

文章编号: 1000-4734(2021)04-0439-15

黔北务正道地区新民铝土矿形成过程中的 REE 迁移与富集

王洪^{1,2}, 谷静¹, 黄智龙^{1*}, 赵浪叶^{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, 贵州 贵阳 550081; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 新民铝土矿床是近年来黔北务正道地区新发现的大型铝土矿床, 为古风化壳沉积型, 其含矿岩系为二叠系下统梁山组, 该组底部稀土元素异常富集。为研究其铝土矿化过程中稀土元素地球化学行为, 采集了 2 个钻孔剖面、一个露头剖面的铝质岩系以及相关地层的样品, 进行了主、微量元素分析。结果显示, 铝质岩系与下伏地层韩家店组具有相似的 Ti/Nb、Nb/Ta 组成, 说明韩家店组可能为铝质岩系和稀土元素的主要源区。 Σ REE、稀土元素活动迁移系数 K_{jw} 值和 δ Ce 等稀土特征的剖面变化表明, 稀土元素的异常富集发生在铝质岩系沉积前的古风化壳阶段, 但厚度较薄, 而铝质岩系的再风化阶段稀土元素发生一定量的迁移, 但不具稀土矿化意义; 铝土矿化过程中, 从轻稀土到重稀土, 元素活性逐渐减弱; 古风化壳阶段富铁绿泥石在弱碱性、弱还原环境下沉淀, 同时下伏碳酸盐岩地层促进了稀土元素在富铁绿泥石层中的富集, 而铝质岩系的沉积和再风化阶段均为酸性、氧化环境。

关键词: 务正道地区; 铝土矿; 稀土元素地球化学; 元素迁移与富集

中图分类号: P595; P618.7 **文献标识码:** A **doi:** 10.16461/j.cnki.1000-4734.2021.41.114

第一作者: 王洪, 男, 1994 年生, 博士研究生, 主要从事矿床地球化学研究. E-mail: wanghong@mail.gyig.ac.cn

The migration and enrichment of REE in the formation process of the Xinmin bauxite deposit in the Wuchuan—Zheng'an— Daozhen area, Northern Guizhou, China

WANG Hong^{1,2}, GU Jing¹, HUANG Zhi-long^{1*}, ZHAO Lang-ye^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The Xinmin bauxite deposit is a newly discovered large bauxite deposit in recent years in the Wuchuan—Zheng'an—Daozhen area, Northern Guizhou. It belongs to the paleo-weathering crust sedimentary deposit, with host rocks of the Lower Permian Liangshan Formation. Rare earth elements are extremely enriched in the bottom part of the Liangshan Formation. In order to investigate the geochemical behavior of rare earth elements during the bauxite mineralization, in this study, we have analyzed compositions of major and trace elements in samples of bauxite-bearing rocks in the Liangshan Formation and adjacent formations from two borehole profiles and one outcrop profile. Our new data show that the bauxite-bearing rock series have Ti/Nb and Nb/Ta ratios similar to those of rocks in the underlying Hanjiadian Formation, suggesting that the Hanjiadian Formation could be the main source of the bauxite and REEs in the bauxite-bearing rocks. The variations of Σ REE contents, REE mobility coefficients (K_{jw}), and δ Ce values in samples of the weathering profiles indicate the abnormal enrichment of rare earth elements occurred in the stage of paleo-weathering

收稿日期: 2021-07-05

基金项目: 贵州省科技支撑项目(编号: 黔科合支撑[2019]2859 号); 矿床地球化学国家重点实验室领域前沿项目(编号: SKLODG-2018-01)

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

crust before the deposition of bauxite-bearing rocks, though the thickness of paleo-weathering crust is relatively thin. In the stage of re-weathering of bauxite-bearing rocks, a certain amount of REEs was migrated but the REE migration has no significance to the REE mineralization. During the process of bauxite mineralization, the mobilities of REEs were gradually decreased from LREE to HREE. The Fe-rich chlorite of the bauxite-bearing rocks was deposited under weakly alkaline and weakly reduced conditions in the paleo-weathering crust. The underlying carbonate of the Huanglong Formation, meanwhile, promoted the enrichment of REEs in Fe-rich chlorite layers. The deposition and re-weathering of bauxite-bearing rocks occurred under acidic and oxidized conditions.

Keywords: The Wuchuan—Zheng'an—Daozhen area; bauxite deposit; REE geochemistry; element migration and enrichment

近年来,黔北地区发现了大量的铝土矿床,主要分布在务川—正安—道真一带。对于其成矿过程,前人提出了4阶段的成矿模式:1)前寒武纪基性熔岩在志留纪风化沉积;2)加里东运动末期志留系富铝硅酸盐风化形成富Al古风化壳;3)早二叠世志留系富Al风化壳再度遭受风化淋滤从而在低洼地带形成富Al沉积,富Al沉积在早二叠世到中二叠世期间遭受强风化淋滤作用从而形成初始铝土矿层;4)初始铝土矿层在晚二叠世沉积较厚的灰岩盖层下得以保存,并在后续的地壳抬升过程中再度遭受风化淋滤从而形成高品位铝土矿^[1-2]。在铝土矿形成过程中,伴生关键金属元素也发生不同程度的富集,特别是稀土元素。前人研究发现,区域内铝质岩系底部富集稀土元素,且大多达到离子吸附型稀土矿边界品位(500×10^{-6})^[3]。新民铝土矿是近年来务正道地区新发现的大型铝土矿,关于其稀土元素地球化学方面的研究还较为薄弱^[4],铝土矿化过程中稀土元素的迁移与富集过程尚不清楚。本文通过对钻孔及露头样品开展全岩主、微量元素分析,探讨新民铝土矿床铝土矿化过程中稀土元素的地球化学行为,特别是风化淋滤过程中稀土元素的活动迁移和分馏,希望能为该区铝质岩系中伴生稀土元素的成矿预测及铝土矿的综合利用提供一定参考价值。

1 区域地质

务正道地区位于贵州省北部,包括务川县、正安县、道真县,处于扬子准地台黔北台隆遵义断拱凤冈北北东向构造变形区内(图1)。大

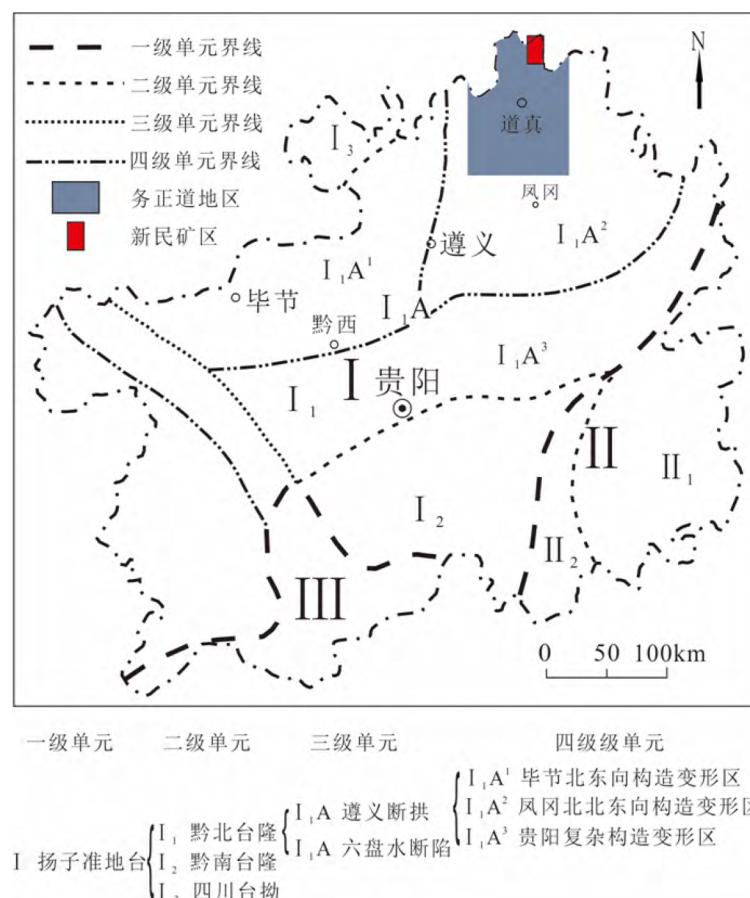


图1 务正道铝土矿大地构造位置(改自黄智龙等^[3])

Fig. 1. Geotectonic location of bauxite deposits in the Wuchuan—Zheng'an—Daozhen area.

