

文章编号: 1000-4734(2021)04-0494-11

黔东南铁厂沟铝土矿含矿岩系地球化学研究

陈健¹, 向震中^{2,3}, 严琦^{1*}, 席瑶伟¹, 王兴伟¹, 陈军²,
陈轶平¹, 尹祺¹, 吴涛^{2,3}, 谷静²

(1. 贵州省有色金属和核工业地质勘查局 六总队, 贵州 凯里 556000;

2. 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; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 贵州黔东南铁厂沟铝土矿目前已探明矿石量约298万吨, 属大型矿床, 其含矿岩系为二叠系下统梁山组, 矿体常呈似层状、透镜状、漏斗状覆于上泥盆统高坡场组白云岩古侵蚀面上, 矿体底部通常含菱铁矿结核。矿体顶板通常为碳质页岩或煤带, 部分地区的顶板为二叠系栖霞组灰岩, 由此组成了凯里—黄平地区典型的煤-铝-铁结构。对铁厂沟铝土矿成铝盆地中心的1个钻孔中的高岭岩系样品进行元素地球化学特征分析, 解剖该成铝盆地中心的沉积风化成岩过程, 主要结论包括: 1) 稳定元素特征如 Zr-Ta、Zr-Nb、Cr-Ni 图解及 Al₂O₃/TiO₂ 比值等综合表明基底的志留系地层是铁厂沟矿床主要的物源; 2) 二叠系该区域的第1次抬升剥蚀, 致使盆地周缘出露并发生剥蚀去顶作用, 风化产物向盆地中心运移, 初次沉积以高岭石为主、富集锐钛矿、锆石等副矿物的原始高岭岩系, 与志留系页岩相比较, 具有低 K、Mn、Cs、Rb、Sr、Ba, 高 Al、Sr、Th、Nb、Zr、Y 和 REE 等特征, δCe 异常总体为弱负异常, 表明其沉积环境总体以弱还原环境为主; 3) 第2次抬升作用使得盆地中心剖面也发生了一定程度的风化淋滤改造, 但剖面整体 Al/Si 比值变化较小, 表明仅发生了一定的去铁淋滤, 上部高岭岩中 V/Cr (平均 1.96)、Th/U (平均 3.40) 和 Co/Ni (平均 0.39) 均体现出弱氧化的风化特征, 风化淋滤导致上层高岭岩系轻稀土元素的迁移及总稀土元素含量下降, 并最终改变了上、下层高岭岩的稀土配分模式, 下层高岭岩系以富含菱铁矿结核为特征, 风化过程中从上部及盆地周缘成铝部位淋滤的铁在剖面下部富集, 推测原始形态为铁结核, 在后期成岩过程中与周围的有机碳反应形成菱铁矿结核。

关键词: 高岭岩系; 地质地球化学特征; 矿床成因; 铁厂沟矿床; 贵州

中图分类号: P579; P595

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2021.41.109

第一作者: 陈健, 男, 1964年生, 高级工程师, 主要从事地质矿产勘查工作. E-mail: 569275757@qq.com

Geochemical characteristics of ore-bearing rocks in the Tiechanggou bauxite deposit in Southeastern Guizhou, China

CHEN Jian¹, XIANG Zhen-zhong^{2,3}, YAN Qi^{1*}, XI Wei-yao¹, WANG Xing-wei¹, CHEN Jun²,
CHEN Yi-ping¹, YIN Qi¹, WU Tao^{2,3}, GU Jing²

(1. The Sixth Geological Team, Guizhou Province Bureau of Nonferrous Metals and Nuclear Industry Geological Exploration, Kaili 556000, China; 2. The State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guiyang 550081, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The large-scale Tiechanggou Bauxite deposit, located in the southeastern Guizhou, hosts 2.98 million tons of proved ores. Its ore bodies, hosted in the Middle Permian Liangshan Formation (Fm.), occurred as layered, lenticular and funnel-shaped on the paleo-eroded surface of dolomite in the Upper Devonian Gaopochang Fm., with usual siderite nodules in the bottom part of the ore bodies. The overlying strata of the ore body is usually carbonaceous shale or coal seams, with limestone of the Permian Qixia Fm. Locally. They consist of a typical coal-bauxite-iron structure in the

收稿日期: 2021-04-19

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: 552401822@qq.cn

Kaili-Huangping area. In this paper, we have collected samples of kaolinite rocks from cores of a drill hole in the center of the aluminum-forming basin of the Tiechanggou bauxite deposit for analyzing their elemental geochemical characteristics, then have discussed the weathering, sedimentation, and diagenesis processes of the center of the aluminum-forming basin. The main conclusions are given below. (1) The characteristics of immobile elements (e.g., Al_2O_3/TiO_2 ratios, and Zr-Ta, Zr-Nb, and IgCr-IgNi diagrams) indicate that the ore-forming materials of the Tiechanggou bauxite deposit could be mainly sourced from the Silurian strata in the basement. (2) The first elevation of this area occurred in the Permian, caused the outcropping and denudation of the basin and its periphery area. The weathering products were migrated to and deposited in the central part of the basin with initially deposited kaolinite rock (consisting of dominant kaolinite and enriched accessory minerals such as anatase and zircon). Compared with the Silurian shale, the initial kaolinite rock was characterized with low contents of K, Mn, Cs, Rb, Sr, and Ba, and high contents of Al, Sr, Th, Nb, Zr, Y, and REE, with general negative Ce anomalies in the profile, indicating that its sedimentary environment is general weakly reduced environment. (3) The second elevation caused a certain degree weathering and leaching transformation of sediments in the central part of the basin, but the overall Al/Si ratios of samples in the section are changed relatively slight, indicating that only a certain amount of iron was leached away. The ratios of V/Cr (average 1.96), Th/U (average 3.40), and Co/Ni (average 0.39), of samples from the upper kaolinite rock layer all reflect characteristics of their weathering occurred under weakly oxidized condition. Weathering and leaching caused the migration of the rare earth elements (REE) especially the light rare earth elements away from the upper kaolinite rock layer. This finally changed the REE distribution patterns of samples in the upper and lower kaolinite rock layers. The lower kaolinite rock layer is characterized by rich siderite nodules. The iron leached from the upper part and the periphery of the basin during the weathering process was migrated to and enriched in the lower part of the section. It is believed that siderite nodules were formed by the reaction of initial iron nodules with organic carbon surrounding those iron nodules in the diagenesis process.

Keywords: kaolinite rock series; geological and geochemical characteristics; ore genesis; Tiechanggou deposit; Guizhou

贵州省作为中国第 2 大铝土矿资源基地, 铝土矿资源丰富, 境内的铝资源量约占全国 18%^[1], 主要分为贵阳—遵义—瓮安—凯里以及务川—正安—道真等 2 个铝土矿成矿亚区(带)。本研究位置属于前者的凯里—黄平—瓮安—福泉铝土矿田^[2,4]。近年来黔东南地区的铝土矿找矿取得重要进展, 陆续找到了多个大中型铝土矿床^[3], 其中铝资源储量接近 1 亿吨^[5]。然而, 相对于黔北和黔中地区的铝土矿, 该区域的铝土矿床研究程度尚浅, 已有研究也大多关注其沉积特征、沉积环境以及矿床分布规律等^[6], 尤其缺乏相应的地球化学研究。凯里—黄平地区的铝土矿主要产出于苦李井、鱼洞等一系列向斜构造中, 早前的研究多集中于向斜周边的铝土矿成因研究, 但对成铝盆地核部以高岭石为主的层序缺少系统研究。铁厂沟铝土矿是凯里—黄平铝土矿成矿区的典型矿床, 产出于铁厂沟向斜中, 本次研究以向斜核部的 1 个钻孔的高岭岩层序为对象, 通过元素地球化学研究, 解析该盆地内铝土矿的原始成矿物质源和多阶段风化过程, 探讨沉积环境和风化过程与成矿作用关系, 以期揭示该区铝土矿的成矿过程及找矿标志, 旨在为下阶段的找矿提供新的依据和方向。

1 区域地质概况

铁厂沟铝土矿床位于凯里—黄平—瓮安—福泉铝土矿田^[7], 大地构造位置上隶属扬子准地台的东南缘, 次级构造位置处于贵阳构造带与贵定南北向构造变形区的交接地带, 目前已探明铝土矿矿石量 298 万吨^[8]。

区域内广泛出露寒武系、奥陶系、志留系、泥盆系、石炭系、二叠系等地层(图 1), 区内构造形迹以北东向为主。褶皱属黄平复式向斜的南段, 主要包括鱼洞向斜、泡木向斜和铁厂沟向斜^[9]。这些向斜宽缓, 两翼岩层走向北东, 倾角一般 $5^\circ \sim 20^\circ$ 。区内断裂发育较为简单, 主要为 NE、NNE、EW 和 SN 向的几组断层, 其中 NNE 向的炉山断层和湾水断层两条主干断裂贯穿全区。

凯里—黄平矿区内的铝土矿皆产于二叠系下统梁山组 (P_1l) 地层中, 分布于凯里市白沙井、苦李井、后庄、大泡木、渔洞、洛榜、黄猫寨、江禾及黄平县铁厂沟和王家寨等地。矿体通常呈似层状、透镜状、漏斗状产出, 产状与岩层产状一致。矿体厚度变化较大, 一般厚度为 1.00~3.00 m, 个别矿体的最大厚度可达 31.25 m。

