

文章编号: 1000-4734(2021)04-0475-10

## 黔中猫场铝土矿地球化学研究

吴林<sup>1,2,3</sup>, 黄智龙<sup>1</sup>, 王智琳<sup>4</sup>, 王宇非<sup>4</sup>, 陈健<sup>5\*</sup>, 吴涛<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550081; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 贵州省煤田地质局实验室, 贵州 贵阳 550009; 4. 中南大学 地球科学与信息物理学院 有色金属成矿预测与地质环境监测教育部重点实验室, 湖南 长沙 410083; 5. 贵州有色金属和核工业地质勘探局六总队, 贵州 凯里 556000)

**摘要:** 猫场铝土矿位于黔中清镇—修文铝土矿区, 矿体产于下石炭统九架炉组, 上覆摆佐组白云岩, 下伏中上寒武统娄山关群白云岩, 矿床成因类型为古风化壳沉积型。为了探讨猫场铝土矿成矿环境和成矿物质来源, 为猫场矿区乃至黔中地区铝土矿资源的开发利用提供基础研究资料, 我们对矿区铝土矿、顶底板铝土岩或粘土岩及围岩白云岩进行了主量元素、微量元素和稀土元素地球化学研究。结果显示, 矿石成分主要为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$ , 含矿岩系富集 Li、V、Ga、Sc、Nb、Ta、Th、Hf、Zr、Y 和 REE 等微量元素。微量元素含量和比值 (Th、Sr/Ba、Th/U) 分析表明, 矿区铝土矿形成于海陆交替的沉积环境, 以陆相沉积为主, 成矿过程为氧化还原交替的沉积环境。通过稳定元素 ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Zr}$ 、 $\text{TiO}_2/\text{Nb}$ 、 $\text{Zr}/\text{Nb}$ 、 $\text{Zr}/\text{Ta}$ 、 $\text{Zr}/\text{Hf}$  和  $\text{Ta}/\text{Nb}$ ) 相关性分析和稀土球粒陨石标准化配分模式判断, 矿区物源可能为下伏中上寒武统娄山关群白云岩。

**关键词:** 铝土矿; 地球化学; 物源; 猫场; 贵州

**中图分类号:** P595; P618.4

**文献标识码:** A

**doi:** 10.16461/j.cnki.1000-4734.2021.41.103

**第一作者:** 吴林, 女, 1990年生, 工程师, 博士研究生, 工艺矿物学研究. E-mail: 82208721@qq.com

## Geochemistry of bauxite in the Maochang deposit, central Guizhou

WU Lin<sup>1,2,3</sup>, HUANG Zhi-long<sup>1</sup>, WANG Zhi-lin<sup>4</sup>, WANG Yu-fei<sup>4</sup>, CHEN Jian<sup>5\*</sup>, WU Tao<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Laboratory of Coal Geology Bureau of Guizhou Province, Guiyang 550009, China; 4. Key Laboratory of Metallogenic Prediction of Nonferrous Metals and Geological Environment Monitoring (Central South University), Ministry of Education, School of Geosciences and Info-Physics, Central South University, Changsha 410083, China; 5. The Sixth Geological Team, Guizhou Province Bureau of Nonferrous Metals and Nuclear Industry Geological Exploration, Kaili 556000, China)

**Abstract:** The Maochang bauxite deposit is located in the Xiuwen—Qingzhen area, central Guizhou Province. The ore body lies in the Lower Carboniferous Jiujialu Formation, under the dolomite of the Lower Carboniferous Baizou Formation, and above the dolomite of the Middle-Upper Cambrian Loushanguan Formation. The genetic type of the deposit is an ancient weathering crust depositional type. The geochemical characteristics of major elements, trace elements and rare earth elements in bauxite, bauxitic clay and dolomite were studied. The results show that the bauxite is mainly composed of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$ , whereas the ore-bearing rock series are rich in trace elements such as Li, V, Ga, Sc, Nb, Ta, Th, Hf, Zr, Y and rare earth elements. The content and ratios of sensitive elements (Th, Sr/Ba, Th/U) indicate that the Maochang bauxite deposit was mainly formed in a land-sea interactive setting dominated by continental sedimentary setting, and the ore-forming process was mainly an alternating redox setting. The correlation of stable elements ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Zr}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Nb}$ ,  $\text{Zr}/\text{Nb}$ ,  $\text{Zr}/\text{Ta}$ ,  $\text{Zr}/\text{Hf}$  and  $\text{Ta}/\text{Nb}$ ) and the chondrite-normalized REE pattern were used to discuss that the materials of ore-forming could be sourced from the dolomite of the Middle-Upper Cambrian Loushanguan Formation.

**Keywords:** bauxite; geochemistry; ore-forming materials; Maochang; Guizhou

**收稿日期:** 2021-04-09

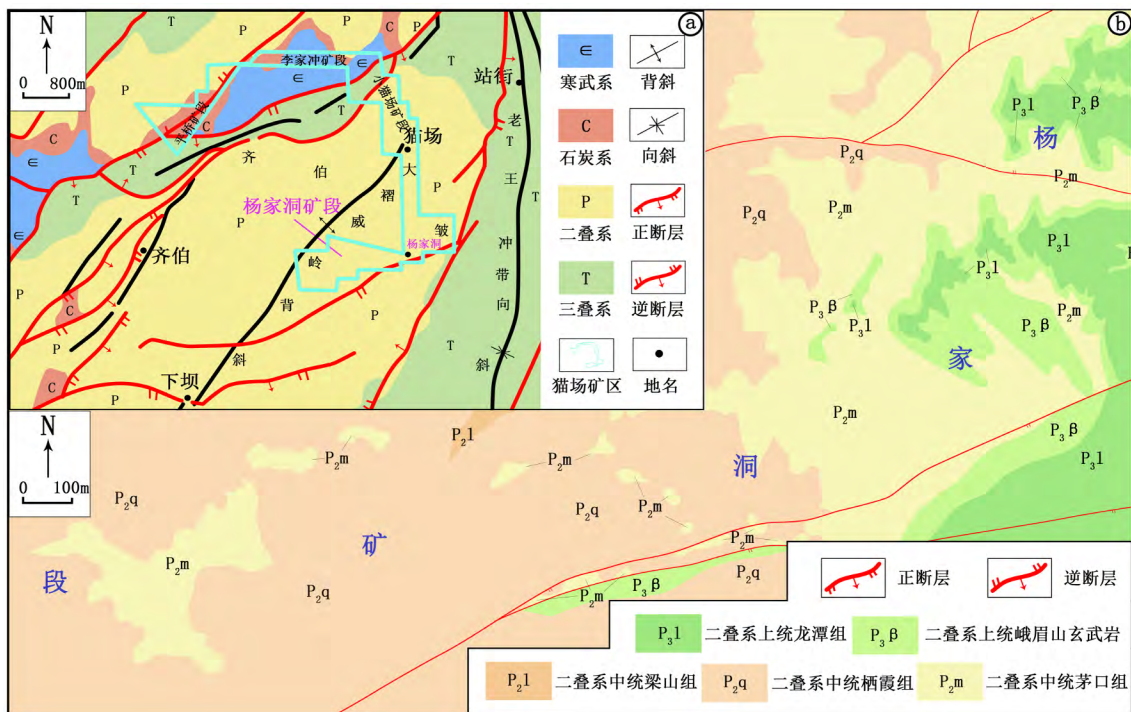
**基金项目:** 贵州省科技支撑项目 (编号: 黔科合支撑[2019]2859号); 矿床地球化学国家重点实验室领域前沿项目 (编号: SKLODG-2018-01)

