

桂西二叠系喀斯特型铝土矿成矿物质来源的新认识: 来自合山组碎屑岩地球化学证据

侯莹玲^{1,2}, 何斌¹, 钟玉婷^{1,2}

(1.中国科学院 广州地球化学研究所, 同位素地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640; 2.中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 作为世界铝土矿的第二大矿床类型的喀斯特型铝土矿, 由于成矿过程的复杂性, 其成矿物质来源研究一直是国际学术界的难题。我国桂西喀斯特型铝土矿成矿母岩的来源, 虽然经过了几十年的研究, 但也一直未得到合理解释。本文对桂西那豆矿区合山组 3 个铝土矿和 4 个碎屑岩样品进行了系统的矿物学、主微量、碎屑锆石 U-Pb 定年及其微区原位 Hf 同位素分析, 结果表明铝土矿和合山组碎屑岩可能来自同一个源区。碎屑岩和铝土矿中锆石 U-Pb 年龄谱均出现单一的高峰, 峰值分别为 253 Ma (71%) 和 262 Ma (78%), 该年龄与合山组和茅口组之间的界限年龄(260.4±0.4 Ma) 很相近, 暗示合山组铝土矿和碎屑岩的物源可能为二叠纪火山岩。矿物学和主微量元素特征显示源区岩石表现出酸性岩浆岩的特征, 铝土矿锆石对应 $\epsilon_{\text{Hf}}(t)$ 为 -0.7 ~ -26.7, 排除了来自峨眉山大火成岩省的可能性。结合该区岩相古地理特征、Hf 同位素特征和碎屑锆石的 Th/Nb-Hf/Th 和 Th/U-Nb/Hf 构造判别图解, 推测桂西铝土矿的物源可能主要来自古特提斯二叠纪岩弧。这一研究不仅为该区争论不休的铝土矿物源问题提供了新证据, 而且为研究世界上其他地区喀斯特型铝土矿提供了新的研究思路。

关键词: 那豆; 铝土矿; 碎屑岩; 物源分析; 锆石 U-Pb 年龄; Hf 同位素

中图分类号: P595; P597 文献标志码: A 文章编号: 1001-1552(2014)01-0181-016

0 引言

铝土矿是重要的战略资源, 其形成过程和铝质来源一直是地学研究的热点课题(刘长龄和覃志安, 1999; 王力等, 2004; 李普涛和张起钻, 2008; Deng et al., 2010)。地质学家们对铝土矿的形成过程提出了许多不同的假说和理论, 如红土说(包括钙红土说)、红土-沉积说、化学说、胶体说等(布申斯基, 1984)。目前, 由于红土-沉积说比较符合现代的地质资料, 所以最为人们所接受。铝土矿的成矿过程是

一个原岩红土化, 矿物质积累的过程(廖士范, 1998; 布申斯基, 1984)。红土风化作用是指地表岩石通过 Na、K、Ca、Mg 和 Si 等元素被流动的地表水带走, 使铝硅酸盐发生分解, 同时 Al、Fe、Ti 和 Zr、Hf、Nb、Ta 等其他相对稳定元素的氧化物作为残余物堆积在原地(戴塔根等, 2003; 王力等, 2004)的过程。红土-沉积说认为, 铝土矿的形成一般需要两个阶段(布申斯基, 1984), 首先是各种岩石在有利的物理-化学条件下风化淋滤形成红土风化壳, 然后红土物质以悬浮物的形式从红土风化壳中被带出, 并沉积在附近

收稿日期: 2013-04-23; 改回日期: 2013-07-26

项目资助: 国家自然科学基金项目(批准号: 41173037)资助。

第一作者简介: 侯莹玲(1988-), 女, 硕士研究生, 岩石地球化学专业。Email: 593079222@qq.com

通信作者: 何斌, 男, 研究员。Email: hebin@gig.ac.cn

的山坡、河谷和洼地中, 经历进一步的红土化和成岩作用。在此过程中, 成矿原岩逐渐黏土化、脱硅(俞缙等, 2009), 含铝矿物质不断地积累从而形成红土-沉积铝土矿。

喀斯特型铝土矿是指沉积于碳酸盐岩喀斯特风化面上的铝土矿矿床, 由于其形成过程非常复杂, 铝质来源问题成为近些年来研究的焦点。在过去的一个多世纪里, 众多学者从矿物学、岩石学、地球化学等多方面对喀斯特型铝土矿原岩和成矿演化进行了研究, 如利用 Cr 和 Ni 的二元散点图(Deng et al., 2010), 稀土元素的不同特征图解(戴塔根等, 2007; Liu et al., 2010), $\delta\text{Eu-TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti/Cr}$ 三角图(Mongelli, 1993; Mameli et al., 2007), 以及各种不活动元素的比值(MacLean and Barrett, 1993; Kurtz et al., 2000; Panahi et al., 2000; Calagari and Abedini, 2007)来探讨铝土矿的成矿物源问题。随着同位素定年技术的发展, 碎屑锆石定年逐步应用到铝土矿原岩的研究(Deng et al., 2010), 使喀斯特型铝土矿的物源研究有了新的突破。对于喀斯特型铝土矿的物源, 前人大量研究认为其成矿物质的岩石类型包括: 碳酸盐岩(MacLean et al., 1997; 李普涛和张起钻, 2008)、基岩岩屑(Bardossy, 1982)、火山灰(Morelli et al., 2000)、风搬运物质(Brimhall et al., 1988)、铁镁质岩石(Mameli et al., 2007)和酸性岩浆岩(Deng et al., 2010)。

桂西地区迄今已查明的铝土矿资源储量居全国前列, 是我国重要的铝土矿产地和资源开发基地之一, 也是我国铝土矿研究的最重要地区之一。桂西铝土矿的矿床类型, 大致可分为喀斯特型和岩溶堆积型(刘长龄, 1992; 王力等, 2004)。对于该区的岩溶堆积型铝土矿成因, 绝大多数研究者的观点比较一致, 均认为是由上二叠统合山组底部的喀斯特型铝土矿层在表生条件下, 经物理、化学风化作用改造而形成(范长智, 1995; 廖思福, 2000; 戴塔根等, 2003, 2007; 李普涛和张起钻, 2008)。而对于中二叠统茅口组顶部的喀斯特面上的喀斯特型铝土矿的成因, 大多数学者认为它是以古风化壳为主要矿物质来源, 经海浸改造而成的海相碎屑沉积矿床, 即“红土-沉积”模式(广西地质矿产勘查局, 1985; 广西地质研究所, 1982; 刘长龄, 1992)。但对喀斯特型成矿母岩的来源一直未有定论, 至今为止仍然存在着四种完全不同的认识, 即: 茅口组灰岩、古陆、峨眉山玄武岩和酸性岩浆岩(李普涛和张起钻, 2008; Liu et al., 2010)。

铝土矿的物源分析主要依赖于地球化学手段, 但由于喀斯特型铝土矿经历了长期的剥蚀、风化、搬运和沉积过程, 特别是地表各种不同的条件下强烈的化学风化作用, 甚至可能有微生物和有机质参与(刘长龄和覃志安, 1999; Hao et al., 2010), 传统意义上的不活动元素和稀土元素也可能发生了一些变化(Maksimovic and Panto, 1991), 导致铝土矿本身的地球化学特征在示踪其物源时存在多解性和局限性(Karadağ et al., 2009)。

与世界喀斯特型铝土矿相似, 桂西喀斯特型铝土矿与灰岩之间均存在一层碎屑岩, 在地层上属于合山组。尽管大多数铝土矿处于合山组碎屑岩之下, 但也有部分铝土矿产于碎屑岩之上或者之间(图 1, 广西地质矿产勘查局, 1985), 这表明合山组底部的碎屑岩与铝土矿很可能来自同一源区。这套含铝碎屑沉积岩系, 主要有黏土岩、泥岩、页岩、细砂岩。在野外还发现一些剖面呈泥质岩-黏土岩-铝土质黏土岩-黏土质铝土矿-铝土矿连续变化(图 1), 暗示着它们具有内在的成因关系。基于上述地质观察可以推测合山组碎屑岩与铝土矿可能具有共同的源区。本文通过研究铝土矿和碎屑岩的地球化学特征, 厘清它们的成因关系, 示踪铝土矿的物源, 希望能对铝土矿物源研究有新的启示。

1 区域地质背景

桂西喀斯特型铝土矿主要分布于平果、靖西、德保、田东等地, 构成呈近东西向展布的长大于 200 km 的铝土矿成矿带。在晚古生代, 桂西地区西北部毗邻峨眉山大火成岩省(Chung and Jahn, 1995; Xu et al., 2001), 西南部靠近古特提斯洋北缘(Wu et al., 1999; Cai and Zhang, 2009), 这一地区也处在板块俯冲带附近(Veevers and Tewari, 1995; Metcalfe, 2006)。区域出露地层有泥盆系、石炭系、二叠系、三叠系、古近系和第四系(图 1a)。中二叠世末期, 东吴运动引起地壳抬升, 茅口组地层出露到地表, 遭受风化形成古风化壳。喀斯特型铝土矿赋存于二叠系茅口组和合山组之间的古风化壳中。区内岩浆岩出露面积小, 分布零星, 仅在靖西县地州、龙临、孟麻一带可见晚泥盆世至早石炭世多次小规模海底火山喷发形成的数十米至百余米厚的中、基性火山岩; 另外, 在德保县钦甲、红泥坡有加里东晚期花岗岩出露(邓军, 2006)。

