贵州修文红黄铝土矿地质地球化学特征及成因意义

吴　波,邓克勇,刘应忠,胡　荣,覃红亮,陈启飞,徐安全,黄欣欣

(贵州省地质调查院,贵州　贵阳　550018)

[摘　要]红黄铝土矿位于黔中修文铝土矿成矿带,矿体产于石炭系下统九架炉组,呈似层状、层状产于寒武系中-上统娄山关组白云岩之上,石炭系下统摆佐组灰岩之下,矿床成因类型为古风化壳沉积型。矿石自然类型以碎屑状为主。含铝岩系中主量元素以 Al_2O_3、SiO_2、TFe_2O_3 及 LOI(烧失量)为主,BaO、K_2O、Na_2O、P_2O_5 等含量相对较低, SiO_2、TFe_2O_3 与 Al_2O_3 呈不显著的负相关关系,TiO_2 与 Al_2O_3 呈显著的正相关关系;微量元素 Zr、Sr、V、Li、Ga、Sc 等含量相对较高,Sn、Ta、W、Be、Pb、Cs 等含量相对较低;环境敏感要素 Th 含量及 Th/U 比值表明铝土矿主要形成于半咸水-淡水沉积环境,成矿作用可能是由沉积混杂和风化沉积作用形成;Sr/Ba 比值表明铝土矿经过海陆交互沉积。含铝岩系中 ΣREE 值较高,ΣLREE/ΣHREE 比值为 1.4～5.7>1,表现为轻稀土比重稀土富集,具有 δEu 负异常、δCe 异常不明显的特征。含铝岩系 Ce/Ce * = 1.0～2.8,平均 1.9>1,表明含铝岩系主要形成于富氧的沉积环境。综合研究表明,本区寒武-奥陶系碳酸盐岩为铝土矿提供了丰富的成矿母质,古喀斯特岩溶盆地为铝土矿沉积提供了有利场所和剥蚀风化条件,后期构造作用和风化淋滤作用造成硅铁流失和铝的富集,最终形成优质铝土矿床。

[关键词]红黄铝土矿;微量元素;稀土元素;地球化学;成因意义;贵州修文

[中图分类号]P618.45　[文献标识码]A　[文章编号]1000-5943(2020)-02-0144-10

1　引言

铝土矿是生产金属铝的主要原料,在国民经济建设中有不可或缺的地位(孙朋飞等,2018)。黔中-川南石炭纪铝土矿分布广泛,自南起贵州清镇-贵阳-修文,向北经息烽-遵义-正安-务川-道真,到川南的南川-武隆,构成 NNE 向,长为 370 km 黔中-川南铝土矿成矿带,分为修文、息烽、遵义、正安、道真五个铝土矿带(刘平,1999)。贵州铝土矿资源丰富,矿石质量好,是全省重要的优势矿产之一。刘幼平等将全省铝土矿划分为贵阳-遵义-瓮安-凯里铝土矿和务川-道真-正安铝土矿两个成矿亚带,并进一步划分为贵阳-清镇、遵义-息烽、凯里-黄平-瓮安-福泉、务川-正安道真等 4 个铝土矿田(刘幼平等,2016)。近年来,众多学者对贵州铝土矿进行了深入地研究,其内容归纳起来主要包括铝土矿的沉积环境与沉积相(崔滔等,2014;刘辰生等,2014);铝土矿物源及地球化学特征(金中国等,2009;张信伦等,2018);铝土矿的成矿机制及成矿作用(杜远生等,2014;刘平等,1999;金中国等,2009;金中国等,2013);铝土矿的形成时代(刘平,1993;黄兴等,2013;马荣等,2019)。黔中铝土矿作为贵州铝土矿的重要组成部分,一直是地质学者研究的热点。本文从黔中修文铝土矿成矿带中红黄铝土矿床入

[收稿日期]2019-10-14　[修回日期]2020-03-24

[基金项目]本文受 NSFC-贵州省喀斯特中心项目"石炭纪-二叠纪古喀斯特演化与铝土矿成矿机制研究"和中国矿产地质志. 贵州卷(DD20190379-28)联合资助。

