

文章编号: 1000-4734(2015)02-0229-10

# 贵州务川瓦厂坪铝土矿床稀土元素地球化学特征及其对成矿过程的指示

谷静<sup>1</sup>, 黄智龙<sup>1</sup>, 金中国<sup>2</sup>, 丁萍<sup>3</sup>

(1. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 贵州省有色金属和核工业地质勘查局, 贵州 贵阳 550005; 3. 河北省地矿局 第五地质大队, 063000)

**摘要:** 瓦厂坪铝土矿床是黔北务川—正安一道真铝土矿成矿区内的最大古风化壳沉积型铝土矿床, 其含矿岩系位于下二叠统栖霞组(P<sub>2</sub>q)灰岩和志留系中下统韩家店组(S<sub>1-2</sub>hj)泥页岩之间的下二叠统梁山组(P<sub>2</sub>l)地层中。铝土矿石的矿物组成主要以硬水铝石、勃姆石、高岭石、蒙脱石以及赤铁矿为主, 其次还含有少量的三水铝石、黄铁矿、针铁矿、锐钛矿、锆石、长石和石英等。矿物学特征表明, 铝土矿物质经历了搬运和重新沉积。研究表明铝土矿石及下伏志留系韩家店组泥页岩的稀土元素地球化学特征较相似, 暗示韩家店组泥页岩可能为铝土矿主要的成矿原岩。铝土矿床的形成是下伏韩家店组泥页岩通过长期原位风化作用逐步转变而来的。铝土矿剖面上稀土元素的地球化学演化是多方面因素综合作用的结果, 这些因素包括: 原岩类型、pH值、矿物颗粒的大小、地下水的化学性质、剖面上Fe的浓度变化、所含矿物的种类以及稀土元素的地球化学性质等因素。根据地质学、矿物学和地球化学数据, 对务川瓦厂坪铝土矿床提出了4阶段的成矿模式。

**关键词:** 稀土元素地球化学; 务川—正安一道真; 瓦厂坪铝土矿床; 成矿过程

**中图分类号:** P595; P611; P618.4

**文献标识码:** A

**doi:** 10.16461/j.cnki.1000-4734.2015.02.018

**作者简介:** 谷静, 女, 1986年生, 博士, 助理研究员, 从事矿物学、岩石学、矿床学研究。E-mail: gujing@vip.gyig.ac.cn

## Rare-earth element (REE) geochemistry and ore-forming process of the Wachangping bauxite deposit, Wuchuan—Zheng'an—Daozhen area, northern Guizhou Province, China

GU Jing<sup>1</sup>, HUANG Zhi-Long<sup>1</sup>, JIN Zhong-Guo<sup>2</sup>, DING Ping<sup>3</sup>

(1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Guizhou Nonferrous Metal and Nuclear Industry Geological Exploration Bureau, Guiyang 550005, China; 3. No.5 Geological Team, Hebei Bureau of Geology, Tangshan 563000, China)

**Abstract:** The Wachangping Bauxite deposit is one of the largest deposits in the Wuchuan-Zheng'an- Daozhen alumina metallogenic province, and belongs to paleo-weathering of crustal sedimentary deposits. Bauxite occurs in sandstone and shale of the lower-middle Silurian Hanjiadian group (S<sub>1-2</sub>hj), or on the limestone surface erosion of the Upper Carboniferous Huanglong formation (C<sub>2</sub>h). Ore controlling strata are middle Permian Liangshan Formation (P<sub>2</sub>l). Diaspore, boehmite, kaolinite, smectite and hematite are the major mineral components in the bauxite ore with small amounts of gibbsite, illite, goethite, pyrite, anatase, zircon, quartz and feldspar. The textural features of the ore suggest that the bauxite has an authigenic origin but locally underwent transportation and re-deposition. We can conclude that the main source of the Wachangping bauxite deposits is the underlying sandstone and shale of the lower-middle Silurian Hanjiadian formation (S<sub>1-2</sub>hj) in view of their similar chondrite-normalized REE patterns. The weathered Hanjiadian group was partly converted to bauxite by means of progressive in situ lateritic weathering. Factors such as

收稿日期: 2014-07-24

基金项目: 国家自然科学基金委 2011 年面上基金项目 (41073032) 资助。

\* 通讯作者, E-mail: Huangzhilong@vip.gyig.ac.cn

type of parent rock, pH variation in weathering solutions, grain sizes of the minerals, groundwater chemistry, variation of Fe concentration in the weathering profiles, the degree of mineral leaching, and the geochemistry of elements present, play a significant role in the distribution of trace and REE during weathering of lateritic bauxite. Based on the mineralogical, petrographical and geochemical analysis, a four stage ore-forming processes is proposed.

**Keywords:** rare-earth element (REE) geochemistry; Wuchuan-Zheng'an-Daozhen area; Wachangping bauxite deposit; ore-forming process

贵州铝土矿床南起清镇、贵阳、修文,向北经息烽、开阳、遵义、正安、道真、务川,直至重庆和四川南部等地,构成一条呈 NNE 方向展布长约 370 km 的黔中—渝南铝土矿成矿带<sup>[1]</sup>。其中,黔北铝土矿主要分布在务川—正安—道真一带,是黔中—渝南铝土矿带的重要组成部分<sup>[2]</sup>。由于地理位置和交通条件的限制,该区地质研究十分薄弱。近年来,贵州省有色地质勘查局和贵州地矿局等勘查单位加大了对该区的勘查和研究工作,在该区探明铝资源量近亿吨,圈出十余处找矿远景区。务川瓦厂坪铝土矿床探获 332+333 铝土矿资源量 4397 万吨(贵州省国土资源厅审批),为该区大型铝土矿床之一<sup>[3]</sup>。关于该矿床的成矿条件、矿床地质特征以及成矿规律已积累了一定基础资料<sup>[4-10]</sup>,但其地球化学研究依然十分薄弱。

地球化学研究是认识和了解铝土矿成因的主要方法之一<sup>[11]</sup>,如通过确定铝土矿原岩的成分以及对原岩中矿物成分的变化,可追溯铝土矿矿化以及后生作用过程,了解铝土矿成矿环境(Eh、pH、排水以及气候条件)。稀土元素是一组具有特殊地球化学属性的指示性元素,原岩中稀土元素的丰度和源区风化条件是沉积物中 REE 富集的主要控制因素,沉积、搬运和成岩期间的同生及后生作用过程对沉积物中 REE 变化的影响较小<sup>[11]</sup>。所以对沉积岩而言,稀土元素是反映母岩物质、成矿环境与成矿过程等较多地质地球化学信息的重要标志。本文通过对瓦厂坪铝土矿区的 45 个典型的铝土矿(岩)石样品进行稀土元素地球化学特征研究,探讨务-正-道地区瓦厂坪铝土矿床铝土矿的物质来源及稀土元素的地球化学演化的影响因素,进而分析铝土矿的成因,建立其成矿模式,为铝土矿的科学研究和勘查开发提供基础资料和依据。

