

引用格式: 吴波,韩忠华,翁申富,等. 贵州务川大竹园铝土矿床伴生镓富集规律及沉积环境特征[J]. 中国地质调查,2016, 3(6): 17-25.

贵州务川大竹园铝土矿床伴生镓富集规律及沉积环境特征

吴波¹, 韩忠华², 翁申富², 陈强², 陶平¹

(1. 贵州省地质调查院, 贵阳 550004; 2. 贵州省地矿局 106 地质大队, 遵义 563000)

摘要: 通过对贵州务川大竹园铝土矿床的研究,发现矿床中伴生镓的含量普遍超过了工业综合利用的最低指标。Ga 在含铝岩系中均有不同程度的分布,Ga 与 TiO₂、Cr、Zr、Sn 呈中等正相关关系,说明 Ga 可能赋存于含 TiO₂、Cr、Zr、Sn 的矿物中; Ga 与 Al₂O₃呈弱正相关关系,说明 Ga 可能以类质同象的形式存在于 Al 的化合物中。Sr/Ba = 1.09 ~ 19.69 > 1,表明铝土矿形成于海相沉积环境; Th/U = 1.72 ~ 12.31,表明铝土矿可能风化作用不彻底; Ga/Al = 0.45 ~ 1.84,表明成矿介质酸碱度的变化幅度较小。从含矿岩系矿物组合中含黄铁矿、高岭石等矿物可以推断介质为酸性的可能性较大; 稀土元素(rare earth element, REE)球粒陨石标准化分布曲线向右倾斜,轻稀土元素(LREE)富集,重稀土元素(HREE)亏损,δCe 显示为弱正异常,Ce/Ce* = 1.17 ~ 10.17 > 1,表明铝土矿形成于富氧的沉积环境,δEu 显示为负异常,进一步表明成矿是以氧化环境为主。综合分析认为大竹园铝土矿床形成于以海相沉积作用为主的富氧的沉积环境。

关键词: 伴生镓; 铝土矿床; 富集规律; 沉积环境; 稀土元素(REE); 务川大竹园; 贵州

中图分类号: P611.2⁺; P618.45 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-8706(2016)06-0017-09

0 引言

金属镓是一种经济价值高、性能优良的电子材料,广泛应用于电子工业、光电通讯和航空航天领域^[1]。镓(Ga)是一种分散元素,在地壳中高度分散,很少形成独立矿物,目前仅发现 2 个 Ga 的独立矿物——Gallite (CuGaS₂) 和 Soehngite (Ga(OH)₃)^[2]。因此,镓极少形成独立的矿床,约 90% 的金属镓来源于铝土矿伴生镓的回收利用^[3-5]。由于 Ga 与 Al 的地球化学性质类似^[6],Ga 在铝土矿石中的赋存状态主要以类质同象置换的形式存在于矿物晶格中^[7],而铝土矿伴生镓的平均含量常常大大超过铝土矿中镓的综合利用指标,其综合利用前景十分巨大^[8]。

贵州务川大竹园铝土矿床位于黔北务正道铝土矿集区,是贵州铝土矿的重要组成部分。前人对铝土矿中伴生镓的含量进行了研究,刘平^[9]测得该

区正安铝土矿带和道真铝土矿带镓平均含量分别为 127 × 10⁻⁶ (5 件样品) 和 114 × 10⁻⁶ (30 件样品),均大大超过铝土矿中镓的综合利用指标(20 × 10⁻⁶)。为进一步研究铝土矿伴生镓的富集规律,本次选择贵州务川大竹园铝土矿床为研究对象,通过矿区钻孔剖面观察、化学数据分析和统计学相关分析等手段,查明矿区镓的地球化学分布特征,总结 Ga 与含铝岩系主量元素及微量元素的相关性,根据微量、稀土元素比值特征揭示铝土矿的成矿环境。

1 地质背景及矿床地质特征

本区按综合地层区划属扬子地层区^[10]。区内广泛出露寒武系、奥陶系、志留系中下统、二叠系和三叠系,缺失志留系上统、泥盆系、石炭系下统。二叠系下统大竹园组、黄龙组与下伏志留系韩家店组呈假整合接触。大竹园组为铝土矿含矿层位,赋矿围岩主要是炭质页岩、钙质页岩、泥灰岩。区域构

收稿日期: 2016-04-08; 修订日期: 2016-06-25。
基金项目: 中国地质调查局“全国重要矿种成矿区划部署研究(编号: 12120114051501)”项目资助。
第一作者简况: 吴波(1981—),男,高级工程师,主要从事地质找矿勘查与评价工作。Email: 1208834071@qq.com。

造处于扬子准地台遵义断拱凤岗 NNE 向构造变形区内,主体构造格架呈 NNE 向展布。断裂构造以逆冲断层为主,多形成于背斜轴部和向斜两翼。褶皱构造发育,常以复式背斜、向斜形式出现,背斜多呈宽缓状,而向斜多为紧密状。区内已发现铝土矿床 20 余处,均分布于向斜构造内。

矿区铝土矿体产于呈 NE 向展布的栗园向斜北段两翼二叠系下统大竹园组含铝岩系中上部,呈层状、似层状产出,产状与地层产状基本一致(图 1)。上覆地层为二叠系中统梁山组,下伏地层为下志留

统韩家店组或上石炭统黄龙组。大竹园组与梁山组呈整合接触,与韩家店组或黄龙组呈平行不整合接触。铝土矿体呈层状或似层状产出,按其结构和构造特征,矿石自然类型分为碎屑状、半土状和致密状 3 种。铝土矿体一般厚 0.68 ~ 15.70 m,可分为两个岩性段,下部为低品位铝土矿,一般厚 0.42 ~ 7.20 m,多为致密状铝土矿,颜色为灰色—绿色,绿泥石和铁质含量较高,断面光滑,密度较大;上部为高品位铝土矿段,多为碎屑状和半土状,具工业意义的铝土矿多富集于此段。

