

桂西堆积型铝土矿中三水铝石成因矿物学研究

刘云华^{1,2} 黄同兴³ 谌建国² 韦丛中³

(1. 中国地质大学 北京 100083; 2. 宜昌地质矿产研究所, 湖北 宜昌 443003;
3. 广西地勘总院, 广西 南宁 530012)

摘要:桂西堆积型铝土矿中三水铝石的矿物共生组合、矿物空间分布规律、产出特征、矿物的形成世代、化学成分、稀土元素和矿体内外的水质成分等成因矿物学特征研究结果表明,红土中的三水铝石是由硬水铝石水解形成的,三水铝石形成于本区特殊的气候和地质条件,特别是地下水溶液中 Al^{3+} 、 $[SiO_4]^{-2}$ 浓度及 pH 值等多种因素的制约,经历了 $Al(OH)_3$ 的沉淀、老化、脱玻化、结晶几个阶段。在淋滤作用的早期,形成了高岭石;在淋滤作用较弱的位置,形成了次生石英。不仅是新类型矿床,而且其成因也是独特的,是正处于退化中的铝土矿。

关键词:堆积型铝土矿;红土;三水铝石;成因矿物学

中图分类号:P 619.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-3657(2004)04-0413-07

新类型的三水铝石硬水铝石矿床已较早报道^[1,2],经过对矿床 <2 mm 粒级红土中三水铝石的准确定量^[3]和小型溶出试验^[4]进一步证明了桂西超大型三水铝石伴生矿床的存在,预测三水铝石储量达亿吨以上。

堆积型铝土矿在国际上被称为“萨伦托型”。在桂西堆积型铝土矿发现以前,全世界“萨伦托型”铝土矿总储量仅占世界岩溶型铝土矿储量的 2%,因此,该类矿床的研究在国际上一直未予以重视,桂西已探明的储量使该类矿床占世界岩溶型铝土矿储量的比例提高到了 12%,并且本区铝土矿红土中仍以含大量的三水铝石,即铝土矿矿石矿物组合为硬水铝石三水铝石与典型的“萨伦托型”相区别^[5]。该矿物组合构成特大型矿床也是世界首例^[6]。因此,对该矿床的深入研究具有重要的意义。本区铝土矿红土中三水铝石的形成条件研究已有相当长的历史,但三水铝石的物质来源还存在不同的看法,对三水铝石矿床的形成机理尚未做过深入研究。早期研究者^[6]认为,堆积型铝土矿中的三水铝石是由粘土矿物在较强的酸性环境中脱 Si 所形成的(酸来源于原生硬水铝石铝土矿中黄铁矿风化产生的硫酸),即三水铝石的硫酸成因理论;也有研究者^[7]认为,本区三水铝石可能存在两种物质来源,即部分是由粘土矿物脱 Si 后形成,部分是由硬水铝石水解作用形成的。笔者通过对桂西堆积型铝土矿红土中三水铝石的地质特征初步研究,认为三水铝石物质来源于硬水铝石^[7],但对其形成

的过程及机理尚嫌证据不充分。笔者在对三水铝石成因矿物学特征详细研究的基础上,提出了硬水铝石是本区三水铝石的唯一物质来源,并阐明了三水铝石的成矿机理。

1 三水铝石矿床空间分布特征

桂西堆积型铝土矿形成于晚白垩世到第四纪^[8]。由于堆积铝土矿中黄铁矿风化出的硫酸使该区长期处于酸性环境,石英的大量流失^[9]为三水铝石的沉淀提供了条件,到目前为止,相同地质特征矿床报道较少,其地质特征较为独特。

1.1 矿体形态

三水铝石矿床与硬水铝石矿床共生,其形态不规则,主要受岩溶地形的控制^[10]。

1.2 空间分布特征

在横向上:淋滤作用较强(硬水铝石矿石 Al/Si 高)的位置,如背斜轴部或地势较高处,红土中三水铝石含量较高;淋滤作用较弱的位置,如背斜的翼部,特别是原生铝土矿出露位置,三水铝石的含量较低。

在纵向上:根据浅井揭露及定量分析结果,三水铝石比硬水铝石分布范围广。自上而下一般可分为 3 层(图 1):