\* 通讯作者, E-mail: 569275757@qq.com

贵州铝土矿资源丰富，主要分布在黔北和黔中，黔北主要为务川—正安—道真矿带，黔中主要为清镇—修文、遵义—瓮安和凯里—黄平矿带<sup>[1]</sup>。猫场矿区位于黔中铝土矿带西南部，是黔中地区清镇—修文铝土矿带中的特大型铝土矿床，是我国现阶段最大的隐伏铝土矿床<sup>[2]</sup>。猫场矿区铝土矿资源合计储量 22808.43 万吨，矿石品质好，并共伴生有赤铁矿、硫铁矿和镓等多种矿产，是可综合利用的多矿种矿床<sup>[2]</sup>。前期对猫场铝土矿的研究主要集中在矿石矿物特征、成因及演化序列、地质特征、成矿环境、成矿模式、矿床成因、伴生钨、锂找矿潜力评价等方面<sup>[2-8]</sup>，而缺少地球化学方面的研究。铝土矿床地球化学研究可查明铝土矿成矿古地理环境、确定矿床成因、揭示成矿物质来源及成矿过程等<sup>[9-10]</sup>。近年来，一些铝土矿地球化学研究表明铝土矿中富含 Li、Ga、Ti、Sc、V、Zr、Co、Hf、Nb、Ta、REE 等关键金属元素<sup>[11-15]</sup>，随着高精尖技术的不断发展，对关键金属需求日益增大<sup>[16-17]</sup>，铝土矿也因此成为关键金属的潜在资源而备受关注，这些元素在揭示铝土矿成矿环境和成矿物质源等方面也具有重要的研究意义。本文对矿区铝土矿层、顶底板及围岩进行了主量元素、微量元素及稀土元素地球化学研究，探讨了成矿环境和成矿物质来源，为猫场矿区乃至黔中地区铝土矿资源的开发利用提供基础研究资料。

### 1 地质背景

猫场铝土矿区域属扬子地块黔北隆起区织金穹盆构造变形区，正处于该变形区内的北东向构造与南北向构造的交接复合部位，是北东向三岔河背斜东端的一个近南北向穹状小背斜<sup>[18]</sup>。矿区位处齐伯褶皱带北东部，总体呈弧状，区内地层产状平缓，主体倾向北东。区域构造主要由东、西 2 个构造区组成，东区为南北向老王冲向斜，褶皱地层主要为三叠系，西区为北东向大威岭背斜，为一宽缓的穹状背斜，褶皱地层主要为二叠系和三叠系，零星出露寒武系和石炭系。矿区主要包含平桥矿段、李家冲矿段、小猫场矿段和杨家洞矿段（图 1a）。杨家洞矿段位于矿床东南部，矿体呈隐伏缓倾斜、顺层产



a. 区域构造图; b. 地质图

图 1 猫场铝土矿杨家洞矿段区域简要区域构造图和地质图

Fig. 1. Simplified regional structural sketch map for the Maochang area and geological map of the Yangjiadong oreblock for the Maochang bauxite deposit.

于含矿岩系九架炉组中, 受基底古溶蚀地貌的制约。杨家洞矿段地层产状平缓, 地表出露最老地层为二叠系中统梁山组, 广泛分布二叠系中统栖霞组和茅口组, 在茅口组上部发育一套二叠系峨眉山玄武岩。构造主要为断层, 断裂构造基本与区域断裂构造一致, 走向主要呈北东向和近东西向, 对矿体均产生了一定的破坏作用 (图 1b)。

## 2 矿床特征

矿区铝土矿含矿岩系为下石炭统九架炉组, 是一套以粘土岩类为主, 相伴有铝土矿、赤铁矿、硫铁矿等矿产的含矿岩系组合 (图 2)。整个含矿岩系的厚度受其下伏古岩溶不整合面形态制约, 低凹处厚度大, 凸处厚度小, 总厚度 0.2~23.35 m。含矿岩系剖面发育完整, 通常分为上、下 2 段, 上段为铝质岩段, 下段为铁质岩段。铝质岩段居于含矿岩系上部, 厚度 0~23.35 m, 平均 7.68 m, 由粘土岩、黄铁矿、铝土矿及铝土岩等组成。铁质岩段位于含矿岩系下部, 厚度 0~6.34 m, 平均 2.13 m, 由赤铁矿、铁质粘土岩及绿泥石粘土岩等组成。矿体顶板主要为铝土岩、粘土岩及铝土

地层	柱状图	采样位置	厚度 /m	岩性特征
C <sub>1b</sub>		○→I230-04	3.00-5.00	浅灰色细晶白云岩含灰绿色粘土岩团块及条带
C <sub>1j</sub>		○→I235-4-1-04	0.74-5.91	灰绿色、灰色、粘土岩, 含星散状细晶黄铁矿
		○→I230-03 ○→I230-02 ○→I230-01	0.80-9.92	灰色致密状、碎屑状铝土岩
		○→I235-4-1-05 ○→I235-4-1-03A ○→I230-08 ○→I235-3-2-05 ○→I235-3-2-04	0.80-11.68	灰色碎屑状铝土矿, 灰白色土状-半土状铝土矿, 深灰、灰色致密状铝土矿
		○→I230-07 ○→I235-3-2-03	0.74-4.29	灰色、灰绿色致密状铝土岩, 常含结核状、星散状黄铁矿
		○→I230-4-1-03B ○→I235-4-1-02 ○→I235-4-1-01	0-6.34	紫红色赤铁矿、铁质粘土岩、灰绿色绿泥石粘土岩。赤铁矿常以透镜状、团块状产出, 时含黄铁矿
		○→I230-05 ○→I235-3-2-01	未见底	灰色、微红色中厚层状细晶白云岩, 常见上覆铁质粘土岩或赤铁矿

图 2 含矿岩系柱状图

Fig. 2. Stratigraphic columnar section for bauxite-bearing rock series from the Maochang deposit.

