

河南申家沟铝土矿化学元素分布及特征研究

涂恩照

(河南省有色金属地质矿产局第四地质大队, 郑州 450016)

摘要 申家沟铝土矿位于河南省嵩箕铝(粘)土矿成矿区内。通过对申家沟铝土矿层典型剖面样品进行全岩测试分析,对各个单元层样品的常量、微量、稀土元素的地球化学特征进行研究,认为申家沟铝土矿具有低铝、高硅、含铁的特点,含铝岩层中轻稀土元素相对富集,申家沟铝土矿成矿物质来源为本溪组底板碳酸盐岩。

关键词 申家沟 铝土矿 地球化学特征 河南

中图分类号:P618.45 **文献标识码**:A **文章编号**:1674-7801(2018)01-0062-08

申家沟铝土矿区位于登封市告成镇申家沟村,地理坐标:东经 $113^{\circ}09'36'' \sim 113^{\circ}13'20''$,北纬 $34^{\circ}20'49'' \sim 34^{\circ}22'49''$ 。1990年12月由河南省有色地质勘查局第二队提交了《河南省告成铝土矿区详查地质报告》,完成了1:1万水、工、环测绘,简易水文地质观测,单孔抽水试验等。2010—2014年,河南省有色金属地质矿产局第四地质大队在该区开展了铝土矿预、普查工作,提交了《河南省煤田煤下铝(粘)土矿普查阶段报告》(2015)。发现矿体沿走向长2518 m,沿倾向长1169 m,矿体厚度0.80~5.81 m,平均厚度2.55 m,垂厚2.57 m;单工程 Al_2O_3 品位49.15%~66.26%,平均60.42%;铝硅比2.0~6.5,平均3.5,估算铝土矿资源量856.34万t。

铝土矿中地球化学元素含量丰富,且活动行为受母岩成分、元素在母岩中赋存形式、元素化学性质、成矿时的物理化学条件、成岩和后期改造等诸多因素的影响(真允庆和王振玉,1991),因此准确把握微量和稀土元素在铝土矿形成过程的地球化学活动行为非常困难。本次研究为了全面了解申家沟铝土矿的地球化学特征,选取矿区内含矿岩铝土矿层样品典型剖面进行了全岩测试分析;对各个单元层及各个样品的常量、微量、稀土元素的地球化学特征进行研究,初步探索含矿岩系中元素组成、分布规律

和元素活动行为。

1 矿区地质特征

申家沟铝土矿区位于登封市申家沟村一带,嵩箕铝(粘)土矿成区(吴国炎,1997)内告成一岳窑铝(粘)土矿带上,出露的地层从下到上、自老而新为:古生界寒武系(ϵ)、奥陶系中统(O_2)、石炭系上统(C_2)、二叠系(P)及新生界第四系(Q)等。矿区构造不发育,主要为—轴向呈北东—南西向,向南西缓倾伏的开阔背斜构造(图1)。区内含矿岩系为石炭系本溪组,铝土的厚度变化严格受奥陶系中上统马家沟组和寒武系古岩溶地形的控制。在古侵蚀面的低凹处,即古岩溶洼斗处,含矿岩系厚度大,含矿率高,矿石质量最佳。在古地形的凸起处,含矿岩系变薄,矿层随之变薄,甚至尖灭,矿石质量也较差。

