

文章编号: 1000-4734(2021)04-0427-12

黔北旦坪铝土矿床含矿岩系伴生元素富集规律

李海兰^{1,2,3}, 范宏鹏², 张杰^{1*}, 张玉松¹, 黄智龙^{2*}

(1. 贵州大学 资源与环境工程学院, 贵州 贵阳 550025; 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. 攀枝花学院, 四川 攀枝花 617000)

摘要: 黔北务正道地区铝土矿床(点)广布, 许多矿床含矿岩系伴生多种关键金属元素, 具有较高的综合利用潜力, 旦坪铝土矿床是近年在该区新模向斜内新发现的大型矿床。本文在对该矿床典型含矿岩系剖面地质特征和矿物组合研究基础上, 通过不同位置铝土岩和不同类型矿石的主量、微量和稀土元素含量分析, 初步查明了该矿床中伴生元素的分布特征和富集规律。研究结果表明, 矿区含矿岩系中多种关键金属元素不同程度富集, 不同位置铝土岩和不同类型矿石中富集元素的种类及富集程度存在较明显差异, 其与铝土矿化过程出现的矿物组合及含量密切相关。总体而言, 本区铝土矿床中 Li、Sc、Ga 具有较大潜在综合利用价值, 其中 Li 主要富集于含矿岩系中上部, 而 Sc 和 Ga 富集于含矿岩系中下部。此外, 含矿岩系下伏志留统韩家店组砂页岩经历了相对较弱的脱硅、富铝和富铁作用, 其中许多微量元素也有不同程度富集, 如 REE 元素, 但其机理尚有待深入研究。

关键词: 旦坪铝土矿床; 含矿岩系; 伴生元素; 富集规律; 黔北地区

中图分类号: P618.45

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2021.41.052

第一作者: 李海兰, 女, 1986 年生, 博士研究生, 主要从事工艺矿物学及资源高效清洁利用研究. E-mail: pdjxppt@qq.com

Enrichment of associated elements in ore-bearing rock series from the Danping bauxite deposit, northern Guizhou, China

LI Hai-lan^{1,2,3}, FAN Hong-peng², ZHANG Jie^{1*}, ZHANG Yu-song¹, HUANG Zhi-long^{2*}

(1. College of Resource and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 3. Panzhihua University, Panzhihua 617000, China)

Abstract: Bauxite deposits (occurrences) are widely distributed in the Wuchuan-Zhengan-Doazhen area in the Northern Guizhou. Their ore-bearing rock series contain various kinds of associated critical metal elements with relatively high comprehensive utilization value. The Danping bauxite deposit is a large-scale one discovered in the Xinmo Syncline in recent years. In this paper, based on the study of geological characteristics and mineral assemblages of typical ore-bearing rock series in the Danping deposit, the contents of major, trace and rare earth elements in various types of ores and bauxite-bearing rocks in different locations have been determined, and the distribution characteristics and enrichment regularity of associated elements of the deposit have preliminarily been found out. The results show that many critical metal elements are enriched in different degrees in the bauxite-bearing rock series of the deposit. There are obvious variances in terms of the types of enriched elements and degrees of elemental enrichment in bauxite-bearing rocks of different locations and different types of bauxite ores. This is closely related to the assemblages and contents of minerals in the bauxite mineralization process. Generally, Li, Sc and Ga in bauxite deposits in this area have relatively great potential value for the comprehensive utilization. Especially, Li is significantly concentrated in the middle-upper layers of the

收稿日期: 2020-09-01

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

* 通讯作者, E-mail: jzhang@gzu.edu.cn (张杰); huangzhilong@vip.gyig.ac.cn (黄智龙)

ore-bearing rock series, while Sc and Ga are enriched in the middle-lower layers of the ore-bearing rock series. In addition, the sandy shale of the Lower Silurian Hanjiadian Formation underlying the ore-bearing rock series had experienced relatively weak desilication, but weak aluminum and iron enrichment. Many trace elements, such as REE, are also enriched in various degrees in the sandy shale of the Hanjiadian Formation but their enrichment mechanisms remain to be further studied.

Keywords: Danping bauxite deposit; Ore-bearing rock series; Associated elements; Enrichment regularity; Northern Guizhou

贵州铝土矿资源丰富,集中分布于黔中与黔北成矿带^[1],这些铝土矿床中常伴生一些对高科技领域至关重要的关键金属元素,其中部分元素的含量已经达到综合利用的标准^[2-4]。前人对黔北地区铝土矿微量元素分布特征^[5-6]、富集机理^[7-9]及地质成因^[10-12]等做了大量的工作,取得了丰硕成果。关于黔北地区铝土矿伴生元素研究相对薄弱,特别是含矿岩系中伴生元素种类、分布及富集规律等^[7,13-15]。正安县巨坪铝土矿是近年在该区新模向斜内发现的大型铝土矿床(图1),本文在详细研究该矿床典型含矿岩系剖面地质特征和矿物组合基础上,通过含矿岩系的主量、微量和稀土元素分析,拟查明其中伴生元素的分布特征和富集规律,以期为其资源综合利用提供科学依据。

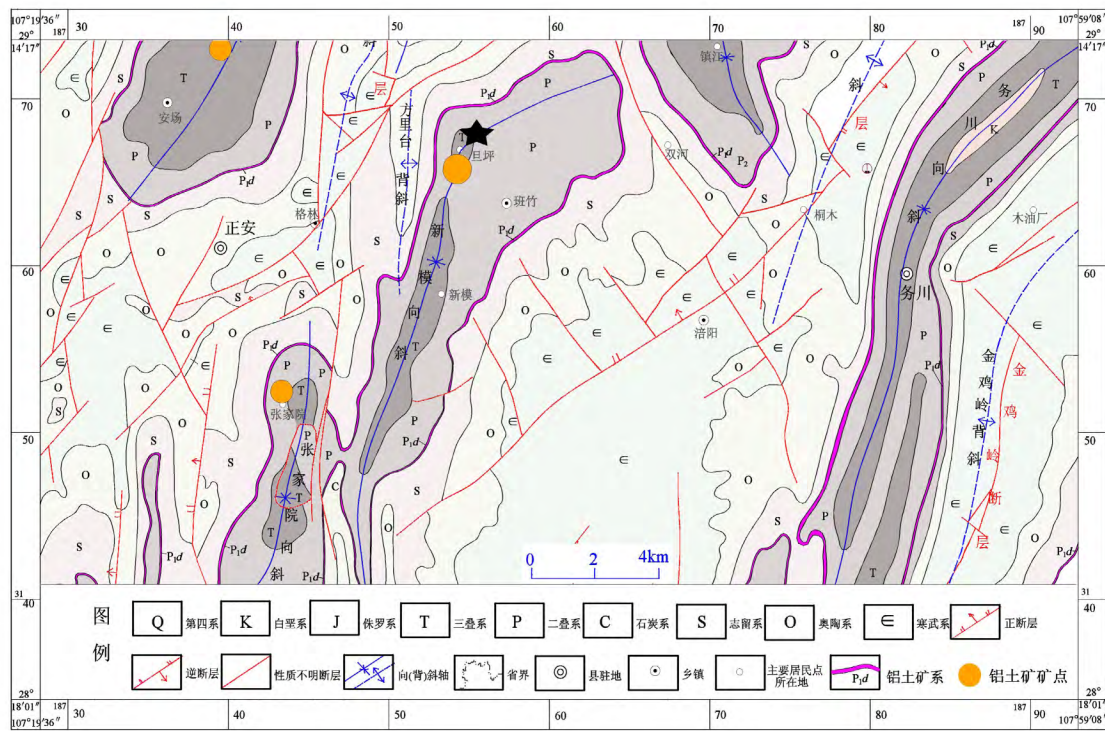


图1 黔北务正道地区南部地质简图(底图据文献[16]修编,星号所示为取样点位置)

Fig. 1. Geological sketch map for the southern Wuchuan-Zhengan-Daozhen area in the northern Guizhou, China.

