

黔中-渝南铝土矿含矿岩系稀土元素地球化学特征

刘 平, 廖友常, 韩忠华, 聂 坤

(贵州省地质矿产勘查开发局 106 地质大队, 贵州 遵义 563000)

[摘 要] 黔中-渝南成矿带内, 不同沉积环境形成的铝土矿含矿岩系, 其岩石组合与 REE 特征有着明显差别。各沉积区铝土矿、黏土岩的 $\sum Ce/\sum Y$ 均大于 1, 皆以轻稀土为主。修文沉积区铝土矿、黏土岩的 $\sum REE$ 含量最多, 重稀土相对含量最少, 息烽-遵义沉积区的则均次之, 黔北沉积区的铝土矿、黏土岩中 $\sum REE$ 含量最少, 重稀土相对含量最多。区内铝土矿特殊稀土(TSE)含量排序为 $Ho>Eu>Tb>Tm>Lu$, 黏土岩的 TSE 含量排序多为 $Eu>Ho>Tb>Tm>Lu$, 与国内外各时代页岩一致。这些特征均与下伏基底岩石有密切的成因联系。修文沉积区九架炉组铝土矿含矿岩系的母岩, 是寒武系碳酸盐岩与下奥陶统页岩、白云岩、灰岩; 息烽-遵义沉积区九架炉组铝土矿含矿岩系的母岩, 是下奥陶统页岩、白云岩和灰岩; 黔北沉积区大竹园组铝土矿含矿岩系的母岩, 则是下志留统页岩与上石炭统灰岩。各沉积区铝土矿、黏土岩 REE 特征与下伏母岩 REE 特征相似, 它们之间可能具有继承性规律, 因而可以追踪到铝土矿含矿岩系的物质来源。

[关键词] 稀土元素; 地球化学; 铝土矿; 含矿岩系; 黔中-渝南

[中图分类号] P618.45; P595 [文献标识码] A [文章编号] 1000-5943(2019)-01-0001-09

岩系的物质来源。

1 引言

稀土元素(REE)在国防工业、高科技工业中用途广泛, 是国家急需的重要矿产资源。鉴于稀土元素的特殊性, 对 REE 的研究, 还可为各种岩、矿石成因及成矿作用等, 提供重要的地球化学信息。故地质工作者常利用 REE 作为研究矿床成因的手段。

近年来, 随着铝土矿地质工作的进展, 多位学者对该区铝土矿 REE 作过较为深入的研究, 如陈代演等(1997), 叶霖等(2007), 汪小妹等(2013), 张莹华等(2013), 李沛刚等(2014), 韩忠华等(2016)。

笔者在参与黔中-渝南铝土矿地质勘查工作时, 曾与陈有能、刘文凯、朱成林等, 比较系统地收集了贵州境内主要矿床的铝土矿、黏土岩及下伏岩石地质副样, 送地质矿产部江西省中心实验室进行稀土元素测试分析, 本文主要以这些样品的测试成果为基础, 适当借用其他作者测试成果, 着重研究稀土元素区域分布特征, 探讨铝土矿含矿

2 地质概况

分布在黔中清镇、修文、贵阳, 向北经息烽、遵义、正安、道真、务川, 直至重庆武隆、南川、黔江一带的铝土矿床、点, 呈 NNE 向展布, 构成长约 450 km 的黔中-渝南铝土矿成矿带。据目前所知, 该成矿带内至少分布有 26 个大、中型铝土矿床, 其中包含清镇猫场和务川大竹园两个超大型矿床。黔中-渝南成矿带(以下简称成矿带)贵州境内铝土矿床、点相对集中在 5 个片区, 自南而北形成修文、息烽、遵义、正安、道真 5 个近东西向的铝土矿带。铝土矿含矿岩系(以下简称含矿岩系)分属于修文、息烽-遵义和黔北-渝南 3 个沉积区。修文和息烽-遵义两沉积区的含矿岩系, 形成于早石炭世大塘期早-中期, 岩石地层名为九架炉组(C_{2j}); 黔北-渝南沉积区的含矿岩系, 形成于晚石炭世马平期, 岩石地层名为大竹园组(C_{2d})。修文沉积区九架炉组, 假整合于寒武系碳酸盐岩侵蚀面之上。息烽-遵义沉积区(以下

[收稿日期] 2018-10-21 [修回日期] 2019-01-25

[作者简介] 刘平(1935—), 男, 高级工程师, 长期从事地质和矿产资源勘查工作。

简称息遵沉积区)的九架炉组,分别假整合于下奥陶统页岩、白云岩和灰岩之上。黔北-渝南沉积区(以下简称黔北沉积区)的大竹园组,分别假整合于下志留统韩家店群泥、页岩和(或)上石炭统黄龙组灰岩之上(刘平等,2012、2014、2016)。

九架炉组与大竹园组,按岩石组合,皆可分为两个岩性段。不论沉积时代如何,含矿岩系下段皆以铁质黏土岩、绿泥石岩、绿泥石黏土岩及赤铁矿、鲕绿泥石铁矿等为主,它们都是在近海湖泊群中的永久性低能浅水湖泊环境的沉积产物。不论沉积时代如何,含矿岩系上段皆以各种类型的铝土矿、铝土岩与黏土岩为主,碎屑结构甚为发育,它们都是在近海准平原(准溶原)内洪控冲洪积扇、洪控溶蚀洼地、洪控湖泊以及沼泽、泥炭沼泽等环境中沉积而成的。

含矿岩系的岩石类型,主要有:①铝质岩类: $Al_2O_3 \geq 40\%$, $A/S \geq 1.8$ 者为铝土矿,当其中 $Fe_2O_3 \geq 15\%$ 时,为高铁铝土矿; $TS \geq 0.8\%$ 者为高硫铝土矿, $TS > 8\%$ 时,称为硫铝矿。 $Al_2O_3 \geq 40\%$, $A/S < 1.8$ 者为铝土岩,当其中 $Fe_2O_3 \geq 15\%$ 时,称铝铁岩。②黏土岩类:主要有伊利石黏土岩、高岭石黏土岩、高岭石伊利石黏土岩等。③绿泥石岩类:有绿泥石岩、绿泥石黏土岩等。④炭质岩类:有炭质黏土岩、炭质铝土岩、炭质(或称高炭)铝土矿、煤等,⑤铁质岩类:主要有赤铁矿、鲕绿泥石铁矿、菱铁矿等。铁质岩全分布在下段,以修文沉积区最为发育。⑥硫铁矿类:以黄铁矿为主,白铁矿较少。当岩石中 $TS \geq 8$ 时,属硫铁矿体(层),此岩类多分布在上段。⑦碳酸盐岩:常见白云岩、石灰岩透镜体,主要分布在含矿岩系下段,上段较少;修文沉积区最多,其它沉积区较少(刘平等,2015)。