本溪组厚度自下而上可分为6层。

① 铁质粘土岩:地表为褐铁矿化或赤铁矿化粘土岩,局部所形成之铁矿体均不可采。深部则为黄铁矿化粘土岩,局部形成黄铁矿。厚0~22.03 m。

② 富铁铝土矿:仅存于古岩溶洼斗内,矿石一般呈土状、多孔状或蜂窝状。

③ 铝土矿及粘土岩:该层是主要含矿层位,层

[收稿日期]2017-03-16

[基金项目]河南省地质科研基金项目(编号:豫国土资发[2015]258号)资助。

[作者简介]涂恩照,男,1972年生,硕士,高级工程师,从事矿产地质勘查及管理工作;E-mail:tezyssd@163.com。

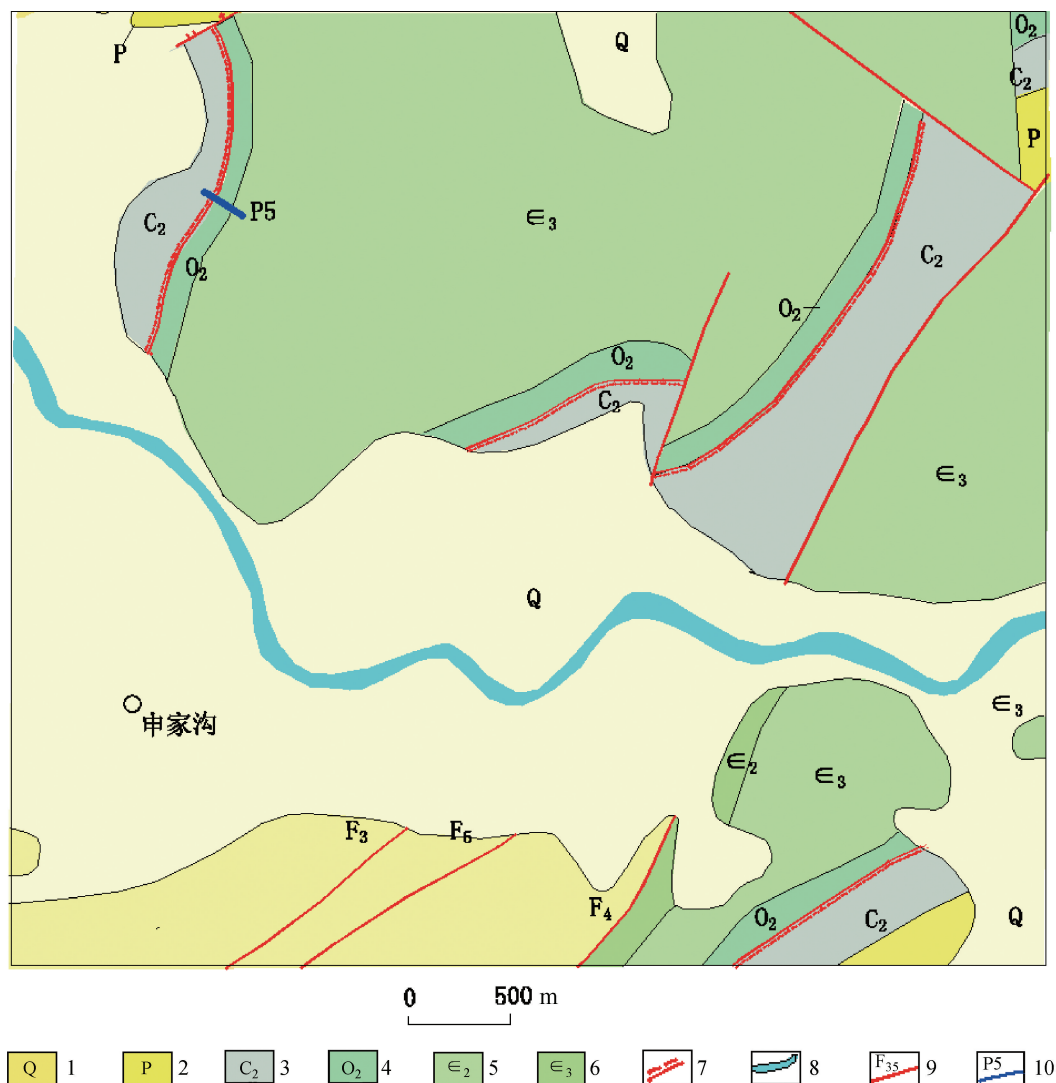


图1 申家沟铝土矿区地质简图

1—第四系沉积物;2—二叠系泥岩、砂岩;3—上石炭统本溪组页(泥)岩、粘土岩、铝土岩;4—奥陶系中统灰岩;5—寒武系中统白云岩、灰岩;6—寒武系上统崮山组白云岩、灰岩;7—铝土矿层;8—河流;9—断层及编号;10—典型剖面位置及编号

位较稳定,但厚度变化大。颜色杂,以灰色为主,夹杂黄褐、土黄、青灰、灰白色。中、下部一般为豆鲕状结构或微粒凝聚结构,鲕状矿石常呈褐色,其中含铁高;上部为致密状结构,块状构造。该层大多可达到铝土矿工业指标要求,局部为耐火粘土矿,铝土矿厚0.80~9.08 m。

④ 硬质耐火粘土矿:通常为铝土矿的直接顶板,浅灰色,泥质结构,块状构造,是矿区主要耐火粘土矿层,厚0.84~2.43 m。

⑤ 黑色伊利石粘土岩:呈透镜状分布于局部地段,泥质结构,块状构造,风化后极易破碎。厚0.50

~1.0 m。

⑥ 粘土岩、粘土质页岩、炭质页岩,厚0~1.20 m。

2 矿床地球化学特征

为了研究申家沟铝土矿区地球化学特征,对区内铝土矿典型剖面 P5 样品进行了常量、微量、稀土元素测试分析。测试在河南省岩石矿物检测中心完成。常量元素 (K₂O、Na₂O、CaO、MgO、MnO、P₂O₅) 用 iCAP6300 Radial 等离子体发射光谱仪测定;Fe₂O₃ 和 FeO 含量采用 UV1902PC 紫外可见分光光度计测定;LOI 含量用重量分析法测定;微量元素 (Sr、