1 矿床地质概况

黔北务正道铝土矿是渝南—黔中铝土矿成矿带的重要组成部分,其大地构造位置属于扬子地块黔北台隆遵义断拱凤冈北北东向构造变形区内。区域内地层发育较为齐全,除缺失志留系中上统和泥盆系一下石炭统外,从古生界寒武系中上统娄山关群到新生界白垩系均有不同程度发育。区内主构造线方向自南西部的NE向、至北东部逐步扭转成NNE-SN向,背斜、向斜构造相间发育,表现为背斜宽缓、向斜紧密的“隔槽式”褶皱。该区铝土矿的形成和分布明显受向斜构造控制,所有铝土矿床(点)均出露于向斜内(图1)。

旦坪铝土矿是近年在黔北务正道地区新模向斜内发现的大型铝土矿(图 1), 估计资源量 2228.91 万 t, Al_2O_3 品位为 45.83%~70.82%^[16]。矿区除缺失志留系中上统、泥盆系和石炭系外, 从下志留统韩家店组(S_{1hj})到下三叠统茅草铺组(T_{1m})均有不同程度的发育(图 2A); 构造相对简单, 主体构造为两翼不对称、轴面向西侧伏、总体向南倾伏的新模向斜(图 2A)。区内含矿岩系为下二叠统大竹园组(P_{1d}), 围绕新模向斜分布(图 2A), 总长近 120 km, 矿权区范围长约 40 km、厚 3.0~10 m。上部黄褐色含硅质、炭质粘土岩, 厚 0.0~1.0 m; 中部为铝土矿层, 由浅灰-深色铝土矿和铝土岩组成, 厚 1.0~8.0 m; 下部为深灰色铝土岩和含铁质粘土岩, 厚 0.5~2.5 m; 总的变化趋势: 下部铁质、硅质较高, 向上则炭质逐渐增加。与上覆和下伏地层均为假整合接触, 上覆地层为中二叠统梁山组(P_{2l})炭质页岩; 下伏地层主要为中下统韩家店组(S_{1-2hj})紫红色砂页岩, 局部为薄层(小于 5 m)的上石炭统黄龙组(C_{2h})生物碎屑灰岩。

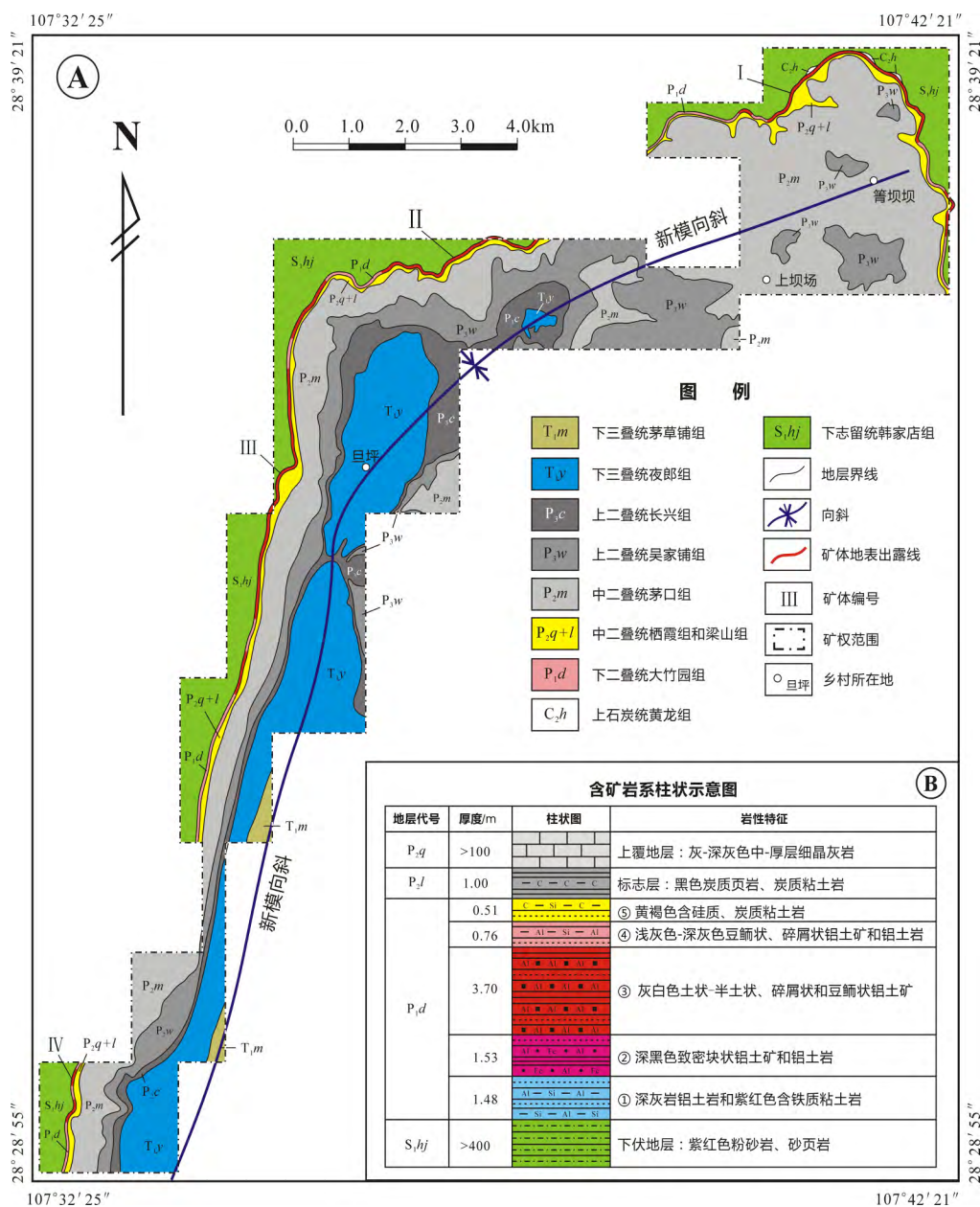


图 2 A. 黔北旦坪铝土矿地质图(据文献[16]修改); B. 含矿岩系柱状示意图(本次工作实测)

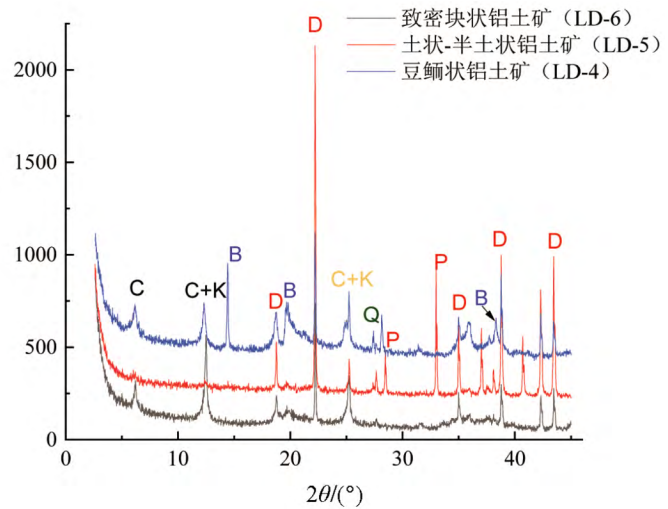
Fig. 2. Geological map for the Danping bauxite deposit in the northern Guizhou (A) and stratigraphic column of ore-bearing rock series (B).

图 2B 为本次工作实测的旦坪铝土矿某含矿岩系剖面, 总厚 7.98 m。自下而上划分出 5 层, 其中第③分层为主要含矿层, 平均厚度 3.70 m; ②和④分层为次要含矿层, 平均厚度分别为 1.53 m 和 0.76 m; ①和⑤分层为粘土岩层, 平均厚度分别为 1.48 m 和 0.51 m。其中, 含矿层主要由铝土矿组成, 矿石中的铝矿物占 38.6%~57.3%, 绝大部分为一水硬铝石, 少量一水软铝石(图 3), 偶见三水铝石和胶铝石; 粘土矿物 14.6%~60.8%, 以高岭石和绿泥石为主(图 3), 其次为伊利石和蒙脱石; 其他矿物以石英、长石、方解石、锐钛矿、褐铁矿、黄铁矿、金红石和锆石等为主。铝土岩中粘土矿物占 68.0%~85.3%, 主要由高岭石、绿泥石和伊利石组成, 含少量一水硬铝石、赤铁矿、针铁矿和方解石等。

矿床中铝土矿石根据结构构造可大致分为土状一半土状、碎屑状、豆鲕状和致密块状等 4 种矿石类型。其中, 土状一半土状矿石(图 4a), 灰白—浅黄色, 土状一半土状构造, 质地疏松, 一般位于含矿层上部近地表氧化带, 是矿区质量最好的铝土矿石。碎屑状矿石(图 4b): 深灰—褐黄色, 具隐晶状、团块状结构, 角砾状、块状构造, 分布于含矿层各个部位, 其中的碎屑呈次棱角—半浑圆状, 碎屑粒径大小悬殊, 以砂屑为主。豆鲕状矿石(图 4c): 深灰—褐红色, 具豆粒(粒径大于 2 mm)和鲕粒(粒径小于 2 mm)结构, 块状构造, 主要分布于矿层顶部, 矿石质量较差。致密块状矿石(图 4d): 深灰—褐色, 致密坚硬, 具粒屑、微晶、隐晶质结构, 块状构造, 主要位于矿层底部, 矿石质量较差。

