

文章编号: 1000-4734(2021)04-0413-14

黔北务一正一道地区新木—宴溪铝土矿 含矿岩系底部稀土元素富集机制

谷静¹, 黄智龙^{1*}, 金中国²

(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. 贵州省有色金属和核工业地质勘查局, 贵州 贵阳 550005)

摘要: 通过对黔北务一正一道地区新木—宴溪铝土矿样品主量和稀土元素的系统分析, 探讨了黔北铝土矿稀土元素富集特征以及底部层位中稀土元素的富集机制。研究认为: 1) 介质 pH 值以及剖面上铝土矿化程度是稀土元素富集的关键影响因素, 含矿岩系底部由于地下水活性减弱以及碳酸盐岩基岩的影响, pH 为中性到碱性, 有利于稀土元素聚集, 且铝土矿稀土元素含量随着风化程度的降低而增加; 2) 铝土矿底部的更高含量的粘土矿物是造成铝土矿含矿岩系底部稀土元素富集的重要因素之一, REE 主要的寄主矿物磷灰石也更易于在含矿岩系底部保存, 而铝土矿底部自生稀土矿物的存在也是造成含矿岩系底部稀土元素富集的因素之一; 3) 针铁矿对稀土元素尤其是轻稀土元素发挥了重要的吸附作用, 新木—宴溪铝土矿底部层位 Fe 含量相对较高, 且含矿岩系底部接近中性到偏碱性的 pH 值, 更有利于针铁矿的形成。4) 稀土元素富集与氧化还原环境有关。该矿床底部部分样品 Ce 明显负异常, 说明弱氧化的沉积环境可能有利于稀土的富集。样品的 δCe 与 $(La/Nd)_N$ 近似呈弱的负相关关系, 表明轻稀土的富集可能与介质的氧化还原条件有关, 在弱氧化的条件下, 轻稀土越富集。

关键词: 务一正一道地区; 新木—宴溪铝土矿; 稀土元素; 富集机制

中图分类号: P612; TD983

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2021.41.107

第一作者: 谷静, 女, 1986 年生, 高级工程师, 博士, 铝土矿成矿以及稀土元素次生富集研究. E-mail: gujing@mail.gyig.ac.cn

The REE enrichment mechanism in the bottom layer of ore-bearing rocks of the Xinmu—Yanxi bauxite deposit in the Northern Guizhou, China

GU Jing¹, HUANG Zhi-long^{1*}, JIN Zhong-guo²

(1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;

2. Guizhou Nonferrous Metal and Nuclear Industry Geological Exploration Bureau, Guiyang 550005, China)

Abstract: Based on a systematic analysis of major and rare earth elements in rocks and ores of the Xinmin-Yanxi bauxite deposit in the Wuchaun—Zheng'an—Daozhen area of the Northern Guizhou, we have discussed enrichment characteristics and mechanism of the REE in the bottom layer of ore-bearing rocks of the Xinmin—Yanxi bauxite deposit in this paper. It is believed that the pH value of medium and the degree of bauxite mineralization in profile of the deposit are the key factors affecting the enrichment of rare earth elements. Due to the reduction of activity of underground water and the influence of carbonate rock, the bauxite-bearing rocks have pH values varying from neutral to alkaline, which is beneficial to the REE enrichment in the bottom part of the ore-bearing rock series and the increase of REE contents in bauxite ores with the decrease of weathering degree of bauxite ores. The relatively high REE content of clay minerals in the bottom part of ore-bearing rock series is one of important factors for the enrichment of REE. The major REE hosting

收稿日期: 2020-10-21

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: huangzhilong@vip.gyig.ac.cn

mineral of apatite can be easily preserved in the bottom part of the ore-bearing rock series. In addition, the presence of authigenic REE minerals in the bottom part of the bauxitic layer could also one of important factors for the enrichment of REE in the bottom part of the ore-bearing rock series. Goethite has played important role for adsorption of the REE especially the LREE. The relatively high Fe contents of the bottom part of bauxite layer of the Xinmu—Yanxi bauxite deposit and the weakly alkaline to alkaline pH values for the formation environment of the bottom part of the ore-bearing rock series are more favorable to the formation of goethite. The REE enrichment is associated with the redox environment. The obvious negative Ce anomalies of some samples in the bottom part of ore-bearing rock series of the Xinmu—Yanxi bauxite deposit indicate that an weakly oxidized sedimentation environment could be favorable to the REE enrichment. The weakly negative correlation between δCe and $(\text{La}/\text{Nd})_N$ values of samples indicates that the enrichment of LREE may be related to the redox condition of the medium of sedimentation, with the relatively high enrichment of LREE in the bauxite-bearing rock series under the weakly oxidized condition.

Keywords: The Wuchuan—Zheng’an—Daozhen area; Xthe inmu—Yanxi bauxite deposit; rare earth element (REE); enrichment mechanism

黔北务（川）—正（安）—道（真）地区铝土矿是黔中—渝南铝土矿成矿带的重要组成部分，近年来找矿取得重大突破，目前探明超大型矿床 2 个（大竹园和旦坪）、大型矿床 8 个（大塘、新民、瓦厂坪、沙坝、马鬃岭、东山、张家院以及新木—宴溪）（图 1），控制各类别铝土矿资源量超过 7 亿吨^{[1][11]}。务—正—道地区铝土矿底部 REE 富集并且已经部分沉淀成矿这一观点已得到很多学者们的证实，该区具有形成伴生稀土矿床的巨大潜力，该区铝土矿中 REE 迁移富集机制逐渐成为研究热点之一，近年来积累了较多研究成果。例如，Gu 等^[2]通过该区详细的地球化学研究，认为该区铝土矿中稀土元素的分布是多种因素综合作用的结果，这些因素包括：REE 载体矿物、pH 值、地下水的化学性质、剖面上 Fe 的浓度变化、铝土矿化作用程度以及 REE 的地球化学性质；Wang 等^[3]和汪小妹等^[4]通过对务—正—道地区铝土矿中 REE 地球化学特征进行研究，认为该区铝土矿中 REE 间的分异主要是由于不同的含 REE 矿物抗风化淋滤差异所致；Li 等^[5]则认为 pH 值是该区铝土矿中 REE 迁移富集主要的影响因素。龙克树等^[6]认为稀土元素的富集受矿石结构、岩型组合以及沉积环境的控制。可见，该区 REE 富集机理还存在很多争论，故尚需进一步研究。本文通过对务—正—道地区新木—宴溪铝土矿中的 31 件铝土矿（岩）样品的系统分析，获得了其不同含矿岩系部分样品的主量元素以及稀土元素的含量特征，分别对稀土元素富集特征及制约因素进行了探讨，为进一步认识其富集机制与综合利用提供实际地球化学依据。

1 区域地质背景

务川—正安—道真地区位于扬子准地台黔北台隆遵义断拱凤冈北北东向构造变形区内。区域内构造线主要呈北北东向。侏罗纪—白垩纪强烈的燕山运动，造成区内褶皱，背斜、向斜构造相间发育，常以复式背向斜形式出现，表现为背斜较开阔，向斜较狭窄，为典型的隔槽式构造。铝土矿床（点）的分布受成矿后燕山期 NNE 向新华夏式向斜褶皱构造的控制，向斜构造为区内铝土矿的保存提供了良好的条件，铝土矿分布区多为紧密的向斜构造（图 1）。

区内广泛出露有寒武系、奥陶系、志留系中下统、二叠系和三叠系地层，缺失志留系上统、泥盆系、石炭系下统及上统马平组地层。其中，寒武系集中分布于背斜的核部，志留系只发育有中下统韩家店组，仅在局部地段残留发育石炭系上统黄龙组地层，零星分布于铝土岩系底部，与下伏的志留系韩家店组呈假整合接触，三叠系集中分布于向斜核部（图 1）。

区域经历了多次地壳运动的演变。寒武纪至中志留世受加里东构造早期运动的影响，长期接受海侵，使整体成为一个沉降区，从而接受了海相沉积；在晚志留纪末期受广西运动的影响下，区域接受

泥盆纪—石炭纪的地层沉积, 整体开始上升为陆, 从而进入风化剥蚀准平原化期, 古陆上的铝硅酸盐经长期的风化分解铝质得以初步富集, 形成了一套以砂岩、粉砂岩、铝土质岩、炭质页岩为主的碎屑岩及煤层; 至海西运动晚期的下二叠世梁山期, 海水由北向南侵入, 该区又缓慢下降, 形成局限的海域接受沉积, 已初步富集的铝质经沉积分异再次富集, 最终形成规模大、含矿岩系厚的铝土矿床。

2 矿床地质特征

新木—宴溪铝土矿床位于黔北正安县城南东约 15 km 处, 目前探获 332+333 铝土矿资源量 2812 万吨, 为新木—宴溪矿田内探明的大型矿床。旦坪向斜位于务一正一道地区南端, 呈轴向 NNE 展布, 南段向 SE 弯曲 (图 2a)。

新木—宴溪铝土矿床位于旦坪向斜南东翼扬起部位 (图 2a)。矿区岩层呈单斜状, 断裂构造不发育, 一些规模小、延伸短的断层均为成矿后断层, 破坏了矿体的完整性。含矿岩系为二叠系中统梁山组 (P_2l), 围绕旦坪向斜分布 (图 2a), 总长近 120 km, 矿区范围长约 40 km、厚 3~10 m。含矿岩系自下而上可划分出上中下 3 层 (图 2b), 总的变化趋势: 底部铁质、硅质较高, 常含黄铁矿, 向上炭质逐渐增加。其含矿岩系由下到上依次为:

