

文章编号:1672-6561(2012)02-0031-10

贵州大竹园大型铝土矿稀土元素 地球化学特征及其意义

李沛刚¹, 王登红², 雷志远¹, 翁申富¹, 高 兰²

(1. 贵州省地质矿产勘查开发局 106 地质大队, 贵州 遵义 563000; 2. 中国地质科学院矿产资源研究所
国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 北京 100037)

摘 要: 贵州大竹园大型铝土矿是中国近年来取得重要找矿进展的大型铝土矿之一。以采自大竹园矿区栗园向斜不同部位铝土矿、铝土岩和黏土岩的样品为研究对象, 分析了这些样品的稀土元素含量(质量分数)特征及空间分布特征, 研究了稀土元素含量与铝土矿质量及成矿过程的关系, 最后就稀土元素对于成因和环境的指示意义进行了讨论。结果表明: 铝土矿、铝土岩和黏土岩稀土元素总含量(不包括 Y)分别为 107.07×10^{-6} 、 185.00×10^{-6} 和 246.28×10^{-6} , 依次增高, 说明铝土矿的成矿过程是一个稀土元素贫化的过程, 也是 Eu 异常和 Ce 异常趋于增大的过程, 即相对于黏土岩来说, 铝土矿具有高 Eu 异常、Ce 异常的特征; 相对于重稀土元素来说, 无论是栗园向斜西翼还是东翼, 铝土矿轻稀土元素相对富集, 且轻稀土元素含量以及 La 与 Yb 含量之比均随深度变浅而增加; 单纯利用稀土元素图解不能有效反映成矿物质的来源, 但可以大体反映含矿岩系形成于海相或海陆过渡相环境; 大竹园大型铝土矿与黔北其他铝土矿一样, 总体上属于沉积型, 可能与古喀斯特化过程、古风化过程有关。

关键词: 铝土矿; 稀土元素; 地球化学; 矿床成因; 成矿过程; 大竹园矿区; 贵州

中图分类号: P595 文献标志码: A

Geochemical Characteristic of Rare Earth Element in Dazhuyuan Large-scale Bauxite Deposit of Guizhou Province and Its Significance

LI Pei-gang¹, WANG Deng-hong², LEI Zhi-yuan¹, WENG Shen-fu¹, GAO Lan²

(1. No. 106 Geological Team, Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development of Guizhou Province, Zunyi 563000, Guizhou, China; 2. Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract: Dazhuyuan large-scale bauxite deposit is one of the most important deposits discovered in China recently. Based on the bauxite, allite and claystone samples collected from different positions of Liyuan Syncline in Dazhuyuan mining area, characteristics of rare earth element (REE) contents (mass fractions) and space distribution of the samples were analyzed, relationships of REE to bauxite quality and metallogenic process were explained, and the significances of REE contents to genesis and setting were discussed. The results showed that REE contents of bauxite, allite and claystone, which were 107.07×10^{-6} , 185.00×10^{-6} and 246.28×10^{-6} without Y content, increased one by one, so the metallogenic process of bauxite consisted with the leaching of REE while Eu anomaly and Ce anomaly increased; compared with

收稿日期: 2011-07-22

基金项目: 贵州省地质矿产勘查开发局项目; 中国地质调查局项目(1212010633903)

作者简介: 李沛刚(1967-), 男, 贵州务川人, 高级工程师, E-mail: lipeigang106@126.com。

claystone, characteristics of bauxite were higher Eu anomaly and Ce anomaly; compared with heavy rare earth element(HREE), light rare earth element(LREE) of bauxite relatively enriched whether in the west or in the east of Liyuan Syncline, and LREE contents and the ratios of La and Yb contents increased with the decrease of depth; REE diagram was insufficient to discriminate the source of metallogenic material, but generally showed that mineral-bearing system formed in marine facies or transitional facies setting; Dazhuyuan large-scale bauxite deposit, which was the same with other bauxite deposits in North Guizhou, generally belonged to sedimentary, and was related to paleo-karstification and ancient weathering process.

Key words: bauxite deposit; rare earth element; geochemistry; ore genesis; metallogenic process; Dazhuyuan mining area; Guizhou Province

0 引言

位于贵州省北部务川—正安—道真地区(简称“务正道地区”)的大竹园铝土矿是贵州省地质矿产勘查开发局 106 地质大队于 20 世纪 90 年代初发现的一个大型铝土矿床^[1-2]。目前,针对该矿区的整装勘查工作仍在进行中,对于该矿床的研究才刚刚起步,许多成因问题尚待逐步解决。鉴于该区域新发现的铝土矿越来越多,务正道地区已经成为一个新兴的铝土矿集区,具有良好的资源潜力,不但是 2006 年以来中国矿产资源潜力评价的重点示范区^[3],也为铝土矿成矿规律研究提供了新的范例。稀土元素(REE)地球化学是研究铝土矿成矿机制的常用手段^[4-16],笔者以采自大竹园矿区栗园向斜不同部位铝土矿、铝土岩和黏土岩样品为基础,分析了这些样品的稀土元素含量及空间分布特征,研究了稀土元素含量与铝土矿质量及成矿过程的关系,最后就稀土元素对于成因和环境的指示意义进行了讨论,为深入认识大竹园大型铝土矿的成因和成矿机制提供参考。

1 矿床地质概况

贵州大竹园大型铝土矿是湘鄂西—黔中南 Hg-Sb-Au-Fe-Mn(Sn-W)-磷-铝土矿-硫铁矿-石墨成矿亚带^[17]内最主要的大型矿床。该铝土矿主要受到栗园向斜的控制,该向斜总体为一个东缓西陡的不对称构造,总体呈近南北向展布。大竹园铝土矿赋矿层位为上石炭统大竹园组(C_2d),亦有学者认为是中二叠统梁山组(P_2l),不同于遵义铝土矿和黔中铝土矿(赋矿层位为下石炭统九架炉组)。大竹园铝土矿产于 C_2d 中上部,含矿层位固定,专属性非常明显。其含矿岩系上覆岩石地层主要为中二叠统栖霞组(P_2q)大套灰岩和(或)梁山组(P_2l)碳质页岩

等,下伏地层为上石炭统黄龙组(C_2h)灰岩和(或)下志留统韩家店群(S_1hj)泥、页岩。该铝土矿含矿岩系岩(矿)石组合及顶、底板岩石特征十分明显,成为区内寻找铝土矿最为可靠的标志和依据。

2 样品特征与测试结果

本研究对采自大竹园矿区栗园向斜西翼钻孔 ZK8608、ZK7808、ZK7008、ZK6208、ZK5808、ZK5408 和 ZK208,东翼钻孔 ZK802、ZK1602、ZK2301、ZK2402、ZK3202 和 ZK4002,中部钻孔 ZK5802、ZK5816、ZK1808 和 K2104 的 81 件铝土矿、铝土岩和黏土岩样品采用 ICP-MS 方法分析测试了其稀土元素含量(质量分数),结果见表 1。所采用的样品均为钻探工程样品的副样,样品在空间上的分布见图 1。所采集的样品基本涵盖了整个矿区,因而具有较好的代表性。

