



广西扶绥喀斯特型铝土矿 氢氧同位素特征及地质意义

戴塔根^{1,2}, 李洁兰^{1,2}

(1. 中南大学 有色金属成矿预测教育部重点实验室, 长沙 410083;
2. 中南大学 地球科学与信息物理学院, 长沙 410083)

摘 要: 扶绥铝土矿是近年来在桂西南地区探获的一个典型喀斯特型铝土矿床。在野外地质工作的基础上, 通过显微镜观察、X射线衍射、氢氧同位素测试等手段, 对矿床中矿物组合及一水硬铝石、高岭石的氢氧同位素进行分析, 探讨成矿环境的变化及硬水铝石的成因。结果表明: 硬水铝石、高岭石是铝土矿石中的主要矿物, 其次为勃姆石、赤铁矿、锐钛矿, 沉积期矿石中还含有绿泥石和黄铁矿等, 沉积期后矿石中含叶腊石、伊利石等, 堆积矿石中均不含勃姆石。氢氧同位素测试表明: 一水硬铝石的 $\delta^{18}\text{O}$ 值为0.95%~1.98%, δD 值为-6.5%~-7.94%; 高岭石 $\delta^{18}\text{O}$ 值为1.3%~1.89%, δD 值为-7.04%~-8.97%。矿物组合指示, 铝土矿沉积于缺氧环境中, 沉积期后转变为富氧环境, 且经历了干湿交替的气候变化。一水硬铝石氢氧同位素组成与钙红土三水铝石有较好的协调性, 且兼具“风化壳”及“红土”的特征, 反映其由钙红土风化壳演化而来。高岭石氢氧同位素组成推算沉积阶段温度为33℃, 沉积期后为18℃, 与二叠纪末期—中三叠世海水温度相似。扶绥沉积铝土矿的形成是对二叠—三叠纪全球气候变化的响应, 且沉积阶段三水铝石或勃姆石向硬水铝石的转换与古特提洋俯冲作用有关的火山活动有密切关系; 堆积铝土矿的形成则与印支运动及后来的表生喀斯特化作用密切相关。

关键词: 硬水铝石; 氢氧同位素; 喀斯特型铝土矿; 沉积

中图分类号: P579

文献标志码: A

桂西地区是我国铝土矿的重要产区之一, 发育有平果、靖西、德保等多个大型铝土矿床。但与国内其他喀斯特型铝土矿床不同, 桂西铝土矿除发育于灰岩之上的原生矿体外, 还发育有堆积矿体, 是一类特殊的喀斯特型铝土矿床。近年来, 围绕桂西这类特殊喀斯特型铝土矿开展了大量研究工作, 在矿物组成、成矿环境、成矿物质来源及矿床成因等方面积累丰富。区内喀斯特型铝土矿主要矿物为一水硬铝石、赤铁矿及高岭石^[1], 属于一水硬铝石型铝土矿, 在某些矿石鲕粒中可见有稀土矿物, 如氟碳钙铈矿及水磷铈矿^[2]。区内铝土矿沉积阶段的沉积环境可能为湖相^[3]、海相^[4]或三角洲相^[5]。下伏二叠系茅口组灰岩^[6]、峨眉山大火山岩省^[7]及中晚二叠世古特提斯岩浆弧的酸性火山岩^[8], 被视为本区成矿物质的可能来源。堆积矿体主要分布于岩溶洼地、谷地中^[9], 与岩溶地貌关系密切。对比矿石元素组成特点, 堆积矿与原生沉积矿相近, 显示两者间可能具有一定的继承性^[10], 后者是前

者的矿源层^[11]。

目前, 对于矿石主要成分硬水铝石的形成方式有多种观点, 因此, 对桂西喀斯特型铝土矿床的成因也尚存争议。持表生成因观点的学者提出硬水铝石在低温下比三水铝石更稳定, 应当是由三水铝石自然脱水形成^[12]; 也有研究发现, 硬水铝石的化学成分中含有杂质, 且矿体底板碳酸盐岩无变质痕迹, 推测硬水铝石应形成于沉积成岩阶段, 是直接从溶液中结晶的产物^[1]; 另有观点认为, 硬水铝石是在较高温压条件下(200℃, 1.0×10^7 Pa)由三水铝石变成的^[13]。晚二叠世—早三叠世是区内铝土矿发育的一个重要阶段, 同时也是—个比较特殊的地质历史时期。该期先后经历了峨眉山地幔玄武岩爆发、西伯利亚地幔柱活动、古亚洲洋、古特提斯洋的闭合以及泛大陆的聚合等重大地质事件。这些地质事件在时间上高度重合, 引起全球气候的大幅变化, 如大气中 CO_2 含量急剧升高、温室效应、海洋的缺氧及酸化等, 引发了晚二叠与二叠—

基金项目: 中国地质调查局地质矿产调查评价专项项目(1212011085411)

收稿日期: 2015-06-09; **修订日期:** 2016-04-22

通信作者: 戴塔根, 教授, 博士; 电话: 13807311190; E-mail: dtg@csu.edu.cn

三叠之交的两次生物大灭绝^[14-16]。而这样大规模的全球性变化,可以营造有利的温度、压力及构造环境,促进铝土矿的形成。

扶绥铝土矿是近年来在桂西南部地区探获的又一大型喀斯特型铝土矿床。本文作者通过对扶绥铝土矿中矿物组合及主要矿物——水硬铝石和高岭石稳定同位素的研究,分析铝土矿各成矿阶段形成环境及温度的变化,探讨一水硬铝石的成因,认为本区铝土矿的形成与构造活动密切相关,且原生矿体的形成是对当时全球气候变化的响应。

1 矿床地质背景

扶绥铝土矿产区处于桂西铝土成矿带之南东带,距著名的平果—德保—靖西铝矿区约 80 km,处于华南板块西南部右江盆地东南隅^[17]。在晚古时代,桂西地区西北部毗邻峨眉山大火成岩省,西南部靠近古特提斯洋北缘,这一地区也处在板块俯冲带附近^[8]。矿区内出露地层主要为上石炭统、二叠系、下三叠统和第四系,局部出露小面积的下白垩统新隆组。岩性以浅海台地相碳酸盐岩为主。矿区褶皱不甚发育,断裂较发育。未见岩浆岩出露。

区内沉积型铝土矿赋存于上二叠统合山组底部与

中二叠统茅口组间平行不整合面上,呈层状、似层状、透镜状沿走向断续分布,长达数十公里。矿体规模受茅口阶灰岩古侵蚀面控制,一般凹下地段矿层厚度较大,凸起地段厚度较小,甚至尖灭缺失。近地表浅部矿均已经氧化;深部未氧化的原生矿富含黄铁矿。

堆积型铝土矿的含矿层赋存于第四系更新统岩溶堆积的红土层中,混杂堆积于岩溶洼地、坡地上,无分选性,厚度变化大,与基底碳酸盐岩呈角度不整合接触,完整的含矿层自上而下可划分为如下 3 层:

1) 上部粘土层:为褐红色、褐黄、红色砂质粘土,混杂少量铝土矿及铁锰质结核或岩石碎屑,较疏松,粘性呈弱或者中等,一般厚 0~3 m,常缺失或零星出露;