1) 底板岩层: 志留系中下统韩家店组 (S_{1-2hj}) 砂页岩及断续分布的上石炭统黄龙组 (C_2h) 白云质灰岩。

2) 含铝岩系: 自下至上大致可分为 3 部分:

底部: 灰、灰绿色绿泥石岩或铁绿泥石岩、铝土质页岩、炭质页岩, 厚 1.2~2.8 m;

中部: 含矿岩系中部由黄褐色豆鲕状、土状铝土矿以及少量铝土岩组成, 厚 0.8~10 m, 部分矿区含矿岩系之间夹 0.2~1.9 m 厚的铝土质页岩;

顶部: 灰白色~灰色碎屑状铝土矿、铝土岩以及少量的炭质页岩组成, 厚 0~4 m。

3) 顶板岩层: 中二叠统栖霞组 (P_{2q}), 岩性为深灰、黑灰色有机质、泥质厚层状生物碎屑灰岩及炭质页岩, 局部含有劣质煤, 厚度为 138~185 m。

3 样品采集及分析方法

对务一正一道铝土矿区新木—宴溪矿床的 3 个探槽 (TC0717、TC0718 及 TC0719) (图 2b) 进行了考察。对 3 个探槽的含矿岩系进行自上而下间隔 0.5 m 样品采集, 共采集 31 件样品 (其中有 11 件来

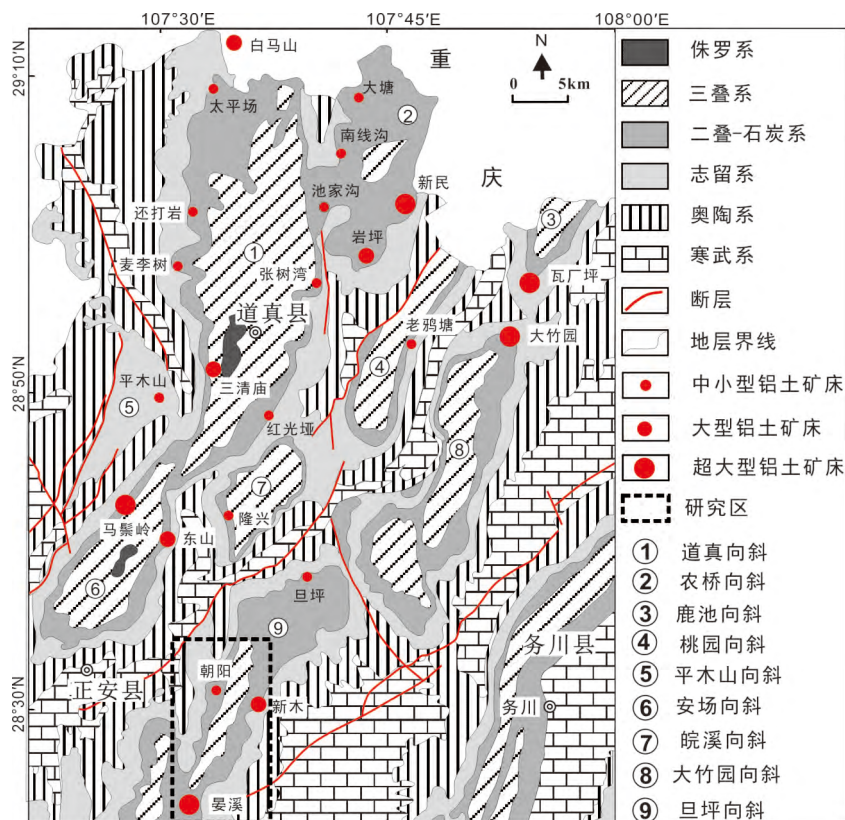


图 1 黔北务一正一道铝土矿成矿区地质图 (修改自黄智龙等^{[1]23})

Fig. 1. Geological map for bauxite deposits in the Wuchuan—Zheng'an—Daozhen area in the Northern Guizhou, China.

自探槽 TC0716, 10 件来探槽 TC0717, 另外 10 件来探槽 TC0718)。将样品碎至 2 cm×2 cm 左右碎块后, 粉碎磨为 200 目以下粉末以备化学分析, 磨制薄片进行镜下观察, 探针片进行矿物化学分析。岩石磨片、薄片的镜下观察、电子探针、X 射线粉晶衍射及主微量元素分析都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。

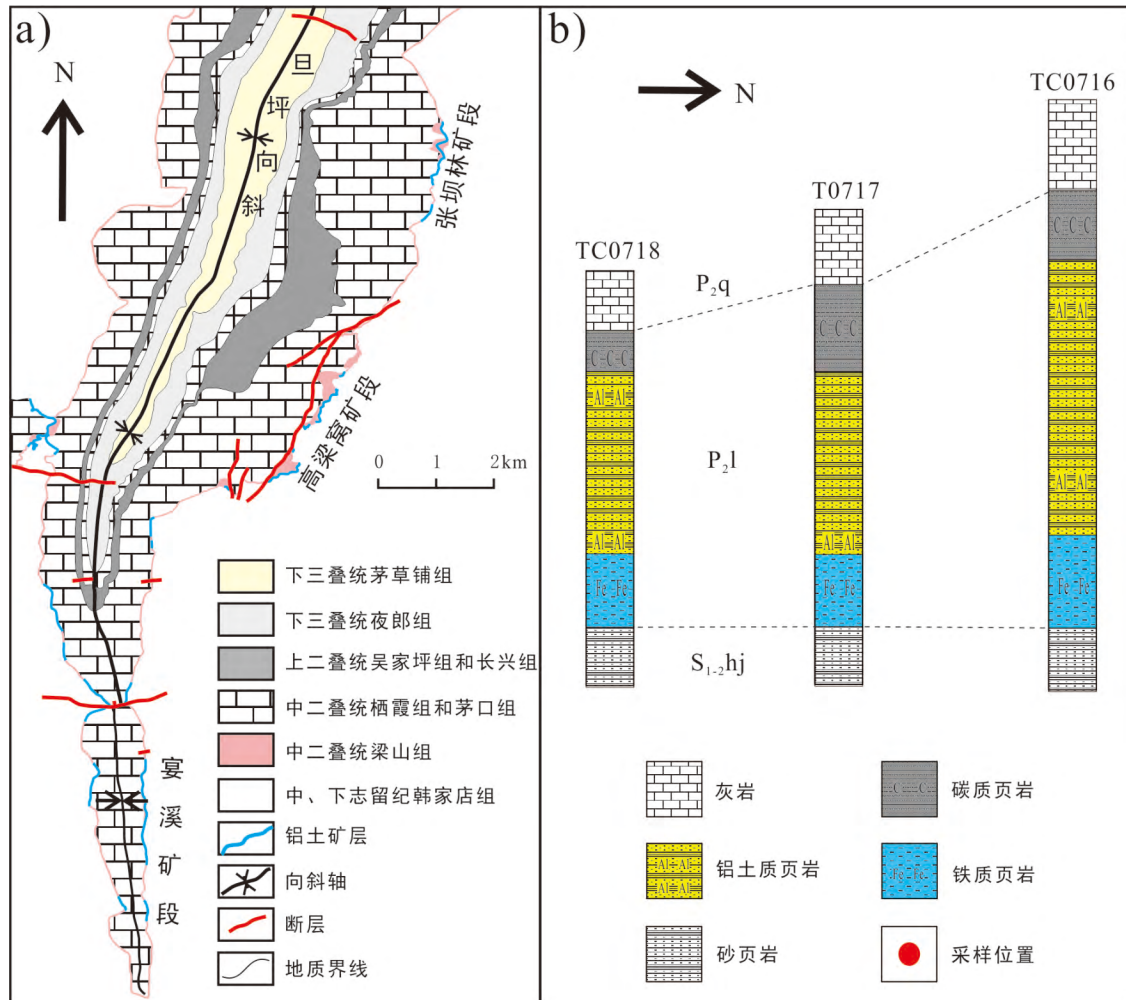


图2 正安新木—晏溪铝土矿床地质图及采样探槽剖面图

Fig. 2. Geological map for the Xinmu—Yanxi bauxite deposit and the columnar section of sampling locations in exploratory trenches.