表 1 显示,大竹园矿区 51 个铝土矿样品 REE 平均含量为 110.89×10^{-6} , $w_{LREE}/w_{HREE} = 5.42$, $w(La)/w(Yb) = 6.19$, $w(Eu)/w(Sm) = 0.26$; 铝土岩的 REE 含量为 169.68×10^{-6} , $w_{LREE}/w_{HREE} = 6.49$, $w(La)/w(Yb) = 10.08$, $w(Eu)/w(Sm) = 0.21$, 黏土岩的 REE 含量为 277.52×10^{-6} , $w_{LREE}/w_{HREE} = 6.73$, $w(La)/w(Yb) = 9.18$, $w(Eu)/w(Sm) = 0.19$ 。铝土矿中,又以致密状铝土矿 REE 含量最高,豆鲕状最低,而豆鲕状铝土矿 SiO_2 含量最低, Al_2O_3 最高, $w(Al_2O_3)/w(SiO_2)$ 最大,显示铝土矿质量与 REE 含量之间存在负相关性。

3 稀土元素含量特征

大竹园矿区稀土元素含量以黏土岩最高,18 个黏土岩样品平均达 277.52×10^{-6} ,但明显低于山西石炭纪铝土矿区的黏土岩(5 个黏土岩样品平均为 407.45×10^{-6})^[18],更低于山西铝土矿区含稀土元素的黏土岩(3 个样品平均达 2231.36×10^{-6})。对

表 1 不同类型样品稀土元素分析数据
Tab. 1 REE Data of Different Types of Samples

样品类型	样品数	w(La)	w(Ce)	w(Pr)	w(Nd)	w(Sm)	w(Eu)	w(Gd)	w(Tb)	w(Dy)	w(Ho)	w(Er)
铝土矿	51	17.52	54.60	3.77	13.85	3.27	0.84	4.01	0.71	4.64	0.98	2.92
铝土岩	12	38.67	73.63	6.90	23.75	5.08	1.05	4.84	0.80	5.37	1.16	3.60
黏土岩	18	59.28	115.06	12.89	46.30	8.93	1.66	9.19	1.35	8.36	1.76	5.42
半土状铝土矿	21	15.99	61.46	3.39	12.51	3.15	0.88	4.00	0.71	4.60	0.96	2.85
豆鲡状铝土矿	1	8.39	30.50	2.84	12.27	2.91	0.76	3.36	0.57	3.49	0.70	1.94
碎屑状铝土矿	12	11.28	42.87	2.78	10.68	2.68	0.74	3.75	0.68	4.57	0.98	2.93
致密状铝土矿	17	23.21	56.60	4.84	17.50	3.82	0.88	4.28	0.75	4.90	1.03	3.10

样品类型	w(Tm)	w(Yb)	w(Lu)	w _{REE}	w(SiO ₂)	w(Al ₂ O ₃)	w(Al ₂ O ₃)/w(SiO ₂)	w _{LREE} /w _{HREE}	w(La)/w(Yb)	w(La)/w(Sm)	w(Eu)/w(Sm)	w(Fe ₂ O ₃)
铝土矿	0.43	2.91	0.44	110.89	13.07	63.63	11.93	5.42	6.19	5.06	0.26	3.58
铝土岩	0.54	3.72	0.57	169.68	33.35	44.98	1.37	6.49	10.08	6.54	0.21	3.05
黏土岩	0.82	5.65	0.86	277.52	35.01	34.23	1.01	6.73	9.18	8.18	0.19	8.03
半土状铝土矿	0.43	2.85	0.43	114.21	8.19	66.54	17.27	5.96	5.95	5.33	0.28	4.59
豆鲡状铝土矿	0.25	1.61	0.24	69.81	3.48	76.92	22.13	4.75	5.22	2.89	0.26	4.19
碎屑状铝土矿	0.43	2.96	0.44	87.78	11.23	64.08	14.70	4.35	4.31	4.17	0.28	4.08
致密状铝土矿	0.46	3.09	0.46	124.92	19.93	59.33	4.27	5.46	7.41	5.33	0.23	3.33

注:w(·)为元素或化合物的含量(10⁻⁶);w_{REE}为稀土元素含量(10⁻⁶);w_{LREE}为轻稀土元素(LREE)含量(10⁻⁶);w_{HREE}为重稀土元素(HREE)含量(10⁻⁶);表中元素含量由国家地质实验测试中心分析测试。

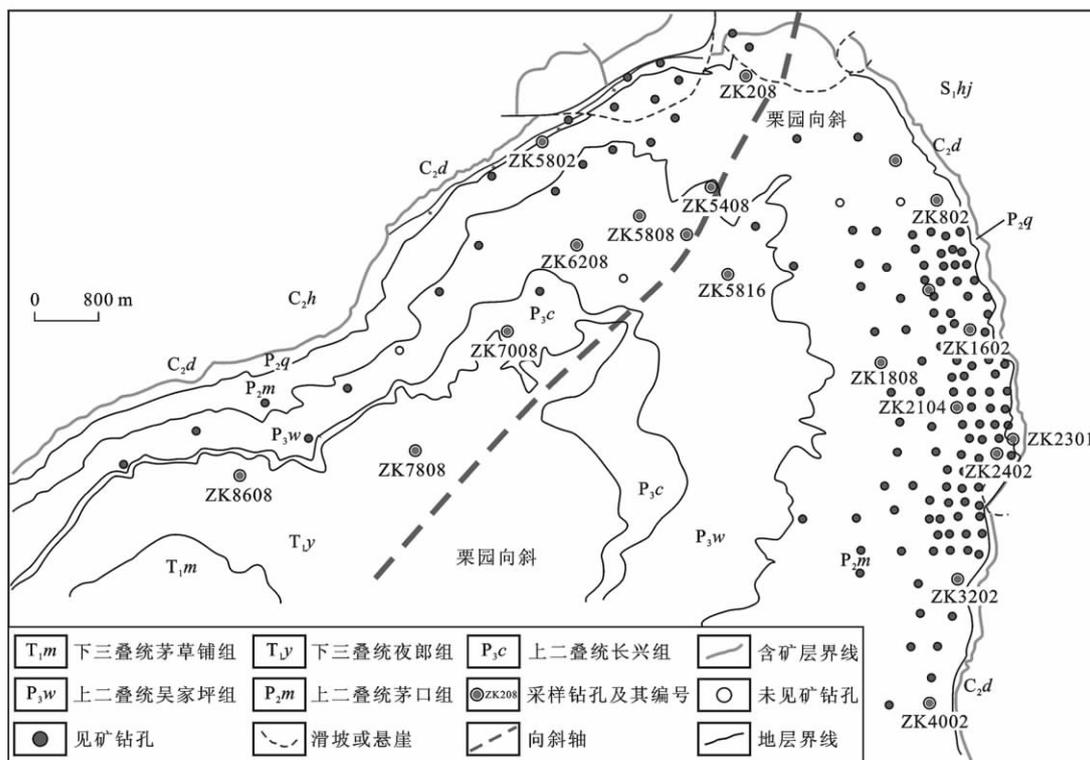


图 1 贵州大竹园大型铝土矿地质简图

Fig. 1 Geological Map of Dazhuyuan Large-scale Bauxite Deposit in Guizhou Province