Zr、V、Ba) 采用 ZSX100e X 射线荧光光谱仪测量; 其余微量元素和所有的稀土元素分析采用感应耦合等离子体质谱分析仪(ICP-MS)完成。

2.1.1 常量元素分布特征

申家沟铝土矿典型剖面样品常量元素测试分析检测结果见表 1。

常量元素的组成描述,按照从底部到顶部的顺序进行。

申家沟矿区底板灰岩的常量元素组成主要为 CaO(41.05%)和 LOI(34.4%),两者含量总和达到了 75% 以上,另外还有 SiO₂(8.98%)、Fe₂O₃(5.28%)、Al₂O₃(6.88%)、K₂O(1.48),其余的 FeO、MgO、Na₂O、MnO、P₂O₅含量均不足 1%。

铝土矿中常量元素主要有 Al₂O₃(47.29%~60.43%),SiO₂(19.26%~27.96%)和 LOI(12.70%

~14.16%),此外还包括有 Fe₂O₃(0.97%~6.09%)、FeO(2.36%~2.94%),其余的 K₂O、CaO、MgO、Na₂O、MnO、P₂O₅含量均不足 1%。

粘土岩中常量元素主要有 SiO₂(14.66%~40.4%)、Al₂O₃(13.24%~40.79%)、Fe₂O₃(0.81%~58.05%)、FeO(1.79%~2.18%)、LOI(10.35%~12.5%),其余的 K₂O、MgO、Na₂O、K₂O、MnO、P₂O₅含量均不足 1%。

申家沟矿区的铝土矿中元素具有低铝、高硅、含铁的特点。

2.1.2 微量元素分布特征

研究微量元素的目的是对比不同类型的矿石微量元素的特征,本次研究分析测试了申家沟矿区样品中的 7 种元素(表 2)。

表 1 申家沟铝土矿典型剖面样品常量元素含量

样品号	采样位置/m	岩性	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	LOI
5-1-H	0~3.18	灰岩	1.04	1.53	0.68	0.058	0.49	52.33	0.1	0.11	0.020	0.014	42.67
5-2-H	3.18~3.74	铝土矿	60.43	19.26	0.97	2.36	0.20	0.73	0.54	0.51	0.0020	0.040	14.16
5-3-H	3.74~10.34	铝土矿	47.29	27.96	6.09	2.94	0.40	0.76	0.71	0.73	0.0041	0.085	12.70
5-4-H	10.34~10.38	黄色粘土岩	13.24	14.66	58.05	2.18	0.37	0.89	0.24	0.75	0.011	0.12	10.35
5-5-H	10.38~10.95	铝土质粘土岩	36.65	40.90	0.81	1.79	0.69	0.98	0.69	4.14	0.0019	0.073	12.40
5-6-H	10.95~11.24	铁质粘土岩	40.79	34.80	4.87	1.97	0.61	0.95	0.52	3.62	0.0070	0.16	10.75
5-7-H	11.24~12.84	底板灰岩	6.88	8.98	5.28	0.26	0.78	41.05	0.11	1.48	0.019	0.081	34.40

数据来自河南省岩矿测试中心,2015 年。

表 2 申家沟铝土矿典型剖面样品微量元素含量

样品号	采样位置/m	岩性	Li	Sc	V	Cr	Co	Ni	Ga	Rb	Sr	Zr	Nb	Ba	Hf	Ta	W	B
		上地壳	20	16	60	35	10	20	17	112	370	190	12	500	5.3	2	2	15
5-1-H	0~3.18	灰岩	26.4	4.17	8.70	27.2	1.99	8.80	4.84	5.46	410	20.6	9.22	40.0	3.72	1.06	0.32	7.96
5-2-H	3.18~3.74	铝土矿	867	30.8	529	112	2.41	14.3	25.8	13.7	149	771	49.6	40.0	21.4	3.98	6.73	200
5-3-H	3.74~10.34	铝土矿	200	27.7	572	234	6.47	32.2	27.6	19.5	203	666	58.7	40.0	17.7	5.53	7.29	323
5-4-H	10.34~10.38	黄色粘土岩	80.3	23.1	541	243	12.9	56.8	33.8	22.9	187	506	51.1	40.0	14.3	5.67	3.86	249
5-5-H	10.38~10.95	铝土质粘土岩	319	30.7	177	130	1.75	26.3	33.5	101	247	382	37.1	330	10.7	3.36	4.44	282
5-6-H	10.95~11.24	铁质粘土岩	1077	28.9	242	154	11.7	63.2	33.2	89.4	596	423	41.8	143	11.6	3.98	4.39	273
5-7-H	11.24~12.84	底板灰岩	51.5	8.89	39.9	26.6	13.8	31.5	9.84	45.5	141	65.3	9.27	80.3	1.90	1.07	0.75	173

