

文章编号: 1000-4734(2011)03-0397-09

黔北务一正一道铝土矿床不活动元素 地球化学与质量平衡计算

谷静^{1,2}, 黄智龙^{1*}, 金中国³, 向贤礼⁴

(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. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 3. 贵州省有色金属和核工业地质勘查局, 贵州 贵阳 550005; 4. 贵州省有色金属和核工业地质勘查局七总队, 贵州 贵阳 561000)

摘要: 贵州务川一正安一道真(务一正一道)铝土矿属于古风化壳沉积型铝土矿床, 是黔中—渝南铝土矿成矿带的重要组成部分。铝土矿产于中下志留系韩家店组($S_{1-2}hj$)泥页岩或上石炭统黄龙组(C_2h)灰岩的侵蚀面上, 含矿层位为中二叠统梁山组(P_2l)。根据元素地球化学特征及相关分析表明, Ti、Zr、Nb、Cr、Th、Ga、Hf、Ta及V在铝土矿矿化过程中均为不活动元素。特别是Ti在铝土矿矿化过程中性质最稳定, 故可对其用于质量平衡的计算。铝土矿化过程中一些元素的质量变化可以通过不活动元素在铝土矿(岩)和中下志留系韩家店组($S_{1-2}hj$)泥页岩中的含量变化来估算。计算结果显示, 大多数活动元素从铝土矿体系中移走, 部分Si、Mg、K、Fe以及少量的弱活动性Al向下渗透, 并沉淀为伊利石(绢云母、绿泥石)、赤铁矿和石英或非晶体硅。通过系统研究和质量平衡计算, 可初步确定 $S_{1-2}hj$ 泥页岩为务一正一道铝土矿主要的成矿原岩。

关键词: 不活动元素地球化学; 质量平衡; 务一正一道铝土矿

中图分类号 P595; P618.45 文献标识码: A

作者简介: 谷静, 女, 1986年生, 博士, 从事矿物学、岩石学、矿床学方向。E-mail: gujing581@163.com

贵州是我国重要的铝土矿产地之一, 其成矿地质条件优越, 资源丰富。铝土矿分布在南起清镇、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^[1]。黔北铝土矿主要分布在务川—正安一道真(务一正一道)一带, 是黔中—渝南铝土矿带的重要组成部分^[2](图1)。以往由于地理位置和交通条件的限制, 对该区开展的地质-地球化学研究工作较少。近年来, 贵州省有色地质勘查局、贵州地矿局等勘查单位加大了对该区的勘查和研究工作, 在该区探明了多个大中型铝土矿床, 显示了该区有极大的找矿前景。前人已介绍过该区铝土矿成矿条件、矿床地质特征、成矿规律以及成矿模式^[3-10], 但该区地球化学研究还比较薄弱, 特别是缺乏系统的矿床地球化学研究。

在铝土矿风化沉积过程中, Al一直被认为是

不活动元素^[11-12]。但是, 仅用Al元素不能有效的确定铝土矿石中铝的来源, 也不能对铝土矿矿化过程中相关元素的质量变化进行精确的计算^[13]。一些元素如Al、Ti、Zr、Nb、Cr等, 在金属矿床各种形式的热液蚀变过程中都是不活动的^[14-15], 可以用来示踪成矿过程和识别原岩。因此, 利用不活动元素的地球化学性质可以帮助确定矿床类型以及追溯其原岩, 且它们也是重建铝土矿形成过程的重要因素。本文通过不活动元素地球化学来判别务一正一道铝土矿的原岩, 追溯铝土矿矿化过程的各个阶段, 以及计算铝土矿形成过程中的质量得失。

1 区域地质背景及矿床概况

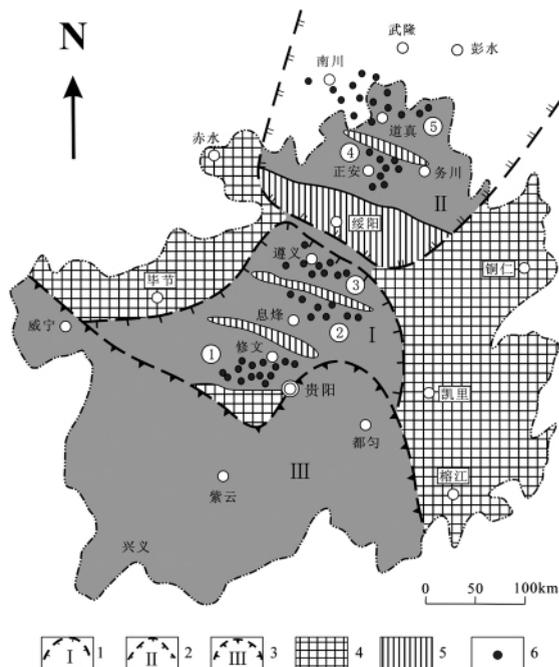
1.1 区域地质背景

务一正一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

收稿日期: 2011-03-01

基金项目: 中国科学院重要方向项目(KZCX2-YW-Q04-05)和矿床地球化学国家重点实验室自主课题(KCZX20090103)联合资助

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



1. 早石炭世铝土矿含矿岩系沉积区 2. 晚石炭世铝土矿含矿岩系沉积区 3. 石炭纪无铝土矿的海相地层沉积区 4. 未沉积区 5. 无矿带或基本无矿带 6. 铝土矿床(点): ①修文铝土矿带; ②息烽铝土矿带; ③遵义铝土矿带; ④正安铝土矿带; ⑤道真铝土矿带

