

文章编号: 1000-4734(2019)04-0464-10

## 黔西北玄武岩风化壳稀土地球化学特征

赵平<sup>1,2,3</sup>, 李爱民<sup>4</sup>, 李松涛<sup>2,5</sup>, 杨成富<sup>2</sup>, 赵富远<sup>2</sup>,  
严春杰<sup>1\*</sup>, 王泽鹏<sup>2</sup>, 陈菊<sup>3,6</sup>, 杨刚<sup>3,6</sup>

(1. 中国地质大学(武汉)材料与化学学院, 湖北 武汉 430074; 2. 贵州省地质矿产勘查开发局一〇五地质大队, 贵州 贵阳 550018; 3. 国土资源部 贵阳矿产资源监督检查中心, 贵州 贵阳 550018; 4. 山西省岩矿测试应用研究所, 山西 太原 030001; 5. 中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550081; 6. 贵州省地质矿产中心实验室, 贵州 贵阳 550018)

**摘要:** 黔西北玄武岩风化壳中的稀土矿是一个分布广泛、稀土含量较高的新类型稀土矿。本文主要通过岩相学、矿物学和地球化学的方法, 系统研究了该稀土矿层的岩石结构、矿物组合及地球化学特征, 探讨了该地区稀土迁移富集机理。结果显示该风化壳稀土矿层厚度大(单层厚度0.1~0.5 m, 总厚度约5~15 m)。矿石中主要矿物为高岭石(60%~80%), 次要矿物为蒙脱石(2%~8%)、赤铁矿(5%~20%)。稀土总量较高( $144\sim 2288\times 10^{-6}$ ), 具轻稀土富集特征, 并且稀土含量高的样品均为高岭石粘土岩。稀土配分模式图中显示明显负铈异常(0.22~0.85), 铈异常变化较大(0.86~1.63)。综合分析认为玄武岩风化壳中的稀土元素的富集和高岭石的含量密切相关, 稀土元素可能在偏还原的环境中被高岭石颗粒吸附。

**关键词:** 玄武岩风化壳; 稀土元素; 高岭石; 迁移富集; 黔西北

**中图分类号:** P618.51

**文献标识码:** A

**doi:** 10.16461/j.cnki.1000-4734.2019.39.058

**作者简介:** 赵平, 男, 1970年生, 工程技术应用研究员, 博士研究生, 从事资源综合利用与分析测试技术研究。E-mail: 408658867@qq.com

## The REE geochemical characteristics of the basalt weathering crust in the northwestern Guizhou

ZHAO Ping<sup>1,2,3</sup>, LI Ai-ming<sup>4</sup>, LI Song-tao<sup>2,5</sup>, YANG Cheng-fu<sup>2</sup>, ZHAO Fu-yuan<sup>2</sup>, YAN Chun-jie<sup>1\*</sup>,  
WANG Ze-peng<sup>2</sup>, CHEN Ju<sup>3,6</sup>, YANG Gang<sup>3,6</sup>

(1. Faculty of Materials Science and Chemistry, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China; 2. Geological Party 105, Guizhou Provincial Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development, Guiyang 550018, China; 3. Guiyang Supervision and Testing Center of Mineral Resources, Ministry of Land and Resources, Guiyang 550018, China; 4. Shanxi Research Institute of Rock and Mineral Analysis Application, Taiyuan 030001, China; 5. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 6. Guizhou Central Laboratory of Geology and Mineral Resources, Guiyang 550018, China)

**Abstract:** The rare earth ore in the basalt weathering crust in the Northwestern Guizhou is a new type of rare earth ore with a wide distribution and high rare earth contents. In this paper, we have studied the petrology, mineral composition and geochemical characteristics of the REE ores from the layer of weathering crust using petrographic, mineralogical and geochemical methods, and explored the migration and enrichment mechanisms of the REE in this area. The results show that the REE ore layers in the weathering crust have varied thicknesses with single ore layer thickness of 0.1-0.5 m and total ore bed thickness of 5-15 m. The ores

**收稿日期:** 2019-04-01

**基金项目:** 中国地质调查局整装勘查关键基础地质研究项目(科[2014]04-025-053); 国家自然科学基金项目(批准号: 51364005); 黔科合基础(【2019】1424); 黔地矿科合项目(【2015】05、【2016】13、【2017】08、【2017】10)

\* 通讯作者: E-mail: chjyan2005@126.com

contain main mineral of kaolinite (60%-80%), and minor minerals of montmorillonite (2%-8%) and hematite (5%-20%). The ores have high total REE contents, varying from  $144 \times 10^{-6}$  to  $2288 \times 10^{-6}$ , with characteristics of the LREE enrichment and the high REE contents in the kaolinite claystones. There are obviously negative Eu anomalies (0.22-0.85), and various Ce anomalies (0.86-1.63) in the REE patterns of the ores. The comprehensive analysis suggests that the REE enrichment of the basalt weathering crust is closely related to the content of kaolinite as the REE could be adsorbed by kaolinite particles under the relatively reduced environment.

**Keywords:** the basalt weathering crust; rare earth elements (REE); kaolinite; migration and enrichment; the Northwestern Guizhou

稀土元素广泛应用于冶金、石油、玻璃、电子、化工等工业,是现代高新技术产业的“维生素”,因此一直被视为重要的战略性矿产资源。我国稀土矿资源丰富,主要矿床类型包括矿物型(白云鄂博)稀土矿<sup>[1]</sup>和花岗岩风化形成的风化壳离子吸附型(江西风化壳离子吸附型稀土矿)稀土矿<sup>[2]</sup>。此外,贵州西北部峨眉山玄武岩分布的红土风化壳中超常富集的稀土资源也逐步引起人们关注,其稀土资源储量初步估算为60万吨,是一个分布广泛、稀土含量较高、工业价值很高的新类型稀土矿。早在20世纪80年代1:20万威宁幅区域地质调查就指出威宁县鹿房地区含有稀土矿层 $w(\text{TR}_2\text{O}_3) > 0.2\%$ <sup>[3]</sup>。杨瑞东将其定义为玄武岩风化壳型稀土矿<sup>[4]</sup>。针对这一新类型稀土矿的研究,前人主要围绕矿床(点)地质特征、稀土赋存状态和成矿物质来源几个方面开展工作,并获得一系列成果<sup>[5-8]</sup>。黔西北玄武岩风化壳型稀土床地质特征明显,主要以矿体分布广、层位稳定、矿层厚度大、轻稀土富集为特征<sup>[5,7,9-11]</sup>。相对而言,稀土赋存状态方面研究较多,曾励训最先报道指出该类稀土矿床中含有离子吸附型稀土矿<sup>[12]</sup>。黄训华<sup>[4]</sup>则通过剖析威宁鹿房典型稀土矿点,认为稀土矿物可能为磷铝铈矿、氟碳铈矿及硅铈矿,其赋存状态有离子吸附型、胶态附着型、离子胶态混合型三种。笔者先前也对该类型矿的稀土元素赋存状态进行了初步研究,结果表明稀土元素以离子吸附型与类质同象共同均匀分布在矿石中,可能少部分以独立矿物形式存在。另有学者根据地质推断和地球化学指示认为该类型稀土矿的成矿物质源于玄武岩<sup>[7,11,13-14]</sup>。本文主要通过对稀土矿层的岩石结构、矿物组合及地球化学特征,进一步分析稀土矿不同层位的矿物学特征和元素分布规律,为阐述该地区稀土迁移富集机理提供依据。