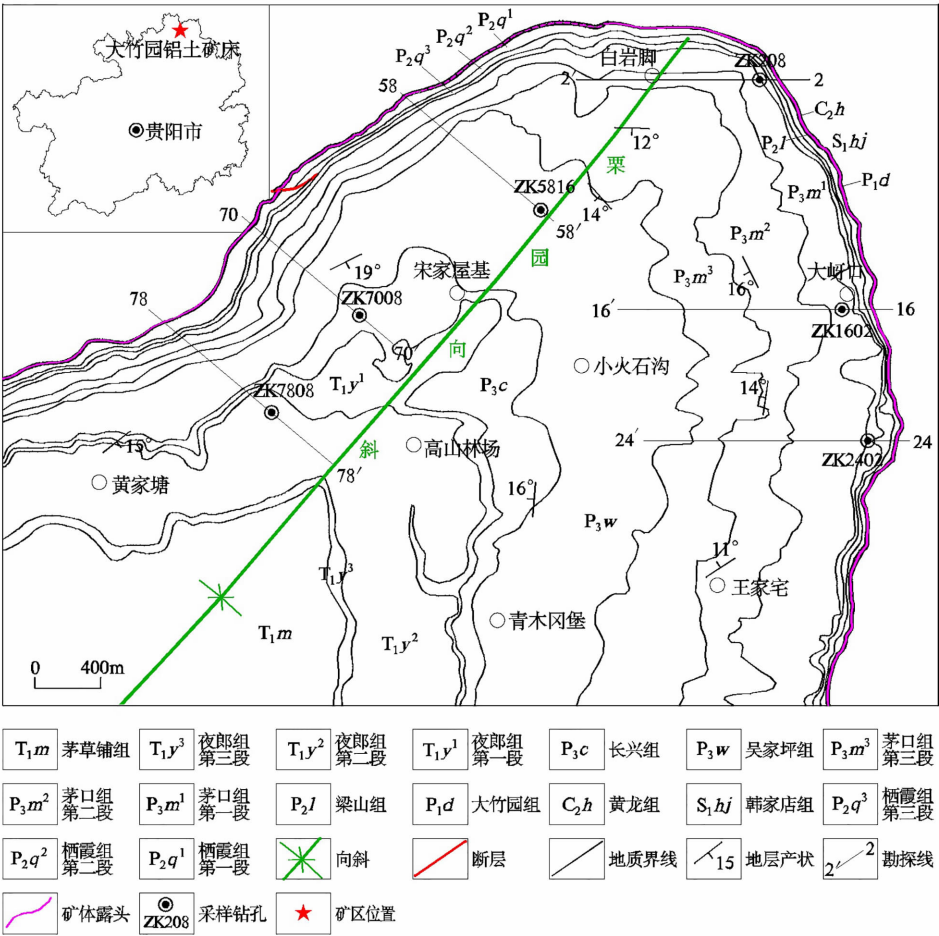


图 1 务川大竹园铝土矿床地质图

Fig.1 Geological map of bauxite deposit in Dazhuyuan of Wuchuan

2 样品的采集与测试

本次研究选取矿区见矿效果好的 6 个钻孔剖面 (ZK1602、ZK2402、ZK208、ZK7008、ZK7808、

ZK5816) 进行研究 (图 2), 采集钻孔样 30 件 (表 1), 铝土矿样从顶板到底板进行系统采集, 采样方法为 1/2 劈心法。将采集的钻孔岩 (矿) 心样进行统一编号后送至中国科学院矿床地球化学国家重点实验室进行常量、微量和稀土元素测试。

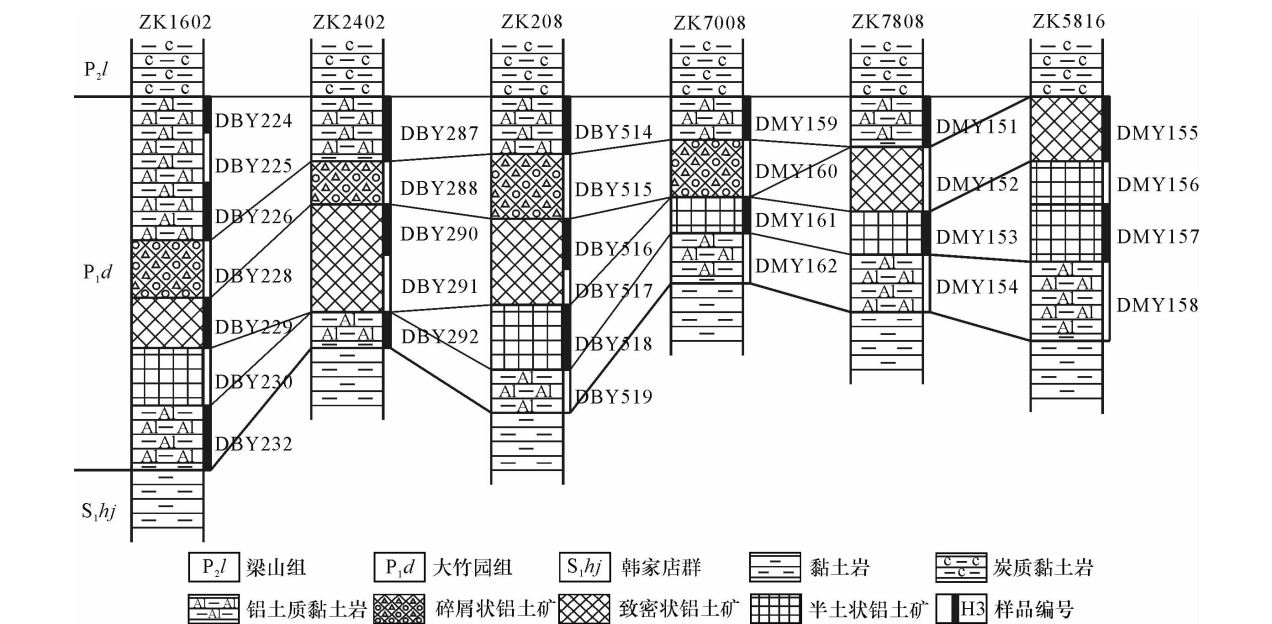


图 2 务川大竹园铝土矿床含矿岩系柱状对比图
Fig. 2 Comparison chart of ore – bearing rock series column for bauxite deposit in Dazhuyuan of Wuchuan