[作者简介]吴波(1981—),男,四川省武胜县人,硕士、高级工程师,主要从事地质找矿勘查与评价工作。Email:1208834071@qq.com

手,通过采集矿区见矿钻孔中含铝岩系及底板地层样品,进行矿石样品主量、微量及稀土元素等地球化学特征研究,探讨红黄铝土矿成矿环境及矿床成因。

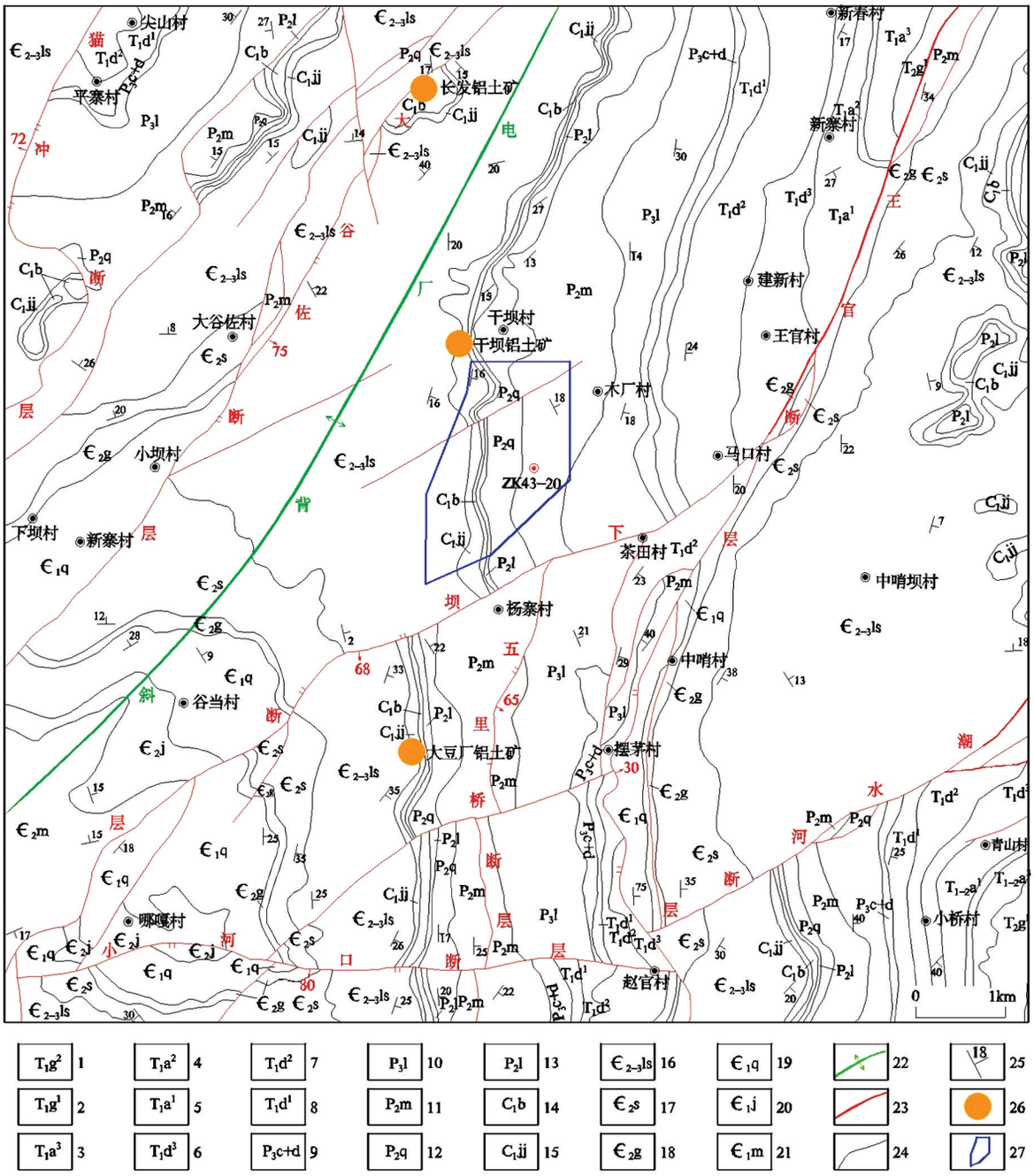

图 1　红黄铝土矿地质矿产图

Fig. 1　Geological mineral map of Honghuang bauxite

1—下三叠统关岭组第二段;2—下三叠统关岭组第一段;3—下三叠统嘉陵江组第三段;4—下三叠统嘉陵江组第二段;5—下三叠统嘉陵江组第一段;6—下三叠统大冶组第三段;7—下三叠统大冶组第二段;8—下三叠统大冶组第一段;9—上二叠统长兴组+大隆组;10—上二叠统龙潭组;11—中二叠统茅口组;12—中二叠统栖霞组;13—中二叠统梁山组;14—下石炭统摆佐组;15—下石炭统九架炉组;16—中-上寒武统娄山关组;17—中寒武统石冷水组;18—中寒武统高台组;19—下寒武统清虚洞组;20—下寒武统金顶山组;21—下寒武统明心寺组;22—背斜;23—断层;24—地层界线;25—地层产状;26—铝土矿床;27—红黄铝土矿床

2　成矿地质背景

区域位于黔中东西向构造带、川黔南北向构造带及新华夏系第三隆起带的交接复合部位,新华夏系构造形迹为区内最醒目构造,东西向及南北向构造则断续分布或隐伏于新华夏系构造中。新华夏系构造形迹以褶为主,兼有断裂,东西向及南北向构造形迹则以断裂形式多见。新华夏系的杨家寨断裂将区域分为东西两个小区。西区以断裂为主,褶区宽缓而不明显,东区以褶区发育且较紧凑为特征。东区的主要褶区有张家坪倒转向斜、乌栗向斜、郭家寨向斜、电厂背斜以及站街向斜,龙头山背斜和长冲河向斜等。电厂背斜轴部从矿区西部通过,长约 15 km,宽约 8 km,轴向北东 30°,两翼地层倾角 10°～25°,核部最老地层为下寒武统明心寺组。

区域在前震旦系晚期至第四系的沉积中,除缺失晚奥陶系、晚志留系、晚侏罗系及白垩系沉积外,其余均有沉积,以三叠系、二叠系分布最广。区域地层从新到老有第四系、三叠系、二叠系、石炭系及寒武系。区域已发现有铝土矿、铁、汞、镓、铌、钽、锆、煤、硫铁矿、磷、石灰岩、白云岩、重晶石、高岭土、耐火粘土、粘土等多种矿产。

3　矿床地质特征

3.1　研究区矿床地质特征

矿区位于电厂背斜南东翼,总体为一单斜构造。出露地层由新到老为第四系(Q)、上二叠统龙潭组(P_3l)、中二叠统茅口组(P_2m)、栖霞组(P_2q)、梁山组(P_2l),下石炭统摆佐组(C_1b)、九架炉组(C_1jj),中-上寒武统娄山关组($Є_{2-3}ls$)。地层岩性主要为碳酸盐岩,其次为碎屑岩。其中龙潭组(P_3l)为炭质页岩夹石英砂岩;茅口组+栖霞组(P_2q+m)为生物屑微至粉晶灰岩夹燧石灰岩;梁山组(P_2l)为炭质页岩夹石英砂岩;摆佐组(C_1b)为细晶灰岩夹灰绿色粘土岩;九架炉组(C_1jj)为粘土岩、铝土质粘土岩、铝土岩及铝土矿;娄山关组($Є_{2-3}ls$)为细晶白云岩。矿区构造较简单,主要发育有 F1、F2、F3、F4、F5、F6、F7 等 7 条断层,大多数为成矿期后规模较小的正断层,对含矿岩系起错动破坏作用。

3.2　含铝岩系特征

矿区铝土矿呈似层状、层状产于下石炭统九架炉组中部或中下部,少数产于底部或顶部,含铝岩系是一套以粘土岩类为主,伴有铝土矿、赤铁矿、耐火粘土等矿产的含矿岩系。含铝岩系赋存于下石炭统摆佐组细晶灰岩之下,中-上寒武统娄山关组细晶白云岩之上,矿层厚度随古喀斯特面的起伏而变化,凸薄凹厚。含矿岩系厚度一般稳定在 4.5～10 m 之间,最厚为 15.29 m。按岩性组合不同自上而下分二段即铝质岩段:由粘土岩、铝土质粘土岩、铝土岩、铝土矿组成;铁质岩段:由粘土岩、铁质粘土岩、含铁粘土岩、赤铁矿组成(见图 2)。含铝岩系沿倾向上厚度较稳定,厚度变化不大,总体趋势为西部、东部矿体厚,中部矿体薄;在走向上含铝岩系厚度变化较大,北部薄,南部厚。矿体沿走向上厚度变化较大,总体趋势为中部厚,北部、南部薄,局部出现无矿天窗。含铝岩系和矿体的变化呈正相关关系,即含铝岩系厚,则矿体厚,反之,则矿体薄。矿体中心部位含铝岩系较厚,而四周则较薄,一般来说,含铝岩系大于 5 米才能形成有工业价值的铝土矿体。