2) 中部堆积铝土矿层:由黄褐色、褐红色粘土与大小相差悬殊(块径一般 3~15 cm、少数 30~40 cm、个别大于 100 cm)的铝土矿碎块混杂组成,粘性一般呈弱或者中等,矿石的磨圆度、分选性极差,多呈棱角状,矿层厚度一般 2~5 m,最厚达 10 多米;

3) 底部粘土层:呈褐黄、褐红色、紫红色,下部多呈杂色状,主要为粘土,具中强粘性,局部含少量磨圆度较好的铝土矿,下部普遍含少量泥岩、硅质岩碎屑,多沿洼地基底的溶沟、凹坑分布。

各分层在各矿体中发育程度不同,其中堆积铝土矿层最稳定,上部粘土层厚度变化较大,一般表现为坡地常缺失,堆积铝土矿层直接出露,洼地覆盖较厚。

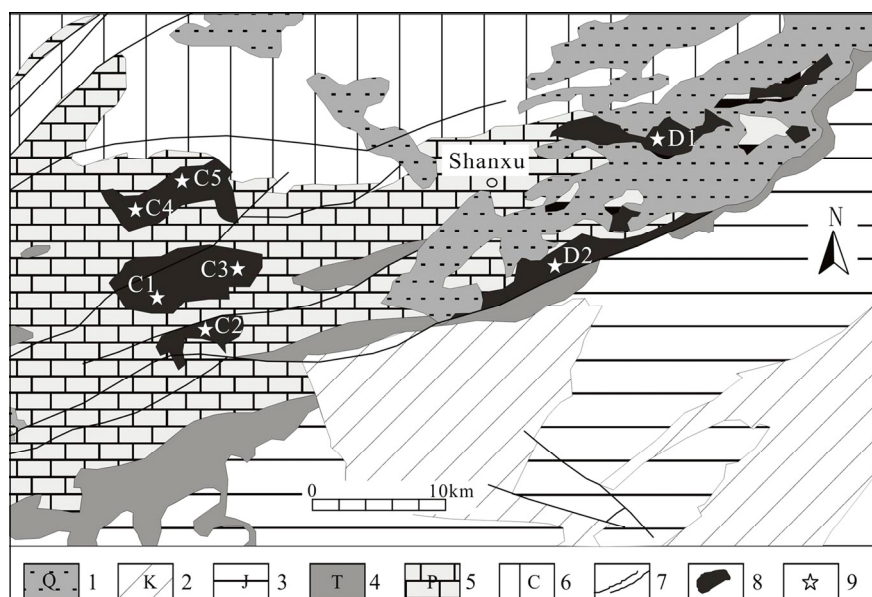


图 1 广西扶绥地区铝土矿矿床地质图: 1—第四系; 2—白垩系; 3—侏罗系; 4—三叠系; 5—二叠系; 6—石炭系; 7—断层; 8—铝土矿点; 9—采样点

Fig. 1 Geological map of bauxite in Fusui, Guangxi: 1—Quaternary; 2—Cretaceous; 3—Jurassic; 4—Triassic; 5—Permian; 6—Carboniferous; 7—Faults; 8—Ore spot of bauxite; 9—Sample location

2 样品及测试方法

本研究中分别采集沉积型、堆积型铝土矿石共计 7 件(见图 1)。沉积样品编号为 C1~C5, 采自上二叠统合山组底部原生铝土矿层中; 堆积样品编号 D1、D2, 采自第四系更新统岩溶堆积红土层、残坡积层中(见图 2)。分别对 7 件样品进行显微镜观察、XRD 测试及 H、O 同位素分析。

XRD 测试在中南大学材料科学与工程学院 X 射线粉末衍射实验室完成。测试仪器为日本 RigakuDmax-2500 型 XRD 仪, 实验条件如下: 测试靶 CuK_{α1}(λ=1.54056 Å), 电压 40 kV, 电流 250 mA, 2θ 为 3°~70°, 扫描速度 0.15 (°)/s, 环境温度 20 °C, 湿度 30%。一水硬铝石及高岭石的分选工作由河北廊坊地源矿物测试分选实验室完成。氢氧同位素测试由核工业北京地质研究院分析测试研究中心完成, 采用 Finnigan 公司 MAT-253 型稳定同位素质谱仪, 以 V-SMOW 为标准物质。硬水铝石及高岭石的氧同位素测定主要依据《硅酸盐及氧化物矿物中氧同位素组成的五氟化溴法测定》(DZ/T0184.13-1997), 氢同位素测定主要依据《水中氢同位素锌还原法测定》(DZ/T0184.19-1997), 分析精度<0.02%。

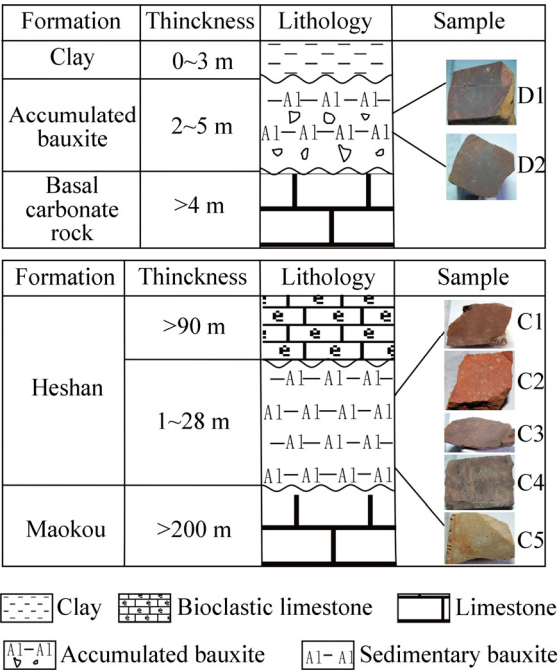


图 2 扶绥铝土矿堆积与沉积矿体剖面

Fig. 2 Geological profile of accumulated and sedimentary ore in Fusui bauxite

3 实验结果

3.1 矿石特征

区内原生铝土矿层根据颜色可划分为上下两层: 上部红色矿层连续发育, 在所有钻孔中均有; 下部灰白色矿层间断发育, 仅在部分钻孔中发现, 二者呈渐变过渡。本次所采集矿石中, C1~C4 均采自原生矿层上部的红色矿层中, 代表成岩期后经过改造的矿体, C1 具结核状结构(见图 3(a)); C2、C4 具豆鲕状结构, C3 具碎屑状结构(见图 3(b)); C5 采自原生矿层底部, 为灰白色豆鲕状矿石(见图 3(c)), 代表了未经后期改造的沉积矿层; D1、D2 是堆积阶段的代表, 呈红色, 具碎屑状结构、结核状结构。尽管矿石颜色、结构各异, 但矿物组成比较一致。硬水铝石、高岭石是矿石中的主要矿物, 其次为勃姆石、赤铁矿、锐钛矿, C1 中含有叶腊石、伊利石等, C5 中含有鲕绿泥石及黄铁矿(见图 3(d)), D1、D2 均不含勃姆石。部分矿物 X 衍射分析结果见图 4, 半定量结果见表 1。

