文章编号:1000-0550(2013)06-1022-09

重庆银矿垭口铝土矿床镓地球化学特征及成矿环境研究

赵晓东¹ 李军敏¹ 陈 莉¹ 陈 阳² 贾德龙³ 李再会¹ 吕 涛¹ (1. 成都地质矿产研究所 成都 610081; 2. 重庆地质矿产研究院 重庆 404100; 3. 中国地质大学 北京 100083)

摘要通过对重庆银矿垭口铝土矿床的研究,发现该矿床中镓含量普遍超过了工业综合利用的最低指标,在含矿 岩系中均有分布,且镓和 Al₂O₃呈弱的正相关关系。通过 Sr 与 Ba 比值推断,矿床以陆相沉积为主,沉积过程中有海水 的介入;样品 Rb/K 值小于标准海洋沉积值(0.006)属半咸水海陆过渡带沉积 ~ 淡水沉积; U/Th 比值和 V/Cr 比值分 别在 0.1 ~ 0.73 和 0.5 ~ 2.04 之间,由此可以判别含矿岩系属于典型氧化环境;对 Ni/Co 比值的计算发现含矿岩系可 能在沉积过程中受到了海水的改造; Ga/Al 比值变化范围主要在 0.53 ~ 1.74,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。稀土元素球粒陨石标准化分布模式 表明, 轻稀土富集,重稀土亏损,据样品统计, åCe < 0.95 为负异常的4 个样品分布在探槽工程底部 0.95 < åCe < 1.05 为正常的样品个数为3 其余19 个为正异常,Eu 显示为负异常;总体水介质应以淡水为主、基本处于氧化环境、弱酸性 介质。因此该矿床是以陆相沉积、淡水作用为主的海陆交互环境。

关键词 镓 铝土矿床 地球化学 成矿环境 重庆

第一作者简介 赵晓东 女 1974年出生 本科 工程师 地质矿产勘查 E-mail: 95122115@163.com 通讯作者 李军敏 男 工程师 E-mail: 13913751@qq.com 中图分类号 P611.2⁺2 文献标志码 A

0 引言

金属镓是一种性能优良的电子材料,广泛用于电 子工业和通讯领域,同时镓是一种典型的分散元素, 极少形成独立矿床,约90%的金属镓来源于铝土 矿^[1-3]。

重庆市铝土矿资源丰富,截止到2011年底已探 明储量1.79×10⁸t,位居全国第六^①,是重庆市优势 矿产资源之一。有关重庆铝土矿的成因、含矿岩性、 沉积相、分布规律等方面的研究已经开展,同时也取 得了一定的成果,但总体上,以往对铝土矿及其伴生 元素评价工作较零散,研究程度较低,测试结果均为 半定量,分布特征及赋存状态、富集规律等不清,尤其 在成矿环境方面研究较少。

本次以银矿垭口铝土矿床为研究对象,通过剖面 观察、化学数据分析和统计学相关分析等手段,查明 了矿区镓的地球化学分布特征,并总结镓与铝土矿、 含矿岩系伴生其他元素的共生和伴生关系,根据各微 量、稀土元素的特征比值揭示铝土矿的成矿环境,为 进一步开展重庆地区铝土矿及其伴生有用元素的研 究做有益探索。

- 1 地质背景
- 1.1 构造与地层

渝南一黔北地区大地构造位置为上扬子地块 区^[4],处于黔西北构造带内^[5]。受燕山期和喜山期 大地构造运动影响,北东向构造发育,且多为逆断层。 银矿垭口铝土矿床于重庆市武隆区东南车盘向斜中 部,该向斜轴部走向呈北北东向,两翼倾角5°~25°, 西翼稍缓而东翼较陡。向斜轴部最新地层为三叠系 飞仙关组,两翼地层为二叠系吴家坪组、长兴组、茅口 组、栖霞组、梁山组、志留系下统韩家店组,两翼岩层 呈不对称出露,西翼出露宽达3~4 km,而东翼仅为1 ~1.5 km。

已有的研究表明^[6],本区铝土矿含矿岩系具有 穿时性特征,因此本文所涉及到的铝土矿含矿岩系不 定时代。一般而言,矿区含矿岩系呈假整合覆于中志 留统韩家店组粉砂质页岩或中石炭统黄龙组灰岩之 上,厚几米至十几米不等;铝土矿体产于含矿岩系中 上部,下部多为铁质粘土岩。矿体多呈似层状产出,

收稿日期: 2012-11-08; 收修改稿日期: 2012-12-11

①1960—1961 年,四川地质局 210 地质队的四川南川铝土矿大佛岩—灰河矿区伴生稀土分散元素初步评价报告; 2003—2004 年,重庆市 107 地质 队的重庆武隆、南川孙家山铝土矿区伴生稀有、稀散、稀土元素评价报告; 2011 年,中国地质调查局成都地质调查中心、中国地质科学院矿产综合 利用研究所重庆市地质调查院、重庆市地质矿产勘查开发局 107 地质队,重庆市大佛岩、吴家湾、申基坪铝土矿区铝土矿伴生钪、锂、镓综合评价地 质报告。

平面形态呈不规则状。银矿垭口铝土矿床地层除缺 失泥盆系和出露极少部分石炭系外,其余时代的地层 均有出露(图1)。含矿岩系(图2)的上覆地层,为中 二叠统梁山组炭质页岩、页岩和其上的栖霞组石灰 岩。含矿岩系下伏地层为中石炭统黄龙组(C₂h)或 中志留统韩家店组(S₂hj)。黄龙组为一套断续分布, 呈透镜状的灰、灰白及紫灰色的结晶灰岩,砾状、角砾 状碎裂灰岩,属浅海相碳酸盐岩建造残留体,厚几米 到十几米不等。韩家店组为一套灰、灰绿、紫灰色粉 砂质页岩,与上覆中石炭统黄龙组或含矿岩系呈假整 合接触,厚度大于100 m。含矿岩系下界与中志留统 韩家店组为过渡关系,部分地段在含矿岩系与中志留 统韩家店组之间见有上石炭统黄龙灰岩残留,呈长短 不一的透镜体产出。