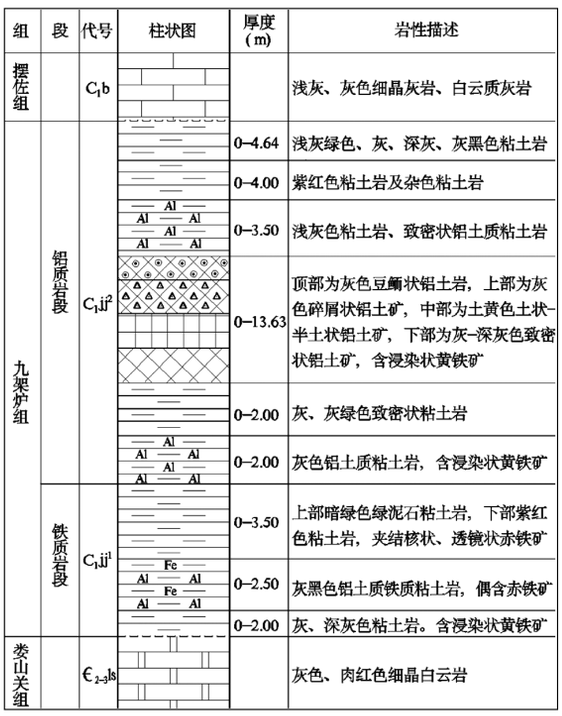

图 2　含铝岩系柱状图

Fig. 2　Histogram of aluminous-bearing rock serie

3.3　矿体特征

矿区目前已发现Ⅰ号、Ⅱ号两个铝土矿体,矿体规模分别为中型、小型。铝土矿体的平面形态不规则,但内部结构简单,局部见小范围的无矿天窗,少数夹有一层不连续的可剔除夹石。其中,Ⅰ号矿体长 1 400～2 400 m,宽 500～1 100 m,矿体单工程铅锤厚度 1.40～3.73 m,矿体平均铅锤厚 2.58 m;单工程品位 55.04%～69.92%,平均品位 62.36%,单工程铝硅比 3.8～9.7,平均 6.9。Ⅱ号矿体长 300～350 m,宽 100～180 m,矿体单工程铅锤厚度 0.80～2.90 m,平均铅锤厚度 1.77 m;单工程品位 56.12%～67.78%,平均品位 62.55%,,单工程铝硅比 3.0～8.9,平均为 5.3。矿床中各块段平均铅锤厚度 1.40～3.73 m,平均为 2.50 m,块段平均品位 55.04%～67.92%,平均为 62.38%,平均铝硅比 3.8～8.0,平均为 6.7。铝土矿主要由一水硬铝石组成的沉积型铝土矿,矿石主要成分为一水硬铝石、一水软铝石、三水铝石、多水高岭石、高岭石、水云母、石英、赤铁矿、黄铁矿,除此之外,还有蒙脱石、迪开石、鲕绿泥石、针铁矿、菱铁矿、锐钛矿、金红石、白钛石、钛铁矿等。矿石自然类型为碎屑状、半土状、致密状三种,以碎屑状为主,半土状、致密状次之。矿石结构有隐晶胶状结构、泥晶结构、碎屑状结构、显微鳞片结构、显微晶状结构和微粒状结构等(见图 3)。矿石构造主要有层状构造、块状构造、半土状构造。根据矿区地质特征、矿体产出特征及含矿岩系的形成时代与黔中铝土矿对比大致相同,矿床成因类型为古风化壳沉积型(陈庆刚等,2016)。

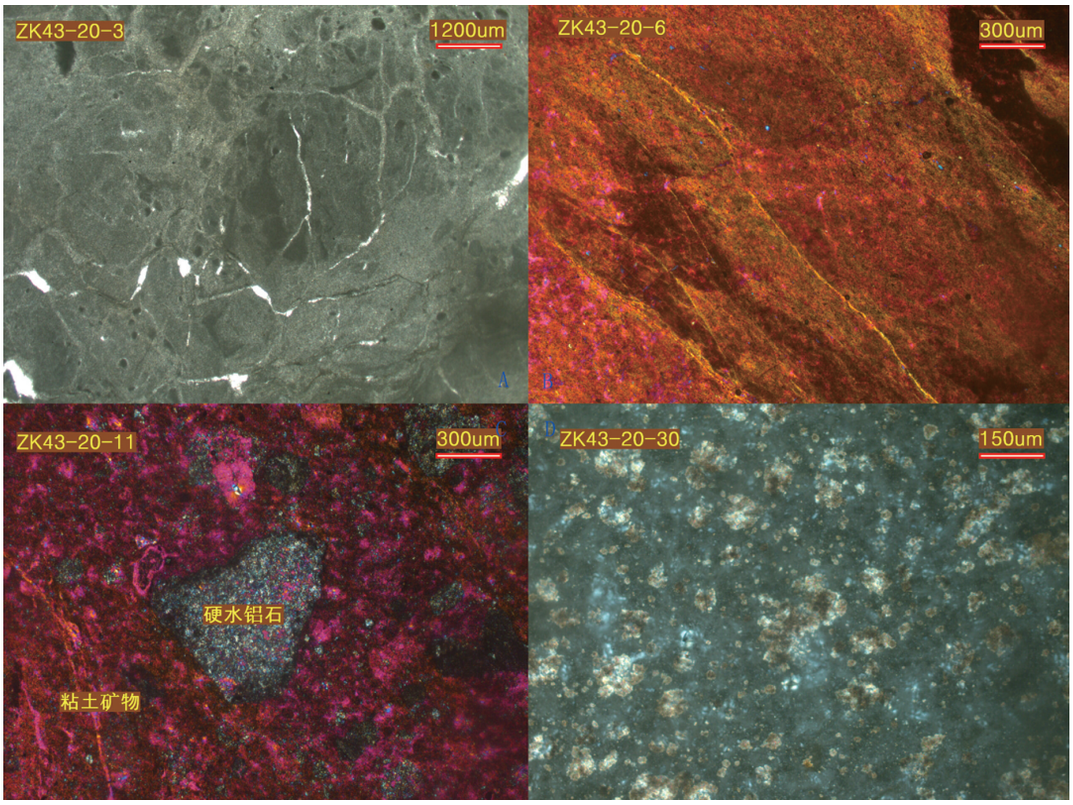

图 3　矿石结构特征

Fig. 3　Structural characteristics of ore

A—泥晶结构;B—显微鳞片结构;C—碎屑状结构;D—显微晶状结构

4　研究方法及测试手段

本文对红黄铝土矿床进行了系统地采样工作,自上而下依次采集了矿区见矿钻孔 ZK43-20 含铝岩系中粘土岩(H1、H2)、铝土质粘土岩(H3、H4)、致密状铝土岩(H5)、碎屑状铝土矿(H6、H7)、致密状铝土矿(H8、H9)、铝土质粘土岩(H10)、铁质粘土岩(H11)及底板白云岩(H12),钻孔采样方法为 1/2 劈心法。于 2019 年 5 月将采集的钻孔样品统一编号后送至澳实分析检测(广州)有限公司进行样品常量、微量和稀土元素