3.2 氢氧同位素特征

一水硬铝石、高岭石的氢氧同位素组成见表 2。本区铝土矿石中一水硬铝石的 δ¹⁸O 值为 0.95‰~1.98‰, δD 值为-6.5‰~-7.94‰; 其中沉积型矿石(C1~C5)的 δ¹⁸O、δD 值均较堆积型矿石(D1~D2)稍重, 高岭石的 δ¹⁸O、δD 值也显示出相似规律。受大气降水影响越多, δ¹⁸O 值及 δD 值越轻^[18]。堆积型矿石赋存于地表第四系红土层中, 由沉积型矿石风化淋滤形成, 因此, 矿物中的 δ¹⁸O、δD 值表现出变轻的趋势。

4 分析与讨论

4.1 矿物指示

本区沉积矿石中普遍存在的勃姆石, 在堆积矿石中未见, 反映勃姆石在后期堆积改造过程中已完全转变为硬水铝石。沉积矿石中高岭石的含量远高于堆积矿石, 反映堆积改造过程中高岭石会脱硅向硬水铝石转变。样品 C3 中高岭石含量远高于其他矿石, 在 XRD 谱上高岭石(001)与(002)晶面之间的 6 条衍射峰大致分开, 仅(1̄11)和(1̄11)两峰重叠, 但各峰强度低, Hinckley 指数为 0.56, 属于较无序高岭石。无序高岭石一般有两种成因: 沉积成因(球粘土)与残积成因(高岭土), 二者都形成于常温常压下, 前者颗粒细小^[19]。

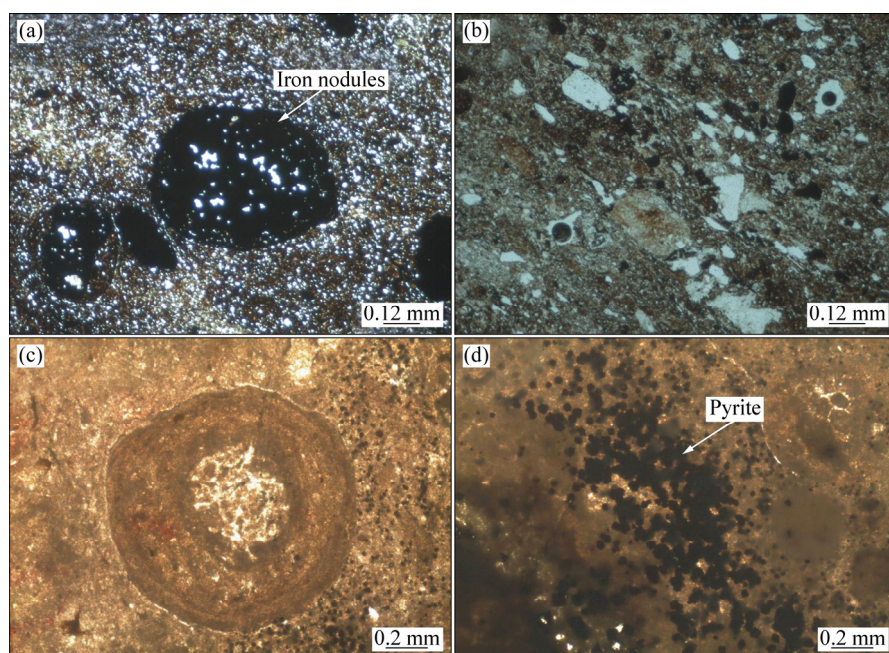


图3 扶绥铝土矿石的显微特征

Fig. 3 Micrographs of bauxite in Fusui bauxite: (a) Iron nodules; (b) Clastic texture; (c) Oolitic texture; (d) Fine grained pyrite

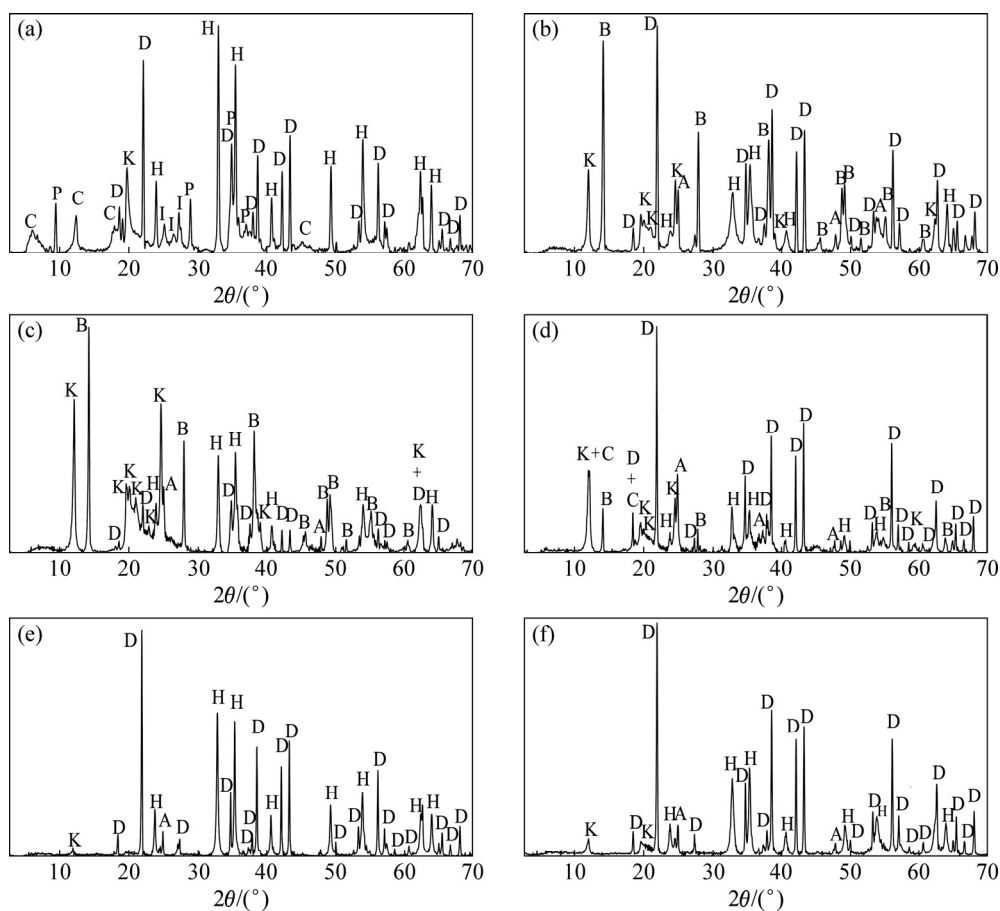


图4 铝土矿石中部分矿物的XRD谱

Fig. 4 XRD patterns of some minerals in bauxite ores (D—Diaspore; H—Hematite; K—Kaolinite; B—Boehmite; C—Chlorite; P—Pyrophyllite; I—Illite; A—Anatase): (a) C1; (b) C2; (c) C3; (d) C5; (e) D1; (f) D2