## 1 地质背景

### 1.1 区域地质背景

务-正-道地区位于扬子地块黔北台隆遵义断拱凤冈北北东向构造变形区内。区内出露有寒武系—

三叠系地层,其中上志留统、泥盆系、下石炭统及上石炭统马平组缺失。寒武系为本区域出露最老的地层,分布于各大背斜、复背斜轴部,为一套以碳酸盐岩为主的浅海相沉积。奥陶系上中下统发育齐全,为浅海台地相碳酸盐岩和碎屑岩。志留系只发育中下统韩家店组,为一套浅海页岩、粉砂岩夹灰岩。上石炭统黄龙组仅在局部地段残留,零星分布于铝土岩系底部,与下伏中下志留统韩家店组呈假整合接触,岩性为灰岩或白云质灰岩。三叠系集中分布于各向斜核部(图 1)。

区内构造主要呈北北东向。区内褶皱,背斜、向斜构造相间发育,常以复式背向斜形式出现,表现为背斜较开阔,向斜较狭窄,为典型的隔槽式构造。铝土矿床(点)的分布受燕山期 NNE 向新华夏式向斜褶皱构造的控制,向斜构造为区内铝土矿的保存提供了良好的场所,因此,向斜是铝土矿主要的控矿构造,铝土矿大多分布在向斜的两翼(图 1)。

区域经历了多次地壳运动过程。寒武纪至中志留世受加里东构造早期运动的影响,长期接受海侵,使整体成为一个沉降区,接受了海相沉积;在晚志留纪末期受广西运动的影响下,区域抬升,进入风化剥蚀准平原化期,古陆上的铝硅酸盐经长期的风化分解铝质得以初步富集,形成了一套以砂岩、粉砂岩、铝土质岩、炭质页岩为主的碎屑岩及煤层;至海西运动晚期的中二叠世梁山期,海水由北向南侵入,该区又缓慢下降,形成局限的海域接受沉积,已初步富集的铝质经沉积分异再次富集,最终形成规模大、矿层厚的铝土矿床。

### 1.2 矿床地质特征

瓦厂坪矿床位于鹿持向斜南西扬起部位。矿区出露有志留系韩家店组,石炭系黄龙组,二叠系梁山组、栖霞组、茅口组、吴家坪组、长兴组,三叠系夜郎组之中下部地层(图 2)。矿区无火成岩出露。矿区的一级褶皱为鹿池向斜,呈北东向展布,斜斜向 NNE20°~25°,长超过 50 km,最宽处约 10 km,

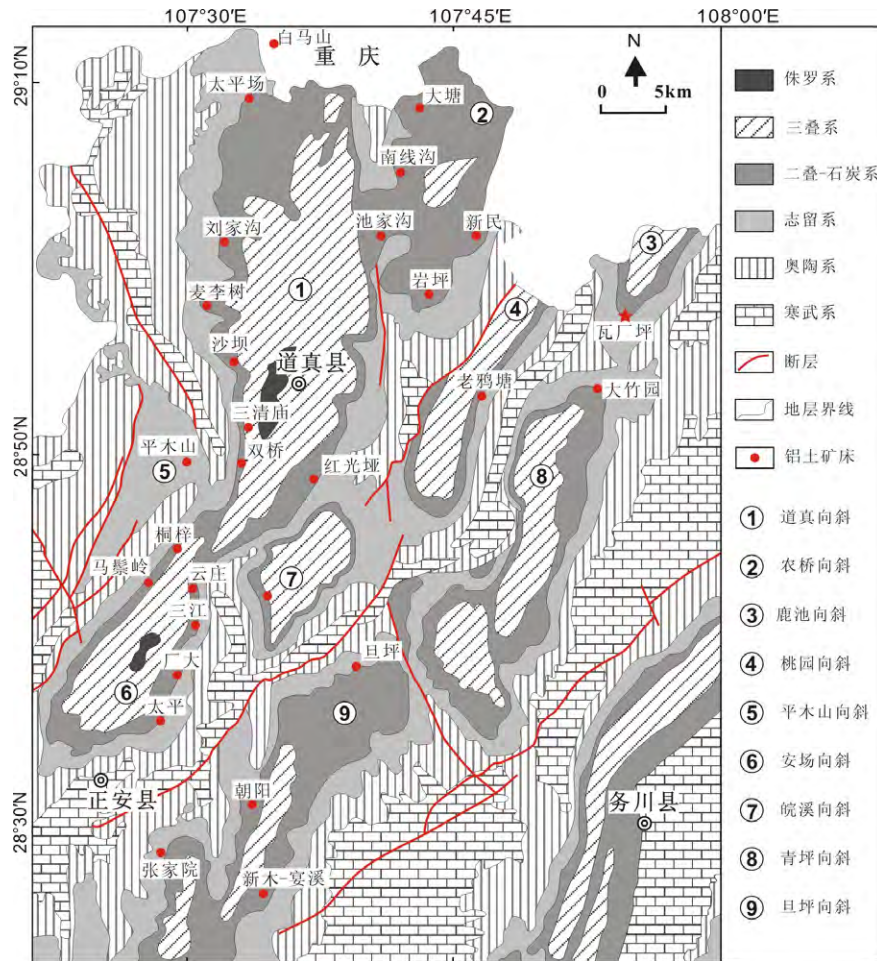


图 1 黔北务—正—道地区地质图

Fig. 1. Regional geological map of Wuchuan-Zheng'an-Daozhen area, Northern Guizhou Province, China.

轴部出露地层为二叠系夜郎组及上二叠统, 两翼出露中二叠统及韩家店组。矿区断层构造不发育, 仅在向斜南端轴部见一纵向正断层(图 2)。

矿区的赋矿层位为中二叠统梁山组 (P<sub>2</sub>l)。其上覆地层为中二叠统栖霞组 (P<sub>2</sub>q) 深灰、黑灰色有机质、泥质厚层状生物碎屑灰岩及炭质页岩, 局部含有劣煤, 厚度为 0.5~2.0 m。下伏地层为志留系中下统韩家店组 (S<sub>1-2</sub>hj) 泥页岩及断续分布的上石炭统黄龙组 (C<sub>2</sub>h) 白云质灰岩。P<sub>2</sub>l 与 P<sub>2</sub>q 呈整合接触, 而与 S<sub>1-2</sub>hj 及 C<sub>2</sub>h 地层呈假整合接触。含矿岩系根据颜色和组成可分成上、中、下 3 部分, 岩层总厚度 3~15.37 m, 一般 6 m 左右。矿层上部 (TB) 由灰白色~灰色碎屑状铝土矿、铝土岩以及少量的炭质页岩组成, 厚 0~4 m; 矿层中部 (MB) 由黄褐色豆鲕状、土状铝土矿以及少量铝土岩组成, 厚 0.8~10 m, 部分矿区矿层之间夹 0.2~1.9 m 厚的铝土质岩; 矿层下部 (BB) 由红棕色铁质铝土矿、铝土岩以及含铁绿泥石岩组成, 厚 1.2~2.8 m。黄龙组在区内断续分布, 岩性为灰岩、白云岩化灰岩, 厚度

