

我国铝土矿中微量元素的地球化学特征^①

刘长龄 覃志安

(冶金部天津地质研究院)

提要 本文对我国铝土矿中微量元素在空间和时间上的分布特点进行了研究, 还对这些元素之间的比值、与 Al_2O_3 之间的比值、Zr-Cr-Ga 的相对含量进行了探讨, 得出这些元素具区域性、时间性分布的特点, 它们与铝土矿的不同物质来源及其介质环境等有关。

关键词 铝土矿 微量元素 地球化学特征 物质来源

第一作者简介 刘长龄 男 63岁 教授级高工 铝粘土地质学

前 言

我国铝土矿绝大多数为沉积型铝土矿, 很少为红土型。沉积型铝土矿主要分布在山西、贵州、河南、广西等省区, 少数分布于山东、河北、辽宁、陕西、云南、四川等省区。红土型铝土矿则主要分布于东南沿海的福建、广东、海南等省, 其它地区很少或没有。铝土矿的时代主要为石炭纪, 其次为二叠纪, 少数为中生代; 基底岩石绝大多数为碳酸盐岩, 少数为铝硅酸盐岩或砂页岩; 含矿岩系中最常见的层序为: 自下而上为铁质岩→铝质岩→粘土质岩。

对于我国铝土矿的成因, 特别是物质来源方面的问题, 历来就争论很大, 主要有“基底说”和“古陆说”两种观点, 而不同作者则强调符合自己观点的证据, 例如持“基底说”观点的作者强调铝土矿与基底碳酸盐岩中微量元素方面的相似性, 而较少考虑这些元素的地球化学性质以及造成这些相似性的原因; “古陆说”亦有上述偏向。对于铝土矿的物质来源问题的研究, 无论在理论上和实践中都有较大的意义。因此, 作者等试图对我国铝土矿中的微量元素进行较全面的研究。根据笔者的工作结果, 认为铝土矿的原始物质是多来源的, 既可来自基底, 也可来自古陆, 每个矿床都有自己的特殊性。

一、 微量元素的分布特征

铝土矿中的微量元素指含量甚少, 一般为千分之一以下的元素。但其含量是变化的, 在少数情况下某些元素的含量可达百分之一甚至百分之几。因为铝土矿主要是在温热气候下由母岩经红土化、钙红土化和铝土矿化的产物, 从而使一些地壳中的常量元素在风化作用中易

^①本论文系根据专题组研究成果整理, 参加工作的还有王双彬同志等

溶, 在铝土矿中变为微量元素, 如 Ca、Na、K、Mg 等。但在我国某些富含水云母的铝土矿中 (如巩县) K_2O 含量可达 5—9% (整个矿区平均 2—3%)。因此, 部分元素可以表现为常量元素, 也可以表现为微量元素。

根据部分样品统计结果, 我国铝土矿中微量元素的含量见表 1。由此可见, 除 Cu、Ba、Rb、Sc 等外, 其余都高于地壳中的平均值。尤其是 B、Ga、Zr。B 高达 27 倍, Ca 高近 5 倍。与世界铝土矿中的微量元素相比, Zr、Ga、Sr、Ba、B、Ni、Cu、Rb、Nb 等明显较高, 而 Cr、V 等明显较低。铝土矿中较易活动的微量元素 B、Sr、Ba、Rb 等的分布形式比较接近, 它们的分布范围较广, 随着含量的增加其出现的频率迅速减少。V、Ni 的分布情况也与之相似。含量较高且较稳定的 Zr、Cr、Ga 接近于正态分布, Cu 也与它们的情况较为相似, 说明这些元素在成岩后生及表生作用阶段受地下水的影

表 1 铝土矿中微量元素的含量 (ppm)

Table 1 Contents of trace elements in bauxite.

