

文章编号: 1000-4734(2021)04-0485-09

黔东大田铝土矿(岩)伴生元素分布特征

陈健¹, 向震中^{2,3}, 万斌^{1*}, 吴龙¹, 万将¹, 吴涛^{2,3},
周恩泽¹, 赵龙桥¹, 杨如春¹, 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: 通过对大田铝土矿矿床钻孔岩芯样品进行地球化学分析, 探讨了矿床铝土矿矿石和围岩中的 Li、Sc、Ga 和稀土元素(REE)的分布特征。大田矿床赋矿层位为二叠系梁山组, 研究发现含矿岩系中 Li、Ga 等元素有一定的富集特征。Li 主要聚集在铝含量相对较少的黏土矿物中, Ga 在 Al 含量较高的土状铝土矿中未发生富集, 但在剖面上与 Al 具有一定的相关性特征, 并主要富集于含碎屑块状铝土岩下部, 推测其分布形式受矿源岩演化作用的影响, 与其它含铝矿物一起向下迁移富集。Sc 主要以离子赋存的形式存在, 其次为类质同象替代形式。对剖面上 REE 研究显示, 含矿岩系在矿源岩风化淋滤过程中轻稀土元素(LREE)和重稀土元素(HREE)发生了一定程度的分馏, 致使铝土矿层显示左倾的配分模式。虽然剖面上的脱硅作用未发育, 但去铁作用使得含矿岩系中稀土元素与含铁矿物一起迁移, 在底部的铁矿层中发生异常富集。

关键词: Li、Sc、Ga 和 REE; 地球化学; 铝土矿; 大田; 伴生元素

中图分类号: P579; P595

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2021.41.099

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

The distribution characteristics of associated elements in bauxite ores and bauxite-bearing rocks of the Datian bauxite deposit in the eastern Guizhou, China

CHEN Jian¹, XIANG Zhen-zhong^{2,3}, WAN Bin^{1*}, WU Long¹, WAN Jiang¹, WU Tao^{2,3}, ZHOU En-ze¹,
ZHAO Long-qiao¹, YANG Ru-chun¹, GU Jing²

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

Abstract: Based on geochemical analysis of samples of the bauxite ores and wall-rocks from drill cores of the Datian bauxite deposit, in this study, we have explored the enrichment and distribution characteristics of Li, Sc, Ga, and rare earth elements (REE). The bauxite orebodies occurred in the Permian Liangshan Formation (Fm.), with a certain enrichment of Li and Ga in the ore-bearing rock series. Li is mainly enriched in clay minerals with relatively low Al concentration. Ga was not enriched in the earthy bauxite with relatively high Al content, though Ga contents are certainly correlated with Al contents in bauxite ores and bauxite-bearing rocks in the profile of the deposit, and Ga was mainly enriched in the lower part of the clastic bauxite layer. It is inferred that the Ga distribution was influenced by the evolution of bauxite source rocks and was migrated and enriched with other Al-bearing minerals down to the lower part. Sc mainly existed in the form of ion-adsorption, followed by the isomorphism. The left-inclined REE distribution patterns of bauxite ores suggest that

收稿日期: 2021-04-19

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

* 通讯作者, E-mail: 412539136@qq.com

the bauxite ore-bearing rock series experienced a certain fractionation between the light rare earth elements (LREE) and heavy rare earth elements (HREE) in the weathering and leaching processes of bauxite source rocks. Although the desilication was not developed, the de-iron activity resulted in the downward migration of Fe and REE of the bauxite-bearing rocks series to the bottom of the bauxite layer for the extreme enrichment of Fe and REE.

Keywords: Li, Sc, Ga and REE; geochemistry; bauxite; Datian; associated elements

Li、Sc、Ga、稀土元素(REE)等元素属于关键矿产资源,因其独特的物理化学性质在国防、航空和通信等高科技领域应用广泛^[1],全球需求日趋增加。贵州省是我国重要铝土矿资源基地之一,全省提交的铝资源量高居全国第2位,成为我国铝土矿资源研究、开发和利用的重要地区^[2-3]。越来越多的研究表明,上述关键性金属在全球铝土矿中均不同程度富集,因此,铝土矿及其矿渣(赤泥)中伴生关键金属的开采和回收利用已成为近年学界研究热点之一^[4-6]。大田铝土矿床是近年贵州省黄平—凯里地区新发现的大型铝土矿床,其相关地质地球化学研究程度很低,仅有的研究是关于大田矿床相邻的苦李井矿床的地球化学特征方面,以此探讨苦李井矿床物源以及沉积环境^[7];而张正伟等^[8]则以苦李井矿床为代表,讨论了黔东南铝土矿的“煤-铝-铁”结构以及矿床成矿环境和成矿过程。我们详勘结果表明,截止2019年,大田矿床已探明的铝土矿矿石量近1000万吨,其中伴生元素镓金属量约283吨,表明该矿床伴生元素Ga具有很大的综合利用价值。本文通过对大田铝土矿床钻孔含矿岩系中矿石与围岩样品进行系统采集,通过相关分析测试,总结含矿岩系地质地球化学特征,以认识其中的Li、Sc、Ga和REE等关键元素在矿床中的分布规律,从而为该区铝土矿资源中伴生元素综合利用提供依据。

1 矿床地质概况

贵州省东南部的凯里—黄平—瓮安—福泉铝土矿田,大地构造位置位于扬子地台南部的被动边缘褶冲带。区域内出露地层包括寒武系、奥陶系、志留系、泥盆系和二叠系地层(图1)。研究区处于区域性的黄平断层和陕班深大断层之间。区

