

doi: 10.13745/j.esf.2016.03.014

# 煤系火山灰蚀变黏土岩:矿物学和地球化学研究进展

赵 蕾, 代世峰, 王西勃

1. 中国矿业大学(北京) 煤炭资源与安全开采国家重点实验室, 北京 100083
2. 中国矿业大学(北京) 地球科学与测绘工程学院, 北京 100083

ZHAO Lei, DAI Shifeng, WANG Xibo

1. *State Key Laboratory of Coal Resources and Safe Mining, China University of Mining and Technology(Beijing), Beijing 100083, China*
2. *College of Geoscience and Survey Engineering, China University of Mining and Technology(Beijing), Beijing 100083, China*

**ZHAO Lei, DAI Shifeng, WANG Xibo. Altered volcanic ashes in coal-bearing strata: Advances in mineralogy and geochemistry. *Earth Science Frontiers*, 2016, 23(3): 103-112**

**Abstract:** Tonsteins, and less commonly bentonites and K-bentonites, are known to occur in many different coal-bearing formations in the world throughout geological time, although the actual definition of tonsteins is still regarded in some cases as controversial. Leaching of the precursor volcanic ash by ground waters and organic acids in the peat-forming environment would be expected to result in enrichment of some elements that were released from the ash and accumulated as minerals or organometallic compounds in the immediately adjacent coal. The occurrence of such minerals may therefore be indicative of volcanic influence during peat accumulation and coal formation. Tonsteins are thought to provide geochronological markers, with a widespread distribution that enables stratigraphic correlation. The primary minerals in tonsteins, if preserved, may also provide opportunities for absolute age determination. Some alkaline tonsteins are indicators for the discovering of rare metal ore deposits. The geochemical characteristics of tonsteins serve as indicators of magma affinities and volcanotectonic settings.

**Key words:** coal; tonstein; bentonite; K-bentonite; mineral; element

**摘 要:**含煤地层中广泛分布的火山灰蚀变成因的高岭石黏土岩被称为 Tonstein。少数情况下,煤系蚀变火山灰层的黏土矿物以蒙脱石和伊蒙混层矿物为主,则分别称为斑脱岩和钾质斑脱岩。尽管中外学者对煤系火山灰蚀变黏土岩已有大量研究,然而,迄今为止这几个术语在定义和使用上在国内外科学界仍然存在争议。煤中火山灰的淋滤作用会对煤的地球化学组成产生重要影响。含煤地层中这类岩石因为分布广泛可以被用作等时标志层,提供地层对比的依据,其中的原生矿物还可以提供绝对年龄信息。有的碱性火山灰层具有找矿指示意义。煤中火山灰蚀变黏土岩夹矸中化学性质相对稳定的元素可以用来推断原始火山灰的组成,提供原始岩浆的成分以及区域地质历史演化方面的信息。

**关键词:**煤;tonstein;斑脱岩;钾质斑脱岩;矿物;元素

**中图分类号:**P588.22;P588.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1005-2321(2016)03-0103-10

因火山灰蚀变形成的黏土岩(简称蚀变火山灰 2~6 cm,大都与上下煤分层的接触界线清晰,偶见层)广泛分布于世界范围内各个时期的含煤地层中。渐变过渡关系<sup>[1-2]</sup>。因其分布广泛和易于识别常被煤系中此岩石厚度在 1~20 cm 范围内,大部分在 用作等时标志层,成为区域地层对比的依据。煤中

收稿日期:2016-04-12

基金项目:国家重点基础研究发展计划“973”项目(2014CB238904);国家自然科学基金项目(41302128,41420104001);中央高校基本科研业务费项目(2014QM01)

作者简介:赵 蕾(1982—),女,讲师,从事煤矿物学和地球化学研究。E-mail:lei.zhao@y7mail.com

这类岩石通常被称为 Tonstein,根据其黏土矿物组成的不同,有时候被称为斑脱岩(Bentonite)或者钾质斑脱岩(K-bentonite)。尽管中外学者对煤系火山灰蚀变黏土岩已有大量研究,然而迄今为止这几个术语的定义和使用上在国内外煤地质学界仍然存在争议。本文就煤系蚀变火山灰层(主要是 Tonstein)的术语、矿物学和地球化学特征等方面国内外研究进展作介绍。

## 1 Tonstein 的定义

现阶段国内外对于煤中火山灰蚀变黏土岩比较普遍的定义是按照黏土矿物成分来划分的,Tonstein 通常被定义为“广泛分布于煤层、主要成分为高岭石的火山灰蚀变而成的薄层黏土岩”<sup>[3-5]</sup>。煤系火山灰层大多富高岭石,Tonstein 一词也因此最为常见。学术界对于 Tonstein 的成因很长时间内都未有统一的认识,直到 20 世纪 80 年代,火山灰成因才被普遍接受。Spears<sup>[5]</sup>在评述性文章中回顾了 Tonstein 成因上的认识历程。

与 Tonstein 类似的斑脱岩(Bentonite)一词最初由 Knight<sup>[6]</sup>年提出,普遍认为是形成于偏海相环境、富含蒙脱石族矿物的黏土岩<sup>[7]</sup>。尽管通常属于火山灰成因,也有学者<sup>[8]</sup>认为斑脱岩的形成也可以与火山灰无关,如在特定的沉积环境下,由岩浆岩热液蚀变或者期后蚀变作用(deuteric alteration)而成。文献中另一个常见术语是钾质斑脱岩(K-bentonite),最初由 Weaver<sup>[9]</sup>提出,用来命名富钾(富伊蒙混层矿物)的斑脱岩,以此区别于钙质、钠质和镁质斑脱岩<sup>[10]</sup>。

另一类对于煤中火山灰层的定义以 Bohor 和 Triplehorn<sup>[11]</sup>为代表,只考虑形成环境而不考虑黏土矿物组成特征,将 Tonstein 定义为所有形成于非海相环境的蚀变火山灰层,而将斑脱岩局限于形成于偏海相环境的火山灰层。然而更多学者的观点是不考虑其形成环境,将斑脱岩局限于富蒙脱石的火山灰层,甚至不论其是否为火山灰成因<sup>[8]</sup>,而将 Tonstein 局限于富高岭石的火山灰层<sup>[4]</sup>。有一些学者就将煤层中富蒙脱石的火山灰层称为斑脱岩<sup>[12-13]</sup>,以此在成分上区分于富高岭石的 Tonstein。

本文沿用 Lyons 等<sup>[4]</sup>和 Spears<sup>[5]</sup>的一个较为量化的定义,即将高岭石占黏土矿物总和 50%以上的煤中蚀变火山灰层称为 Tonstein,而蒙脱石或者