微量元素	地壳中平均值 ¹	铝土矿中平均值	
		世界 ²	我国
Zr	165	388	587
Ga	15	71.4	74
Be	2.8	18.9	20
Sr	375	380	410
Ba	425	40	96
Cr	100	419	268
V	135	291	184
B	10	25	270
Sc	22	25.4	19
Ni	75	29.3	113
Co	25	17.9	75
Cu	55	28.2	47
Rb	90	7	23
Nb	19	26	83
Ta	1.6	4.5	5.3

¹ 据 TAYLOR

² 据 B.A. БРЕВОЙ 等

从区域上看, 我国铝土矿中微量元素具区域性分布特点, 如华南的三水型铝土矿系由玄武岩风化形成的, 明显反映玄武岩高 Cr、Co、Sc, 低 Zr、Ni 的特点。各地区沉积铝土矿也有明显特征, 扬子地台高 Ga; 桂西南及滇东南高 Zr、Cr (酸性及基性源岩); 康滇地轴区区域上 V、Zr 都有较高的丰度值, 铝土矿中也有同样特征; 华北地台的铝土矿表现出 Sr、Ba、B、Ni 高于其它地区, 特别是 B (表 2)。

从图 1 可以看出, 我国铝土矿中 V、Cr 含量也具有明显的区域性分布的特点, 一定地

区的铝土矿在图中占据一定的位置，从北到南，铝土矿中 V、Cr 含量均有增加的趋势（两者呈正比关系）。

表 2 不同地区铝土矿中微量元素的含量 (ppm)

Table 2 Contents of trace elements in bauxite of different regions.

元素 \ 地区	桂滇地区	康滇地轴	扬子地台	华北地台	塔里木地块	华南地区
Zr	1135	767	477	623	546	190
Ga	58	46	118	74	31	24
Sr	70	94	99	395	78	
Ba	34	150	120	271	106	
Cr	588	283	288	221	206	1750
V	54	205	272	173	163	135
B	76	75	100	676	226	55
Sc	52		31	40		100
Ni	36	40	26	106	131	36
Cu	39	19	30	55	120	55
Rb	8	3	19	8	25	
Co	17	10	14	14	23	160

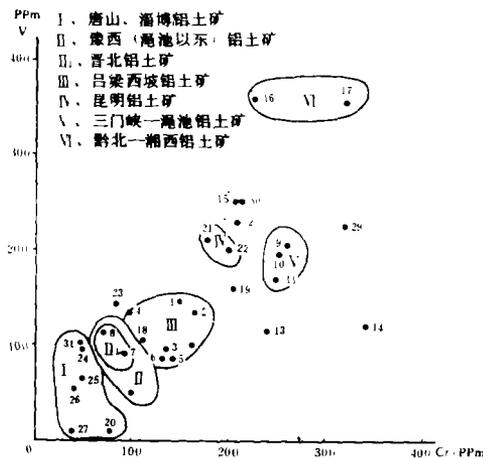


图 1 中国铝土矿 V、Cr 含量关系图

Fig. 1 Relation between V and Cr contents in bauxite of China.

铝土矿中的微量元素含量与下伏岩石有一定关系。如玄武岩上的铝土矿具有高 Cr、Co、Sc 而低 Zr 的特点；砂页岩上的铝土矿中微量元素含量常较低，但 Ni、Co 含量都较高。这是由于有的下伏岩石就是源岩；或二者近似同一源岩，有的由于成岩后生及表生作用中地下

水活动,使某些元素发生了迁移或交代、填充、吸附等现象的缘故。在同一岩性上铝土矿中的微量元素含量也可不同。如华北地区碳酸岩上的铝土矿,微量元素在空间上的变化似乎有一定的规律性,由南往北 Zr 含量升高 (554—718ppm 或 516—583ppm); Cr 含量降低 (275—130ppm 或 107—55ppm); Co 含量降低 (20—3ppm)。在东西方向上似乎也有类似的特点。

我国铝土矿中微量元素含量与其成矿时代也有相当密切的关系。如随着时代变新, Ga 的含量呈直线降低,下石炭、下二叠统铝土矿具富 Zr、Cr、V 的特点,中石炭统铝土矿则具富 B、Zr、Sr 的特点,中生代铝土矿以微量元素含量低为特征,而新生代铝土矿的特点是 Cr 特别高, Zr、Co、V 较高 (表 3)。

表 3 不同时代铝土矿中微量元素的含量 (ppm)

Table 3 Contents of trace elements in bauxite of different ages.