2 地球化学特征

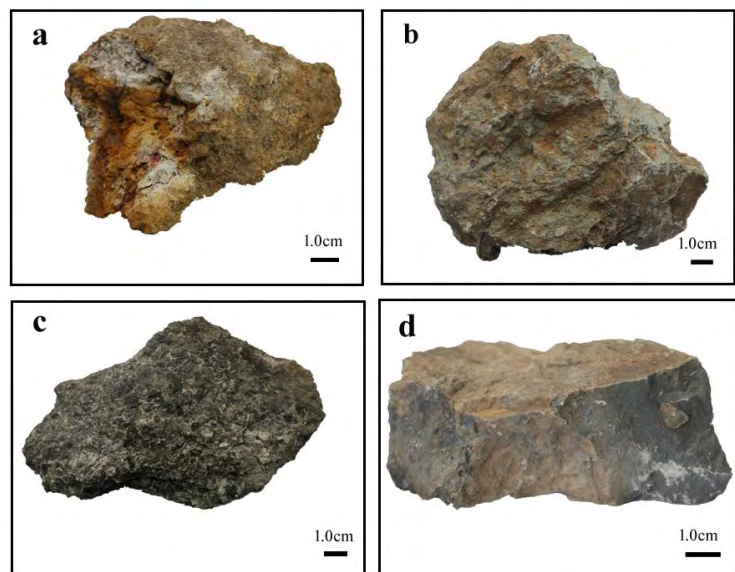
对旦坪铝土矿含矿岩系各分层及上覆地层、标志层和下伏地层(图 2B)共 8 件样品进行主量元素、微量元素和稀土元素分析。主量元素分析采用硼酸锂-硝酸锂熔融, XRF 定量分析(仪器型号: PANalytical MagiX PW2424); 微量元素和稀土分析采用碱熔+酸消解, 等离子质谱/光谱定量测定(仪器型号: Agilent 7900), 典型含量精度控制 RSD<10%, 结果见表 1。



样号 LD-4、LD-5 和 LD-6 分别采自含矿岩系第④、③和②分层(图 2B); B—一水软铝石, C—绿泥石, D—一水硬铝石, K—高岭石, P—黄铁矿, Q—石英

图 3 旦坪铝土矿 XRD 分析结果

Fig. 3. XRD analyses of the Danping bauxite samples.



a. 土状一半土状铝土矿; b. 碎屑状铝土矿; c. 豆鲕状铝土矿; d. 致密状铝土矿

图 4 旦坪铝土矿典型矿石结构

Fig. 4. Typical structures of the Danping bauxite samples.

表 1 旦坪铝土矿含矿岩系主量 ($w_B/\%$) 和微量及稀土 ($w_B/10^{-6}$) 元素含量分析结果

Table 1. Analysis results of major, trace and rare earth elements of ore-bearing rock series in Danping bauxite

样品号	采样位置	岩性	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI	TOTAL	I _{A/S}
LD-1	上覆地层	细晶灰岩	13.31	0.07	1.43	0.77	0.30	4.12	40.90	0.04	0.19	0.02	36.80	97.95	0.1
LD-2	标志层	碳质页岩	58.76	0.47	10.60	7.78	0.38	2.69	6.27	0.05	1.65	0.07	10.51	99.23	0.2
LD-3	⑤分层	铝土岩	34.00	1.75	33.85	5.20	0.01	4.27	4.96	0.08	1.21	0.03	14.43	99.79	1.0
LD-4	④分层	豆鲕状铝土矿	26.69	3.26	47.07	3.15	0.01	4.89	0.43	0.04	0.26	0.02	13.23	99.05	1.8
LD-5	③分层	土状一半土状铝土矿	3.82	2.64	60.32	12.20	-	0.90	0.05	0.01	-	0.04	19.61	99.59	15.8
LD-6	②分层	致密块状铝土矿	23.00	1.75	42.40	16.25	0.04	3.76	0.26	0.03	0.19	0.04	12.58	100.30	1.8
LD-7	①分层	铝土岩	36.01	1.40	33.63	14.03	0.01	2.14	0.47	0.13	0.72	0.03	11.54	100.11	0.9
LD-8	下伏地层	砂页岩	42.63	1.04	26.79	11.38	0.03	3.07	1.35	0.15	5.95	0.13	7.05	99.57	0.6

样品号	Li	Be	Sc	V	Cr	Co	Ni	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Cs	Ba	Cu	Zn
LD-1	14.9	0.33	1.4	41	40	14.4	9.8	-	0.76	0.01	1	0.79	0.65	36.9	4.5	20
LD-2	74.2	2.55	9.3	149	190	6.7	31.3	-	10.4	0.06	3	2.15	5.15	142	16.6	141
LD-3	540	3.06	11.8	218	300	6.4	5.4	-	2.95	0.22	10	1.81	6.5	95.1	3	37
LD-4	770	4.55	13.8	157	310	9.3	2.4	-	2.49	0.191	14	1.4	3.63	136	1.3	44
LD-5	24	2.13	27.4	347	340	15.5	5.2	-	0.34	0.253	15	2.56	0.03	10.5	26.9	12
LD-6	510	3.42	35.6	300	230	38.3	34.3	-	1.14	0.262	11	0.56	0.91	108	4.4	68
LD-7	356	3.21	25.1	214	180	31.3	102	0.09	0.27	0.161	9	1.5	1.97	96.1	106	60
LD-8	61.1	5.93	23.7	179	140	40.4	86.9	0.03	0.26	0.123	6	1.11	19.2	412	190	122

样品号	Ga	Ge	As	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Hf	Ta	W	Tl	Pb	Bi	Th	U
LD-1	2.1	0.13	22.6	9.1	1160	7.7	21	2.2	8.5	0.6	0.1	49	0.33	5.3	0.08	2.01	8.99
LD-2	16.8	0.19	36.9	74.8	273	15.7	94	11.7	17.1	2.7	0.7	27	0.73	58.8	0.42	13	12.1
LD-3	49.3	0.13	38.9	29.3	67.4	24	529	38.9	5.3	15	2.6	10	0.38	42.6	1.14	54.9	7.44
LD-4	68	0.08	16.2	8.1	64.7	45.2	1050	74.7	1.7	30.7	5.7	68	0.12	40.9	0.81	61.5	11.1
LD-5	78.9	0.1	29.7	-	103	27.2	728	61.1	1.5	20.8	4.6	185	0.26	98.6	1.13	68.5	12.9
LD-6	61.1	0.12	8.5	7.1	155	43.3	423	41.7	0.9	11.3	3	266	0.07	30.7	0.79	44.8	6.08
LD-7	39.3	0.15	10.4	22.2	140	37.8	390	32.7	0.5	9.9	2	32	0.09	37.4	0.73	35.2	4.88
LD-8	36.9	0.28	10.3	255	187	62.3	241	23.8	0.5	6.5	1.3	4	1.2	48.5	0.7	27.6	3.9

样品号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
LD-1	6.8	12.1	1.23	4.5	0.97	0.24	1.17	0.17	1.01	0.21	0.61	0.09	0.56	0.09
LD-2	28.3	56.7	6.03	21	3.73	0.62	3.32	0.49	2.88	0.61	1.72	0.27	1.74	0.27
LD-3	4.6	9.7	1.11	4.9	1.4	0.34	1.88	0.43	3.22	0.8	2.41	0.39	2.68	0.41
LD-4	4.3	9.4	0.89	4.4	1.39	0.43	3.31	0.87	6.75	1.62	5.1	0.81	5.56	0.89
LD-5	3.7	27	0.71	3.1	0.95	0.28	1.86	0.47	4	0.99	3.28	0.57	4.05	0.61
LD-6	27	60.7	6.3	21.7	4.79	1	4.78	1.01	6.72	1.55	4.68	0.7	4.7	0.77
LD-7	39.7	190	10.7	37	9.65	1.99	8.91	1.5	9.31	1.99	5.97	0.96	6.57	1.01
LD-8	126	222	22.7	70.3	11.2	2.3	10.2	1.73	10.6	2.24	6.31	0.9	5.77	0.87

注: 测试单位为广州澳实分析检测有限公司; 采样位置见图 2B; “-”表示低于检测限; $I_{A/S}=w(Al_2O_3)/w(SiO_2)$.