## 1 地质概况

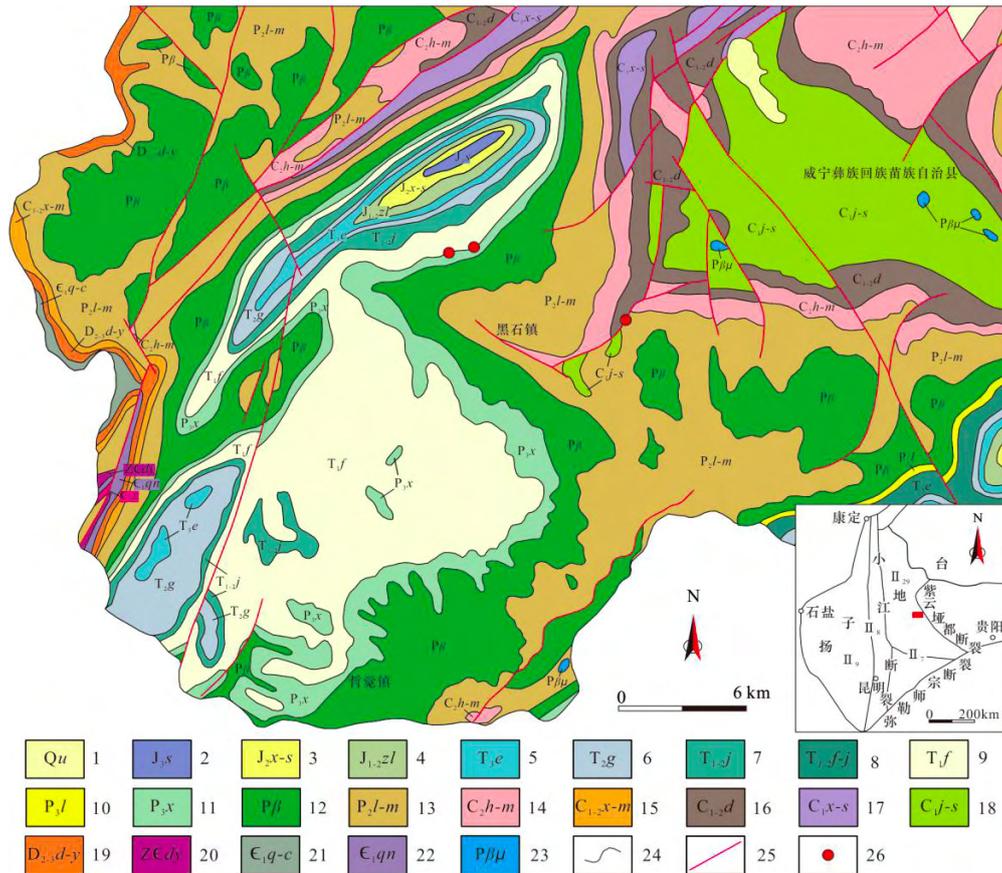
### 1.1 区域地质背景

研究区位于特提斯-喜马拉雅与滨太平洋两大全球巨型构造域结合部位,属扬子准地台上扬子台褶皱带。区域地质构造复杂,褶皱以相间排列的北西向背斜与向斜为特点,主要形成小寨和乌蒙山褶皱,断裂构造以小江-弥勒-师宗和紫云-垭都为。沉积建造多样,震旦纪至二叠纪晚期以海相碳酸盐岩建造为主,早三叠世以后则为陆相碎屑岩建造,晚二叠世时期广泛分布大陆流溢拉斑玄武岩。区域地层发育较为齐全,从震旦系灯影组到第四系均有出露(图1)。

### 1.2 玄武岩风化壳特征

峨眉山地幔热柱长时间周期性的活动,在云南、四川、贵州三省形成了大面积的玄武岩火成岩省。贵州的二叠纪玄武岩主要分布于火山岩系的东部<sup>[15]</sup>,厚度一般为200~900m,最厚达1294m,玄武岩以高铁钛、低镁和碱性度较高的大陆溢流拉斑玄武岩为主,少见混染作用的高钛玄武岩<sup>[16]</sup>。玄武岩一般具有3个大的喷发旋回,各喷发层之间断面产出的凝灰岩类火山碎屑岩,并具数十个小喷发旋回,中间夹有陆源碎屑沉积层。

黔西北峨眉山玄武岩主要分布在毕节威宁、赫章以及六盘水的北部区域<sup>[17]</sup>,玄武岩风化壳分为喷发间断面上的高铝高岭石风化壳和玄武岩顶部与龙潭组(宣威组)之间的高岭石粘土岩风化壳<sup>[18-19]</sup>,



1-第四系; 2-遂宁组; 3-新田沟组至沙溪庙组并层; 4-自流井组; 5-二桥组; 6-关岭组; 7-嘉陵江组; 8-飞仙关组; 9-含铜矿层; 10-龙潭组; 11-宣威组; 12-宣威组; 13-梁山组至茅口组并层; 14-黄龙组与马平组并层; 15-祥摆组至马平组并层; 16-大埔组; 17-祥摆组至上司组并层; 18-旧司组至上司组并层; 19-独山组至尧梭组并层; 20-灯影组; 21-筇竹寺组至仓浪铺组并层; 22-筇竹寺组; 23-辉绿岩; 24-地层界线; 25-断层; 26-采样点

图 1 黔西北地区区域地质图  
Fig. 1. Simplified geological map of the Northwest Guizhou.

后者是稀土矿赋存层位。其上覆盖海陆过渡相龙潭组碎屑岩或宣威组陆相碎屑岩地层。风化壳往往是玄武岩强烈风化形成的粘土岩，主要由高岭石硬质粘土岩组成，常夹铝土矿层，并含有大量的植物化石，碳质和有机质丰富。风化壳主要以红土层、高岭土层、铝土矿层和杂色粘土层产出，这些物质的组成，造成风化壳具有不同物理化学特性和不同的结构特征。

### 1.3 矿层特征

本次研究对贵州西部的毕节地区峨眉山玄武岩顶部的风化壳进行调查与采样分析。首先野外考察威宁县鱼坝、双坪、兴发、大街、牛吃水，赫章县海外村、财神等多处玄武岩风化壳露头，从野外情况看出，风化壳位于二叠系上统峨眉山玄武岩和陆相沉积的宣威组之间，厚 5~20 m，空间展布比较稳定，岩性以高岭石软质粘土岩和硬质粘土岩为主。上覆为黄褐色薄层粉砂质粘土岩与中厚层泥质粉砂岩构成的不等厚韵律层，其间偶夹劣质薄煤层或煤线，下伏为峨眉山层块状玄武岩。

在此基础上，选择威宁县鱼坝地区峨眉山玄武岩顶部的风化壳进行调查采样（图 1），结果在该风化壳中发现高含量的稀土矿，稀土矿含矿层呈层状，单层厚度 0.1~0.5 m，总厚度约 5~15 m。其岩性自下至上依次为：粘土岩夹页岩，铝土岩与凝灰质炭质粘土岩互层，含铝质炭质粘土岩，硬质铝土岩，硬质粘土岩夹碎裂岩（图 2）。各个岩层稀土元素均较高，尤以含铝质、碳质粘土岩和碎裂岩的富集程度更为显著。