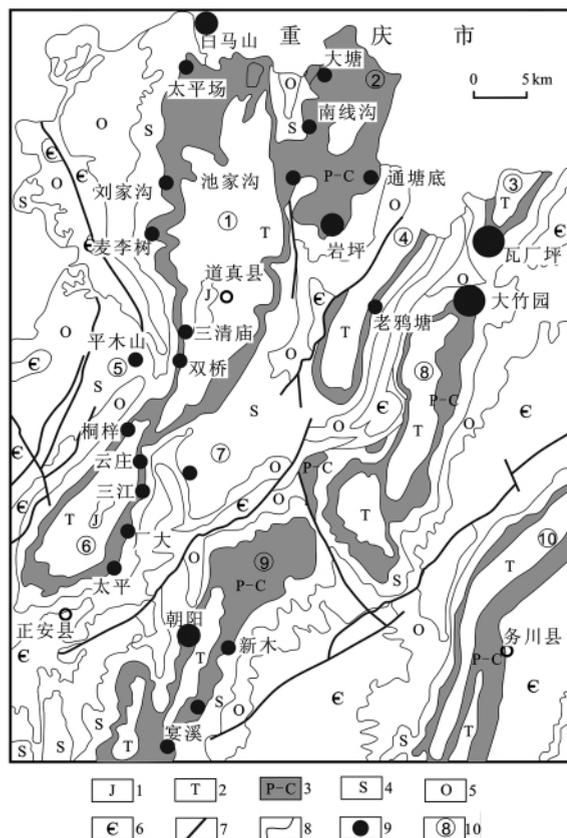
图1 黔中—渝南石炭纪铝土矿带分分布略图
(据刘平[5], 2007 修改)

Fig. 1. Distribution of Carboniferous bauxite belt in central Guizhou and south Chongqing, China.

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2)。

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, 铝土矿分布区多为紧密的向斜构造(图2)。

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,



1. 侏罗系 2. 三叠系 3. 二叠—石炭系 4. 志留系 5. 奥陶系 6. 寒武系 7. 断层 8. 地层界线 9. 铝土矿床 10. 向斜编号: ①道真; ②龙桥向斜; ③鹿池向斜; ④桃源向斜; ⑤平木山向斜; ⑥安场向斜; ⑦皖溪向斜; ⑧青坪向斜; ⑨新木向斜; ⑩务川向斜

图2 黔北务—正—道地区地质图

Fig. 2. Regional geological map of Wuchuan-Zheng'an-Daozhen area, Northern Guizhou Province, China.

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

区内铝土矿均赋存于中二叠统梁山组地层中。上覆地层为中二叠统栖霞组(P_2q), 岩性为深灰、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($S_{1,2}hj$) (厚度大于 400 m) 及断续分布的上石炭统黄龙组(C_2h)

白云质灰岩(厚度小于6 m)。中二叠统梁山组(P_2l)与中二叠统栖霞组(P_2q)呈整合接触,而与中下志留系韩家店组($S_{1-2}hj$)及上石炭统黄龙组(C_2h)地层呈假整合接触。含矿岩系梁山组上、中、下的岩矿石组成各异,岩层总厚度2~17 m,一般6 m左右。上部为灰、灰黑色炭质页岩、灰、黄灰粘土质页岩、钙质页岩及铝土质页岩、黏土岩,厚0~4 m;中部为铝土矿层,由浅灰、深色铝土矿和铝土岩组成,厚0.8~10 m,部分矿区矿层之间夹0.2~1.9 m厚的灰白色铝土质页岩;下部为灰、灰绿色绿泥石岩或铁绿泥石岩、铝土质页岩、炭质页岩,厚1.2~2.8 m。黄龙组在区内断续分布,岩性为浅灰、黄灰色厚层结晶白云质灰岩,厚度0~6 m。与上覆及下伏地层均呈假整合接触。

梁山组地层的分布方向与范围受区内一系列呈北北东向发育的向斜构造严格控制,所以铝土矿床(点)均分布在向斜构造上。因此,矿体多呈层状、似层状产于道真向斜、龙桥向斜、桃园向斜、麓池向斜、青坪向斜、安场向斜、新木向斜等向斜构造中,产状与地层一致,矿体露头多见于向斜构造的两翼和扬起端(图2)。

矿区铝土矿石由泥晶基质和粒屑2部分组成。依据这2部分比例不同而划分成粒屑泥晶结构、泥晶粒屑结构、泥晶~微晶、重结晶结构以及复粒屑结构。矿区的矿石构造以土状、半土状构造及碎屑状构造为主,其次为豆状、鲕状构造,深部有少量致密块状构造。

2 样品及测试方法

样品来自务一正一道铝土矿区的务川瓦厂坪、道真通塘底、三溪庙及正安庙坝、高粱窝等5处代表性铝土矿床,包括5件 P_2q 灰岩;3件矿层底板 P_2l 碳质泥岩;19件铝土矿(岩)样品;5件 C_2h 灰岩和5件 $S_{1-2}hj$ 紫红色泥页岩。样品在实验室内进行无污染处理后,粉碎至200目以下,备分析用。光薄片制片及其镜下观察、电子探针、X粉晶衍射、主量元素及微量元素分析等均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。