数据来自河南省岩矿测试中心,2015 年。

表3 申家沟铝土矿典型剖面样品稀土元素含量

 $\omega_B/10^{-6}$

样品号	采样位置/m	岩性	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	L/H	σ_{Eu}	σ_{Ce}	(La/Sm)N	(La/Yb)N	(Gd/Lu)N
		球粒 陨石	0.237	0.612	0.095	0.467	0.153	0.058	0.2055	0.0374	0.2540	0.0566	0.1655	0.0255	0.170	0.0254	1.73	0.33	3.41	1.55	1.39	8.09
5-1-H	0~3.18	灰岩	9.26	12.3	2.26	8.77	2.18	0.47	2.23	0.41	2.45	0.48	1.38	0.22	1.31	0.21	4.06	0.65	0.63	2.67	4.77	1.32
5-2-H	3.18~3.74	铝土矿	28.8	43.2	5.67	19	4.06	0.88	4.67	1.07	7.17	1.46	4.43	0.76	4.94	0.78	4.02	0.62	0.77	4.46	3.93	0.74
5-3-H	3.74~10.34	铝土矿	122	180	25.3	83.1	12.7	2.09	9.97	1.53	9.43	2.02	6.69	1.24	8.28	1.33	10.5	0.55	0.74	6.04	9.93	0.93
5-4-H	10.34~10.38	黄色 粘土岩	141	184	24.3	74.7	9.78	1.71	9.28	1.37	8.34	1.91	6.39	1.19	8.14	1.33	11.48	0.54	0.7	9.07	11.68	0.87
5-5-H	10.38~10.95	铝土质 粘土岩	103	200	25.1	91.6	14.5	2.1	11.2	1.62	9.44	1.92	6.06	1.04	6.83	1.09	11.13	0.49	0.92	4.47	10.17	1.28
5-6-H	10.95~11.24	铁质 粘土岩	135	237	32.1	115	19.8	3.36	16.4	2.42	13.4	2.71	8.21	1.41	9.19	1.47	9.82	0.55	0.84	4.29	9.9	1.39
5-7-H	11.24~12.84	底板 灰岩	24.1	43.3	6.87	27.3	6.12	1.24	6.09	1.1	6.58	1.32	3.86	0.62	3.9	0.62	4.52	0.61	0.8	2.48	4.17	1.22

化验数据来自河南省岩矿测试中心,2015年;球粒陨石数据引自 Sun and McDonough, 1989。

底板灰岩中微量元素含量整体低于上地壳微量元素含量,呈现出个别元素略有富集,如 Co、Ni。

粘土岩中微量元素变化略显复杂,略显富集挥发性元素 B、碱性元素 Li;富集酸土元素 Zr、V、Sr;明显亏损碱土元素 Ba,亲铁元素 Co;其余各元素变化不是特别明显。

铝土矿中明显富集元素 Li;富集酸土元素 Zr、Hf、Nb、Ta,亲石元素 Cr、V;明显亏损亲铁元素 Co、亲石元素 Sc 和碱土元素 Ba;其余元素变化不明显。

2.1.3 稀土元素分布特征

从申家沟铝土矿中典型剖面样品稀土元素分析测试表(表3)可看出:含铝岩系均富集挥发性元素 B,碱土元素 Li,酸土元素 W、Zr、Hf、Nb、V;明显亏损亲铁元素 Co、Ni 和碱土元素 Ba。其他元素变化不明显。

挥发性元素 B 在各单元层中的变化不是很统一,并有着一定的变化特征,元素 B 不存在明显的变化规律,且在各单元层中变化较大,在铁铝土矿层中含量较高;碱性元素 Li 和 Rb 在剖面垂向变化也不是很相似,仅元素 Rb 在剖面上部,即从粘土岩层向上变化比较相似,且都达到了最大值,而元素 Li 在含铁铝土矿层中含量变化比较大,且含量较高;碱性元素 Li 和 Rb 在剖面垂向变化也不是很相

