

广西扶绥地区喀斯特型铝土矿矿物学 特征及其成因意义

李洁兰^{1,2}, 戴塔根^{1,2}, 杨 柳³, 杜高峰⁴

1. 中南大学有色金属成矿预测教育部重点实验室, 湖南 长沙 410083;
2. 中南大学地球科学与信息物理学院, 湖南 长沙 410083;
3. 湖南工程职业技术学院, 湖南 长沙 410083;
4. 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 550002

【摘 要】 扶绥地区铝土矿位于东南地洼区的二级构造单位—黔桂地洼内。通过野外地质调查,结合室内显微镜鉴定,利用 X 射线衍射分析和电子探针技术对矿床中矿石结构及矿物组成进行深入研究。矿石结构主要为豆鲕粒结构、团粒结构、结核状结构、内碎屑结构、胶状结构、泥晶结构等。矿石中主要的矿物成分为一水硬铝石、高岭石、赤铁矿,次要矿物为勃姆石、针铁矿,并含少量伊利石、叶蜡石、黄铁矿、锐钛矿、石英、方解石等。矿物学研究显示:一水硬铝石具有较高 Al_2O_3 含量, SiO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 等杂质含量少,且普遍发育重结晶现象;自生高岭石与后生高岭石相比有高 Al 低 Si 的特点;赤铁矿和针铁矿含有较多 Al、Si、Ti 混入物;黄铁矿具有高 S、低 Co/Ni 比的特征。分析表明一水硬铝石主要为三水铝石在地台活化阶段脱水重结晶形成;高岭石的成因分为风化残余、同生及后生三种;叶蜡石的出现反映了铝土矿形成过程中变质作用的存在;赤铁矿和针铁矿是湿热气候条件下岩石风化成土过程的产物;黄铁矿为沉积成因。综合分析,认为本区铝土矿床的形成具有多成因、多阶段的特点,为地台原生沉积+地洼改造+喀斯特化淋滤的多因复成矿床。

【关键词】 喀斯特型铝土矿;矿物成因;矿床成因;扶绥;广西

中图分类号:P571;P611.2 文献标识码:A

文章编号:1001-6872(2015)03-0101-09

喀斯特型铝土矿是铝土矿床中一种重要的类型,主要指下伏基岩为碳酸盐岩的铝土矿^[1]。喀斯特化是一种重要的地质过程,是形成喀斯特型铝土矿床所必需的因素之一。它一方面促使碳酸盐岩风

化为铝土矿提供物质来源,另一方面形成岩溶洞穴、岩溶洼地等为铝土矿提供容矿场所^[2]。该类矿床在世界范围内分布广泛,国内外学者对各地喀斯特型铝土矿床的分类、地质特征、元素地球化学特征、矿

收稿日期:2015-04-25; 改回日期:2015-08-12

基金项目:中国地质调查局地质矿产调查评价专项项目(编号:1212011085411)

作者简介:李洁兰,女,29岁,博士,矿物学、岩石学、矿床学专业,研究方向:矿床地质. E-mail:chws_ljl@hotmail.com

通讯作者:杨 柳,女,33岁,博士,矿产普查与勘探专业,研究方向:矿床学与成矿预测学. E-mail:xuqunhang2000@126.com

物学特征、元素赋存状态、稳定同位素等方面进行了较为系统的研究,并对元素迁移规律、矿床成因、成矿环境、成矿物质来源有了深入的了解。如孙德四等在实验条件下探讨了微生物活动在铝土矿风化过程中的作用^[3],认为微生物作用是矿床形成的重要因素之一;刘辰生等据黔北铝土矿成矿岩系的沉积相特征^[4],提出该区石炭系黄龙组在侵蚀背景下的充填沉积是本区铝土矿形成的可能机制;Bogatyrev *et al* 总结喀斯特型铝土矿的成矿机理主要包括^[5]:灰岩表面铝土物质的剥蚀、风化壳中含铝溶液的运移及 Al-Si 物质在灰岩表面的富集。目前,也有学者^[6,7]据铝土矿石中的碎屑锆石特征,提出喀斯特型铝土矿的形成可能与玄武岩或是酸性岩风化有关。因此,喀斯特型铝土矿的成因仍是一个有争议的问题。

位于扶绥境内的柳桥—山圩铝土矿地处桂西铝土矿带以南,是近年发现的又一特大型铝土矿床。其矿床地质特征与靖西、德保、平果等铝土矿存在一定差异,主要表现在堆积矿体一般赋存于缓坡地段,而非洼地中^[8]。查明其矿床成因对指导进一步找矿工作及补充完善桂西铝土矿带的成矿理论具有重要

意义。前人主要通过元素的空间分布及地球化学行为研究该矿床的成因,对矿床中主要矿物种类的成因研究相对薄弱。本文采集钻孔及露头剖面样品 21 件,拟通过显微镜观察、X 射线衍射、电子探针等手段,系统研究扶绥地区喀斯特型铝土矿中的矿石结构及矿物学特征,探讨其主要矿物的成因,为了解矿床成矿过程及成矿机制提供参考。

1 矿床地质背景

研究区大地构造上位于东南地洼区的西南部(图 1A),属于黔桂地洼。其大地构造演化经历了地槽—地台—地洼三个阶段^[9]。前泥盆世,本区处于地槽环境,广泛堆积复理石和细碧角斑岩建造;早泥盆世至早三叠世,本区转化为地台发展阶段,地层以海相为主,在全境分布广泛,且与东南地洼区其他部分常见的地层相似。本时期海陆进退频繁,沉积地层厚度不大,化石丰富且存在多次沉积间断,有时且夹有陆相地层;三叠纪末期起,本区抬升为陆,比较显著的地壳运动和地洼沉积的生成,指示本区已属地洼区范畴。