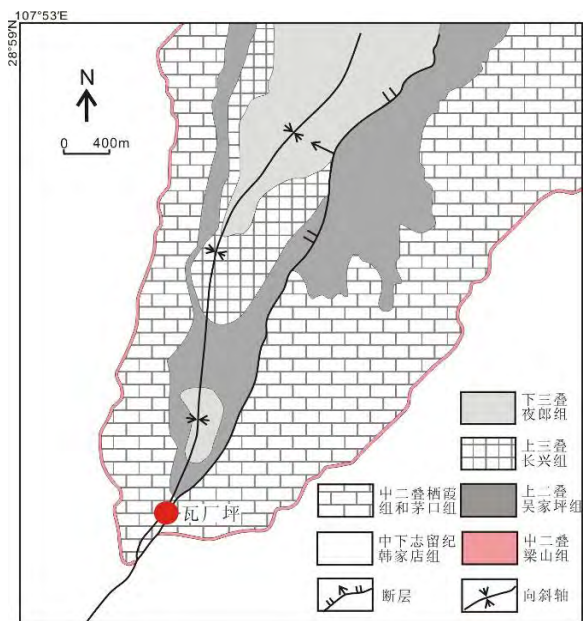


图 2 瓦厂坪铝土矿地质简图

Fig. 2. Geological sketch map of Wanchangping bauxite deposit.

0~5 m, 与上覆及下伏地层均呈假整合接触, 自上而下岩性变化如图 3 所示。含矿岩系总的变化趋势: 下部铁质较高, 常含黄铁矿, 向上硅质、炭质逐渐增加。矿体露头线沿鹿池向斜南西端呈“U”字型展布, 南西端为向斜扬起部位收缩变窄, 向北东逐渐叉开(图 2)。

地层代号	厚度(m)	柱状图	岩性描述
P <sub>2</sub> q	138~185		浅灰、深灰色厚层灰岩夹燧石灰岩, 含炭质泥岩
P <sub>2</sub> l	0~4		上部由灰白色、灰色碎屑状铝土矿、铝土岩以及少量的炭质页岩组成
	0.8~1.0		中部由黄褐色豆鲕状、土状铝土矿以及少量铝土岩组成
	1.2~1.9		下部由红棕色铁质铝土矿、铝土岩以及少量的灰绿色含铁绿泥石岩组成
C <sub>2</sub> h	1.2~2.8		灰岩、白云岩化灰岩
S <sub>1,2</sub> hj	>400		紫红色、黄绿页岩夹粉砂岩、砂岩

图 3 瓦厂坪铝土矿床含矿岩系柱状示意图

Fig. 3. Stratigraphic column of bauxitic horizons for Wachangping bauxite deposit.

## 2 样品采集及分析方法

采集来自务一正一道铝土矿区的务川瓦厂坪矿床的 45 个样品来作矿物学及地球化学分析。包括 29 件铝土矿(岩)样品(其中有 11 件来自矿层顶部, 9 件来自矿层中部, 另外 9 件来自矿层底部); 7 件 C<sub>2</sub>h 灰岩以及 9 件 S<sub>1,2</sub>hj 紫红色粉砂岩、页岩。样品在室内进行表面剥皮处理, 碎至 2 cm×2 cm 左右碎块后, 粉碎为 200 目以下粉末以备化学分析, 磨制薄片进行镜下观察, 探针片进行矿物化学分析。岩石磨片、薄片的镜下观察、电子探针、X 射线粉晶衍射及主微量地球化学分析都在中国科学院地球

化学研究所矿床地球化学国家重点实验室完成。

电子探针实验采用日本岛津公司生产的 EPMA-1600 型电子探针, 加速电压为 25 kV, 束流为 4.5 nA (能谱)、10 nA (波谱), 分析元素范围为 <sup>5</sup>B-<sup>92</sup>U, 电子束流稳定性好于 1.5×10<sup>-3</sup>/h; 二次电子像分辨率为 6 nm。X 射线衍射 (XRD), 使用的是日本理学西门子 D/Max-2000 型号的衍射仪, 该 X 射线衍射 (XRD) 方法用于定量测定铝土矿样品中平均矿物成分。主量元素氧化物采用常规湿化学分析方法, 利用平行样和国际样进行数据质量监控, 分析精度优于 5%。稀土元素分析采用德国 Finnigan MAT 公司 ELEMENT 型高分辨电感耦合等离子体质谱仪 (ICP2MS) 测定, 分析误差小于 10%。

## 3 实验结果

### 3.1 矿物学和结构特征

根据 X 射线粉晶衍射 (XRD) 分析 (表 1) 和电子探针实验分析结果, 研究区铝土矿中的矿石矿物主要为硬水铝石和勃姆石, 少量胶铝石和三水铝石等; 粘土矿物主要有高岭石、伊利石和蒙脱石, 还包括少量绿泥石和叶腊石等; 铁矿物主要为黄铁矿、纤铁矿和褐铁矿, 含有少量铁绿泥石等; 重矿物以锐钛矿为主, 次为锆石、电气石和金红石等; 矿石中碳酸盐矿物比较少, 包括白云石和方解石等; 此外, 矿石还含少量石英、长石、角闪石和石膏等矿物。

矿石构造以土状、半土状及碎屑状为主, 其次为豆状、鲕状 (图 4a-d), 仅在矿层深部见少量的致密块状矿石。大部分硬水铝石为隐晶质, 在铝土矿基质中分布有少量自形-半自形的硬水铝石 (图 4e), 且多与高岭石呈集合体形式出现, 硬水铝石与高岭石相邻的边界显示出明显的侵蚀 (图 4f), 这表明部分高岭石可能是硬水铝石风化而来。铁矿物 (磁铁矿、黄铁矿) 一般分布在硬水铝石和高岭石集合体的裂隙中, 或呈细脉产出 (图 4g、h)。金红石多为半自形-自形粒状, 呈星点分布于硬水铝石和高岭

表 1 瓦厂坪铝土矿样品矿物成分 XRD 测试结果 (w<sub>B</sub>/%)

Table 1. Minerals from Wachangping Bauxite Deposits identified by X-ray diffraction spectroscopy

样品号	石英	高岭石	蒙脱石	伊利石	角闪石	勃姆石	绿泥石	硬水铝石	铁矿物	白云石	方解石
5#	1.25	30.85	3.88	5.45	1.5	25.7	2.51	24.26	2.63	0.94	1
6#		50.81	3.25	1.84	0.94			40.94	2.2		
12#			Y					99.25	0.75		
17#	0.43		Y					99.75			

