

贵州省苦李井铝土矿地球化学特征及成因探讨

李玉娇^{1,2}, 张正伟¹, 周灵洁^{1,2}, 吴承泉^{1,2}

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, 贵阳 550002;
2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要:苦李井铝土矿含矿岩系为下二叠统梁山组(P₁l)。通过含矿岩系的组分结构分析和元素地球化学研究显示:①Al₂O₃平均含量为 60.73%, Al/Si 均值达 8.89, 以低铁型为主, 并伴生 Ga(0.0096%)、REE 等可综合利用元素。②含矿岩系中具有两层铝土矿, 它们的矿石组成有一定差异, 但含矿层的结构是相同的, 即两层铝土矿下部均发育铝质粘土岩夹薄层结核状菱铁矿; 上部分别为杂色碎屑状铝土矿和灰白色豆鲕状铝土矿。③苦李井两层铝土矿的物质来源具有同源性。④苦李井铝土矿成矿过程中沉积环境经历了海湾→浅海→滨海和海陆交互相的变化以及还原→氧化→还原的交替, 因此, 苦李井铝土矿的两层结构是由沉积环境的波动变化引起的, 具有找矿指示意义。

关键词:铝土矿; 地球化学; 成矿机制; 苦李井

中图分类号: P618.45 文献标识码: A 文章编号: 1007-2802(2013)05-558-09

Geochemical Feature and Genesis of the Kulijing Bauxite Deposit, Guizhou Province, China

LI Yu-jiao^{1,2}, ZHANG Zheng-wei¹, ZHOU Ling-jie^{1,2}, WU Cheng-quan^{1,2}

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

Abstract: The ore-bearing rock series of the Kulijing bauxite deposit occurs within the Lower Permian Liangshan Formation(P₁l). Systematical study on fabric and element geochemistry of the ore-bearing rock series shows following: ①In the ores, the average content of Al₂O₃ is 60.73% and the average ratio of Al/Si is 8.89, and the industrial type of ore is dominated as the low-iron type. Furthermore, associated elements, Ga and REE, are comprehensive utilization. ②The ore-bearing rock series have two bauxite orebody layers, they have the same structure but the different composition, that is, the lower layers are the aluminic claystone interbedded within the thin-layer nodular siderite, and the upper layers are the variegation clastic bauxite and the grayish white pisolitic bauxite, respectively. ③The sources of the two-layer bauxite are same. ④The Kulijing bauxite deposit underwent the evolution of sedimentary bay, neritic, littoral and marine-terrigenous and the alternation of oxidation-reduction sedimentary environments. Therefore, the two-layer structure of the Kulijing bauxite is a result of sedimentary environment changing, and is an indicator for the prospecting area.

Key words: bauxite; geochemistry; metallogenic mechanism; Kulijing

沉积型铝土矿是成矿母岩风化后搬运到沉积区, 在适宜条件下经历去硅除铁作用形成^[1~5]。在此过程中, 源岩发生不同程度的风化分解, 并伴随易溶元素(如 Na、K、Ca、Mg 等)的流失和难溶元素(如 Al、Ga、Sc、HFS 等)的富集^[5~9]。贵州铝土矿

大都属沉积型铝土矿, 主要产于寒武系、奥陶系和下二叠统侵蚀面之上, 基底多为碳酸盐岩^[10], 但由于沉积环境和物质来源的差异, 黔中和黔北铝土矿各有其特征。苦李井铝土矿属黔中—川南成矿带的凯里—黄平矿段^[11,12], 含矿岩系为下二叠统梁山

收稿日期: 2012-06-05 收到, 10-14 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41173064); 中国科学院战略性先导项目(XDA08090500)

第一作者简介: 李玉娇(1988—), 女, 硕士研究生, 研究方向: 地球化学. E-mail: liyjiao06@163.com.

通讯作者: 张正伟(1959—), 男, 博士, 研究员. E-mail: zhangzhengw@hotmail.com.

组(P₁l), 铝土矿层具有底部发育铝质粘土岩夹结核状菱铁矿薄层, 而顶部分别发育杂色碎屑状铝土矿和灰白色豆鲮状铝土矿的两层结构特征。那么两层铝土矿物质组成上的差异, 是由物源不同引起, 还是由沉积环境的变化所致? 本文将通过对苦李井铝土矿含矿岩系实测剖面的化学组分和元素特征的研究, 分析铝土矿的成矿物质来源, 探讨其沉积环境, 以解释上面提出的问题, 并揭示其成矿机制。

1 区域地质背景

研究区位于扬子台地西南缘, 石炭-二叠纪形成的黔中古隆起并叠加华夏系压扭性构造, 形成相间凹陷盆地(图 1), 控制着区域上的剥蚀和沉积作用。区内构造总体呈北东向, 断层有北北东向、近南北向及北东向三组, 褶皱属黄平复式向斜南段, 分布有鱼洞向斜和苦李井向斜(图 1), 向斜构造控制着含矿岩系下二叠统梁山组(P₁l)的展布方向和分布范围。区内其他出露地层有寒武系中上统高台组(C₂₋₃g)和娄山关组(C₂₋₃ls)白云岩; 奥陶系下统大

湾组(O₁d)、红花园组(O₁h)和桐梓组(O₁t)白云岩、生物灰岩及页岩; 志留系中上统(S₂₋₃)砂页岩及粘土岩; 泥盆系中统(D₂)石英砂岩, 上统(D₃)白云岩及页岩; 二叠系下统下部为含矿岩系梁山组, 上部为栖霞组(P₁q)灰岩及泥质灰岩, 上统为生物灰岩及煤系。缺失中、上奥陶统、下志留统、下泥盆统、石炭系, 表明在地质历史时期, 该区经历了多期次复杂的地壳运动演变, 存在长期且稳定的沉积间断面, 这为铝土矿的形成提供了必要条件。

苦李井铝土矿赋存于梁山组(P₁l), 与上覆地层栖霞组(P₁q)灰岩呈整合接触, 与下伏地层上泥盆统香炉山组(D₃x)白云岩呈假整合接触, 假整合面凹凸不平, 有古岩溶侵蚀特征。

2 矿床地质特征

2.1 含矿岩系组构特征

苦李井铝土矿位于凯里—黄平成矿区, 含矿层出露于苦李井向斜两翼。矿区主要构造为北东—南西向断块状构造, 地层倾向 70°~79°、倾角 10°~19°。含矿岩系梁山组为主要由粘土岩和铝土质页岩夹铝土岩组成, 矿物组成为一水硬铝石、高岭石、菱铁矿、褐铁矿及少量黄铁矿。