于铝土矿本身而言,大竹园 51 件铝土矿样品稀土元素含量为 110.89×10^{-6} , 低于山西石炭纪铝土矿 (30 个样品平均 164.6×10^{-6}), 尤其是豆鲡状铝土矿的稀土元素含量最低, 只有 69.81×10^{-6} ; 12 个铝

土岩样品稀土元素含量为 169.68×10^{-6} ，与山西石炭纪铝土岩(168.61×10^{-6})几乎相等。需要指出的是，山西铝土矿区有的层位稀土元素含量也不高，因此，在大竹园矿区是否存在富集稀土元素的黏土岩，有待进一步调查。

大竹园矿区不同类型样品的稀土元素具有不同的分布特征。以钻孔 ZK1602 为例(图 2)，与地壳平均值^[18]相比，黏土岩的稀土元素具有明显的富集特征(仅 Sm 和 Eu 略显亏损)，而铝土矿明显亏损，但 Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 等重稀土元素又在部分样品中相对于轻稀土元素表现为轻微的富集特征，相对于黏土岩则仍然亏损。这说明贵州大竹园一带的黏土岩原本可能富集稀土元素，在风化过程或铝土矿的成矿过程中，稀土元素有不同程度丢失，并以轻稀土元素丢失更显著。至于丢失的稀土元素是从铝土矿层位转移到顶、底板的黏土岩中，还是从整个环境中迁移出去了，有待深入研究。顶板(136.10、137.30、137.50 m 深度的样品)黏土岩的稀土元素明显低于底板(141.95 m 深度的样品)，并且越靠近矿层，黏土岩和铝土岩中稀土元素的亏损越趋明显，故推测稀土元素可能是丢失了，但也不排除部分被底板黏土岩吸附的可能性。另外，不同样品稀土元素的曲线形态基本一致(尽管含量不同)，说明稀土元素的富集特征与原岩具有继承性。不过，元素 Dy 较特别，无论是铝土矿和黏土岩，相对于全球陆壳平

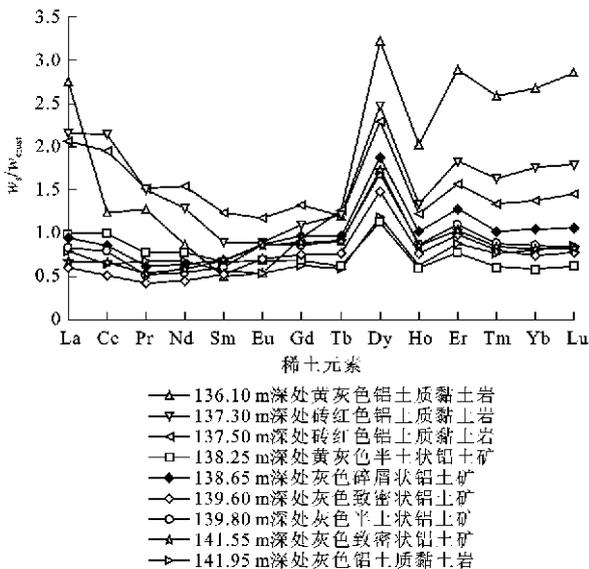


图 2 钻孔 ZK1602 不同样品稀土元素含量相对于地壳平均含量的变化

Fig. 2 Changes of REE Contents Relative to Average Content of Crust for Different Samples in Drilling ZK1602

均值要明显富集，而相对于中国陆壳平均值^[19]则又没有这种富集特征(图 3)。这与中国地壳总体富集 Dy 有关，而从地球化学的角度来看，Dy 的富集属于淡红硅钇矿型，可能跟铈钨酸盐的富集有关^[20]。

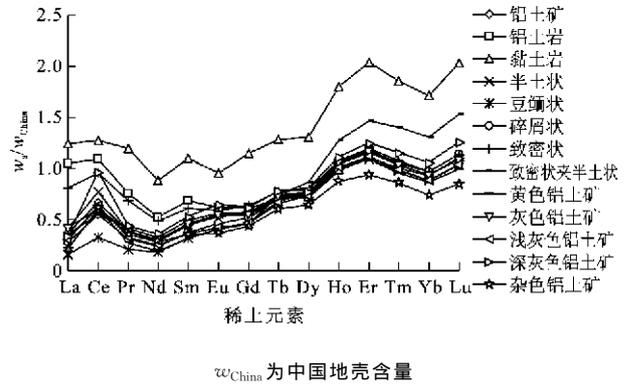


图 3 不同类型样品稀土元素含量相对于中国地壳含量的变化

Fig. 3 Changes of REE Contents Relative to China Crust Content for Different Types of Samples

与美利坚陆台黏土相比，大竹园样品同样具有黏土岩富集稀土元素而铝土矿(尤其是轻稀土元素)亏损明显的特点，这表明铝土矿的成矿过程也是一个稀土元素分异的过程。与黏土岩和页岩稀土元素平均含量(维氏值)相比，大竹园样品也以轻稀土元素和重稀土元素富集为特征，而铝土矿则以轻稀土元素亏损为特点。值得注意的是，重稀土元素中 Tm 含量可高出同类岩石 5 倍。Tm 的正异常在山西石炭纪铝土矿区的含云灰岩中也有类似特点^[11]。相对于其他稀土元素的相对亏损状态，大竹园矿区 Ce 呈富集趋势。

4 稀土元素空间分布特征

4.1 垂向变化

在大竹园矿区，不同部位钻孔中稀土元素含量和配分特征明显不同。比如，栗园向斜西翼钻孔 ZK5802 中顶板黏土岩的稀土元素含量为 116.75×10^{-6} ，底板为 294.82×10^{-6} ，上低下高， $w(La)/w(Yb)$ 分别为 3.26 和 15.87，也是上低下高；而东翼的钻孔 ZK1602 顶、底板稀土元素含量分别为 273.43×10^{-6} (2 个样品平均值)和 233.05×10^{-6} ，上高下低， $w(La)/w(Yb)$ 分别为 12.04 和 9.08，也是上高下低。可见，栗园向斜西翼和东翼铝土矿顶、底板具有不同的特征。但是，铝土矿无论是西翼钻孔 ZK5802 还是东翼钻孔 ZK1602， $w(La)/w(Yb)$ 均随着深度变浅而增加(图 4)。