表 1 扶绥地区铝土矿(岩)样品 XRD 半定量结果

Table 1 Semi-quantitative XRD results of bauxite in Fusui bauxite

Sample	Mass fraction/%							
	Diaspore	Kaolinite	Boehmite	Hematite	Anatase	Chlorite	Pyrophyllite	Illite
C1	35.1	8.0	—	10.6	—	4.2	21.5	20.6
C2	47.5	23.6	20.1	5.1	3.7	—	—	—
C3	13.5	49.3	24.3	7.6	5.3	—	—	—
C4	20.7	26.9	37.8	10	4.6	—	—	—
C5	52.1	17	4.1	4.3	5.3	17.3	—	—
D1	70.8	6.2	—	19.8	3.2	—	—	—
D2	67.5	14.9	—	12.7	4.9	—	—	—

表 2 扶绥地区一水硬铝石及高岭石氢氧同位素组成

Table 2 H-O isotope compositions of diaspore and kaolinite

Sample	Ore types	Main mineral	$\delta^{18}\text{O}/10^{-3}$	$\delta\text{D}/10^{-3}$
C1	Sedimentary	Diaspore	19.8	-65.0
C2	Sedimentary	Diaspore	10.1	-75.4
C3	Sedimentary	Diaspore	9.5	-69.0
C4	Sedimentary	Diaspore	14.8	-79.4
C5	Sedimentary	Diaspore	12.7	-76.0
D1	Accumulated	Diaspore	11.4	-80.2
D2	Accumulated	Diaspore	12.1	-81.6
C1	Sedimentary	Kaolinite	18.9	-70.4
C3	Sedimentary	Kaolinite	16.2	-89.7
C4	Sedimentary	Kaolinite	17.2	-80.6
C5	Sedimentary	Kaolinite	14.7	-82.1
D1	Accumulated	Kaolinite	13.0	-89.2
D2	Accumulated	Kaolinite	13.9	-87.6

而 C3 中高岭石多呈碎屑状集合体产出, 属于残积成因。一般认为, 高岭石为风化程度很高的矿物, 形成在酸性介质环境中, 主要出现在低纬度温暖潮湿的区域, 反映湿热气候^[20]。样品 C5 中发育大量硬水铝石及鲕绿泥石, 是沉积矿体中二者含量最高的矿石。硬水铝石—鲕绿泥石组合形成于还原条件下的弱碱性介质中(见图 5^[21])。矿石中黄铁矿以高 S 低 Fe 为特征, S 含量远高于 Fe, 且镍钴质量比普遍小于 1, 属沉积成因^[22], 也印证了样品 C5 形成于缺氧环境中。样品 C2 中未见有绿泥石, 相对样品 C5, 其赤铁矿、高岭石、勃姆石含量显著提高, 类似的情况在 C4 也可见到。勃姆石与赤铁矿在弱酸性的介质中在弱氧化的 Eh 值条件下形成(见图 4), 因此, 反映本区沉积矿体沉积环境发生了缺氧—富氧的转变。在此过程中, 绿泥石发生溶解, 转变为高岭石和勃姆石, 其晶格间的二价

铁被氧化促进了赤铁矿的形成。样品 C1 含有伊利石及少量绿泥石, 伊利石和绿泥石是在气温低、淋滤作用不强的弱碱性介质环境中形成的, 它们反映的是干冷的气候条件^[20], 而叶蜡石的出现则可能反映局部热液的存在。局部热液促使勃姆石向一水硬铝石转化, 可能是本样品缺失勃姆石的主要原因。样品 C1 的特殊性一方面反映了本区铝土矿形成环境的不均一性, 另一方面显示铝土矿的形成过程经历了湿热—干冷气候的交替变化。

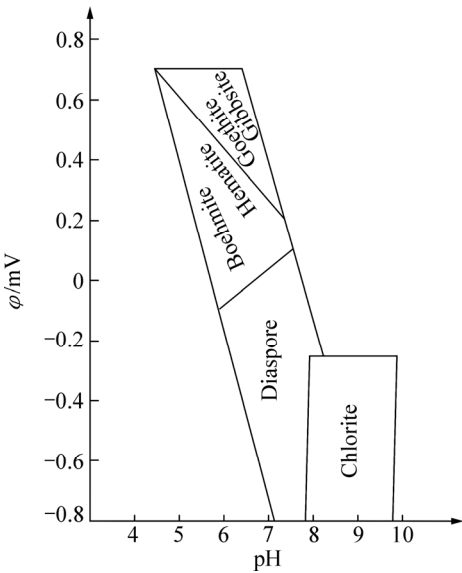


图 5 铝、铁矿物共生的 ϕ -pH 函数图^[21]
Fig. 5 ϕ -pH of Al, Fe minerals paragenesis^[21]

4.2 H-O 同位素

将扶绥地区铝土矿不同类型矿石氢氧同位素实测数据投入硬水铝石 $\delta^{18}\text{O}$ - δD 坐标图(见图 6^[23])。各实测点均落在硬水铝石风化成因线^[18]附近, 并与黔北、黔中铝土矿氢氧同位素变化范围及平均值投点基本一

致,而离华北地台上的山东、山西、豫西等铝土矿较远,与近代钙红土风化三水铝石投点有较好的协调性,而与新生代玄武岩近代风化红土型铝土矿三水铝石的协调性较差。

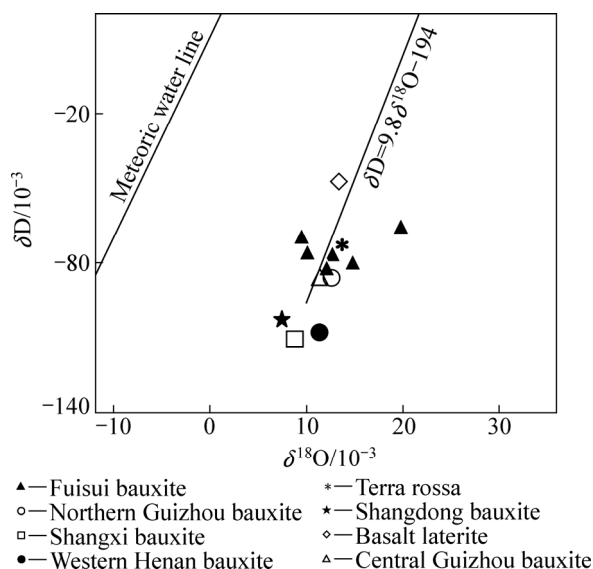


图6 广西扶绥地区一水硬铝石 $\delta^{18}\text{O}$ - δD 图解^[23]

Fig. 6 δD - $\delta^{18}\text{O}$ correlation diagram of diaspore in Fusui bauxite^[23]

据前人资料统计,红土型铝土矿铝矿物 $\delta^{18}\text{O}$ 的变化范围为 0.82‰~1.3‰^[18],古风化壳型铝土矿床中铝土矿物 $\delta^{18}\text{O}$ 为 0.96‰~1.21‰^[23],海相化学沉积铝土矿铝矿物的 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 2.3‰~3.3‰^[24]。本区 7 个铝土矿一水硬铝石 $\delta^{18}\text{O}$ 的测定值介于 0.95‰~1.98‰之间,平均 1.29‰,与红土型及古风化壳型铝土矿床的铝土矿物的 $\delta^{18}\text{O}$ 值基本相同。反映其可能来自于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 同质多象变体的脱水,因此,其有可能继承了部分母体的结构氧^[25]。