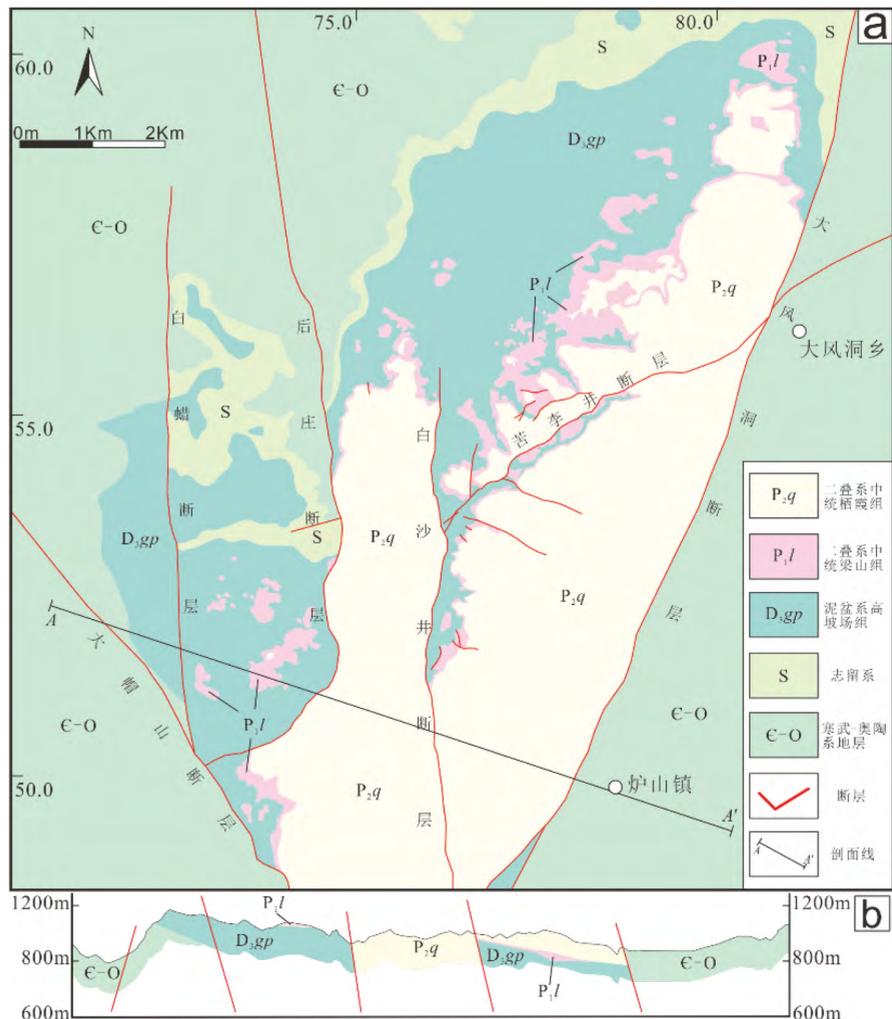


图1 a. 贵州省大田铝土矿床地质简图; b. 大田矿区 A—A'剖面图(修改自《贵州省凯里市大田铝土矿详查报告》^[9])

Fig. 1. a. A geologic sketch map for the Datian bauxite deposit in Guizhou Province; b. The A-A' profile for the Datian deposit.

域内断层构造形迹为 NE、NNE、NW、EW、SN 向等, 其中以 NE、NNE 向最为发育, 如 NE 向苦李井逆断层和 NNE 向大风洞逆断层。区内褶皱属黄平复式向斜南段, 次级褶皱如鱼洞向斜和苦李井单斜, 主要控制着区内铝土矿含矿层的分布和产出。其中, 鱼洞向斜属于缓倾斜宽缓向斜, 两翼倾角约 5°~10°, 核部为二叠系中统栖霞组 (P_{2q}), 向两翼依次为二叠系下统梁山组 (P_{1l})、泥盆系上统高坡场组 (D_{3gp}) 及志留系翁项群 (S_{2-3wx})。苦李井单斜位于鱼洞向斜以西, 走向约 20°, 倾角平缓, 东西两侧均被断层错断, 故地层出露不完整, 南西端交切于陕班断层, 北东端昂起, 梁山组 (P_{1l}) 的含矿岩系大部分被剥蚀。

大田铝土矿床位于凯里市炉山镇大风洞乡 (图 1), 整体被大风洞断层和后庄断层所夹持, 由于断裂破坏, 矿区形成单斜构造。区内地层走向 NE, 倾角一般 3°~15°。矿区内断裂构造较为发育, 包括 NE、NNE、NS、NW 及 EW 向等 5 组断裂, 其中以 NE、NNE 和 NS 向断裂规模较大。区内主要出露地层由老至新依次为: 奥陶系下统桐梓组 (O_{1t}) 白云岩、红花园组 (O_{1h}) 生物碎屑灰岩和大湾组 (O_{1d}) 生物碎屑灰岩夹页岩; 志留系中上统翁项群 (S_{2-3wx}) 碎屑岩夹碳酸盐岩; 泥盆系上统高坡场组 (D_{3gp}) 具古岩溶特征的灰岩; 二叠系下统梁山组 (P_{1l}) 煤层-铝土岩-铁层以及栖霞组 (P_{2q}) 泥灰岩。

该矿床含矿岩系为二叠系下统梁山组 (P_{2l}), 总厚度 0~44.15 m, 可分为铝质岩(矿)层和铁质岩层, 主要由一套含铁铝土页岩、含菱铁矿页岩、铝土矿、铝质岩、铝质泥(页)岩和石英砂岩组成。

该岩系与下伏泥盆系上统高坡场组 (D_{3gp}) 灰岩呈假整合接触, 厚度及岩系组成变化多样, 其厚度严格受高坡场组 (D_{3gp}) 古溶蚀地貌控制。含铝岩系与含铁岩系之间没有明显界线, 岩性由下到上依次为菱铁矿层→含铁铝土质黏土岩→铝土质黏土岩→致密状铝土岩→铝土矿→铝质黏土岩、石英砂岩。矿床中含矿岩系顶板为含煤岩系的炭质页岩, 底板为含铁岩系的杂色、紫红色铝土页岩或菱铁矿层, 厚度 0~25 m, 变化较大。铝土矿赋存于含铝岩系中, 其矿层上部常有铝土页岩和黏土岩层, 而下部主要为铝土页岩和铝土岩, 随着深度增加, 其中铝土页岩和铝土岩铁质含量呈逐渐增高趋势, 局部含较多的结核状菱铁矿, 构成含铁岩系 (图 2)。