注: Y 代表有但未参与计算, 非晶质也未参与计算。

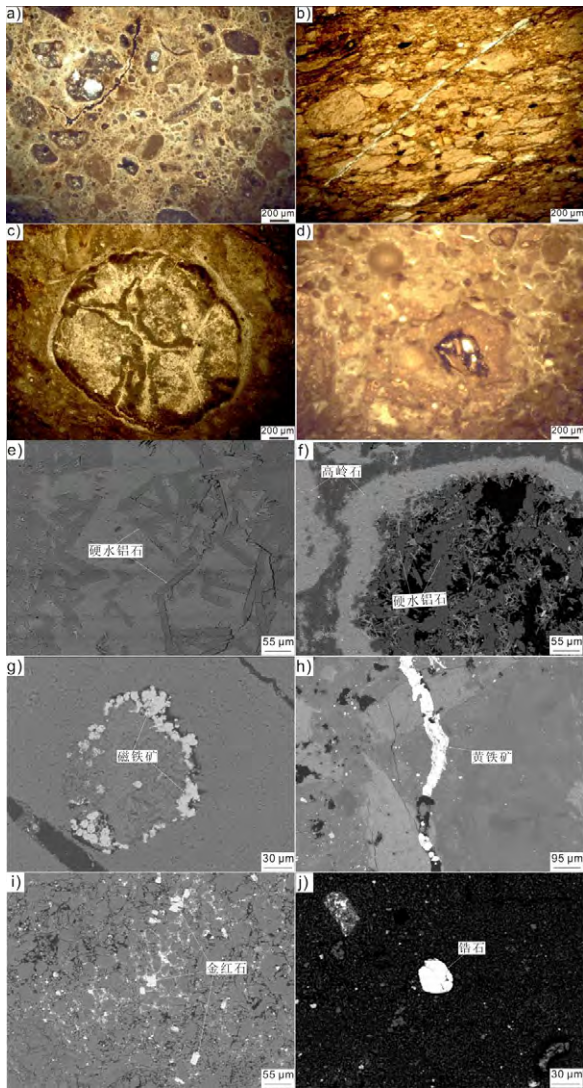


图 4 铝土矿样品的偏光显微镜照片和背散射 (BSE) 图像  
Fig. 4. Microphotographs under plane-polarized light and backscatter electron (BSE) micrographs for bauxite ores.

石矿物集合体内部和边缘 (图 4i)。铝土矿中锆石颗粒 (图 4j) 多具近半圆边, 裂缝较多, 表明风化物质经历了搬运用。瓦厂坪铝土矿中矿石的主要结构表明铝土矿是由成矿物质经原地风化作用形成的。此外, 铝土矿层位没有分级和交错现象出现也进一步证实了这一观点。

### 3.2 常量元素地球化学

不同化学元素赋存于不同的造岩矿物中, 如白云母 (K、Al、Si)、金红石 (Ti)、绿泥石 (Fe、Al、Si)、高岭石/叶腊石 (Al、Si)、镁铁质钠闪石 (Na、Mg、Fe、Si)、方解石 (Ca)、斜长石 (Ca、Al、Si)。过量的 Fe 形成赤铁矿, 过量的 Al 和 Si 分别形成硬水铝石和石英。故在铝土矿在矿化作用过程中, 化学成分变化可以间接反映铝土矿的矿物

组成变化。

常量元素分析结果 (表 2) 表明, S<sub>1-2</sub>hj 泥页岩常量元素以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为主, 另外还含有少量的 K<sub>2</sub>O、CaO 和 MgO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MnO 和 Na<sub>2</sub>O 含量都很低, 均不足 1%。矿层铝土矿 (岩) 样品常量元素以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以及 TiO<sub>2</sub> 为主, 且它们的含量变化较大, 另外还含有少量的 K<sub>2</sub>O、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MnO、Na<sub>2</sub>O、CaO 和 MgO, 变化范围较小。Al 含量在矿层上部和中部明显大于矿床底部, Si 含量则呈现出矿层底部最高的趋势, 这种现象可能是矿层不同部位风化作用的强弱程度不同从而导致元素迁移引起的。Fe 在矿层的底部明显高于矿层中上部, 可能是因为这层位在铝土矿风化过程中 Eh 和 pH 条件适合铁矿物 (如赤铁矿和针铁矿) 的形成。TiO<sub>2</sub> 含量较为稳定, 在 1%~2% 左右。Ca、Mg 和 Si 在 S<sub>1-2</sub>hj 泥页岩和矿层下部层位上含量相对较高, 这是因为在这些层位上高岭石较富集, 因为三水铝石和高岭石较高的阳离子交换能力, Ca 和 Mg 可以固定到这些矿物的上<sup>[12]</sup>。

分析结果表明, 矿层中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量与 TiO<sub>2</sub> 含量呈现正相关关系, 而与 SiO<sub>2</sub>、K<sub>2</sub>O 和 MgO 呈负正相关 (图 5)。表明在铝土矿成矿过程中, TiO<sub>2</sub> 地球化学性质比较稳定, 不易发生溶解和迁移, 而 SiO<sub>2</sub>、K<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、CaO 和 MgO 活性较强, 较容易被溶解且随溶液淋滤掉。

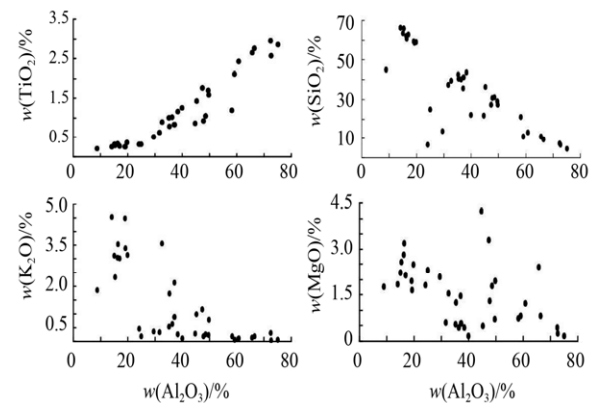


图 5 瓦厂坪铝土矿 (岩) 主要氧化物和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的相关性图解

Fig. 5. Binary plots of major elements v.s. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for bauxites.