伊蒙混层矿物比例超过 50%的火山灰层分别称为斑脱岩和钾质斑脱岩。该分类方法的有利之处是与形成于海相环境中的蚀变火山灰层的命名不冲突。随着成岩作用的加强,Tonstein 中高岭石的伊利化和绿泥石化程度增高,这时候的 Tonstein 被称为 metatonstein 更合适<sup>[5,14]</sup>。

另一术语“燧石黏土”(Flint clay)在文献中也时有出现。一般用来形容致密的、非塑性的黏土岩,没有层理构造、具贝壳状断口,主要由结晶较好的高岭石组成<sup>[15]</sup>。有的 Tonstein 呈现燧石黏土的特征,基质细腻致密,呈团块状构造,主要由高岭石组成<sup>[16]</sup>。一些含煤岩系中的燧石黏土被鉴定为 Tonstein,如美国阿巴拉契亚盆地 Fire Clay 煤层的 Tonstein<sup>[17-18]</sup>。然而,正如 Bohor 和 Triplehorn<sup>[11]</sup>指出,并非所有的燧石黏土都有火山灰成因;大部分 Tonstein 并没有燧石黏土的结构特征。

Tonstein 在横向上分布非常稳定,可以延伸几十至上百 km<sup>2</sup>,尽管其宏观结构有时可以有很大变化,如致密的 Tonstein 可能逐渐过渡到正常的页岩或具有砂岩的特征<sup>[19]</sup>。由于和腐殖质接触程度不同,Tonstein 的顶部和底部接近煤的部分可能是致密的,但中间部分颗粒则较粗<sup>[19]</sup>。这说明火山灰物质在泥炭沼泽中或者受有机质影响时可能被蚀变得更彻底。

值得注意的是,并非所有的煤中黏土岩夹矸都为火山灰蚀变成因。正如 Ward<sup>[20]</sup>指出,尽管煤中火山灰蚀变黏土岩在世界范围内常见报导,其他地质过程也可能形成具有类似矿物学特征的薄层黏土岩。另一方面,火山灰经受强烈的成岩作用和后生作用后,也未必具有明显的火山灰成因判断标志(如不存在高温矿物,不一定有稳定层位或典型的火山灰成因岩石学特征等)。因此,解释煤中夹矸成因时需要谨慎,不仅需要依据它们的宏观特征,还要结合岩石结构、矿物学和地球化学特征来判断<sup>[21]</sup>。

## 2 Tonstein 的矿物组成

### 2.1 黏土矿物

大部分 Tonstein 的黏土矿物以单一的高岭石为主。黏土矿物的形成与火山灰降落后水介质条件有关<sup>[22]</sup>。周义平等<sup>[1]</sup>提出,除了沉积介质的化学条件外,后生成岩作用也是控制 Tonstein 黏土矿物成分的主要因素。

在酸性的泥炭沼泽条件下,绝大部分原始火山玻璃物质以及原生矿物会蚀变为高岭石;而海水环境中的火山灰倾向于形成蒙脱石为主的黏土矿物,这是因为海水可以为蒙脱石的形成提供丰富的金属离子。在一些被称为 Tonstein 的煤系黏土岩中,蒙脱石<sup>[23]</sup>、伊蒙混层矿物<sup>[23-25]</sup>、伊利石<sup>[26-28]</sup>为主的黏土矿物成分也有报导。如前文所述,用斑脱岩和钾质斑脱岩命名蒙脱石和伊利石为主的火山灰层可能更为准确。由于沉积环境的差异,火山灰层的黏土矿物组成在横向上也可能表现明显的变化<sup>[29-30]</sup>。

Tonstein 的黏土矿物组成还可以反映淋滤作用的强烈程度。强烈的蚀变作用下火山灰更易形成高岭石,而不是蒙脱石或者伊蒙混层矿物<sup>[22]</sup>。Bohor 和 Triplehorn<sup>[11]</sup>发现,薄层 Tonstein 中高岭石含量高于厚层,厚层 Tonstein 的边缘部分高岭石含量高于其中部。Diessel<sup>[31]</sup>在研究澳大利亚的 Tonstein 时也发现,与有机质紧密接触的火山灰的高岭石化作用更为显著。火山灰可能直接转变为高岭石,也可能存在一个以蒙脱石为主的中间相<sup>[32]</sup>。

Bohor 和 Triplehorn<sup>[11]</sup>认为原始火山灰的成分也在一定程度上决定了火山灰转变为高岭石还是蒙脱石,中性的原始火山岩往往形成富蒙脱石的火山灰层(在该文中被称为 Tonstein)。

### 2.1.1 高岭石

Tonstein 中的高岭石通常有序度较高,而煤层顶底板等泥质岩中高岭石通常有序度较低<sup>[33-34]</sup>,主要是因为前者属于原地自生成因,而后者多来源于陆源碎屑。Tonstein 中的高岭石大多由火山灰玻璃物质发生脱玻作用形成,也可以由黑云母、长石、角闪石和辉石等原生矿物蚀变形成<sup>[35]</sup>。Tonstein 中的高岭石有多种形态,最常见的是隐晶质基质、蠕虫状、棱柱状和片状晶体形式,有时也可见长石和云母假象<sup>[11,31,36]</sup>。一些 Tonstein 中含有麦粒状纹理的颗粒(*graupe texture*),这些麦粒状的球形可以由高岭石隐晶或微晶组成。蠕虫状高岭石往往是 Tonstein 的鉴定标志,尽管它们并非仅存在于 Tonstein 中<sup>[11,21-22]</sup>。Diessel<sup>[37]</sup>描述了含有麦粒状纹理的颗粒的 Tonstein,认为它们是由黑云母经过高岭石化形成的。

### 2.1.2 蒙脱石和伊蒙混层矿物

Tonstein 可能有不同含量的蒙脱石和伊蒙混层矿物。如前文所述,当蒙脱石和伊蒙混层矿物的含量超过高岭石时,蚀变火山灰层被称为斑脱岩和

钾质斑脱岩可能较为准确。伊蒙混层矿物可能少量存在于 Tonstein 中,在钾质斑脱岩中它则是最主要黏土矿物。XRD 谱图表明钾质斑脱岩中伊蒙混层通常呈有序互层,尽管伊利石和蒙脱石的比例不一<sup>[12,22,38]</sup>。无序互层的伊蒙混层矿物也有报道<sup>[39]</sup>。

通常认为伊蒙混层矿物是蒙脱石通过埋藏成岩作用过程形成的<sup>[5]</sup>。Altaner 等<sup>[38]</sup>认为钾质斑脱岩中的伊蒙混层矿物是由蒙脱石与空隙溶液中的  $K^+$  反应形成的, $K^+$  主要来源于云母和钾长石等含 K 矿物的分解。不过也有例外。如 Huff 和 Tuerkm-enoglu<sup>[40]</sup>发现,尽管没有一定的埋藏变质条件,钾质斑脱岩也发生了伊利石化。他们认为埋藏成岩作用过程中的伊利石化作用需要含贝得石的蒙脱石,该样品在发生埋藏变质作用之前就已经发生了伊利石化作用,并伴随着  $Mg^{2+}$  替代蒙脱石中的  $Al^{3+}$ 。