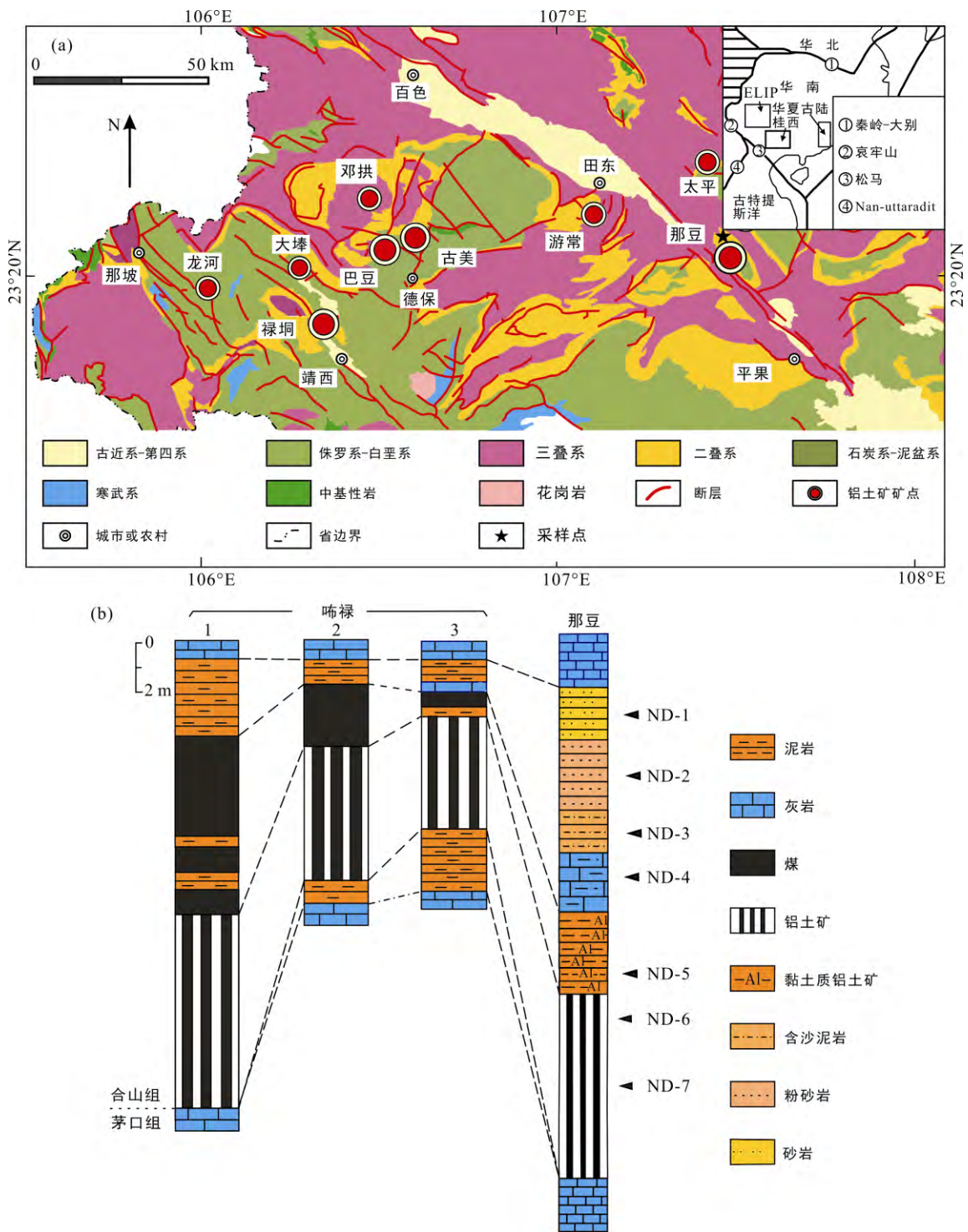


图 1 桂西地区区域地质图(a, 据 Deng et al., 2010 修改)和那豆剖面采样柱状图(b, 晰禄剖面据广西地质矿产勘查局, 1985)
 Fig.1 Regional geological map of the western Guangxi, South China (a) and stratigraphy section for sampling localities at the Nadou bauxite deposit (b)

2 样品及地层

本文样品均产自桂西平果县那豆剖面(图 1b)。那豆喀斯特型铝土矿产于二叠系茅口组灰岩顶部古喀斯特面上, 为合山组底部含铝沉积岩系的一部

分。此次共采集 7 个样品, 分别为 4 个碎屑岩(ND-1, ND-2, ND-3, ND-4)以及 3 个铝土矿样品(ND-5, ND-6, ND-7)。碎屑岩样品为粉砂岩、泥岩, 其中一个样品为泥灰岩(ND-4)。铝土矿样品为红棕色, 土状、鲕状结构。采样剖面及样品点位见图 1b, 那豆

剖面从上至下, 岩性总体上有砂岩-泥岩-黏土-黏土质铝土矿-铝土矿的变化(除去薄层泥灰岩 ND-4)。

3 样品分析方法

3.1 矿物学分析

全岩粉末样品的物相分析(XRD)采用中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室的 Rigaku DXR 3000 完成, 工作参数为 Cu 靶 K α 射线, 石墨单色器, 测试电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 扫描角度为 5°~70°(2 θ), 步进扫描, 步宽为 0.02°, 发散狭缝为 0.5°, 接收狭缝为 0.15 mm, 防散射狭缝为 0.5°, 矿物含量是依面积法进行半定量分析, 结果由 SIROQUANT 程序分析完成(Taylor, 1991)。

3.2 主量元素和微量元素

全岩粉末样品的主量元素和微量元素含量分析在中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室完成。所有样品主量元素含量均采用 Rigaku RIX 2000 型荧光光谱仪(XRF)测定, 元素分析精度大都高于 1%(刘颖等, 1996)。在样品熔融制成玻璃片前, 先测定样品的烧失量(LOI)。利用所得烧失量对 XRF 分析的主量元素成分进行校正。微量元素含量使用 PE Elan 6000 型电感耦合等离子质谱(ICP-MS)测量, 分析精度和准确度大都高于 5%(刘颖等, 1996)。

3.3 锆石 U-Pb 定年以及 Hf 同位素测定

部分样品送至河北省廊坊地质研究院挑选碎屑锆石。挑选好的碎屑锆石送至中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室制样。用环氧树脂将锆石制作成靶后抛磨至锆石平面暴露约 1/3~1/2, 经背散射电子(BSE)和阴极发光(CL)图像分析确定锆石颗粒的内部结构。锆石阴极发光图像分析在 JEOL JXA-8100 型电子探针仪(配备 Gatan MonoCL3)上完成, 锆石 U-Pb 分析在该实验室的配备 RESolution M-50 型激光剥蚀系统的 Agilent 7500a 型 ICP-MS 联机设备(LA-ICP-MS)上进行, 实验过程中剥蚀物质载体为 He 气, 仪器状态监控标样为硅酸盐玻璃 NIST610 (Pearce et al., 1997), 并采用标准锆石 TEMORA 作为测年外标(Black et al., 2003), 激光斑束直径为 31 μ m, 频率为 8 Hz。实验数据采用 ICP-MS DataCal 6.7 软件进行校正处理(Liu et al., 2008), 详细的实验流程可参考(涂湘林等, 2011)。

锆石 Hf 同位素测定在中国科学院地质与地球物理研究所的 Geolas 193 nm 准分子激光取样系统和 Neptune 多接收电感耦合等离子体质谱仪的联机设备(LA-MC-ICP-MS)上完成。锆石 Hf 同位素分析是在 U-Pb 定年的原分析点位上进行, 激光束直径为 63 μ m, 激光剥蚀的脉冲速率为 8~10 Hz, 激光束的能量密度为 10 J \cdot cm⁻², 剥蚀时间为 26 s。¹⁷⁶Lu 和 ¹⁷⁶Yb 对 ¹⁷⁶Hf 的同质异位素干扰通过监测 ¹⁷⁵Lu 和 ¹⁷²Yb 信号强度、采用 ¹⁷⁵Lu/¹⁷⁶Lu=0.02655 和 ¹⁷⁶Yb/¹⁷²Yb=0.5886 进行校正(Chu et al., 2002)。用每一分析点计算出的 Hf 和 Yb 的质量分馏系数(β_{Hf} 和 β_{Yb})校正 Hf 和 Yb 同位素比值, 测定的 ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf 比值用 ¹⁷⁹Hf/¹⁷⁷Hf=0.7325 校正。用标准锆石 91500 与锆石样品交叉分析对仪器漂移进行外部监控。详细的实验分析流程可参考(Wu et al., 2006)。

4 分析结果

4.1 锆石 U-Pb 年龄

桂西那豆剖面合山组碎屑岩和铝土矿中的锆石 CL 图像(图 2)显示, 大多数锆石自形程度比较高, 具有清晰的震荡环带。锆石的 Th/U 比值在 0.17~1.65 之间变化(表 1 和表 2), 大多集中在 0.5 左右。在锆石的 U-Pb 年龄谱中, 样品 ND-1(碎屑岩)和 ND-5(铝土矿)均出现单一的高峰(图 2), 峰值分别为 253 Ma (71%)和 262 Ma (78%)。

4.2 样品主要矿物组成

桂西那豆剖面合山组碎屑岩和铝土矿的主要矿物组成见表 3。由表中数据可知, 硬水铝石是铝土矿中最重要的铝矿物(含量高达 68.8%)。样品中还有含量不等的黏土矿物, 高岭石、伊利石、绿脱石、绿泥石、蒙脱石、累托石和叶腊石。合山组碎屑岩中的石英含量高达 58%, 但是铝土矿中并没有出现石英。尽管合山组铝土矿和碎屑岩中所含的黏土矿物种类和含量都略有差别, 但是总体来说, 从那豆剖面的上部至下部, 黏土矿物总含量逐渐增加, 与野外剖面泥岩-黏土-黏土质铝土矿-铝土矿的变化特征一致。