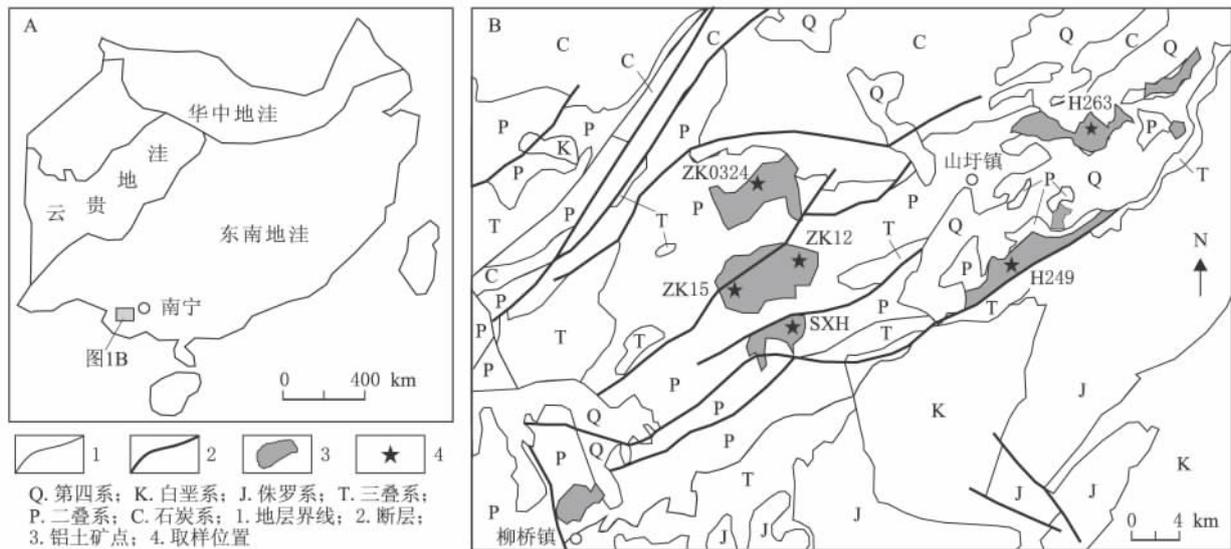


图 1 广西扶绥地区铝土矿地质简图

Fig. 1 Geological map of bauxite in Fusui, Guangxi

矿区内出露地层主要为上石炭统、二叠系、下三叠统和第四系,局部出露小面积的下白垩统新隆组。岩性以浅海台地相碳酸盐岩为主。矿区褶皱不甚发育,断裂较发育,构造不甚复杂。未见岩浆岩出露。

2 样品采集及测试方法

本次研究主要对扶绥地区柳桥—山圩矿床各铝

土矿点进行采样,采集沉积型及堆积型矿石共计 21 件。(1)剖面 SXH 为暴露地表的原生沉积矿层剖面,矿层上部被薄层浮土覆盖,与下伏茅口组灰岩呈平行不整合接触,矿层厚约 3 m,岩性为浅红色豆鲕状铝土矿,从中拣块采样 4 块;(2)ZK0324 为原生沉积矿层剖面,深度 55 m,矿层与上覆合山组碎屑灰岩呈过渡接触,与下伏茅口组灰岩呈平行不整合接触,矿层厚约 13.5 m,根据颜色可分为上下两部

分,上层为 10.2 m 土红色矿层,采集样品 ZK0324-1~ZK0324-3,下层为 3.3 m 灰白色矿层,采集样品 ZK0324-4;(3)ZK15 为原生沉积矿层剖面,深度 31 m,矿层厚 5 m,与上覆合山组碎屑灰岩呈过渡接触,与下伏茅口组灰岩呈平行不整合接触,岩性为土红色铁铝岩,采集样品 ZK15-1~ZK15-4;(4)ZK12 为原生沉积矿层剖面,深度 34 m,矿层厚度 4 m,为土红色铁铝岩,采集样品 ZK12-1~ZK12-3,赋矿层位与 ZK15 相同;(5)剖面 H249,H263 为堆积矿体,赋存于陆相第四系更新统岩溶堆积红土层、残坡积层中,矿体厚度分别为 3.92 m,3.58 m,H263 顶部覆盖 0.7 m 疏松的红色砂质粘土,H249 缺失,二者下部发育红—紫红色粘土层,基底岩层为马平组一中二叠统茅口组碳酸盐岩,从两个剖面分别拣块采

样 3 块。

将 21 件矿石样品分别磨制成薄片,用于显微镜观察,并选取典型矿物点进行 EPMA 分析,EPMA 分析在中南大学地球科学与信息物理学院电子探针实验室完成。测试仪器为岛津 EPMA1720H,加速电压 15 kV,束流强度 10 nA,电子束斑直径 $2 \mu\text{m}$ 。分析方式:波谱分析类别为定量分析,硅酸盐矿物修正方式 ZAF3,硫化物修正方式 ZAF4。将矿石粉碎至 200 目以下进行 X 射线粉末衍射分析。XRD 在中南大学材料科学与工程学院 X 射线粉末衍射实验室完成,测试仪器为日本 RigakuDmax-2500,实验条件为:测试靶 $\text{CuK}\alpha 1(\lambda=0.154\ 056\ \text{nm})$,电压 40 kV,电流 250 mA, $2\theta=3^\circ\sim 70^\circ$,扫描速度 $0.15^\circ/\text{S}$,环境温度 20°C ,湿度 30%。

