

黔北地区铝土矿矿物学与地球化学特征

崔滔^{1,2}, 焦养泉^{1,2}, 杜远生^{3,4}, 汪小妹^{1,2}, 雷志远⁵, 翁申富⁵

- (1. 中国地质大学 资源学院, 武汉 430074;
2. 中国地质大学 构造与油气资源教育部重点实验室, 武汉 430074;
3. 中国地质大学 地球科学学院, 武汉 430074;
4. 中国地质大学 生物地质与环境地质国家重点实验室, 武汉 430074;
5. 贵州省地质矿产勘查开发局 106 地质大队, 遵义 563000)

摘要: 通过手标本观察、探针片镜下鉴定、XRD 分析、扫描电镜分析等手段对黔北务川-正安-道真地区铝土矿的矿物学特征和地球化学特征进行研究。务正道铝土矿主要矿物为硬水铝石、高岭石、绿泥石、伊利石, 次要矿物为软水铝石与黄铁矿, 铝土矿常量元素以 Al_2O_3 、 SiO_2 和 TFe_2O_3 为主, MgO 和 TiO_2 含量次之。风化过程中 Zr、Cr、V、Li 等微量元素明显富集, Zr 和 Hf 以及 Nb 和 Ta 呈高度正相关关系。微量元素比值表明: 务正道铝土矿是以韩家店组页岩为主, 黄龙组灰岩为辅, 并有其余物源混入的多物源体系。

关键词: 常量元素; 微量元素; 物源; 铝土矿; 务川-正安-道真地区

中图分类号: P62

文献标志码: A

Mineralogical and geochemical characteristic of bauxite in Northern Guizhou

CUI Tao^{1,2}, JIAO Yang-quan^{1,2}, DU Yuan-sheng^{3,4}, WANG Xiao-mei^{1,2}, LEI Zhi-yuan⁵, WENG Shen-fu⁵

- (1. Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;
2. Key Laboratory of Tectonics and Petroleum Resources of Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;
3. School of Geosciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;
4. State Key Laboratory of Biogeology and Environment Geology, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;
5. Geological Team 106, Guizhou Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development, Zunyi 563000, China)

Abstract: The mineralogical and geochemical characteristics of the bauxite in Wuchuan-Zheng'an-Daozhen area were investigated through the handle specimen observation, thin section analysis, XRD and SEM. The mineral analyses reveal that diaspore, kaolinite, chlorite and illite are the major minerals in the bauxite with small amounts of boehmite and pyrite. Geochemical investigations reveal that the main components in the bauxite are Al_2O_3 , SiO_2 and TFe_2O_3 , the minor components, are MgO and TiO_2 . In the process of weathering, some trace elements, such as Zr, Cr, V and Li, are enriched. Zr vs Hf and Nb vs Ta display the highest positive correlation. Trace elements show that Hanjiadian Formation is the main source of material for the bauxite formation, Huanglong Formation is the second important parent rock and there may be exist other precursor rock provide few material for the bauxite formation.

Key words: major elements; trace elements; parent rock; bauxite; Wuchuan-Zheng'an-Daozhen area

基金项目: 贵州省地勘基金资助项目

收稿日期: 2012-11-08; 修订日期: 2013-01-20

通信作者: 崔滔, 副教授, 博士; 电话: 13327202890; E-mail: cuitao1203@163.com

铝土矿是提炼 Al、Ga 与 REE 的重要原材料^[1-3]，在国民生产活动中具有重要意义。中国的铝土矿主要分布在山西、广西、河南和贵州等地区。贵州铝土矿可分为黔中铝土矿与黔北铝土矿，长期以来，众多专家学者对黔北铝土矿进行了长期的研究，主要研究方向集中在铝土矿的岩石矿物学及矿床特征^[4-5]、铝土矿的沉积环境与沉积相^[4-9]、铝土矿物源及地球化学特征^[10-11]、铝土矿的成矿机制及成矿作用^[12-13]。前人的研究虽取得大量成果，但关于铝土矿的矿物学与地球化学特征仍缺乏系统研究，铝土矿的母岩及成矿物理化学环境、成矿过程尚不明确，微量元素与稀土元素的研究较为欠缺。本文作者通过手标本观察、探针片镜下鉴定、XRD 分析、扫描电镜分析等手段对黔北务川、正安、道真地区铝土矿的矿物学与地球化学特征进行了系统研究，探讨铝土矿的成矿环境与成矿过程，并对铝土矿物源进行综合分析。

1 地质背景

贵州省北部务川、正安、道真三县境内蕴含丰富

的铝土矿资源，简称务正道铝土矿。务正道铝土矿成矿区毗邻重庆，水陆交通便利(见图 1)，是黔中-渝南铝土矿带的重要组成部分^[13]。区域构造位置为扬子板块南侧的黔北侏罗山式褶皱带，区域内构造线主要呈 NNE 向^[14]。褶皱发育，表现为背斜宽缓，向斜紧凑，为典型的隔档式。断裂以冲断层为主，多沿背斜轴部和向斜两翼呈 NNE 向展布，次有北西向断裂发育，但规模较小^[15]。区内出露地层由老到新主要为寒武系、奥陶系、志留系、石炭系、二叠系、三叠系与侏罗系，第四系零星分布^[7]。

铝土矿含矿岩系与上覆中二叠统梁山组炭质页岩或栖霞组灰岩、下伏下志留统韩家店组页岩(S₁h_j)或上石炭统黄龙组灰岩(C₂h)均为平行不整合接触^[6]。铝土矿的空间分布受道真、大塘、鹿池-栗园、桃园、安厂、浣溪、新模、张家院八大向斜控制(见图 1)。铝土矿的时代长期存有石炭纪还是二叠纪的争议^[16-18]。矿体呈层状或似层状产出(见图 2)，矿石按其结构和构造特征，自然类型可划分为碎屑状、半土状、豆鲕状和致密状铝土矿 4 种^[6]。铝土矿一般厚 0.68~15.7 m，大致可分为两个岩性段：下部为低品位铝土矿，厚 0.42~7.2 m，多为致密状铝土矿，颜色灰色-绿色，绿泥石和铁

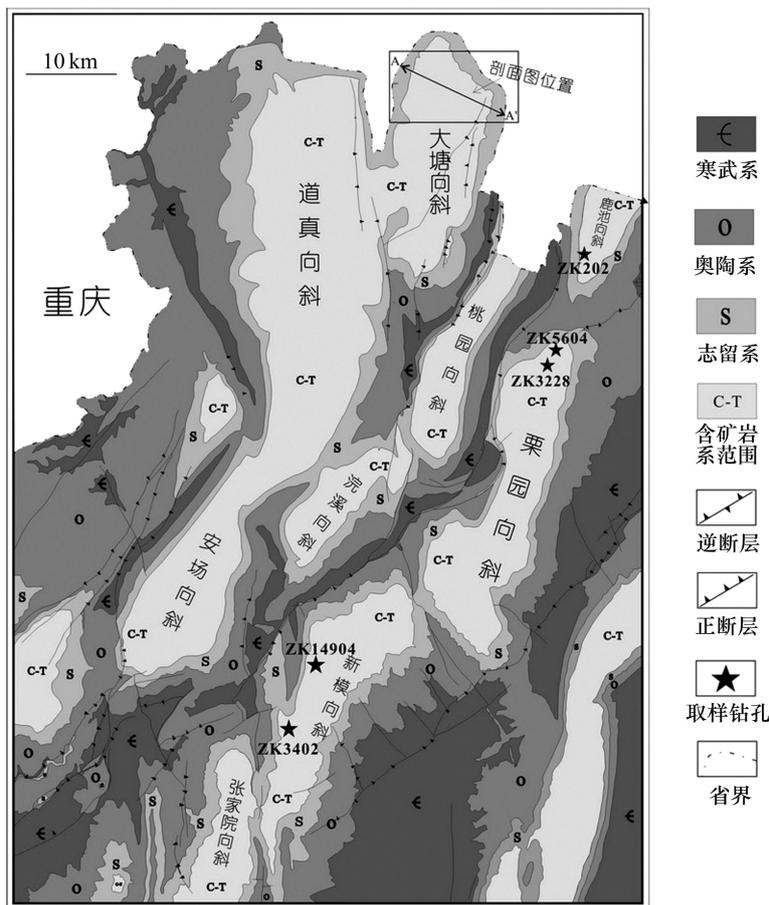


图 1 跨北务川-正安-道真地区地质图(底图据文献[19]修改)

Fig. 1 Geology map of Wuchuan Zheng-an and Daozhen Area in northern Guizhou (Ref.[19])

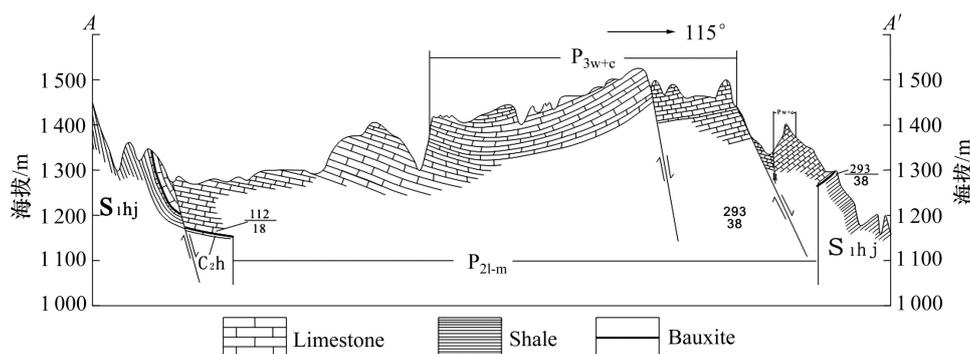


图2 大塘向斜地质剖面图

Fig. 2 Cross section of Datang syncline in Fig. 1

质含量较高,断面光滑,密度较大;上部为高品位铝土矿段,具工业意义的铝土矿多富集于此段,4种矿石类型均较常见,部分钻孔可见炭质粘土岩与煤夹层。

2 取样与测试方法

样品均为钻孔取样,覆盖研究区选择 ZK202、ZK5604、ZK3228、ZK14904、ZK3402 进行系统取样(见图 1)。样品的 X 射线粉晶衍射和扫描电镜分析均在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室完成。X 射线粉晶衍射分析所采用的仪器为荷兰 X'pert MPD Pro X 射线衍射仪型粉晶衍射仪,测试条件为:管压 40 kV,管流 40 mA,Cu 靶,Ni 滤波。扫描电镜分析所采用仪器为 Quanta 200 型扫描电镜及 GENESIS 型能谱仪进行分析。测试条件为:加速电压为 20 kV,工作距离为 11.3~11.6 nm,束斑大小为 4.7~6.8 nm。将无污染的铝土矿样品用玛瑙研钵粉碎至 $\leq 74 \mu\text{m}$ 送湖北省岩矿测试中心进行化学全分析,采用 XRF 测试,测试仪器为 Shimadzu XRF-1800。稀土元素测试由中国科学院海洋研究所完成。所采用仪器为 PE 公司生产的 ICP-MS(ELAN DRC II),测试精度(RSD) $< 5\%$ 。分析步骤为:准确称取 40 mg 样品于 Teflon 溶样罐中;加 2 mL HF+0.5 mL HNO₃ 封盖后,静置 2 h 后,于 150 °C 电热板上溶样 24 h;加 0.25 mL HClO₄ 于 150 °C 电热板上敞盖蒸酸至近干;加 1 mL HNO₃+1 mL H₂O 密闭于 120 °C 电热板回溶 12 h;用高纯 H₂O 定容至 40 g;送 ICP-MS 测试微量元素。

3 矿物学与矿石结构特征

3.1 矿物学特征

XRD、扫描电镜与探针片镜下鉴定表明:务正道

铝土矿主要矿物为硬水铝石、高岭石、绿泥石、伊利石,可见少量锐钛矿、锆石、金红石等重矿物,含极少量石英和长石,部分样品含一定量的黄铁矿(见图 3)。铝土矿二元结构明显,通常矿床中上部硬水铝石含量为 40%~95%,其余主要为高岭石、绿泥石、伊利石等粘土矿物,达到工业品位的铝土矿多集中于此段。矿床下部以粘土矿物为主,硬水铝石含量为 5%~40%,粘土矿物含量最高可达 95%。