3 不同沉积环境稀土元素剖面特征

产于不同时代、不同沉积区,乃至不同矿带,不同矿区的铝土矿含矿岩系,因沉积环境不同,地层岩石组合各异,稀土元素含量及特征也有一定差别,现选择4个代表性剖面展示如下。

3.1 修文沉积区

修文沉积区位于成矿带南部,修文矿带的超大型规模的猫场矿区及其附近的含矿岩系,属下石炭统九架炉组(C_{1j}),分别假整合于中寒武统

高台组(E_{2g})、石冷水组(E_{2s})和中上寒武统娄山关群(E_{2-3ls})白云岩、石灰岩、白云质灰岩之上。含矿岩系下段(C_{1j}^1)为铁质黏土岩、绿泥石黏土岩夹赤铁矿层(体),一般厚3~6 m,系低能浅水湖泊沉积而成;含矿岩系上段(C_{1j}^2)以铝土矿、铝土岩为主,夹黏土岩,一般厚5~10 m。为洪控高能浅水湖泊沉积产物。含矿岩系之上为下石炭统上司组(C_{1s})泥灰岩和(或)摆佐组(C_{1b})白云岩等假整合覆盖。现以猫场矿区 ZK1313 钻孔5件样品为主,辅以相邻的长冲河矿区3件地表样品,共同组成的九架炉组 REE 综合剖面,列于表1。

3.2 息烽-遵义沉积区

息烽-遵义沉积区位于成矿带中部,包含息烽和遵义2个矿带。含矿岩系属下石炭统九架炉组(C_{1j}),分别假整合于下奥陶统桐梓组(O_1t)白云岩夹页岩、红花园组(O_1h)灰岩和湄潭组(O_1m)伊利石页岩之上。含矿岩系下段(C_{1j}^1)为铁质黏土岩和绿泥石黏土岩,赤铁矿层少见,一般厚2~5 m,亦为低能浅水湖泊沉积而成;含矿岩系上段(C_{1j}^2)为碎屑状的铝土矿、铝土岩与黏土岩,厚度变化较大,一般厚8~30 m,最厚118 m,皆为洪控溶蚀洼地沉积产物。现以遵义矿带仙人岩矿区(以 ZK1104、ZK1405 钻孔样为主)和后槽矿区(以 ZK901、ZK3053 钻孔样为主)含矿岩系及下伏岩石 REE 含量与特征参数列于表2、表3。

3.3 黔北沉积区

黔北沉积区位于成矿带北部,包含正安和道真2个矿带,含矿岩系属上石炭统大竹园组(C_2d),分别假整合于下志留统韩家店群(S_1hj)伊利石泥、页岩和(或)上石炭统黄龙组(C_2h)灰岩之上。正安矿带含矿岩系下伏黄龙组灰岩甚少,主要假整合于下志留统韩家店群伊利石泥、页岩之上。含矿岩系下段多为绿泥石黏土岩、绿泥石岩和铁质黏土岩,有少量赤铁矿和鲕绿泥石铁矿扁豆体,下段一般厚1~3 m,系低能浅水湖泊沉积而成;含矿岩系上段为碎屑状的铝土矿、铝土岩和黏土岩,一般厚2~6 m,系洪控高能浅水湖泊及洪控溶蚀洼地中的沉积产物。道真矿带矿床较多,且规模较大,现以大塘矿区地表样品为主,辅以少量大竹园矿区钻孔样品,其含矿岩系及下伏岩石 REE 含量与特征参数列于表4。

表 1 修文矿带猫场矿区九架炉组与下伏地层岩矿石 REE 含量及特征参数^①
Table 1 The REE content and characteristic parameters between Xiwen ore zone Maochang mine area Jiujialu group and underlying formation rock ore

地层代号	样号	岩矿石名称	%														×10 ⁻⁶									
			Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiS	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE	Σ(La-Nd)	Σ(Sm-Ho)	Σ(Er-Y)	
C ₁ ^b		浅灰、灰色白云岩																								
C ₂ ^{d2}	MH-3467	浅灰色半土状铝土矿	70.81	6.30	0.93	0.28	170.54	438.80	41.17	114.88	21.83	4.57	17.40	2.13	12.03	2.69	5.93	1.65	8.12	1.37	61.20	904.31	84.6	6.7	8.7	
	MH-3470	深灰色磷铝矿	53.71	2.79	19.23	14.35	279.69	499.04	74.73	233.75	51.55	9.91	35.18	4.54	22.12	4.64	9.99	2.70	13.20	2.15	89.76	1332.95	81.6	9.6	8.8	
C ₃ ^{d1}	-3473	绿泥石黏土岩(黄铁矿层)	36.97	20.76	17.86	13.73	204.65	337.85	55.73	168.89	42.46	9.96	42.56	7.11	38.30	8.08	16.34	3.62	18.21	2.80	206.30	1162.86	66.0	12.8	21.2	
	-3474	褐红色赤铁矿	6.14	5.32	55.91	0.27	19.31	35.84	5.10	23.93	6.27	1.95	10.13	1.62	7.57	1.66	3.24	0.50	3.51	0.62	48.39	169.64	1.20	49.6	33.2	
	H-6	紫红色赤铁矿	1.01	5.19	65.09	/	9.88	18.77	2.84	9.87	2.98	0.27	1.98	0.26	1.48	0.28	0.57	0.04	0.81	0.04	12.10	62.17	2.54	66.5	21.8	
	H-4	含伊利石绿泥石黏土岩	18.86	30.10	7.09	/	59.88	95.58	10.78	42.37	8.52	1.17	7.28	1.15	6.79	1.81	3.27	0.39	2.50	0.40	42.33	284.22	3.31	73.4	17.2	
C ₂ ^e	MH-3479	灰色细晶白云岩	1.90	3.27	1.74	0.17	4.83	8.02	0.87	4.13	1.00	0.26	1.09	0.23	1.00	0.27	0.58	0.16	0.42	0.09	4.69	27.64	2.22	64.6	21.5	
C ₂ ^e	H-2	紫灰色白云岩	2.52	2.76	4.56	/	1.72	21.19	2.82	8.59	1.81	0.22	1.75	0.26	1.56	0.84	0.88	0.14	0.75	0.14	10.28	61.95	2.19	64.8	23.0	

