

文章编号: 0258-7106 (2023) 01-0157-13

Doi: 10.16111/j.0258-7106.2023.01.010

河北省奥陶纪马家沟组顶部古风化壳中三稀元素赋存状态及富集机制^{*}

杨鑫朋¹, 张运强^{2**}, 程洲¹, 杨瑞¹, 季虹¹, 张欢¹, 石光耀³, 王金贵¹

(1 河北省区域地质调查院, 河北廊坊 065000; 2 中国地质调查局廊坊自然资源综合调查中心, 河北廊坊 065000;

3 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 河北廊坊 065000)

摘要 河北省奥陶纪马家沟组与晚石炭世本溪组之间发育一套古风化壳层, 岩性主要为铁质黏土岩、铝质黏土岩和铝土岩, 剖面从顶到底具典型的“煤-铝-铁”结构。地球化学分析结果显示, 冀东石岭和冀南同义岭古风化壳样品的轻稀土元素氧化物总质量分数分别达 0.0893% 和 0.0717%, 均超过了古风化壳型轻稀土矿边界品位, 冀北煤窑山古风化壳样品的轻稀土元素总质量分数为 0.0504%, 也具明显富集特征。古风化壳中部分样品稀有元素 Li 含量也超过了伴生边界品位。通过元素逐级分离试验定量分析出古风化壳中的三稀元素主要以矿物相存在, 再通过 X 射线衍射分析、电子探针分析进一步确定三稀元素主要以类质同象赋存于伊利石、高岭石等黏土矿物中, 少量以化合态存在于独立的稀土矿物中。综合分析认为, 古风化壳中三稀元素的矿化富集依次经历了风化壳形成阶段、铝质岩系形成阶段及沉积压实阶段的多阶段演化。

关键词 地球化学; 古风化壳; 三稀元素; 赋存状态; 富集机制

中图分类号:P618.7

文献标志码:A

Occurrence state and enrichment mechanism of rare earth, rare metal and rare dispersed elements in paleo-weathering crust of Ordovician Majiagou Formation, Hebei

YANG XinPeng¹, ZHANG YunQiang², CHENG Zhou¹, YANG Rui¹, JI Hong¹, ZHANG Huan¹, SHI GuangYao³ and WANG JinGui¹

(1 Hebei Institute of Regional Geological Survey, Langfang 065000, Hebei, China; 2 Natural Resources Comprehensive Survey Center, China Geological Survey, Langfang 065000, Hebei, China; 3 Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, Hebei, China)

Abstract

The paleo-weathering crust, which is composed of iron claystone, aluminum claystone and allite, is generally developed between Ordovician Majiagou Formation and Late Carboniferous Benxi Formation in Hebei Province, and it has a typical coal-bauxite-iron structure from top to bottom. The LREE of samples from the paleo-weathering crust of Shiling profile in eastern Hebei is 0.0893%, while Tongyiling profile in southern Hebei is 0.0717%, which are both exceed the cutoff grade of paleo-weathering crust type LREE ore. The LREE of samples from the paleo-weathering crust of Meiyashan profile in northern Hebei is 0.0504%, also shows obvious enrich-

* 本文得到“河北省风化壳淋积型稀土及伴生稀散、稀有金属富集机理与成矿潜力评价”项目(编号:454-0502-JBN-G43D)和河北省高层次人才项目“河北省涞水县紫石口一带前寒武纪风化壳-沉积型“三稀”金属成矿规律研究”(编号:A202001056)共同资助

第一作者简介 杨鑫朋,男,1990 年生,工程师,从事区域地质矿产调查与研究工作。Email:yangxinpeng1101@163.com

** 通讯作者 张运强,男,1982 年生,高级工程师,主要从事战略性矿产资源调查评价工作。Email:zhyqok@163.com

收稿日期 2022-02-28; 改回日期 2023-01-03。张绮玲编辑。

ment characteristics. In addition, the content of Li in paleo-weathering crust exceeds the associated cutoff grade. It is quantitatively analyzed that the mineral facies is the main occurrence state of rare earth, rare metal, and rare dispersed elements in the paleo-weathering crust through separation test of elements, it is further confirmed that those elements exist in clay minerals such as illite and kaolinite in the form of isomorphism, and minor amount exist in independent minerals by XRD and EPMA. It can be concluded that the mineralization enrichment of those elements have undergone multiple stages of evolution, including the formation stage of weathering crust, the formation stage of aluminous rock series and the sedimentary compaction stage.

Key words: geochemistry, paleo-weathering crust, rare earth, rare metal and rare dispersed elements, occurrence state, enrichment mechanism

古风化壳是指在一定的地质历史时期经古风化作用形成的风化壳被再次掩埋后所保留下来的部分。碳酸盐岩顶部岩溶型古风化壳是中国铝土矿床重要的产出层位,在山西、河南、贵州、广西、河北等地古风化壳型铝土矿中均发现稀土元素或伴生稀有元素、稀散元素(简称三稀元素)的矿化富集(王登红等,2013;王涛等,2014;贡孟超等,2017;Ling et al., 2018;张尚清等,2018;Ling et al., 2020;雷志远,2021)。2018~2019年,河北省地矿局第九地质大队在冀南武安至峰峰一带奥陶纪马家沟组顶部古风化壳中发现了三稀元素矿化,并开展了矿产普查工作。2019年,河北省地矿局第六地质大队和河北省地矿局第七地质大队相继在石家庄井陉盆地和唐山开平盆地中的奥陶纪顶部古风化壳中,取得了不错的三稀元素找矿成果。

前人对山西、河南、贵州等地古风化壳型铝土矿伴生三稀元素赋存状态及富集机理进行了详细的研究工作(吴雅琴等,2001;Zhu et al., 2019;王洪等,2021)。唐波等(2021)通过对全国岩溶型铝土矿伴生稀土资源研究,认为离子吸附、类质同象以及独立稀土矿物都可能是伴生稀土元素的存在形式,但其富集机制与中国南方现代风化壳离子吸附型稀土矿存在差异。王玲(2002)对山西省奥陶纪顶部岩溶型铝土矿伴生稀土资源赋存状态及提取工艺研究,得出稀土元素主要呈类质同象和胶体沉积相,以独立矿物和离子吸附态存在的稀土元素很少的认识。目前,对河北省奥陶纪顶部古风化壳三稀元素赋存状态及富集机制等关键性问题的研究较少,制约了河北地区三稀元素找矿新突破。本文以河北省内奥陶纪马家沟组顶部古风化壳为研究对象,通过野外调查及地球化学分析查明了其具体矿化层位,再通过元素逐级分离试验、X射线衍射、电子探针等手段,定量的分析出三稀元素的赋存状态,探讨其元素富集迁移过程及富集机制,对后续三稀元素的开发利

用具有重要的指导意义,也进一步丰富了华北地区三稀元素成矿理论,为今后华北地区古风化壳型三稀元素找矿提供了重要研究基础。

1 古风化壳分布及地质特征

研究区所在的华北地台自中奥陶世末期抬升后,经历了1.5亿年的长期风化剥蚀,直至晚石炭世海水才开始重新入侵接受沉积,因此在奥陶纪顶部的侵蚀风化面上普遍发育一套古风化壳层,岩性为褐铁矿、黏土岩、铁矾土、铝土矿、铝土质页岩等,厚度在区域上的分布并不均一,延伸范围较广(甘德清,1984)。该古风化壳及上部本溪组地层在研究区内以孤立的残留小盆地零星出露于燕山和太行山山前地带,主要分布在冀南井陉-临城-峰峰一带及冀东北古冶、抚宁、兴隆-平泉等地(图1a,b)。

本次研究分别对冀东石岭、冀南同义岭、冀北煤窑山3个不同地区的奥陶纪马家沟组顶部古风化壳层进行了野外剖面测制和样品采集工作。调查发现古风化壳内多由细小黏土矿物所组成,抗风化能力较弱,上部为泥页岩、碳质页岩为主的黑色岩系,中部主要为铝土岩、铝土矿的含铝岩系,下部为杂色铁质铝土岩、铁质黏土岩为主的铁质岩系,不整合面上局部发育有铁质砾岩(山西式铁矿),其中下部铁质黏土岩普遍厚约1~2 m(图2a~f)。冀东石岭古风化壳厚约6~8 m,延伸约1.0 km,出露面积约0.006 km²;冀南同义岭古风化壳厚约7~9 m,延伸约0.8 km,出露面积约0.006 km²;冀北煤窑山古风化壳厚约3~5 m,延伸约0.5 km,出露面积约0.002 km²(图3a~c)。通过对全国不同地区伴生稀土元素的岩溶型古风化壳剖面统计发现,其岩性自上而下都具有类似的“碳质页岩-铝质岩系(铝土矿、铝土岩)-铁质岩系(铁质黏土岩、铁质铝土岩、铁质砾岩)”结构,部分学者也称之为