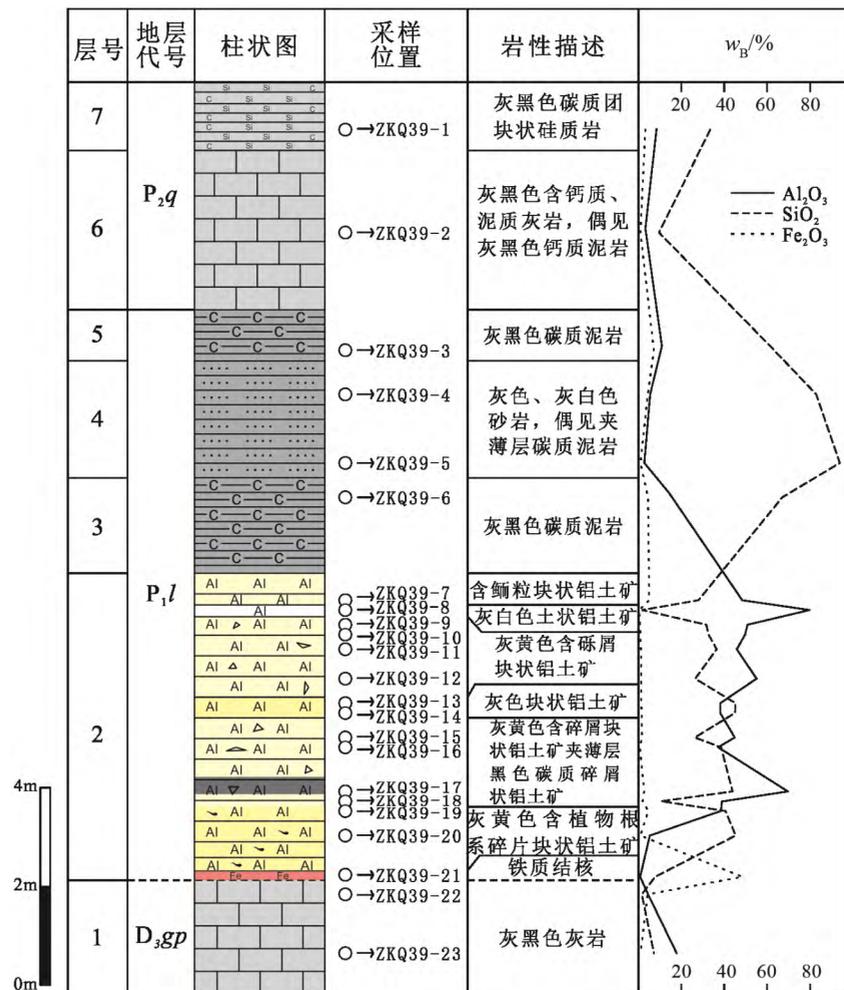


图 2 大田铝土矿床 ZKQ39-1 钻孔柱状图

Fig. 2. The lithological column for ZKQ39-1 drill hole from the Datian deposit.

铝土矿矿体在空间形态上通常以似层状、透镜状沿层产出,在平面上呈现为长条状或不规则状顺层产出,矿体厚度一般在 1.50~4.75 m 之间,平均厚度为 2.59 m。矿石中矿物组合以一水硬铝石和高岭石为主,含少量褐铁矿、赤铁矿、锐钛铁矿、电气石、锆石、重矿物、石英和水云母等矿物。矿石构造包括致密块状、碎屑状、土状和豆鲕状等(图 3)。

2 样品采集及分析方法

对大田矿床大风洞矿段的 ZKQ39-1 钻孔岩芯自上到下进行了系统的采样,采集铝土矿(岩)及其上下围岩 23 件样品,并在矿区附近的剖面采集了志留系中上统翁项群($S_{2-3}wx$)地层样品 2 件,共计 25 件样品,采样位置如图 2 所示。样品在玛瑙研钵中磨碎至 200 目,用以后续测试。岩(矿)石的主、微量元素含量测试工作皆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。其中,全岩主量元素测试采用的是 XRF 分析法,样品粉末在 DY501 型电热熔融设备上制备成玻璃片,再采用 X 射线荧光光谱仪(型号:ARL Perform'X 4200X)进行测定,测试精度优于 3%;微量元素用 ICP-MS 测定,样品粉末在 Teflon 坩埚中高压消解溶样,并通过 PlasmaQuant MS Elite 型等离子体质谱仪测试完成,测试精度优于 10%。详细测试结果见表 1,详细测试步骤见参考文献^[10]。

3 测试结果

3.1 主量元素特征

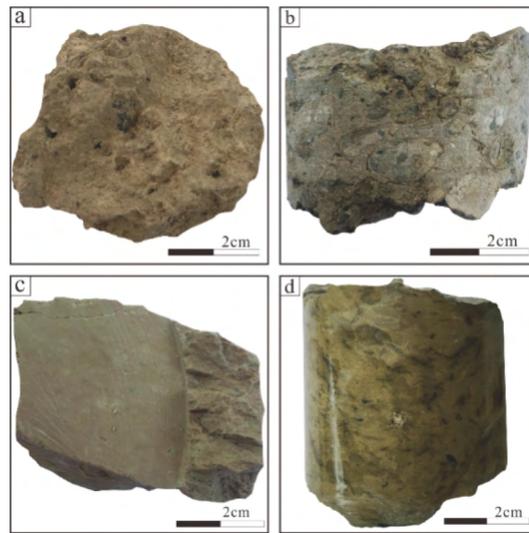
分析结果(表 1)表明,二叠系下统梁山组(P_2l)中铝土矿(岩)(样品 ZKQ39-7~ZKQ39-20)主要化学成分为 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 以及烧失量(LOI),其中 $w(Al_2O_3)$ 、 $w(SiO_2)$ 、 $w(Fe_2O_3)$ 和 $w(TiO_2)$ 分别在 38.1%~79.8% (平均 50.2%)、0.75%~44.8% (平均 30.42%)、0.47%~5.08% (平均 1.81%) 和为 1.36%~3.63% (平均 2.23%) 之间。

梁山组(P_2l)中铝土矿层上覆的碳质泥岩、砂岩的主要成分为 SiO_2 (62.8%~93.8%, 平均值 76.5%), 其次为 Al_2O_3 (2.73%~14.3%, 平均值 8.36%) 和 Fe_2O_3 (0.94%~7.27%, 平均值 4.29%)。而二叠系中统栖霞组(P_2q)泥灰岩中 $w(Al_2O_3)$ (平均为 5.79%)、 $w(SiO_2)$ (平均为 20.7%)、 $w(Fe_2O_3)$ (平均为 2.11%) 和 $w(MgO)$ (平均为 1.23%) 含量相对较低,其主要成分以 CaO 为主(平均值为 38.2%)。

此外,矿区铝土矿层下伏泥盆系上统高坡场组(D_3gp) $w(Al_2O_3)$ 、 $w(CaO)$ 和烧失量平均值分别为 2.64%、52.6% 和 36.8%, 而志留系中上统翁项群($S_{2-3}wx$)地层中 $w(Al_2O_3)$ 、 $w(SiO_2)$ 和 $w(Fe_2O_3)$ 平均含量分别为 13.8%、60.2% 和 5.10%。

3.2 Li、Sc、Ga、REE 元素特征

微量元素分析结果(表 1)可以看出,二叠系梁山组(P_2l)中铝土矿上部的碳质泥岩、砂岩中 $w(Li)$ 为 10.1×10^{-6} ~ 69.9×10^{-6} (平均 36.8×10^{-6})、 $w(Sc)$ 为 3.84×10^{-6} ~ 14.5×10^{-6} (平均 8.47×10^{-6})、 $w(Ga)$ 为



a-土状铝土矿; b-碎屑状铝土矿; c-块状铝土矿; d-含碳质条带块状铝土矿

图 3 大田铝土矿床典型矿石照片

Fig. 3. Pictures for typical ores from the Datian bauxite deposit.