①表中 MH3467-3479 系笔者据贵州地调局 115 地质队猫场矿区 ZK1313 岩芯副样,由江西地调局岩矿测试中心分析。H2、H4、H6 系借用与猫场矿区相邻的长冲河矿区资料(据陈代演等,1997)。

表 2 遵义矿带仙人岩矿区九架炉组与下伏地层岩矿石 REE 含量及特征参数^①
Table 2 The REE content and characteristic parameters between Zunyi metallogenic belt Xianrean mining area Jiujialu group and underlying formation rock ore

地层代号	样号	岩矿石名称	%														×10 ⁻⁶											
			Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiS	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE	Σ(La-Nd)	Σ(Sm-Ho)	Σ(Er-Y)			
P ₂ ^d		深灰色厚层细晶灰岩																										
P ₂ ^d		黑色炭质页岩																										
C ₂ ^{d2}	HXY-1037	浅灰色半土状铝土矿	69.24	5.64	5.63	0.05	16.66	35.68	4.61	15.39	2.85	1.45	4.01	1.29	6.03	1.54	4.06	0.96	4.07	0.65	37.23	136.48	1.28	53.0	12.6	34.4		
	-201	紫灰色碎屑状铝土矿	65.34	6.28	10.89	0.01	156.43	219.81	22.28	44.12	7.30	1.45	6.18	1.24	6.40	1.55	3.52	1.09	4.44	0.75	32.59	489.15	7.47	86.4	4.9	8.7		
	-211	淡紫色高铁铝土矿	56.43	9.58	16.94	0.02	214.03	596.74	45.95	134.60	21.99	4.03	14.00	1.60	10.62	2.16	4.48	1.49	6.31	0.99	39.94	1098.93	12.47	90.2	5.0	4.8		
	-217	淡紫色高铁铝土矿	41.94	13.13	29.67	0.02	81.01	131.07	17.30	62.74	21.41	4.97	22.74	3.83	22.23	4.58	8.88	1.75	9.44	1.42	111.02	504.29	1.71	57.9	15.8	26.3		
C ₂ ^{d1}	-232	紫红色铁质黏土岩	25.64	37.02	21.03	0.02	74.64	157.75	22.07	73.25	19.90	4.28	16.88	2.47	12.41	2.81	5.91	1.49	6.28	1.02	74.98	476.14	2.83	68.8	12.4	18.8		
	-632	紫红色铁质黏土岩	33.20	37.01	15.51	0.03	118.16	181.41	21.71	66.40	10.85	2.08	7.33	1.13	4.29	0.87	2.13	0.38	1.82	0.32	12.13	431.01	13.18	89.9	6.2	3.9		
O ₁ ^m	XR-5	灰绿色伊利石页岩	32.10	42.31	8.80	0.03	101.40	208.00	24.32	74.25	12.39	2.20	7.29	1.20	4.68	0.99	2.46	0.51	2.00	0.34	14.59	456.62	12.41	89.3	6.3	4.4		
O ₁ ^h	-8	浅灰色生物屑灰岩	0.79	3.97	0.84	0.42	2.92	7.51	1.65	3.46	0.41	0.15	0.60	0.39	0.60	0.27	0.73	0.08	0.16	0.05	2.92	21.90	2.78	71.0	11.0	18.0		
O ₁ ^{h2}	-10	鸭蛋绿色伊利石页岩	25.59	49.24	6.79	0.07	65.35	130.20	14.92	53.00	12.67	3.83	11.12	1.68	7.21	1.52	3.72	0.90	3.34	0.61	34.50	344.57	4.33	76.5	11.0	12.5		
O ₁ ^{l1}	-11	灰色细晶白云岩	1.14	1.21	2.92	0.03	2.22	7.64	1.46	4.56	1.57	0.44	1.99	0.50	0.81	0.47	1.20	0.16	0.62	0.11	8.76	33.54	1.15	47.4	20.2	32.4		
O ₁ ^{l1}	HXY-240	灰色含泥质白云岩	3.24	6.86	6.74	0.01	8.77	15.96	2.47	8.32	2.28	0.57	2.51	0.45	2.08	0.52	1.08	0.30	0.90	0.17	10.78	57.16	2.04	62.1	14.7	23.2		

①据仙人岩矿区 ZK1304(HXY201-240)、ZK1415(XR5-11、HXY1037)及 ZK1104(HXY632)等有关资料综合编制。

表 3 遵义矿带后槽矿区九架炉组与下伏地层岩石 REE 含量及特征参数^①
Table 3 The REE content and characteristic parameters between Zunyi metallogenic belt Houcao mining area Jiujialu group and underlying formation rock ore