图 1 银矿垭口铝土矿床地质略图^①

Fig. 1 Simplified geological map of Yinkuangyakou bauxite deposit

1.2 矿床地质特征

银矿垭口矿床位于车盘矿区南端,主要由4个槽 探工程控制,露头长约1280m,厚9.15~15.31m, 矿石以致密状铝土矿为主,豆状矿次之,主要组份为 Al₂O₃:49.71%~77.33%,SiO₂:1.94%~27.44%, 铝硅比(A/S)在1.81~39.86之间。

铝土矿主要组成矿物包括:硬水铝石和高岭石 等;次要矿物包括:软水铝石、铝凝胶、伊利石、菱铁 矿、赤铁矿、针铁矿;微量矿物包括:锐钛矿、榍石、金 红石、硝石、绿帘石、电气石、石英和方解石等,偶见长 石;此外,含硫铝土矿中含硫矿物主要为黄铁矿。

2 测试方法与结果

本次研究于在矿区探槽工程 CTC013、CTC009、



in Yinkuangyakou bauxite deposit

CTC007、CTC005 中采集样品共 26 件,由国土资源部 西南矿产资源监督检测中心完成薄片制样、样品粉碎 和常量元素测试工作,测试依据为《DZ/T0223-2001》,仪器设备为高分辨等离子质谱仪(Element2), 测试温度为 20 ± 1℃,湿度为 50%。微量、稀土元素 测试分析工作由中国科学院地球化学研究所矿床地 球化学国家重点研究室完成,所用仪器为加拿大 PerkinElmer 公司制造的四级杆型电感耦合等离子体 质谱仪(Q-ICP-MS),型号为 ELAN DRC-e。ICP-MS 以氩气(Ar)为载气,通过高频振荡器产生近7 000℃ 的等离子体,能轻易电离绝大部分元素,对绝大多数 微量元素的重复性测试相对标准偏差(Relative Standard Deviation = RSD)优于 10%,对测试结果, 从左至右保留 3 个有效数字。测试结果见表 1。

3 镓地球化学特征

3.1 镓的含量特征

由表1可以看出,仅有4件样品达到铝土矿工业 指标(Al₂O₃含量>40%,A/S比值>1.8,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》^[8]) 其余均为铝(铁) 质黏土岩或黏土岩。以镓 工业利用指标 20 μ g/g 为界^[9] 除 1 件样品低于此标 准外,其余镓含量均在 20 ~ 155 μ g/g 之间,平均 40.22 μ g/g 其中 20 ~ 45 μ g/g 区间为 21 个,占总样 数的 80.76%。镓的含量变化系数 STD = 66 ,属于不 稳定的变化,在矿体中分布不均匀。

3.2 镓与含矿岩系中主要成分的关系

 Ga 与 A12O3、SiO2、A/S、Fe2O3、TiO2含量值散点
 豆鲕状黏土岩 3

 图(表1和图 3a~e) 可以看出,Ga 与 A12O3、SiO2关
 $72.13 \mu g/g; \odot (AS g)$

 系密切 随着 A12O3的增高有升高趋势,有随着 SiO2
 32.9 $\mu g/g; \odot (AS g)$

 的增高而降低的趋势。通过 Ga 与以上主要成分的
 和关性进行计算,得出相关系数(n = 25)分别为 Ga

 A12O3: 0.325,Ga-TiO2: 0.267,Ga-Fe2O3: 0.051,Ga $32.29 \mu g/g; \odot (AS g)$

 SiO2: -0.326(本文中所有相关系数均由 SPSS 软件
 3.4 镓与含矿岩系

 计算得出 相关系数值 r 判定标准: r 正值为正相关关
 3.4 镓与含矿岩系

 SiO3 < | r | <0.5,弱相关关系; 0.5 < | r | <0.8, p</td>
 与以上三种元素相关

 等相关关系; | r | ≥0.8 强相关关系)。因此,Ga 与
 E相关关系,Ga-Cr: G

 A12O3,2间呈弱的正相关关系,Ga 与 SiO2之间呈弱的
 0.913 强的正相关关

负相关关系 Ga 与 Fe_2O_3 之间无相关关系。

3.3 不同岩石类型中镓含量及变化关系

含矿岩系主要由铝土矿、豆鲕状黏土岩、含铁质 黏土岩、黏土岩四种类型组成,Ga的含量及变化情况 如下:

铝土矿4件, Ga 40.5~62.1 μg/g, 平均 55.55 μg/g; 变化系数 19 均匀分布。

豆鲕状黏土岩 3 件, Ga 24.4~155 μg/g,平均 72.13 μg/g;变化系数100 极不均匀分布。

含铁质黏土岩 8 件, Ga 20~39.9 μg/g, 平均 32.9 μg/g; 变化系数 20 均匀分布。

黏土岩 10 件, Ga 16.1 ~ 43.8 μg/g, 平均 32.23 μg/g。变化系数 32 不均匀分布。

3.4 镓与含矿岩系中部分伴生元素的关系

铝土矿中伴生元素 Zr 含量 14.9~1 370 μg/g, Cr 含量 46.2~713 μg/g, V 含量 85.4~955 μg/g; Ga 与以上三种元素相关系数分别为: Ga-Zr: 0.481,弱的 正相关关系,Ga-Cr: 0.852,强的正相关关系,Ga-V: 0.913,强的正相关关系。相关性计算见表 3。

 Table 1
 Analysis result of major elements and associated elements in Yinkuangyakou bauxite deposit