根据铝土矿不同的结构特征, 含矿岩系中铝土矿分为铝土矿一层和铝土矿二层。两铝土矿层的下部都为含铁岩段, 发育铝质粘土岩夹薄层结核状菱铁矿, 含铁岩段厚度分别为 5.2 m 和 0~7.0 m; 上部为特征有所差异的含铝岩段, 铝土矿一层为杂色碎屑状铝土矿, 厚约 1.6 m, 铝土矿二层为灰白色豆鲮状铝土矿, 厚约 1.7 m。实测剖面按岩性由下至上依次为: 紫红色、灰绿色硬质高岭石粘土岩, 夹结核状菱铁矿薄层, 厚约 5.2 m; 杂色碎屑状铝土矿, 厚约 1.6 m; 灰绿色硬质高岭石粘土岩, 沿含矿岩系走向厚度增大, 层位不连续, 厚 0~1.2 m; 灰白色铝土质岩, 夹蜂窝状菱铁矿, 厚约 5.8 m; 灰白色豆鲮状铝土矿, 厚约 1.7 m; 灰白色、灰绿色铝土质岩, 厚度大于 3 m(图 2)。

含矿岩系底部为产于香炉山组白云岩古岩溶侵蚀面上的铁矿层, 主要以结核状菱铁矿为主, 多发生褐铁矿化, 伴生有黄铁矿及高岭石等。含矿岩系顶部出现煤矿层或灰黑色炭质页岩(图 3)。

2.2 矿床特征

矿体空间上受含矿岩系地层产状的控制, 沿构造线呈层状、似层状、透镜状产出, 走向北东, 倾向南西, 倾角 2°~9°, 成分与围岩界限明显。矿体规模较小, 平均厚 2.3 m, 平均成分 Al₂O₃ 52.50%,

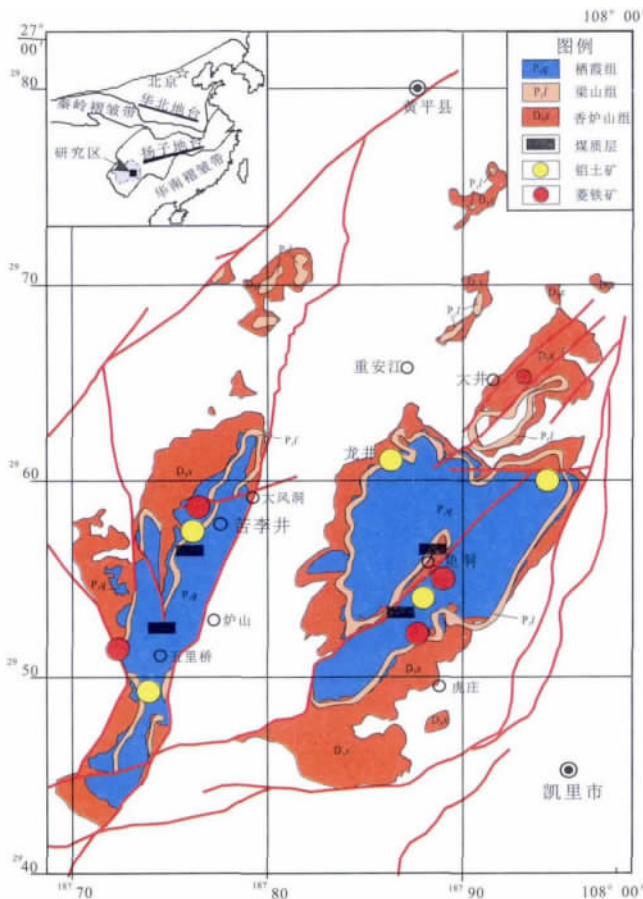


图 1 贵州省苦李井铝土矿区地质简图(据文献[13]修改)

Fig 1 A general geologic map of the bauxite deposit in Kulijing, Guizhou(modified from ref. [13])

符号	层号	柱状图	层厚/m	样品编号	岩性描述
P ₁ l	铝	7	>3	KLJ-912 KLJ-911	灰白色(KLJ-912)、灰绿色(KLJ-911)铝土质岩,下部与黑色岩层成互层,豆粒结构,部分定向拉伸
		6	1.7	KLJ-910 KLJ-001 KLJ-002 KLJ-003 KLJ-004 KLJ-909	灰白色豆鲕状铝土岩,其中:KLJ-001为灰绿色碎屑状铝土质粘土岩, KLJ-002为紫红色铝土质粘土岩, KLJ-003为杂色碎屑状铝土矿, KLJ-004为灰白色豆鲕状铝土矿; KLJ-909为灰白色铝土矿
	铁	5	5.8	KLJ-908 KLJ-907	灰白色土状铝土质岩,夹蜂窝状菱铁矿,有褐铁矿化,铝土矿具鲕豆粒,其中:KLJ-908为灰白色含菱铁矿铝土质岩, KLJ-907为灰白色铝土矿
		4	0-1.2	KLJ-906 KLJ-905	灰绿色硬质高岭石粘土岩,层位不连续,其中:KLJ-906灰白色含菱铁矿铝土质岩, KLJ-905灰绿色硬质高岭土岩
	铝	3	1.6	KLJ-904	杂色碎屑状铝土矿,碎屑粒径2-10mm,含少量豆粒, KLJ-904为灰白色铝土矿
		铁	2	5.2	KLJ-903 KLJ-903-1 KLJ-902
D ₃ x	1		KLJ-901	灰绿色白云岩	

图2 贵州省苦李井铝土矿区含矿岩系地层柱状图(2011年野外实测)

Fig. 2 Stratigraphic column of ore-bearing rock series in the Kulijing bauxite, Guizhou (field measurement in 2011)