表 1 务川大竹园铝土矿床微量元素分析结果

Tab.1 Trace elements analysis results of bauxite deposit in Dahuyuan		(× 10 ⁻⁶)														
钻孔编号	样品编号	岩性简述	Ba	Th	U	Li	Be	Sc	V	Cr	Co	Ni	Ga	Sr	Zr	Sn
ZK1602	DBY224	铝土质黏土岩(顶板)	224.70	35.38	12.060	63.2	1.986	22.96	460.3	268.2	3.635	15.85	47.825	1	163.6	7.621
ZK1602	DBY225	铝土质黏土岩(顶板)	96.45	28.58	12.550	472.0	2.382	36.33	504.3	267.4	2.672	14.09	45.047	0	105.6	10.270
ZK1602	DBY226	铝土质黏土岩(顶板)	35.93	27.16	6.820	1 687.0	1.434	22.27	351.6	213.8	2.858	25.15	42.711	1	85.5	513.8
ZK1602	DBY228	碎屑状铝土矿(矿体)	30.71	46.25	14.140	601.4	5.736	20.56	485.8	312.6	96.99	79.86	55.447	6	120.1	974.5
ZK1602	DBY229	致密状铝土矿(矿体)	24.74	36.43	6.205	1 115.4	4.507	15.17	275.9	369.5	926.1	239.20	40.712	3	63.8	838.6
ZK1602	DBY230	半土状铝土矿(矿体)	27.93	43.52	9.804	1 001.4	6.456	15.53	353.8	290.4	16.43	79.72	41.702	3	63.0	871.6
ZK1602	DBY232	铝土质黏土岩(底板)	153.50	29.26	6.158	387.9	4.811	29.23	173.4	344.0	57.64	161.50	31.288	6	86.3	373.6
ZK2402	DBY287	铝土质黏土岩(顶板)	110.50	35.51	10.380	444.3	2.228	32.07	533.4	304.5	4.493	32.89	49.039	9	130.7	908.5
ZK2402	DBY288	碎屑状铝土矿(矿体)	43.32	51.67	9.863	1 158.4	3.849	17.20	490.7	329.3	119.5	44.66	66.341	9	64.4	877.4
ZK2402	DBY290	致密状铝土矿(矿体)	15.84	38.84	8.083	504.3	6.082	13.78	179.8	192.9	16.29	137.60	33.918	1	107.4	611.6
ZK2402	DBY291	致密状铝土矿(矿体)	22.83	34.46	4.799	749.9	5.901	23.71	175.2	216.5	18.89	127.00	44.995	7	129.3	595.7
ZK2402	DBY292	铝土质黏土岩(底板)	38.89	39.84	7.023	575.4	7.726	27.69	205.6	241.8	124.2	103.60	41.984	0	137.5	379.7
ZK208	DBY514	铝土质黏土岩(顶板)	73.58	27.57	7.041	1 543.4	3.638	30.05	234.0	159.6	4.394	40.78	31.081	1	861.1	343.9
ZK208	DBY515	碎屑状铝土矿(矿体)	30.67	29.73	7.860	1 513.4	6.671	12.88	219.5	179.2	3.500	22.76	32.431	9	66.4	418.6
ZK208	DBY516	致密状铝土矿(矿体)	38.89	33.62	5.777	2 480.4	5.226	17.51	210.7	230.2	2.044	37.87	34.358	4	79.5	440.6
ZK208	DBY517	致密状铝土矿(矿体)	34.08	28.23	3.891	1 958.4	6.407	12.63	233.5	311.8	4.063	47.78	35.918	9	45.7	484.5
ZK208	DBY518	半土状铝土矿(矿体)	44.78	27.22	4.572	1 782.4	6.838	18.68	214.2	218.4	2.93	113.10	41.823	9	71.9	419.9
ZK208	DBY519	铝土质黏土岩(底板)	21.13	27.51	4.937	642.0	4.792	16.21	105.9	136.8	4.055	68.17	33.095	2	41.4	568.1
ZK7008	DMY159	铝土质黏土岩(顶板)	28.38	58.39	4.743	2 021.6	3.098	16.32	201.9	444.3	1.422	6.71	58.512	6	132.2	756.4
ZK7008	DMY160	碎屑状铝土矿(矿体)	21.65	42.80	10.850	560.8	5.134	32.57	318.5	591.6	2.632	12.06	132.55	8	66.6	1307.0
ZK7008	DMY161	半土状铝土矿(矿体)	9.57	23.61	9.575	46.4	5.667	31.24	292.9	392.5	2.626	9.11	87.879	3	49.9	790.7
ZK7008	DMY162	铝土质黏土岩(底板)	11.43	33.57	5.117	922.6	2.833	20.57	164.7	261.8	5.284	27.90	42.860	4	67.5	563.5
ZK7808	DMY151	铝土质黏土岩(顶板)	200.00	55.73	13.560	1 002.6	5.127	21.87	375.9	477.4	2.188	14.77	45.938	9	324.6	714.0
ZK7808	DMY152	致密状铝土矿(矿体)	37.64	46.43	15.020	1 994.6	6.505	30.31	480.9	452.1	0.747	11.09	61.107	9	135.2	830.0
ZK7808	DMY153	半土状铝土矿(矿体)	32.88	25.94	15.140	988.1	6.754	24.44	383.1	696.9	1.429	22.29	70.987	6	124.4	639.1
ZK7808	DMY154	铝土质黏土岩(底板)	52.77	41.73	3.904	428.6	8.340	35.12	209.2	262.1	42.47	125.70	50.140	1	181.2	471.2
ZK5816	DMY155	致密状铝土矿(矿体)	39.15	31.98	4.673	2 065.6	6.265	18.87	348.8	229.9	1.502	10.09	41.918	9	53.7	405.7
ZK5816	DMY156	半土状铝土矿(矿体)	8.07	13.15	5.994	104.8	8.668	20.62	261.8	199.5	24.88	32.77	35.807	2	52.1	380.0
ZK5816	DMY157	半土状铝土矿(矿体)	6.39	18.47	6.553	30.7	11.570	35.96	358.4	437.6	14.34	48.68	75.693	6	125.8	669.5
ZK5816	DMY158	铝土质黏土岩(底板)	39.97	44.22	6.555	694.3	4.884	35.36	232.1	307.5	45.84	86.49	54.465	8	92.1	538.0