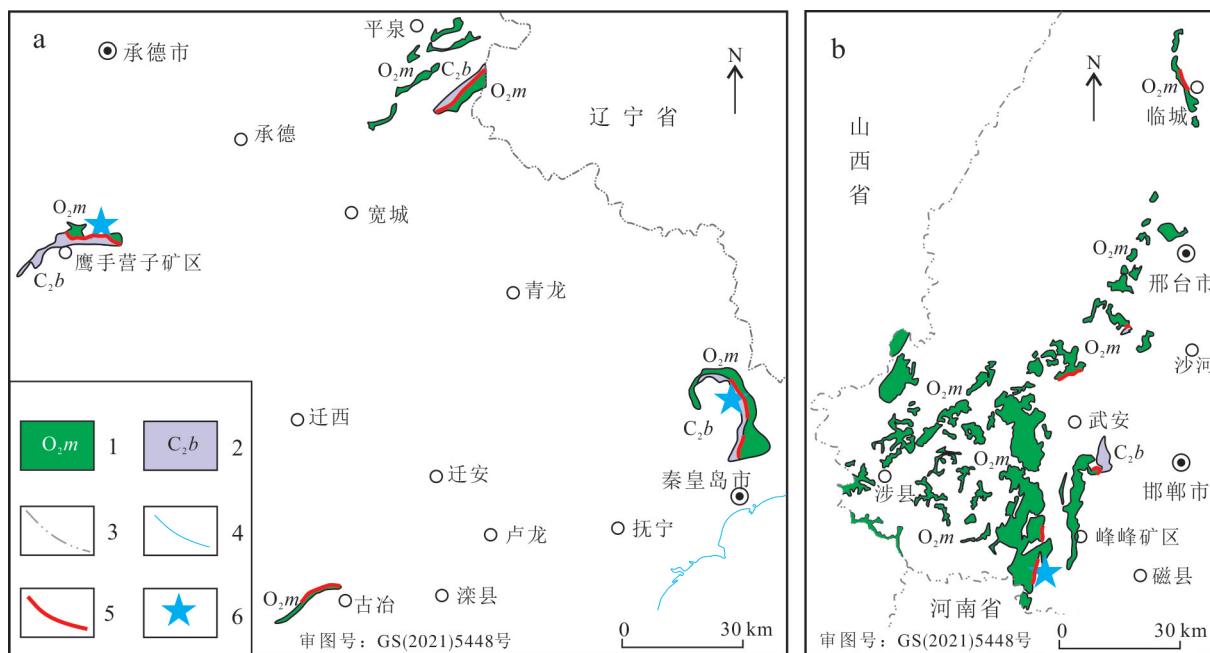


图1 河北省奥陶纪马家沟组顶部古风化壳分布图

a. 冀东及冀北地区; b. 冀南地区

1—奥陶纪马家沟组; 2—石炭纪本溪组; 3—省界; 4—海岸线; 5—古风化壳层; 6—采样位置

Fig. 1 The distribution map of the paleo-weathering crust of Ordovician Majiagou Formation, Hebei

a. Eastern and Northern Hebei region; b. Southern Hebei region

1—Ordovician Majiagou Formation; 2—Carboniferous Benxi Formation; 3—Provincial Boundaries; 4—Coastline; 5—Paleo-weathering crust;

6—Sample locations

“煤-铝-铁”结构,这种特殊的岩性结构在世界岩溶型铝土矿中也广泛存在(Mameli et al., 2007; Calagari et al., 2007; Kalaitzidis et al., 2010; 张正伟等, 2012)。

2 样品采集及分析测试方法

本次工作采用连续取样,样品长度1.0 m,样品采集遵循先分层后布样,根据不同岩性分别采集。地球化学分析、X射线衍射分析、电子探针分析均在河北省区域地质调查研究所实验室完成。主量元素采用四硼酸锂熔片X射线荧光光谱法分析,仪器为Axios max X射线荧光光谱仪,分析误差小于2%;微量元素使用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定,仪器为X Series等离子体质谱仪,测定平均标准偏差小于10%,平均相对标准偏差小于5%;X射线衍射测试仪器为PAN alytical-EMPYREAN,将自然片上机测试,测试完的自然片放入盛有乙二醇的干燥器中,在将乙二醇片上机测试。将测试完的乙二醇片放入高温炉中,在450~550°C温度下恒温不小于2.5 h,自然冷却至

室温取出,将高温片上机测试;电子探针测试仪器型号为JEOL-EPMA8230,加速电压(Acc. Voltage)15 kV,束流Current(A) 2×10^{-8} (A)(20 nA),束斑直径1~10 μm不等(根据矿物颗粒大小及分析元素情况而定),各元素检出限为 0.01×10^{-6} 。标准样品为美国SPI矿物标样,具体元素的标样:K-orthoclase(钾长石)、Ca-calcite(方解石)、Ti-rutile(金红石)、Na和Si-Jadeite(硬玉)、Mg-olivine(橄榄石)、Al-yttrium(钇铝石榴石)、Cr-Chromite(铬铁矿)、Fe-磁铁矿、Mn-rhodonite(蔷薇辉石)、Ba和S-重晶石、Co-Co金属单质、Ga-砷化镓、Rb-铷磷酸盐、La-氟化镧、Ce-氟化铈、Pr-氟化镨、Nd-氟化钕、Eu-氟化铕、Sm-Sm稀土元素单质。

元素逐级分离试验测试单位为中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所。将样品等分成若干份,分别用不同的浸出试剂进行浸泡,逐级分离出不同相态下的三稀元素,从而达到定量分析各种状态下三稀元素的含量。分析流程为,水溶相:称取5.000 g试样,加入50 mL去离子水浸取1 h,加入磁子进行搅拌,过滤并洗涤5次,收集滤液,定容至100 mL的容量瓶。离



图2 河北省奥陶纪马家沟组顶部古风化壳野外特征及岩矿石照片

a.冀东石岭马家沟组顶部古风化壳;b.冀南同义岭马家沟组顶部古风化壳;c.冀北煤窑山马家沟组顶部古风化壳;d.古风化壳底部紫红色铁质黏土岩;e.古风化壳中上部灰白色铝土岩;f.古风化壳上部黑色碳质泥岩
 O_2m —奥陶纪马家沟组;PWC—古风化壳

Fig. 2 Photos showing field outcrops and ore-bearing samples from the paleo-weathering crust of Ordovician Majiagou Formation, Hebei

a. The paleo-weathering crust of Ordovician Majiagou Formation at Shiling in East Hebei; b. The paleo-weathering crust of Ordovician Majiagou Formation at Tongyiling in south Hebei; c. The paleo-weathering crust of Ordovician Majiagou Formation at Meiyaoshan in north Hebei; d. Iron claystone at the bottom of paleo-weathering crust; e. Allite at the middle-upper of paleo-weathering crust; f. Carbonaceous mudstone at the upper of paleo-weathering crust

O_2m —Ordovician Majiagou Formation; PWC—Paleo-weathering crust

子相:将上述试样置于250 mL的烧杯中,加入50 mL 2%的 $(NH_4)_2SO_4$,浸出6 h,加入磁子进行搅拌,收集浸出液,定容至250 mL的容量瓶。胶态沉积相:将上述试样置于250 mL的烧杯中,加入50 mL 0.5 mol/L盐酸羟胺和2 mol/L HCl溶液,在室温下浸出1 h,加入磁子进行搅拌,过滤并洗涤5次,收集滤液,定容至250 mL的容量瓶。矿物相:将试样均匀分成5份置于聚四氟乙烯烧杯中,分别加入少量水、15 mL HCl和5 mL HNO_3 ,置于电热板上加热10 min,取下,加10 mL HF和2 mL $HClO_4$,煮至小体积时取下,用2 mL HCl提取,将提取液合并,定容至250 mL的容量瓶。

3 分析结果

3.1 元素地球化学特征

本次工作在冀东石岭奥陶纪马家沟组顶部风化壳采集了6件硅酸盐样品,在冀南地区对比引用了

相邻省份该层位的主量元素分析结果(表1)(涂恩照,2018)。通过分析得出古风化壳与底板原岩过渡处,即岩-土界面 CaO 与 MgO 质量分数迅速减少, SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 质量分数明显增加。数据显示底板灰岩主要成分为 CaO 、 MgO ,其他元素含量均较低;古风化壳底部铁质黏土岩中主要成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 ,质量分数范围分别为29.7%~36.3%,23.84%~40.79%,13.89%~68.49%;古风化壳中铝质黏土岩及铝土矿主要成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 ,质量分数范围分别为13.9%~60.4%,13.24%~60.43%。其中, Al_2O_3 主要由铝土矿物及高岭石贡献, SiO_2 主要由高岭石、伊利石等黏土矿物贡献, Fe_2O_3 主要由褐铁矿、针铁矿、赤铁矿所贡献。