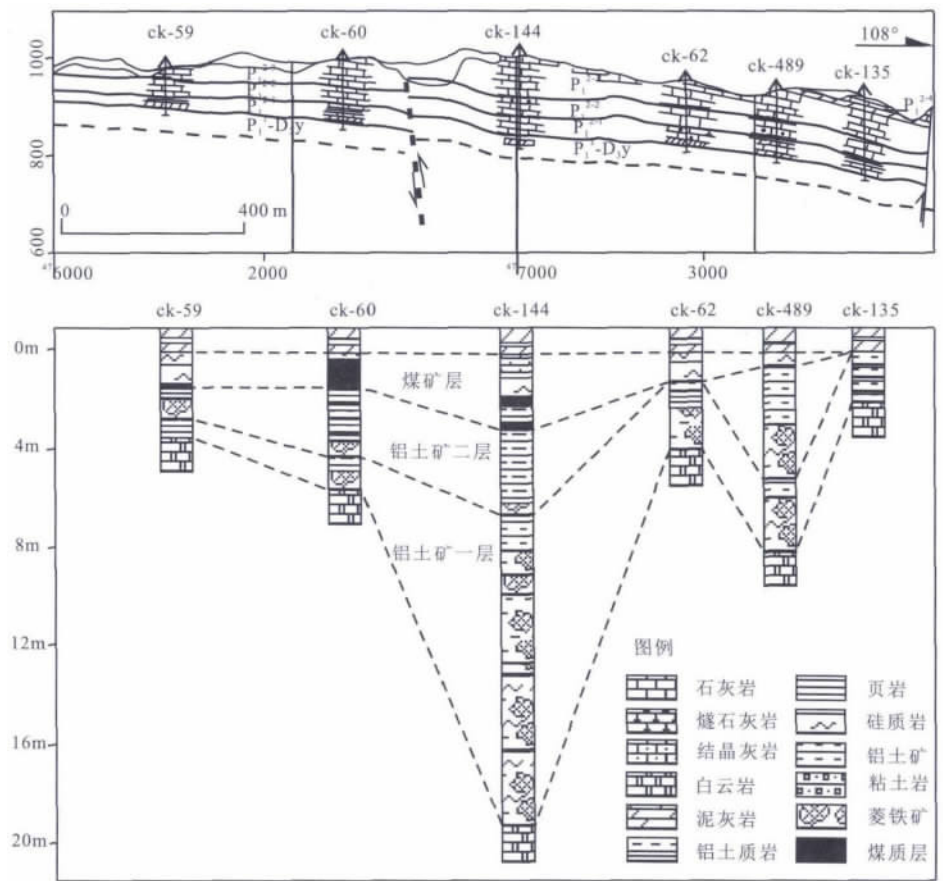


图3 苦李井矿区0号勘探线剖面示意图(据文献[14]修改)

Fig. 3 Prospecting Na 0 line profile map of the Kulijing project (modified from ref. [14])

SiO₂ 18.50%, Fe₂O₃ 12.08%, TiO₂ 2.37%, Al/Si 为 8.89。

矿石矿物主要有含铝矿物、粘土矿物、含铁矿物、含钛矿物和含硅矿物。其中含铝矿物多为一水硬铝石,偶有一水软铝石、三水铝石;粘土矿物以高岭石为主,也有伊利石、蒙脱石、绿泥石、鲕绿泥石、

硬绿泥石等;含铁矿物主要有菱铁矿、褐铁矿及黄铁矿;副矿物为锐钛矿和金红石;脉石矿物主要为石英,可见玉髓。矿石颜色多样,可见灰白色、灰色、灰绿色及黄绿色(图4);矿石结构以碎屑状结构(图4-1、4-3)及豆鲕状结构(图4-2、4-8)为主,粒状结构、胶状结构、隐晶及微晶结构次之;矿石构造主

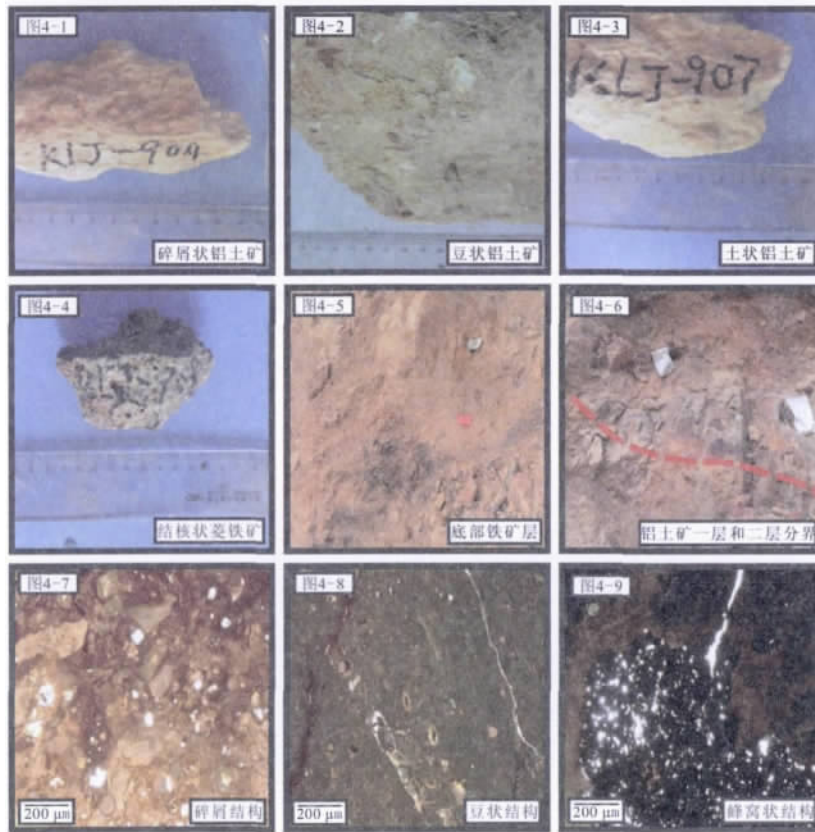


图 4 贵州省苦李井铝土矿矿石结构构造图 (照片中刻度单位:cm)

Fig 4 The ore structure of the bauxite in Kulijing, Guizhou (photograph legend unit: cm)

要有块状构造和土状构造(图 4-3),也有孔隙状构造。

含矿岩系顶部为煤层或灰黑色炭质页岩(实测剖面中未见),上覆下二叠统栖霞组灰岩。底部为铁矿层,主要为结核状菱铁矿(图 4-4),多发生褐铁矿化,具蜂窝状结构(图 4-4),可见铁质粘土岩,下伏上泥盆统香炉山组白云岩(图 3)。

3 含矿岩系地球化学特征

实测剖面位于凯里市大风洞乡苦李井村。按岩性层位不同,自下而上采集岩矿石样品 17 件(取样位置及编号见图 2),于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样品的全岩主、微量元素含量分析,分别采用 XRF 法和 ICP-MS 测定,结果见表 1 及表 2。