常量元素采用《硅酸盐岩矿分析》的相关方法测试分析。其中, SiO_2 : 称取干燥样 0.5 g, 氢氧化钠熔矿, 水提取, 盐酸酸化, 一次蒸干脱水, 动物胶凝聚残留在溶液中的硅酸, 沉淀灼烧称重, 得 SiO_2 含量; Fe_2O_3 : 取二氧化硅滤液, 加硝酸煮沸, 氧化溶液中的亚铁, 冷却后在小于 1 mol/mL 盐酸介质中, 以硫氰酸钾作指示剂, 用硝酸亚汞标准溶液滴定, 得 Fe_2O_3 含量; TiO_2 : 取二氧化硅滤液, 以二安替比林甲烷比色法进行测定; Al_2O_3 : 取二氧化硅滤液, 准确加入过量的 EDTA, 调节溶液 pH 为 5.4 ~ 5.9, 煮沸络合铁、钛和铝, 以二甲酚橙作指示剂, 用硝酸铅标准溶液滴定, 得 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 含量, 减去 Fe_2O_3 及 TiO_2 相当 Al_2O_3 的量, 即得 Al_2O_3 的含量; LOSS(烧失量): 称取一定量样品于瓷坩埚中, 1 000℃ 灼烧 2 h 后称重即得结果; K_2O 、 Na_2O 、 CaO 、 MgO 、 MnO : 称取一定量样品于塑料坩埚中, 氢氟酸、高氯酸溶矿, 原子吸收法或等离子体发射光谱法测定; P_2O_5 : 称取干燥样 0.5 g, 氢氧化钠、碳酸钠熔矿, 水提取, 磷钒钼黄比色法测定。

微量和稀土元素测试仪器为电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS), 测试精度 $(0.01 \sim 10) \times 10^{-6}$, 测试方法为硼酸锂熔融+等离子体质谱仪分析法(ME-MS81)。具体操作步骤为: 将样品破碎后缩分出 300 g, 然后研磨至 200 目, 将试样加入到偏硼酸锂/四硼酸锂熔剂中, 混合均匀, 在 1 025℃ 以上的熔炉中熔化, 熔液冷却后, 用硝酸、盐酸和氢氟酸定容, 再用等离子体质谱仪分析。

3 镓的地球化学特征

3.1 镓的含量特征

根据全国矿产储量委员会办公室主编的《矿产工业要求参考手册》^[11], 镓的最低工业利用指标以 20×10^{-6} 为限。由表 1 可知, 镓在不同矿石类型中含量分别为顶板铝土质黏土岩(7 件), 含量为 $31.081 1 \times 10^{-6} \sim 58.5126 \times 10^{-6}$, 平均 $45.736 5 \times 10^{-6}$; 碎屑状铝土矿(4 件), 含量为 $32.431 9 \times 10^{-6} \sim 132.558 0 \times 10^{-6}$, 平均 $71.694 9 \times 10^{-6}$; 致密状铝土矿(7 件), 含量为 $33.918 1 \times 10^{-6} \sim 61.107 9 \times 10^{-6}$, 平均 $41.847 2 \times 10^{-6}$; 半土状铝土矿(6 件), 含量为 $35.807 2 \times 10^{-6} \sim 87.879 3 \times 10^{-6}$, 平均 $58.982 3 \times 10^{-6}$; 底板铝土质黏土岩(6 件), 含量为 $31.288 6 \times 10^{-6} \sim 54.465 8 \times 10^{-6}$, 平均 $42.305 7 \times 10^{-6}$ 。以上测试结果表明, 镓在含铝岩系中均有分布, 且分布不均匀。镓在含矿岩系中含量由高到低依次为: 碎屑状铝土矿 > 半土状铝土矿 > 顶板铝土质黏土岩 > 底板铝土质黏土岩 > 致密状铝土矿, 与刘平^[9] 排序(半土状铝土矿 > 碎屑状铝土矿 > 致密状铝土矿)略有差异。这一规律为加快高品位铝土矿石伴生镓回收利用提供了理论依据。

3.2 镓与主量元素的相关性分析

通过表 2 可以看出, Ga 与 TiO_2 、 SiO_2 、A/S、 Al_2O_3 关系密切, 尤其 Ga 与 TiO_2 相关性较好。其中, Ga 与 TiO_2 呈中等正相关关系, 相关系数 0.649; Ga 与 SiO_2 呈弱负相关关系, 相关系数 -0.413;

表 2 含矿岩系中主量元素相关系数
Tab. 2 Correlation coefficient of major elements in ore-bearing rocks

组分	Ga	A/S	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	LOSS	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	MnO	P_2O_5
Ga	1	0.349	0.322	-0.413	-0.094	0.649	-0.056	0.019	0.099	-0.136	-0.073	-0.039	-0.053
A/S		1	0.644	-0.77	-0.166	0.089	0.269	0.312	-0.335	-0.259	-0.266	0.024	0.134
Al_2O_3			1	-0.882	-0.696	0.444	0.135	0.074	-0.321	-0.598	-0.586	0.004	-0.070
SiO_2				1	0.299	-0.355	-0.336	-0.294	0.368	0.501	0.500	-0.012	-0.109
Fe_2O_3					1	-0.395	0.131	0.298	-0.012	0.423	0.325	-0.018	0.388
TiO_2						1	-0.207	0.100	0.070	-0.249	-0.240	-0.018	-0.129
LOSS							1	0.063	-0.347	-0.419	-0.209	0.430	0.154
CaO								1	-0.256	0.072	-0.102	0.058	0.326
MgO									1	0.249	0.398	-0.130	-0.323
K_2O										1	0.837	-0.138	0.134
Na_2O											1	-0.104	-0.149
MnO												1	0.057
P_2O_5													1

注: 样品数量 30 件, 相关系数显著性临界值为 ± 0.30 ; 以上均由 SPSS17.0 统计软件自动计算得出。相关系数值 r 判定标准为: r 正值为正相关关系; r 负值为负相关关系; $|r| < 0.3$, 无相关关系; $0.3 \leq |r| < 0.5$, 弱相关关系; $0.5 \leq |r| < 0.8$, 中等相关关系; $|r| \geq 0.8$, 强相关关系。

Ga 与A/S、Al₂O₃呈弱正相关关系,相关系数分别为0.349,0.322。Ga 是典型的分散元素,均有亲O、亲S性,与Ti、Al 的地球化学性质相近,二者之间存在类质同象的可能性^[12]。尽管Ga 与Fe 的地球化学性质也非常相近,但Ga 与Fe₂O₃的相关系数为-0.094,无明显相关关系,因此推断Ga 置换Al 的可能性远远高于Fe,Ga 可能以类质同象的形式存在于铝的化合物中^[5],具体的赋存状态还需要进一步研究。