4.3 全岩地球化学特征

4.3.1 主量元素

从桂西那豆剖面合山组碎屑岩和铝土矿的主量元素地球化学分析结果可以看出(表 4), Al₂O₃、Fe₂O₃、SiO₂ 和 TiO₂ 是那豆样品的主要化学成分。

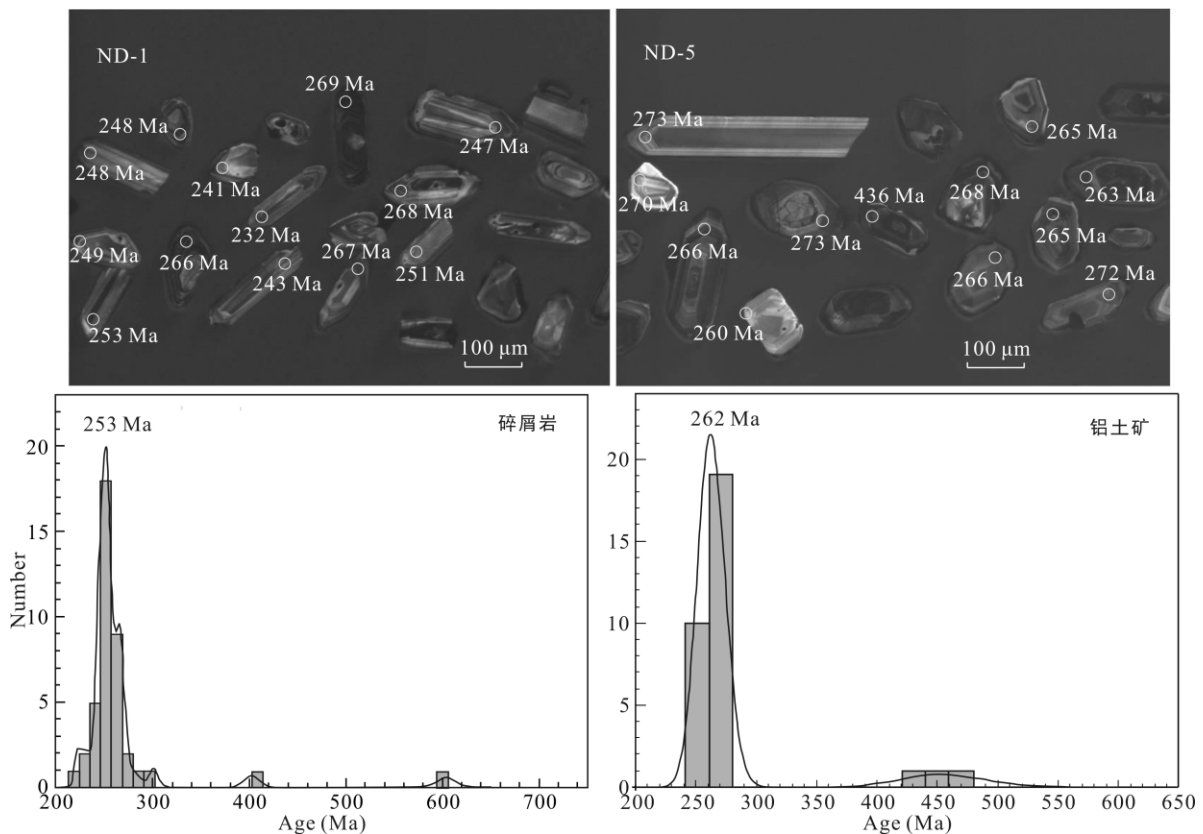


图 2 碎屑岩(ND-1)和铝土矿(ND-5)锆石 CL 图像及 U-Pb 年龄谱

Fig.2 Cathodoluminescence (CL) images of representative zircons and histograms of U-Pb ages for zircons from the clastic rock (ND-1) and bauxite (ND-5)

同种元素在不同样品中的含量差别很大, 比如, 碎屑岩中 SiO_2 含量(70.1%)比铝土矿(6.08%)高 10 倍多, 但碎屑岩中 Al_2O_3 和 TiO_2 含量却远远低于铝土矿的。总体来说, 从碎屑岩至铝土矿, Al_2O_3 的含量逐渐增加(见表 4, ND-4 泥灰岩除外)。 Al_2O_3 和 TiO_2 作为不活动组分, 可以用来示踪沉积岩的源区, 在合

山组碎屑岩和铝土矿 Al_2O_3 - TiO_2 二元图中(图 3), 它们表现出高度的正相关性, 暗示合山组碎屑岩和铝土矿可能来自同一源区。碎屑岩的钛率($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$)和铝土矿的基本一致, 在 18.4~49.7 之间变化。铝土矿的化学蚀变指数(CIA)接近 100, 远远高于碎屑岩的(CIA 小于 85)。

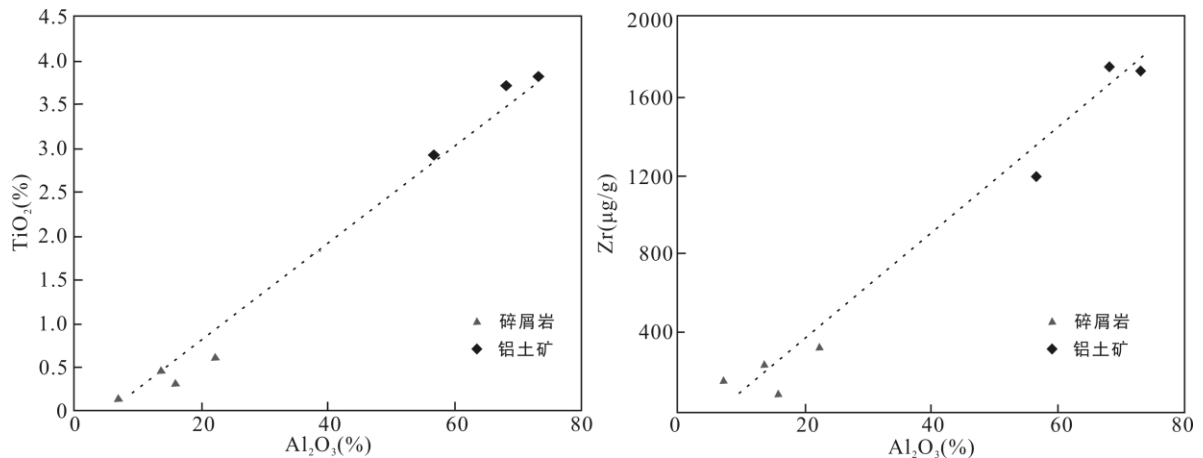


图 3 Al_2O_3 - TiO_2 和 Al_2O_3 -Zr 关系图

Fig.3 Al_2O_3 vs. TiO_2 and Al_2O_3 vs. Zr diagrams

表 1 碎屑岩(ND-1)中锆石 U-Pb 年龄分析结果
Table 1 LA-ICP-MS zircon U-Pb results for the clastic rock (ND-1)

点号	元素含量($\mu\text{g/g}$)			Th/U	同位素比值						表面年龄(Ma)	
	Pb	Th	U		$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	1 σ	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	1 σ	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	1 σ	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	1 σ
ND-1-01	21.7	184	428	0.50	0.0562	0.0038	0.2986	0.0196	0.0389	0.0007	246	4
ND-1-03	19.1	190	351	0.61	0.0553	0.0040	0.3146	0.0223	0.0413	0.0008	261	5
ND-1-04	32.5	436	586	0.86	0.0524	0.0029	0.2939	0.0159	0.0406	0.0006	257	4
ND-1-05	23.6	213	472	0.49	0.0577	0.0035	0.3126	0.0188	0.0397	0.0008	251	5
ND-1-07	13.6	145	261	0.61	0.0611	0.0046	0.3249	0.0218	0.0410	0.0009	259	6
ND-1-11	89.0	653	1753	0.37	0.0555	0.0024	0.3091	0.0131	0.0400	0.0005	253	3
ND-1-12	43.0	145	526	0.29	0.0568	0.0031	0.5152	0.0278	0.0645	0.0012	403	7
ND-1-13	51.1	404	1017	0.37	0.0508	0.0024	0.2728	0.0124	0.0390	0.0005	247	3
ND-1-15	27.0	172	547	0.32	0.0558	0.0038	0.2962	0.0193	0.0392	0.0007	248	4
ND-1-16	50.6	506	1003	0.52	0.0530	0.0033	0.2888	0.0185	0.0393	0.0007	248	4
ND-1-17	25.6	198	502	0.40	0.0538	0.0035	0.2932	0.0192	0.0394	0.0007	249	4
ND-1-23	60.7	770	1101	0.70	0.0572	0.0029	0.3156	0.0153	0.0400	0.0006	253	3
ND-1-24	81.0	291	1639	0.19	0.0534	0.0022	0.3156	0.0133	0.0421	0.0006	266	4
ND-1-25	29.1	227	606	0.39	0.0478	0.0029	0.2539	0.0153	0.0381	0.0007	241	4
ND-1-26	49.0	447	1044	0.45	0.0518	0.0026	0.2657	0.0132	0.0366	0.0006	232	4
ND-1-27	50.2	383	1039	0.40	0.0499	0.0025	0.2696	0.0131	0.0385	0.0005	243	3
ND-1-28	23.8	143	458	0.34	0.0565	0.0036	0.3332	0.0211	0.0424	0.0008	267	5
ND-1-29	25.8	343	477	0.76	0.0545	0.0032	0.2894	0.0157	0.0391	0.0008	247	5
ND-1-30	25.4	209	466	0.48	0.0586	0.0033	0.3388	0.0177	0.0426	0.0008	269	5
ND-1-31	31.7	242	613	0.42	0.0495	0.0029	0.2916	0.0171	0.0425	0.0007	268	4
ND-1-32	60.7	446	1266	0.37	0.0471	0.0023	0.2594	0.0119	0.0397	0.0005	251	3
ND-1-34	21.5	202	441	0.49	0.0548	0.0037	0.2943	0.0191	0.0394	0.0008	249	5
ND-1-35	21.5	224	411	0.57	0.0512	0.0032	0.2964	0.0179	0.0423	0.0009	267	5
ND-1-36	26.0	241	500	0.52	0.0563	0.0033	0.3196	0.0194	0.0405	0.0007	256	4
ND-1-37	26.0	256	580	0.47	0.0521	0.0033	0.2577	0.0154	0.0358	0.0006	227	4
ND-1-38	88.2	471	1898	0.27	0.0532	0.0020	0.2975	0.0113	0.0399	0.0005	252	3
ND-1-39	42.6	323	860	0.42	0.0502	0.0026	0.2920	0.0153	0.0416	0.0006	263	4
ND-1-40	29.6	256	570	0.45	0.0505	0.0030	0.3119	0.0179	0.0447	0.0010	282	6
ND-1-41	39.2	477	808	0.64	0.0588	0.0037	0.3011	0.0158	0.0383	0.0007	242	5
ND-1-42	155	209	1378	0.17	0.0633	0.0022	0.8843	0.0336	0.0982	0.0016	604	9
ND-1-44	42.0	335	832	0.43	0.0545	0.0029	0.3052	0.0160	0.0403	0.0006	255	4
ND-1-47	44.1	324	910	0.38	0.0524	0.0026	0.2942	0.0157	0.0400	0.0007	253	4
ND-1-49	30.9	279	641	0.47	0.0549	0.0031	0.2914	0.0166	0.0383	0.0006	242	4
ND-1-50	68.6	764	1542	0.52	0.0542	0.0024	0.2642	0.0117	0.0349	0.0005	221	3
ND-1-51	27.2	278	538	0.55	0.0493	0.0034	0.2682	0.0175	0.0398	0.0006	252	4
ND-1-52	76.5	699	1576	0.47	0.0522	0.0022	0.2820	0.0119	0.0386	0.0005	244	3
ND-1-53	54.6	462	1046	0.47	0.0526	0.0025	0.3095	0.0147	0.0422	0.0006	266	4
ND-1-54	37.4	385	771	0.53	0.0466	0.0027	0.2523	0.0137	0.0394	0.0007	249	4
ND-1-55	26.4	313	485	0.66	0.0533	0.0036	0.3060	0.0200	0.0417	0.0008	263	5
ND-1-58	21.7	186	445	0.44	0.0466	0.0030	0.2613	0.0166	0.0402	0.0006	254	4
ND-1-59	50.9	408	878	0.46	0.0523	0.0026	0.3495	0.0180	0.0477	0.0008	301	5