### 3.3 稀土元素地球化学

铝土矿石以及围岩样品稀土元素球粒陨石标准化图解 (图 6) 显示: S<sub>1-2</sub>hj 泥页岩的稀土含量较高, ΣREE 均值为 228.73×10<sup>-6</sup>, ΣLREE 均值为 215.59×

$10^{-6}$ ,  $\Sigma\text{HREE}$  均值为  $192.63 \times 10^{-6}$ 。轻、重稀土元素分异较大,  $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$  均值为 8.39, 具有明显的 Eu 负异常 ( $\delta\text{Eu}$  均值为 0.66) 以及弱的 Ce 负异常 ( $\delta\text{Ce}$  均值为 1.02)。

铝土矿样品中的  $\Sigma\text{REE}$ 、 $\Sigma\text{LREE}$ 、 $\Sigma\text{HREE}$  以及  $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$  从含矿层顶部向低部呈现递增趋势 (表 2 和图 7)。剖面上部稀土含量相对较低 ( $\Sigma\text{REE}$  均值  $63.46 \times 10^{-6}$ ), 轻、重稀土分异不明显 ( $\Sigma\text{LREE}/$

$\Sigma\text{HREE}$  均值为 1.56); 剖面中部稀土含量中等 ( $\Sigma\text{REE}$  均值  $141.33 \times 10^{-6}$ ), 轻、重稀土元素分异较上部明显 ( $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$  均值为 3.23), 具有 Eu 负异常, 大部分样品为 Ce 正异常; 剖面下部的稀土含量明显高于剖面中部和上部 ( $\Sigma\text{REE}$  均值  $1191.4 \times 10^{-6}$ ), 其轻、重稀土分异程度也较大 ( $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$  均值为 16.48)。此外, 剖面的上、中、下样品都具有 Eu 负异常以及 Ce 正异常。

表 2 瓦厂坪铝土矿矿层和韩家店组泥页岩主要氧化物与稀土元素含量

Table 2. Average chemical compositions of different layers of Wachangping bauxite deposit

层位	矿层顶部	矿层中部	矿层底部	矿层平均	S <sub>1-2h</sub> 泥页岩
样品数	11	9	9	29	9
$w_B/\%$					
SiO <sub>2</sub>	28.47	10.73	37.11	25.64	61.98
TiO <sub>2</sub>	1.09	2.22	0.92	1.39	0.29
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41.39	62.27	34.21	45.64	16.96
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.35	6.97	10.18	8.49	7.40
MnO	0.02	0.02	0.09	0.04	0.04
MgO	1.92	0.99	0.97	1.34	2.31
CaO	1.44	1.14	3.38	1.95	2.00
Na <sub>2</sub> O	0.73	0.35	0.68	0.60	0.64
K <sub>2</sub> O	0.95	0.15	0.78	0.65	3.39
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.05	0.04	0.05	0.05	0.06
烧失量	15.45	15.03	11.60	14.12	4.94
总计	99.85	99.91	99.96	99.90	100.03
$w_B/10^{-6}$					
La	6.55	19.28	280.71	101.76	44.48
Ce	19.77	60.47	636.74	237.64	88.85
Pr	1.80	4.77	36.44	14.24	10.25
Nd	7.13	17.26	138.12	53.83	39.05
Sm	2.49	4.69	26.41	11.12	8.29
Eu	0.91	1.40	4.82	2.36	1.71
Gd	3.95	5.52	21.02	10.11	7.54
Tb	0.95	1.25	3.10	1.75	1.12
Dy	6.77	8.84	16.87	10.76	5.89
Ho	1.63	2.14	3.69	2.47	1.25
Er	4.73	6.28	10.26	7.04	3.30
Tm	0.73	0.99	1.50	1.06	0.45
Yb	5.29	7.35	10.26	7.56	2.99
Lu	0.79	1.09	1.47	1.10	0.42
$\Sigma\text{REE}$	63.46	141.33	1191.40	462.80	215.59
$\Sigma\text{LREE}$	38.63	107.88	1123.24	420.94	192.63
$\Sigma\text{HREE}$	24.83	33.45	68.16	41.86	22.96
$\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$	1.56	3.23	16.48	10.06	8.39
$\delta\text{Eu}$	0.88	0.84	0.63	0.68	0.66
$\delta\text{Ce}$	1.41	1.55	1.54	1.53	1.02
(La/Sm) <sub>N</sub>	1.70	2.65	6.86	5.89	3.46
(Gd/Yb) <sub>N</sub>	0.62	0.62	1.69	1.10	2.08
(La/Yb) <sub>N</sub>	0.89	1.88	19.62	9.60	10.67

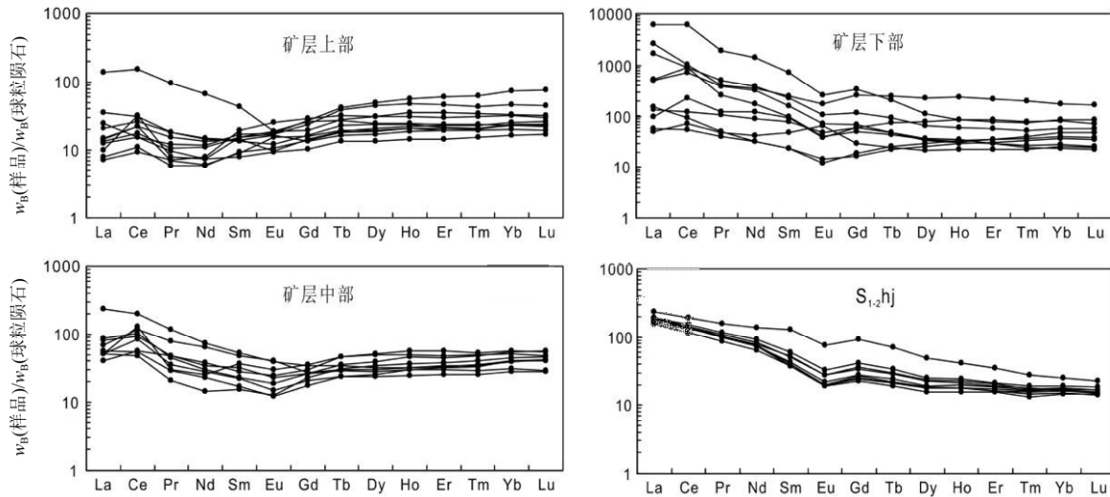


图 6 铝土矿矿层和韩家店组泥页岩 (S<sub>1.2hj</sub>) 稀土元配分图解

Fig. 6. Chondrite-normalized REE patterns for bauxite and Hanjiadian sandstone and shale (S<sub>1.2hj</sub>).

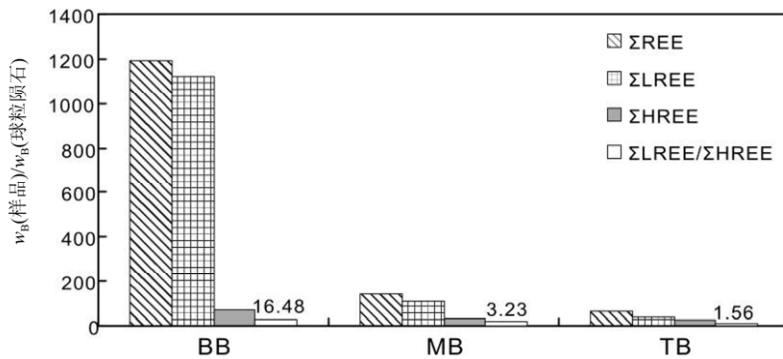


图 7 瓦厂坪铝土矿各层位稀土元素的变化图解

Fig. 7. Chemical variation profile of REE for Wanchangping bauxite deposit.

