

桂西二叠系沉积型铝土矿鲕粒成因机制探讨

张启连, 韦访, 邓军, 李活松, 陈文伦, 宫研, 覃洪锋, 辛晓卫,
黄尚恒, 王学恒, 苏可

(广西地质调查院, 广西南宁 530023)

摘要:已有研究表明铝土矿中鲕粒的Al含量普遍高于基质,但鲕粒富集Al过程尚不清楚。本文通过对桂西地区铝土矿进行宏微观观察以及电子探针测试(EPMA)和X粉晶衍射分析,研究了矿石构造和元素地球化学变化规律,试图分析铝土矿中鲕粒生长机制。含矿岩系层序多变特征表明桂西铝土矿为陆相成因;鲕粒内部圈层Al含量大于50%,而Si含量小于1%,Fe含量波动于1%左右,证明矿石中鲕粒Al的含量比基质的高,同时硬水铝石的结晶程度亦较高;与鲕粒生成有密切关系的构造主要为凝胶和裂隙,两者为正反馈关系;胶体在分离过程中出现分凝,主要形成富铝、富硅和富铁凝胶,分凝过程中Fe/Si亲和性强,两者的迁移能力均高于Al。分析认为鲕粒形成于浅埋阶段,是一种凝胶的反复分凝过程,受控于湿润-干热气候,成鲕可大致分为3个阶段,即充水阶段、湿润阶段和干热阶段,成核机制为脱水收缩,圈层增长机制为成胶-凝胶老化交替。铝土矿型风化壳的物质搬运过程使鲕粒的圈层停止生长,形成夭折鲕,若条件有利则形成再生鲕。首次引入磁场的概念解释了鲕粒保持浑圆形习性的原因。

关键词:铝土矿;凝胶;鲕粒;干裂纹;电负性;老化;磁场;桂西

中图分类号: P588.24⁺¹

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2024)01-0021-16

Study of the genetic mechanism of ooids in Permian bauxite ore from western Guangxi

ZHANG Qi-lian, WEI Fang, DENG Jun, LI Huo-song, CHEN Wen-lun, GONG Yan, QIN Hong-feng,
XIN Xiao-wei, HUANG Shang-heng, WANG Xue-heng and SU Ke
(Guangxi Institute of Geological Survey, Nanning 530023, China)

Abstract: Previous studies have shown that the Al content of ooids in bauxite is generally higher than that of the matrix, but how the ooids enrich Al is still unclear. Basing on the observation of bauxite in western Guangxi, as well as electron probe microanalysis (EPMA) and X-ray powder diffraction, this paper focus on the ore structure and elemental geochemical behave, and try to unravel the growth mechanism of ooids in bauxite. The variable sequences of ore-bearing rock series demonstrate that the bauxite in western Guangxi is formed on continent. The EPMA proves that the Al of the ooids is higher than that of the matrix, such as the Al in the inner layer is greater than 50%, while the Si is less than 1%, and the Fe fluctuates around 1%, meanwhile the degree of crystallization of diaspore is also higher. The structures related to the formation of ooids are mainly gel and fissure, and then a positive feedback was set up between gel and fissure. The colloids grew segregating to form mainly aluminum-rich, silicon-rich and iron-rich gels, and during the segregation process, Fe and Si had strong affinity, and their migration

收稿日期: 2023-07-21; 接受日期: 2023-11-27; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 中国地质调查局项目(KD-[2023]-XZ-050); 广西地矿局“广西关键矿产资源深部勘查人才高地项目”

作者简介: 张启连(1966-), 男, 教授级高级工程师, 主要从事矿产勘查工作, E-mail: 258839931@qq.com; 通讯作者: 韦访(1985-), 男, 教授级高级工程师, E-mail: 1840755679@qq.com。

ability was higher than of Al. It can be deduced that the formation of ooids was a repeated process of gel-segregation when weathered materials were buried slightly, and the humid-dry-hot climate is the drive for the gel-segregation. The formation of ooids can be roughly divided into three stages, namely, water filling stage, humid stage and dry-hot stage, and the nucleation mechanism is dehydration shrinkage, whereas the growth mechanism of the ring layer is the alternation of gelation and gel aging. The transport of matter from bauxite-type weathering crust stopped the growth of ring to form aborted ooids, and when the conditions are favorable the regenerated ooids would formed. The concept of magnetic field is introduced for the first time to explain the reason why the ooids always maintain round shape.

Key words: bauxite; gels; ooids; klizoglyph; electronegativity; aging; magnetic field; western Guangxi

Fund support: China Geological Survey Project(KD-[2023]-XZ-050); The Small Talent Highland of Deep Exploration of Critical Mineral Resources of Guangxi from Bureau of Geology and Mineral Resources of Guangxi Zhuang Autonomous Region

桂西二叠系沉积型铝土矿研究近年来取得较大的进展,确立了铝土矿层的沉积环境和模式,在含铝岩系中发现了大量的火山灰,初步厘定了火山灰主要来自西南部的哀牢山-松马造山带(张启连等,2016,2020,2022);部分学者研究了成矿环境、物质来源和成矿机制(俞缙等,2009; Deng *et al.*, 2010; Liu *et al.*, 2010; 余文超等,2014; 李洁兰等,2015; 戴塔根等,2016; Yu *et al.*, 2016; Hou *et al.*, 2017),比较统一的观点认为成矿物质主要来自于古红土,火山灰参与了成矿,淋滤作用是成矿的机制,成矿环境总体由氧化向还原转变; Wang 等(2010)和 Liu 等(2016)在铝土矿石中发现了氟碳钙铈矿和水磷钇矿,根据它们的分布和形成条件认为晚二叠世铝土矿形成环境十分复杂,pH 值变化大; Liu 等(2017a)还发现了与硬水铝石和黄铁矿共生的微生物,认为它们促进了源岩的风化溶蚀和硬水铝石的沉淀。尽管研究涉及内容较广,但某些关键问题仍未解决,如铝土质岩中鲕粒是最广泛的粒屑类型,其成因未解。统计数据显示,欧洲铝土矿床中,铝矿物含量总是比基质的高,而黏土矿物则比基质的少,差值至少 10%(巴多西, 1990)。我国华北、贵州的铝土矿中鲕粒 Al_2O_3 含量绝大多数大于 60%,高于附近的基质,而 SiO_2 均小于 10%,低于附近基质(刘长龄等, 1990)。张亚男等(2013)对贵州务正道地区铝土矿的鲕粒进行了微区原位分析,发现鲕粒的 Al_2O_3 含量高于基质,而 SiO_2 、 Fe_2O_3 含量则低于基质,可见鲕粒比基质具有进一步富集 Al 的优势,其形成机制亦可以反映铝土矿的成矿作用。巴多西(1990)将鲕粒的形成归因于浅埋藏后一种球粒的球形外壳突然分凝作用,将其诱因归究于一种不可知因素。亦有学者研究认为鲕粒的形成受制于风化和

机械搬运的强度,鲕粒的多寡受古地形控制,成鲕发生于同生沉积期(程顺波等, 2020a)。总之,鲕粒成因机制研究实例极少,证据链薄弱。笔者认为,现代三水铝土矿床(岩溶型铝土矿床前身)的研究已证明大量的铝矿物已在风化壳阶段通过淋滤形成,成岩阶段已少有新的铝矿物产生,仅仅是环境发生变化而已(巴多西, 1990; Chen *et al.*, 2018),而鲕粒是现代铝土矿石的主要组成部分,应看作是同生阶段的产物,鲕粒研究是探讨成矿作用的关键环节。本文即借助桂西二叠系铝土矿调查,在宏观考察和探针分析的基础上,试图阐释鲕粒的形成过程,以期对今后的研究有所启发。

1 地质概况

桂西地区晚古生代—早三叠世是一个大陆边缘盆地,它于早古生代褶皱基底上再裂陷,并发展为典型的浅水台地与台间深水海槽间列的“棋盘式”盆地,形成台地碳酸盐岩沉积与深水海盆沉积组合,中三叠世则成为了前陆盆地,印支地块与华南地块拼合后转入大陆演化阶段(杜远生等, 2009)。台地相区(图 1 中蓝灰色分布区)以沉积生物礁灰岩、泥晶灰岩、鲕粒灰岩等为特征,台地斜坡则发育钙屑角砾岩、钙屑砾岩、钙质泥质浊积岩夹火山碎屑浊积岩等重力流沉积,沟槽相或盆地相区则以硅质岩、泥岩为主,斜坡相以泥灰岩、硅质岩为主,盆地相及斜坡相均夹基性-中性火山岩建造(侯方浩等, 1984; 杜远生等, 2009)。

中二叠世晚期,区内碳酸盐台地的台地相区一度上升为陆,接受风化剥蚀,形成含铝土矿岩系,至晚二叠世早期再次遭受海侵。根据已有剖面考察,

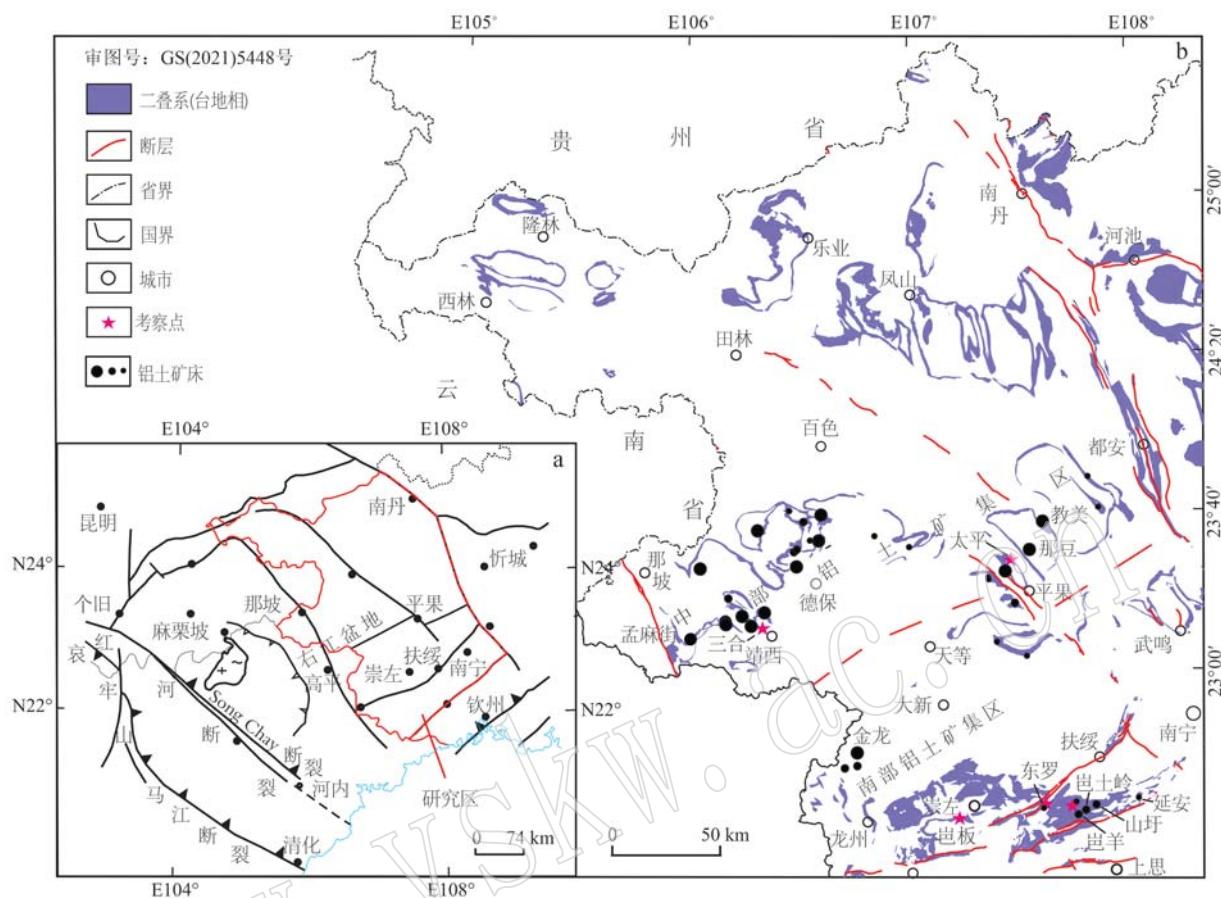


图1 桂西大地构造(a)和二叠系台地与铝土矿床分布图(b)(据张启连等, 2016 修改)