表 1 各矿石采样位置及简要特征

Table 1 Location and characteristic of samples in Fusui bauxite

样号	矿石类型	采样位置及孔深	基本特征	A/S
SXH1	沉积型矿石 (地表露头)	P_3h	浅红色,鲕粒结构为主,少量内碎屑	2.27
SXH2		P_3h	浅红色,鲕粒结构为主,少量内碎屑	4.22
SXH3		P_3h	浅红色,鲕粒结构为主,少量内碎屑	6.02
SXH4		P_3h	浅红色,鲕粒结构为主,少量内碎屑	4.41
ZK0324-1	沉积型矿石 (钻孔样品)	$P_3h, 38.60\ \text{m}$	土红色,团粒结构	1.27
ZK0324-2		$P_3h, 42.80\ \text{m}$	土红色,团粒结构,少量结核	1.23
ZK0324-3		$P_3h, 46.30\ \text{m}$	土红色,鲕粒结构	9.93
ZK0324-4		$P_3h, 48.30\ \text{m}$	灰白色,鲕粒结构,少量团粒、内碎屑	3.55
ZK15-1		$P_3h, 24.00\ \text{m}$	土红色,内碎屑结构、胶状结构	1.47
ZK15-2		$P_3h, 25.00\ \text{m}$	土红色,内碎屑结构、胶状结构	1.60
ZK15-3		$P_3h, 26.00\ \text{m}$	土红色,团粒结构为主,少量内碎屑	1.19
ZK15-4		$P_3h, 27.00\ \text{m}$	土红色,内碎屑结构	1.23
ZK12-1		$P_3h, 26.40\ \text{m}$	土红色,泥晶结构	1.18
ZK12-2		$P_3h, 27.40\ \text{m}$	土红色,内碎屑结构为主,少量团粒	1.27
ZK12-3	$P_3h, 28.40\ \text{m}$	土红色,内碎屑结构为主,少量鲕粒	1.87	
H249-1	堆积型矿石	Q	土红色,结核状结构、内碎屑结构	3.93
H249-2		Q	土红色,结核状结构、内碎屑结构	3.54
H249-3		Q	土红色,结核状结构、团粒结构	2.78
H263-1		Q	土红色,结核状结构	2.14
H263-2		Q	土红色,结核状结构	2.74
H263-3		Q	土红色,结核状结构	2.03

A/S= $w(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2)$

3 矿石及矿物特征

3.1 矿石结构特征

肉眼下矿石大多数呈土红色、浅红色,少量取自钻孔底部的矿石呈灰白色,矿石的颜色深浅反映了矿石中铁(氢)氧化物的含量,颜色越深,则铁(氢)氧化物含量越高。矿石构造主要为块状构造,常见的结构有豆鲕粒结构(照片 1a)、团粒结构(照片 1b)、胶状结构(照片 1c)、内碎屑结构(照片 1d)、结核状结构(照片 1e)、泥晶结构(照片 1f)等。其中沉积型矿石以鲕状结构、团粒结构为主,堆积型矿石以内碎

屑结构、结核状结构为主。

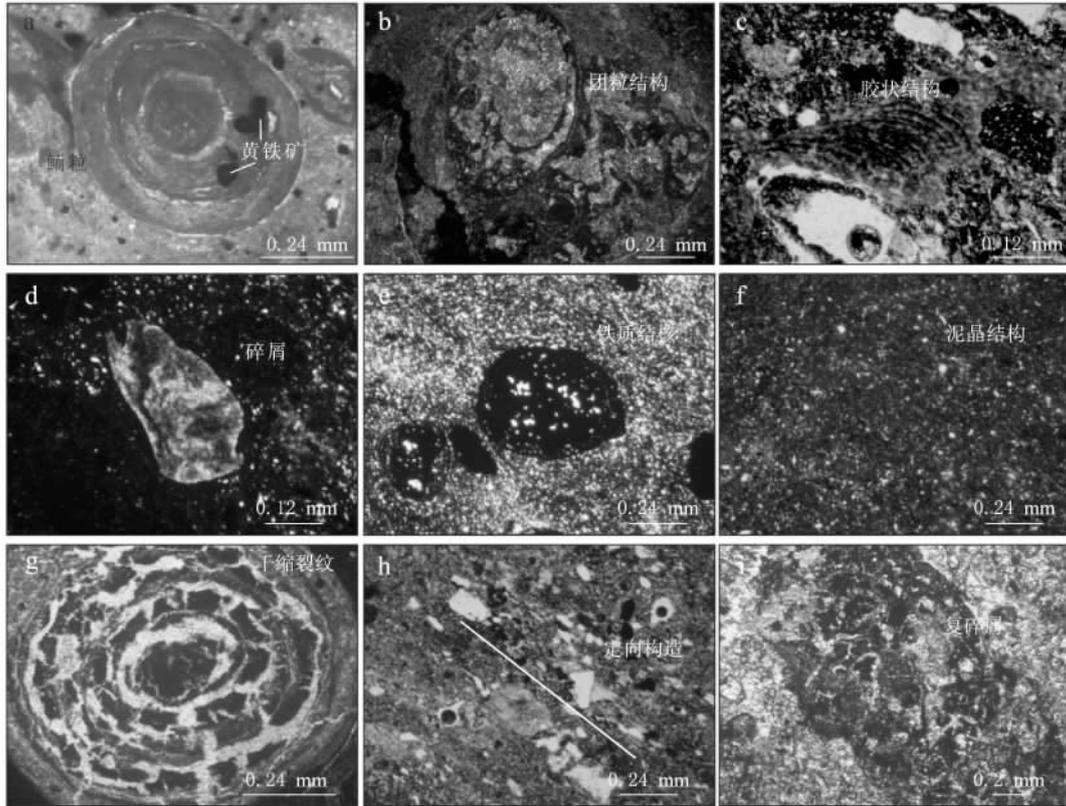
矿石中基质主要由隐晶质的一水硬铝石、高岭石及赤铁矿组成,有的矿石完全由基质组成,有的则是豆鲕粒、结核、内碎屑以不同比例混合分散于基质中。矿石结构不同,矿石质量也呈现高低变化,总体而言,豆鲕状矿石>碎屑状矿石>结核状矿石>泥晶矿石(表 1)。

豆鲕粒核心一般由一水铝石、粘土矿物或铁氧化物等混杂而成,外部发育玛瑙纹状同心层环带,环带主要由富铁质氧化物的一水硬铝石、高岭石与不含铁质氧化物或少含铁质氧化物的一水硬铝石、高岭石相间构成。这种鲕状结构是干湿交替的气候变

换条件下的产物,一水硬铝石在短期的干燥条件下更稳定,而赤铁矿在短期的潮湿条件下更稳定。矿层上部鲕粒中多发育干缩裂纹(照片 1g),矿层底部鲕粒较完整,反映形成于底部环境中的鲕粒正处于平衡状态,当地层发生抬升,平衡状态被破坏,引起鲕粒内部结构变化。干缩裂纹中多充填重结晶的一

水硬铝石,反映成岩期后仍有含铝溶液的存在。

内碎屑以塑性碎屑和复碎屑为主,刚性碎屑较少。塑性碎屑具有典型的塑性结构,且呈定向分布(照片 1h),说明其在成岩期末完全固结;复碎屑中包含多个次一级小碎屑(照片 1i),说明其形成经过了多次破碎-沉积的过程。