似,仅元素 Rb 在剖面上部,即从粘土岩层向上变化。碱土元素 Ba 在粘土岩中含量较高。亲硫元素 Ga 在垂向变化中并不存在明显的变化,比较稳定。酸土元素 Zr、Hf、Nb、Ta 和 W 在铝土矿层中达到最大含量,元素在垂向变化特征相似也说明了元素 Zr、Hf、Nb 和 Ta 在铝土矿化的过程中,具有很好的稳定性。

2.2 元素变化规律

2.2.1 常量元素变化规律

对河南登封市申家沟铝土矿的样品进行元素空间变化规律分析(图2)。Al₂O₃和 SiO₂在含铝矿层中存在基本相同的变化规律,Fe₂O₃与 FeO 变化曲线比较一致,但在铁质铝土矿中,Fe₂O₃的含量明显高于 FeO,这是由于在风化作用条件下,二价铁被氧化形成了三价铁;Al₂O₃和 LOI 在含铝矿层中变化规律是明显呈相反变化的;MgO 与 CaO 除了在顶、底板灰岩中变较大外,在其他单元层的变化基本一致,K₂O 在粘土岩中变化较大;Na₂O 在含矿岩系中变化不大。P₂O₅和 MnO 在整个含矿岩系中含量比较少,变化比较独立,与其他元素无明显一致性。