Fig. 1 Tectonic map (a) and distribution of the Permian platform-facies and bauxite deposits (b) of the western Guangxi
(modified after Zhang Qilian et al., 2016)

各处分层发育不全, 规模和厚度变化大, 图2a 和图2b为分层出露较为齐全的剖面, 综合各处剖面仍可恢复完整的含铝岩系层序, 含矿岩系序列简述如下(自上而下, 图2d):

- ⑥ 炭泥或煤层(线);
- ⑤ 泥岩;
- ④ 铝土岩夹泥岩;
- ③ 铝土矿层;
- ② 铝土质泥岩、铁质泥岩、铁铝岩;
- ① 古土壤层。

铝土矿层可分为厚层状矿层和透镜状矿层(图3a、3b), 前者为风化壳的残留, 矿层呈板状, 块状层理, 矿石类型以块状铝土矿石为主, 基质呈隐晶-半隐晶结构(图3c), 后者则为风化壳物质短距离搬运沉积的产物, 透镜状, 发育小型交错层理、平行层理、韵律层理、粒序层理等各种层理, 矿石类型以碎屑状矿石为主, 包括砾(砂)屑矿石和砂屑状矿石

(图3d), 小部分为致密状矿石(即泥质铝土矿)。铝土矿型风化壳受古地形和外营力影响, 残留原地或搬迁程度有别而呈现不同的岩相, 铝土矿砾石及上下叠置关系(图2c)表明透镜状矿层物源来自于厚层状矿层。

层序中相变迅速及矿石中的砾屑构造表明铝土矿层为陆相沉积(曾允孚等, 1984), 同时也表明铝土矿层是在铁铝质岩的基础上发展而来的。铁质、铝质和粘土质沉积并向下过渡到基岩的沉积序列属于典型的残积类型(杨伟东等, 1991)。

2 样品采集与分析

样品采集点位于平果太平、靖西三合、扶绥岜羊等铝土矿区, 矿石类型主要有块状、碎屑状沉积型矿石。在岩矿鉴定基础上选择胶体构造和鲕状构造明显的样品送至河北省区域地质调查院实验室开展电

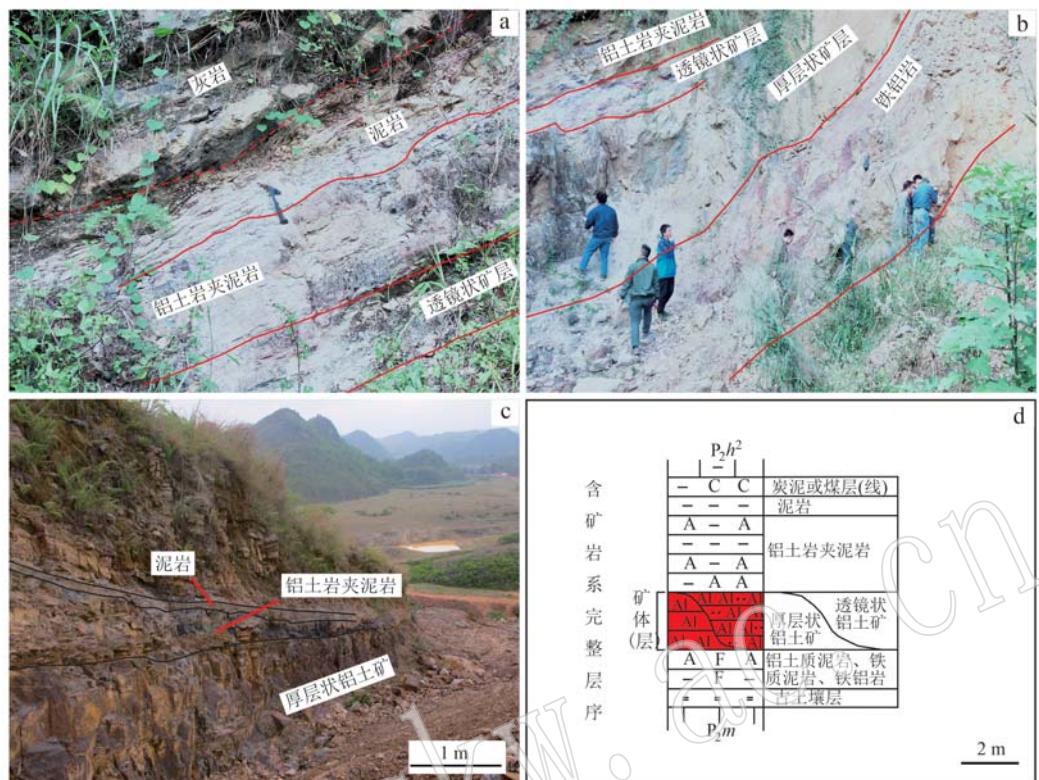


图2 桂西地区上二叠统铝土矿层及含矿岩系剖面图

Fig. 2 Characteristics of bauxite layer and bauxite-bearing rock series of the upper Permian in western Guangxi

a—含矿岩系上部泥岩与灰岩平行接触,泥岩发育波状层理,缺失顶部炭泥或煤层,平果太平; b—含矿岩系层序,底部缺失铁质泥岩、铝土质泥岩及古土壤,平果太平; c—厚层状矿层与铝土岩平行接触,当铝土岩所夹泥岩薄层缺失,即相变为透镜状铝土矿层,向上缺失炭泥或煤层,靖西新圩; d—完整的含矿岩系,透镜状矿层源岩为厚层状矿层

a—the upper mudstone of the bauxite-bearing rock series is parallel unconformity with limestone, and the mudstone developed wavy bedding, and no the top carbon mud or coal seam, Taiping of Pingguo City; b—the strata sequence of bauxite-bearing rock series, and the underlying iron mudstone, bauxite mudstone and paleosol are not present, Taiping of Pingguo City; c—the thick layer of bauxite is parallel unconformity with allite, the latter can be regarded as bauxite when mudstone interlayer are absent, and the carbon mud or coal seam disappear upward, Xinxu of Jingxi City; d—the complete bauxite-bearing rock series, and thick layer bauxite is the source rock of lenticular layer one

子探针测试(EPMA),检测设备为日本电子 JEOL EPMA8230,加速电压 15 kV,束流强度 20 nA,束斑直径 1~10 μm 不等(根据矿物颗粒大小及分析元素而定,一般是 5 μm)。部分样品由中南大学冶金学院扫描电镜实验室进行分析,仪器为岛津 EPMA1720H,束流强度 10 nA,束斑直径 2 μm。岩矿鉴定为河北省测绘院实验室完成。

把矿石粉碎至 200 目以下进行 X 射线粉末衍射测试。部分样品送至中南大学材料科学与工程学院 X 射线粉末衍射实验室进行分析,仪器为日本 RigakuDmax-2500, 测试靶 CuKα₁ ($\lambda = 0.154\text{056}$), 电压 40 kV, 电流 250 mA, $2\theta = 3^\circ \sim 70^\circ$, 扫描速度为 0.15°/s, 环境温度 20°C, 湿度 30%。后送另一部分样品至中国地质大学(武汉)地质过程与成矿作用国

家重点实验室,采用帕纳科 X'Pert Pro X 射线粉晶衍射仪测试,电压 40 kV, 电流 40 mA, Cu 靶, Ni 滤波, 连续扫描方式,步长 0.017°, 步进 5 s/步。

3 矿石的鲕粒构造和凝胶构造

桂西二叠系铝土矿主要具有泥质结构,以微晶(>4 μm)和隐晶(0.1~4 μm)质矿物为主,粒屑构造、凝胶构造、裂隙构造等只是散布于泥质构造中(刘长龄等, 1989; Liu et al., 2010, 2017b; 李洁兰等, 2015)。X 粉晶衍射(XRD)结果表明(图4),矿石主要矿物为硬水铝石、高岭石、赤铁矿(针铁矿),鲕绿泥石也是常见的黏土矿物(蔡书慧等, 2012; Yu et al., 2014, 章颖等, 2015; Hou et al., 2017; Liu