照片 1 铝土矿矿石显微照片

a. 鲕粒结构,内部圈层清晰可见,圈层中包含黄铁矿(样品 ZK0324-4); b. 一水硬铝石团粒状集合体(样品 ZK0324-1); c. 胶状一水硬铝石集合体,形状似层叠石(样品 ZK15-2); d. 铝质碎屑,碎屑呈次棱角状(样品 ZK0324-2); e. 铁质结核(样品 H263-1); f. 泥晶结构(样品 ZK12-1); g. 干缩裂纹,鲕粒中的干缩裂纹由内向外发育,裂纹中充填重结晶的一水硬铝石(样品 SXH3); h. 一水硬铝石、高岭石、褐铁矿等碎屑呈定向排列(样品 ZK15-1); i. 复碎屑结构,碎屑呈不规则状,内部由次一级碎屑、鲕粒等组成(样品 H249-1)

Photo 1 Microphotograph of bauxite ores

3.2 矿物学特征

经过 X 衍射分析和显微镜下观察,本区铝土矿矿石中主要的含铝矿物为一水硬铝石,次要为勃姆石;主要的粘土矿物为高岭石,含少量伊利石、叶蜡石等;主要的铁矿物为赤铁矿、针铁矿、黄铁矿,副矿物为锐钛矿、石英、方解石。部分矿物 X 衍射分析结果见图 2。

3.2.1 铝矿物

(1) 一水硬铝石

单晶一水硬铝石通常呈隐晶质、半自形—他形粒状及自形针柱状等形态,集合体形态除上述常见的胶状集合体、碎屑状集合体、豆鲕状集合体外,还存在脉状集合体、假象集合体等。脉状集合体多由

他形无色透明的一水硬铝石分布在矿石的裂隙之中形成,脉的宽度约 0.05 mm,多数仅在显微镜下可见,这些细脉属于成矿期后侧分泌作用的产物。一水硬铝石可交代陆源碎屑矿物,一些陆源碎屑矿物经风化作用转化为高岭石,而高岭石又脱硅转化为一水硬铝石,但仍保存有原矿物假象特征。

薄片中的一水硬铝石可见四种色调:无色、灰色、棕黑色及褐色。色调越浅,透明度越高,折光率越低。一水硬铝石呈现不同色调与其所含的钛铁杂质含量及其成因环境密切相关,钛铁杂质含量高,颜色变深,钛铁杂质含量少,颜色变浅。从真溶液中晶出一水硬铝石常为无色透明的晶体,经成岩重结晶的一水硬铝石其色调相对较浅。

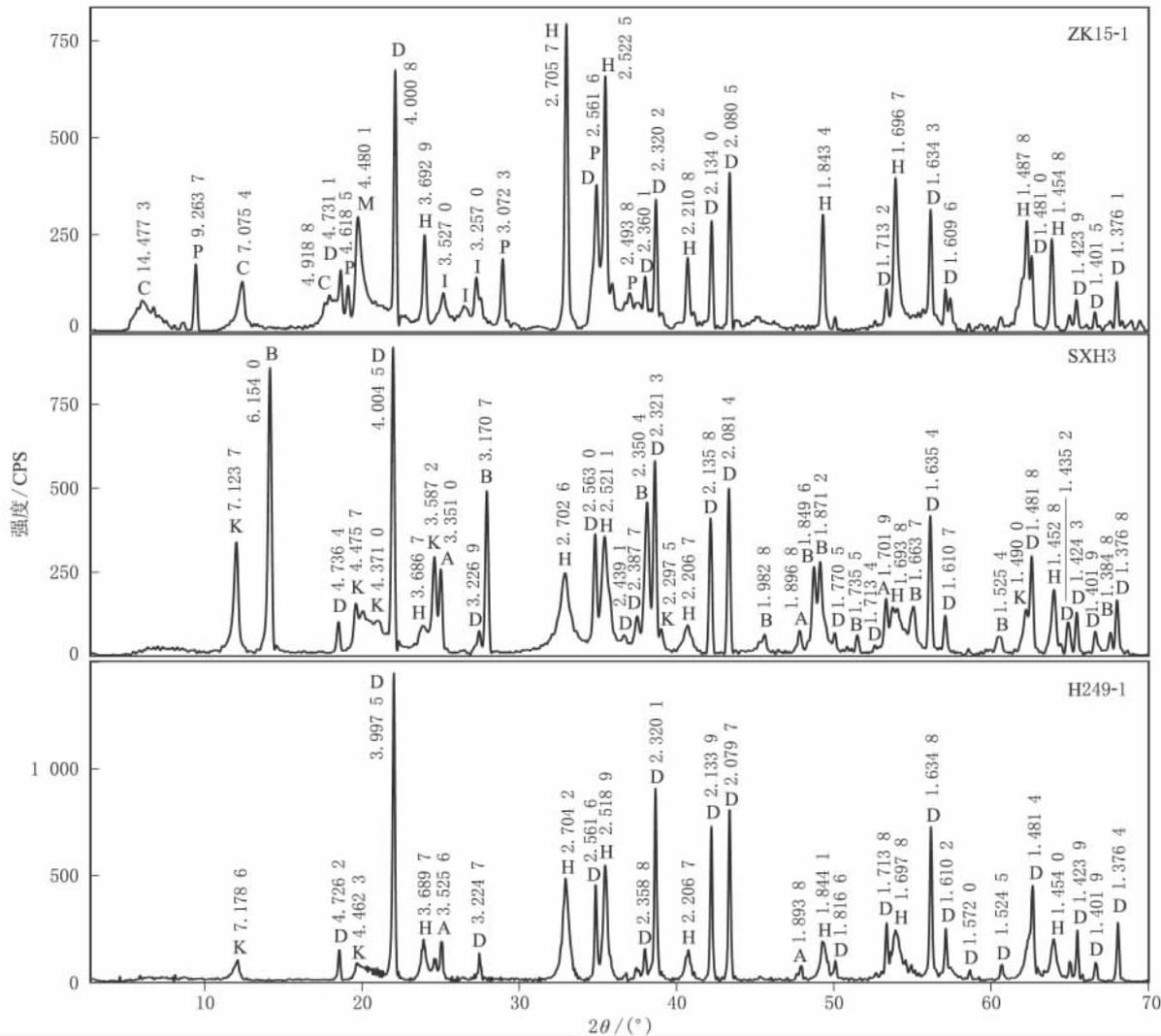


图 2 铝土矿石中部分矿物 X 衍射分析图谱

D. 一水硬铝石; B. 勃姆石; K. 高岭石; H. 赤铁矿; P. 叶蜡石; M. 蒙脱石; I. 伊利石; A. 锐钛矿

Fig. 2 XRD patterns of some minerals in bauxite ores

对区内矿石中一水硬铝石的化学成分分析见表 2。可以发现,一水硬铝石中除主要的化学成分 Al_2O_3 外,还含有较多杂质,杂质以 SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 为主。点 1~点 4 为采自矿层下部灰白色矿石中某鲕粒的各同心圆层的化学成分。从鲕粒核心到边缘,各同心圆层化学成分变化不大,仅 SiO_2 呈