表 1 苦李井铝土矿主量元素分析结果

Table 1 Analytical results of major elements in the Kulijing bauxite deposit

样品编号	KLJ-901	KLJ-902	KLJ-903-1	KLJ-903	KLJ-904	KLJ-905	KLJ-906	KLJ-907	KLJ-908	KLJ-909	KLJ-910	KLJ-001	KLJ-002	KLJ-003	KLJ-004	KLJ-911	KLJ-912
SiO ₂	2.5	41.76	13.25	42.80	4.06	28.14	1.54	7.23	8.09	22.73	44.48	13.87	5.35	4.32	2.24	44.16	12.07
Al ₂ O ₃	1.16	36.70	45.86	39.41	72.90	53.39	53.39	72.94	60.43	58.13	36.93	39.91	40.47	64.13	68.32	39.24	57.77
Fe ₂ O ₃	0.26	6.23	26.90	0.46	1.38	0.63	29.22	0.80	15.01	0.59	2.20	30.14	40.80	13.52	10.63	0.55	14.28
MgO	19.67	0.14	1.73	0.19	0.20	0.16	0.14	0.17	1.05	0.12	0.27	1.81	0.74	0.26	0.17	0.09	1.15
Na ₂ O	0.485	0.431	0.039	1.125	0.266	0.215	0.387	trace	0.115	0.194	0.380	0.487	0.088	0.074	0.039	0.004	0.204
K ₂ O	0.158	0.054	0.029	0.088	0.044	0.043	0.035	0.013	0.026	0.030	1.070	0.024	0.021	0.021	0.028	0.029	0.025
MnO	0.0069	0.0028	0.0009	0.0001	0.0019	0.0015	0.0090	trace	0.0054	0.0021	0.0032	0.0069	0.0122	0.0053	0.0116	0.0019	0.0033
P ₂ O ₅	0.0291	0.0256	0.0300	0.0145	0.0535	0.0284	0.0591	0.0260	0.0596	0.0402	0.0562	0.0528	0.0449	0.0474	0.0571	0.0299	0.0460
TiO ₂	0.02	1.65	1.96	2.61	3.11	2.28	2.48	2.72	2.22	3.13	1.34	1.69	2.12	3.12	3.56	1.58	2.42
L. Q. I.	45.7	13.67	10.08	14.06	16.63	14.3	12.17	14.84	13.04	14.32	13.5	10.63	11.34	14.51	14.8	14.25	12.81
总计	100.05	100.66	99.88	100.76	98.65	99.19	99.43	98.74	100.04	99.29	100.22	98.62	100.98	100.00	99.85	99.94	100.78

表 2 苦李井铝土矿微量元素组成
 Table 2 Trace elements compositions of the Kulijing bauxite deposit

× 10⁻⁶

样品编号	KLJ-902	KLJ-903-1	KLJ-903	KLJ-904	KLJ-905	KLJ-906	KLJ-907	KLJ-908	KLJ-909	KLJ-910	KLJ-001	KLJ-002	KLJ-003	KLJ-004	KLJ-911	KLJ-912
Li	316.02	194.42	564.94	27.58	371.47	3.36	34.81	52.21	193.44	56.21	235.05	56.07	7.06	6.02	570.59	100.14
Be	2.06	1.68	2.10	2.32	1.56	2.42	2.84	4.58	3.43	4.24	1.78	5.28	4.12	3.86	2.12	3.19
Sc	4.49	25.13	2.15	4.15	2.29	26.62	3.21	11.41	3.18	4.25	28.15	35.44	7.43	7.77	3.72	10.73
V	117.32	376.60	116.23	405.67	253.39	385.80	416.00	420.20	167.08	149.54	345.33	299.00	459.52	389.03	159.82	342.19
Cr	103.29	301.70	105.35	146.24	94.21	285.04	157.46	373.23	118.26	58.32	263.22	264.29	248.95	211.59	65.02	176.56
Co	1.32	2.96	0.29	0.59	0.24	1.13	0.35	5.65	0.43	2.88	2.66	3.20	3.84	7.18	1.44	4.82
Ni	9.11	15.71	3.67	21.85	6.03	3.20	3.07	13.51	7.18	48.47	15.89	14.71	15.42	11.64	19.07	38.47
Ga	21.05	60.84	10.69	32.65	15.19	60.42	32.14	50.01	22.21	16.57	56.79	52.11	43.08	43.40	15.92	49.17
Rb	0.60	0.14	0.42	0.60	0.41	0.54	0.49	0.19	0.21	36.18	0.17	0.24	0.25	0.53	0.46	0.10
Sr	9.04	26.68	3.82	10.18	7.05	46.29	5.68	69.44	9.32	30.23	27.56	36.37	21.94	30.35	7.65	20.42
Hf	24.74	28.13	36.78	54.35	43.80	37.97	49.91	37.64	60.61	11.52	23.43	30.34	70.37	60.81	16.86	33.93
Ta	3.42	4.68	2.92	0.45	3.97	5.96	2.63	5.81	0.18	3.06	4.34	5.05	7.39	8.15	3.03	5.66
Pb	6.88	6.13	5.28	12.14	5.82	34.26	5.27	8.01	7.94	19.15	4.51	7.51	11.67	12.43	5.71	8.51
Th	16.95	50.98	15.32	33.48	17.19	52.00	26.89	71.23	19.25	21.65	53.50	51.24	38.59	37.55	14.22	44.69
U	4.84	7.03	6.39	13.86	8.40	9.44	9.42	8.92	11.45	3.26	6.58	7.42	12.70	13.26	5.64	10.56
Zr	916.33	1005.74	1329.95	2055.46	1507.54	1316.10	1646.73	1235.90	2246.31	385.92	805.22	1037.03	2363.79	2125.21	587.61	1142.39
Nb	39.79	52.72	51.17	8.34	53.58	66.49	50.72	63.40	3.07	34.24	44.88	53.88	84.96	88.74	36.34	60.60
Ba	3.91	4.25	3.11	6.73	2.82	7.32	3.66	5.01	2.96	70.11	4.38	9.33	39.91	14.54	3.06	4.48
La	3.78	5.90	1.15	1.37	0.92	8.46	0.65	3.90	1.99	77.24	7.01	8.96	3.91	5.52	3.15	3.14
Ce	9.79	13.99	1.63	2.89	1.85	18.94	1.63	12.54	4.25	84.17	15.86	24.60	8.84	12.80	6.66	7.69
Pr	1.08	1.14	0.30	0.27	0.18	1.82	0.15	1.32	0.40	9.90	1.36	2.25	0.78	1.14	0.61	0.93
Nd	4.10	3.85	2.01	1.08	0.73	6.47	0.58	5.60	1.43	25.23	4.60	8.65	2.81	4.16	1.89	4.05
Sm	0.91	0.94	0.36	0.43	0.32	1.65	0.34	1.73	0.54	2.97	1.13	2.24	0.79	0.96	0.38	1.38
Eu	0.21	0.24	0.11	0.11	0.10	0.38	0.10	0.41	0.14	0.53	0.30	0.57	0.24	0.27	0.08	0.35
Gd	1.24	1.66	0.73	0.82	0.78	2.24	0.82	2.09	1.00	3.63	1.78	3.09	1.48	1.64	0.64	2.14
Tb	0.27	0.40	0.21	0.19	0.21	0.46	0.24	0.46	0.29	0.48	0.43	0.73	0.38	0.41	0.16	0.56
Dy	1.88	2.92	1.57	1.64	1.77	3.33	1.89	3.01	2.31	2.52	3.06	4.92	2.84	2.91	1.17	4.30
Ho	0.47	0.75	0.41	0.44	0.46	0.85	0.48	0.73	0.59	0.55	0.83	1.22	0.70	0.74	0.29	1.08
Er	1.38	2.41	1.18	1.36	1.39	2.65	1.48	2.18	1.81	1.59	2.51	3.70	2.25	2.38	0.90	3.08
Tm	0.24	0.40	0.20	0.24	0.23	0.44	0.23	0.37	0.31	0.21	0.42	0.61	0.42	0.43	0.14	0.51
Yb	1.74	3.16	1.61	1.95	1.67	3.36	1.87	2.83	2.45	1.53	3.12	4.62	3.31	3.24	1.16	3.67
Lu	0.25	0.48	0.22	0.27	0.24	0.51	0.26	0.42	0.36	0.22	0.50	0.73	0.47	0.50	0.16	0.56
Y	11.60	17.02	10.14	10.93	11.60	16.66	12.71	16.83	14.53	11.44	16.67	24.74	17.36	18.06	7.28	23.55
ΣREE	38.93	55.28	21.83	23.99	22.44	68.20	23.43	54.43	32.37	222.23	59.58	91.63	46.57	55.15	24.68	56.98
ΣLREE	19.86	26.07	5.57	6.17	4.11	37.71	3.45	25.50	8.74	200.05	30.25	47.27	17.36	24.84	12.77	17.54
ΣHREE	19.07	29.21	16.27	17.83	18.33	30.48	19.97	28.93	23.63	22.18	29.33	44.36	29.20	30.31	11.92	39.44
ΣLREE/ ΣHREE	1.04	0.89	0.34	0.35	0.22	1.24	0.17	0.88	0.37	9.02	1.03	1.07	0.59	0.82	1.07	0.44
Ce/Ce*	1.14	1.22	0.51	1.03	0.98	1.10	1.18	1.27	1.07	0.64	1.16	1.26	1.13	1.15	1.11	1.01
Eu/Eu*	0.78	0.73	0.71	0.74	0.67	0.83	0.60	0.87	0.66	0.80	0.80	0.83	0.80	0.79	0.60	0.74