表 2 铝土矿碎屑(ND-5)中锆石 U-Pb 年龄分析结果
Table 2 LA-ICP-MS zircon U-Pb results for the bauxite (ND-5) sample

点号	元素含量($\mu\text{g/g}$)			Th/U	同位素比值						表面年龄(Ma)	
	Pb	Th	U		$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	1 σ	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	1 σ	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	1 σ	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	1 σ
ND-5-02	7.20	183	112	1.65	0.0503	0.0654	0.2840	0.0018	0.0410	0.0006	259	4
ND-5-03	26.7	228	546	0.42	0.0517	0.0088	0.2947	0.0008	0.0413	0.0006	261	4
ND-5-04	11.0	97.1	229	0.43	0.0505	0.0101	0.2823	0.0009	0.0406	0.0006	256	4
ND-5-06	17.0	85.3	375	0.23	0.0524	0.0050	0.2915	0.0008	0.0403	0.0006	255	4
ND-5-07	47.2	482	938	0.52	0.0516	0.0094	0.2963	0.0005	0.0416	0.0006	263	4
ND-5-08	129	339	577	0.59	0.0725	0.0104	1.7917	0.0006	0.1793	0.0029	1063	16
ND-5-09	13.4	144	270	0.54	0.0493	0.0216	0.2807	0.0018	0.0413	0.0007	261	4
ND-5-10	55.0	126	421	0.30	0.0689	0.0062	1.1054	0.0010	0.1163	0.0018	709	10
ND-5-11	23.2	314	449	0.70	0.0507	0.0166	0.2856	0.0009	0.0409	0.0006	258	4
ND-5-12	73.0	199	361	0.55	0.0708	0.0093	1.5993	0.0005	0.1639	0.0025	978	14
ND-5-13	57.9	373	1198	0.31	0.0516	0.0054	0.3001	0.0004	0.0422	0.0006	267	4
ND-5-14	17.2	183	345	0.53	0.0520	0.0155	0.2944	0.0013	0.0410	0.0006	259	4
ND-5-15	10.1	146	191	0.77	0.0534	0.0281	0.3005	0.0018	0.0408	0.0006	258	4
ND-5-16	9.56	73.6	191	0.39	0.0516	0.0105	0.3040	0.0012	0.0427	0.0006	270	4
ND-5-17	37.6	118	434	0.27	0.0676	0.0053	0.6862	0.0008	0.0736	0.0011	458	7
ND-5-18	48.9	99.5	588	0.17	0.0580	0.0030	0.6036	0.0005	0.0755	0.0011	469	7
ND-5-19	7.08	196	298	0.66	0.0479	0.0225	0.1250	0.0014	0.0189	0.0003	121	2
ND-5-20	33.0	282	668	0.43	0.0512	0.0081	0.2950	0.0006	0.0418	0.0006	264	4
ND-5-21	13.2	133	271	0.50	0.0492	0.0145	0.2761	0.0012	0.0407	0.0006	257	4
ND-5-22	21.3	131	459	0.29	0.0504	0.0066	0.2843	0.0009	0.0409	0.0006	259	4
ND-5-24	27.1	237	560	0.43	0.0515	0.0085	0.2911	0.0007	0.0410	0.0006	259	4
ND-5-25	27.0	238	550	0.44	0.0516	0.0094	0.2961	0.0008	0.0416	0.0006	263	4
ND-5-26	15.5	198	297	0.67	0.0512	0.0190	0.2933	0.0012	0.0416	0.0007	263	4
ND-5-27	13.2	153	261	0.59	0.0497	0.0344	0.2863	0.0028	0.0418	0.0007	264	4
ND-5-28	24.7	254	499	0.51	0.0522	0.0115	0.2967	0.0008	0.0412	0.0006	260	4
ND-5-29	20.9	221	397	0.56	0.0503	0.0140	0.2993	0.0010	0.0432	0.0007	273	4
ND-5-30	18.6	159	369	0.43	0.0508	0.0114	0.2990	0.0011	0.0427	0.0006	270	4
ND-5-31	10.1	102	197	0.52	0.0513	0.0197	0.3004	0.0018	0.0424	0.0007	268	4
ND-5-32	19.8	137	406	0.34	0.0515	0.0076	0.2994	0.0008	0.0422	0.0006	266	4
ND-5-33	55.3	678	1029	0.66	0.0502	0.0171	0.2993	0.0010	0.0432	0.0007	273	4
ND-5-34	58.8	769	584	1.33	0.0551	0.0260	0.5321	0.0007	0.0700	0.0011	436	6
ND-5-35	11.2	99.4	224	0.45	0.0521	0.0130	0.3019	0.0013	0.0421	0.0007	266	4
ND-5-36	14.4	150	295	0.51	0.0507	0.0132	0.2836	0.0011	0.0405	0.0006	256	4
ND-5-37	23.5	166	472	0.35	0.0509	0.0076	0.3026	0.0008	0.0431	0.0007	272	4
ND-5-38	9.56	82.9	194	0.43	0.0525	0.0175	0.3017	0.0020	0.0416	0.0007	263	4
ND-5-39	11.1	111	220	0.51	0.0530	0.0137	0.3072	0.0012	0.0420	0.0006	265	4
ND-5-40	57.9	92.4	203	0.46	0.2190	0.0076	6.1179	0.0014	0.2026	0.0031	1189	17

4.3.2 微量元素

从微量元素分析结果来看(表 5), 铝土矿中的 Zr 含量(1493 $\mu\text{g/g}$)远远高于碎屑岩的(258~361 $\mu\text{g/g}$)。在 Al_2O_3 -Zr 二元图解中(图 3), 二者表现出高度的正相关。在微量元素的北美页岩标准化蛛网图中(图 4a), 合山组铝土矿和碎屑岩都相对富集 Zr、Th、U,

而相对亏损 Co、Ni、Cr。

稀土元素的分析结果表明, 碎屑岩的稀土元素总量(ΣREE)高于铝土矿的, 但是两者的 LREE/HREE 比值比较接近。从稀土元素球粒陨石标准化配分模式图中(图 4b)可以看出, 合山组铝土矿和碎屑岩呈现高度的相似性, 都表现为 LREE 相对富集,

表 3 桂西那豆合山组样品的矿物学(XRD)(%)分析结果
Table 3 XRD mineral components (%) of the bauxites and clastic rocks from the Nadou section

样品	石英	高岭石	伊利石	绿脱石	锐钛矿	绿泥石	硬水铝石	石膏	蒙脱石	累托石	叶腊石	黏土矿物
ND-1	58	10.2	19.4	12.4								42
碎屑岩 ND-2	36	13	3.4						47.6			64
ND-3	34.2	4.2	12.8			3.9		4.4		40.4		61.3
铝土矿 ND-5		22.2			4.1	7.3	25.2				41.1	70.6
ND-7		3.70			4.2	13.6	68.8			9.7		27

注: 表中的黏土矿物, 系高岭石、伊利石、绿脱石、绿泥石、蒙脱石、累托石和叶腊石的总和。

表 4 那豆铝土矿及碎屑岩主量元素(%)分析结果
Table 4 Major element contents (%) of the bauxites and clastic rocks from the Nadou section

样品	碎屑岩				铝土矿		
	ND-1	ND-2	ND-3	ND-4	ND-5	ND-6	ND-7
SiO ₂	70.10	68.80	64.30	15.30	26.30	6.35	6.08
TiO ₂	0.47	0.32	0.62	0.16	2.93	3.82	3.71
Al ₂ O ₃	13.80	15.90	22.40	7.16	56.70	73.20	68.20
Fe ₂ O ₃	3.41	2.45	0.60	1.12	0.14	1.67	7.08
MgO	0.67	0.94	2.03	0.55	0.45	0.50	0.47
MnO	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
CaO	1.05	1.05	0.74	41.52	0.06	0.04	0.09
Na ₂ O	0.32	0.39	1.60	0.80	0.36	0.27	0.35
K ₂ O	1.40	1.48	1.27	0.33	0.09	0.10	0.16
P ₂ O ₅	0.04	0.03	0.03	0.02	0.03	0.04	0.10
LOI	8.81	8.72	6.28	32.80	13.20	14.30	14.00
Total	100.0	100.0	100.0	99.8	100.0	100.0	100.0
Al ₂ O ₃ /TiO ₂	29.40	49.70	36.10	44.80	19.40	19.20	18.40
CIA	84.20	84.60	80.70	70.60	98.60	99.20	98.70