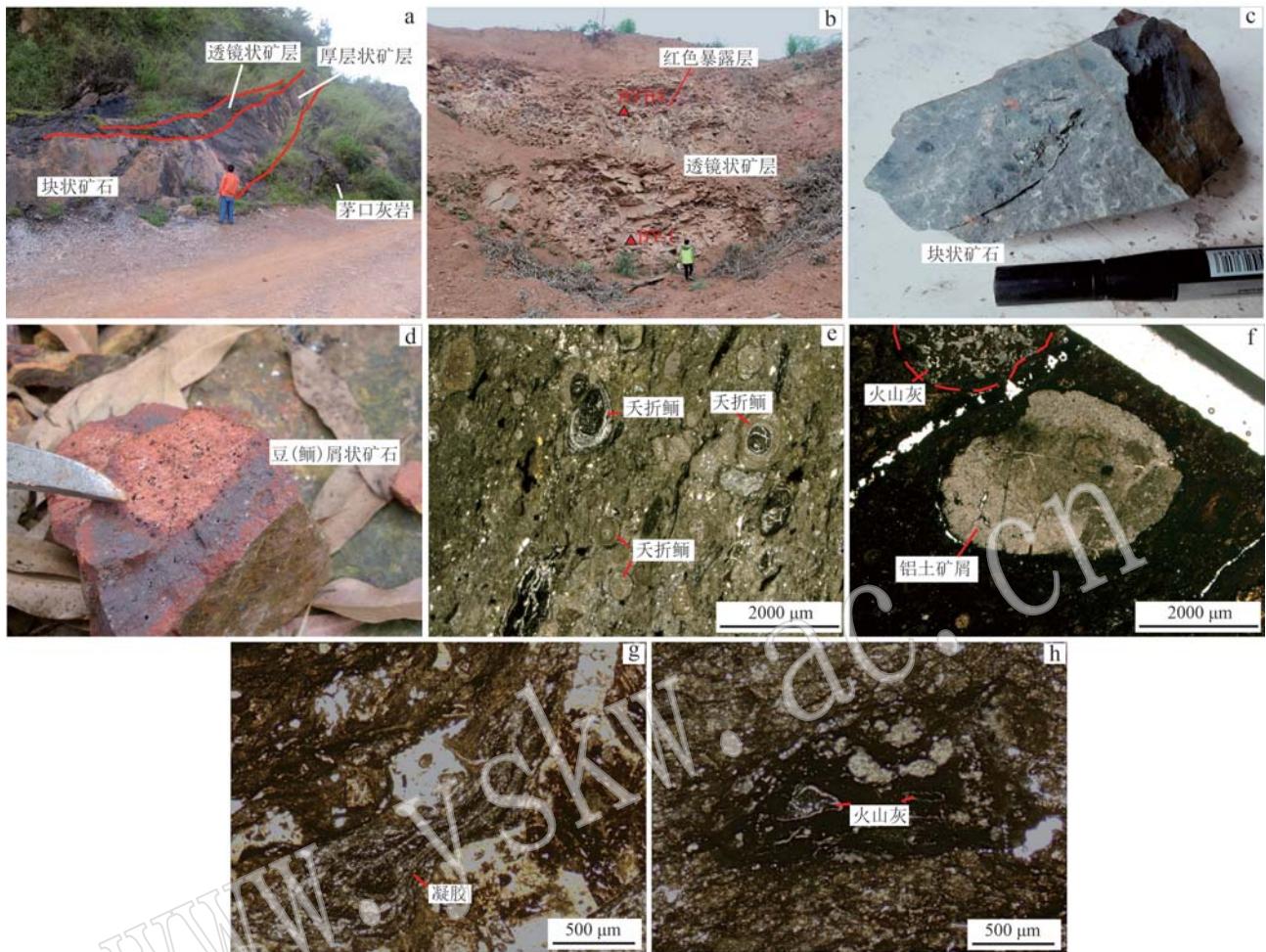


图3 桂西地区上二叠统铝土矿特征

Fig. 3 Characteristics of bauxite ore of the upper Permian in western Guangxi

a—铝土矿分层特征,厚层状矿层呈块状层理,靖西新圩; b—透镜状矿层发育的交错层理,顶板为一暴露层(红色),扶绥岜土岭; c—块状矿石,鲕粒与隐晶质基质,靖西三合; d—碎屑状矿石,粒屑为砾,砂屑状基质,扶绥岜土岭; e—碎屑状矿石,弱定向,靖西三合; f—玻屑火山屑

(红虚线所限)与铝土矿屑,后者发育于裂纹,扶绥岜土岭; g—胶体对基质细粒化,靖西新圩; h—胶体对岩屑变形或破坏,靖西新圩

a—the layering characteristics of bauxite, massive bedding of thick layer, Xinxu of Jingxi City; b—the lenticular ore layer with cross bedding, overlying an exposed layer (red), Batuling of Fushui County; c—the massive ore, comprised of ooids and cryptocrystalline matrix, Sanhe of Jingxi City;

d—the clastic ore with gravel as granular debris and sand-type matrix, Batuling of Fushui County; e—the clastic ore displaying weak orientation, Sanhe of Jingxi City; f—the hyaloclastic fragment (limited by red dotted line) and bauxite debris, the latter developed dry cracks, Batuling of Fusui

County; g—the colloids made the matrix to fine grain, Xinxu of Jingxi City; h—the colloid deformed or destroyed detritus, Xinxu of Jingxi City

et al., 2017b; 程顺波等, 2020b),有时鲕绿泥石多于高岭石,反映氧化还原环境互有转换,副矿物为黄铁矿、锐钛矿、金红石、锆石等。原生矿石中常见勃姆石(图4a),在地表日晒和氧化条件下,勃姆石很快转变为硬水铝石,而鲕绿泥石可部分转变为高岭石(Liu *et al.*, 2017b)。伊利石在矿石中少见,多出现在铁铝质岩中,或者属于后期改造高岭石所致(曹高社等, 2016)。衍射分析结果同时显示,从铁铝岩(图4b)到铝土矿(图4a、4c、4d),黏土矿物从叶蜡石

+伊利石+蒙脱石组合转变为高岭石,且峰值降低,峰值数量减少,赤铁矿峰值数量亦相对减少,相反,铝矿物相对增多,考虑到铁铝岩向上过渡为铝土矿的空间关系,表明铝土矿化存在一个逐渐加强的过程。矿石中除了主要的泥晶结构外,亦出现晶质结构,多见于鲕粒中,如充填于空隙中的硬水铝石和高岭石。

鲕粒构造、凝胶构造、裂隙构造是铝土矿石中较为显著的特征,分述如下:

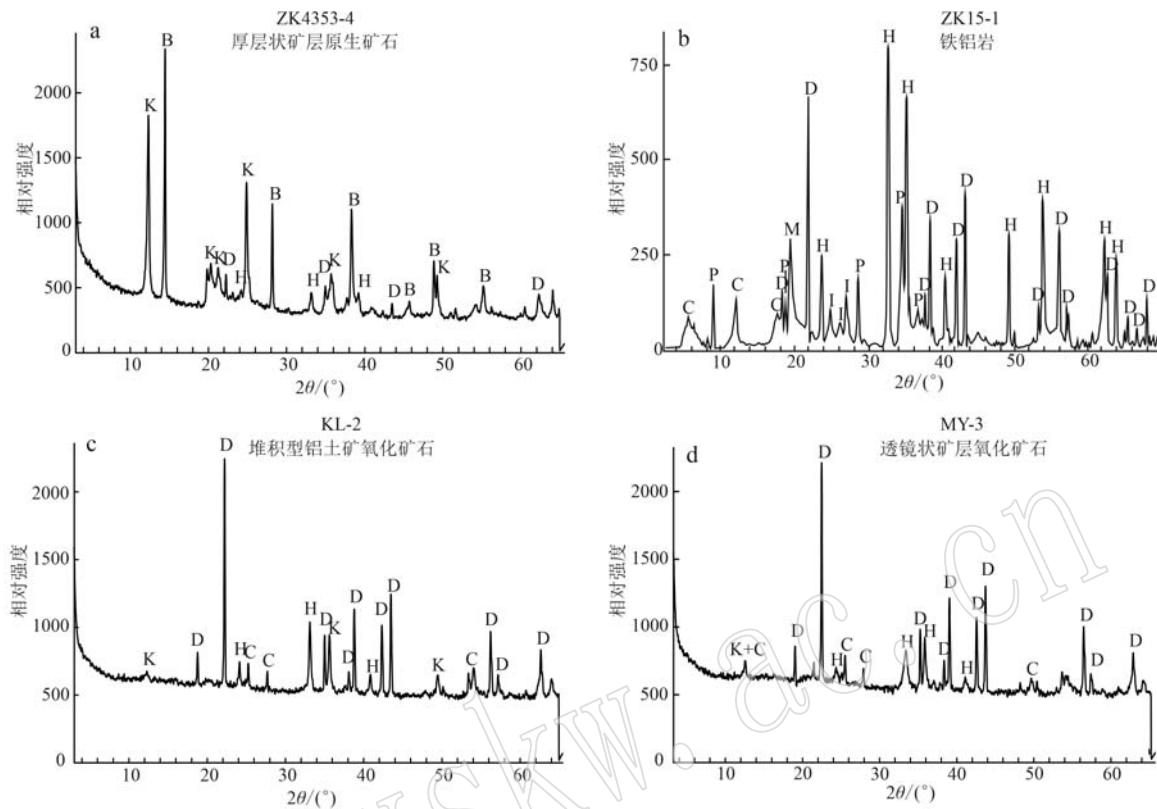


图4 铝土矿X衍射分析图谱

Fig. 4 XRD patterns of minerals in bauxite ores

B—勃姆石；C—绿泥石；D—硬水铝石；H—赤铁矿；I—伊利石；K—高岭石；M—蒙脱石；P—叶蜡石；a、c、d—中国地质大学(武汉)地质过程与成矿作用国家重点实验室测试，b—中南大学材料学院X射线衍射实验室测试

B—boehmite; C—chlorite; D—diaspore; H—hematite; I—illite; K—kaolinite; M—montmorillonite; P—pyrophyllite; a, c, d—tested by State Key Laboratory of Geological Process and Mineralization, China University of Geosciences (Wuhan); b—tested by X-ray Diffraction Laboratory of College of Materials, Central South University

(1) 鲸粒构造(图3c、3d、3e, 图5a、5b): 粒径介于0.25~2 mm之间, 当粒径大于2 mm时称为巨鲸(李飞等, 2022), 它们的矿物组成与基质相同, 但数量占比有程度不一的改变。铝土矿中的鲸粒通常根据形态分为同心鲸、偏心鲸和复合鲸(刘长龄等, 1990), 也有根据核心类型分为碎屑核鲸、粘聚核鲸、胶核鲸(邹维雷, 1998), 它们均被认为主要是胶体凝聚引发成鲸, 除胶核鲸外都经历了滚动生长的过程。这些分类很难区分鲸粒的形成演化过程。笔者认为包壳发育与否与鲸粒生长密切相关, 因此可将鲸粒分为生长鲸粒和夭折鲸粒两大类, 前者具有铁质包壳, 又可分为雏鲸、初鲸和再生鲸。① 雏鲸: 仅有一个圈层, 既是核心亦是圈层, 基本保持与基质一致的矿物组成, 但发生了一定程度的细粒化, 可见明显的铁包壳, 并且截切先存的构造如空隙、凝胶等(图5b); ② 初鲸: 至少有两个圈层组成, 外圈层完

整, 铁质包壳明显, 部分矿物已显示晶形, 光性显著; ③ 再生鲸: 与初鲸一样具备至少2个以上的圈层, 但内圈层中有某一圈层不完整, 有一定程度的磨损迹象, 铁质包壳明显。④ 夭折鲸粒: 此类鲸粒无完整的铁质壳包覆(图3e), 与基质相比其细粒化尚可识别, 有些鲸已发育深浅相间的圈层, 核心中的铁质凝胶已有稀疏的结晶, 干裂纹亦可见及。

(2) 凝胶构造: 凝胶构造最主要的外形特征是奶油状、冻融状(图5b、5c、5d、5e、5f), 飘带状、絮状亦可见及。颜色有灰色、红色、褐色、黑色等。图5c显示, 凝胶构造容易发生相分离, 铁质凝胶趋向于向外迁移而包裹于外缘, 表明铁质凝胶迁移能力较强, 由于 Fe(OH)_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 共处于胶体溶液时, Si和Fe电负性更加接近(Fe^{3+} 1.8, Si^{4+} 1.9, Al^{3+} 1.5), 导致 Fe(OH)_3 更易与 SiO_2 结合, 加上酸性-弱酸性水

中 Fe、Si 溶解度远远大于 Al, 前两者溶解量为毫克级, 后者为微克级(刘英俊等, 1984), 故 Fe、Si 与护胶剂腐植酸络合的量较多, 泄水作用(包括蒸发)促使它们与 Al_2O_3 分离。然后随着 pH 值升高(譬如说

机酸消耗引起), Fe 还可以与 Si 分离, 比如赤铁矿和铝赤铁矿中含 Si 很低(表 1), 随着蒸发作用的推进, 三者的分离程度进一步提高。凝胶中铁质多呈球形、椭球形微粒状, 呈灰白色反射色(图 5e)。