### 2.1.3 伊利石

Tonstein 中伊利石的存在形式有柱状、片状和蠕虫状晶体、黑云母或长石假象、麦芒状颗粒以及隐晶质基质<sup>[27-28]</sup>。Tonstein 中伊利石晶体的形态与高岭石类似,因此有学者<sup>[26-27]</sup>认为伊利石是高岭石的长石和黑云母假象后又发生了伊利石化作用的结果。Kisch<sup>[26]</sup>报道了澳大利亚半无烟煤中含绿泥石和伊利石的 Tonstein,认为伊利石和绿泥石是由高岭石在有 K、Fe 和 Mg 离子存在的环境里转化而来。周义平等<sup>[1]</sup>的研究发现,我国西南地区晚二叠世含煤岩系中 Tonstein 的黏土矿物成分随后生成岩作用加强而变化;当煤的挥发分产率低于 10% 时,相关 Tonstein 中开始出现伊利石的高岭石假象;当煤的挥发分产率低于 8% 时,高岭石几乎全部转化为伊利石,并有少量绿泥石生成。

## 2.2 火山成因的原生矿物

Tonstein 中火山成因的矿物又称为原生矿物,并以斑晶形式存在于 Tostein 中,它们在火山灰蚀变过程中大多未发生变化。Tonstein 中常见的火山成因矿物有石英、黑云母、透长石、锆石、磷灰石、钛铁矿、铁橄榄石和磁铁矿等。这些矿物的存在往往指示火山灰成因。一些原生矿物能够被用来标定地层年龄<sup>[17,41-43]</sup>。

### 2.2.1 高温石英

高温石英是 Tonstein 中最常见的火山成因矿物。然而 Tonstein 中石英的含量往往低于与之紧密接触的煤中石英的含量<sup>[13,33-34]</sup>。石英通常以碎片状或鳞片状存在,棱角明显,有时是具有熔蚀湾

结构的 $\beta$ 石英<sup>[36,44]</sup>,有时保留着六方双锥形态<sup>[1,4,11]</sup>和高温裂纹<sup>[45]</sup>。有些石英含有玻璃质包裹体,对这些包裹体进行探针分析则可以鉴定其原始火山灰的组成<sup>[4]</sup>。

### 2.2.2 锆石

锆石的抗磨损和抗改造能力较强,在 Tonstein 中常常以自形晶体形式存在<sup>[11]</sup>,常见细长状和锥状晶体<sup>[16,22]</sup>。Kowallis 和 Christiansen<sup>[46]</sup>认为锆石的形态可以被用做火成碎屑岩对比,从而为原始岩浆成分和温度估算提供依据(引自<sup>[11]</sup>)。周义平<sup>[47]</sup>报道了 Tonstein 和正常沉积成因夹矸中不同晶体习性和形态的锆石颗粒,并据此对锆石来源、搬运和沉积机理进行了讨论。

### 2.2.3 黑云母

Tonstein 中的黑云母会有不同程度的高岭石化,通常是从晶体边缘开始,沿着解理面发生蚀变,并伴随着 Fe、Mg 和 K 的流失<sup>[11,34,37]</sup>。

### 2.2.4 磷灰石

与黑云母类似,磷灰石在 Tonstein 中并不常见,以碎屑状和自形晶的形式存在<sup>[29,36,48]</sup>,有时晶体外部有部分溶蚀<sup>[1]</sup>。Triplehorn 和 Bohor<sup>[11]</sup>在科罗拉多白垩纪达科他组富高岭石的火山灰层未发现磷灰石,但是在其横向关联的沉积在海相页岩中的斑脱岩中磷灰石却很常见。

## 2.3 非黏土的次生矿物

除了黏土矿物以外,Tonstein 中可能有其他多种次生矿物,它们可能是原生矿物或火山玻璃发生交代作用的产物,也可能是火山灰物质重新结晶形成。

含铝磷酸盐矿物是 Tonstein 常见的次生矿物,以磷锆铝石、磷钙铝石和磷钽铝石为代表<sup>[29,33,49-50]</sup>。我国西南地区一些 Tonstein 中磷铝锶石也很常见<sup>[51]</sup>。Tonstein 中磷酸盐矿物往往是这几种矿物为端员矿物的固溶体。Triplehorn 和 Bohor<sup>[11]</sup>报道了科罗拉多州高岭石化凝灰岩中自形至半自形的磷锆铝石晶体,表明它们是早期成岩阶段由溶液结晶而成。磷钙铝石交代火山玻璃屑以及火山玻璃气泡的交接处碎片在 Tonstein 中较为常见<sup>[11,34]</sup>。

Bohor 和 Triplehorn<sup>[11]</sup>还发现,尽管磷锆铝石系列矿物存在于受海水影响较弱的环境中形成的改造的凝灰岩中,在横向相关的斑脱岩中则不存在。Spears 等<sup>[52]</sup>指出,磷最重要的来源是有机质,在非海相环境中,磷酸根离子受到硫酸根等其他阴离子的竞争较弱,因此容易形成磷酸盐矿物。Ruppert

等<sup>[21]</sup>发现印度尼西亚某泥炭中稀土元素的磷钙铝石系列矿物,认为磷酸盐矿物的形成在成岩作用发生之前。

扫描电镜下,一种不含铝的磷酸盐矿物——水镧铈矿(rhabdophane)在我国西南地区的 Tonstein 相邻的煤中也较为常见,通常是热液流体结晶而成<sup>[34,51,53]</sup>。

沸石族矿物多存在于斑脱岩中<sup>[54-55]</sup>,在含蒙脱石的 Tonstein 也有发现,它们通常是火山玻璃质和长石的蚀变产物。Senkayi 等<sup>[13]</sup>指出德克萨斯州中东部始新世的富蒙脱石火山灰层经受淋滤作用释放了 Na、K 和 Si,导致了下伏的褐煤以及相邻的非煤地层中斜发沸石的形成。Loughnan<sup>[56]</sup>在纽卡斯尔含煤地层改造的凝灰岩(主要的黏土矿物为伊蒙混层矿物)中发现了较高含量的方沸石。海水环境下的火山玻璃脱玻作用是沸石形成的有利条件<sup>[57]</sup>。Grim 和 Güven<sup>[8]</sup>指出,斜发沸石的形成不仅需要偏碱性条件,还需要较低程度的淋滤作用,当淋滤作用较强时高岭石是稳定的成岩矿物。