	-			-									-			
样号	样品名称	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO ₂	A/S	Ga	Zr	Cr	V	Ni	Rb	Co	U	Th	
CTC013-2HF	黏土岩	37.32	31.52	8.78	1.34	0.84	37.40	308.00	225.00	191.00	176.00	94.50	90.40	3.98	29.30	
CTC013-3HF	鲕状铁质黏土岩	23.94	24.13	14.54	0.80	1.01	32.80	209.00	134.00	151.00	227.00	17.90	125.00	2.97	19.40	
CTC013-4HF	黏土岩	41.65	36.50	3.99	1.72	0.88	41.80	465.00	221.00	182.00	150.00	3.44	24.90	3.41	33.60	
CTC013-5HF	含鲕铁质黏土岩	28.96	25.54	28.25	1.02	0.88	33.60	230.00	161.00	232.00	142.00	14.50	59.30	5.91	25.90	
CTC013-6HF	铝土质黏土岩	43.34	37.92	2.40	1.56	0.87	37.10	455.00	218.00	113.00	78.60	3.75	5.65	4.19	28.00	
CTC013-7HF	黏土岩	44.28	38.51	0.51	1.31	0.87	20.60	285.00	100.00	160.00	132.00	15.30	8.94	13.60	30.40	
CTC013-8HF	黏土岩	43.41	37.67	0.62	3.62	0.87	35.00	1310.00	250.00	386.00	40.80	10.20	2.70	12.70	38.30	
CTC009-2HF	铁质黏土岩	22.89	23.74	11.54	0.63	1.04	27.30	153.00	173.00	201.00	261.00	5.50	185.00	6.57	15.20	
CTC009-3HF	黏土岩	43.28	38.17	0.85	1.66	0.88	20.20	389.00	165.00	292.00	89.70	7.99	6.72	7.13	16.80	
CTC009-4HF	豆鲕状黏土岩	41.82	40.75	0.48	1.81	0.97	24.40	377.00	131.00	122.00	78.00	4.26	4.40	8.20	15.10	
CTC009-5HF	豆状铝土矿	1.94	77.33	0.45	5.12	39.86	62.10	1370.00	400.00	515.00	170.00	4.00	0.596	31.50	43.20	
CTC009-6HF	砾屑黏土岩	30.18	49.99	0.88	2.42	1.66	37.00	600.00	279.00	361.00	258.00	10.30	1.59	10.80	46.20	
CTC009-7HF	豆状铝土矿	23.50	53.98	3.44	1.53	2.30	63.50	470.00	358.00	411.00	188.00	17.80	0.961	5.83	38.20	
CTC009-8HF	黏土岩	41.82	38.40	1.70	1.01	0.92	27.50	233.00	140.00	156.00	87.70	33.40	4.46	6.23	22.60	
CTC007-2HF	铁质黏土岩	36.85	33.42	11.83	1.53	0.91	35.10	402.00	300.00	296.00	130.00	46.20	25.80	7.22	45.10	
CTC007-4HF	铁质黏土岩	43.88	39.94	1.66	0.05	0.91	39.90	14.90	46.20	231.00	45.20	4.61	9.93	0.55	1.01	
CTC007-5HF	铝土矿	27.44	49.71	3.77	2.40	1.81	56.10	807.00	318.00	376.00	117.00	10.70	17.00	10.2	53.90	
CTC007-6HF	铝土矿	11.80	69.12	0.80	1.77	5.86	40.50	602.00	147.00	300.00	14.30	8.14	1.23	9.18	42.60	
CTC007-7HF	黏土岩	39.00	35.48	6.38	1.78	0.91	42.80	419.00	229.00	291.00	189.00	17.70	32.10	9.08	34.70	
CTC005-1HF	粉砂质页岩	64.87	16.57	4.98	0.76	0.26	21.70	200.00	93.60	119.00	46.20	180.00	15.30	2.56	17.30	
CTC005-2HF	黏土岩	70.21	11.76	6.18	0.53	0.17	16.10	135.00	73.80	85.40	51.70	101.00	16.70	2.34	12.50	
CTC005-3HF	铁质黏土岩	40.28	32.80	6.47	1.73	0.81	20.00	417.00	347.00	174.00	51.80	200.00	24.30	4.72	36.50	
CTC005-4HF	铁质黏土岩	22.31	22.14	12.98	0.92	0.99	38.50	218.00	184.00	315.00	153.00	1.81	116.00	4.26	18.90	
CTC005-5HF	铁质黏土岩	22.21	24.13	10.77	1.24	1.09	36.00	307.00	257.00	323.00	110.00	5.36	69.20	11.4	44.50	
CTC005-8HF	黏土岩	43.06	39.70	0.68	1.98	0.92	43.80	465.00	231.00	336.00	88.30	8.26	6.15	7.24	32.90	
CTC005-9HF	豆鲕状黏土岩	32.59	39.40	9.41	1.83	1.21	155.00	910.00	713.00	955.00	19.70	79.60	1.48	14.4	102.00	

备注: SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、TiO₂单位为% ${\it Ga}$ 、Zr、Cr、 V、Ni 、Rb、 Co、Th、U 单位为 $\mu g/g$



图 3 镓与含矿岩系中部分元素离散图(横坐标为 Ga(μg/g)) m(Ga: µg/g) 2 1. Fi C 1

1g. 3	Ga to	o ore-bearing	series	some	content	scatter	diagram(Ga:	μg/	g
-------	-------	---------------	--------	------	---------	---------	----------	-----	-----	---