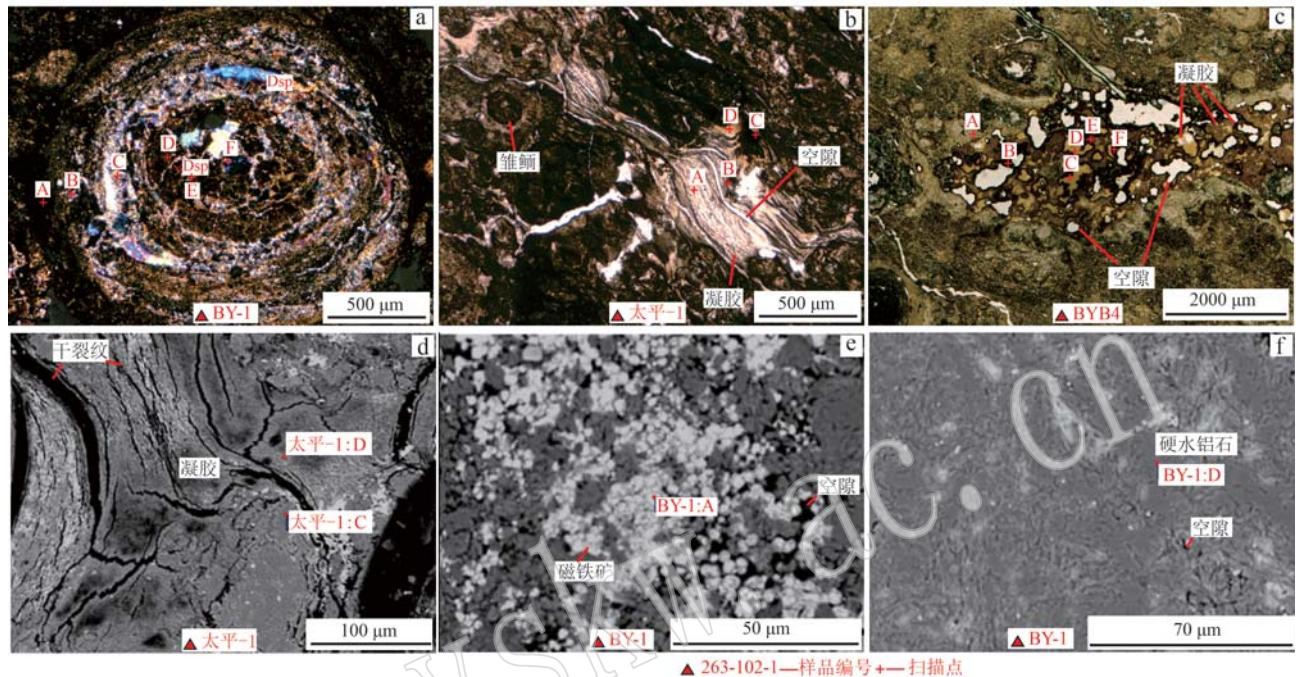


图 5 铝土矿石显微特征(1)

Fig. 5 Microscopic characteristics of bauxite ore (1)

a—碎屑状矿石中的再生鲕, 外圈层磨损, 铁质外壳正生长, 扶绥岜土岭(+); b—雏鲕与胶体, 前者截切定向构造和胶体, 平果太平(-); c—空隙(白)与凝胶, 铁质凝胶已分离聚集于外缘, 扶绥岜土岭(-); d—凝胶内部的干裂纹和凝胶, 铁凝胶(白)聚集, 来自 b; e—初鲕外缘铁壳中的磁(赤)铁矿(白)和空隙(黑), 来自 a; f—初鲕核部铁质(白)聚集, 数量比外缘铁壳的少, 来自 a

a—the regenerated ooids in clastic ore, with the outer circle abraded and ferreous shell growing, Batuling of Fusui County (+); b—the baby ooids and gel, and the former cutting the orientation, Taiping of Pingguo City (-); c—the fissure (white) and gel, and the ferreous gel separated to assemble outwards, Batuling of Fusui County (-); d—the klizoglyph and gel within ooids, showing the iron gathering, from subpicture b; e—the magnetite or hematite (white) in the outer iron cladding, from subpicture a; f—the ferreous matter (white) was assembling within nucleus of ooids, and the quantity of iron is less than the cladding, from subpicture a

凝胶的流动构造展示了胶体由于饱含水, 可能在水力梯度的驱动下向空隙发育地段方向发生流动, 流动过程中对岩屑、火山屑(图 3h)进行浸泡软化并摩擦致裂, 使之产生细粒化。生长鲕的最外圈也是细粒化发育的有利部位(图 6a、6b)。

干裂纹在凝胶和鲕粒中均可发育, 呈长条状, 最易发生于凝胶中, 背散射图像中呈黑色(图 5d), 具典型的“三叉点”交汇型式, 单条裂纹鼠尾状, 边界锯齿状, 不具优势方向, 随机密集分布, 属于脱水后体积收缩成因。鲕粒除边缘易于发育的圈层状干裂纹外(图 6b), 亦发育有垂直圈层的外宽内窄干裂纹(图 6c), 酪粒内部发育的干裂纹呈复杂的网状(图 6c), 应是多期次干裂纹叠加所致。干裂纹被认为

是干旱气候成因, 深埋压实阶段不会形成干裂纹(刘长龄等, 1990)。

空隙构造是指粒状、短轴状的空间, 部分亦显示长条状, 与干裂纹的区别是无锯齿状边界, 孔径较小, 在基质和粒屑中均有发育, 总体上均匀分布但又局部集中。有意思的是鲕粒中的孔隙在背散射照片中分布具有规律性, 酪粒边部孔隙口径较大且连通性好(图 5e, 代表图 5a 中酪粒边部的 A、B、C 探针点位), 内部圈层的孔隙口径小连通性稍差(图 5f, 代表图 5a 中酪粒内部的 D、E、F 探针点位)。空隙可能是某些矿物溶解所致, 或者有机质降解, 也可能是矿物结晶体积收缩导致, 如一水软铝石转变为一水硬铝石(巴多西, 1990)。

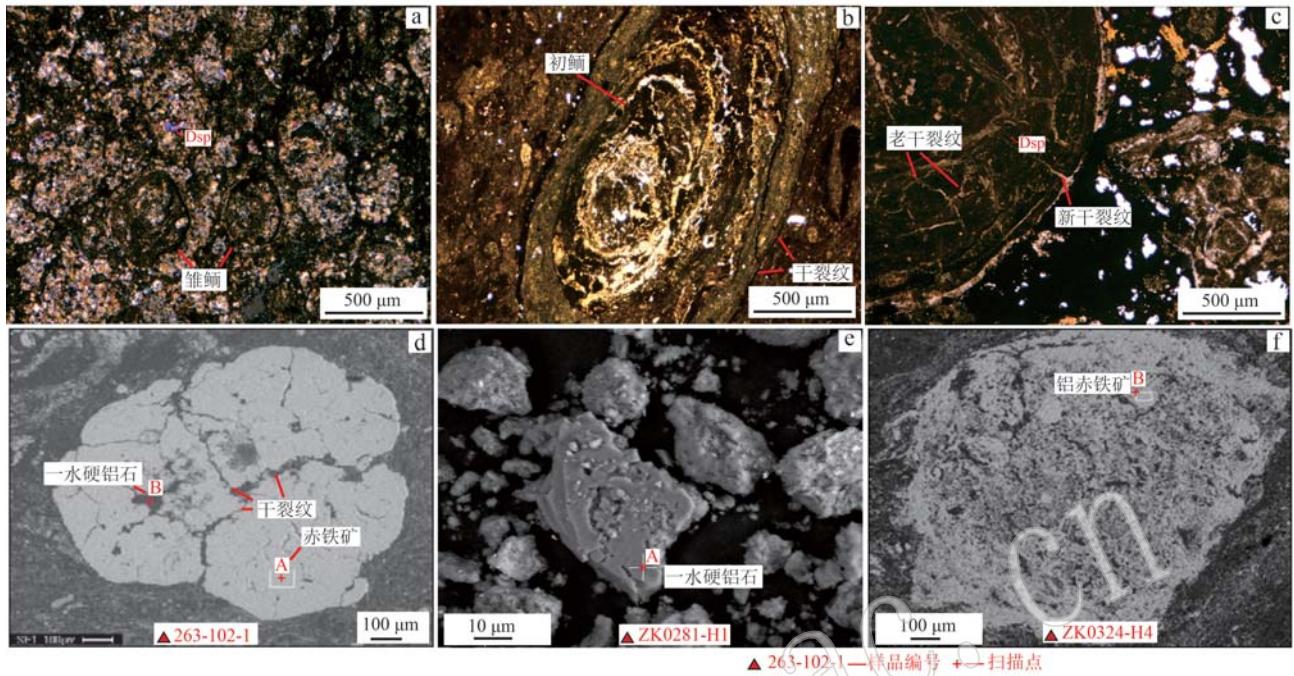


图 6 铝土矿显微特征(2)

Fig. 6 Microscopic characteristics of bauxite ore(2)

a—块状矿石中的泥质构造和雏鲕，平果太平(+)；b—初鲕外圈细粒化和铁包壳，扶绥岜土岭(-)；c—夭折鲕无铁包壳，内部发育的老干裂纹终止于外圈内侧，新干裂纹穿入内圈，隆林龙艾(-)；d—具干裂纹的铁质凝胶与周缘细粒化基质，扶绥山圩；e—黏土中的硬水铝石，扶绥山圩；f—铁质凝胶，扶绥山圩

a—the pelitic texture and baby ooids of massive ore, Taiping of Pingguo City (+); b—the fine-grained out ring and iron cladding of primary ooids, Batuling of Fusui County (-); c—the abortive ooids without iron cladding, and the old klyzoglyph stopped inner but the new klyzoglyph developed inward, Longai of Longlin County (-); d—the iron gel with klyzoglyph and peripheral fine-grained matrix, Shanxu of Fusui County; e—the diaspore in clay, Shanxu of Fusui County; f—the iron gel, Shanxu of Fusui County

4 主要化学组分的变化

针对鲕粒、凝胶、提纯后黏土(相当于基质)进行了电子探针分析,结果见表1。由于铝土矿以泥质结构为主,颗粒极细,胶体结构颗粒更细,介于 $10^{-7} \sim 10^{-9}$ m之间(刘长龄等, 1989; 郑明华, 1994),因此对于直径为μm级的束斑,获得的结果实际上为集合体的平均值,当集合体组成元素少时,表明矿物种类少,晶体粒径较大,占据了束斑面积。对于多圈层的鲕粒(样号 BY-1),其内部的Al含量有时是相当高的,可达49.57%~51.99%,比标准值约为45%[从一水硬铝石的标准 Al_2O_3 含量84.98%、 H_2O 含量15.02%(王濮等, 1984)换算]高,此时鲕粒P含量显著增加到0.3%~0.5%,比一般铝土矿石P含量0.008%~0.03%(张启连等, 2020, 2022)增加了约20倍,另一个富含 Al_2O_3 的测点P也高(太平-1C点)。P高可能由微生物引起,如Liu等(2017a)在