表 1 大田铝土矿床主量元素 ($w_B/\%$) 和微量元素 ($w_B/10^{-6}$) 分析结果

Table 1. Analytical results of major and trace elements of ores and rocks from the Datian bauxite deposit

样品	岩性	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	LOI	总计
ZKQ39-1	碳质硅质岩	8.36	32.8	3.26	1.65	28.7	0.07	2.19	0.02	0.02	0.55	6.17	23.0	107
ZKQ39-2	灰黑色灰岩	3.21	8.65	0.96	0.80	47.7	0.06	0.62	0.03	0.03	0.10	1.93	35.4	99.4
ZKQ39-3	灰黑色泥岩	10.9	62.8	7.27	1.04	3.17	0.06	2.03	0.01	0.04	0.76	8.44	9.64	106
ZKQ39-4	灰色砂岩	5.44	82.7	4.42	0.24	0.20	0.06	0.69	0.01	0.03	0.66	6.96	5.87	107
ZKQ39-5		2.73	93.8	0.94	0.08	0.11	0.04	0.21	0.01	0.03	0.35	1.67	1.80	102
ZKQ39-6	灰黑色泥岩	14.3	66.7	4.54	0.73	0.44	0.06	1.72	0.01	0.04	1.47	3.62	10.2	104
ZKQ39-7	块状铝土矿	48.4	27.3	5.08	0.11	0.07	0.06	0.02	0.00	0.06	1.98	8.78	15.7	108
ZKQ39-8	土状铝土矿	79.8	0.75	0.47	0.09	0.06	0.05	0.00	0.00	0.07	3.63	0.22	14.6	99.8
ZKQ39-9	灰黄色块状铝土矿	50.8	31.0	0.72	0.19	0.10	0.05	0.06	0.00	0.06	2.75	0.39	13.9	100
ZKQ39-10		49.7	31.9	0.95	0.11	0.08	0.06	0.03	0.00	0.06	2.49	0.84	14.1	100
ZKQ39-11		45.9	35.8	1.17	0.13	0.11	0.05	0.05	0.00	0.06	2.32	0.99	14.0	101
ZKQ39-12		55.1	25.7	1.34	0.05	0.08	0.05	0.01	0.00	0.06	2.34	1.53	14.3	101
ZKQ39-13	灰色块状铝土矿	38.1	44.7	1.31	0.24	0.20	0.05	0.13	0.00	0.06	1.38	0.26	13.5	99.9
ZKQ39-14		38.1	44.5	1.58	0.23	0.20	0.05	0.08	0.00	0.06	1.36	0.47	13.6	100
ZKQ39-15	灰黄色块状铝土矿	56.1	25.6	1.71	0.09	0.08	0.05	0.03	0.01	0.05	2.11	1.98	14.4	102
ZKQ39-16		44.9	37.9	0.67	0.06	0.08	0.05	0.07	0.00	0.06	1.83	0.42	14.0	99.9
ZKQ39-17	黑碎屑状铝土矿	49.3	26.4	2.72	0.44	0.10	0.05	0.10	0.00	0.06	2.39	0.40	17.9	100
ZKQ39-18	黄色块状铝土矿	69.6	9.67	2.02	0.26	0.09	0.05	0.01	0.00	0.06	2.84	0.38	14.4	99.4
ZKQ39-19	底部含根系碎片铝	38.9	40.0	4.6	0.54	0.09	0.05	0.01	0.00	0.05	2.05	0.31	13.3	99.9
ZKQ39-20	土矿	38.5	44.8	0.98	0.12	0.12	0.05	0.02	0.00	0.05	1.73	0.44	13.8	101
ZKQ39-21	铁质结壳	5.30	6.82	49	1.92	5.74	0.11	0.46	1.30	0.01	0.19	0.32	29.1	100
ZKQ39-22	灰黑色灰岩	0.82	0.62	4.33	0.54	54.8	0.07	0.04	0.14	0.02	0.06	0.32	37.7	99.4
ZKQ39-23		4.46	6.27	1.00	0.43	50.3	0.07	0.53	0.04	0.03	0.18	0.20	35.9	99.5
志留纪地层 3	页岩	17.8	58.7	6.55	2.06	1.99	0.49	6.62	0.04	0.23	0.75	0.00	4.73	99.9
志留纪地层 4		9.75	61.8	3.64	1.49	9.66	0.38	2.92	0.13	0.16	0.51	0.03	9.85	100

