新民剖面火山灰粘土层微量元素蛛网图

Fig. 7 Primitive mantle and UCC normalized trace element spider diagrams of Xinmin ashes

何, 其均可以蚀变形成蒙脱石(Christidis, 1998; Huff, 2016). 水/岩比率可以通过流体的渗透改变, 物质的渗透率越大, 水/岩比率则越高. 海相火山灰沉积物的蚀变作用主要发生在成岩过程中, 流体对流作用是造成其蚀变转化的主要原因, 由于火山灰物质在搬运沉积过程中已经降温, 并与沉积环境达到新的热平衡, 因此, 火山灰沉积物与沉积环境之间的温度梯度并不是造成流体对流的主要原因(Eberl

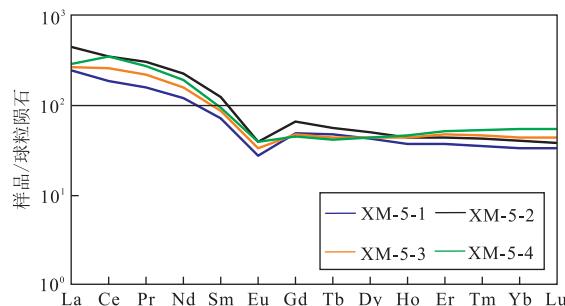


图 8 新民剖面火山灰粘土层稀土元素蛛网图

Fig.8 Chondrite-normalized REE distribution pattern of Xinmin volcanic ashes

et al., 2011); 相反, 水动力梯度以及渗透作用造成的流体对流是促进火山灰沉积物风化蚀变的主要原因。岩浆母质的化学组成对蚀变粘土矿物的晶体化学有一定的影响, 其中 Si、Mg 是移动性较强的元素, 而 Al、Fe 则是移动性相对较弱的元素。流体的对流在相当程度上影响体系中 Si 的浓度, 对于酸性火山岩母质而言, 体系中流体对流速率越大, Si 的浓度越低, 就越有利于其蚀变形成蒙脱石 (McCarty *et al.*, 2009)。因此, 在流体对流的条件下, 只要孔隙中 H_4SiO_4 浓度较低、而 Mg^{2+}/H^+ 比值较高, 则可以形成蒙脱石。Grim and Güven (1978) 研究表明, 几乎所有母质的火山灰物质蚀变都可以形成二八面体蒙脱石。统计分析结果表明, 对于火山灰蚀变粘土矿物而言, 从基性岩母质蚀变而成的粘土矿物, 其晶体化学式(半个单位晶胞)中含有 0.63 个 Fe^{3+} 原子, 而从中性岩母质和酸性岩母质蚀变而成的粘土矿物, 则分别含有 0.21 个 Fe^{3+} 原子和 0.12 个 Fe^{3+} 原子。新民剖面的 4 个粘土层样品中, 其晶体化学式 Fe^{3+} 原子数为 0.14~0.17 个, 说明其母质均为中酸性火山岩 (Christidis and Huff, 2009), 这与高粘度的中酸性岩浆易于产生剧烈喷发作用的现象是一致的。此外, 样品 XM-5-1 和 XM-5-2 的 Fe^{3+} 原子数分别为 0.16 和 0.17 个, 而样品 XM-5-3 和 XM-5-4 的 Fe^{3+} 原子数则均为 0.14 个, 表明样品 XM-5-1 和 XM-5-2 的岩浆母质比较相近, 而样品 XM-5-3 和 XM-5-4 的岩浆母质基本一致, 而且相对于前者而言更加偏向酸性。

新民剖面粘土层样品的微量元素含量均相对较高 ($291.52 \times 10^{-6} \sim 518.52 \times 10^{-6}$), 与其岩浆岩母质来源是一致的。但不同样品之间变化范围较大, 除了可能与蚀变过程中环境条件的差异有关之外, 也可能与各层之间来源的差异有关。无论是粘土层样

表 2 新民剖面火山灰层微量元素和稀土元素含量(10^{-6})

Table 2 Trace element and rare earth element compositions of Xinmin volcanic ashes (10^{-6})