3.1 主量元素

矿石化学成分 Al_2O_3 为 36.70%~72.94%，均值为 52.50%； SiO_2 为 1.54%~44.48%，均值为 18.50%； Fe_2O_3 为 0.46%~40.80%，均值为 12.08%； TiO_2 为 1.34%~3.56%，均值为 2.37%；Al/Si 变化较大，但铝土矿层 Al/Si 均较高，均值为 8.89。铝土矿以低铁型为主，中高铁型较少。样品的 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 等氧化物的含量是最高的(表 1)。部分样品中 SiO_2 含量高达 44.48%，与含高岭石样品的出现具有较好的一致性。

铝土矿矿化过程是一个去硅除铁富铝的过程^[7,9]。在连续剖面的 Al_2O_3 - SiO_2 - Fe_2O_3 含量相关性图解(图 5)中， Al_2O_3 和 SiO_2 表现出明显的此消彼长关系，相关系数 R^2 为 -0.6964，铝土矿一层和铝土矿二层中 Al_2O_3 与 SiO_2 相关系数 R^2 分别为 -0.8541 和 -0.6044； Al_2O_3 和 Fe_2O_3 也呈一定的负相关性。这些充分说明了铝土矿成矿过程是一个去硅除铁富铝的过程，即铝土矿是随着矿化过程的进行，相对易溶的 Si、Fe 等元素在适宜的条件下被淋滤带走，而相对难溶的 Al 沉淀聚集而成的。

3.2 微量元素

Zr、Hf、Nb、Ta 均为地球化学性质不活泼的稳定元素，在表生条件下其氧化物较为稳定且难以溶解，可残留堆积下来，在成矿物源相同的各类岩、矿石中，Zr、Hf、Nb、Ta 与 Al_2O_3 的比值一般很接近^[15]，在氧化条件下 Al 和 Ti 也是相对比较稳定的。因此非活泼性微量元素与 Al_2O_3 之间的比值可以用来探讨铝土矿在成岩成矿过程中的物质来源及地质环境^[16]。在苦李井铝土矿含矿岩系中，

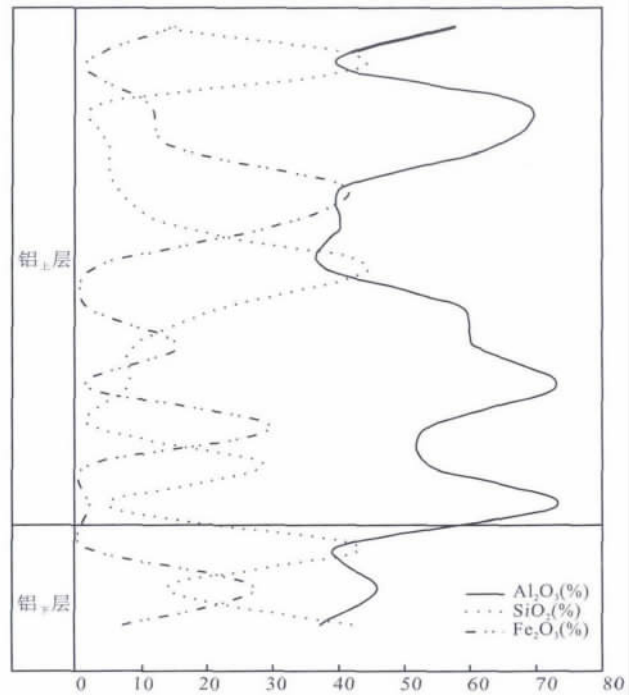


图 5 苦李井铝土矿 Al_2O_3 - SiO_2 - Fe_2O_3 相关性图解
Fig. 5 The correlation graphic of Al_2O_3 - SiO_2 - Fe_2O_3 for the Kulijing bauxite deposit

Al_2O_3/TiO_2 、 Al_2O_3/Zr 、 Al_2O_3/Hf 、 Al_2O_3/Ta 、 Al_2O_3/Nb 比值虽有个别较大，但都比较接近(表 3)，这反映了苦李井铝土矿的主要物质来源可能具同源性，且这些比值与其基底——上泥盆统香炉山组(D_3x)白云岩相差较大，说明基底可能不是原岩，该铝土矿可能是异地搬运沉积的。同时，稳定元素的正相关性越高，说明其母岩的一致性越好^[17,18]。铝土矿层中 Al_2O_3 与 TiO_2 呈正相关关系(图 6)，相关系数 R^2 为 0.8141，这也说明苦李井铝土矿的物质来源极有可