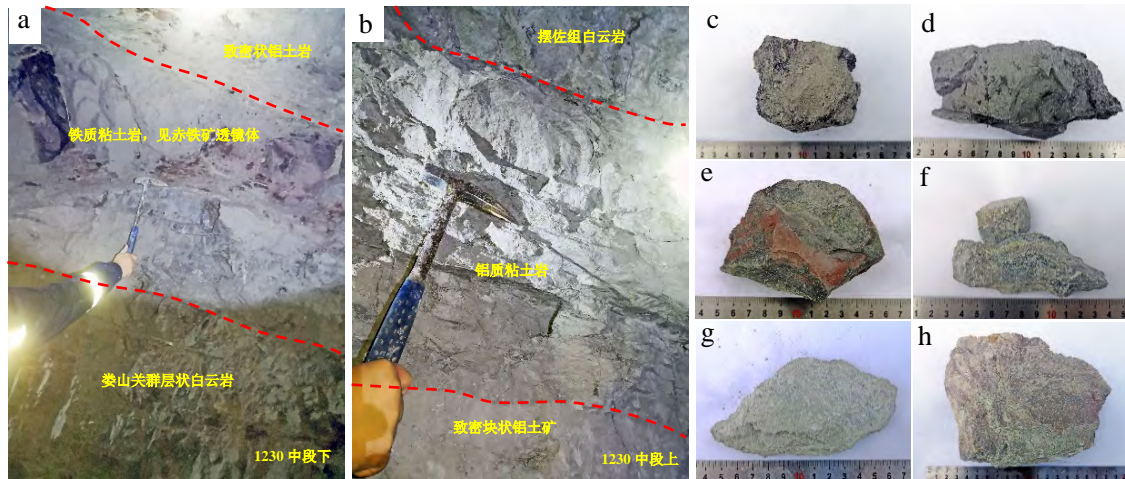
质粘土岩, 上覆摆佐组细晶白云岩, 底板主要为粘土岩、铝土岩、绿泥石粘土岩、铁质粘土岩、黄铁矿及赤铁矿等, 下伏中上寒武统娄山关群白云岩 (图 3a~h)。

猫场铝土矿矿体呈隐伏缓倾斜的层状、似层状、透镜状产出。区内圈出 6 个矿体, 杨家洞矿段圈出一个大型矿体, 为矿区内最大主矿体, 东西长约 4.25 km、南北宽约 0.75 km, 矿体厚度 0.80~11.68 m, 平均厚度 3.30 m, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 品位 50.80%~78.77%, 平均品位 68.74%, 铝硅比 (Al/Si) 1.83~39.55, 平均为 7.63, 剖面形态呈层状、似层状, 部分呈透镜状。矿床类型为古风化壳沉积型, 属产于碳酸盐岩侵蚀面上的一水硬铝石铝土矿矿床<sup>[19]</sup>。铝土矿工业类型为低硫型和高硫型, 自然类型主要为土状、碎屑状、致密状。矿石结构主要有泥质结构和粒屑结构, 构造主要有土状或半土状、碎屑状、块状、鲕状等。矿物成分主要为一水硬铝石, 其次是粘土矿物和铁矿物, 另有少量三水铝石、硫化矿物、碳酸盐类矿物、钛矿物和碳质等。

## 3 样品及分析方法

本研究从杨家洞矿段井下剖面标高 1230 中段 (图 3a、b) 和 1235 中段及矿石堆自下而上进行了采样工作, 系统采集了铝土矿、铝土岩、粘土岩、白云岩等样品 27 个, 从中选取了 17 个代表性样品,

其中铝土矿样品 5 件 (图 3c、d), 顶底板粘土岩或铝土岩样品 9 件 (图 3e、f 和 g), 围岩样品 3 件 (图 3h)。所有样品均研磨至-200 目, 用于全岩地球化学分析, 分析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。常量元素分析采用 X 射线荧光光谱仪 (XRF), 微量元素和稀土元素分析采用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS)。所有分析过程均使用国际标准样品进行数据质量控制。



a. 标高 1230 剖面中段下; b. 标高 1230 剖面中段上; c. 灰色碎屑状铝土矿; d. 深灰色块状铝土矿; e. 铁质粘土岩; f. 含黄铁矿细脉粘土岩; g. 灰绿色块状粘土岩; h. 微红色细晶白云岩

图 3 杨家洞铝土矿井下剖面 and 代表性样品照片

Fig. 3. Pictures showing underground mining faces and representative samples of the Yangjiadong bauxite oreblock.

## 4 地球化学特征

猫场铝土矿杨家洞矿段 17 个样品的主量元素和微量元素分析结果如表 1 所示。

### 4.1 主量元素

矿区铝土矿化学成分主要为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (66.79%~79.00%),  $\text{SiO}_2$  (1.32%~14.71%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0.74%~4.00%)、 $\text{TiO}_2$  (1.99%~4.01%), 其次为  $\text{K}_2\text{O}$  (0.20%~1.88%), 而  $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  和  $\text{MnO}$  可忽略不计。相比铝土矿, 顶底板铝土岩或粘土岩含更高的  $\text{SiO}_2$  (4.11%~43.26%) 和  $\text{K}_2\text{O}$  (0.54%~8.36%), 更低的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (3.69%~56.11%), 底板铁质岩段则含更高的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (10.69%~56.05%) (表 1)。碱金属和碱土金属元素的值较低, 可能是因为这些元素具有很高的移动性, 通常在化学风化过程中发生去碱作用被带出。含矿岩系下部  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量增大, 归因于在风化-沉积过程中, 矿层底部的 Eh-pH 条件更易于形成铁矿物, 如赤铁矿<sup>[20]</sup>。主量元素相关性图 (图 4) 显示  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  呈明显的正相关关系 (图 4a), 而当  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$  大于 30% 时,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  成明显的负相关关系,  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$  低于 30% 时,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  成正相关关系 (图 4b)。因此, 在铝土矿成矿过程中, 不活动性元素 Al 和 Ti 具有同迁移、同富集的地球化学行为。Al 和 Si 则在化学风化过程中先经去碱作用富集, 后不断发生淋滤脱硅作用致 Si 被带出, 这与铝土矿化学风化过程中 Al 和 Ti 的富集和  $\text{SiO}_2$  的流失现象相一致。

### 4.2 微量元素

前人的研究显示, 我国铝土矿含矿岩系中常有微量元素 Li、Ga、Sc、Zr、Ta、V、Nb、Hf、Y 和 Th 等的富集<sup>[21]</sup>。猫场铝土矿含矿岩系中微量元素 Li 含量较高,  $w(\text{Li})$  均值为  $441.56 \times 10^{-6}$ , 最高达  $1383.00 \times 10^{-6}$ 。 $w(\text{Zr})$  为  $119.00 \times 10^{-6} \sim 937.00 \times 10^{-6}$  (1235-4-1-02 除外)。 $w(\text{V})$  和  $w(\text{Cr})$  平均含量分别为

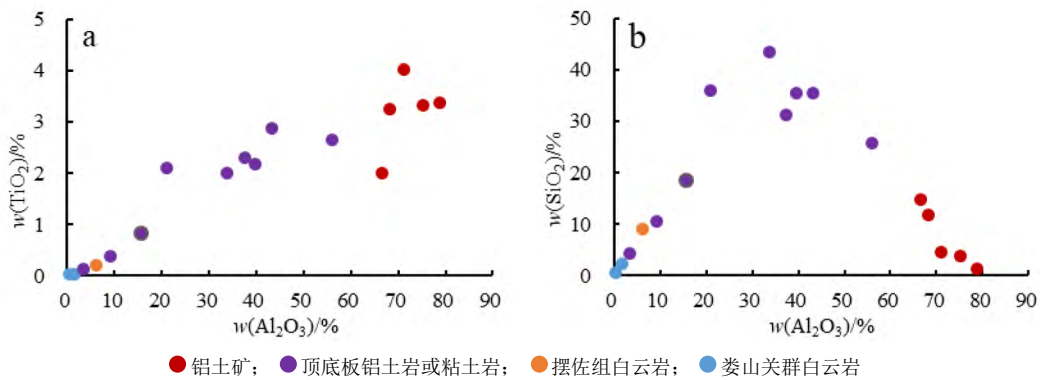


图 4 主量元素相关性图

Fig. 4. Correlation diagrams for major elements in samples.