中国许多铝土矿中都有 REE 富集的现象,但稀土矿物仅在广西曲阳铝土矿中有报道^[20]。务正道铝土矿中亦见有稀土矿物,稀土矿物主要为氟菱钙铈矿(Ce₂Ca(CO₃)₃F₂),扫描电镜研究发现,矿物具长条状或不规则椭球状两种形态(见图 4),常与绿泥石共生,表明氟菱钙铈矿形成于还原环境中。

3.2 矿石结构特征

务正道铝土矿中矿石结构包括泥状结构、碎屑结构、鲕状结构、铝凝胶、渗流结构、巨砾结构等,其中泥状结构、碎屑结构、鲕状结构是划分铝土矿矿石自然类型的主要依据,是铝土矿中最常见且重要的矿石结构。

泥状结构是铝土矿矿石的基本结构,多出现于致密状和半土状铝土矿矿石中,碎屑与豆鲕状铝土矿矿石基质中亦常见,致密状和半土状铝土矿矿石虽都具泥状结构,但致密状铝土矿矿石光滑坚硬(见图 5(a)),密度较大,半土状铝土矿矿石疏松粗糙(见图 5(b)),密度相对较小。铝土矿矿石中碎屑结构亦十分普遍,颗粒分选性较差(见图 5(c)和(d))。铝土矿矿石中完全呈棱角状的角砾并不多见,边缘多少有一点磨蚀,呈次棱角状-次圆状,碎屑的磨圆特征表明,部分碎屑经过了一定距离的搬运,但其搬运距离并不远,可能是在暴雨形成的片流之下经过短距离搬运形成,泥岩较易磨蚀,短距离搬运的碎屑与原地的碎屑混合堆积

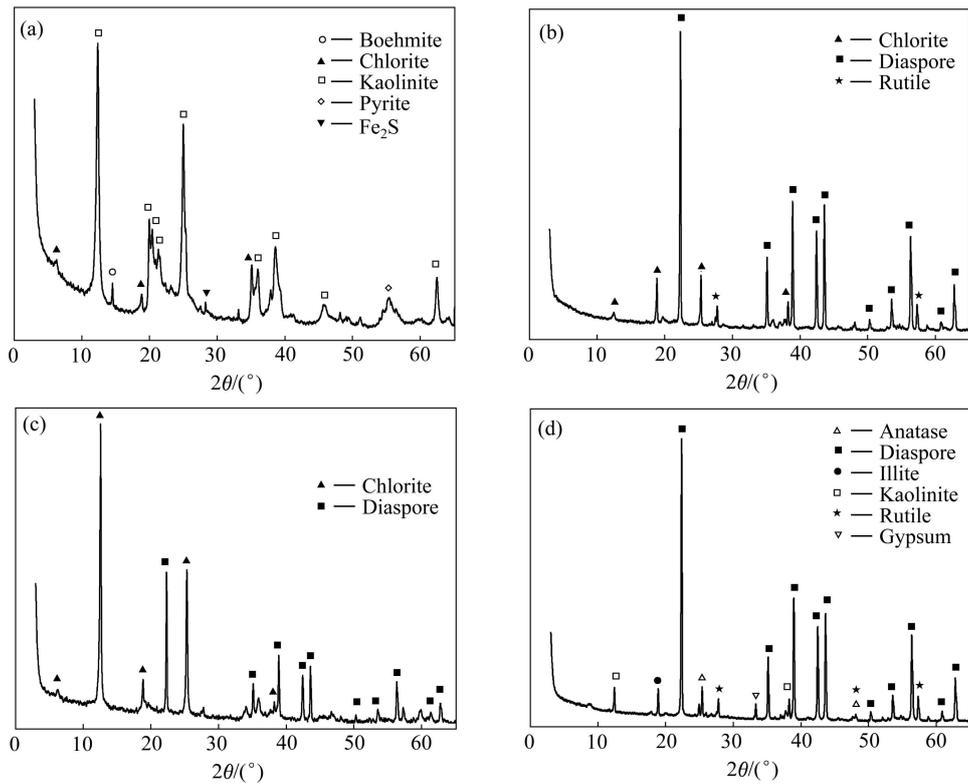


图3 样品的XRD谱

Fig. 3 XRD patterns of samples: (a) ZK202-2; (b) ZK14904-19; (c) ZK3402-11; (d) ZK3228-6

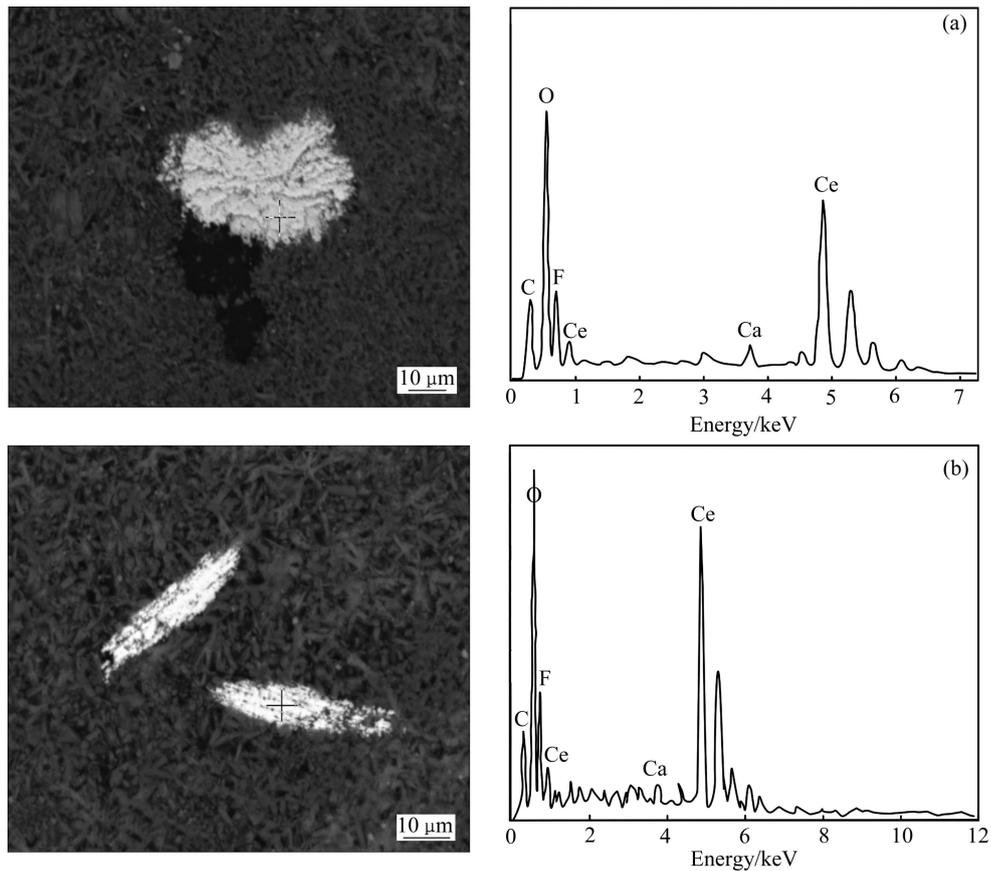


图4 稀土矿物背散射图片及其相对应的能谱特征

Fig. 4 Back-scattered electron images of REE-bearing crystals and corresponding EDX spectra: (a) Ellipsoid $Ce_2Ca(CO_3)_3F_2$; (b) Elongate $Ce_2Ca(CO_3)_3F_2$

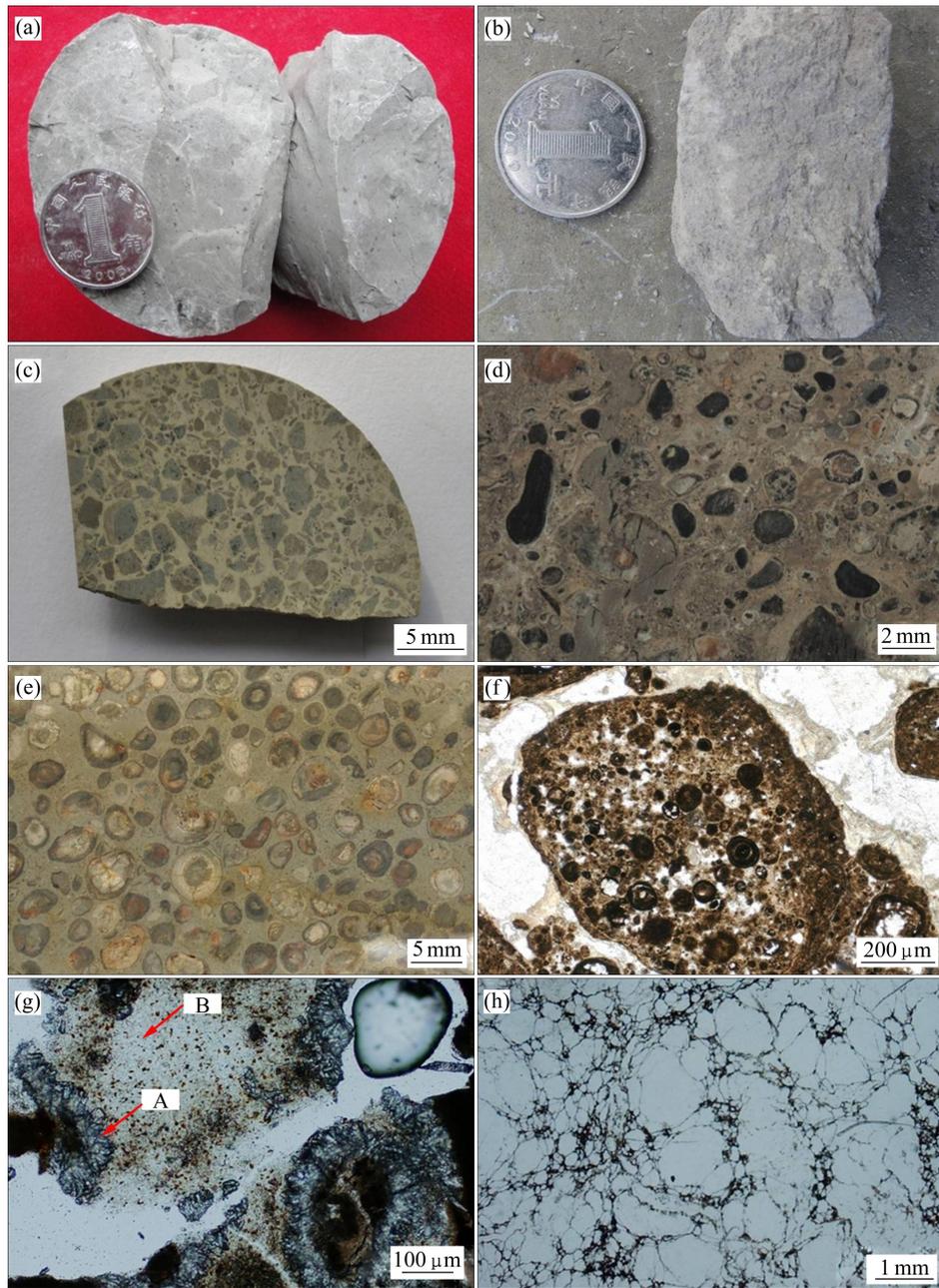


图 5 务正道铝土矿结构特征

Fig. 5 Structure characteristics of bauxite in Wuchuan-Zheng'an-Daozhen area: (a) Massive bauxite; (b) Earthy bauxite; (c) Clastic bauxite, poorly rounded; (d) Clastic bauxite, well rounded; (e) Oolitic bauxite, oolites forming in internal of clast; (f) Oolitic bauxite, oolites forming in internal of clast; (g) Diaspore and chlorite (A—diaspore; B—chlorite, single-polarized light); (h) Kaolinite, broken, single-polarized light