元素	古生代				中生代	
	C ₁	C ₂	P ₁	P ₂	Mz	Kz
Ar	477	623	665	1090	181	190
Ga	118	74	61	60	41	24
Cr	283	221	185	542	78	1750
V	205	173	142	61	9	135
Ni	40	106	28	38	61	36
B	75	676	56	70	49	55
Rb		8	21	7	45	<1
Ba	150	271	92	37	66	<10
Sr	94	395	87	69	41	5
Cu	19	55	27	41	10	55
Co	10	14	1	18		160

二、微量元素比值

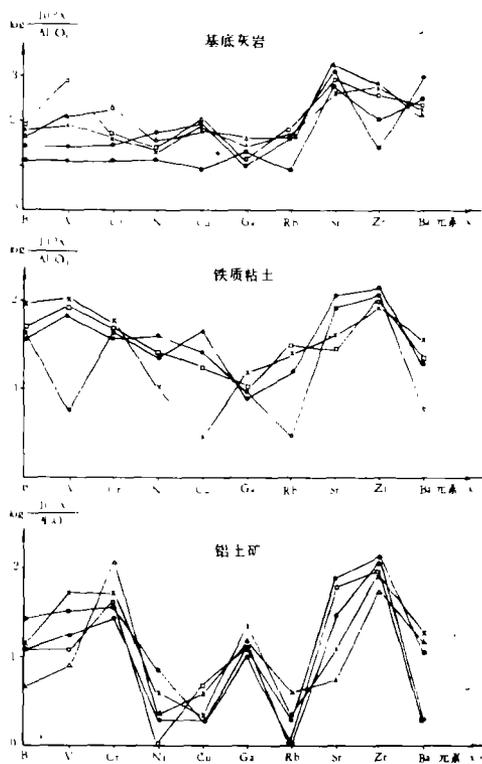
铝土矿中微量元素与 Ni 和 Co、Nb 和 Ta、Zr 和 Cr 等之间的地球化学性质虽然有一定差别,但也有许多相似性。列如 Ni 和 Co 都属铁族元素,在原子量、原子体积、原子密度、电价、半径等诸多方面都很接近,在内生作用中都富集于超基性岩中; Nb 和 Ta 在原子和离子半径、电价、电负性、离子电位、Eh 值等方面也非常接近甚至相等,因此两者常紧密共生。由于上述,这些微量元素之间的比值对铝土矿的成因研究是非常重要的。不同岩性中微量元素的比值见表 4,由表可见,不同岩性中这些比值是各不相同的,这是由于各自不同的物质来源和形成作用所造成的。

在铝土矿的形成过程中, Al₂O₃ 是最稳定的组份,因此微量元素与 Al₂O₃ 之比可以反映这些元素在铝土矿形成作用中的某些地球化学行为。由图 4 可以看出,上述比值在铝土矿、

表 4 不同岩性中微量元素对的比值

Table 4 Ratios of trace elements in different kinds of rock.

岩性 \ 元素对	Ni / Co	Nb / Ta	Zr / Cr	Sr / Ba	Rb / Ga	Sc / Ga
玄武岩	3.6	41	0.5	1.5	2.5	1.3
碳酸盐岩	200	1.5	1.7	6.1	0.75	0.25
粘土岩	0.95	11.6	2	0.56	6.1	0.33
地壳平均值	3.2	8	1.65	0.88	6	1.41
我国铝土矿	28.25	16.9	2.19	4.27	0.31	0.55
世界铝土矿	1.64	6.2	0.93	9.5	0.1	0.36
中性岩	5.5	26	5.2	1.2	5	0.13
酸性岩	1.6	6	8	0.4	10	0.15