锐钛矿也是 Tonstein 以及改造的凝灰岩中常见的次生矿物<sup>[29,33]</sup>。Tonstein 中有时还有埃洛石<sup>[58]</sup>、独居石<sup>[17,59]</sup>。

陆源碎屑成因矿物也可能存在于 Tonstein 中,如陆源碎屑石英、黏土矿物以及一些重矿物。通过这些矿物的晶体形态、X 射线衍射特征或者阴极发光特征可得以鉴别。Tonstein 中成岩作用形成的黄铁矿和碳酸盐矿物等也很常见。

## 3 火山灰蚀变黏土岩夹矸的地球化学性质

### 3.1 Tonstein 的化学组成

与其他富高岭石的岩石类似,Tonstein 中的常量元素主要是 Al 和 Si(主要赋存于石英和黏土矿物中),其他常量元素含量通常较低<sup>[5]</sup>。不同性质的 Tonstein 的化学组成,特别是微量元素组成可能差别很大。Dai 等<sup>[25]</sup>研究重庆松藻矿区的 Tonstein 时发现,基性 Tonstein 中富集 Sc、V、Cr、Co、Ni;碱性 Tonstein 中富集 Nb、Ta、Zr、Hf、REE、Ga。

Tonstein 中元素的丰度不仅取决于原始火山灰的成分,还与元素在蚀变过程中自身的迁移特性有关。原始火山灰通过蚀变形成 Tonstein 的过程是易迁移元素的流失以及不易迁移的元素相对富集

的过程。Zielinski<sup>[60]</sup>发现美国粉河盆地 Felix 煤层 Tonstein 中碱金属(Na、K、Rb、可能有 Cs)、碱土金属(Mg、Ca)以及过渡金属(Fe、Mn 等)明显流失,表明这些元素在酸性的成煤环境中迁移性较强。Al、Ti、Ga、Zr、Hf 通常是不易迁移的元素<sup>[60-61]</sup>。

Th 和 U 在酸性火山灰<sup>[16,62]</sup>、碱性火山灰蚀变而成的凝灰岩<sup>[63]</sup>和碱性火山灰蚀变而成 Tonstein<sup>[25]</sup>中迁移率很低。Tonstein 中其他相对不易迁移的元素包括 Sc、V、Zr、Hf、Nb、Ta、Co、Cr、REE<sup>[44]</sup>。

尽管 Spears 和 Lyons<sup>[16]</sup>认为,元素的迁移性总体来说与成岩作用的具体条件没有相关性,很多火山灰层的其他研究表明,元素的迁移性在不同条件下存在一定差别。Zielinski<sup>[60]</sup>研究发现,通常被认为在低温蚀变环境下相对不易迁移的元素 Th、Ta、Nb、REE、Y<sup>[64]</sup>也有损失,只有 Al、Ti、Ga、Zr、Hf 几乎没有发生迁移。相对而言,REE、Th、Ta 和其他重金属元素在斑脱岩形成过程中的迁移性较弱<sup>[65]</sup>。Crowley 等<sup>[66]</sup>研究犹他州 Emery 煤田 C 煤层时发现,除了 Nb、Th、Ce 外,Zr 和 Hf 也从 Tonstein 中淋滤出来,并富集于与火山灰层直接接触的煤中。在低硫和高硫煤中,火山灰中的元素也可能表现出不同的迁移性<sup>[60]</sup>。

相对不易迁移的元素往往赋存于原生矿物中,如钛铁矿中的 Ti、锆石中的 Zr、Hf、Nb、Ta、Th<sup>[60,66]</sup>。成岩矿物也可能是部分相对不易迁移的元素载体,如高岭石中的 Al 和锐钛矿中的 Ti<sup>[60]</sup>。Spears 和 Rice<sup>[61]</sup>认为 U 和 Y 可能赋存在锆石中,Ga 和 Th 在高岭石中。尽管含高含量的 Zr、Hf、Nb、Ta,西南地区有一些碱性 Tonstein 中几乎没有发现锆石,它们可能以离子吸附态存在<sup>[67]</sup>。

### 3.2 原始岩浆的化学组成

由 Tonstein 或者斑脱岩中相对不易迁移的元素可以推断原始火山灰的性质。尤其是 Tonstein,因为其原始火山灰高度蚀变,往往保留下来的原生矿物很少,此时地球化学指纹的作用尤为重要。在斑脱岩的研究中,利用相对不易迁移的元素或者它们之间的比值可以作为可靠的指示剂,可以推断原始岩浆的性质以及区域地质历史演化<sup>[68-69]</sup>。

TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 值被广泛用来用来指示煤中火山灰物质的母岩成分<sup>[23,25,29,61,70-71]</sup>。Spears 和 Kanaris-Sotiriou<sup>[72]</sup>将 TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 值<0.02 和>0.07 的 Tonstein 的原始岩浆分别是酸性和基性成分,处于二者之间的母岩则为中性岩浆。Winchester 和 Floyd<sup>[73]</sup>的

Zr/TiO<sub>2</sub>-Nb/Y 地球化学辨别图也被广泛应用于 Tonstein 和斑脱岩的原始岩浆研究中。

基于火山灰中的不易迁移元素,周义平和任友谅<sup>[59]</sup>,周义平<sup>[67]</sup>在西南地区发现若干酸性和碱性的火山灰层。利用类似的地球化学指标,Dai 等<sup>[25]</sup>在重庆松藻矿区鉴别出酸性、基性和碱性 3 类 Tonstein。Zhou 等<sup>[44]</sup>和 Dai 等<sup>[25]</sup>所描述的碱性 Tonstein 中富集 Nb、Ta、Zr、Hf、REE、Ga。

原始岩浆的组成可直接由 Tonstein 中高温矿物的玻璃包裹体的化学组成推断。例如,Lyons 等<sup>[4,17]</sup>用电子探针分析了若干北美的 Fire Clay 的 Tonstein、英国和德国的 Tonstein 中高温石英的玻璃包裹体的成分,结果除了一个英国 Tonstein 外,全部指示的是高硅流纹岩,与利用相对不易迁移的元素解释的结果大体一致<sup>[4,17]</sup>。

### 3.3 Tonstein 对煤的地球化学性质的影响

煤中火山灰对煤中元素的富集和赋存状态分异会产生重要作用。成煤环境中地下水、有机酸或热液可能会对火山灰产生淋滤作用,从而导致淋滤液中富含某些元素,并在煤中重新以矿物或者有机金属化合物的形式存在。任德贻<sup>[74]</sup>和 Dai 等<sup>[75]</sup>总结了我国煤中微量元素富集机理,指出同沉积火山灰是西南地区煤中微量元素富集的主控因素之一。Crowley 等<sup>[66]</sup>通过研究犹他州 C 煤层的 Tonstein 认为,一些元素得以在 Tonstein 上覆或下伏的煤层中富集归因于 3 个可能的地球化学过程:(1)火山灰经地下水淋滤而释放出微量元素,这些微量元素和火山灰底部紧密接触的有机质结合;(2)火山灰经地下水淋滤而释放出的微量元素以矿物形式被吸附在有机质中;(3)原始泥炭中直接包裹了分散的火山灰物质。