地构造位置特殊, 构造活动强烈, 赋矿地层分布广泛, 铝土矿矿床和矿点星罗棋布。区内无火成岩出露, 也无变质岩分布, 均为沉积岩。

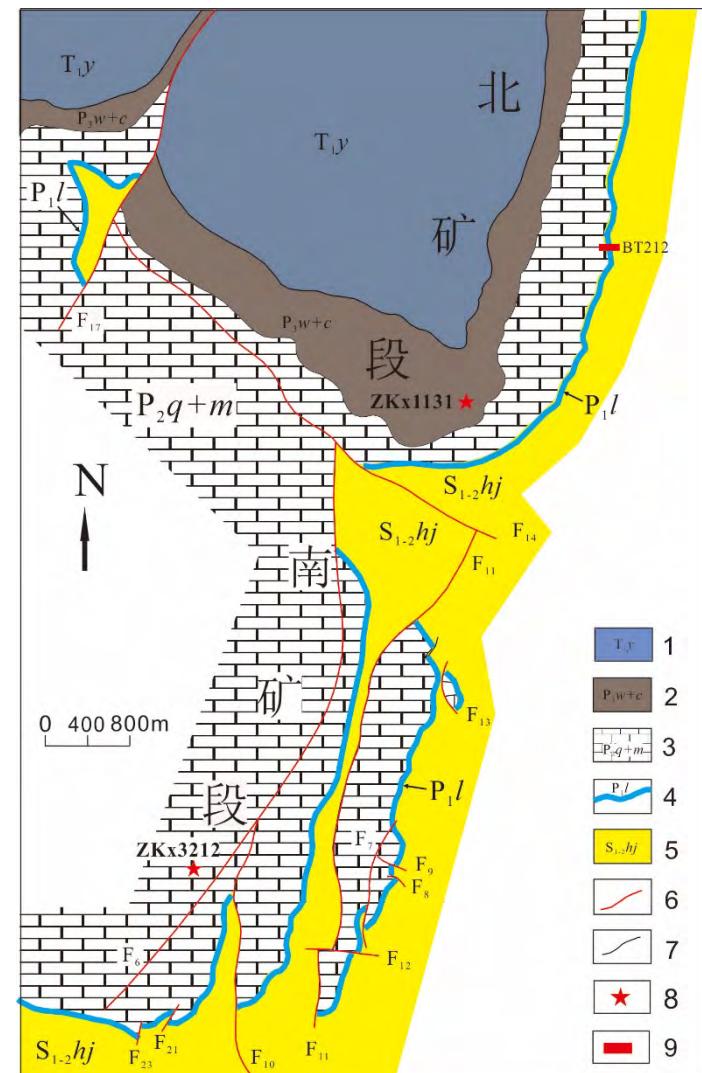
本区除缺失泥盆系外, 寒武系—侏罗系均有分布, 总厚大于 8900 m, 其中以下古生界分布最广。寒武系集中分布于背斜的核部, 志留系只发育中下统韩家店组, 缺失志留系上统、泥盆系和大部分石炭系^[3]。

区内以北北东向和北东向多字型构造为主, 西部发育有南北向构造, 主要是燕山运动的产物。区内褶皱发育, 以隔槽式褶皱为特征。复向斜狭窄呈紧密槽状, 宽约 10 km, 复背斜宽阔呈舒缓箱状, 宽 30 km 左右。向斜轴部多保留有三叠系, 背斜核部常由寒武系组成, 奥陶系、志留系、二叠系沿褶皱翼部呈环状分布。复向斜中常见地层倒转现象, 延伸较长的走向冲断层发育。南北向复背斜上常叠加北东或北北东向的褶皱。区内主要向斜自北向南有道真向斜、农桥向斜、桃园向斜、鹿池向斜、青坪向斜、浣溪向斜、平木山向斜、安场向斜、农场向斜和新木向斜等。区域内断裂构造不太发育, 与褶皱配套的扭性断裂和横张断裂规模不大, 以复背斜中出现的较为清楚。断裂多沿背斜轴部和向斜两翼展布, 走向主要为北北东向, 次为北西向, 但后者规模较小^[3]。

2 矿床地质

2.1 矿区地质

矿区出露的志留系中下统韩家店组 ($S_{1-2}hj$), 主要分布于矿区东侧(图 2), 其岩性主要为灰、灰绿、黄绿及紫红等杂色薄层黏土岩、钙质页岩、泥岩以及泥质粉砂岩等, 局部可见透镜状生物碎屑灰岩夹层。出露石炭系上统黄龙组 (C_2h), 为浅灰、灰白色中厚层中-细晶灰岩, 中-粗晶白云质灰岩, 厚 0~8.5 m。区内分布零星, 厚度薄, 且极为不稳定(局部缺失)。黄龙组与下伏韩家店组为假整合接触关系, 与韩家店组一样主要分布于矿区东侧。二叠系出露下统梁山组 (P_1l), 中统栖霞组 (P_2q) 和茅口组 (P_2m), 上统吴家坪组 (P_3w) 和长兴组 (P_3c)。梁



1. 三叠系夜郎组; 2. 二叠系长兴组和吴家坪组; 3. 二叠系栖霞组和茅口组; 4. 二叠系梁山组;
5. 志留系韩家店组; 6. 断层; 7. 地质界限; 8. 采样钻孔位置; 9. 露头采样位置

图 2 新民铝土矿床地质略图(改自莫光员等^[5])

Fig. 2. Geological sketch map for the Xinmin bauxite deposit.