上部为黄褐色粘土层,近地表常有腐植土混入,不同构造位置厚度不同,可缺失,含少量硬水铝石砾石,三水铝石的含量一般较少。

收稿日期:2003-07-25;改回日期:2004-05-20

基金项目:桂西堆积型铝土矿胶结物中三水铝石定量分析方法研究,桂地矿科[2002]2号。

作者简介:刘云华,男,1965年生,博士生,高级工程师,从事岩矿测试技术研究工作;E-mail:ylyunhua@cgs.gov.cn。

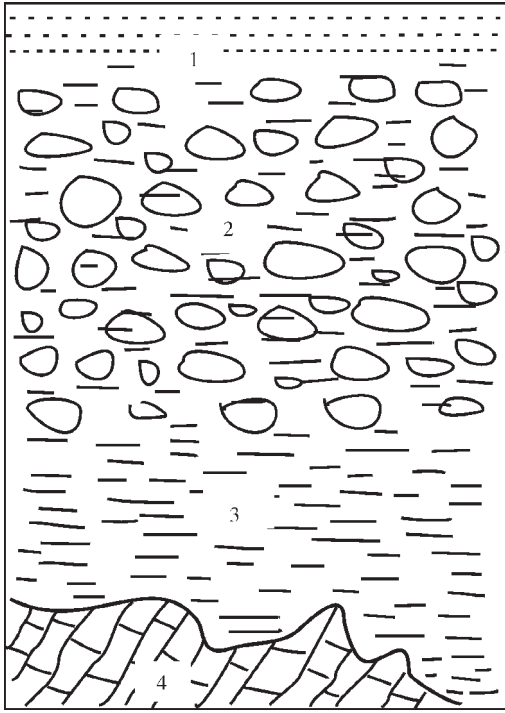


图 1 堆积铝土矿浅井素描略图

1—上部粘土层;2—硬水铝石矿层;3—下部粘土层;4—底部灰岩层

Fig.1 Sketch of accumulated bauxite in a pit

1—Upper clay bed;2—Diaspore bed;

3—Lower clay bed;4—Basal limestone bed

中部为富含砾石的硬水铝石铝土矿矿体,硬水铝石矿石(大于 2 mm 粒级)与红土体积比约为 4:6 左右。该层红土中三水铝石含量一般较高,最高达 58%。

下部为含少量硬水铝石砾石的红褐色粘土层,硬水铝石砾石含量一般小于 20%,有时可见灰岩碎块。从下层上部到底部灰岩,红土中三水铝石含量逐渐降低。该层红土中三水铝石的含量与淋滤作用强弱密切相关,淋滤作用较强的位置,三水铝石含量较高,有时含量超过中部三水铝石的含量,从数量看,该层硬水铝石砾石的含量较低,主要为红土,因而三水铝石在该层中的总量最高;淋滤作用较弱的位置,三水铝石含量较低。

从外表特征看,除腐植土外,不同层位红土颜色差异不大,用肉眼很难区别,只能用 X 射线衍射定量分析或化学物相分析测定其中三水铝石的含量^[9]。

2 三水铝石的赋存状态

本矿床中三水铝石主要存在形式有 3 种:赋存于硬水铝石砾石裂隙、空洞中的三水铝石;以微晶集合体形式产出的三水铝石;红土中以微粒分散状存在的三水铝石。

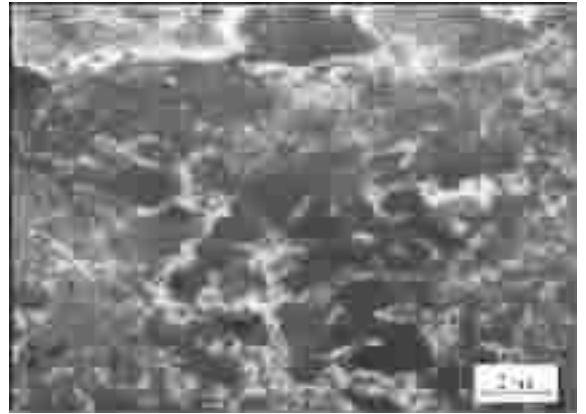


图 2 三水铝石微晶集合体显微照片(正交偏光)

Fig.2 Photomicrograph of microcrystal aggregates of diaspore (crossed nicols)

2.1 赋存于硬水铝石砾石裂隙、空洞中的三水铝石

以该种形式存在的三水铝石粒度、结晶度变化较大,从结晶较好、粒度达 0.1 mm 的晶体到微粒及非晶质的凝胶均有,主要与针铁矿、板状高岭石一起以细脉状充填于硬水铝石砾石裂隙或以团块状分布于黄铁矿风化出的空隙中,部分 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 呈凝胶分凝状,可见收缩纹和脱玻化的现象。粒度较大者晶形为柱状、鳞片状和板条状,集合体呈纤维状、鲕状和豆状。反映出表生作用条件下化学沉积的特点。

2.2 以微晶集合体形式产出的三水铝石

集合体呈致密块状,贝壳状断口,大小从几毫米至十几厘米,在堆积型铝土矿矿体中随处可见,常见为白色、灰白色,因铁染程度不同呈现出黄白、褐色及杂色特征。与产于硬水铝石砾石裂隙、空洞中的三水铝石相似,同样可见 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 凝胶收缩裂纹和脱玻化的现象(图 2),图中暗色部分为非晶质和显微隐晶质三水铝石,浅色部分为脱玻化后显微晶质三水铝石。团块中含有少量的高岭石。以上两种类型三水铝石所占比例较少。

2.3 微粒分散状存在于红土中的三水铝石

呈松散土状,未固结,伴有大量的粘土矿物,扫描电子显微镜下观察三水铝石粒度均 $<10 \mu\text{m}$,主要呈鳞片状,晶形较差, $<1 \mu\text{m}$ 者为微晶质絮状、胶状。该类型三水铝石是本地区三水铝石的主要存在形式,是红土中的主要矿物之一。

3 红土的物质成分特征

3.1 红土的矿物组合及三水铝石含量

红土物质来源较复杂,矿物种类较多,总计达 30 多种。主要矿物有三水铝石、硬水铝石、高岭石、伊利石、蒙脱石、绿泥石、叶腊石、胶铝矿、埃洛石、石英、针铁矿等。利用 X 射线衍射及化学分析对 200 多个样品进行了测定,三水铝石含量在 0~58%,含量 $<10\%$ 占 16.5%,10%~20% 占 22.6%,20%~30%