在一起, 造成二者区分比较困难。鲕状结构是铝土矿矿石的重要结构, 铝土矿中产有大量的鲕粒, 鲕粒多为球形或椭球形, 部分鲕粒形状不规则。形状不规则鲕粒多为表皮鲕(见图 5(e)), 常具粗碎屑核心; 因核心较大, 同心层位通常不超过两层或同心层界线模糊; 靠近核心的同心层形状取决于核心的形状, 往外同心层逐渐变圆滑。许多成形和未完全成形的鲕粒聚集于碎屑内部(见图 5(f)), 反映鲕粒与碎屑存在成因上的联系。铝土矿孔隙中可见团簇状结晶形态的硬水铝石(见

图 5(b))。粘土矿物风化泥裂是碎屑形成的重要原因, 高岭石等粘土矿物破碎后原地形成角砾或经短距离搬运形成砾屑(见图 5(h))。

4 地球化学特征

务正道铝土矿主量、微量和稀土元素测试结果分别见表 1~3。

表1 铝土矿主量元素分析结果

Table 1 Major elements data for bauxite

样品编号	地层	深度/m	w/%											Lost	Total
			Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	TFe ₂ O ₃			
ZK14904-4	铝土矿	386.7	0.54	1.96	30.05	39.08	0.04	3.79	0.27	2.12	0.01	8.11	13.89	99.86	
ZK14904-5	铝土矿	387.0	0.43	2.40	31.02	36.59	0.07	2.06	0.15	1.77	0.02	10.69	14.73	99.93	
ZK14904-7	铝土矿	387.9	0.03	1.93	54.65	7.89	0.05	0.01	0.26	4.22	0.05	15.42	15.38	99.89	
ZK14904-8	铝土矿	388.1	0.04	1.81	58.57	8.22	0.09	0.05	0.35	5.24	0.05	11.74	13.73	99.89	
ZK14904-9	铝土矿	388.6	0.02	1.61	61.13	7.96	0.10	0.01	0.01	3.20	0.03	12.44	13.38	99.89	
ZK14904-10	铝土矿	389.0	0.06	2.00	56.75	9.95	0.09	0.01	0.01	2.71	0.04	15.43	12.86	99.91	
ZK14904-13	铝土矿	390.5	0.05	0.66	67.31	3.55	0.10	0.01	0.09	3.34	0.02	6.52	18.31	99.96	
ZK14904-14	铝土矿	390.9	0.04	0.92	60.59	5.58	0.07	0.01	0.01	2.75	0.02	10.61	19.35	99.95	
ZK14904-15	铝土矿	391.6	0.04	1.24	54.81	7.70	0.12	0.01	0.01	3.99	0.03	14.57	17.41	99.93	
ZK14904-16	铝土矿	392.1	0.04	1.20	53.65	7.93	0.07	0.01	0.01	3.41	0.02	15.11	18.47	99.92	
ZK14904-17	铝土矿	393.2	0.04	1.38	57.40	7.77	0.07	0.01	0.01	3.05	0.02	13.67	16.50	99.92	
ZK14904-19	铝土矿	393.4	0.06	2.54	45.80	13.53	0.10	0.01	0.01	2.51	0.04	21.45	13.89	99.94	
ZK14904-20	铝土矿	393.5	0.04	3.55	36.82	18.38	0.09	0.01	0.01	2.01	0.04	27.67	11.29	99.91	
ZK14904-21	铝土矿	394.1	0.13	3.94	32.07	34.35	0.08	0.44	0.05	1.55	0.03	14.94	12.35	99.93	
ZK14904-22	铝土矿	395.3	0.22	3.47	30.47	34.13	0.10	1.14	0.07	1.52	0.03	17.95	10.77	99.87	
ZK14904-23	铝土矿	396.5	0.22	3.10	30.36	33.58	0.08	1.23	0.08	1.63	0.03	19.27	10.35	99.93	
ZK14904-24	铝土矿	397.6	0.30	2.30	32.03	36.95	0.08	1.78	0.07	1.76	0.02	14.15	10.55	99.99	
ZK14904-25	铝土矿	398.3	0.31	2.53	30.60	35.13	0.06	1.69	0.11	1.71	0.03	17.63	10.11	99.91	
ZK14904-26	铝土矿	398.8	0.03	1.32	62.33	6.83	0.12	0.01	0.05	3.38	0.03	11.33	14.47	99.90	
ZK14904-27	铝土矿	399.6	0.13	3.63	33.83	37.99	0.05	0.18	0.08	2.39	0.01	8.24	13.42	99.95	
ZK202-2	铝土矿	199.6	0.04	0.87	75.16	4.04	0.05	0.02	0.01	4.44	0.01	0.77	14.53	99.94	
ZK202-3	铝土矿	201.7	0.07	0.69	38.69	42.07	0.04	0.16	0.10	1.70	0.01	1.83	14.55	99.91	
ZK202-4	铝土矿	202.3	0.19	0.51	36.56	42.80	0.04	0.38	0.12	1.63	0.01	3.16	14.56	99.96	
ZK202-5	铝土矿	203.5	0.08	3.47	32.25	34.05	0.04	0.07	0.07	1.79	0.14	16.00	11.99	99.95	
ZK202-6	铝土矿	204.8	0.59	1.38	35.17	41.85	0.08	1.73	0.12	1.46	0.04	5.78	11.76	99.96	
ZK3402-3	铝土矿	297.7	0.19	4.22	40.33	31.88	0.05	1.62	0.08	3.00	0.01	4.52	14.00	99.90	
ZK3402-4	铝土矿	298.3	0.08	4.95	40.27	23.75	0.06	0.38	0.06	2.07	0.01	12.42	15.90	99.95	
ZK3402-6	铝土矿	299.6	0.03	1.12	72.27	4.49	0.12	0.04	0.01	3.05	0.01	4.22	14.55	99.91	
ZK3402-7	铝土矿	299.8	0.03	1.13	71.50	4.52	0.06	0.03	0.01	3.73	0.01	3.31	15.58	99.91	
ZK3402-8	铝土矿	300.0	0.03	1.41	69.01	5.53	0.08	0.03	0.01	3.01	0.01	6.40	14.40	99.92	
ZK3402-9	铝土矿	300.3	0.02	1.38	69.35	5.87	0.09	0.03	0.01	2.91	0.01	5.73	14.51	99.91	
ZK3402-10	铝土矿	300.6	0.03	4.17	51.55	14.74	0.11	0.03	0.01	2.42	0.04	14.51	12.28	99.89	
ZK3402-11	铝土矿	302.6	0.07	4.77	35.75	31.09	0.06	0.29	0.05	1.93	0.03	13.81	12.06	99.91	
ZK3402-12	铝土矿	303.5	0.11	3.80	35.99	35.35	0.07	0.66	0.08	1.90	0.02	9.49	12.46	99.93	
ZK3402-13	铝土矿	303.9	0.20	3.58	34.92	36.40	0.08	1.71	0.10	1.65	0.02	9.90	11.38	99.94	
ZK3402-14	铝土矿	305.0	0.28	3.34	34.29	36.64	0.09	2.57	0.10	1.68	0.02	10.72	10.19	99.92	
ZK3402-15	铝土矿	305.5	0.35	2.74	32.97	37.88	0.10	4.13	0.13	1.36	0.02	11.50	8.77	99.95	
ZK3402-16	铝土矿	307.3	0.63	1.48	33.97	43.01	0.09	6.08	0.17	1.60	0.01	4.56	8.33	99.93	
ZK5604-2	铝土矿	521.3	0.10	0.79	50.80	29.15	0.05	0.17	0.01	1.88	0.01	2.52	14.48	99.96	
ZK5604-3	铝土矿	523.5	0.11	0.30	37.58	43.87	0.06	0.11	0.04	2.17	0.01	1.25	14.40	99.90	
ZK5604-5	铝土矿	525.3	0.09	0.25	35.33	42.21	0.06	0.12	0.07	1.40	0.01	4.75	15.70	99.99	
ZK5604-6	铝土矿	526.0	0.35	0.28	36.55	44.46	0.06	0.63	0.08	1.42	0.01	2.01	14.12	99.97	
ZK5604-7	铝土矿	528.4	0.05	2.64	30.34	30.80	0.06	0.01	0.08	1.47	0.07	23.54	10.85	99.91	
ZK5604-8	铝土矿	529.9	0.07	0.85	35.39	41.35	0.05	0.09	0.10	1.41	0.01	6.13	14.48	99.93	
ZK5604-9	铝土矿	531.3	0.27	2.84	28.54	34.89	0.15	3.92	0.15	1.24	0.04	19.60	8.32	99.96	

表 2 铝土矿、黄龙组灰及韩家店组页岩微量元素分析结果

Table 2 Trace elements data for bauxite, Huanglong Formation and Hanjiadian Formation

样品编号	地层	深度/m	w/10 ⁻⁶									
			Li	V	Zr	Hf	Nb	Ta	Ni	Cr	Ga	Sr
ZK14904-4	铝土矿	386.7	524.1	328.2	526.5	13.6	51.6	3.4	3.2	335.4	55.7	230.0
ZK14904-5	铝土矿	387.0	731.2	325.7	467.1	13.3	39.5	2.8	4.8	351.5	64.9	256.4
ZK14904-6	铝土矿	387.1	232.0	502.5	741.4	25.4	114.6	7.3	16.1	383.9	111.6	90.6
ZK14904-7	铝土矿	387.9	265.5	516.9	714.5	22.8	89.8	6.5	23.8	465.5	112.3	81.2
ZK14904-8	铝土矿	388.1	194.5	456.9	471.4	13.1	60.9	4.0	16.2	289.9	86.7	100.5
ZK14904-9	铝土矿	388.6	185.8	546.5	525.2	16.1	64.4	4.7	14.6	620.5	96.0	130.4
ZK14904-10	铝土矿	389.0	231.7	494.9	467.3	14.1	57.5	4.0	21.8	407.1	81.6	102.4
ZK14904-12	铝土矿	390.3	87.8	263.2	458.1	14.4	67.9	4.5	5.4	241.7	78.6	117.2
ZK14904-13	铝土矿	390.5	84.7	270.0	468.9	14.9	69.0	5.0	5.4	239.1	80.8	109.5
ZK14904-14	铝土矿	390.9	167.7	303.9	456.5	13.3	58.1	4.3	8.0	200.8	74.4	57.9
ZK14904-15	铝土矿	391.6	172.8	329.0	1835.0	20.9	98.0	7.0	7.7	394.4	72.0	171.2
ZK14904-16	铝土矿	392.1	240.8	612.2	624.5	19.1	73.5	5.4	13.0	387.1	88.8	63.7
ZK14904-17	铝土矿	393.2	190.2	319.7	493.2	14.3	64.8	4.8	20.4	209.9	83.2	75.7
ZK14904-19	铝土矿	393.4	217.5	252.5	471.3	12.4	53.2	3.8	51.6	157.5	73.3	140.0
ZK14904-20	铝土矿	393.5	299.4	304.6	330.1	8.9	42.4	2.9	97.8	364.2	79.5	155.6
ZK14904-21	铝土矿	394.1	525.1	179.6	294.2	8.1	33.3	2.3	312.9	84.1	34.0	235.3
ZK14904-22	铝土矿	395.3	413.0	178.2	289.8	8.3	32.0	2.3	238.1	108.8	34.5	261.2
ZK14904-23	铝土矿	396.5	517.1	230.5	323.8	8.9	35.3	2.5	250.5	148.4	40.4	224.5
ZK14904-24	铝土矿	397.6	540.4	193.2	358.4	9.7	37.9	2.6	297.0	133.9	42.7	205.7
ZK14904-25	铝土矿	398.3	690.5	287.4	366.9	10.1	38.6	2.7	225.3	229.8	40.9	194.4
ZK14904-26	铝土矿	398.8	150.4	375.2	519.2	15.8	75.1	5.3	10.7	258.3	84.9	173.0
ZK14904-27	铝土矿	399.6	694.7	176.7	419.1	13.0	55.3	3.8	332.2	212.6	65.5	161.9
ZK14904-28	S ₁ hj	401.9	70.7	221.7	173.1	5.0	21.0	1.5	90.2	155.1	40.3	226.9
ZK202-2	铝土矿	199.6	54.7	238.2	813.6	25.6	109.2	6.7	3.7	372.4	100.3	23.4
ZK202-3	铝土矿	201.7	550.9	431.3	462.2	9.7	44.1	2.6	75.7	171.5	43.5	80.9
ZK202-4	铝土矿	202.3	368.1	252.3	442.4	9.8	41.4	2.5	137.1	187.9	25.4	91.7
ZK202-5	铝土矿	203.5	461.2	118.4	375.6	8.8	38.1	2.7	202.7	148.0	43.5	54.1
ZK202-6	铝土矿	204.8	468.0	221.4	387.8	8.9	33.0	2.2	165.9	189.1	35.7	154.5
ZK202-7	C ₂ h	206.8	2.3	20.7	19.2	0.8	0.9	0.1	24.0	5.2	1.3	467.8
ZK3402-3	铝土矿	297.7	647.0	173.2	576.8	17.1	68.4	4.5	4.9	619.7	76.2	147.8
ZK3402-4	铝土矿	298.3	534.5	144.1	485.2	13.0	44.4	3.0	13.0	511.9	65.6	95.4
ZK3402-5	铝土矿	298.4	654.3	193.5	450.3	12.0	48.1	3.1	11.9	504.9	67.3	143.5
ZK3402-6	铝土矿	299.6	42.1	353.4	576.8	17.4	63.3	4.6	5.7	799.4	116.1	142.0
ZK3402-7	铝土矿	299.8	51.6	420.6	900.3	23.2	91.8	5.8	12.1	821.4	131.1	48.0
ZK3402-8	铝土矿	300.0	77.6	408.8	884.6	17.4	63.2	4.3	8.4	786.2	110.3	53.1
ZK3402-9	铝土矿	300.3	86.4	358.8	532.9	17.2	63.0	4.5	11.3	754.1	115.3	72.8
ZK3402-10	铝土矿	300.6	603.9	338.6	498.6	14.4	55.4	3.8	48.1	553.8	83.3	173.9
ZK3402-11	铝土矿	302.6	1239.9	309.9	412.5	12.2	45.6	2.9	114.0	489.2	54.1	113.0
ZK3402-12	铝土矿	303.5	1139.5	297.5	342.8	11.9	42.9	3.0	185.4	297.5	55.0	166.1
ZK3402-13	铝土矿	303.9	965.0	335.8	346.1	10.0	37.9	2.6	196.1	335.8	52.9	200.6
ZK3402-14	铝土矿	305.0	953.8	443.4	444.7	10.9	40.1	2.7	161.2	443.4	48.0	210.5