山组 (P_1l) 为灰白、灰、深灰色粘土岩、铝质粘土岩、铝土岩、钙质页岩等, 局部夹薄煤层, 厚 2.36~14.82 m, 与下伏韩家店组或黄龙组为假整合关系。梁山组为区内铝土矿的含矿层位。栖霞组 (P_2q) 和茅口组 (P_2m) 为灰白~深灰色中厚层~厚层块状泥晶灰岩, 局部为生物碎屑灰岩, 厚 300~400 m, 与下伏梁山组为整合关系, 主要分布于矿区中西部; 吴家坪组 (P_3w) 下部为粘土岩、铝质黏土岩及煤层、泥灰岩, 中上部为中厚层状灰岩, 夹燧石条带及团块灰岩、硅质岩, 厚 78~204 m, 与下伏栖霞-茅口组为整合接触关系, 主要分布于矿区西侧; 长兴组 (P_3c) 为灰、深灰色中厚层至厚层块状泥晶灰岩, 局部含燧石结核, 厚 60~176 m, 与下伏吴家坪组为整合接触关系, 分布于矿区西侧; 三叠系出露下统夜郎组 (T_{1y}), 主要为页岩、钙质页岩、泥页岩等, 主要分布于矿区西侧。

新民矿床位于龙桥向斜东翼扬起部位。龙桥向斜走向为北东 10°左右, 长 26 km, 宽 5~7 km。受其西部的道真向斜的影响, 龙桥向斜的西翼保存并不完整。轴部地层主要为下三叠统, 两翼依次是三叠系和志留系。两翼地层整体来说产状较为平缓, 西翼倾角 15°~30°, 东翼 20°~42°。矿区构造总体上是单斜构造, 岩层倾向 265°~340°, 倾角 10°~56°。岩层总体上南部较缓, 北部较陡。矿区被中部的断层 F14 错断为南、北矿段。北矿段构造较简单, 整体为一倾向北西的单斜构造; 南矿段构造要复杂得多, 断裂发育, 根据

断裂走向可分为两组: 北北东~北东组和北西~北北西组。这些断裂均是成矿期后形成的, 破坏了矿体的连续性。

2.2 含矿岩系

目前关于务正道地区铝土矿成矿时代有 2 种观点: 第 1 种认为铝土矿形成于早二叠世梁山组沉积期^[2,6-7]; 第 2 种认为铝土矿形成于早二叠世大竹园组沉积期^[5,8]。本文采用第 1 种观点^[3]。矿区铝土矿含矿岩系为二叠系下统梁山组 (P_1l), 其岩性组合为铝土矿、铝土岩、粘土岩、绿泥石粘土岩及赤铁矿、碳质页岩等, 厚 2.00~16.5 m, 可细分为 7 层(图 3), 具体划分如下:

栖霞组 (P_2q)

深灰~灰黑色泥质中厚层含泥质灰岩、泥灰岩。 100 m

(对应样品: BT212-10、BT212-11、ZKx3212-6、ZKx3212-7、ZKx1131-5、ZKx1131-6)

——整合接触——

地层代号	厚度/m	柱状图	岩性描述
P_1l	>100		深色灰岩、生物碎屑灰岩
	0.3~1.0		灰黑色碳质页岩及钙质页岩
	0~0.6		灰、灰绿色及杂色豆鲕状含铝土质泥岩
	0.5~4.1		灰、深灰色致密状铝土矿或铝土岩
	0~5.86		灰白、浅灰、灰色土状至碎屑状铝土矿
	0.5~2.5		灰白、浅灰、褐黄色铝土质泥岩(含黄铁矿)
	0.2~1.5		灰绿色、褐黄色含铝土质泥岩
	0.5~1.0		灰绿色绿泥石岩或铁绿泥石岩
	C ₂ h		灰岩、白云岩化灰岩
	S ₁₋₂ hj		紫红色、黄绿色页岩夹粉砂岩、砂岩

图 3 新民铝土矿床含矿岩系柱状图(改自黄智龙等^[3])

Fig. 3. Stratigraphic column for bauxite-bearing rocks from the Xinmin bauxite deposit.

梁山组 (P₁l)

- 7、灰黑色炭质页岩及钙质页岩 0.3~1.0 m
 (对应样品: BT212-8、BT212-9、BT212-10、ZKx3212-8)
- 6、灰、绿灰色及杂色豆鲕状含铝土质泥岩 0.0~0.6 m
 (对应样品: BT212-7、ZKx3212-9、ZKx1131-7)
- 5、灰、深灰色致密状铝土矿或铝土岩 0.5~4.1 m
 (对应样品: BT212-6、ZKx3212-10、ZKx1131-8、ZKx1131-9)
- 4、灰白、浅灰、灰色土状至碎屑状铝土矿 0.0~5.80 m
 (对应样品: BT212-5、ZKx3212-11、ZKx3212-12、ZKx1131-10)
- 3、灰白、浅灰、褐黄色铝土质泥岩 (含黄铁矿颗粒) 0.5~2.5 m
 (对应样品: BT212-4、ZKx3212-13、ZKx1131-11)
- 2、绿灰色、褐黄色含铝土质泥岩 0.2~1.5 m
 (对应样品: BT212-3、ZKx3212-14、ZKx1131-12、ZKx1131-13、ZKx1131-14)
- 1、灰绿色、绿泥石岩或铁绿泥石岩 0.5~1.0 m
 (对应样品: BT212-2、ZKx3212-15、ZKx3212-16、ZKx1131-15)

——— 假整合接触 ———

黄龙组 (C₂h)

- 浅灰、黄灰色厚层结晶灰岩或灰岩 (剖面 BT212 缺失黄龙组) 0~8.5 m
 (对应样品: ZKx3212-17、ZKx3212-18、ZKx3212-19、ZKx1131-16、ZKx1131-17、ZKx1131-18)

——— 假整合接触 ———

韩家店组 (S₁₋₂hj)

- 紫红色、黄绿色页岩、砂质页岩 >400 m
 (对应样品: ZKx3212-17、ZKx3212-18、ZKx3212-19、ZKx1131-16、ZKx1131-17、ZKx1131-18)
 含矿岩系梁山组各小分层往往发育不全, 其中顶部的碳质泥页岩在区内较为稳定, 为矿层顶板标志层; 中部的第 4 分层为主矿层, 理想层位可进一步细分为土状-碎屑状铝土矿、致密状铝土矿或铝土岩、豆状含铝土质泥岩等 3 层。含矿岩系总的变化趋势是: 下部铁质较高, 常含黄铁矿, 向上碳质、硅质逐渐增加。

2.3 矿体特征

矿区铝土矿产于黄龙组或韩家店组侵蚀间断面上的梁山组中上部, 矿体呈层状、似层状产出, 直接顶板为厚 1~2 m 的灰、深灰色碎屑状-豆状铝土质泥岩或灰黑色碳质泥岩, 底板为厚 2~3 m 的浅灰-灰白色铝土质泥岩。北矿段矿体整体走向北东 15°, 倾向北西 275°, 东部的倾角较陡, 在 40°~45° 左右, 向西逐渐变缓为 10° 左右; 南矿段断裂构造发育, 矿体破坏严重, 连续性较差, 产状变化也很大。

矿床圈定 5 个矿体, 探获铝土矿资源量超过 3240 万吨, 达到大型规模。根据前人的数据^[3], $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 40.76%~79.19%, 平均为 62.89%; $w(\text{SiO}_2)$ 为 0.76%~26.28%, 平均为 13.56%; $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 为 1.22%~26.30%, 平均为 4.03%; A/S ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$) 为 1.80~96.91, 平均 7.00。矿层真厚度为 0.80~8.79 m, 平均为 2.12 m。

北矿段矿体沿走向延长大于 6000 m, 沿倾向宽 200~1500 m, 南宽北窄, 连续性较好; 南矿段断裂破坏严重, 长 150~2750 m, 宽 70~1080 m (图 2)。整体来看北矿段较南矿段厚, Al_2O_3 含量比南矿段稍高, A/S 比南矿段高。