平果矿区发现了与硬水铝石和黄铁矿共生的微生物;也可能是流体引起,如Wang等(2010)在靖西渠阳矿区发现了普遍存在于基质和鲕粒中的氟碳钙铈矿和存在于鲕粒核心的水磷钇矿,认为是对应的峨眉山火山爆发引起酸雨,形成富含稀土元素的流体在沉积物中渗透并激活其中的P,先是在碱性环境下沉淀轻稀土矿物,引起轻稀土矿物在基质和鲕粒中均有分布,当演化到富集重稀土溶液时呈酸性,渗入到富Al的空间,而Y通常相对富集于硬水铝石中,这时就沉淀了水磷钇矿。就广泛性而言,本文倾向于火山诱发流体的成因观点。

原生矿石XRD测试结果(图4a)显示,矿石中铝矿物的含量尽管占大多数,但其他主要矿物如针(赤)铁矿和黏土矿物含量并不与铝矿物含量相差悬殊,即使处于地表的堆积矿石(图4c、4d)易于氧化,铝矿物与铁、硅矿物之间的含量差别仍不至于悬殊,矿石的化学组成应大致与表1中的SXH3相似。但

表1 桂西铝土矿石电子探针分析结果

 $w_B/\%$

Table 1 The major element composition (EPMA) of bauxite ores in western Guangxi

样号	点号	点类型	Al	Si	Ti	Fe	P	Na	K	Mg	Ca	S	Cl	O	总量
BY-1	A	铁质凝胶	1.31	0.72	3.76	69.73								24.48	100.0
	B	一水硬铝石	51.83			0.73	0.50							46.95	100.0
	C	一水硬铝石	49.57	0.63	0.33	2.76	0.39							46.32	100.0
	D	一水硬铝石	51.12	0.44		1.05	0.49							46.90	100.0
	E	一水硬铝石	51.51	0.36		0.79	0.39							46.95	100.0
	F	一水硬铝石	51.99	0.44			0.36							47.21	100.0
BYB4	A	凝胶	22.04	25.94				1.73	0.44					49.85	100.0
	B	富铁凝胶	20.13	23.49	0.68	7.81							0.53	47.36	100.0
	C	含铁凝胶	23.09	26.11		0.40								50.40	100.0
	D	含铁凝胶	21.17	25.61		2.96		1.05						49.22	100.0
	E	凝胶	21.20	25.45		3.46		0.78						49.11	100.0
	F	含铁凝胶	20.91	25.74	0.53	2.45		1.03						49.34	100.0
太平-1	A	凝胶	19.79	26.65				2.59	1.25	0.36				49.36	100.0
	B	火山玻璃	22.68	22.94	1.50	0.79		1.89	1.01	0.24	0.28			48.67	100.0
	C	一水硬铝石	51.93	0.42			0.42							47.22	100.0
	D	火山玻璃	19.35	25.39	0.31	1.92		2.69	1.09	0.41	0.38			48.47	100.0
H263-102-1	A	赤铁矿	7.22		3.86	81.65								7.26	100.0
	B	一水硬铝石	66.51			15.25								18.24	100.0
	C	含铁硬水铝石	57.37	1.55	1.94	12.71								26.43	100.0
	D	铝赤铁矿	20.39	2.39	6.30	50.41								20.51	100.0
ZK0324-H4	A	黄铁矿	2.21			28.28						69.52		100.0	
	B	铝赤铁矿	15.18			66.79							18.04	100.0	
	C	集合体	5.07	4.84		24.91						51.97	13.21	100.0	
	D	高岭石	22.80	40.22										36.98	100.0
ZK0281-H1	A	一水硬铝石	68.08											31.92	100.0
	B	绿泥石	25.78	32.77	1.46	1.82		1.21	2.26		0.77			32.94	99.0
SXH3	A	绿泥石	47.61	20.23		6.12								26.05	100.0

矿石中鲕粒的探针结果显示铝含量远远高于 Fe 和 Si 含量(表1中 BY-1 的 B、C、D、E、F 点位),其内部圈层的 Al 含量大于 50%,而 Si 含量小于 1%,Fe 含量波动于 1% 左右,表明鲕粒在基质的基础上再次发生了去硅去铁作用,此种机制即是凝胶分凝。

对于原岩成分如图 5b 的 B 测点和 D 测点的火山玻璃,Si、Al、Fe、K、Na、Ca、Mg 等长英质主要造岩主量元素均有体现,但与本图中凝胶 A、C 两测点相比,Ca 和 Mg 丢失显著(表1),说明成胶时 Ca 和 Mg 处于可溶状态,容易迁出,暗示当时存在有 HCO_3^- ,某个时段曾处于微碱环境中,CO₂ 而非有机酸(或有机质)参与了成胶作用。在凝胶中,成胶初期 Si 的变化不大,比如图 5c 的 BYB4 号样品,但当进入到 Fe、Al 强烈富集的碱性阶段,如 BY-1 和 H263-102-1 样品, SiO_2 溶解度开始提升,以可溶胶态迁移。

Ti 与 Fe 具有一定的正消长关系,大多数锐钛矿是同生的,粒度 0.1~1.0 μm ,而金红石多是碎屑混入的(巴多西, 1990),可能部分钛亦以胶体形式存

在,且保持亲铁属性,而部分 Ti 仍保持惰性特点,故鲕粒内部仍有 Ti 的显示,如 BY-1 的 C 点。

一水硬铝石化学成分变化较大,含 Fe 和不含 Fe 的类型均可出现(图 6d、6e、6f, 图 7a),赤铁矿同样亦可含有 Al,一水硬铝石和赤铁矿有时还含有少量 Si,平果矿区太平矿段铝土矿石亦普遍存在 Fe、Al、Si 混杂于矿物晶体中的现象(夏瑜等, 2019),这种不同程度的混杂特征可能是凝胶老化程度不一的结果。初次老化时,混合着较多杂质,当下次胶体化还发生于此处,则分凝-老化时杂质被带走一部分,老化的次数越多,则物质越纯。BY-1 中的鲕粒内圈 Al 浓度高,表明发生了多次老化,与其发育多圈层的涵义相吻合。

还原矿物黄铁矿、绿泥石也出现在矿石中,它们的化学成分亦较复杂,如黄铁矿中含有 O、Si、Al,绿泥石中可含有 Ti、Na、K、Ca 等(表1),成分复杂表明它们结晶的背景是胶体,经过日晒,可以同时结晶出很多不同的矿物晶体,颗粒很细,以至于不同矿物混

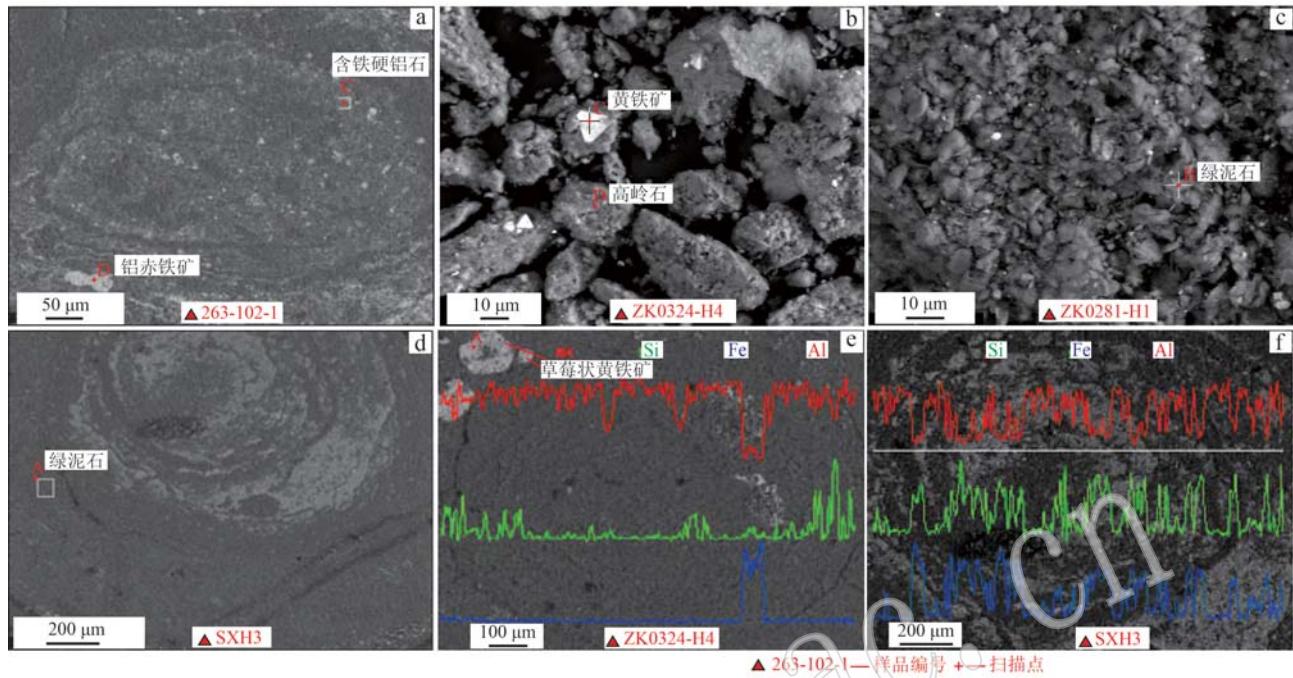


图 7 铝土矿石背散射图

Fig. 7 Backscatter patterns of bauxite ores

a—铝土矿中正在形成的胶体, 扶绥山圩; b—铝土矿中的提纯的黏土, 扶绥岜土岭; c、d—初鲕铁包壳外缘胶体, 扶绥山圩; e—胶体中 Al、Fe、Si 自里向外变化情况, 扶绥山圩; f—初鲕中 Al、Fe、Si 自里向外变化情况, 扶绥山圩
a—the gel were growing in bauxite, Shanxu of Fusui County; b—the purified clay of bauxite, Shanxu of Fusui County; c, d—the gel outside the iron cladding of primary ooids; e—the variation of Al, Fe and Si in the colloid from the inner to the external, Shanxu of Fusui County; f—the variation of Al, Fe and Si in the primary ooids from the inner to the external, Shanxu of Fusui County

合的集合体比束斑(5 μm)还小, 能获得较多元素的含量值。

图 7e 为一个正在形成的凝胶斑块, 周缘已发生干裂, 呈大致环状, 其边缘 Si 曲线峰值明显比内部的高, 可见其于成胶初期 Si 就已从中心向边缘发生迁移, 而 Fe、Al 局部已发生分离, 出现了两个相反的峰值, Fe 优先集中(白色区域)。图 7f 为一个初鲕, Al 与 Fe、Si 峰谷相对, 应是三者出现一定程度分离的特征。

5 讨论

5.1 铝土矿中鲕粒产出位置

桂西二叠系铝土矿中鲕粒产出位置除了厚层状矿层外, 透镜状矿层也能产出, 即相对低凹地段经历短距离搬运来沉积的铝土矿层, 当它受控于干涸且排水通畅条件时, 亦可产生鲕粒, 如图 3b 中的红色暴露层。正因为桂西铝土矿石中鲕粒具多样性, 它的成因常引起争议。图 8 为笔者根据现代铝土矿剖

面(Chen et al., 2018; 赵辛金等, 2021)特征推断的铝土矿型风化壳中鲕粒产出位置及寄主层形成过程, 考虑到顶部富铁层本身亦为铝矿层, 可以说整个矿层并未被其他岩层覆盖, 属于同生沉积过程。