规律性变化,反映鲕粒圈层的变化与一水硬铝石中所含的杂质有密切关系。点 6~点 8 为采自矿层上部土红色矿石中一水硬铝石的化学成分,其中 MgO , K_2O , CaO 含量明显低于 1 号~4 号,反映位于潜水面以上的铝土矿石在经过风化淋滤作用后,矿石质量得到了进一步提高。

表 2 扶绥地区铝土矿一水硬铝石电子探针分析结果. $w(B)/\%$

Table 2 EPMA analysis of diaspore in Fusui bauxite (in percentage)

样品号	点号	Al_2O_3	SiO_2	TFeO	TiO_2	MgO	K_2O	CaO	MnO
ZK0324-4	1	83.748	0.699	0.572	0.998	0.002	0.019	0.036	0.018
ZK0324-4	2	86.605	1.573	0.628	0.135	0.021	0.021	0.050	0.000
ZK0324-4	3	88.501	0.066	0.625	0.150	0.021	0.021	0.050	0.032
ZK0324-4	4	85.584	2.981	0.742	0.144	0.081	0.059	0.040	0.000
SXH3	5	82.088	1.692	1.263	1.013	0.068	0.047	0.006	0.048
ZK0324-1	6	86.354	0.301	1.508	0.149	0.014	0.006	0.037	0.011
ZK0324-1	7	87.083	0.522	0.914	0.162	0.001	0.004	0.032	0.021
ZK0324-1	8	86.320	0.953	2.160	0.192	0.016	0.029	0.056	0.000

测试单位:中南大学地球科学与信息物理学院电子探针分析室

(2) 勃姆石

勃姆石是本地区铝土矿石中所含的另一种重要的铝矿物。在显微镜下常呈非晶质的胶状集合体,一般无法辨别其矿物颗粒,粒径 $<0.005\text{ mm}$,与一水硬铝石为同质二象。本区勃姆石大多数仅出现于沉积型原生矿石中,堆积型矿石中几乎没有,反映在沉积矿层后期改造过程中,勃姆石已全部重结晶为一水硬铝石。

3.2.2 粘土矿物 本区铝土矿中粘土矿物以高岭石为主,部分矿石中含有少量叶蜡石、伊利石、地开石、蒙脱石、珍珠陶土等。

(1) 高岭石

本区高岭石在薄片无色透明,单晶多呈片状

表3 扶绥地区铝土矿高岭石电子探针分析结果, $\omega(\text{B})/\%$

Table 3 EPMA analysis of kaolinite in Fusui bauxite (in percentage)

样品号	点号	MgO	K ₂ O	TiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	CaO	TFeO
ZK15-4	1	0.053	0.023	0.050	40.113	43.840	0.049	0.020	0.421
ZK15-4	2	0.007	0.028	0.056	40.036	44.803	0.000	0.035	0.104
ZK15-4	3	0.782	0.594	0.084	40.212	43.189	0.026	0.011	0.451
ZK15-4	4	0.165	0.066	0.077	39.008	44.491	0.000	0.038	0.255
ZK12-2	5	0.000	0.004	0.031	38.939	46.665	0.000	0.060	0.494

测试单位:中南大学地球科学与信息物理学院电子探针分析室

(2) 叶蜡石

X衍射图谱反映其属单斜晶系,晶胞参数为 $a = 5.186\text{ nm}$, $b = 2.976\text{ nm}$, $c = 9.369\text{ nm}$; $\beta = 100.009^\circ$,与标准矿物非常接近,说明本区叶蜡石晶体成分纯净,无或少含杂质。

3.2.3 铁矿物 本地区铝土矿中的铁矿物包括赤铁矿、针铁矿和黄铁矿。

(1) 赤铁矿

赤铁矿呈红褐色,在透光显微镜下呈深红色或不透明,大多结晶差,呈隐晶质集合体与一水硬铝石、针铁矿等紧密共生,少量保持较好晶形,可呈自

或显微鳞片状,集合体常见的产出状态有碎屑状集合体、胶状集合体、豆鲕状集合体。从X衍射图谱中可以看出,高岭石(11-1)和(1-10)衍射峰极不明显,反映本区高岭石结晶度差。

电子探针数据(表3)显示,与理论质量分数($\omega(\text{Al}_2\text{O}_3) 41.2\%$, $\omega(\text{SiO}_2) 48.0\%$, $\omega(\text{H}_2\text{O}) 10.8\%$)^[10]相比,本区高岭石中 Al_2O_3 , SiO_2 含量普遍偏低。点1~点4为铝土矿石中自生高岭石的化学成分,点5为后期穿插脉体中高岭石的化学成分。两相比较,脉状高岭石的化学成分更接近标准值,且所含杂质更少,纯度更高;自生高岭石具有高铝、低硅的特点,反映成岩过程中Al对高岭石晶体中Si的交代作用。

形板状或其他形不规则状,大多构成结核体,或成为鲕粒的核心。

(2) 针铁矿

一般与赤铁矿紧密共生。大多结晶差,颗粒细小,多为隐晶质,鲕粒与基质中均有分布,多出现于矿层上部及堆积矿石中。

对赤铁矿和针铁矿进行电子探针分析(表4),发现其化学成分非常复杂,无论赤铁矿或针铁矿,其Fe含量均远远低于理论值(赤铁矿Fe 69.64%,针铁矿Fe 62.9%)^[11],含有较多Al、Si、Ti等混入物,其中Al、Ti多以类质同象形式交代晶体中的Fe。