表 1 部分红土化学成分与三水铝石 (Gib)含量/10⁻²

Table 1 Chemical composition and gibbsite content of several red soil samples/10⁻²

样号	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	灼失	Gib	样号	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Gib	Fe ₂ O ₃	灼失
沙 2	41.65	16.21	18.44	20.53	27.7	沙 82	38.43	20.86	26.7	15.70	20.75
沙 11	48.17	11.27	16.49	20.88	36.4	沙 90	42.38	14.44	30.9	18.19	21.21
沙 13	47.89	8.16	18.6	22.39	41.3	沙 91	42.22	13.03	40.4	18.91	23.6
沙 14	41.74	16.94	17.24	21.19	35.9	沙 95	41.09	14.15	41.8	19.29	22.8
沙 21	31.96	35.08	11.92	17.38	17.3	沙 96	35.86	25.78	34.5	15.82	19.69
沙 22	33.58	31.58	13.86	19.18	16.1	沙 101	38.89	21.78	19.4	17.97	18.65
沙 30	36.77	24.18	15.65	20.39	30.9	沙 102	40.56	18.23	26.7	17.75	20.9
沙 36	38.91	24.92	14.85	19.42	18.8	沙 105	37.81	24.5	27.0	14.43	18.98
沙 47	33.44	29.34	17.09	15.96	13.7	沙 107	31.95	33.2	12.5	16.19	15.6
沙 48	41.65	21.96	14.1	21.28	19.8	沙 109	37.27	26.35	16.1	14.69	18.56
沙 50	27.56	42.83	12.49	16.21	4.8	沙 111	35.94	30.64	13.3	11.99	17.37
沙 57	35.23	24.55	16.98	20.24	23.6	铝 21	46.18	3.8	6.5	32.12	13.57
沙 59	36.31	23.57	16.94	20.42	26.8	铝 23	49.73	4.83	10.5	26.11	14.89
沙 60	29.07	44.08	10.02	13.71	5.2	铝 24	51.95	5.33	8.6	23.97	15.4
沙 61	25.07	53.21	8.61	10.4	7.9	铝 25	52.61	5.55	12.1	22.36	15.78
沙 69	45.36	14.97	14.71	20.28	30.1	铝 26	52.88	6.32	12.6	22.27	15.69
沙 74	39.39	21.82	15.68	19.84	22.8	铝 27	40.88	13.08	29.6	21.17	20.74
沙 78	31.8	33.87	13.96	16.12	21.5						

注:由广西地质矿产测试研究中心分析。

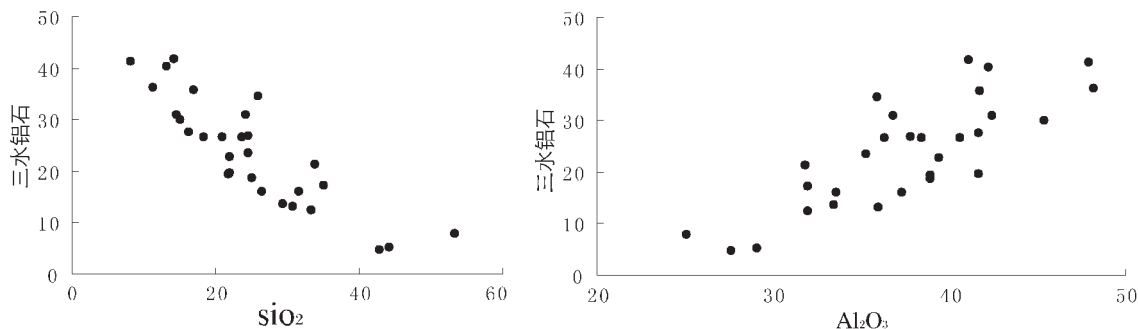


图 3 三水铝石与样品 SiO₂ 和 Al₂O₃ 含量关系

Fig. 3 Diagram of gibbsite vs. SiO₂ and Al₂O₃ in samples

占 28%,30%~40%占 21.3%,>40%占 11.6%;红土化学成分以 Al₂O₃、SiO₂、Fe₂O₃、灼失为主,4 种组分占 96%以上(表 1),其中 Fe₂O₃ 主要以针铁矿形式存在。

从三水铝石含量统计结果看,如果将 30%作为三水铝石矿床的边界品位,则有 32.9%的样品达到工业品位,若将三水铝石作为伴生矿床,则随边界品位的降低,达到工业品位的样品比例将更高。

从三水铝石含量与样品中 SiO₂、Al₂O₃ 含量(图 3)可以看出,三水铝石含量与样品中 Al₂O₃ 总量呈正相关关系,而与样品中 SiO₂ 总量呈负相关关系。

3.2 三水铝石的粒度分布特征

不同粒级红土三水铝石定量分析结果表明,三水铝石主要分布于细粒级红土中。随着粒度的减小,红土的灼失量、SiO₂ 及三水铝石含量增加,而 Al₂O₃ 含量减小。其原因在于,随着粒度的减小,样品中硬水铝石含量减少,三水铝石、粘土矿物含量增加。