我国西南地区和美国都有受火山灰影响的富稀有金属(铌、钽、锆、钨、稀土元素等)的煤<sup>[76]</sup>。Hower 等<sup>[76]</sup>认为肯塔基州 Fire Clay 煤层高含量的 Zr、Y、REE 是其上覆 Tonstein 淋滤作用导致。Zhao 等<sup>[77]</sup>发现重庆松藻矿区煤中 Tonstein 和钾质斑脱岩对煤的地球化学性质有明显影响:紧邻碱性火山灰的煤分层中明显富集 Nb、Ta、Zr、Hf、Th、U、REE、Y,铁镁质钾质斑脱岩上部煤中富集 V、Cr、Zn、Cu。

煤中由于火山灰蚀变形成的矿物可以导致煤中特定元素的富集。例如,美国西华盛顿 Green River 区域煤中高含量的 Ba、F、P、Sr、Zr 主要归因于其中

火山成因的矿物,如磷灰石、长石、锆石以及次生矿物磷钙铝石系列矿物<sup>[78]</sup>。

煤的地球化学特征有时候可以反映煤中是否包含了分散的火山灰物质,尽管不一定有可见的火山灰层或者是火山成因的矿物。Dewison<sup>[79]</sup>发现煤中高岭石含量与 Zr、Y、Nb 等元素呈强正相关关系,证明高岭石与这些元素在成因上的联系,即煤中高岭石可能是由分散的火山灰物质经受淋滤作用重新结晶形成的,而这一过程伴随着上述元素的释放。代世峰等<sup>[80]</sup>发现厚度仅为微米级别的碱性火山灰是重庆松藻矿区 11 号煤层中 Nb、Zr、Ga、Hf 和 REE 富集的原因。

## 4 Tonstein 的研究意义

### 4.1 用作等时标志层进行地层对比

Tonstein 因其稳定的横向分布和通常明显的宏观特征,易于野外鉴别,常被用做等时标志层。Tonstein 中的透长石等原生矿物可以用来进行绝对年龄的测定。利用 Tonstein 中锆石的含量与形态参数以及微量元素特征对于地层的厘定和对比具有理论和现实意义<sup>[47,81]</sup>。

对 Tonstein 或者斑脱岩石英中玻璃包裹体的分析,对于盆地间和盆地内部的地层对比有一定意义<sup>[4,82]</sup>。斑脱岩或钾质斑脱岩中的斑晶矿物的成分用做于地层对比上也有潜在的意义<sup>[83-84]</sup>。

已有不少研究<sup>[85-86]</sup>利用北美奥陶纪钾质斑脱岩中不易迁移的元素进行成功的地层对比。利用类似的方法,Huff 等<sup>[87]</sup>进一步提出在更大范围内,即北美东部与欧洲之间进行地层对比。与斑脱岩和钾质斑脱岩类似,基于其地球化学性质,Tonstein 也可被用于区域煤盆地间的地层对比<sup>[44,50]</sup>,尤其是当在较大范围内缺乏其他明显的诊断指标。例如,利用凝灰岩和 Tonstein 的全岩化学指纹(如不易迁移元素的含量及它们之间的比值),实现了悉尼盆地煤田间的地层对比<sup>[88-89]</sup>。

### 4.2 对煤中稀有金属成矿的指示意义

我国西南地区受碱性火山灰影响的煤或者蚀变火山灰层高度富集 Nb、Ta、Zr、Hf、Ga 和 REE 等金属元素,有的甚至达到了工业品位<sup>[67-77,80]</sup>。根据碱性火山灰的空间分布规律,对与碱性火山岩建造有关的稀有元素找矿有重要的意义<sup>[67]</sup>。天然放射性曲线的特征,可以用作寻找碱性火山灰赋存层段的重

要标志,也是某些标型稀有元素的找矿标志<sup>[80]</sup>。碱性火山灰蚀变黏土岩夹矸的存在及其地球化学特征,是寻找与之相关金属矿床的预测基础<sup>[90]</sup>。但是,含煤地层中厚层的碱性火山灰是否能够成矿已经争论了 50 余年<sup>[91-92]</sup>,西南地区厚层的 Nb(Ta)-Zr(Hf)-REE-Ga 多种稀有金属矿床的发现<sup>[63]</sup>则使得这种预测在我国得以成功验证<sup>[2]</sup>。正如美国学者 Hower 等在 *Minerals* 期刊上发表文章<sup>[2]</sup>指出的,“根据我们所知,这是第一个将 Tonstein 的基础理论应用到稀有金属矿床发现的成功实例”。

### 4.3 为区域地质历史演化提供重要信息

Tonstein 的初始来源记录了原始岩浆的组成,从而可以反映岩浆的演化序列<sup>[25]</sup>。我国西南地区碱性火山灰分布于上二叠统底部,而酸性火山灰分布在上二叠统上部,反映了大火成岩省结束阶段的岩浆活动由碱性转变为酸性的演化过程<sup>[25]</sup>。重庆松藻地区煤中存在碱性火山灰的多个微层,反映当时火山灰喷发具有多期性,但每次喷发具有规模相对较小、时间相对较短的特征。此外,利用 Tonstein 的等时性特征,可以确定地层格架,为沉积盆地演化和聚煤规律分析提供可靠的基础<sup>[1]</sup>。

## 5 结论

煤中的 Tonstein 和斑脱岩/钾质斑脱岩是火山灰蚀变的产物。Tonstein 的黏土矿物以高岭石为主,斑脱岩和钾质斑脱岩则分别以蒙脱石和伊蒙层矿物为主。非黏土矿物包括火山成因的原生矿物、成岩作用过程中形成的次生矿物以及混杂的陆源碎屑矿物。煤中火山灰的淋滤作用或者煤中包裹分散的火山灰物质都会对煤的地球化学组成产生重要影响,煤中由于火山灰蚀变形成的矿物也可以导致煤中特定元素的富集。Tonstein 因其稳定的横向分布和通常明显的宏观特征常被用做等时标志层,其中的透长石等原生矿物可以用来进行绝对年龄的测定。利用 Tonstein 中原生矿物以及微量元素特征对于地层的厘定和对比具有理论和现实意义。煤中火山灰蚀变黏土岩夹矸中化学性质相对稳定的元素可以用来推断原始火山灰的组成,提供原始岩浆的成分以及区域地质历史演化方面的重要信息。