本次工作分别在冀东石岭、冀南同义岭及冀北煤窑山奥陶纪马家沟组顶部古风化壳采集了地球化学分析样品。测试结果显示,3个不同地区古风化壳底部铁质黏土岩中均发现了明显的轻稀土元素富集

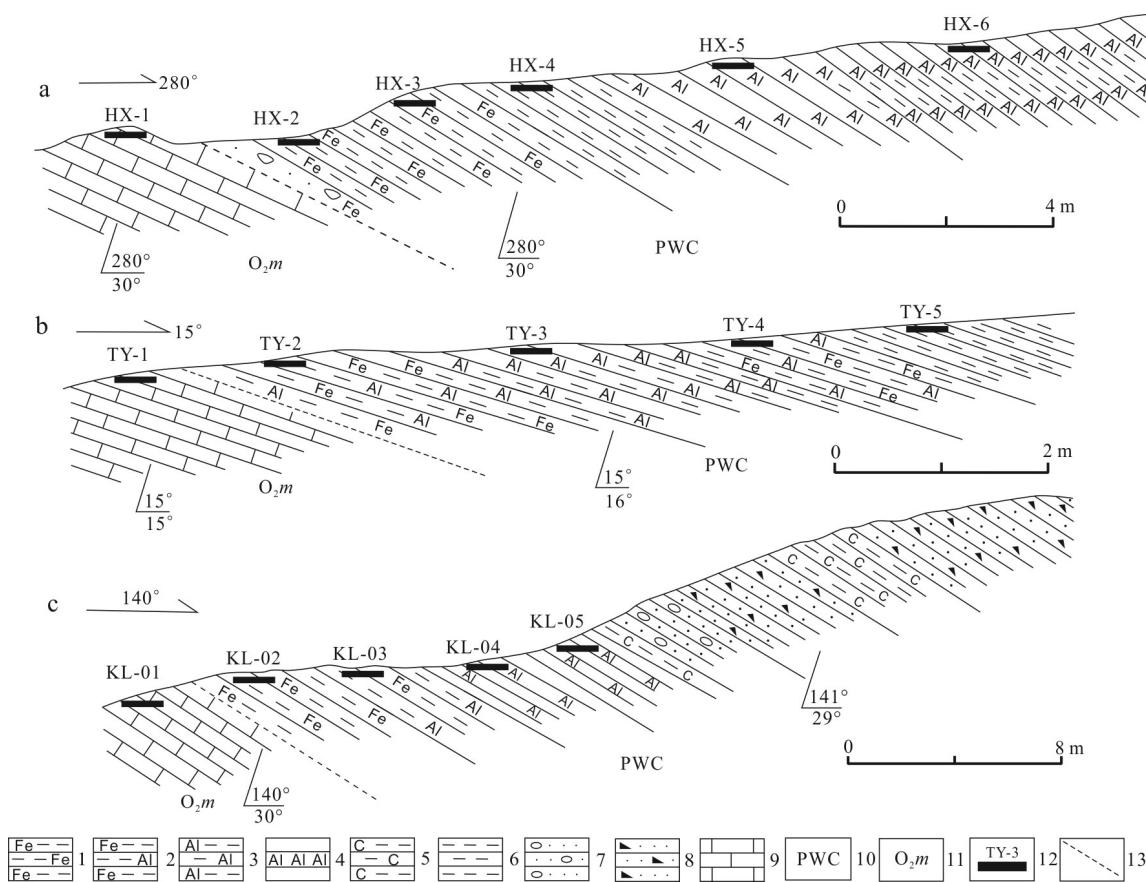


图3 河北省奥陶纪马家沟组顶部古风化壳实测剖面图

a. 冀东石岭实测剖面图; b. 冀南同义岭实测剖面图; c. 冀北煤窑山实测剖面图

1—铁质黏土岩;2—铁铝质黏土岩;3—铝质黏土岩;4—铝土矿;5—碳质黏土岩;6—黏土岩;7—含砾砂岩;8—岩屑砂岩;9—灰岩;10—古风化壳层;11—奥陶纪马家沟组;12—采样层位及编号;13—平行不整合界线

Fig. 3 Geologic cross-section of the paleo-weathering crust of Ordovician Majiagou Formation, Hebei

a. The profile of Shiling; b. The profile of Tongyiling; c. The profile of Meiyashan

1—Iron claystone; 2—Iron and aluminum claystone; 3—Aluminum claystone; 4—Bauxite; 5—Carbonaceous mudstone; 6—Clayston; 7—Pebbly sandstone; 8—Debris sandstone; 9—Limestone; 10—Paleo-weathering crust; 11—Ordovician Majiagou Formation; 12—Sampling stratum and its number; 13—Parallel irregularities

表1 奥陶纪马家沟组顶部古风化壳样品主量元素分析结果

Table 1 Analytical results of major elements of the paleo-weathering crust of Ordovician Majiagou Formation

样号	岩性	w(B)/%									
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	P ₂ O ₅
HX-1	灰岩	2.09	0.56	0.66	0.44	30.75	19.53	0.19	0.07	0.050	0.016
HX-2	铁质黏土岩	36.3	32.50	13.89	0.38	0.20	0.27	0.44	0.04	0.150	0.521
HX-3	铁质黏土岩	29.7	23.84	30.00	0.33	0.19	0.53	1.62	0.06	0.118	0.116
HX-4	黏土岩	48.6	16.55	15.57	0.30	2.08	2.11	0.81	0.39	0.194	1.020
HX-5	铝质黏土岩	13.9	3.86	68.49	0.19	0.11	0.18	0.60	0.06	0.804	0.333
HX-6	铝土矿	60.4	14.66	14.27	0.32	0.18	0.38	2.58	0.19	0.038	0.051
5-7	灰岩	8.98	6.88	5.28	2.36	41.05	0.78	1.48	0.11	0.019	0.040
5-6	铁质黏土岩	34.80	40.79	4.87	2.94	0.95	0.61	3.62	0.52	0.007	0.085
5-5	铝质黏土岩	40.90	36.65	0.81	2.18	0.98	0.69	4.14	0.69	0.002	0.120
5-4	黏土岩	14.66	13.24	58.1	1.79	0.89	0.37	0.75	0.24	0.011	0.073
5-3	铝土矿	27.96	47.29	6.09	1.97	0.76	0.40	0.73	0.71	0.004	0.160
5-2	铝土矿	19.26	60.43	0.97	0.26	0.73	0.20	0.51	0.54	0.002	0.081

注:样品5-2~5-7测试数据引自涂恩照,2018。

矿化(表2)。冀东石岭剖面中底板灰岩轻稀土元素总质量分数为0.0019%，古风化壳底部铁质黏土岩轻稀土元素总质量分数为0.0893%，超过了风化壳型轻稀土元素矿边界品位(0.07%)，中部铁铝质黏土岩中轻稀土元素总质量分数为0.0480%~0.0481%，接近风化壳型轻稀土元素矿边界品位，上部铝质岩系轻稀土元素总质量分数为0.0095%~0.0254%；冀

南同义岭剖面中底板灰岩轻稀土元素总质量分数为0.0038%，古风化壳底部铁质黏土岩轻稀土元素总质量分数为0.0717%，超过了风化壳型轻稀土元素矿边界品位，中上部铝质岩系轻稀土元素总质量分数为0.0320%~0.0477%；冀北煤窑山剖面中底板灰岩轻稀土元素总质量分数为0.0014%，铁质黏土岩样品轻稀土元素总质量分数为0.0362%~0.0504%，具明

表2 奥陶纪马家沟组顶部古风化壳样品三稀元素分析结果

Table 2 Analytical results of rare earth, rare metal and rare dispersed elements of samples from the paleo-weathering crust on top of Ordovician Majiagou Formation