	农4 伸上儿条奴括(半世为 略/8)																			
						Tał	ole 2	Data	of R	EE (u	nit: µ	g/g)								
_	样品编号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	\sum REE	LR/HR	δCe	δEu	_
	CTC013-2HF	205.00	308.00	42.60	128.00	11.30	1.48	9.73	1.71	10.10	2.31	7.49	1.13	7.54	1.16	737.55	16.92	0.79	0.43	
	CTC013-3HF	83.60	190.00	17.80	63.30	11.90	1.66	10.64	1.59	8.15	1.62	5.03	0.73	4.99	0.76	401.76	10.99	1.19	0.45	
	CTC013-4HF	11.60	25.00	2.99	11.10	3.14	0.54	4.02	0.95	6.47	1.43	4.72	0.75	5.31	0.77	78.78	2.23	1.02	0.47	
	CTC013-5HF	42.80	157.00	22.80	95.40	25.20	4.06	19.77	3.44	18.30	3.54	10.80	1.62	10.90	1.65	417.28	4.96	1.21	0.56	
	CTC013-6HF	10.60	53.30	1.98	5.62	1.14	0.21	1.55	0.32	2.14	0.46	1.51	0.25	1.85	0.27	81.19	8.73	2.80	0.48	
	CTC013-7HF	88.00	1070.00	34.50	123.00	22.00	3.44	15.77	1.31	3.34	0.47	1.43	0.16	1.27	0.19	1364.88	56.02	4.67	0.57	
	CTC013-8HF	5.53	21.60	1.43	5.15	1.51	0.38	2.41	0.57	4.13	0.93	2.98	0.46	3.35	0.49	50.92	2.32	1.85	0.60	
	CTC009-2HF	222.00	625.00	34.60	102.00	23.30	4.11	15.30	2.47	12.10	2.05	6.72	1.15	8.35	1.19	1060.34	20.49	1.72	0.67	
	CTC009-3HF	20.30	77.20	4.86	14.20	1.92	0.35	1.76	0.29	1.74	0.39	1.43	0.23	1.70	0.25	126.61	15.27	1.87	0.59	
	CTC009-4HF	18.70	36.20	3.64	11.10	1.97	0.70	1.88	0.35	2.13	0.48	1.47	0.23	1.72	0.24	80.78	8.51	1.06	1.07	
	CTC009-5HF	8.14	27.70	2.27	8.18	2.04	0.72	2.33	0.53	3.71	0.79	2.46	0.39	2.77	0.38	62.40	3.67	1.55	1.01	
	CTC009-6HF	24.40	51.90	4.01	13.80	3.94	1.33	4.16	0.74	4.75	0.96	2.85	0.44	3.01	0.43	116.70	5.74	1.26	1.01	
	CTC009-7HF	4.92	16.70	2.30	9.79	2.90	0.58	2.86	0.70	4.75	1.00	2.99	0.46	3.14	0.45	53.53	2.28	1.19	0.62	
	CTC009-8HF	75.50	157.00	18.10	66.50	11.00	1.60	6.49	1.18	6.79	1.37	4.21	0.63	4.14	0.57	355.07	12.99	1.02	0.58	
	CTC007-2HF	101.00	111.00	27.20	112.00	25.00	4.70	19.54	3.07	15.10	2.83	8.07	1.14	7.32	1.08	439.04	6.55	0.51	0.65	
	CTC007-4HF	1.08	4.93	0.23	0.81	0.16	0.04	0.19	0.05	0.385	0.09	0.29	0.05	0.35	0.06	8.72	4.97	2.37	0.79	
	CTC007-5HF	21.40	60.10	6.04	21.30	4.53	1.54	7.03	1.67	11.50	2.58	7.87	1.11	7.30	1.06	155.03	2.86	1.27	0.84	
	CTC007-6HF	38.20	131.00	19.40	89.20	28.10	6.28	17.98	2.26	10.70	2.14	6.45	0.86	5.64	0.79	359.00	6.67	1.16	0.86	
	CTC007-7HF	14.90	49.70	4.15	13.10	2.49	0.41	2.85	0.69	4.75	1.09	3.49	0.56	4.03	0.61	102.82	4.69	1.52	0.48	
	CTC005-IHF	46.30	74.00	9.43	33.00	5.42	1.07	4.58	0.75	4.33	0.93	2.83	0.42	2.74	0.41	186.20	9.96	0.85	0.66	
	CTC005-2HF	35.40	58.20	8.41	33.10	7.00	1.78	6.73	0.97	4.74	0.96	2.69	0.38	2.45	0.36	163.15	7.47	0.81	0.80	
	CTC005-3HF	37.20	164.00	8.51	34.00	7.93	0.94	6.74	1.24	8.00	1.82	6.10	0.98	6.99	1.09	285.53	7.67	2.22	0.39	
	CTC005-4HF	48.80	180.00	11.8	46.90	14.00	2.41	16.91	3.18	19.50	4.15	11.60	1.60	9.42	1.33	371.60	4.49	1.81	0.48	
	CTC005-5HF	50.50	272.00	9.14	33.10	6.63	1.33	8.84	1.23	7.23	1.62	5.19	0.83	5.66	0.83	404.13	11.86	3.05	0.53	
	CTC005-8HF	27.30	136.00	6.28	16.70	2.51	1.13	3.11	0.40	2.14	0.46	1.52	0.23	1.75	0.25	199.77	19.28	2.50	1.24	
	CTC005-9HF	45.50	118.00	16.60	95.10	29.00	4.46	11.80	1.44	6.91	1.45	4.50	0.65	4.47	0.65	340.54	9.68	1.03	0.74	

/ a) ىد جر

注: 样品名称及岩性与表 1 相同 $\delta Ce = Ce_N / (La \times Pr)_N \delta Eu = Eu_N / (Sm_N \times Gd_N)^{0.5} N$ 表示球粒陨石标准化^[7]。

	Table 3 Relationship of Chemical compositions in ore – bearing series														
 元素	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	A/S	Ga	Zr	Cr	V	Ni	Rb	Со	U	Th		
SiO2	-0.598 **	-0.178	-0.420*	-0.544 **	-0.327	-0.387	-0.376	-0.430*	-0.419*	0.482^{*}	-0.283	-0.542 **	-0.339		
Al2O3		-0.525 **	0.694 **	0.643 **	0.325	0.647 **	0.351	0.417^{*}	-0.005	-0.372	-0.503 **	0.649 **	0.370		
Fe2O3			-0.379	-0.200	0.051	-0.337	0.036	-0.006	0.283	0.085	0.621 **	-0.243	0.009		
TiO2				0.723 **	0.267	0.936**	0.496^{*}	0.459^{*}	0.037	-0.194	-0.397*	0.842 **	0.452*		
A/S					0.191	0.594 **	0.272	0.300	0.132	-0.152	-0.160	0.811 **	0.150		
Ga						0.481*	0.852**	0.913**	-0.126	-0.051	-0.181	0.381	0.825 **		
Zr							0.631**	0.637 **	-0.118	-0.155	-0.409*	0.785 **	0.623 **		
Cr								0.870**	-0.020	0.119	-0.189	0.506 **	0.905 **		
V									-0.094	-0.117	-0.215	0.569 **	0.842 **		
Ni										-0.339	0.572**	0.087	-0.118		
Rb											-0.073	-0.252	0.058		
Co												-0.262	-0.282		
U													0 506 **		