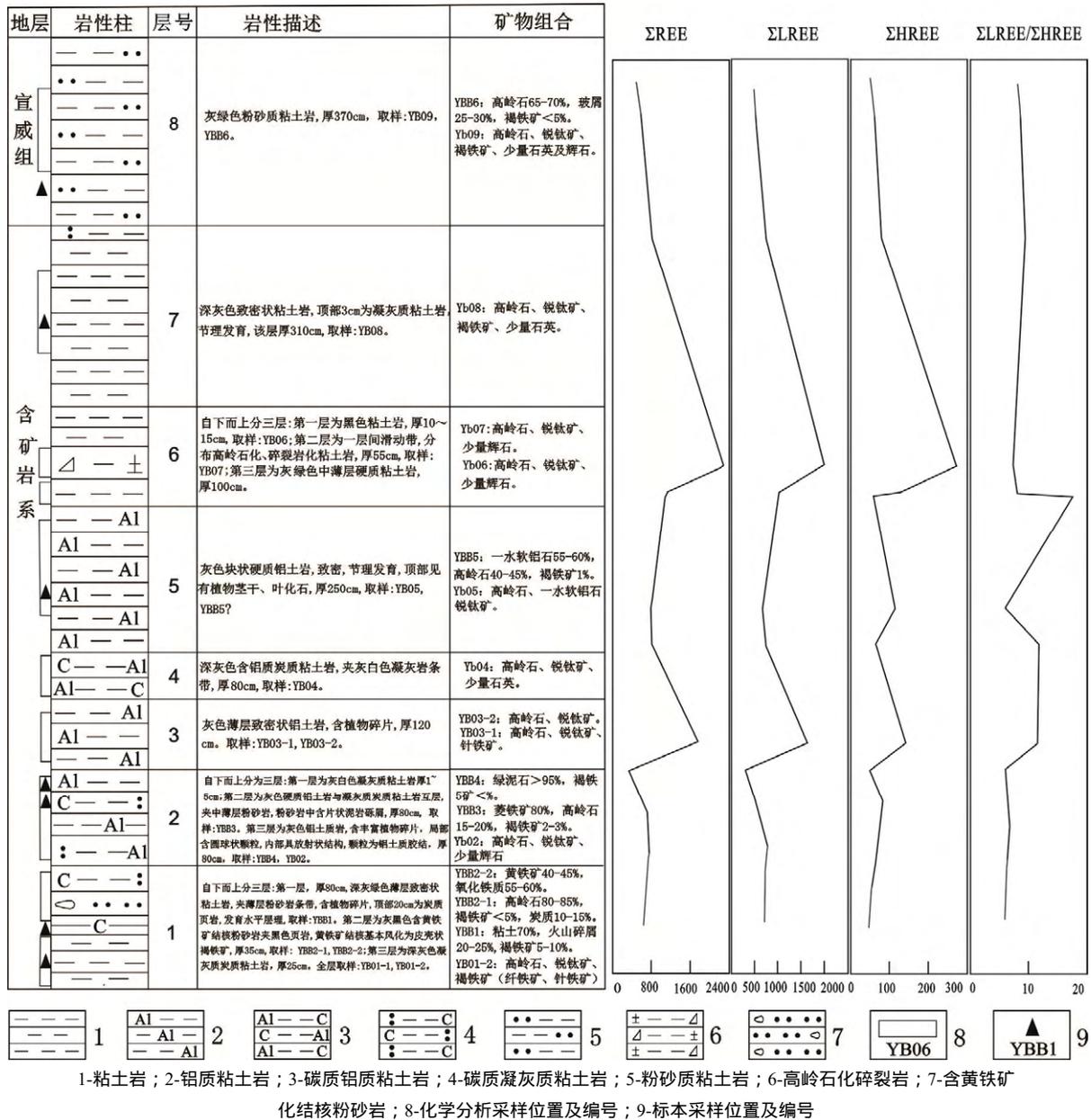


图 2 黔西北鱼坝剖面地质及稀土含量垂向变化图

Fig. 2. Stratigraphic column and vertical variation of REE contents of the Yuba section from the Northwestern Guizhou.

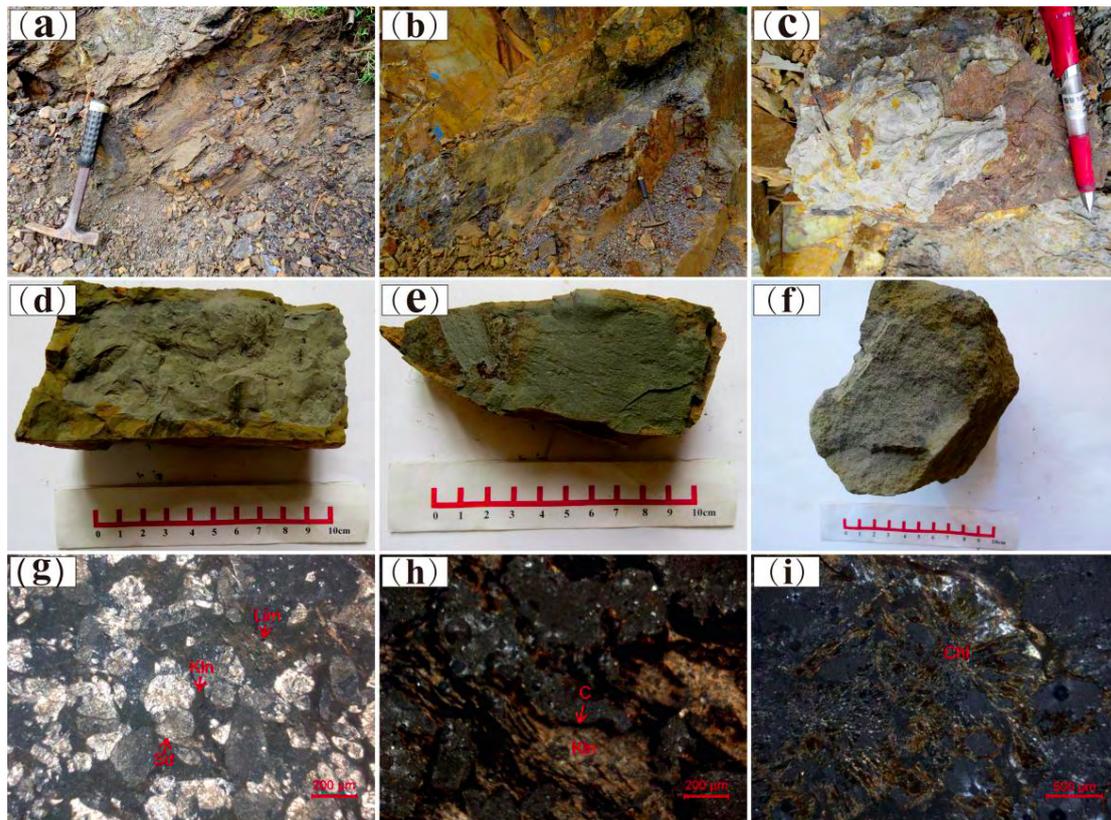
1.4 矿石结构特征

矿石含粘土矿物、铁质矿物、铝质矿物和火山碎屑等成分(图 3a~h)。粘土矿物主要为高岭石、绿泥石、沸石、水云母, 它们多呈显微鳞片状或叶片状, 粒度极为细小, 也有部分绿泥石充填于矿石的空隙中(图 3g~h)。高岭石含量 20%~65%, 高者 85%, 呈隐晶质泥状或结晶细小鳞片状, 以显微纤维状为主, 粒度(长轴)<0.03 mm, 略具定向分布, 分布于菱铁矿颗粒之间, 起胶结作用。绿泥石显微鳞片状>95%、显微纤维状绿泥石分布于豆粒之间, 起胶结作用。据 X 衍射测试分析, 还有沸石、水云母。火山碎屑主要为火山玻璃: 25%~30%, 呈不规则状, 大小多在 0.03~0.1 mm 之间, 玻璃多脱玻化, 蚀变为细小鳞片状粘土矿物, 如绿泥石、皂石等, 保存火山玻璃不规则状形态, 不均匀分布于粘土矿物之中。铁质矿物主要为菱铁矿、褐铁矿, 黄铁矿程胶状、鲕粒状分布 40%~45%。菱铁矿呈自形-半自形粒状: 80%, 粒度多在 0.06~0.4 mm 之间, 在矿石中部分以星点状分布(图 3g), 或呈