样品矿物学分析仪器为 EPMA-1600 电子探针。首先在显微镜下仔细观察, 确定要做探针分析的矿物, 然后对薄片进行喷碳制样, 最后在探针仪上对矿物进行成分分析。其中能谱分析时的测试条件为加速电压 25 kV, 电流为 4.5 nA, 电子束束斑直径为 1 μm, 波谱分析时的测试条件为加速电压 25 kV, 电流为 10 nA, 电子束束斑直径视样品而定, 为 1~10 μm。

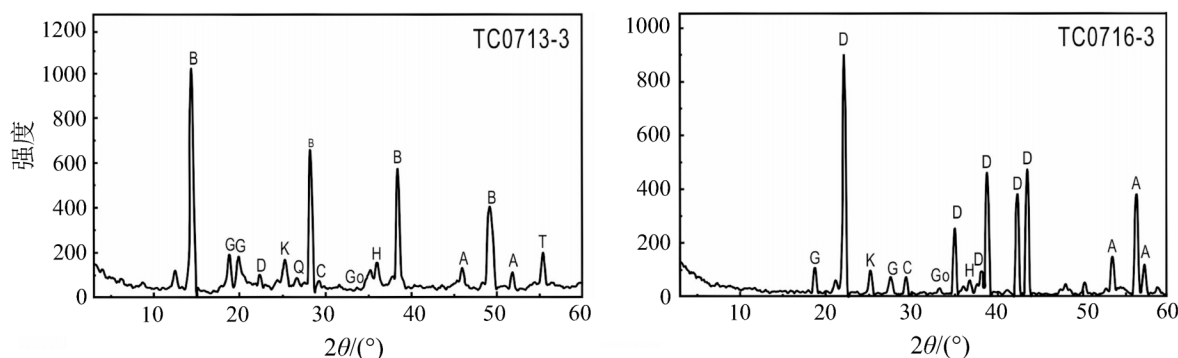
全岩主量元素分析采用湿化学方法。称取 1.0 g 样品及空烧杯质量 m_1 , 置于马弗炉中在 900 °C 高温灼烧 1.5 h, 完成后取出放入干燥器, 待冷却后称取质量 m_2 , 通过公式 $w(\text{LOI}) = (m_1 + 1 - m_2) \times 100\%$ 计算出烧失量 (包括 H₂O、C、S、有机质及挥发分)。称取 0.5 g 样品加入 KOH 试剂, 置于马弗炉中在 720 °C 高温下熔样, 分别两次加入 HCl 溶解蒸干, 通过经典主量法测 SiO₂, K₂Cr₂O₇ 容量法测 TFe₂O₃, 酸碱容量法测 Al₂O₃, H₂O₂ 比色法测 TiO₂, 磷钼蓝比色法测 P₂O₅。用原子吸收测 K、Na、Mn、Ca、Mg。测试过程中带标样和 10% 平行样控制分析质量, 主成分总结果在 99.5%~100.5%。

全岩微量元素分析采用电感耦合等离子质谱仪 (ICP-MS) 完成, 分析仪器为德国耶拿分析仪器股份公司 PlasmaQuant MS Elite 型等离子体质谱仪, 分析精度优于 5%。样品前处理流程为: 准确称取 200 目样品 50 mg 加入特氟龙罐中, 加入 1 mL HF, 在电热板上蒸干以赶走 SiO_2 , 然后加入 1 mL HF 和 0.5 mL HNO_3 , 加盖并放入不锈钢外套中密封置于烘箱中于 200 °C 下分解 48 h。取出待冷却后于电热板上蒸干, 加入 1 mL HNO_3 蒸干并重复一次。加入 2 mL HNO_3 和 5 mL 蒸馏水重新置于烘箱中 130 °C 溶解残渣 8 h。完成后取出冷却, 加入 500 ng Rh 内标溶液并转移至 50 mL 离心管中待测。采用国际标样 GBPG-1, OU-6 和国家标样 GSR-1 和 GSR-3 进行分析质量控制。

4 分析结果

4.1 矿物学特征

矿区的矿石构造以豆状、鲕状构造为主, 其次为碎屑状、半土状构造。根据 X 射线粉晶衍射 (XRD) (图 3) 以及扫描电镜分析结果 (图 4), 研究区铝土矿中的矿石矿物主要为硬水铝石和勃姆石, 含少量三水铝石; 粘土矿物主要有高岭石、伊利石和蒙脱石, 还包括少量绿泥石和叶腊石等; 铁矿物主要为黄铁矿及针铁矿, 含有少量铁绿泥石等; 重矿物以锐钛矿为主, 次为锆石、电气石和金红石等; 矿石中碳酸盐矿物相对较少, 包括白云石和方解石等; 此外, 矿石还含少量石英、长石、磷钇矿、氟碳钙铈矿等。



D-一水硬铝石; B-勃姆石; G-三水铝石; T-蒙脱石; K-高岭石; A-锐钛矿; Go-针铁矿; C-方解石

图 3 新木—宴溪铝土矿代表性样品 XRD 图谱

Fig. 3. XRD spectra of representative samples for the Xinmu—Yanxi bauxite deposit.

4.2 主量元素特征

新木—宴溪铝土矿床含矿岩系主量元素含量见表 1 和图 4, 岩石主要成分为 Al_2O_3 (25.03%~77.50%)、 SiO_2 (1.7%~43.96%)、 Fe_2O_3 (0.71%~38.29%)、烧失量 (5.15%~14.66%) 以及 TiO_2 (0.31%~3.15%), 且变化范围较大。此外含有少量的 MgO (0.08%~3.94%) 和 K_2O (0.17%~5.89%), 变化范围也较大。 CaO 、 P_2O_5 、 MnO 和 Na_2O 含量都很低, 且变化范围较小, 多数含量均小于 1%。在含矿岩系的不同部位 (图 4), 含矿岩系顶部和中部的 Al 含量明显大于含矿岩系底部, Si 的含量则呈现出含矿岩系底部最高的趋势, 说明铝土矿顶部层位的铝土矿化作用更强烈, 因为地表环境更有利于铝土矿化作用的进行。此外, Fe 含量在含矿岩系的底部明显高于含矿岩系中顶部, 可能的原因为含矿岩系底部在铝土矿风化过程中 Eh 和 pH 条件更适合铁矿物 (如黄铁矿和针铁矿) 的形成 (图 4)。 TiO_2 含量在含矿岩系中相对较稳定, 大多数样品在 1%~2% 左右。Ca、Mg 和 Si 在含矿岩系底部层位上含量比较高, 这是可能因为在这些层位上高岭石等粘土矿物较富集, 且三水铝石和粘土矿物具有较高的阳离子交换能力, Ca 和 Mg 可以吸附到这些矿物的上^[7]。

表 1 新木—宴溪铝土矿含矿岩系主要氧化物含量 ($w_B/10^{-6}$)

Table 1. Chemical compositions of rocks and ores from the Xinmu-Yanxi bauxite deposit

样品	层位	岩性	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	MnO	P ₂ O ₅	烧失	总计
TC0716-1		粘土岩	38.43	41.64	0.78	2.65	0.24	0.74	0.73	0.62	0.00	0.05	14.10	99.88
TC0716-2		铝土矿	35.66	40.41	0.86	4.74	0.69	0.84	0.15	2.87	0.01	0.12	13.54	99.89
TC0716-3		绿泥石岩	58.23	18.02	2.65	3.35	0.84	1.31	0.20	1.90	0.01	0.07	13.32	99.90
TC0717-1	含矿岩系 顶部	铝土质泥岩	37.23	40.96	0.82	5.45	0.87	0.75	0.40	0.56	0.00	0.05	12.62	99.71
TC0717-2		铝土岩	32.68	39.23	0.89	7.00	3.56	1.18	1.93	1.54	0.01	0.04	12.06	100.12
TC0717-3		铝土矿	60.00	17.85	2.42	2.43	0.86	1.28	0.15	1.71	0.01	0.06	13.35	100.12
TC0718-1		铝土岩	36.56	43.96	0.57	3.75	4.72	0.71	0.17	1.06	0.02	0.07	8.26	99.85
TC0718-2		铝土矿	76.20	3.17	3.25	0.71	0.04	0.16	0.91	0.08	0.01	0.07	15.30	99.90
TC0718-3		铝土矿	71.63	1.90	3.06	6.67	0.20	1.06	0.36	0.51	0.01	0.10	14.29	99.79
TC0716-4		铝土矿	77.50	3.20	2.83	1.55	0.00	0.34	0.40	0.15	0.00	0.03	14.08	100.08
TC0716-5		铝土矿	76.30	4.18	3.06	1.00	0.18	0.39	0.43	0.26	0.00	0.03	13.98	99.81
TC0716-6		铝土矿	71.16	5.99	2.95	5.28	0.18	0.38	0.43	0.48	0.00	0.03	13.16	100.04
TC0716-7		铝土矿	71.50	12.08	3.10	1.15	0.10	0.37	0.40	0.15	0.00	0.03	11.04	99.92
TC0717-4	含矿岩系 中部	铝土矿	64.12	15.29	2.76	1.43	1.34	1.73	0.20	0.51	0.01	0.10	12.32	99.81
TC0717-5		铝土矿	65.23	13.82	2.86	2.07	1.07	1.61	0.11	0.49	0.01	0.08	12.48	99.82
TC0717-6		铝土矿	72.20	8.69	2.87	1.02	0.43	0.41	0.46	0.30	0.00	0.03	13.43	99.84
TC0717-7		铝土矿	71.06	1.60	3.10	5.81	0.34	1.21	0.39	1.34	0.37	0.12	14.50	99.84
TC0718-4		铝土矿	71.16	3.72	3.15	6.24	0.11	0.23	0.65	0.10	0.01	0.08	14.34	99.79
TC0718-5		铝土矿	66.07	2.00	2.85	6.95	0.46	1.64	0.16	3.94	0.56	0.12	15.32	100.07
TC0718-6		铝土矿	71.52	1.70	3.02	6.02	0.32	0.95	0.40	1.10	0.01	0.10	14.66	99.80
TC0716-8		铝土质绿泥岩	34.47	47.37	0.75	3.80	4.47	1.34	1.72	0.89	0.00	0.05	5.15	100.01
TC0716-9		铝土质绿泥岩	30.82	42.88	0.60	8.08	5.89	1.20	1.28	0.94	0.19	0.05	8.22	100.14
TC0716-10		粘土岩	26.20	24.89	0.53	33.43	0.43	0.81	0.89	4.15	0.00	0.06	8.42	99.81
TC0716-11		炭质页岩	25.03	24.79	0.31	38.29	0.17	0.58	1.46	2.30	0.10	0.06	7.03	100.12
TC0717-8	含矿岩系 底部	铝土岩	27.67	43.85	0.38	9.20	3.97	0.76	0.40	2.18	0.03	0.07	11.35	99.86
TC0717-9		铝土质绿泥石岩	32.26	38.70	0.69	10.62	3.80	0.36	0.46	1.41	0.02	0.15	11.38	99.84
TC0717-10		铝土质泥岩	35.25	42.66	1.00	4.56	0.52	0.79	1.01	0.55	0.00	0.04	13.39	99.77
TC0718-7		铝土岩	34.03	41.34	1.02	8.10	3.02	1.21	0.38	0.46	0.01	0.10	10.39	100.06
TC0718-8		铝土质绿泥石岩	31.26	36.08	0.75	14.01	3.44	0.95	0.25	1.10	0.02	0.05	11.96	99.87
TC0718-9		铝土岩	34.71	42.15	1.05	6.80	4.67	0.86	0.30	0.92	0.01	0.13	8.45	100.05
TC0718-10		铝土岩	51.00	26.63	1.57	3.72	0.81	0.65	0.49	1.32	0.00	0.05	13.56	99.85