地层代号	样号	岩石名称	%														×10 ⁻⁶											
			Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiS	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE	ΣCe	Σ(La-M)	Σ(Sm-Ho)	Σ(Er-Y)		
P _{2f}		深灰色含燧石灰岩																										
P _{2l}		黑色炭质页岩																										
C _{10f} ²	HY1921	灰色碎屑状铝土矿	64.76	15.99	0.95	0.21	14.11	33.11	0.12	8.54	1.48	0.50	3.01	0.36	4.76	0.98	2.84	0.28	3.43	0.54	27.66	101.72	1.32	54.9	10.9	34.2		
	1924	浅灰色半土状铝土矿	74.38	5.61	1.06	0.42	98.06	180.73	13.32	40.45	5.89	1.24	5.48	0.51	5.76	1.21	3.50	0.67	4.17	0.68	33.09	394.96	6.17	84.3	5.1	10.6		
	1926	浅灰色黏土岩	39.60	41.94	0.87	0.10	78.21	149.80	13.28	36.87	4.33	0.84	3.28	0.09	2.60	0.45	1.05	0.26	1.81	0.31	11.22	304.34	13.48	91.4	3.8	4.8		
	2398	深灰色碎屑状铝土矿	64.73	15.68	1.27	0.26	128.80	277.60	25.23	53.21	7.02	1.37	6.09	0.94	5.90	1.26	3.88	0.88	4.40	0.70	25.67	542.95	9.92	89.3	4.2	6.5		
	2402	深灰色黏土岩	32.64	41.48	5.98	4.26	101.50	199.40	24.14	59.89	8.69	1.64	5.58	0.79	3.58	0.72	1.92	0.52	1.68	0.28	10.73	421.06	15.32	91.4	5.0	3.6		
	1929	黑色炭质黏土岩	35.92	42.55	4.41	1.32	80.08	138.40	14.96	29.88	3.25	0.77	3.27	0.66	2.52	0.59	1.69	0.46	1.41	0.26	9.57	287.77	13.09	91.5	3.8	4.7		
	2446	伊利石黏土岩(黄铁矿层)	28.46	45.95	21.37	17.14	80.43	156.30	13.60	37.12	5.93	1.18	4.40	0.21	2.86	0.50	1.30	0.32	2.03	0.34	10.09	316.61	13.36	90.8	4.8	4.4		
	2453	深灰色碎屑状硫酸铝矿	55.36	6.03	15.46	10.85	22.26	87.92	5.41	21.59	4.81	0.98	5.14	0.84	6.29	1.38	4.08	0.64	4.43	0.71	32.63	199.11	2.55	68.9	9.8	21.3		
O _{1f}	2604	黄色泥质白云岩	7.99	19.53	5.59	2.38	16.64	32.77	0.09	16.62	2.73	0.62	2.67	0.00	2.56	0.38	0.66	0.00	0.92	0.14	12.28	89.09	3.54	74.2	10.1	15.7		
E _{2-3fs}	2467	灰色细晶白云岩	2.40	4.41	0.77	0.47	4.63	5.14	0.00	7.04	0.00	0.22	0.50	0.00	0.65	0.087	0.00	0.00	0.23	0.53	3.20	22.23	3.28	75.6	6.6	17.8		

①表中后槽矿区 ZK901(HY2398~2467)与 ZK3033(HY1921~1929,2604)等有关资料综合编制。

表 4 道真矿带大塘矿区大竹园组与下伏地层岩石 REE 含量及特征参数^①

Table 4 The REE content and characteristic parameters between Daozhen metallogenic belt Datang mining area Dazhuyuan group and underlying formation rock ore

地层代号	样号	岩石名称	×10 ⁻⁶														Σ(REE)	Σ(La-Nd)	Σ(Sm-Ho)	Σ(Er-Y)							
			Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TS	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho					Er	Tm	Yb	Lu	Y		
P _{2f}		深灰色细晶灰岩	76.76	2.52	2.19	0.03	38.85	110.00	8.93	26.72	5.69	1.62	8.40	1.28	7.03	1.68	5.10	0.85	6.52	1.02	45.38	269.07	2.48	68.6	9.6	21.8	
P _{2j}		黑色炭质页岩	74.73	3.75	1.95	0.06	81.49	161.41	14.44	37.38	7.95	1.87	8.51	1.82	11.47	2.80	7.85	2.09	9.68	1.59	72.95	423.30	2.56	69.6	8.2	22.2	
C _{2d} ²	DLK-170	浅灰色半土状铝土矿	64.75	9.14	5.18	0.18	16.81	53.96	7.37	17.93	5.04	1.31	5.36	1.41	7.34	1.88	4.31	1.19	5.51	0.94	47.66	178.02	1.35	54.0	12.5	33.5	
	PK-5	灰色碎屑状铝土矿	63.33	1.41	8.98	6.77	25.22	87.27	3.08	9.32	2.10	0.59	3.22	0.55	3.59	0.79	2.54	0.39	2.62	0.41	22.93	164.63	3.44	75.9	6.6	17.5	
	DMY-145	碎屑状高铝铝土矿	41.34	36.60	4.05	2.56	15.37	31.12	3.82	14.87	3.23	0.75	3.69	0.77	5.64	1.27	3.83	0.57	3.78	0.56	34.72	123.99	1.26	52.6	12.4	35.0	
	DBY-741	深灰色铝土岩	27.46	22.25	34.33	1.64	67.51	147.60	14.54	51.30	7.29	1.02	7.17	1.30	10.04	2.33	7.84	1.22	8.30	1.24	71.60	400.30	2.60	70.2	7.3	22.5	
C _{2d} ¹	-316	墨绿色绿泥岩	1.40	0.95	2.27	0.03	9.31	14.69	3.62	18.81	7.64	1.96	10.45	1.73	8.73	1.69	3.58	0.40	2.01	0.28	48.94	133.84	0.72	34.7	24.1	41.2	
C _{2b}	IDG-14	浅灰色粗晶灰岩	25.64	45.18	11.41	0.01	53.99	105.86	12.07	38.79	8.32	1.86	7.88	1.41	6.77	1.52	3.80	0.58	3.46	0.56	37.02	283.89	3.51	74.2	9.8	16.0	
S _{1h}	ZZX-6	紫红色伊利石页岩																									

①表中大部分为道真矿带大塘矿区地表样品, DMV145、DBY741、DBY316 为大竹园矿区钻孔样品, 大竹园矿区样品据李润刚等(2014)文中表 5-1、表 6-1、表 7-1 有关资料合成。