2.2.2 微量元素变化规律

挥发性元素 B 在各单元层中的变化不是很统一,有着一定的变化特征,在铁铝土矿层中含量较相似,仅元素 Rb 在剖面上部,即从粘土岩层向上变化

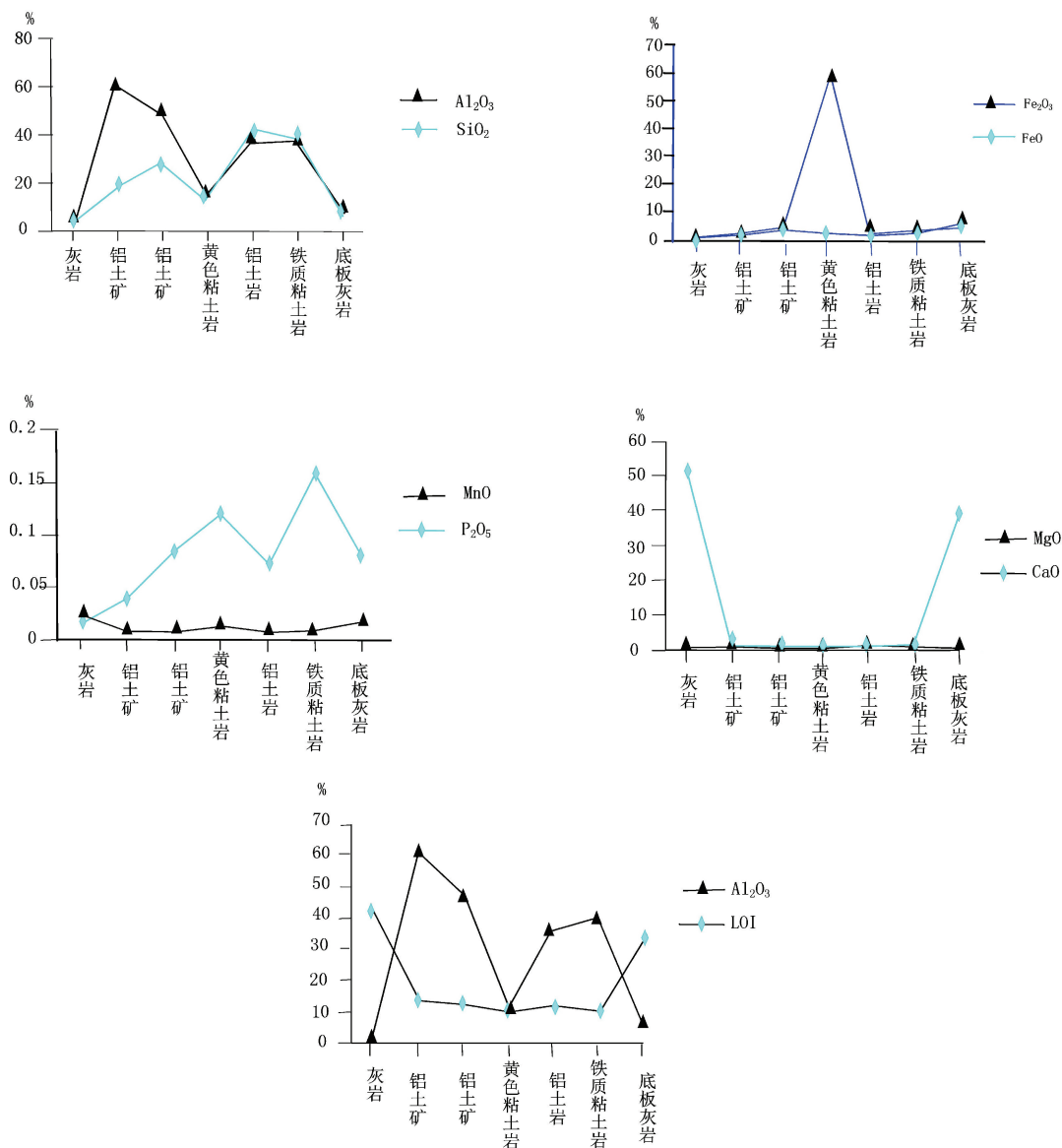


图2 申家沟铝土矿区常量元素分布蛛网图

比较相似,且都达到了最大值,而元素 Li 在含铁铝土矿层中含量变化比较大,且含量较高(图3)。亲铁元素 Ni、Co 和 Sc 沿剖面在垂向上变化特征相似,元素 V 和 Cr 在垂向上变化相似,各元素整体变化比较稳定,但在含铁铝土矿中变化较大。酸土元素 Zr、Hf、Nb、Ta 和 W 沿剖面垂向变化相似度较高,且都在铝土矿中达到最大含量,元素在垂向变化特征相似也说明了元素 Zr、Hf、Nb 和 Ta 在铝土矿矿化的过程中,具有很好的稳定性(武建斌,2003)

2.2.3 稀土元素变化规律

研究稀土元素特征,主要包括以下几个方面:稀土元素含量特征,富集的程度,稀土元素内部的分异

性,分馏情况,稀土元素的正负异常性,稀土曲线的倾向性以及稀土元素的整体变化规律(叶枫等,2015;甄秉钱和柴东浩,1986)。

从申家沟矿区稀土元素配分曲线图(图4)可以看出,底板灰岩稀土配分曲线呈右倾型, $(La/Yb)_N$ 为 4.17; 铈异常为负异常, Ce/Ce^* 值为 0.8; Eu 具负异常, Eu/Eu^* 值为 0.61; 稀土总量比较小, ΣREE 为 133×10^{-6} 。

粘土岩的稀土配分曲线变化复杂,整体呈右倾型, $(La/Yb)_N$ 为 9.9~11.68; 明显铈负异常, Ce/Ce^* 值为 0.70~0.92; 铈负异常特征明显, Eu/Eu^* 值为 0.49~0.55; 轻重稀土分异明显, L/H 为 9.82

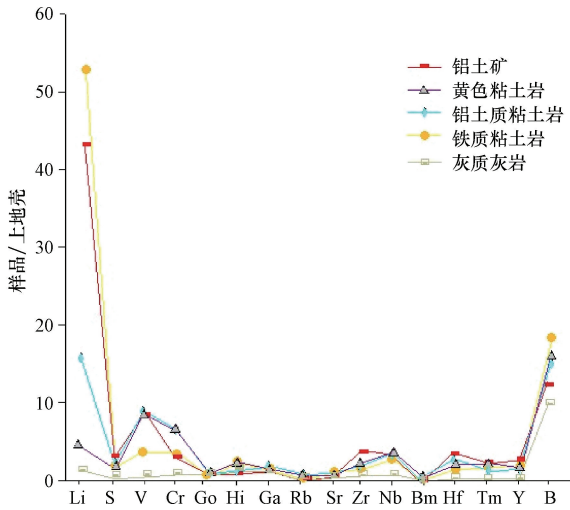


图3 申家沟铝土矿区样品微量元素上地壳蛛网图

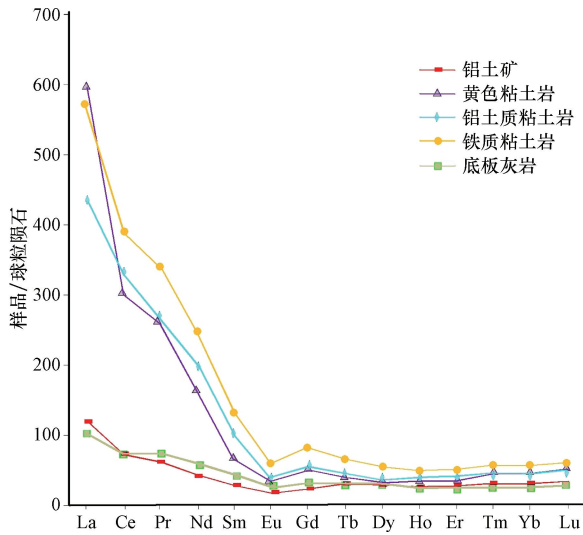


图4 申家沟铝土矿区样品稀土元素配分曲线图

~11.48;轻、重稀土内部分馏不明显, $(La/Sm)N$ 为 4.29~9.077, $(Gd/Lu)N$ 为 0.87~1.39; 稀土总量相对高, REE 总量为 $472 \times 10^{-6} \sim 596 \times 10^{-6}$ 。