4.3 稀土元素特征

务—正一道地区铝土矿样品中的 ΣREE 、 ΣLREE 、 ΣHREE 以及 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 从含矿岩系的底部向顶部表现出递减趋势 (表 2, 图 5、6)。Y 的含量也从层位的低部向顶部表现出递减趋势。铝土矿含矿岩系底部稀土含量较高, 且样品间含量变化范围较大, 个别已达到稀土矿石品位。 $w(\Sigma\text{REE})=114.23\times 10^{-6}\sim 6339.18\times 10^{-6}$, $w(\Sigma\text{LREE})=94.91\times 10^{-6}\sim 6181.5\times 10^{-6}$, $w(\Sigma\text{HREE})=19.72\times 10^{-6}\sim 219.14\times 10^{-6}$; 轻、重稀土分异程度强烈, $w(\Sigma\text{LREE})/w(\Sigma\text{HREE})=4.79\sim 40.38$, $(\text{La}/\text{Yb})_N=4.24\sim 69.55$; 轻稀土之间分异也较明显, $(\text{La}/\text{Sm})_N=1.46\sim 14.88$; 重稀土之间分馏不明显, $(\text{Gd}/\text{Yb})_N=0.54\sim 3.90$; 具有很明显的 Eu 负异常 ($\delta\text{Eu}=0.18\sim 0.83$); 含矿岩系底部的 Ce 异常与中顶部有很大差异, 较二者有更多样品为 Ce 负异常。

铝土矿含矿岩系中部稀土含量中等, $w(\Sigma\text{REE})=45.61\times 10^{-6}\sim 179.95\times 10^{-6}$, $w(\Sigma\text{LREE})=21.87\times 10^{-6}\sim 160.63\times 10^{-6}$, $w(\Sigma\text{HREE})=10.72\times 10^{-6}\sim 26.40\times 10^{-6}$; 轻、重稀土分异程度中等, $w(\Sigma\text{LREE})/w(\Sigma\text{HREE})=0.90\sim$

10.49, $(La/Yb)_N=0.41\sim 15.30$; 轻稀土之间也有明显的分异, $(La/Sm)_N=1.03\sim 6.16$; 重稀土之间几乎没有分异, $(Gd/Yb)_N=0.66\sim 1.35$; 大部分样品具有很明显的 Eu 负异常 ($\delta Eu=0.44\sim 0.91$), 少数样品具有正的 Eu 异常; 大部分样品有明显的 Ce 正异常 ($\delta Ce=0.90\sim 2.10$)。

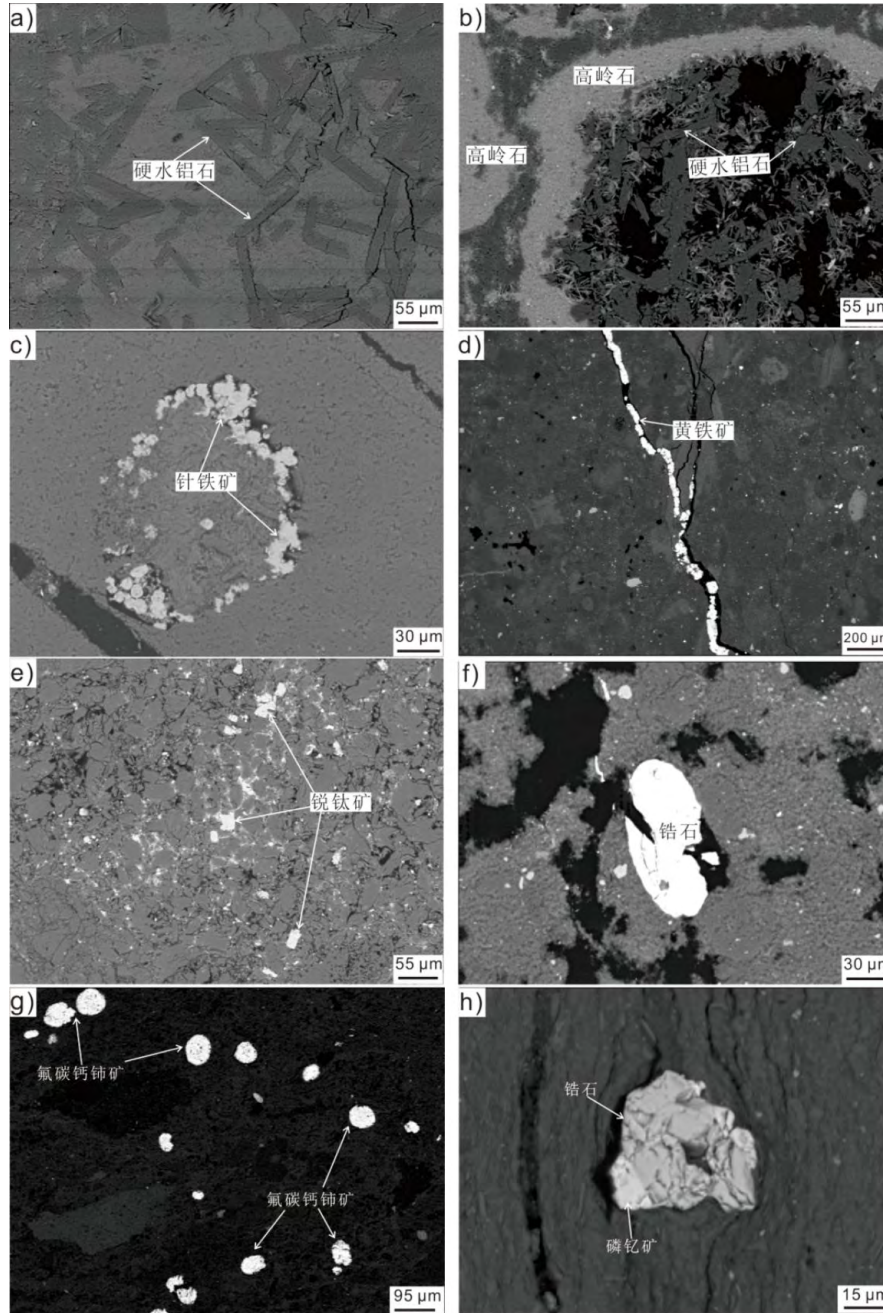


图 4 新木—宴溪铝土矿样品电子探针背散射图像

Fig. 4. BSE images for samples from the Xinmu-Yanxi bauxite deposit.