3.3 三水铝石共生矿物组合特征

在硬水铝石砾石裂隙和三水铝石微粒集合体中均发现

三水铝石与针铁矿、胶铝矿和板状高岭石共生;经 X 射线衍射分析发现,红土中存在高岭石和埃洛石,中间存在过渡。如果穿过矿床的地下水溶液中的氧化硅含量较高,那么氧化硅易于与溶液中的 Al³⁺结合形成高岭石,这样的高岭石结晶程度较高。由此可见,红土中普遍存在有和三水铝石同期生成的次生高岭石,这种铝土矿的再硅化作用在世界其他矿区也有发现,在利于高岭石形成的环境中,高岭石不可能再脱 Si 形成大量的三水铝石^[9]。

红土中三水铝石含量与硬水铝石含矿率呈正相关关系;三水铝石分布范围与堆积铝土矿矿体范围基本一致,在硬水铝石矿床分布位置以外的红土中未发现有三水铝石;从豆状、次圆和次棱角状硬水铝石砾石形态来看,有大量的硬水铝石经风化溶蚀、泥化后进入了红土中,而从硬水铝石和三水铝石的粒度分布看,硬水铝石随粒度的减小而减少,在小于 0.075 mm 粒级中基本不含硬水铝石,而三水铝石含量则随粒度的减小而增加,说明硬水铝石溶解转变成了三水铝石。

红土中石英含量较低,绝大部分含量小于 5%。石英砂矿

物晶体形貌特征分析发现,红土中存在两种类型的石英,一种是原生石英:无色、透明度差、无完整晶形、多为圆粒状、次圆粒状,表面较粗糙,为受溶蚀后留下的特征;另一种为次生石英:无色、透明、晶形完整,为六方柱与三方双锥聚形或不规则粒状、棱角状、次棱角状,表面光洁。原生石英主要分布在背斜轴部等淋滤作用较强的位置,与三水铝石含量成反相关关系,三水铝石高含量样品中均不含或仅见少量石英;而在背斜翼部或地势低洼处等淋滤作用较弱的位置,高岭石、石英含量较高而三水铝石含量较低。以上事实表明,原生石英在淋滤作用较强的位置首先被溶蚀,随着风化作用的进行,在这些位置石英的含量不断减少,溶解到地下水中 SiO_2 的含量不断降低,使 Al^{3+} 相对过剩,形成了大量的三水铝石;而在淋滤作用较弱的位置,因 Al^{3+} 的供给不足,次生高岭石的形成并不能消耗溶液中全部的 SiO_2 ,使 SiO_2 相对过剩,形成了次生石英。因此,矿层上、下的灰岩中硅质含量总体较低,使铝土矿复硅化作用较弱, Al^{3+} 过剩是三水铝石形成的主要原因。在世界其他地区硅质含量较高的矿床中,次生高岭石置换了原生铝土矿^[9]。

4 三水铝石矿物特征

4.1 三水铝石化学成分特征

三水铝石化学成分见表2(样品矿物成分为三水铝石及少量高岭石)。 Fe_2O_3 含量为0.71%~1.8%之间, Fe^{3+} 以类质同像形式取代 Al^{3+} 存在于三水铝石中; SiO_2 主要存在于板状高岭石中,反映出三水铝石沉淀时, SiO_2 已在早期被大量淋滤,地下水溶液中 SiO_2 浓度较低的特点。从不同矿区三水铝石中 SiO_2 的含量来看, SiO_2 的含量变化不大,说明三水铝石形成时,溶液中的 SiO_2 浓度变化较小,这与James J.^[10]的实验研究结果是一致的。此外,两个样品 Ga_2O_3 含量测试结果表明, Ga_2O_3 含量较高,已达到伴生矿床的工业品位。

4.2 三水铝石晶体结构特征

表2 不同地区三水铝石化学成分

Table 2 Chemical compositions of gibbsite from different areas

样号	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	灼失	TiO_2	Ga_2O_3	产地
1	62.05	1.80	0.56	33.33	0.10	—	广西太平
2	63.06	1.20	0.53	33.60	0.20	—	广西太平
3	63.28	—	0.74	34.45	0.035	0.00006	广西那豆
4	61.84	1.05	1.28	33.98	0.18	0.00003	广西那豆
5	61.10	0.78	0.80	32.70	0.03	—	广西太平
6	60.64	0.71	1.21	32.67	0.038	—	广西太平

注:由宜昌地质矿产研究所测试中心分析。

三水铝石属单斜晶系,晶胞参数值(表3),与三水铝石晶体结构理论值相比($a_0=864$ nm, $b_0=0.5070$ nm, $c_0=0.972$ nm)^[11],其 a_0 值稍有增大, b_0 值稍有减小, c_0 值变化规律不明显,这与三水铝石晶体结构特征是相吻合的,在三水铝石晶体中, $[\text{Al}(\text{OH})_6]$ 八面体以共棱的方式联结成层, Al 充填于其中2/3