团块状与褐铁矿共生,存在于基质之中,与褐铁矿、高岭土混杂在一起。褐铁矿一般<5%:部分可达10%,呈非晶质粉末状、胶状,局部聚集成细小条带状分布,少量黄铁矿假象粒状褐铁矿,零星分布。混杂粘土分布,使岩石整体呈暗色调。铝质矿物主要为一水铝石 55%~60%,泥晶-水软铝石混杂隐晶质泥状高岭石分布,不易区分(图 3g)。石英以晶屑形式存在,一种则是以粒状分布于矿石的空隙中,粒度一般在 0.02~0.3 mm。

鲕粒主要分为两类,一类由黄铁矿组成,呈不规则圆形或他形粒状,大小多在 1~2 mm 之间,鲕粒之间亦由黄铁矿充填。一类由绿泥石聚集而成(图 3i),绿泥石呈显微纤维状,聚集成放射状,大小多在 2~5 mm 之间。非晶质粉末状炭质聚集成条带状分布 10%~15%。

矿石多为泥质、铁质胶结,具凝灰结构、泥质结构、显微纤维状结构、鲕粒结构、豆粒结构、泥晶-细-中晶结构,具块状构造、条带状构造。



(a) 块状炭质粘土岩,薄至中层构造;(b) 含铝质炭质粘土岩,中至厚层状构造;(c) 铝土岩,致密块状构造;(d) YBB5 矿石手标本照片,块状构造;(e) YBB6 矿石手标本照片,块状构造,含生物碎片;(f) YBB3 矿石手标本照片,块状构造;(g) YBB3 矿石的镜下照片,细-中晶结构,Sd为菱铁矿,Kln为高岭石,Lim为褐铁矿,透射光(+)10×10;(h) YBB2-1 矿石的镜下照片,显微纤维状结构,Kln为高岭石,C为炭质,透射光(+)10×10;(i) YBB4 矿石的镜下照片,鲕粒结构,Chl为绿泥石鲕粒,透射光(+)10×5。

图 3 黔西北稀土矿矿石组构特征

Fig. 3. Textural and structural characteristics of REE ores in the Northwest Guizhou.

## 2 样品采集与测试

在黔西北鱼坝、海外村等玄武岩风化壳出露比较完整的地方,以剖面的形式自下至上依次采集了 25 件样品,样品分布于剖面中岩性、结构构造、矿物成分变化的各个层位,采样层位见图 4。

此次采集的 40 件样品均在贵州省矿产地质测试中心加工与测试。

主量元素分析在日本理学公司生产的 ZSX Primus 型 X 射线荧光光谱仪(XRF)上进行,工作电压及电流分别是 50 kV、70 mA。称取 0.6 g 样品(1000 灼烧,并保温 1h)和 6g 硼酸,转入瓷坩埚中,

搅拌均匀,再转入预先加有饱和 LiBr 溶液的铂-金坩埚内,放入熔样机(HMS- -M-XZ)上按一定条件熔融浇铸制备玻璃样片,样品、熔剂均匀熔融,样片成型良好。最后,对样片进行 XRF 分析。这种方法最后得到了样品中 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeO、CaO、MgO、K<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、TiO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MnO 和 S 的含量,以及样品的烧失量(LOSS)。采用国家标准物质 GBW07263 测量的相对标准偏差小于 5%。

微量元素在美国 THERMO 公司生产的 X-Series 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)上进行。称取 50 mg 粉末(200 目以下)样品用氢氟酸和硝酸的混合溶液置于烘箱中于 200 分解 12 h 以上,取出冷却后蒸干,加入 1 ml 硝酸再蒸干,重复一次。最后加入硝酸和水溶液于 130 溶解残渣 3 h,再取出冷却后加入 500 ng 的 Rh 内标溶液,转移至 50 ml 离心管中,用于 ICP-MS 分析。此方法分析国家标准物质 GBW 07404 中各元素的精度均优于 5%。

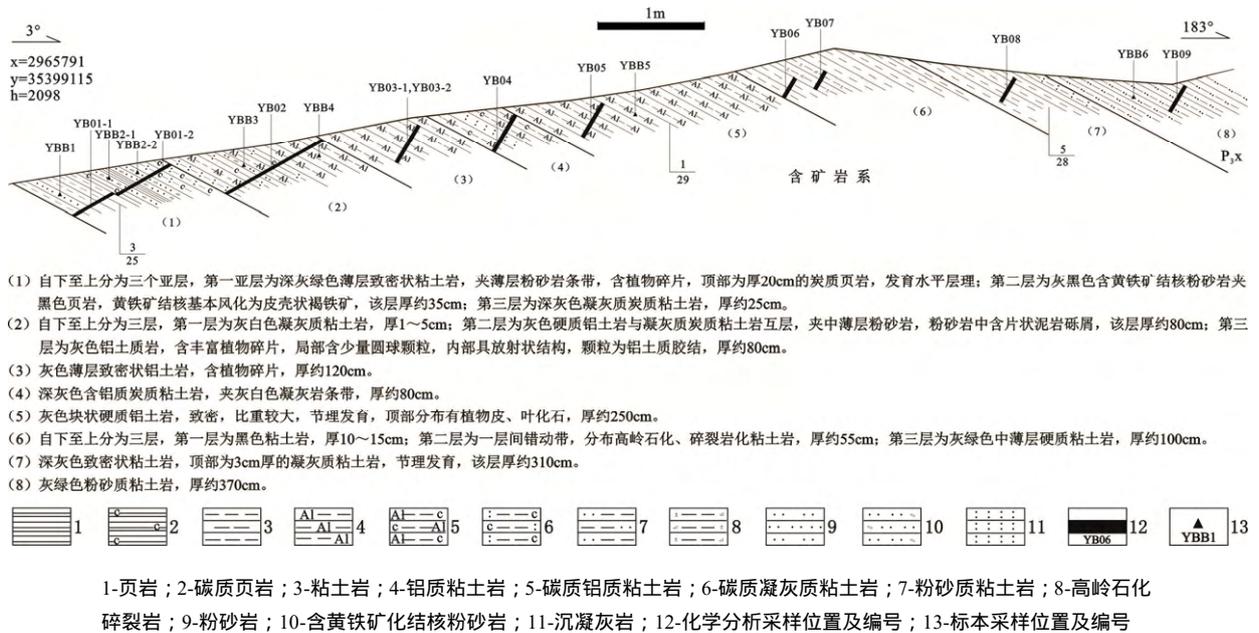


图 4 黔西北稀土矿矿石组构特征黔西北威宁鱼坝稀土矿层剖面及采样层位图

Fig. 4. Textural and structural features for the REE ore layers and sampling locations in the Yuba profile in Weining County, Guizhou Province.