样品	Li	Sc	Ga	Zr	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE	δEu	δCe
ZKQ39-1	24.5	7.12	10.2	119	25.2	57.3	6.31	24.5	4.79	0.92	3.88	0.60	3.48	0.68	1.94	0.3	1.98	0.30	18.5	132	0.76	1.07
ZKQ39-2	11.1	2.83	3.66	26.1	6.84	11.6	1.44	5.41	1.16	0.24	1.06	0.17	1.02	0.21	0.62	0.10	0.71	0.11	6.10	30.7	0.76	0.87
ZKQ39-3	50.4	10.5	16.7	672	26.5	65.3	6.30	23.6	4.51	0.81	3.95	0.63	3.84	0.8	2.32	0.36	2.54	0.4	22.0	142	0.68	1.19
ZKQ39-4	17.1	5.42	6.99	934	17.2	34.5	3.49	11.7	2.2	0.42	2.40	0.47	3.32	0.72	2.17	0.36	2.63	0.41	19.8	82.0	0.65	1.05
ZKQ39-5	10.1	3.48	3.29	1087	11.9	25.2	2.83	10.8	2.38	0.43	2.54	0.44	2.98	0.65	1.93	0.31	2.29	0.37	20.1	65.0	0.61	1.03
ZKQ39-6	69.9	14.5	18.2	509	39.3	92.0	8.99	33.5	6.61	1.25	6.05	1.03	6.69	1.38	4.00	0.64	4.24	0.64	36.4	206	0.70	1.16
ZKQ39-7	628	4.98	30.2	1238	1.06	3.08	0.33	1.55	0.60	0.17	1.01	0.22	1.74	0.41	1.22	0.21	1.57	0.23	11.8	13.4	0.77	1.22
ZKQ39-8	4.21	5.26	20.7	2865	1.45	4.35	0.52	2.66	1.15	0.32	2.13	0.48	3.95	0.89	2.62	0.43	3.09	0.44	25.6	24.5	0.72	1.18
ZKQ39-9	556	6.01	20.7	1339	2.42	6.31	0.52	2.11	0.73	0.20	1.15	0.25	2.06	0.47	1.42	0.24	1.86	0.27	13.2	20.0	0.76	1.33
ZKQ39-10	430	5.67	21.8	1392	2.89	7.35	0.58	2.30	0.77	0.20	1.15	0.25	1.99	0.46	1.41	0.24	1.81	0.26	13.0	21.7	0.77	1.34
ZKQ39-11	418	7.55	21.7	1408	4.63	10.5	0.93	3.77	1.08	0.24	1.46	0.33	2.64	0.61	1.86	0.31	2.27	0.34	16.8	31.0	0.67	1.19
ZKQ39-12	267	5.10	26.1	1568	1.82	5.45	0.64	3.12	1.10	0.26	1.39	0.30	2.35	0.52	1.58	0.27	2.03	0.29	13.7	21.1	0.73	1.19
ZKQ39-13	461	4.67	17.9	290	8.91	18.4	1.83	6.36	1.07	0.19	0.78	0.14	0.94	0.21	0.67	0.12	0.91	0.14	4.77	40.7	0.72	1.08
ZKQ39-14	529	4.84	17.3	242	11.1	23.8	2.53	9.32	1.53	0.25	0.96	0.15	0.89	0.19	0.61	0.11	0.83	0.13	3.91	52.4	0.74	1.06
ZKQ39-15	287	5.58	34.1	1167	1.78	4.87	0.67	3.10	1.10	0.25	1.33	0.30	2.36	0.52	1.62	0.28	2.04	0.30	13.3	20.5	0.74	1.06
ZKQ39-16	323	5.16	23.8	1125	4.01	12.8	1.97	9.07	2.46	0.45	1.80	0.30	1.99	0.42	1.28	0.21	1.6	0.24	10.6	38.6	0.76	1.08
ZKQ39-17	234	8.52	41.0	1454	9.10	24.3	3.85	16.4	4.32	0.78	3.52	0.69	4.9	1.04	3.15	0.54	3.88	0.59	24.4	77.1	0.71	0.97
ZKQ39-18	63.9	4.26	50.0	1552	5.16	16.9	3.22	16.3	4.84	0.9	3.80	0.68	4.59	0.97	2.84	0.47	3.37	0.50	23.1	64.5	0.75	0.98
ZKQ39-19	513	7.81	24.7	1353	5.32	10.0	1.45	5.72	1.56	0.36	2.07	0.48	3.84	0.88	2.73	0.47	3.50	0.54	23.8	38.9	0.72	0.85
ZKQ39-20	364	4.50	17.1	1240	1.75	3.21	0.37	1.44	0.47	0.12	0.89	0.22	1.93	0.45	1.37	0.23	1.71	0.25	12.7	14.4	0.68	0.95
ZKQ39-21	37.6	9.60	13.9	33.7	296	531	76.2	344	68.1	13.9	71.2	9.17	46.9	8.84	21.3	2.37	11.8	1.70	354	1502	0.71	0.84
ZKQ39-22	4.05	5.76	1.43	6.86	14.2	21.3	3.41	17.2	4.97	1.28	7.24	1.13	7.01	1.33	3.25	0.44	2.55	0.37	45.8	85.7	0.76	0.72
ZKQ39-23	24.3	4.96	5.42	31.6	11.7	17.0	2.45	9.81	2.08	0.44	2.41	0.34	2.13	0.44	1.14	0.15	0.90	0.13	17.6	51.1	0.70	0.75
志留纪地层 3	20.2	14.3	23.3	198	40.9	77.0	8.91	33.9	6.38	1.21	5.27	0.78	4.48	0.86	2.36	0.33	2.12	0.31	23.8	185	0.74	0.95
志留纪地层 4	28.6	7.88	12.9	278	33.0	66.4	7.98	32.1	6.82	1.28	5.90	0.88	5.20	1.02	2.79	0.41	2.66	0.40	29.4	167	0.71	0.97

注: 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; 详细采样位置见图 2.

$3.29 \times 10^{-6} \sim 18.2 \times 10^{-6}$ (平均 11.3×10^{-6}); 矿岩层中 $w(\text{Li})$ 为 $4.21 \times 10^{-6} \sim 628 \times 10^{-6}$ (平均 362×10^{-6})、 $w(\text{Sc})$ 为 $4.26 \times 10^{-6} \sim 8.52 \times 10^{-6}$ (平均 5.71×10^{-6})、 $w(\text{Ga})$ 为 $17.1 \times 10^{-6} \sim 50.0 \times 10^{-6}$ (平均 26.2×10^{-6})。含矿层下伏 D_3gp 灰岩的 $w(\text{Li})$ 平均为 14.2×10^{-6} 、 $w(\text{Sc})$ 平均为 5.36×10^{-6} 、 $w(\text{Ga})$ 平均为 3.43×10^{-6} ; S_{2-3wx} 地层中 $w(\text{Li})$ 平均 24.4×10^{-6} 、 $w(\text{Sc})$ 平均 11.1×10^{-6} 、 $w(\text{Ga})$ 平均 18.1×10^{-6} 。

稀土元素方面, 相对于平均地壳(图 4), 铝土矿(岩)层显示略微左倾的轻稀土亏损模式, 与 D_3gp 灰岩类似; 其余二叠系梁山组 (P_2l) 中铝土矿上覆碳质泥岩、砂岩、 P_2q 灰岩以及 S_{2-3wx} 地层稀土配分模式均较平坦。它们的稀土元素总量 (ΣREE) 均低于地壳平均值。其中, 含矿层 ΣREE 含量范围在 $13.4 \times 10^{-6} \sim 77.1 \times 10^{-6}$ (平均 34.2×10^{-6}) 之间, 低于矿层上覆的碳质泥岩、砂岩 (平均 124×10^{-6})、 P_2q 灰岩 (平均 81.4×10^{-6}) 以及 S_{2-3wx} 地层 (平均 175×10^{-6}), 与下伏的 D_3gp 灰岩含量接近 (平均 68.4×10^{-6})。所有样品的 δEu 异常都比较接近, 其变化范围介于 $0.61 \sim 0.77$ 之间。而 δCe 异常则出现轻微差异, 矿体上部包括其上覆的 P_2q 较平均地壳均显示弱正异常, 而矿体下部, 包括 D_3gp 以及 S_{2-3wx} 地层均显示出弱负异常。