1.山西克俄; 2.山西太湖石; 3.贵州团溪; 4.贵州修文; 5.山西平果

图 2 部分矿区基底灰岩、铁质粘土、铝土矿中微量元素与 Al_2O_3 之比的分布

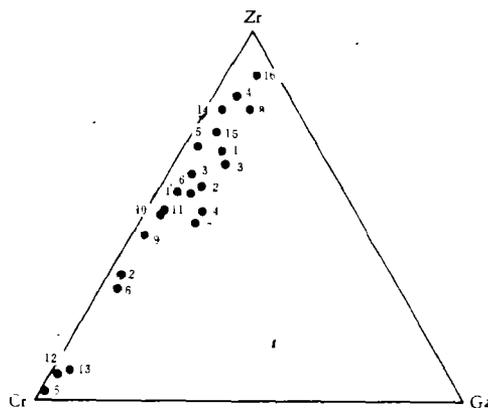
Fig. 2 Ratios of trace elements and Al_2O_3 in basal limestone, ferruginous clay and bauxite.

铁质粘土、基底灰岩中的分布形式是很不相同的。在铝土矿中规律性最强，以其形成过程中稳定的 Zr、Cr、Ga 为峰，以活泼的 Ni、Rb 为谷。在基底灰岩中规律性很差，以 Sr、Cu、V 等为不明显的峰，以 Zr、Ga、Ni 为谷，这与铁质粘土中的比较相似，以上说明，铁质粘土可能主要为原地风化残留形成的，而铝土矿则是经历搬运、沉积、后期改造（特别是地下水的淋滤）等作用形成的，在这些作用中，具各种地球化学性质的元素发生了强烈的分异作用。

三、微量元素与物质来源的关系

铝土矿中微量元素对其源岩具有一定的继承性，特别是其中的稳定元素，如海南、广东、福建等省的三水铝石铝土矿继承了玄武岩高 Cr、Co、Sc 低 Zr 的特点。

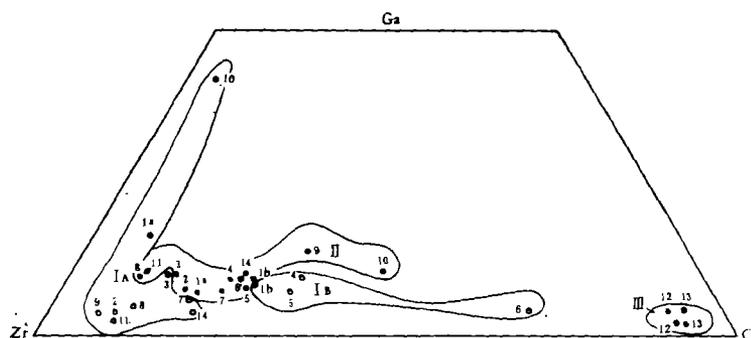
N.Ozlu (1983) 对地中海地区铝土矿中微量元素的研究表明，其中的 Zr、Cr、Ga 是含量高且稳定的微量元素，它们的相对含量与铝土矿物质来源有非常紧密的关系，使用 Zr—Cr—Ga 三角图解来研究铝土矿的物质来源，发现后者是复杂的，可能来自超基性到酸性的岩浆岩，但酸性的较少。我国铝土矿中 Zr、Cr、Ga 也是含量高且较稳定的微量元素。从图 3 可以看出，我国铝土矿的物质来源也是很复杂的，可来自超基性—中酸性岩及基底灰岩。从图 4 可以看出，海南、福建漳浦等地玄武岩风化形成的铝土矿与玄武岩在图中的位置很近，均分布在 III 区，沉积铝土矿较为复杂，虽在图中占据一定位置（II 区），其基底岩石在图中也占据一定位置（I 区）可分为（IA、IB），但范围较宽。有些沉积铝土矿和基底岩石在图中的位置比较接近，如吕梁西坡、乐山、张家泉等地的铝土矿，它们的原始物质可能主要来自基底岩石。平果、新站、团溪等地铝土矿和基底岩石在图中位置相差很远，这并不能都说明铝土矿的原始物质与基底岩石无关，事实上，从其它方面（如地质背景、铝土矿和基底岩石中的 Ga/Al_2O_3 比值看，团溪铝土矿的物质来源与基底岩石有很密切的关系。