电子探针分析采用日本岛津公司生产的EPMA-1600型电子探针仪,仪器工作的加速电压为25 kV,电流为20 nA,束斑直径小1 μm 。X粉晶衍射(XRD),采用日本理学西门子生产的D/

Max-2000型衍射仪。主量元素分析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%。微量元素分析采用ELAN DRC-e ICP-MS型电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定,测试精度优于10%,大部分数据精度优于5%。

3 实验结果分析

3.1 质量变化计算方法

根据元素在成矿过程中的活动性差别可将铝土矿中含量较高的元素分为3类:Al、Ti、Zr、Nb、Cr等元素的浓度在成矿过程中呈增加趋势为不活动元素;Fe、Ni等元素在成矿过程中略有移动是弱活动元素;其他微量元素以及K、Mg、Si等大部分主要元素会从铝土矿中大量的淋失均为活动元素。Zr、Ti和Cr等元素在铝土矿风化过程中具有的很强不活动性已经得到证明^[13,16],并且这些元素在相关图解中也呈良好的线性相关关系。

岩石在铝土矿化过程中,其物质成分发生了改变,这种改变主要体现在岩石中元素的迁出或迁入,即元素质量的得失。一般情况下,不能准确获得岩石中某元素质量的绝对变化量,这也说明不可能知道某元素的绝对迁入或迁出量。所以,只能利用已测得元素的质量分数来估算岩石中的物质改变情况。特别是可以利用岩石中不活动元素在原岩和蚀变岩中的含量来估算。这种方法是基于一种不活动元素的绝对含量在铝土矿化过程中始终保持不变,来计算其他活动元素的质量变化。活动元素在铝土矿化过程中虽然经历不同程度质量的增减,但母岩成分相同的样品仍然沿风化线分布^[17]。因此,根据不活动元素可以用来判别铝土矿的母岩,追溯铝土矿化过程,以及计算矿化过程中元素的质量得失。元素质量变化计算可以通过3个步骤完成^[13]:①计算每一样品中不活动元素(如Ti)的富集因子(F_E), $F_E = w(\text{Ti,原岩})/w(\text{Ti,蚀变})$;②计算蚀变样品中某元素的重建成分(C_R), $C_R = F_E \cdot w_i$,式中 w_i 为某元素在蚀变样品中的质量分数;③计算元素的质量变化(Δm), $\Delta m = C_R - \text{原岩中的成分}$ 。

3.2 矿物学特征

根据X粉晶衍射和电子探针实验分析结果(表1),研究区矿石中的主要矿物有铝矿物(主要

表1 务一正一道铝土矿样品矿物成分 XRD 测试结果 ($w_B/\%$)

Table 1. Minerals in Wuchuan-Zheng'an-Daozhen Bauxite deposits identified by using X-ray diffraction spectroscopy

样品号	石英	叶腊石	高岭石	蒙脱石	伊利石	角闪石	石膏	勃姆石	绿泥石	硬水铝石	铁矿物
ZKg7-2-5		2.45	38.68	2.44	3.18	1.84			3.06	48.35	
ZKt0-2-3	1.78		30.73		2.08			60.04	3.57	1.78	Y
ZKt0-2-5			3.20					96.00		0.90	
S-1	0.92	2.64	14.15	1.84		2.21	1.23	53.81	6.15	17.22	
S-2	1.75	Y	16.09	2.16	4.08	2.10		65.65	5.25	2.92	

注: Y 代表有但未参与计算, 非晶质也未参与计算。

表2 务一正一道铝土矿铝土矿各层位主量元素和微量元素平均含量

Table 2. Average concentrations of major and trace elements in layers from

Wuchuan-Zheng'an-Daozhen Bauxite deposits

	层位	P ₂ q 灰岩	C ₂ h 灰岩	矿层顶部	矿层中部	矿层底部	P ₂ l 碳质泥岩	S ₁₋₂ h _j 泥页岩
	样品数	5	5	5	5	4	3	5
$w_B/\%$	SiO ₂	2.48	0.88	34.89	13.94	26.05	44.94	62.18
	Al ₂ O ₃	0.31	0.26	38.46	64.09	29.55	6.19	16.64
	TiO ₂	0.03	0.02	1.09	2.40	0.52	0.14	0.32
	Fe ₂ O ₃	0.60	0.67	7.23	3.67	25.43	4.26	7.19
	MnO	0.19	0.12	0.04	0.00	0.08	0.76	0.05
	MgO	4.96	0.71	0.81	0.58	1.54	3.79	2.65
	CaO	48.25	54.61	1.32	0.94	2.17	15.99	2.13
	Na ₂ O	0.23	0.22	0.75	0.31	0.62	0.26	0.62
	K ₂ O	0.10	0.05	1.58	0.26	0.76	3.33	3.02
	P ₂ O ₅	0.09	0.03	0.05	0.04	0.05	0.04	0.06
	烧失量	42.68	42.41	13.74	13.62	13.22	20.19	5.15
总计	99.79	99.98	99.95	99.86	99.98	99.90	99.94	
$w_B/10^{-6}$	V	12.62	4.77	143.32	230.41	130.04	61.45	107.87
	Cr	24.99	8.56	196.52	306.89	176.70	54.61	82.96
	Ga	0.72	0.40	47.09	87.54	37.34	6.59	21.64
	Zr	4.89	1.92	422.77	783.53	330.09	46.74	137.24
	Nb	0.54	0.21	40.66	67.18	31.95	4.35	14.14
	Hf	0.11	0.04	10.91	29.12	10.26	1.18	3.67
	Ta	0.05	0.03	3.13	8.00	2.71	0.34	1.10
	Th	0.53	0.18	35.19	120.88	47.45	5.26	17.12
	Rb	4.47	1.24	58.76	7.45	24.34	50.21	182.64
	Sr	1721.87	436.02	110.22	114.77	243.16	301.20	136.40
	Y	4.75	4.82	34.98	41.63	158.58	23.77	29.26
	Ba	17.07	12.30	74.58	9.80	163.81	17.67	43.12
	Ni	20.22	14.99	180.42	88.85	103.54	105.06	441.42