注: 化学蚀变指数 CIA= Al₂O₃/(Al₂O₃+K₂O+CaO+Na₂O)×100, 据 McLennan et al. (1993)提出的校正方法计算。

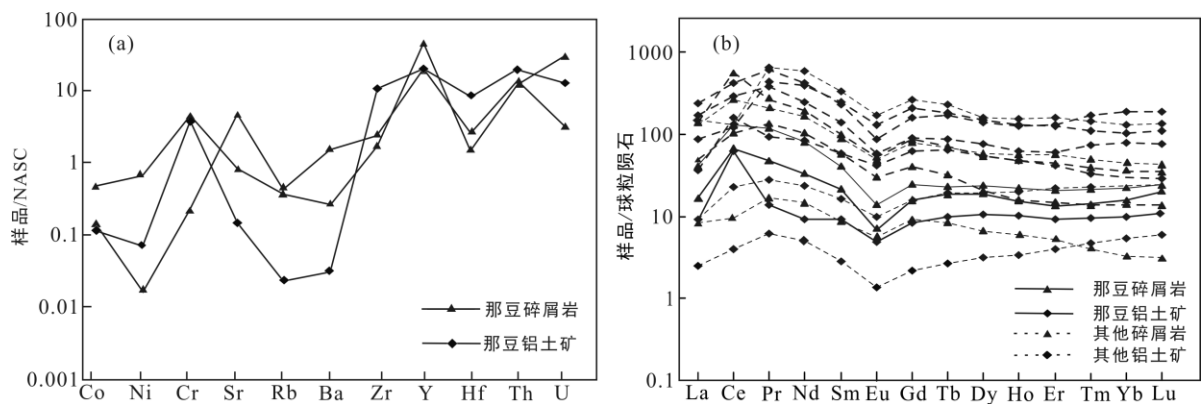


图 4 样品的微量元素北美页岩标准化蛛网图(a)和稀土元素球粒陨石标准化配分模式图(b; 其中 NASC 据 Gromet et al. (1984); 球粒陨石据 Sun and McDonough (1989), 其他铝土矿和碎屑岩据戴塔根等(2003))

Fig.4 NASC-normalized trace element diagram (a) and chondrite-normalized REE pattern (b) for the bauxites and clastic rocks

表 5 那豆铝土矿及碎屑岩微量元素($\mu\text{g/g}$)分析结果
Table 5 Trace element concentrations ($\mu\text{g/g}$) of the bauxites and clastic rocks at the Nadou section

样品	碎屑岩		铝土矿
	ND-1	ND-3	ND-5
Sc	8.59	8.67	10.7
V	429	28.7	167
Cr	418	21.1	347
Co	8.82	2.75	2.28
Ni	28.9	0.67	3.05
Ga	16.2	25.6	41.5
Ge	0.6	0.34	2.2
Rb	34.8	40.2	2.3
Sr	90.5	529	15.3
Y	34.2	15.4	14.8
Zr	258	361	1493
Nb	23.5	12.2	144
Cs	11.0	13.3	2.06
Ba	130	747	14.2
La	41.46	16.89	8.96
Ce	80.34	40.02	38.38
Pr	11.96	4.53	1.31
Nd	37.71	15.09	4.23
Sm	6.23	3.20	1.40
Eu	0.80	0.39	0.28
Gd	5.06	3.21	1.71
Tb	0.85	0.69	0.37
Dy	5.97	4.65	2.65
Ho	1.26	0.86	0.57
Er	3.42	2.24	1.54
Tm	0.54	0.36	0.24
Yb	3.68	2.70	1.68
Lu	0.62	0.50	0.28
Hf	7.10	12.0	40.9
Ta	1.47	1.56	7.23
Pb	31.7	50.1	53.8
Th	20.8	23.6	32.4
U	62.0	6.87	24.52
ΣREE	233	111	78.4
LREE/HREE	3.19	2.62	2.29
δEu	0.43	0.37	0.56

HREE 相对亏损的右倾模式, 轻重稀土分异和 Eu 负异常比较明显, δEu 为 0.37~0.56。

4.4 Hf 同位素特征

从锆石微区原位 Hf 同位素分析结果(表 6)可以看出, 铝土矿中锆石的 $\varepsilon_{\text{Hf}}(t)$ 大部分都是负值, 其中 29 个点(总共 36 个)的 $\varepsilon_{\text{Hf}}(t)$ 在 -0.7~-26.7 内变化, 只

有 7 个点为正值。

5 讨论

5.1 前人对桂西铝土矿的物源研究

喀斯特型铝土矿的成因非常复杂, 其成矿原岩归属更是饱受争议。众多学者对桂西地区上二叠统喀斯特型铝土矿的物源进行了研究, 但是至今仍存在着 4 种完全不同的认识, 即: 茅口组灰岩(即“基底说”)、古陆(即“古陆说”)、峨眉山玄武岩和酸性岩浆岩。

“基底说”认为桂西喀斯特型铝土矿的基底——茅口组灰岩为成矿母岩(广西地质矿产勘查局, 1985), 其主要证据是铝土矿的钛率($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$)、稀土元素配分模式与基底茅口组灰岩相似(曹信禹, 1982; 戴塔根等, 2003, 2007; 王力等, 2004), 而与大明山古陆杂岩的稀土配分模式差异明显(李普涛和张起钻, 2008)。“古陆说”(万兵等, 1981)认为茅口组灰岩中 Al_2O_3 含量极低, 平均仅为 0.245%(30 个样品), 形成数米厚的铝土矿需要风化巨厚的茅口组灰岩, 而桂西地区东吴运动的活动时间很短, 短暂的沉积间断难以使茅口组灰岩提供大量的风化壳红土。另外, 铝土矿中存在大量的自形锆石, 与茅口组灰岩中磨圆的锆石完全不同, 这也与“基底说”矛盾。他们研究发现, 铝土矿与古陆上的砂泥岩、碳酸盐岩和岩浆岩在主量元素特征方面相似, 矿床在平面上围绕古陆分布, 因此提出铝土矿物源来自“大明山古陆”或者“大新古陆”的观点。但是, 李普涛和张起钻(2008)认为在晚二叠世早期原生铝土矿成矿期间, “大明山古陆”被巨厚灰岩层覆盖, 而“大新古陆”实为茅口组灰岩构成的古岩溶平原, 故“大新古陆说”与“基底说”矿源物质所指实际相同, 二者区别在于矿源物质的沉积为“原地”或“异地”之分。

陈其英和兰文波(1991)提出喀斯特型铝土矿的物源是峨眉山玄武岩。玄武岩本身缺少锆石, 碎屑锆石 U-Pb 年龄谱不能排除基性玄武岩存在的可能性, 这就需要多手段示踪, 特别是 Nd 和 Hf 同位素及其模式年龄, 它们在区分壳源和幔源组分时可以发挥重要作用(Mearns, 1992; Knudsen, 2001; Bridgewater et al., 2001; Kuhlmann et al., 2004)。Deng et al. (2010)通过对铝土矿中碎屑锆石 U-Pb 定年和 Hf 同位素测定, 提出铝土矿物源为峨眉山大火成岩省酸性岩浆岩。

从以上分析可以看出, 前人的多数研究工作大多是基于主量元素、微量元素以及稀土元素的对比

表 6 碎屑岩和铝土矿 Hf 同位素分析数据
Table 6 Hf isotopic compositions of zircons from the clastic rocks and bauxites

样品	年龄(Ma)	$^{176}\text{Yb}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	2s	$\varepsilon_{\text{Hf}}(0)$	$\varepsilon_{\text{Hf}}(t)$	$t_{\text{DM}}(\text{Ma})$
ND-5-02	259	0.019921	0.000763	0.282830	0.000031	2.1	7.6	595
ND-5-03	261	0.039629	0.001443	0.282596	0.000030	-6.2	-0.7	941
ND-5-04	256	0.053105	0.001958	0.282414	0.000030	-12.7	-7.4	1217
ND-5-06	255	0.050631	0.001871	0.282292	0.000025	-17.0	-11.7	1388
ND-5-07	263	0.026256	0.001008	0.282429	0.000027	-12.1	-6.5	1165
ND-5-08	1063	0.043053	0.001501	0.282170	0.000025	-21.3	1.2	1547
ND-5-09	261	0.053467	0.001917	0.282318	0.000029	-16.1	-10.7	1353
ND-5-10	709	0.017307	0.000619	0.282141	0.000023	-22.3	-7.0	1552
ND-5-11	258	0.047775	0.001922	0.282748	0.000032	-0.9	4.5	733
ND-5-12	978	0.054649	0.001955	0.282551	0.000027	-7.8	12.6	1018
ND-5-13	267	0.060961	0.002250	0.282492	0.000026	-9.9	-4.5	1113
ND-5-14	259	0.047990	0.001749	0.282496	0.000025	-9.8	-4.4	1092
ND-5-15	258	0.043304	0.001586	0.282517	0.000031	-9.0	-3.6	1058
ND-5-16	270	0.037965	0.001409	0.282870	0.000033	3.5	9.1	548
ND-5-17	458	0.026473	0.000986	0.281890	0.000028	-31.2	-21.4	1914
ND-5-18	469	0.017208	0.000680	0.281732	0.000031	-36.8	-26.7	2116
ND-5-20	264	0.034692	0.001345	0.282421	0.000026	-12.4	-6.9	1187
ND-5-21	257	0.041051	0.001525	0.282429	0.000030	-12.1	-6.7	1180
ND-5-22	259	0.009714	0.000363	0.282269	0.000030	-17.8	-12.2	1365
ND-5-24	259	0.031621	0.001158	0.282547	0.000027	-8.0	-2.5	1002
ND-5-25	263	0.039528	0.001472	0.282482	0.000028	-10.2	-4.7	1103
ND-5-26	263	0.043841	0.001668	0.282590	0.000034	-6.4	-1.0	955
ND-5-27	264	0.044910	0.001629	0.282229	0.000029	-19.2	-13.7	1469
ND-5-28	260	0.046880	0.001718	0.282516	0.000024	-9.1	-3.6	1062
ND-5-29	273	0.034887	0.001303	0.282514	0.000018	-9.1	-3.4	1054
ND-5-30	270	0.025312	0.000958	0.282083	0.000021	-24.4	-18.6	1646
ND-5-31	268	0.033572	0.001245	0.282430	0.000017	-12.1	-6.4	1170
ND-5-32	266	0.031057	0.001169	0.282543	0.000017	-8.1	-2.5	1009
ND-5-33	273	0.048555	0.001744	0.282570	0.000028	-7.1	-1.5	985
ND-5-34	436	0.030159	0.001112	0.282471	0.000031	-10.6	-1.4	1109
ND-5-35	266	0.040887	0.001512	0.282645	0.000027	-4.5	1.1	873
ND-5-36	256	0.069071	0.002552	0.282728	0.000035	-1.6	3.6	776
ND-5-37	272	0.020569	0.000762	0.282548	0.000024	-7.9	-2.1	991
ND-5-38	263	0.046174	0.001695	0.282472	0.000030	-10.6	-5.1	1125
ND-5-39	265	0.052004	0.001907	0.282576	0.000031	-6.9	-1.4	981
ND-5-40	1189	0.034882	0.001322	0.281512	0.000040	-44.5	-19.3	2456