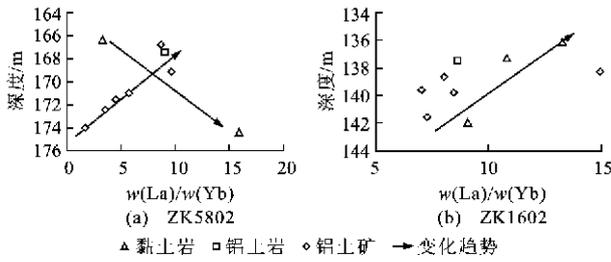


图 4 钻孔 ZK5802、ZK1602 不同类型样品 $w(\text{La})/w(\text{Yb})$ 随深度的变化

Fig. 4 Relationships Between Depth and $w(\text{La})/w(\text{Yb})$ of Different Types of Samples from Drillings ZK5802 and ZK1602

4.2 平面变化

将大竹园矿区 17 个钻孔的稀土元素配分曲线进行对比,不同钻孔总体上表现为轻稀土元素富集、Eu 亏损的特点,但不同钻孔之间还是有差别的。比如,位于栗园向斜西翼最西部的钻孔 ZK5802,以底板黏土岩稀土元素含量最高,铝土矿自上而下每个样品的配分曲线发生交叉,往东钻孔 ZK5808、ZK5816 也有类似情况,到了栗园向斜东翼钻孔 ZK1808,铝土矿稀土元素的含量只有 4.02×10^{-6} , $w(\text{La})/w(\text{Yb})$ 为 11.53,再向东钻孔 ZK2104、ZK2301 仍有配分曲线交叉的现象。总体上看,位于栗园向斜西翼的钻孔,铝土岩稀土元素配分曲线发生交叉的现象要比东翼更明显。对于黏土岩来说,栗园向斜西翼的含量总体上低于东翼,配分曲线也更趋于平坦, Eu 亏损程度要小于东翼,而 Ce 的富集程度则高于东翼。这说明容矿围岩在东、西两翼存在差别。与西翼相比,栗园向斜东翼黏土岩的稀土元素含量与配分特征更接近桂北页岩^[21]。对于铝土矿来说,西翼各钻孔样品 Ce 正异常的现象更突出,而东翼各钻孔轻稀土元素和重稀土元素更趋于均一化,配分曲线更趋于平坦,只有钻孔 ZK1808 中的铝土矿稀土元素明显偏低,配分特点与东翼钻孔更接近。无论是东翼还是西翼,铝土矿的稀土元素含量和配分曲线明显趋于集中。这反映尽管黏土岩原岩稀土元素在含量和配分特征上明显不同,但铝土矿成矿过程中稀土元素趋于均一化。

5 稀土元素含量与铝土矿质量及成矿过程的关系

衡量铝土矿质量的重要指标是铝含量和铝硅比,通过对大竹园矿区 17 个钻孔 81 个不同类型样品的系统分析,发现稀土元素含量和配分模式对于

评价铝土矿的质量和成矿过程也可以提供一些有用信息。铝土矿、铝土岩和黏土岩的稀土元素含量(不包括 Y)分别为 107.07×10^{-6} 、 185.00×10^{-6} 和 246.28×10^{-6} ,依次增高(表 1、图 5)。这说明在铝土矿富集成矿的过程中,稀土元素总体上趋于贫化。贵州境内林歹、长冲河、小山坝和苟江等铝土矿也是在黏土岩中稀土元素含量最高^[4],但华北式 G 层铝土矿区在铝土矿中稀土元素含量高于其底板石灰岩^[9]。

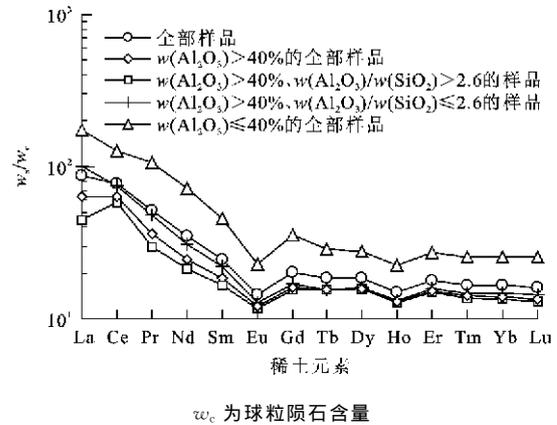


图 5 各类样品稀土元素配分模式

Fig. 5 REE Pattern of Different Samples

5.1 不同类型样品

对于不同类型样品,稀土元素含量的变化比较复杂。对铝土矿,REE 与 Al_2O_3 含量之间并不存在负相关,也非正相关(与小山坝^[7]的正相关特征明显不同);对黏土岩和铝土岩,也只有 Al_2O_3 和 REE 含量均比较高的少部分样品才出现负相关关系(图 6)。在 REE 含量与 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$ 相关性方面,也出现类似情况,即除了 $w_{\text{REE}} < 200 \times 10^{-6}$ 且 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2) < 10$ 以外的样品,稀土元素含量随着铝硅比的增大而减小,这说明稀土元素可能主要是从原岩(黏土岩)中继承下来的,部分稀土元素在风化残积过程中随着硅酸盐矿物分解而离开铝土矿富集的矿化体范围,进入到环境,甚至随地下水与地表水发生迁移。

相对于 $\delta(\text{Ce})$ 而言, $\delta(\text{Eu})$ 在不同样品中也有一定变化趋势,总体上铝土矿的 $\delta(\text{Ce})$ 和 $\delta(\text{Eu})$ 均高于黏土岩,而铝土岩介于二者之间。 $\delta(\text{Ce})$ 和 $\delta(\text{Eu})$ 分别为 Ce、Eu 异常。 $w(\text{Eu})/w(\text{Sm})$ 常被用于区分铝土矿的形成环境($w(\text{Eu})/w(\text{Sm}) < 0.22$ 时,其环境为陆相; $w(\text{Eu})/w(\text{Sm}) > 0.22$ 时,其环境为海相),尽管这一指标反映大竹园铝土矿层形成于海陆过渡相,但根据 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$ 和 $w(\text{Eu})/w(\text{Sm})$ 可以将铝土矿分为 3 类(图 7);当 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)/$

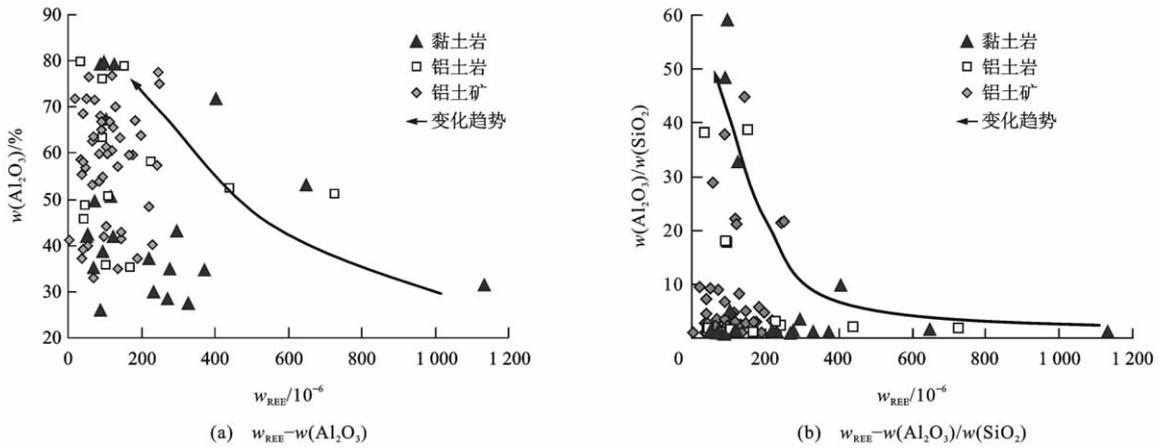


图 6 不同类型样品 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 及 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$ 与 w_{REE} 的关系