为硬水铝石和一水软铝石(勃姆石),另外还有少量的胶铝石和三水铝石)、粘土矿物(主要为高岭石、伊利石和蒙脱石,还包括少量绿泥石和叶腊石)、铁矿物(主要为黄铁矿、纤铁矿和褐铁矿,还含有少量的铁绿泥石)、重矿物(主要为锐钛矿,次要的为锆石、电气石和金红石)、少量的碳酸盐矿物(包括白云石和方解石)以及含量极少的其

它矿物,如石英、长石、角闪石和石膏。其中部分矿物的含量很低,在粉晶衍射图谱上没有显示出来,而电子探针可以揭示它们的存在。

3.3 不活动元素地球化学特征

务一正一道铝土矿床代表性样品全岩的主要元素和微量元素含量测试结果见表2。根据主要

氧化物含量数据, P_{2q} 灰岩以及 C_{2h} 灰岩包含少量的粘土成分 (Si-Al-Fe-K-Mg) 和含有较高的碳酸盐成分。矿层底板 P_{2l} 碳质泥岩与 $S_{1-2}hj$ 泥页岩的成分有着明显的相似性, $S_{1-2}hj$ 泥页岩更富 Si 和 Al, 而矿层底板 P_{2l} 碳质泥岩相对富 Ca。可初步判断底板 P_{2l} 碳质泥岩与 $S_{1-2}hj$ 泥页岩为相同的物质来源。铝土矿样品明显富集 Al 和 Ti, 亏损 K 和 Mg, 强烈亏损 Si。Fe 在矿层底部最富集。Mn、Na 及 P 含量很低, 在地层的各个层位含量变化不大。V、Cr、Zr、Ga、Hf、Ta、Nb 及 Th 在铝土矿各层位都明显富集。而 Y、Sr、Rb、Ba 及 Ni 在铝土矿中的含量相对较低, 在泥质岩中含量较高。

元素的地球化学性质决定着其在成矿作用过程中的走向。在铝土矿化过程中, 碱金属与碱土金属元素表现了最强的活动性, 这些元素一般不形成稳定的次生矿物, 而是从铝土矿剖面淋失掉。与之相反, 高场强元素在铝土矿化和风化过程中为最主要的不活动元素, 通常在铝土矿层位中形成一些次生矿物。根据铝土矿样品中主要氧化物及微量元素对 Al_2O_3 的相关图解(图3)所示, Ti、Zr、Nb、Cr、Th、Ga、Hf、Ta 及 V 与 Al 呈较好的正相关趋势, 且它们与 Al 之间也有较高的相关系数 ($R \geq 0.924$) (表3), 证明这些元素在铝土矿化过程中均为不活动元素。同时, Ti 与 Al 拥有最好的线性相关趋势及最大的相关系数 ($R = 0.963$, 表3) 故可用 Ti 来进行质量平衡计算。在相关图解中, 一些元素与 Al 的相关趋势线未通过原点, 这可能与元素在矿化过程的较小程度的迁移或者原岩的不均一性有关, 甚至可能受原地风选等因素的影响。风选往往会把含 Ti、Zr 及 Nb 等元素的重矿物与高岭石及勃姆石等含铝的轻矿物分开, 故风成的铝土矿贫重矿物。Y 在不同地质过程中表现出不同的性质, 其在大多数热液蚀变中为不活动元素, 但在铝土矿形成过程中表现为活动元素(表3)。 $S_{1-2}hj$ 泥页岩与铝土矿层及底板碳质泥岩具有一致的相关性(图3) 结合矿床地质特征、结构构造和矿物学证据, 初步推断中下志留统韩家店组 ($S_{1-2}hj$) 泥页岩为务一正一道铝土矿(岩)以及底板 P_{2l} 碳质泥岩提供主要的物源。

Fe_2O_3 、MgO 及 K_2O 与 Al_2O_3 呈现负相关关

系(图3), 因而随着 Al_2O_3 含量的增加而亏损。而在 Al_2O_3 含量增加到约 20% 时, CaO 含量趋于零, 这是由于岩溶风化过程中泥质岩成分的降低造成的。此外, MgO 和 K_2O 含量在 Al_2O_3 含量达到 40% 时也基本趋于零, 标志着此时勃姆石开始形成^[17]。 Fe_2O_3 和 SiO_2 在铝土矿化过程中呈逐步减少的趋势。