样号	岩性	采样位置	$w(B)/10^{-6}$									
			Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy
HX-1	灰岩	冀东石岭	4.29	3.37	7.03	0.82	3.39	0.76	0.15	0.68	0.12	0.74
HX-2	铁质黏土岩		29.8	99.8	468	29.2	119	20.7	3.15	13.6	1.55	7.01
HX-3	铁质黏土岩		120	69.7	183	22.4	99.0	22.3	4.53	20.7	4.11	26.9
HX-4	黏土岩		35.1	90.8	188	21.4	82.7	14.4	4.15	11.6	1.62	8.01
HX-5	铝质黏土岩		20.1	16.1	35.2	4.38	18.4	4.06	1.00	3.99	0.66	3.60
HX-6	铝土矿		42.6	39.1	87.7	12.3	57.6	13.2	2.83	9.74	1.59	8.67
TY-1	白云质灰岩	冀南同义岭	6.43	5.93	13.2	1.91	8.24	1.76	0.32	1.40	0.22	1.14
TY-2	铁铝质黏土岩		138	146	282	27.7	111	27.1	5.15	23.3	4.41	27.6
TY-3	铝质黏土岩		27.6	84.7	116	14.2	45.3	6.22	0.96	5.19	0.76	4.49
TY-4	铁铝质黏土岩		23.7	42.6	105	12.4	48.4	9.55	1.63	6.64	0.96	4.92
TY-5	黏土岩		43.8	108	196	19.5	62.1	10.1	2.19	10.4	1.61	8.95
KL-1	灰岩	冀北煤窑山	3.16	2.93	4.66	0.67	2.54	0.47	0.10	0.47	0.07	0.45
KL-2	铁质黏土岩		66.3	101	151	27.3	118	21.1	4.58	15.0	2.19	11.6
KL-3	铁铝质黏土岩		39.8	76.2	135	16.4	61.6	10.2	2.26	8.87	1.39	7.72
KL-4	铝土矿		5.36	5.40	24.3	1.54	6.05	1.41	0.28	1.15	0.19	1.12
KL-5	铝土矿		33.9	57.8	105	12.0	47.4	9.53	2.16	9.71	1.64	9.00
样号	岩性	采样位置	$w(B)/10^{-6}$									
			Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Li_2O	Ga	ΣREE	$[\text{Ce}]_2\text{O}_3$	
HX-1	灰岩	冀东石岭	0.13	0.37	0.06	0.35	0.06	30.3	1.72	18.03	18.59	
HX-2	铁质黏土岩		1.21	3.75	0.59	3.72	0.56	722	31.1	771.42	893.12	
HX-3	铁质黏土岩		5.20	14.9	2.44	15.4	2.26	351	29.6	492.51	479.79	
HX-4	黏土岩		1.24	3.28	0.45	2.66	0.39	349	27.7	430.68	481.17	
HX-5	铝土矿		0.63	1.67	0.25	1.48	0.23	35.3	7.33	91.62	94.69	
HX-6	铝土矿		1.52	4.24	0.65	3.98	0.60	56.4	20.3	243.72	254.22	
TY-1	白云质灰岩	冀南同义岭	0.19	0.50	0.07	0.42	0.07	17.9	1.47	35.35	37.50	
TY-2	铁铝质黏土岩		4.93	13.6	2.13	13.1	2.00	397	30.2	689.49	717.44	
TY-3	铝质黏土岩		0.87	2.88	0.50	3.38	0.53	211	17.8	286.14	320.32	
TY-4	铁铝质黏土岩		0.87	2.59	0.42	2.84	0.43	133	22.9	239.12	263.17	
TY-5	黏土岩		1.60	4.25	0.62	3.67	0.55	69.7	22.1	429.36	477.41	
KL-1	灰岩	冀北煤窑山	0.09	0.26	0.04	0.25	0.04	10.8	1.20	13.04	13.59	
KL-2	铁质黏土岩		2.17	6.18	0.92	5.45	0.85	324	31.9	467.40	504.39	
KL-3	铁铝质黏土岩		1.48	4.39	0.69	4.25	0.65	231	26.2	331.35	361.62	
KL-4	铝土矿		0.22	0.74	0.12	0.81	0.13	234	22.4	43.43	47.03	
KL-5	铝土矿		1.45	3.37	0.42	2.21	0.30	724	17.0	261.68	279.74	

注: $[\text{Ce}]_2\text{O}_3$ 为轻稀土元素氧化物总质量分数。

显富集特征,上部铝质岩系轻稀土元素总质量分数为0.0047%~0.0280%。此外,古风化壳部分样品的稀有金属Li含量超过伴生边界品位,具有综合回收的价值(Li_2O 伴生边界品位0.05%)。古风化壳内样品稀土元素配分曲线呈“右倾式”,且与底板灰岩样品稀土元素配分曲线具良好的一致性,表明风化壳中物源可能主体来源于下伏奥陶纪灰岩地层(图4)。

3.2 矿物学特征

X射线衍射分析结果显示古风化壳中黏土岩主要矿物成分为伊利石和蒙脱石,含部分高岭石、绿泥石,其中伊/蒙混层占68%,伊利石占18%,高岭石占7%,绿泥石占7%,伊/蒙混层比为55%(图5)。

元素逐级分离试验测试结果(表3)显示马家沟组顶部古风化壳中三稀元素主要存在于矿物相中,

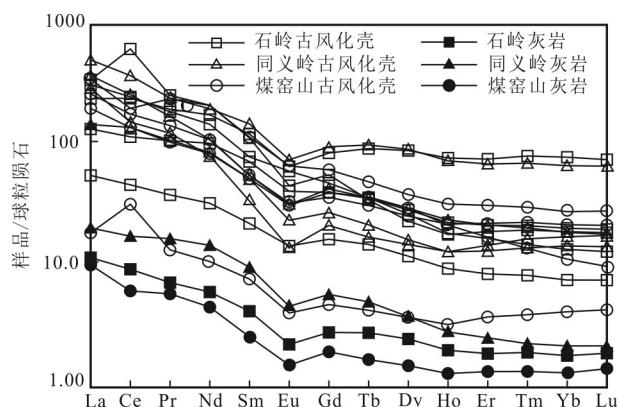


图4 马家沟组灰岩及顶部古风化壳样品稀土元素配分曲线图

Fig. 4 Chondrite-normalized REE patterns of Ordovician Majiagou Formation limestone and samples from the paleo-weathering crust

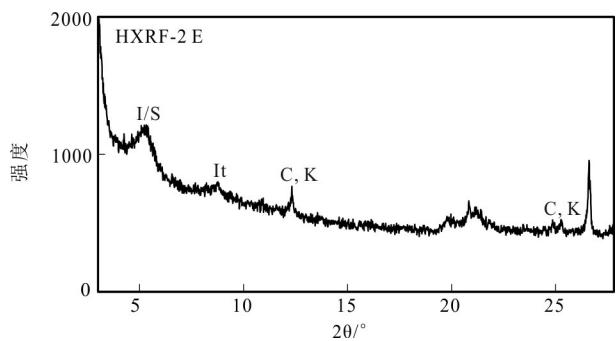


图5 马家沟组顶部古风化壳代表性黏土岩样品XRD图谱
It—伊利石; C—高岭石; K—蒙脱石; I/S—伊蒙混层

Fig. 5 XRD spectra of representative samples from the paleo-weathering crust on top of Majiagou Formation
It—Illite; C—Kaolinite; K—Montmorillonite; I/S—Mixture of Illite and Kaolinite

质量分数分别达716 g/t、312 g/t;离子相、水溶相及胶态沉积相中的元素含量均较低,胶态沉积相质量分数分别为9.92 g/t、1.44 g/t;离子相分别为1.89 g/t、0.25 g/t。

本次研究对冀东石岭及冀北煤窑山剖面中三稀元素较富集的样品进行了电子探针分析,用以研究不同矿物中三稀元素的含量。电子探针分析测试对象为黏土质矿物及独立重矿物,分析测试元素为La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Ga。测试结果显示,2个剖面的富集样品黏土矿物中均检测到轻稀土元素La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu。此外,在煤窑山剖面富集样品中发现了独立稀土矿物独居石,对该矿物进行电子探针测试显示,其含有一定量的La、Pr、Nd元素。电子探针测试结果说明轻稀土元素主要存在黏土矿物之中,少部分存在于独立的重矿物之中(图6,表4)。

4 讨论

4.1 迁移富集影响因素

通过马家沟组顶部古风化壳岩性结构与三稀元

表3 三稀元素赋存状态分析结果表

Table 4 Analytical results of occurrence state of rare earth, rare metal and rare dispersed elements

样品编号	分析元素	w(B)/(g/t)		
		水溶相	离子相	胶态沉积相
HX-2-1	REE	0.024	1.89	9.92
HX-2-2	Li	0.037	0.25	1.44
				716
				312

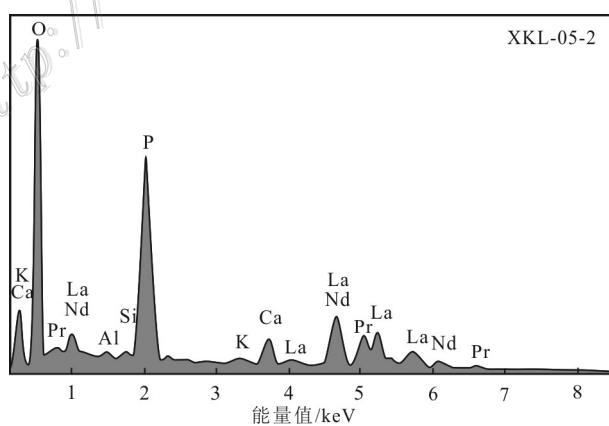


图6 马家沟顶部古风化壳代表性样品X射线能谱分析图

Fig. 6 X-ray energy spectrograms of representative samples from the paleo-weathering crust on top of Majiagou Formation

表 4 奥陶纪马家沟组顶部古风化壳典型样品电子探针定量分析数据

Table 4 Chemical composition of representative samples from the paleo-weathering crust on top of Majiagou Formation measured by EPMA

