

文章编号: 1000-4734(2021)04-0520-11

## 黔西北峨眉山玄武岩顶部 Fe-Al 岩系钪、铌、稀土 分布特征与富集规律

苏之良<sup>1</sup>, 薛洪富<sup>1\*</sup>, 金中国<sup>2</sup>, 曾道国<sup>1</sup>, 叶霖<sup>3</sup>, 向明坤<sup>1</sup>, 杜茵<sup>1</sup>,  
袁民汕<sup>1</sup>, 蔡国盛<sup>1</sup>, 张安<sup>1</sup>, 忙是材<sup>1</sup>, 曾凡祥<sup>1</sup>, 黄智龙<sup>3</sup>

(1.贵州省有色金属和核工业地质勘查局 地质矿产勘查院, 贵州 贵阳 550005; 2.贵州省有色金属和核工业地质勘查局,  
贵州 贵阳 550005; 3.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 550002)

**摘要:** 在黔西北峨眉山玄武岩顶部与上覆宣威组 (P<sub>3x</sub>) /龙潭组 (P<sub>3l</sub>) 不整合接触界面附近, 常分布一套 Fe-Al 岩系, 近年发现其中 Sc、Nb 和 REE 等关键金属富集特征显著, 对这套铁铝岩系中 Sc、Nb、REE 的分布特征、富集规律和赋存形式研究。结果表明: 1) Fe-Al 岩系中富集的 Sc、Nb 和 REE 等关键金属, 多数已达到综合利用标准, 具有较好成矿前景; 2) 宣威组 (P<sub>3x</sub>) Fe-Al 岩系中, Sc、Nb 和 REE 分布均匀、差异较小, Sc 主要富集于下部, Nb 主要富集于上部, REE 主要富集于中下部, 主要赋存岩性分别为含凝灰质铁质粘土岩、豆鲕状铝土质粘土岩和铝质粘土岩; 3) 龙潭组 (P<sub>3l</sub>) Fe-Al 岩系中, Sc 主要分布于中部和南西部, Nb 和 REE 主要分布于北部、南西部, Sc 主要富集于下部, Nb 和 REE 主要富集于上部及上覆煤系地层底部, 主要赋存岩性分别为凝灰质粘土岩、植物屑粘土岩和碳质粘土岩; 4) Sc 和 Nb 主要以类质同象形式呈分散状态赋存于粘土矿物、独居石、金红石等中, REE 以离子吸附态、类质同象和独立矿物等多种赋存; 5) Sc、Nb、REE 富集经历了风化作用初始富集, 后期成岩改造作用再次富集过程, 此外, 还与 Fe-Al 岩系完整性有关。

**关键词:** 关键矿产; Fe-Al 岩系; 富集规律; 黔西北地区

**中图分类号:** P588.22; P594

**文献标识码:** A

**doi:** 10.16461/j.cnki.1000-4734.2021.41.111

**第一作者:** 苏之良, 男, 1965 年出生, 高级工程师, 硕士研究生, 矿产普查与勘探专业, 从事矿产地质勘查研究与管理工。E-mail: 3626351967@qq.com

## Distribution characteristics and enrichment regulations of Sc, Nb, and REE in the Fe-Al rock series on top of the Emeishan basalt in the northwestern Guizhou, China

SU Zhi-liang<sup>1</sup>, XUE Hong-fu<sup>1\*</sup>, JIN Zhong-guo<sup>2</sup>, ZENG Dao-guo<sup>1</sup>, YE Lin<sup>3</sup>, XIANG Ming-kun<sup>1</sup>, DU Lin<sup>1</sup>,  
GUN Min-shan<sup>1</sup>, CAI Guo-sheng<sup>1</sup>, ZHANG An<sup>1</sup>, MANG Shi-cai<sup>1</sup>, ZENG Fan-xiang<sup>1</sup>, HUANG Zhi-long<sup>3</sup>

(1. Academy of Geological and Mineral Exploration, Guizhou Nonferrous Metal and Nuclear Industry Geological Exploration Bureau,  
Guiyang 550005; 2. Guizhou Nonferrous Metal and Nuclear Industry Geological Exploration Bureau, Guiyang 550005; 3. State Key  
Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081)

**Abstract:** Previous researched showed that a set of Fe-Al rock series which were hosted in the unconformity contact between the top of the Emeishan basalt and the overlying Xuanwei Formation (P<sub>3x</sub>)/Longtan Formation (P<sub>3l</sub>) are generally distributed in the northwestern Guizhou. They are characterized with obvious enrichment of the critical metal resources including Sc, Nb, and REE. In this paper, we have carried out the research on the distribution characteristics, enrichment regulations and occurrence forms of Sc, Nb, and REE in this Fe-Al rock series, and have given following conclusions. (1)