铝土矿剖面顶部稀土含量相对较低, 其 $w(\Sigma REE)=21.33\times 10^{-6}\sim 83.6\times 10^{-6}$, $w(\Sigma LREE)=14.31\times 10^{-6}\sim 66.71\times 10^{-6}$, $w(\Sigma HREE)=7.02\times 10^{-6}\sim 29.30\times 10^{-6}$; 轻、重稀土分异不明显, $w(\Sigma LREE)/w(\Sigma HREE)=0.77\sim 3.20$, $(La/Yb)_N=0.41\sim 4.16$; 轻稀土之间的有较小程度的分异, $(La/Sm)_N=0.93\sim 1.69$; 重稀土之间的几乎没有分馏, $(Gd/Yb)_N=0.61\sim 0.98$; 大部分样品具有很明显的 Eu 负异常 ($\delta Eu=0.59\sim 1.06$), 少数样品具有正的 Eu 异常; 大部分样品有明显的 Ce 正异常 ($\delta Ce=0.93\sim 2.53$)。

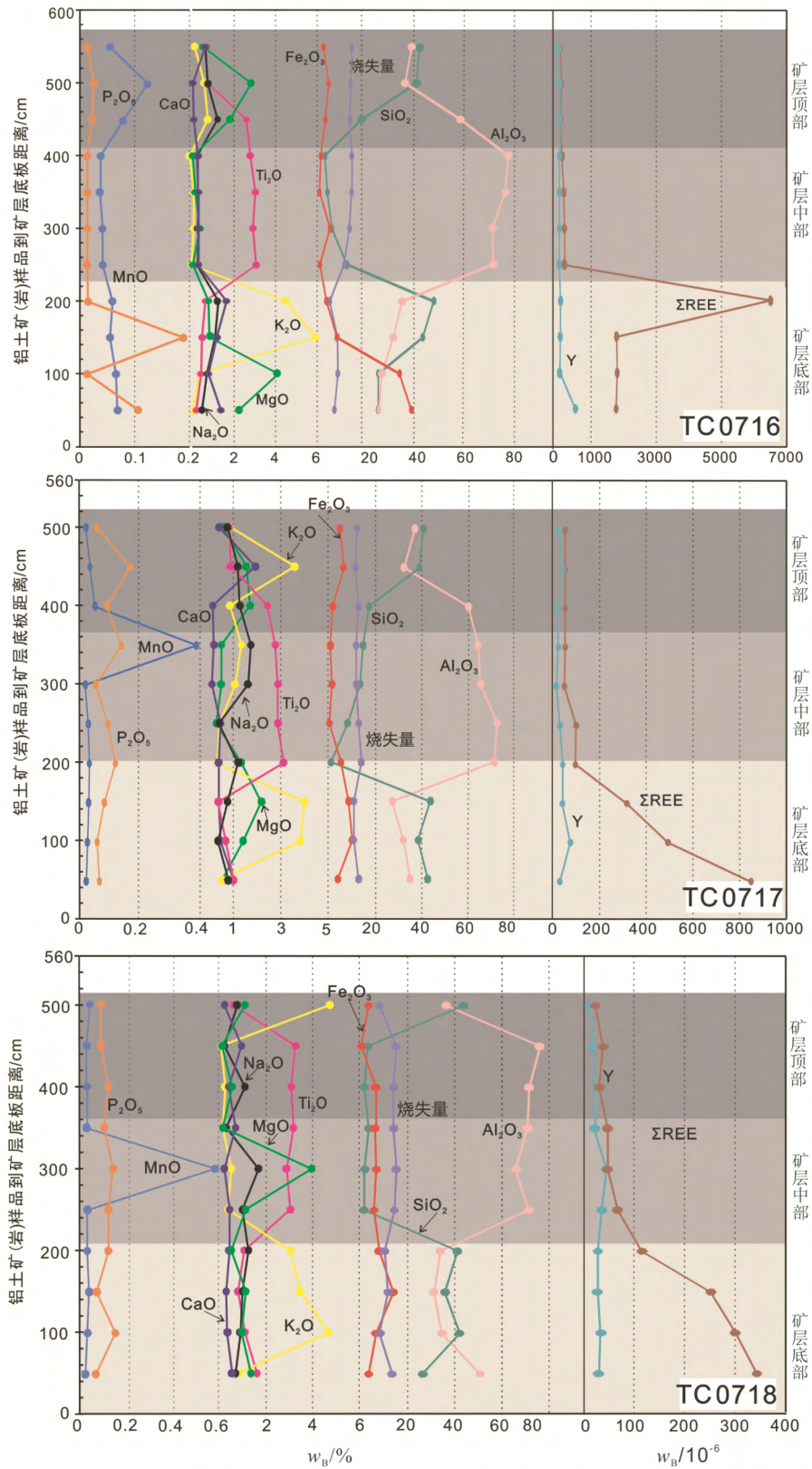


图 5 探槽 TC0716、TC0717 以及 TC0718 含矿岩系中相关元素和参数的纵向变化趋势
 Fig. 5. The variation trends of related elements and parameters of bauxite-bearing rock samples from the three exploratory trenches.

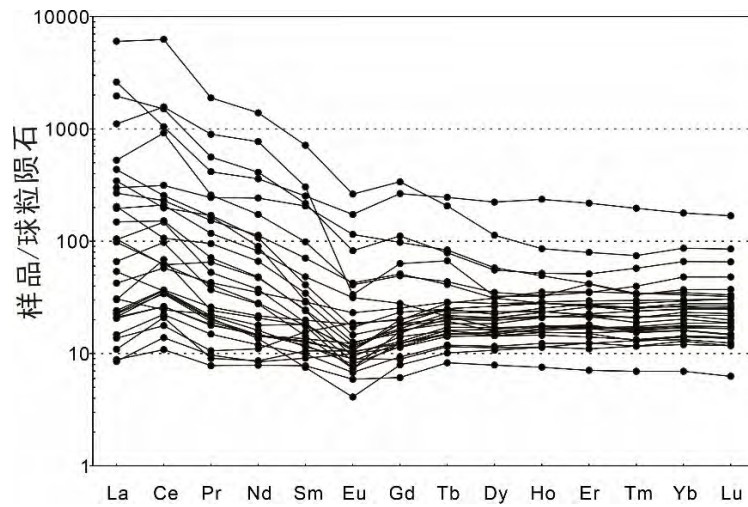


图 6 新木—宴溪铝土矿样品稀土元素球粒陨石^[8]标准化配分图解

Fig. 6. The chondrite-normalized REE patterns for samples from the Xinmu-Yanxi bauxite deposit.

表 2 新民铝土矿稀土元素含量 ($w_B/10^{-6}$) 与特征参数

Table 2. Contents and characteristic parameters of trace earth elements of rocks and ores in the Xinmu-Yanxi bauxite deposit

样品	层位	岩性	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
TC0716-1		粘土岩	12.70	22.00	1.96	6.33	1.15	0.24	1.62	0.38	2.71	0.64	2.05	0.30	2.19
TC0716-2		铝土矿	7.13	41.90	2.29	9.67	2.72	0.64	3.76	0.77	5.22	1.21	3.47	0.54	3.72
TC0716-3		绿泥石岩	7.26	15.00	2.11	8.33	2.78	0.62	3.76	0.94	6.68	1.63	4.87	0.76	5.10
TC0717-1	含矿岩系 顶部	铝土质泥岩	4.87	16.04	1.72	6.76	2.07	0.71	3.41	0.85	5.96	1.34	3.61	0.53	3.95
TC0717-2		铝土岩	3.24	10.82	1.00	5.14	2.38	1.08	4.07	1.05	7.89	2.00	5.86	0.87	5.67
TC0717-3		铝土矿	5.00	21.30	1.91	6.83	1.97	0.59	2.61	0.64	4.32	0.98	2.75	0.43	3.00
TC0718-1		铝土岩	2.09	6.62	0.74	3.67	1.19	0.34	1.25	0.31	2.00	0.43	1.17	0.18	1.18
TC0718-2		铝土矿	3.48	13.60	1.41	5.57	1.51	0.39	1.92	0.44	2.94	0.70	2.04	0.33	2.39
TC0718-3		铝土矿	2.01	8.46	0.92	3.94	1.39	0.58	2.33	0.53	3.65	0.82	2.32	0.34	2.43
TC0716-4		铝土矿	15.60	59.60	3.51	12.90	2.19	0.43	2.53	0.55	3.96	0.98	2.98	0.40	2.74
TC0716-5		铝土矿	24.40	90.30	5.00	17.40	2.87	0.50	2.55	0.56	3.92	0.92	2.76	0.39	2.71
TC0716-6		铝土矿	35.10	92.70	6.75	22.40	3.68	0.54	2.89	0.60	3.75	0.94	2.88	0.41	2.88
TC0716-7		铝土矿	48.20	65.00	9.05	30.90	5.25	0.85	3.67	0.73	3.99	0.87	2.49	0.33	2.26
TC0717-4	含矿岩系 中部	铝土矿	5.33	20.80	1.82	6.69	1.93	0.60	2.51	0.60	4.17	1.00	2.80	0.44	3.17
TC0717-5		铝土矿	5.44	22.10	2.06	7.49	1.76	0.52	1.82	0.43	2.85	0.65	1.82	0.30	2.04
TC0717-6		铝土矿	23.20	38.10	3.88	13.10	2.70	0.42	3.22	0.75	5.02	1.19	3.53	0.48	3.43
TC0717-7		铝土矿	10.00	35.20	4.06	16.30	4.39	1.34	5.21	1.07	7.08	1.60	4.39	0.66	4.41
TC0718-4		铝土矿	4.97	16.00	1.69	6.94	1.81	0.47	2.36	0.57	3.66	0.87	2.52	0.40	2.92
TC0718-5		铝土矿	2.58	12.80	0.86	4.02	1.61	0.61	4.11	0.94	6.68	1.58	4.48	0.64	4.51
TC0718-6		铝土矿	5.71	22.50	2.46	10.10	3.03	1.05	4.16	0.90	5.97	1.34	3.66	0.53	3.70
TC0716-8		铝土质绿泥岩	1424.92	3819.38	179.12	649.00	109.08	15.22	69.36	7.70	28.66	4.85	13.13	1.90	14.70
TC0716-9		铝土质绿泥岩	464.96	920.40	53.19	191.68	33.08	4.77	22.84	2.95	14.06	2.92	8.45	1.46	11.20
TC0716-10		粘土岩	262.00	959.00	85.00	359.00	46.50	1.93	12.96	2.50	8.19	1.84	6.88	0.85	6.29
TC0716-11		炭质页岩	618.64	639.58	39.39	167.71	38.56	10.03	54.39	9.18	56.59	13.33	36.08	5.00	30.26
TC0717-8	含矿岩系 底部	铝土岩	63.40	141.00	14.50	52.60	10.80	2.46	10.48	1.54	7.90	1.59	4.36	0.61	4.24
TC0717-9		铝土质绿泥石岩	70.80	192.00	23.20	113.00	31.40	6.67	20.07	3.12	14.70	2.79	6.92	0.87	5.92
TC0717-10		铝土质泥岩	124.40	561.54	24.40	80.77	15.06	2.37	10.10	1.63	8.88	1.86	5.77	1.01	8.16
TC0718-7		铝土岩	24.80	37.70	6.18	22.10	3.73	0.68	3.31	0.69	4.67	1.18	3.73	0.61	4.20
TC0718-8		铝土质绿泥石岩	46.38	128.19	11.13	38.14	7.36	1.82	5.73	0.80	4.29	0.99	2.89	0.42	2.99
TC0718-9		铝土岩	81.40	121.00	16.10	50.20	6.26	0.99	4.79	0.93	5.66	1.43	4.55	0.71	4.99
TC0718-10		铝土岩	103.00	156.00	15.80	41.90	4.47	0.73	3.10	0.82	5.28	1.31	4.29	0.65	4.71