## 参考文献

[1] 周义平, Burger K, 汤大忠. 中国西南地区晚二叠世含煤岩

- 系中黏土岩夹矸(Tonsteins)研究的新进展[J]. 云南地质, 1988, 7(3): 213-228.
- [2] Hower J, Granite E, Mayfield D, et al. Notes on contributions to the science of rare earth element enrichment in coal and coal combustion byproducts[J]. Minerals, 2016, 6(2): 32.
- [3] Loughnan F C. Flint clays, tonsteins and the kaolinite clay-rock facies[J]. Clay Minerals, 1978, 13(4): 387-400.
- [4] Lyons P C, Spears D A, Outerbridge W F, et al. Euramerican tonsteins: Overview, magmatic origin, and depositional-tectonic implications[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 1994, 106: 113-134.
- [5] Spears D A. The origin of tonsteins, an overview, and links with seatearths, fireclays and fragmental clay rocks[J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 94: 22-31.
- [6] Knight W C. Bentonite[J]. Engineering and Mining Journal, 1898, 66: 491-495.
- [7] Wright P C. The Meandu creek bentonite: A reply[J]. Journal of the Geological Society of Australia, 1968, 15(2): 347-350.
- [8] Grim R E, Güven N. Bentonites: Geology, Mineralogy, Properties and Uses[M]. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Co, 1978: 256.
- [9] Weaver C E. Mineralogy and petrology of some Ordovician K-bentonite and related limestones[J]. Geological Society of America Bulletin, 1953, 64(8): 921-944.
- [10] Huff W D. Misuse of the term "bentonite" for ash beds of Devonian age in the Appalachian basin: Discussion and reply [J]. Geological Society of America Bulletin, 1983, 94(5): 681-682.
- [11] Bohor B F, Triplehorn D M. Tonsteins: Altered volcanic-ash layers in coal-bearing sequences[J]. Geological Society of America, Special Paper, 1993: 285: 1-40.
- [12] Pevear D R, Williams V E, Mustoe G E. Kaolinite, smectite, and K-rectorite in bentonites: Relation to coal rank at Tulameen, British Columbia[J]. Clays and Clay Minerals, 1980, 28(4): 241-254.
- [13] Senkayi A L, Dixon J B, Hossner L R, et al. Mineralogy and genetic relationships of tonstein, bentonite, and lignitic strata in the Eocene Yegua Formation of east-central Texas[J]. Clay and Clay Minerals, 1984, 32(4): 259-271.
- [14] Admakin L A. Accumulation and post-sedimentary diagenesis of tonsteins[J]. Lithology and Mineral Resources, 2002, 37 (1): 60-67.
- [15] Loughnan F C. Refractory flint clays of the Sydney Basin[J]. Journal of the Australian Ceramic Society, 1971, 7(2): 34-43.
- [16] Spears D A, Lyons P C. An update on British Tonsteins[M] //Whateley M K G, Spears D A. European Coal Geology. Geological Society Special Publication No. 82; 1995: 137-146.
- [17] Lyons P C, Outerbridge W F, Triplehorn D M, et al. An Appalachian isochron: A kaolinized Carboniferous air-fall volcanic-ash deposit (tonstein)[J]. Geological Society of America Bulletin, 1992, 104(11): 1515-1527.
- [18] Greb S F, Eble C F, Hower J C. Depositional history of the Fire Clay coal bed (Late Duckmantian), Eastern Kentucky, USA[J]. International Journal of Coal Geology, 1999, 40 (4): 255-280.
- [19] Diessel C F K. On the petrography of some Australian tonsteins[M]//Schmidt-Thomé P, Schöenberg R. Max Richter-Festschrift. University of Clausthal-Zellerfeld, 1965: 149-166.
- [20] Ward C R. Analysis and significance of mineral matter in coal seams[J]. International Journal of Coal Geology, 2002, 50: 135-168.
- [21] Ruppert L F, Moore T A. Differentiation of volcanic ash-fall and water-borne detrital layers in the Eocene Senakin coal bed, Tanjung Formation, Indonesia[J]. Organic Geochemistry, 1993, 20(2): 233-247.
- [22] Spears D A. The mineralogy of the stafford tonstein[C]//Proceedings of Yorkshire Geological Society. Leeds, 1971, 38(21): 497-516.
- [23] Addison R, Harrison R K, Land D H, et al. Volcanogenic tonsteins from Tertiary coal measures, East Kalimantan, Indonesia[J]. International Journal of Coal Geology, 1983, 3 (1): 1-30.
- [24] Wang X. Geochemistry of Late Triassic coals in the Changhe Mine, Sichuan Basin, southwestern China: Evidence for authigenic lanthanide enrichment[J]. International Journal of Coal Geology, 2009, 80(3/4): 167-174.
- [25] Dai S, Wang X, Zhou Y, et al. Chemical and mineralogical compositions of silicic, mafic, and alkali tonsteins in the late Permian coals from the Songzao Coalfield, Chongqing, Southwest China[J]. Chemical Geology, 2011, 282(1/2): 29-44.
- [26] Kisch H J. Chlorite-illite tonstein in high-rank coals from Queensland, Australia: Notes on regional epigenetic grade and coal rank[J]. American Journal of Science, 1966, 264 (5): 386-397.
- [27] Burger K, Zhou Y, Tang D. Synsedimentary volcanic-ash-derived illite tonsteins in Late Permian coal-bearing formations of southwestern China[J]. International Journal of Coal Geology, 1990, 15(4): 341-356.
- [28] Bieg G, Burger K. Preliminary study of tonsteins of the Pastora Formation (Stephanian B) of the Cñera-Matallana coalfield, northwestern Spain[J]. International Journal of Coal Geology, 1992, 21(3): 139-160.