样品	XM-5-1	XM-5-2	XM-5-3	XM-5-4	UCC*	PAAS*
Li	15.4	11.4	9.6	11.5	20.0	75.0
Be	5.02	3.83	3.64	4.08	3.00	
Sc	14.9	18.4	19.1	35.2	13.6	16.0
V	44.8	19.3	16.3	107.0	107.0	150.0
Cr	6.86	44.30	2.18	6.01	85.00	110.00
Co	13.80	2.09	4.47	23.10	17.00	23.00
Ni	50.4	22.8	11.8	15.6	44.0	55.0
Cu	36.0	14.0	14.3	23.7	25.0	50.0
Zn	103.0	77.6	48.8	42.3	71.0	85.0
Ga	29.2	31.7	30.0	28.8	17.0	20.0
Rb	264	294	293	278	112	160
Sr	49.5	40.1	25.9	29.0	350.0	200.0
Zr	406	483	567	713	190	27
Nb	21.0	30.8	19.0	29.8	12.0	210.0
Cs	7.84	9.49	9.49	11.50	4.60	19.00
Ba	256	240	230	284	550	15
Hf	14.2	14.7	16.4	19.7	5.8	210.0
Ta	2.96	2.66	2.61	2.57	1.00	
Pb	48.9	31.0	19.6	18.9	17.0	20.0
Th	63.7	61.2	52.6	49.2	10.7	14.6
U	12.40	11.80	8.25	3.83	2.80	3.10
La	57.3	105.0	62.8	68.0	30.0	38.2
Ce	113	214	157	211	64	80
Pr	15.0	28.5	20.8	25.6	7.1	8.8
Nd	55.6	103.0	73.9	89.9	26.0	33.9
Sm	10.8	18.7	13.0	14.1	4.50	5.55
Eu	1.59	2.25	1.93	2.25	0.88	1.08
Gd	9.92	13.40	9.61	9.08	3.80	4.66
Tb	1.75	2.09	1.63	1.54	0.64	0.77
Dy	10.8	12.6	11.0	11.2	3.50	4.68
Ho	2.08	2.46	2.42	2.60	0.80	0.99
Er	6.10	7.19	7.76	8.43	2.30	2.85
Tm	0.88	1.07	1.18	1.35	0.33	0.41
Yb	5.65	6.78	7.46	9.06	2.20	2.82
Lu	0.84	0.95	1.10	1.36	0.32	0.43
Y	63.8	63.5	67.9	74.7	22.0	27.0
Σ REE	291.52	518.52	371.54	455.64		
Σ LREE	253.49	471.92	329.34	411.09		
Σ HREE	38.03	46.59	42.20	44.55		
Σ LREE/ Σ HREE	6.67	10.13	7.80	9.23		

注: UCC* 和 PAAS* 据 Taylor and McLennan (1985)。

表 3 新民火山灰粘土层氧同位素组成

Table 3 O isotope compositions of Xinmin ashes

样品	矿物名称	$\delta^{18}O_{V-SMOW} (\text{‰})$	沉积相
XM-5-1	<2 μm 伊蒙混层粘土矿物	17.8	深海相
XM-5-2	<2 μm 伊蒙混层粘土矿物	17.3	深海相
XM-5-3	<2 μm 伊蒙混层粘土矿物	17.5	深海相
XM-5-4	<2 μm 伊蒙混层粘土矿物	18.1	深海相

品的稀土元素球粒陨石标准化蛛网图,还是微量元素地幔原始岩浆标准化蛛网图,在总体形态上剖面中4个不同层位样品具有相似性,与一般的火山灰蚀变粘土层相一致,但4个粘土层样品之间也存在着细微的差别。图7中样品XM-5-1和XM-5-2的稀土配分曲线形态相同,但稍微不同于样品XM-5-3、XM-5-4的稀土配分曲线形态;相对于后者而言,前者表现出较为明显的Eu负异常、以及Gd的正异常,而且曲线形态显示更加明显的右倾,而后的重稀土元素分布形态则比较平坦。Eu负异常有可能继承了岩浆岩母质的Eu负异常特征,也可能在成岩蚀变过程中形成。Eu负异常常被作为岩浆岩母质来源的重要标志,然而深度的蚀变作用、成岩作用均可导致Eu的富集(MacRae *et al.*, 1992; Huff, 2016)。可见样品XM-5-3、XM-5-4的成岩蚀变作用比样品XM-5-1、XM-5-2更为强烈,而无Ce的负异常特征则反映粘土层虽然来源于火山灰物质在海相环境中的蚀变,但蚀变过程中Ce受海水的影响不明显。