表 3 苦李井铝土矿部分元素含量比值

Table 3 Specific ratios of some elements in the Kulijing bauxite deposit

元素含量	KLJ-901	KLJ-902	KLJ-903-1	KLJ-903	KLJ-904	KLJ-905	KLJ-906	KLJ-907	KLJ-908	KLJ-909	KLJ-910	KLJ-001	KLJ-002	KLJ-003	KLJ-004	KLJ-911	KLJ-912
Al_2O_3/TiO_2	77.33	22.28	23.36	15.09	23.44	23.44	21.55	26.85	27.23	18.57	27.66	23.69	19.11	20.55	19.21	24.82	23.85
Al_2O_3/Nb	0.26	4.03	2.92	10.73	3.34	8.85	16.69	23.78	4.47	8.09	0.76	2.51	2.75	4.16	5.87	2.06	1.50
Al_2O_3/Hf	9.10	1.48	1.63	1.07	1.34	1.22	1.41	1.46	1.61	0.96	3.20	1.70	1.33	0.91	1.12	2.33	1.70
Al_2O_3/Ta	5.91	10.73	9.80	13.48	160.95	13.46	8.96	27.68	10.40	324.24	12.06	9.19	8.01	8.68	8.38	12.94	10.20
Al_2O_3/Zr	0.27	0.04	0.05	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	0.03	0.10	0.05	0.04	0.03	0.03	0.07	0.05
Sr/Ba	—	2.31	6.28	1.23	1.51	2.50	6.32	1.55	13.86	3.14	0.43	6.29	3.90	0.55	2.09	2.50	4.56
V/Cr	—	1.14	1.25	1.10	2.77	2.69	1.35	2.64	1.13	1.41	2.56	1.31	1.13	1.85	1.84	2.46	1.94
Co/Ni	—	6.92	5.31	12.69	37.18	24.74	2.82	8.82	2.39	16.84	16.81	5.98	4.60	4.01	1.62	13.29	7.98
V/(V+Ni)	—	0.93	0.96	0.97	0.95	0.98	0.99	0.99	0.97	0.96	0.76	0.96	0.95	0.97	0.97	0.89	0.90
Th/U	—	3.50	7.25	2.40	2.42	2.05	5.51	2.86	7.99	1.68	6.63	8.13	6.91	3.04	2.83	2.52	4.23

能是同源的。因此可断定苦李井铝土矿的两层结构不是由物源不同引起的,而可能是由含矿岩系沉积时物理化学环境的变化造成。Nb、Ta、Zr、Hf 等被广泛用来示踪铝土矿的母岩^[19],含矿岩系中 Nb-Ta 和 Zr-Hf 都表现出极高的正相关性(图 7),相关系数 R^2 分别为 0.9116、0.9860。说明在成矿过程中母岩已经过充分均一化。从地质背景得知,该区缺失下志留统、下泥盆统和石炭系,表明经过长期的风化剥蚀。在采样剖面中观察到未完全铝土化的残留石英碎屑岩以及在显微镜下观察到岩屑、泥屑(图 8),所以推断苦李井铝土矿的成矿物质来源极有可能是当时地表大

量风化剥蚀搬运后形成的碎屑岩、泥岩。

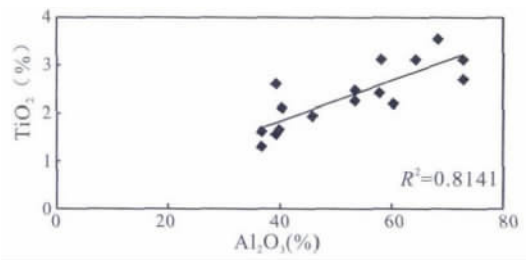


图 6 苦李井铝土矿 Al_2O_3 - TiO_2 相关性图解
Fig. 6 The correlation graphic of Al_2O_3 - TiO_2 for the Kulijing bauxite deposit

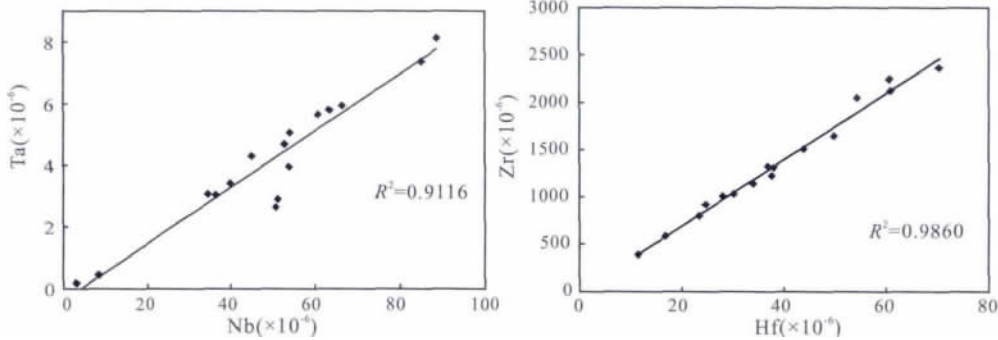
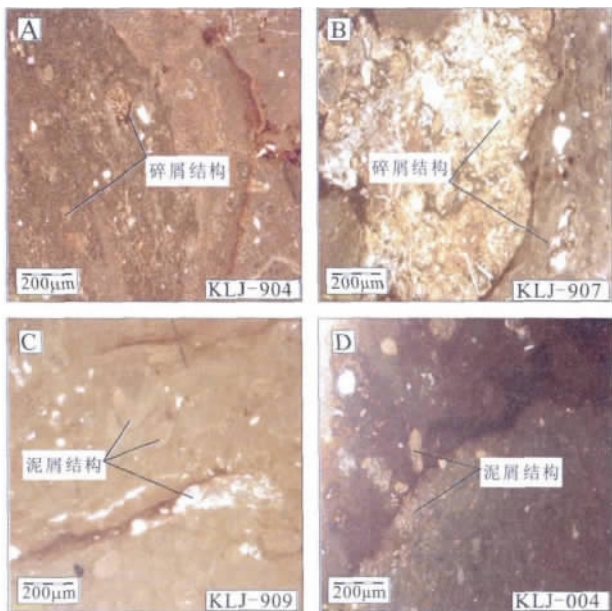


图 7 苦李井铝土矿 Nb-Ta 和 Zr-Hf 相关图解
Fig. 7 The correlations of Nb and Ta, Zr and Hf for the Kulijing bauxite deposit



A-碎屑为岩屑,颗粒小,次棱角状,10×10,单偏光;B-碎屑为岩屑,颗粒大,次棱角状,10×10,单偏光;C-碎屑为泥屑,次圆状,表面粗糙,10×10,单偏光;D-碎屑为泥屑,长扁球体,10×10,单偏光

图 8 苦李井铝土矿镜下照片
Fig. 8 The single polarizing microscopically photos of ores from the Kulijing bauxite deposit