4 讨 论

在铝土矿形成过程中, 脱硅去铁富铝作用对于矿石中 Al 品位提升至至关重要^[12]。从含矿层中 Al、Fe、Si 的含量, 相关性以及变化趋势来看, 铝土矿(岩)层中 Al_2O_3 与 SiO_2 具有非常好的正相关关系 (相关系数 $r=0.98$), 而 Al_2O_3 与 Fe_2O_3 呈弱正相关关系 (相关系数 $r=0.25$), 暗示大田铝土矿经历了一定程度的脱硅去铁富铝作用。值得注意的是, 该区域上, 该类铝土矿底部广泛存在的铁矿结核层, 李传班等^[13]认为是 Fe 与海水中的 CO_2 在还原环境中结合沉积形成, 张正伟等^[8]则认为是上覆铝土层经过酸性流体风化淋滤后, 溶解的 Fe 元素与底部碳酸盐岩贡献的 CO_3^{2-} 在还原环境下结合形成的。矿层中的其它主要元素如 CaO、 Na_2O 、MgO、 K_2O 、MnO 等含量均不超过 1%, 这反映了铝土矿物源在陆相条件下的风化搬运成岩过程中经历了较强的风化作用。

4.1 Li、Sc 和 Ga

总体而言, 铝土矿(岩)层中的 Li 和 Ga 相对上下地层表现出富集趋势, 但 Sc 无富集特征, 甚至略低于上覆的碳质泥岩。在除去与其他样品差异较大的土状铝土矿样品 (ZKQ39-8) 后, Li 与 Al (相关系数 $r=-0.66$)、Li 与 Ti (相关系数 $r=-0.40$) 均表现出弱的负相关性, 而 Li 与 Si 表现弱正相关 (相关系数 $r=0.60$), 与 Fe (相关系数 $r=0.29$) 无明显相关关系 (图 5)。此外, Ga 与 Al 则有比较明显的正相关性 (相关系数 $r=0.81$), 但 Sc 与 Al 的相关性 (相关系数 $r=0.16$) 也不显著 (图 5)。

前人研究表明, Li 在铝土矿中主要以类质同象^[14]或是离子、层间吸附态^[15]的形式赋存于粘土矿物中 (如高岭石、伊利石、蒙脱石等^[16]), 且含铝矿物中所含的 Li 比较有限^[17]。从本次研究剖面来看 (图 5), 铝含量最高的土状铝土矿样品 (ZKQ39-8) 与其上下的块状铝土矿样品相比, Li 含量相对亏损了 2 个数量级。土状铝土矿在形成过程中, 由于经受更多的表生风化、氧化作用, 发生富铝、去硅去铁作用, 使其矿物成分以含铝矿物为主, 因此流失了大量的高 Li 粘土矿物, 使得土状铝土矿中的 Li 含量相对偏低。

通常认为, Sc 在铝土矿中的赋存状态可能与含铁矿物相关, 部分与其它副矿物 (如锆石) 也存在一定关联^[18-19]。本研究铝土矿(岩)层中 Sc 的平均含量甚至低于地壳平均值 (16×10^{-6})^[11], 与 Al、Si、Fe 等主要元素的相关系数也低于 0.3。此外, 其中 Sc 含量也较上覆的碳质泥岩低, 且在 Zr 含量较高的土状铝土矿中也没有明显变化, 但在含矿岩系底部的铁质结核层中出现富集特征。考虑到矿层中去铁作用较为强烈, 推测 Sc 在本矿床中主要赋存在易被淋滤的含铁矿物内, 或是以离子吸附态存在。大田矿床矿石矿物以一水硬铝石为主, 在源岩脱硅去铁富铝形成铝土矿的过程中, Sc 随着 Fe 的淋滤而

在底部发生富集。另外在含 Zr 含量较高的土状铝土矿中 Sc 并未发生明显富集, 说明与锆石有关的 Sc 可能主要以离子吸附的形式存在, 并未进入到晶格当中。

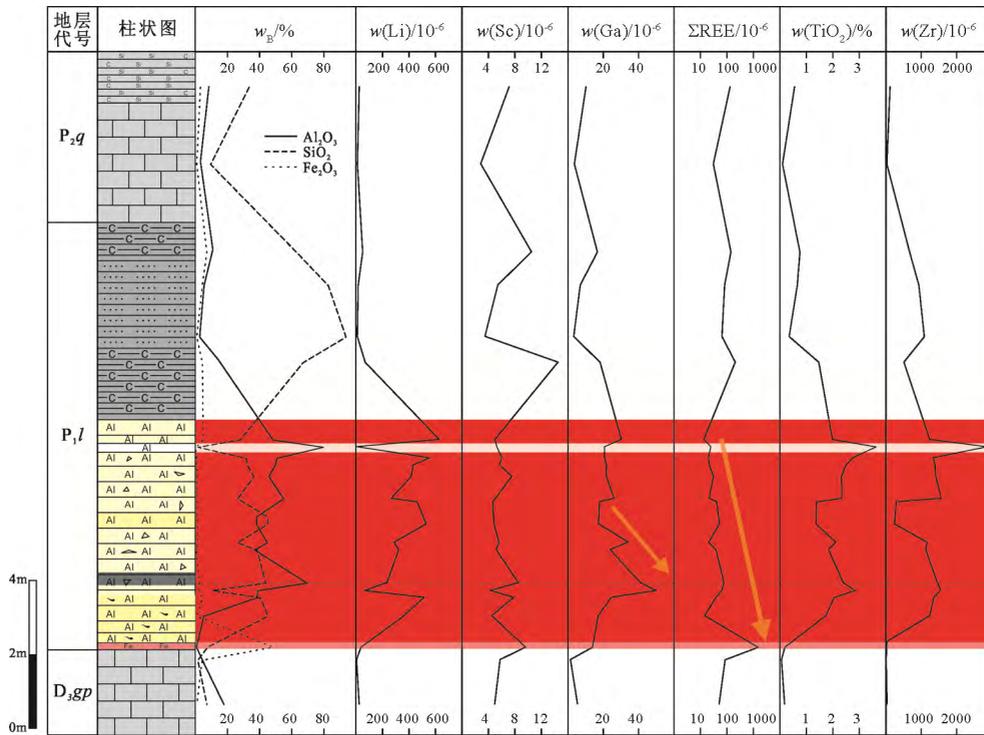
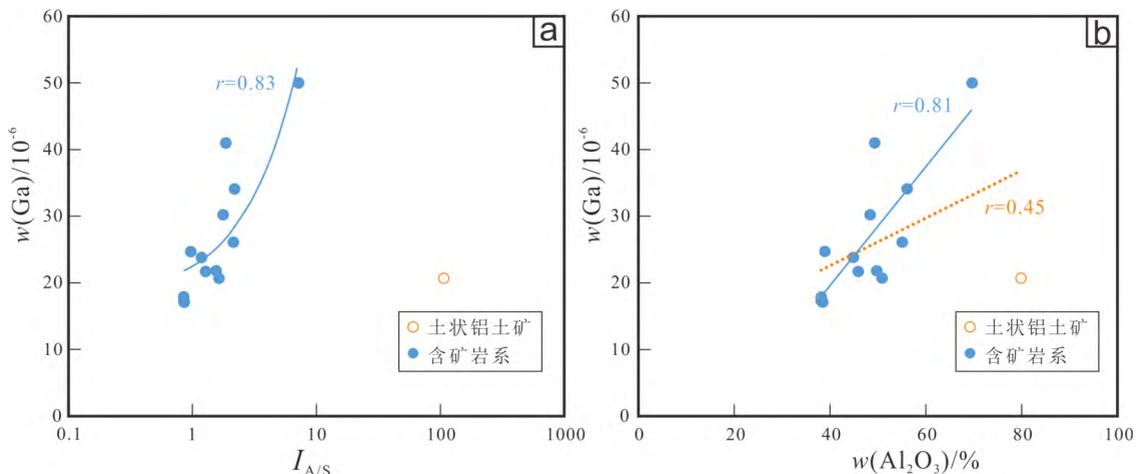