2.1 主量元素

旦坪铝土矿含矿岩系主量元素具有很宽的含量范围, $w(Al_2O_3)$ 为 33.63%~60.32%、 $w(SiO_2)$ 为 3.82%~36.0%、 $I_{A/S}$ 为 0.9~15.8、 $w(Fe_2O_3)$ 为 3.15%~16.25%、 $w(TiO_2)$ 为 1.75%~3.26%。这些含量特征不仅明显不同于上覆地层 P_{2q} 和标志层 P_{2l}、也与下伏地层 S_{1hj} 存在较明显差异 (表 1)。本研究获得 S_{1hj} 的 $w(SiO_2)$ 为 42.79%、 $w(Al_2O_3)$ 为 26.79%、 $w(Fe_2O_3)$ 为 11.38%, 其中 SiO₂ 相对高于、Al₂O₃ 和 Fe₂O₃ 相对低于黄智龙等^[17]统计的黔北务正道地区瓦厂坪、新民和新木—晏溪等铝土矿 S_{1hj} 的相应氧化物的含量, 后者 $w(SiO_2)$ 、 $w(Al_2O_3)$ 和 $w(Fe_2O_3)$ 分别在 51.66%~67.92%、14.14%~24.00%和 4.17%~9.00% 之间, 暗示本次工作测定的 S_{1hj} 样品可能经历了相对较弱的脱硅、富铝和富铁作用。

按我国矿产资源工业要求^[18], 铝土矿边界品位为 $w(Al_2O_3) \geq 40\%$ 、 $I_{A/S} \geq 1.8$, 本区含矿岩系顶、底分层 (图 2B 中⑤和①分层) 为铝土岩, 中间分层 (图 2B 中②、③和④) 为铝土矿。从表 1 中可见, 铝土矿与铝土岩相比, $w(Al_2O_3)$ 明显高于后者, $w(SiO_2)$ 明显低于后者, $w(Al_2O_3)$ 分别为 42.40%~60.32%

和 33.63%~33.85%, $w(\text{SiO}_2)$ 分别为 3.82%~26.69% 和 34.00%~36.01%, 相应的 $I_{A/S}$ 也高于后者, 分别在 1.8~15.8 和 0.9~1.0 之间; 前者的 $w(\text{TiO}_2)$ 也相对高于后者, 分别为 1.75%~3.26% 和 1.40%~1.75%, 但两者的 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 相互重叠, 分别为 5.20%~14.03% 和 3.15%~16.25%。在铝土矿中, 土状一半土状矿石的 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 和 $I_{A/S}$ 最高、分别为 60.32% 和 15.8%, $w(\text{SiO}_2)$ 最低、为 3.82%; 豆鲕状和致密块状矿石的 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 和 $w(\text{SiO}_2)$ 均相近, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 分别为 47.07% 和 42.40%、 $w(\text{SiO}_2)$ 分别为 26.69% 和 23.00%, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 明显低于土状一半土状矿石, $w(\text{SiO}_2)$ 明显高于土状一半土状矿石; 致密块状矿石的 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 明显高于豆鲕状矿石, 分别为 16.25% 和 3.15%。

在 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 三角图上 (图 5), 且坪铝土矿含矿岩系中的铝土岩分布于弱红土化作用区, 豆鲕状和致密块状铝土矿分布于中等红土化作用区, 土状一半土状铝土矿分布于强红土化作用区, 由于测定的 S_1hj 样品经历了相对较弱的脱硅、富铝和富铁作用

(前文), 也分布于弱红土化作用区。总体而言本区 S_1hj 和铝土岩位于黄智龙等^[17]统计的黔北务正道地区铝土岩区, 块状、豆鲕状和土状一半土状铝土矿也大致位于相应铝土矿区域。值得一提的是, 在图 5 中, 该区从 S_1hj 经铝土岩、豆鲕状和致密块状铝土矿、到土状一半土状铝土矿, 大致与新民铝土矿典型剖面铝土矿形成过程中 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 的变化趋势^[17]一致, 暗示铝土矿的形成先经历脱硅、富铝和富铁作用, 再经历脱硅、脱铁和富铝作用。

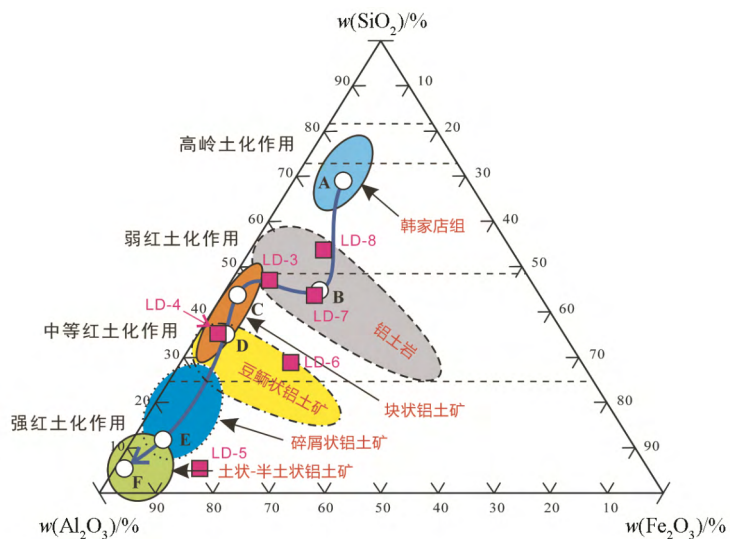
2.2 微量元素

2.2.1 碱金属和碱土金属元素 (Li、Be、Rb、Cs、Sr、Ba)

且坪铝土矿含矿岩系这类元素除 Be 含量相对稳定外, 其他元素均具有很宽的含量范围, 如 $w(\text{Li})$ 为 $24.0 \times 10^{-6} \sim 770 \times 10^{-6}$ 、 $w(\text{Ba})$ 为 $10.5 \times 10^{-6} \sim 136 \times 10^{-6}$ 。相比之下, S_1hj 中的 Be、Rb、Cs、Sr 和 Ba 含量均高于铝土岩和铝土矿, 土状一半土状矿石中的 Be、Rb、Cs 和 Ba 含量均最低, 暗示本区铝土矿形成过程中这些元素具有很强活动性, 已大量活化迁移。然而 Li 的含量特征与上述元素明显差异, S_1hj 地层中 $w(\text{Li})$ 仅为 61.1×10^{-6} , 而铝土岩升高至 $356 \times 10^{-6} \sim 540 \times 10^{-6}$, 致密块状和豆鲕状铝土矿含量与铝土岩相近, $w(\text{Li})$ 分别为 510×10^{-6} 和 770×10^{-6} , 土状一半土状铝土矿骤降至 24.0×10^{-6} , 暗示本区铝土矿形成过程中 Li 仅在相对早阶段富集。与克拉克值^[20]相比 (图 6), 该区含矿岩系除土状一半土状铝土矿外, 其他铝土岩 (矿) 均高度富集 Li, 其富集系数 (实测值/克拉克值, 下同) 在 19.78~42.78 之间, 其他碱金属和碱土金属元素总体低于克拉克值, 富集系数集中于 0.1~1 之间。

2.2.2 过渡金属元素 (Sc、V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn)

含矿岩系 $w(\text{Sc})$ 为 $1.40 \times 10^{-6} \sim 35.6 \times 10^{-6}$, 其中致密块状铝土矿中 $w(\text{Sc})$ 最高, 为 35.6×10^{-6} , 富集系数为 5.09; V 和 Cr 含量变化范围相对较窄, 如 $w(\text{V})$ 在 $157 \times 10^{-6} \sim 347 \times 10^{-6}$ 之间; Co、Ni、Cu 和 Zn 含

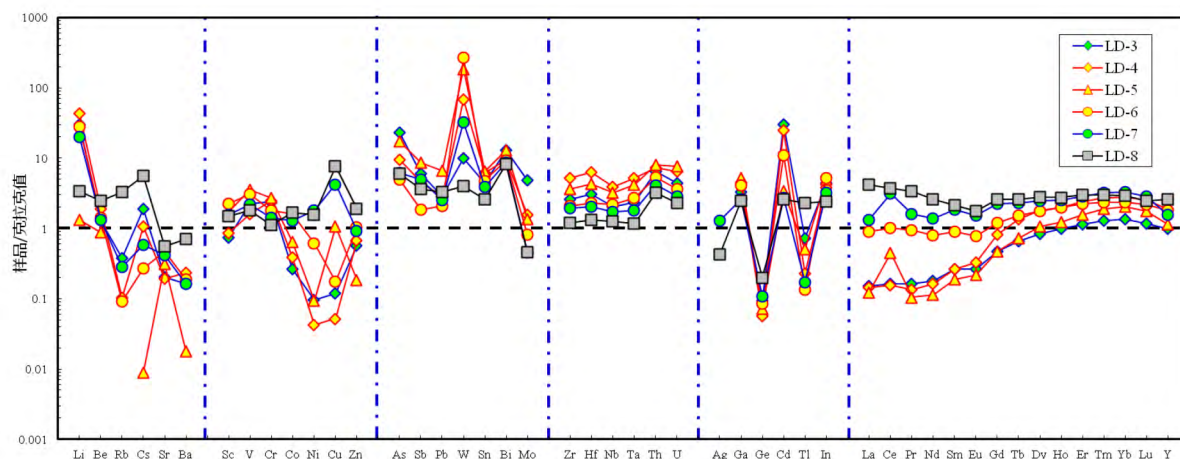


图中阴影区域为务正道铝土矿 (岩) 范围, 据文献^[17], A、B、C、D、E 和 F 为务正道新民铝土矿某探槽中的代表性样品; 紫红色方块为且坪铝土矿含矿岩系样品, 样品号同表 1。

图 5 且坪铝土矿含矿岩系 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 三角图 (底图据文献^[19])

Fig. 5. Ternary diagram of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ for samples in the Danping bauxite.