此外,新民剖面粘土层样品在微量元素的分布特征上,也存在和稀土元素相似的微小差异。图7显示,虽然不同样品的总体形态相似,但样品XM-5-1、XM-5-2的微量元素分布特征与样品XM-5-3、XM-5-4之间稍有不同;相对而言,前者具有U、La正异常,而且Ba、Sr的负异常程度相对较弱;这些特征均反映了样品XM-5-1、XM-5-2和样品XM-5-3、XM-5-4,在微量元素和稀土元素方面存在一定的差别。实际上,这种差别与两者在金属元素 Fe_2O_3 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 含量方面的差别是一致的,样品XM-5-1、XM-5-2与XM-5-3、XM-5-4相比,具有较多的 Fe_2O_3 、 CaO 、 Na_2O 和较少的 K_2O 含量。这些化学组成方面的特征,可能主要来源于粘土层在岩浆岩母质方面存在的差异,也可能叠加了成岩蚀变过程中化学风化程度差异的影响。一般来说,中酸性岩浆岩母质的 K_2O 含量一般小于4%(McCarty *et al.*, 2009),而新民剖面中火山灰蚀变粘土矿物的 K_2O 含量均在6%以上,说明在成岩作用过程中,蒙脱石的伊利石化促进了K固定,从而导致粘土矿物中 K_2O 含量的增加。因此,从样品XM-5-3、XM-5-4相对于样品XM-5-1、XM-5-2具有较高的 K_2O 含量上看,前者的成岩蚀变程度强于后者,这与Eu异常所反映的特征相吻合。

4.2 粘土矿物形成与转化

粘土矿物的同位素组成可以反映其形成时的同

位素组成,在粘土矿物形成之后氧同位素基本上不与介质水发生同位素交换,然而,在埋藏变质作用引起的蒙脱石伊利石化过程中,由于粘土矿物同位素与孔隙流体氧同位素的交换以及环境温度的升高,从而导致粘土矿物氧同位素组成的变化(Libbey *et al.*, 2013)。由于火山灰蚀变粘土矿物主要形成于海底风化和成岩过程中,因此粘土矿物的氧同位素组成主要取决于其形成时期海水的氧同位素组成以及埋藏变质过程的温度、流体/岩比率条件等。Cadrin *et al.*(1996)研究了北美不同地区石炭纪海相火山灰粘土层粘土矿物的氧同位素组成,结果表明,在不同的地区,相对应的同一个火山灰粘土层中,粘土矿物的氧同位素组成不同, $\delta^{18}\text{O}$ 值变化在13.0‰~27.0‰,说明粘土矿物形成之后的变质作用在很大的程度上影响粘土矿物的氧同位素组成,后期新生成的蒙脱石矿物将导致 $\delta^{18}\text{O}$ 组成的升高,而成岩变质过程中大气降水的参与将导致 $\delta^{18}\text{O}$ 组成的降低(Ferrage *et al.*, 2010)。新民剖面4个粘土层中蒙混层矿物的同位素十分相近,仅在17.3‰~18.1‰很小的范围内变化,而且这些数值接近于25℃温度条件下蒙脱石与海水的平衡数值(Sheppard and Gilg, 1996),表明新民剖面中火山灰蚀变粘土矿物的形成主要与海水氧同位素组成与环境温度有关,并且在粘土矿物形成之后没有经历其他后期流体作用的改造。