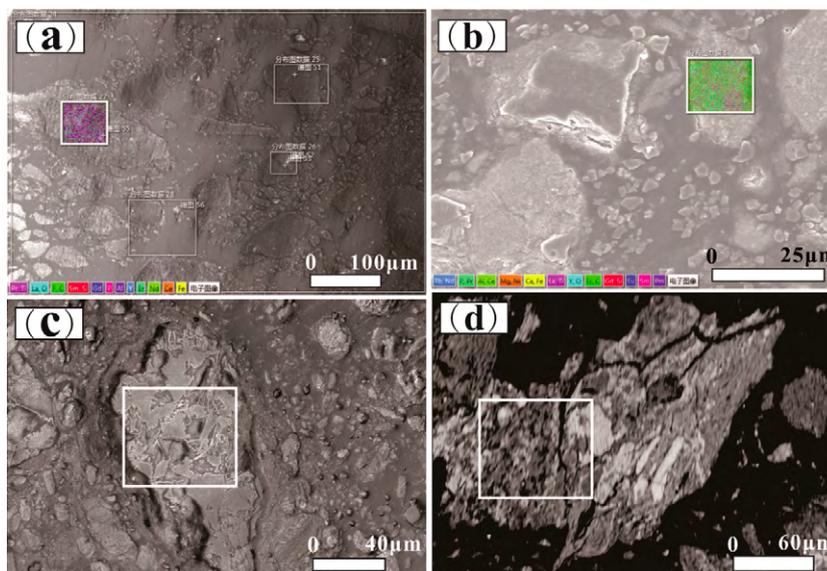
采用 X 射线粉晶衍射(XRD)的分析方法对粉末样品进行矿物定性及半定量,仪器产于日本理学公司,型号:D/Max2200,Cu K<sub>α</sub>辐射,石墨单色器滤波。工作电压和电流分别是 40 kV、30 mA。2θ 在 3°~65°范围内收集谱线,以 0.04°步长、每步 5 s 的方式进行衍射扫描。样品中矿物相的确定是通过与各种矿物相的标准谱线的对比实现,在软件 Jade 65 上进行。样品中矿物的半定量分析按照扣除背景、平滑、寻峰及计算等步骤,同样在软件 Jade 上进行。样品中每一种矿物的含量由 K 值法计算,由软件 Jade 65 的 PDF 卡片提供<sup>[20]</sup>。

### 3 分析结果

#### 3.1 矿石组分

由于稀土矿层岩石主要由粘土矿物组成,因此在光学显微镜观察的基础上,进一步用 X 射线粉晶衍射和扫描电镜实验对矿物岩石的组合和组构特征进行分析。X 射线粉晶衍射实验结果显示矿物组合特征为:主要矿物为高岭石(60%~80%),次要矿物为蒙脱石(2%~8%)、赤铁矿(5%~20%),伊利石、一水硬铝石、叶腊石、勃姆石、角闪石、方解石、白云石等,而长石、石英晶屑,非晶质玄武岩岩屑也占了一定比例。宣威组下段富稀土层位的岩性,仍以高岭石矿物成分占绝对优势。高岭石晶

体主要有 2 种形态：一是以显微鳞片状的结晶充填于各种不规则的空隙中，晶体较大（约 100  $\mu\text{m}$ ），假六方片状自形颗粒（图 5a, b），其主要富集 Gd、Nd、Er 等稀土元素；二是以胶结物形式存在，充填在后期热液溶蚀孔洞中的隐晶质集合体（图 5c, d），此类高岭石主要富集 La、Ce、Er 等稀土元素。高岭石周围常分布着细小鳞片状的蒙脱石和针刺状的伊利石。可能由于古沉积环境和物源供给的差异，局部地段一水硬铝石含量增加， $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量高达 65%。含稀土矿的岩石中， $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量普遍较高。



(a) 显微鳞片状高岭石，扫描区域主要的稀土元素为 Gd、Nd、Er；(b) 显微鳞片状高岭石，扫描区域主要的稀土元素为 Er；(c) 高岭石与赤铁矿胶结共生，扫描区域主要的稀土元素是 Er 和 Ce；(d) 高岭石与钛铁矿胶结共生，扫描区域主要的稀土元素为 La、Ce、Er

### 3.2 稀土元素地球化学特征

样品稀土元素分析结果见表 1、2，REE 配分模式采用 Boynton<sup>[21]</sup>球粒陨石标准

图 5 高岭石显微形态

Fig. 5. Microscopic morphology of kaolinite.

表 1 黔西北威宁鱼坝剖面稀土矿层稀土元素含量 ( $w_B/10^{-6}$ )

Table 1. REE contents of samples from the weathering crust of the Yuba profile in Weining County, Guizhou Province