测试。测试方法和测试过程叙述如下：

样品主量元素采用硅酸盐岩矿分析的方法测试分析，测试精度为 0.01×10^{-2}。具体操作步骤：将样品破碎后缩分出 300 克研磨至 75 微米（200 目），采用 X 射线荧光光谱仪（P61-XRF26s）首先测出含少量硫化物的岩石、含少量硫碳的铬锰钛铁矿石 25 项，再完成剩余元素的测试。样品微量和稀土元素测试仪器采用电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS），其测试精度为 $0.01\times10^{-6}\sim10\times10^{-6}$，具体操作步骤：将样品破碎并缩分出 300 克，研磨至 200 目，将试样加入到偏硼酸锂/四硼酸锂熔剂中，搅拌混合均匀，通过 1 025°C 以上熔炉熔化，冷却后再用硝酸、盐酸及氢氟酸定容，最后采用等离子体质谱仪进行分析。

5　地球化学特征

5.1　主量元素

含铝岩系中主量元素分析结果显示（见表 1），主量元素以 Al_2O_3、SiO_2、TFe_2O_3 及 LOI（烧失量）为主，Al_2O_3（2.79%～75.72%）、SiO_2（2.22%～39.42%）、TFe_2O_3（1.79%～45.22%）及 LOI（烧失量）（9.26%～42.63%）4 项含量占矿石组分的 92%～95%，而前三项之和一般为 79%～82%。其次为 TiO_2（0.14%～3.25%）、MgO（0.77%～18.20%）、CaO（0.02%～18.00%），三者之和一般为 3%～5%。而其他主量元素如 BaO（0.01%～0.02%）、K_2O（0.01%～2.88%）、Na_2O（0.01%～0.07%）、P_2O_5（0.01%～0.08%）等含量则相对较低。从不同类型矿石主量元素含量来看，铝土质粘土岩、致密状铝土矿、碎屑状铝土矿 Al_2O_3 含量（32.87%～75.72%）TiO_2 含量（1.65%～3.25%）依次增加，而 SiO_2 含量（38.46%～2.22%）依次减小。上述数据表明，矿区铝土矿在形成的过程中，伴随着沉积物（粘土矿物）的脱硅、沉积物（沉积黄铁矿）脱硫过程，导致含铝岩系中硅和硫的含量逐渐减少，从而造成铝和钛的相对富集，使得铝土矿石质量逐渐变好（韩忠华等，2016）。

表 1　红黄铝土矿主量元素分析结果（$\times10^{-2}$）

Table 1　Analytical results of major elements of Honghuang bauxite

测试项目	粘土岩 H1	粘土岩 H2	铝土质粘土岩 H3	铝土质粘土岩 H4	致密状铝土岩 H5	碎屑状铝土矿 H6	碎屑状铝土矿 H7	致密状铝土矿 H8	致密状铝土矿 H9	铝土质粘土岩 H10	铁质粘土岩 H11	细晶白云岩 H12
Al_2O_3	12.45	2.79	32.87	33.17	48.64	69.44	75.72	38.61	40.17	23.76	16.63	4.22
SiO_2	18.02	3.72	38.46	39.42	31.11	8.26	2.22	14.54	14.77	21.66	19.51	4.97
TFe_2O_3	3.46	3.48	11.89	7.50	1.79	4.45	3.03	26.75	28.18	39.97	45.22	5.82
TiO_2	0.50	0.14	1.65	1.93	2.16	2.64	3.25	2.40	1.96	1.48	0.67	0.02
MgO	13.50	18.20	1.64	2.04	0.77	0.58	0.29	2.45	2.29	2.88	4.72	18.55
CaO	18.00	27.7	0.35	1.16	0.12	0.05	0.03	0.02	0.02	0.03	0.27	25.4
BaO	0.01	<0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	<0.01	<0.01
Na_2O	0.06	0.02	0.05	0.06	0.05	0.04	0.03	0.04	0.04	0.07	0.06	0.02
K_2O	2.29	0.37	1.21	2.00	2.88	1.19	0.13	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	0.37
P_2O_5	<0.01	<0.01	0.02	0.02	0.02	0.08	0.08	0.15	0.09	0.08	0.05	<0.01
LOI	30.77	42.63	11.19	12.14	11.43	12.94	14.69	13.91	11.50	9.26	11.88	40.12
合计	99.07	99.07	99.34	99.46	98.99	99.68	99.48	98.89	99.04	99.21	99.03	99.51

根据主量元素中 $SiO_2-Al_2O_3$、$TiO_2-Al_2O_3$ 以及 $Fe_2O_3-Al_2O_3$ 的相关性图解显示（见图 4），SiO_2 与 Al_2O_3 成不显著的负相关关系；Fe_2O_3 与 Al_2O_3 成不显著的负相关关系，TiO_2 与 Al_2O_3 则呈显著的正相关关系。上述表明在铝土矿的成矿过程中作为惰性元素的 Al 和 Ti 具同迁移和同富集的特征，Si 和 Fe 则在成矿过程中不断地发生了元素的流失（金中国等，2018）。同时，铝土矿的矿化过程也是一个去硅除铁富铝的过程（Maclean W H，1997）。随着铝土矿成矿作用的进行，相对易溶的 Si 和 Fe 元素在适当的物理化学条件下被淋滤带走，反之作为难溶元素的 Al、Ti 则沉淀并不断地富集成矿（李玉娇，2013）。