表4 扶绥地区铝土矿赤铁矿和针铁矿电子探针分析结果, $\omega(\text{B})/\%$

Table 4 EPMA analysis of hematite and goethite in Fusui bauxite (in percentage)

样号	点号	TFeO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	MgO	K ₂ O	MnO	CaO
H263-1	1	73.872	6.023	3.999	3.442	0.083	0.086	0.013	0.354
H263-1	2	52.213	12.224	7.51	8.742	0.069	0.134	0.015	0.242
H263-2	3	39.349	13.511	6.917	7.407	0.028	0.005	0.022	0.213
ZK15-2	4	59.135	0.537	0.504	0.939	0.044	1.198	0.000	0.058
ZK115-2	5	38.078	24.555	21.195	1.972	1.476	0.313	0.000	0.200

测试单位:中南大学地球科学与信息物理学院电子探针分析室

(3) 黄铁矿

主要分布在矿层下部,为成岩、后生至表生作用(还原改造带)的产物。氧化矿石中黄铁矿很少或无。SEM图像显示,黄铁矿颗粒细小,晶形良好,多结晶为八面体、立方体自形晶,构成草莓状集合体。EPMA数据(表5)显示,本区矿石中黄铁矿具有高S,低Fe的特征。

表5 扶绥地区铝土矿黄铁矿电子探针分析结果, $\omega(\text{B})/\%$

Table 5 EPMA analysis of pyrite in Fusui bauxite (in percentage)

样号	点号	S	Fe	Co	Ni
ZK0324-4	1	55.089	36.084	2.535	4.846
ZK0324-4	2	65.848	29.464	1.814	2.832
ZK0324-4	3	66.931	29.126	1.510	2.340
ZK0324-4	4	48.071	49.703	1.012	1.028

测试单位:中南大学地球科学与信息物理学院电子探针分析室

4 讨 论

4.1 矿物成因

4.1.1 铝矿物 近年来,大多学者倾向于简单成岩的观点^[12],认为硬水铝石是成岩过程中直接结晶的产物。简单成岩成因形成的硬水铝石化学成分通常含有较多杂质,与变质作用形成的晶形完整、成分纯净的硬水铝石有较大差别,且后者底板碳酸盐岩通常也会发生变质^[13]。

风化成因观点认为,硬水铝石在低温下比三水铝石更稳定,因此三水铝石脱水转变为硬水铝石实际为自然过程;在高岭石的脱硅过程中,高岭石的晶体结构并未发生破坏, AlO^{2-} 进入晶格取代 SiO^- , 并无能量交换^[14]。

变质成因也是一种流行的观点,认为一水硬铝石是因温度升高由三水铝石变成的^[15]。在土耳其 Milas 矿床及 Masatdagi 矿床中均发现一水硬铝石有明显的变质痕迹^[16]。

本区铝土矿床中硬水铝石矿物结晶度差,颗粒细小,多为隐晶质集合体;EPMA 数据显示本区硬水铝石中含 Al_2O_3 含量较高,接近甚至超过标准值 ($w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 84.98%, $w(\text{H}_2\text{O})$ 15.02%)^[11],含有少量 SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 等杂质。本区铝土矿形成于碳酸盐岩古沉积断面之上,其主要物质来源为古风化壳物质。对现代碳酸盐岩风化成土过程的研究表明,三水铝石是碳酸盐岩红色风化壳的主要铝矿物,且其出现标志着碳酸盐岩风化成土作用进入富铝脱硅阶段^[17]。据统计资料,在世界范围内,古生代、中生代形成的铝土矿绝大多数属一水型,而早古近纪以后形成的铝土矿则多为三水型^[18],暗示了一水型铝土矿对三水型铝土矿的继承性。矿物实验学研究也表明,三水铝石向一水铝石的转化,主要取决于温度条件。随着外界温度的升高,铝矿物的转化遵循三水铝石—勃姆石—硬水铝石—刚玉的顺序。低于 100 °C 时,三水铝石不发生变化;150 °C 时,三水铝石开始向勃姆石转化;到 300 °C 时,三水铝石与勃姆石均开始向一水硬铝石转化。沉积于地台中的三水型铝土矿,即使上面覆盖有数千米的地质层,也难以因深埋增温而致大部分变为一水型^[9]。

本区矿石中普遍发育的硬水铝石重结晶现象,也说明了铝土矿经历了后期的变质改造。

4.1.2 粘土矿物 铝土矿中粘土矿物的成因也较复杂,大致可分为风化残余、同生及后生三种。

对现代碳酸盐岩红土风化壳的研究表明,粘土

矿物的形成主要有三种机理:一是直接由溶蚀作用产生的溶液中沉淀;二是原生矿物被粘土矿物交代;三是粘土矿物顺序风化的产物^[19]。在风化作用阶段,当 pH 值较低时, SiO_2 和 Al_2O_3 胶体最容易中和形成高岭石^[20]。它是风化壳发育至高级阶段的产物,主要出现在低纬度温暖潮湿的地区,指示湿热气候。本区铝土矿中碎屑状高岭石即是风化成因,为碳酸盐岩红土化阶段的产物。

当三水铝石和石英共存时,两者就会自发化合成高岭石,而且随着沉积物的深埋,温度的上升,逆向反应将更加有利。因此成岩期有利于高岭石的生成^[21]。本区部分矿石中出现的后期高岭石脉状集合体穿插于裂隙中的现象,反映了成矿期后富 SiO_2 溶液的存在。

叶蜡石作为一种变质矿物,多为富铝岩石受热液作用的产物^[10]。本区铝土矿石中出现少量的叶蜡石,反映矿床成矿过程中经历了变质作用的改造。

4.1.3 铁矿物 赤铁矿和针铁矿是湿热气候条件下岩石风化成土过程的产物^[22]。在岩石风化成土过程中,氧化铁主要呈两种状态—溶液中的胶体和粘土矿物表面的吸附膜。一方面,胶体之间的相互作用促使氧化铁发生活化迁移与沉淀,逐步形成具有同心胶状结构及凝胶结构的氧化铁矿物;另一方面,吸附于粘土矿物表面的氧化铁胶膜不断对其进行溶蚀,导致其晶格中的铁游离出来,并释放出大量的铝、锰和硅等杂质元素,他们对氧化铁矿物的结晶起到催化作用,因此,大部分氧化铁矿物中普遍存在铝的类质同象^[23]。