Laukas Tc^[20]曾利用 Th/U 比值来研究铝土矿成因,并提出当 $Th/U > 7$ 时,铝土矿是强烈红土化作

用的产物; $Th/U < 2$ 时,铝土矿是还原环境下的沉积产物; $Th/U = 2 \sim 7$ 时,铝土矿可能由风化作用不彻底或者沉积混杂所致。测试结果显示,苦李井铝土矿 Th/U 比值 1.68~8.13,含矿岩系平均 2.12(表 3),铝土矿一层为 3.89,铝土矿二层为 4.53。这表明苦李井两层铝土矿形成环境复杂,可能由风化作用不彻底或沉积混杂所致。结合 Al_2O_3/TiO_2 、 Al_2O_3/Zr 、 Al_2O_3/Hf 、 Al_2O_3/Ta 、 Al_2O_3/Nb 比值分析结果,作者认为苦李井铝土矿很可能是由当时地表大量风化剥蚀搬运后形成的碎屑岩和泥岩经过风化作用或者沉积混杂形成的。

Sr/Ba 比值对盐度的变化较为敏感,常被用来判断沉积环境,当 $Sr/Ba > 1$ 指示海相咸水沉积, $Sr/Ba < 0.6$ 指示陆相淡水沉积; $0.6 < Sr/Ba < 1$ 指示过渡相的半咸水沉积^[21~24]。苦李井铝土矿连续剖面中 $Sr/Ba = 0.43 \sim 13.86$ (表 3),表明该区经过海相咸水沉积以及海陆交互沉积。结合研究区构造特征推断,苦李井铝土矿很可能是由黔中古隆起并叠加华夏系压扭性构造形成的相间凹陷盆地不断接受风化剥蚀搬运而来的碎屑颗粒沉积而成。 V/Cr 、 Ni/Co 和 $V/(V + Ni)$ 等微量元素比值是指示沉积环境氧化还原条件的常用参数。当 $V/Cr > 4.25$ 、 $Ni/Co > 7.00$ 、 $V/(V + Ni) > 0.60$ 时,均指示厌氧的还原环境;当

2.00 < V/Cr < 4.25, 5.00 < Ni/Co < 7.00, 0.46 < V/(V + Ni) < 0.60 区间时, 均指示贫氧的沉积环境; 当 V/Cr < 2.00, Ni/Co < 5.00, V/(V + Ni) < 0.46 时, 指示富氧的沉积环境^[25]。苦李井铝土矿中, V/Cr 为 1.1~2.69, Ni/Co=1.62~37.18, V/(V + Ni) 比值集中于 0.76~0.99(表 3), 说明苦李井铝土矿形成时所处的环境相当复杂, 氧化还原环境相互交替。在两层铝土矿中, 下层含铁岩段中出现大量绿泥石, 表明含铁岩段形成于海湾少氧的还原环境; 上层含铝岩段为一套碎屑相砂页岩建造, 属滨海、浅海相, 表明含铝岩段则形成于滨海、浅海相的氧化环境。这些研究表明两层铝土矿是不同沉积旋回的产物。

3.3 稀土元素

稀土元素(REE)的原子结构、化学与晶体化学性质的相似性使其具有很独特的地球化学行为。Ce 异常值 $Ce/Ce^* = 3Ce/(2La + Nd)$ 能灵敏地反映沉积环境的氧化还原条件。当 $Ce > 1$ 时, 表示 Ce 富集, 为正异常, 指示氧化环境; 当 $Ce < 1$ 时, 表示 Ce 亏损, 为负异常, 指示还原环境^[26,27]。从表 2 看出 Ce/Ce^* 为 0.51~1.27, 均值 1.06, 大于 1, 表明 Ce 富集, 为轻微正异常, 这是由于 Ce 处于氧化环境的淋滤作用下, $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$ 水解沉淀, 其它 REE 被淋失所致, 且具有海相沉积的特点。Eu/Eu* 为 0.60~0.87(表 2), 均值为 0.75, 表明 Eu 亏损, 为负异常, 这是由缺氧环境下 Eu^{3+} 被还原为 Eu^{2+} 是沉积物中 Eu 发生分离所致。稀土元素分析表明, 苦李井铝土矿成矿过程中氧化还原环境交替出现, 这与上述微量元素 V/Cr、Ni/Co 和 V/(V + Ni) 比值的分析结论相一致。上述研究表明两层铝土矿宏观结构的差异主要与沉积环境交替变化有关。

稀土元素在海水和河水中的含量很低且不可溶, 所以碎屑岩中稀土元素含量主要受控于物源区的岩石成分。因此沉积岩中稀土配分模式能够反映它们源区的地球化学特征。在苦李井铝土矿含矿岩系中, 尽管稀土元素富集程度不高, 但从其配分型式可看出, 矿石(Al_2O_3 含量大于 45%)和含未完全风化碎屑岩及泥岩的岩石稀土元素特征较为相似, 均表现为轻稀土(LREE)亏损、重稀土(HREE)富集(图 9), 为典型的左倾形式, 但与下伏香炉山组(D₃x)白云岩的配分型式及特征参数相差较大, 可见苦李井铝土矿成矿物质来源主要与未完全风化的碎屑岩和泥岩关系密切, 与基底白云岩关系不大。这与上述 Al_2O_3/TiO_2 、 Al_2O_3/Zr 、 Al_2O_3/Hf 、 Al_2O_3/Ta 、 Al_2O_3/Nb 比值的分析结果基本一致。

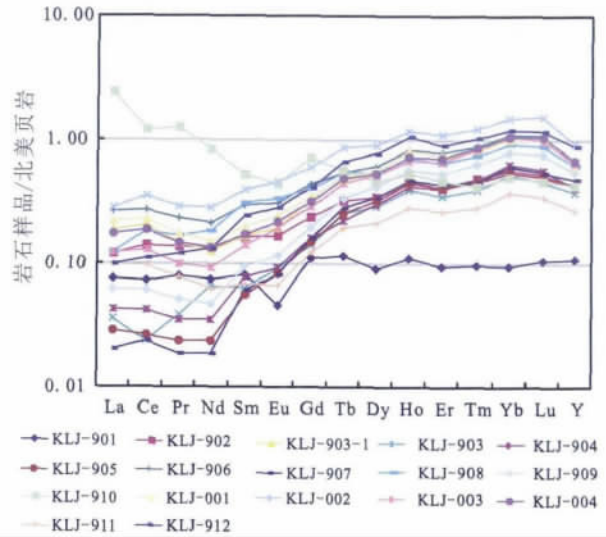


图 9 苦李井铝土矿石北美页岩标准化后的 REE 配分型式
Fig 9 The North America shale standardization REE patterns of the bauxite rocks from the Kulijing bauxite deposit

4 铝土矿成因探讨

泥盆纪时期黔北和黔东南在加里东运动作用下上升为陆, 成为剥蚀区, 而黔南和黔西南则为沉积区。凯里西北部处于沉积盆地边缘, 长期接受沉积, 为研究区铝土矿的形成提供了碳酸盐岩基底。到石炭纪黔东局部隆升面积扩大, 致使黄平—凯里区域成为剥蚀区, 长期遭受剥蚀, 缺失石炭系, 构成沉积间断面, 也为铝土矿的形成提供了构造条件。