续表 2

ZK3402-15	铝土矿	305.5	876.6	338.8	310.8	8.8	29.8	2.1	120.4	338.8	51.0	238.2
ZK3402-16	铝土矿	307.3	500.0	319.5	344.5	10.0	36.1	2.4	90.4	319.5	34.6	277.6
ZK3402-17	S ₁ hj	307.8	134.2	311.1	344.8	9.0	34.2	2.2	104.8	311.1	41.2	314.4
ZK3402-18	S ₁ hj	308.6	53.2	150.7	178.9	4.9	23.4	1.6	74.3	150.7	37.9	179.4
ZK5604-2	铝土矿	521.3	5261.7	487.2	484.1	12.8	43.4	2.8	32.4	350.0	50.6	85.7
ZK5604-3	铝土矿	523.5	968.1	189.7	491.8	13.7	50.7	3.4	93.1	265.2	27.9	91.2
ZK5604-5	铝土矿	525.3	383.9	128.6	277.0	8.0	31.4	2.0	99.5	98.0	26.8	66.4
ZK5604-6	铝土矿	526.0	349.2	125.9	279.3	7.8	32.7	2.1	114.0	113.3	34.1	87.4
ZK5604-7	铝土矿	528.4	800.1	193.3	292.8	8.4	32.8	2.2	159.4	180.6	67.1	82.8
ZK5604-8	铝土矿	529.9	576.0	167.5	300.9	8.3	32.9	2.2	77.9	163.3	27.2	80.2
ZK5604-9	铝土矿	531.3	147.8	164.2	297.9	8.1	27.8	1.9	95.5	152.9	36.4	337.4
ZK5604-10	C ₂ h	532.8	41.0	28.7	47.5	1.2	4.9	0.3	60.1	28.8	7.5	282.3
ZK3228-3	铝土矿	621.2	1 664.6	310.7	587.9	17.5	57.8	3.3	14.8	404.7	85.7	101.0
ZK3228-4	铝土矿	621.5	1 318.7	334.8	653.6	22.2	84.6	4.9	11.6	777.2	140.4	103.2
ZK3228-5	铝土矿	621.6	6.7	303.9	876.4	30.8	116.8	6.8	6.1	667.4	135.7	55.2
ZK3228-6	铝土矿	622.6	4.8	297.3	866.8	32.0	114.9	7.0	6.1	648.5	135.1	53.8
ZK3228-7	铝土矿	623.4	97.5	325.3	558.4	21.7	82.8	5.3	38.4	369.3	98.3	79.4
ZK3228-9	铝土矿	624.5	488.9	170.0	391.1	9.8	36.1	2.5	102.6	193.0	40.1	320.6
ZK3228-12	C ₂ h	626.9	1.0	24.4	1.0	0.0	0.2	0.0	27.6	2.1	0.2	127.8
ZK3228-13	C ₂ h	627.3	1.0	27.3	4.8	0.1	0.7	0.1	26.5	3.6	1.0	108.1
ZK3228-14	C ₂ h	627.9	6.4	36.6	57.5	2.1	3.4	0.4	29.5	19.6	4.4	203.1
ZK3228-15	S ₁ hj	628.5	30.0	128.8	181.2	5.1	17.5	1.3	80.8	96.1	21.9	121.9

表 3 务正道铝土矿、黄龙组灰岩及韩家店组页岩稀土元素分析结果(取样深度见表 2)

Table 3 REE data for bauxite, Huanglong Formation and Hanjiadian Formation (sampling depth shown in Table 2)

样品编号	地层	w/10 ⁻⁶																	
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	LREE	MREE	HREE	ΣREE
ZK202-2	铝土矿	2.73	9.03	0.79	3.37	1.84	0.73	3.17	1.07	7.38	1.85	5.45	0.98	6.52	1.02	15.92	16.03	13.98	45.93
ZK202-3	铝土矿	4.21	14.88	0.89	3.51	1.29	0.48	1.76	0.50	3.43	0.82	2.41	0.45	2.90	0.45	23.49	8.28	6.21	37.98
ZK202-4	铝土矿	14.75	53.37	2.54	7.81	1.85	0.42	2.30	0.57	4.13	1.05	3.38	0.67	4.76	0.76	78.47	10.31	9.57	98.35
ZK202-5	铝土矿	8.43	21.90	1.57	5.88	2.54	0.60	2.87	0.94	6.19	1.43	4.23	0.84	5.98	0.94	37.78	14.57	11.99	64.34
ZK202-6	铝土矿	160.04	347.25	28.21	89.87	16.79	3.08	15.59	1.67	8.15	1.77	5.65	1.06	7.76	1.25	625.37	47.05	15.72	688.14
ZK202-7	C ₂ h	9.61	9.69	2.35	10.07	2.81	0.81	3.30	0.56	2.99	0.66	1.62	0.22	1.18	0.17	31.72	11.14	3.19	46.05
ZK5604-2	铝土矿	13.74	35.53	3.53	13.28	3.05	0.82	2.80	0.63	4.17	0.95	2.80	0.48	3.08	0.48	66.07	12.43	6.85	85.35
ZK5604-3	铝土矿	14.43	54.42	4.79	17.82	3.74	0.85	3.49	0.77	5.12	1.20	3.59	0.66	4.39	0.68	91.46	15.18	9.31	115.95
ZK5604-5	铝土矿	91.42	152.50	10.95	23.18	2.46	0.41	3.59	0.54	3.96	1.02	3.61	0.73	5.23	0.82	278.05	11.97	10.38	300.40
ZK5604-6	铝土矿	77.91	157.15	12.62	28.28	2.79	0.46	3.92	0.59	4.33	1.13	3.91	0.79	5.54	0.89	275.97	13.23	11.13	300.33
ZK5604-7	铝土矿	13.08	58.10	4.66	18.50	4.14	0.84	3.87	1.01	6.98	1.60	5.00	0.92	6.09	0.93	94.34	18.44	12.94	125.72
ZK5604-8	铝土矿	6.00	42.73	2.78	14.31	4.05	0.86	3.68	0.97	6.36	1.49	4.31	0.72	4.56	0.68	65.81	17.40	10.27	93.49
ZK5604-9	铝土矿	124.87	332.80	28.39	98.59	13.25	2.05	11.63	1.37	8.50	2.01	6.13	0.99	5.79	0.89	584.65	38.83	13.80	637.28
ZK5604-10	C ₂ h	24.39	35.59	5.37	18.98	3.51	1.53	3.89	0.53	2.71	0.56	1.48	0.22	1.29	0.18	84.33	12.73	3.17	100.23
ZK14904-28	S ₁ hj	76.63	132.54	17.67	75.42	12.31	2.35	10.38	1.33	7.08	1.58	4.43	0.66	4.03	0.59	302.26	35.04	9.71	347.01
ZK3402-17	S ₁ hj	142.05	179.77	30.42	112.62	19.27	5.39	19.74	3.17	17.38	3.73	9.75	1.44	8.63	1.26	464.86	68.67	21.09	554.62
ZK3402-18	S ₁ hj	68.16	128.71	14.14	53.24	10.96	2.33	10.12	1.37	7.18	1.53	4.19	0.63	3.95	0.60	264.24	33.50	9.37	307.11

4.1 常量元素

铝土矿常量元素主要为 Al_2O_3 (26.13%~75.16%)、 SiO_2 (4.52%~44.46%)、 Fe_2O_3 (0.77%~27.67%)、 TiO_2 (1.05%~5.24%), 这些元素分布范围较宽; 碱性元素含量较低且变化范围较小(0.01%~4.77%)(见表1)。 Al_2O_3 与 SiO_2 、 Fe_2O_3 呈负相关(见图6(a)和(b)), Al_2O_3 与 TiO_2 呈正相关(见图6(c))。

4.2 微量元素

部分微量元素在铝土矿中大量富集, Zr 值最高达 1.835×10^{-3} , Cr、V、Li 值几乎全在 1.5×10^{-4} 之上, 少数样品 Cr 含量在 8×10^{-5} ~ 1×10^{-4} 之间, 多数样品 Sr 含量在 7×10^{-5} 之上(见表2)。 Zr 含量范围为 2.77×10^{-4} ~ 1.835×10^{-3} , 平均 5.1×10^{-4} , 呈明显的正异常, 变化幅度较大, 由剖面顶部至底部 Zr 含量呈逐步降低的趋势(见表2)。 Hf 含量较稳定, 为 7.8×10^{-6} ~ 3.2×10^{-5} , 平均 1.43×10^{-5} ; 除 ZK14904 外, 其余钻

孔 Hf 含量表现为不明显的中上部高而底部低的特征, ZK14904 中 Hf 含量表现为多个升降周期; 北部的 ZK202 和 ZK5604 除顶部个别样品 Hf 含量大于 2×10^{-5} , 其余样品多小于 1×10^{-5} , 明显小于其余钻孔 Hf 含量; 研究区中部 ZK3228 中 Hf 含量普遍较高, 平均为 2.23×10^{-5} 。 Nb 含量范围为 2.78×10^{-5} ~ 1.168×10^{-4} , 平均为 5.65×10^{-5} , 自钻孔顶部至底部有降低的趋势, 平面上的规律不明显。 Ta 含量在 1.9×10^{-6} ~ 7.3×10^{-6} 之间, 北部 ZK202 的平均值为 3.3×10^{-6} , ZK5604 的平均值为 2.4×10^{-6} , 均小于南部 ZK3402 及 ZK14904 的平均值, 中部 ZK3228 的平均含量在所有钻孔中最高为 5×10^{-6} 。 Cr 含量较高, 为 8.4×10^{-5} ~ 8.21×10^{-4} , 平均值为 3.57×10^{-4} , 垂向上自钻孔顶部至底部, 平面上由北往南, Cr 含量均明显降低。 Ni 含量在 3.2×10^{-6} ~ 3.322×10^{-4} 之间, 平均值为 8.1×10^{-5} , 变化范围极大, 自剖面顶部至底部整体表现为升高的趋势; ZK3228 的 Ni 含量普遍较低,