量范围相对较大, 如 $w(\text{Ni})$ 和 $w(\text{Cu})$ 分别为 $2.40 \times 10^{-6} \sim 102 \times 10^{-6}$ 和 $1.30 \times 10^{-6} \sim 106 \times 10^{-6}$ 。S₁h_j 中这类元素含量总体和与之相邻的含矿岩系第①分层铝土岩相近, 除 V、Cr 外其他元素明显高于与之远离的含矿岩系第⑤分层铝土岩。相较而言, 铝土矿中的 V 和 Cr 含量相对高于铝土岩, 两者其他元素含量范围基本相似。在图 6 中可见, 含矿岩系中的 V 和 Cr 含量略高于克拉克值, 富集系数集中于 1~3 之间, 其他过渡金属元素, 除第①分层铝土岩外, 其他铝土岩(矿)中的含量相对低于克拉克值, 富集系数大都小于 0.5。



元素克拉克值(单位 10^{-6}) 引自文献[20]: Li 18、Be 2.4、Rb 78、Cs 3.4、Sr 333、Ba 584、Sc 16、V 98、Cr 126、Co 24、Ni 56、Cu 25、Zn 65、As 1.7、Sb 0.3、Pb 14.8、W 1、Sn 2.3、Bi 0.085、Mo 1.1、Zr 203、Hf 4.9、Nb 19、Ta 1.1、Th 8.5、U 1.7、Ag 0.07、Ga 15、Ge 1.4、Cd 0.1、Tl 0.52、In 0.05、La 30、Ce 60、Pr 6.7、Nd 27、Sm 5.3、Eu 1.3、Gd 4、Tb 0.65、Dy 3.8、Ho 0.8、Er 2.1、Tm 0.3、Yb 2、Lu 0.35、Y 24

图 6 旦坪铝土矿含矿岩系微量元素克拉克值标准化图

Fig. 6. Clarke value-normalized trace elements in ore-bearing rock series from the Danping bauxite deposit.

2.2.3 亲硫元素 (As、Sb、Pb、W、Sn、Bi、Mo)

除 W 外, 本区含矿岩系这类元素的含量相对稳定, 在 1 个数量级变化, 如 $w(\text{As})$ 、 $w(\text{Pb})$ 和 $w(\text{Bi})$ 分别为 $8.5 \times 10^{-6} \sim 38.9 \times 10^{-6}$ 、 $30.7 \times 10^{-6} \sim 98.6 \times 10^{-6}$ 和 $0.730 \times 10^{-6} \sim 1.10 \times 10^{-6}$; W 含量变化范围很大, $w(\text{W})$ 在 $10.0 \times 10^{-6} \sim 266 \times 10^{-6}$ 之间, 致密块状和土状一半土状铝土矿分别高达 185×10^{-6} 和 266×10^{-6} 。S₁h_j 中的 As、Sb 和 Pb 含量在含矿岩系相应元素含量变化范围之内, Sn、Bi 和 Mo 含量略低于含矿岩系相应元素含量, W 含量明显低于含矿岩系含量。图 6 显示, 含矿岩系这类元素含量除 Mo 之外均明显高于克拉克值, 富集系数 W 为 10~266、Bi 为 8.59~12.94、Sb 为 1.87~8.67、Pb 为 2.07~6.66、Sn 为 3.91~6.52。Mo 总体与克拉克值相近, 除第⑤分层铝土岩富集系数为 4.82 之外, 其他在 0.45~1.55 之间。

2.2.4 稀有金属元素 (Zr、Hf、Nb、Ta、Th、U)

本区含矿岩系 Zr 含量变化范围相对较大, $w(\text{Zr})$ 在 $390 \times 10^{-6} \sim 1050 \times 10^{-6}$ 之间; 其他元素含量变化均相对较小, 如 $w(\text{Nb})$ 和 $w(\text{Th})$ 分别为 $32.7 \times 10^{-6} \sim 74.7 \times 10^{-6}$ 和 $35.2 \times 10^{-6} \sim 68.5 \times 10^{-6}$ 。S₁h_j 中这类元素的含量均低于含矿岩系(表 1), 这可能与这些元素地球化学性质相对不活动, 常赋存于锆石等副矿物之中, 蚀变和风化等地质作用对其影响较小等有关。图 7 显示, S₁h_j 和含矿岩系的 Zr 与 Hf、Nb 与 Ta 均具有很好的线性关系, 暗示本区铝土矿形成过程中稀有金属元素具有相似的活动规律。在图 6 中, 含矿岩系中这类元素含量均高于克拉克值, 富集系数从 1.72 到 8.06 不等, 且有从邻近 S₁h_j 的铝土岩到远离 S₁h_j 的致密块状铝土矿、土状一半土状铝土矿和豆鲕状铝土矿, 富集系数总体具有增加趋势。

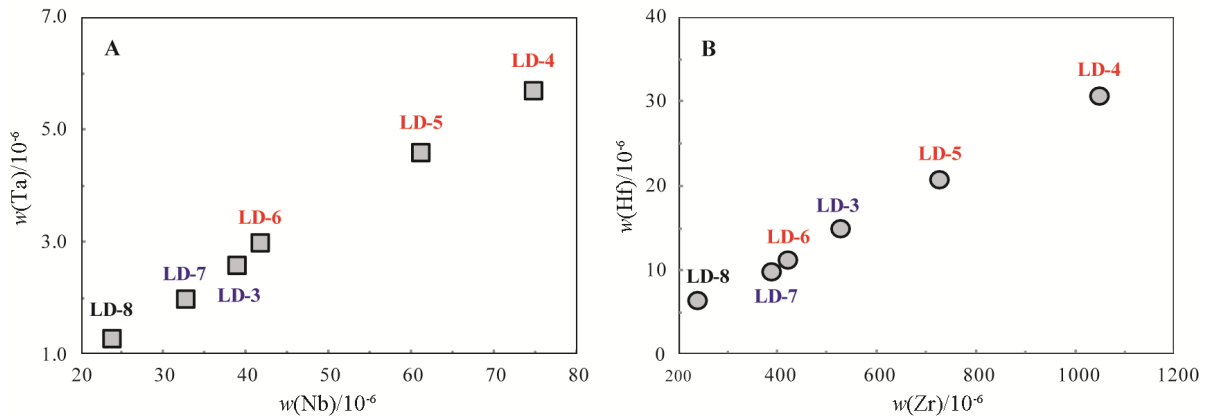


图7 旦坪铝土矿含矿岩系 Nb-Ta 和 Zr-Hf 图解

Fig. 7. Diagrams of Nb vs Ta and Zr vs Hf for ore-bearing rock series from the Danping bauxite deposit.

2.2.5 贵金属和稀土金属元素 (Ag、Ga、Ge、Cd、Tl、In)

矿区含矿岩系贵金属 $w(\text{Ag})$ 很低, 大部分样品低于检测限, 只有第①分层铝土岩为 0.090×10^{-6} , 高于 S_1hj 中 $w(\text{Ag})$ 0.030×10^{-6} , 略高于克拉克值, 富集系数为 1.29 (图 6)。含矿岩系除 Cd、Tl 外其他稀土金属元素含量变化范围较小, 如 $w(\text{Ga})$ 为 $39.3 \times 10^{-6} \sim 78.9 \times 10^{-6}$ 、 $w(\text{In})$ 为 $0.160 \times 10^{-6} \sim 0.260 \times 10^{-6}$; $w(\text{Cd})$ 和 $w(\text{Tl})$ 变化范围较大, 分别在 $0.270 \times 10^{-6} \sim 2.95 \times 10^{-6}$ 和 $0.070 \times 10^{-6} \sim 0.380 \times 10^{-6}$ 之间。与 S_1hj 中的稀土金属元素相比, 含矿岩系中的 Ga、Cd 和 In 相对较高, Ge 和 Tl 相对较低。与克拉克值相比 (图 6), Ga、Cd 和 In 明显富集, 富集系数分别为 2.62~5.26、2.70~30.0 和 3.20~5.20, Ge 和 Tl 明显亏损, 富集系数分别为 0.06~0.11 和 0.13~0.73。

2.2.6 稀土元素 (La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y)