本区浅灰色铝土矿中广泛发育的自形黄铁矿,部分分布于鲕粒圈层中,显示其与铝土矿鲕粒为同期沉积,其形成可能与上覆沉积物中的有机质及细菌有关。黄铁矿中(S/Fe), (Co/Ni) 比值均可反映其成因。本区黄铁矿中 S, Fe 含量与理论值有一定差别,以高 S 低 Fe 为特征, S 含量远高于 Fe, 且 (Co/Ni) 比值普遍小于 1。上述特征均反映本区铝土矿石中的黄铁矿属沉积成因。

自生黄铁矿广泛存在于各类沉积物中,反映其形成条件非常宽泛。但其富集现象并不多见,反映其富集条件较为苛刻。富集于泥质环境的自生黄铁矿指示了充气富氧带背景下的局部缺氧微环境,且存在较强的上升流和不同性质的水体的混合作用^[24]。

4.2 矿床成因

对桂西地区喀斯特型铝土矿床的成因,有学者提出“水中成矿”^[25],认为一水硬铝石及勃姆石均在

水中由高岭石直接脱硅而来,是常温常压表生作用下的产物,中间没有经过高温高压下三水铝石向一水铝石的转变过程^[26]。硬水铝石的表生成因要求风化壳尽量保持整体性以及流水的缓慢淋滤^[27],本区属于岩溶地貌,难以满足上述条件,故表生成因的一水硬铝石并不常见。本区铝土矿石中的一水硬铝石成份纯净,且普遍存在重结晶现象,反映其主要由三水铝石在适宜的温度下变质而成;粘土矿物中叶蜡石的出现也间接反映矿床经历了变质改造阶段。因此,本区原生沉积型铝土矿床与堆积型铝土矿床是由发育成熟的碳酸盐岩古红土风化壳经沉积、活化造山激烈期的构造改造及地表淋滤作用而成的多因复成铝土矿床^[7]。

早泥盆世起,本区进入地台发展阶段,广泛接受海相沉积。东吴运动使得桂西地区茅口组地层抬升,在湿热气候条件下二叠系茅口组地层上部发育古风化壳, Si, Al, Fe 凝胶相互作用,形成水铝英石、埃洛石、伊利石等早期粘土矿物及赤铁矿、针铁矿等。随着古风化壳发育进行到高级阶段,三水铝石、高岭石、针铁矿及赤铁矿等逐渐成为风化壳的主要矿物成分。在水流与风力作用下,风化壳物质及少量的陆源碎屑矿物(石英、锆石、金红石、磁铁矿等)就近迁移至较低洼的环境中,并被随后发生大规模海侵沉积的含铝岩系顶部的深灰色薄层状粘土岩建造、含煤建造及碳酸盐岩建造所覆盖。此阶段中,少部分三水铝石向勃姆石转化。由于埋藏深度的增加,含铝岩系底部呈还原环境, Fe^{2+} 与 S^{2-} 结合形成黄铁矿。三叠纪末期起,本区演化为地洼区,活化造山运动一方面形成褶皱及次级断裂构造,另一方面带来三水铝石脱水重结晶所需的热能、动能,使其转

化成为微晶硬水铝石。高岭石、软铝石等在地下水热液作用下分解,重结晶为亮晶硬水铝石。古近纪—第四纪,本区进入地洼余动期,发育于背斜构造中的原生铝土矿层接受表生喀斯特化改造,矿石中 S, C, Si 等杂质被淋滤,黄铁矿逐渐转变为赤铁矿、针铁矿, Al 不断富集,并受岩溶古地貌控制并堆积其中,成为堆积铝土矿。活化改造阶段与表生喀斯特淋滤阶段是本区铝土矿床叠加富集的主要阶段。

5 结 论

(1)本区铝土矿矿石结构主要为豆鲕粒结构、团粒结构、结核状结构、内碎屑结构、胶状结构、泥晶结构等。矿石中主要含铝矿物为一水硬铝石,次要为勃姆石;主要粘土矿物为高岭石,含少量伊利石、叶蜡石等;主要铁矿物为赤铁矿、针铁矿、黄铁矿,副矿物有锐钛矿、石英、方解石。

(2)一水硬铝石具有较高 Al_2O_3 含量, SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 等杂质含量少,且普遍发育重结晶现象;自生高岭石与后生高岭石相比有高 Al 低 Si 的特点;赤铁矿和针铁矿含有较多 Al, Si, Ti 混入物;黄铁矿具有高 S、低 Co/Ni 比的特征。

(3)硬水铝石主要由三水铝石在地台活化阶段脱水重结晶形成;高岭石的成因分为风化残余、同生及后生三种;叶蜡石的出现反映了铝土矿形成过程中变质作用的存在;赤铁矿和针铁矿是湿热气候条件下岩石风化成土过程的产物;黄铁矿为沉积成因。