图 5 大田铝土矿 ZKQ39-1 钻孔剖面主量及伴生元素含量变化趋势图

Fig. 5. Variation trends of major and associated elements in samples of the profile from ZKQ39-1 drill hole.

已有的研究表明, Ga 和 Al 的地球化学性质极为相似, 在铝土矿中二者通常以类质同象的方式互相置换^[20-22]。本矿床含矿岩系中的 Ga 含量普遍高于上覆、下伏地层, 其峰值出现在含碎屑块状铝土岩下部(样品 ZKQ39-18), 而在 Al 含量最高的土状铝土矿中, Ga 并没有表现出强烈富集特征。总体上, 含矿岩系剖面中 Ga 与 Al 为弱正相关 ($r=0.45$; 图 6b), Ga 与 Al/Si 比值相关性很差(图 6a)。然而, 去除土状铝土矿样品数据, Ga-Al、Ga-Al/Si 比值则呈现较好正相关关系, 其相关系数分别达到 0.81



虚线为图中所有样品的趋势线

图 6 大田铝土矿床 Ga 与 A/S、Al₂O₃ 相关性图

Fig. 6. Plots of Ga vs. A/S (a) and Ga vs. Al₂O₃ (b) for samples from the Datian bauxite deposit.

和 0.83 (图 6)。可见, 含铝岩系中 Ga 的赋存形式与含铝矿物存在联系, 类质同象是其主要赋存形式, 可能存在少量离子吸附型赋存形式, 但风化较彻底的土状铝土矿中, Ga 已基本流失, 暗示一水铝石并非其主要载体矿物。总体而言, 由含矿岩系中部至下, Ga 富集程度呈逐渐升高趋势。虽然在样品 ZKQ39-17 到达了高 Al 和高 Ga 的特征, 但 Ga 含量的峰值出现在该样品下伏的含碎屑块状铝土矿最底部样品中 (ZKQ39-18)。考虑到更下部的铝土岩层含碳质条带较多, Ga 富集峰值层位可能与底部含铁矿层一样处于较还原的环境。此外, 图 5 也可以看出 Ga 在铝土矿剖面上存在向下富集的特征, 可能是由于受到淋滤作用向下运移的影响。在矿源岩沉积后的风化淋滤过程中, 以类质同象形式赋存在除一水铝石之外的含 Al 矿物中的 Ga 受到淋滤作用影响, 随着矿物一起向剖面下部迁移, 由于底部含碳质条带铝土岩依旧保留还原的特征, 矿物被阻挡在氧化还原界面之上的层位, 最终导致 Ga 在含碎屑块状铝土岩下部富集。

4.2 稀土元素

由稀土配分模式图 (图 4) 可知, 含矿岩系稀土配分模式为左倾的轻稀土亏损型, 而上下地层的稀土配分模式都较为平缓, 且翁项群 (S_{2-3wx}) 中的 REE 略高于高坡场组 (D_{3gp}) 灰岩。含矿岩系亏损轻稀土, 张正伟等^[8]认为富重稀土是成矿过程中原岩经过风化剥蚀作用, 重稀土被优先迁移并向下运移聚集后造成。但张莉等^[23]对碳酸盐岩风化壳中稀土元素迁移率计算显示轻稀土比重稀土的淋滤程度大。考虑到矿层中 REE 相较于覆栖霞组 (P_2q)、赋矿的梁山组 (P_1l)、以及下伏的高坡场组 (D_{3gp})、志留系翁项群地层 (S_{2-3wx}) 等都未显示出富集特征, 且与剖面下伏含铁层紧挨高坡场组 (D_{3gp}) 的 ZKQ39-22 样品也显示出轻稀土亏损的特征 (相比同层位的 ZKQ39-23 具有相同的重稀土配分形式, 但轻稀土明显亏损, 图 4)。本研究认为含矿层左倾的稀土配分模式可能是由于后期铝土矿化作用的影响, 使得轻、重稀土发生一定程度的分馏。

本矿床含矿岩系中 ΣREE 与 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、Li、Sc 等均无相关性, 仅与 Ga 呈弱正相关性 ($r=0.55$), 在含矿层位中呈现从上到下逐渐富集的趋势。由于 REE^{3+} 与 Al^{3+} 的地球化学特征相似, 因此一些学者认为其可以以类质同象的形式替代一水铝石中的 Al^[24], 但本矿床中的土状铝土矿样品无 REE 富集特征, 故推测研究剖面中 REE 的赋存状态可能与一水铝石的关系不大。此外, 矿床中 REE 是否组成了如氟碳铈矿、方铈矿、磷稀土矿等的独立矿物^[25-26]尚缺少实际证据, 仍需进一步的研究。本研究表明, 含矿岩系 ΣREE 含量最高的是含矿层底部的铁矿层, 约为铝土矿层的 50 倍, 与其地球化学行为类似的 Y 富集程度也在 14~90 倍。黄苑龄等^[27]对黔北务正道铝土矿中稀土元素的赋存状态研究显示, 以矿物相形式存在的稀土元素, 除硅酸盐矿物外在铁矿物中富集明显。因此本剖面上的铁矿层可能就是上层稀土元素淋滤迁移富集的层位。在矿源岩脱硅去铁过程中, Fe 向下迁移, REE 与之一起运移, 最终在含底部铁矿层中富集。