3 采样和分析

本次研究采集新民矿床北矿段钻孔 ZKx1131 栖霞组、梁山组、黄龙组以及韩家店组样品共 16 件，北矿段地表露头 BT212 栖霞组、梁山组以及韩家店组样品共 12 件，南矿段钻孔 ZKx3212 栖霞组、梁山组、黄龙组以及韩家店组样品共 15 件。对于每个采样点，含矿岩系梁山组每个分层采集 1 到 2 个代表性样品，钻孔黄龙组（厚约 5 m）按等间距采集 3 个样品，栖霞组和韩家店组临近含矿岩系采集 2 个代表性样品。每件样品均制成薄片和研磨成粉末，分别用于矿物组合观察和全岩矿物组成及主、微量元素分析。矿物组合观察是在矿床地球化学国家重点实验室完成，采用徕卡偏光显微镜。全岩主、微量元素分析在澳实分析检测（广州）有限公司完成。每份粉末样品分成 3 部分，一部分经前处理后采用 X 射线荧光光谱（XRF）定量分析（方法编号 ME-XRF26d），分别测定了 Al_2O_3 、 BaO 、 CaO 、 Cr_2O_3 、 TFe_2O_3 、 K_2O 、 MgO 、 MnO 、 Na_2O 、 P_2O_5 、 SiO_2 、 SO_3 、 SrO 、 TiO_2 以及 LOI（烧失量）等组分含量，检出限均为 0.01%；一部分前处理后采用等离子质谱仪（ICP-MS）进行定量分析（方法编号 ME-MS81），测定 Cs (0.01×10^{-6} ，检出限，下同)、 Rb (0.2×10^{-6})、 Ba (0.5×10^{-6})、 W (1×10^{-6})、 Th (0.05×10^{-6})、 U (0.05×10^{-6})、 Nb (0.2×10^{-6})、 Ta (0.1×10^{-6})、 La (0.5×10^{-6})、 Ce (0.5×10^{-6})、 Pr (0.03×10^{-6})、 Sr (0.1×10^{-6})、 Nd (0.1×10^{-6})、 Sm (0.03×10^{-6})、 Zr (2×10^{-6})、 Hf (0.2×10^{-6})、 Eu (0.03×10^{-6})、 Sn (1×10^{-6})、 Gd (0.05×10^{-6})、 Tb (0.01×10^{-6})、 Dy (0.05×10^{-6})、 Y (0.5×10^{-6})、 Ho (0.01×10^{-6})、 Er (0.03×10^{-6})、 Tm (0.01×10^{-6})、 Yb (0.03×10^{-6})、 Lu (0.01×10^{-6}) 等 28 种微量元素含量。最后一部分粉末用于 X 射线粉晶衍射（XRD）分析，测定样品中的矿物组成，该实验在矿床地球化学国家重点实验室完成。

4 结果

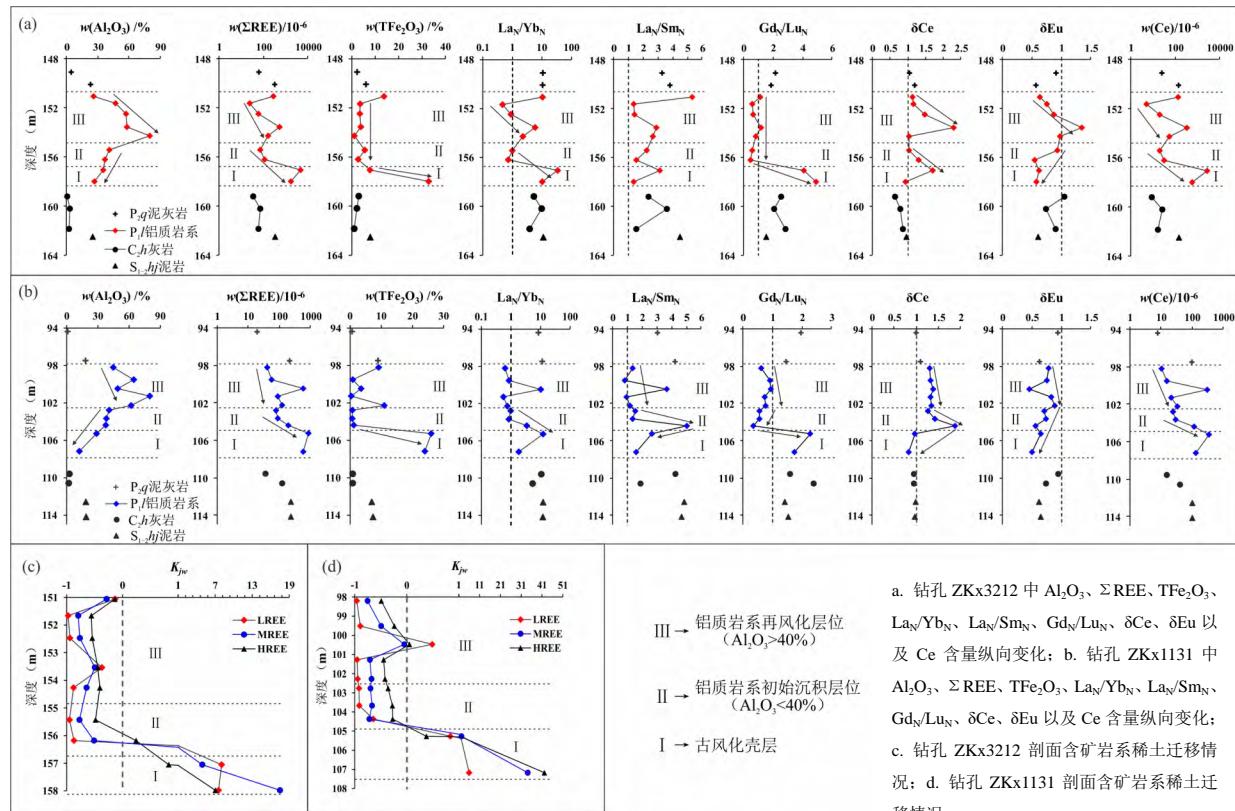
4.1 矿物组成

含矿岩系光薄片在偏光显微镜下观察，绝大部分为透明矿物，样品大多为粒屑结构或鲕状结构，基质大多为铝质岩，颗粒大小不一，最大颗粒粒径在 1 mm 左右。大部分样品中较大的粒屑呈定向排列。XRD 分析显示矿物组成主要为硬水铝石以及高岭石、绿泥石、蒙脱石、伊利石等粘土矿物，此外，还有少量角闪石、斜长石、方解石以及白云石。在铝质岩系底部，即第 1 和第 2 分层，粘土矿物明显增多（主要为绿泥石或铁绿泥石），且多呈泥晶—微晶结构。

4.2 主量元素组成

铝质岩系梁山组中， $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 普遍较高，为 24%~80%，在铝质岩系中部层位达到最大值，向上或向下呈下降趋势（表 1；图 4a、b）。根据 Al_2O_3 含量将铝质岩系铝土矿化作用划分为 2 个阶段^[7]，第 1 阶段 $w(\text{Al}_2\text{O}_3) < 40\%$ ，位于 2 个钻孔的梁山组下部，代表早期沉积的原始铝质岩系；第 2 阶段 $w(\text{Al}_2\text{O}_3) > 40\%$ ，位于 2 个钻孔梁山组上部，代表原始铝质岩系进一步风化成为高品位铝土矿。 $w(\text{SiO}_2)$ 与 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 呈负相关，中部层位最低，向上或向下呈逐渐升高，最高可达 44%。Fe 在梁山组底部明显高于其他分层（ $w(\text{TFe}_2\text{O}_3)$ 最高达 26%~39%），跟铁绿泥石富集有关。LOI 含量在 7%~15% 之间，而其他组分大多低于 1%。上覆地层栖霞组中，由于碳酸盐（方解石）的存在，泥晶灰岩的 CaO 含量最高，为 37%~53%，其次是 LOI，为 30%~40%，而在泥岩部分， CaO 和 LOI 含量低，为 7.74%~13.06%， $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 和 $w(\text{SiO}_2)$ 均比泥晶灰岩部分高。下伏地层黄龙组灰岩的 CaO 含量最高，为 50%~54%，LOI 在 40% 左右，而其他组分含量大多低于 5%。韩家店组中 SiO_2 含量最高，在 60% 左右，其次是 Al_2O_3 ，在 20% 左右，其他组分含量均较低。