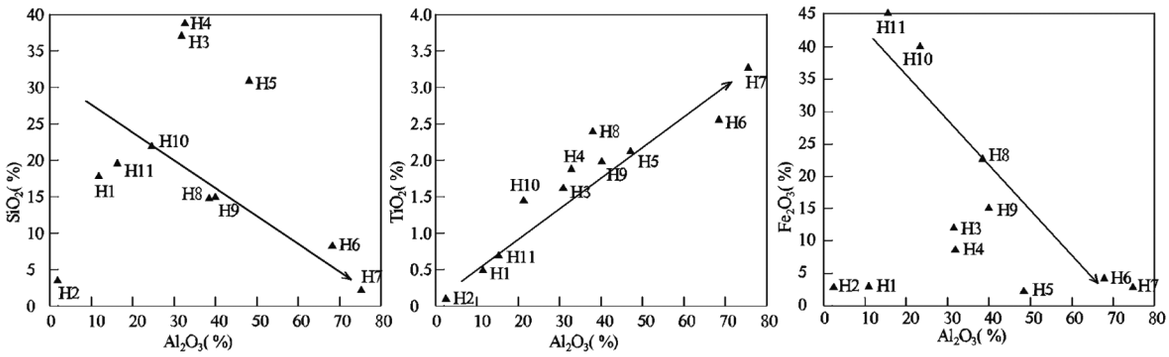

图 4　红黄铝土矿 $SiO_2-Al_2O_3$、$TiO_2-Al_2O_3$ 和 $Fe_2O_3-Al_2O_3$ 相关性图解

Fig. 4　Illustration of the correlation between $SiO_2-Al_2O_3$, $TiO_2-Al_2O_3$ and $Fe_2O_3-Al_2O_3$ in Honghuang bauxit

5.2　微量元素

含铝岩系中微量元素分析结果显示(见表 2),微量元素 Zr、Sr、V、Li、Ga、Sc 等含量相对较高,尤其是 Li 含量最高达到 3 940×10^{-6}。其中 Zr 含量 96×10^{-6}～995×10^{-6};Sr 含量 26.9×10^{-6}～1 100×10^{-6};V 含量 29×10^{-6}～450×10^{-6};Li 含量 14.9×10^{-6}～3 940×10^{-6};Ga 含量 3.1×10^{-6}～59.3×10^{-6}; Sc 含量 4.2×10^{-6}～115×10^{-6}。其他 Sn、Ta、W、Be、Pb、Cs 等含量相对较低。

通常 Th 含量<5×10^{-6}指示海相咸水沉积物,Th 含量为 5×10^{-6}～20×10^{-6}指示半咸水沉积物,Th 含量>20×10^{-6}指示陆相淡水沉积物(Adams et a1.,1958)。在铝土矿中 Th 含量一般>50×10^{-6},且主要赋存在锆石等稳定矿物中(刘英俊等,1986)。本区含铝岩系中 Th = 7.10×10^{-6}～74.3×10^{-6},表明铝土矿形成于半咸水-淡水沉积环境。

表 2　红黄铝土矿微量元素分析结果(×10^{-6})

Table 2　Trace element analytical results of Honghuang bauxite

测试项目	粘土岩 H1	粘土岩 H2	铝土质粘土岩 H3	铝土质粘土岩 H4	致密状铝土岩 H5	碎屑状铝土矿 H6	碎屑状铝土矿 H7	致密状铝土矿 H8	致密状铝土矿 H9	铝土质粘土岩 H10	铁质粘土岩 H11	细晶白云岩 H12
Sn	3	1	10	9	13	18	20	28	20	14	5	1
Sr	757	1 100	55.3	85.9	132.5	379	343	522	208	135.5	26.9	70.6
Ba	117.0	31.6	60.2	84.6	118.5	43.9	13.9	7.9	6.0	8.3	9.5	11.3
Ta	1.0	0.3	3.1	3.6	4.1	4.9	6.2	4.7	3.9	3.2	1.2	0.1
Th	17.00	7.10	34.6	30.8	41.8	61.1	74.3	86.4	63.5	69.7	22.2	2.87
U	2.98	1.59	8.60	8.51	37.5	29.1	26.4	39.8	20.6	23.5	16.20	1.68
V	72	29	317	196	208	98	163	472	200	310	450	50
W	2	<1	8	6	9	10	11	10	8	8	4	1
Zr	135	96	546	1 130	807	958	955	464	345	266	172	16
Be	2.64	0.32	2.86	3.54	7.37	5.20	6.14	2.64	3.72	2.46	4.21	0.68
Pb	9	2	22	14	<2	12	16	25	27	28	14	<2
Rb	61.9	6.8	19.6	33.9	37.2	13.3	1.8	<0.2	0.2	0.5	0.3	3.9
Cr	60	20	150	140	110	80	90	70	40	30	20	10
Cs	10.55	0.78	3.33	5.12	5.45	0.41	0.04	0.09	0.04	0.64	0.40	0.52
Ga	14.1	3.1	25.4	30.0	59.3	55.1	42.6	32.7	28.2	14.9	15.4	2.2
Li	84.3	14.9	460	470	3 940	56.1	22.9	250	247	540	77.3	27.2
Sc	10.4	4.2	25.1	25.1	48.4	51.2	42.6	115.0	75.6	57.6	44.2	10.4
Sr/Ba	6.5	34.8	0.9	1.0	1.1	8.6	24.7	66.1	34.7	16.3	2.8	6.2
Th/U	5.7	4.5	4.0	3.6	1.1	2.1	2.8	2.2	3.1	3.0	1.4	1.7

Laukas TC(1983)通过利用 Th/U 来研究铝土矿的成因,其中当 Th/U>7,代表铝土矿强烈红土化;当 Th/U<2,代表铝土矿为还原环境;当 Th/U 为 2-7,代表铝土矿风化作用不彻底或者沉积混杂作用。本次研究结果表明,本区含铝岩系 Th/U = 1.1 ～5.7,平均 2.9,介于 2 ～ 7 之间,表明铝土矿的成矿作用可能是由沉积混杂和风化沉积作用形成。

Sr/Ba 比值对于水中盐度变化较敏感,通常作为判断沉积环境的重要指标。其中 Sr/Ba>1 指示海相沉积环境;当 Sr/Ba<0.6 指示陆相沉积环境;当 0.6<Sr/Ba<1 指示海陆过渡相的沉积环境(陈代演等,1997;范忠仁,1989)。本区含铝岩系 Sr/Ba = 0.9 ～ 66.1,表明铝土矿为海陆交互沉积环境。