- [29] Price N B, Duff P M D. Mineralogy and chemistry of tonsteins from Carboniferous sequences in Great Britain[J]. Sedimentology, 1969, 13(1/2): 45-69.
- [30] Spears D A, Duff P M D. Kaolinite and mixed-layer illite-smectite in Lower Cretaceous bentonites from the Peace River coalfield, British Columbia[J]. Canadian Journal of Earth Sciences, 1984, 21(4): 465-476.
- [31] Diessel C F K. Coal-Bearing Depositional Systems[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1992: 721.
- [32] Triplehorn D, Bohor B. Volcanic ash layers in coal: Origin, distribution, composition, and significance[M]//Vorre K S. Mineral Matter and Ash in Coal. American Chemical Society, 1986, 301: 90-98. doi: 10. 1021/bk-1986-0301. ch007.
- [33] Zhao L, Ward C R, French D, et al. Mineralogy of the volcanic-influenced Great Northern coal seam in the Sydney Basin, Australia[J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 94: 94-110.
- [34] Zhao L, Ward C R, French D, et al. Mineralogical composition of Late Permian coal seams in the Songzao Coalfield, southwestern China[J]. International Journal of Coal Geology, 2013, 116/117: 208-226.
- [35] Triplehorn D M, Bohor B F. Goyazite in kaolinitic altered tuff beds of Cretaceous age near Denver, Colorado[J]. Clays and Clay Minerals, 1983, 31(4): 299-304.
- [36] Knight J A, Burger K, Bieg G. The pyroclastic tonsteins of the Sabero Coalfield, north-western Spain, and their relationship to the stratigraphy and structural geology[J]. International Journal of Coal Geology, 2000, 44(3/4): 187-226.
- [37] Diessel C F K. Tuffs and tonsteins in the coal measures of New South Wales, Australia[C]//Proceedings of the 10th International Congress on Carboniferous Stratigraphy and Geology. Madrid, 1983: 197-210.
- [38] Altaner S P, Hower J, Whitney G, et al. Model for K-bentonite formation: Evidence from zoned K-bentonites in the disturbed belt, Montana[J]. Geology, 1984, 12(7): 412-415.
- [39] Huff W D, Bergstrom S M, Kolata D R, et al. The Lower Silurian Osmundsberg K-bentonite. Part II: Mineralogy, geochemistry, chemostratigraphy and tectonomagmatic significance[J]. Geological Magazine, 1998, 135: 15-26.
- [40] Huff W D, Tuerkmenoglu A G. Chemical characteristics and origin of Ordovician K-bentonites along the Cincinnati Arch[J]. Clays and Clay Minerals, 1981, 29(2): 113-123.
- [41] Turner D L, Frizzell V A, Triplehorn D M, et al. Radiometric dating of ash partings in coal of the Eocene Puget Group, Washington: Implications for paleobotanical stages[J]. Geology, 1983, 11(9): 527-531.
- [42] Lyons P C, Krogh T E, Kwok Y Y, et al. Radiometric ages of the Fire Clay tonstein (Pennsylvanian (Upper Carboniferous), Westphalian, Duckmantian): A comparison of U-Pb zircon single-crystal ages and  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  sanidine single-crystal plateau ages[J]. International Journal of Coal Geology, 2006, 67(4): 259-266.
- [43] Guerra-Sommer M, Cazzulo-Klepzig M, Santos J O S, et al. Radiometric age determination of tonsteins and stratigraphic constraints for the Lower Permian coal succession in southern Paraná Basin, Brazil[J]. International Journal of Coal Geology, 2008, 74(1): 13-27.
- [44] Zhou Y, Bohor B F, Ren Y. Trace element geochemistry of altered volcanic ash layers (tonsteins) in Late Permian coal-bearing formations of eastern Yunnan and western Guizhou Provinces, China[J]. International Journal of Coal Geology, 2000, 44(3/4): 305-324.
- [45] Dai S, Li T, Jiang Y, et al. Mineralogical and geochemical compositions of the Pennsylvanian coal in the Hailiushu Mine, Daqingshan Coalfield, Inner Mongolia, China: Implications of sediment-source region and acid hydrothermal solutions[J]. International Journal of Coal Geology, 2015, 137: 92-110.
- [46] Kowallis B J, Christiansen E J. Applications of zircon morphology: Correlation of pyroclastic rocks and petrogenic inferences[J]. Geological Society of America Abstracts with Programs, 1989, 21(6): A-244.
- [47] 周义平. 用 TONSTEIN 的锆石形态和微量元素标志厘定层位[J]. 煤田地质与勘探, 1992, 20(4): 18-23.
- [48] Burger K, Bandelow F K, Bieg G. Pyroclastic kaolin coal-tonsteins of the Upper Carboniferous of Zonguldak and Amasra, Turkey[J]. International Journal of Coal Geology, 2000, 45(1): 39-53.
- [49] Loughnan F C, Ward C R. Gorceixite-goyazite in kaolinite rocks of the Sydney Basin[C]//Proceedings of the Royal Society of New South Wales, 1970, 103: 77-80.
- [50] Hill P A. Tonsteins of Hat Creek, British Columbia: A preliminary study[J]. International Journal of Coal Geology, 1988, 10(2): 155-175.
- [51] Dai S, Luo Y, Seredin V V, et al. Revisiting the late Permian coal from the Huayingshan, Sichuan, southwestern China: Enrichment and occurrence modes of minerals and trace elements[J]. International Journal of Coal Geology, 2014, 122: 110-128.
- [52] Spears D A, Duff P M D, Caine P M. The West Waterberg tonstein, South Africa[J]. International Journal of Coal Geology, 1988, 9(3): 221-233.
- [53] Dai S, Li T, Seredin V V, et al. Origin of minerals and elements in the Late Permian coals, tonsteins, and host rocks of the Xinde Mine, Xuanwei, eastern Yunnan, China[J]. International Journal of Coal Geology, 2014, 121: 53-78.
- [54] Mutakyahwa M K D. Mineralogy and chemistry of bentonite