表3 含矿岩系中部分元素相关系数

N=25,**. 在 0.01 水平(双侧) 上显著相关,*. 在 0.05 水平(双侧) 上显著相关。



3.5 镓与稀土总量的关系

矿区稀土元素总量在铝土矿、豆鲕状黏土岩、黏 土岩、铁质黏土岩中依次升高,铁质黏土岩中平均值 最高,为1125.64 μ g/g;在上述四种类型中 Ga 与 Σ REE相关系数分别为:0.99,-0.99,-0.32, -0.29 相关关系比较复杂,总体上来看(图4) Σ REE 与 Ga 之间关系规律性不强。

4 讨论

鉴于镓在自然界中独立矿物的稀缺性,开展铝土 矿中镓地球化学行为研究具有重要意义,铝土矿中微 量元素的特征能够很好的推断成矿环境,同时稀土元 素分析数据为岩石、矿床的形成条件提供了大量地球 化学信息,稀土元素的分布特点可以很好的说明矿床 的形成、经历陆相和海相的过程,利用有关图解可以 将稀土元素地球化学关系明显的展现出来。上述研 究表明:

(1) 含矿岩系中普遍含 Ga,以 Ga 工业利用指标
 20 μg/g 为界 除1件样品低于此标准外 其余 25 个

样品中 Ga 含量均大于 20 μg/g 在鲕状黏土岩中平均 含量最高,达到 72.13 μg/g 但其高低分布极不均匀; 在铝土矿以及铁质黏土岩中含量变化小,分布均匀。 此外,伴生在含矿岩系中的稀土元素也有较高富集, 在综合开发利用 Ga 的同时加强对稀土元素的综合利 用,对提升车盘铝土矿床的潜在经济价值具有重要 意义。

(2) Ga 含量与 A1₂O₃含量关系密切。对 26 个样 品中 Ga 与 A1₂O₃ 相关性进行计算得出相关系数 0.325 ,二者为弱的正相关关系 ,Ga 的含量受到铝含量 的制约 ,说明在铝土矿形成的过程中 ,镓元素紧密的 与 A1₂O₃相伴随。Ga 是典型的分散元素 ,具亲氧、亲 硫性 ,与 A1 在原子体积、电子构型、电负性、电价、电 离势、原子和离子半径等方面非常相似^{10]} ,所以 Ga 与 A1 的地球化学参数相近 ,二者之间存在着最大程 度类质同象的可能性^[11,12] ,同时尽管 Ga 与 Fe 的地球 化学参数也非常相近 ,但是通过测试数据计算 ,Ga 与 Fe₂O₃中相关系数为: 0.051 ,Ga 与 Fe 无明显的依附关 系 ,因此 Ga 追随 A1₂O₃的可能性远远高于 Fe₂O₃ ,其 主要以类质同象置换 A1 或以吸附状态存在于铝的化 合物中^[3,12]。

(3) 矿区铝土矿铝矿物以硬水铝石为主,Ga、Zr、 Cr、V 是铝土矿中含量较高且较稳定的元素,Ga 与 Zr、 Cr、V 关系密切,Ga、Zr、Cr、V 有着相似的分布特征。 银矿垭口铝土矿床 26 个样品总体相关系数分别为: Ga-Zr:0.49,Ga-Cr:0.816,Ga-V:0.904,Ga-Cr 与 Ga-V 显示非常强的相关性,说明 Ga 可能也赋存于含 Zr、 Cr、V的矿物中^[13] 黔北务一正一道地区铝土矿发现

		Table 4 Indicator trace elements content ratio in ore-dearing series												
样品编号	Sr(μg/g)	Sr/Ba	Ga(μg/g)	V(μg/g)	Ga/Al	V/Cr	Ni/Co	Rb(μg/g)	Rb/K	U/Th				
CTC013-2HF	214.00	0.41	37.40	191.00	1.19	0.85	1.95	94.50	35.93	0.14				
CTC013-3HF	82.50	0.36	32.80	151.00	1.36	1.13	1.82	17.90	39.22	0.15				
CTC013-4HF	38.20	0.26	41.80	182.00	1.15	0.82	6.02	3.44	34.55	0.10				
CTC013-5HF	32.30	0.25	33.60	232.00	1.32	1.44	2.39	14.50	39.71	0.23				
CTC013-6HF	23.20	1.50	37.10	113.00	0.98	0.52	13.91	3.75	37.66	0.15				
CTC013-7HF	39.70	0.94	20.60	160.00	0.53	1.60	14.77	15.30	36.88	0.45				
CTC013-8HF	22.40	0.69	35.00	386.00	0.93	1.54	15.11	10.20	42.39	0.33				
CTC009-2HF	46.30	0.58	27.30	201.00	1.15	1.16	1.41	5.50	33.14	0.43				
CTC009-3HF	72.10	3.43	20.20	292.00	0.53	1.77	13.35	7.99	43.77	0.42				
CTC009-4HF	51.20	2.72	24.40	122.00	0.60	0.93	17.73	4.26	42.78	0.54				
CTC009-5HF	66.70	4.45	62.10	515.00	0.80	1.29	285.23	4.00	32.14	0.73				
CTC009-6HF	333.00	4.14	37.00	361.00	0.74	1.29	162.26	10.30	37.61	0.23				
CTC009-7HF	83.90	0.20	63.50	411.00	1.18	1.15	195.63	17.80	41.25	0.15				
CTC009-8HF	198.00	1.16	27.50	156.00	0.72	1.11	19.66	33.40	41.07	0.28				
CTC007-2HF	67.50	0.23	35.10	296	1.05	0.99	5.04	46.2	35.02	0.16				
CTC007-4HF	8.94	0.42	39.90	231.00	1.00	5.00	4.55	4.61	34.35	0.55				
CTC007-5HF	79.60	1.05	56.10	376.00	1.13	1.18	6.88	10.70	17.36	0.19				
CTC007-6HF	627.00	9.68	40.50	300.00	0.59	2.04	11.63	8.14	40.87	0.22				
CTC007-7HF	39.00	0.67	42.80	291.00	1.21	1.27	5.89	17.70	46.37	0.26				
CTC005-1 HF	67.60	0.15	21.70	119.00	1.31	1.27	3.02	180.00	52.40	0.15				
CTC005-2HF	45.70	0.14	16.10	85.40	1.37	1.16	3.10	101.00	52.92	0.19				
CTC005-3HF	115.00	0.10	20.00	174.00	0.61	0.50	2.13	200.00	39.64	0.13				
CTC005-4HF	19.80	0.29	38.50	315.00	1.74	1.71	1.32	1.81	35.18	0.23				
CTC005-5HF	28.00	0.65	36.00	323.00	1.49	1.26	1.59	5.36	35.89	0.26				
CTC005-8HF	85.70	2.92	43.80	336.00	1.10	1.45	14.36	8.26	0.00	0.22				
CTC005-9HF	571.00	1.61	155.00	955.00	3.93	1.34	13.31	79.6	43.02	0.14				