铝土矿与 S<sub>1.2hj</sub> 页岩的稀土元素配分模式较相似,均以富集轻稀土元素和亏损重稀土元素为特征,其中轻稀土部分右倾较明显,而重稀土元素分布相对很平坦, Eu 负异常明显,二者的 Ce 异常略有差异, S<sub>1.2hj</sub> 泥页岩均为弱 Ce 负异常,而铝土矿样品大部分为正异常,稀土元素相同的配分模式说明了它们具有相同的物质来源。

## 4 讨论

### 4.1 稀土元素分布的控制因素

一般而言,风化作用可导致原岩矿物中元素的迁移,轻重稀土元素的分馏以及 Ce 和 Eu 的异常<sup>[13]</sup>。一些学者指出铝土矿中的 REE 有 3 种存在形式:(1)以离子吸附形式存在于铝矿物和粘土矿物表面;(2)以类质同象形式取代一些矿物中的化学性质相似的离子;以及 (3)以独立矿物的形式存在。

矿区铝土矿层和 S<sub>1.2hj</sub> 泥页岩均富集轻稀土元素和亏损重稀土元素,其轻稀土部分右倾较大,而

重稀土元素分布相对很平坦,这可能与下列原因有关:在化学反应中,REE 具有明显亲碱特征,并随原子序数的递增,稀土元素的碱性减弱,形成络合物的能力及水化离子被吸附的能力也相应发生变化<sup>[14]</sup>。因此,轻稀土相对不易于形成络合物迁移,而易于被粘土颗粒吸附聚集。另外,根据阳离子交换吸附的一般原理,REE 吸附能力的大小与其离子半径成正比, LREE 的离子半径大于 HREE 的,也可以推测出 LREE 相对于 HREE 更为粘土矿物所吸附。

此外,介质的酸碱度是控制稀土元素移动的主要因素<sup>[15]</sup>,在酸性条件下,稀土元素很容易从风化产物中移走,而在中性和碱性条件下,稀土元素被主要的吸附剂固定住。铝土矿层稀土总量从顶部向底部表现出递增趋势,这是可能因为在铝土矿原岩风化作用过程中,稀土元素可从某些矿物中淋滤出来,地表酸性条件下,3 价稀土元素离子不易被粘土矿物吸附,而随地表径流向下迁移,而矿层底部由于地下水活性减弱以及碳酸盐岩基岩的影响, pH

为中性到碱性, 稀土元素最终聚集在 Eh 和 pH 都适宜稀土元素存在的矿层底部, 因而造成风化壳最上部稀土总量的相对较低, 而底部则明显增高。这种趋势在国外的铝土矿中也有描述<sup>[14,16-17]</sup>。

铝土矿中所含的载体矿物也可能是一个影响稀土元素迁移的重要因素。铝土矿矿层中稀土元素与 Si ( $r = -0.01 \sim 0.37, n=30$ )、Fe ( $r = 0.02 \sim 0.48, n=30$ )、K ( $r = 0.00 \sim 0.65, n=30$ )、Na ( $r = 0.02 \sim 0.65, n=30$ )、Mn ( $r = -0.02 \sim 0.14, n=30$ ) 以及 P ( $r = 0.12 \sim 0.38, n=30$ ) 均为正相关关系。同时,  $\Sigma\text{REE}$  与 Si ( $r = 0.34, n=30$ )、Fe ( $r = 0.08, n=30$ )、K ( $r = 0.64, n=30$ )、Na ( $r = 0.40, n=30$ ) 以及 P ( $r = 0.16, n=30$ ) 也均为正相关关系(表 3)。从化学成分和统计数据来看, 铝土矿层中稀土元素的分布主要受粘土矿物(如高岭石、蒙脱石、伊利石)以及铁矿物(如针铁矿)的控制。粘土矿物对稀土元素又很强的吸附作用, 矿层底部粘土矿物含量相对较高, 其稀土元素含量也相对高。同时, 针铁矿对水离子发挥了重要的吸附作用<sup>[18]</sup>, 因此, 矿层底部 Fe 的富集也是导致其稀土元素富集的因素之一。矿层底部层位的  $(\text{La}/\text{Yb})_N$  比值(19.62)也很高。针铁矿的形成是与 pH 值密切相关, 当单价  $\text{Fe}^{3+}$  离子( $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  或  $\text{Fe}(\text{OH})^+$ )浓度最大时最有利于其形成。 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  在 pH=4 是活性最大,  $\text{Fe}(\text{OH})^+$  是在 pH=12 时活性最大<sup>[19]</sup>。在矿层底部接近中性到偏碱性的 pH 值, 在这样的 pH 值下, 稀土碳酸盐络合物增加<sup>[20]</sup>。这些络合物的稳定性随着原子的数量增加而增加, 所以重稀土作为碳酸离子优先保留在溶液中, 这也解释

了在 Fe 富集的层位也具有较高的  $(\text{La}/\text{Yb})_N$  值的现象。此外, 微碱性条件下可以更有利于轻稀土吸附到粒子表面上<sup>[21]</sup>。有进一步解释了稀土元素在矿层底部富集的现象。这种规律在地中海地区的岩溶铝土矿也得到证实<sup>[22]</sup>, 铁矿物是控制铝土矿中稀土元素分布以及球粒陨石标准化模式的重要因素。

此外, 矿物成分的差异也可能导致矿层稀土元素分异的因素之一。较高的 REE 含量也可能是榴石、金红石、磷灰石和锆石等原生矿物存在<sup>[23]</sup>。而且, Ti-Nb 氧化物<sup>[24-25]</sup>、铁的氢氧化物<sup>[18,22]</sup>和稀土碳酸盐<sup>[20, 26]</sup>都能造成 REE 的强烈分离。磷灰石为 REE 的主要寄主矿物<sup>[27]</sup>, 随着深度增加,  $\text{SiO}_2$  含量增加, 矿层深部铝土矿化作用较弱, 磷灰石得以保存, 也是造成稀土元素富集的因素之一。同时也不排除矿层底部一些自生稀土矿物存在的可能性, 前人已在铝土矿中发现多种自生稀土矿物<sup>[14,26,28-30]</sup>。其次, 稀土元素的含量随着风化程度的降低而增加<sup>[31]</sup>。矿层底部的风化程度较顶部和中部较低也是造成矿层底部稀土元素含量增加的因素之一。

#### 4.2 Ce 和 Eu 异常

在瓦厂坪铝土矿矿床中, 铈在矿层顶部和中部大多数为正异常, 而下部的部分样品表现了负异常。前人研究成果表明, 稀土元素的活动性与其离子电势存在重要的联系<sup>[32]</sup>。铈在自然界中有 2 种存在形式:  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Ce}^{4+}$ , Ce 的正异常是因为  $\text{Ce}^{3+}$  氧化为  $\text{Ce}^{4+}$ <sup>[33-34]</sup>。 $\text{Ce}^{4+}$  较其他的 LREE 有较高的离子电势, 相应的有较低的活动性<sup>[25]</sup>。具有较高离子电势的