续表 2

样品	层位	岩性	Lu	Y	Σ REE	LREE	HREE	LR/HR	δ Eu	δ Ce	(La/Sm)N	(Gd/Yb)N	(La/Yb)N	La/Y
TC0716-1		粘土岩	0.30	17.30	54.56	44.14	10.42	4.23	0.53	0.97	7.13	0.61	4.16	0.73
TC0716-2		铝土矿	0.55	32.70	83.60	63.71	19.89	3.20	0.61	2.53	1.69	0.84	1.37	0.22
TC0716-3		绿泥石岩	0.78	36.90	60.60	35.48	25.12	1.41	0.59	0.93	1.69	0.61	1.02	0.20
TC0717-1	含矿岩系 顶部	铝土质泥岩	0.57	23.58	52.39	31.45	20.94	1.50	0.81	1.36	1.52	0.71	0.88	0.21
TC0717-2		铝土岩	0.82	44.60	51.90	22.59	29.30	0.77	1.06	1.46	0.88	0.59	0.41	0.07
TC0717-3		铝土矿	0.44	22.00	52.78	37.01	15.77	2.35	0.80	1.69	1.64	0.72	1.20	0.23
TC0718-1		铝土岩	0.16	10.90	21.33	14.31	7.02	2.04	0.85	1.30	1.13	0.88	1.27	0.19
TC0718-2		铝土矿	0.35	16.60	37.07	25.57	11.50	2.22	0.71	1.51	1.49	0.66	1.04	0.21
TC0718-3		铝土矿	0.36	21.90	30.07	16.72	13.35	1.25	0.97	1.52	0.93	0.79	0.59	0.09
TC0716-4		铝土矿	0.38	26.10	108.74	93.80	14.94	6.28	0.55	1.90	4.60	0.76	4.08	0.60
TC0716-5		铝土矿	0.37	23.30	154.65	139.97	14.68	9.54	0.55	1.90	5.49	0.78	6.46	1.05
TC0716-6		铝土矿	0.42	22.60	175.95	160.63	15.32	10.49	0.49	1.38	6.16	0.83	8.74	1.55
TC0716-7		铝土矿	0.32	19.70	173.91	158.40	15.51	10.21	0.56	0.71	5.93	1.35	15.30	2.45
TC0717-4	含矿岩系 中部	铝土矿	0.47	22.70	52.34	36.57	15.77	2.32	0.84	1.63	1.78	0.66	1.21	0.23
TC0717-5		铝土矿	0.30	14.00	49.57	38.85	10.72	3.62	0.88	1.62	2.00	0.74	1.91	0.39
TC0717-6		铝土矿	0.48	30.30	99.50	80.98	18.52	4.37	0.44	0.90	5.55	0.78	4.85	0.77
TC0717-7		铝土矿	0.64	42.00	96.35	69.95	26.40	2.65	0.85	1.35	1.47	0.98	1.63	0.24
TC0718-4		铝土矿	0.44	20.30	45.61	31.41	14.20	2.21	0.69	1.35	1.77	0.67	1.22	0.24
TC0718-5		铝土矿	0.67	43.60	46.09	21.87	24.22	0.90	0.69	2.10	1.03	0.75	0.41	0.06
TC0718-6		铝土矿	0.51	34.60	65.63	43.80	21.83	2.01	0.91	1.47	1.22	0.93	1.11	0.17
TC0716-8		铝土质绿泥岩	2.16	60.20	6339.18	6181.50	157.68	39.20	0.50	1.58	8.43	3.90	69.55	23.67
TC0716-9		铝土质绿泥岩	1.66	53.69	1733.63	1663.32	70.31	23.66	0.50	1.19	9.07	1.69	29.78	8.66
TC0716-10		粘土岩	0.94	33.30	1753.89	1711.50	42.39	40.38	0.18	1.57	3.64	1.70	29.88	7.87
TC0716-11		炭质页岩	4.27	503.92	1723.01	1503.87	219.14	6.86	0.67	0.69	10.36	1.49	14.67	1.23
TC0717-8	含矿岩系 底部	铝土岩	0.63	40.60	316.11	282.30	33.81	8.35	0.70	1.10	3.79	2.05	10.73	1.56
TC0717-9		铝土质绿泥石岩	0.84	75.00	492.31	430.40	61.91	6.95	0.76	1.16	1.46	2.80	8.58	0.94
TC0717-10		铝土质泥岩	1.22	29.63	847.15	806.16	40.99	19.67	0.55	2.35	5.33	1.02	10.94	4.20
TC0718-7		铝土岩	0.65	26.30	114.23	94.51	19.72	4.79	0.58	0.73	4.29	0.65	4.24	0.94
TC0718-8		铝土质绿泥石岩	0.44	25.40	251.58	231.20	20.38	11.35	0.83	1.34	4.07	1.58	11.13	1.83
TC0718-9		铝土岩	0.78	32.80	299.79	274.96	24.83	11.07	0.53	0.77	8.39	0.79	11.70	2.48
TC0718-10		铝土岩	0.70	28.00	342.76	321.17	21.59	14.87	0.57	0.85	14.88	0.54	15.69	3.68

5 新木一宴溪铝土矿含矿岩系底部稀土元素超常富集机制

5.1 介质 pH 值以及含矿岩系铝土矿化程度

稀土元素是一组具有特殊地球化学属性的指示性元素,原岩中稀土元素的丰度和源区风化条件是沉积物中 REE 富集的主要控制因素,搬运、沉积和成岩期间的同生及后生作用过程对沉积物中 REE 变化的影响较小^[9-10]。一般情况下,原岩矿物的风化作用可导致轻重稀土元素的分馏以及 Ce 和 Eu 的异常^[11]。因此,当稀土元素在风化过程中从母岩中释放出来,部分进入径流,部分被土壤中各种矿物吸附,适宜条件下可形成稀土矿物。铝土矿含矿岩系中稀土元素的地球化学分馏基本上发生在铝土矿化作用过程中^[12]。

介质的酸碱度是控制稀土元素移动的主要参数^[13]。粘土吸附作用的强度依赖于介质 pH,介质的 pH 越高,粘土质子化程度越低,用以吸附其他阳离子的吸附位增加,从而使其对其他阳离子的吸附量增加;反之,介质酸度越高,对阳离子的吸附量降低^[11]。在酸性条件下,稀土元素很容易从风化产物中迁移;而在中性到碱性条件下,稀土元素常被主要的吸附剂固定^[14]。La/Y 比值常常被用来显示铝土矿成矿过程沉积水体 pH 的变化,La/Y>1 时,沉积水体 pH>7,呈碱性;La/Y<1 时,沉积水体 pH

<7, 呈酸性^[12]。因此利用这个比值来判断铝土矿剖面由于地表水以及碳酸盐基岩所导致 pH 的变化, 从而探讨 pH 变化对 REE 化学行为的影响。在新木一宴溪铝土矿顶部酸性、弱酸性水体条件下, REE 水解率很低, 大部分 REE 仍留在水溶液中随之迁移。在含矿岩系底部由于地下水活性的减弱以及碳酸盐基岩的影响, 此处的 pH 条件会突变为一个特殊的微环境——碱性屏障。在该环境下由于碳酸盐岩在小范围的溶解, 使得该处的 pH 较高 (7~9)^[15], 一方面有利于 REE 的水解, 水解产物吸附在粘土矿物上, 使得含矿岩系底部 REE 含量增加; 另一方面, 高 pH 粘土矿物对 REE 吸附能力最强, 极大地增加了粘土对 REE 的吸附。造成风化壳最顶部稀土总量的降低, 底部稀土总量的增加。再者, 介质 pH 对独立矿物也有着制约作用, 前文在残渣态中发现磷钇矿、氟碳钙铈矿、直氟碳钙稀土矿以及氟碳铈矿, 这 4 种独立矿物的形成对介质 pH 也有着不同要求。磷钇矿的形成要求介质 pH 为 0.5~3.0^[15], 而其他三种独立矿物则形成于碱性环境^[16]。