Fig. 6 Relationships Between w_{REE} and $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$, and w_{REE} and $w(\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$ for Different Types of Samples

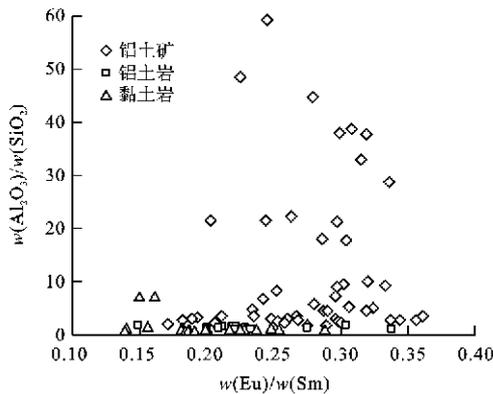


图 7 不同类型样品 $w(\text{Eu})/w(\text{Sm})$ 对铝硅比的图解

Fig. 7 Diagram of $w(\text{Eu})/w(\text{Sm})$ and $w(\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$ for Different Types of Samples

$w(\text{SiO}_2) > 25$ 时, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$ 与 $w(\text{Eu})/w(\text{Sm})$ 负相关; 当 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2) < 10$ 时, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$ 与 $w(\text{Eu})/w(\text{Sm})$ 正相关; 当 $10 < w(\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2) < 25$ 时, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$ 随 $w(\text{Eu})/w(\text{Sm})$ 的变化不明显。高 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$ 的样品主要有钻孔 ZK802 的 159.90 m 深处碎屑状铝土矿、钻孔 ZK1808 的 333.88 m 深处碎屑状铝土矿、钻孔 ZK5802 的 169.12 m 深处半土状铝土矿等, 既有栗园向斜东翼的也有栗园向斜西翼的, 既有碎屑状的也有半土状的, 但无致密状的。因此, $w(\text{Eu})/w(\text{Sm})$ 对 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$ 图解也能反映矿石质量。

5.2 不同颜色样品

样品颜色是野外评价矿石质量的最直观标志之一, 但大竹园样品的颜色(一般认为, 颜色可反映氧化-还原环境)与稀土元素含量之间的关系比较复杂。对于铝土矿, 黄色铝土矿的稀土元素含量与其

他颜色(灰色和杂色类)相近, 但 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$ 小于 20; 最常见的灰色类铝土矿 REE 含量和 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$ 没有相关性, 只是深灰色铝土矿的 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$ 更低一些。对于铝土岩, 只有个别黄色铝土岩样品 w_{REE} 可以达到 700×10^{-6} 以上, 其他颜色样品均小于 250×10^{-6} , 且与 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$ 之间没有相关性。对于黏土岩, 只有深灰色黏土岩 w_{REE} 可达 1100×10^{-6} 以上, 其他颜色样品多小于 400×10^{-6} , 且与 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$ 之间略显负相关(图 8)。

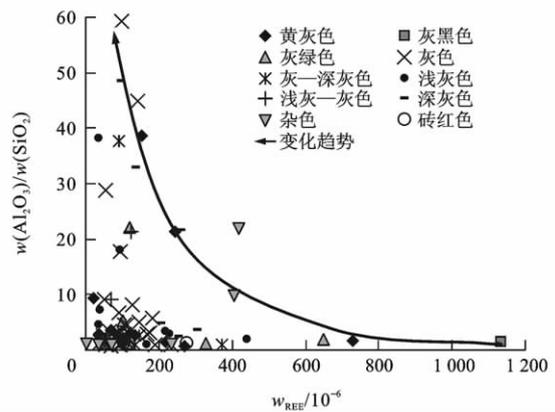


图 8 不同颜色样品稀土元素含量与铝硅比的关系

Fig. 8 Relationship Between REE Contents and $w(\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$ for Different Colors of Samples

换个角度来说, 同样是灰绿色的样品, 从铝土矿 \rightarrow 铝土岩 \rightarrow 黏土岩, REE 含量呈增加趋势, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$ 与 REE 含量有一定的负相关性; 黄色类样品也是如此, 以黏土岩含量最高; 对于各类灰色样品(野外分辨不一定准确, 但为了不至于混乱, 此处不与深灰-浅灰色样品合在一起), REE 含量与颜色之间的相关性不明显, 只是

深灰色黏土岩的 REE 含量要高于深灰色的铝土岩。因此,在铝土矿区找稀土资源,首先要以深灰色黏土岩为目标。

5.3 不同结构构造样品

样品的结构构造是野外评价矿石质量的直观标志之一。大竹园矿区除个别致密状铝土矿相对富集 REE(其含量可达 400×10^{-6} 以上, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$ 偏低)外,致密状铝土矿总体接近于铝土岩和黏土岩;碎屑状铝土矿的 REE 含量一般小于 200×10^{-6} ,呈现 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$ 越高 REE 含量越低的趋势;半土状铝土矿和豆鲕状铝土矿介于致密状和碎屑状铝土矿之间(图 9)。对于具有相同结构构造的样品,从豆鲕状铝土矿→豆鲕状铝土岩→豆鲕状黏土岩,尽管 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$ 降低,但 REE 含量变化不大;致密状样品也类似,但半土状样品和碎屑状样品有较明显的 REE 含量与 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$ 负相关趋势,即半土状和碎屑状样品随铝硅比的增大,稀土元素含量降低,尤其是半土状铝土矿更明显。

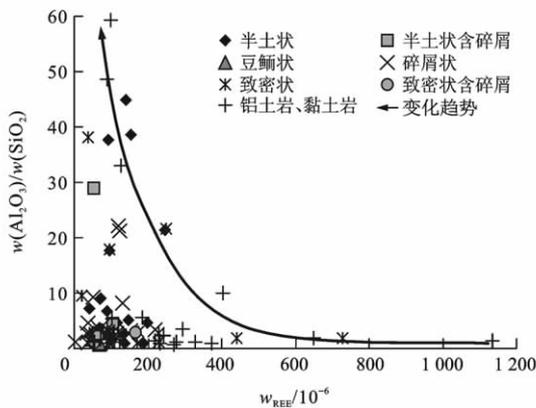


图 9 不同结构构造样品稀土元素含量与铝硅比的关系

Fig. 9 Relationship Between REE Contents and $w(\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$ for Different Textures and Structures of Samples