表 5 黔中-渝南铝土矿、黏土岩稀土元素含量及特征参数

Table 5 The REE bauxite androcks in Central Guizhou - Southern chongqing

序号	样品/件	岩性	×10 ⁻⁶														ΣREE							
			Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TS	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho		Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣCe	ΣY
TR1	45	混合铝土矿 ^①	66.87	8.39	4.71	1.22	65.95	134.33	13.85	44.76	9.00	1.84	8.69	1.51	9.09	1.95	4.93	0.92	5.44	0.82	49.58	269.73	82.93	352.66
TR2	25	混合黏土岩 ^②	32.30	39.37	9.26	2.48	75.85	144.15	16.08	56.91	11.29	2.39	10.51	1.59	9.43	1.97	5.53	0.86	5.52	0.81	46.97	306.67	83.19	389.86

续表 5

ΣCe	Σ(La-Nd)	Σ(Sm-Ho)	Σ(Er-Y)	Y	(La/Sm) _N	(Gd/Yb) _N	δEu	δCe	高峰元素	次高峰元素	TSE 含量(×10 ⁻⁶)及顺序	ΣTSE 测定值	ΣTSE 占 ΣREE 的百分比(%)
3.25	73.4	9.1	17.5	14.06	4.58	0.98	0.69	0.89	Ce	La	Ho(1.95)>Eu(1.84)>Tb(1.51)>Tm(0.92)>Lu(0.82)	7.04	2.00
3.69	75.2	9.5	15.3	12.05	4.20	1.17	0.72	0.83	Ce	La	Eu(2.39)>Ho(1.97)>Tb(1.59)>Tm(0.86)>Lu(0.81)	7.62	1.95

①TR1 由 36 件低铁低硫铝土矿与 3 件高铝铝土矿(Fe₂O₃>15%)、6 件高硫铝土矿(TS>0.8%)混合而成;②TR2 由 18 件 TS<4.5%、Fe₂O₃<15%的黏土岩与 3 件 Fe₂O₃>15%、4 件 TS>8%的黏土岩混合而成。

4 铝土矿、黏土岩稀土元素分布特征

根据成矿带内各沉积区不同时代、不同类型的铝土矿与黏土岩,分别组成的45件混合铝土矿(TR1)和25件混合黏土岩(TR2),其REE平均含量及特征参数列于表5,可大致了解本区铝土矿与黏土岩中REE的总体特征。综合研究结果认为,成矿带内的铝土矿、黏土岩,具有以下共同特征和不同特征,分述如下。

4.1 共同特征

(1)修文、息烽-遵义和黔北-渝南3个沉积区内铝土矿、黏土岩的 $\Sigma Ce/\Sigma Y$ 均大于1,比值多为2-4,重稀土较少,均以轻稀土为主(表6)。

(2)同一类型铝土矿、黏土岩的轻、中、重稀土相比,重稀土 $[\Sigma(Er-Y)/\Sigma REE]$ 所占百分含量明显低于轻稀土 $[\Sigma(La-Nd)/\Sigma REE]$,而大于中稀土,其中钇(Y)含量占Er-Y含量的绝大部分。

(3) $(La/Sm)_N$ 反映了轻稀土之间的分馏程度,该值越大,轻稀土越富集。 $(Gd/Yb)_N$ 反映了重稀土之间的分馏程度,比值越小,重稀土富集程度越高。通过对比,本区铝土矿、黏土岩、赤铁矿、硫铁矿层及绝大部分下伏基底岩石,均属轻稀土富集型。

(4)除息遵沉积区高铁铝土矿 δCe 略显正异常外,所有铝土矿、黏土岩的 δCe 、 δEu 皆为负异常,且 δEu 均小于 δCe ,表明Eu亏损程度大于Ce。

(5)三个沉积区混合铝土矿、混合黏土岩的高峰元素皆为Ce,次高峰元素多为La(表6)。混合铝土矿与高铁低硫铝土矿中特殊稀土元素(以TSE表示)均以Ho含量最高,Lu含量最低,TSE排列顺序多为 $Ho>Eu>Tb>Tm>Lu$;特殊稀土元素总量(ΣTSE)占稀土元素总量(ΣREE)的百分比为1.36~3.07。45件混合铝土矿平均为2.00%。黏土岩的TSE,多以Eu含量最多,Lu含量最少,其排列顺序多为 $Eu>Ho>Tb>Tm>Lu$, ΣTSE 占 ΣREE 的百分比为1.28~2.59,25件混

合黏土岩平均为1.95%,略低于铝土矿的百分含量。黏土岩的TSE含量及顺序,与郭承基统计的国内、外各时代海相页岩的含量及顺序大体一致(郭承基,1985)。

刘英俊等(1985)指出,风化过程中,REE含量及组分取决于母岩的原始组分及风化的阶段性,在风化壳中,由于碱性阶段占优势,主要是轻镧元素(La-Nd)富集。在风化壳残余转变为黏土时,以中及轻镧元素的聚集为特征。本区铝土矿、黏土岩,都是其下伏母岩发生红土化、形成风化壳后,经短距离搬运再沉积而成的,因而保留了轻镧元素富集的特征。

4.2 不同特征

(1)无论是混合铝土矿(表6中序号2、3、4),还是高铁低硫的优质铝土矿(表6中序号5、6、7),以及混合黏土岩(表6中序号9、10、11),其稀土元素总量(ΣREE)都是以修文沉积区最高,息遵沉积区次之,黔北沉积区最低。息遵沉积区下段黏土岩的 ΣREE (表6序号13)大于上段黏土岩(表6序号12)的 ΣREE ;下段黏土岩的 $\Sigma(Er-Y)/\Sigma REE$ 也显著大于上段黏土岩(表6,图1),表明下段黏土岩中重稀土含量显著大于上段黏土岩。

(2)混合铝土矿或高铁低硫铝土矿,其 $\Sigma Ce/\Sigma Y$ 比值都是由修文沉积区向息遵、向黔北沉积区逐渐减少的,而 $\Sigma(Er-Y)/\Sigma REE$ 和 $Y/\Sigma REE$ 比值则是由南向北逐步增大的(表6,图1)。

(3)高铁低硫铝土矿的 $(Gd/Yb)_N$,自修文向息遵、向黔北沉积区是降低的(1.40→0.60→0.57),修文沉积区黏土岩的 $(Gd/Yb)_N$ 为1.13,息遵沉积区为1.55~1.83,黔北沉积区只0.93,表明REE中的重稀土含量自南而北是逐渐加大的。