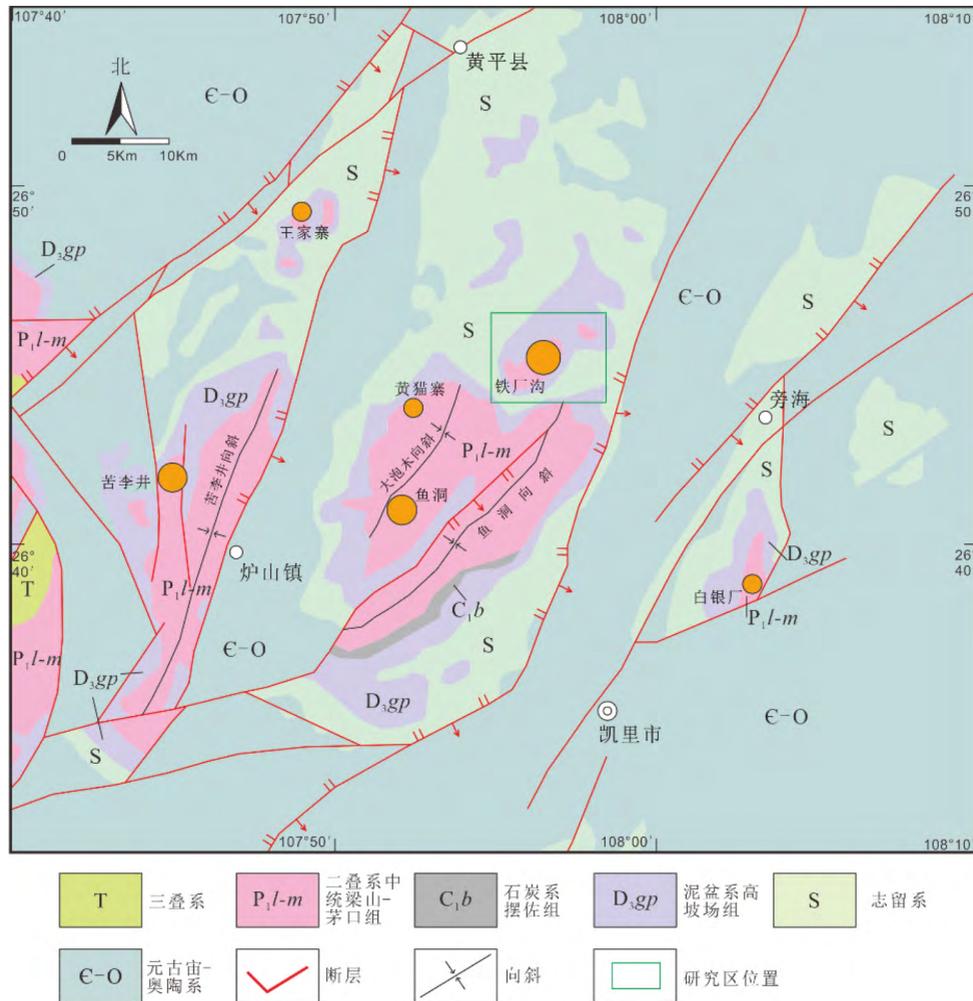


图 1 贵州省凯里—黄平地区铝土矿区域地质简图 (修改自《贵州省黄平县包老铝土矿详查报告 2017》^[10])

Fig. 1. A regional geological map for bauxite deposits in the Kaili-Huangping area in Guizhou Province (modified from Investigation report of the Baolao bauxite deposit in Huangping County, Guizhou Province 2017^[10]).

2 矿床地质特征

2.1 地层与构造

铁厂沟铝土矿床位于凯里—黄平—瓮安—福泉铝土矿田, 区内出露地层包括志留系中上统翁项群 (S_{2-3wx})、泥盆系上统高坡场组 (D_3gp)、二叠系下统梁山组 (P_1l) 以及中统栖霞组 (P_2q) 地层 (图 2a)。含矿岩系为梁山组 (P_1l), 主要受铁厂沟向斜控制, 该向斜呈北东向纵贯矿区中部, 长约 8 km, 向斜轴向 $50^\circ\sim 55^\circ$, 在百腊省坡一带轴向转为近南北。其岩性由下到上主要为菱铁矿层→含铁铝土质粘土岩→铝土质粘土岩→致密状铝质岩→铝土矿→铝质粘土岩, 铝土矿产于该岩系段中上部。梁山组 (P_1l) 中铝土岩系的厚度及岩系组成变化较大, 厚 0~22 m, 严格受下伏古溶蚀地貌控制, 表明在含矿地层形成之前, 存在长期的沉积间断, 而古风化剥蚀作用可能在铝土矿形成上起到至关重要的作用。

2.2 矿体特征

铁厂沟铝土矿矿体常呈似层状、透镜状、漏斗状顺层产出, 产状与岩层产状一致, 倾角 $3^{\circ}\sim 22^{\circ}$ 。矿体厚 $0.50\sim 4.06\text{ m}$, 平均厚度为 1.93 m , 矿体空间分布受控于含矿地层的产状。含矿岩系为二叠系下统梁山组(P_1l), 主要由铝土岩系和上覆煤系组成(图 3), 以喀斯特界面和下伏泥盆纪高坡场组(D_3gp)白云岩不整合接触, 与上覆二叠系栖霞组(P_2q)灰岩整合接触。铝土岩系为泥-微晶结构, 块状构造为主, 少见条带-斑状构造。符合工业指标的铝土矿层主要产于铁厂沟向斜的周边, 共分为 8 个矿体(图 2a)。铝土矿层的直接顶板为梁山组(P_1l)煤系地层, 局部地段缺失, 直接底板为含菱铁矿结核的铝土质粘土岩。矿石颜色以灰白、浅灰及浅红褐色为主, 少量为黄褐或浅棕色; 矿物以一水硬铝石为主, 次为高岭石, 微量矿物包括锐钛矿、赤铁矿、褐铁矿、锆石、金红石、电气石、石英等^[10]。

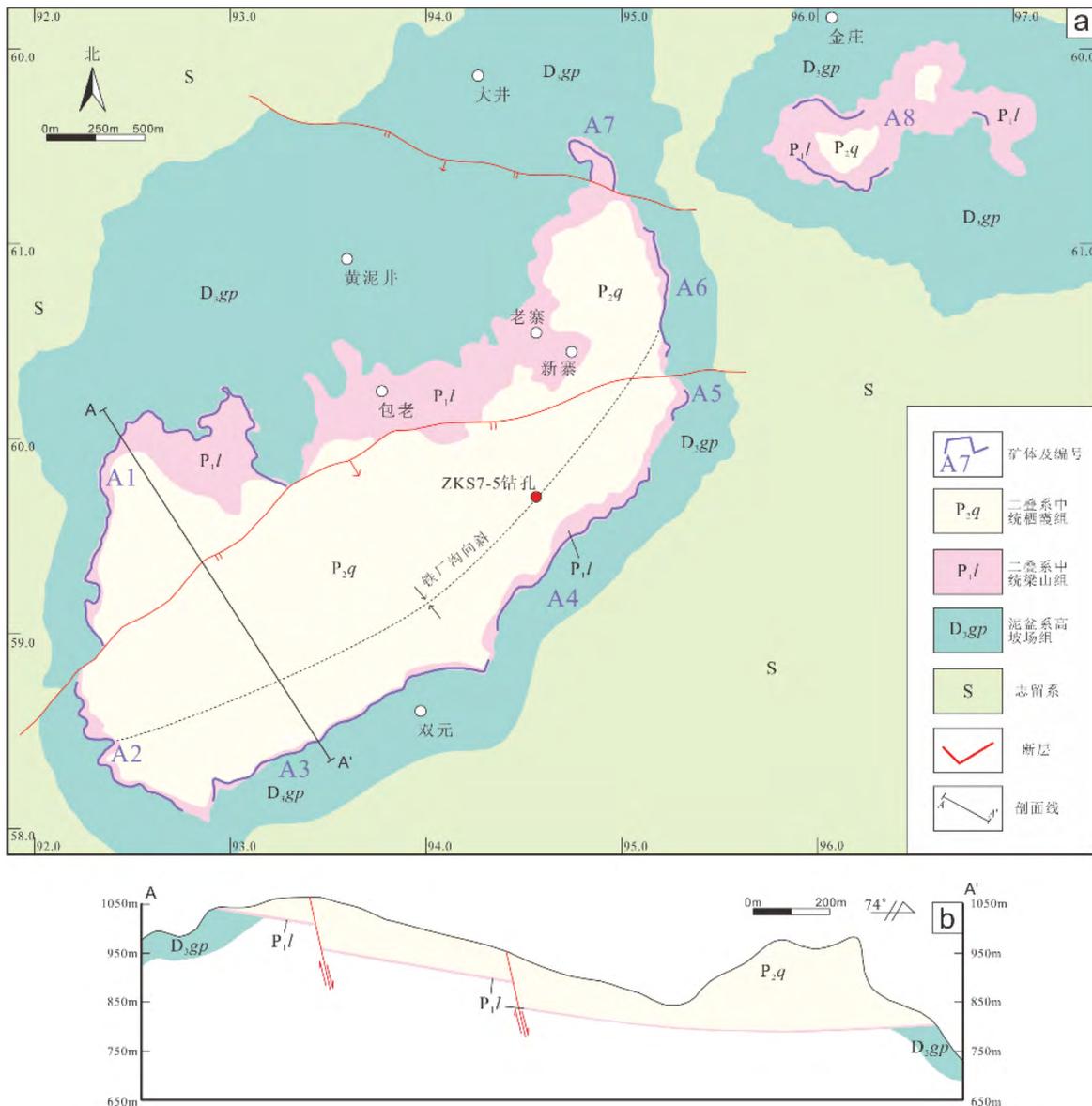


图 2 a. 贵州省铁厂沟铝土矿区地质简图; b. 铁厂沟矿区 A-A'剖面图 (修改自《贵州省黄平县包老铝土矿详查报告》^[10])
 Fig. 2. (a) Geologic sketch map of the Tiechanggou bauxite deposit in Guizhou Province; (b) The profile section (A-A') of the Tiechanggou deposit.