6 稀土元素对于成因和环境的指示意义

铝土矿成因复杂,但利用稀土元素示踪矿床的成因可以提供一些有益的信息。

6.1 $w_{\text{REE}}-w(\text{La})/w(\text{Yb})$ 图解

利用 w_{REE} 与 $w(\text{La})/w(\text{Yb})$ 相关性图解可以大致区分不同类型的岩石,但对于大竹园铝土矿不适用。从图 10 可以看出,大竹园铝土矿部分落在钙质泥质沉积岩区,部分落在玄武岩区,而黏土岩也落在不同的区域,包括花岗岩和玄武岩区,并没有集中在

沉积岩区,这显然不符合样品的特点。考虑到风化过程中 REE 总量趋于降低,而 $w(\text{La})/w(\text{Yb})$ 也会发生明显变化;因此,这也从反面说明在利用 $w_{\text{REE}}-w(\text{La})/w(\text{Yb})$ 图解判断铝土矿的成矿物质来源时需要特别慎重。

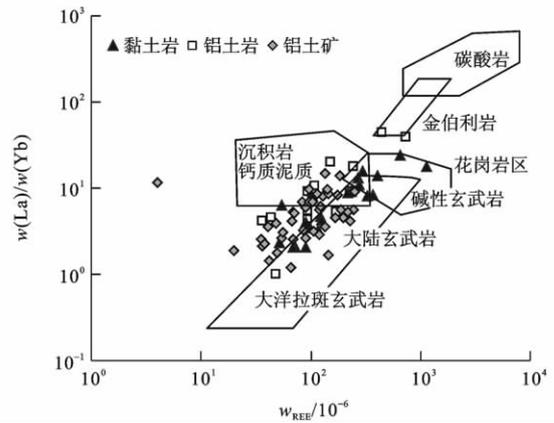


图 10 不同类型样品稀土元素含量与 $w(\text{La})/w(\text{Yb})$ 的图解
Fig. 10 Diagram of REE Contents and $w(\text{La})/w(\text{Yb})$ for Different Types of Samples

6.2 $\delta(\text{Ce})$ 和 $\delta(\text{Eu})$

尽管 $w_{\text{REE}}-w(\text{La})/w(\text{Yb})$ 图解既不能区分成岩环境也不能区分岩石类型,但并非对稀土元素无能为力。从图 11 可以看出,铝土矿相对于黏土岩具有高 $\delta(\text{Ce})$ 和高 $\delta(\text{Eu})$ 的特征。对于稀土元素配分特征,无论是相对于北美页岩还是球粒陨石,大竹园矿区的样品(尤其是黏土岩样品)具有不太明显的 Eu 负异常,但铝土矿样品总体上正常。高质量的铝土矿($w(\text{Al}_2\text{O}_3) > 40\%$, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2) > 2.6$), REE 含量最低,具有 Ce 正异常的特点(图 10)。另外,与铝土矿相比,铝土岩重稀土元素含量和配分特

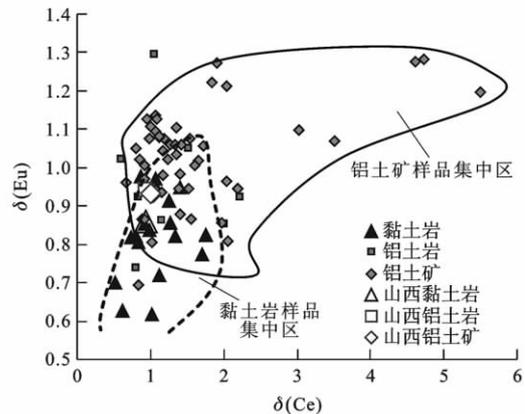


图 11 不同类型样品相对于北美页岩的 $\delta(\text{Ce})$ 与 $\delta(\text{Eu})$ 的图解

Fig. 11 Diagram of $\delta(\text{Ce})$ and $\delta(\text{Eu})$ Relative to NASC for Different Types of Samples

征变化不大,但铝土矿的轻稀土元素含量明显降低, $\delta(\text{Ce})$ 也随之增大。这一方面说明铝的富集对原岩有继承性,另一方面也说明富集作用受到地表风化过程的影响。一般认为 Ce 正异常显示氧化环境,因为在风化过程中,Ce 可以由 Ce^{3+} 变为 Ce^{4+} ,后者在弱酸性条件下很容易发生水解而停留于原地,导致淋出溶液中 Ce 亏损,而残积物中 Ce 富集。

从图 12 可以看出,在位于栗园向斜最西部的钻孔 ZK5802 中,铝土矿的 $\delta(\text{Ce})$ 随着钻孔深度加大而逐渐增大,二者几乎呈线性相关,从 167.45 m 深度的 1.39 增加到 174.03 m 的 5.50。在位于向斜东部的钻孔 ZK1602, $\delta(\text{Ce})$ 保持在 1.0 左右,基本上未发生明显变化。因此,这 2 个钻孔的不同特征可能反映了向斜东西两翼氧化-还原条件是有明显区别的。

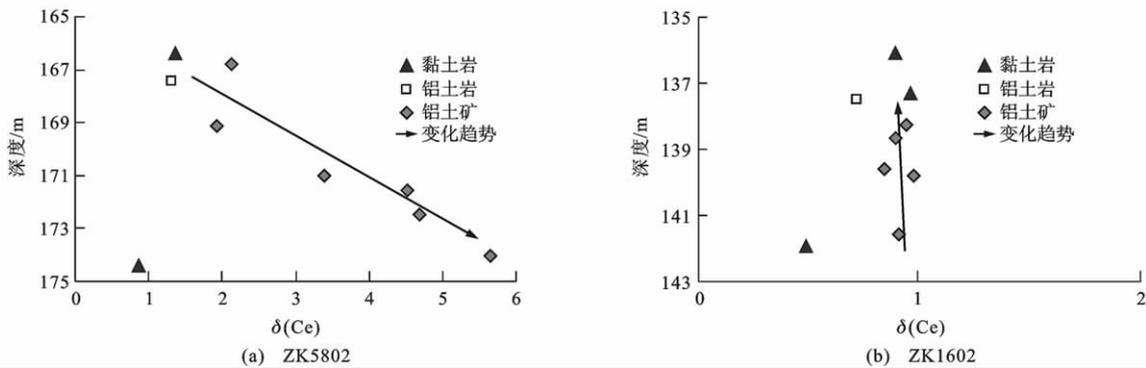


图 12 栗园向斜钻孔 ZK5802 和 ZK1602 相对于北美页岩的 $\delta(\text{Ce})$ 随深度的变化

Fig. 12 Changes of $\delta(\text{Ce})$ Relative to NASC with Depths from Drillings ZK5802 and ZK1602 in Liyuan Syncline