表4 含矿岩系指示性微量元素对含量比值

 Table 4
 Indicator trace elements content ratio in ore-bearing series

注: 样品名称及岩性与表1相同

Ga 赋存于金红石和锆石中^[3]。但是本矿区 Ga 以何 种方式赋存于 Zr、Cr、V 的矿物中尚有待于进一步 研究。

(4) 微量元素值常常用作划分沉积环境的参数, 元素值及其元素对比值见表 1、表 2。银矿垭口矿床 中 V 元素含量大于 110 μg/g,陆相沉积明显^[14]; Ba 与 Sr 的比值也可用来划分沉积相^[14],普遍认为 Sr/Ba <1为陆相沉积 Sr/Ba >1 为海相沉积 ,16 个样 品 Sr/Ba < 1 为陆相沉积,10 个样品 Sr/Ba 在1.05~ 9.68, 说明了以陆相沉积为主, 成矿过程中有海水的 介入,如图 5 所示;由于 Rb/K 比值随沉积时水的盐 度而变化,所以可用来作为指示含盐度的标志,判别 标准:海洋咸水沉积区 0.006,半咸水海陆过渡带沉 积区 0.006 4~0.003 8^[14] ,26 个样品 Rb/K 值全部 小于海洋沉积 0.006 属半咸水海陆过渡带沉积一淡 水沉积。本矿区中 Ga 富集程度超过了其工业综合 利用的最低指标,作为确定海相指示剂^[13]的镓又一 次证明了以陆相沉积为主 成矿过程中海水的介入造 成了镓在不同层位中含量的不同。

微量元素对氧化与还原环境的反应^[15]。全部样 品 U/Th <0.75,推断为氧化环境,从 V/Cr 值来看,属 于典型氧化环境(V/Cr <2)区的样品有 24 个,其它 两个样品处于氧化与还原过渡区;通过对 Ni 与 Co 比 值的计算,属于典型氧化环境(Ni/Co <5)仅 11 个样 品,其余 15 个样品处于亚氧化或还原环境区内,这一 现象的出现可能意味着含矿岩系在沉积过程中受到 了海水的影响,值得关注的是,本次取样的四个探矿 工程中达到铝土矿工业品位的样品以及 Ga 含量高 的样品 Ni/Co 值相对较高,Ni/Co 值最高的样品,恰 恰是铝土矿品位最高的,那么非氧化环境有利于铝土 矿的形成、有利于 Ga 的富集是否成立还有待进一步 研究确认。

据研究^[16],Ga/Al 用来指示铝土矿(黏土岩)形 成过程中介质酸碱度变化 本次所取样品 Ga/Al 变化 范围主要在 0.53~1.74(除去一个高值 3.93),表明 成矿介质酸碱度的变化幅度较小,Ga 含量较稳定,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,同时暗示了这可能是所



图 5 含矿岩系 Ba-Sr 图解

Fig. 5 Graph of Ba-Sr in ore-bearing series





取含矿岩系的 26 个样品中仅有 4 个为铝土矿的原因 之一。

(5)稀土元素对介质条件及沉积环境的判别。 银矿垭口矿床稀土元素含量及∑REE含量的变化幅 度较大(表2),但大多数超过统计的地球稀土元素的 丰度值^[17]。铈具有最不稳定的4f亚层结构,Ce³⁺给 出一个4f电子而成为Ce⁴⁺,尤其在海水的Eh、pH范 围内,Ce³⁺更容易转变为Ce⁴⁺而水解,故海水中明显 贫Ce,Ce负异常的存在是海相环境特点一个指标, 从外海、开阔海域向边缘海、浅海区、被陆地封闭的海 中,Ce亏损严重到Ce浓度基本正常转变,到陆地区 基本上呈现为正异常^[18]。采用球粒陨石标准化一原 子序数图解法做出含矿岩系稀土元素分布模式(图 6)稀土元素分布曲线为向右倾斜曲线,且LREE/ HREE 均大于 2 ,属轻稀土富集和重稀土亏损型 ,统 计结果表明 δ Ce > 1.05 的正异常样品为 19 个 0.95< δ Ce < 1.05 正常的样品个数为 3 个 δ Ce < 0.95 负 异常的 4 个样品分布在探槽工程底部 ,据野外地质观 察以及岩性描述记录 ,出现这种现象主要和源岩有 关 ,由于稀土在地质体中 ,一经存在便很少受地质作 用的影响^[19] ,因此可以推断沉积物质是具海相沉积 特征的 ,从而导致这 4 个样品显示明显的海相沉积特 征。由前述判断 ,总体水介质应以淡水为主 ,由于 Ce⁴⁺只有在非碱性条件下易于溶解在原地停留 ,因此 推断当时为弱酸性环境; Ce 氧化成四价状态有利于 Ce 与其它稀土元素的分离^[20] ,大多数样品表现出 Ce 含量正常或正异常说明基本处于氧化环境。含矿岩 系中 Σ REE 高 ,由于氧化条件下 ,Eu³⁺ /Eu²⁺高 ,Eu³⁺ 容易形成稳定的配合物,Eu²⁺只能以离子状态稳定 于水体中,造成大多数样品中存在 Eu 负异常和 ∑REE高 因此成矿应以氧化环境为主^[21]。