表 3 瓦厂坪铝土矿(岩)相关性计算 ( $n=30$ )

Table 4. Correlation coefficients for elements of bauxites from Wachangping bauxite deposit

	$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	MnO	MgO	CaO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$
La	0.32	-0.27	-0.25	0.16	0.06	-0.03	-0.02	0.37	0.61	0.21
Ce	0.34	-0.21	-0.20	0.02	-0.02	-0.10	-0.02	0.40	0.65	0.12
Pr	0.36	-0.23	-0.22	0.05	0.04	-0.11	0.00	0.41	0.65	0.16
Nd	0.37	-0.25	-0.24	0.08	0.05	-0.11	0.00	0.41	0.64	0.19
Sm	0.36	-0.26	-0.26	0.11	0.09	-0.09	0.03	0.40	0.63	0.23
Eu	0.31	-0.26	-0.27	0.23	0.14	-0.04	0.04	0.32	0.55	0.28
Gd	0.28	-0.29	-0.30	0.29	0.14	0.02	0.05	0.32	0.51	0.32
Tb	0.20	-0.27	-0.27	0.39	0.14	0.07	0.02	0.26	0.36	0.36
Dy	0.08	-0.23	-0.22	0.45	0.12	0.12	-0.01	0.17	0.15	0.38
Ho	0.02	-0.20	-0.18	0.48	0.10	0.14	-0.03	0.11	0.04	0.38
Er	0.01	-0.18	-0.16	0.47	0.08	0.13	-0.06	0.11	0.02	0.36
Tm	0.00	-0.16	-0.13	0.44	0.04	0.10	-0.09	0.12	0.00	0.33
Yb	0.00	-0.13	-0.08	0.38	0.01	0.06	-0.12	0.13	0.02	0.29
Lu	-0.01	-0.13	-0.07	0.38	0.00	0.06	-0.13	0.13	0.02	0.27
Y	-0.02	-0.23	-0.23	0.57	0.15	0.22	0.00	0.00	-0.08	0.36
$\Sigma\text{REE}$	0.34	-0.23	-0.22	0.08	0.01	-0.08	-0.02	0.40	0.64	0.16



$Ce^{4+}$ 的行为与 HREE 相似, 不随其它 LREE 向下运移, 使淋出的溶液中贫 Ce, 所以铈通常位于风化剖面的上部, 其它 3 价 LREE 部分随向下滤渗的溶液滤出, 并最终聚集在 pH 适宜的矿层底部。因此在含矿层剖面下部具典型 Ce 负异常和其它 3 价 LREE 的富集。

铝土矿样品以及韩家店组地层都显示了 Eu 负异常, 这是长石的分解优先滤出 Eu 的结果。这说明了尽管 Ce 异常随着环境的变化有所改变, 但 Eu 异常在连续的沉积和风化作用过程中是不变的。

### 4.3 铝土矿的形成过程

根据已获得的实验数据, 铝土矿与志留纪韩家店组泥页岩有相同的物质来源, 结合地质学、矿物学和地球化学资料, 提出以下的务川瓦厂坪铝土矿床成因模式:

第 1 阶段: 前寒武纪的基性熔岩中的矿物(长石、铁镁质矿物以及重矿物)被风化成高岭石、石英、绢云母以及少量的方解石、绿泥石、赤铁矿、针铁矿、金红石、锐钛矿以及部分非晶质物质。在这个阶段, Al、Fe、Ti 和 REE 这些稳定元素略有富集。在寒武纪一中志留世时期, 由于受加里东构造构造早期运动的影响, 在广阔区域形成了一个由海浸至海退的巨大沉积旋回, 使黔北地区接受了寒武纪至志留纪的沉积。前面提到的弱风化物质沉积形成了分布范围广、厚度大的铝硅酸盐碎屑岩和碳酸盐岩, 为铝土矿的形成提供了丰富的物质基础。

第 2 阶段: 由于受加里东运动末期的广西运动的影响, 区域内普遍上升为陆地, 在气候炎热潮湿多雨的亚热带-热带环境下, 长期暴露于地表的志留系富铝硅酸盐岩长时间遭受风化剥蚀, 形成一层较厚的古风化壳。风化过程中, 较活泼的 K、Na、Ca、Mg 等元素及相对易溶的组分被淋漓带走, 部分  $SiO_2$  也被析出呈胶体溶液被水带走, 而难溶惰性的 Al、Ti 及部分 Fe、Si 等残留原地或近地富集, 形成以高岭石及其它粘土矿物为主的初始矿源层。

第 3 阶段: 在石炭纪晚期, 在凹陷部位有断续

的厚仅约数米的白云质灰岩沉积。在早二叠世梁山期, 该区缓慢下降, 海水南侵, 初步富集的铝质风化物经海水径流作用搬运到内陆河湖沼泽环境等有利沉积环境中, 在此环境下由于物理化学性质的差异, 导致被搬运的物质再次分异沉积富集。在早二叠纪到中二叠纪期间, 气候炎热潮湿, 植物繁茂, 利于化学、物理及生物作用的进行, 风化淋滤作用强, 铝土质物质再次遭受强烈的风化作用, 大量的碱和碱土元素以及 Si 等活动元素从系统滤出, 然后不活动元素如 Al、Fe、Ti 以及 REE 在风化剖面的不同部位聚集下来, 最终形成初始铝土矿层位。

第 4 阶段: 晚二叠纪期间, 沉积了较厚的栖霞组和茅口组灰岩, 使铝土矿层位得以保存。由于后期地壳的抬升作用, 使早期形成的矿石出露于地表或近地表, 再次经历风化淋滤改造, 进一步脱硅、去硫、除铁, 最终形成高品位铝土矿。

## 5 结论

(1) 瓦厂坪铝土矿的矿物组成以硬水铝石、勃姆石、高岭石、蒙脱石以及赤铁矿为主, 其次含少量三水铝石、黄铁矿、针铁矿、锐钛矿、锆石、长石和石英等, 部分高岭石可能是硬水铝石转化而来的, 铝土矿物质经历了搬运和重新沉积。该区铝土矿是由成矿物质经原地风化作用形成

(2) 铝土矿样品和下伏韩家店组样品相似的稀土元素组成特征和配分模式表明, 二者有相同的物质来源。铝土矿可能是由下伏韩家店组泥页岩通过不断地原位风化作用逐步转变而来的。

(3) 铝土矿剖面上稀土元素的地球化学演化是多方面因素综合作用的结果, 这些因素包括: 原岩类型、pH 值、矿物颗粒的大小、地下水的化学性质、剖面上 Fe 的浓度变化、所含矿物的种类以及稀土元素的地球化学性质等因素。

(4) 根据地质学、矿物学和地球化学数据, 对务川瓦厂坪铝土矿床提出了 4 阶段的成矿模式。

## 参考文献:

- [1] 刘平. 黔中-川南石炭纪铝土矿的地球化学特征[J]. 中国区域地质, 1999, 18(2): 210-217.
- [2] 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.
- [3] 金中国, 武国辉, 赵远由, 等. 贵州务川瓦厂坪铝土矿床地质特征[J]. 矿产与地质, 2009, 23(2): 127-141.
- [4] 金中国, 武国辉, 黄智龙, 等. 贵州务川瓦厂坪铝土矿床地球化学特征[J]. 矿物学报, 2009, 29(4): 458-462.
- [5] 殷科华. 黔北务一正一道铝土矿的成矿作用及成矿模式[J]. 沉积学报, 2009, 27(3): 253-257.
- [6] 吕天权, 李沛刚, 和秀林, 朱成林. 黔北务正道铝土矿找矿标志及找矿模式[J]. 贵州地质, 2009, 26(4): 260-264.