随着含矿岩系深度的增加, 铝土矿化作用的程度逐渐减弱, SiO₂ 的含量也明显增加。铝土矿样品中稀土元素含量与 Al₂O₃ 含量呈弱负相关关系 ($r=-0.56\sim-0.31, n=31$) (表 3), 表明铝土矿稀土元素的含量随着风化程度的降低而增加, 进一步解释了铝土矿底部稀土元素富集的现象。因此, 一些自生的稀土矿物易在铝土矿底部聚集形成, 如磷钇矿以及氟碳钙铈矿 (图 4g、h), 这种趋势在国外铝土矿中也有存在^[12,17-19]。

表 3 新木一宴溪铝土矿 (岩) 相关性计算 (n=31)

Table3. Correlation coefficients for elements of bauxites and rocks from the Xinmu-Yanxi bauxite deposit

元素	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	MnO	P ₂ O ₅	烧失量
La	-0.48	0.25	-0.47	0.76	0.18	-0.07	0.58	0.29	0.15	-0.16	-0.53
Ce	-0.51	0.30	-0.49	0.74	0.19	-0.04	0.53	0.37	0.13	-0.20	-0.49
Pr	-0.53	0.28	-0.50	0.76	0.19	-0.07	0.44	0.46	0.11	-0.11	-0.39
Nd	-0.52	0.26	-0.49	0.79	0.16	-0.08	0.43	0.49	0.12	-0.07	-0.36
Sm	-0.56	0.30	-0.54	0.83	0.22	-0.12	0.48	0.45	0.12	0.01	-0.51
Eu	-0.48	0.28	-0.49	0.71	0.23	-0.13	0.48	0.26	0.13	0.12	-0.64
Gd	-0.48	0.22	-0.47	0.79	0.13	-0.11	0.53	0.31	0.15	0.02	-0.58
Tb	-0.46	0.18	-0.44	0.82	0.05	-0.11	0.52	0.35	0.15	0.03	-0.53
Dy	-0.39	0.13	-0.38	0.75	0.00	-0.09	0.51	0.29	0.16	0.02	-0.49
Ho	-0.37	0.11	-0.36	0.75	-0.03	-0.08	0.51	0.29	0.15	0.00	-0.45
Er	-0.39	0.12	-0.37	0.78	-0.03	-0.07	0.53	0.31	0.15	-0.02	-0.45
Tm	-0.40	0.15	-0.38	0.75	-0.01	-0.05	0.55	0.29	0.16	-0.03	-0.47
Yb	-0.43	0.18	-0.41	0.76	0.02	-0.03	0.57	0.30	0.17	-0.04	-0.51
Lu	-0.44	0.19	-0.42	0.76	0.04	-0.02	0.58	0.31	0.18	-0.03	-0.51
Y	-0.31	0.06	-0.30	0.72	-0.08	-0.10	0.45	0.26	0.13	0.01	-0.40
ΣREE	-0.53	0.29	-0.52	0.80	0.18	-0.06	0.56	0.39	0.14	-0.16	-0.51

5.2 稀土元素赋存载体矿物

不同的化学元素赋存在不同的造岩矿物中, 如白云母 (K、Al、Si)、金红石 (Ti)、绿泥石 (Fe、Al、Si)、高岭石/叶腊石 (Al、Si)、镁铁质钠闪石 (Na、Mg、Fe、Si)、方解石 (Ca)、斜长石 (Ca、Al、Si)。在铝土矿矿化过程中, 过量的 Fe 可能形成赤铁矿, 过量的 Al 和 Si 分别形成一水硬铝石和石英。故在铝土矿在矿化作用过程中, 化学成分变化可以间接的反映铝土矿的矿物组成变化^[20]。很多矿物的存在都可能对稀土元素的分布有重要的影响, 如粘土矿物^[21]、磷酸盐矿物 (如磷灰石)^[22]、Mn 的氧化物和氢氧化物^[7]、Fe 的氧化物和氢氧化物^[23]。务一正一道铝土矿样品稀土元素与常量元素的相关分析见表 3。铝土矿中稀土元素与 Si ($r=0.06\sim0.30$)、Fe ($r=0.71\sim0.83$)、Ca ($r=0.45\sim0.58$) 以及 Mn ($r=0.11\sim0.18$) 均为正相关关系。同时, ΣREE 与 Si ($r=0.29$)、Fe ($r=0.80$)、Ca ($r=0.56$)

以及 Mn ($r=0.14$) 也均为正相关关系。从化学成分和统计数据来看, 铝土矿含矿岩系中的稀土元素分布主要受铁矿物(如针铁矿)、含钙矿物(如磷灰石、方解石、白云石)以及粘土矿物(如高岭石、蒙脱石、伊利石)的控制。在铝土矿矿化过程中会形成大量的粘土矿物, REE 极易吸附到粘土矿物的表面, 如蒙脱石和高岭石^[24-25], 铝土矿底部的粘土矿物含量较顶部和中部更高, 这也是造成铝土矿含矿岩系底部稀土元素富集的重要因素之一。在铝土矿含矿岩系中一些重矿物(如: 榍石、金红石、磷灰石和锆石等)以及稀土矿物(如: 氟碳钙铈矿、磷钇矿等)的存在也对铝土矿含矿岩系稀土元素分布特征有重要的影响^[26]。磷灰石为 REE 主要的寄主矿物^[27], 随着深度的增加, SiO_2 的含量也明显增加, 反映了铝土矿化作用的程度逐渐减弱, 而使磷灰石得以保存。同时, 铝土矿底部自生稀土矿物的存在也是造成含矿岩系底部稀土元素富集的因素之一。

5.3 剖面上铁的含量

许多学者证实含 Fe 矿物对铝土矿剖面上稀土元素分布有重要影响, 稀土元素常常在富含有针铁矿的风化壳内聚集。Mongelli^[9]发现铝土矿中 La 的含量取决于 Fe 的含量, 提出铁矿物对稀土元素的分布具有重要的控制作用。Mameli 等^[28]根据铝土矿中 Fe_2O_3 的含量与 $\sum\text{REE}$ 呈正相关, 提出稀土元素(尤其是轻稀土元素)在 Fe 含量丰富的铝土矿含矿岩系位富集; 同时, 他们认为 Fe 亏损的层位上有较高的稀土元素含量是因为稀土矿物的存在, 可能是氟碳铈镧矿组矿物。新木一宴溪铝土矿样品中的稀土元素与 Fe_2O_3 的正相关关系进一步证明了这一结论(表 3)。针铁矿对稀土元素尤其是轻稀土元素有重要的吸附作用, 这也可以解释在含矿岩系底部稀土元素富集现象。Schwertmann^[29]通过长期试验证明, 针铁矿的形成与 pH 值密切相关, 当 Fe^{3+} ($\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 或 $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$) 离子浓度最大时最有利于其形成。在含矿岩系底部接近中性到偏碱性的 pH 值, 有利于针铁矿的形成。因此, 铁矿物是控制铝土矿中稀土元素分布的重要因素。同时, 在这样的 pH 值下, 形成稀土碳酸盐络合物的能力也增加^[13]。这些络合物的稳定性随着原子数增加而增加, 所以在含矿岩系底部重稀土元素优先形成络合物保留在溶液中。此外, 微碱性条件下更有利于轻稀土吸附到粒子表面上^[30]。进一步解释了含矿岩系底部较高 LREE/HREE 值的现象。

5.4 氧化还原环境

铈在自然界中有 2 种存在形式: Ce^{3+} 和 Ce^{4+} , Ce 的正异常是因为 Ce^{3+} 氧化为 Ce^{4+} ^[31]。在风化剖面顶部, Ce 通常会发生 Ce^{3+} 到 Ce^{4+} 的转变, 并以次生矿物方铈矿 (CeO_2) 的形式被保留在风化剖面顶部, 导致风化剖面顶部 Ce 异常的形成^[22]。其他的 3 价 REE 则被流体部分地淋滤出来。风化剖面顶部通常被认为是高度氧化且渗流性好的环境^[9]。随着深度的增加, 含矿岩系的氧化性逐渐减弱, 导致方铈矿 (CeO_2) 沉淀逐渐减少, 从而正 Ce 异常减小。因此, 铈在新木一宴溪铝土矿含矿岩系顶部和中部大多数为正异常, 而在底部的更多样品表现出了负异常。含矿岩系底部, 由于含 Ce 矿物(氟碳钙铈矿)的形成, 导致此处部分样品出现明显的正 Ce 异常。 $(\text{La}/\text{Nd})_N$ 可以用来表示轻稀土的亏损程度^[35], δCe 表示为氧化还原环境, δCe 与 $(\text{La}/\text{Nd})_N$ 近似呈弱的负相关关系(图 7), 说明轻稀土的富集可能与风化剖面的氧化还原条件有关, 在底部相对较弱的氧化条件下, 轻稀土越富集。

6 结 论

1) 介质的 pH 值以及含矿岩系铝土矿化程度制约稀土元素富集。含矿岩系底部由于地下水活性减弱以及碳酸盐岩基岩的影响, pH 为中性到碱性, 更适于稀土元素聚集。铝土矿稀土元素的含量随着风化程度的降低而增加, 故铝土矿底部通常存在稀土元素富集的现象。