的八面体中,当 Al^{3+} 选择性的(沿 a 轴)被大半径的 Fe^{3+} 替代(在配位数为6的条件下, Al^{3+} 的离子半径为0.61, Fe^{3+} 的离子半径为0.73),这样使三水铝石 a_0 增大;而在 b_0 方向,因 Al^{3+} 是极化能力较强的离子,当 Fe^{3+} 离子在沿 a_0 方向替代后, $\text{Fe}-\text{OH}$ 键力减弱必然使 $\text{Al}-\text{OH}$ 键增强, $\text{Al}-\text{OH}$ 键长缩短,导致 b_0 减小。以集合体形式存在的三水铝石 β 值比以红土形式存在的三水铝石 β 值低,说明了 β 与 Fe^{3+} 替代 Al^{3+} 的量密切相关, Fe^{3+} 含量越高, β 值越大,同样证明了 Al^{3+} 被大半径的 Fe^{3+} 选择性替代的结果,在 a_0 增大的同时, a 、 c 轴之间的夹角 β 值随之增大;其次,这一变化规律说明,随着三水铝石结晶程度越高, Fe 和 Al 之间类质同像的程度减弱。

表3 三水铝石晶胞参数

Table 3 The cell parameter of gibbsite

样号	a_0	b_0	c_0	$\beta/(\circ)$	产出特征
	nm				
1123	0.86644	0.50661	0.97328	94.4466	红土
1125	0.86536	0.50628	0.97194	94.4538	红土
1127	0.86526	0.50609	0.97294	94.4000	红土
1129	0.86444	0.50620	0.97223	94.4896	红土
2374	0.86646	0.50635	0.97191	94.1080	砾石
2372	0.86466	0.50583	0.97035	94.1202	砾石
2373	0.86666	0.50563	0.97127	94.2359	砾石
2371	0.86521	0.50551	0.97167	94.2498	砾石
1113	0.86513	0.50581	0.97349	94.4649	红土
1130	0.86545	0.50621	0.97151	94.4653	红土
1117	0.86501	0.50606	0.97168	94.4732	红土
1119	0.86480	0.50617	0.97135	94.4633	红土
1121	0.86490	0.50596	0.97189	94.4808	红土

注:由宜昌地质矿产研究所测试中心分析。

4.3 三水铝石红外光谱特征

室温下三水铝石的红外光谱峰形和峰位与其他产地三水铝石区别不大(图4)。在 $3621\sim 3377$ cm^{-1} 范围内分出4个伸缩振动的极大值,对很薄的片状三水铝石晶体定向沉淀物的观察表明^[12], 3448 cm^{-1} 上的谱带是垂直于三水铝石 $[\text{Al}(\text{OH})_6]$ 八面体结构层面偏振的谱带, 3526 cm^{-1} 和 3621 cm^{-1} 上的谱带是在该面内偏振的谱带。因此, 3448 cm^{-1} 谱带必定与邻层之间的氢键有关,而两个较高频率的谱带必定相当于处于同一平面内的羟基的较长氢键。在三水铝石晶体中, 914 cm^{-1} 、 969 cm^{-1} 、 1020 cm^{-1} 、 1060 cm^{-1} 上4个OH弯曲振动相当于6套独立的羟基。

4.4 三水铝石差热分析特征

三水铝石差热分析曲线见图5—a—b,样品a为三水铝石微晶集合体,b为红土样品,从图谱中可以看出,红土中主要矿物成分为三水铝石。以单矿物形式存在的三水铝石脱水温度范围在 $320\sim 342^\circ\text{C}$,而红土中的三水铝石脱水温度范围在 $285\sim 309^\circ\text{C}$,结合扫描电子显微镜和偏光显微镜下三水铝石观察结果,存在于红土中的三水铝石比以集合体形式存在的三水铝石粒度小,结晶度低,因而其脱水温度降低^[13]。但从曲线的形态和脱水温度范围来看,样品中的三水铝石凝胶含量比例较小,与显微镜下实际观察结果是一致的。