新民剖面粘土层均含有2种具有R3堆垛形式、具有不同单元层比例的伊蒙规则混层粘土矿物相。在化学组成上与伊利石十分相近,表明火山灰物质已强烈蚀变转化、形成近乎伊利石结构的粘土矿物。然而,从粘土矿物的形貌特征上看,粘土矿物晶片大多呈现弯曲的外形,展现出蒙脱石矿物的形貌特征,只有少部分晶片呈现伊利石的板片状形态。此外,扫描电镜观察表明,粘土矿物晶片具有原地形成的非定向分布特征,而且出现粘土矿物晶片集合体取代原先的碎屑物质颗粒或在碎屑物质颗粒表面生长的现象。这些现象表明火山灰碎屑物质经蚀变形成粘土矿物,而且伊蒙混层粘土矿物来源于蒙脱石的成岩转化(Agha *et al.*, 2013)。此外,这些现象说明火山灰物质都十分细小,因为粘土层中除了稳定的矿物如石英、锆石等之外(张素新等,2006;高文鹏等,2013; Fang *et al.*, 2016),并不存在稳定的、未经蚀变转化的火山灰碎屑,这些细小的火山灰物质在早成岩阶段就已蚀变转化形成粘土矿物,因而保留了原来的泥质结构,而火山灰物质之间没有出现任

何的成岩胶结。

在成岩转化过程中,埋藏深度越大,温度越高,蒙脱石的伊利石化程度越高,伊蒙混层粘土矿物中伊利石层含量越多(Lanson *et al.*, 2009),对于具有R3规则混层结构的伊蒙混层粘土矿物,其形成的温度范围大约为140~190℃(Uysal *et al.*, 2006; Middleton *et al.*, 2015).新民剖面粘土层均含有2种具有R3结构、不同伊蒙单元层比例的混层矿物相.但在晶体结构中,样品XM-5-1、XM-5-2的八面体位置Al占位率均为1.50个原子,低于样品XM-5-3的1.53个原子和XM-5-4的1.55个原子,说明样品XM-5-3、XM-5-4的成岩蚀变、转化程度高于样品XM-5-1、XM-5-2.在成岩作用过程中,当温度、压力达到一定的条件时,沉积地层中的蒙脱石可以转化形成伊蒙混层矿物(Reynolds and Hower, 1970; Deconinck *et al.*, 2014).在新民剖面中,所有火山灰粘土层均含有伊利石层为99%的规则伊蒙混层矿物相,同时存在着另外一个伊利石层接近90%的规则伊蒙混层矿物相(图4).但在不同层位中,伊蒙混层矿物中伊利石层数有所差别,样品XM-5-1、XM-5-2的伊利石层分别为86%和87%,而样品XM-5-3、XM-5-4的伊利石层则分别为89%和88%.在新民剖面中,相对较新的沉积地层伊蒙混层矿物的伊利石层数相对较多,而较老地层中伊蒙混层矿物的伊利石层数却反而较少,这种现象明显不同于成岩作用造成的蒙脱石伊利化的特征(Lanson *et al.*, 2009; Deconinck *et al.*, 2014),而主要归结于岩浆岩母质以及风化蚀变强度的差别所引起,这与化学分析结果是一致的.

5 结论

新民剖面P-T界线附近4个火山灰粘土层,均出现粘土矿物集合体取代原先的碎屑物质颗粒或在碎屑物质颗粒表面生长的现象,表明火山灰碎屑物质蚀变形成粘土矿物,而且伊蒙混层粘土矿物来源于蒙脱石的成岩转化.粘土矿物在早成岩阶段之前(沉积—成岩阶段)就已形成,因而火山灰物质之间没有出现任何的成岩胶结,而保留了粘土矿物形成的泥质结构.4个火山灰粘土层均由伊蒙混层粘土矿物组成,且均含有2种具有R3结构、不同伊蒙单元层比例的混层矿物相.其中,一种伊蒙混层矿物相中伊利石层的含量均达到99%,而另一个伊蒙混层矿物相则分别含有86%、87%、89%、87%的伊利石

层.样品XM-5-1和XM-5-2的Fe³⁺原子数分别为0.16和0.17个,而样品XM-5-3和XM-5-4的Fe³⁺原子数则均为0.14个,说明粘土层XM-5-1和XM-5-2的岩浆母质偏向中性,而XM-5-3和XM-5-4的岩浆母质更加偏向酸性.样品XM-5-1、XM-5-2具有明显Eu负异常和较低的K₂O含量,说明样品XM-5-1、XM-5-2的成岩蚀变程度弱于样品XM-5-3、XM-5-4.火山灰粘土层的氧同位素组成为17.3‰~18.1‰,与常温下蒙脱石与海水的平衡数值相似,表明火山灰蚀变粘土矿物在海底成岩蚀变形成之后,没有后期流体作用的叠加,而粘土矿物特征则主要与岩浆岩母质以及成岩蚀变强度有关.