3.4 质量平衡计算

$S_{1-2}hj$ 泥页岩可能是务一正一道铝土矿主要的原岩, 其中活动元素的质量变化可以根据最不活动元素 Ti 来计算。在扣除烧失量和 CaO 含量的基础上, 标准化了样品中的元素浓度(表4)。根据样品中的元素标准化浓度计算出铝土矿各层位以及矿层底板 P_{2l} 碳质泥岩相对于 $S_{1-2}hj$ 泥页岩各成分的质量变化。铝土矿自顶部至底板的质量变化如图4所示, 可见主要元素中硅的丢失最为严重, 同时显示铝土矿层中部有最大的质量丢失, 而矿层底板 P_{2l} 碳质泥岩中增加了一些活动元素, 特别是 Si 很富集。Fe 以及一小部分 Al 从上部矿层淋滤迁移至下部矿层。Mg、Na、K 及 P 在整个铝土矿剖面均亏损, 可能与原岩中含有少量的碳酸盐成分有关。风化最强烈的铝土矿中层位样品含有 74.99% 的 Al_2O_3 以及 2.81% 的 TiO_2 (表4)。

4 讨论

泥质残留物可能有不同来源, 如浅海泥质灰岩、河流沉积物或火山灰等。不同来源的不活动元素有着不同的分布特征。如果是单一或者均一化来源, 表现出的相关趋势应该是一致的。如果是多源不均匀混合, 则具有随机分布特征^[13]。务一正一道铝土矿不活动元素具有一致的线性相关趋势和较高的相关系数(图3, 表3), 因此, 可以排除多源不均匀混合。至于是单一或者均一化来源还需要进一步研究。但从目前的研究成果看, 与 $S_{1-2}hj$ 泥页岩吻合程度较高, 表明韩家店组可能是本区铝土矿的主要矿源层, 当然不能排除其它来源的贡献, 其它可能的来源尚需更多的地质-地球化学证据。