由于缺少硬水铝石- H_2O 体系的氢氧同位素分馏曲线或方程,因此,采用高岭石的同位素组成来推测铝土矿的形成温度。将本次高岭石实测数据投于 $\delta^{18}\text{O}$ - δD 图(见图 7^[26])上,可以推算样品 C1、C3、C4 的温度大概为 18℃,C5、D1、D2 的温度大概为 33℃。反映矿床从沉积-沉积期后-堆积阶段,温度经历了高-低-高的变化。沉积与沉积期后矿石的形成温度与二叠末期-中三叠世海水温度一致,说明本区沉积铝土矿的形成正是对二叠-三叠纪全球气候变化的响应。

4.3 成因探讨

从三水铝石、勃姆石、硬水铝石的热力学数据^[27]来看,在常温常压下,三水铝石的标准生成自由能

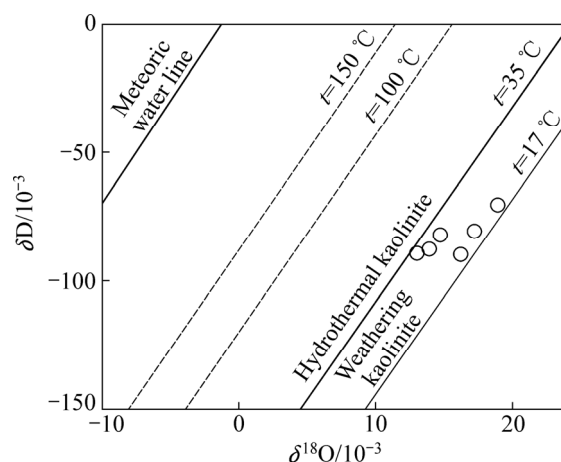


图7 广西扶绥地区高岭石 $\delta^{18}\text{O}$ - δD 图解^[26]

Fig. 7 δD - $\delta^{18}\text{O}$ correlation diagram of kaolinite in Fusui bauxite^[26]

(-1155.05 kJ/mol)最低,是三者中最稳定的矿物,其转变为一水铝石的过程是吸收能量的过程,因此不能自发进行。刘学飞等^[28]认为接近标准值、杂质少的硬水铝石为变质成因,含杂质多的硬水铝石为简单成岩成因,对比豫西简单成岩成因硬水铝石(Al_2O_3 83.27%~84.11%)^[28]与土耳其 Ibirdağı 矿床变质成因硬水铝石的化学成分(Al_2O_3 82.56%~83.42%)^[29],二者差异不大,均含有少量甚至微量 SiO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 等杂质,因此,硬水铝石的化学成分是否可以作为成因的判断依据仍有待商榷。且本区硬水铝石的化学成分接近土耳其 Ibirdağı 矿床的变质一水硬铝石,而与中国北部典型沉积型一水硬铝石(Al_2O_3 75.50%~80.77%)^[30]差别很大。矿物实验学表明^[31],到 300℃时,三水铝石与勃姆石才开始向一水硬铝石转化。H、O 同位素地质温度计显示,本区矿石 C5、D1、D2 的形成温度明显高于矿石 C3、C4,但远达不到相变为硬水铝石所需的温度,而当构造活动存在时,勃姆石向硬水铝石的转化温度则会大大降低^[22]。

矿区位于桂西地区南部,桂西地区位于华南板块西南缘,介于华南、印支和思茅地块三者交界的南盘江地区^[32]。杨宗永^[33]、ZHONG 等^[34]分别在研究南盘江盆地三叠系和广西蓬莱滩二叠系碎屑锆石年龄谱时,认为在华南板块的西南部可能存在一个中晚二叠世的古特提斯岩浆弧;QIN 等^[35]认为桂西在晚古生代属于大陆边缘裂谷局限洋盆或弧后、弧间洋盆,很可能是古特提斯东延最终的缝合带。而这一时期正好与扶绥原生铝土矿的年龄相符,因此,认为成岩时期三水铝石或勃姆石向硬水铝石的转换与古特提斯的俯冲作用有密切关系。而堆积阶段硬水铝石的形成则与印

支运动及后来的表生喀斯特化作用密切相关。

在中晚二叠世—晚二叠末期, 峨眉山地幔大火山岩省进入主要喷发期(260 Ma)^[36], 造成地壳上隆, 拉开了晚二叠世生物大灭绝的序幕。此时, 华南地区气候温暖潮湿^[37], 本区茅口组灰岩抬升露出地表, 接受风化剥蚀, 风化产物为高岭石、三水铝石等。

在晚二叠末期—早三叠初期, 峨眉山玄武岩活动接近尾声, 西伯利亚火山作用持续进行, 古亚洲洋、古特提斯洋闭合^[38], 泛大陆聚合进入全盛时期, 全球性的海退发生, 大气中 CO₂ 浓度急剧升高, 海水温度也随之大幅度抬升, 达到 35 °C^[39]。随后, 迅速的海侵与温室气候相结合, 形成分层、缺氧的海洋^[14], 大规模生物大灭绝事件发生。本区所处的桂西南东部地区受特提斯洋俯冲的影响较大^[40], 大洋盆的关闭会伴随着洋壳俯冲削减作用在大陆边缘产生与俯冲有关的洋盆及岩浆作用。存在于扶绥地区二叠系—三叠系的界面附近粘土岩层具有较明显的火山岩碎屑结构和沉凝灰构造, 岩石地球化学研究显示其具有钙碱性中酸性火山岩的特征, 为大陆边缘沉积环境。粘土岩层中自形程度较高的火山成因锆石激光剥蚀法 U-Pb 同位素测年龄为(254.7±3.7) Ma^[41], 表明本区二叠纪—三叠纪之交存在着火山活动。这意味二叠纪末—三叠纪初本区可能存在广泛火山活动, 为三水铝石、勃姆石转化成一水硬铝石提供了足够的动能和热能。此阶段为铝土矿沉积成岩阶段, 在缺氧的海洋环境中, 三水铝石向一水硬铝石转变, 高岭石向绿泥石转变, 黄铁矿也在此阶段形成。

早三叠—中三叠世, 矿床进入成岩后期阶段, 此时全球海水温度逐渐下降, 回落至正常温度(25 °C)^[42], 生物逐步进入复苏阶段, 海洋环境由缺氧转变为富氧。铝土矿中黄铁矿、绿泥石发生分解, 形成赤铁矿及高岭石, 同时[SO₄]²⁻的释放也为硬水铝石转变为勃姆石提供必要条件。受巨型季风的影响, 低纬度地区出现干旱—潮湿交替的气候特征^[43], 矿床中出现伊利石与高岭石共生的现象。