沉积物中 Be 元素含量在铝土矿研究中也具有一定的成因指示意义,一般认为残积粘土中 Be 含量比沉积粘土中 Be 含量更高。经前人研究,残积粘土中 Be 含量为 3×10^{-6}～300×10^{-6},沉积粘土中 Be 含量为 0.25×10^{-6}～5×10^{-6}(丰恺,1992)。本区含铝岩系中 Be 含量为 0.32×10^{-6}～7.37×10^{-6},平均 3.7×10^{-6}。表明本区铝土矿兼具沉积和残积成矿的特点。

5.3 稀土元素

作为具有特殊地球化学属性的稀土元素,可以为沉积物的成矿环境和成矿作用过程提供较为丰富的地球化学信息(李普涛等,2008)。通过对含铝岩系稀土元素测试分析,得出以下特征:

本区含铝岩系 ΣREE 值较高,ΣREE 值从 122.10×10^{-6}～$7\ 485.30\times10^{-6}$,平均 $1\ 180.85\times10^{-6}$;含铝岩系 ΣLREE 高于 ΣHREE,其中 ΣLREE/ΣHREE 比值为 1.4～5.7>1,表现为轻稀土比重稀土富集,轻稀土和重稀土发生了较强分异。

红黄铝土矿下伏地层娄山关组白云岩的 ΣREE 为 39.8×10^{-6},ΣLREE 为 14.4×10^{-6},ΣHREE 为 25.5×10^{-6},ΣLREE/ΣHREE 比值为 0.6<1。在球粒陨石标准化曲线图中,虽然由于 ΣREE 总量的差异使含铝岩系与底板配分曲线的高低位置有所不同,但红黄铝土矿与下伏底板娄山关组白云岩的稀土配分曲线趋于一致,揭示后者是前者成矿物质来源的可能。

表 3 红黄铝土矿稀土元素分析结果($\times10^{-6}$)

Table 3 Analytical results of rare earth elements in Honghuang bauxite

测试项目	粘土岩 H1	粘土岩 H2	铝土质粘土岩 H3	铝土质粘土岩 H4	致密状铝土岩 H5	碎屑状铝土矿 H6	碎屑状铝土矿 H7	致密状铝土矿 H8	致密状铝土矿 H9	铝土质粘土岩 H10	铁质粘土岩 H11	细晶白云岩 H12
La	37.3	11.2	64.2	51.2	44.4	125.5	137.5	272.0	180.5	208.0	320.0	2.3
Ce	90.4	34.3	116.0	126.5	80.7	229.0	193.0	448.0	291.0	174.0	1 080.0	4.1
Pr	10.6	3.2	11.5	9.3	7.0	24.7	29.3	59.1	42.8	55.9	249.0	0.8
Nd	42.4	14.8	38.4	31.3	22.2	87.3	98.8	205.0	154.5	192.0	1 995.0	3.9
Sm	9.8	5.4	8.7	7.9	5.3	16.0	16.9	39.2	30.5	32.5	1 075.0	2.6
Eu	2.0	1.3	1.9	1.7	1.5	3.3	4.2	7.2	4.3	4.1	193.5	0.7
Gd	9.5	7.2	8.0	8.2	8.3	15.1	21.8	26.0	19.7	25.4	793.0	3.9
Tb	1.4	1.0	1.3	1.5	1.6	2.6	4.1	3.9	3.1	3.9	67.3	0.5
Dy	8.0	5.5	8.7	9.8	10.4	16.7	25.6	23.0	18.6	22.2	283.0	2.8
Ho	1.6	1.0	1.8	2.1	2.3	3.6	5.1	4.5	3.7	4.2	45.5	0.5
Er	4.2	2.5	5.1	6.5	6.9	10.7	15.1	13.0	10.4	11.4	108.0	1.3
Tm	0.6	0.3	0.8	1.0	1.1	1.6	2.2	1.9	1.6	1.7	13.5	0.2
Yb	3.7	2.0	4.8	6.7	7.0	10.5	14.4	13.1	10.5	10.9	76.8	1.1
Lu	0.6	0.3	0.8	1.0	1.1	1.6	2.3	2.0	1.6	1.7	10.7	0.2
Y	43.7	32.1	39.3	55.2	52.5	86.3	121.5	92.5	79.4	97.0	1 175.0	15.1
ΣREE	265.6	122.1	311.2	319.9	252.1	634.4	691.7	1 210.2	852.1	844.8	7 485.3	39.8

续表

测试项目	粘土岩 H1	粘土岩 H2	铝土质粘土岩 H3	铝土质粘土岩 H4	致密状铝土岩 H5	碎屑状铝土矿 H6	碎屑状铝土矿 H7	致密状铝土矿 H8	致密状铝土矿 H9	铝土质粘土岩 H10	铁质粘土岩 H11	细晶白云岩 H12
ΣLREE	192.4	70.3	240.7	227.9	161.1	485.8	479.7	1 030.5	703.6	666.5	4 912.5	14.4
ΣHREE	73.2	51.9	70.5	92.0	91.0	148.6	212.0	179.8	148.5	178.3	2 572.8	25.5
LREE/HREE	2.6	1.4	3.4	2.5	1.8	3.3	2.3	5.7	4.7	3.7	1.9	0.6
(La/Yb)N	7.2	4.1	9.6	5.5	4.6	8.6	6.8	15.0	12.3	13.8	3.0	1.5
(La/Sm)N	2.5	1.3	4.8	4.2	5.4	5.1	5.3	4.5	3.8	4.1	0.2	0.6
δEu	0.6	0.6	0.7	0.6	0.7	0.6	0.7	0.6	0.5	0.4	0.6	0.7
δCe	1.1	1.4	1.0	1.3	1.0	0.9	0.7	0.8	0.8	0.4	0.9	0.7
Ce/Ce*	2.3	2.8	2.1	2.8	2.2	2.0	1.5	1.8	1.7	1.0	1.2	1.4

注:δEu=(Eu 岩/Eu 球)/(Sm 岩/Sm 球+Gd 岩/Gd 球)/2 ;δCe =(Ce 岩/Ce 球)/(La 岩/La 球+Pr 岩/Pr 球)/2; 球粒陨石值据 Sun and McDonough,1989。

经球粒陨石标准化配分曲线略向右倾斜,δEu 值为 0.4～0.7<1,δEu 表现为明显的负异常。δCe 值为 0.4～1.4,δCe 为正负异常均存在。总体上来看,尽管不同含铝岩系样品稀土含量存在差异,但稀土配分曲线的形态总体上基本一致(见图 5)。