样品编号	w(B)/%							
	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Na ₂ O	Ga ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
HX-2-1	0.131	0.262	1.525	0.038	0	0.143	37.18	43.331
HX-2-2	0.079	0.09	0.008	0.067	0.008	0.059	39.561	48.574
HX-2-3	0.299	0.059	0.027	0.067	0.035	0.08	39.477	48.756
HX-2-4	0.233	0.089	0.008	0.062	0	0.062	38.347	47.947
HX-2-5	0.063	0.066	0	0.052	0	0.035	39.148	48.264
HX-2-6	0.199	0.062	0.045	0.096	0	0.111	39.437	48.937
HX-2-7	0.423	0.127	0.046	0.06	0	0.073	38.9	48.884
HX-2-8	0.14	0.101	0.019	0.063	0	0.089	39.441	49.464
HX-2-9	0.402	0.071	0	0.059	0	0.12	39.035	48.454
HX-2-10	0.32	0.243	0.09	0.063	0.046	0.144	38.877	47.518
XKL-05-1	0.065	0.054	0.031	0.023	0.008	0.045	39.841	49.461
XKL-05-2	0.095	0.065	0.012	0.043	0.003	0.041	39.072	48.312
XKL-05-3	0.08	0.063	0.15	0.013	0	0.088	39.369	48.724
XKL-05-4	0.066	0.096	0	0.027	0.051	0.084	40.203	49.445
XKL-05-5	0.088	0.065	0.031	0.021	0	0.063	39.269	49.488
XKL-05-6	0.026	0.039	0.126	0.044	0.014	0.111	39.943	48.367
XKL-05-7	0.078	0.08	0.262	0.031	0.016	0.083	39.226	48.492
XKL-05-8	0.07	0.1	0.925	0.05	0.076	0.099	40.032	48.784
XKL-05-9	0.063	0.124	0.627	0.031	0.019	0.085	39.897	48.624
XKL-05-10	0.022	0.087	0.043	0.029	0	0.056	38.947	47.569

样品编号	w(B)/%							
	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	FeO	总和
HX-2-1	0	0.187	0.009	0.057	0	0	0.461	83.324
HX-2-2	0	0	0.01	0	0	0	0.268	88.724
HX-2-3	0	0.027	0	0.034	0	0.112	0.347	89.32
HX-2-4	0	0.032	0	0	0.032	0	0.383	87.195
HX-2-5	0.035	0.003	0	0.014	0	0	0.57	88.25
HX-2-6	0.043	0.037	0.01	0.003	0	0.24	0.665	89.885
HX-2-7	0	0.052	0	0	0	0.304	0.335	89.204
HX-2-8	0	0.036	0.038	0	0.016	0	0.557	89.964
HX-2-9	0.004	0.016	0	0	0.032	0	0.463	88.656
HX-2-10	0.012	0.024	0.001	0.001	0	0	0.397	87.736
XKL-05-1	0.039	0.003	0	0.04	0	0.304	0.43	90.344
XKL-05-2	0	0	0.011	0.051	0.027	0.176	0.697	88.605
XKL-05-3	0.039	0.005	0.017	0.012	0	0	0.495	89.055
XKL-05-4	0	0.008	0.013	0	0	0	0.315	90.308
XKL-05-5	0.016	0.039	0.018	0.03	0.014	0.208	0.426	89.776
XKL-05-6	0	0.006	0	0	0	0	0.531	89.207
XKL-05-7	0	0.016	0	0.034	0.009	0.24	0.435	89.002
XKL-05-8	0	0	0	0.001	0	0	0.427	90.564
XKL-05-9	0	0	0	0.019	0	0.415	0.616	90.52
XKL-05-10	0.02	0.026	0	0	0	0	0.246	87.045

素含量变化趋势图发现,古风化壳上部黏土岩及铝质岩系中三稀元素含量普遍较低,而在剖面中下部铁铝岩系层,特别是底部的铁质黏土岩中三稀元素含量相对较高,由此得出该古风化壳下部的铁质岩系较上部的含铝岩系三稀元素更易富集(图 7)。根据古风化壳样品与底板灰岩样品的三稀元素含量均值协同变化关系图,可以看出底板灰岩样品中三稀元素含量均较低,且其与古风化壳样品中三稀元素含量无协同变化关系(图 8),由此认为底板灰岩中三稀元素含量的高低并不是决定古风化壳中三稀元素富集的主要因素。

介质的酸碱度决定着黏土矿物吸附能力的强弱,介质的 pH 越高,黏土质子化程度越低,用以吸附其他阳离子的吸附位增加,对其他阳离子的吸附量增加,而介质 pH 越低,对阳离子的吸附量则降低(Duddy, 1980; Johannesson et al., 1996; 谷静等, 2021)。在古风化壳形成过程中,水体介质呈碱性或中性条件时,三稀元素常以吸附态赋存于黏土矿物表面,而在酸性条件下,三稀元素常以游离态进入溶液而迁

移(叶彤等, 2021; Liu et al., 2012)。唐波等(2021)通过对全国不同地区岩溶型铝土矿伴生稀土含量与表征介质酸碱环境的 La/Y 值对比发现,Σ REE 值与 La/Y 值呈现良好的协同变化关系,显示出碱性环境更利于稀土元素的富集,本次的测试数据投图(图 9)也显示出同样的协同变化关系。综上,水体介质 PH 值的高低是影响三稀元素迁移富集的主要因素。

4.2 赋存状态

关于三稀元素的赋存状态可以分为水溶相、离子相、胶态沉积相和矿物相,其中离子相即为南方现代风化壳的离子吸附型,而矿物相又分为以化合态存在的独立矿物型和类质同象置换型(Chi et al., 2005; 池汝安等, 2019)。结合整个马家沟组顶部古风化壳的形成过程来看,本次研究的古风化壳与中国南方现代离子吸附型风化壳在成因本质上基本类似,原岩都经受构造抬升后的风化剥蚀作用,形成了以黏土岩为主的岩性组合特征,同时也吸附了一定量的三稀元素。但两者又存在明显区别,古风化壳经历了漫长成岩作用并被上覆地层压实覆盖,原来

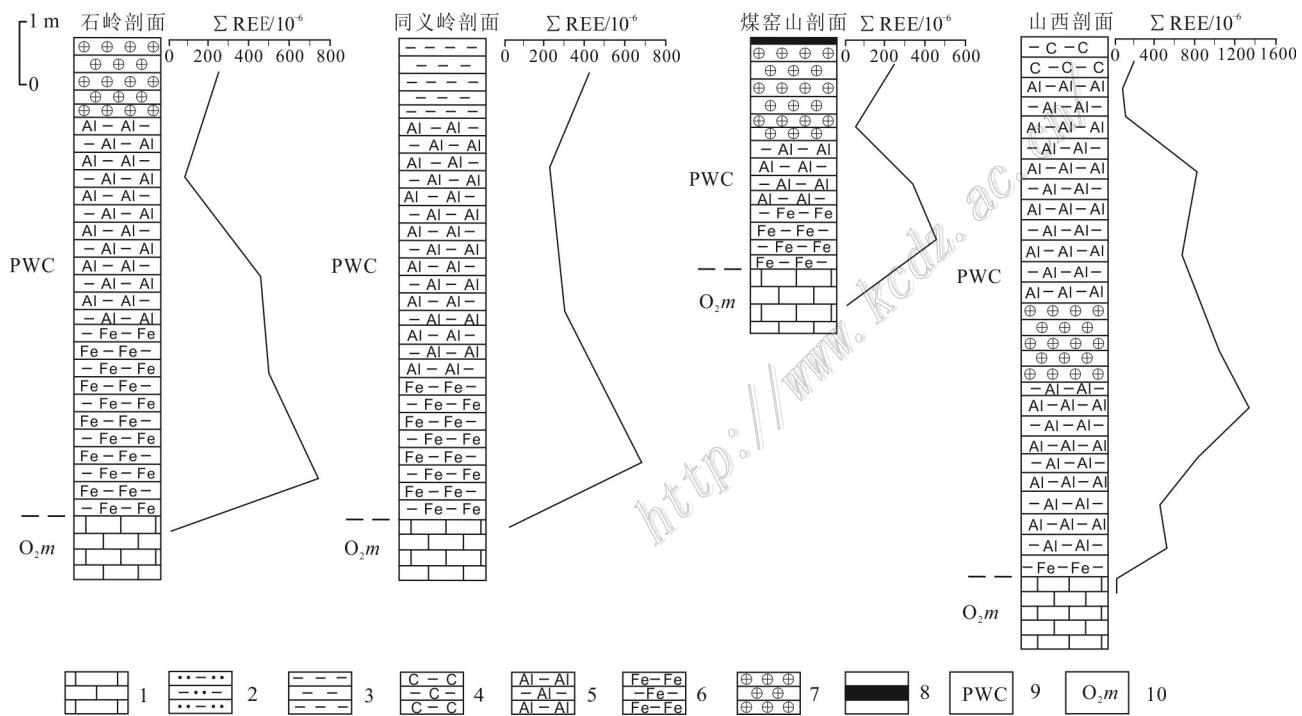


图 7 奥陶纪马家沟组顶部古风化壳剖面结构及轻稀土含量变化趋势图(山西铝土矿剖面引自孙思磊等, 2012)
1—灰岩;2—泥质粉砂岩;3—黏土岩;4—碳质页岩;5—铝质黏土岩;6—铁质黏土岩;7—铝土矿;8—煤层;9—古风化壳层;10—奥陶纪马家沟组
Fig. 7 The profile structure of the paleo-weathering crust on top of Majiagou Formation and variation trend of ΣLRREE content