表 1 主量元素和微量元素分析结果

Table 1. Analytical results of major elements and trace elements in samples

样品	w <sub>B</sub> /%													总和
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	LOI		
1230-08	铝土矿	71.22	4.35	4.00	4.01	0.11	0.08	0.06	0.91	0.01	0.30	6.35	14.13	105.52
1235-3-2-04	铝土矿	79.00	1.32	0.74	3.36	0.13	0.16	0.05	0.20	0.00	0.16	0.11	14.08	99.31
1235-3-2-05	铝土矿	66.79	14.71	0.95	1.99	0.61	0.10	0.05	1.88	0.01	0.06	0.43	11.99	99.56
1235-4-1-03A	铝土矿	68.23	11.58	1.32	3.24	0.20	0.12	0.05	2.55	0.01	0.18	0.43	11.77	99.67
1235-4-1-05	铝土矿	75.32	3.75	1.24	3.30	0.12	0.12	0.04	0.79	0.01	0.28	0.93	13.81	99.71
1230-04	摆佐组泥质白云岩	6.38	9.06	0.55	0.21	17.80	26.23	0.06	1.88	0.14	0.04	0.13	37.44	99.90
1230-05	娄山关群白云岩	1.81	2.16	1.67	0.03	20.43	30.15	0.06	0.42	0.15	0.04	0.06	42.80	99.78
1235-3-2-01	娄山关群白云岩	0.51	0.50	4.50	0.02	20.33	30.06	0.07	0.12	0.08	0.03	4.51	38.95	99.68
1230-01	顶板铝土岩	37.61	31.13	7.48	2.29	0.33	0.08	0.07	6.24	0.01	0.07	13.41	10.53	109.24
1230-02	顶板铝土岩	56.11	25.65	0.17	2.64	0.20	0.08	0.05	5.47	0.01	0.07	0.20	9.08	99.73
1230-03	顶板铝土岩	33.89	43.26	2.80	1.98	1.13	0.18	0.07	8.36	0.01	0.06	5.08	7.06	103.88
1235-4-1-04	顶板含黄铁矿粘土岩	9.42	10.38	56.05	0.37	3.94	1.20	0.10	0.54	0.05	0.02	0.32	17.65	100.04
1230-07	底板铝土岩	43.42	35.43	1.25	2.87	0.49	0.13	0.06	6.73	0.01	0.31	1.82	8.27	100.79
1235-3-2-03	底板铝土岩	39.77	35.38	6.33	2.17	1.48	0.14	0.05	1.57	0.01	0.06	0.15	12.18	99.29
1235-4-1-01	底板铁质粘土岩	15.88	18.54	48.05	0.81	4.28	0.65	0.09	0.56	0.02	0.11	0.91	9.98	99.88
1235-4-1-02	底板铁质岩	3.69	4.11	53.43	0.14	5.61	1.63	0.10	0.41	0.31	0.01	10.19	31.10	110.72
1235-4-1-03B	底板铁质粘土岩	21.09	35.76	10.69	2.10	0.62	0.13	0.07	7.66	0.01	0.22	11.65	10.04	100.03

样品	w <sub>B</sub> /10 <sup>-6</sup>													
	Li	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Ga	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba
1230-08	4.86	14.50	131.00	48.40	60.40	269.00	663.00	16.00	9.29	280.00	147.00	728.00	88.40	195.00
1235-3-2-04	1.20	6.13	126.00	33.50	1.78	4.48	32.40	13.00	2.53	76.30	104.00	937.00	71.70	65.70
1235-3-2-05	1383.00	53.60	230.00	166.00	37.30	109.00	85.70	73.60	15.40	97.90	46.20	301.00	48.60	942.00
1235-4-1-03A	6.16	11.30	278.00	81.30	6.02	18.90	662.00	15.70	28.00	344.00	132.00	922.00	72.00	604.00
1235-4-1-05	4.67	9.76	162.00	43.50	10.00	37.00	151.00	11.50	9.64	375.00	27.40	838.00	70.90	280.00
1230-04	8.08	5.65	37.30	24.60	10.20	46.90	64.00	8.23	22.60	122.00	73.90	57.00	6.14	481.00
1230-05	28.50	2.87	11.30	14.10	16.20	33.60	17.40	2.33	5.72	116.00	23.70	21.80	1.87	198.00
1235-3-2-01	4.72	0.83	9.80	20.70	13.90	28.40	620.00	0.94	1.44	137.00	35.40	7.03	0.91	65.30
1230-01	811.00	35.10	125.00	109.00	39.70	94.20	71.10	33.10	65.70	114.00	46.80	473.00	51.00	1610.00
1230-02	450.00	5.31	152.00	91.90	5.63	7.15	43.20	27.70	40.00	42.20	22.50	570.00	59.20	789.00
1230-03	569.00	26.40	116.00	134.00	82.10	71.70	76.80	41.10	86.40	114.00	46.30	634.00	45.30	1478.00
1235-4-1-04	467.00	10.10	300.00	27.60	31.20	48.90	23.40	10.90	8.16	71.60	27.20	119.00	8.17	190.00
1230-07	915.00	34.60	167.00	77.80	35.90	259.00	230.00	23.80	63.00	1539.00	89.80	752.00	64.50	1919.00
1235-3-2-03	978.00	12.50	96.80	81.50	56.40	133.00	29.80	22.80	26.30	138.00	60.80	674.00	47.70	602.00
1235-4-1-01	236.00	6.44	148.00	69.30	79.70	171.00	20.40	21.50	11.80	80.70	80.60	185.00	17.40	149.00
1235-4-1-02	276.00	21.50	328.00	63.00	70.80	44.50	116.00	5.67	5.36	27.80	78.80	51.60	3.39	316.00
1235-4-1-03B	66.00	41.40	448.00	151.00	88.90	193.00	95.20	27.50	75.90	1307.00	186.00	780.00	46.80	2395.00