该矿床含矿岩系稀土元素(REE)具有较宽含量变化范围, 其 $w(\Sigma\text{REE})$ (包括 Y; 下同) 在 $58.3 \times 10^{-6} \sim 363 \times 10^{-6}$ 之间, $w(\Sigma\text{LREE})$ 和 $w(\Sigma\text{HREE})$ (不包括 Y) 分别为 $20.8 \times 10^{-6} \sim 289 \times 10^{-6}$ 和 $12.2 \times 10^{-6} \sim 36.3 \times 10^{-6}$, $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 为 0.83~7.97; 含矿岩系底部的铝土岩 (样品 LD-7) REE 含量最高为 363×10^{-6} 、 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 最大为 7.97, 铝土矿层下部的致密块状矿石 (样品 LD-6) REE 含量相对较高为 122×10^{-6} 、 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 最大为 4.87。相比之下, S_1hj 中 REE 含量明显高于含矿岩系, 其 $w(\Sigma\text{REE})$ 、 $w(\Sigma\text{LREE})$ 和 $w(\Sigma\text{HREE})$ 分别为 556×10^{-6} 、 456×10^{-6} 和 38.7×10^{-6} , $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 为 11.78。”

与克拉克值相比 (图 6), 含矿岩系的 HREE 略有富集, 富集系数集中于 1~3 之间。底部铝土岩的 LREE 略高于克拉克值、富集系数集中于 1~2 之间, 矿层下部的致密块状矿石与克拉克值相近、富集系数为 0.77~1.01; 顶部的铝土岩 (样品 LD-3) 和矿层中、上部的土状一半土状 (样品 LD-5) 和豆鲕状 (样品 LD-6) 矿石 LREE 明显亏损、富集系数集中于 0.1~0.3 之间。

在 REE 配分模式图中 (图 8), S_1hj 、含矿岩系底部的铝土岩 (LD-7) 和铝土矿层下部的致密块状矿石 (LD-6) 为相似的 LREE 富集型、 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 在 3.87~14.76 之间, LREE 分异明显、 $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 为 3.54~7.13, HREE 相对稳定、 $(\text{Gd}/\text{Yb})_N$ 为 0.82~1.43, 弱 Eu 负异常、 δEu 为 0.64~0.66, 底部的铝土岩 (LD-7) 出现明显 Ce 异常、 δCe 为 2.22。含矿岩系顶部的铝土岩 (样品 LD-3) 和铝土矿层中、上部的土状一半土状 (样品 LD-5) 和豆鲕状 (样品 LD-6) 矿石为相似的 HREE 富集型、 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 在 0.52~1.15 之间, LREE 分异不明显、 $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 为 1.93~2.33, HREE 也相对稳定、 $(\text{Gd}/\text{Yb})_N$ 为 0.37~0.57, 弱 Eu 负异常、 δEu 为 0.61~0.64, 土状一半土状矿石 (样品 LD-5) 出现明显 Ce 异常、 δCe 为 4.04。

3 讨论

3.1 伴生元素种类及分布

旦坪铝土矿矿床中主要伴生的 47 种元素参照克拉克值, 有富集也有亏损的。部分性质相对稳定的伴生元素在含矿岩系中表现为富集, 如顶部铝土岩中的 W、Li、Bi、Th 和 Cr, 豆鲕状铝土矿中的 W、Li、Hf、Bi、Cd、Sn、Ta、Th 和 Cr, 土状一半土状铝土矿中的 W、Cd、Pb、Sn、Th、U、Cr、V 和 Ga, 致密块状铝土矿中的 W、Li、Sc、Bi、Cd、Cr 和 V, 底部铝土岩中的 W、Li、Bi、Cr 和 Ni, 其样品实测值/克拉克值比值均大于 5 (图 6)。顶部铝土岩中 Nb、Sc、In、Hf、Pb、Sn、Ta、U 和 V, 豆鲕状铝土矿中的 Nb、Sc、In、Be、Pb、U、V、Ga 和 Zr, 土状一半土状铝土矿中的 Li、Nb、Sc、Zn、Hf、Cd、Ta 和 Zr, 致密块状铝土矿中的 Nb、In、Hf、Be、Pb、Sn、Ta、Th、U、Ni、Zn、Ga 和 Zr, 底部铝土岩中的 Nb、Sc、In、Hf、Be、Cd、Pb、Sn、Ta、Th、U、V、Zn、Ga 和 Zr (图 6), 富集相对较弱, 富集比介于 1~5。性质相对活泼的元素, 如 Rb、Cs、Sr、Ba 和 Ni 等多表现为亏损。

图 9、10 显示, 旦坪铝土矿含矿岩系剖面垂向下, 随着岩层的不断变化, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 、 $w(\text{TiO}_2)$ 的含量逐渐增大, 分别在土状一半土状铝土矿、豆鲕状铝土矿中达到最大值 60.32% 和 3.26%, 后又逐渐减小; SiO_2 含量变化趋势则相反, 在土状一半土状铝土矿达到最小值 3.82% (表 1, 图 9)。 Fe_2O_3 含量随岩层变化呈先降后升的趋势, 在致密块状铝土矿中达到最大值 16.25% (表 1, 图 9)。分析表 1 和图 9 可知, 铝土矿集中在矿层的中部, SiO_2 含量上覆岩层更高, Fe_2O_3 含量下伏岩层较高, 符合我国沉积型铝土矿自上而下“粘土-铝-铁”的三元结构特征^[22-23]。

由图 9、10 可知, Nb、Th、U、Ga、Zr 随岩层变化规律类似 Al_2O_3 , 表明其在铝土矿层富集。 $w(\text{Nb})$ 和 $w(\text{Zr})$ 在豆鲕状铝土矿中达最大值 30.7×10^{-6} 和 1050×10^{-6} , $w(\text{Th})$ 、 $w(\text{U})$ 和 $w(\text{Ga})$ 在土状一半土状铝土矿中达最大值 68.5×10^{-6} 、 12.9×10^{-6} 和 78.9×10^{-6} 。 $w(\text{V})$ 、 $w(\text{Co})$ 随着岩层变化先增后降, 分别在土状一半土状铝土矿和致密块状铝土矿中达到最大值 347×10^{-6} 和 38.3×10^{-6} 。 $w(\text{Ni})$ 和 $w(\text{Cd})$ 分别在下部铝土岩和上部铝土岩中达到最大值 102×10^{-6} 、 2.95×10^{-6} 。 $w(\text{Ge})$ 随着岩层变化先降后升, 豆鲕状铝土矿中达到最小值 0.080×10^{-6} 。As、Y 随岩层变化有升有降, 总体 As 含量逐渐减少, Y 含量逐渐增加。

大量研究表明^[2,14,24-25], 务正道铝土矿(岩)伴生 Li、Ga、Sc 等多种可综合利用元素。图 9 显示, 旦坪铝土矿矿床 Li、Sc、Ga 有重要的潜在综合利用价值。Li 在含矿岩系中上部富集显著; Sc 在含矿岩系中下部富集显著; Ga 在含矿岩系中分散富集, 相对而言中下部富集比更大。Li、Sc、Ga 含量变化范围 Li 最大, Ga 次之, Sc 最小。 $w(\text{Li})$ ($14.9 \times 10^{-6} \sim 770 \times 10^{-6}$) 随岩层变化趋势呈“W”型, 在豆鲕状铝土矿和土状一半土状铝土矿中分别达最大值 770×10^{-6} 、最小值 24.0×10^{-6} (图 9)。顶部铝土岩、豆鲕状铝土矿和底部铝土岩中的 Li 具有潜在综合利用价值, $w(\text{Li})$ 分别为 540×10^{-6} 、 770×10^{-6} 和 510×10^{-6} (表 1), 均大于伴生 Li 指标 260×10^{-6} ^[26] (图 9)。Ga 分散富集于铝土岩和铝土矿各层中 (表 1、图 9), $w(\text{Ga})$ 为 $39.9 \times 10^{-6} \sim 78.9 \times 10^{-6}$, 均大于伴生 Ga 指标 20×10^{-6} ^[18], 具有潜在综合利用价值。Sc 含量为 $1.40 \times 10^{-6} \sim$

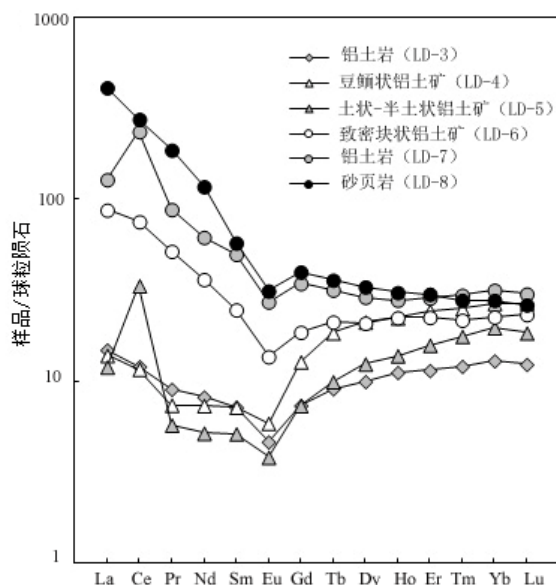


图 8 旦坪铝土矿含矿岩系 REE 配分模式图 (球粒陨石据[21])
Fig. 8. REE distribution patterns for ore-bearing rock series from the Danping bauxite deposit.