1.地壳; 2.基性岩; 3.中性岩; 4.酸性岩; 5.超基性岩; 6.灰岩; 7.山西; 8.河南; 9.鄂西; 10.湘西; 11.昆明; 12.海南; 13.福建; 14.陕北; 15.新疆; 16.河北

图 3 中国铝土矿 Zr—Cr—Ca 含量函数分布图

Fig. 3 Zr—Cr—Ca diagram in Bauxite of China



1.克俄; 2.太湖石; 3.吕西; 4.平陆; 5.埋沟+杜家沟; 6.贾家洼; 7.张家泉; 8.乐山; 9.团溪;

10.新站; 11.修文; 12.漳浦; 13.海南; 14.平果; 15.下伏岩石; 16.铝土矿

图 4 部分铝土矿区铝土矿与下伏岩石中 Ga-Cr-Zr 含量函数分布图

Fig. 4 Ga-Cr-Zr diagram in bauxite and basal rock of some bauxite deposits.

山西孝义铝土矿中不同位置采集的样品得出的结果不同, 剖面 a 中基底灰岩与铝土矿关系不密切, 而位置 b 中两者关系非常密切。因此, 铝土矿中的 Zr、Cr、Ga 相对含量除与物质来源有关外, 还与其它因素有关, 特别是较老的沉积铝土矿, 在其形成之后经历了各种各样的改造作用, 所以使用 Zr-Cr-Ga 三角图解研究铝土矿物质来源时, 不能只作简单的对比, 还应考虑其它因素的影响。

表 5 我国部分铝土矿和基底岩石中 Ga、Cr 与 Al₂O₃ 的比值

Table 5 Ratios of Ga and Cr to Al₂O₃ in bauxite and basal rocks

产地	克俄		团溪		修文		平果		张家泉		新站		华南	
	铝土矿	灰岩	铝土矿	灰岩	铝土矿	灰岩	铝土矿	灰岩	铝土矿	粘土质砂岩	铝土矿	灰岩	铝土矿	玄武岩
样数	4	1	6	1	2	1	3	1	2	1	1	1	3	3
10 ⁴ Ga Al ₂ O ₃	1.2	2.1	2.3	2.2	1.2	1.5	1.2	3.8	1.3	1.3	2.0	22.4	1.3	1.5
10 ⁴ Cr Al ₂ O ₃	3.7	1.3	4.9	3.7	3.9	5.1	12.2	18.5	4.7	4.0	2.5	2.2		

* 据刘英俊 (1982)

Ga 和 Al 在地球化学参数方面有许多相似性, 常以类质同象形式进入含铝矿物中, 在铝土矿中密切共生, 它们常呈正比或定比的关系 (刘英俊, 1982; 刘英俊等, 1984; 刘长

龄, 1985)。因此可以预料铝土矿与其母岩之间在 Ga/Al_2O_3 方面一定具有某些相似性。据表 5, 华南某地玄武岩与其风化形成的铝土矿在 Ga/Al_2O_3 比值上很接近。在贵州修文、团溪、湖北张家泉等地的沉积铝土矿中 Ga/Al_2O_3 与基底岩石中的非常相近, 在表生作用中较稳定的微量元素 Cr 与 Al_2O_3 的比值在这些地区的铝土矿和基底岩石中的情况也较相似, 说明这些地区铝土矿主要来源于基底岩石。广西平果、山西孝义、贵州新站等地铝土矿中 Ga/Al_2O_3 、 Cr/Al_2O_3 与基底岩石中的相差都比较大, 说明这些地区铝土矿的物质来源主要不是基底灰岩, 而可能是古陆铝硅酸盐岩石。

结 语

1. 微量元素含量在不同地区、不同基底岩石上和不同时代的铝土矿中各不相同, 即具区域性和时间性分布的特点。从南到北, 铝土矿中 Cr、V 的含量有降低的趋势, Ga 有随时代变新其含量逐渐降低的趋势 (和 Al 含量有关)。