续表 1

样品	$w_B/10^{-6}$														
	Hf	Ta	Th	U	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er
1230-08	20.500	6.50	69.80	49.40	145.00	315.00	35.10	144.00	29.30	5.12	23.60	4.53	30.50	6.04	16.00
1235-3-2-04	24.60	5.07	23.50	34.10	37.20	58.30	8.74	34.40	6.73	1.99	13.60	3.03	21.00	4.06	9.90
1235-3-2-05	8.55	3.71	75.00	14.90	42.50	113.00	14.30	47.30	7.29	0.83	7.45	1.69	11.80	2.43	7.12
1235-4-1-03A	26.60	5.45	38.60	25.10	89.30	154.00	20.20	80.30	14.90	3.55	23.60	4.77	30.10	5.29	12.20
1235-4-1-05	24.00	5.27	39.70	28.60	57.10	168.00	13.50	50.90	8.38	1.41	5.54	0.89	5.46	1.13	3.36
1230-04	1.75	0.50	7.55	1.93	27.50	50.00	9.65	45.60	15.60	3.07	15.50	2.28	12.90	2.25	5.08
1230-05	0.58	0.18	1.92	0.88	6.42	13.80	1.77	7.63	2.88	0.86	5.24	0.69	3.87	0.71	1.70
1235-3-2-01	0.26	0.18	0.78	0.66	1.96	4.15	0.52	2.59	4.63	1.56	22.90	2.14	7.50	0.93	1.65
1230-01	12.90	3.76	50.40	22.90	70.70	151.00	19.80	69.30	10.80	2.24	9.23	1.54	9.64	1.97	5.71
1230-02	14.80	4.27	35.60	11.10	29.90	57.50	6.33	20.80	2.93	0.55	3.20	0.65	4.57	0.95	2.64
1230-03	16.30	3.29	47.80	6.62	41.50	85.60	8.55	31.10	5.03	0.69	5.00	1.10	8.10	1.73	5.02
1235-4-1-04	3.13	0.68	13.40	28.70	14.50	31.00	3.50	14.80	4.69	1.22	5.74	0.83	5.13	1.02	2.76
1230-07	21.30	4.81	85.00	15.90	229.00	529.00	61.20	264.00	62.20	9.98	30.50	4.09	21.70	4.23	12.80
1235-3-2-03	17.60	3.41	47.80	7.46	45.10	69.90	9.09	32.90	7.67	1.77	8.91	1.64	11.60	2.47	7.21
1235-4-1-01	4.43	1.39	20.60	24.50	38.50	93.80	9.56	37.50	10.70	2.38	15.30	1.92	11.10	2.17	5.41
1235-4-1-02	1.47	0.39	4.59	7.39	3.34	9.33	1.02	5.26	6.36	2.92	23.30	3.39	18.40	3.07	7.04
1235-4-1-03B	21.80	3.70	49.80	46.40	186.00	367.00	42.20	156.00	38.80	12.20	42.20	6.38	36.30	6.47	15.80

样品	$w(B)/10^{-6}$						$\Sigma LREE/\Sigma HREE$	Eu/Eu*	Ce/Ce*	(La/Yb) <sub>N</sub>	Sr/Ba	Th/U
	Tm	Yb	Lu	$\Sigma REE$	$\Sigma LREE$	$\Sigma HREE$						
1230-08	2.28	13.60	1.88	771.95	673.52	98.43	6.84	0.58	1.05	7.65	1.44	1.41
1235-3-2-04	1.36	7.62	1.01	208.94	147.36	61.58	2.39	0.62	0.77	3.50	1.16	0.69
1235-3-2-05	1.25	8.77	1.36	267.09	225.22	41.87	5.38	0.34	1.12	3.48	0.10	5.03
1235-4-1-03A	1.56	8.77	1.24	449.78	362.25	87.53	4.14	0.58	0.85	7.30	0.57	1.54
1235-4-1-05	0.50	3.35	0.48	320.00	299.29	20.71	14.45	0.59	1.43	12.23	1.34	1.39
1230-04	0.62	3.61	0.50	194.16	151.42	42.74	3.54	0.60	0.75	5.46	0.25	3.91
1230-05	0.22	1.43	0.21	47.43	33.36	14.08	2.37	0.67	0.99	3.22	0.59	2.19
1235-3-2-01	0.18	1.12	0.15	861.59	210.69	650.90	0.32	0.61	1.08	0.33	2.10	1.18
1230-01	0.90	5.91	0.88	359.62	323.80	35.78	9.05	0.67	0.97	8.58	0.07	2.20
1230-02	0.41	2.52	0.36	133.30	118.01	15.29	7.72	0.55	0.97	8.51	0.05	3.21
1230-03	0.81	5.34	0.80	200.37	172.47	27.90	6.18	0.42	1.06	5.57	0.08	7.22
1235-4-1-04	0.42	2.80	0.43	88.83	69.71	19.12	3.65	0.72	1.03	3.71	0.38	0.47
1230-07	2.00	14.00	2.10	1246.80	1155.38	91.42	12.64	0.62	1.07	11.73	0.80	5.35
1235-3-2-03	1.24	8.39	1.26	209.15	166.43	42.72	3.90	0.65	0.80	3.86	0.23	6.41
1235-4-1-01	0.72	4.28	0.63	233.98	192.44	41.54	4.63	0.57	1.17	6.45	0.54	0.84
1235-4-1-02	1.02	6.45	0.94	91.84	28.23	63.61	0.44	0.65	1.23	0.37	0.09	0.62
1235-4-1-03B	2.16	13.50	2.05	927.06	802.20	124.86	6.42	0.92	0.98	9.88	0.55	1.07

注:  $Eu/Eu^* = (2Eu/Eu_{ch}) / (Sm/Sm_{ch} + Gd/Gd_{ch})$ ,  $Ce/Ce^* = (2Ce/Ce_{ch}) / (La/La_{ch} + Pr/Pr_{ch})$ ,  $(La/Yb)_N = (La/La_{ch}) / (Yb/Yb_{ch})$ .

$200.56 \times 10^{-6}$  和  $84.13 \times 10^{-6}$ 。  $w(Sc)$ 、 $w(Nb)$ 、 $w(Y)$ 、 $w(Ga)$  和  $w(Th)$  中等 (表 1)。微量元素上地壳 (UCC) 标准化蛛网图显示与上述描述一致的特征, 大部分微量元素在含矿岩系中普遍富集, 在基底娄山关群白云岩和上覆摆佐组白云岩中基本不富集或富集程度低。整个含矿岩系除 Rb、Sr 和 Ba 亏损外, 其他元素均显示不同程度的富集。但 Li 主要在铝土岩和粘土岩中富集, 而在铝土矿中并不富集 (图 5)。因此, 在铝土矿成矿过程中随着铝含量的增加, 微量元素呈逐步富集的特征, 高场强元素 Nb、Ta、Th、U、Hf、Zr、Y 等比稀有分散元素 Li、V、Ga 富集更显著。微量元素相关性分析显示  $Al_2O_3$  与 Zr、Zr 与 Nb、Zr 与 Ta 呈正相关关系,  $TiO_2$  与 Nb、Zr 与 Hf、Nb 与 Ta 则呈显著的正相关性关系 (图 6)。由此表明 Al、Ti、Zr、Hf、Nb 和 Ta 等不活动元素显示出相似的地球化学行为, 并在铝土矿成矿过程中随着铝含量的增加而逐步富集。