(The profile of bauxite in Shanxi after Sun et al., 2012)
1—Limestone; 2—Argillaceous siltstone; 3—Claystone; 4—Carbonaceous mudstone; 5—Aluminum claystone; 6—Iron claystone; 7—Bauxite;
8—Coal seam; 9—Paleo-weathering crust; 10—Ordovician Majiagou Formation

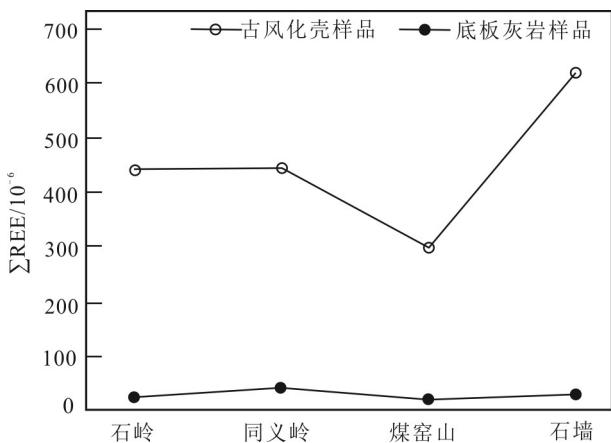


图8 古风化壳与基岩的 Σ REE均值协同变化关系图(石岭、同义岭、煤窑山数据来源于表2, 石墙剖面数据来自孙思磊等, 2012)

Fig. 8 The relationship between the mean value of Σ REE of paleo-weathering crust and bedrock (data of Shiling and Tongyiling profile from Table 2, data of Shiqiang profile after Sun et al., 2012)

的以离子吸附态存在的三稀元素后期发生了相态的转化(柴东浩等, 2001)。前人通过对山西省、河南省铝土矿中伴生三稀元素赋存状态研究, 认为其经历了后期的成岩压实作用, 原来的离子吸附状态发生了相态的转化, 且稀土元素浸出率低, 进一步证实了稀土元素以吸附态存在的量较少, 而独立矿物的存在量也有限, 从而得出以类质同象置换存在的可能性最大(杨君臣等, 2004; 王庆飞等, 2012)。

本次研究工作使用元素逐级分离试验分析, 定

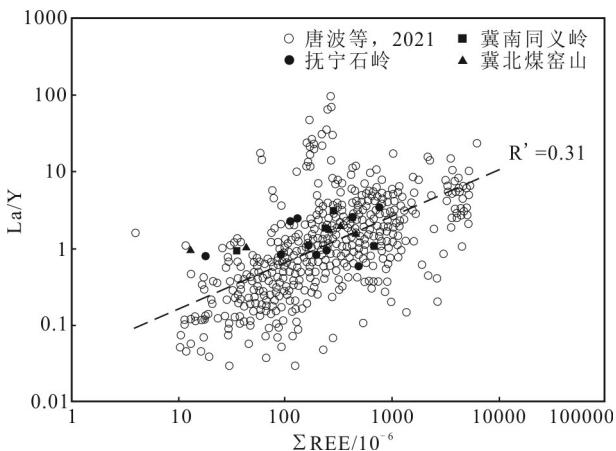


图9 La/Y-ΣREE相关性图解(底图据唐波等, 2021)

Fig.9 Diagram of La/Y-ΣREE correlation (base map after Tang et al., 2021)

量的分析出马家沟组顶部古风化壳样品中三稀元素主要以矿物相存在, 再通过X射线衍射分析、电子探针分析等测试手段确定了轻稀土元素的载体矿物主要为黏土矿物, 少部分存在于独立的重矿物之中。由于稀土元素的离子半径在0.085~0.102 nm之间, 与 Ca^{2+} (0.099 nm)、 Th^{4+} (0.102 nm)、 U^{4+} (0.097 nm)、 Zr^{4+} (0.079 nm)、 Ti^{2+} (0.080 nm)、 Ti^{3+} (0.069 nm)、 Ti^{4+} (0.064 nm)、 Fe^{2+} (0.082 nm)、 Fe^{3+} (0.067 nm)元素的离子半径相当, 且电荷、配位数、电离势、电负性等地球化学参数接近, 因此, REE易与这些元素进行等价或异价类质同象置换, 而伊利石、高岭石等黏土矿物中常混有Fe、Ca、Ti等元素, 稀土元素最终以类质同象的形式置换上述元素进入到黏土矿物中; Li^+ (0.068 nm)与 Al^{3+} (0.051 nm)、 Cr^{3+} (0.063 nm)、 Fe^{3+} (0.064 nm)、 Mg^{2+} (0.066 nm)、 Fe^{2+} (0.074 nm)、 Ti^{4+} (0.068 nm)等元素离子半径接近, 因此在伊利石、蒙脱石等黏土矿物中, Li^+ 与 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 等元素易形成类质同象置换。

综上, 河北省奥陶纪马家沟组顶部古风化壳三稀元素赋存状态主要有2种: 第一是以类质同象置换的形式存在于伊利石、蒙脱石、高岭石等黏土矿物中; 第二是以化合态形式赋存于独立重矿物之中, 如独居石, 但其在岩石中含量较低, 因此该种状态下的稀土元素较少。

4.3 富集机制

前人对铝土矿中的含铝岩系伴生三稀元素矿化富集机制做了相关的研究工作, 大多数认为三稀元素的矿化与铝土矿的形成过程密切相关(龙珍等, 2021; 金中国等, 2019)。本次研究结合三稀元素富集迁移影响因素及赋存状态认为, 河北省马家沟组顶部古风化壳中三稀元素的富集矿化经历了多阶段演化, 大致可分为以下3个阶段(图10a~c)。

风化壳形成阶段: 奥陶纪末期形成的起伏不平的地形及陆内盆地, 使处于高位的碳酸盐岩在地表暴露遭受风化剥蚀。 K 、 Na 等碱金属元素和 Ca 、 Mg 、 Sr 等碱土金属元素等地球化学性质活泼元素从原生矿物中解离出来, 而 Fe 、 Al 、 Ti 等难溶元素的氧化物、氢氧化物组成难溶风化产物, 形成褐铁矿、高岭石、三水铝石等含水表生矿物。风化母岩中含稀土元素的矿物被分解, 释放出的稀土元素以 REE^{3+} 的形式存在于表层酸化的水体中, 并随水体向下迁移; 由于风化壳底部地下水活性的减弱以及碳酸盐岩基岩的影响, 此处的pH条件会突变为一个特殊的微环

境—碱性屏障。在该环境下由于碳酸盐岩在小范围的溶解,导致此处的pH升高,使风化壳剖面从浅部的弱酸性变化到深部的弱碱性,稀土元素的活动性随pH值的变化从上到下逐渐降低,并在剖面下部被吸附能力较强的黏土矿物所吸附聚集,奠定了古风化壳中轻稀土元素“上低下高”的基本特征。

铝质岩系形成阶段:受本溪期海平面变化的影响,沉积盆地发生了海侵事件,盆地周缘的风化壳去顶剥蚀,以高岭石为主的黏土矿物沉积在盆地内,形成了初始铝质岩系。在潮坪-泥坪沉积环境中,再加上生物作用的参与,沉积区逐渐沼泽化,原始铝土物质表层开始堆积一套富碳质的细碎屑沉积物,水体进一步酸化且具还原性。酸化水体溶解了 REE^{3+} ,同时将沉积物中不易迁移的 Fe^{3+} 还原成

活性更强 Fe^{2+} ,随着水体向下迁移,最终在剖面下部由于pH的变化等环境因素导致 REE^{3+} (主要为LREE³⁺)被黏土矿物所吸附,同时 Fe^{2+} 与水体中的 S^{2-} 、 CO_3^{2-} 结合形成黄铁矿、菱铁矿沉淀在剖面下部。这一过程使剖面上部铁铝物质中的铁向下运移,在剖面上自上而下形成了“煤-铝-铁”的岩性结构特征,同时也使稀土元素在剖面下部得到了二次富集。