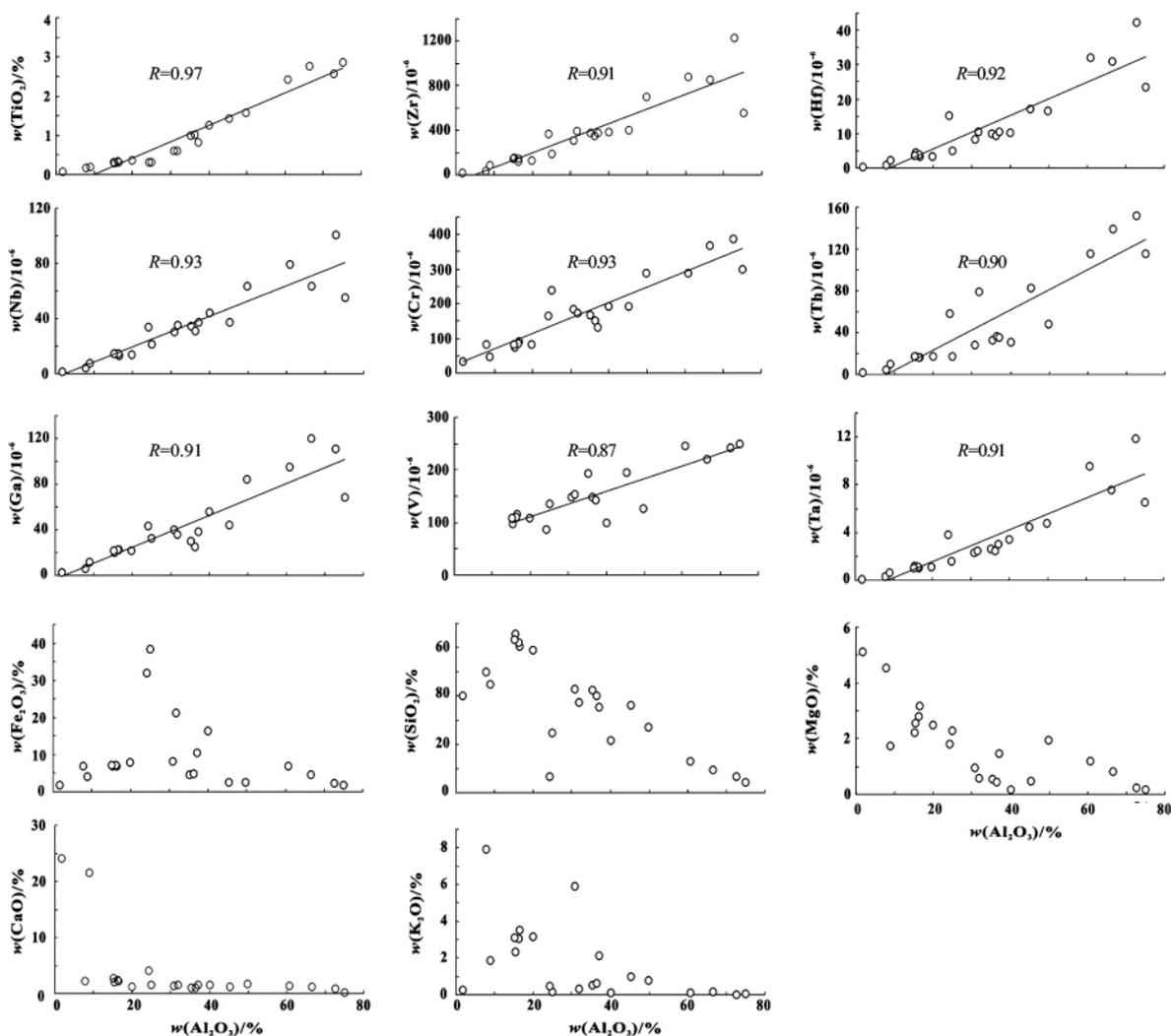


图3 务一正一道铝土矿(岩)、P₂l 碳质泥岩及 S₁₋₂h_j 泥页岩主要氧化物和微量元素与 Al₂O₃ 的相关性图解

Fig. 3. Binary plots of major elements and trace elements vs. Al₂O₃ of the bauxites, carbonaceous mudstone of P₂l and underlying argillite and shale of S₁₋₂h_j.

表3 务一正一道铝土矿(岩)、P₂l 碳质泥岩及 S₁₋₂h_j 泥页岩元素相关系数

Table 3. Elemental correlation coefficients of bauxites, carbonaceous mudstone of P₂l, underlying argillite and shale of S₁₋₂h_j

	Ti	Al	Fe	V	Cr	Ga	Y	Zr	Nb	Hf	Ni	Ta	Th
Ti	1.000												
Al	0.963	1.000											
Fe	-0.016	0.177	1.000										
V	0.870	0.940	0.245	1.000									
Cr	0.911	0.959	0.310	0.900	1.000								
Ga	0.930	0.940	0.188	0.847	0.960	1.000							
Y	0.052	0.168	0.699	0.247	0.325	0.159	1.000						
Zr	0.919	0.936	0.131	0.852	0.940	0.968	0.109	1.000					
Nb	0.921	0.955	0.184	0.874	0.949	0.964	0.142	0.991	1.000				
Hf	0.937	0.930	0.110	0.850	0.922	0.953	0.086	0.981	0.967	1.000			
Ni	-0.084	0.077	0.711	0.198	0.196	0.000	0.921	-0.023	0.023	-0.072	1.000		
Ta	0.934	0.928	0.108	0.847	0.917	0.949	0.100	0.980	0.974	0.996	-0.062	1.000	
Th	0.930	0.924	0.128	0.864	0.901	0.920	0.067	0.934	0.917	0.971	-0.085	0.953	1.000

表4 样品扣除烧失量和表3在不考虑水和CaO含量后标准化的务一正一道铝土矿各层位主量元素(%)和微量元素(10^{-6})平均含量

Table 4. Average concentrations of major elements and trace elements in layers from Wuchuan-Zheng'an -Daozhen Bauxite deposits normalized to a carbonate and L. O. I free basis

	层位	P ₂ q 灰岩	C ₂ h 灰岩	矿层顶部	矿层中部	矿层底部	P ₂ l 炭质泥岩	S ₁₋₂ hj 泥页岩
	样品数	5	5	5	5	4	5	3
$w_B / \%$	SiO ₂	27.58	29.85	41.17	16.31	30.74	67.15	70.56
	Al ₂ O ₃	3.40	8.71	45.38	74.99	34.86	17.97	9.72
	TiO ₂	0.30	0.73	1.29	2.81	0.61	0.35	0.22
	Fe ₂ O ₃	6.72	22.76	8.53	4.29	30.01	7.76	6.69
	MnO	2.06	3.97	0.05	0.01	0.09	0.05	1.19
	MgO	55.11	23.91	0.96	0.68	1.82	2.86	5.96
	Na ₂ O	2.60	7.36	0.89	0.36	0.73	0.67	0.40
	K ₂ O	1.11	1.69	1.86	0.30	0.90	3.27	5.23
	P ₂ O ₅	0.95	1.01	0.05	0.05	0.06	0.06	0.07
	总计	99.82	99.99	100.17	99.80	99.81	100.14	100.03
$w_B / 10^{-6}$	V	12.62	4.77	143.32	230.41	130.04	107.87	61.45
	Cr	24.99	8.56	196.52	306.89	176.70	82.96	54.61
	Ga	0.72	0.40	47.09	87.54	37.34	21.64	6.59
	Zr	4.89	1.92	422.77	783.53	330.09	137.24	46.74
	Nb	0.54	0.21	40.66	67.18	31.95	14.14	4.35
	Hf	0.11	0.04	10.91	29.12	10.26	3.67	1.18
	Ta	0.05	0.03	3.13	8.00	2.71	1.10	0.34
	Th	0.53	0.18	35.19	120.88	47.45	17.12	5.26
	Rb	4.47	1.24	58.76	7.45	24.34	182.64	50.21
	Sr	1721.87	436.02	110.22	114.77	243.16	136.40	301.20
	Y	4.75	4.82	34.98	41.63	158.58	29.26	23.77
	Ba	17.07	12.30	74.58	9.80	163.81	43.12	17.67
	Ni	20.22	14.99	180.42	88.85	103.54	441.42	105.06