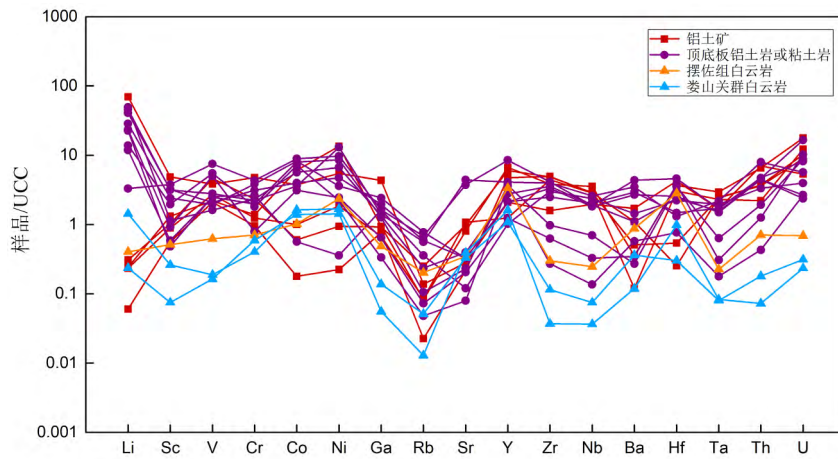
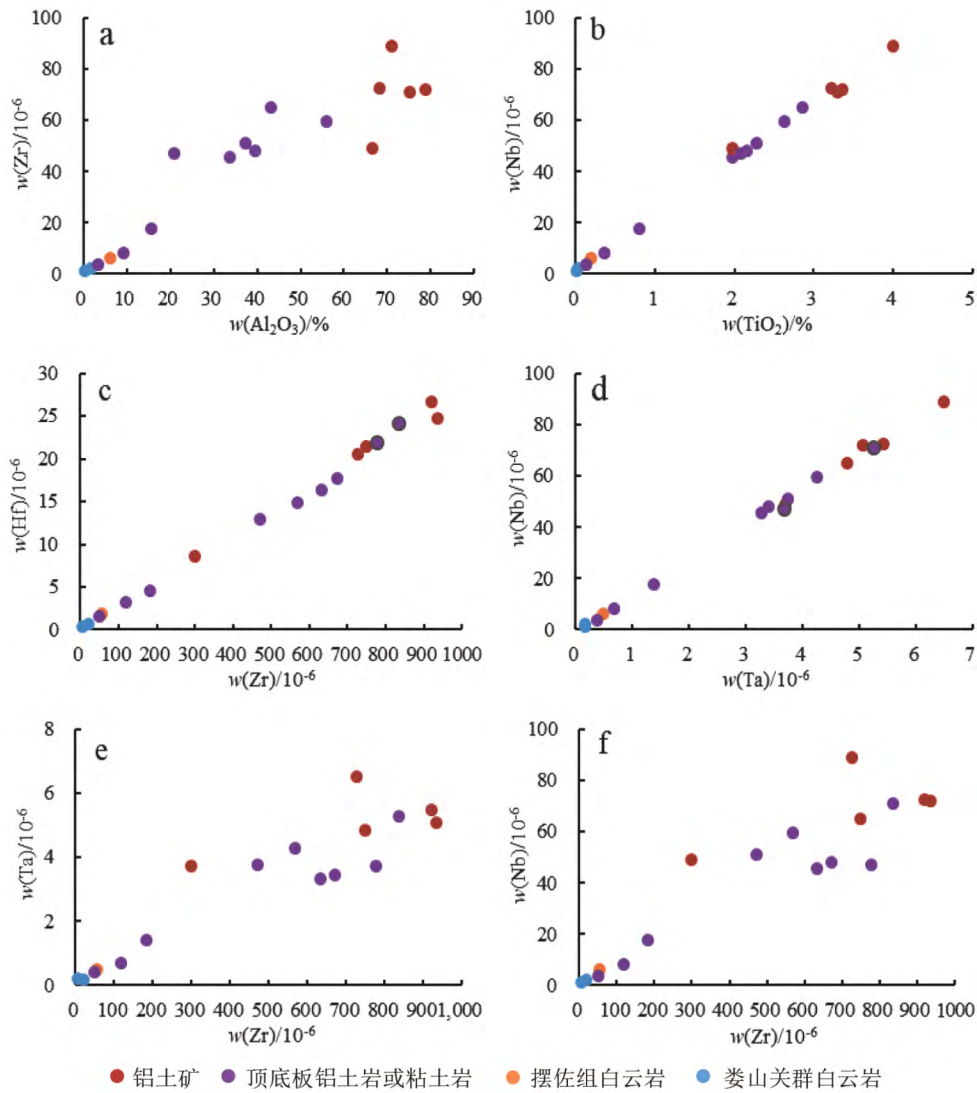


图 5 微量元素上地壳蛛网图

Fig. 5. UCC-normalized trace elements spidergrams for samples.



a.  $Al_2O_3$  和 Zr; b.  $TiO_2$  和 Nb; c. Zr 和 Hf; d. Ta 和 Nb; e. Zr 和 Ta; f. Zr 和 Nb

图 6 微量元素二元图

Fig. 6. Correlation diagrams for trace elements in samples.

### 4.3 稀土元素

矿区铝土矿稀土元素配分模式为轻稀土富集型。铝土矿  $w(\Sigma\text{REE})$  为  $208.94 \times 10^{-6} \sim 771.95 \times 10^{-6}$ ,  $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$  为 2.39~14.45, 平均值为 6.64,  $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$  值为 3.48~12.23, 平均值为 6.83。顶底板铝土岩或粘土岩中  $w(\Sigma\text{REE})$  变化大, 为  $88.83 \times 10^{-6} \sim 1246.80 \times 10^{-6}$ ,  $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$  平均值为 6.07,  $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$  值为 3.48~12.23, 平均值为 6.52。轻重稀土分馏明显, 稀土配分模式为轻稀土富集型。娄山关群白云岩  $w(\Sigma\text{REE})$  最高为  $861.59 \times 10^{-6}$  (样品 1235-3-2-01),  $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$  平均值为 1.35,  $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$  平均值为 1.78, 轻重稀土分馏不明显, 稀土配分模式也为轻稀土富集型。因此, 含矿岩系和娄山关群白云岩稀土配分模式显示出非常相似的特征, 富 LREE, 贫 HREE, HREE 相对平坦,  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$  值为 1.02, 未见 Ce 异常, 见 Eu 负异常。含矿岩系  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  值为 0.61, 娄山关群白云岩  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  值为 0.64, 二者 Eu 异常值相近 (表 1、图 7)。

## 5 讨论

沉积岩中微量元素对沉积环境有较高的灵敏度, 因此其成为追溯古沉积环境和沉积物源的一种有效手段。在沉积过程中, 某些敏感元素在沉积物中的分布和分配除与自身的地球化学性质和行为有关以外, 还受沉积物理化学条件和古气候的影响。沉积岩中某些微量元素的含量和比值, 能够在一定程度上指示其沉积期的沉积环境和物源特征。如主量元素  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  与高场强元素 Zr、Hf、Nb、Ta 之间的比值<sup>[20-22]</sup>, Th、Ba、Sr、Sr/Ba、Rb/K、Th/U、Ni/Co、Sr/Cu、REE 配分模式、Eu 异常、Ce 异常等指标<sup>[23-27]</sup>。