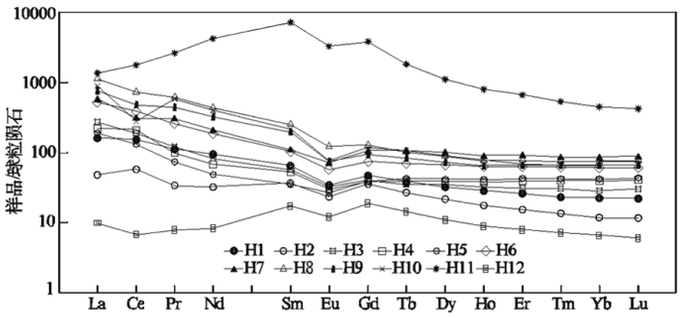

图 5　红黄铝土矿稀土元素球粒陨石标准化分配模式图

Fig. 5　Rare earth element chondrite meteorite standardization distribution diagram of Honghuang bauxite

5.4　稀土元素沉积环境指示

稀土元素是判别沉积环境的重要标志。利用稀土元素来示踪矿床的成因可以获得一些有用的地质信息(李沛刚,2012)。稀土元素中 δCe 常用来判别氧化还原环境,δCe 正异常显示氧化环境,反之则显示还原环境。由于在风化过程中氧化还原条件变化可以影响元素 Ce 的活动性。氧化条件下 Ce^{3+}可以氧化为 Ce^{4+},Ce^{4+}极易水解从而形成难溶于水的氢氧化物,因而这种环境下形成铝土矿石中通常存在弱 δCe 正异常(Braun JJ et al.,1990)。Ce 异常值 Ce/Ce* =3Ce/(2La+Nd)能够比较灵敏地指示氧化还原沉积环境。通常 Ce/Ce*<1 表示 Ce 亏损,为负异常,代表还原的沉积环境;Ce/Ce*>1 表示 Ce 富集,为正异常,代表氧化的沉积环境(李玉娇等,2013)。红黄铝土矿含铝岩系中 Ce/Ce* =1.0～2.8,平均 1.9>1,表明含铝岩系形成于富氧的沉积环境。

6　成因意义

华南的加里东运动导致了扬子东南缘黔中隆起的形成和演化(陈旭等,2001;杜远生等,2012)。对于黔中-黔北地区,始于奥陶纪的黔中隆起逐渐由水下隆起不断向陆上隆起发生转变,从而造成奥陶系下伏的地层发生暴露(邓新等,2010)。寒武系及奥陶系碳酸盐岩的暴露风化作用为铝土矿的成矿提供十分丰富的成矿母质,同时,其风化作用所形成的古喀斯特地貌特征在也决定了成铝盆地的形态特征和成矿规模(刘平等,2016)。

晚古生代起,贵州处于离散构造背景,自泥盆纪开始进入陆内裂陷阶段,并在早泥盆世晚期至早石炭世中期,大致以息烽-开阳-瓮安一线为界分为黔南裂陷和黔北隆起。黔中清镇-修文一带

位于黔南坳陷和黔北隆起的结合部位,在早泥盆世至早石炭世大多处于隆起的状态(高道德,1992),古喀斯特岩溶盆地为早石炭世铝土矿提供了十分有利的沉积场所,也为剥蚀风化作用创造了有利的条件。

经过长期的古风化沉积搬运作用,使易溶的 K、Na、Mg、Ca 等元素被不断溶解并逐渐带走,而难溶的 Al、Sc、Ga 等元素在残留物中被保留下来并不断地富集,从而形成铝土矿(李玉娇等,2013)。通常去硅去铁作用越强烈,形成的铝土矿质量则越好。由于铝土矿形成过程是长期而漫长的过程,随着氧化还原条件的改变,相应的沉积环境也伴随着海陆交替沉积的变化过程。铝土矿形成之后,经后期构造作用的影响,部分被抬升至地表,经过长期的暴露地表,进一步发生风化淋滤作用,不断发生淋滤脱硅脱铁作用造成硅铁等流失,铝则不断富集,最终在适当的场所形成优质铝土矿床。

7 结论

(1)红黄铝土矿床含矿岩系为石炭系下统九架炉组,铝土矿呈似层状、层状产于寒武系中-上统娄山关组白云岩之上,石炭系下统摆佐组灰岩之下,矿床成因类型为古风化壳沉积型。矿石自然类型以碎屑状为主。

(2)主量元素以 Al_2O_3、SiO_2、TFe_2O_3 及 LOI(烧失量)为主,BaO、K_2O、Na_2O、P_2O_5 等含量则相对较低。Al_2O_3 与 SiO_2、TFe_2O_3 呈不显著的负相关关系,Al_2O_3 与 TiO_2 呈显著的正相关关系,表明铝土矿成矿过程是一个去硅除铁富铝的过程。

(3)微量元素 Zr、Sr、V、Li、Ga、Sc 等含量相对较高,Sn、Ta、W、Be、Pb、Cs 等含量相对较低;环境敏感要素 Th 含量表明铝土矿形成于半咸水-淡水沉积环境;Th/U 比值揭示铝土矿的成矿作用可能是沉积混杂和风化沉积作用形成;Sr/Ba 比值表明铝土矿经过海陆交互沉积;Be 含量表明铝土矿兼具沉积和残积成矿的特点。

(4)稀土元素 ΣREE 值较高,ΣLREE/ΣHREE 比值为 1.4 ~ 5.7>1,表现为轻稀土比重稀土富集,经球粒陨石标准化配分曲线略向右倾斜,与下伏白云岩配分曲线趋于一致,揭示成矿物源有来自下伏娄山关组白云岩的可能。含铝岩系具有 δEu 负异常、δCe 正负异常不明显的特征。含铝岩系 Ce/Ce * = 1.0 ~ 2.8,平均 1.9>1,表明含铝岩系主要形成于富氧的沉积环境。

(5)本区寒武-奥陶系碳酸盐岩的暴露风化作用为铝土矿提供了丰富的成矿母质,古喀斯特岩溶盆地为铝土矿沉积提供了有利场所和剥蚀风化条件。铝土矿形成后,受后期构造作用的影响被抬升至地表,进一步的风化淋滤造成硅铁流失和铝的富集,最终形成优质铝土矿床。

[参考文献]

陈代演,王华. 1997. 贵州中北部铝土矿若干微量元素特征及其成因意义[J]. 贵州工业大学学报,26(2):37-42.

陈旭,戎嘉余,周志毅,张元动,詹仁斌,刘建波,樊隽轩. 2001. 上扬子区奥陶-志留纪的黔中隆起和宜昌上升[J]. 科学通报,46(12):1052-1056.