从图4可见不同铝土矿层位都有部分活动元素的丢失,特别是铝土矿层中部。最大的变化是Si从铝土矿层中淋失。Mg、Na、K、P在整个剖面都亏损,而Fe在剖面的下部较小程度的富集。铝土矿层Si的亏损可能与长石转化为高岭石或绢云母以及随后的分解作用使高岭石转化为三水铝石、硅酸和次生石英有关。此外,在排水系统良好, pH \geq 8且水活性很高的条件下,大量的硅也会从系统中滤出。在腐殖酸和碳酸含量丰富的侵蚀性溶液的作用下,碱就会从母岩矿物中滤出,这可以初步解释Mg、Na、K、P在整个剖面的亏损。Mg、Na、K的亏损也可能是因为原岩中含有少量的碳酸盐岩。矿层底板P₂l炭质泥岩中活动元素的富集,可以解释为上部铝土矿层中的一些活动元素向下运移及其富含粘土矿物的缘故。部分K、Si、Fe、Mg和Al在近地表浸出,向下移动到底

板炭质泥岩中,大部分沉淀为石英和伊利石。Fe在矿层底部和矿层底板P₂l炭质泥岩中富集可能是由于铝土矿风化过程中矿层底部和底板的Eh和pH条件适合铁矿物(如赤铁矿和针铁矿)的形成,或者是S₁₋₂hj泥页岩和C₂h灰岩之上存在铁壳碎屑。

本次研究发现务一正一道铝土矿层中有少量铝向下迁移现象。铝主要从铝土矿的顶部及中部层位移走加入到底部层位(图4)。对该现象有以下解释:酸性地下水的季节性波动会增强铝下迁移的强度^[18];此外,含铝丰富的沉积物向下搬运也可能导致矿层底部铝的进一步富集;同时,由于风等因素影响,低密度的铝土矿矿物优先被风化侵蚀,并再次沉积^[19-20],从而导致Al在不同铝土矿层中出现丢失和增加的现象。

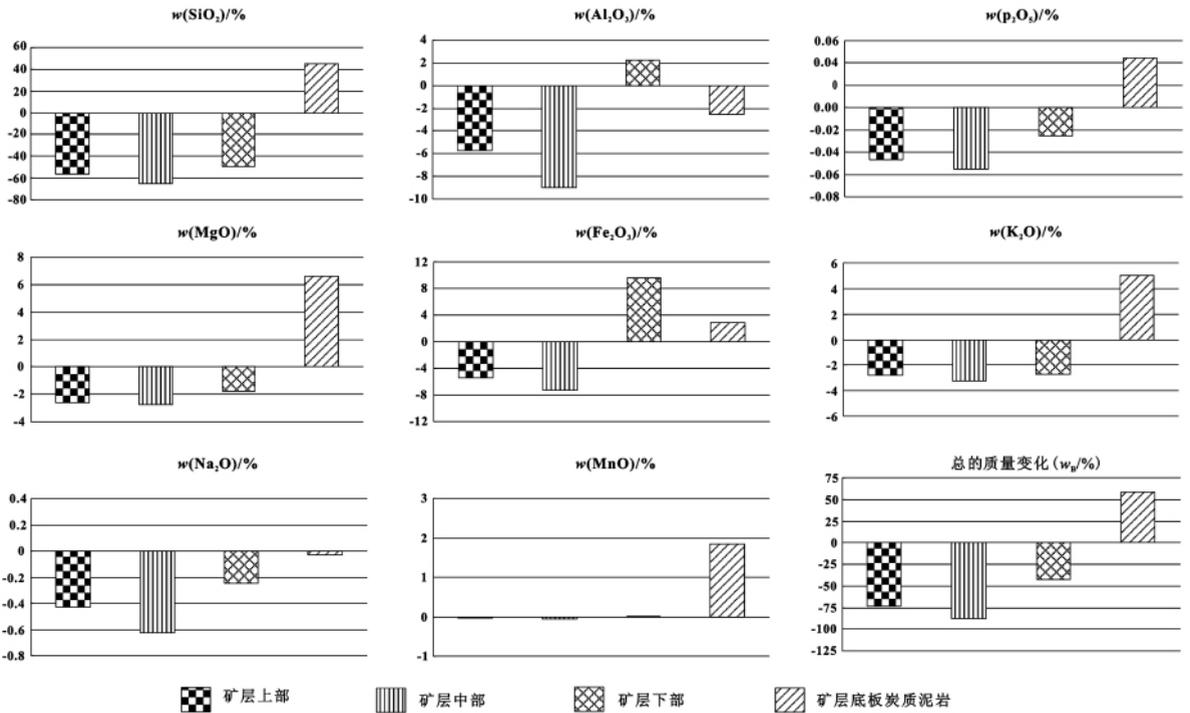


图4 务一正一道铝土矿矿化过程中相对于 S₁₋₂hj 的质量变化图解

Fig. 4. Mass changes relative to underlying argillite and shale of S₁₋₂hj.

5 结论

(1) 务一正一道铝土矿 Ti、Zr、Nb、Cr、Th、Ga、Hf、Ta 及 V 与 Al 具有明显的线性相关关系, 表明在铝矿化过程中它们是不活动的, 同时指出下伏中下志留统韩家店组(S₁₋₂hj) 泥页岩是本区铝土矿的主要矿源层。

(2) 根据质量平衡计算, 大多数活动元素从铝土矿体系中丢失。部分 Si、Mg、K、Fe 以及少量的弱活动性 Al 向下渗透, 并沉淀为伊利石(绢云母、绿泥石)、赤铁矿和石英或非晶质硅。

(3) 务一正一道铝土矿层中的铝从矿层顶部及中部迁移至矿层底部, 是因为酸性地下水的季节性波动增强了铝在溶液中向下迁移的强度以及富铝沉积物向下搬运和风等因素的影响。

致谢: 野外工作期间得到贵州有色金属和核工业地质勘查局务一正一道铝土矿整装勘查项目部全体人员和相关部门的大力支持。中国科学院地球化学研究所周家喜博士助理研究员对文章的修改提出了诸多宝贵修改意见。对他们表示诚挚的感谢!