2) 稀土元素富集与含矿岩系底部载体矿物类型有关。铝土矿底部的粘土矿物含量较顶部和中部更高, 这也是造成铝土矿含矿岩系底部稀土元素富集的重要因素之一。磷灰石为 REE 主要的寄主矿物, 随着深度的增加, SiO_2 的含量也明显增加, 反映了铝土矿化作用的程度逐渐减弱, 而使磷灰石得以保存。此外, 铝土矿底部自生稀土矿物的存在也是造成含矿岩系底部稀土元素富集的因素之一。

3) 剖面上 Fe 的浓度对稀土元素的分布具有重要的控制作用。新

木—宴溪铝土矿底部层位 Fe 含量都较高, 且在含矿岩系底部接近中性到偏碱性的 pH 值, 有利于针铁矿的形成, 该类矿物对稀土元素尤其是轻稀土元素发挥了重要的吸附作用, 造成含矿岩系底部稀土元素富集。因此, 铁矿物是控制铝土矿中稀土元素分布的重要因素之一。

4) 稀土元素富集与氧化还原环境有关。新木—宴溪铝土矿床底部部分样品 Ce 明显负异常, 从而说明底部稀土元素的富集是处于弱氧化的环境。样品的 δCe 与 $(\text{La}/\text{Nd})_N$ 近似呈弱的负相关关系, 说明轻稀土的富集可能与剖面的氧化还原条件有关, 在弱氧化的条件下, 轻稀土越富集。

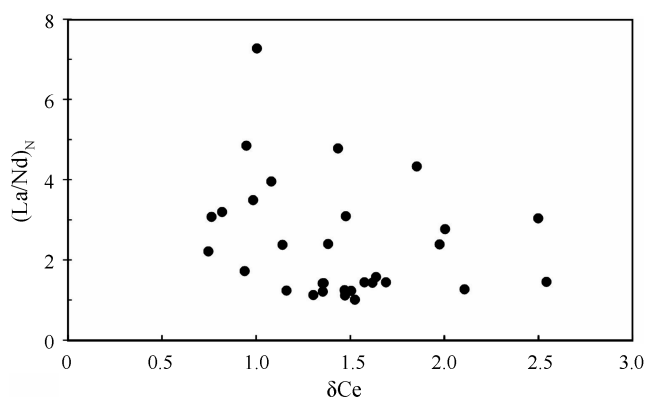


图 7 新木—宴溪铝土矿样品 δCe 和 $(\text{La}/\text{Nd})_N$ 相关图

Fig. 7. Correlation between δCe and $(\text{La}/\text{Nd})_N$ values of samples from the Xinmu-Yanxi bauxite deposit.

参 考 文 献:

- [1] 黄智龙, 金中国, 向贤礼, 等. 黔北务一正一道铝土矿成矿理论及预测[M]. 北京: 科学出版社, 2014: 11-23.
- [2] 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[J]. China Journal of Geochemical Exploration, 2013, 130: 44-59.
- [3] 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.
- [4] 汪小妹, 焦养泉, 杜远生, 等. 黔北务一正一道地区铝土矿稀土元素地球化学特征[J]. 地质科技情报, 2013, 32(1): 27-33.
- [5] Li Z H, Din J, Xu J S, et al. Discovery of the REE minerals in the Wulong-Nanchuan bauxite deposits, Chongqing, China: Insights on conditions of formation and processes[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2013, 133: 88-102.
- [6] 龙克树, 付勇, 陈蕊, 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.
- [7] Mutakyahwa M K D, Ikingura J R, Mruma A H. Geology and geochemistry of bauxite deposits in Lushoto District, Usambara Mountains, Tanzania[J]. Journal of African Earth Sciences, 2003, 36(4): 357-369.
- [8] Sun S S, McDonough W F. Chemical and Isotopic Systematics of Oceanic Basalts: Implications for Mantle Composition and Processes[M]. London: Geological Society London Special Publications, 1989, 42: 313-345.
- [9] Mongelli G. Ce-anomalies in the textural components of Upper Cretaceous karst bauxites from the Apulian carbonate platform (southern Italy) [J]. Chemical Geology, 1997, 140(14): 69-79.
- [10] Hill I G, Worden R H, Meighan I G. Geochemical evolution of a palaeolaterite: the Interbasaltic Formation, Northern Ireland[J]. Chemical Geology, 2000, 166(1/2): 65-84.
- [11] Duddy L R. Redistribution and fractionation of rare-earth and other elements in a weathering profile [J]. Chemical Geology, 1980, 30(4): 363-381.
- [12] Maksimovic Z, Panto G. Contribution to the geochemistry of the rare earth elements in the karst-bauxite deposits of Yugoslavia and Greece. Geoderma [J]. 1991, 51(1/2/3/4): 93-109.
- [13] Kevin H, Johannesson K J S, Vernon F, et al. Rare earth element complexation behavior in circumneutral pH groundwaters: Assessing the role of carbonate and phosphate ions. Earth and Planetary Science Letters [J]. 1996, 139(1-2): 305-319.

- [14] Anderson M A, Rubin A J Ed. Adsorption of inorganics at solid-liquid interface[M]. Ann Arbor Science Publishers Inc, 1982: 90-160.
- [15] 李艳丽. 贵州碳酸盐岩红色风化壳稀土富集与分异的机理研究[D]. 贵阳: 中国科学院研究生院(地球化学研究所), 2004.
- [16] MacLean W H, Bonavia F F, Sanna G. Argillite debris converted to bauxite during karst weathering evidence from immobile element geochemistry at the Olmedo Deposit, Sardinia[J]. Mineralium Deposita, 1997, 32(6): 607-616.
- [17] Hikichi Y, Hukuo K I, Shiokawa J. Syntheses of Rare Earth Orthophosphates[J]. Bull.chem.soc.jp, 1978, 51(12): 3645-3646.
- [18] Boulangé B, Bouzat G, Pouliquen M. Mineralogical and geochemical characteristics of two bauxitic profiles, Fria, Guinea Republic [J]. Mineralium Deposita, 1996, 31(5): 432-438.
- [19] Valetton I, Biermann M, Reche R, et al. Genesis of nickel laterites and bauxites in Greece during the Jurassic and Cretaceous, and their relation to ultrabasic parent rocks [J]. Ore Geology Reviews, 1987, 2(4): 359-404.
- [20] Meshram R R, Randive, K.R.. Geochemical study of laterites of the Jamnagar district, Gujarat, India: Implications on parent rock, mineralogy and tectonics [J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2011, 42(6): 1271-1287.
- [21] Condie K C. Another look at rare-earth elements in shales [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1991, 55(9): 2527-2531.
- [22] Braun J J, Pagel M, Herbillon, et al. Mobilization and redistribution of REEs and thorium in a syenitic lateritic profile- a mass-balance study [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1993, 57(18): 4419-4434.
- [23] Pokrovsky O S, Schott J, Dupre B. Trace element fractionation and transport in boreal rivers and soil porewaters of permafrost-dominated basaltic terrain in Central Siberia [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 70(13): 3239-3260.
- [24] Laufer F, Yariv S, Steinberg M. The adsorption of quadrivalent cerium by kaolinite[J]. Clay Minerals, 1984, 19(2): 137-149.
- [25] Roaldset E. Rare earth elements in different size fractions of a marine quick clay from Ullensaker, and a till from upper Numedal, Norway[J]. Clay Minerals, 1979, 14(3): 229-239.
- [26] Gromet P L, Silver L T. Rare earth element distributions among minerals in a granodiorite and their petrogenetic implications[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1983, 47: 925-939.
- [27] Morteani G, Preinfalk C. REE distribution and REE carriers in laterites formed on the alkaline complexes of Araxá and Catalão (Brazil) [J]. Mineralogical Society Series, 1995, 7: 227-255.
- [28] Marni P, Mongelli G, Oggiano G, et al. Geological, geochemical and mineralogical features of some bauxite deposits from Nurra (Western Sardinia, Italy): insights on conditions of formation and parental affinity[J]. International Journal of Earth Sciences, 2007, 96(5): 887-902.
- [29] Schwertmann E M. Effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite[J]. Clays Clay Minerals, 1983, 31(4): 277-284.
- [30] Sholkovitz E R. The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries[J]. Aquatic Geochemistry, 1995, 1(1): 1-34.
- [31] Marsh J S. REE fractionation and Ce anomalies in weathered Karoo dolerite[J]. Chemical Geology, 1991, 90(3-4): 189-194.
- [32] Yang J, Sun W, Wang Z, et al. Variations in Sr and C isotopes and Ce anomalies in successions from China: evidence for the oxygenation of Neoproterozoic seawater? [J]. Precambrian Research, 1999, 93(2): 215-233.
- [33] Mazumdar A, Banerjee D M, Schidlowski M, et al. Rare-earth elements and stable isotope geochemistry of early Cambrian chert-phosphorite assemblages from the Lower Tal Formation of the Krol Belt (Lesser Himalaya, India)[J]. Chemical Geology, 1999, 156: 275-297.
- [34] Shields G, Stille P. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites[J]. Chemical Geology, 2001, 175(1): 29-48.
- [35] 解启来, 陈多福, 漆亮, 等. 贵州瓮安陡山沱组磷块岩稀土元素地球化学特征与沉积期后变化[J]. 沉积学报, 2003, 21(4): 627-633.