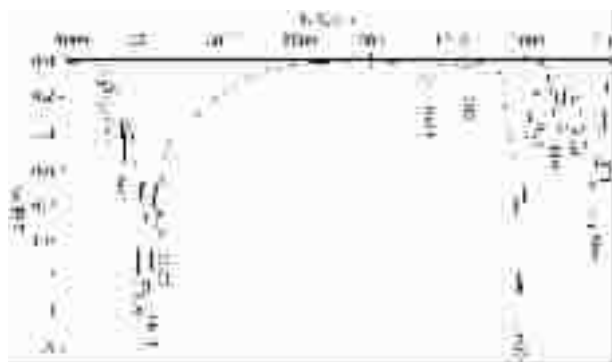


图 4 红土样品的红外光谱分析曲线图谱
Fig.4 Infrared spectrum of laterite sample

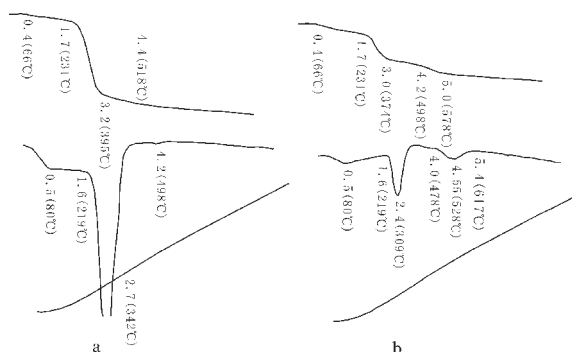


图 5 铝土矿差热分析曲线
Fig.5 Differential thermal analysis thermogram of bauxite

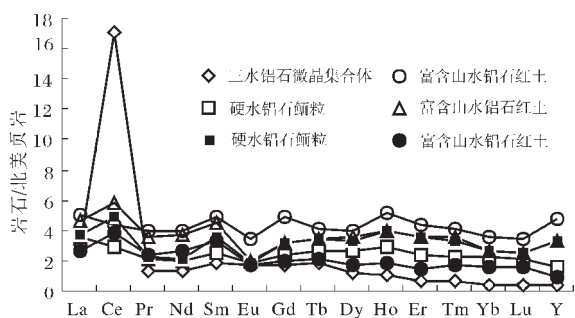


图 6 铝土矿稀土分布形式^[14]
Fig.6 NAAS normalized REE distribution diagram of bauxite

5 铝土矿的稀土元素特征

从铝土矿稀土元素分析(表 4)可以看出,红土中的稀土元素大量富集,特别是在三水铝石单矿物岩中,其原因可能是 REE 为弱碱性元素,与三水铝石在弱酸性条件下沉淀的性质一致,因而随三水铝石沉淀大量富集。从铝土矿稀土分布形式(图 6)可以看出,硬水铝石鲕粒与三水铝石微晶集合体及富含三水铝石红土具有相似的稀土分配模式,显示出硬水铝石应为三水铝石的物质来源,而非过去认为的高岭石。从表 4 及图 6 还可看出,Ce 在红土中异常富集,特别是在三水铝石集合体中,通常认为^[15],这是由于 Ce³⁺在风化环境中氧化为 Ce⁴⁺,而 Ce⁴⁺极易水解形成难溶(氢)氧化物而与其他稀

土元素分异,与铁锰铝(氢)氧化物紧密相伴,形成风化剖面中普遍存在的 Ce 异常^[16,17]。

6 矿区地下水特征

矿区地下水水质分析结果表明,矿层中地下水 pH=5.5~5.7,为弱酸性,而地下河水 pH=7.33~7.45,为弱碱性。矿层中地下水中 Al³⁺=2.0~24.0(mgL⁻¹),Fe³⁺=2.5~33.3(mgL⁻¹),Al³⁺和 Fe³⁺浓度较高,可溶性 SiO₂的浓度相对较低(1.6~1.8 mgL⁻¹)。如果地下水中的 Al³⁺和可溶性 SiO₂是从高岭石溶出的,那么地下水的 Al/Si 应和高岭石的 Al/Si 接近,从表 5 可以看出,地下水中的 Al/Si 远大于高岭石的 Al/Si,因此,从另一个角度说明了溶液中的 Al³⁺并非由高岭石脱 Si 后形成的。

7 三水铝石矿床成矿机理

实验研究结果表明^[10],Al 在某些特殊阴离子存在的条件下其活动具有复杂性。图 7 表示在两种 Si 浓度的溶剂中 Al 的行为状况,随着 Al 浓度的增高,在低 Si 溶液中(×10⁻⁸),首先形成的是三水铝石,而在高 Si(10⁻⁵)溶液中,首先形成的是高岭石或叶腊石,这种规律与溶液的 pH 值无关。

从矿区地下水水质分析结果(表 6)可以看出,矿体地下水 Si 的浓度为 10⁻⁶,介于高 Si 和低 Si 体系之间(图 6),处于高岭石首先结晶的范围内,而在淋滤作用强的位置,矿体水质中 Al³⁺的浓度相对于高岭石和三水铝石均处于过饱和状

表 4 桂西铝土矿稀土元素含量/10⁻⁶
Table 4 REE contents of bauxite from western Guangxi/10⁻⁶

样号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE
1	98.50	1250.00	10.80	42.40	10.30	2.06	9.70	1.62	6.90	1.14	2.10	0.30	1.43	0.21	12.00	1449.50
2	114.00	211.00	17.00	64.05	14.10	2.23	12.70	2.30	15.10	2.96	8.12	1.15	6.90	1.04	41.80	514.90
3	117.00	359.00	18.10	68.50	20.40	2.37	16.20	2.94	19.40	4.16	12.20	1.68	8.28	1.22	90.10	741.60
4	162.00	318.00	31.50	129.00	27.60	4.32	25.30	3.44	23.00	5.33	15.00	2.02	10.90	1.65	130.00	889.10
5	149.00	424.00	28.30	124.00	25.90	2.51	16.80	2.97	20.60	4.14	12.20	1.79	8.38	1.20	89.90	911.70
6	85.60	276.00	18.40	87.40	19.20	2.17	10.30	1.79	9.75	1.93	5.05	0.87	5.07	0.79	25.80	550.10