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] 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.
- [5] 刘平. 黔北务一正一道地区铝土矿地质概要[J]. 地质与勘探, 2007, 43(5): 29-33.
- [6] 武国辉, 金中国, 鲍森, 等. 黔北务一正一道铝土矿成矿规律探讨[J]. 地质与勘探, 2008, 44(6): 31-35.
- [7] 刘平. 贵州铝土矿伴生镓的分布特征及综合利用前景—九论贵州之铝土矿[J]. 贵州地质, 2007, 24(2): 90-96.
- [8] 刘平. 五论贵州之铝土矿—黔中—川南成矿带铝土矿含矿岩系[J]. 贵州地质, 1995, 12(3): 185-203.
- [9] 刘翼锋, 王庆生, 陈有能, 等. 黔北铝土矿成矿地质特征及成矿规律[M]. 贵阳: 贵州人民出版社, 1990: 12-34.
- [10] 武国辉, 刘幼平, 张应文. 黔北务一正一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.
- [11] Valetou 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 [J]. *Ore Geol Rev* ,1987 ,2: 359-404.
- [12] Bárdossy G. *Karst Bauxites* [M]. New York: Elsevier Scientific ,1982: 441.
- [13] MacLean W H. Mass change calculations in altered rock series [J]. *Mineral Deposita* ,1990 ,25: 44-49.
- [14] MacLean W H. Kranidiotis P. Immobile elements as monitors of mass transfer in hydrothermal alteration: Phelps Dodge massive sulfide deposit , Matagami , Quebec [J]. *Econ Geol* ,1987 ,82: 951-962.
- [15] MacLean W H , Barrett T J. Lithochemical techniques using immobile elements [J]. *J Explor Geochem* ,1993 ,48: 109-103.
- [16] özlü N. The trace elements content of karst bauxite and their parent rocks in the Mediterranean belt [J]. *Mineralium Deposita* ,1983 ,18: 469-476.
- [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: 607-616.
- [18] Liaghat S , Hossini M , Zarasvandi , A. Determination of the origin and mass change geochemistry during bauxitization process at the Hangam Deposit , SE Iran [J]. *Geochemical Journal* ,2003 ,37: 627-637.
- [19] Brimhall G H , Lewis X J , Ague J J , Detroit W E , Hanpel J , Rix P. Metal enrichment in bauxites by deposition of chemically mature aeolian dust [J]. *Nature* ,1988 ,333: 819-824.
- [20] Pye K. Bauxites gathering dust [J]. *Nature* ,1988 ,333: 300-301.

Immobile Elements Geochemistry and Mass Balance Calculate of Bauxite in Wuchuan-Zheng'an-Daozhen Area , Northern Guizhou Province , China

GU Jing^{1,2} , HUANG Zhi-Long¹ , JIN Zhong-Guo³ , XIANG Xian-Li⁴

(1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry , Institute of Geochemistry , Chinese Academy of Sciences , Guiyang 550002 , China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences , Beijing 100049 , China;

3. Guizhou Nonferrous Metal and Nuclear Industry Geological Exploration Bureau , Guiyang 550005 , China;

4. No. 7 Team of Guizhou Nonferrous Metal and Nuclear Industry Geological Exploration , Guiyang 561000 , China)

Abstract: Bauxite deposits located in the Wuchuan-Zheng'an-Daozhen , northern Guizhou province , are important bauxite resources of bauxite belt of central Guizhou and south Chongqing belongs to paleo-weathering crust sedimentary deposits. Bauxites occur in argillite and shale of lower-middle Silurian Hanjiadian group (S₁₋₂hj) , or on the limestone erosion surface of Upper Carboniferous Huanglong Formation (C₂h) . Ore controlling strata are middle Permian Liangshan Formation (P₂l) . Geochemistry of immobile elements and correlation coefficients show that Al , Ti , Zr , Nb , Cr , Ga , Hf , Ta , Th and V were immobile during the bauxitization process. Furthermore , Ti was proved to be the most immobile element during the bauxitization process and was used for mass change calculations. Mass changes were calculated by using the concentration ratio of immobile elements for the different bauxite rocks and the argillite and shale of lower-middle Silurian Hanjiadian Formation (S₁₋₂hj) . Mass changes suggest obviously removal of mobile elements from the system. Considerable Si , Mg , K , Fe and minor Al seeped downward and were precipitated as illite (sericite , chlorite) , hematite and quartz or amorphous silica. Through systematic study and the mass balance calculation , we can conclude that the main source of the bauxite deposits in the Wuchuan-Zheng'an-Daozhen areas was the underlying argillite and shale of lower-middle Silurian Hanjiadian formation (S₁₋₂hj) .

Key words: Wuchuan-Zheng'an-Daozhen bauxite deposit; immobile element; geochemistry; mass balance calculation