据陈福等(1987)研究, 现代大气中 CO₂ 含量为 0.03%, 与其平衡的雨水 pH 值为 5.7, 属于弱酸性强氧化性自然水, 雨水的性质受火山排气影响极大, 推断显生宙的雨水 pH 值应介于 4.5~5.7 之间, 属酸性-弱酸性、弱氧化自然水, 元古宙属于还原性酸性水, 至太古宙则属于强还原强酸性水。现代中国南方网纹状红土风化壳剖面总体呈弱酸性、氧化还原电位, 但脉体相对于基质偏酸性、偏还原性, 故有利于物质在脉体和基质之间交换(张智等, 2020)。依此推测, 二叠纪晚期, 雨水应比现代雨水具有更强的酸性和还原性, 有利于 Fe 的活化迁移, 但不利于 Al 活化迁移, 因为 Fe 在酸性条件下即可溶解而 Al 需在强酸或强碱的环境下才能提高溶解度。另外 Si 和 P 在自然界各种淡水中均不饱和, 渗透雨水可以溶解带走(刘英俊等, 1984), S 在雨水渗透过程中毫无

疑义必定迁移。

地表地下水分布和活动规律性强,上部为包气带,下部为饱水带,具体到风化壳,饱水带往往处于基岩的某个深处,降水通过包气带向饱水带补充水量,干旱时,饱水带则通过包气带蒸发泄水(中国地质调查局,2012)。根据地下水运动规律,笔者认为铝土矿风化壳在雨季某个湿润-干热交替循环中可能发生的物质交换过程有3个(图8):①充水阶段,此阶段大量水向下排泄,先前溶解在包气带毛细水、结合水等中的各种元素,包括碱金属、碱土金属、

硅、磷、硫,部分铁、锰,少量铝被带走,这是第一次去硅去铁,另有一些矿物被溶解,比如碳酸盐矿物;②湿润阶段,向下泄水强度减弱,某些矿物被氧化,如含铁硅酸盐矿物中的 Fe^{2+} 被就地氧化成 Fe^{3+} ,使晶格松弛,矿物分解释放 Fe^{3+} ,形成较易迁移的Fe质胶体(刘英俊等,1984),后期由于出现脱水,已生成部分凝胶;③干热阶段,此阶段蒸发量大,毛细水向上运移,含Fe胶体被带到上部形成富铁层或硬壳层,由于太阳能量输入最多,凝胶以脱水收缩为主,同时部分矿物结晶。

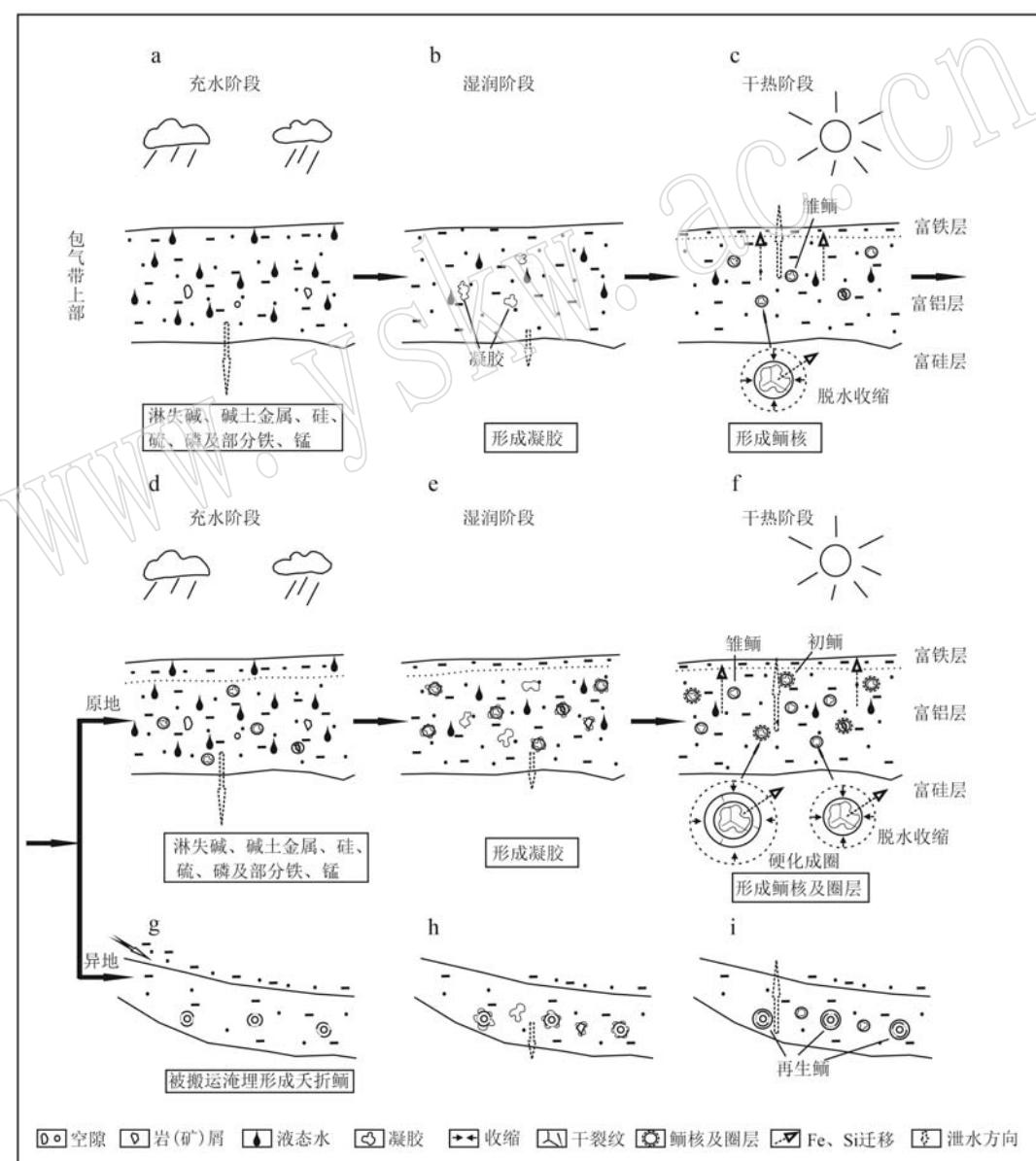
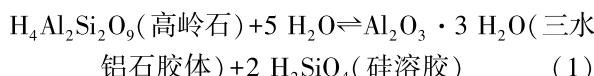


图8 铝土矿层中鲕粒形成模式

Fig. 8 Models of formation of ooids in bauxite ores

5.2 成核作用

鲕粒的细粒化表明,成鲕之前先发生成胶作用。充水阶段经过一段泄水后,消耗了部分有机酸,渗透水pH值逐渐提升,雨水带来的O₂已累加到一定程度,且日晒开始加强,除了上述含铁硅酸盐矿物直接氧化生成胶体外,其他矿物亦开始分解,如高岭石在获得能量后亦可形成胶体,发生胶体化需要水和Ca(Mg)离子的参与,灰岩及火山灰可提供Ca(Mg),生成硅溶胶的反应式如下(巴多西,1990;邓红灯,1991):



二价铁被氧化可成为胶体:



胶体发生于有水地段,故会局部集中于空隙中,这些空隙多数是溶蚀洞,受自身静电或磁性影响,胶体聚集在一起即成为凝胶,其中铁质凝胶可能受磁性影响更大些。图3e中的夭折鲕粒显示,它们主要是由铁质凝胶和细粒化基质组成,表明成核的物质即使由粒屑组成也属于胶体胶结的集合体,图5b和图6a的雏鲕亦显示出细粒化,表征胶体化作用。

随着蒸发作用的推进,凝胶开始脱水,弱酸-弱碱条件下Fe和Si硅胶的溶解度较大,两者电负性相近,容易结合(刘英俊等,1984),从而与Al胶体分离,引发分凝,如图5d、5e所示的铁质(白色)会局部集中一样,同时受蒸发作用影响,基质中的Fe和Si胶体结合体随毛细水向上富铁层迁移。当蒸发强烈时,基质中的Fe浓度大大降低,在基质与鲕粒之间形成了浓度差,促进鲕粒内部Fe胶体向外迁移;再进一步脱水,凝胶或被胶体胶结的集合体将收缩,与基质略有分离而成核,若边部形成环状干裂纹并充填铁质凝胶,则形成雏鲕(图8c)。

综上,成核发生于雨季的干热阶段,其机制主要为凝胶脱水收缩。

5.3 圈层增长

初鲕和再生鲕体现了圈层增长过程,图5a和图6b均展示了铁包壳和外圈层的细粒化,表明它们也经历着胶体化过程。前文述及,胶体背景下,相近的电负性使Fe和Si易于结合,溶解度相对比Al高,使它们与腐植酸络合的数量更多,腐植酸质胶体可长距离迁移,从而与Al造成分离。另外,铁质壳发育的空隙多于鲕粒内部(图5e、5f),而空隙增多更有利于水的积聚从而促进胶体的生长,聚集成凝胶,如前所述。

述Fe和Si比Al更多地形成胶体,泄水时比Al更多地向外迁移。铁质外壳外缘基质中可能营造了一个微还原环境(张智等,2020),使Fe获得活动能力,如出现绿泥石和草莓状黄铁矿等等(图7b、7c、7d)。总的来说,圈层中的Fe、Si是向外迁移的,泄水形成的浓度差迫使Fe、Si从鲕粒内部向基质迁移,第二次去硅去铁,达到内部相对富Al的现象。

干旱炎热时段,凝胶脱水,能量增强而开始老化,铝矿物、铁矿物和黏土矿物开始晶出,结晶良好的矿物一旦晶出则很难在下一个雨季被“溶解”(巴多西,1990),造成晶质矿物积累及Ca(或Mg)离子的减少,下一次的胶体化-老化旋回将转移到外缘Ca离子更多的基质部位,从而诱发新圈层。外圈层可以形成垂直外壳向内尖灭的干裂纹(图6c),穿透早期的圈层,而早期圈层的裂纹则止于外圈层内缘,其叠置关系展示了鲕粒圈层增长的过程,即每一圈层形成之前存在一个硬化进程,反映圈层形成于湿润-干热交替的气候背景之下,同时也预示,鲕粒内部的裂纹系统不是单个期次的产物,而是多次干裂的产物,它为侧分泌作用沉淀的晶质一水硬铝石、高岭石等矿物提供了空间。如果从外圈层可以生长的角度出发,先前圈层均可看作“核”。原地形成的鲕粒可以连续生长,主要类型为初鲕,换言之,它基本上处于生长期(图8f)。

若铝土矿风化壳发展期间局部地形发生分异,则铝土矿屑被搬运到低凹地段沉积,此时处于淹埋状态,胶体停止生长,鲕粒不发育圈层成为夭折鲕(图8g)。若地形发展有利于地下水排泄,可能会在夭折鲕的基础上继续形成凝胶,进而发展新圈层,生成再生鲕(图8i)。