35.6×10⁻⁶，其中土状一半土状铝土矿、致密块状铝土矿和下部铝土岩中 Sc 具有潜在综合利用价值，Sc 含量分别为 27.4×10⁻⁶、35.6×10⁻⁶和 25.1×10⁻⁶，均大于伴生 Sc 指标 20×10⁻⁶[14]（图 9）。

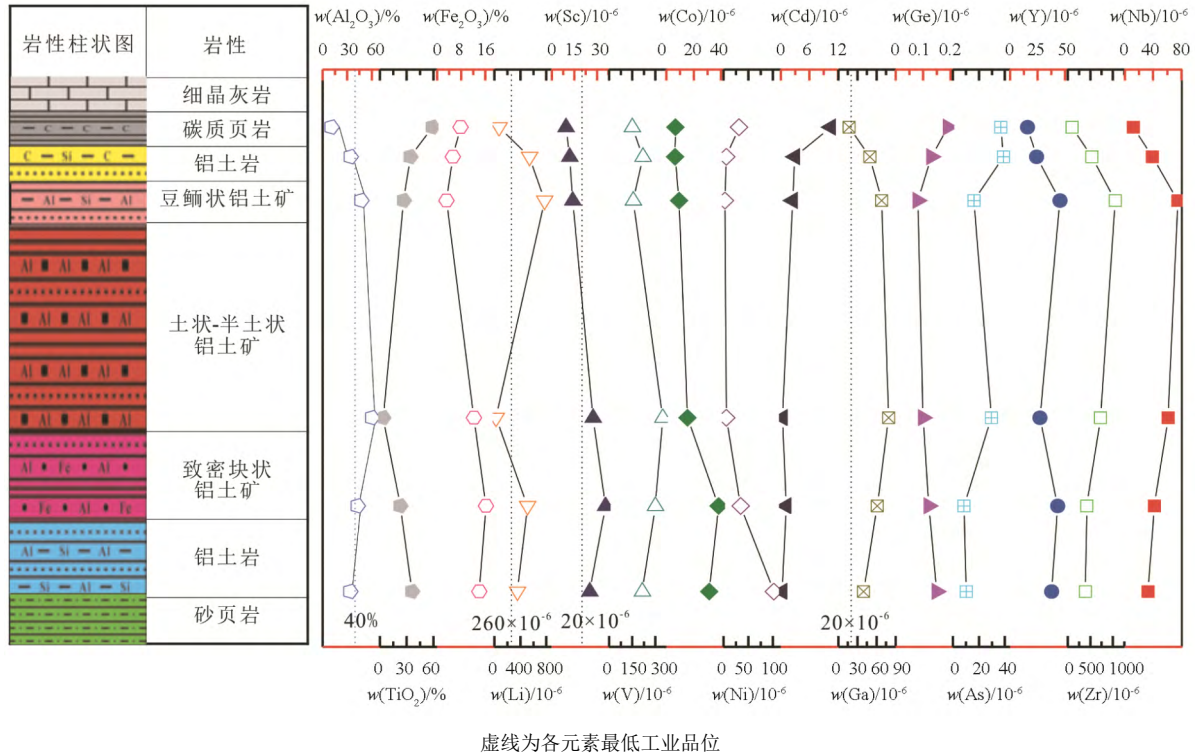


图 9 剖面主量元素和伴生元素变化趋势对比图

Fig. 9. Comparison of variation trends of major elements and associated elements in samples from the profile.

3.2 伴生元素富集规律

从图 10 中可见，本区含矿岩系 Nb、Th 与 Al₂O₃ 比较显著相关 (r=0.81、0.86)，U、Ga 与 Al₂O₃ 显著相关性 (r=0.91、0.97)，且 Nb、Th、U、Ga 间较强相关性 (r=0.87~0.96)，暗示其在本区铝土矿形成过程中具有相似的富集规律。Zr、TiO₂ 与 Al₂O₃ 的 r 值为 0.69 和 0.80，表明铝土矿形成过程铝、钛、锆均有富集^[27-28]。Nb、Th、U、Ga、Zr、TiO₂ 间的 r 值为 0.69~1.00，均表现为相关，而 Li 与其他元素的相关性均不显著。

Nb、Th、U、Ga、Zr、TiO₂、Al₂O₃ 与岩层厚度关系表明（图 10），它们主要富集于富铝岩层，说明这些元素在铝土矿化过程中逐步富集^[8,29-30]，这可从它们与 Al₂O₃ 的相关系数进一步证实。TiO₂ 与 Al₂O₃ 正相关关系比较显著（图 10），表明在铝土矿成矿过程中随着硅的淋滤浸出，铝钛残留富集^[31-32]，推测与铝土化过程中钛在超晶格环境中的低溶解度有关^[33]。从 Hf、Nb、Th、U 和 TiO₂、Zr 相关系数（图 7、10）推断，Hf、Nb、Th、U 可能富集于性质相对稳定的含 Ti 或 Zr 矿物中，进而富集于富铝矿层。李军敏等^[34]研究发现，锆石中 Hf、Nb、Th、U 和 Ti 等微量元素富集，推测其以类质同象形式存在或赋存于凹陷及裂隙中。Ga 与 Al 显著相关（图 10），且 Ga³⁺ 与 Al³⁺ 的离子半径相近^[35]，推测 Ga 主要存在于富铝矿物中，故有学者^[36-37]认为黔北铝土矿中 Ga 可能类质同象 Al 富集于以一水硬铝石为主的含 Al 矿物中，在一定程度上解释了 Ga 在铝土矿中更富集（图 6、10）。Ga 与 Zr、Ti 的高相关性（图 10）表明，其也可能在金红石和锆石等重矿物中富集^[37-38]，但不排除部分 Ga 以吸附形式存在于粘土矿物微粒和铝、铁的氢氧化物表面^[39]。

Li 与其他元素均不显著相关，而其又相对富集于中上部富铝岩层（图 6、10），表明其存在的复杂性，且 Li 具亲铝土矿和粘土岩的特征^[4, 15, 40-41]。有学者认为 Li 类似于 Ga，常与 Al、Ti 等元素呈类质

同象置换或以离子吸附态赋存于锆石、金红石、磷钇矿等矿物的表面^[15]。但也有学者推测 Li 主要与高岭石的外羟基和伊利石的层间存在离子连接, 并在一水硬铝石和薄水铝石晶体中部分占据缺失氢化物的位置, 进而主要赋存于粘土矿物中, 少量存在于一水硬铝石、薄水铝石中^[40]。

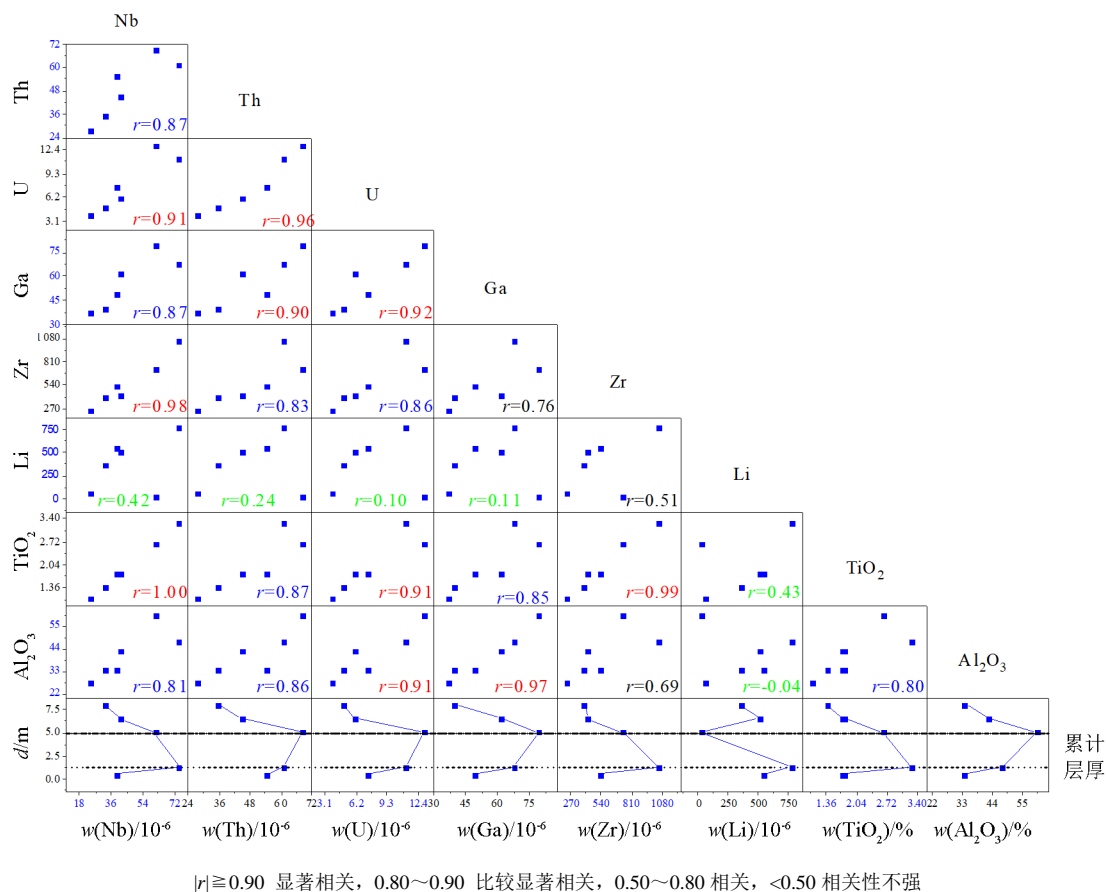


图 10 含矿层 (①~⑤分层) 微量元素相关关系和皮尔逊相关系数值 r

Fig. 10. Trace elements correlation and Pearson correlation value r according to ore bearing bed.