此外, Ce 异常也在含碎屑块状铝土矿底部 (ZKQ39-17) 开始变化, 该样品上部的地层中 Ce 为正异常, 但从 ZKQ39-17 开始往下变为负异常。Ce 通常用来指示氧化还原环境^[28-29], 因此说明该矿床的沉积环境从底部的弱还原环境向氧化环境转变, 或是由于后期的风化条件存在的差异, 使得剖面的氧化还原条件从该处开始变化, 这与前文中 Ga 在剖面上的变化也能相互印证。含矿岩系包括上下地层中的 Eu 异常较为稳定, 一般认为 Eu 异常会继承源岩的特征^[30], 因此本区域沉积物的物源应该比较稳定, 而铝土矿的成矿物质来源很可能也来自于下伏的 D_{3gp} 或 S_{2-3wx} , 考虑到 S_{2-3wx} 中 Al、Li、Sc、Ga、REE 等元素均明显高于 D_{3gp} , 因此认为 S_{2-3wx} 更有可能为铝土矿提供成矿物质来源。

5 结 论

1) 贵州凯里—黄平地区大田铝土矿矿床含矿岩系中 Li、Sc、和 Ga 等稀散元素相对较富集。其中, Li 可能主要富集在铝含量较少的黏土矿物中, Sc 在本矿床中可能主要以离子赋存的方式存在, 类质同

象的形式较少。Ga 应主要以 Al 的类质同象形式赋存在含 Al 矿物中, 离子吸附形式次之, 源岩沉积后期的风化改造再富集作用对 Ga 的富集有着一定程度的影响, 但一水铝石中应不存在类质同象的 Ga, 导致 Ga 在土状铝土矿中并不富集, 而是随其他矿物一起迁移到下部的氧化还原界面之上的层位沉淀, 导致在含碎屑块状铝土岩下部富集。

2) 含矿岩系在铝土矿化作用过程中轻、重稀土发生了一定程度的分馏, 造成含矿岩系具左倾的稀土元素配分模式。源岩仅经历了脱铁作用, 剖面中的 Si 含量不高, 说明该剖面铝土岩矿化并不完全, 造成其 REE 含量未发生富集, 且由于部分淋滤作用的影响, 原本存在于含矿岩系中的 REE 迁移到其底部的铁矿层中, 出现铁矿层中 REE 的异常富集。

参 考 文 献:

- [1] 韩杰华, 高贵超. 强化金属镓生产提高企业综合经济效益[J]. 轻金属, 1999(8):12-14.
- [2] 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.
- [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] 张青伟, 缪秉魁, 王登红, 等. 桂西铝土矿中伴生元素研究现状[J]. 矿物学报, 2011, 31(S1): 917-918.
- [5] 肖金凯, 雷剑泉, 夏祥. 黔中铝土矿及其赤泥中钪的某些特征[J]. 矿物学报, 1994, 14(4): 388-393.
- [6] Ling K Y, Tang H S, Zhang Z W, et al. Host minerals of Li-Ga-V-rare earth elements in Carboniferous karstic bauxites in southwest China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2020, 119: 103325.
- [7] 李玉娇, 张正伟, 周灵洁, 等. 贵州省苦李井铝土矿地球化学特征及成因探讨[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2013, 32(5):558-566.
- [8] 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.
- [9] 舒易洪, 候亚华, 杨智勇, 等. 贵州省凯里市大田铝土矿详查报告[R]. 贵州省有色金属和核工业地质勘查局六总队, 2019: 1-154.
- [10] Qi L, Gregoire D C. Determination of trace elements in twenty-six Chinese geochemistry reference materials by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*: 2000, 24(1): 51-63.
- [11] Wedepohl K H. The composition of the continental crust[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(7): 1217-1232.
- [12] 黄智龙, 金中国, 向贤礼, 等. 黔北务正道铝土矿成矿理论与预测[M]. 北京: 科学出版社, 2014.
- [13] 李传班, 储潇妹, 刘幼平, 等. 黔东南地区中二叠统梁山组沉积相特征及其控矿作用[J]. 矿产勘查, 2013, 4(4): 435-440.
- [14] 任方涛, 张杰. 黔中地区铝质岩中锂的化学分离富集研究[J]. 无机盐工业, 2013, 45(3): 19-21.
- [15] 吴林, 张杰, 王建蕊, 等. 铝质岩中锂的浸出富集实验研究[J]. 无机盐工业, 2016, 48(5): 24-26.
- [16] Mongelli G, Buccione R, Gueguen E, et al. Geochemistry of the apulian allochthonous karst bauxite, Southern Italy: Distribution of critical elements and constraints on Late Cretaceous Peri-Tethyan palaeogeography[J]. *Ore Geology Reviews*, 2016, 77: 146-259.
- [17] 钟海仁. 重庆南川铝土矿沉积物源及含矿岩系伴生锂赋存状态和富集机理研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2020.
- [18] 李沛刚, 王登红, 雷志远, 等. 贵州大竹园大型铝土矿稀土元素地球化学特征及其意义[J]. 地球科学与环境学报, 2012, 34(2): 31-40.
- [19] 金中国, 周家喜, 黄智龙, 等. 黔北务-正道地区典型铝土矿床伴生有益元素锂、镓和钪分布规律[J]. 中国地质, 2015, 42(6): 1910-1918.
- [20] 陈阳, 程军, 任世聪, 等. 渝南大佛岩铝土矿伴生镓的分布规律研究[J]. 稀有金属, 2013, 37(1): 140-148.
- [21] 樊钰超, 齐永安. 禹州地区本溪组铝土矿中镓的分布及控制因素[J]. 矿业研究与开发, 2017, 37(4): 103-108.
- [22] 叶霖, 潘自平, 程增涛. 贵州修文小山坝铝土矿中镓等伴生元素分布规律研究[J]. 矿物学报, 2008, 28(2): 105-111.
- [23] 张莉, 季宏兵, 高杰, 等. 贵州碳酸盐岩风化壳主元素、微量元素及稀土元素的地球化学特征[J]. 地球化学, 2015, 44(4): 323-336.
- [24] 叶彤, 谷静, 王甘露, 等. 铝土矿中伴生三稀元素研究进展[J/OL]. 矿物学报, <https://doi.org/10.16461/j.cnki.1000-4734.2021.41.065>, 2021-01-18.
- [25] Liu A X, Wang A Q, Zhang B Q, et al. Genesis of REE minerals in the karstic bauxite in western Guangxi, China, and its constraints on the deposit formation conditions[J]. *Ore Geology Reviews*, 2016, 75:100-115.
- [26] 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: 265-282.
- [27] 黄苑龄, 谷静, 张杰, 等. 黔北务-正道铝土矿中稀土元素赋存状态[J/OL]. 矿物学报, <https://doi.org/10.16461/j.cnki.1000-4734.2021.41.073>, 2021-04-14.
- [28] 张宏飞, 高山. 地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 2012: 130-140.
- [29] Braun J J, Pagel M, Muller J P. Cerium anomalies in lateritic profiles[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54(3): 781-795.
- [30] 王中刚, 于学元, 赵振华, 等. 稀土元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1989: 247-276.