沉积压实阶段:随着大规模海侵的持续进行,铁铝岩系上部开始接受巨厚沉积。由于水体的加深介质总体呈还原、碱性条件,因此,稀土元素活动性减弱不易被溶解迁移出来。随着上覆沉积物逐渐加厚,铁铝岩系被压实固结,吸附于黏土矿物表面的稀土元素也与铁铝岩系经历了漫长的成岩作

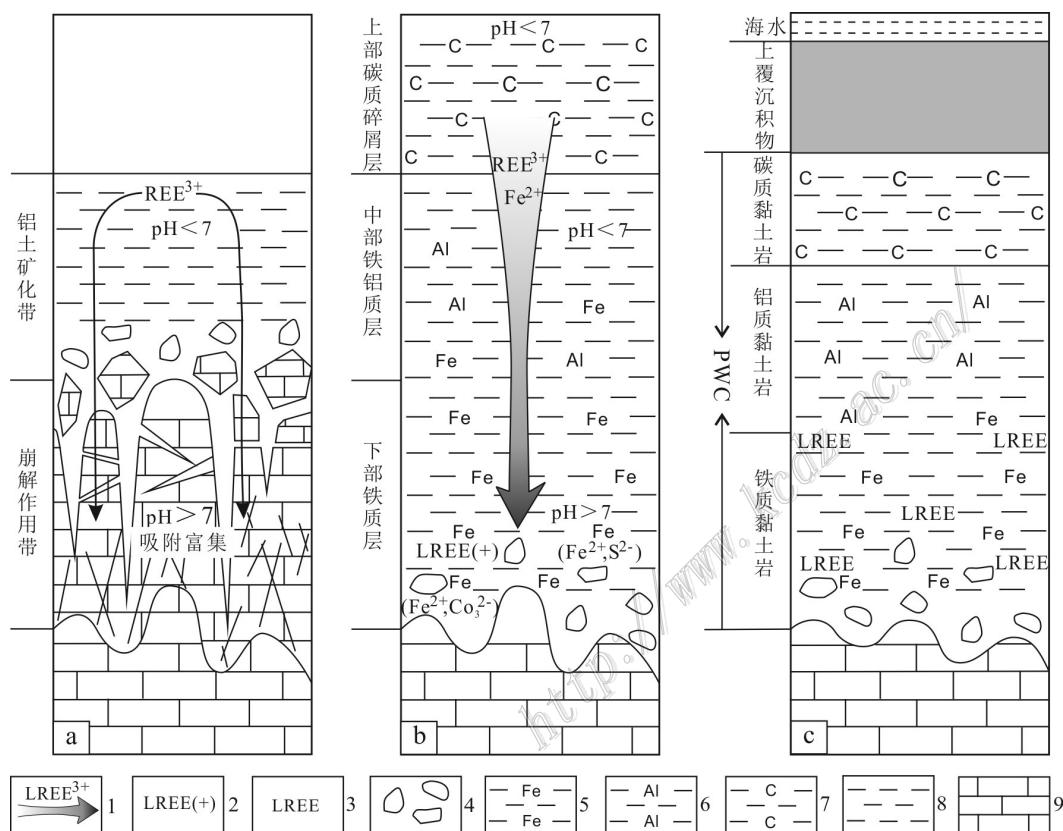


图10 河北省奥陶纪马家沟组顶部古风化壳三稀元素富集机制模式图

1. 元素迁移方向; 2. 离子吸附型轻稀土元素; 3. 矿物相型轻稀土元素; 4. 风化残留产物; 5. 铁质黏土岩; 6. 铝质黏土岩; 7. 碳质页岩; 8. 黏土岩; 9. 灰岩

Fig. 10 Schematic model showing rare earth, rare metal and rare dispersed elements enrichment mechanism of the paleo-weathering crust on top of Majiagou Formation

a. Formation stage of weathering crust; b. Formation stage of aluminiferous rock; c. Sedimentary compaction stage

1—Migration direction of elements; 2—The LREE of ion absorption; 3—The LREE of mineral facies; 4—The residual rocks of weathering;
5—Iron claystone; 6—Aluminum claystone; 7—Carbonaceous mudstone; 8—Laystone; 9—Limestone

用,使得原来离子吸附态多转变为类质同象方式进入到黏土矿物中。

5 结 论

(1) 河北省奥陶纪马家沟组顶部古风化壳自上之下具“碳质页岩—铝质岩系—铁质岩系”岩性结构,并在冀南、冀东及冀北不同地区均发现轻稀土元素矿化富集,且稀有元素 Li 含量超过伴生边界品位。

(2) 河北省奥陶纪马家沟组顶部古风化壳三稀元素赋存状态主要以类质同象状态存在于伊利石、蒙脱石、高岭石等黏土矿物之中,少部分以化合态存在于独立重矿物中。

(3) 河北省奥陶纪马家沟组顶部古风化壳中三稀元素的富集矿化经历了多阶段演化,在风化壳形成阶段,三稀元素被黏土矿物所吸附而初始富集;在铝质岩系形成阶段,三稀元素在剖面下部得到了二次富集;沉积压实阶段,则使三稀元素从原来的离子吸附相转变为矿物相而最终进入到黏土矿物中。

References

- Calagari A A and Abedini A. 2007. Geochemical investigations on Permo-Triassic bauxite horizon at Kanisheeteh, East of Bukan, West-Azarbaidjan, Iran[J]. Journal of Geochemical Exploration, 4:1-18.
- Chai D H, Qu Z M, Chen H C and Chai F. 2001. New discovery and industrial significance of rare and rare - earth elements in Shanxi bauxite[J]. Light Metals, (6): 6-11(in Chinese with English abstract).
- Chi R A and Liu X M. 2019. Prospect and development of weathered crust Elution-deposited rare earth ore[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 37(2):129-140(in Chinese with English abstract).
- Chi R A, Tian J, Li Z J, Peng C, Wu Y X, Li S R, Wang C W and Zhou Z A. 2005. Existing state and partitioning of rare earth on weathered ores[J]. Journal of Rare Earths, 23(6): 756.
- Duddy L R. 1980. Redistribution and fractionation of rare-earth and other elements in a weathering profile[J]. Chemical Geology, 130 (4):363-381.
- Gan D Q. 1984. Analysis of mineralization of sedimentary bauxites of north China platform[J]. Acta Sedimentologica Sinica, (2): 67-80 (in Chinese with English abstract).
- Gu J, Huang Z L and Jin Z G. 2021. The REE enrichment mechanism in the bottom layer of ore-bearing rocks of the Xinmu-Yanxi bauxite deposit in the Northern Guizhou, China[J]. Acta Mineralogica Sinica, 1(Z1): 413-426(in Chinese with English abstract).
- Jin Z G, Liu L, Huang Z L, Liu C S, Zheng M H, Gu J, Zou L and Wang L. 2019. Occurrence state, enrichment mechanism and resource potential of rare earth, rare metal and rare-scattered elements in ore-bearing rocks in the Wuchuan-Zheng' an-Daozhen bauxite deposit, Guizhou Province[J]. Acta Geologica Sinica 93 (11): 2847-2861(in Chinese with English abstract).
- Johannesson K H, Stetzenbach K J, Hodge V F and Lyons W B. 1996. Rare earth element complexation behavior in circumneutral pH groundwaters: Assessing the role of carbonate and phosphate ions[J]. Earth and Planetary Science Letters, 139(1-2): 305-319.
- Kalaitzidis S, Siavalas G, Skarpelis N, Araujo C V and Christanis K. 2010. Late Cretaceous coal overlying karstic bauxite deposits in the Parnassus-Ghiona Unit, Central Greece: Coal characteristics and depositional environment[J]. International Journal of Coal Geology, 1: 211-226.
- Lei Z Y. 2021. Existence form and enrichment mechanism of lithium in bauxitic rocks of the Wuzhengdao belt, northern Guizhou[D]. Supervisor: Ling W L. Wuhan: China University of Geosciences. 104p(in Chinese with English abstract).
- Ling K Y, Tang H S, Zhang Z W and Wen H J. 2020. Host minerals of Li-Ga-V-Rare earth elements in Carboniferous karstic bauxites in Southwest China[J]. Ore Geology Reviews, 119:1-13.
- Ling K Y, Zhu X Q, Tang H S, Du S J and Gu J. 2018. Geology and geochemistry of the Xiaoshamba bauxite deposit, Central Guizhou Province, SW China: Implications for the behavior of trace and rare earth elements[J]. Journal of Geochemical Exploration, 190: 170-186.
- Liu X F, Wang Q F, Zhang Q Z, Feng Y W and Cai S H. 2012. Mineralogical characteristics of the superlarge Quaternary bauxite deposits in Jingxi and Debao counties, western Guangxi, China[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 52: 53-62.
- Long Z, Fu Y, He W, Tang B, Long K S, Liu Y and Wang T S. 2021. Geochemical characteristics and enrichment mechanism of Li in Xinmin bauxite deposit, Guizhou[J]. Mineral Deposits, 40(4): 873-890(in Chinese with English abstract).
- Mameli P, Mongelli G, Oggiano G and Dinelli E. 2007. Geological, geochemical and mineralogical features of some bauxite deposits from Nurra (western Sardinia, Italy): Insights on conditions of formation and parental affinity[J]. International Journal of Earth Sciences, 96(5): 887-902.
- Sun S L, Wang Q F, Liu X F, Wang Y R, Meng J Y, Li D S, Zhao Z Y, Duan H M, Yang Z H and Wu J B. 2012. Geological and geochemical characteristics of the Shiqiang bauxite deposit in Shanxi Province[J]. Geology and Exploration, 48(3): 487-501(in Chinese with English abstract).
- Tang B, Fu Y, Long K S, Long Z, Wang T S, Liu Y and Yang Y. 2021. Distribution characteristics and enrichment mechanism of associated rare earth elements resource in aluminum-bearing rock series in bauxite deposits of China[J]. Acta Geologica Sinica, 5(8): 2284-2305(in Chinese with English abstract).
- Tu E Z. 2018. Studing on distribution and characteristics of chemical elements of Shenjiagou bauxite in Dengfeng City, Henan[J]. Mi-