**收稿日期:** 2021-03-20

**基金项目:** 贵州省新兴产业矿产资源调查评价项目 (编号: GZMC-ZG20192015-4)

\* 通讯作者, E-mail: gzysxf@163.com

Most of the key metals such as Sc, Nb and REE enriched in the Fe-Al rock series have reached the comprehensive utilization requirement with good prospecting potetial; (2) In the Fe-Al rock series of the Xuanwei Formation ( $P_{3x}$ ), Sc, Nb, and REE are evenly distributed with small differences. Sc is mainly concentrated in the lower part, Nb is mainly concentrated in the upper part, and REE is mainly concentrated in the middle and lower parts. The Sc, Nb, and REE are mainly hosted in tuffaceous ferrous claystone, oolitic bauxite-bearing claystone, and aluminous claystone; (3) In the Fe-Al rock series of the Longtan Formation ( $P_{3l}$ ), Sc is mainly distributed in the middle and southwest parts, Nb and REE are mainly distributed in the north and southwest parts, Sc is mainly concentrated in the lower part, and Nb and REE are mainly concentrated in the upper part of the Fe-Al rock series and the bottom of the overlying coal-bearing strata. Sc, Nb, and REE are mainly hosted in tuffaceous claystone, plant clastic claystone, and carbonaceous claystone; (4) Sc and Nb are mainly presented in the form of isomorphism in clay minerals, monazite, and rutile, while REE are presented in various forms such as ion adsorption, isomorphism, and independent minerals; (5) The enrichment of Sc, Nb, and REE has experienced the initial enrichment by weathering, and the re-enrichment by diagenetic reformation in the late period. In addition, the enrichment of Sc, Nb, and REE is closely related to the integrity of the Fe-Al rock series.

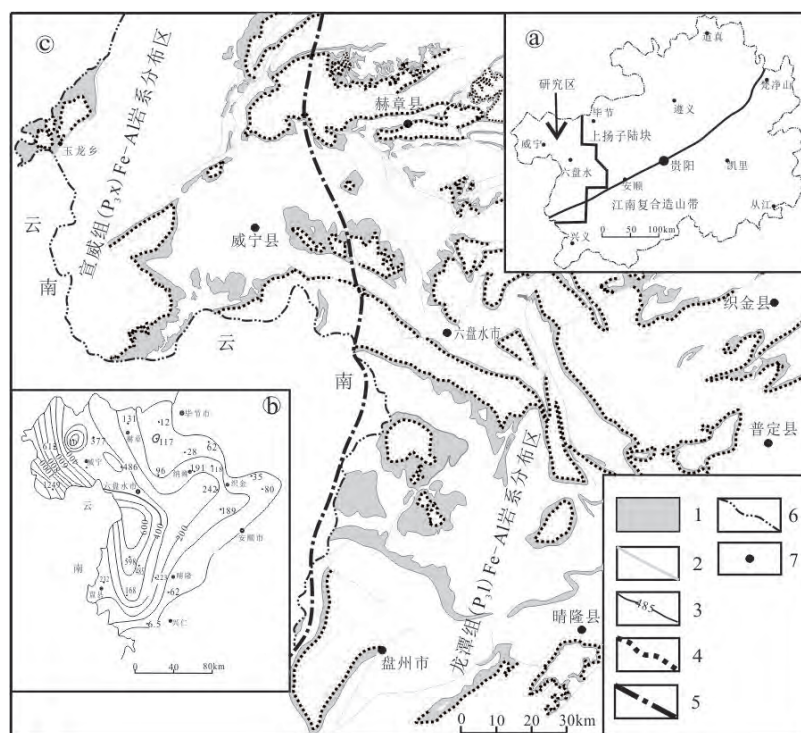
**Keywords:** Critical minerals; Fe-Al rock series; enrichment regulation; northwestern Guizhou

关键矿产是“关键时刻发挥关键作用的、关键时刻买不来的、关键场合无法替代的”矿产资源<sup>[1]</sup>, 对国家的发展、稳定和提升国际竞争力具有重要战略意义。铈 (Sc)、铌 (Nb) 和稀土 (REE) 属于我国关键矿产资源, 是众多高新技术产业的重要原料, 一些研究表明, 铝土矿可能是此类关键金属的潜在资源类型之一<sup>[2-6]</sup>。值得注意的是, 在黔西北峨眉山玄武岩顶部与上覆宣威组 ( $P_{3x}$ ) /龙潭组 ( $P_{3l}$ ) 不整合接触界面附近, 常分布