进入三叠末期, 南盘江区域主体受印支运动影响进入陆内演化阶段, 并且以隆升—剥蚀作用为主^[44], 陆内造山运动形成褶皱及次级断裂构造。古近纪—第四纪, 铝土矿进入堆积阶段, 发育于背斜构造中的原生铝土矿层接受表生喀斯特化改造, 大气降水在对石灰岩的淋滤过程中释放热量, 形成温度较高的地下水, 为勃姆石转变为硬水铝石及硬水铝石的重结晶提供必要的热能。

5 结论

1) 硬水铝石、高岭石是扶绥铝土矿石中的主要矿物, 其次为勃姆石、赤铁矿、锐钛矿等。原生沉积矿石中出现绿泥石、黄铁矿等, 少数矿石中含有伊利石、叶蜡石。堆积矿石中均不含勃姆石。

2) 一水硬铝石的氢氧同位素组成与钙红土三水铝石有较好的协调性, 且同时显示了“风化壳”及“红土”的特点, 反映其对三水铝石的继承性。

3) 矿床形成温度与二叠末期—中三叠世海水温度一致, 说明本区沉积铝土矿的形成正是对二叠—三叠纪全球气候变化的响应。

4) 成岩时期三水铝石或勃姆石向硬水铝石的转换与古特提斯的俯冲作用有关的火山活动有密切关系; 堆积阶段硬水铝石的形成与印支运动及后来的表生喀斯特化作用密切相关。

REFERENCES

- [1] LIU Xue-fei, WANG Qing-fei, DENG Jun, ZHANG Qi-zuan, SUN Si-lei, MENG Jian-yin. Mineralogical and geochemical investigations of the Dajia Salento-type bauxite deposits, western Guangxi, China[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2010, 105(3): 137–152.
- [2] WANG Qing-fei, DENG Jun, LIU Xue-fei, ZHANG Qi-zuan, SUN Si-lei, JIANG Cheng-zhu, ZHOU Fang. Discovery of the REE minerals and its geological significance in the Quyang bauxite deposit, west Guangxi, China[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2010, 39(6): 701–712.
- [3] 俞 缙, 李普涛, 于航波. 靖西三合铝土矿微量元素地球化学特征与成矿环境研究[J]. 河南理工大学学报(自然科学版), 2009, 28(3): 289–293.
YU Jin, LI Pu-tao, YU Hang-bo. Analysis on trace-element geochemical characteristics and ore-forming environment of bauxite mine in Sanhe town of Jingxi county[J]. Journal of Henan Polytechnic University(Natural Science), 2009, 28(3): 289–293.
- [4] 戴塔根, 龙永珍, 张起钻, 胡 斌. 桂西铝多金属矿床地质地球化学特征与成矿机理[J]. 地球科学与环境学报, 2007, 29(4): 345–350.
DAI Ta-gen, LONG Yong-zhen, ZHANG Qi-zuan, HU Bin. Geological and geochemical characteristics and metallogenic mechanism of aluminum multi-metal deposits in western Guangxi[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2007, 29(4): 345–350.
- [5] 祝瑞勤. 广西平果岩溶型铝土矿地质地貌环境与成矿机制研

- 究[D]. 长沙: 中南大学, 2012: 1-177.
- ZHU Rui-qin. The study on geologic-landform environment and metallogenic mechanism of karst type bauxite in Pingguo, Guangxi[D]. Changsha: Central South University, 2012: 1-177.
- [6] 林 宇, 吕 勇, 山克强. 桂西念宾铝土矿稀土元素地球化学特征及物质来源分析[J]. 地质与勘探, 2014, 50(1): 58-66.
- LIN Yu, LÜ Yong, SHAN Ke-qiang. REE geochemical characteristics and material source of the Nianyin bauxite deposit in Jinxi county, western Guangxi Province[J]. Geology and Exploration, 2014, 50(1): 58-66.
- [7] DENG Jun, WANG Qing-fei, YANG Shu-juan, LIU Xue-fei, ZHANG Qi-zuan, YANG Li-qiang, YANG Yue-heng. Genetic relationship between the Emeishan plume and the bauxite deposits in Western Guangxi, China: Constraints from U-Pb and Lu-Hf isotopes of the detrital zircons in bauxite ores[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2010, 37(5): 412-424.
- [8] 侯莹铃, 何 斌, 钟玉婷. 桂西二叠系喀斯特型铝土矿成矿物质来源的新认识: 来自合山组碎屑岩地球化学证据[J]. 大地构造与成矿学, 2014, 38(1): 181-196.
- HOU Ying-ling, HE Bin, ZHONG Yu-ting. New perspective on provenance of the Permian karstic bauxite in the western Guangxi: geochemical evidence of clastic rocks of the Heshan formation[J]. Geotectonica et Metallogenia, 2014, 38(1): 181-196.
- [9] 赵俊彩. 桂西第四纪喀斯特地貌与堆积型铝土矿分布规律[D]. 北京: 中国地质大学, 2013: 1-114.
- ZHAO Jun-cai. Quaternary karst landform and accumulative bauxite distribution rule in Western Guangxi[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2013: 1-114.
- [10] WEI Xiao, JI Hong-bing, LI Dao-jing, ZHANG Feng-lei, WANG Shi-jie. Material source analysis and element geochemical research about two types of representative bauxite deposits and terra rossa in Western Guangxi, Southern China[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2013, 133: 68-87.
- [11] 蔡书慧, 刘学飞, 孟健寅, 孙思磊. 桂西田阳堆积型铝土矿矿物学及地球化学[J]. 地质与勘探, 2012, 48(3): 460-470.
- CAI Shu-hui, LIU Xue-fei, MENG Jian-yin, SUN Si-lei. Mineralogy and geochemistry of the Tianyang accumulation-type bauxite in western Guangxi Province[J]. Geology and Exploration, 2012, 48(3): 460-470.
- [12] 曹信禹. 试论广西原生铝土矿的成因[R]. 桂林: 桂林工学院, 1986.
- CAO Xin-yu. On the genesis of raw bauxite in Guangxi[R]. Guilin: Guilin University of Technology, 1986.
- [13] 陈国达, 杨心宜. 活化构造成矿学[M]. 长沙: 湖南教育出版社, 2003: 1-172.
- CHEN Guo-da, YANG Xin-yi. Activated tectonometallogeny [M]. Changsha: Hunan Education Press, 2003: 1-172.
- [14] 殷鸿福, 宋海军. 古、中生代之交生物大灭绝与泛大陆聚合[J]. 中国科学: 地球科学, 2013, 56(10): 1539-1552.
- YIN Hong-fu, SONG Hai-jun. Mass extinction and Pangea integration during the Paleozoic-Mesozoic transition[J]. Science China: Earth Sciences, 2013, 56(10): 1539-1552.
- [15] 李朋武, 高 锐, 管 烨, 李秋生. 古亚洲洋和古特提斯洋的闭合时代—论二叠纪末生物灭绝事件的构造起因[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2009, 39(3): 521-527.
- LI Peng-wu, GAO Rui, GAUN Ye, LI Qiu-sheng. The closure time of the Paleo Asian Ocean and the Paleo Tethys Ocean: implication for the tectonic cause of the End Permian mass extinction[J]. Journal of Jilin University(Earth Science Edition), 2009, 39(3): 521-527.
- [16] 朱 江, 张招崇. 大火成岩省与二叠纪两次生物灭绝关系研究进展[J]. 地质论评, 2013, 59(1): 137-148.
- ZHU Jiang, ZHANG Zhao-chong. The link between large igneous provinces and the two mass extinctions in Permian: review of recent progress[J]. Geological Review, 2013, 59(1): 137-148.
- [17] 余文超, 张启连, 杜远生, 陈 粤, 梁裕平. 广西扶绥第四系萨伦托型铝土矿淋滤成矿过程[J]. 大地构造与成矿学, 2014, 38(3): 621-634.
- YU Wen-chao, ZHANG Qi-lian, DU Yuan-sheng, CHEN Yue, LIANG Yu-ping. Leaching-metallogenic process of Quaternary Salento-type bauxite in Fusui Area, Guangxi [J]. Geotectonica et Metallogenia, 2014, 38(3): 621-634.
- [18] 廖士范, 梁同荣. 中国铝土矿地质学[M]. 贵阳: 贵州科技出版社, 1991: 1-288.
- LIAO Shi-fang, LIANG Tong-rong. Bauxite geology of China[M]. Guiyang: Guizhou Science and Technology Press, 1991: 1-288.
- [19] 刘长龄. 论高岭石粘土和铝土矿研究的新进展[J]. 沉积学报, 2005, 23(3): 467-474.
- LIU Chang-ling. Recent progress in study on kaolinite clay and bauxite[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2005, 23(3): 467-474.
- [20] 孙庆峰, COLIN C, 陈发虎, 张家武. 气候环境变化研究中影响粘土矿物形成及其丰度因素的讨论[J]. 岩石矿物学杂志, 2011, 30(2): 291-300.
- SUN Qing-feng, COLIN C, CHEN Fa-hu, ZHANG Jia-wu. A discussion on the factors affecting formation and quantity of clay minerals in climatic and environmental researches[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2011, 30(2): 291-300.
- [21] BÁRDOSY G. Karst bauxites. Bauxite deposits on carbonate rock[M]. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 1982: 1-244.
- [22] 李洁兰, 戴塔根, 柳 杨, 杜高峰. 广西扶绥地区喀斯特型铝土矿矿物学特征及其成因意义[J]. 矿物岩石, 2015, 35(3): 101-109.
- LI Jie-lan, DAI Ta-gen, YANG Liu, DU Gao-feng. Mineralogical characteristics of karstic bauxite in Fusui, Guangxi province and its origin significance[J]. J Mineral Petrol, 2015, 35(3): 101-109.