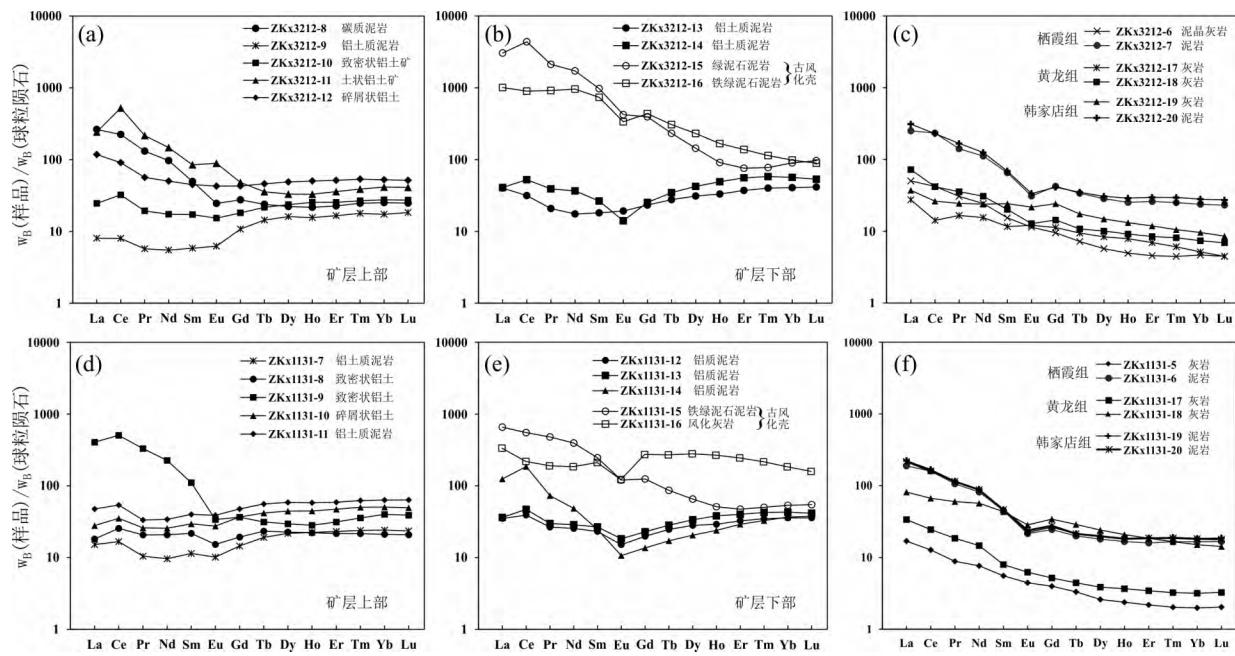
稀土富集(图5b、e)。栖霞组、黄龙组以及韩家店组稀土配分为右倾型,表现为明显的HREE亏损,无明显Ce异常,部分样品Eu负异常(图5c、f)。



a. 钻孔ZKx3212中 Al_2O_3 、 ΣREE 、 TFe_2O_3 、 La_N/Yb_N 、 La_N/Sm_N 、 Gd_N/Lu_N 、 δCe 以及 Ce 含量纵向变化; b. 钻孔ZKx1131中 Al_2O_3 、 ΣREE 、 TFe_2O_3 、 La_N/Yb_N 、 La_N/Sm_N 、 Gd_N/Lu_N 、 δCe 、 δEu 以及 Ce 含量纵向变化; c. 钻孔ZKx3212剖面含矿岩系稀土迁移情况; d. 钻孔ZKx1131剖面含矿岩系稀土迁移情况
III → 铝质岩系再风化层位 ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 40\%$)
II → 铝质岩系初始沉积层位 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 40\%$)
I → 古风化壳层

图4 剖面纵向上化学组成差异

Fig. 4. Variations of chemical compositions and parameters in the profile.



球粒陨石数据引自 McDonough 和 Sun^[9]

图5 钻孔铝土矿上层(a、d)和下层(b、e)以及栖霞组、黄龙组和韩家店组(c、f)稀土配分图解

Fig.5. Chondrite-normalized REE patterns for bauxite layers and rocks of the Qixia, Huanglong, and Hanjiadian formations.

5 讨论

5.1 物质来源及铝土矿形成过程

5.1.1 物质来源

铝质岩系中稀土元素与铝土矿来源相同, 厘清铝土矿来源的同时也就间接知道了稀土来源^[2]。前人认为, 在风化过程中, Ti、Nb、Ta、Zr 以及 Hf 是难活动元素^[10-11]。本研究中, TiO_2 、Ti、Nb、Ta、Zr 以及 Hf 等均与 Al_2O_3 正相关(图 6), 也说明在风化和铝土矿化过程中, 这些元素没有发生活动迁移或同步迁移。因此, 这些元素间的比值, 如 Ti/Nb 和 Nb/Ta , 在母岩和铝土矿中应该保持一致, 从而可用于追溯铝土矿物质来源^[7]。

前人研究认为, 大多数铝土矿直接与其下伏地层有关^[12]。因此, 下伏黄龙组和韩家店组均有可能是新民铝土矿的潜在源区。梁山组、黄龙组以及韩家店组中, Nb/TiO_2 与 Ta/Nb 均相似(图 7a、c), 但 $\text{Nb}-\text{TiO}_2$ 和 $\text{Nb}/\text{Ta}-\text{Nb}$ 图解(图 7b、d)显示梁山组与韩家店组组成更接近, 而黄龙组明显不同于前二者, 说明韩家店组很有可能是新民铝土矿的物质源区, 这与 Gu 等人的研究结果相符^[1-2]。