6.3 沉积环境分析

利用稀土元素示踪沉积环境时,一般认为在相同或相近岩石的不同沉积相中,大陆沉积物 LREE 含量比海洋沉积物高,海水沉积物 $w_{\text{LREE}}/w_{\text{HREE}}$ 一般小于 10,而黄土及陆相沉积物一般大于 30^[5,9]。大竹园矿区 81 个样品中, $w_{\text{LREE}}/w_{\text{HREE}} < 10$ 的样品有 32 个, $w_{\text{LREE}}/w_{\text{HREE}} > 30$ 的样品有 5 个, $10 \leq w_{\text{LREE}}/w_{\text{HREE}} \leq 30$ 的样品有 44 个。这说明大竹园样品可能为海相或海陆过渡相环境成因。但是,无论是铝土矿($w_{\text{LREE}}/w_{\text{HREE}}$ 平均 13.45)还是铝土岩($w_{\text{LREE}}/w_{\text{HREE}}$ 平均 16.55)或黏土岩($w_{\text{LREE}}/w_{\text{HREE}}$ 平均 16.36), $w_{\text{LREE}}/w_{\text{HREE}}$ 有大有小,但铝土矿的 $w_{\text{LREE}}/$

w_{HREE} 更小一些。

6.4 氧化条件分析

目前,对大竹园铝土矿的形成时代尚无法确定;自中石炭世含铝岩系形成以来,大竹园铝土矿经历的古地理变迁也难以下定论。记录在铝土矿及其围岩中的稀土元素地球化学特征同样不能给出唯一的解释。一般来说,Fe 含量增加以及 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)/w(\text{FeO})$ 的升高,可反映其氧化条件^[5,22-24]。从图 13 可以看出,稀土元素与 Fe_2O_3 含量、 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)/w(\text{FeO})$ 并没有确定的正相关或者负相关关系,只是铝土矿相对于黏土岩来说,REE 含量总体上偏低。随着 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)/w(\text{FeO})$ 的明显变化,REE 含

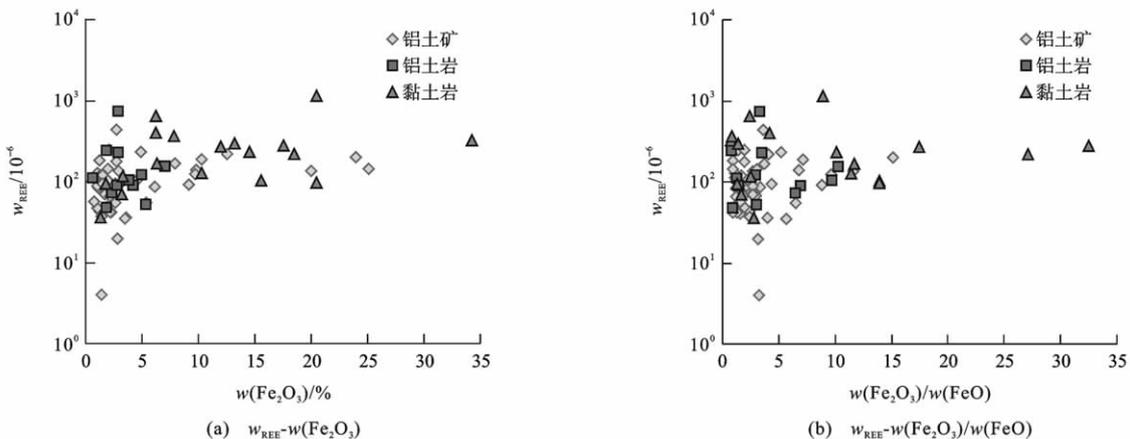


图 13 不同类型样品 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 及 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)/w(\text{FeO})$ 与 w_{REE} 的关系

Fig. 13 Relationships Between w_{REE} and $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, and w_{REE} and $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)/w(\text{FeO})$ for Different Types of Samples

量并无相应的变化。这说明氧化-还原条件的变化可能不是制约稀土元素迁移富集的主导因素,反之也暗示大竹园铝土矿并非单纯的风化淋滤成因。

7 结 语

(1)大竹园大型铝土矿稀土元素含量不高,目前还不具有综合开发利用的价值。进一步寻找稀土资源的首要目标是深灰色的黏土岩。

(2)大竹园不同类型样品中,铝土矿稀土元素含量最低,黏土岩最高,铝的富集总体上是一个稀土元素亏损的过程,稀土元素含量越低矿石质量越好。

(3)大竹园铝土矿稀土元素的分布总体上较为均匀,无论是含矿栗园向斜的东翼还是西翼均以轻稀土元素富集为特征,且 $w(\text{La})/w(\text{Yb})$ 均随着深度变浅而增加。

(4)稀土元素特征大致反映含矿岩系形成于海相或海陆过渡相环境,新生代的表生环境并非铝土矿富集的主导因素,但单纯靠稀土元素含量等地球化学参数难以揭示其构造背景。

(5)大竹园铝土矿与黔北其他铝土矿一样,总体上属于沉积型,可能与古喀斯特化、古风化过程有关。优质铝土矿中,Ce 异常的出现也说明风化过程在一定程度上对铝土矿的质量有影响,但与广西平果等地热带亚热带气候条件下的新生代铝土矿在成因上是不同的。

国家地质实验测试中心屈文俊研究员等在分析测试方面做了大量工作,在此表示感谢。

参 考 文 献 :

References :

- [1] 雷志远,廖友常. 黔北大竹园铝土矿矿床地质特征及成因浅析[J]. 西部探矿工程, 2007(9):94-97.
LEI Zhi-yuan, LIAO You-chang. Geologic Characters of Dazhuyuan Bauxite Deposit in North Guizhou and Its Genesis[J]. West China Exploration Engineering, 2007(9):94-97.
- [2] 武国辉,刘幼平,张应文. 黔北务川—正安—道真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.
WU Guo-hui, LIU You-ping, ZHANG Ying-wen. Geological Characters and Aluminum Ore Resources Potential in the Wuchuan-Zheng'an-Daozhen Area, Guizhou[J]. Geology and Prospecting, 2006, 42(2): 39-43.
- [3] 陈毓川,王登红,徐志刚,等. 全国重要矿产和区域成矿规律研究技术要求[M]. 北京:地质出版社,2010.
CHEN Yu-chuan, WANG Deng-hong, XU Zhi-gang, et al. Technique Requests on the Study of Major Mineral Resources and Regional Metallogeny Around China[M]. Beijing:Geology Publishing House,2010.
- [4] 陈代演,王 华. 贵州若干铝土矿床的稀土元素地球化学研究[J]. 贵州地质,1997,14(2):132-144.
CHEN Dai-yan, WANG Hua. A Study on REE Geochemistry of Some Bauxite Deposits in Guizhou[J]. Guizhou Geology,1997,14(2):132-144.
- [5] 陈德潜,陈 刚. 实用稀土元素地球化学[M]. 北京:冶金工业出版社,1990.
CHEN De-qian, CHEN Gang. Functional Rare Earth Element Geochemistry[M]. Beijing:Metallurgical Industry Press,1990.
- [6] 陈履安,陈有能. 贵州遵义—息峰铝土矿氧化还原参数研究和形成环境的地球化学分析[J]. 有色金属矿产与勘查,1996,5(4):238-244.
CHEN Lu-an, CHEN You-neng. Oxidation-reduction Parameter of Bauxite in the Zunyi-Xifeng Area of Guizhou Province and Geochemical Environment of Mineralization[J]. Geological Exploration for Nonferrous Metals,1996,5(4):238-244.
- [7] 叶 霖,程曾涛,潘自平. 贵州修文小山坝铝土矿中稀土元素地球化学特征[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2007,26(3):228-233.
YE Lin, CHENG Zeng-tao, PAN Zi-ping. The REE Geochemical Characteristics of the Xiaoshanba Bauxite Deposit, Guizhou[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2007, 26(3): 228-233.
- [8] 张彦斌,龚美菱,李 华. 贵州织金地区稀土磷块岩矿床中稀土元素赋存状态[J]. 地球科学与环境学报, 2007,29(4):362-368.
ZHANG Yan-bin, GONG Mei-ling, LI Hua. Occurrence of REE in Rare Earth Phosphorite in Zhijin Area, Guizhou[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2007, 29(4): 362-368.
- [9] 真允庆,王振玉. 华北式(G层)铝土矿稀土元素地球化学特征及其地质意义[J]. 桂林冶金地质学院学报, 1991,11(1):49-56.
ZHEN Yun-qing, WANG Zhen-yu. Geochemical Characteristics of the Rare Earth Elements in North China Pattern (G Strata) Alumina Ores and Their Geological Significance[J]. Journal of Guilin College of Geology, 1991, 11(1): 49-56.
- [10] 王银川,李昭坤,翟自峰,等. 山西本溪组铝土矿成矿条件及成矿规律探讨[J]. 西北地质,2011,44(4):82-88.
WANG Yin-chuan, LI Zhao-kun, ZHAI Zi-feng, et al.