一套 Fe-Al 岩系, 其中 Sc、Nb、REE 等关键金属富集特征显著。仅有的少量研究表明<sup>[7-15]</sup>, 这些元素的富集可能与峨眉山玄武岩风化作用有关, 但其分布规律和赋存形式等依然不清楚, 该类型资源是否具有经济价值和找矿前景是值得探索的科学问题。笔者系统总结了这套 Fe-Al 岩系岩性组合特征, 研究 Sc、Nb 和 REE 在其中分布特征、富集规律和赋存形式, 探讨其成矿和综合利用潜力, 以期对贵州及毗邻地区这类关键矿产勘查与综合利用提供地质地球化学依据。

### 1 地质概况及岩性组合特征

黔西北地区主体位于上扬子陆块 (图 1a), 经历了挤压-陆内裂隙-挤压造山演化<sup>[16-21]</sup>, 复杂的构造演化, 造



a-研究区大地构造位置; b-贵州峨眉山玄武岩分布及厚度变化; c-研究区  
1-峨眉山玄武岩; 2-断裂; 3-峨眉山玄武岩等厚线 (m); 4-Fe-Al 岩系露头; 5-宣威组 ( $P_{3x}$ )  
与龙潭组 ( $P_{3l}$ ) Fe-Al 岩系分界线; 6-省界; 7-城镇