| 样品号    | 岩性       | La      | Ce      | Pr      | Nd      | Sm                | Eu                | Gd       | Tb      | Dy        | Ho                        |                    |
|--------|----------|---------|---------|---------|---------|-------------------|-------------------|----------|---------|-----------|---------------------------|--------------------|
| YB01-1 | 粘土岩      | 105.92  | 216.33  | 31.527  | 134.724 | 40.204            | 10.211            | 37.585   | 5.719   | 22.332    | 3.348                     |                    |
| YB01-2 | 粘土岩      | 64.581  | 134.196 | 17.156  | 63.496  | 15.34             | 2.989             | 14.22    | 2.525   | 13.33     | 2.654                     |                    |
| YB02   | 凝灰质粘土岩   | 305.438 | 698.552 | 105.58  | 446.192 | 83.943            | 10.43             | 51.32    | 8.123   | 36.258    | 6.741                     |                    |
| YB03-1 | 粘土岩      | 124.308 | 264.541 | 31.688  | 113.505 | 20.101            | 3.855             | 15.77    | 2.246   | 10.608    | 1.818                     |                    |
| YB03-2 | 粘土岩      | 138.255 | 375.049 | 43.469  | 172.131 | 27.502            | 2.755             | 19.567   | 3.051   | 15.719    | 3.03                      |                    |
| YB04   | 含铝质炭质粘土岩 | 167.948 | 325.473 | 38.525  | 127.322 | 31.317            | 4.632             | 29.836   | 6.427   | 34.368    | 6.558                     |                    |
| YB05   | 铝土岩      | 256.043 | 527.011 | 54.84   | 169.007 | 29.804            | 4.401             | 23.618   | 3.114   | 13.846    | 2.343                     |                    |
| YB06   | 粘土岩      | 236.551 | 523.184 | 61.109  | 187.114 | 32.97             | 2.79              | 30.835   | 6.434   | 36.476    | 7.274                     |                    |
| YB07   | 粘土岩      | 407.583 | 959.959 | 114.377 | 435.396 | 92.001            | 5.93              | 71.647   | 13.746  | 73.744    | 15.497                    |                    |
| YB08   | 粘土岩      | 164.48  | 360.466 | 44.232  | 150.759 | 27.485            | 3.17              | 24.175   | 4.333   | 22.186    | 4.132                     |                    |
| YB09   | 粉砂质粘土岩   | 108.578 | 242.291 | 31.61   | 119.443 | 25.738            | 4.363             | 20.214   | 3.36    | 16.976    | 3.069                     |                    |
| YB10   | 粘土岩      | 78.188  | 160.362 | 21.173  | 90.342  | 25.267            | 5.805             | 18.901   | 3.028   | 13.546    | 2.141                     |                    |
| 样品号    | Er       | Tm      | Yb      | Lu      | Y       | $\delta\text{Ce}$ | $\delta\text{Eu}$ | LREE     | HREE    | LREE/HREE | $(\text{La}/\text{Yb})_N$ | $\Sigma\text{REE}$ |
| YB01-1 | 7.75     | 0.681   | 4.997   | 0.468   | 109.837 | 0.892             | 0.791             | 538.917  | 82.879  | 6.502     | 14.292                    | 621.796            |
| YB01-2 | 7.746    | 0.978   | 6.823   | 0.772   | 80.211  | 0.952             | 0.609             | 297.758  | 49.048  | 6.071     | 6.381                     | 346.806            |
| YB02   | 19.602   | 2.467   | 15.858  | 1.978   | 190.624 | 0.934             | 0.451             | 1650.135 | 142.346 | 11.592    | 12.986                    | 1792.481           |
| YB03-1 | 5.552    | 0.565   | 4.419   | 0.424   | 54.637  | 0.991             | 0.64              | 557.998  | 41.403  | 13.477    | 18.967                    | 599.401            |
| YB03-2 | 10.125   | 1.45    | 10.364  | 1.223   | 56.629  | 1.157             | 0.346             | 759.161  | 64.529  | 11.765    | 8.994                     | 823.69             |
| YB04   | 17.889   | 2.425   | 15.209  | 1.76    | 176.695 | 0.939             | 0.457             | 695.217  | 114.474 | 6.073     | 7.445                     | 809.691            |
| YB05   | 7.353    | 0.879   | 6.915   | 0.707   | 62.656  | 1.023             | 0.491             | 1041.106 | 58.775  | 17.713    | 24.964                    | 1099.881           |
| YB06   | 21.37    | 3.157   | 20.825  | 2.465   | 182.371 | 1.025             | 0.264             | 1043.717 | 128.835 | 8.101     | 7.658                     | 1172.552           |
| YB07   | 45.069   | 6.699   | 41.102  | 5.105   | 440.628 | 1.055             | 0.216             | 2015.245 | 272.609 | 7.392     | 6.686                     | 2287.854           |
| YB08   | 11.747   | 1.494   | 10.062  | 1.14    | 121.347 | 0.999             | 0.368             | 750.592  | 79.268  | 9.469     | 11.02                     | 829.859            |
| YB09   | 8.874    | 1.066   | 7.45    | 0.805   | 94.723  | 0.984             | 0.565             | 532.022  | 61.813  | 8.607     | 9.826                     | 593.835            |
| YB10   | 5.765    | 0.549   | 4.36    | 0.401   | 63.608  | 0.932             | 0.78              | 381.136  | 48.689  | 7.828     | 12.091                    | 429.825            |

表 2 黔西北海外村剖面稀土矿层稀土元素含量 ( $w_B/10^{-6}$ )

Table 2. REE contents of samples from the weathering crust of the Haiwaicun profile in Weining County, Guizhou Province

| 送样编号  | 样品名称   | La      | Ce      | Pr     | Nd      | Sm     | Eu    | Gd     | Tb    | Dy     | Ho    |
|-------|--------|---------|---------|--------|---------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|
| HWC01 | 炭质粘土岩  | 65.4    | 123.445 | 17.711 | 65.366  | 12.074 | 2.304 | 9.551  | 1.469 | 6.875  | 1.105 |
| HWC02 | 凝灰质粘土岩 | 70.277  | 148.828 | 19.902 | 76.515  | 16.227 | 3.629 | 12.863 | 1.96  | 9.389  | 1.435 |
| HWC03 | 凝灰质粘土岩 | 26.505  | 65.591  | 7.786  | 31.053  | 6.96   | 1.682 | 6.327  | 1.091 | 6.163  | 0.944 |
| HWC04 | 粉砂质粘土岩 | 49.6    | 116.511 | 13.794 | 52.329  | 9.929  | 2.156 | 7.944  | 1.198 | 6.535  | 1.042 |
| HWC05 | 粉砂质凝灰岩 | 35.564  | 73.753  | 8.802  | 41.956  | 10.073 | 2.756 | 9.455  | 1.744 | 9.079  | 1.463 |
| HWC06 | 沉凝灰岩   | 48.159  | 167.923 | 12.162 | 47.368  | 10.035 | 2.539 | 8.3    | 1.112 | 5.335  | 0.669 |
| HWC07 | 沉凝灰岩   | 65.71   | 229.106 | 18.171 | 72.453  | 16.297 | 3.993 | 12.774 | 1.954 | 9.154  | 1.378 |
| HWC08 | 沉凝灰岩   | 58.282  | 157.844 | 15.493 | 59.125  | 13.149 | 3.041 | 11.607 | 2.018 | 10.787 | 1.819 |
| HWC09 | 铝质粘土岩  | 88.576  | 260.541 | 28.221 | 110.991 | 21.685 | 4.69  | 17.002 | 2.647 | 12.495 | 2.151 |
| HWC10 | 铝质粘土岩  | 182.276 | 418.972 | 43.128 | 147.599 | 24.196 | 5.081 | 19.03  | 2.477 | 9.949  | 1.343 |
| HWC11 | 粘土岩    | 60.048  | 132.314 | 15.206 | 57.3    | 11.417 | 2.511 | 9.548  | 1.523 | 7.744  | 1.227 |
| HWC12 | 含炭质粘土岩 | 70.303  | 156.291 | 17.672 | 64.527  | 11.336 | 2.349 | 9.317  | 1.398 | 7.384  | 1.198 |
| HWC13 | 粘土岩    | 32.363  | 63.353  | 6.495  | 22.72   | 3.903  | 1.024 | 3.646  | 0.557 | 4.139  | 0.651 |