- [23] 陈平, 柴东浩. 山西地块石炭纪铝土矿沉积地球化学研究[M]. 太原: 山西科学技术出版社, 1997: 1–205.
CHENG Ping, CHAI Dong-hao. Sedimentary geochemistry of carboniferous bauxite deposits in Shanxi Massif[M]. Taiyuan: Shanxi Science and Technology Publishing House, 1997: 1–205.
- [24] 刘巽锋. 论黔北铝土矿的古喀斯特-红土型成因[J]. 地质学报, 1990(3): 238–247, 279.
LIU Xun-feng. Palaeokarst-lateritic origin of bauxite in northern Guizhou[J]. Acta Geologica Sinica, 1990(3): 238–247, 279.
- [25] 郑永飞, 徐宝龙, 周根陶. 氢氧化物族矿物的氧同位素分馏[J]. 地球化学, 1998, 27(2): 141–152.
ZHENG Yong-fei, XU Bao-long, ZHOU Gen-tao. Oxygen isotope fractionation in hydroxide minerals[J]. Geochimica, 1998, 27(2): 141–152.
- [26] 徐步台, 邵益生. 浙江高岭土矿床中氢氧同位素的研究[J]. 地质科学, 1986(1): 90–96.
XU Bu-tai, SHAO Yi-sheng. The study on hydrogen and oxygen isotopes of kaolin deposits in Zhejiang Province[J]. Chinese Journal of Geology, 1986(1): 90–96.
- [27] 陈启元, 曾文明, 张平民, 顾松青, 杨冠群, 周辉放, 尹中林. 几种铝化合物的热力学性质[J]. 金属学报, 1996, 32(1): 6–14.
CHEN Qi-yuan, ZENG Wen-ming, ZHANG Ping-min, GU Song-qing, YANG Guan-qun, ZHOU Hui-fang, YIN Zhong-lin. Thermodynamic properties of some aluminum compounds[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1996, 32(1): 6–14.
- [28] 刘学飞, 王庆飞, 李中明, 冯跃文, 蔡书慧, 康微, 王佳奇, 江露露. 河南铝土矿物成因及其演化序列[J]. 地质与勘探, 2012, 48(3): 449–459.
LIU Xue-fei, WANG Qing-fei, LI Zhong-ming, FENG Yue-wen, CAI Shu-hui, KANG Wei, WANG Jia-qi, JIANG Lu-lu. Mineral genesis and evolutionary sequence of the bauxite deposits in Henan Province[J]. Geology and Exploration, 2012, 48(3): 449–459.
- [29] HATİPOĞLU M, HELVAC C, CHAMBERLAIN S C, BABAL K H. Mineralogical characteristics of unusual “Anatolian” diaspore (zultanite) crystals from the İlbirdağı diasporite deposit, Turkey[J]. Journal of African Earth Sciences, 2010, 57(5): 525–541.
- [30] 王濮, 潘兆橐, 翁令宝. 系统矿物学(上册)[M]. 北京: 地质出版社, 1984: 1–596.
WANG Pu, PANG Zhao-lu, WENG Ling-bao. Systematic Mineralogy[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1984: 1–596.
- [31] 范法明. 华南三水型铝土矿成矿特征及其与豫西一水型铝土矿的对比[D]. 长沙: 中南工业大学, 1988: 1–136.
FAN Fa-ming. Metallogenic characteristics of gibbsite-type bauxite deposits in South China and compared with diaspora-type bauxite in Western Henan[D]. Changsha: Central South University of Technology, 1988: 1–136.
- [32] CAI Jian-xin, ZHANG Kai-jun. A new model for the Indochina and South China collision during the Late Permian to the Middle Triassic[J]. Tectonophysics, 2009, 467: 35–43.
- [33] 杨宗永, 何斌. 南盘江盆地中三叠统碎屑锆石地质年代学: 物源及其地质意义[J]. 大地构造与成矿学, 2012, 36(4): 581–596.
YANG Zong-yong, HE Bin. Geochronology of detrital zircons from the Middle Triassic sedimentary rocks in the Nanpanjiang Basin: provenance and its geological significance[J]. Geotectonica et Metallogenia, 2012, 36(4): 581–596.
- [34] ZHONG Yu-ting, HE Bin, XU Yi-gang. Mineralogy and geochemistry of claystones from the Guadalupian–Lopingian boundary at Penglaitan, South China: Insights into the pre-Lopingian geological events[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2013, 62: 438–462.
- [35] QIN Xiao-feng, WANG Zong-qi, ZHANG Ying-li, PAN Luo-zhong, HU Gui-ang, ZHOU Fu-sheng. Geochemistry of Permian mafic igneous rocks from the Napo-Qinzhou tectonic belt in southwest Guangxi, southwest China: Implications for arc-back arc basin magmatic evolution[J]. Acta Geologica Sinica(English Edition), 2012, 86(5): 1182–1199.
- [36] 朱江, 张招崇, 侯通, 康健丽. 贵州盘县峨眉山玄武岩系顶部凝灰岩 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 年龄: 对峨眉山大火成岩省与生物大规模灭绝关系的约束[J]. 岩石学报, 2011, 27(9): 2743–2751.
ZHU Jiang, ZHANG Zhao-chong, HOU Tong, KANG Jian-li. LA-ICP-MS zircon U-Pb geochronology of the tuffs on the uppermost of the Emeishan basalt succession in Panxian County, Guizhou Province: constraints on genetic link between Emeishan large igneous province and the mass extinction[J]. Acta Petrologica Sinica, 2011, 27(9): 2743–2751.
- [37] 颜佳新. 东特提斯地区二叠-三叠纪古气候特征及其古地理意义[J]. 地球科学, 1999, 24(1): 13–20.
YAN Jia-xin. Permian-Triassic paleoclimate of eastern Tethys and its paleogeographic implication[J]. Earth Science, 1999, 24(1): 13–20.
- [38] 李江海, 李维波, 王洪浩, 张华添, 毛翔. 晚古生代泛大陆聚合过程中板块碰撞的运动学分析[J]. 地质论评, 2013, 59(6): 1047–1059.
LI Jiang-hai, LI Wei-bo, WANG Hong-hao, ZHANG Hua-tian, MAO Xiang. Kinematic analysis of plate collision during the assembly of Pangea in Late Paleozoic[J]. Geological Review, 2013, 59(6): 1047–1059.
- [39] JOACHIMSKI M M, LAI Xu-long, SHEN Shu-zhong, JIANG Hai-shui, LUO Gen-ming, CHEN Bo, CHEN Jun, SUN Ya-dong. Climate warming in the latest Permian and the Permian-Triassic mass extinction[J]. Geology, 2012, 40(3): 195–198.
- [40] 刘希军, 时毓, 陈雪峰, 黄文龙, 郭琳, 廖帅, 吴伟男. 印支期古特提斯洋俯冲与峨眉山山地幔柱相互作用对桂西地区构造—岩浆作用的影响[C]//2014年中国地球科学联合学术年会—专题49: 华南大陆构造论文集. 北京: 中国地球物理学会.