(4)本区铝土矿床的形成具有多成因、多阶段的特点,为地台原生沉积+地洼改造+喀斯特化淋滤的多因复成矿床。

参考文献

- [1] 巴多西, 项仁杰. 岩溶型铝土矿[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990, 5.
- [2] Zarasvandi A, Carranza E J M, Ellahi S S. Geological, geochemical, and mineralogical characteristics of the Mandan and Deh-now bauxite deposits, Zagros Fold Belt, Iran[J]. *Ore Geology Reviews*, 2012, 48: 125-138.
- [3] 孙德四, 陈 晔, 曹 飞. 组成复杂铝土矿微生物风化作用模拟试验[J]. *矿物岩石*, 2012, (03): 6-12.
- [4] 刘辰生, 金中国, 于 汪. 黔北地区铝土矿床沉积相研究[J]. *矿物岩石*, 2014, (03): 81-88.
- [5] Bogatyrev B A, Zhukov V V, Tsekhovskiy Y G. Formation conditions and regularities of the distribution of large and superlarge bauxite deposits[J]. *Lithology and Mineral Resources*, 2009, 44(2): 135-151.
- [6] Deng J, Wang Q, Yang S, et al. Genetic relationship between the Emeishan plume and the bauxite deposits in Western Guangxi, China: Constraints from U-Pb and Lu-Hf isotopes of the detrital zircons in bauxite ores[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2010, 37(5-6): 412-424.
- [7] 侯莹铃, 何 斌, 钟玉婷. 桂西二叠系喀斯特型铝土矿成矿物质来源的新认识: 来自合山组碎屑岩地球化学证据[J]. *大地构造与成矿学*, 2014, 38(01): 181-196.
- [8] 陈上仁. 扶绥县柳桥—山圩铝土矿地质特征及勘查需注意的问题[J]. *南方国土资源*, 2008, (09): 59-60.
- [9] 陈国达, 杨心宜. 活化构造成矿学[M]. 长沙: 湖南教育出版社, 2003: 172.
- [10] 王 濮, 潘兆榘, 翁玲宝. 系统矿物学(中册)[M]. 北京: 地质出版社, 1984, 403.
- [11] 王 濮, 潘兆榘, 翁玲宝. 系统矿物学(上册)[M]. 北京: 地质出版社, 1984, 596.
- [12] 冯跃文, 刘学飞, 李中明, 等. 河南三门峡贯沟铝土矿矿物组成及其特征[J]. *地质与勘探*, 2012, 48(3): 471-478.
- [13] 刘学飞, 王庆飞, 李中明, 等. 河南铝土矿矿物成因及其演化序列[J]. *地质与勘探*, 2012, 48(3): 449-459.

- [14] 曹信禹. 试论广西原生铝土矿的成因 [A]. 桂林工学院广西地质学会学术年会资料[C]. 桂林, 1986.
- [15] 陈国达. 中国大型三水铝土矿的找矿思路和远景[J]. 中国有色金属学报, 1991, 1(01): 2-9.
- [16] Hatipoğlu M. Al(Fe, Ti, Si)-mobility and secondary mineralization implications: A case study of the karst unconformity diasporite-type bauxite horizons in Milas (Muğla), Turkey[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 2011, 60(3): 175-195.
- [17] 朱立军, 李景阳. 碳酸盐岩风化成土作用及其环境效应[M]. 北京: 地质出版社, 2004, 133.
- [18] 龙永珍. 桂西铝多金属矿床地质地球化学特征及综合利用研究[D]. 长沙: 中南大学, 2003.
- [19] 朱立军, 傅平秋. 贵州碳酸盐岩红土中的粘土矿物及其形成机理[J]. 矿物学报, 1996, 16(3): 290-297.
- [20] 孙庆峰, Christophe, Colin, 等. 气候环境变化研究中影响粘土矿物形成及其丰度因素的讨论[J]. 岩石矿物学杂志, 2011, 30(2): 291-300.
- [21] 李明德. 高岭石、铝土矿共生及相变的热力学讨论[J]. 矿物岩石, 1991, (02): 85-88.
- [22] Nahon D, Carozzi A V, Parron C. Lateritic weathering as a mechanism for the generation of ferruginous ooids[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1980, 50(4): 1 287-1 298.
- [23] 朱立军, 李景阳. 碳酸盐岩红色风化壳中的氧化铁矿物[J]. 地质科学, 2001, 36(4): 395-407.
- [24] 初凤友, 陈丽蓉. 南黄海自生黄铁矿成因及其环境指示意义[J]. 海洋与湖沼, 1995, 26(3): 227-233.
- [25] 李启津, 候正洪, 吴成柳. 我国一水硬铝石型铝土矿——一水硬铝石成因矿物学的研究[J]. 矿物岩石, 1983, (02): 23-30+118.
- [26] 苏煜. 广西平果铝土矿沉积环境和成因初探[J]. 桂林冶金地质学院学报, 1985, (04): 315-321.
- [27] 李普涛, 张起钻. 广西靖西县三合铝土矿铝矿物特征及成因机制分析[J]. 矿产与地质, 2009, 23(1): 76-79.

MINERALOGICAL CHARACTERISTICS OF KASTIC BAUXITE IN FUSUI, GUANGXI PROVINCE AND ITS ORIGIN SIGNIFICANCE

LI Jie-lan^{1,2}, DAI Ta-gen^{1,2}, YANG Liu³, DU Gao-feng⁴

1. *Key Laboratory of Metallogenic Prediction of Nonferrous Metals, Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083, China;*
 2. *School of Geoscience and Info-Physics, Central South University, Changsha 410083, China;*
 3. *Hunan Engineering Polytechnic, Changsha 410083, China;*
 4. *State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry; Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China*

Abstract: The textures and compositions of bauxite ore in Fusui of Guangxi are studied by field investigation, microscope observation, X-ray diffraction and electron microprobe analysis. The ore textures include oolitic texture, crumb texture, nodular texture, intraclastic texture, colloidal texture and micrite texture. Diaspore, kaolinite and hematite are the main minerals and boehmite and goethite are secondary minerals in the deposit with minor illite, pyrophyllite, pyrite, anatase, quartz and calcite. EPMA dates show that diaspore has high Al₂O₃ content and little SiO₂, TiO₂, Fe₂O₃. It is indicated that diaspore is resulted from low-grade metamorphism of gibbsite. Kaolinite aggregates are clastic, oolitic and colloidal. EPMA dates also show that authigenous kaolinite has higher Al content and lower Si content than epigenetic kaolinite. The chemical composition of the latter is close to the theoretical value. It is indicated that the genesis of kaolinite is residual, authigenous and epigenetic. The present of pyrophyllite proves that metamorphism exist in the bauxitization. Al-substitution in hematite and goethite shows they are resulted from replacement of clay minerals in weathering. High S content and the ratio of Co/Ni(<1) show pyrite is of sedimentary origin.

Key words: Karstic type bauxite; mineralogy; ore genesis; Fusui; Guangxi

ISSN 1001-6872(2015)03-0101-09; CODEN: KUYAE2

Synopsis of the first author: Li Jielan, female, 29 years old, a Ph D of mineralogy, petrology and ore deposit geology. Now she is engaged in the research of metallic ore deposit.