铝土矿稀土配分曲线为明显的右倾型, $(La/Yb)N$ 为 3.93~9.93; 具有一致的负铈异常, Ce/Ce^* 值为 0.74~0.77; 相对一致的负铈异常, Eu/Eu^* 为 0.55~0.62; 轻稀土内部具有较明显的分异, $(La/Sm)N$ 为 4.46~6.04, 重稀土内部的分馏不太明显, $(Gd/Lu)N$ 为 0.74~0.93, 这说明铝土矿在成矿过程中轻稀土的活动较重稀土强; 稀土总量相对较高, ΣREE 为 $126.9 \times 10^{-6} \sim 464 \times 10^{-6}$ 。

从上述的各个单元层的稀土配分曲线特征来

看, 总体较为均匀, 各个单元层存在较大的差异, 虽然各层稀土元素配分曲线均呈现右倾型; 但是轻稀土的变化较大, 稀土总量粘土岩比铝土矿相对较高, 粘土岩中轻稀土总量比铝土矿的轻稀土总量要高得多。

3 成矿物质来源

申家沟铝土矿属于典型的喀斯特型铝土矿(吴国炎, 1990), 本次通过运用稳定元素比率和稀土配分曲线及其参数等方法来研究豫西铝土矿的成矿物质来源。

3.1 稳定元素比值

通过计算铝土矿中的稳定元素比 (Zr/Hf 、 Nb/Ta 等) 可用来确定母岩 (Calagari and Abedini, 2011), 因为母岩和矿石中的稳定元素比值具有较高线性关系 (Mac, 1990)。

本次研究将采取的底板灰岩或白云岩样品、含铁粘土岩、粘土岩及铝土矿矿石样品, 进行稳定元素比值法分析。如图 5 所示, 铝土矿样品中的 Zr/Hf 、 Nb/Ta 比值和灰岩中的相似, 具有很高的线性相关关系, 同时铝质粘土岩中的 Zr/Hf 、 Nb/Ta 比值与铝土矿中的相似, 而铁质风化壳的 Zr/Hf 、 Nb/Ta 比值与底板灰岩的相似, 说明了铝土矿的成矿物质来源与底板碳酸盐岩之间具有密切的关系, 铝质粘土岩与铝土矿的物源可能相同, 而铁质风化壳基本上应该是由底板碳酸盐岩风化形成。

3.2 稀土元素配分模式

根据申家沟矿区铝土矿的底板碳酸盐岩和铝土矿矿石样品的稀土元素曲线对比图(图 6) 可看出: 铝土矿矿石样品中稀土元素的配分曲线特征与碳酸盐岩的很相似, 且一些稀土元素参数也同样很相近, 如铈异常等。说明研究区铝土矿的成矿物质来源与底板碳酸盐岩有密切的关系, 即底板碳酸盐岩为铝土矿的形成提供了一定的成矿元素 Al。