| 送样编号  | Er    | Tm    | Yb    | Lu    | Y      | $\delta Ce$ | $\delta Eu$ | LREE    | HREE   | LREE/HREE | $(La/Yb)_N$ |
|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------------|-------------|---------|--------|-----------|-------------|
| HWC01 | 3.266 | 0.316 | 2.462 | 0.231 | 32.02  | 0.858       | 0.635       | 286.3   | 25.275 | 11.328    | 17.913      |
| HWC02 | 4.195 | 0.368 | 3.229 | 0.265 | 42.42  | 0.945       | 0.743       | 335.378 | 33.703 | 9.951     | 14.672      |
| HWC03 | 2.889 | 0.205 | 2.324 | 0.148 | 28.535 | 1.087       | 0.761       | 139.577 | 20.09  | 6.948     | 7.689       |
| HWC04 | 3.399 | 0.286 | 2.798 | 0.209 | 31.214 | 1.056       | 0.719       | 244.319 | 23.412 | 10.436    | 11.951      |
| HWC05 | 3.996 | 0.361 | 2.847 | 0.236 | 43.901 | 0.977       | 0.851       | 172.903 | 29.181 | 5.925     | 8.422       |
| HWC06 | 2.274 | 0.115 | 1.899 | 0.087 | 18.424 | 1.63        | 0.827       | 288.186 | 19.791 | 14.562    | 17.096      |
| HWC07 | 4.119 | 0.354 | 3.165 | 0.244 | 37.683 | 1.571       | 0.818       | 405.73  | 33.142 | 12.242    | 13.997      |
| HWC08 | 5.157 | 0.524 | 4.003 | 0.37  | 53.206 | 1.24        | 0.737       | 306.933 | 36.285 | 8.459     | 9.817       |
| HWC09 | 6.409 | 0.691 | 5.076 | 0.516 | 59.69  | 1.247       | 0.722       | 514.703 | 46.987 | 10.954    | 11.765      |
| HWC10 | 3.973 | 0.247 | 2.408 | 0.146 | 36.042 | 1.102       | 0.7         | 821.253 | 39.573 | 20.753    | 51.032      |
| HWC11 | 3.839 | 0.338 | 3.106 | 0.249 | 39.414 | 1.029       | 0.716       | 278.796 | 27.574 | 10.111    | 13.034      |
| HWC12 | 3.818 | 0.326 | 2.982 | 0.229 | 34.714 | 1.041       | 0.679       | 322.477 | 26.653 | 12.099    | 15.895      |
| HWC13 | 2.427 | 0.186 | 2.269 | 0.141 | 22.393 | 0.995       | 0.818       | 129.858 | 14.015 | 9.266     | 9.617       |

化后绘制 (图 6)。稀土总量为  $144 \times 10^{-6} \sim 2288 \times 10^{-6}$ ; LREE/HREE 5.93 ~ 20.75,  $(La/Yb)_N$  6.38 ~ 51.03, 轻稀土富集, 配分曲线右倾; 轻稀土有明显分馏, 而重稀土分馏不明显。 $\delta Eu$  0.22 ~ 0.85, 负铕异常明显;  $\delta Ce$  0.86 ~ 1.63, 铈明显正异常。从表 1、2 和图 6 可以看出, 粘土岩样品稀土含量普遍较高 (最高达  $2288 \times 10^{-6}$ ), 且轻稀土含量远高于重稀土。

## 4 讨论

### 4.1 稀土富集规律

母岩被风化后, 稀土元素被淋滤和迁移, 由于重稀

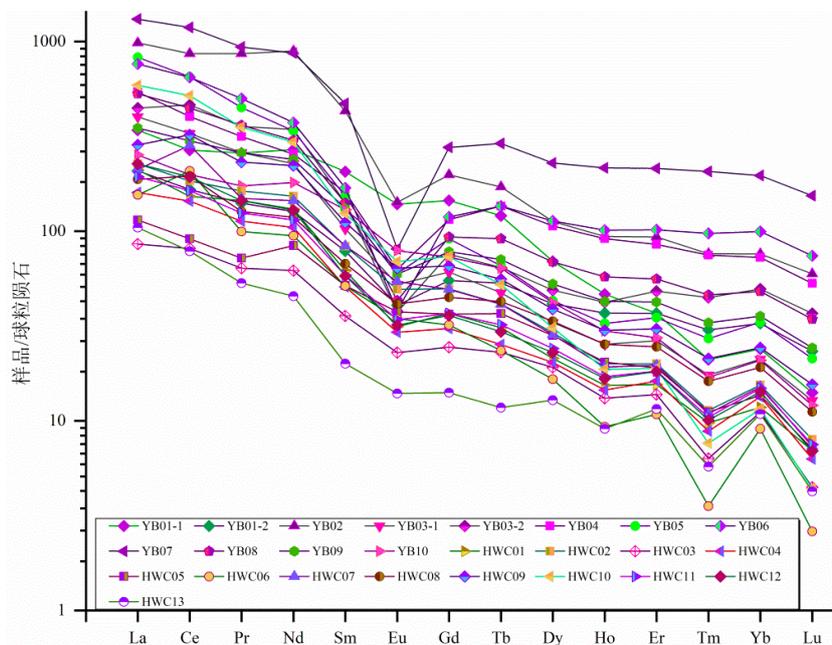


图 6 黔西北鱼坝和海外村剖面稀土矿层稀土元素球粒陨石标准化模式  
Fig. 6. Chondrite-normalized REE patterns of the REE ores in the Yuba and Haiwaicun profiles in the Northwest Guizhou.

土元素络合物不易被高岭石颗粒吸附,而轻稀土元素铈、镧和钕等容易被高岭石颗粒吸附,在脱附迁移再吸附过程中,轻稀土元素获得充分的富集的稀土矿床,XRD 分析结果显示,稀土元素含量高的样品均为高岭石粘土岩(高岭石含量在 60%~80%),稀土含量和高岭石硬质粘土岩有很高的匹配度,可见稀土的富集和高岭石的成因有密切联系。同时相对结晶较好的片状高岭石而言,高岭石胶结物中 La、Ce 等轻稀土元素富集更加显著。高岭石是在  $\text{pH} < 7$  的还原弱氧化环境,并稍有腐植酸的作用下形成。因此,在风化搬运再成岩系统中,稀土多保留下来而未被淋失带走。

综合研究认为,黔西北广泛分布的高稀土含矿层的形成以及稀土元素的富集具有以下规律:

1) 玄武岩古风化壳的形成受到峨嵋山大火成岩省东部边高岭高钛玄武岩区的制约,风化壳中稀土元素丰度值普遍较高,最高可达  $106 \times 10^{-6}$ 。

2) 古风化壳的厚度较稳定,但沿走向变化较大,风化壳的厚度越大,对稀土的富集越有利,鱼坝剖面的古风化壳厚 12.35 m,其稀土总量普遍较高( $144 \times 10^{-6} \sim 2288 \times 10^{-6}$ ),而海外村剖面的风化壳厚度仅为 2.6 m,其稀土含量则相对较低。

3) 褐铁矿化较强的高岭石粘土岩是稀土元素富集最有利的岩性,其中有利的矿物组合为高岭石、褐铁矿、褐铁矿(针铁矿、纤铁矿),高岭颗粒和褐铁矿是稀土元素富集的主要载体矿物(图 2)。

4) XRD 分析结果显示,高岭稀土元素的富集能力与其晶体形态有一定相关性。假六方片状的高岭石较富集 Nd、Gd、Er 元素,而胶结物形成的高岭石中却较富集 Er、La、Ce 元素。

5) 风化壳处于缓坡地貌或其上地层覆盖厚度较小时,对稀土元素的富集有利,节理和层间断裂发育附近稀土元素的富集程度较高,表明现代风化作用对稀土元素的富集有一定影响。

#### 4.2 Eu、Ce 异常指示

Eu、Ce 异常产生与其在自然界可以不同价态存在有关。一般认为,风化作用 REE 的增减取决于:1) 未蚀变岩石 REE 丰度,REE 在岩石中矿物相内的分配和富集位置,相对流体矿物相的相对稳定性;2) 流体的 REE 浓度,REE 在矿物相和流体相之间的分配情况,流体使 REE 从体系中迁移的能力;3) 反应生成的次生矿物容纳原生矿物释放的 REE 的能力。

样品  $\delta\text{Eu}$  为 0.22~0.85,普遍具有明显负钕异常,Eu 在还原条件下主要以  $\text{Eu}^{2+}$  存在,使 Eu 表现出不同于其他 3 价稀土的地球化学行为,在地质地球化学作用过程中与其他稀土元素发生分离,形成 Eu 的正异常或负异常<sup>[22]</sup>。玄武岩风化后高岭石粘土岩成岩时的以氧化还原界面偏还原为主的酸性环境可能是 Eu 异常的产生原因。