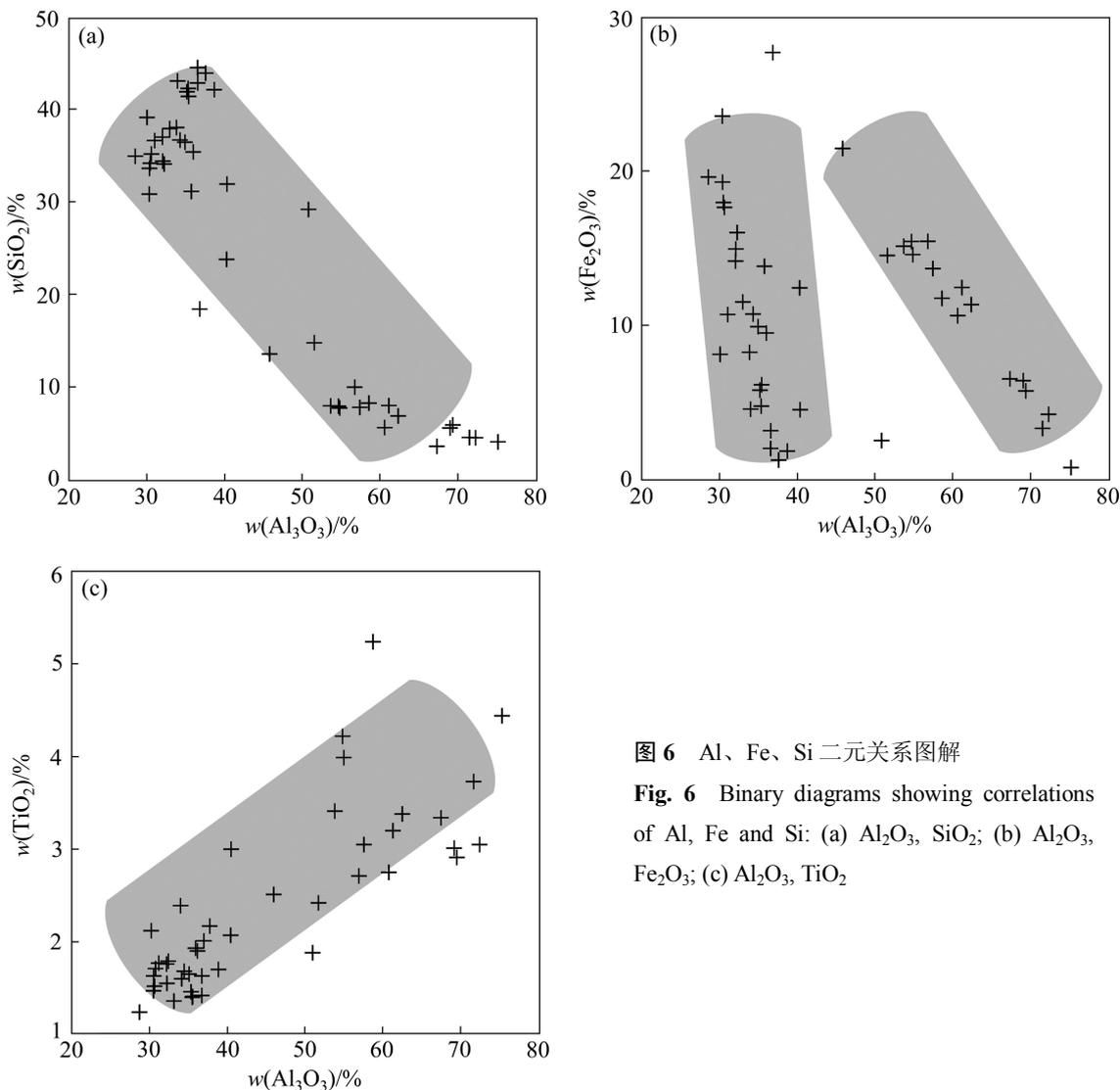


图6 Al、Fe、Si 二元关系图解
 Fig. 6 Binary diagrams showing correlations of Al, Fe and Si: (a) Al_2O_3 , SiO_2 ; (b) Al_2O_3 , Fe_2O_3 ; (c) Al_2O_3 , TiO_2

平均值为所有钻孔中最小的 2.99×10^{-5} , 除 ZK3228 外, 其余钻孔的 Ni 含量平均值由北往南逐渐减小。Zr、Hf、Nb、Ta 和 Cr 含量在平面和垂向上具有相似的变化规律, 元素含量在平面上由北往南呈逐步增加的趋势, 在垂向上自剖面顶部至底部呈逐步降低的趋势; Zr、Cr 和 Nb 含量相对较高, Hf 和 Ta 含量相对较低。Ni 相对较独特, 在平面和垂向上 Ni 含量的变化规律与其余元素的相反, 且各样品中 Ni 含量差异极大。Zr、Hf、Nb、Ta 与 TiO_2 呈明显的正相关(见图 7), 相关性较 Al_2O_3 更好, 表明 Zr、Hf、Nb 和 Ta 在铝土矿的成矿过程中一直保持较稳定的状态。

4.3 稀土元素

含矿岩系中稀土元素在剖面垂向上呈现一定的变化规律: 从剖面顶部至底部, LREE、MREE、HREE 以及 $\sum\text{REE}$ 含量呈逐渐增加的趋势(见表 3)。

铝土矿含矿岩系球粒陨石标准化后的稀土元素配分模式表现为 LREE(La~Nd)明显富集、MREE(Sm~Ho)中等-弱富集、HREE(Er~Lu)相对平坦的特征, 且具有明显的正 Ce 异常(见图 8)。ZK5604 和 ZK202 在剖面底部具有较高的 δCe 异常值。整体上含矿岩系表现出 LREE 分异度较大, HREE 分异度较小, 剖面中上部与底部 LREE 差异较明显, 这可能是由于受淋滤改造使中上部稀土元素丢失较多或稀土元素向下迁移沉淀的结果。

铝土矿和韩家店组页岩不仅皆具 Ce 正异常、LREE 富集特征, 且 HREE 变化趋势吻合极好; 黄龙组灰岩则表现为明显的 Ce 负异常, HREE 远小于含矿岩系且趋势与铝土矿不一致; 总体上铝土矿 REE 配分模式同韩家店组页岩接近而与黄龙组灰岩差异明显(见图 8)。岩系底部致密状铝土矿 REE 配分模式与韩家店组页岩极其相似, 均具 Ce 正异常、LREE 富集

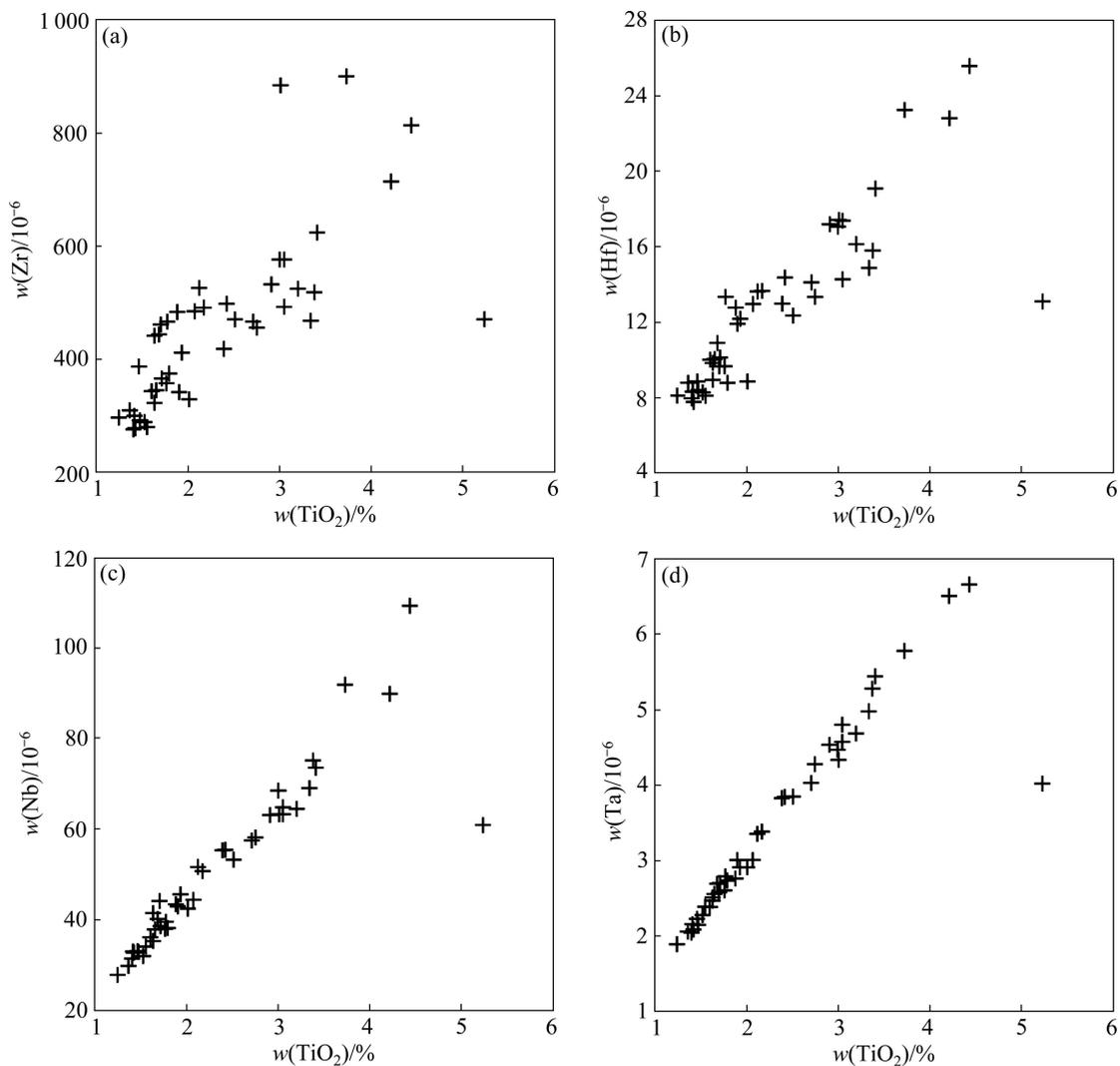


图 7 TiO_2 与稳定微量元素二元关系图解

Fig. 7 Binary diagrams showing correlation between TiO_2 and stable trace elements: (a) Zr; (b) Hf; (c) Nb; (d) Ta

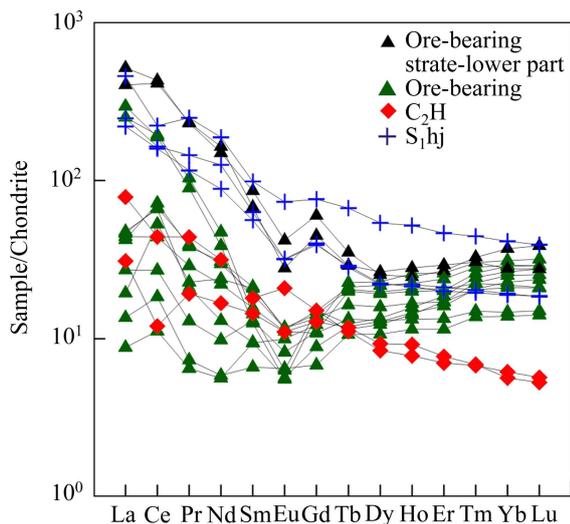


图 8 务正道铝土矿与黄龙组灰岩、韩家店组页岩球粒陨石稀土元素配分模式

Fig. 8 Normalized diagrams showing REE distribution patterns of all bauxite, Huanglong Formation and Hanjiadian Formation