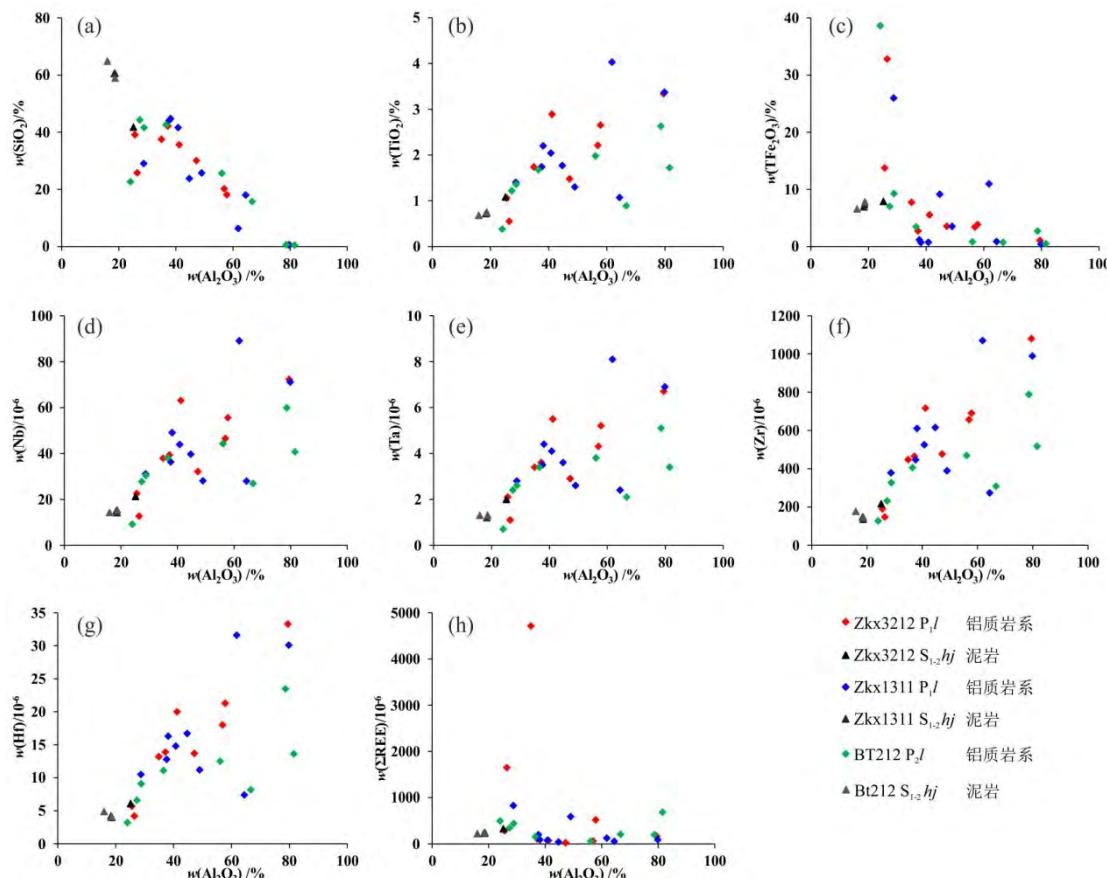


图 6 铝质岩系及韩家店组 Al_2O_3 与 SiO_2 、 TiO_2 、 TFe_2O_3 、Nb、Ta、Zr、Hf 以及 ΣREE 协变图
Fig. 6. Scattered plots of Al_2O_3 versus SiO_2 , TiO_2 , TFe_2O_3 , Nb, Ta, Zr, Hf and ΣREE for bauxite-bearing rocks and samples of the Hanjiadian Formation.

5.1.2 铝土矿形成过程

根据本研究获得的实验数据, 结合前人的研究^[1-2], 认为新民铝土矿床有如下形成过程:

古风化壳阶段: 加里东运动末期的广西运动使区域内普遍上升, 志留系石炭系暴露于地表。研究区在石炭一二叠纪期间位于赤道附近, 在气候炎热且潮湿多雨的亚热带-热带环境下, 石炭系碳酸盐岩

及部分志留系富铝硅酸盐岩遭受强烈的风化剥蚀，残留的石炭系碳酸盐岩形成喀斯特地貌。在风化过程中，K、Na、Ca、Mg等易溶元素被淋滤带走，难溶的Al、Ti及部分Fe、Si等元素残留在原地，从而形成富Al古风化壳，其中在盆地周缘高地风化淋滤的铁侧向迁移沉淀在盆地斜坡地带形成富铁绿泥石层位。

铝质岩系沉积阶段：早二叠世梁山期早期，由于

差异抬升，研究区缓慢下沉变为成铝盆地，由于气候或地质条件的改变，高地的富Al风化壳发生去顶剥蚀作用，大量的铝质风化产物被搬运到成铝盆地中，形成铝质岩系($w(\text{Al}_2\text{O}_3) < 40\%$)。

铝质岩系再风化阶段：早二叠世梁山中晚期，成铝盆地发生一定的抬升，在赤道气候条件下，铝质岩系再次遭受强烈的风化淋滤作用，碱金属和碱土金属以及铁和硅从系统中大量侧向迁出，在初始铝质岩系的中上部层位形成高品位的铝土矿层($w(\text{Al}_2\text{O}_3) > 40\%$)，而下部仍基本保持第一阶段的沉积特征($w(\text{Al}_2\text{O}_3) < 40\%$)。随后沉积的较厚的栖霞组和茅口组灰岩使铝土矿层位得以保存。

5.2 REE 的活动迁移

在铝土矿化的不同阶段，REE 均会发生不同程度的活动迁移。REE 的活动性可以用以下方程来表征^[13]：

$$K_{jw} = (C_{jw}/C_{jp})/(C_{iw}/C_{ip}) - 1$$

式中： C_{jw} 为风化产剖面中元素 j 的含量， C_{jp} 为原岩中元素 j 的含量， C_{iw} 为风化剖面中难活动元素 i 的含量， C_{ip} 为原岩中难活动元素 i 的含量。 K_{jw} 代表元素活动迁移系数，风化期间，当 $K_{jw}=0$ 时，代表元素 j 不活动；当 $K_{jw}<0$ 时，代表元素 j 从系统中迁移出；当 $K_{jw}>0$ 时，代表元素 j 富集。

如果不考虑质量和体积变化，上式可用于计算新民铝土矿中，铝质岩系不同层位的REE 活动迁移情况^[10,14]。把 Ti 当作难活动元素，使用上述等式来计算REE 在梁山组中的活动迁移趋势。由于韩家店组可能为新民矿床源区，且韩家店组 TiO_2 、ΣREE 变化不大，因此可使用 5 个韩家店组样品中 Ti 含量的平均值作为原岩中的 Ti 含量。从计算结果可以看出，铝质岩系的稀土元素活动迁移系数 K_{jw} 均小于 0，且整体变化不大（除上部有一异常值；图 4c、d），表明铝土矿化过程中稀土丢失，且不同层位丢失程度相差不大；而在底部富铁绿泥石层位中，稀土元素活动迁移系数 K_{jw} 均大于 0 或远大于 0，表明稀土在此富集。结合 Al、Fe、ΣREE 等在剖面上的变化，提出稀土元素有如下迁移过程：

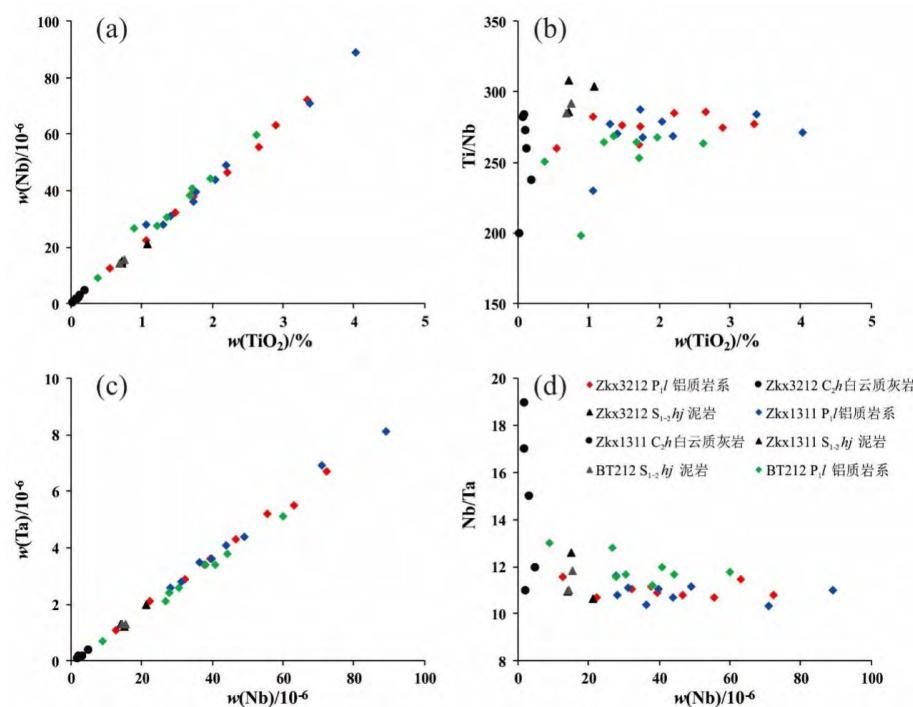


图 7 铝土矿层和黄龙组以及韩家店组 Ti、Nb、Ta 元素间相关性图解

Fig.7. Scattered plots of TiO_2 contents versus Ni contents (a) and TiO_2 contents versus Ti/Nb ratios (b), and Nb contents versus Ta contents (c) and Nb contents versus Nb/Ta ratios (d).