综上所述, 本次研究判断登封市申家沟铝土矿的成矿物质来源主要与本溪组的底板碳酸盐岩有着密切关系。

4 结论

(1) 申家沟铝土矿具有低铝、高硅、含铁的特点。

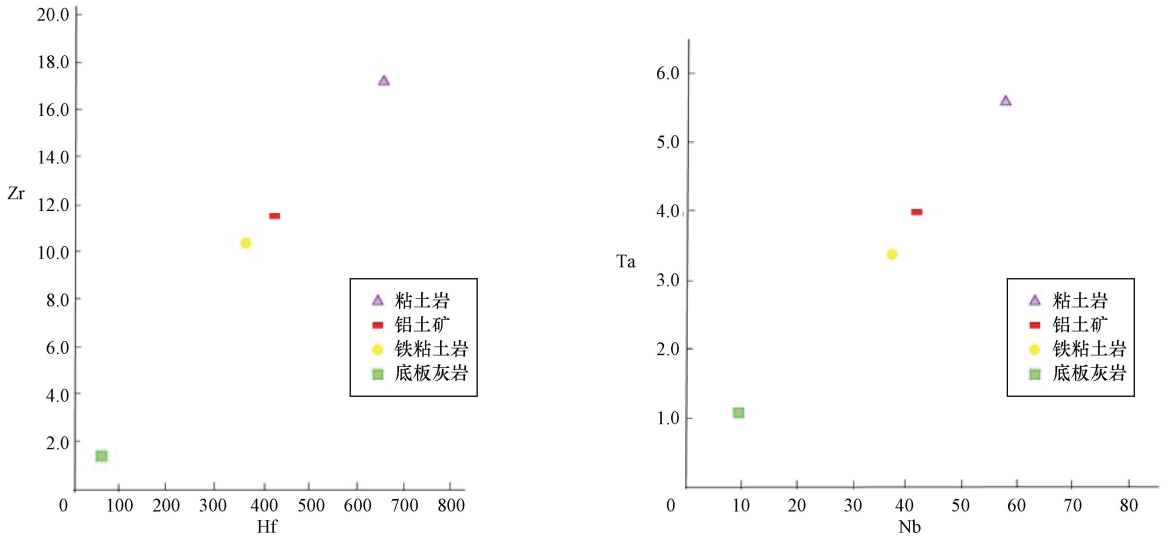


图5 申家沟铝土矿区稳定元素比值法分析图

(2) 申家沟铝土矿微量元素中 Li、B 含量较高, 酸土元素 Zr、Hf、Nb、Ta 和 W 变化相似度较高, 且都在含铝土岩层中达到最大含量, 其在铝土矿矿化的过程中, 具有很好的稳定性。

素相对富集为特征, 稀土元素配分曲线为倾斜程度类似的右倾型。

(4) 申家沟铝土矿的成矿物质来源主要与本溪组底板碳酸盐岩有着密切关系。

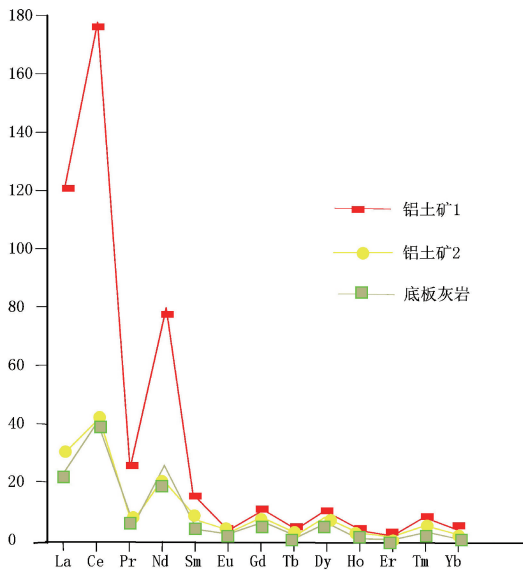


图6 申家沟铝土矿区铝土矿与底板灰岩稀土元素曲线对比图

(3) 申家沟含铝岩层中稀土元素均以轻稀土元

参考文献

真允庆,王振玉.1991.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,(1):49-56.
 吴国炎.1997.华北铝土矿的物质来源及成矿模式探讨[J].河南地质,(3):2-7.
 武建斌.2003.山西铝(黏)土矿含矿岩系中孝义型剖面类型稀有稀土元素特征[J].华北国土资源,(6):4-8.
 甄秉钱,柴东浩.1986.晋豫(西)本溪期铝土矿成矿富集规律及其沉积环境探讨[J].沉积学报,(3):115-126.
 吴国炎.1990.微量元素分析在豫西铝土矿成因研究中的应用尝试[J].轻金属,(6):8-13.
 叶枫,董国臣,孟兆国,等.2015.山西高家山铝土矿稀土元素地球化学特征及意义[J].地质与勘探,(3):486-495.
 Calagari and Abedini.2011.Ore geology vertical structure and implications for ore-forming processes in the Xinxu bauxite deposit [J].Ore Geology Reviews,2011,(39):230-244.
 Mac Lean. 1990. The picturesque aesthetics of contemporary landscape [J].Land Journal,(25):22-30.

Studing on distribution and characteristics of chemical elements of Shenjiagou bauxite in Dengfeng City, Henan

TU En-zhao

(No.4 Geology Team, Henan Provincial Nonferrous Metals Geological and Mineral Resources Bureau, Zhengzhou 450016)

Abstract: Shenjiagou bauxite horizon is located in Song-Qi bauxite (clay) mineragenetic area in Henan Province. By assaying the samples sampled from the typical profile of Shenjiagou bauxite horizon with the whole rock analysis method and studying the geochemical characteristics of the major elements, trace elements and rare earth elements in each cell layer, this paper considers that Shenjiagou bauxite is characterized by low aluminum, high silicon and containing iron, the content of light rare earth elements is relatively high in aluminum-bearing layer, and the ore-forming material source of Shenjiagou bauxite is the carbonate developed at the floor of Benxi Formation.

Key words: Shenjiagou, bauxite, geochemical characteristics, Henan