注:1 为三水铝石微晶集合体,2~3 为硬水铝石鲕粒,4~6 为富含三水铝石红土。

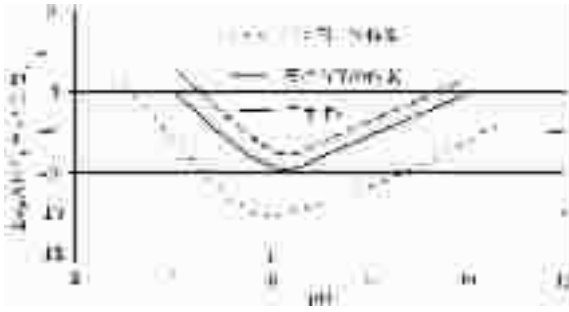


图 7 平衡状态下溶解的活性 Al(据 Drever, 1988)

Fig.7 Activity of dissolved aluminum species in equilibrium (after Drever, 1988)

态,首先有高岭石形成;同时,从溶液和高岭石 Al、Si 比值看,高岭石的形成并不能消耗溶液中全部的 Al,因此,在这些位置同时形成了大量的三水铝石。这应是矿体中三水铝石和次生高岭石共生的原因,也是至今在矿体中仍然发现胶体状 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的原因。硬水铝石和高岭石表面 Al^{3+} 活性实验结果表明^[11], $\text{pH}=5\sim 6$ 时,硬水铝石表面 Al^{3+} 活性比高岭石表面 Al^{3+} 活性强的多,同时,在温暖潮湿气候条件下硬水铝石水化成三水铝石已被自由能的研究结果所证实^[9],因构造运动使原生铝土矿破碎产生众多的裂隙以及黄铁矿风化作用产生的空洞,增加了硬水铝石水解作用的表面积,使硬水铝石的水解作用更加强烈。

三水铝石和高岭石晶体的 Al 浓度曲线形态还较好地解释了本区三水铝石在矿体纵向上的分布特征(图 6)。从水质分析结果看出,硬水铝石矿体中 pH 值为 5.5 左右,地下水 pH 值在 7.4 左右,矿体中的富含 Al 的溶液向下部灰岩渗漏的过程中 pH 值将升高。从三水铝石形成时水溶液中 Al 的浓度变化可以看出(图 6),在 $\text{pH}=6.2$ 时,三水铝石形成所要求的 Al 的浓度迅速降至最低,浓度达 10^{-8} 数量级。因此,当硬水铝石矿层中富含 Al (10^{-5})、 $\text{pH}=5.5$ 溶液向下渗漏的过程中,溶液流出矿体时,其 pH 值将很快达到 6.2,此时三水铝石大量形成,在含硬水铝石矿层下部的红土中发现大量的三水铝石证明以上分析和实验结果是正确的。

硬水铝石砾石和三水铝石细粒集合体中存在的少量胶铝矿 $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ 胶体,可见胶铝矿脱玻化转变成三水铝石,表明三水铝石是经过从溶液沉淀—老化—脱玻化—结晶作用形成的,并且这种转化作用还在进行。

结论:大量的事实和实验结果表明,桂西堆积型铝土矿红土中的三水铝石是由硬水铝石水解形成的,是迄今为止发现的由原生硬水铝石铝土矿退化而形成的三水铝石—硬水铝石矿床,其形成受到地下水溶液中 Al^{3+} 、 $[\text{SiO}_2]^{-2}$ 、pH 值等多种因素的制约,经历了硬水铝石的水解、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的沉淀、老化、脱玻化、结晶几个阶段。其形成有其特殊的地理和地质条件^[2]。应当特别强调的是,原生铝土矿中黄铁矿的风化作用

不仅使红土长期保持酸性环境,使红土中含量已很少的石英溶解、流失,同时使原生铝土矿形成足够的空隙,增加了硬水铝石水解作用的比表面积,使硬水铝石的水解作用更加强烈。对于硬水铝石矿床来说,是正处于退化中的铝土矿。

参考文献(References):

- [1] 谌建国,刘云华,许俊文,等.铝土矿新类型桂西三水铝石—硬水铝石矿床[J].广西地质,1997,10(1):37~44.
Chen Jianguo, Liu Yunhua, Xu Junwen, et al. The paragenetic deposit of gibbsite and diasporite in western Guangxi [J]. Guangxi Geology, 1997, 10(1):37~44 (in Chinese with English abstract).
- [2] 刘长龄.广西平果岩溶堆积再生铝土矿床新类型的形成条件[J].桂林冶金地质学院学报,1981,3:29~39.
Liu Changling. The forming conditions of the new karst accumulation type bauxite in Pingo of western Guangxi[J]. Bulletin of Guilin Metallurgical Geology College, 1981, 3:29~39 (in Chinese with English abstract).
- [3] 刘云华,黄同兴,黄新耀,等.桂西堆积型铝土矿中三水铝定量分析方法对比研究[J].岩矿测试,2004,23(2):87~91.
Liu Yunhua, Huang Tongxing, Huang Xinyao, et al. Study on the quantitative analysis method for gibbsite in red soil of accumulation type bauxite, western Guangxi Province [J]. Rock and Mineral Analysis, 2004, (2):87~91 (in Chinese with English abstract).
- [4] 卢伟华,韦永坚,黎乾汉,等.试论平果三水铝石成因、富集规律及工业价值[J].广西地质,2001,14(2):15~18.
Lu Weihua, Wei Yongjian, Li Qianhan, et al. Discussion on origin centralize regularity and industry value of the $\text{AlO}(\text{OH})_3$ ore in Pingguo [J]. Guangxi Geology, 2001, 2001, 14(2): 15~18 (in Chinese with English abstract).
- [5] G. Bardossy. 岩溶型铝土矿[M].项仁杰,吴振寰,等.译.北京:冶金工业出版社,1990.64~266.
G. Bardossy. Karst bauxites [M]. Translated by Xiang Renjie, Wu Zhenhuan, et al. Beijing: Metallurgical Industry Publishing House, 1990. 64~266 (in Chinese).
- [6] 刘长龄.次生岩溶堆积再生铝土矿床新类型的物质成分与成因[J].矿床地质,1988,7(2):84~91.
Liu Changling. Material composition and genesis of secondary karst colluvial paligenic type bauxite deposits. Mineral deposits. 1988, 7(2): 84~91 (in Chinese with English abstract).
- [7] 谌建国,刘云华,许俊文,等.广西两种三水铝石铝土矿成矿的差异性[J].地学前缘,1999,6(增刊):251~256.
Chen Jianguo, Liu Yunhua, Xu Junwen. Differences of mineralization of two gibbsite bauxites in Guangxi Province [J]. Earth Science Frontiers, 1999, 6(Suppl.):251~256 (in Chinese with English abstract).
- [8] 陈世益.广西的玻璃陨石及其裂变径迹年龄[J].广西地质,1996,9(3):25~30.
Chen Shiyi. Tectite of Guangxi and its fission-track age [J]. Guangxi Geology, 1996, 9(3):25~30.