1) 古风化壳阶段: 该阶段是地壳稳定抬升阶段, 在成铝盆地周缘高地中形成较厚的可能以高岭石为主要矿物的古风化壳。风化过程中淋滤的铁、硅和铝以胶体形式向盆地中迁移, 遭遇还原性水体时沉淀形成薄层的富铁绿泥石层位。大量的稀土元素与富铁胶体同步迁移而来, 形成较为强烈的稀土富集, 但目前观察到的绿泥石层厚度普遍较薄, 可能暂时不具矿化意义。

2) 铝质岩系沉积阶段: 该阶段是地壳快速抬升阶段, 成铝盆地周缘的古风化壳去顶剥蚀, 以高岭石为主的粘土矿物沉积在成铝盆地, 形成初始铝质岩系。其稀土元素特征主要继承了原始古风化壳的中上部层位特征, 表现为 2 个钻孔剖面下部的铝质岩系样品与韩家店组泥岩样品拥有相似的 HREE 含量以及相似的 Eu 负异常 (图 5); 此外, 铝质岩系下部不同层位稀土元素活动迁移量相似, 稀土元素活动迁移系数 K_{jw} 小于 0 且变化不大 (图 4c、d) 也佐证了这一点。

3) 铝质岩系再风化阶段: 该阶段地壳稳定抬升, 靠近成铝盆地周缘的原始铝质岩系遭遇强烈的风化淋滤作用, 该过程中, 铝质岩系上部稀土元素向下迁移, 并在界面附近形成明显的稀土富集。由于在古风化壳阶段稀土元素已经经历过一次强烈的活化淋滤, 铝质岩系中主要的稀土元素载体可能以稳定矿物如锆石为主, 再风化阶段稀土元素迁移量较小。整体上看, 从铝质岩系顶部到铝土矿矿化界面附近, 稀土元素活动迁移系数 K_{jw} 略微增加, ΣREE 也随 Al_2O_3 含量的增加而增加, 并在界面附近达到最大值 (图 4)。从本次研究数据而言, 再风化阶段铝土矿化过程中稀土富集程度较低, 无矿化意义。

从 K_{jw} 值图解中可以看出, 在两个阶段矿化过程中, HREE 丢失最小, LREE 丢失最大, MREE 介于二者之间。表明在风化和铝土矿化作用期间, LREE 更易活动迁移, 前人在相邻区域的新模向斜开展的研究也有类似的趋势^[错误! 未定义书签。]。根据库伦定律, 正负电荷间的作用力与两者间距离的平方成反比, 离子半径小的 REE^{3+} 比离子半径大的更容易被吸附。因此, 被吸附能力从 La^{3+} 到 Lu^{3+} 逐渐增强。铝质岩系沉积和再风化阶段 HREE 迁移丢失量小, 而 LREE 迁移丢失量大, 可能是因为在风化淋滤过程中, 粘土矿物对 HREE 更强的吸附作用导致的, 或者 HREE 更易赋存在难风化矿物中。

5.3 REE 迁移的控制因素

稀土元素的活动迁移系数 K_{jw} 值在铝土矿化第 1 阶段和第 2 阶段整体上看没有明显的变化, 且与 Al_2O_3 含量没有明显相关性, 表明铝土矿化强弱与稀土元素的丢失无关。稀土元素在被淋滤迁移过程中, 易受到载体矿物的影响。这些载体矿物可以是来自原岩的抗风化富稀土矿物, 也可以是风化产物中易吸附稀土元素的矿物。从元素协变图 (图 8) 中可以看出, 在母岩或风化较弱的地层中, LREE、MREE 和 HREE 与 Zr 含量相关性较强, 而在铝质岩系中, HREE 与 Zr 具有较好的相关性, MREE 与 Zr 具有较弱的相关性, LREE 与 Zr 无明显相关性, 表明在风化较弱的地层中, 稀土元素的载体矿物主要为锆石。在遭受较强的淋滤风化作用的铝质岩系中, 锆石为 HREE 的主要载体矿物, 同时对 MREE 的分布也有一定影响, 而易迁移的 LREE 主要与粘土矿物的吸附有关。铝质岩系中难活动元素 Zr 与轻、中、重稀土元素的相关性增强也说明了轻、中、重稀土元素的活动性减弱, 这与前文所述稀土元素活动迁移系数结果一致。

除了载体矿物影响 REE 的分布以外, 物理化学条件的变化也会影响 REE 的分布。pH 是风化过程中 REE 变化的一大控制因素^[15]。酸性条件下, REE 容易从风化产物中活化迁移, 而在中性到碱性条件下, REE 倾向于沉淀富集^[15-16]。梁山组底部碳酸盐岩型古风化壳中 ΣREE 高, 且稀土元素活动迁移系数普遍大于 0, 稀土元素明显富集, 表明碳酸盐岩基底可以作为很好的缓冲剂, 控制了富铁绿泥石的沉积环境, 使其为中性到弱碱性。而铝质岩系各分层中, 稀土元素活动迁移系数均小于 0 且无明显变化 (除 ZKX1131 有一异常值外; 图 4c、d), 说明铝质岩系沉积和再风化阶段均为酸性环境。

氧化-还原环境也会影响稀土元素的分布。稀土元素主要呈 +3 价, 但在强氧化条件下, Ce^{3+} 会被氧化形成 Ce^{4+} , 因此在化学风化过程中, Ce 的地球化学行为不同于其他轻稀土元素。氧化-还原过程会导致 Ce 表现为正异常或负异常。 Ce^{4+} 拥有比 Ce^{3+} 和其他 LREE 更高的离子电势和更低的活动性^[17], 其

地球化学行为与 HREE 更相似。在风化过程中, Ce^{4+} 通常倾向于停留在风化剖面上部^[16,18], 具有与 HREE 相似的活动性。梁山组底部古风化壳中 Ce 弱负异常(图 4a、b), 说明富铁绿泥石的沉积为弱还原环境。铝质岩系沉积阶段, 两个钻孔剖面下部的 δCe 值随着深度增加而增大, 说明越早沉积的铝质沉积物, 其氧化性越强, 表明底部的铝质岩系可能继承了韩家店组原始古风化壳上层的氧化特征。钻孔 ZKx3212 剖面上部(铝质岩系再风