(4)修文与息遵沉积区早石炭世高铁低硫铝土矿的次高峰元素都是La,而黔北晚石炭世同类型铝土矿次高峰元素是Y(表6),这与前述黔北沉积区 $\Sigma Ce/\Sigma Y$ 、 $(Gd/Yb)_N$ 比值较小, $\Sigma(Er-Y)/\Sigma REE$ 和 $Y/\Sigma REE$ 比值较大是一致的,说明黔北沉积区晚石炭世铝土矿中重稀土相对含量较高。

表 6 黔中-渝南成矿带铝土矿、黏土岩及下伏岩石 REE 特征参数对比

Table 6 Comparison Of REE Chayacteristic Parameters of bauxite, clay rock and underlying rock in the Central Guizhou-Southern Chong qing

序号	产地	地层代号	岩 性	样品/件	ΣREE E($\times 10^{-6}$)	$\frac{\Sigma Ce}{\Sigma Y}$	$\frac{\Sigma (Er-Y)}{\Sigma REE}$	$\frac{Y}{\Sigma REE}$	高峰元素	次高峰元素
1	黔中-渝南成矿带	C ₁₊₂	混合铝土矿 (TR1)	45	352.66	3.25	17.5	14.06	Ce	La
2	修文沉积区	C _{1j} ²	混合铝土矿	11	644.29	3.93	15.1	12.91	Ce	La
3	息烽-遵义沉积区	C _{1j} ²	混合铝土矿	20	295.54	3.34	17.2	13.52	Ce	La
4	黔北沉积区	C _{2d} ²	混合铝土矿	14	202.26	2.17	24.5	19.52	Ce	La
5	修文沉积区	C _{1j} ²	低铁低硫铝土矿	6	696.22	3.30	16.9	14.05	Ce	La
6	息烽-遵义沉积区	C _{1j} ²	低铁低硫铝土矿	13	277.62	3.18	18.4	14.25	Ce	La
7	黔北沉积区	C _{2d} ²	低铁低硫铝土矿	6	254.05	1.73	28.9	22.82	Ce	Y
8	黔中-渝南成矿带	C ₁₊₂	混合黏土岩 (TR2)	25	389.86	3.69	15.3	12.05	Ce	La
9	修文沉积区	C _{1j}	混合黏土岩	7	675.81	2.98	17.3	13.85	Ce	La
10	息烽-遵义沉积区	C _{1j}	混合黏土岩	9	305.27	6.23	9.6	7.82	Ce	La
11	黔北沉积区	C _{2d} ²	混合黏土岩	9	269.89	4.22	21.6	16.94	Ce	La
12	息烽-遵义沉积区	C _{1j} ²	黏土岩	5	361.36	7.46	8.1	6.45	Ce	La
13	息烽-遵义沉积区	C _{1j} ¹	黏土岩	4	386.59	3.91	15.0	12.28	Ce	La
14	息烽-遵义沉积区	O _{1m}	伊利石页岩	1	456.62	12.41	4.4	3.20	Ce	La
15	息烽-遵义沉积区	O _{1t}	伊利石页岩	5	386.52	6.49	7.1	5.05	Ce	La
16	黔北沉积区	S _{1hj}	伊利石页岩	4	253.49	3.81	15.1	12.19	Ce	La
17	息烽-遵义沉积区	O _{1h}	石灰岩	1	21.90	2.78	18.0	13.33	Ce	Nd
18	黔北沉积区	C _{2h}	石灰岩	2	86.20	0.77	40.8	36.02	Y	Nd
19	修文沉积区	Є ₂₋₃	白云岩	5	50.48	2.79	19.2	16.16	Ce	Y
20	息烽-遵义沉积区	O _{1t}	白云岩	4	41.18	2.18	20.5	15.95	Ce	Y

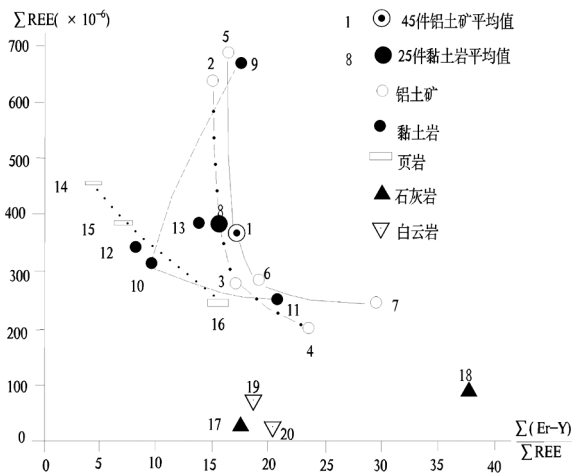


图 1 铝土矿、黏土岩及下伏岩石 ΣREE 与 $\frac{\Sigma (Er-Y)}{\Sigma REE}$ 关系图 (序号、岩性等与表 6 相同)

Fig. 1 Relation graph between the ΣREE and $\frac{\Sigma (Er-Y)}{\Sigma REE}$ of the bauxite clay rock and underlying rock (the number and lithology are the same as those of table 6)

上述早石炭世九架炉组铝土矿、黏土岩与晚石炭世大竹园组铝土矿、黏土岩的 REE 特征不同;同为九架炉组,息遵沉积区与修文沉积区铝土

矿、黏土岩的 REE 也各不相同。这种独有的时空特征,除与沉积环境有关外,可能主要还是与下伏母岩有关。

5 黔中-渝南成矿带铝土矿含矿岩系物质来源

归纳前述同异之处,可以看出,早石炭世九架炉组铝土矿、黏土岩是以轻稀土为主,重稀土含量相对较少, ΣREE 含量以修文沉积区为最多。黔北沉积区晚石炭世大竹园组铝土矿、黏土岩虽亦以轻稀土为主,但其中重稀土含量已显著增多,各区特征明显。以下分别探讨各沉积区铝土矿含矿岩系的物质来源。