5 结论

(1) 含矿岩系中 Ga 与稀土元素均有较高富集, 在综合开发利用 Ga 的同时加强对稀土元素的综合 利用,对提升车盘铝土矿床的潜在经济价值具有重要 意义。

(2) 通过对 Ga 与 A1₂O₃、Fe₂O₃、Zr、Cr、V 相关
 性进行计算, Ga 与 A1₂O₃呈正相关关系, Ga-Zr、Ga-Cr、Ga-V 显示强的正相关性。

(3) 矿床中微量元素 V 含量大于 110 μg/g,16 个样品 Sr/Ba < 1 为陆相沉积,10 个样品 Sr/Ba 在 1.05 ~9.68 ,Ga 含量普遍超过了 20 μg/g,具明显的陆 相沉积特征;26 个样品 Rb/K 值全部小于海洋沉积 0.006 ,说明在陆相为主的成矿过程中有海水的介入。

(4) 从微量元素及稀土元素对氧化与还原环境的反应发现,全部样品U/Th<0.75,V/Cr<2的样品有24个,Ni/Co<5的样品有11个样品,其余15个样品处于亚氧化或还原环境区内稀土元素含量大多数超过统计的地球稀土元素的丰度值样品表现出Ce含量正常或正异常、Eu负异常,总体显示成矿应以氧化环境为主。</p>

(5)本次所取样品 Ga/Al 幅度较小仅为 0.53~ 1.74(除去一个高值 3.93),表明成矿介质酸碱度的 变化幅度较小,同时含矿岩系矿物组合中含黄铁矿、 高岭石等矿物,因此推断介质为酸性的可能性较大。

综上所述,银矿垭口矿床镓与 A1₂O₃关系密切, 其含量已达到铝土矿工业综合利用的指标;通过对微 量元素与稀土元素测试数据的分析,该矿床主要是在 酸性或弱酸性介质条件下的氧化条件中成矿,总体为 陆相沉积、淡水作用为主的海陆交互环境。

致谢 本文是"渝东地区地质构造演化及铁铝 基地研究"和"重庆市大佛岩、吴家湾、申基坪铝土矿 区铝土矿伴生钪、锂、镓综合评价"的成果,野外取样 工作中得到重庆市地调院、重庆市地勘局107 地质队 的帮助;由国土资源部西南矿产资源监督检测中心完 成薄片制样、样品粉碎和常量元素测试工作;微量、稀 土元素测试分析工作由中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学国家重点研究室完成;成都地质矿产研 究所高原室沈敢富研究员、尹福光研究员、朱同兴研 究员提出宝贵意见,在此一并表示感谢,并对评审专

家的细心修改表示感谢和敬意。

参考文献(References)

- 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,2001,37:9-42 [Tang Yanjie, Jia Jianye, Liu Jianchao. Preliminary study on occurrence state of gallium in Dujiagou bauxite deposits and its controlling factors in the western areas of Henan province [J]. Geology and Prospecting 2001,37:9-42]
- 2 杨中华 孙思磊 孟建寅. 山西铝土矿分散元素镓富集特征[J]. 资源与产业 2011 ,13(6):106-109 [Yang Zhonghua, Sun Silei, Meng Jianyin. Enrichment features of gallium in shanxi's bauxite deposits [J]. Resources & Industries ,2011 ,13(6):106-109]
- 3 鲁方康,黄智龙,金中国,等. 黔北务一正一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[Lu Fangkang, Huang Zhilong, Jin Zhongguo, et al. A primary study on the content features and occurrence states of gallium in bauxite from the Wuchuan-Zhengan-Daozhen area, Northern Guizhou province, China [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2009, 29(3):373-379]
- 4 潘桂堂,肖庆辉,陆松年,等.中国大地构造单元划分[J].中国地质 2009 36(1):1-28 [Pan Guitang, Xiao Qinghui, Lu Songnian, et al. Subdivision of tectonic units in China [J]. Geology in China, 2009 36(1):1-28]
- 5 万桂梅,汤良杰,郭彤楼,等. 黔中隆起及邻区分带性变形特征 [J]. 地质学报 2008 82(3):317 [Wan Guimei, Tang Liangjie, Guo Tonglou, et al. Zonation of Qianzhong(Central Guizhou) uplift and its adjacent areas [J]. Acta Geologica Sinica 2008 82(3):317]
- 6 李军敏,尹福光,陈阳,等. 渝南大佛岩矿区铝土岩系炭质页岩孢 粉组合特征及其意义[J]. 古生物学报 2012 51(4):508-517 [Li Junmin, Yin Fuguang, Chen Yang, et al. Characteristics and significance of spore-polen assemblage in carbonaceous shale in bauxite deposit of the Dafoyan area, Southern Chongqing[J]. Acta Palaeontologica Sinica, 2012 51(4):508-517]
- 7 Sun S S , McDonough W F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes [C] // Saunders A D , Norry M J , eds. Magmatism in the Ocean Basins. Geol Soc Spec Publ ,1989 42:313-345
- 8 全国矿产储量委员会. 矿产工业要求参考手册[M]. 北京: 地质出版社,1987:55 [National Commission of Mineral Reserves. Reference Manual of Mineral Industry Requirements [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1987:55]
- 9 《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 [National Commission of Multipurpose Utilization of Mineral Resources. Reference Manual of Multipurpose Utilization of Mineral Resources [M]. Beijing: Science Press 2000: 185-186]
- 10 刘英俊. 某地铝土矿中镓的地球化学特征[J]. 南京大学学报:地 质学,1963,3(1):93-00[Liu Yingjun. Analysis on gallium geochemical characteristics in somewhere[J]. Journal of Nanjing University: Natural Sciences, 1963,3(1):93-00]
- 11 叶霖 潘自平 程曾涛. 贵州修文小山坝铝土矿中镓等伴生元素