特征, HREE 变化趋势亦基本相同, 整体变化态势较平缓。虽然铝土矿含矿岩系经过淋滤后, 其 REE 配分曲线发生一定程度的改变, 不能单纯地采用 REE 配分曲线来判断物源, 但其 REE 配分曲线仍显示含矿岩系与韩家店组页岩亲缘关系可能更密切。

5 物源分析

长期以来, 务正道铝土矿的物源一致存有来源于黄龙组灰岩或韩家店组页岩的争议。本文作者通过对微量元素的研究, 综合分析了铝土矿的可能物源。Zr、Hf、Nb、Ta、Cr 与 Ni 在风化过程中较为稳定^[21-24], 这些元素被广泛用于母岩示踪^[3, 25-26]。本文作者通过对 Cr-Ni 关系二元图解、元素比率(Zr/Hf、Nb/Ta 等)的研究来追踪物源。

5.1 Cr-Ni 关系图解

Cr-Ni 关系二元图解可用于追踪可能的铝土矿物源, 不同类型铝土矿及其母岩的 Cr/Ni 值具明显差异^[27]。务正道铝土矿的 Cr/Ni 值分布范围较广, 主要落于高铁型铝土矿与岩溶型铝土矿及两者之间的过渡带(见图 9), 部分样品落于页岩、板岩与玄武岩范围内。红土型铝土矿的母岩是铝硅酸盐, 大量样品 Cr/Ni 值落在高铁红土型铝土矿区域内, 这表明铝硅酸盐是重

要母岩, 从区域地层看, 可能是铝土矿下伏的韩家店组页岩。部分样品 Cr/Ni 值落在岩溶型矿范围内, 这证明碳酸盐亦为铝土矿提供了物源, 可能是下伏的黄龙组灰岩。另有部分样品落于红土型铝土矿与岩溶型铝土矿之间, 应当是韩家店组页岩和黄龙组灰岩风化后的成矿物质混合形成。部分样品 Cr/Ni 值落于页岩、板岩与玄武岩范围内, 说明除了下伏的韩家店组页岩与黄龙组灰岩外, 还存在其余类型物源, 但这些物源对铝土矿的贡献较小。部分样品 Cr/Ni 落于玄武岩范围内, 这说明除硅酸盐及碳酸盐物源外还存在岩浆岩物源。Cr-Ni 关系图解表明: 铝土矿由多种母岩提供物源, 至少包括硅酸盐母岩和碳酸盐母岩, 与其下伏地层的韩家店组页岩、黄龙组灰岩正好吻合, 指示二者为铝土矿的重要物源, 除韩家店组页岩和黄龙组灰岩外, 可能还有玄武岩等岩浆岩提供了成矿物质。

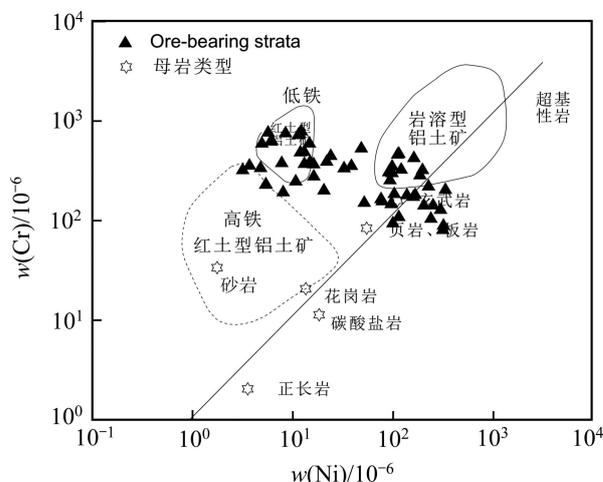


图 9 Cr-Ni 物源示踪(底图据文献[26]修改)

Fig. 9 Plot diagram of Cr-Ni ratio values for various types of bauxites showing various precursor rocks (after Ref.[26])

5.2 微量元素比率

Zr、Hf、Nb、Ta 是场强元素, Zr/Hf 和 Nb/Ta 被认为与母岩类似, 可用于追索物源^[25, 3]。在 Zr/Hf 和 Nb/Ta 二元图解中, 样品应与母岩呈线性相关^[26]。对务正道铝土矿系统取样测试(见表 2), 其 Zr/Hf 和 Nb/Ta 图解表明韩家店组页岩、黄龙组灰岩都与铝土矿成线性关系(见图 10(a)和(c)), 仅有少数样品的偏差较大, 表明二者都为铝土矿的物源。韩家店组页岩不仅在 Zr/Hf 和 Nb/Ta 图解上与铝土矿位置更接近, 同时在 Nb/Ta-Nb 与 Zr/Hf-Zr 图解上(图 10(b)和(d))与铝土矿位置也十分接近; 而黄龙组灰岩在上述图解上与铝土矿相距较远, 表明韩家店组页岩对铝土矿物源的贡献超过黄龙组灰岩的。

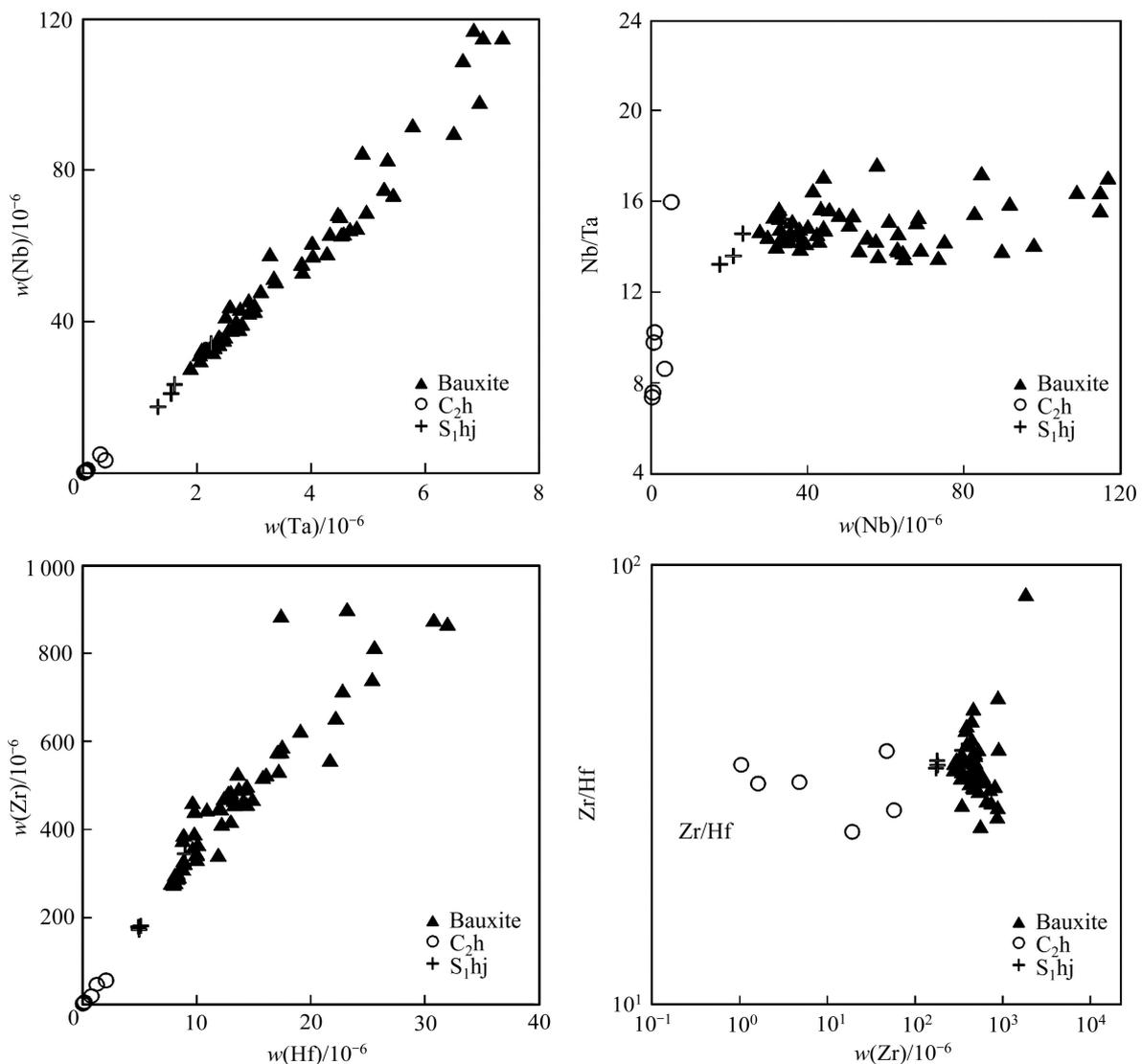


图 10 微量元素 Nb、Ta、Zr 和 Hf 物源示踪

Fig. 10 Plot diagrams of trace elements Nb, Ta, Zr and Hf: (a) Nb—Ta; (b) Nb/Ta—Nb; (c) Zr—Hf; (d) Zr/Hf—Zr

6 讨论

6.1 主要矿物的形成

硬水铝石在多数变质和未变质的铝土矿中都有产出^[28-35], 硬水铝石最初被认为只能在地下变质的条件下形成^[36-37]。后来的研究发现, 硬水铝石亦能在地表条件下直接形成^[38-46, 33-34]。乌拉尔瓦戈兰地区的泥盆纪铝土矿的研究表明, 原始铝土矿矿物很可能是硬水铝石, 印度的某些红土型剖面中见有少量的硬水铝石, 是硬水铝石在地表形成的直接证据^[33]。虽然硬水铝石的成因尚有争议, 但原始变质作用形成的硬水铝石往往伴随着明显的围岩变质^[35, 37], 同时铝土矿发生变质

作用多会形成刚玉^[36]。务正道铝土矿围岩未发生变质作用, 也没有发现刚玉, 故认为大部分硬水铝石是在沉积和成岩过程中形成的。务正道铝土矿的硬水铝石多为隐晶质, 少数自形的硬水铝石充填在基质中(见图 6(g)), 可能是隐晶质的硬水铝石溶解之后在溶蚀或淋滤形成的孔隙中经重结晶作用形成, 这部分硬水铝石很明显是在成岩过程中形成的。

高岭石是大部分铝土矿中的常见矿物, 可能由残积、同生或表生作用形成^[47]。务正道铝土矿的重要母岩为以伊利石为主的韩家店组页岩, 伊利石在红土化过程中能演变成高岭石, 这可能是务正道铝土矿高岭石的主要来源。铝土矿高岭石化形成的表生高岭石在许多地区与国家的铝土矿中都有报导^[48-50, 31-33]。高岭石化过程被认为是一种再硅化过程, 一种更简单的变

质过程^[32-33, 39, 50]。但务正道地区尚未发现铝土矿高岭石化的证据,故可认为务正道地区的高岭石主要是由韩家店组页岩中的伊利石在红土化过程中转化而来。铝土矿中的伊利石主要为韩家店组页岩风化残留物。刘巽锋等^[51]认为务正道铝土矿中的绿泥石为在水渍状态下,硅胶与铝、铁胶一起形成。绿泥石并非红土化作用后的主要矿物,故其应为沉积和成岩过程中形成;在还原条件下,高岭石或伊利石与含Fe孔隙水或Fe质胶体溶液发生反应形成绿泥石。

黄铁矿是铝土矿中的常见矿物^[33, 52-53]。地表水或海水汇聚在古岩溶等微地貌中,使Fe的氧化物或氢氧化物,尤其是赤铁矿在有机质的作用下还原成黄铁矿^[54-56, 34]。S的富集可能是有机质的不完全分解^[57]或海侵中海洋孔隙水带入^[55, 34]的结果。务正道地区铝土矿中的黄铁矿形态多样,既有草莓状同生黄铁矿(见图11),亦有浸染状及六面立方体形黄铁矿,表明黄铁矿在沉积和成岩过程中都有形成。