分析,对铝土矿形成过程的复杂性认识不够,对不同源区可能发生的混合作用也没有涉及。由于微量元素(包括稀土元素)本身在长期物质搬运和沉积过程中会发生分馏等后生作用,对物源示踪存在一定的不确定性。另外,铝土矿形成可能经历了长期的剥蚀、风化、搬运和沉积过程,其地球化学性质可能发生改变。

5.2 合山组碎屑岩和铝土矿的原岩性质分析

锆石的晶形和 Th/U 比值可用来区分不同成因的锆石。岩浆锆石大多呈自形,具有清晰的震荡环带, Th 和 U 含量较高,且 Th/U 比值较大;而变质锆石环带不明显,晶型较差, Th、U 含量低, Th/U 比值小。一般认为,对于大多数锆石,若其 Th/U>0.3,便指示为岩浆成因,而典型的变质锆石,其 Th/U<0.1(Hoskin

and Ireland, 2000)。那豆合山组碎屑岩和铝土矿中的大多数锆石具有清晰的震荡环带, 自形程度高, 少数锆石具有磨圆, 锆石的 Th/U 比值多集中在 0.5 左右, 这些特征指示本次研究的锆石大多数为岩浆锆石(Rubatto, 2002; Corfu, 2003; Yang et al., 2012)。在合山组铝土矿和碎屑岩的年龄谱中(图 2), 碎屑岩和铝土矿中锆石 U-Pb 年龄谱均出现单一高峰, 峰值分别为 253 Ma(71%)和 262 Ma(78%), 与 Deng et al. (2010)测得的结果相符, 该年龄也与茅口组和合山组的界限年龄(260.4±0.4 Ma)非常接近。那豆铝土矿严格受地层层位控制, 产于茅口灰岩顶部古喀斯特面上, 为上二叠统合山组底部含铝沉积岩系的一部分。在地层剖面上, 这套含铝沉积岩系处于巨厚的碳酸盐岩系中, 产出位置非常特殊, 结合碎屑锆石年龄呈现单一的高峰, 那豆碎屑岩和铝土矿很有可能来自同一套火山岩。

在野外地质剖面上, 桂西喀斯特型铝土矿处于二叠系巨厚碳酸盐岩系中, 并且与一套碎屑岩密切共生; 一些剖面具有黏土岩-黏土质铝土矿-铝土矿的连续变化, 暗示铝土矿与合山组碎屑岩可能来自共同的源区。在矿物学上, 黏土矿物的含量从碎屑岩到铝土矿逐渐增加, 反映了成矿物质不断富集的演化过程, 这与地质剖面上观察到的从碎屑岩-黏土岩-黏土质铝土矿-铝土矿的变化相符。碎屑岩中有大量石英, 而铝土矿中不含石英, 这可能是由于成矿原岩在红土化以及搬运过程中, 除石英、锆石等耐风化矿物外, 其他矿物大都发生黏土化, 经过物理分选, 从而与石英发生分离。根据化学蚀变指数 CIA 可知, 铝土矿风化程度接近 100%, 其原岩中的石英很可能在风化搬运过程中与其他黏土矿物发生分离, 而留在了原地或者搬运途中。碎屑岩化学风化程度相对较低, 石英还未被完全分离出去。碎屑岩中含有大量的石英, 这在一定程度上也说明合山组碎屑岩中含有大量酸性岩浆岩成分。

稀土元素及高场强元素(Ti, Zr, Nb, Y)对源岩特征的分析很有价值, 因为它们最难溶, 在热液、海底蚀变以及中高级变质作用下, 其化学性质仍然保持稳定, 一般不受搬运过程和沉积过程的影响, 即具有非迁移性, 而且这些元素仅随陆源碎屑沉积物搬运, 能比较好地反映源区的地球化学性质(Bhatia and Crook, 1986; Maclean and Barrett, 1993)。钛率(Al_2O_3/TiO_2)是研究沉积岩源岩成分的一个重要参数。一般来说, 基性岩的钛率为 3~8, 中性岩为 8~21, 21~70 则指示酸性岩(Zhong et al., 2013)。那豆样品

的钛率比较大(18.4~49.7), 说明他们的源岩中酸性成分占了很大比例。元素 Th、Eu 是长英质岩石组分的指示剂, 而 Sc、Co、Cr、Ni 等过渡元素在镁铁质岩石中的含量比较高, 所以砂岩级的沉积岩中的 La/Sc、Th/Sc、Th/Co、Eu/Eu* 等比值可以用来区分长英质和镁铁质源区(Maclean and Barrett, 1993)。合山组铝土矿和碎屑岩的 δEu 小于 0.64(大陆上地壳的 δEu 值)。在元素的北美页岩标准化模式图(图 4)中, 样品的 Zr、Th、Eu 相对富集, 可能与酸性岩中含 K、Na、Si 矿物的富集有关。在 Zr/Sc-Th/Sc 二元图(图 5a)中, 合山组碎屑岩和铝土矿的投点落在长英质岩石附近。这些主量元素、微量元素, 包括稀土元素的特征共同指示那豆样品源区中含有大量的酸性岩成分。

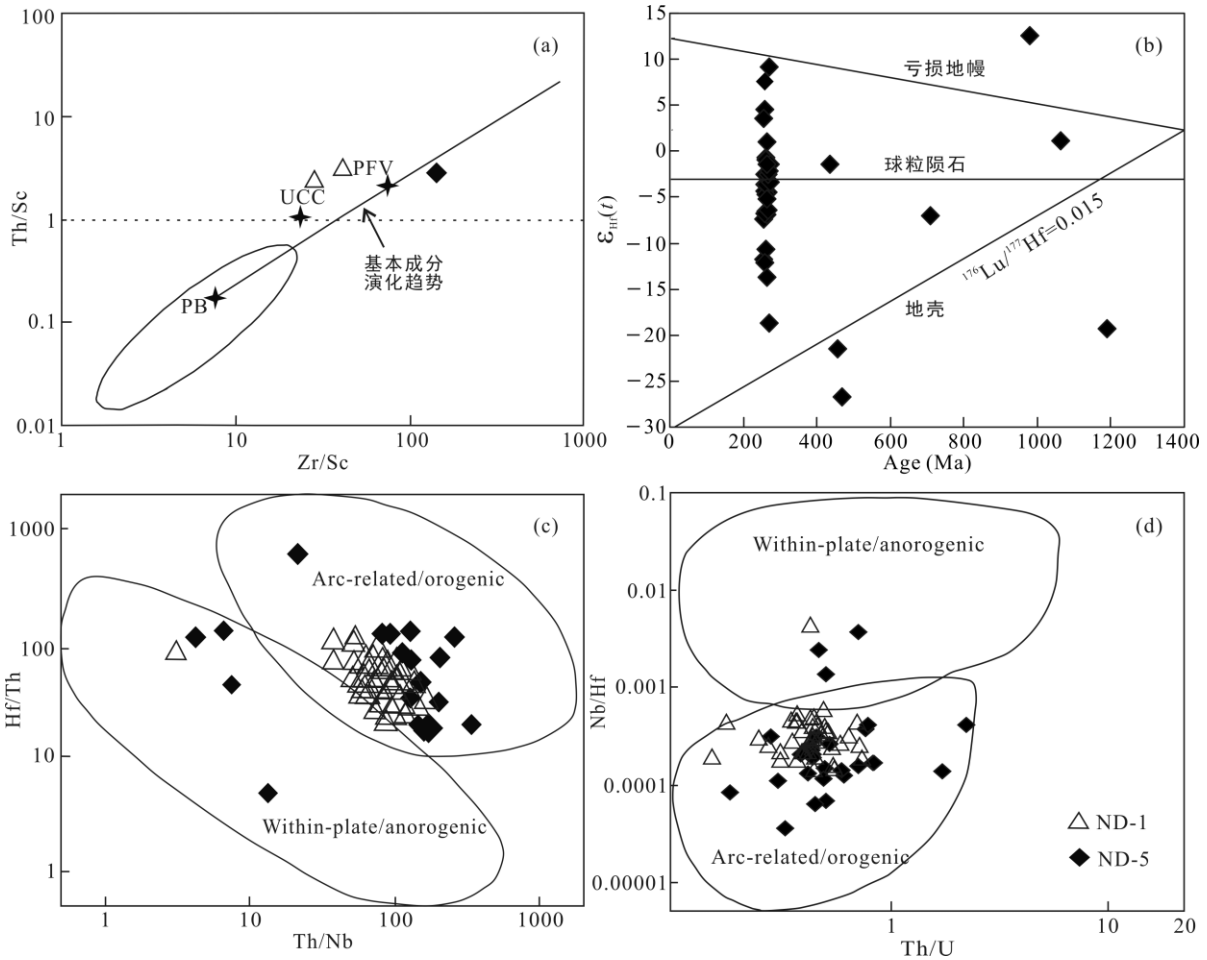
铝土矿中锆石的 Age- $\epsilon_{Hf}(t)$ 关系图(图 5b)显示, 在铝土矿碎屑锆石 262 Ma 左右年龄内的大部分 $\epsilon_{Hf}(t)$ 都是负值, 少量的 $\epsilon_{Hf}(t)$ 为正值, 说明源区岩浆成分主要受地壳物质控制, 而亏损地幔物质对其影响较小。