4 结论

1) 旦坪铝土矿含矿岩系中多种关键金属元素不同程度富集, 不同位置铝土岩和不同类型铝土矿富集元素的种类及富集程度存在较明显的差异, 与铝土矿化过程出现的矿物组合及含量密切相关。

2) 初步查明矿床中含矿岩系伴生富集多种微量元素, 铝土岩中的 W、Li、Bi、Th 和 Cr, 豆觶状铝土矿中的 W、Li、Hf、Bi、Cd、Sn、Ta、Th 和 Cr, 土状一半土状铝土矿中的 W、Cd、Pb、Sn、Th、U、Cr、V 和 Ga, 致密块状铝土矿中的 W、Li、Sc、Bi、Cd、Cr 和 V; 且 Nb、Th、U、Ga、Zr 和 Ti 在铝土矿层中相对富集。

3) 该矿床 Li、Sc、Ga 有重要的潜在综合利用价值, 其中 Li 主要富集于含矿岩系中上部, Sc 富集于在含矿岩系中下部, 而 Ga 在含矿岩系中均有富集, 但在中下部相对更为富集。此外, 含矿岩系下伏下志留统韩家店组砂页岩, 经历相对较弱的脱硅、富铝和富铁作用, 其中许多微量元素也有不同程度的富集, REE 富集显著。

参 考 文 献:

- [1] 陈强, 赵爽, 姬胜源. 贵州铝土矿成矿区(带)的划分及特征[J]. 产业与科技论坛, 2019, 18(5): 107-108.
- [2] 刘平, 韩忠华, 廖友常, 等. 黔中-渝南铝土矿含矿岩系微量元素区域分布特征及物质来源探讨[J]. 贵州地质, 2020, 37(1): 1-13.
- [3] 刘长龄, 覃志安. 我国铝土矿中微量元素的地球化学特征[J]. 沉积学报, 1991, 2: 25-33.
- [4] 雷志远, 王登红, 李沛刚, 等. 务川大竹园铝土矿床微量元素地球化学特征分析[J]. 贵州地质, 2012, 29(4): 249-258.
- [5] 刘平, 廖友常, 韩忠华, 等. 黔中-渝南铝土矿含矿岩系稀土元素地球化学特征[J]. 贵州地质, 2019, 36(1): 1-9.
- [6] 张亚男, 张莹华, 吴慧, 等. 黔北务正道地区铝土矿鲕状矿石中鲕粒的微量元素地球化学特征及其成矿意义[J]. 地质科技情报, 2013, 32(1): 62-71.
- [7] 鲍淼, 韩家家, 朱斗圣, 等. 黔北务正道地区铝土矿稀土元素地球化学特征与富集规律研究[J]. 矿产勘查, 2020, 11(5): 936-943.
- [8] 金中国, 向贤礼, 黄智龙, 等. 黔北务川瓦厂坪铝土矿床元素迁移规律研究[J]. 地质与勘探, 2011, 47(6): 957-966.
- [9] 张莹华, 凌文黎, 吴慧, 等. 黔北铝土矿不同类型矿石地球化学特征及其对成矿作用的指示[J]. 地质科技情报, 2013, 32(1): 71-70.
- [10] 李沛刚, 雷志远, 翁申富, 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.
- [11] 金中国, 刘辰生, 邹林, 等. 贵州务-正-道地区二叠纪铝土矿沉积环境地球化学证据[J]. 地质学报, 2018, 92(4): 817-827.
- [12] 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.
- [13] 龙克树, 付勇, 龙珍, 等. 全球铝土矿中稀土和钪的资源潜力分析[J]. 地质学报, 2019, 93(6): 1279-1295.
- [14] 金中国, 刘玲, 黄智龙, 等. 贵州务-正-道地区铝土矿含矿岩系中三稀元素赋存状态、富集机理及资源潜力[J]. 地质学报, 2019, 93(11): 2847-2861.
- [15] 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.
- [16] 徐彬, 张华松, 陈建平, 等. 贵州旦坪铝土矿矿床地质特征及成因探讨[J]. 桂林理工大学学报, 2017, 37(4): 570-579.
- [17] 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.
- [18] 矿产资源工业要求手册编委会. 矿产工业要求参考手册[M]. 北京: 地质出版社, 2010.
- [19] Schellmann W. Eine neue Lateritdefinition[J]. *Geol Jabrb Reihe*, 1982, D(58): 31-47.
- [20] Hans W K. The composition of the continental crust[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(07): 1217-1232.
- [21] Boynton W V. Cosmochemistry of the Rare Earth Elements: Meteorite Studies[M]. Holand: Elsevier, 1984.
- [22] 付治国, 王军强, 张沛焱. 河南嵩箕地区铝土矿的次生富集规律[J]. 地质找矿论丛, 2009, 24(1): 28-33.
- [23] 冯增昭, 刘长龄. 中国沉积学: 中国的铝土矿[M]. 北京: 石油工业出版社, 1994.
- [24] 龙克树, 付勇, 陈葵, 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.
- [25] 韩忠华, 吴波, 翁申富, 等. 黔北务正道地区含铝岩系地球化学特征及地质意义[J]. 地质与勘探, 2016, 52(4): 678-687.
- [26] 王登红, 李沛刚, 屈文俊, 等. 贵州大竹园铝土矿中钨和锂的发现与综合评价[J]. 中国科学: 地球科学, 2013, 43(1): 44-51.
- [27] 金中国, 邹林, 张力, 等. 贵州务-正-道地区铝土矿成矿模式与找矿模型[J]. 沉积学报, 2018, 36(5): 914-926.
- [28] 金中国, 刘玲, 黄智龙, 等. 贵州务正道地区风化作用与铝土矿形成机理探讨[J]. 矿产与地质, 2012, 26(6): 469-475.
- [29] 刘平. 黔中-川南石炭纪铝土矿的地球化学特征[J]. 中国区域地质, 1999, 18(2): 99-106.
- [30] Zamaniana H, Ahmadnejadb F, Zarasvandic A. Mineralogical and geochemical investigations of the Mombi bauxite deposit, Zagros Mountains, Iran[J]. *Chemie der Erde*, 2016, 76(1): 13-37.
- [31] 金中国, 周家喜, 黄智龙, 等. 黔北务-正-道地区铝土矿床的矿物学特征[J]. 地质学报, 2015, 89(8): 1458-1470.
- [32] Wang X M, Jiao Y Q, Du Y S, et al. REE mobility and Ce anomaly in bauxite deposit of WZD area, Northern Guizhou, China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2013, 133: 103-117.
- [33] Mongelli G, Boni M, Oggiano G, et al. Critical metals distribution in Tethyan karst bauxite: The cretaceous Italian ores[J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 86: 526-536.
- [34] 李军敏, 陈莉, 徐金沙, 等. 渝南大佛岩矿区铝土矿碎屑锆石中钪的赋存形式研究[J]. 沉积学报, 2012, 31(4): 630-638.
- [35] 刘平. 贵州铝土矿伴生镓的分布特征及综合利用前景-九论贵州之铝土矿[J]. 贵州地质, 2007, 24(2): 90-96.
- [36] 吴波, 韩忠华, 翁申富, 等. 贵州务川大竹园铝土矿床伴生镓富集规律及沉积环境特征[J]. 中国地质调查, 2016, 3(6): 17-25.
- [37] 鲁方康, 黄智龙, 金中国, 等. 黔北务-正-道地区铝土矿镓含量特征与赋存状态初探[J]. 矿物学报, 2009, 29(3): 373-379.
- [38] 刘英俊. 我国某些铝土矿中镓的若干地球化学特征[J]. 地质论评, 1965, 23(1): 42-49.
- [39] 汤艳杰, 刘建朝, 贾建业. 豫西铝土矿中镓的赋存状态研究[J]. 西安工程学院学报, 2002, 24(4): 1-5.
- [40] Zhang Y S, 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.
- [41] 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.