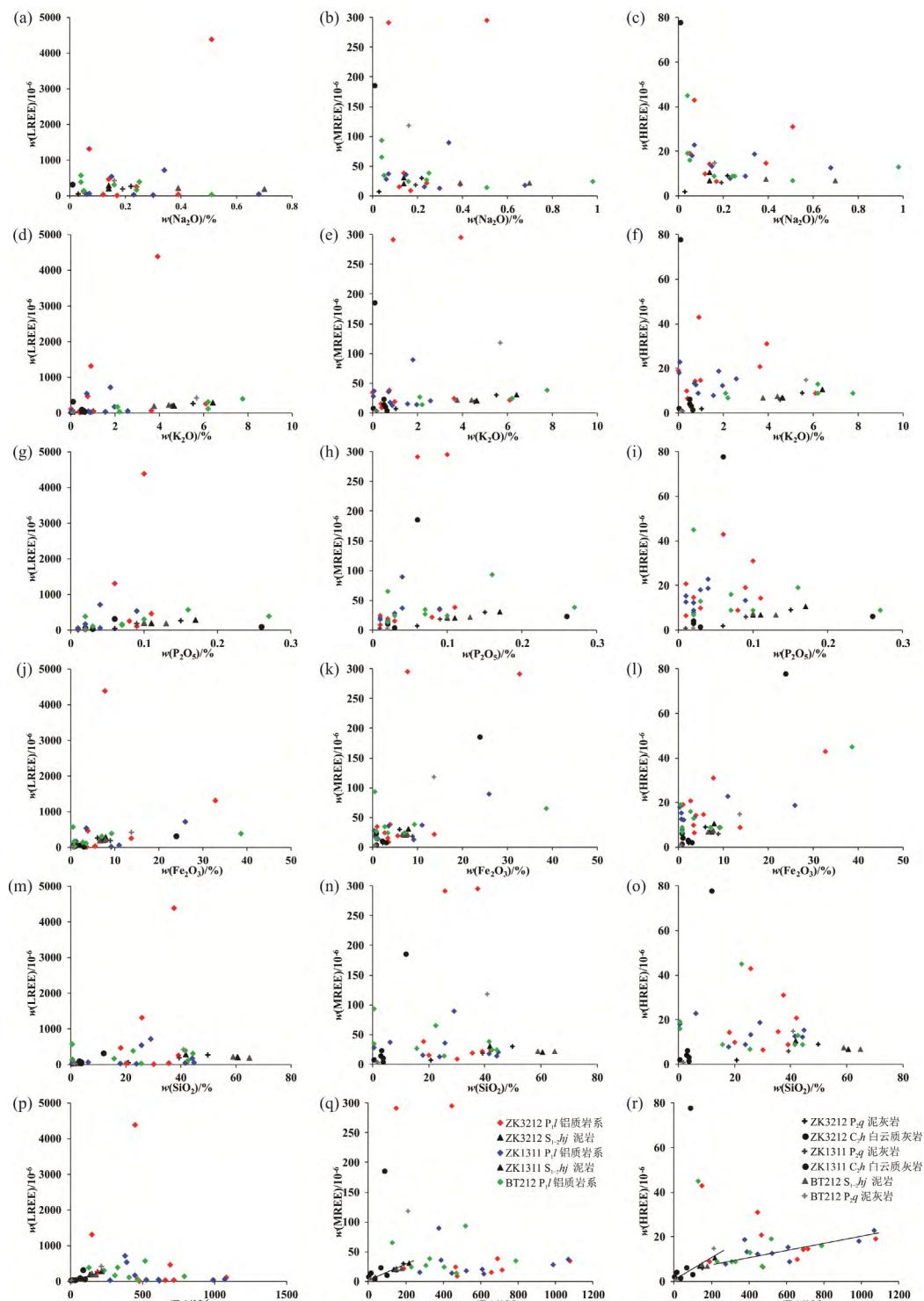


图 8 REE 与主量元素和 Zr 协变图

Fig. 8. Scattered plots of REE contents versus contents for major elements and Zr.

化阶段)具有与下部(铝质岩系沉积阶段)相似的 δCe 变化趋势, 即在风化界面附近形成强烈的 δCe 正异常; 而钻孔 ZKx1131 上部剖面 δCe 变化不大, 可能与取样密度有关; 但总的来说, 两个剖面均表现为明显的 Ce 正异常, 说明铝质岩系再风化阶段也为氧化或弱氧化条件。因此, 稀土元素的迁移是在氧化或弱氧化条件下进行。

6 结 论

- 1) 新民铝土矿床成矿物质及稀土元素来源可能为下伏地层韩家店组。
- 2) 铝土矿化前的古风化壳阶段可能是稀土元素的异常富集阶段, 稀土元素与富铁胶体同步迁移并被吸附在古风化壳的富铁绿泥石中; 下伏碳酸盐岩的弱碱性、弱还原环境促进了稀土元素的富集, 形成了具有矿化特征但厚度较薄的富稀土层位。
- 3) 铝质岩系沉积阶段主要继承了韩家店组古风化剖面中上部层位的稀土特征, 铝质岩系再风化阶段稀土元素发生了明显的活化迁移并在铝质岩系内部界面处富集。铝土矿化过程的酸性、氧化环境促进了稀土元素的淋滤迁移; 稀土元素活动迁移系数表明, 铝土矿化过程中, 从轻稀土到重稀土, 稀土元素的活动性逐渐减弱。

参 考 文 献:

- [1] 谷静, 黄智龙, 金中国, 等. 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[J]. 矿物学报, 2015, 35(2):229-238.
- [2] Gu J, Huang Z L, Fan H P, et al. Mineralogy, geochemistry, and genesis of lateritic bauxite deposits in the Wuchuan - Zheng'an - Daozhen area, Northern Guizhou Province, China[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2013, 130: 44-59.
- [3] 黄智龙, 金中国, 向贤礼, 等. 黔北务正道铝土矿成矿理论及预测[M]. 北京: 科学出版社. 2014.
- [4] 龙克树, 付勇, 陈蕤, 等. 黔北铝土矿稀土元素富集机制——以新民铝土矿为例[J]. 矿物学报, 2019, 39(4): 443-454.
- [5] 莫光员, 金中国, 龚和强, 等. 黔北道真新民铝土矿床地质特征及控矿因素探讨[J]. 地质科技情报, 2013(1): 44-49.
- [6] 武国辉, 刘幼平, 张应文, 等. 黔北务—正—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.
- [7] Wang X, Jiao Y, Du Y, et al. REE mobility and Ce anomaly in bauxite deposit of WZD area, Northern Guizhou, China[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2013, 133(5):103-117.
- [8] 黄兴, 张雄华, 杜远生, 等. 黔北地区铝土矿形成的地质时代[J]. 地质科技情报, 2012, 31(3): 49-54.
- [9] McDonough W F, Sun S S. The composition of the Earth[J]. Chemical Geology, 1995, 120(3/4):223-253.
- [10] Kurtz A C, Derry L A, Chadwick O A, et al. Refractory element mobility in volcanic soils[J]. Geology, 2000, 28(28): 279-282.
- [11] Calagari A A, Abedini A. Geochemical investigations on Permo-Triassic bauxite horizon at Kanisheeteh, east of Bukan, West-Azarbaidjan, Iran[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2007, 94(1-3): 1-18.
- [12] Mameli P, Mongelli G, Oggiano G, et al. 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.
- [13] White A F, Blum A E, Schulz M S, et al. Chemical Weathering in a Tropical Watershed, Luquillo Mountains, Puerto Rico: I. Long-Term Versus Short-Term Weathering Fluxes[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1998, 62(2): 209-226.
- [14] Öhlander B, Ingri J, Land M, et al. Change of Sm-Nd isotope composition during weathering of till[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2000, 64(5):813-820.
- [15] Nesbitt, H W. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite[J]. Nature, 1979, 279: 206-210
- [16] Karadağ M M, Küpeli S, yıldız F, et al. 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.
- [17] Esmaeil D, Rahimpour-Bonab H, Esna-Ashari A, et al. 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(2): 267-284.
- [18] Compton J S, White R A, Smith M. Rare earth element behavior in soils and salt pan sediments of a semi-arid granitic terrain in the Western Cape, South Africa[J]. Chemical Geology, 2003, 201(3-4): 239-255.