3.3 镓与微量元素的相关性分析

通过表3 可以看出,Ga 与Cr、Zr、Sn、Sc、V

关系密切,尤其与Cr、Zr、Sn、Sc 相关性较好。其中,Ga 与Cr、Zr、Sn 呈中等正相关关系,相关系数分别为0.722、0.714、0.594;Ga 与Sc、V 呈弱正相关关系,相关系数分别为0.438、0.315。从Ga 与Cr、Zr、Sn、Sc、V 等元素之间呈现出的中等—弱正相关关系来看,说明Ga 可能赋存于含Cr、Zr、Sn 的矿物中^[13]。鲁方康等^[8]认为务正道地区铝土矿和铝土质页岩中的Ga 赋存于金红石和锆石等重矿物中,但以何种方式存在,有待更深入的研究。

表3 含矿岩系中微量元素相关系数
Tab.3 Correlation coefficient of trace elements in ore – bearing rocks

元素	Ga	Ba	Th	U	Li	Be	Sc	V	Cr	Co	Ni	Sr	Zr	Sn	ΣREE
Ga	1	-0.190	0.180	-0.220	-0.260	0.105	0.438	0.315	0.722	-0.09	-0.320	-0.160	0.714	0.594	-0.220
Ba		1	0.210	0.348	-0.180	-0.410	0.179	0.335	0.054	-0.100	-0.090	0.301	-0.130	-0.320	-0.050
Th			1	0.278	0.217	-0.268	-0.110	0.196	0.272	0.085	0.016	0.049	0.452	0.181	0.042
U				1	-0.21	-0.160	0.234	0.766	0.543	-0.100	-0.360	0.095	0.546	0.382	-0.160
Li					1	-0.150	-0.470	-0.110	-0.070	-0.020	-0.180	0.086	-0.180	-0.250	-0.270
Be						1	0.074	-0.220	0.119	-0.040	0.189	-0.138	-0.160	0.095	0.134
Sc							1	0.273	0.278	-0.200	-0.120	0.251	0.159	0.151	0.172
V								1	0.356	-0.020	-0.400	-0.003	0.523	0.340	-0.240
Cr									1	0.066	-0.220	-0.099	0.574	0.349	-0.310
Co										1	0.667	-0.095	0.175	0.108	0.009
Ni											1	-0.091	-0.130	-0.100	0.384
Sr												1	-0.210	-0.230	0.124
Zr													1	0.663	-0.290
Sn														1	-0.320
ΣREE															1

注: 样品数量30 件,相关系数显著性临界值为±0.30; 以上均由SPSS17.0 统计软件自动计算得出。相关系数值r 判定标准为: r 正值为正相关关系; r 负值为负相关关系; |r| <0.3,无相关关系; 0.3 ≤ |r| <0.5,弱相关关系; 0.5 ≤ |r| <0.8,中等相关关系; |r| ≥0.8,强相关关系。

4 微量元素特征及沉积环境指示意义

含铝岩系中微量元素众多,以Li、Zr、Sr、Cr、V 含量较高,其含量均达到100 × 10⁻⁶以上,尤其是Li 含量最高达到2 480.40 × 10⁻⁶,Zr 含量最高达到1 307.00 × 10⁻⁶(表1)。微量元素比值常作为划分沉积环境的参数^[14-15]。据刘宝珺研究^[16],Sr/Ba 比值对盐度的变化较敏感,常被用来判断沉积环境,我国13 个现代海洋底质样Sr/Ba >0.8 ~ 1.0,吐鲁番中生代陆相地层Sr/Ba 值为0.16,鄂尔多斯中生代陆相地层中Sr/Ba 值为0.54。当Sr/Ba >1 为海相咸水沉积;Sr/Ba <0.6 为陆相淡水沉积;0.6 <Sr/Ba <1 为过渡相的半咸水沉积^[17-18]。本区铝土矿Sr/Ba 值1.09 ~ 19.69 >1,表明铝土矿形

成于海相沉积环境。
Laukas 等曾利用Th/U 比值来研究铝土矿的成因^[19],并提出当Th/U >7 时,铝土矿是强烈红土化作用产物;当Th/U <2 时,铝土矿是还原环境下沉积产物;当Th/U =2 ~ 7 时,铝土矿可能由风化作用不彻底或者沉积混杂所致。本次研究结果显示,本区铝土矿Th/U =1.72 ~ 12.31,平均4.99,介于2 ~ 7 之间,表明务正道地区铝土矿的成矿作用可能是由风化沉积作用所致,并且尚未达到典型的红土化阶段。
刘英俊研究^[13]表明,Ga/Al 比值能用来有效指示铝土矿(黏土岩)形成过程中介质酸碱度的变化情况。本次所取钻孔样品的Ga/Al 比值变化范围主要集中在0.45 ~ 1.84 之间,表明成矿介质酸碱度的变化幅度较小;因Ga 含量较稳定,且含矿岩

系矿物组合中含有黄铁矿、高岭石等矿物,可以推断介质很可能为酸性。

研究^[20]表明,V/Cr、Ni/Co 和 V/(V + Ni)等微量元素比值是指示沉积环境氧化还原条件的常用参数。当 V/Cr > 4.25、Ni/Co > 7.00、V/(V + Ni) > 0.60 时,均指示厌氧的还原环境;当 2.00 < V/Cr < 4.25、5.00 < Ni/Co < 7.00、0.46 < V/(V + Ni) < 0.60 时,均指示贫氧的沉积环境;当 V/Cr < 2.00、Ni/Co < 5.00、V/(V + Ni) < 0.46 时,均指示富氧的沉积环境。大竹园铝土矿床含铝岩系中 V/Cr = 0.45 ~ 1.89、Ni/Co = 0.26 ~ 18.53、V/(V + Ni) = 0.52 ~ 0.98,表明铝土矿形成于富氧的沉积环境。