### 5.1 成矿环境

前人研究显示  $w(\text{Th})$  对铝土矿沉积环境具有指示作用,  $w(\text{Th})$  大于  $20.00 \times 10^{-6}$  指示陆相沉积环境,  $w(\text{Th})$  为  $5.00 \times 10^{-6} \sim 20.00 \times 10^{-6}$  指示过渡相沉积环境,  $w(\text{Th})$  小于  $5.00 \times 10^{-6}$  则指示海相沉积环境<sup>[28]</sup>。含矿岩系中  $w(\text{Th})$  为  $4.59 \times 10^{-6} \sim 85.00 \times 10^{-6}$ , 大部分样品  $w(\text{Th})$  大于  $20.00 \times 10^{-6}$  (1235-4-1-02 和 1235-4-1-04 除外), 表明猫场铝土矿形成于海陆交互的沉积环境, 以陆相沉积为主。

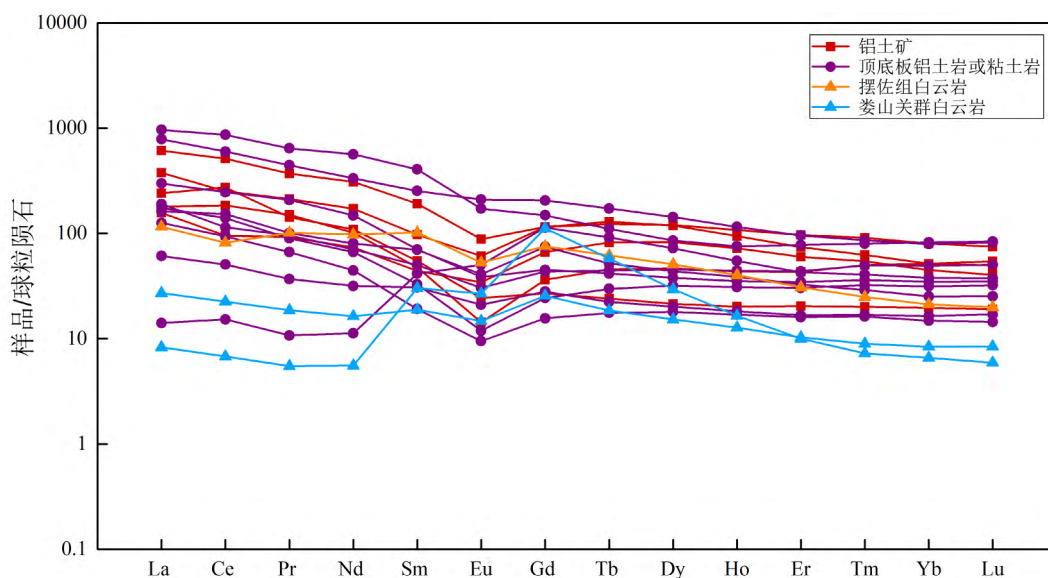


图 7 稀土元素球粒陨石标准化配分模式图

Fig. 7. Chondrite-normalized REE patterns for samples.



Sr/Ba 是判断沉积环境的重要指标, Sr 比 Ba 更易迁移, Ba 在海水中更容易生成沉淀, 对水盐度变化敏感, Sr/Ba 大于 1 指示海相沉积环境, Sr/Ba 为 0.6~1 指示海陆过渡相沉积环境, Sr/Ba 小于 0.6 指示陆相沉积环境<sup>[29]</sup>。含矿岩系 Sr/Ba 值为 0.05~1.44, 大部分样品 Sr/Ba 值小于 0.6, 与  $w(\text{Th})$  结果一致, 也表明猫场铝土矿形成于海陆交互的沉积环境, 以陆相沉积为主。

Th/U 对铝土矿形成的氧化还原环境具有指示作用, Th/U 大于 7 指示氧化环境, 铝土矿经历了强烈的红土化作用; Th/U 为 2~7 指示贫氧环境, 铝土矿经历了沉积混杂或不彻底的风化作用; Th/U 小于 2 则指示还原环境<sup>[30]</sup>。含矿岩系 Th/U 值为 0.47~7.22, 平均值为 2.68, 显示猫场铝土矿经历了沉积混杂或者不彻底的风化作用, 成矿过程为氧化还原交替的沉积环境。

## 5.2 成矿物质来源

铝土矿中 Al、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta 等不活动元素具有相同的地球化学性质, 在铝土矿矿化过程中比较稳定, 在铝土矿和母岩中的比值特征相似, 具有很高的线性相关性, 且这些线性比值会穿过母岩相关性图的原点, 通过不活动元素相关性分析就可以确定铝土矿的成矿母岩 (Zr/Hf、Zr/Nb 和 Ta/Nb 等)<sup>[31-33]</sup>。矿区含矿岩系与娄山关群白云岩的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Zr}$ 、 $\text{TiO}_2/\text{Nb}$ 、Zr/Nb、Zr/Ta、Zr/Hf 和 Ta/Nb 二元图结果均有良好的线性相关性, 且  $\text{TiO}_2/\text{Nb}$ 、Zr/Hf 和 Ta/Nb 二元图均穿过原点 (图 4a、图 5), 揭示下伏中上寒武统娄山关群白云岩可能是猫场铝土矿的母岩。

沉积岩中稀土元素组成主要受物源的控制, 对母岩中稀土元素组成具有很强的继承性, 能继承母岩特定的地球化学特征, 在风化过程中 Eu 异常得以保留, 因此, 稀土标准化配分模式和 Eu 异常是指示含矿岩系物源的可靠指标<sup>[1,20,31]</sup>。矿区铝土矿、顶底板铝土岩或粘土岩和下伏中上寒武统娄山关群白云岩的稀土球粒陨石标准化配分模式相似, Eu 异常值相近, 指示猫场铝土矿成矿母岩可能为下伏中上寒武统娄山关群白云岩。

## 6 结论

1) 矿石成分主要为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  呈明显的正相关关系,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  成明显的负相关关系, Al 和 Ti 在铝土矿成矿过程中同迁移、同富集, Si 则不断发生淋滤脱硅作用而流失。黔中猫场铝土矿属于沉积型铝土矿, 是源岩风化后搬运到沉积区, 在适宜条件下经历了脱硅去铁作用而形成。源岩在铝土矿成矿过程中发生不同程度的风化分解, 伴随易溶元素 (Na、K、Ca、Mg 等) 的流失和难溶元素 (Al、V、Cr 等) 的富集。

2) 含矿岩系中 Li、V、Ga、Sc、Nb、Ta、Th、Hf、Zr、Y 和 REE 等微量元素富集,  $w(\text{Th})$  值及 Sr/Ba 值显示矿区铝土矿形成于海陆交互的沉积环境, 以陆相沉积为主; Th/U 值显示铝土矿成矿过程为氧化还原交替的成矿环境。