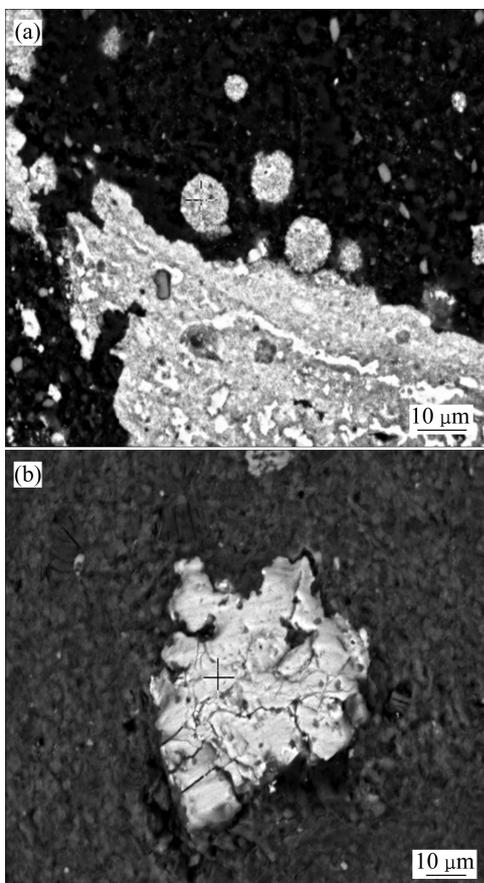


图11 铝土矿中的黄铁矿的SEM像

Fig. 11 SEM images of pyrites in bauxite: (a) Framboidal pyrite; (b) Massive pyrite

6.2 成矿环境

务正道铝土矿形成于频繁受海侵影响的半封闭海

湾中^[19, 58],铝土矿整体为浅灰-灰绿色,且有黑色夹层,表明铝土矿形成于还原环境,碱金属元素大量流失表明沉积环境偏酸性。成岩环境控制了铝土矿的矿物组合及颜色变化,在剖面垂向上表现尤为明显,铝土矿出现二元结构。铝土矿中的锐钛矿指示还原、酸性环境^[59]。铝土矿成岩的化学环境可分为渗流带和潜流带^[60-66, 31-33]。渗流带铝土矿的特征是含大量硬水铝石和豆鲕,铁矿物以赤铁矿或针铁矿为主,伴有三水铝石和软水铝石^[67]。潜流带铝土矿较少含氧化性的基质和三价铁矿物,主要铁矿物为黄铁矿,铝矿物为硬水铝石和软水铝石^[67]。务正道铝土矿剖面上部高品位的矿石多为浅灰-白色,这种变白现象是因为强烈的淋滤作用排铁所致^[46],且剖面上部硬水铝石含量较高,表明上部矿石形成于渗流带;剖面下部矿石颜色由深灰-绿色,铝土矿品位低,Fe含量高,淋滤作用不发育,矿物组合特征亦与潜流带特征吻合,表明下部矿石形成于潜流带;中部矿石形成于类似于广西大家铝土矿的渗流带与潜流带之间的过渡环境^[67]。

6.3 成矿过程

微量元素和稀土元素特征表明,韩家店组页岩和黄龙组灰岩都为务正道铝土矿的物源,结合铝土矿的矿物学、岩石学和地球化学特征,务正道铝土矿的形成可分为以下3个阶段。

第一阶段:石炭纪末海退使矿区地层暴露于地表,在湿热气候及酸性条件下,黄龙组灰岩和韩家店组页岩发生红土化,为铝土矿的形成提供成矿物质。风化剥蚀作用使地表凹凸不平,风化强度的差异使部分地区仍残存有黄龙组灰岩,大部分地区韩家店组页岩受到剥蚀。红土化过程中,Al、Fe、Ti等元素富集,Si发生一定程度的流失,部分粘土矿物完全脱硅形成铝土矿,碱金属元素大量流失。

第二阶段:红土化后的成矿物质从四周以悬浮搬运及胶体溶液搬运的形式往成矿区迁移;铝土矿沉积环境为还原、酸性,成矿物质沉积后颜色变为还原性的灰色-灰绿色(绿泥石大量形成)。碱金属元素进一步流失,黄铁矿大量生成,包括沉积时形成的原生黄铁矿和成岩时形成的后生黄铁矿。至此阶段,铝土矿初步形成。

第三阶段:铝土矿的品位提高形成具有工业意义的铝土矿。成矿区在石炭纪末-早二叠纪时期海进与海退较频繁,随频繁的海退过程,含矿岩系数次暴露于地表,发生淋滤作用,使Si和Fe大量流失。上部铝土矿处于渗流带,淋滤较充分,形成高品位的铝土矿(硬水铝石大量形成);中部铝土矿处于渗流带和潜

流带的过渡位置,品位中等;下部铝土矿位于潜流带而品位较低。

7 结论

1) 务正道铝土矿主要矿物为硬水铝石、高岭石、绿泥石、伊利石,次要矿物为软水铝石、黄铁矿,另外含少量锆石、锐钛矿、金红石等重矿物,矿系底部含稀土矿物 $Ce_2Ca(CO_3)_3F_2$, 仅含极少量石英和长石。铝土矿剖面中上部矿石颜色浅,为经淋滤作用强烈排铁的高品位矿石,形成于渗流带;下部矿石颜色较深,淋滤作用不发育,形成于潜流带;中部矿石形成于渗流带与潜流带之间的过渡区域。铝土矿的沉积和成岩环境都为还原且偏酸性。

2) 铝土矿常量元素以 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TFe_2O_3 为主, MgO 和 TiO_2 含量次之。 Al_2O_3 和 SiO_2 含量范围变化较大,且二者呈负相关, TiO_2 和 Al_2O_3 含量呈较好的正相关。风化过程中 Ti 元素保持稳定, Si 元素大量迁移丢失, Al 元素有一定的流失但相对富集,碱金属元素丢失程度最剧烈。铝土矿沉积后暴露于地表发生淋滤,中上部铝土矿中 Si 和 Fe 大量流失,碱金属元素基本消失。受淋滤作用改造的影响,稀土元素整体具有 LREE 分异度较大、HREE 分异度小且都向底部富集的特点,整体曲线特征显示含矿岩系可能与韩家店组页岩关系更密切。

3) Zr、Cr、V 和 Li 等微量元素明显富集, Zr、Hf、Nb、Ta 与 Ti 呈正相关关系。Zr 与 Hf 以及 Nb 与 Ta 呈高度正相关关系,表明此两组元素在风化过程中较稳定。Zr、Hf、Nb、Ta 和 Cr 含量在平面上由北往南、在垂向上自钻孔顶部至底部均呈逐步减小的趋势, Ni 元素含量则刚好相反。微量元素比值表明,韩家店组页岩是铝土矿的主要物源,黄龙组灰岩是次要物源,另外,成矿区可能尚有部分玄武岩或其他类型母岩物质混入。

REFERENCES

- [1] LASKOU M. Concentration of rare earths in Greek bauxite[J]. *Acta Geologica Hungarica*, 1991, 34(4): 195-404.
- [2] EVANS A M. Ore geology and industrial minerals—An introduction[M]. London: Blackwell, 1993: 386-389.
- [3] CALAGARI A A, ABEDINI A. Geochemical investigations on Permo-Triassic bauxite horizon at Kanisheeteh, east of Bukan, West-Azərbayjan, Iran[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2007, 94: 1-18.
- [4] 武国辉, 金中国, 鲍淼, 毛佐林. 黔北务正道铝土矿成矿规律探讨[J]. *地质与勘探*, 2008, 44(6): 31-35.
WU Guo-hui, JIN Zhong-guo, BAO Miao, MAO Zuo-lin. Bauxite metallogenesis regularly in the Wuchuan-Zheng'an-Dozhen Area, Northern Guizhou[J]. *Geology and Prospecting*, 2008, 44(6): 31-35.
- [5] 金中国, 武国辉, 赵远由, 苏之良. 贵州务川瓦厂坪矿床地质特征[J]. *矿产与地质*, 2009, 23(2): 137-141.
JIN Zhong-guo, WU Guo-hui, ZHAO Yuan-you, SU Zhi-liang. Geological characteristics of Wachangping bauxite deposit in Wuchuan, Guizhou Province[J]. *Mineral Resources and Geology*, 2009, 23(2): 137-141.
- [6] 殷科华. 黔北务正道铝土矿的成矿作用及成矿模式[J]. *沉积学报*, 2009, 27(3): 452-457.
YIN Ke-hua. Mineralization and metallogenetic model for bauxite in the Wuchuan-Zheng'an-Dozhen Area, Northern Guizhou[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2009, 27(3): 452-457.
- [7] 韩忠华. 贵州道真县大塘铝土矿沉积相特征[J]. *矿产与地质*, 2008, 22(5): 428-432.
HAN Zhong-hua. Sedimentary facies characteristics of the Datang bauxite deposit in Daozhen County, Guizhou[J]. *Mineral Resources and Geology*, 2008, 22(5): 428-432.
- [8] 雷志远, 廖友常. 黔北大竹园铝土矿矿床地质特征及成因浅析[J]. *西部探矿工程*, 2007, 18(2): 94-97.
LEI Zhi-yuan, LIAO You-chang. Geological characteristics and contributing factor research of Dazhuyuan bauxite deposit, Northern Guizhou[J]. *Western Exploration Engineering*, 2007, 18(2): 94-97.
- [9] 赵远由. 贵州省务川县瓦厂坪铝土矿矿床地质特征[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2007: 34-45.
ZHAO Yuan-you. Geological characteristics of Wachangping bauxite deposit in Wuchuan, Guizhou Province[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2007: 34-45.
- [10] 刘平. 三论贵州之铝土矿—贵州北部铝土矿成矿时代、物质来源及成矿模式[J]. *贵州地质*, 1993, 10(2): 105-113.
LIU Ping. An additional discussion on bauxite deposits of Guizhou—Their metallogenetic epoch, material source and metallogenetic model[J]. *Geology of Guizhou*, 1993, 10(2): 105-113.
- [11] 金中国, 武国辉, 黄智龙, 鲍淼, 周家喜. 贵州务川瓦厂坪铝土矿矿床地球化学特征[J]. *矿物学报*, 2009, 29(4): 458-462.
JIN Zhong-guo, WU Guo-hui, HUANG Zhi-long, BAO Miao, ZHOU Jia-xi. The geochemical characteristics of Wachangping bauxite deposit in Wuchuan County, Guizhou Province. *China*[J]. *Acta Mineralogical Sinica*, 2009, 29(4): 458-462.
- [12] 梁同荣, 廖士范. 贵州北部铝土矿床成矿地质条件、机制问题[J]. *沉积学报*, 1989, 7(4): 57-67.
LIANG Tong-rong, LIAO Shi-fan. Mineralization geological conditions and mechanism problems of bauxite deposits[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1989, 7(4): 57-67.
- [13] 刘平. 八论贵州之铝土矿—黔中—渝南铝土矿成矿背景及成因探讨[J]. *贵州地质*, 2001, 18(4): 238-243.