- neral Exploration, 9(1): 62-69(in Chinese with English abstract).
- Wang D H, Li P G, Qu W J, Lei Z Y and Liao Y C. 2013. Discovery and preliminary study of the high tungsten and lithium contents in the Dazhuyuan bauxite deposit, Guizhou, China[J]. Science China: Earth Sciences, 56:145-152(in Chinese with English abstract).
- Wang H, Gu J, Huang Z L and Zhao L Y. 2021. The migration and enrichment of REE in the formation process of the Xinmin bauxite deposit in the Wuchuan-Zheng'an-Daozhen area, Northern Guizhou, China[J]. Acta Mineralogica Sinica, 41(Z1): 439-453(in Chinese with English abstract).
- Wang L. 2002. Existence form of associated rare earth elements resource in bauxite deposits of Shanxi[D]. Supervisor: Hu J M and Fan S H. Xi'an: School of Geological Engineering and Geomatics, Chang'an University. 64p(in Chinese with English abstract).
- Wang Q F, Deng J, Liu X F, Zhang Q Z, Li Z M, Kang W, Cai S H and Li Ning. 2012. Review on research of bauxite geology and genesis in China[J]. Geology and Exploration, 48(3): 430-448(in Chinese with English abstract).
- Wang T, Zhao X D, Li J M and Lv T. 2014. Distribution characteristics of lithium in Yinkuangyakou bauxite deposit, Chongqing[J]. Contributions to Geology and Mineral Resources Research, 29(4): 541-545(in Chinese with English abstract).
- Wu Y Q and Zhao Z Q. 2011. Experimental study on the adsorption of Li^+ on Kaolinite and Montmorillonite[J]. Acta Mineralogica Sinica, 31(2): 291-295(in Chinese with English abstract).
- Yang J C, Wang F L, Li D S, Fei Y C and Wang L. 2004. Investigation on occurrence and trend of rare and rare-earth elements associated in bauxite[J]. Mining & Metallurgy, (2): 89-92(in Chinese with English abstract).
- Ye T, Gu J, Wang G L and Huang Z L. 2021. Research progress on the associated rare earth, rare metal, and rare dispersed elements in the bauxite deposit[J]. Acta Mineralogica Sinica, 41(Z1): 391-399 (in Chinese with English abstract).
- Yun M C, Wang F Y, Lin W and Li Y K. 2017. Characteristics of three types of rare earth mineral resources associated with bauxite deposit in the eastern Pinglu, Shanxi[J]. Mineral Exploration, 8(5): 772-781(in Chinese with English abstract).
- Zhang S Q, Zhang W X, Zhong Z H, Zhao J, Sun K and Cao Y Q. 2018. REE geochemical characteristics and geological significance of bauxite from Xing County Shanxi Province[J]. Journal of The Chinese Society of Rare Earths, 36(3): 338-349(in Chinese with English abstract).
- Zhang Z W, Li Y J, Zhou L J and Wu C Q. 2012. Coal-bauxite-iron structure and geochemical features of Bauxites ore-bearing rock series in Southeast Guizhou[J]. Acta Geologica Sinica, 86(7): 1119-1131(in Chinese with English abstract).
- Zhu K Y, Su H M and Jiang S Y. 2019. Mineralogical control and characteristics of rare earth elements occurrence in Carboniferous bauxites from western Henan Province, North China: A XRD, SEM-EDS and LA-ICP-MS analysis[J]. Ore Geology Reviews, 114(2019):1-22.
- 附中文参考文献
- 柴东浩, 屈值明, 陈汉成, 柴峰. 2001. 山西铝土矿中稀有稀土元素的新发现及工业意义[J]. 轻金属, (6): 6-11.
- 池汝安, 刘雪梅. 2019. 风化壳淋积型稀土矿开发的现状及展望[J]. 中国稀土学报, 37(2):129-140.
- 甘德清. 1984. 华北地台沉积型铝土矿成矿作用的分析[J]. 沉积学报, (2): 67-80.
- 谷静, 黄智龙, 金中国. 2021. 黔北务-正-道地区新木-宴溪铝土矿含矿岩系底部稀土元素富集机制[J]. 矿物学报, 41(Z1): 413-426.
- 金中国, 刘玲, 黄智龙, 刘辰生, 郑明泓, 谷静, 邹林, 王林. 2019. 贵州务-正-道地区铝土矿含矿岩系中三稀元素赋存状态、富集机理及资源潜力[J]. 地质学报, 93(11): 2847-2861.
- 雷志远. 2021. 贵州务正道地区高铝岩系锂的存在形式和富集机制[D]. 导师: 凌文黎. 武汉: 中国地质大学. 104页.
- 龙珍, 付勇, 何伟, 唐波, 龙克树, 刘阳, 王天顺. 2021. 贵州新民铝土矿矿床Li的地球化学特征与富集机制探究[J]. 矿床地质, 40(4): 873-890.
- 孙思磊, 王庆飞, 刘学飞, 王艳茹, 孟健寅, 李德胜, 赵增益, 段红梅, 杨中华, 武建斌. 2012. 山西省石墙区铝土矿地质与地球化学特征研究[J]. 地质与勘探, 48(3): 487-501.
- 唐波, 付勇, 龙克树, 龙珍, 王天顺, 刘阳, 杨颖. 2021. 中国铝土矿含铝岩系伴生稀土资源分布特征及富集机制[J]. 地质学报, 95(8): 2284-2305.
- 涂恩照. 2018. 河南申家沟铝土矿化学元素分布及特征研究[J]. 矿产勘查, 9(1): 62-69.
- 王登红, 李沛刚, 屈文俊, 雷志远, 廖友常. 2013. 贵州大竹园铝土矿中钨和锂的发现与综合评价[J]. 中国科学: 地球科学, 43(1): 44-51.
- 王洪, 谷静, 黄智龙, 赵浪叶. 2021. 黔北务正道地区新民铝土矿形成过程中的REE迁移与富集[J]. 矿物学报, 41(Z1): 439-453.
- 王玲. 2002. 山西铝土矿伴生稀土元素赋存状态研究[D]. 导师: 胡健民, 樊双虎. 西安: 长安大学. 64页.
- 王庆飞, 邓军, 刘学飞, 张起钻, 李中明, 康微, 蔡书慧, 李宁. 2012. 铝土矿地质与成因研究进展[J]. 地质与勘探, 48(3): 430-448.
- 王涛, 赵晓东, 李军敏, 吕涛. 2014. 重庆银矿垭口铝土矿锂的分布特征[J]. 地质找矿论丛, 29(4): 541-545.
- 吴雅琴, 赵志琦. 2011. 高岭石和蒙脱石吸附 Li^+ 的实验研究[J]. 矿物学报, 31(2): 291-295.
- 杨军臣, 王凤玲, 李德胜, 费涌初, 王玲. 2004. 铝土矿中伴生稀有稀土元素赋存状态及走向查定[J]. 矿冶, (2): 89-92.
- 叶彤, 谷静, 王甘露, 黄智龙. 2021. 铝土矿中伴生三稀元素研究进展[J]. 矿物学报, 41(Z1): 391-399.
- 负孟超, 王凤宇, 林伟, 李英奎. 2017. 山西平陆县东部与铝土矿共伴生的三稀矿产特征[J]. 矿产勘查, 8(5): 772-781.
- 张尚清, 张文旭, 钟庄华, 赵军, 孙凯, 曹亚琪. 2018. 山西省兴县铝土矿稀土元素地球化学特征及其地质意义[J]. 中国稀土学报, 36(3): 338-349.
- 张正伟, 李玉娇, 周灵洁, 吴承泉. 2012. 黔东南铝土矿含矿岩系“镁-铝-铁结构”及地球化学特征[J]. 地质学报, 86(7): 1119-131.