综上所述,圈层的增长发生于雨季的干热阶段,其机制为基质的成胶-老化交替。

由于形成条件重现,初鲕在生长同时,还会生成新的鲕核或雏鲕,从而使得鲕粒越来越多,加强了铝土矿化。

尽管桂西二叠系铝土矿石中黏土矿物主要是高岭石,但鲕绿泥石矿物也很常见,有时数量要超过高岭石,被认为是还原环境下的产物(Yu et al., 2014; Liu et al., 2017b),而高岭石被认为是典型的氧化环境下的产物(Dixon and Weed, 1989; 巴多西,1990),它们在铝土矿中常伴生出现,表明铝土矿石形成经历了氧化-还原条件的变换,与湿润-干热交替是一致的。

5.4 鮰粒形态习性分析

鲕粒的形状总趋向于浑圆状,呈球形或椭球形,常被认为形成时有过滚动。但实际上现代土壤中鲕粒的形成并不全部是处在沉积物与大气的接触处,土层内部也能形成大量的瘤或鲕,沉积物内部能提供自由空间给予粒屑进行滚动是值得怀疑的,沉积物上部覆盖的介质是水,在水动力强的背景下新生圈层仍保持完好也难以令人信服。铝土矿中铁矿物多数矿物是从凝胶老化结晶出来的,由于日晒时长有波动,故会生成许多过渡性同质异象矿物,如铁质就不是单一的矿物组成,往往是赤铁矿、针铁矿、磁赤铁矿、磁铁矿等的聚集体,互为共生伴生关系(巴多西,1990)。鲕粒BY-1的外壳A点探测结果是磁铁矿,Fe含量69.73%,表明铁质外壳是系统中含Fe最高的载体,无疑形成了一个磁性球(或椭球)体,自然而然地在其周围形成了一个磁场,围绕着鲕粒的磁力线则呈浑圆状,当鲕粒为球状时磁力线亦呈球状,当鲕粒为长轴状时磁力线则呈椭球状。在磁场的作用下,外壳及外缘细粒化了的颗粒平行磁力线围绕鲕粒分布,就形成了环形排列构造,此类排列构造不像水体搬运沉积物一样发生分选,由于空间狭小、转寰余地不足,微细颗粒只作长轴方向调整,大致平行于包壳。另外,包壳可能还具有一个正反馈作用,即它越厚,磁力越强,就吸附更多的铁质,而铁质增加,又增强铁包壳的厚度。笔者推测,铝土矿中鲕粒总趋向于形成球状或椭球状,除了脱水收缩外,磁场也起到一定的促进作用。

6 结论

(1) 含矿岩系层序变化表明桂西铝土矿为陆相成因,铝土矿中Al的富集存在一个逐渐加强的过程。矿石中鲕粒Al的含量比基质的高,其内部圈层的Al含量大于50%,而Si含量小于1%,Fe含量波动于1%左右,硬水铝石结晶度亦高于基质,证明了鲕粒具有富集铝的能力;与鲕粒生成关系密切的构造主要为凝胶和裂隙,裂隙有利于胶体的发育,而胶体的脱水凝固反过来又促进裂隙的发育,两者为正反馈关系;胶体在富水环境下生成,其演化过程中出现分凝,主要形成富铝、富硅和富铁凝胶,分凝过程中Fe、Si亲和性强,两者的迁移能力均高于Al。

(2) 鮰粒形成于浅埋阶段,有赖于凝胶的反复生成和分凝,受控于湿润-干热气候,可大致分为3

个阶段,即充水阶段、湿润阶段和干热阶段。充水阶段向下渗透,带走部分物质并形成胶体,进入干热阶段,发生蒸发排泄,在浓度差的驱动下,分凝出现,随着蒸发持续,凝胶发生脱水收缩,形成鲕核,pH和Eh值持续升高,凝胶中的Fe、Si也发生分离,持续的分离形成圈层。铁质包壳干裂纹最发育,有利于水的聚积,在下一个湿润-干热循环中是胶体发生的最有利部位,促进新圈层形成;成核机制为脱水收缩,圈层增长机制为成胶-凝胶老化交替。当铝土矿型风化壳的物质向低凹处迁移时,搬运和掩埋使鲕停止生长,形成夭折鲕,若地形有利,泄水通畅时,夭折鲕外缘发生胶体化,进而生成新圈层,形成再生鲕。

(3) 铁包壳具有磁性,被包裹的鲕粒自然形成一个磁性体,它产生的磁力线使外缘细小颗粒长轴平行磁力线排列。除了脱水收缩外,磁场可能也是鲕粒保持球型、椭球型的原因之一。

References

- Bardossy G. 1990. Karst bauxites: Bauxite Deposits on Carbonate Rocks [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1~314 (in Chinese).
- Cai Shuhui, Liu Xufei, Meng Jianyin, et al. 2012. Mineralogy and geochemistry of the Tianyang accumulation-type bauxite in Western Guangxi Province [J]. Geology and Exploration, 48 (3): 460~470 (in Chinese with English abstract).
- Cao Gaoshe, Zhang Song, Xu Guangming, et al. 2016. Mineralogical characteristics and original rock analysis of Al-bearing rock series in upper Carboniferous Benxi formation in Longmen district, Yanshi, Western Henan [J]. Geological Review, 62 (5): 1 300~1 314 (in Chinese with English abstract).
- Chen Fu and Zhu Xiaoqing. 1987. The evolution of supergene weathering and its ability of supplying ore-forming elements [J]. Geochimica, (4): 341~350 (in Chinese with English abstract).
- Chen J H, Wang Q F, Zhang Q Z, et al. 2018. Mineralogical and geochemical investigations on the iron-rich gibbsite bauxite in Yongjiang basin, SW China [J]. Journal of Geochemical Exploration, (188): 413~426.
- Cheng Shunbo, Liu Asui, Cui Sen, et al. 2020a. Mineralization process of Permian karst bauxite in Western Guangxi [J]. Earth Science, 46 (8): 2 697~2 710 (in Chinese with English abstract).
- Cheng Shunbo, Liu Asui, Li Rongzhi, et al. 2020b. Characteristics and genesis of pisoliths and ooids in Permian karst bauxite, Western Guangxi [J]. South China Geology, 36 (3): 232~239 (in Chinese with English abstract).
- China Geological Survey. 2012. Hydrogeology Handbook [M]. Beijing:

- Science Press, 1~301 (in Chinese).
- Dai Tagen and Li Jielan. 2016. Features and significance of H-O isotopes from Fusui Karst bauxite in Guangxi Province, China [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 26(7): 1505~1514 (in Chinese with English abstract).
- Deng Hongdeng. 1991. Mineralogical characteristics of boehmite from the Pugou bauxite deposit in Hequ County, Shanxi Province [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 10(1): 63~68 (in Chinese with English abstract).
- Deng J, Wang Q F, Yang S J, et al. 2010. 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*, 37(5~6): 412~424.
- Dixon J B and Weed S B. 1989. Minerals in Soil Environments [M]. Soil Sci. Soc. America, Madison, Wisconsin: 467~525.
- Du Yuansheng, Huang Hongwei, Huang Zhiqiang, et al. 2009. Basin translation from late Palaeozoic to Triassic of Youjiang basin and its tectonic significance [J]. *Geological Science and Technology Information*, 28(6): 10~15 (in Chinese with English abstract).
- Hou Fanghao and Huang Jixiang. 1984. Research into the Permian and Triassic volcaniclastic turbidite of Nanpan river seg—A unique turbidite mode without submarine fan [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2(4): 19~34 (in Chinese with English abstract).
- Hou Y L, Zhong Y T, Xu Y G, et al. 2017. The provenance of late Permian karstic bauxite deposits in SW China, constrained by the geochemistry of the interbedded classic rocks and U-Pb-Hf-O isotopes of the detrital zircons [J/OL]. *Lithos*, DOI: 10.1016/j.lithos.2017.01.013.
- Li Fei, Yi Chuheng, Li Hong, et al. 2022. Recent advances in ooid microbial origin: A review [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 40(2): 319~334 (in Chinese with English abstract).
- Li Jielan, Dai Tagen, Yang Liu, et al. 2015. Mineralogical characteristics of kastic bauxite in Fusui, Guangxi Province and its origin significance [J]. *J. Mineral Petrol.*, 35(3): 101~109 (in Chinese with English abstract).
- Liu Changling and Qin Zhi'an. 1989. The relation between genesis and rock (ore) fabric of sedimentary bauxite in China [J]. *Journal of Hebei College of Geology*, 12(3): 263~275 (in Chinese with English abstract).
- Liu Changling and Qin Zhi'an. 1990. Characteristics and origins of pisolithes and oolites in sedimentary bauxite of Chian [J]. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 5(1): 72~83 (in Chinese with English abstract).
- Liu Yingjun, Cao Liming, Li Zhaolin, et al. 1984. Elemental Geochemistry [M]. Beijing: Science Press, 1~215 (in Chinese).
- Liu X F, Wang Q F, Deng J, et al. 2010. Mineralogical and geochemical investigations of the Dajia Salento-type bauxite deposits, western Guangxi, China [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 105: 137~152.
- Liu X F, Wang Q F, Zhang Q Z, et al. 2016. Genesis of REE minerals in the karstic bauxite in western Guangxi, China, and its constraints on the deposit formation conditions [J]. *Ore Geology Review*, 75: 100~115.
- Liu X F, Wang Q F, Zhang Q Z, et al. 2017a. Genesis of the Permian karstic Pingguo bauxite deposit, western Guangxi, China [J]. *Miner Deposita*, 52(7): 1031~1048.
- Liu X F, Wang Q F, Zhang Q Z, et al. 2017b. Transformation from Permian to Quaternary bauxite in southwestern South China Block driven by superimposed orogeny: A case study from Sanhe ore deposit [J]. *Ore Geology Review*, 90: 998~1017.
- Wang Q F, Deng J, Liu X F, et al. 2010. Discovery of the REE minerals and its geological significance in the Quyang bauxite deposit, West Guangxi, China [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 39: 701~712.
- Wang Pu, Pang Zhaolu and Weng Lingbao. 1984. Systematic Mineralogy (Part 1) [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1~596 (in Chinese).
- Xia Yu, Luo Xing, Zhou Weiming, et al. 2019. A study of technological mineralogy of bauxite in the Taiping Mining area, Pingguo County, Guangxi [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 38(7): 579~586 (in Chinese with English abstract).
- Yang Weidong, Guan Ping and Li Jianming. 1991. English-Chinese dictionary of sedimentary interpretation [M]. Beijing: Beijing University Press, 1~343 (in Chinese).
- Yu Jin, Li Putao and Yu Hangbo. 2009. Analysis on trace-element geochemical characteristics and ore-forming environment of bauxite mine in Sanhe town of Jingxi County [J]. *Journal of Henan Polytechnic University (Natural Science)*, 28(3): 289~293 (in Chinese with English abstract).
- Yu W C, Algeo T J, Du Y S, et al. 2016. Mixed volcanogenic-lithogenic sources for Permian Bauxite Deposits in Southwestern Youjiang Basin, South China, and their metallogenetic significance [J]. *Sedimentary Geology*, 341: 276~288.
- Yu W C, Wang R H, Zhang Q L, et al. 2014. Mineralogical and geochemical evolution of the Fusui bauxite deposit in Guangxi, South China: From the original Permian orebody to a Quaternary Salento-type deposit [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 146: 75~88.
- Yu Wenchoao, Zhang Qilian, Du Yuansheng, et al. 2014. Leaching-metallogenic process of Quaternary salento-type bauxite in Fusui area, Guangxi [J]. *Geotectonica et Metallogenesis*, 38(3): 621~634 (in Chinese with English abstract).