2. 铝土矿中微量元素对其母岩具继承性和演化性。如华南由玄武岩风化形成的铝土矿具玄武岩高 Cr、Co、Sc 而低 Zr 的特点, 两者的 Zr—Cr—Ga 相对含量、 Ga/Al_2O_3 比值均很接近。沉积铝土矿中情况较复杂, 演化性较强, 物质常为多来源。贵州修文、团溪、湖北张家泉等地铝土矿主要来源于基底岩石; 广西平果、山西教义、贵州新站等地铝土矿则可能主要来自古陆铝硅酸盐岩石。又国内外学者认为在铝土矿中锆石、独居石、磷钇矿等碎屑矿物比基底岩石中的要大, 故这些铝土矿来源于古陆。

3. 铝土矿中微量元素含量变化较大, 利用它来研究物质来源时, 应结合地质背景、同位素地质、稀土元素、成因矿物学和成因矿石结构构造学等的综合分析, 只有这样才能得出较为可靠的结果。

收稿日期: 1990年7月17日

参 考 文 献

- (1) 刘英俊、曹励明、李兆麟等, 1984, 元素地球化学, 科学出版社, 6—422页。
- (2) 刘英俊, 1982, 矿床地质, 1期, 51—60页。
- (3) 刘长龄, 1985, 轻金属, 8期, 1—4页。
- (4) 刘长龄, 1988, 矿床地质, 2期, 83—91页。
- (5) 汪寿松、李康、韩秀玲等, 1983, 地质科学, 1期, 56—70页。
- (6) 范忠仁, 1989, 地质与勘探, 7期, 23—27页。
- (7) 章柏盛, 1987, 中国地质科学院矿床研究所所刊, 2期, 55—60页。
- (8) Ozlu N., 1983, Mineral deposita, No.18, p.469—470.

Geochemistry of Trace Elements in Bauxite of China

Liu Changling Qin Zhian

(Tianjin Geological Academy, MMI)

Abstract

The contents of most trace elements, especially B, Ga and Zr, in Bauxite of China, are higher than the means of that in the Crust, but those of Cu, Ba, Rb, Sc etc. are lower. Compared with other countries, the bauxite of China is obviously richer in Zr, Ga, Sr, Ba, B, Ni, Cu, Nb, poorer in Cr, V etc. The contents of more active elements (such as B, Sr, Ba, Rb) distribute in a wide range and the frequency decreases quickly with the increase of the contents. The contents of stable Zr, Cr and Ga are nearly of normal distribution.

The gibbsitic bauxite formed by weathering of basalt in south-eastern China obviously reflects the features of basalt, that is rich in Cr, Co, Sc and poor in Zr, Ni. The diasporitic bauxites formed by sedimentation in different areas also have their own features, those on Yangtzi platform rich in Ga; in southwestern Guangxi and south-eastern Yunan rich in Zr, Cr; in Kangdian axis of earth rich in V, Zr; on North China platform rich in B, Sr, Ba, Ni. From north to south the contents of V and Cr are in the tendency of increasing.

The contents of trace elements in bauxite is related to basal rocks, one of the reason is that some basal rocks are the source rocks, or the two have similar mother rocks, the other is that the movement of some elements takes place due to ground water in diagenesis and supergenesis.

The content of Ga in bauxite decreases with the time passing. C_1 and P_1 bauxite are rich in Ar, Cr and V. C_2 bauxite rich in B, Zr, Sr. The contents of trace elements in Mz bauxite are low, in Kz bauxite, Cr content is very high, and those of Zr, Co and V are high.

In different rocks, the ratios of pairs of trace elements or with the content of Al_2O_3 are different because of their different geochemical properties, sources and formations of the rocks.

According to the distribution of trace elements and their ratio in bauxite, compared with basal rock, it found that the gibbsitic bauxite in southeastern China inherited the feature of its mother rock (basal basalt) in trace elements, with the relative contents of Zr, Cr, Ga, and Ga/Al_2O_3 value; the sedimentary bauxites in Xiuwen, Tuanxi and Zhangjiaquan mainly originate from their basal rock; those in Pinguo, Xiaoyi and Xinshan mainly from Al-silicate of ancient continents.