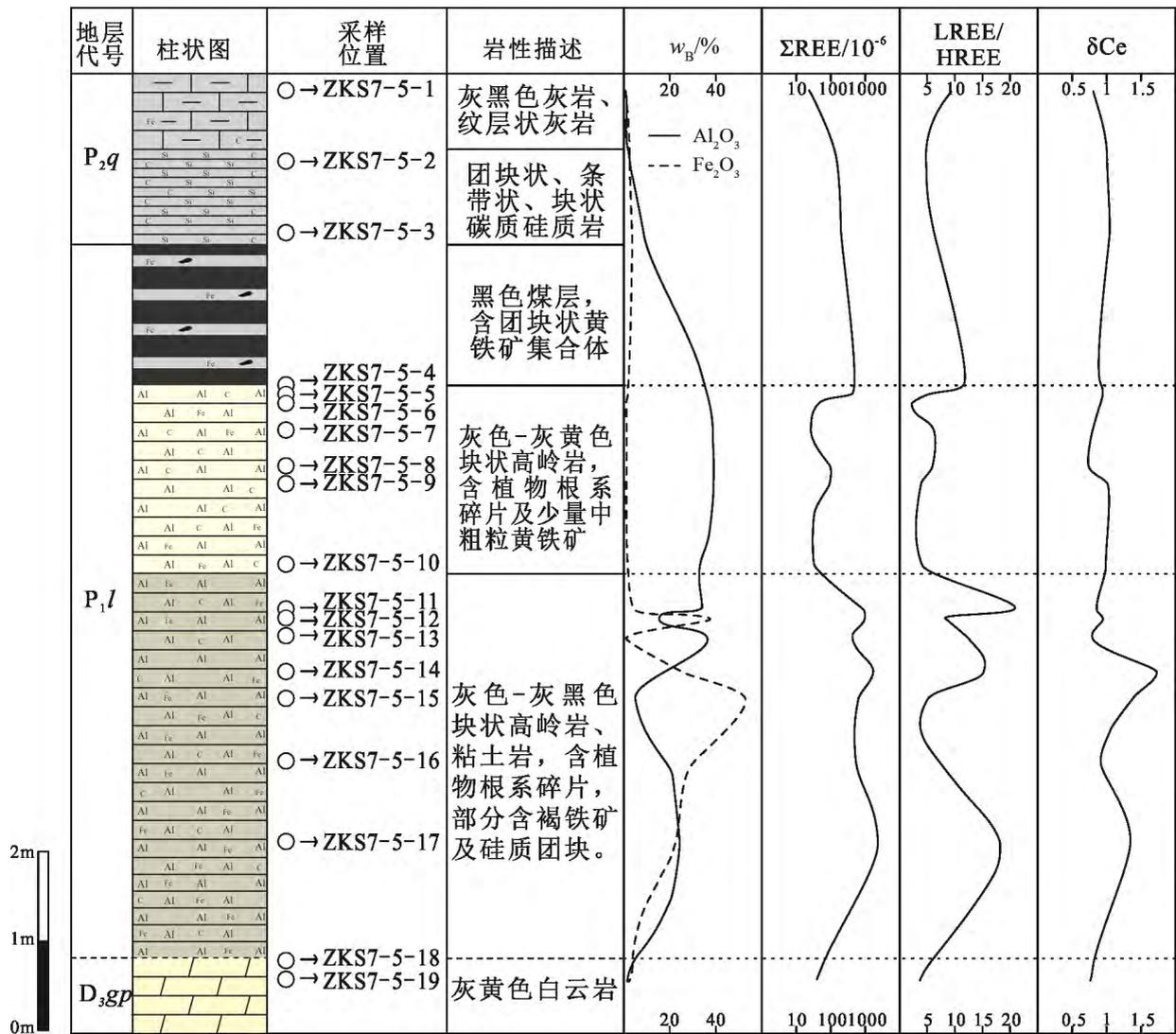


图 3 贵州省铁厂沟铝土矿 ZKS7-5 钻孔柱状图

Fig. 3. The lithological column of the ZKS7-5 drill hole from the Tiechanggou deposit, Guizhou Province, China.

3 样品采集及分析

ZK7-5 钻孔代表了铁厂沟向斜核部的沉积地层，根据钻孔编录和主量元素分析，该钻孔铝质岩系可划分为下部灰色灰黑色富含菱铁矿结核的高岭岩和上部灰色灰黄色高岭岩，代表了早二叠纪时期铁厂沟沉积盆地的中心。根据岩性变化对该钻孔进行了系统采样，采样间距为在同一岩性的顶部位置或间隔 1 m 采集相关样品，共采集了样品 19 件，其中高岭岩系 13 件、菱铁矿结核 1 件、二叠系栖霞组 (P_{2q}) 地层 3 件以及泥盆系高坡场组 (D_{3gp}) 地层岩石 2 件 (图 3)。在矿区附近出露的志留系翁项群 (S_{2-3wx}) 地层采集代表样品 2 件。测试工作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。全岩的主量元素采用的是 XRF 分析法，首先将样品在玛瑙研钵中研磨至 200 目以下，并在 80 °C 下烘干 24 h。后称取 0.4 g 矿石样品与 8 g 复合溶剂 Li₂B₄O₇ 混合后，在 DY501 型电热熔融设备上制备成玻璃片，使用 X 射线荧光光谱仪 (型号: ARL Perform'X 4200) 测试，测试精度优于 3%，称取约 0.2~0.5 g 样品，在马弗炉 1000 °C 下灼烧 3 h，测定样品的烧失量 (LOI)；微量元素采用 ICP-MS 测定，使用的仪器是 PlasmaQuant MS Elite 型等离子体质谱仪，测试精度优于 10%，相关测试流程参见 Qi 等^[11]的工作。分析结果如表 1 和表 2 所示。

表 1 铁厂沟铝土矿床高岭岩系主量 ($w_B/\%$) 和微量元素 ($w_B/10^{-6}$) 分析测试结果

Table 1. Analytical results of major and trace elements of kaolinite rocks in the Tiechanggou bauxite deposit

样品编号	地层	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	TiO ₂	SO ₃	烧失量	总量	A/S	A/T
ZKS7-5-1	栖霞组	0.69	2.13	0.23	0.9	57.5	0.05	0.12	0.05	0.01	0.05	0.28	37.8	99.8	0.32	14.7
ZKS7-5-2		2.44	88.5	2.59	0.39	1.02	0.04	0.29	0.01	0.03	0.82	3.54	3.75	104	0.03	2.99
ZKS7-5-3		7.77	79.6	3.62	0.36	0.19	0.03	0.97	0.01	0.05	1.78	5.42	5.69	105	0.10	4.36
ZKS7-5-4	上层高岭岩	35.6	43.3	1.91	0.87	0.22	0.05	0.66	-	0.06	2.11	0.41	14.9	100	0.82	16.9
ZKS7-5-5		37.2	44.3	1.74	0.36	0.19	0.04	0.23	-	0.04	1.81	1.78	13.9	102	0.84	20.5
ZKS7-5-6		37.3	44.7	1.05	0.16	0.22	0.06	0.1	-	0.05	1.87	0.67	13.7	99.8	0.83	19.9
ZKS7-5-7		36.4	45.8	1.33	0.34	0.18	0.04	1.45	-	0.04	1.39	0.54	12.5	100	0.79	26.6
ZKS7-5-8		36.6	45.5	1.23	0.39	0.16	0.04	1.43	-	0.04	1.51	0.46	12.7	100	0.81	24.3
ZKS7-5-9		37.5	45.7	1.05	0.16	0.15	0.04	0.59	-	0.04	1.56	0.38	13.4	101	0.82	24.1
ZKS7-5-10		36.6	44.8	1.76	0.20	0.16	0.04	0.62	-	0.04	1.53	2.26	13.8	102	0.82	24.0
ZKS7-5-11	下层高岭岩	34.5	42.6	4.93	0.46	0.24	0.04	1.15	-	0.05	1.42	0.65	14.2	100	0.81	24.4
ZKS7-5-12		15.2	19.1	37.6	1.01	1.09	0.08	0.62	0.11	0.01	0.69	0.58	24.4	100	0.79	22.0
ZKS7-5-13		36.3	45.7	1.21	0.47	0.20	0.05	1.82	-	0.07	1.39	0.33	12.5	100	0.79	26.2
ZKS7-5-14		20.8	26.4	26.6	0.80	0.82	0.06	1.01	-	0.02	0.92	0.39	21.6	99.4	0.79	22.5
ZKS7-5-15		4.93	6.19	53.0	2.26	2.68	0.08	0.16	0.32	-	0.06	1.01	30.0	101	0.80	80.8
ZKS7-5-16		17.9	22.8	30.3	1.42	1.28	0.07	1.11	0.68	0.03	0.68	1.58	22.1	99.9	0.78	26.5
ZKS7-5-17		24.2	30.3	22.2	0.63	0.66	0.06	1.05	-	0.02	0.96	0.27	19.0	99.4	0.80	25.2
ZKS7-5-18	高坡场组	2.17	2.76	3.87	19.5	30.9	0.05	0.23	0.05	0.03	0.07	1.20	38.8	99.6	0.79	32.9
ZKS7-5-19		0.71	0.90	2.41	20.6	32.3	0.05	0.11	0.05	0.03	0.01	0.06	42.3	99.5	0.79	54.6
志留纪地层 1	翁项群	16.8	59.5	7.26	2.87	2.47	0.51	4.35	0.12	0.12	0.74	-	5.62	100	0.28	22.7
志留纪地层 2		9.18	32.4	4.08	1.38	27.5	0.18	3.37	0.11	0.07	0.41	0.01	21.1	99.8	0.28	22.3