5 稀土元素特征及沉积环境指示意义

由表 4 可知,ΣREE 在不同矿石类型中含量分别为:顶板铝土质黏土岩(7 件),含量为 51.59 ×

10⁻⁶ ~ 276.67 × 10⁻⁶,平均 176.30 × 10⁻⁶;碎屑状铝土矿(4 件),含量为 49.62 × 10⁻⁶ ~ 128.46 × 10⁻⁶,平均 82.96 × 10⁻⁶;致密状铝土矿(7 件),含量为 41.56 × 10⁻⁶ ~ 728.63 × 10⁻⁶,平均 222.96 × 10⁻⁶;半土状铝土矿(6 件),含量为 56.30 × 10⁻⁶ ~ 183.88 × 10⁻⁶,平均 101.15 × 10⁻⁶;底板铝土质黏土岩(6 件),含量为 71.56 × 10⁻⁶ ~ 1 133.44 × 10⁻⁶,平均 340.86 × 10⁻⁶。上述统计表明,ΣREE 在含铝岩系中均有分布,且分布不均匀。ΣREE 在含铝岩系中含量由高到低依次为,底板铝土质黏土岩 > 致密状铝土矿 > 顶板铝土质黏土岩 > 半土状铝土矿 > 碎屑状铝土矿。稀土元素在含铝岩系顶底板铝土质黏土岩中强烈富集,在半土状铝土矿、碎屑状铝土矿中严重贫化,显示出稀土元素富集对岩性有选择性,粘土矿物对稀土元素的吸附作用较强。对于这一现象的解释,金中国等^[21]认为铝土矿及黏土矿物,其颗粒越小,表面积就越大,更利于吸附稀土阳离子而导致富集。

表 4 含矿岩系稀土元素参数
Tab.4 Rare earth element parameters of ore – bearing rocks

钻孔编号	样品编号	岩性简述	w _B /10 ⁻⁶			LR/HR	La _N /Yb _N	δEu	δCe	Ce/Ce [*]
			ΣREE	LREE	HREE					
ZK1602	DBY224	铝土质黏土岩(顶板)	270.19	243.21	26.99	9.01	9.53	0.59	0.97	2.10
ZK1602	DBY225	铝土质黏土岩(顶板)	276.67	247.86	28.81	8.60	7.76	0.58	1.04	2.33
ZK1602	DBY226	铝土质黏土岩(顶板)	104.19	89.99	14.20	6.34	6.21	0.57	0.79	1.73
ZK1602	DBY228	碎屑状铝土矿(矿体)	128.46	107.36	21.10	5.09	5.74	0.69	0.96	2.05
ZK1602	DBY229	致密状铝土矿(矿体)	84.50	68.35	16.15	4.23	5.03	0.72	0.91	1.94
ZK1602	DBY230	半土状铝土矿(矿体)	114.56	96.26	18.30	5.26	6.09	0.78	1.05	2.22
ZK1602	DBY232	铝土质黏土岩(底板)	233.04	194.85	38.19	5.10	6.51	0.51	0.53	1.17
ZK2402	DBY287	铝土质黏土岩(顶板)	219.26	195.99	23.26	8.43	6.26	0.49	1.24	2.73
ZK2402	DBY288	碎屑状铝土矿(矿体)	86.31	64.28	22.03	2.92	2.33	0.66	1.14	2.41
ZK2402	DBY290	致密状铝土矿(矿体)	442.12	421.34	20.79	20.27	32.06	0.55	1.02	2.18
ZK2402	DBY291	致密状铝土矿(矿体)	728.63	688.91	39.73	17.34	27.74	0.47	0.86	1.86
ZK2402	DBY292	铝土质黏土岩(底板)	1 133.44	998.92	134.52	7.43	12.64	0.55	0.94	1.90
ZK208	DBY514	铝土质黏土岩(顶板)	242.70	225.09	17.61	12.78	12.79	0.83	1.15	2.32
ZK208	DBY515	碎屑状铝土矿(矿体)	67.45	52.77	14.69	3.59	2.97	0.74	1.30	2.76
ZK208	DBY516	致密状铝土矿(矿体)	119.21	97.70	21.51	4.54	4.07	0.76	1.17	2.47
ZK208	DBY517	致密状铝土矿(矿体)	96.60	78.23	18.38	4.26	4.94	0.74	0.87	1.86
ZK208	DBY518	半土状铝土矿(矿体)	183.88	164.98	18.89	8.73	9.87	0.65	1.10	2.36
ZK208	DBY519	铝土质黏土岩(底板)	71.56	46.64	24.92	1.87	1.5	0.54	0.89	1.93
ZK7008	DMY159	铝土质黏土岩(顶板)	51.59	37.01	14.58	2.54	1.69	0.67	1.24	2.62
ZK7008	DMY160	碎屑状铝土矿(矿体)	49.62	32.48	17.14	1.90	1.28	0.74	1.34	2.81
ZK7008	DMY161	半土状铝土矿(矿体)	56.3	40.47	15.83	2.56	2.17	0.78	1.21	2.57
ZK7008	DMY162	铝土质黏土岩(底板)	108.93	94.25	14.67	6.42	7.7	0.66	0.71	1.52
ZK7808	DMY151	铝土质黏土岩(顶板)	69.5	48.74	20.76	2.35	1.47	0.69	1.55	3.23
ZK7808	DMY152	致密状铝土矿(矿体)	48.06	30.65	17.41	1.76	0.71	0.68	2.49	5.20
ZK7808	DMY153	半土状铝土矿(矿体)	66.11	52.27	13.84	3.78	0.86	0.63	4.69	10.17
ZK7808	DMY154	铝土质黏土岩(底板)	371.34	320.69	50.64	6.33	5.96	0.57	0.86	1.88
ZK5816	DMY155	致密状铝土矿(矿体)	41.56	27.49	14.07	1.95	1.03	0.76	1.4	2.96
ZK5816	DMY156	半土状铝土矿(矿体)	95.37	85.11	10.26	8.3	6.94	0.89	2.03	4.31
ZK5816	DMY157	半土状铝土矿(矿体)	90.67	70.63	20.04	3.52	1.86	0.86	2.26	4.62
ZK5816	DMY158	铝土质黏土岩(底板)	126.88	100.83	26.05	3.87	3.03	0.68	1.16	2.47

稀土元素常被用作判别沉积环境的标志^[22]。一般认为,在相同或相近岩石的不同沉积相中,大陆沉积物 $\Sigma \text{LREE}/\Sigma \text{HREE}$ 含量比海洋沉积物高,海水沉积物 $\Sigma \text{LREE}/\Sigma \text{HREE}$ 一般小于 10,而黄土及陆相沉积物一般在 30 以上^[23-24]。大竹园铝土矿床 $\Sigma \text{LREE}/\Sigma \text{HREE}$ 一般小于 10,表明铝土矿原岩具有海水沉积物的特征。

采用球粒陨石标准化稀土分布模式稀土元素分布曲线向右倾斜(图 3), $\text{LREE}/\text{HREE} > 2$,属轻稀土富集和重稀土亏损型。通常认为 δCe 正异常显示氧化环境。风化过程中氧化还原条件的变化直接影响着变价元素 Ce 的活动性。地表氧化条件往往导致 Ce^{3+} 氧化为 Ce^{4+} ,而 Ce^{4+} 极易水解形成难溶的(氢)氧化物,与轻稀土分离,形成铝土矿石中普遍存在的弱 δCe 正异常^[25]。含矿岩系 δCe 呈