致谢:野外工作得到了中国地质大学(武汉)喻建新、陈中强和黄其胜教授的大力支持,实验室工作得到了于吉顺、杨浩和方宇恒等人的帮助,在此表示感谢!两位审稿人为本文的修改完善提出了建设性的意见,编辑也给予了很多帮助,在此一并致以感谢!

References

- Agha, M.A., Ferrell, R.E., Hart, G.F., et al., 2013. Mineralogy of Egyptian Bentonitic Clays II: Geologic Origin. *Clays and Clay Minerals*, 61 (6): 551—565. doi: 10.1346/ccmn.2013.0610608
- Cadrin, A.A.J., Kyser, T.K., Caldwell, W.G.E., et al., 1996. Isotopic and Chemical Compositions of Bentonites as Paleoenvironmental Indicators of the Cretaceous Western Interior Seaway. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 119 (3—4): 301—320. doi: 10.1016/0031-0182(95)00015-1
- Chen, Z.Q., Benton, M.J., 2012. The Timing and Pattern of Biotic Recovery Following the End-Permian Mass Extinction. *Nature Geoscience*, 5 (6): 375—383. doi: 10.1038/ngeo1475
- Christidis, G.E., 1998. Comparative Study of the Mobility of Major and Trace Elements during Alteration of an Andesite and a Rhyolite to Bentonite, in the Islands of Milos and Kimolos, Aegean, Greece. *Clays and Clay Minerals*, 46 (4): 379—399. doi: 10.1346/ccmn.1998.0460403
- Christidis, G. E., Huff, W. D., 2009. Geological Aspects and Genesis of Bentonites. *Elements*, 5 (2): 93—98. doi: 10.2113/gselements.5.2.93
- Deconinck, J. F., Crasquin, S., Bruneau, L., et al., 2014. Diagenesis of Clay Minerals and K-Bentonites in Late Permian/Early Triassic Sediments of the Sichuan Basin (Chaotian Section, Central China). *Journal of Asian Earth Sciences*, 83: 1—12. doi: 10.1016/j.jseaes.2014.03.001