(1) 修文沉积区九架炉组直接下伏基底地层为 ϵ_{2g} 、 ϵ_{2s} 、 ϵ_{2-3ls} 白云岩,这些白云岩的 $\frac{\Sigma (Er-Y)}{\Sigma REE}$ 和 $\frac{Y}{\Sigma REE}$ 平均比值分别为 19.2 和 16.16,均高于铝土矿和黏土岩; ϵ_{2-3} 白云岩的 $\frac{\Sigma Ce}{\Sigma Y}$ 为 2.79,均小于铝土矿的 3.93 和黏土岩的 2.98(表 6); ϵ_{2-3} 白云岩的次高峰元素是 Y,与

铝土矿、黏土岩的次高峰元素是 La 毫不相同。如果这些白云岩是修文沉积区九架炉组含矿岩系的成矿母岩,显然是有些牵强的。据黔中前石炭纪基岩地质图资料(高道德等,1992),在贵阳和修文的断块间,尚保留有下奥陶统桐梓组(O_1t)白云岩与伊利石页岩、红花园组(O_1h)灰岩和湄潭组(O_1m)伊利石页岩。据息遵沉积区 O_1t 、 O_1m 伊利石页岩的 ΣREE 含量和 $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$ 、 $(\text{Gd}/\text{Yb})_N$ 比值较高, $\Sigma(\text{Er}-\text{Y})/\Sigma\text{REE}$ 和 $\text{Y}/\Sigma\text{REE}$ 比值较低(表6)。因此,笔者认为修文沉积区九架炉组含矿岩系的成矿母岩,不纯粹是 ϵ_{2-3} 白云岩,而应包含有 O_1t 、 O_1h 、 O_1m 伊利石页岩、灰岩、白云岩。就是说,修文沉积区含矿岩系下伏 ϵ_{2-3} 白云岩与 O_1t 、 O_1h 、 O_1m 伊利石页岩、灰岩等,在红土化过程中,共同形成了含三水铝石的红土风化壳,为修文沉积区含矿岩系的沉积,提供了丰富的物源。

O_1m 伊利石页岩之所以重要,一是其分布较广,东至黄平、余庆,北至仁怀、遵义;二是该地层残留厚度较大,可达 290 m 左右,三是该组地层形成之后,随即发生了都匀运动(奥陶纪末)和广西运动(志留纪末),地壳隆升,长期暴露地表,具备形成风化壳的有利条件。 ϵ_{2-3} 与 O_1t 、 O_1h 、 O_1m 的白云岩、灰岩和伊利石页岩终于在湿热气候条件下,于早石炭世岩关期末,共同形成了含三水铝石的红土风化壳,成为修文沉积区九架炉组含矿岩系的物质来源。

(2) 息遵沉积区九架炉组含矿岩系的母岩,与修文沉积区不同。因该沉积区主要是 O_1m 伊利石页岩、 O_1t 白云岩、页岩和 O_1h 石灰岩。铝土矿中 $(\text{Er}-\text{Y})/\Sigma\text{REE}$ 较高,与其下 O_1t 白云岩 $(\text{Er}-\text{Y})/\Sigma\text{REE}$ 较高有关。 ϵ_{2-3} 白云岩仅见于深溶沟底部,可能未参与红土化作用。

(3) 黔北沉积区大竹园组低铁低硫铝土矿的 ΣREE 含量最低, $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$ 仅 1.73, $(\text{Gd}/\text{Yb})_N$ 只有 0.57, 而 $\Sigma(\text{Er}-\text{Y})/\Sigma\text{REE}$ 和 $\text{Y}/\Sigma\text{REE}$ 高达 28.90% 和 22.82%, 重稀土含量明显较高。大竹园组下伏 S_1hj 伊利石泥、页岩的 $\Sigma(\text{Er}-\text{Y})/\Sigma\text{REE}$ 和 $\text{Y}/\Sigma\text{REE}$ 平均比值分别为 15.1% 和 12.19%; 下伏 C_2h 灰岩的 $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$ 为 0.77, $\Sigma(\text{Er}-\text{Y})/\Sigma\text{REE}$ 和 $\text{Y}/\Sigma\text{REE}$ 平均比值分别高达 40.80% 和 36.02%, 且 C_2h 石灰岩的高峰元素 Y, 充分说明

黔北沉积区大竹园组下伏 S_1hj 伊利石泥、页岩及 C_2h 石灰岩, 就是 C_2d 铝土矿含矿岩系的母岩。

此外,在黔北道真、正安境内 9 件铝土矿人工重砂样品中,有 5 件见到稀土矿物磷钇矿,其中最多的一件样品中,磷钇矿含量占重矿物总量的 2.5%(刘平,1997)。该磷钇矿未经磨蚀,晶形完整,不是陆源碎屑矿物,而是在表生带与硬水铝石、锐钛矿大致同时形成的原生矿物^①。在正安张家院 S_1hj 伊利石泥、页岩人工重砂样品中,见有大量磷灰石和少量独居石(均为陆源碎屑矿物),说明本区稀土元素可能主要呈矿物形式存在于含矿岩系及下伏岩石中。

6 结论

(1) 由于铝土矿含矿岩系沉积环境的多样性,导致含矿岩系岩石组合与稀土元素分布的多样性。含矿岩系下段沉积期均为永久性低能浅水湖泊环境,较为单一;含矿岩系上段沉积期环境类型较多,主要有高能浅水湖泊环境、溶蚀洼地环境等,以溶蚀洼地环境较为复杂,各地岩石组合与稀土元素分布特征也大不相同。

(2) 不同时代、不同沉积区铝土矿、黏土岩中的 REE, 具有以下共同特征:① $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$ 大于 1, 均以轻稀土为主。② 除个别者外, δCe 、 δEu 均为负异常,且 δEu 小于 δCe , 即 Eu 亏损程度大于 Ce。③ 所有铝土矿、黏土岩的高峰元素为 Ce, 次高峰元素绝大部分为 La(个别为 Y); 铝土矿的 TSE 以 Ho 含量最高, 含量排序多为 $\text{Ho}>\text{Eu}>\text{Tb}>\text{Tm}>\text{Lu}$; 黏土岩的 TSE 多以 Eu 含量最高, 其含量排序多为 $\text{Eu}>\text{Ho}>\text{Tb}>\text{Tm}>\text{Lu}$, 与各时代海相页岩一致。