- Chinese with English abstract).
- Zeng Yunfu and Xia Wenjie. 1984. *Sedimentary Petrology* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1~274 (in Chinese).
- Zhang Qilian, Chen Youbin, Liu Xijun, et al. 2022. Characteristics and geological significance of volcanic ash in bauxite in western Guangxi [J]. *Geological Review*, 68(2): 531~550 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Qilian, Liang Yuping, Yu Wengchao, et al. 2016. Sedimentary environment of allites in the Permian Heshan Formation in Western Guangxi [J]. *Journal of Palaeogeophy*, 18(4): 595~604 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Qilian, Zhao Xinjin, Li Yukun, et al. 2020. Geochemical characteristics and sediment model of Permian bauxite deposit in Western Guangxi [J]. *Geological Review*, 66(4): 1 043~1 059 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Yanan, Zhang Yinghua, Wu Hui, et al. 2013. Microscopic chemistry characteristics of oolite in oolithic bauxite ores from Wuchuan-Zheng'an-Daozhen area in the Guizhou Province and their metallogenetic significance [J]. *Geological Science and Technology Information*, 32(1): 62~70 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Ying, Wu Gongcheng, Liu Xuefei, et al. 2015. Mineral evolution and elements migration during the formation of accumulated bauxite in Jiaomer ore deposit, Pingguo county, west Guangxi [J]. *Geoscience*, 29(1): 20~31 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Zhi, Ling Chaoqiao, Jia Yulian, et al. 2020. Multi-Physico chemical evidences for formation of Pleistocene reticulated soil and its environmental implication in south China [J]. *Journal of Stratigraphy*, 44(1): 95~103 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Xinjin, Zhang Qilian, Wu Tiansheng, et al. 2021. Geochemistry characteristics of laterite-type gibbsite deposit in Fiji [J]. *Mineral Resources and Geology*, 35(6): 1 054~1 060 (in Chinese with English abstract).
- Zheng Minghua. 1994. *Geological Principles of Ore Deposits* [M]. Chengdu: Chengdu University of Science and Technology Press, 1~356 (in Chinese with English abstract).
- Zou Weilei. 1998. Features and genesis of ooides in Carboniferous bauxite in Shangxi Province [J]. *World Geology*, 17(4): 17~20 (in Chinese with English abstract).
- 巴多西 G. 1990. 岩溶型铝土矿(项仁杰等译、校) [M]. 北京:冶金工业出版社, 1~369.
- 蔡书慧, 刘学飞, 孟健寅, 等. 2012. 桂西田阳堆积型铝土矿矿物学及地球化学 [J]. 地质与勘探, 48(3): 460~470.
- 曹高社, 张松, 徐光明, 等. 2016. 豫西偃师龙门地区上石炭统本溪组含铝岩系矿物学特征及其原岩分析 [J]. 地质论评, 62(5): 1 300~1 314.
- 陈福, 朱笑青. 1987. 表生风化淋滤作用的演化和为沉积矿床提供矿质能力的研究 [J]. 地球化学, (4): 341~350.
- 程顺波, 刘阿唯, 崔森, 等. 2020a. 桂西二叠纪喀斯特型铝土矿地成矿过程 [J]. 地球科学, 46(8): 2 697~2 710.
- 程顺波, 刘阿唯, 李荣志, 等. 2020b. 桂西二叠纪喀斯特型铝土矿豆鲕特征及成因 [J]. 华南地质, 36(3): 232~239.
- 戴塔根, 李洁兰. 2016. 广西扶绥喀斯特型铝土矿氢氧同位素特征及地质意义 [J]. 中国有色金属学报, 26(7): 1 505~1 514.
- 邓红灯. 1991. 山西省河曲县铺沟铝土矿中勃姆石的矿物学特征及其成因探讨 [J]. 岩石矿物学杂志, 10(1): 63~68.
- 杜远生, 黄宏伟, 黄志强, 等. 2009. 右江盆地晚古生代—三叠纪盆地转换及其意义 [J]. 地质科技情报, 28(6): 10~15.
- 侯方浩, 黄继祥. 1984. 南盘江断陷区二、三叠系的火山碎屑浊积岩——一种独特的无海底扇浊流沉积模式 [J]. 沉积学报, 2(4): 19~34.
- 李飞, 易楚恒, 李红, 等. 2022. 微生物成因鲕粒研究进展 [J]. 沉积学报, 40(2): 319~334.
- 李洁兰, 戴塔根, 杨柳, 等. 2015. 广西扶绥地区喀斯特型铝土矿矿物学特征及其成因意义 [J]. 矿物岩石, 35(3): 101~109.
- 刘长龄, 覃志安. 1989. 中国沉积型铝土矿岩(矿)石结构构造与成因的关系 [J]. 河北地质学院学报, 12(3): 263~275.
- 刘长龄, 覃志安. 1990. 我国沉积铝土矿中豆鲕的特征与成因 [J]. 地质找矿论丛, 5(1): 72~83.
- 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等. 1984. 元素地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1~415.
- 王濮, 潘兆橹, 翁玲宝. 1984. 系统矿物学(上册) [M]. 北京: 地质出版社, 1~596.
- 夏瑜, 罗星, 周卫宁, 等. 2019. 广西平果太平矿区外围铝土矿石工艺矿物学研究 [J]. 岩石矿物学杂志, 38(7): 579~586.
- 杨伟东, 关平, 李建明, 等. 1991. 英汉沉积学解释词典 [M]. 北京: 北京大学出版社, 1~343.
- 俞缙, 李普涛, 于航波. 2009. 靖西三合铝土矿微量元素地球化学特征与成矿环境研究 [J]. 河南理工大学学报(自然科学版), 28(3): 289~293.
- 余文超, 张启连, 杜远生, 等. 2014. 广西扶绥第四系萨伦托型铝土矿淋滤成矿过程 [J]. 大地构造与成矿学, 38(3): 621~634.
- 曾允孚, 夏文杰. 1984. 沉积岩石学 [M]. 北京: 地质出版社, 1~274.
- 张启连, 陈有斌, 刘希军, 等. 2022. 桂西铝土矿中火山灰特征及其地质意义 [J]. 地质论评, 68(2): 531~550.
- 张启连, 梁裕平, 余文超, 等. 2016. 桂西地区二叠系合山组铝土岩的沉积环境 [J]. 古地理学报, 18(4): 595~604.
- 张启连, 赵辛金, 李玉坤, 等. 2020. 桂西二叠系铝土矿地球化学特

附中文参考文献

- 征与沉积模式[J], 地质论评, 66(4): 1 043~1 059.
- 张亚男, 张莹华, 吴慧, 等. 2013. 黔北务正道地区铝土矿鲕状矿石中鲕粒的微区元素地球化学特征及其成矿意义[J]. 地质科技情报, 32(1): 62~70.
- 张智, 凌超豪, 贾玉连, 等. 2020. 多重理化指标揭示的中国南方更新世网纹红土网纹化机制[J]. 地层学杂志, 44(1): 95~103.
- 章颖, 吴功成, 刘学飞, 等. 2015. 桂西平果教美矿区堆积型铝土矿形成过程中矿物转化与元素迁移[J]. 现代地质, 29(1): 20~31.
- 赵辛金, 张启连, 吴天生, 等. 2021. 斐济红土型三水铝土矿床特征[J]. 矿产与地质, 35(6): 1 054~1 060.
- 郑明华. 1994. 矿床地质原理[M]. 成都: 成都科技大学出版社, 1~356.
- 中国地质调查局. 2012. 水文地质手册[M]. 北京: 科学出版社, 1~301.
- 邹维雷. 1998. 山西省石炭铝土矿中鲕特征及成因[J]. 世界地质, 17(4): 17~20.

· 学术快讯 ·

白云鄂博发现全新结构重稀土新矿物——白云钇钡矿

2024 年新年前夕, 在严格的审查与投票后, 由中国地质大学(北京)李国武教授领衔的团队发现申报的新矿物白云钇钡矿[bayanoboite-(Y)] 获得国际矿物学协会-新矿物命名及分类委员会(IMA-CNMNC)全票批准通过, 批准号 IMA 2023-084。新矿物以发现地内蒙古自治区著名的白云鄂博命名。白云钇钡矿的发现是李献华院士主持的国家自然科学基金委员会《战略性关键金属超常富集成矿动力学》重大研究计划集成项目“白云鄂博超大型 REE-Nb 矿床的时空演化和资源量(92262303)”的创新成果之一, 由中国地质大学(北京)、包钢集团公司和中国科学院地质与地球物理研究所合作取得的成果。

白云钇钡矿是在对白云鄂博矿区深部岩芯进行扫描电子显微镜自动矿物分析(TIMA)研究中发现的, 通过单晶 X 射线衍射确定其晶体结构为一种全新的氟碳酸盐结构类型, 新矿物多见 100 μm 左右的无色透明晶体, 理想化学式为 $\text{Ba}_2\text{Y}(\text{CO}_3)_2\text{F}_3$, 斜方晶系, 空间群 $Pbcn$, 晶胞参数 $a=9.452\ 8(4)\ \text{\AA}$, $b=6.949\ 9(2)\ \text{\AA}$, $c=11.763\ 8(5)\ \text{\AA}$ 。本次发现的白云钇钡矿是一种全新成分组成和全新结构的重稀土氟碳酸盐新矿物, 成分中还含有 Dy、Gd、Er、Lu 等重稀土元素, 此前世界上从未发现过类似成分结构的天然矿物。

白云鄂博矿是世界第一大稀土矿床, 其稀土资源量占目前世界已知稀土资源总量的三分之一, 具有极其重要的资源战略地位。白云鄂博稀土矿床一直被认为是轻稀土矿床, 据有关资料显示, 白云鄂博稀土矿的中-重稀土平均含量可达稀土总量的 2% (中-重稀土总储量与我国南方七省稀土储量相当), 而且矿体深部的中-重稀土含量有增加的趋势, 但中-重稀土的赋存状态和资源量是一个急需解决的科学问题。白云钇钡矿的发现是对矿区重稀土赋存矿物的重大突破, 同时对轻、重稀土元素分馏机制也提供了很好的矿物学证据和新认识。

白云鄂博矿床是一个稀有稀土矿物的宝库, 据不完全统计, 矿物种类达 180 多种, 是我国矿物种类及发现新矿物最多的矿床。截至目前, 白云鄂博发现的新矿物种数已达 18 种, 约占中国新矿物种数的十分之一, 在我国新矿物发现地中占据首要位置。本次发现的全新重稀土新矿物白云钇钡矿, 不仅丰富了基础矿物学知识宝库, 而且对认识白云鄂博重稀土元素赋存状态, 从矿物的角度了解矿床的形成与演变、元素赋存状态、元素迁移、富集机制等有重要的理论意义, 同时对认识重稀土资源也有实际意义。

新矿物将发布于 IMA CNMNC Newsletter 77, Xue Y, Sun N, Li G*, Hao J, Liu P, Song W, Li X, Shen J, Yang L, Wang Z, Meng W, Yan G, Zhao Y and Liu Y. 2024. Bayanoboite-(Y), IMA 2023-084. CNMNC Newsletter 77, Eur. J. Mineral., 36.

(中国地质大学(北京)李国武 供稿)