- Earth Sciences*, 81: 28—37.doi: 10.1016/j.jseas.2013.11.018
- Eberl, D.D., Blum, A.E., Serravezza, M., 2011. Anatomy of a Metabentonite: Nucleation and Growth of Illite Crystals and their Coalescence into Mixed-Layer Illite/smectite. *American Mineralogist*, 96(4): 586—593.doi: 10.2138/am.2011.3682
- Fang, Q., Hong, H.L., Chen, Z.Q., et al., 2016. Microbial Proliferation Coinciding with Volcanism during the Permian-Triassic Transition: New, Direct Evidence from Volcanic Ashes, South China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*.doi: 10.1016/j.palaeo.2016.06.026
- Ferrage, E., Vidal, O., Mosser-Ruck, R., et al., 2010. A Reinvestigation of Smectite Illitization in Experimental Hydrothermal Conditions: Results from X-Ray Diffraction and Transmission Electron Microscopy. *American Mineralogist*, 96(1): 207—223.doi: 10.2138/am.2011.3587
- Gao, Q.L., Chen, Z.Q., Zhang, N., et al., 2015. Ages, Trace Elements and Hf-Isotopic Compositions of Zircons from Claystones around the Permian-Triassic Boundary in the Zunyi Section, South China: Implications for Nature and Tectonic Setting of the Volcanism. *Journal of Earth Science*, 26(6): 872—882.doi: 10.1007/s12583-015-0589-9
- Gao, W.P., Hong, H.L., Yin, K., et al., 2013. Fine Structure and Their Genetic Significance of Clay Minerals from the Permian-Triassic Boundary, Huaxi Area, Guizhou Province. *Earth Science*, 38(6): 37—46 (in Chinese with English abstract).
- Grim, R.E., Güven, N., 1978. Bentonites: Geology, Mineralogy, Properties and Uses. Elsevier, Amsterdam, 256.
- Hong, H.L., Churchman, G.J., Yin, K., et al., 2014. Randomly Interstratified Illite-Vermiculite from Weathering of Illite in Red Earth Sediments in Xuancheng, Southeastern China. *Geoderma*, 214—215: 42—49.doi: 10.1016/j.geoderma.2013.10.004
- Hong, H.L., Xie, S.C., Lai, X.L., 2011. Volcanism in Association with the Prelude to Mass Extinction and Environment Change across the Permian-Triassic Boundary (PTB), Southern China. *Clays and Clay Minerals*, 59(5): 478—489.doi: 10.1346/ccmn.2011.0590505
- Hu, Z.W., Huang, S.J., Gao, X.Y., et al., 2008. Clay Minerals in the Clay beds near the Permian/Triassic Boundary at Huaying Mountain, Eastern Sichuan, China: Their Types and Origin. *Geological Bulletin of China*, 27(3): 374—379 (in Chinese with English abstract).
- Huff, W.D., 2016. K-Bentonites: A Review. *American Mineralogist*, 101(1): 43—70.doi: 10.2138/am—2016—5339
- Kamo, S.L., Czamanske, G.K., Amelin, Y., et al., 2003. Rapid Eruption of Siberian Flood-Volcanic Rocks and Evidence for Coincidence with the Permian-Triassic Boundary and Mass Extinction at 251 Ma. *Earth and Planetary Science Letters*, 214(1—2): 75—91.doi: 10.1016/s0012-821x(03)00347-9
- Korte, C., Kozur, H.W., 2010. Carbon-Isotope Stratigraphy across the Permian-Triassic Boundary: A Review. *Journal of Asian Earth Sciences*, 39(4): 215—235.doi: 10.1016/j.jseas.2010.01.005
- Lanson, B., Sakharov, B.A., Claret, F., et al., 2009. Diagenetic Smectite-To-Illite Transition in Clay-Rich Sediments: A Reappraisal of X-Ray Diffraction Results Using the Multi-Specimen Method. *American Journal of Science*, 309(6): 476—516.doi: 10.2475/06.2009.03
- Liao, Z.W., Hu, W.X., Wang, X.L., et al., 2016. Volcanic Origin of Clay Stone near the Permian-Triassic Boundary in the Deep Water Environment of the Lower Yangtze Region and Its Implications for LPME. *Acta Geologica Sinica*, 90(4): 785—800 (in Chinese with English abstract).
- Libbey, R.B., Longstaffe, F.J., Flemming, R.L., 2013. Clay Mineralogy, Oxygen Isotope Geochemistry, and Water/Rock Ratio Estimates, Te Mihi Area, Wairakei Geothermal Field, New Zealand. *Clays and Clay Minerals*, 61(3): 204—217.doi: 10.1346/ccmn.2013.0610304
- Lu, Q., Lei, X.R., Liu, H.F., 1991. Genetic Types and Crystallochemical Classification of Irregular Illite/Smectite Interstratified Clay Minerals. *Acta Mineralogica Sinica*, 11(2): 97—104 (in Chinese with English abstract).
- MacRae, N.D., Nesbitt, H.W., Kronberg, B.I., 1992. Development of a Positive Eu Anomaly during Diagenesis. *Earth and Planetary Science Letters*, 109(3—4): 585—591.doi: 10.1016/0012—821x(92)90116-d
- McCarty, D.K., Sakharov, B.A., Drits, V.A., 2009. New Insights into Smectite Illitization: A Zoned K-Bentonite Revisited. *American Mineralogist*, 94(11—12): 1653—1671.doi: 10.2138/am.2009.3260
- Middleton, A.W., Uysal, I.T., Golding, S.D., 2015. Chemical and Mineralogical Characterization of Illite-Smectite: Implications for Episodic Tectonism and Associated Fluid Flow, Central Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 148: 284—303.doi: 10.1016/j.gca.2014.09.035
- Reynolds, Jr., R.C., Hower, J., 1970. The Nature of Interlayering in Mixed-Layer Illite-Montmorillonites. *Clays and Clay Minerals*, 18(1): 25—36.doi: 10.1346/ccmn.1970.0180104
- Shen, S.Z., Crowley, J.L., Wang, Y., et al., 2011. Calibrating