分布规律研究[J]. 矿物学报 2008 28(2):105-111 [Ye Lin, Pan Ziping, Cheng Zengtao. The regularities of distribution of associated elements in Xiaoshanba bauxite deposit, GuiZhou[J]. Acta Mineral-ogica Sinica, 2008 28(2):105-111]

- 12 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 [Tang Yanjie, Lin Jianchao, Jia Jianye. Study on occurrence state of galliun in the bauxite deposits of western Henan province[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2002, 24(4):1-5]
- 13 刘英俊. 元素地球化学[M]. 北京:科学出版社,2000:378-386 [Liu Yingjun. Element Geochemistry[M]. Beijing: Science Press, 1984:378-386]
- 14 刘宝珺. 沉积岩石学[M]. 北京: 地质出版社,1980:406 [Liu Baojun. Sedimentary Petrology [M]. Beijing: Geological Publishing House,1980:406]
- 15 腾格尔,刘文汇,徐永昌,等. 缺氧环境及地球化学判识标志的探 讨——以鄂尔多斯盆地为例[J]. 沉积学报,2004,22(2):365-372 [Tenger, Liu Wenhui, Xu Yongchang, et al. The discussion on anoxic environments and its geochemical identifying indices [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2004,22(2):365-372]
- 16 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 [Liu Yingjun. Geochemical features of galli-um in bauxite in china [J]. Geological Review, 1965, 23(1):42-49]
- 17 黎彤 ,袁怀雨. 大洋岩石圈和大陆岩石圈的元素丰度[J]. 地球化

学 2011 40(1): 3-4 [Li Tong , Yuan Huaiyu. Element abundance in the oceanic and the continental lithospheres [J]. Geochimica , 2011 , 40(1): 3-4]

- 18 李军 桑树勋 林会喜,等. 渤海湾盆地石炭二叠系稀土元素特征 及其地质意义[J]. 沉积学报 2007 25(4):589-596[Li Jun, Sang Shuxun, Lin Huixi, et al. REE characteristics and its geological significance of the Permo-Carboniferous in Bohaiwan Basin [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2007 25(4): 589-596]
- 19 张培善、陶克捷、杨主明、等. 中国稀土矿物学[M]. 北京:科学出版社,1998:4[Zhang Peishan, Tao Kejie, Yang Zhuming, et al. Mineralogy of Rare Earths in China [M]. Beijing: Science Press, 1998:4]
- 20 王中刚,于学元,赵振华,等.稀土元素地球化学[M].北京:科学 出版社,1989:258-273 [Wang Zhonggang, Yu Xueyuan, Zhao Zhenhua, et al. Rare Earth Element Geochemistry [M]. Beijing: Science Press, 1989: 258-273]
- 21 陈衍景,邓健胡桂兴.环境对沉积物微量元素含量和分配型式的制约[J]. 地质地球化学,1996,(3):97-105 [Chen Yanjing, Deng Jian, Hu Guixing. The control over of the environments on content and distribution types of trace element in sediments [J]. Geology-Geochemistry, 1996,(3):97-105]
- 22 重庆地质矿产研究院. 重庆市矿产资源潜力评价铝土矿资源潜 力评价成果报告[R]. 重庆: 2010 [Chongqing Institute of Geology and Mineral Resources. The potential evaluation report of Chongqing mineral resource potential assessment bauxite [R]. Chongqing: 2010]

Analysis on Gallium Geochemical Characteristics and Ore-forming Environment of Bauxite Mine in Yinkuangyakou of Chongqing

ZHAO Xiao-dong¹ LI Jun-min¹ CHEN Li¹ CHEN Yang²

JIA De-long³ LI Zai-hui¹ LYU Tao¹

(1. Chengdu Institute of Geology and Mineral Resources , Chengdu 610081;

2. Chongqing Institute of Geology and Mineral Resources, Chongqing 400042; 3. China University of Geosciences, Beijing 100083)

Abstract: Research on the Chongqing Yinkuangyakou bauxite deposit revealed that gallium is generally more than the lowest indicators of comprehensive utilization of industrial gallium content of the bauxite deposits in the ore-bearing series are distributed , and gallium to Al_2O_3 weakly positive correlation. Sr/Ba ratio inferred continental sedimentation is main; the result which the sample Rb/K value is less than the standard marine sedimentary 0.006 reflected brack-ish transitional zone deposition to freshwater deposition; U/Th ratio range 0.1 to 0.73 and V/Cr ratio from 0.5 to 2.04, which can distinguish ore-bearing rock series are typical oxidizing environment; Seawater may influence ore-bearing rock series during deposition by the calculation of the ratio of Ni/Co found; Ga/Al ratio varied from 0.53 to 1.74, the mineralization medium pH changed magnitude smaller; containing pyrite from the ore-bearing rock mineral assemblage , kaolinite and other minerals can be inferred that the medium is acidic likely. Chondrite-normalized distribution patterns shows LREE enrichment and HREE losses , $\delta Ce < 0.95$ (four samples) is negative anomalies ,0.95 < $\delta Ce < 1.05$ for normal samples 3 ,19 positive anomalies ,Eu shows negative anomalies; the overall aqueous media should mainly freshwater basic in oxidizing and acidic environment. The deposit is a continental deposit with the main freshwater to paralic environment.

Key words: gallium; bauxite deposit; geochemistry; Ore-forming environment; Chongqing