Ce 异常的出现,是  $\text{Ce}^{3+}$  被氧化成  $\text{Ce}^{4+}$  并与相邻元素之间的分离所致。样品  $\delta\text{Ce}$  为 0.86~1.63,Ce 具有明显负异常到正异常,变化较大。轻稀土元素铈容易被高岭石颗粒吸附,在脱附迁移再吸附过程中富集有关。

#### 4.3 稀土迁移富集机理探讨

稀土富集特征研究表明,稀土随淋滤液向风化剖面下部迁移,在氧化还原界面附近偏还原环境下发生明显的沉淀富集,而这一界面也是形成高岭石等粘土矿物的有利空间位置<sup>[23-24]</sup>。赋存在母岩的辉石中的稀土元素被解析出来<sup>[4]</sup>,由于重稀土元素络合物不易被高岭石颗粒吸附,而轻稀土元素铈、镧和钕等容易被高岭石颗粒吸附,在脱附迁移再吸附过程中,轻稀土元素获得充分的富集,形成稀土矿床。

在广阔山岗和垄岗上的第四纪夷平面上,由于长期风化淋漓作用,峨眉山玄武岩中硅质和其他易溶元素被地表水、地下水带走,残留部分形成高岭石粘土,它吸附稀土而富集。高岭石含量越高,稀土含量也越高。而位于低洼地区还风化壳上有盖层覆盖,则不利于风化彻底,稀土较少发生富集现象。

## 5 结论

通过系统的岩相学、矿物学、元素地球化学研究,综合黔西北玄武岩风化壳及含稀土矿层野外宏观特征、矿物组合及微观结构特征、稀土元素地球化学特征,本次研究得出以下几点认识:

(1) 风化壳位于二叠系上统峨眉山玄武岩和陆相沉积的宣威组之间,空间展布比较稳定,岩性以高岭石软质粘土岩和硬质粘土岩为主。稀土矿含矿层呈层状,厚度较大(总厚度5~15 m)。

(2) 矿石主要包含高岭石、蒙脱石等粘土矿物,此外还有赤铁矿、褐铁矿、一水硬铝石和火山碎屑等成分。高岭石的晶体结构主要有二种形态,La、Ce等轻稀土元素主要富集在高岭石胶结物中。

(3) 黔西北稀土矿中稀土总量较高( $144\times 10^{-6}\sim 2288\times 10^{-6}$ )具轻稀土富集特征,并且稀土含量高的样品均为高岭石粘土岩(高岭石含量在60%~80%)。稀土中具有明显负钕异常(0.22~0.85),铈异常变化较大(0.86~1.63)。稀土元素可能在偏还原的环境中被高岭石颗粒吸附。

**致谢:**野外调查期间得到贵州理工学院程国繁教授的诸多帮助,论文撰写过程中得到的中国科学院地球化学研究所沈能平副研究员的不吝指导,在此一并致谢!

## 参考文献:

- [1]马莹,李娜,王其伟.白云鄂博稀土资源的特点及研究开发现状[J].中国稀土学报,2016,34(6):641-649.
- [2]陈志澄,庄文明,陈炳辉,等.华南花岗岩风化壳中稀土的存在形态及迁移富集模式[J].中山大学学报(自然科学版),1994(2):106-114.
- [3]周灵洁,张正伟,游富华.黔西上二叠统宣威组下段超常富集稀土元素的沉积环境分析[J].矿物学报,2011,31(S1):328-329.
- [4]杨瑞东,鲍森,廖琳,王伟,等.贵州西部中、上二叠统界线附近风化壳类型及成矿作用[J].矿物学报,2007(1):41-48.
- [5]黄训华.威宁鹿房稀土矿地质特征及成矿作用初步分析[J].贵州地质,1997(4):328-333.
- [6]王伟,杨瑞东,鲍森,等.贵州峨眉山玄武岩区风化壳与成矿关系[J].贵州大学学报(自然科学版),2006,23(4):366-370.
- [7]杨瑞东,王伟,鲍森,王强,等.贵州赫章二叠系玄武岩顶部稀土矿床地球化学特征[J].矿床地质,2006,25(S1):205-208.
- [8]Yang, R., Wang, W., Zhang, X., et al. A new type of rare earth elements deposit in weathering crust of Permian basalt in western Guizhou, NW China[J]. Journal of Rare Earths, 2008, 26(5):753-759.
- [9]郭佩佩,张海,刘军,等.黔西北地区二叠纪玄武岩古风化壳常量元素的地球化学特征[J].中国地质调查,2017,4(1):39-44.
- [10]张海.黔西北地区稀土矿床地质地球化学特征及其成矿机制研究[D].成都:成都理工大学,2014.
- [11]汪云峰.云南丽江地区二叠纪玄武岩的岩石学和地球化学研究[D].北京:中国地质大学(北京),2013.
- [12]曾励训.贵州西部发现离子吸附型稀土矿[J].贵州地质,1989(3):272.
- [13]陈国勇,范玉梅,孟昌忠,等.贵州威宁-赫章二叠系乐平统含铁、铝岩系沉积环境及成矿元素富集特征分析[J].地质与勘探,2017,53(2):237-246.
- [14]陈智,郑禄林,陈军,等.贵州威宁玉龙砷矿稀土富集层的发现及其成矿意义[J].稀土,2017,38(06):117-124.
- [15]王砚耕,王尚彦.峨眉山大火成岩省与玄武岩铜矿——以贵州二叠纪玄武岩分布区为例[J].贵州地质,2003(1):5-10+4.
- [16]肖龙,徐义刚,梅厚钧,等.云南宾川地区峨眉山玄武岩地球化学特征:岩石类型及随时间演化规律[J].地质科学,2003(4):478-494.
- [17]肖宪国,黄智龙,周家喜,等.黔西北铅锌矿床成因研究中的几个问题[J].矿物学报,2011,31(3):419-424.
- [18]李松涛,陈庆刚,夏勇,等.黔西北香炉山铜矿床赋矿主岩矿物岩石学研究[J].岩石矿物学杂志,2018,37(2):259-269.
- [19]李松涛,刘建中,何明友,等.黔西北威宁地区香炉山铜矿床地质地球化学特征及成因[J].地质与勘探,2016,52(5):826-837.
- [20]Meng Y, Gong GH, Wei DT, et al. Comparative microstructure study of high strength alumina and bauxite in sulator Cweamics International, 2014, 40(7):10677-10684.
- [21]Boynton W V. Chapter 3-Cosmochemistry of the Rare Earth Elements: Meteorite Studies[J]. Developments in Geochemistry, 1984, 2(2):63-114.
- [22]毛德明,张启厚,安树仁.贵州西部峨眉山玄武岩及其有关矿产.贵阳:贵州科技出版社,1992,1~187.
- [23]王强,杨瑞东,鲍森.贵州毕节地区煤层中稀土元素在含煤地层划分与对比中应用探讨[J].沉积学报,2008,26(1),21-27.
- [24]赵平,李爱民,刘建中,等.应用ICP-MS研究黔西南地区构造蚀变体稀土元素地球化学特征[J].岩矿测试,2017,36(1):89-96.