- (?) deposits at Minjingu, Lake Manyara, North Tanzania [J]. *Journal of African Earth Sciences*, 2002, 34(3/4): 213-221.
- [55] Caballero E, Jiménez De Cisneros C, Huertas F J, et al. Bentonites from Cabo de Gata, Almería, Spain: A mineralogical and geochemical overview[J]. *Clay Minerals*, 2005, 40(4): 463-480.
- [56] Loughnan F C. Analcite in the Newcastle Coal Measure sediments of the Sydney Basin, Australia[J]. *American Mineralogist*, 1966, 51: 486-494.
- [57] Coombs D S. Some recent work on the lower grades of metamorphism[J]. *Australian Journal of Science*, 1961, 24: 203-215.
- [58] Ward C R, Roberts F I. Occurrence of spherical halloysite in bituminous coals of the Sydney Basin, Australia[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1990, 38(5): 501-506.
- [59] 周义平, 任友谅. 滇东黔西晚二叠世煤系中火山灰蚀变黏土岩的元素地球化学特征[J]. *沉积学报*, 1994, 12(2): 123-132.
- [60] Zielinski R A. Element mobility during alteration of silicic ash to kaolinite: A study of tonstein [J]. *Sedimentology*, 1985, 32(4): 567-579.
- [61] Spears D A, Rice C M. An Upper Carboniferous tonstein of volcanic origin[J]. *Sedimentology*, 1973, 20(2): 281-294.
- [62] Spears D A. A kaolinite mudstone (tonstein) in the British coal measures[J]. *Journal of Sedimentary Petrology*, 1970, 40(1): 386-394.
- [63] Dai S, Zhou Y, Zhang M, et al. A new type of Nb (Ta)-Zr (Hf)-REE-Ga polymetallic deposit in the late Permian coal-bearing strata, eastern Yunnan, southwestern China; Possible economic significance and genetic implications[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2010, 83(1): 55-63.
- [64] Wedepohl K H. *Handbook of Geochemistry 2* [M]. Heidelberg: Springer, 1978, 2: 1-1546.
- [65] Zielinski R A. The mobility of uranium and other elements during alteration of rhyolite ash to montmorillonite: A case study in the Troublesome Formation, Colorado, U S A [J]. *Chemical Geology*, 1982, 35(3/4): 185-204.
- [66] Crowley S S, Stanton R W, Ryer T A. The effects of volcanic ash on the maceral and chemical composition of the C coal bed, Emery Coal Field, Utah [J]. *Organic Geochemistry*, 1989, 14(3): 315-331.
- [67] 周义平. 中国西南龙潭早期碱性火山灰蚀变的 TONSTEINS [J]. *煤田地质与勘探*, 1999, 27(4): 5-9.
- [68] Roberts B, Merriman R J. Cambrian and Ordovician metabentonites and their relevance to the origins of associated mudrocks in the northern sector of the Lower Palaeozoic Welsh marginal basin [J]. *Geological Magazine*, 1990, 127: 31-43.
- [69] Huff W D, Merriman R J, Morgan D J, et al. Distribution and tectonic setting of Ordovician K-bentonites in the United Kingdom [J]. *Geological Magazine*, 1993, 130: 93-100.
- [70] Spears D A, Kanaris-Sotiriou R. Titanium in some Carboniferous sediments from Great Britain [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1976, 40(3): 345-351.
- [71] Burger K, Zhou Y, Ren Y. Petrography and geochemistry of tonsteins from the 4th Member of the Upper Triassic Xujiahe formation in southern Sichuan Province, China [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2002, 49(1): 1-17.
- [72] Spears D A, Kanaris-Sotiriou R. A geochemical and mineralogical investigation of some British and other European tonsteins [J]. *Sedimentology*, 1979, 26(3): 407-425.
- [73] Winchester J A, Floyd P A. Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements [J]. *Chemical Geology*, 1977, 20: 325-343.
- [74] 任德怡. 煤中矿物质 [M] // 韩德馨. 中国煤岩学. 徐州: 中国矿业大学出版社, 1996: 67-77.
- [75] Dai S, Ren D, Chou C L, et al. Geochemistry of trace elements in Chinese coals; A review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2012, 94: 3-21.
- [76] Hower J C, Ruppert L F, Eble C F. Lanthanide, yttrium, and zirconium anomalies in the Fire Clay coal bed, Eastern Kentucky [J]. *International Journal of Coal Geology*, 1999, 39(1/2/3): 141-153.
- [77] Zhao L, Ward C, French D, et al. Major and trace element geochemistry of coals and intra-seam claystones from the Songzao Coalfield, SW China [J]. *Minerals*, 2015, 5(4): 870-893.
- [78] Brownfield M E, Affolter R H, Cathcart J D, et al. Geologic setting and characterization of coals and the modes of occurrence of selected elements from the Franklin coal zone, Puget Group, John Henry No. 1 mine, King County, Washington, USA [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2005, 63(3/4): 247-275.
- [79] Dewison M G. Dispersed kaolinite in the Barnsley Seam coal (UK): Evidence for a volcanic origin [J]. *International Journal of Coal Geology*, 1989, 11(3/4): 291-304.
- [80] 代世峰, 周义平, 任德怡, 等. 重庆松藻矿区晚二叠世煤的地球化学和矿物学特征及其成因 [J]. *中国科学: D 辑*, 2007, 37(3): 353-362.
- [81] 周义平, 汤大忠. 滇东晚二叠世煤中火山灰蚀变黏土岩夹矸 (TONSTEIN) 的锆石特征 [J]. *沉积学报*, 1992, 10(2): 28-38.
- [82] Delano J W, Tice S J, Mitchell C E, et al. Rhyolitic glass in Ordovician K-bentonites; A new stratigraphic tool [J]. *Geology*, 1994, 22(2): 115-118.
- [83] Batchelor R A, Jeppsson L. Late Llandovery bentonites from Gotland, Sweden, as chemostratigraphic markers [J]. *Jour-*

nal of Geological Society (London), 1994, 151(5): 741-746.

[84] Haynes J T, Melson W G, Kunk M J. Composition of biotite phenocrysts in Ordovician tephra casts doubt on the proposed trans-Atlantic correlation of the Millbrig K-bentonite (United States) and the Kinnekulle K-bentonite (Sweden) [J]. Geology, 1995, 23(9): 847-850.

[85] Kolata D R, Frost J K, Huff W D. Chemical correlation of K-bentonite beds in the Middle Ordovician Decorah Subgroup, upper Mississippi Valley[J]. Geology, 1987, 15(3): 208-211.

[86] Huff W D, Kolata D R. Correlation of the Ordovician Deicke and Millbrig K-bentonites between the Mississippi Valley and the southern Appalachians[J]. American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 1990, 74(11): 1736-1747.

[87] Huff W D, Bergström S M, Kolata D R. Gigantic Ordovician volcanic ash fall in North America and Europe: Biological, tectonomagmatic, and event-stratigraphic significance [J]. Geology, 1992, 20(10): 875-878.

[88] Kramer W, Weatherall G, Offler R. Origin and correlation of tuffs in the Permian Newcastle and Wollombi Coal Measures, NSW, Australia, using chemical fingerprinting[J]. International Journal of Coal Geology, 2001, 47(2): 115-135.

[89] Grevenitz P. Origin, alteration and geochemical correlation of Late Permian airfall tuffs in coal measures, Sydney Basin, Australia[J]. International Journal of Coal Geology, 2003, 55(1): 27-46.

[90] Seredin V V, Dai S. Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium[J]. International Journal of Coal Geology, 2012, 94: 67-93.

[91] Seredin V V. The first data on abnormal Niobium content in Russian coals[J]. Doklady Earth Science, 1994, 335: 634-636.

[92] Seredin V V. Metalliferous coals: Formation conditions and outlooks for development[M]//Cherepovskiy V F. Coal Resources of Russia. Moscow: Geoinformmark, 2004, VI: 452-519.

## 《地学前缘》中文版入选 EI 检索系统

经 Elsevier 工程信息公司中国信息部通知,由中国地质大学(北京)和北京大学主办的中文刊《地学前缘》从 2013 年第 1 期开始,正式被 EI 检索系统收录。这将进一步提高《地学前缘》的知名度和影响力。EI (The Engineering Index, 简称 EI)创刊于 1884 年,是美国工程信息公司(Engineering information Inc.)出版的著名工程技术类综合性检索工具,是世界著名的三大检索系统之一。

## 收录《地学前缘》的国外检索系统

- 美国《工程索引》(EI)
- 俄罗斯《文摘杂志》(AJ)
- 《日本科学技术振兴机构中国文献数据库》(JST)
- 美国《化学文摘(网络版)》(CA)
- 美国《乌利希期刊指南(网络版)》(Ulrichsweb)