- Benxi Formation Bauxite Mineralization Condition and Rule in Shanxi Province[J]. *Northwestern Geology*, 2011, 44(4): 82-88.
- [11] 王凯, 刘宽厚, 张旭. 瞬变电磁法寻找铝土矿效果与分析[J]. *西北地质*, 2010, 43(2): 80-84.
WANG Kai, LIU Kuan-hou, ZHANG Xu. Effect and Analysis of Searching for Bauxite Deposit Using Transient Electromagnetic Method[J]. *Northwestern Geology*, 2010, 43(2): 80-84.
- [12] 陈连红, 王瑞廷, 刘维东. 陕西省渭北铝土矿地质特征及找矿前景分析[J]. *西北地质*, 2010, 43(3): 93-98.
CHEN Lian-hong, WANG Rui-ting, LIU Wei-dong. Geological Characteristics and Prospecting Perspective of Weibei Bauxite Deposits, Shaanxi Province[J]. *Northwestern Geology*, 2010, 43(3): 93-98.
- [13] 温志亮, 赵仁夫, 杨鹏飞, 等. 新疆乌什北山铝土矿成矿特征与找矿远景研究[J]. *西北地质*, 2009, 42(2): 75-82.
WEN Zhi-liang, ZHAO Ren-fu, YANG Peng-fei, et al. Ore-forming Geological Characteristics and Prospecting Potential of Bauxite Deposit in Wushi, Xinjiang[J]. *Northwestern Geology*, 2009, 42(2): 75-82.
- [14] 陈全树. 河南陕县瓦渣坡铝土矿床地质特征及成因探讨[J]. *西北地质*, 2009, 42(4): 53-59.
CHEN Quan-shu. Geological Characteristics and Genesis of Wachapo Bauxite Deposit, Henan Province[J]. *Northwestern Geology*, 2009, 42(4): 53-59.
- [15] 林良彪, 陈彦庆, 淡永, 等. 川东北须家河组中铝土矿的发育特征及其对构造活动的响应[J]. *岩石学报*, 2011, 27(8): 2392-2402.
LIN Liang-biao, CHEN Yan-qing, DAN Yong, et al. Development Characteristics of the Xujiahe Formation Bauxite in the Northeast of Sichuan Basin and Its Response to Structural Movement[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2011, 27(8): 2392-2402.
- [16] 王登红, 应立娟, 唐菊兴, 等. 与角岩有关的矿床主要类型及其对深部找矿的意义[J]. *地球科学与环境学报*, 2011, 33(3): 221-229.
WANG Deng-hong, YING Li-juan, TANG Ju-xing, et al. Major Type of Hornfels-related Deposits and Application for Deep Prospecting[J]. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 2011, 33(3): 221-229.
- [17] 徐志刚, 陈毓川, 王登红, 等. 中国成矿区带划分方案[M]. 北京: 地质出版社, 2008.
- XU Zhi-gang, CHEN Yu-chuan, WANG Deng-hong, et al. The Scheme of the Classification of the Mineralogical Units in China[M]. Beijing: Geology Publishing House, 2008.
- [18] 陈平, 柴东浩. 山西地块石炭纪铝土矿沉积地球化学研究[M]. 太原: 山西科学技术出版社, 1997.
CHEN Ping, CHAI Dong-hao. Sedimentary Geochemistry of Carboniferous Bauxite Deposits in Shanxi Massif[M]. Taiyuan: Shanxi Science and Technology Press, 1997.
- [19] 黎彤, 倪守斌. 地球和地壳的化学元素丰度[M]. 北京: 地质出版社, 1990.
LI Tong, NI Shou-bin. Chemical Contents of Elements of the Earth and Crust[M]. Beijing: Geology Publishing House, 1990.
- [20] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984.
LIU Ying-jun, CAO Li-ming, LI Zhao-lin, et al. Geochemistry of Elements[M]. Beijing: Science Press, 1984.
- [21] 陈毓川, 黄民智, 徐珏, 等. 大厂锡矿地质[M]. 北京: 地质出版社, 1993.
CHEN Yu-chuan, HUANG Min-zhi, XU Jue, et al. Geology and the Dachang Tin Deposit[M]. Beijing: Geology Publishing House, 1993.
- [22] 戴塔根, 龙永珍, 张起钻, 等. 桂西铝多金属矿床地质地球化学特征与成矿机理[J]. *地球科学与环境学报*, 2007, 29(4): 345-350.
DAI Ta-gen, LONG Yong-zhen, ZHANG Qi-zuan, et al. Geological and Geochemical Characteristics and Metallogenic Mechanism of Aluminium Multi Metal Deposits in Western Guangxi[J]. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 2007, 29(4): 345-350.
- [23] 刘巽锋. 论黔北铝土矿的古喀斯特-红土型成因[J]. *地质学报*, 1990, 64(3): 238-247.
LIU Xun-feng. Palaeokarst-lateritic Origin of Bauxite in Northern Guizhou[J]. *Acta Geological Sinica*, 1990, 64(3): 238-247.
- [24] 刘云华, 毛晓冬, 黄同兴. 桂西堆积型铝土矿中三水铝石的成矿机理[J]. *地球科学与环境学报*, 2004, 26(2): 26-31.
LIU Yun-hua, MAO Xiao-dong, HUANG Tong-xing. Metallogenic Mechanism of Gibbsite from Accumulated Bauxite in Western Guangxi Province[J]. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 2004, 26(2): 26-31.