(3) 不同时代、不同沉积区铝土矿、黏土岩中 REE 有以下不同之处:① 无论铝土矿、还是黏土岩, ΣREE 都是以修文沉积区的含量最高, 息遵沉积区次之, 黔北沉积区最低;② 铝土矿的 $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$ 比值, 自修文沉积区向息遵沉积区、向黔北沉积区逐步减少, 表明重稀土含量, 自南向北, 由老到新逐步增多;③ 各沉积区铝土矿、黏土岩次高峰元素均为 La, 唯黔北沉积区大竹园组铝土矿为 Y, 表明大竹园组铝土矿中的重稀土, 特别是 Y 相对含量最高。

(4) 修文沉积区铝土矿含矿岩系的母岩, 是

① 李加澍, 1987 在黔北铝土矿中发现表生作用形成的磷钇矿。黔北地质(内部刊物)。

下伏中上寒武统白云岩与现今未出露的下奥陶统岩石,其中, O_1m 伊利石页岩是必不可少的。息遵沉积区铝土矿含矿岩系的母岩,则是下伏 O_1m 页岩、 O_1h 灰岩及 O_1t 白云岩夹页岩;黔北沉积区铝土矿含矿岩系的母岩,就是下伏的 S_1hj 伊利石泥、页岩和 C_2h 石灰岩。本区铝土矿含矿岩系的母岩,是既有碳酸盐岩,也有泥页岩。

(5)各沉积区铝土矿、黏土岩 REE 特征,与各沉积区下伏母岩的 REE 特征具有若干相似之处,说明从下伏母岩,到残积的红土风化壳,再到沉积的铝土矿含矿岩系,是具有一定继承性的,正是这种继承性规律,才得以追踪到铝土矿含矿岩系的物质来源。

[参考文献]

- 陈代演,王华. 1997. 贵州若干铝土矿床的稀土元素地球化学研究[J]. 贵州地质,14(2):132-144.
- 陈友能,李家澍,汪生杰,杨文会,腾耀余. 1986. 贵州省遵义-息烽铝土矿含矿岩系划分对比及物质组成初步研究[R]. 贵州省地质矿产局 106 地质大队.
- 高道德,盛章琪,石善华,陈履安. 1992. 贵州中部铝土矿地质研究[M]. 贵阳:贵州科技出版社,12-16.
- 郭承基. 1985. 稀土地球化学演化(1)[M]. 贵阳:贵州人民出版社,44-66.
- 韩忠华,吴波,翁申富,陈强,陶平. 2016. 黔北务正道地区含铝岩系地球化学特征及地质意义[J]. 地质与勘探,52(4):678-687.
- 金中国,刘玲,黄智龙,向贤礼,鲍森. 2012. 贵州务正道地区铝土矿床稀土元素组成及地质意义[J]. 地质与勘探,48(6):1067-1076.
- 刘平. 1997. 七论贵州之铝土矿-含矿岩系重矿物分布特征[J]. 贵州地质,14(4):303-311.
- 刘平,廖友常. 2012. 黔中-渝南铝土矿含矿岩系时代探讨[J]. 中国地质,39(3):661-682.
- 刘平,廖友常. 2014. 黔中-渝南沉积型铝土矿区域成矿模式及找矿模型[J]. 中国地质,41(6):2063-2082.
- 刘平,廖友常,张雅静. 2015. 黔中-渝南石炭纪铝土矿含矿岩系中的海相沉积特征[J]. 中国地质,42(2):641-654.
- 刘平,廖友常,张雅静. 2016. 沉积型铝土矿及其含矿岩系在溶蚀洼地中的沉积特征——以遵义后槽矿区为例[J]. 中国地质,43(2):546-563.
- 刘平,廖友常,张雅静. 2016. 黔北大竹园地区铝土矿含矿岩系沉积环境及形成机制[J]. 中国地质,43(6):2173-2191.
- 刘英俊,曹励明,李兆麟,王鹤年,储同庆,张景荣. 1984. 元素地球化学[M]. 北京:科学出版社,187-215.
- 李沛刚,王登红,雷志远,翁申富,高兰. 2012. 贵州大竹园大型铝土矿稀土元素地球化学特征及其意义[J]. 地球科学与环境学报,34(2)31-40.
- 李沛刚,王登红,赵芝,雷志远,翁申富,杜芳应,叶德书,顾文鳌,高兰,熊星. 2014. 贵州大竹园铝土矿床地质、地球化学与成矿规律[M]. 北京:科学出版社,58-150.
- 汪小妹,焦养泉,杜远生,周琦,崔滔,计波,雷志远,翁申富,金中国,熊星. 2013. 黔北务正道地区铝土矿稀土元素地球化学特征[J]. 地质科技情报,32(1):27-33.
- 叶霖,程曾涛,潘自平. 2007. 贵州修文小山坝铝土矿中稀土元素地球化学特征. 矿物岩石地球化学通报,26(3):228-236.
- 张莹华,凌文黎,吴慧,张亚男,丁晓英,崔滔,杜远生,雷志远,翁申富. 2013. 黔北铝土矿不同类型矿石地球化学特征及其对成矿作用的指示[J]. 地质科技情报,32(1):71-79.

Geochemical Characteristics of REE in Ore-bearing Rock Series of Central Guizhou and South Chongqing

LIU Ping, LIAO You-chang, HAN Zhong-hua, LIE Kun

(106 Geological Party, Guizhou Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development, Zunyi 563000, Guizhou, China)

[Abstract] In the relative content of heavy rare earth is the least, the sedimentary areas of Xof ifeng Zunyi are the second, The content \sum REE in the bauxite and clay rocks in the sedimentary area of Northern Guizhou is the least, the relative content of heary rareearth is the most. These characteristics are closely related to the underlying bges at homeand aasement rocks. The order of content of special rare earth(TSE) in bauxite is Ho>Eu>Tb>Terent am>Lu, the order of TSE content of clay rock is Eu>Ho>Tb>Tm>Lu, which is consistent with the shale of different ages at home and abroad.

[Key words] REE; Geochemistry; Bauxite; Ore-bearing rock series; Central Guizhou-south Chongqing