二叠纪时期碳酸盐岩基底上出现长期的古风化沉积作用。异地搬运而来的碎屑岩及泥岩等在沉积过程中, 发生不同程度的风化解, 使得易溶元素(如 Na、K、Ca、Mg 等)被溶解带走, 而难溶的稳定元素(如 Al、Ga、Sc、HFS 等)保留在残留物中。在此过程中, 沉积环境的酸碱度也不断发生变化, 在碱性环境中 SiO_2 迅速溶解被带走, 而 Fe 基本不溶解且与 CO_3^{2-} 结合形成菱铁矿; 而在酸性环境中, SiO_2 和 Fe 的溶解度都相应地增大, 且 Fe 比 SiO_2 溶解快, 硅铁都被大量溶解带走。在沉积环境酸碱度变化过程中, 铝始终保留在残留物中且不断富集, 形成铝土矿。去硅除铁作用越强烈, 形成的铝土矿品位越优质。在铝土矿形成过程中氧化还原条件经历了还原→氧化→还原的交替, 酸碱度也不断交替变化, 沉积环境也经历了海湾→浅海→滨海和海陆交互沉积的变化。

随着二叠纪海侵范围扩大, 含矿岩系顶部不断接受沉积, 栖霞组碳酸盐岩覆盖于含矿岩系之上, 将其埋藏保存。

5 结 论

(1) 含矿岩系中 Al_2O_3/TiO_2 、 Al_2O_3/Zr 、 Al_2O_3/Hf 、 Al_2O_3/Ta 、 Al_2O_3/Nb 比值、Nb-Ta 和 Zr-Hf 相关性及其配分模式研究表明苦李井铝土矿两层矿体物质来源具同源性,其物源极可能是当时地表大量风化剥蚀搬运后形成的碎屑岩和泥岩。

(2) Th/U 比值分析表明苦李井两层铝土矿形成环境复杂,可能由风化作用不彻底或沉积混杂所致。结合 Al_2O_3/TiO_2 、 Al_2O_3/Zr 、 Al_2O_3/Hf 、 Al_2O_3/Ta 、 Al_2O_3/Nb 的比值,作者认为该矿很可能是由当时地表大量风化剥蚀搬运后形成的碎屑岩和泥岩经过风化作用或者沉积混杂形成的。

(3) 由 Sr/Ba 比值特征可知,苦李井铝土矿成矿过程中沉积环境经历了海湾→浅海→滨海和海陆交互的变化;由 V/Cr、Ni/Co 和 $V/(V+Ni)$ 等微量元素比值特征和 REE 配分模式及 Ce/Ce^* 、 Eu/Eu^* 特征可知,苦李井铝土矿形成过程中经历了还原→氧化→还原的交替。

(4) 铝土矿的两层铝结构主要是由阶段性沉积环境的交替变化造成的,而不是由物源不同引起的,表明含矿岩系沉积环境具有波动性。

参考文献 (References):

- [1] 高道德. 黔中沉积型铝土矿成矿模式[J]. 贵州地质, 1996, 13(2): 166—171.
- [2] 殷科华. 黔北务正道铝土矿的成矿作用及成矿模式[J]. 沉积学报, 2009, 27(3): 452—457.
- [3] 刘翼锋. 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.
- [4] 翁申富, 赵爽. 黔北务正道铝土矿床特征及成矿模式——以务川大竹园铝土矿床为例[J]. 贵州地质, 2010, 27(3): 185—192.
- [5] Bogatyrev B A, Zhukov V V, Tsekhevsky Y G. Formation conditions and regularities of the distribution of large and superlarge bauxite deposits [J]. Lithology and Mineral Resources, 2009, 44(2): 135—151.
- [6] 李启津, 侯正洪. 铝土矿床中稀土、铌(钽)元素的地球化学行为[J]. 地质与勘探, 1986, 10: 17—21.
- [7] 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 Deposit, 1997, 32(6): 607—616.
- [8] Karadag M M, Kùpeli S, Arýk F, Ayhan A. Rare earth element (REE) geochemistry and genetic implications of the Mortas bauxite deposit (Seydisehir/Konya-Southern Turkey)[J]. Chemie der Erde-Geochemistry, 2009, 69(2): 143—159.
- [9] 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.
- [10] 刘平. 六论贵州之铝土矿——铝土矿床成因类型划分意见[J]. 贵州地质, 1996, 13(1): 45—60.
- [11] 董家龙. 贵州铝土矿基本地质特征及勘查开发的思考——以凯里—黄平铝土矿为例[J]. 矿产与地质, 2004, 18(6): 555—558.
- [12] 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.
- [13] 中华人民共和国矿产图 1:20 万 瓮安幅[R]. 1969.
- [14] 贵州苗岭地质大队. 苦李井铁矿区勘探报告[R]. 1960.
- [15] 刘长龄, 覃志安. 论中国岩溶铝土矿的成因与生物和有机质的成矿作用[J]. 地质找矿论丛, 1999, 14(4): 24—28.
- [16] 金中国, 武国辉, 黄智龙, 鲍森, 周家喜. 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.
- [17] Mordberg L E. Geochemistry of trace elements in Paleozoic bauxite profiles in northern Russia [J]. Journal of Geochemical Exploration, 1996, 57(1—3): 187—199.
- [18] Hill I G, Worden R H, Meighan I G. Geochemical evolution of a palaeolaterite: The Interbasaltic Formation, Northern Ireland [J]. Chemical Geology, 2000, 166(1—2): 65—84.
- [19] Liu X, Wang Q, Deng J, Zhang Q, Sun S, Meng J. Mineralogical and geochemical investigations of the Dajia Salento-type bauxite deposits, western Guangxi, China [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2010, 105(3): 137—152.
- [20] Laukas T C. Origin of bauxite at Eufaula Alabama [J]. USA Clay Minerals, 1983, 18: 350—361.
- [21] 陈代演, 王华. 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, 1997, 26(2): 37—42.
- [22] 范忠仁. 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, 1989, (7): 23—27.
- [23] 刘招君, 孟庆涛, 柳蓉, 董清水. 抚顺盆地始新统军屯组油页岩地球化学特征及其地质意义[J]. 岩石学报, 2009, 25(10): 2340—2350.
- [24] 柳蓉, 刘招君, 孟庆涛. 抚顺盆地始新世古湖泊演化[J]. 沉积学报, 2010, 28(4): 688—695.
- [25] Hatch J R, Leventhal J S. Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, U. S. A. [J]. Chemical Geology, 1992, 99(1/3): 65—82.
- [26] Elderfield H, Greaves M J. The rare elements in seawater [J]. Nature, 1982, 296: 214—219.
- [27] 任明达, 王乃梁. 现代沉积环境概论[M]. 北京: 科学出版社, 1985.