正异常,表明 Ce 在氧化环境淋滤作用条件下, $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ 水解沉淀,其他 REE 被淋失而造成 Ce 的正异常^[26-27],也说明铝土矿是在炎热潮湿、氧气充足、植被繁茂及有机质来源丰富的陆源沉积条件下形成的风化残积物,经迁移沉积作用形成的。同时,Ce 异常值 $\text{Ce}/\text{Ce}^* = 3\text{Ce}/(2\text{La} + \text{Nd})$ 能灵敏地反映沉积环境的氧化还原条件。当 $\text{Ce}/\text{Ce}^* > 1$ 时,表示 Ce 富集,为正异常,指示氧化环境;当 $\text{Ce}/\text{Ce}^* < 1$ 时,表示 Ce 亏损, δCe 为负异常,指示还原环境^[28]。大竹园铝土矿 $\text{Ce}/\text{Ce}^* = 1.17 \sim 10.17 > 1$,表明铝土矿主要形成于富氧的沉积环境。由于氧化条件下, Eu^{3+} 比 Eu^{2+} 价态高, Eu^{3+} 容易形成稳定的配合物, Eu^{2+} 只能以离子状态稳定于水中,造成大多数样品存在 δEu 的负异常,这恰恰说明了铝土矿具体的形成环境为强氧化环境^[29]。

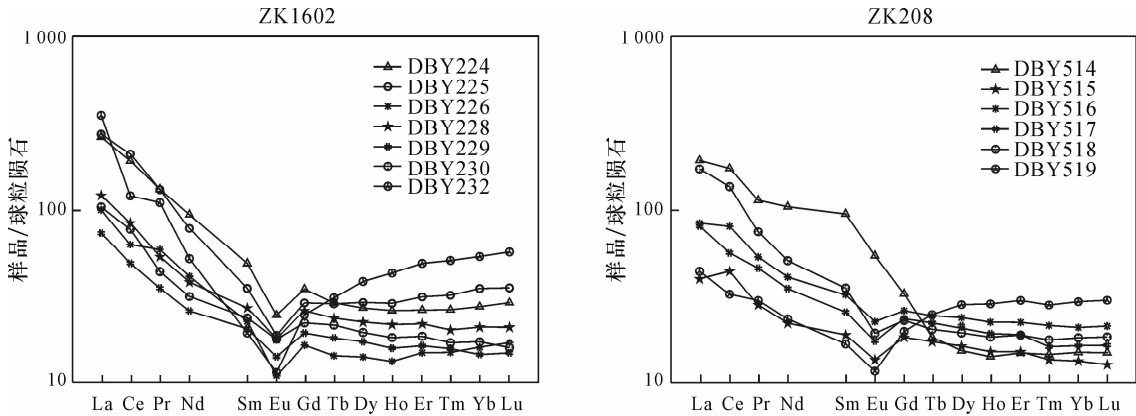


图 3 稀土元素球粒陨石标准化分布模式
Fig. 3 Chondrite - normalized distribution curve of rare earth element

6 结论

(1)大竹园铝土矿床中伴生镓的含量均超过最低工业利用指标,且分布不均匀。镓在含矿岩系中含量由高到低依次为:碎屑状铝土矿 > 半土状铝土矿 > 顶板铝土质黏土岩 > 底板铝土质黏土岩 > 致密状铝土矿。这一规律为加快高品位铝土矿石伴生镓回收利用提供了理论依据。

(2)Ga 与 TiO_2 、 SiO_2 、 A/S 、 Al_2O_3 关系密切,尤其 Ga 与 TiO_2 相关性较好,其中 Ga 与 TiO_2 呈中等正相关关系,Ga 与 SiO_2 呈弱负相关关系,Ga 与 A/S 和 Al_2O_3 呈弱负相关关系,Ga 可能以类质同象的形

式存在于铝的化合物中,具体的赋存状态还需要进一步研究。

(3)Ga 与 Cr、Zr、Sn、Sc、V 关系密切,尤其 Ga 与 Cr、Zr、Sn、Sc 相关性较好,其中 Ga 与 Cr、Zr、Sn 呈中等正相关关系, Ga 与 Sc、V 呈弱正相关关系。说明 Ga 可能赋存于含 Cr、Zr、Sn 的矿物中。

(4)本区含铝岩系 $\text{Sr}/\text{Ba} = 1.09 \sim 19.69 > 1$,表明主要形成于海相沉积环境。 $\text{Th}/\text{U} = 1.72 \sim 12.31$,平均 4.99,表明铝土矿可能风化作用不彻底。Ga/Al 比值主要集中在 0.45 ~ 1.84 之间,表明成矿介质酸碱度的变化幅度较小,从含矿岩系矿物组合中含黄铁矿、高岭石等矿物可以推断介质为酸性的可能性较大。 $\text{V}/\text{Cr} = 0.45 \sim 1.89$ 、 $\text{Ni}/\text{Co} =$

0.26 ~ 18.53、 $V/(V + Ni) = 0.52 \sim 0.98$, 表明铝土矿形成于富氧的沉积环境。

(5) ΣREE 在含铝岩系中均有分布, 且分布不均匀。 ΣREE 在含铝岩系中含量由高到低依次为: 底板铝土质黏土岩 > 致密状铝土矿 > 顶板铝土质黏土岩 > 半土状铝土矿 > 碎屑状铝土矿。显示出稀土元素富集对岩性有选择性, 黏土矿物对稀土元素的吸附作用较强。

(6) 采用球粒陨石标准化稀土分布模式稀土元素分布曲线向右倾斜, 属轻稀土富集和重稀土亏损型, δCe 为弱正异常, δEu 为负异常。 $Ce/Ce^* = 1.17 \sim 10.17 > 1$, 表明铝土矿形成于富氧的沉积环境。

(7) 综合研究认为, 大竹园铝土矿床主要在酸性或弱酸性介质条件下的氧化条件中成矿, 矿床形成于以海相沉积作用为主的富氧的沉积环境。

参考文献:

- [1] 赵晓东, 李军敏, 陈莉, 等. 重庆银矿垭口铝土矿床镓地球化学特征及成矿环境研究[J]. 沉积学报, 2013, 31(6): 1022 - 1030.
- [2] 付绍洪. 扬子地块西南缘铅锌成矿作用与分散元素镓镓富集规律[D]. 成都: 成都理工大学, 2004: 62 - 63.
- [3] 汤艳杰, 贾建业, 刘建朝. 豫西杜家沟铝土矿中镓的分布规律及控制因素浅析[J]. 地质与勘探, 2001, 37(6): 9 - 12.
- [4] 杨中华, 孙思磊, 孟建寅. 山西铝土矿分散金属元素镓富集特征[J]. 资源与产业, 2011, 13(6): 106 - 109.
- [5] 汤艳杰, 刘建朝, 贾建业. 豫西铝土矿中镓的赋存状态研究[J]. 西安工程学院学报, 2002, 24(4): 1 - 5.
- [6] 刘英俊. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984.
- [7] Chowdhury A N, Chakraborty S C, Bose B B. Geochemistry of gallium in bauxite from India[J]. Economic Geology, 1965, 60(5): 1052 - 1058.
- [8] 鲁方康, 黄智龙, 金中国, 等. 黔北务 - 正 - 道地区铝土矿镓含量特征与赋存状态初探[J]. 矿物学报, 2009, 29(3): 373 - 379.
- [9] 刘平. 贵州铝土矿伴生镓的分布特征及综合利用前景——九论贵州之铝土矿[J]. 贵州地质, 2007, 24(2): 90 - 96.
- [10] 韩忠华. 贵州务川 - 正安 - 道真地区铝土矿产出地质特征[J]. 中国地质调查, 2015, 2(6): 59 - 65.
- [11] 《矿产资源综合利用手册》编辑委员会. 矿产资源综合利用手册[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 185 - 186.
- [12] 刘英俊, 于镇藩. 某地铝土矿中镓的地球化学特征[J]. 南京大学学报(地质学), 1963(1): 93 - 100.
- [13] 刘英俊. 我国某些铝土矿中镓的若干地球化学特征[J]. 地质论评, 1965, 23(1): 42 - 49.
- [14] 郑荣才, 柳梅青. 鄂尔多斯盆地长 6 油层组古盐度研究[J]. 石油与天然气地质, 1999, 20(1): 20 - 25.
- [15] 王国平, 刘景双, 翟正丽. 沼泽沉积剖面特征元素比值及其环境意义——盐碱化指标及气候干湿变化[J]. 地理科学, 2005, 25(3): 335 - 339.
- [16] 刘宝珺. 沉积岩石学[M]. 北京: 地质出版社, 1980: 288 - 289.
- [17] 陈代演, 王华. 贵州中北部铝土矿若干微量元素特征及其成因意义[J]. 贵州工业大学学报, 1997, 26(2): 37 - 42.
- [18] 范忠仁. 河南省中西部铝土矿微量元素比值特征及其成因意义[J]. 地质与勘探, 1989(7): 23 - 27.
- [19] Laukas T C, Loughnan F C, Eades J L. Origin of bauxite at Eu-
faula, Alabama, USA[J]. Clay Minerals, 1983, 18(2): 127 - 138.
- [20] Hatch J R, Leventhal J S. Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, U. S. A. [J]. Chemical Geology, 1992, 99(1 - 3): 65 - 82.
- [21] 金中国, 刘玲, 黄智龙, 等. 贵州务正道地区铝土矿床稀土元素组成及地质意义[J]. 地质与勘探, 2012, 48(6): 1067 - 1076.
- [22] Michard A. Rare earth element systematics in hydrothermal fluids [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1989, 53(3): 745 - 750.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] Braun J J, Pagel M, Muller J P, et al. Cerium anomalies in lateritic profiles[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1990, 54(3): 781 - 795.
- [26] 王卓卓, 陈代钊, 汪建国. 广西南宁地区泥盆纪硅质岩稀土元素地球化学特征及沉积背景[J]. 地质科学, 2007, 42(3): 558 - 569.
- [27] Elderfield H, Greaves M J. The rareearth elements in seawater[J]. Nature, 1982, 296: 214 - 219.
- [28] 任明达, 王乃梁. 现代沉积环境概论[M]. 北京: 科学出版社, 1981.
- [29] 陈衍景, 邓健, 胡桂兴. 环境对沉积物微量元素含量和配分型式的制约[J]. 地质地球化学, 1996(3): 97 - 105.

Enrichment rules and sedimentary environment characteristics of associated gallium in bauxite deposit in Dazhuyuan of Wuchuan in Guizhou Province

WU Bo¹, HAN Zhonghua², WENG Shenfu², CHEN Qiang², TAO Ping¹

(1. Guizhou Geological Survey, Guiyang 550004, China; 2. No. 106 Geological Team, Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development of Guizhou Province, Zunyi 563000, China)

Abstract: Through the study of Dazhuyuan bauxite deposit, we found that the content of associated gallium in bauxite deposit generally exceeds the minimum index of industrial utilization. Gallium has a different distribution in ore – bearing rock series and was moderately positively correlated with TiO_2 , Cr, Zr, Sn, meaning that gallium may occur in minerals containing Cr, Zr, Sn. Gallium and Al_2O_3 has weakly positive correlation, indicating that gallium is possible to isomorphism exists in the form of aluminum. Also the Sr/Ba is 1.09 – 19.69, more than 1, showing that bauxite ore formed in marine environment. The Th/U is 1.72 – 12.31, showing the incomplete bauxite weathering. And Ga/Al is 0.45 – 1.84, showing that the pH of mineralization medium varies lightly, and mineral assemblages in acidic medium can be inferred by containing pyrite, kaolinite and other minerals in the ore – bearing rocks. The evidences that chondrite – normalized curve of rare earth element (REE) tilted to the right, light rare earth element (LREE) shows enrichment, heavy rare earth element (HREE) shows loss, δCe shows weak positive anomalies and Ce/Ce^* is 1.17 – 10.17, indicate that the ore – bearing rock series were formed in an oxygen – rich sedimentary environment. Besides δEu appear as negative anomalies, which further indicates that mineralization is in oxide – based environment. Dazhuyuan bauxite deposit is concluded to be formed in marine oxygen – rich sedimentary environment through comprehensive analysis.

Key words: associated gallium; bauxite deposit; enrichment rules; sedimentary environment; rare earth elements (REE); Dazhuyuan in Wuchuan; Guizhou

(责任编辑：常艳)