锆石的稀土元素和一些微量元素是限定寄主岩浆源区形成过程最重要的指示剂之一 (Poitrasson et al., 2000; 李长民, 2009)。Hf、Th、Nb 三种元素在锆石中的不同行为特征可以为锆石寄主岩浆的构造环境判别提供可能性指示(Pearce and Peat, 1995)。Yang et al. (2012)把已知构造环境的岩石中锆石点投入 Th/Nb-Hf/Th 和 Th/U-Nb/Hf 图解, 发现该图解的结果非常符合已知的研究结果。将那豆铝土矿以及碎屑岩中的锆石样品点投入 Th/Nb-Hf/Th 和 Th/U-Nb/Hf 图(图 5c, d), 发现绝大部分样品点落在与弧(或造山带)相关的区域内, 这一结果也符合 $\epsilon_{Hf}(t)$ 指示的合山组铝土矿和碎屑岩源区岩浆成分主要受地壳物质控制的分析。

综合以上地球化学分析可以得出, 那豆铝土矿和碎屑岩很可能来自同一套与岩浆弧相关的酸性火山岩。

5.3 桂西喀斯特型铝土矿成矿物质来源分析

通过主微量元素、稀土元素、锆石 U-Pb 年龄及 Hf 同位素的测定和分析, 可以认为碎屑岩的物源主要是具有岩浆弧特征的酸性火山岩。合山组碎屑岩和铝土矿中的锆石自形程度较高, 只有少部分被磨蚀, 且磨圆程度较低, 说明其原岩并未经过长距离的搬运, 形成铝土矿和碎屑岩的岩浆岩很可能就在本区或其附近。通过与桂西周边的可能性源区的年龄对比发现, 桂西那豆合山组铝土矿和碎屑岩的源岩最可能来自峨眉山大火成岩省或者古特提斯北缘二叠纪岩浆弧。



(a) Zr/Sc-Th/Sc(据 McLennan et al., 1993 修改, PB. 玄武岩; PFV. 长英质岩浆岩; UCC.大陆上地壳); (b) 锆石 Hf 同位素特征图($^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}=0.015$, 据 Griffin et al., 2002); (c), (d) 分别为锆石稀土元素 Th/Nb-Hf/Th 和 Th/U-Nb/Hf 构造判别图解(据 Hawkesworth and Kemp, 2006)。

图 5 合山组碎屑岩和铝土矿的物源判别图

Fig.5 Provenance discrimination diagrams for the bauxites and clastic rocks of the Heshan Formation

从古地理上分析, 桂西地区毗邻峨眉山大火成岩省东南和古特提斯北缘, 铝土矿的物源可能与它们相关。Deng et al. (2010)通过对桂西铝土矿中碎屑锆石 U-Pb 定年和 Hf 同位素测定提出铝土矿物源为峨眉山大火成岩省酸性岩浆岩。在他们测定的两个铝土矿样品中, 锆石 U-Pb 年龄谱的峰值在误差范围内与峨眉山大火成岩省的年龄基本一致, 2 个锆石样品的 $\epsilon_{\text{Hf}}(t)$ 均为负值, 与本次研究的结果相符合。但是在峨眉山大火成岩省中, 除矮郎河过铝质花岗岩(年龄为 253 Ma 左右) $\epsilon_{\text{Hf}}(t)$ 为负值外, 其他酸性岩的 $\epsilon_{\text{Hf}}(t)$ 均为正值(Xu et al., 2008)。此外, 酸性岩(包括过铝质花岗岩)只占大火成岩省的很小一部分, 根本不足以形成桂西铝土矿如此大的矿床。

而在桂西附近的三江地区, 古特提斯洋盆在晚二叠世已经逐渐闭合(李朋武等, 2009)。古特提斯洋的俯冲闭合可能产生大量中酸性岛弧岩浆。另外,

杨宗永和何斌(2012)、Zhong et al. (2013)分别在研究南盘江盆地(即右江盆地)三叠系和广西蓬莱滩二叠系碎屑锆石年龄谱时, 都认为在华南板块的西南部可能存在一个中晚二叠世的古特提斯岩浆弧, 这在时代上与那豆铝土矿和合山组碎屑岩的年龄基本一致, 在岩相古地理上, 也符合那豆样品碎屑锆石表现的物源属于近缘的特点。由此可以推测, 桂西那豆喀斯特型铝土矿的主要成矿物质很可能来自古特提斯北缘二叠纪岩浆弧。

6 结 论

通过综合研究桂西那豆合山组铝土矿和碎屑岩的矿物学、主微量元素、锆石 U-Pb 年龄以及微区原位 Hf 同位素特征, 认为桂西那豆铝土矿和碎屑岩很可能来自共同的源区, 并提出可能的源区是古特提

斯北缘二叠纪岩浆弧的新认识。当然, 对于其进一步探讨, 还需要以后更为深入的研究。

致谢: 感谢中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室的老师在分析测试中给予的大力帮助和支持, 感谢中国地质大学(武汉)吴元保教授和另一位不具名评审老师的详细审阅, 感谢他们提出的宝贵意见和建议!

参考文献(References):

- 布申斯基. 1984. 铝土矿地质学. 王恩孚, 张汉英, 祝修怡, 译. 北京: 地质出版社: 61-152.
- 陈其英, 兰文波. 1991. 二叠系平果铝土矿成矿物质问题. 广西地质, 4: 43-49.
- 戴塔根, 龙永珍, 张起钻, 胡斌. 2003. 桂西某些铝土矿床稀土元素地球化学研究. 地质与勘探, 39(4): 1-5.
- 戴塔根, 龙永珍, 张起钻, 胡斌. 2007. 桂西铝多金属矿床地质地球化学特征与成矿机理. 地球科学与环境学报, 29(4): 345-350.
- 邓军. 2006. 桂西岩溶堆积型铝土矿矿床地质特征及成矿模式. 南方国土资源: 35-37.
- 广西地质矿产勘查局. 1985. 广西区域地质志. 北京: 地质出版社: 212-241.
- 广西地质研究所. 1982. 桂西铝土矿沉积特征. 广西地质科技, 2: 71-77.
- 范长智. 1995. 平果岩溶堆积型铝土矿及原生铝土矿床地质特征及其成因. 矿山地质, 1: 18-26.
- 曹信禹. 1982. 试论桂西铝土矿的类型和成因. 广西地质科技, 1: 38-46.
- 李朋武, 高锐, 崔军文, 管焯. 2005. 西藏和云南三江地球特提斯洋盆演化历史的古地磁分析. 地球学报, 26(5): 387-404.
- 李朋武, 高锐, 管焯, 李秋生. 2009. 古特提斯洋的闭合时代的古地磁分析: 松潘复理石杂岩形成的构造背景. 地球学报, 30(1): 39-50.
- 李普涛, 张起钻. 2008. 广西靖西县三合铝土矿稀土元素地球化学研究. 矿产与地质, 22(6): 536-540.
- 李长民. 2009. 锆石成因矿物学与锆石微区定年综述. 地质调查与研究, 33(3): 161-174.
- 廖士范. 1998. 铝土矿床成因与类型(及亚型)划分的新意见. 贵州地质, 15(2): 139-144.
- 廖思福. 2000. 平果堆积型铝土矿地质特征及成因探讨. 广西地质, 13(4): 29-33.
- 刘颖, 刘海臣, 李献华. 1996. 用ICP-MS准确测定岩石样品中的40余种微量元素. 地球化学, 6: 552-558.
- 刘长龄, 覃志安. 1999. 论中国岩溶铝土矿的成因与生物和有机质的成矿作用. 地质找矿论丛, 14(4): 23-28.
- 刘长龄. 1992. 论铝土矿的成因学说. 河北地质学院学报, 15(2): 195-204.
- 涂湘林, 张红, 邓文峰, 凌明星, 梁华英, 刘颖, 孙卫东. 2011. RESolution激光剥蚀系统在微量元素原位微区分析中的应用. 地球化学, 40(1): 83-98.
- 万兵, 周文煊, 杨承恪. 1981. 广西铝土矿的物源探讨. 地质与勘探, 1: 25-32.
- 王力, 龙永珍, 彭省临. 2004. 桂西铝土矿成矿物质来源的地质地球化学分析. 桂林工学院学报, 24(1): 1-6.
- 杨宗永, 何斌. 2012. 南盘江盆地中三叠统碎屑锆石地质年代学: 物源及其地质意义. 大地构造与成矿学, 36(4): 581-596.
- 俞缙, 李普涛, 于航波. 2009. 靖西三合铝土矿铝矿物特征及成因机制分析. 东华理工大学学报, 32(4): 344-349.
- Bardossy G. 1982. Karst bauxites. Bauxite deposits on carbonate rock. Elsevier, Amsterdam: 20-180.
- Bhatia M R and Crook K A W. 1986. Trace element characteristics of graywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 92: 181-193.
- Lance P Black, Sandra L Kamo, Charlotte M Allen, John N Aleinikoff, Donald W Davis, Russell J Korsch, Chris Foudoulis. 2003. TEMORA 1: A new zircon standard for Phanerozoic U-Pb geochronology. *Chemical Geology*, 200: 155-170.
- Bridgewater D, Scott D J, Balagansky V V, Timmerman M J, Marker M, Bushmin S A, Alexeyev N L and Daly J S. 2001. Age and provenance of early Precambrian metasedimentary rocks in the Lapland-Kola Belt, Russia: Evidence from Pb and Nd isotopic data. *Terra Nova*, 13: 32-37.
- Brimhall G H, Lewis C J, Ague J J, Dietrich W E, Hampel J, Teague T and Rix P. 1988. Metal enrichment in bauxites by deposition of chemically mature aeolian dust. *Nature*, 333: 819-824.
- Cai J X and Zhang K J. 2009. A new model for the Indochina and South China collision during the Late Permian to the Middle Triassic. *Tectonophysics*, 467: 35-43.
- Calagari A A and Abedini A. 2007. Geochemical investigations on Permo-Triassic bauxite horizon at Kanish-eeteh, east of Bukan, West-Azarbaidjan, Iran. *Journal of Geochemical Exploration*, 94: 1-18.
- Chu N C, Taylor R N, Chavagnac V, Nesbitt R W, Boella R M, Milton J A, German C R, Bayon G and Burton K.