- the End-Permian Mass Extinction. *Science*, 334(60–61):1367–1372.doi:10.1126/science.1213454
- Sheppard,S.M.F., Gilg, H.A., 1996. Stable Isotope Geochemistry of Clay Minerals. *Clay Minerals*, 31(1): 1–24. doi:10.1180/claymin.1996.031.1.01
- Taylor,S.R., McLennan, S.C., 1985. The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Blackwell, Oxford, 312.
- Tian,L., Tong,J.N., Bottjer,D., et al., 2015. Rapid Carbonate Depositional Changes Following the Permian-Triassic Mass Extinction: Sedimentary Evidence from South China. *Journal of Earth Science*, 26(2):166–180.doi:10.1007/s12583–015–0523–1
- Uysal,I.T., Mutlu, H., Altunel, E., et al, 2006. Clay Mineralogical and Isotopic (K-Ar, $\delta^{18}\text{O}$, δD) Constraints on the Evolution of the North Anatolian Fault Zone, Turkey. *Earth and Planetary Science Letters*, 243 (1): 181–194.
- Xie,S.C., Pancost,R.D., Wang,Y.B., et al., 2010. Cyanobacterial Blooms Tied to Volcanism during the 5 m.y. Permo-Triassic Biotic Crisis. *Geology*, 38 (5): 447–450. doi:10.1130/g30769.1
- Yan,C.B., Jiang, H.S., Lai, X.L., et al., 2015. The Relationship between the “Green—BeanRock” Layers and Conodont Chiosella timorensis and Implications on Defining the Early—Middle Triassic Boundary in the Nanpanjiang Basin, South China. *Journal of Earth Science*, 26(2):236–245.doi:10.1007/s12583–015–0535–x
- Yin, H. F., Jiang, H. S., Xia, W. C., et al., 2014. The End-Permian Regression in South China and its Implication on Mass Extinction. *Earth-Science Reviews*, 137: 19–33.doi:10.1016/j.earscirev.2013.06.003
- Zhang,N., Jiang, H. S., Zhong, W. L., et al., 2014. Conodont Biostratigraphy across the Permian-Triassic Boundary at the Xinmin Section, Guizhou, South China. *Journal of Earth Science*, 25(5):779–786.doi:10.1007/s12583–014–0472–0
- Zhang,S.X., Feng, Q.L., Gu, S.Z., et al., 2006. Clay Stone around Deep Water Permian-Triassic Boundary from Guizhou and Guangxi Region. *Geological Science and Technology Information*, 25(1):9–13(in Chinese with English abstract).
- Zhang,S.X., Yu, J.X., Yang, P.Q., et al., 2004. Study on Clay-rocks of the Neritic, Littoral and Marine-Terrigenous Facies across the Permian-Triassic Boundary in the Eastern Yunnan and Weastern Guizhou, South China. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 24(4):81–86 (in Chinese with English abstract).
- Zhao,T.Y., Feng, Q.L., Liu, R., et al., 2013. Volcanics Characteristics and LA-ICP-MS Zircon U-Pb Ages of Clay Rocks along Dongpan Section of Guangxi. *Geological Bulletin of China*, 32(9):1402–1409(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 高文鹏,洪汉烈,殷科,等,2013.贵州花溪 P-T 界线附近粘土矿物结构及成因意义.地球科学,38(6):37–46.
- 胡作维,黄思静,郜晓勇,等,2008.川东华蓥山二叠系/三叠系界线附近粘土层中粘土矿物的类型及成因.地质通报,27(3):374–379.
- 廖志伟,胡文瑄,王小林,等,2016.下扬子 PTB 界线深水相区粘土岩的火山成因研究及其对 LPME 的指示意义. 地质学报,90(4):785–800.
- 陆琦,雷新荣,刘惠芳,1991.不规则伊/蒙混层粘土矿物成因类型及晶体化学分类.矿物学报,11(2):97–104.
- 张素新,冯庆来,顾松竹,等,2006.黔桂地区深水相二叠系—三叠系界线附近黏土岩研究.地质科技情报,25(1):9–13.
- 张素新,喻建新,杨逢清,等,2004.黔西滇东地区浅海、滨海及海陆交互相二叠系—三叠系界线附近粘土岩研究. 矿物岩石,24(4):81–86.
- 赵天宇,冯庆来,刘嵘,等,2013.广西东攀剖面粘土岩的火山岩特征及 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 年龄.地质通报,32(9):1402–1409.