- 华南大陆构造论文集, 2014: 2301–2304.
- LIU Xi-jun, SHI Yu, CHEN Xue-feng, HUANG Wen-long, GUO Lin, LIAO Shuai, WU Wei-nan. The impact of subduction of the Paleo-Tethys and the Emeishan mantle plume to tectonic-magmatism of western Guangxi[C]//Annual meeting of Chinese geoscience union–No.49: Symposium on the Tectonic Framework of the South China, Beijing: Chinese Geophysical Society, 2014: 2301–2304.
- [41] 赵天宇, 冯庆来, 刘 嵘, 周秋娥, 位 荀. 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[J]. 地质通报, 2013, 32(9): 1402–1409.
- ZHAO Tian-yu, FENG Qing-lai, LIU Rong, ZHOU Qiu-e, WEI Xun. Volcanics characteristics and LA-ICP-MS zircon U-Pb ages of clay rocks along Dongpan section of Guangxi[J]. Geological Bulletin of China, 2013, 32(9): 1402–1409.
- [42] 孙亚东. 华南古—中生代之交火山作用的古气候影响和生物多样性响应[D]. 武汉: 中国地质大学, 2013: 1–156.
- SUN Ya-dong. Coupling climatic and biodiversity changes with volcanisms during the Palaeozoic-Mesozoic upheavals in South China[D]. Wuhan: China university of Geosciences, 2013: 1–156.
- [43] 钱利军, 时志强, 欧莉华. 二叠纪–三叠纪古气候研究进展—泛大陆巨型季风气候: 形成、发展与衰退[J]. 海相油气地质, 2010, 15(3): 52–58.
- QIAN Li-jun, SHI Zhi-qiang, OU Li-hua. Research advances in Permian-Traissic paleoclimate: formation, development and decline of Pangaeon Megamonsoon[J]. Marine Origin Petroleum Geology, 2010, 15(3): 52–58.
- [44] 任立奎. 南盘江–十万山地区构造演化与成矿[D]. 北京: 中国地质大学, 2012: 1–167.
- REN Li-kui. Tectonic evolution and mineralization in Nanpanshan-Shiwanshan region[D]. Beijing: China university of Geosciences, 2012: 1–167.

Features and significance of H-O isotopes from Fusui Karst bauxite in Guangxi Province, China

DAI Ta-gen^{1,2}, LI Jie-lan^{1,2}

- (1. Key Laboratory of Metallogenic Prediction of Nonferrous Metals, Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083, China;
2. School of Geoscience and Info-Physics, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Fusui bauxite deposit is a typical Karst bauxite deposit, which is found in southwest of Guangxi Province. Based on the field survey, by the means of microscope, X-ray diffraction, hydrogen and oxygen isotope testing, the mineral intergrowth and H, O isotopes date were analyzed, and the changes of metallogenic environment and the genesis of diasporite were discussed. XRD and microscope observations show that the diasporite and kaolinite are the main minerals, and boehmite, hematite and anatase are the subordinate minerals. Chlorite and pyrite form during deposition stage. Pyrophyllite and illite form during post sedimentary stage. Boehmite is not obtained in accumulative bauxite. H, O isotopes data show that $\delta^{18}\text{O}$ of diasporite is at range of 0.95%–1.98%, and δD is between –6.5% and –7.94%; kaolinite $\delta^{18}\text{O}$ is 1.3%–1.89%, and δD is –7.04%– –8.97%. Mineral association indicates that the bauxite is deposited in anoxic environment, which experiences the oxidizing environment and alternation of arid and wet climates during post sedimentary stage. H–O isotopes composition of diasporite is coordinated with terra rossa, and have the characteristics of weathering crust and laterite, which indicates Fusui bauxite is transformed by terra rossa. H–O isotopes composition of kaolinite shows the temperatures of 33 °C in deposition and 18 °C in post deposition, which approximate sea water from the Late Permian to middle triassic. In conclusion, the transformation of gibbsite and boehmite to diasporite is related to the volcanic activity caused by subduction of the Tethys sea. The formation of the primary sedimentary bauxite is a response to global climate change in the Permian-Triassic. The formation of diasporite in accumulation ores are related to the indosinian movement and karstification.

Key words: diasporite; H-O isotopes; Karst bauxite; deposit

Foundation item: Project(1212011085411) supported by Special Items of Geological and Mineral Resources Investigation and Evaluation of China Geological Survey

Received date: 2015-06-09; **Accepted date:** 2016-04-22

Corresponding author: DAI Ta-gen; Tel: +86-13807311190; E-mail: dtg@csu.edu.cn

(编辑 龙怀中)