2002. Hf isotope ratio analysis using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry: An evaluation of isobaric interference corrections. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17: 1567–1574.
- Chung S L and Jahn B M. 1995. Plume-lithosphere interaction in generation of the Emeishan flood basalts at the Permian-Triassic boundary. *Geology*, 23: 889–892.
- Corfu F. 2003. Atlas of zircon textures. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 53: 469–500.
- Deng J, Wang Q F, Yang S J, Liu X F and Zhang Q Z. 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. *Journal of Asian Earth Sciences*, 37: 412–424.
- Griffin W L, Wang X, Jackson S E, Pearson N J, O'Reilly S Y, Xu X S and Zhou X M. 2002. Zircon chemistry and magma mixing, SE China: In-situ analysis of Hf isotopes, Tonglu and Pingtan igneous complexes. *Lithos*, 61: 237–269.
- Gromet L P, Haskin L A, Korotev R L and Dymek R F. 1984. The “North American shale composite”: Its compilation, major and trace element characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48: 2469–2482.
- Hao X L, Leung K, Wang R C, Sun W D and Li Y L. 2010. The geomicrobiology of bauxite deposits. *Geoscience Frontiers*, 1: 81–89.
- Hawkesworth C J and Kemp A I S. 2006. Using hafnium and oxygen isotopes in zircons to unravel the record of crustal evolution. *Chemical Geology*, 226: 144–162.
- Hoskin P W O and Ireland T R. 2000. Rare earth element chemistry of zircon and its use as a provenance indicator. *Geology*, 28: 627–630.
- Karadağ M M, Küpeli S, Arýk F, Ayhan A, Zedef V and Döyen V. 2009. Rare earth element (REE) geochemistry and genetic implications of the Mortas bauxite deposit (Seydisehir/Konya-Southern Turkey). *Chemie der Erde-Geochemistry*, 69: 143–159.
- Knudsen T L. 2001. Contrasting provenance of Triassic/Jurassic sediments in North Sea Rift: A single zircon (SIMS), Sm-Nd and trace element study. *Chemical Geology*, 171: 273–293.
- Kuhlmann G, Boer P L, Pedersen R B and Wong T E. 2004. Provenance of Pliocene sediments and paleoenvironmental changes in the southern North Sea region using Samarium-Neodymium (Sm/Nd) provenance ages and clay mineralogy. *Sedimentary Geology*, 171: 205–226.
- Kurtz A C, Louis A D, Chadwick O A and Alfano M J. 2000. Refractory element mobility in volcanic soils. *Geology*, 28: 683–686.
- Liu X F, Wang Q F, Deng J, Zhang Q Z, Sun S L and Meng J Y. 2010. Mineralogical and geochemical investigations of the Dajia Salento-type bauxite deposits, western Guangxi, China. *Journal of Geochemical Exploration*, 105: 137–152.
- Liu Y S, Hu Z C, Gao S, Günther D, Xu J, Gao C G and Chen H H. 2008. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard. *Chemical Geology*, 257: 34–43.
- MacLean W H and Barrett T J. 1993. Lithochemical techniques using immobile elements. *Journal of Geochemical Exploration*, 48: 109–133.
- MacLean W H, Bonavia F F and Sanna G. 1997. Argillite debris converted to bauxite during karst weathering: Evidence from immobile element geochemistry at the Olmedo Deposit, Sardinia. *Mineralium Deposita*, 32: 607–616.
- Maksimovic Z and Pantó G. 1991. Contribution to the Geochemistry of the rare earth elements in the karst-bauxite deposits of Yugoslavia and Greece. *Geoderma*, 51: 93–109.
- 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. *International Journal of Earth Sciences*, 96: 887–902.
- McLennan S M, Hemming S, McDaniel D K and Hanson G N. 1993. Geochemical approaches to sedimentation, provenance and tectonics. *Geological Society of America Special Paper*, 284: 21–40.
- Mearns E W. 1992. Samarium-neodymium isotopic constraints on the provenance of the Brent Group. *Geological Society*, 61: 213–225.
- Metcalfe I. 2006. Palaeozoic and Mesozoic tectonic evolution and palaeogeography of East Asian crustal fragments: The Korean Peninsula in context. *Gondwana Research*, 9: 24–26.
- Mongelli G. 1993. REE and other trace elements in a granitic weathering profile from “Serre”, southern Italy. *Chemical Geology*, 103:17–25.
- Morelli F, Cullers R, Laviano R and Mongelli G. 2000.

- Geochemistry and palaeoenvironmental significance of upper Cretaceous clay-rich beds from the Peri-adriatic Apulia carbonate platform, southern Italy. *Periodico di Mineralogia*, 69: 165–183.
- Panahi A, Young G M and Rainbird R H. 2000. Behavior of major and trace elements (including REE) during Paleoproterozoic pedogenesis and diagenetic alteration of an Archean granite near Ville Marie, Québec, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64: 2199–2220.
- Pearce N J G, Perkins W T, Westgate J A, Gorton M P, Jackson S E, Neal C R and Chenery S P. 1997. A compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials. *Geostandards Newsletter*, 21: 115–144.
- Pearce J A and Peat D W. 1995. Tectonic implications of the composition of volcanic arc magmas. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 23: 251–285.
- Poitrasson F, Chenery S and Shepherd T J. 2000. Electron microprobe and LA-ICP-MS study of monazite hydrothermal alteration: Implications for U-Th-Pb geochronology and nuclear ceramics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64: 3283–3297.
- Rubatto D. 2002. Zircon trace element geochemistry: Partitioning with garnet and the link between U-Pb ages and metamorphism. *Chemical Geology*, 184: 123–138.
- Sun S S and McDonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes. *Geological Society, London, Special Publications*, 42: 313–345.
- Taylor J C. 1991. Computer programs for standardless quantitative analysis of minerals using the full powder diffraction profile. *Powder Diffraction*, 6: 2–9.
- Veevers J J and Tewari R C. 1995. Permian-Carboniferous and Permian-Triassic magmatism in the rift zone bordering the Tethyan margin of southern Pangea. *Geology*, 23: 467–470.
- Wu F Y, Yang Y H, Xie L W, Yang J H and Xu P. 2006. Hf isotopic compositions of the standard zircons and baddeleyites used in U-Pb geochronology. *Chemical Geology*, 234: 105–126.
- Wu G, Zhong D, Zhang Q and Ji J J. 1999. Babu-Phu Ngu ophiolites: A geological record of paleotethyan ocean bordering China and Vietnam. *Gondwana Research*, 2: 554–557.
- Xu Y G, Chung S L, Jahn B M and Wu G Y. 2001. Petrologic and geochemical constraints on the petrogenesis of Permian-Triassic Emeishan flood basalts in southwestern China. *Lithos*, 58: 145–168.
- Xu Y G, Luo Z Y, Huang X L, Xie L W and Shi Y R. 2008. Zircon U-Pb and Hf isotope constraints on crustal melting associated with the Emeishan mantle plume. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72: 3084–3104.
- Yang J H, Cawood P A, Du Y S, Huang H, Huang H W and Tao P. 2012. Large igneous province and magmatic arc sourced Permian-Triassic volcanogenic sediments in China. *Sedimentary Geology*, 261–262: 120–131.
- Zhong Y T, He B and Xu Y G. 2013. Mineralogy and geochemistry of claystones from the Guadalupian–Lopingian boundary at Penglaitan, South China: Insights into the pre-Lopingian geological events. *Journal of Asian Earth Sciences*, 62: 438–462.

New Perspective on Provenance of the Permian Karstic Bauxite in the Western Guangxi: Geochemical Evidence of Clastic Rocks of the Heshan Formation

HOU Yingling^{1,2}, HE Bin¹ and ZHONG Yuting^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Karstic bauxite as the second largest alumina source in the world has been a puzzle in international geological community due to its complex ore-forming processes. The origin of the karstic bauxite deposits in the western Guangxi has also been debated heatedly for a long time. A comprehensive study of geology, mineralogy, geochemistry and geochronology has been carried out on seven samples (three bauxites and four clastic rocks from the Heshan Formation) from the Nadou section in the western Guangxi, South China, to provide new constraints on alumina source of the karstic bauxite in the western Guangxi. The similarity in minerals, immobile elements, trace and rare earth elements between the clastic rocks and bauxites suggests that they probably possess same sources. The U-Pb dating result of detrital zircons in both the clastic rock and bauxite show a single peak, 253 Ma (71%) and 262 Ma (78%), respectively, which are close to the boundary age (260.4 ± 0.4 Ma) between the Heshan Formation and the Maokou Formation. The high immobile element ratios Al_2O_3/TiO_2 (~20), Eu negative anomalies (0.37~0.56) and Th/Sc-Zr/Sc diagram indicate that the source rock of the Nadou bauxites and clastic rocks may be the Permian felsic volcanic rock. The negative $\epsilon_{Hf}(t)$ values of detrital zircons exclude the possibility of the Emeishan large igneous province as the source. Integration of regional paleogeographic reconstruction, Hf isotopes and Th/U-Nb/Hf and Th/Nb-Hf/Th discrimination plots, it is suggested that both clastic rocks and bauxites in the Heshan Formation may have been derived from the continental magmatic arc during the Paleo-Tethys evolution. This study provides not only new evidence for alumina source of the karstic bauxite in the western Guangxi, but also new perspective to study other karstic bauxites around the world.

Keywords: Nadou; bauxite; clastic rocks; provenance; zircon U-Pb age; Hf isotope