- LIU Ping. Discussion on the metallogenic setting of the Qianzhong-Yu'nan bauxite in Guizhou and its genesis[J]. *Guizhou Geology*, 2001, 18(4): 238-243.
- [14] 王约, 刘幼平, 龚和强, 郝家棚. 古岩溶起伏对黔北铝土矿的控制作用[J]. *矿物学报*, 2007, 23(4): 473-476.
WANG Yue, LIU You-ping, GONG He-qiang, HAO Jia-xu. Controlling of ancient karst physiognomy on bauxite in northern Guizhou[J]. *Acta Mineralogical Sinica*, 2007, 23(4): 473-476.
- [15] 武国辉, 刘幼平, 张应文. 黔北务-正-道地区铝土矿地质特征及资源潜力分析[J]. *地质与勘探*, 2006, 42(2): 39-43.
WU Guo-hui, LIU You-ping, ZHANG Ying-wen. Geological characters and aluminum ore resources potential in the Wuchuan-Zheng'an-Daozhen Area, Guizhou[J]. *Geology and Prospecting* 2006, 42(2): 39-43.
- [16] 刘平. 黔北务-正-道地区铝土矿地质概要[J]. *地质与勘探*, 2007, 43(5): 29-33.
LIU Ping. Bauxite geology in the Wuchuan-Zheng'an-Daozhen Area, Guizhou[J]. *Geology and Prospecting*, 2007, 43(5): 29-33.
- [17] 王约, 刘幼平, 龚和强, 任军平. 黔北铝土矿含矿岩系的沉积时代研究[J]. *矿物学报*, 2007, 27(3/4): 466-472.
WANG Yue, LIU You-ping, GONG He-qiang, REN Jun-ping. A study on sedimentary age of allite formation in north of Guizhou. *Acta mineralogical Sinica*[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2007, 27(3/4): 466-472.
- [18] 黄兴, 张雄华, 杜远生, 覃永军, 翁申富, 雷志远. 黔北地区铝土矿形成的地质时代[J]. *地质科技情报*, 2012, 31(3): 49-54.
HUANG Xing, ZHANG Xiong-hua, DU Yuan-sheng, QIN Yong-jun, WEN Shen-fu, LEI Zhi-yuan. Age of bauxite forming in Northern Guizhou[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2012, 31(3): 49-54.
- [19] 崔滔, 焦养泉, 杜远生, 余文超, 计波, 雷志远, 翁申富, 赵爽. 黔北务正道铝土矿沉积特征及分布规律[J]. *地质科技情报*, 2013, 32(1): 52-56.
CUI Tao, JIAO Yang-quan, DU Yuan-sheng, YU Wen-chao, JI Bo, LEI Zhi-yuan, WENG Shen-fu, ZHAO Shuang. Analysis on sedimentary characteristics and distribution features of bauxite in Wu-Zheng-Dao Area, Northern Guizhou[J]. *Geology Science and Technology Information*, 2013, 32(1): 52-56.
- [20] WANG Q F, DEN J, LIU X F, ZHANG Q Z, SUN S L, JIANG C Z, ZHOU F. Discovery of the REE minerals and its geological significance in the Quyang bauxite deposit, West Guangxi, China[J]. *Journal of Asian Earth Science*, 2010, 39: 701-712.
- [21] MACLEAN W H, KRANIDIOTIS P. Immobile elements as monitors of mass transfer in hydrothermal alteration: Phelps Dodge massive sulfide deposit, Matagami, Quebec[J]. *Economical Geology*, 1987, 82: 951-962.
- [22] MACLEAN W H, BARRETT T J. Lithogeochemical techniques using immobile elements[J]. *Geochemical Exploration*, 1993, 48: 109-133.
- [23] KURTZ A C, DERRY L A, CHADWICK O A, ALFANO M J. Refractory element mobility in volcanic soils[J]. *Geology*, 2000, 28: 683-686.
- [24] PANAHI A, YOUNG G M, RAINBIRD R H. Behavior of major and trace elements (including REE) during Paleoproterozoic pedogenesis and diagenetic alteration of an Archean granite near Ville Marie, Quebec, Canada[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(13): 2199-2220.
- [25] VALETON I, BIERMANN M, RECHE R, ROSENBERG F. Genesis of nickel laterites and bauxites in Greece during the Jurassic and Cretaceous, and their relation to ultrabasic parent rocks[M]. *Ore Geology Reviews*, 1987: 359-404.
- [26] MACLEAN W H. Mass change calculations in altered rock series[J]. *Mineralium Deposita*, 1990, 25: 44-49.
- [27] SCHROLL E, SAUER D. Beitrag zur geochemie von titan, chrom, nikel, cobalt, vanadium und molybden in bauxitischen gestermen und problem der stofflichen herkunft des aluminiums[C]// SCHROLL E. *Travaux du ICSOBA 5*. Amsterdam: Elsevier, 1968: 83-96.
- [28] FOX G S. Bauxite and aluminous laterite[M]. London: Technical Press, 1932: 19-26.
- [29] CONDIE K C. Another look at REEs in shales[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1991, 55: 2527-2531.
- [30] HOLMES A. Laterites and bauxites of Antrim[J]. *Nature*, 1954, 173: 812-813.
- [31] BUSHINSKY G I. Case of natural bleaching of bauxites[C]// SCHROLL E. *Travaux du ICSOBA 5*. Amsterdam: Elsevier, 1968: 17-30.
- [32] VALETON I. Bauxites development in soil sciences[M]. Amsterdam: Elsevier, 1972: 222-226.
- [33] BÁRDOSSY G. Karst bauxites, bauxite deposits on carbonate rocks[M]. London: Developments in Economic Geology, 1982: 320-332.
- [34] D'ARGENIO B, MINDSZENTY A. Bauxites and related paleokarst: tectonic and climatic event markers at regional unconformities[J]. *Eclogae Geologica Helvetiae*, 1995, 88(3): 453-499.
- [35] TEMUR S, KANSUN G. Geology and petrography of the Masatdagi diasporic bauxites, Alanya, Antalya, Turkey[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2006, 27(4): 512-522.
- [36] GORECKY Y K, LAVROVICH N S, LYUBIMOV A B. Bauxite[M]. Moscow: Gosgeoltekhizdat, 1949: 185-186.
- [37] ERVIN JR S, OSBORN E F. The system $Al_2O_3-H_2O$ [J]. *The Journal of Geology*, 1951, 59: 381-394.
- [38] KENNEDY G. Phase relations in the system $Al_2O_3-H_2O$ at high temperatures and pressures[J]. *American Journal of Science*, 1959, 257: 563-573.
- [39] KELLER W D. The principles of chemical weathering. lucas brothers publ[M]. Columbia: Missouri, 1962: 111-126.
- [40] VALETON I. Problems of boehmite and diasporic bauxites in sedimentology and ore genesis[M]. AMSTUTZ G C. Amsterdam: Elsevier, 1964: 123-129.
- [41] NIA R. On the importance of sampling for method is hen genetic studies of bauxite-bearing on equip example of the upper

- cretaceous bauxites of the Parnassos zone Kiona griechlands[J]. Mineralium Deposita, 1968, 3(4): 368–374.
- [42] NIA R. Genesis of boehmite and diasporite in greek upper cretaceous bauxites of the parnassos-kiona zone proc[C]// NIA R. Symp of ICSOBA 2. Amsterdam: Elsevier, 1971: 69–98.
- [43] KITTRICK J A. Soil minerals in the Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O system and a theory of their formation[J]. Clays and Clay Minerals, 1969, 17(2): 157–167.
- [44] KELLER W D, STEVENS R P. Physical arrangement of high-alumina clay types in a Missouri clay deposit and implications for their genesis[J]. Clays and Clay Minerals, 1983, 31: 422–434.
- [45] ÖZLÜ N. New facts on diasporite genesis in the Akseki-Seydisehir bauxite deposit (Western Taures, Turkey)[J]. London: ICSOBA 7th, 1985: 53–62.
- [46] 布申斯基. 铝土矿地质学[M]. 北京: 地质出版社, 1984: 129–130.
BUSHINSKY. Bauxite geology[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1984: 129–130.
- [47] DANGIĆ A. Kaolinization of bauxite: A study in the Vlasenice bauxite area, Yugoslavia. I. Alteration of matrix[J]. Clays and Clay Minerals, 1985, 33(6): 517–524.
- [48] GOLDMAN M I. Petrography of bauxite surrounding a core of kaolinized nepheline syenite in Arkansas[J]. Economic Geology. Bulletin of the Society of Economic Geologists, 1955: 586–609.
- [49] GOLDMAN M I, TRACEY J I J. Relation of bauxite and kaolin in the Arkansas bauxite deposits[J]. Economical Geology, 1964, 14: 567–575.
- [50] KELLER W D, CLARKE O M J. Resilication of bauxite at the Alabama Street Mine, Saline County, Arkansas, illustrated by scanning electron micrographs[J]. Clays and Clay Minerals, 1984, 32: 139–146.
- [51] 刘巽锋, 王庆生. 陈有能. 黔北铝土矿成矿地质特征及成矿规律[M]. 贵阳: 贵阳人民出版社, 1990: 135–138.
LIU Xun-feng, WANG Qing-sheng, CHENG You-neng. Geology characteristics and regularity of ore formation of the bauxite in Northern Guizhou[M]. Guiyang: Guiyang People Press, 1990: 135–138.
- [52] ÖZTÜRK H, HEIN J. Genesis of the Doğnkuzu and Mortaş Bauxite Deposits, Taurides, Turkey: Separation of Al, Fe and Mn and implications for passive margin metallogeny[J]. Economic Geology, 2002, 97: 1063–1077.
- [53] LASKOU M, ECONOMOU-ELIOPOULOS M. The role of microorganisms on the mineralogical and geochemical characteristics of the Parnassos–Ghiona bauxite deposits Greece[J]. Journal of Geochemical Exploration 2007, 93(2): 67–77.
- [54] BERNER R A. Authigenic mineral formation resulting from organic matter decomposition in modern sediments[J]. Fortschritte der Mineralogie, 1981, 59: 117–135.
- [55] GERMAN-HEINS J. Iron-rich encrustation on the footwall of the Gánt bauxite (Vértes Hills, Hungary) — Evidence for preservation of organic matter under exceptional conditions[J]. Sedimentary Geology, 1994, 94: 73–83.
- [56] KALAITZIDIS S, SIAVALAS G, SKARPELIS N, ARAUJO C V, CHRISTANIS K. Late Cretaceous coal overlying karstic bauxite deposits in the Parnassos–Ghiona Unit, Central Greece: Coal characteristics and depositional environment[J]. International Journal of Coal Geology, 2010, 81(4): 211–226.
- [57] ALTSCHULER Z S, SCHNEPFE M M, SILBER C C, SIMON F O. Sulfur diagenesis in everglades peat and origin of pyrite in coal[J]. Science, 1983, 221: 221–227.
- [58] 崔滔, 焦养泉, 杜远生, 余文超, 计波, 雷志远, 翁申富, 金中国, 和秀林. 黔北务正道地区铝土矿形成环境的古盐度识别[J]. 地质科技情报, 2013, 32(1): 46–51.
CUI Tao, JIAO Yang-quan, DU Yuan-sheng, YU Wen-chao, JI Bo, LEI Zhi-yuan, WENG Shen-fu, JIN Zhong-guo, HE Xiu-lin. Analysis on paleosalinity of sedimentary environment of bauxite in Northern Guizhou[J]. Geology Science and Technology Information, 2013, 32(1): 46–51.
- [59] ÖZLÜ N. Trace element contents of karst bauxites and their parent rocks in the Mediterranean belt[J]. Mineralium Deposita, 1983, 18: 469–476.
- [60] LAPPARENT F. Geological reasons for the formation of three natural aluminum hydroxides[J]. International Congress of Mines, 1935, 7(2): 375–381.
- [61] COMBES J P. Recherches sur la genese des bauxites dans le Nord-Est de l'Espagne, le Languedoc et l'Ariege (france)-Mém[J]. Centre Etudes Rech Geol Hydrogeol Montpellier, 1969: 340–342.
- [62] COMBES J P. Regards sur la géologie des bauxites: aspects récents sur la genese de quelques gisements à substratum carbonate[J]. Bulletin des Centres de Recherches Exploration-production Elf-Aquitaine, 1984, 8: 251–274.
- [63] KOMLOSSY G Y. The Iszkaszentgyörgy bauxite[C]// NIA R. Problems of genesis and mineral formation. Amsterdam: Elsevier, 1970: 347–358.
- [64] KOMLOSSY G Y. Paleogeographic implications of karst bauxite genesis[J]. The International Committee for Study of Bauxite, Alumina & Aluminium, Travaux, 1985, 19(3): 15–22.
- [65] MINDSZENTY A. The lithology of some Hungarian bauxites: A contribution of the paleogeographic reconstruction[J]. Acta Geologica Academiae Scientiarum Hungaricae, 1984, 27(34): 441–455.
- [66] MINDSZENTY A, D'ARGENIO B, BOGNAR L. Cretaceous bauxites of Austria and Hungary: Lithology and paleotectonic implications[J]. The International Committee for study of Bauxite, Alumina & Aluminium, Travaux, 1986, 16(6): 13–39.
- [67] LIU X F, WANG Q F, DENG J, ZHANG Q J, SUN S L, MENG J Y. Mineralogical and geochemical investigations of the Dajia Salento-type bauxite deposits, western Guangxi, China[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2010, 105: 137–152.