- [9] G Bardossy, G J J Aleva. 红土型铝土矿[M]. 顾皓民, 王恩孚, 等译. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1994. 29~151.
- Bardossy G, Aleva G J J. Lateritic bauxites[M]. Translated by Gu Haoming, Wang Enfu, et al. Shenyang: Liaoning Science and Technology Press, 1994. 29~151(in Chinese).
- [10] James J, Gusek P E, Thomas R, et al. Passive treatment aluminum-bearing acid rock drainage [A]. Presented at the 23rd annual West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium, Morgantown, WV April 16~17, 2002.
- [11] 王濮. 系统矿物学 [M]. 北京: 科学出版社, 1984. 382~463.
- Wang Pu. Systematic Mineralogy [M]. Beijing: Science Press, 1984. 382~463(in Chinese).
- [12] V C. 法默. 矿物的红外光谱[M]. 应育浦等译. 北京: 科学出版社, 1982. 112~116.
- Farmer V C. The Infrared Spectrum of Minerals [M]. Translated by Ying Yupu, et al. Beijing: Science Press, 1982. 112~116(in Chinese).
- [13] 黄伯龄. 矿物差热分析鉴定手册[M]. 北京: 科学出版社, 1987. 112~116.
- Huang Bailing. Determination Handbook of Differential Thermal analysis [M]. Beijing: Science press, 1987. 112~116(in Chinese).
- [14] 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. 116~133.
- Chen Deqian, Chen Gang. Proximate Rare Earth Elements Geochemistry [M]. Beijing: Metallurgical Industry Publishing House, 1990. 116~133 (in Chinese).
- [15] 马英军, 霍润科. 化学风化作用中的稀土元素行为及其影响因素[J]. 地球科学进展, 2004, 19(1): 87~94.
- Ma Yingjun. Huo Runke. REE behavior and influence factors during chemical weathering[J]. Advance in Earth Sciences, 2004, 19(1): 87~94.
- [16] Braun J J, Page I M, Muller J P, et al. Cerium anomalies in lateritic profiles[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1990, 54: 781~795.
- [17] Banfield D J F, Egglettin R A. Apatite replacement and rare earth mobilization and Fixation during weathering[J]. Clays and Clay Minerals, 1989, 37: 113~127.

Minerageny of gibbsite in accumulation-type bauxite deposits in western Guangxi

LIU Yun-hua^{1,2}, HUANG Tong-xing³, CHEN Jian-guo², WEI Cong-zhong³

(1. China University of Geosciences, Beijing 100083, China;

2. Yichang Institute of Geology and Mineral Resources, China Geological Survey, Yichang 443003, Hubei, China;

3. Guangxi Exploration Institute, Nanning 530012, Guangxi, China)

Abstract: The mineragenic features such as the mineral assemblage of gibbsite, spatial distribution of minerals, mode of occurrence, generations of mineral formation, chemical composition, rare earth elements and water composition inside or outside orebodies in accumulation-type bauxite deposits in western Guangxi have been studied. The results of the study indicate that gibbsite in laterite formed by hydrolytic dissociation of diaspore. The formation of gibbsite occurred under special climatic and geological conditions in the area and was controlled by several factors such as the concentrations of Al^{3+} and $[\text{SiO}_4]^{2-}$ and pH in groundwater. It is supposed to have experienced the stages of precipitation, solidization, devitrification and crystallization of $\text{Al}(\text{OH})_3$. In the early stage kaolinite was formed by leaching and secondary quartz was formed at the sites of slight leaching. This kind of bauxite is considered to be not only a new type of deposit but its genesis is also unique. It is degenerating bauxite.

Key words: accumulation-type bauxite; laterite; gibbsite; minerageny