样品编号	Li	Be	Sc	V	Cr	Co	Ni	Ga	Ge	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Cs	Ba	Hf	Ta	Pb	Th	U
ZKS7-5-1	3.92	0.24	1.20	8.99	8.65	6.39	37.8	0.88	0.09	3.65	194	3.65	5.46	0.62	0.30	267	0.14	0.09	3.35	3.05	25.3
ZKS7-5-2	8.27	0.42	5.65	42.2	216	7.15	10.7	3.94	1.38	10.1	19.1	41.9	764	16.4	1.09	43.5	18.1	1.08	8.58	10.2	7.77
ZKS7-5-3	20.5	1.39	9.44	93.3	175	11.9	18.5	10.3	1.24	35.2	36.1	48.7	588	32.6	5.11	111	14.3	2.16	18.6	17	8.3
ZKS7-5-4	781	5.63	9.27	159	108	10.7	50.5	31.6	1.92	23.1	61.5	46.0	599	45.4	3.85	103	15.3	3.32	18.3	34.6	10.1
ZKS7-5-5	404	4.32	6.70	251	122	9.19	41.5	28.6	1.53	7.70	24.0	14.2	707	40.1	1.21	27.5	17.7	2.86	15.4	16	7.1
ZKS7-5-6	191	4.48	4.85	241	107	6.48	32.0	22.0	1.64	2.80	25.9	14.4	919	40.6	0.39	10.9	22.5	2.96	15.5	15.1	65.2
ZKS7-5-7	105	3.64	10.0	146	69.5	5.37	39.6	24.0	1.40	52.7	39.6	19.4	296	33.4	4.69	131	8.39	2.55	27.6	26.3	5.3
ZKS7-5-8	159	3.97	7.64	169	68.4	7.72	63.3	22.6	1.67	49.5	41.3	20.0	362	36.3	5.57	127	10.3	2.75	31.1	27.8	9.19
ZKS7-5-9	121	3.52	5.81	196	86.2	5.03	28.5	20.7	1.6	21.3	26.8	12.4	581	35.6	1.85	55.0	14.8	2.66	13.0	16.2	5.55
ZKS7-5-10	107	3.24	6.21	225	99.2	5.00	24.7	20.9	1.36	22.7	25.8	10.6	496	34.7	1.95	59.2	12.5	2.57	13.2	17.6	4.98
ZKS7-5-11	198	6.07	8.48	133	90.0	16.9	81.0	25.4	1.64	40.6	54.9	38.0	400	32.9	4.39	98.7	10.9	2.42	54.9	30.2	7.72
ZKS7-5-12	84.2	3.72	25.0	112	55.1	44.3	48.1	20.5	1.54	19.9	32.4	127	194	14.4	2.12	62.7	5.43	1.08	44.5	16.5	5.33
ZKS7-5-13	181	7.04	6.80	113	71.6	9.18	78.9	21.4	1.53	61.9	72.9	46.0	372	32.7	7.49	141	10.3	2.35	31.2	26.7	10.1
ZKS7-5-14	110	4.90	20.3	155	75.0	45.4	60.7	29.6	1.70	34.6	58.0	132	293	20.9	4.30	104	8.18	1.56	42.1	22.2	6.34
ZKS7-5-15	15.3	3.61	16.7	99.4	26.3	121	76.9	8.71	1.17	5.41	23.6	185	30.5	2.57	0.61	18.6	1.13	0.27	91.3	5.11	19.2
ZKS7-5-16	82.8	5.48	18.1	114	66.5	115	111	19.9	1.19	37.9	54.5	119	219	16.5	4.66	103	6.21	1.21	67.5	19.6	5.30
ZKS7-5-17	128	4.48	42.1	156	75.6	22.5	41.7	35.7	2.25	36.3	47.5	104	236	23.8	4.35	119	7.03	1.76	53.3	25.4	6.74
ZKS7-5-18	7.85	0.71	4.13	15.9	15.3	13.6	52.6	2.40	0.21	7.02	77.5	16.7	12.9	1.49	0.476	16.2	0.38	0.15	41.1	2.88	5.43
ZKS7-5-19	4.13	0.64	2.65	15.3	14.0	10.3	28.3	1.23	0.11	3.90	87.1	13.8	5.05	0.56	0.30	9.47	0.15	0.08	5.61	2.18	9.72
志留纪地层 1	44.7	3.59	14.4	106	101	19.7	44.1	22.2	1.68	177	77.2	27.6	143	15.9	11.9	512	3.86	1.11	7.21	18.2	3.59
志留纪地层 2	14.9	1.90	7.26	43.7	69.4	13.0	38.5	12.2	0.83	119	164	20.7	114	9.21	7.11	353	3.04	0.69	8.9	11.5	1.69

注: A/S= $w(\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$, A/T= $w(\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{TiO}_2)$; 测试单位: 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; “-”表示未检出 (Mn 含量检测限大于 100×10^{-6}); 详细采样位置见图 3.

4 地球化学特征

4.1 主量元素

主量元素分析结果见表 1。区域 $S_{2-3}wx$ 页岩样品的主量元素以高的 $w(\text{SiO}_2)$ (平均 60.61%)、 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ (13.26%) 和 $w(\text{K}_2\text{O})$ (3.64%) 为特征。较高的 $w(\text{K}_2\text{O})$ 可能代表了页岩中存在较多的伊利石, $A/S=0.22$,

A/T=21。钻孔层序中高坡场组(D₃gp)白云岩的主要成分是CaO(31.6%)、MgO(20.1%)和LOI(40.6%,包括CO₂),少量的Fe₂O₃(3.14%)、SiO₂(1.83%)、Al₂O₃(1.44%)和微量的TiO₂(0.04%),A/S=0.79,A/T=36。下部高岭岩系普遍含有较多的菱铁矿结核,其中较为纯净的菱铁矿结核(样品ZKS705-15)以高含量的Fe₂O₃(53.0%)和LOI(30.0%)为特征,其余样品为不同比例的菱铁矿和以高岭石(A/S理论值0.85)为主的粘土的混合,主要成分包括SiO₂(31.2%)、Al₂O₃(24.8%)、Fe₂O₃(20.5%)和LOI(19.0%),A/S=0.80,A/T=25。上部高岭岩系在钻孔中未见菱铁矿结核,组成非常均一,主要成分包括SiO₂(44.9%)、Al₂O₃(36.7%)和LOI(13.6%),A/S=0.82,A/T=22。

4.2 微量元素

将所测微量元素通过澳大利亚后太古代页岩(PAAS)标准化后(图4)可见,翁向群(S₂₋₃wx)各元素含量均较为接近PAAS,曲线分布较为平直;高坡场组(D₃gp)白云岩则亏损Cs、Rb、Ba、Nb、Zr、Hf等元素,U的含量略微富集。在高岭岩中,微量元素如Zr、Hf、Nb、Th、U等元素具富集特征,但富集程度均不超过PAAS的10倍,较为亏损Cs、Rb、Sr、Ba等元素。高岭岩系上层相对下层更加富集Zr、Nb和U等,亏损Y等元素,两者的差异主要体现在La系元素上。高岭岩系下层较纯的菱铁矿样品亏损Cs、Rb、Sr、Ba、Th、Nb、Zr和Hf等元素,富集U和Y。

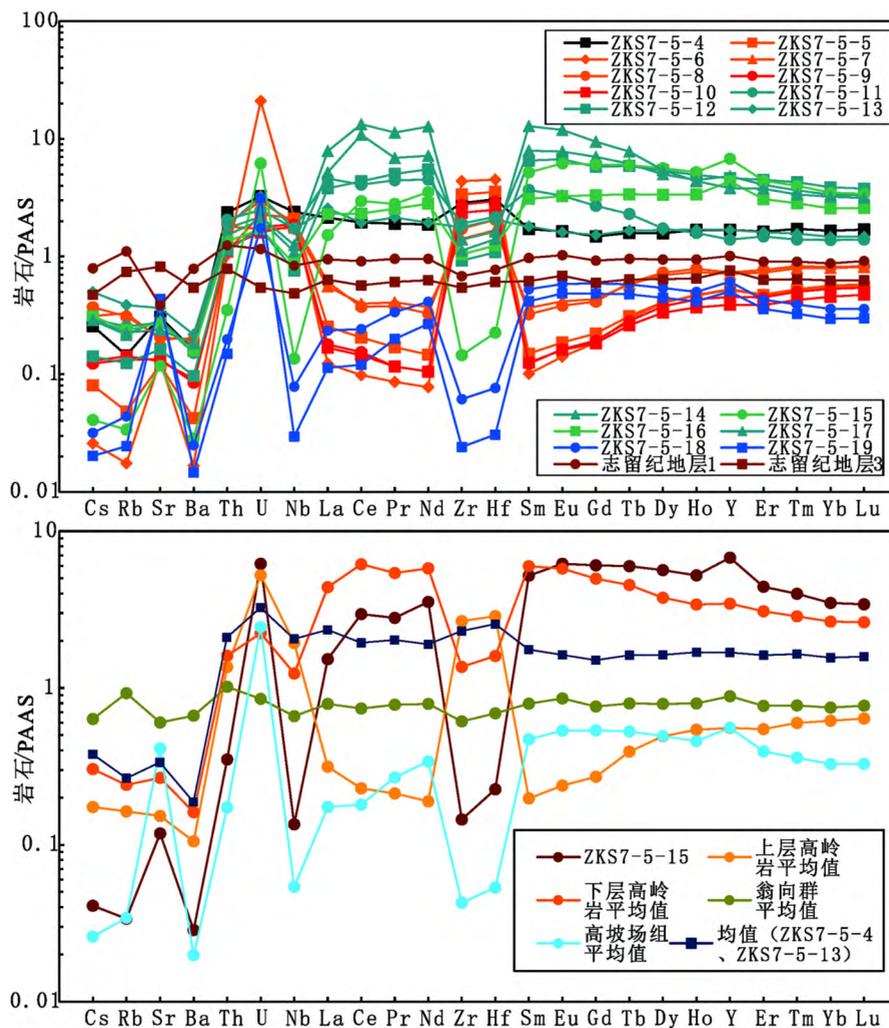
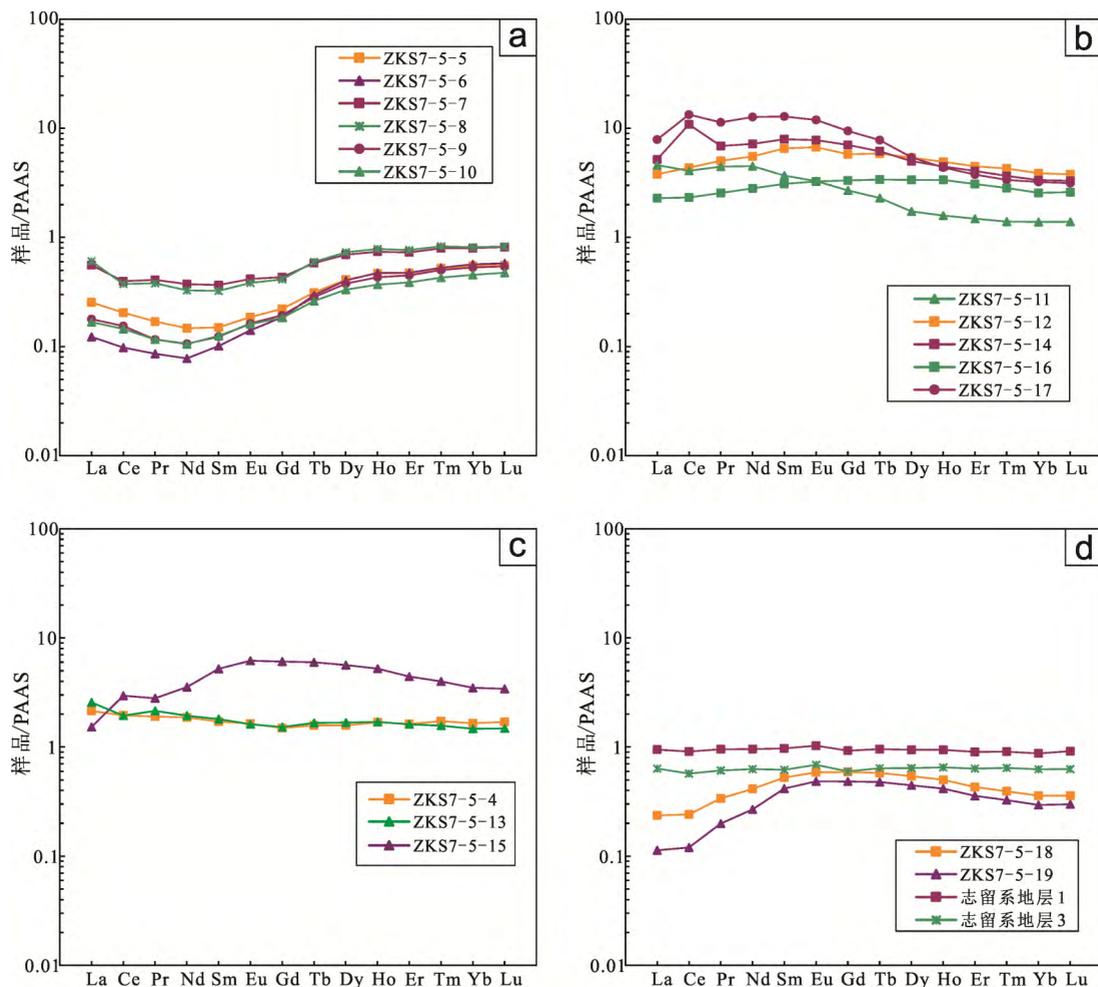


图4 铁厂沟铝土矿高岭岩系微量元素蛛网图(PAAS数据来源于文献^[12,13])

Fig. 4. Spider diagrams for trace elements of kaolinite rocks from the Tiechanggou bauxite deposit.