- [7] 刘幼平, 夏云, 王洁敏. 黔北地区铝土矿成矿特征与成矿因素研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2010, 29(4): 422-425.
- [8] 谷静, 黄智龙, 金中国, 向贤礼. 黔北务-正-道铝土矿床不活动元素地球化学与质量平衡计算[J]. 矿物学报, 2011, 31(3): 397-405.
- [9] 武国辉, 金中国, 鲍淼, 等. 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.
- [10] 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.
- [11] Bárdossy G. Karst bauxites, bauxite deposits on carbonate rocks [J]. *Developments in Economic Geology*, 1982, 14: 1-441.
- [12] Mutakyahwa M K D, Ikingura J R, Mruma A H. Geology and geochemistry of bauxite deposits in Lushoto District, Usambara Mountains, Tanzania [J]. *Journal of African Earth Sciences*, 2003, 36(4):357-369.
- [13] Ji H B, Wang S J, Ouyang Z Y, Zhang S, Sun C X, Liu X M, Zhou D Q. Geochemistry of red residua underlying dolomites in karst terrains of Yunnan-Guizhou Plateau: I. The formation of the Pingba profile [J]. *Chemical Geology*, 2004, 203(1-2): 1-27.
- [14] Maksimovic Z, Panto G. Contribution to the geochemistry of the rare-earth elements in the karst-bauxite deposits of Yugoslavia and Greece [J]. *Geoderma*, 1991, 51(1-4): 93-109.
- [15] Karadağ M M, Küpeli Ş, Arık F, Ayhan A, Zedef V, Döyem A. Rare-earth element (REE) geochemistry and genetic implications of the Mortaş bauxite deposit (Seydişehir/Konya – Southern Turkey) [J]. *Chemie der Erde- Geochemistry*, 2009, 69(2): 143-159.
- [16] Valetón I M B, Reche R, Rosenberg F. Genesis of nickel laterites and bauxites in Greece during the Jurassic and Cretaceous, and their relation to ultrabasic parent rocks [J]. *Ore Geology Reviews*, 1987, 2(4): 359-404.
- [17] MacLean W H, Bonavia F F, Sanna G. Argillite debris converted to bauxite during karst weathering: evidence from immobile element geochemistry at the Olmedo Deposit, Sardinia [J]. *Mineralium Deposita*, 1997, 32(6): 607-616.
- [18] Kühnel R A. The role of cationic and anionic scavengers in laterites [J]. *Chemical Geology*, 1987, 60(1-4): 31-40.
- [19] Schwertmann U E M. Effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite [J]. *Clays Clay Minerals*, 1983, 31(4): 277-284.
- [20] Kevin H, Johannesson K J S, Vernon F, Hodge W, Lyons B. Rare-earth element complexation behavior in circumneutral pH groundwaters: Assessing the role of carbonate and phosphate ions [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1996, 139(1-2): 305-319.
- [21] Sholkovitz E R. The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries [J]. *Aquatic Geochemistry*, 1995, 1(1): 1-34.
- [22] Mongelli G. Ce-anomalies in the texture components of Upper Cretaceous karst bauxites from the Apulian carbonate platform (southern Italy) [J]. *Chemical Geology*, 1997, 140: 69-79.
- [23] Gromet P L, Silver L T. Rare-earth element distributions among minerals in a granodiorite and their petrogenic implications [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1983, 47: 925-939.
- [24] López J M G, Bauluz B, Fernández-Nieto C, Oliete A Y. Factors controlling the trace-element distribution in fine-grained rocks: The Albian kaolinite-rich deposits of the Oliete Basin (NE Spain) [J]. *Chemical Geology*, 2005, 214(1-2): 1-19.
- [25] Esmaili D, Rahimpour-Bonab H, Esna-Ashari A, Kananian A. Petrography and Geochemistry of the Jajarm Karst Bauxite Ore Deposit, NE Iran: Implications for Source Rock Material and Ore Genesis [J]. *Turkish Journal of Earth Sciences*, 2010, 19: 267-284.
- [26] Mameli P, Mongelli G, Oggiano G, Dinelli E. Geological, geochemical and mineralogical features of some bauxite deposits from Nurra (Western Sardinia, Italy): insights on conditions of formation and parental affinity [J]. *International Journal of Earth Sciences*, 2007, 96(5): 887-902.
- [27] Morteani G, Preinfalk C. REE distribution and REE carriers in laterites formed on the alkaline complexes of Araxá and Catalão (Brazil) [J]. *Mineralogical Society Series*, 1995, 7: 227-255.
- [28] Roaldset E. Rare earth elements in different size fractions of a marine quick clay from Ullensaker, and a till from upper Numedal, Norway [J]. *Clay Minerals*, 1979, 14(3): 229-239.
- [29] Boulangé B F C. Rare earth element mobility during conversion of nephelinesyenite into lateriticbauxite at Passa Quatro, Minas Gerais, Brazil [J]. *Applied Geochemistry*, 1994, 9(6): 701-711.
- [30] Wang Q, Deng J, Liu X, Zhang Q, Sun S, Jiang C, Zhou F. 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.
- [31] Boulangé B O U Z A T, Bouzat G, Pouliquen M. Mineralogical and geochemical characteristics of two bauxitic profiles, Fria, Guinea Republic [J]. *Mineralium Deposita*, 1996, 31(5): 432-438.
- [32] Puchelt H, Emmermann R. Bearing of rareearth patterns of apatites from igneous and metamorphic rocks [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1976, 31(2): 279-286.
- [33] Rankin P C, Childs C W. Rare-earth elements in iron-manganese concretions from some New Zealand soils [J]. *Chemical Geology*, 1976, 18(1): 55-64.
- [34] Marsh J S. REE fractionation and Ce anomalies in weathered Karoo dolerite [J]. *Chemical Geology*, 1991, 90(3-4): 189-194.
- [35] 冯学仕, 王尚彦. 贵州省区域矿床成矿系列与成矿规律[M]. 北京: 地质出版社, 2004.