陈庆刚,陈群,戴晓燕. 2016. 黔中地区铝土矿成矿时代探讨[J]. 贵州地质,33(2):101-107.

崔滔,焦养泉,杜远生,汪小妹,雷志远,翁申富,金钟国. 2014. 黔北务正道地区早二叠世铝土矿沉积古地理及其控矿意义[J]. 古地理学报,16(1):9-18.

杜远生,徐亚军. 2012. 华南加里东运动初探[J]. 地质科技情报,31(5):43-49.

杜远生,周琦,金中国,凌文黎,汪小妹,余文超,崔滔,雷志远,翁申富,吴波,覃永军,曹建州. 2014. 黔北务正道地区早二叠世铝土矿成矿模式[J]. 古地理学报,16(1):1-8.

邓新,杨坤光,刘颜良,佘振兵. 2010. 黔中隆起性质及其构造演化[J]. 地学前缘,17(3):79-89.

范忠仁. 1989. 河南省中西部铝土矿微量元素比值特征及其成因意义[J]. 地质与勘探,(7):23-27.

丰恺. 1992. 河南铝土矿成因的一点认识[J]. 轻金属,(7):1-8.

高道德. 1992. 贵州中部铝土矿地质研究[M]. 贵州贵阳:贵州科技出版社,1-186.

金中国,武国辉,赵远由,苏之良. 2009. 贵州务川瓦厂坪铝土矿床地质特征[J]. 矿产与地质,23(2):137-141.

金中国,周家喜,黄智龙,谷静,刘玲,代龙省. 2013. 贵州务川-正安-道真地区铝土矿碎屑锆石 U-Pb 年龄及其地质意义[J]. 地学前缘,20(6):226-239.

金中国,郑明泓,刘玲,骆军,董光贵,陈兴龙. 2018. 贵州福泉高洞铝土矿床成矿地质地球化学特征[J]. 地质与勘探,54(3):522-534.

黄兴,张雄华,杜远生,郄文昆,杨兵,段先锋. 2013. 黔北务正道地区及邻区石炭纪一二叠纪之交海平面变化对铝土矿的控制[J]. 地质科技情报,32(1):80-86.

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,32(4):678-687.

刘平. 1999. 黔中-川南石炭纪铝土矿的地球化学特征[J]. 中国区域地质,18(2):210-217.

刘平. 1993. 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,10(2):105-113.
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.
刘幼平,程国繁,周文龙,崔滔. 2016. 贵州铝土矿成矿区(带)划分[J]. 地质科技情报,35(3):128-132.
刘辰生,金中国,于汪. 2014. 黔北地区铝土矿床沉积相研究[J]. 矿物岩石,34(3):81-88.
刘英俊,曹励明,李兆麟,王鹤年,储同庆,张景荣. 1986. 元素地球化学[M]. 北京:科学出版社,1-386.
李普涛,张起钻. 2008. 广西靖西县三合铝土矿稀土元素地球化学研究[J]. 矿产与地质,22(6):536-540.
李玉娇,张正伟,周灵洁,吴承泉. 2013. 贵州省苦李井铝土矿地球化学特征及成因探讨[J]. 矿物岩石地球化学通报,32(5):558-566.
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.
马荣,邓克勇,吴波,黄隆辉,黄勇灵,杨梅. 2019. 贵州福泉-凯里地区含铝岩系孢粉组合特征及形成时代研究[J]. 贵州地质,36(4):335-341.
孙朋飞,江思宏,韩宁. 2018. 西澳 Darling Range 地区红土型铝土矿地球化学特征及源区研究[J]. 地质学报,92(3):587-603.
张信伦,柴大博,王兵,王春海,贺磊. 2018. 贵州清镇老黑山铝土矿床成矿物质来源及矿床成因[J]. 桂林理工大学学报,38(3):384-391.

Geological and Geochemical Characteristics and Its Genesis Significance of Honghuang Bauxite Deposit in Xiuwen, Guizhou

WU Bo, DENG Ke-yong, LIU Ying-zhong, HU Rong, QIN Hong-liang, CHEN Qi-fei, XU An-quan, HUANG Xin-xin

(*Guizhou Geological Survey*, *Guiyang* 550018, *Guizhou*, *China*)

[**Abstract**] The Honghuang bauxite deposit is located in the Xiuwen bauxite metallogenic belt in the middle of Guizhou. The ore body is produced in the Lower Carboniferous Jiujialu Formation of the Carboniferous System, and it is above the dolomites of the Cambrian Middle-Upper System Loushanguan Formation and below the limestone of the Lower Carboniferous Baizuo Formation in the Carboniferous, the genesis type of the deposit is paleo-weathered crust deposition type. The natural type of ore is mainly detrital. The main elements in the aluminum-bearing rock series are mainly Al_2O_3, SiO_2, TFe_2O_3 and LOI (loss on ignition), and the contents of BaO, K_2O, Na_2O and P_2O_5 are relatively low. SiO_2, TFe_2O_3 and Al_2O_3 have an insignificant negative correlation. TiO_2 has a significant positive correlation with Al_2O_3; the contents of trace elements Zr, Sr, V, Li, Ga, and Sc are relatively high, and the contents of Sn, Ta, W, Be, Pb, and Cs are relatively low; the environmentally sensitive element Th The content and Th / U ratio indicate that the bauxite is mainly formed in brackish water-freshwater depositional environment, and the metallogenesis may be formed by sedimentary mixing and weathering sedimentation; the Sr / Ba ratio indicates that the bauxite deposit is deposited by sea and land alternately. The ΣREE value is higher in the aluminum-bearing rock series, and the ratio of ΣLREE / ΣHREE is 1.4 ~ 5.7> 1. It is characterized by the enrichment of light rare earth and heavy rare earth, with the characteristics of negative δEu anomaly and δCe anomaly. Aluminum-bearing rock series Ce / Ce * = 1.0 ~ 2.8, average 1.9> 1, indicating that the aluminum-bearing rock series are mainly formed in the oxygen-rich sedimentary environment. Comprehensive research shows that the Cambrian-Ordovician carbonate rocks in this area provide a rich ore-forming parent material for bauxite, and ancient karst karst basins provide favorable sites and erosion and weathering conditions for bauxite deposits. The effect of weathering and leaching caused the loss of ferrosilicon and the enrichment of aluminum, and eventually formed a high-quality bauxite deposit.

[**Key Words**] Honghuang bauxite; Ttrace elements; Rare earth elements; Geochemistry; Genetic significance; Xiuwen Guizhou