稀土元素测试结果 (表 2) 和稀土配分模式图 (图 5) 显示, 高岭岩系下伏的高坡场组 (D_{3gp}) 白云岩样品 ΣREE 平均值为 52.4×10^{-6} , 其 LREE/HREE 比值平均值为 4.53, 相比 PAAS 表现亏损, 配分模式呈现中稀土富集型。基底的翁项群 (S_{2-3wx}) 地层样品 ΣREE 平均值为 160×10^{-6} , LREE/HREE 比值平均值为 9.18, 稀土配分模式与 PAAS 十分接近, 与前者相比, 两者的 δEu 比较相近, 分别为 0.94 (高坡场组 (D_{3gp})) 和 0.97 (翁项群 (S_{2-3wx}))。高岭岩系中, 下层灰黑色富菱铁矿结核高岭岩的稀土元素总量 (ΣREE) 平均值为 850×10^{-6} (除去底部极高值的 17 号样品) 远高于上层灰黄色块状高岭岩系 (平均值为 54.3×10^{-6} (除去顶部极高值的 4 号样品)), 其配分模式显示轻稀土富集的右倾型, 而上层高岭岩则为轻稀土亏损的左倾型; 下层与上层高岭岩系的 LREE 和 HREE 含量均相差约一个数量级, 其平均值 (除去 4 号和 17 号样品) 分别为 9.27×10^{-6} 与 74.8×10^{-6} 和 45.1×10^{-6} 与 776×10^{-6} 。下层高岭岩系的 LREE/HREE 比值 (平均值 12.4) 明显高于上层高岭岩系 (平均值 5.54), 而 $(La/Yb)_N$ 也是下层灰黑色高岭岩系相对较高 (平均 1.77, 对比上层平均值为 0.64)。此外, 上、下两层高岭岩系的 δEu 相当接近, 分别为 0.91 和 0.92, 而 δCe 则是下层高岭岩系较高 (平均值为 1.14, 高值主要由 14、15 和 17 号样品贡献), 上层则平均为 0.90。样品 ZKS7-5-4 和 13 的稀土配分模式较为接近 PAAS, 分布平直, ΣREE 含量 (平均值 414×10^{-6}) 略高于 PAAS。菱铁矿样品 (ZKS7-5-15) 则呈现中稀土富集的帽式分布特征, ΣREE 为 637×10^{-6} 。



a-上层高岭岩系; b-下层高岭岩系; c-ZKS7-5-4、13 与菱铁矿; d-高坡场组与志留系翁向群地层

图 5 铁厂沟铝土矿床稀土元素配分模式图 (PAAS 数据来源于文献^[13])

Fig. 5. The REE distribution patterns for samples from the Tiechanggou bauxite deposit.

表 2 铁厂沟铝土矿床稀土元素分析结果 ($w_B/10^{-6}$)

Table 2. Analytical results of REE of samples from Tiechanggou bauxite deposit

样品号	地层	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
ZKS7-5-1	栖霞组	5.07	8.84	1.25	5.09	0.87	0.18	0.71	0.10	0.55	0.11	0.33	0.05	0.36	0.06	3.65
ZKS7-5-2		23.9	56.4	6.90	29.1	7.04	1.38	6.86	1.13	7.17	1.45	4.00	0.61	4.14	0.62	41.9
ZKS7-5-3		38.2	84.5	9.06	33.1	6.20	1.11	5.78	1.08	7.63	1.64	4.78	0.75	4.96	0.74	48.7
ZKS7-5-4	梁山组 上层高岭岩系	95.3	172	19.3	69.8	11.8	1.99	9.00	1.41	8.41	1.77	5.01	0.78	4.98	0.75	46.0
ZKS7-5-5		11.3	18.1	1.72	5.49	1.03	0.23	1.34	0.28	2.18	0.49	1.45	0.24	1.65	0.24	14.2
ZKS7-5-6		5.47	8.65	0.87	2.90	0.70	0.17	1.12	0.26	2.15	0.50	1.46	0.24	1.71	0.25	14.4
ZKS7-5-7		24.8	35.0	4.14	13.9	2.52	0.51	2.62	0.52	3.70	0.78	2.24	0.36	2.40	0.36	19.4
ZKS7-5-8		27.0	33.0	3.86	12.2	2.23	0.47	2.50	0.53	3.89	0.83	2.36	0.38	2.45	0.36	20.0
ZKS7-5-9		7.96	13.6	1.18	3.95	0.85	0.20	1.17	0.25	2.01	0.46	1.38	0.23	1.60	0.24	12.4
ZKS7-5-10		7.47	12.8	1.18	3.93	0.86	0.20	1.11	0.23	1.77	0.39	1.19	0.19	1.37	0.21	10.6
ZKS7-5-11	梁山组 下层高岭岩系	205	360	45.2	168	25.4	3.99	16.3	2.05	9.23	1.67	4.56	0.63	4.17	0.61	38.0
ZKS7-5-12		169	384	51.2	206	45.0	8.17	35.0	5.24	28.7	5.19	13.8	1.93	11.7	1.66	127
ZKS7-5-13		114	171	21.8	72.2	12.4	1.96	9.21	1.48	8.91	1.79	4.96	0.71	4.43	0.65	46.0
ZKS7-5-14		231	959	69.9	269	54.6	9.49	42.5	5.48	26.6	4.71	12.5	1.65	10.1	1.45	132
ZKS7-5-15		67.9	261	28.4	132	35.8	7.52	36.6	5.33	30.0	5.50	13.6	1.80	10.5	1.50	185
ZKS7-5-16		102	205	25.9	105	21.3	3.96	20.1	3.02	17.9	3.55	9.47	1.28	7.72	1.14	119
ZKS7-5-17		351	1177	115	474	88.3	14.5	57.1	6.95	28.9	4.61	11.6	1.52	9.72	1.38	104
ZKS7-5-18	高坡场组	10.5	21.3	3.43	15.4	3.62	0.71	3.57	0.52	2.88	0.53	1.32	0.18	1.08	0.16	16.7
ZKS7-5-19		5.04	10.6	2.02	10.0	2.86	0.59	2.92	0.43	2.37	0.44	1.10	0.15	0.89	0.13	13.8
志留系地层 1	翁项群	42.2	80.3	9.69	35.7	6.68	1.25	5.59	0.85	5.02	0.99	2.78	0.41	2.63	0.40	27.6
志留系地层 3		28.3	50.3	6.19	23.4	4.25	0.83	3.62	0.57	3.42	0.69	1.95	0.29	1.88	0.28	20.7
样品号	地层	Σ REE	LREE/HREE	$(La/Yb)_N$	δEu	δCe	Y/Ho	La/Y								
ZKS7-5-1	栖霞组	23.6	9.36	1.03	1.08	0.81	32.88	1.39								
ZKS7-5-2		151	4.80	0.43	0.93	1.01	28.90	0.57								
ZKS7-5-3		200	6.29	0.57	0.86	1.04	29.70	0.78								
ZKS7-5-4	梁山组 上层高岭岩系	402	11.5	1.41	0.90	0.92	25.99	2.07								
ZKS7-5-5		45.7	4.81	0.50	0.90	0.94	28.80	0.80								
ZKS7-5-6		26.5	2.44	0.24	0.90	0.91	28.97	0.38								
ZKS7-5-7		93.8	6.23	0.76	0.92	0.79	24.94	1.28								
ZKS7-5-8		92.1	5.92	0.81	0.92	0.74	24.21	1.35								
ZKS7-5-9		35.1	3.78	0.37	0.93	1.02	27.25	0.64								
ZKS7-5-10		32.9	4.09	0.40	0.93	0.99	27.32	0.70								
ZKS7-5-11	梁山组 下层高岭岩系	847	20.6	3.62	0.91	0.86	22.75	5.39								
ZKS7-5-12		967	8.36	1.06	0.96	0.95	24.47	1.33								
ZKS7-5-13		425	12.2	1.90	0.86	0.79	25.70	2.48								
ZKS7-5-14		1698	15.2	1.69	0.92	1.73	28.03	1.75								
ZKS7-5-15		637	5.08	0.48	0.97	1.37	33.64	0.37								
ZKS7-5-16		527	7.22	0.97	0.89	0.92	33.52	0.86								
ZKS7-5-17		2342	18.2	2.66	0.95	1.35	22.56	3.38								
ZKS7-5-18	高坡场组	65.2	5.37	0.72	0.92	0.82	31.63	0.63								
ZKS7-5-19		39.5	3.69	0.42	0.95	0.76	31.51	0.37								
志留系地层 1	翁项群	194	9.42	1.18	0.95	0.91	27.79	1.53								
志留系地层 3		126	8.93	1.11	0.99	0.87	30.17	1.37								

测试单位: 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; 采样位置见图 3.