3) 铝土矿中 Al、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta 和 REE 等不活动元素比较稳定, 铝土矿、顶底板铝土岩或粘土岩和下伏中上寒武统娄山关群白云岩的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Zr}$ 、 $\text{TiO}_2/\text{Nb}$ 、Zr/Nb、Zr/Ta、Zr/Hf 和 Ta/Nb 相关性一致, 稀土球粒陨石标准化配分模式特征相似, 揭示矿区铝土矿物源可能为下伏中上寒武统娄山关群白云岩。

**致谢:** 野外工作得到了贵州广铝铝业有限公司程鹏林总工的大力支持和帮助, 中国科学院地球化学研究所范宏鹏老师和谷静老师对本文提出了宝贵的修改意见, 在此一并感谢!

## 参 考 文 献:

- [1] Long Y Z, Chi G X, Liu J P, et al. Trace and rare earth elements constraints on the sources of the Yunfeng paleo-karstic bauxite deposit in the Xiuwen-Qingzhen area, Guizhou, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 91: 404-418.
- [2] 蒋建文. 贵州省清镇市猫场矿区杨家洞矿段铝土矿地质特征及其成因浅析[J]. *西部资源*, 2020 (5): 11-12, 16.
- [3] 陈华, 邓超. 贵州猫场铝土矿成矿环境分析[J]. *贵州地质*, 2010, 27(3): 198-201.
- [4] 冯学岚, 尤俊忠. 贵州猫场铝土矿地质特征及成矿模式[J]. *贵州地质*, 1997, 14(4): 285-298.
- [5] 杨柱. 贵州省猫场铝土矿矿石矿物特征及成因分析[J]. *资源信息与工程*, 2017, 32(4): 25, 27.
- [6] 庄鹏, 戴晓燕, 庄磊. 贵州省清镇市猫场铝土矿中伴生钨锂元素找矿潜力[J]. *有色金属文摘*, 2015, 30(4): 4, 10.
- [7] 杨茂书, 赵春林, 牛伟. 黔中猫场矿区铝土矿矿物成因及其演化序列[J]. *世界有色金属*, 2016, (23): 131, 133.
- [8] 庄志贤, 陶泳昌, 周安乐. 贵州猫场超大型铝土矿床成因浅析[J]. *贵州地质*, 2016, 33(4): 272-277.
- [9] 周洁, 王根厚, 吴春娇, 等. 滇东南铝土矿微量元素地球化学特征与成矿环境研究[J]. *矿物学报*, 2013, 33(4): 497-502.
- [10] 柴大博. 贵州清镇荣祥铝土矿矿床地球化学特征研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2018.
- [11] Khosravi M, Abedini A, Alipour S, et al. The Darzi-Vali bauxite deposit, West-Azarbaidjan Province, Iran: Critical metals distribution and parental affinities[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 2017, 129: 960-972.
- [12] Salamab-Ellahi S, Taghipour B, Mongelli G. Clayey bauxite from the Irano-Himalayan belt: critical metals, provenance and palaeoclimate in the Upper Cretaceous Semirum ore deposit, Zagros Mountain, Iran[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2018, 172: 126-142.
- [13] Long Y, Lu A, Gu X, et al. Cobalt enrichment in a paleo-karstic bauxite deposit at Yunfeng, Guizhou Province, SW China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2020, 117: 103308.
- [14] 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.
- [15] Yang S, Deng J, Wang Y, et al. Genesis of karst bauxite-bearing sequences in Baofeng, Henan (China), and the distribution of critical metals[J]. *Ore Geology Reviews*, 2019, 115: 103161.
- [16] Watari T, Nansai K, Nakjima K, et al. Review of critical metal dynamics to 2050 for 48 elements[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2020, 155: 104669.
- [17] 王登红. 关键矿产的研究意义、矿种厘定、资源属性、找矿进展、存在问题及主攻方向[J]. *地质学报*, 2019, 93(6): 1189-1209.
- [18] 蒋建文. 贵州省清镇市猫场铝土矿区平桥矿段(整合)铝土矿勘探报告[R]. 清镇: 贵州广铝铝业有限公司, 2017.
- [19] 杨顺文, 杨涛, 黄波, 等. 贵州省铝土矿矿床特征分析[J]. *有色金属(矿山部分)*, 2020, 72(1): 54-59.
- [20] Gu J, Huang Z L, Fan H P, et al. Mineralogy, geochemistry, and genesis of lateritic bauxite deposits in the Wuchuan-Zheng'an-Daozhen area, Northern Guizhou Province, China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2013, 130: 44-59.
- [21] Ling X, Zhu X Q, Tang H S, et al. Geology and geochemistry of the Xiaoshanba bauxite deposit, Central Guizhou Province, SW China: Implications for the behavior of trace and rare earth elements[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2018, 190: 170-186.
- [22] Yang Y, Huang Y, Deng J, et al. Mineralogical and geochemical features of karst bauxites from Poci(western Henan, China), implications for parental affinity and bauxitization [J]. *Ore Geology Reviews*, 2019, 105: 295-309.
- [23] 彭治超, 李亚男, 张孙玄琦, 等. 主微量元素地球化学特征在沉积环境中的应用[J]. *西安文理学院学报(自然科学版)*, 2018, 21(3): 108-111.
- [24] 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.
- [25] 王行军, 王梓桐, 王根厚, 等. 滇东南广南县砂子塘铝土矿床地球化学特征研究[J]. *西北地质*, 2018, 51(4): 166-183.
- [26] 宋立方, 杜登峰, 李献龙, 等. 古风化壳型铝土矿中稀土元素地球化学特征[J]. *矿产勘查*, 2019, 10(5): 1141-1146.
- [27] Wand X, Jiao Y, Du Y, et al. REE mobility and Ce anomaly in bauxite deposit of WZD area, Northern Guizhou, China[J]. *Journal of geochemical exploration*, 2013, 133: 103-117.
- [28] Adams J A S, Weaver C E. Thorium-to-uranium ratios as indications of sedimentary processes: example of concept of geochemical facies[J]. *Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists*, 1958, 42: 387.
- [29] Campbell F A, Williams G D. Chemical composition of shale of Mannvill group (Lower Cretaceous) of central Alberta, Canada[J]. *Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists*, 1965, 49(1): 29-56.
- [30] Laukas T C. Origin of bauxite at Eufaula Alabama[J]. *USA Clay Minerals*, 1983, 8: 350-361.
- [31] Zamanian H, Ahmadnejad F, Zarasvandi A. Mineralogical and geochemical investigations of the Mombi bauxite deposit, Zagros Mountains, Iran[J]. *Geochemistry*, 2016, 76: 13-37.
- [32] Ahmadnejad F, Zamanian H, Taghipour B, et al. Mineralogical and geochemical evolution of the Bidgol bauxite deposit, Zagros Mountain Belt, Iran: implications for ore genesis, rare earth elements fractionation and parental affinity[J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 86: 755-783.
- [33] Maclean W H. Mass change calculations in altered rock series[J]. *Mineralium Deposita*, 1990, 25(1): 44-49.