5 讨论

5.1 物源特征

已有的研究表明, 稳定的高场强元素 (HFSE) 在风化作用过程中不仅具有相似的地球化学行为, 而且在铝土矿化过程中普遍存在强烈富集, 常用于对铝土矿的物源进行示踪分析。因此, Nb、Ta、Zr、

Hf、Cr、Ni 等元素被广泛用来示踪铝土矿的母岩^[14-16]。通过该高岭岩系的 Zr-Ta 和 Zr-Nb 二元图解(图 6)可以看出上述矿物在上层高岭岩中更加富集, 并且具有与下层高岭岩具有不同的变化趋势。Maclean^[17]认为在二元图中, 这些不活动元素对所产生的高相关性的趋势线会穿过它们潜在的物质源区。从图 6 中可以看出, 泥盆系高坡场组(D_{3gp})和翁项群(S_{2-3wx})地层均有可能为该层高岭岩系提供物质来源, 只是翁项群(S_{2-3wx})地层的 Zr、Ta、Nb 和 Hf 含量更高。

而在用来识别铝土矿类型和物质来源的 Cr-Ni 图解(图 7)中, 本文投点的区域均在 3 种类型铝土矿范围之外, 接近高铁红土型铝土矿; 而在来源上与页岩和板岩的投点区域一致, 与碳酸盐岩的位置较远, 并且与本文采集到的 S_{2-3wx} 样品相似。

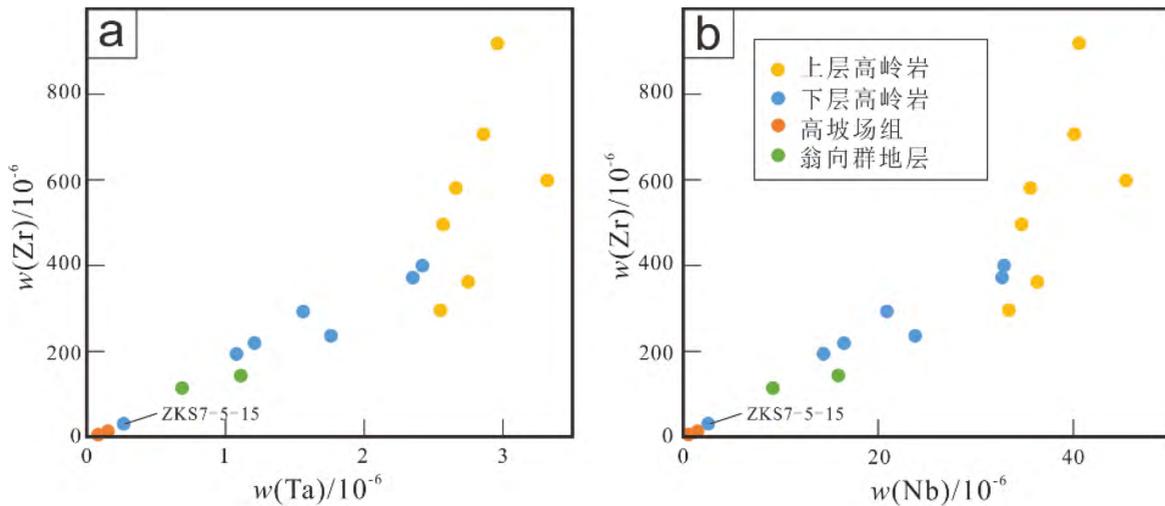


图 6 铁厂沟铝土矿含矿岩系 Zr-Ta (a) 和 Zr-Nb (b) 关系图

Fig. 6. Diagrams showing correlations of Zr and Ta (a) and Zr and Nb (b) for the bauxite-bearing rocks from the Tiechanggou bauxite deposit.

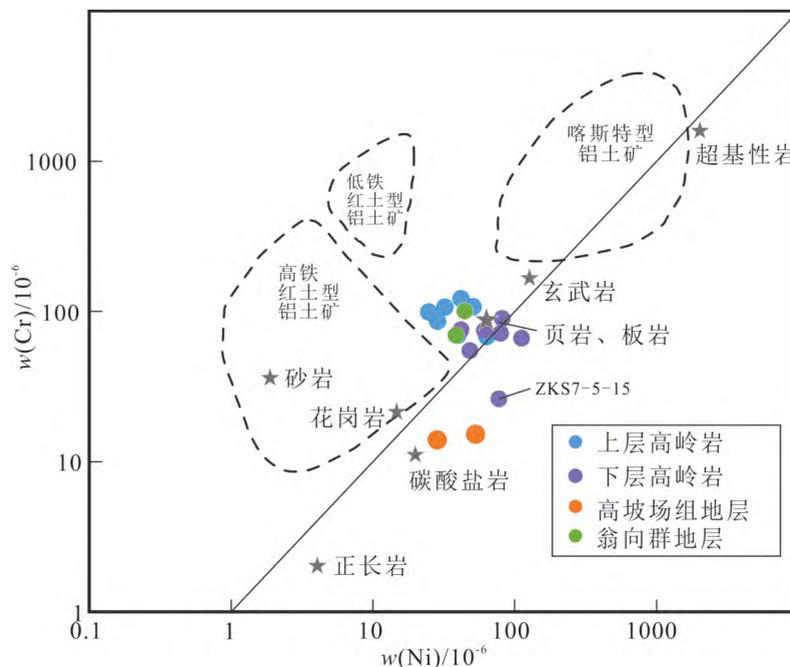


图 7 铝土矿 Ni-Cr 判别图(底图据文献^[18])

Fig. 7. Plot of Ni versus Cr concentrations for various types of bauxites and related various precursor rocks.

Al、Ti 等主量元素通常被认为是稳定元素，在铝土岩矿化过程中，二者同步变化，一般稳定元素的正相关性越好，说明其母岩的一致性越好。通过对主量元素相关性研究表明（图 8），高岭岩系总体呈现 Al_2O_3 与 TiO_2 的强正相关性 ($r=0.93$)（图 8b）。进一步与下伏的泥盆系高坡场组 (D_{3gp}) 白云岩和翁项群 (S_{2-3wx}) 地层进行对比发现，后者的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 比值（平均值 22.5）相较前者（平均值 43.8）更加接近高岭岩（平均值 27.4）。

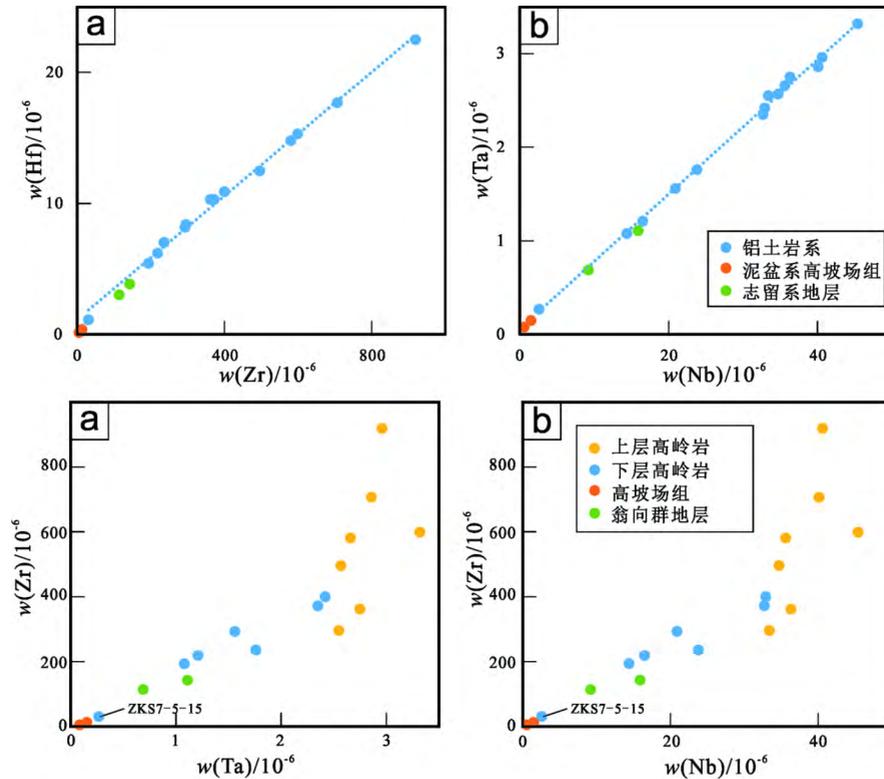


图 8 主量元素相关图

Fig. 8. Correlations between two of some major elements.

根据主微量元素特征，笔者认为最顶层的高岭岩系样品（ZKS7-5-4）和中部的 ZKS7-5-13 应最能代表高岭岩系原始沉积（参见 5.2 讨论）的稀土特征，其稀土元素配分较为平稳，与翁项群地层的 PAAS 配分模式相近，与其它层位的高岭岩具有不同的配分特征，总量上呈现出轻微富集的趋势。

区域上，志留系翁项群 (S_{2-3wx}) 发育厚度普遍在 500 m 以上，而泥盆系高坡场组 (D_{3gp}) 一般层厚约 100 m^[10]。翁项群中很多元素的含量也普遍高于高坡场组 (D_{3gp})，如 Al、Si、K、Ti、Ga、Nb 和 Hf 等，这些元素在富集系数方面，相比高岭岩系的平均值，高坡场 (D_{3gp}) 组样品比翁项群 (S_{2-3wx}) 地层样品均相差一个数量级以上，而对于 ΣREE 也相差约 3 倍。这意味着翁项群 (S_{2-3wx}) 更容易富集达到高岭岩层中各种元素的含量水平，因此后者更有可能为该区的铝土矿提供丰富的成矿物质来源。

综上所述，本剖面含矿岩系的物质来源应主要来自区域上的翁项群 (S_{2-3wx}) 地层，而与高坡场组 (D_{3gp}) 白云岩地层的关系较弱。

5.2 高岭岩系的沉积、风化、成岩过程

5.2.1 高岭岩系的沉积过程

根据微量元素蛛网图模式（图 4），笔者认为 ZKS7-5-4 和 ZKS7-5-13 样品最能代表高岭岩系未经第 2 次抬升风化的初始沉积特征。相比于其物源翁项群 (S_{2-3wx}) 地层，亏损 K、Na、Ca、Mg、Cs、

Rb、Sr 和 Ba 等元素, 富集 Li、Ga、Zr、Hf、Nb、Ta、Th、U、Y 和 REE 等元素, 代表了高岭岩系原始沉积时的物质组成。Na、Mg、K 和 Ca 等亲石元素、与 Ca、Mg 属同一族的 Sr 和 Ba、以及 Rb 和 Cs 的相对亏损, 反映了源区物质经历过较强的风化作用, 志留纪地层中的含铝矿物发生了分解形成高岭石为主的古风化壳。Li、Ga 分别可以与 Al、Fe 发生类质同象作用^[19], 且 Li 与粘土矿物的亲和力也较强^[20,21], 因此发生富集。与锆石、金红石、锐钛矿等矿物有关的高场强元素 Zr、Hf、Nb、Ta 和 Th 等元素的富集, 反映出这些矿物在表生作用过程中化学性质相对稳定, 容易保留。综上, ZKS7-5-4 与 ZKS7-5-13 这 2 个样品反映出源岩在风化、搬运并重新沉积后, 形成以高岭石为主并富集金红石、锐钛矿、锆石等副矿物的原始沉积。

5.2.2 高岭岩系的第二次风化过程

高岭岩系沉积后, 还需要经历一系列的表生淋滤、富集才能最终形成铝土矿床。前人研究发现, 在铝土源岩形成铝土矿过程中的脱 Si 去 Fe 作用十分重要^[22], 且铝土岩在酸性条件下去 Fe 作用较强, 碱性条件下的去 Si 作用较强^[23]。整体来看, 本剖面中 Si 的含量较高, 且 Al_2O_3/SiO_2 比值十分稳定(0.79~0.84, 平均值 0.81, $\sigma^2=3\times 10^{-4}$)。据此推测该剖面铝土矿化程度较弱, 使得地层中的硅并没有发生大量淋滤, 仍保留在高岭岩系中, 致使铝也未发生强烈富集。上层灰黄色高岭岩系的 $w(SiO_2)$ 平均值可达 49.2% 且变化范围较小(标准差为 0.82), 对比同层位中 $w(Fe_2O_3)$ 的平均值仅 1.71%, 但岩性上, 其结构构造与下层灰黑色高岭岩的结构构造相似, 只是颜色更浅, 表明该区可能只经历了有限的酸性淋滤作用, 且作用范围仅限于上层的灰黄色高岭岩系。从图 3 的 $w(Fe_2O_3)$ 变化曲线中可以看出, 处于下层高岭岩系顶部的 ZKS7-5-12 含铁量相比上下两个样品表现出明显的高铁低铝特征, 因此笔者猜测, ZKS7-5-12 样品可能是作为“阻隔层”的存在, 处在剖面的氧化还原界面附近, 因此上层高岭岩中淋滤下来的 Fe 在样品 12 处发生富集。

代表高岭岩系第 1 次沉积的 4 号和 13 号样品及上层高岭岩中 Mn 含量均低于仪器检测限(100×10^{-6}), 而下层高岭岩则相对较高, 反映出原始沉积时亏 Mn 的特征, 以及在剖面上 Mn 可能迁移并向下富集。12 号样品也检测出略微含 Mn, 可能是“阻隔层”富集的上层的 Mn。而 Si 在碱性条件下溶解度升高, 从上层的高岭源岩中被少量淋滤, 造成上层灰黄色高岭岩的 A/S 比值(0.79~0.84, 平均 0.82)略高于下层的灰黑色高岭岩(0.79~0.80, 平均 0.79), 暗示了上层高岭岩淋滤作用应更强。同时考虑到高岭岩系下层相比上层中植物根系碎片更多, 下层高岭质岩的颜色更深, 有机质含量更高, 因此上层淋滤 Fe 的酸性流体来源很可能为同层位机质腐烂生酸的结果。

微量元素方面, 相对于 ZKS7-5-4 和 ZKS7-5-13 号样品的平均值, 整个剖面微量元素主要的差异体现在稀土元素和 Y 上(图 4)。通过样品对澳大利亚后太古代页岩(PAAS)标准化(图 5)可见, 上、下两层高岭岩系与代表原始沉积的 ZKS7-5-4 和 ZKS7-5-13 号样品的 ΣREE 含量及配分模式存在较大差异, 代表高岭岩原始沉积的样品分布在中间, 而上、下高岭岩系的稀土配分模式分别为轻稀土亏损的正勺型模式以及轻稀土富集的反勺型模式, 且下层高岭岩平均稀土含量明显高于 4、13 号样品, 上层的平均含量则明显要低。下层高岭岩的 LREE/HREE 比值也明显高于上层, 因此两者稀土配分模式及含量相比两样品呈现出对称分布的状态(图 5a、b 和 c), 具有耦合的分布特征。据此推测下层就是上层高岭岩系轻稀土元素迁移富集的层位。因此本文认为, 在整个高岭岩系剖面沉积过后, 第 2 次的风化淋滤作用淋滤上层的铁的同时, 其赋存的稀土元素也在向下搬运, 由于受到下层高岭岩系中的粘土矿物以及含铁矿物的吸附作用^[18]而发生富集, 最终形成稀土对称分布的形势。

还原铝土矿成矿时期的古环境可以更好地辅助矿床形成过程研究和后续的找矿工作, 一些对环境与氧化还原条件敏感的元素常用于指示铝土矿的成矿过程与环境, 如 Ga、Th、Sr 和 Ba 的含量以及 Sr/Ba

和 V/Zr 比值对于沉积环境有着很好的指示作用^[9,24]。本研究表明,除去代表高岭岩系原始沉积特征的 ZKS7-5-4 和代表菱铁矿的 ZKS7-5-15 两个样品后,该矿床高岭岩层中的 Ba ($27.5 \times 10^{-6} \sim 141.0 \times 10^{-6}$, 平均 94.3×10^{-6})、Th ($16.0 \times 10^{-6} \sim 34.6 \times 10^{-6}$, 平均 23.2×10^{-6})、Sr ($24.0 \times 10^{-6} \sim 72.9 \times 10^{-6}$, 平均 44.9×10^{-6})、Ga ($19.9 \times 10^{-6} \sim 35.7 \times 10^{-6}$, 平均 25.1×10^{-6}) 以及 V/Zr (0.27~0.66)、Sr/Ba (0.30~0.87) 等均说明该地具有一定的陆相沉积特征(表 3),部分样品显示海相沉积特征(表 3)。这与前人认为的海陆交互沉积相符^[8],但与海水有关的 Na、K、Mn 等主量元素的含量在本剖面上无明显变化,因此本文认为本地应以陆相湖相沉积为主,区域上的海进海退对本地的影响较小;V/Cr (1.47~2.47, 平均 1.96)、Th/U (2.25~4.96 平均 3.40) 和 Co/Ni (0.12~1.04, 平均 0.39) 比值指示其氧化还原条件主要为弱氧化^[25-27]。 δCe 通常用来指示沉积时的氧化还原条件^[28],从表 3 可以看出,高岭岩整体而言,其 δCe 普遍为弱的负异常,且 REE 也更容易在还原环境中富集^[29],表明其沉积环境应以弱还原环境为主,但下层高岭岩中 δCe 的异常值波动较大(0.73~1.79),说明在海陆交互过程中氧化还原条件的不稳定,经常发生酸碱转化作用。这与前述微量元素比值体现出的弱氧化环境不符,可能的解释是:在还原性条件下沉积的高岭源岩后期由于次生淋滤作用影响,在氧化性流体淋滤上层高岭岩去 Fe 同时,一些氧化还原敏感的元素在矿化过程中丢失,造成上层的高岭岩显示弱氧化性环境。氧化还原条件使得 Fe 得以在下层含矿岩系中保留,同时铁矿物的存在也为稀土元素的富集有一定的贡献^[30]。

表 3 铁厂沟高岭岩中微量元素比值特征

Table 3. Characteristics for ratios of trace elements in kaolinite rocks from the Tiechanggou deposit

样品	Sr/Ba	V/Zr	Co/Ni	V/Cr	Th/U	Sr/Cu	样品	Sr/Ba	V/Zr	Co/Ni	V/Cr	Th/U	Sr/Cu
ZKS7-5-4	0.60	0.27	0.21	1.47	3.43	4.73	ZKS7-5-11	0.56	0.33	0.21	1.48	3.91	1.90
ZKS7-5-5	0.87	0.36	0.22	2.06	2.25	2.05	ZKS7-5-12	0.52	0.58	0.92	2.03	3.10	2.57
ZKS7-5-6	2.38	0.26	0.20	2.25	0.23	2.02	ZKS7-5-13	0.52	0.30	0.12	1.58	2.64	4.93
ZKS7-5-7	0.30	0.49	0.14	2.10	4.96	3.30	ZKS7-5-14	0.56	0.53	0.75	2.07	3.50	4.72
ZKS7-5-8	0.33	0.47	0.12	2.47	3.03	3.13	ZKS7-5-15	1.27	3.26	1.57	3.78	0.27	0.70
ZKS7-5-9	0.49	0.34	0.17	2.27	2.92	2.16	ZKS7-5-16	0.53	0.52	1.04	1.71	3.70	0.90
ZKS7-5-10	0.44	0.45	0.20	2.27	3.53	1.97	ZKS7-5-17	0.40	0.66	0.54	2.06	3.77	0.38
海相	>1	0.50~4					氧化			>0.2	<2	>7	
过渡相	0.60~1	/					贫氧			0.14~0.2	2~4.25	2~7	
陆相	<0.60	<0.50					厌氧			<0.14	>4.25	<2	

由此剖面经历了第 2 次事件,地壳持续抬升使得盆地中心也转化为风化淋滤阶段,上层高岭岩中有机质腐烂提供的酸性流体,导致同层位发生脱铁作用,其中的 Fe、Mn、Y、REE 和一些氧化还原敏感的元素也一起向下迁移。铁和锰在剖面的氧化还原界面附近(12 号样品)发生聚集。而 REE 则被下层的粘土和含铁矿物等吸附发生富集,并主要富集轻稀土元素,最终导致上层高岭岩的 Mn、Al/Si、Y 以及 REE 的值都低于下层,而稳定元素如 Zr、Hf、Nb 等保留下来,略高于下层高岭岩。

5.2.3 高岭岩系的成岩过程

贵州凯里—黄平—瓮安—福泉一带铝土矿普遍发育煤-铝-铁结构^[31],在该剖面中,下层同样具有富 Fe 特征,剖面中的菱铁矿样品(ZKS7-5-15)(图 5c)与大洋水成型铁锰结壳的稀土配分模式^[32]相似,具 Ce 的正异常和中稀土富集的帽式分布特征,而 Eu 异常则主要继承自源岩,且样品中除稀土元素外的其它微量元素的含量较低,因含铁矿物较容易附着并沉淀水体中的稀土元素,这一特点也较为符合水体中沉淀的铁质结核的特征。由图 6 可以看出,下层高岭岩系样品分布于较为纯净的菱铁矿及铝含量较高的两个样品之间,因此主要矿物应是菱铁矿和粘土矿物的二端元混合。

因此, 本区域下层高岭岩中普遍发育的铁层可能为区域抬升后, 盆地周缘转化为风化剥蚀作用, 盆地中心开始接受沉积, 周缘的 Fe 和 Mn 等元素因为风化淋滤作用迁移至盆地中心的水体中沉淀, 形成铁质结核, 使得含铝岩系下部的铁含量异常高。本次研究取样的钻孔相比于盆地边缘矿体分布的部位(图 2)更加靠近盆地中部, 水体中的铁向盆地中心聚集, 造成本钻孔含铝岩系下层以铁质结核居多, 并由此形成该剖面的第一次沉积, 至中后期水体中的铁、锰消耗完成后, 逐渐过渡为富含铝的粘土矿物沉积。

综上所述, 该区早二叠世发生海退事件, 矿区处于陆相河湖环境中, 盆地周缘的风化淋滤作用使得较为富 Al 的志留纪翁项群 (S_{2-3wx}) 为主的地层物质风化并搬运到此处沉积, 先是在盆地中心沉淀了大量的含铁结核, 沉积环境以还原环境为主, 水体中的 Fe、Mn 沉淀完成后逐渐转化为 Al、Si 等粘土矿物沉积, 以缺少蒙脱石、伊利石、长石等矿物, 富集金红石、锐钛矿、锆石等副矿物, 并以高岭石为主的原始沉积, 产生了第 1 次风化事件(即高岭岩系的初始沉积)。地壳继续抬升, 盆地中心转化为风化淋滤阶段, 原先沉积的物质开始经历风化作用。上层高岭岩在氧化性流体淋滤下, 地层中的有机质腐烂生酸, Fe、Mn、Y、REE(特别是 LREE)及少量的 Si 等元素在酸性环境中向下运移, 其中 Fe、Mn 运移到氧化还原界面发生富集, 而 REE 和 Y 则被下层的粘土和含铁矿物等吸附, 使得下层高岭岩系的稀土元素具有轻稀土富集特征。下层富有机质的高岭岩一直处于还原条件, 未受到强烈的风化淋滤作用, 保留了原先沉积在地层中的铁结核, 并在还原条件下与含铝岩系下伏的高坡场组 (D_{3gp}) 碳酸盐岩提供的 CO_3^{2-} 结合沉淀, 形成高岭岩中的菱铁矿层^[31]。从而产生了高岭岩系的第 2 次风化淋滤改造事件。最后矿区发育潮坪、沼泽环境, 在高岭岩系上部形成煤盖层沉积, 形成了区域上的“煤-铝-铁”结构。

6 结论

1) 铁厂沟高岭岩系具有与志留系翁项群 (S_{2-3wx}) 地层相似的地球化学特征, 两者 Al_2O_3/TiO_2 比值、稀土元素配分模式和 δEu 异常特征较为相似, 结合 Cr-Ni 判别图及富集系数, 推测在区域上厚层沉积的志留系翁项群 (S_{2-3wx}) 地层是该矿床主要物质来源。

2) 地壳的第 1 次抬升使得沉积盆地周缘发生风化淋滤作用, 较为富 Al 的志留纪翁项群 (S_{2-3wx}) 地层风化并搬运到此地沉积, 大量的含铁结核沉淀在盆地中心, 沉积环境以还原环境为主, 水体中的 Fe、Mn 沉淀完成后逐渐开始沉淀大量的含 Al 矿物等, 导致含铁结核富集在高岭岩系的下层。最终沉积以缺少蒙脱石、伊利石、长石等矿物, 富集金红石、锐钛矿、锆石等副矿物, 并以高岭石为主的原始沉积。高岭岩层中低含量的 Mn、Ba、Th、Sr、Ga 的特征含量以及 V/Zr、Sr/Ba 的比值暗示了高岭岩源岩的沉积环境为陆相河湖环境。其中 δCe 异常则表明高岭岩系的沉积环境以弱还原环境为主。

3) 第 2 次抬升后的风化淋滤作用使得上部高岭岩中 V/Cr、Th/U、Co/Ni 体现出弱氧化的特征, 酸性流体淋滤掉上层的 Fe(脱铁作用)并在高岭岩系中氧化还原界面的“阻隔层”沉淀, 造成 12 号样品的富铁特征。以 LREE 为主的稀土元素在酸性流体的作用下向下运移, 从而改变了上层高岭岩的稀土配分模式, 使得上层搬运下来的稀土元素在粘土和含铁矿物的吸附作用下大量富集, 上、下高岭岩相对于原始沉积发生对称分布的稀土配分模式。

4) 剖面中的菱铁矿样品稀土元素特征显示其可能在地层沉积阶段以铁质结核形式沉淀, 而后含铁结核与下伏高坡场组 (D_{3gp}) 地层提供的碳酸根离子结合沉淀形成菱铁矿, 最终形成该区域铝土岩系下普遍发育的“铁层”。

5) 通过本钻孔的研究显示, 靠近盆地中心的区域可能含有大量的铁质沉积; 而含铝岩系沉积-抬升后的风化淋滤作用使高岭岩发生了上下分层, 少量的酸性流体带走了上层的铁和 REE 等元素, 但由

于缺少碱性的流体以及充足的风化淋滤过程使得整个剖面上的硅仍有较高残留,推测新的找矿方向应关注盆地边缘铝沉积富集区及古风化淋滤作用较强的地区。

参 考 文 献:

- [1] 糜从斌,刘松. 福泉-凯里铝土矿找矿潜力探讨[J]. 世界有色金属, 2020(7): 112-114.
- [2] 刘幼平,周文龙,程国繁,等. 贵州铝土矿含矿岩系特征与成矿规律研究[J]. 矿物学报, 2016, 36(2): 289-294.
- [3] 金中国,郑明泓,刘玲,等. 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, 2018, 54(3): 522-534.
- [4] 孙莉,肖克炎,娄德波. 中国铝土矿资源潜力预测评价[J]. 地学前缘, 2018, 25(3): 82-94.
- [5] 李艳桃,肖加飞,付绍洪,等. 贵州主要铝土矿矿集区成矿特征对比研究[J]. 地质找矿论丛, 2014, 29(4): 489-494.
- [6] 周汝贤,杨瑞东. 贵州黄平县铁厂沟铝土矿沉积环境特征[J]. 轻金属, 2014(10): 5-10.
- [7] 刘幼平,程国繁,周文龙,等. 贵州铝土矿成矿区(带)划分[J]. 地质科技情报, 2016, 35(3): 128-132.
- [8] 蔡贤德. 贵州省凯里地区铝土矿床地球化学特征及矿床成因探讨[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2011.
- [9] 崔滔,焦养泉,杜远生,等. 黔北务正道地区铝土矿形成环境的古盐度识别[J]. 地质科技情报, 2013, 32(1): 46-51.
- [10] 陈健,龙泉安. 贵州省黄平县包老铝土矿详查报告[R]. 凯里: 贵州省有色金属和核工业地质勘查局六总队, 2017, 1-80.
- [11] Qi L, Jing H, Gregoire DC. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Talanta, 2000, 51(3): 507-513.
- [12] Taylor SR, McLennan SM. The Continental Crust, Its Composition and Evolution[M]. Oxford: Blackwell, 1985: 1-312.
- [13] Pourmand A, Dauphas N, Ireland TJ. A novel extraction chromatography and MC-ICP-MS technique for rapid analysis of REE, Sc and Y: Revising CI-chondrite and Post-Archean Australian Shale (PAAS) abundances[J]. Chemical Geology, 2012, 291(none):38-54.
- [14] Gu J, Huang Z, Fan H, et al. Provenance of lateritic bauxite deposits in the Wuchuan-Zheng'an-Daozhen area, Northern Guizhou Province, China: LA-ICP-MS and SIMS U-Pb dating of detrital zircons[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2013, 70-71(jul.): 265-282.
- [15] Calagari AA, Abedini A. Geochemical investigations on Permo-Triassic bauxite horizon at Kanisheeteh, east of Bukan, West-Azarbaidjan, Iran[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2007, 94: 1-18.
- [16] Schroll E, Sauer D. Beitrag zur Geochemie von Titan, Chrom, Nickel, Cobalt, Vanadium und Molybdän in bauxitischen Gesteinen und das Problem der stofflichen Herkunft des Aluminiums[J]. Travaux du ICSOBA, 1968, 5: 83-96.
- [17] Maclean WH. Mass change calculations in altered rock series[J]. Mineralium Deposita, 1990, 25, 44-49.
- [18] 王仲武, 袁愉卓. 表生过程中水的稀土元素行为及其再分配[J]. 地球科学进展, 1996(4): 53-57.
- [19] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1986: 1-386.
- [20] Zhang Y, Zhang J. Study on the Occurrence State of Lithium in Low-Grade Diasporic Bauxite from Central Guizhou Province, China[J]. The Minerals, Metals & Materials Society, 2019, 71(12): 4594-4599.
- [21] 杨军臣, 王凤玲, 李德胜, 等. 铝土矿中伴生稀有稀土元素赋存状态及走向查定[J]. 矿冶, 2004, 2: 89-92. [18]
- [22] 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.
- [23] 北京大学地质系成岩成矿实验室. 冀东前寒武纪含铁石英岩淋滤实验的初步研究[C]//全国包裹体和成矿实验学术会议论文选集之二. 北京: 科学出版社, 1979: 88-96.
- [24] 史忠生, 陈开远, 史军, 柳保军, 何胡军, 刘刚. 运用锶钡比判定沉积环境的可行性分析[J]. 断块油气田, 2003(2): 12-16+89-90.
- [25] Laukas TC. Origin of bauxite at Eufaula Alabama[J]. USA Clay Minerals, 1983, 18: 350-361.
- [26] Adams JAS, Weaver CE. Thorium-to-uranium ratios as indications of sedimentary processes: Example of geochemical facies[J]. American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 1958, 42: 387-430.
- [27] 朱筱敏. 沉积岩石学[M]. 北京: 石油工业出版社, 2010: 1-231.
- [28] 张宏飞, 高山. 地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 2012: 130-140.
- [29] 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.
- [30] 黄苑龄, 谷静, 张杰, 黄智龙. 黔北务-正-道铝土矿中稀土元素赋存状态[J/O]. 矿物学报, <https://doi.org/10.16461/j.cnki.1000-4734.2021.41.073>. 2021-04-17.
- [31] 张正伟, 李玉娇, 周灵洁, 等. 黔东南铝土矿含矿岩系“煤-铝-铁结构”及地球化学特征[J]. 地质学报, 2012, 86(7): 1119-1131.
- [32] 姜学钧. 海洋铁锰氧化物沉积物中常、微量元素的地球化学特征[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2008.