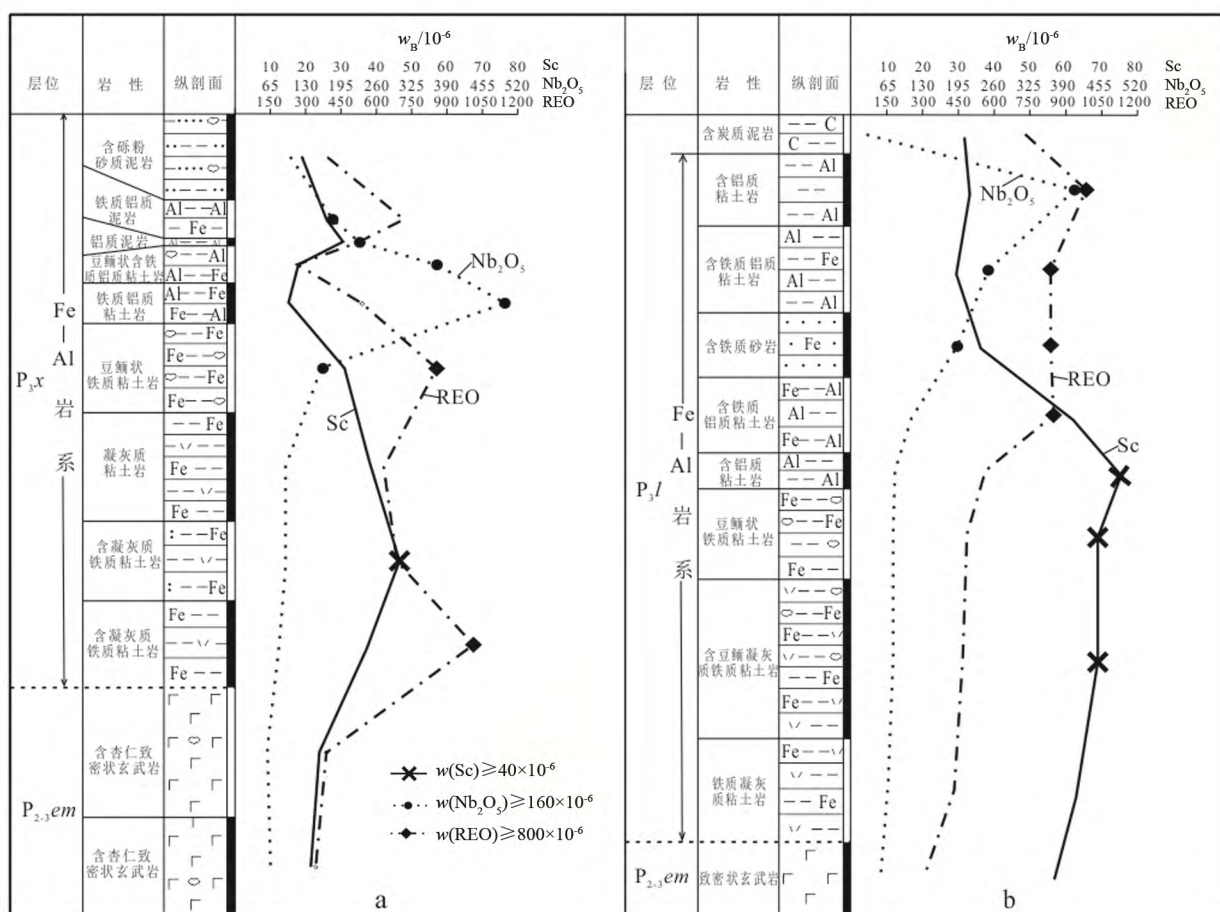
图 1 峨眉山玄武岩与 Fe-Al 岩系分布图

Fig. 1. Distribution map for the Emeishan basalt and the Fe-Al rock series in the northwestern Guizhou, China.

成研究区具有地壳结构不均一、物质组成差异大、厚度变化大、沉积建造多样等特点。其中，晚二叠世强烈的陆内裂隙作用<sup>[17,19]</sup>，造成峨眉山玄武岩强烈喷溢，在贵州境内形成呈西厚东薄，分布面积约 30000 km<sup>2</sup> 的峨眉山玄武岩（图 1b）。晚二叠世末，研究区由裂陷向挤压阶段过渡，裂陷逐渐萎缩和消亡，进入挤压背景<sup>[18,21]</sup>，随着地壳不断抬升，暴露的峨眉山玄武岩遭受长期风化<sup>[12,14]</sup>，形成丰富的峨眉山玄武岩风化产物。此外，在频繁的海侵和海退影响下<sup>[15]</sup>，这些风化物不断沉积和改造，形成富含铁和铝的峨眉山玄武岩风化壳，即 Fe-Al 岩系（图 1c），为 Sc、Nb、REE 等提供了有利富集场所<sup>[14,15]</sup>。峨眉山玄武岩组（P<sub>2,3em</sub>）在区内广泛出露，其顶部与上覆宣威组（P<sub>3x</sub>）或龙潭组（P<sub>3l</sub>）不整合接触界面附近是 Fe-Al 岩系主要赋存位置，根据峨眉山玄武岩组（P<sub>2,3em</sub>）上覆地层的不同，可划分为宣威组 Fe-Al 岩系和龙潭组 Fe-Al 岩系，前者分布于研究区西北部及西南部，后者分布于研究区北东部、东部及南部（图 1c）。

### 1.1 宣威组（P<sub>3x</sub>）Fe-Al 岩系

剖面测量结果（图 2a）表明，该类 Fe-Al 岩系延伸稳定、易于辨别，岩性组合简单，下部为铁质段、上部主要为铝质段，岩性由底部向顶部依次为：含铁质凝灰质粘土岩→含凝灰质铁质粘土岩、铁质粘土岩、豆鲕状铁质粘土岩、含铝质铁质粘土岩→含铁质铝质粘土岩、铝质粘土岩、豆鲕状铝质粘土岩→砾岩或含砾粉砂质粘土岩（图 3），厚 3~15 m，最厚者可达 22 m。



a. 宣威组 (P<sub>3x</sub>) Fe-Al 岩系; b. 龙潭组 (P<sub>3l</sub>) Fe-Al 岩系

图 2 Fe-Al 岩系特征与 Sc、Nb、REE 含量变化图

Fig. 2. Lithological columns with the variations of Sc, Nb and REE contents in the Fe-Al rock series from the Xuanwei Formation (P<sub>3x</sub>) (a) and the Longtan Formation (P<sub>3l</sub>) (b).



### 1.2 龙潭组 (P<sub>3</sub>l) Fe-Al 岩系

野外剖面测量显示 (图 2b), 该类 Fe-Al 岩系岩性组合变化大, 整体上, 下部主要为粘土化凝灰岩与铁质、凝灰质粘土岩段, 而上部为含铝质泥岩夹碳质泥岩段。在不同区域, 铝质段是不稳定的, 一些地区缺失该岩性段。总体而言, Fe-Al 岩系岩性由底部向顶部依次为: 粘土化凝灰岩→凝灰质粘土岩→凝灰质铁质粘土岩、铁质粘土岩、豆鲕状铁质粘土岩, 局部夹碳质泥岩、铁质粉砂质泥岩→含铁质铝质粘土岩、铝质粘土岩)→植物屑粘土岩或碳质泥岩或豆鲕状粘土岩。需要说明的是, 当铝质段缺失时, 原铝质段为铁质岩屑砂岩、铁质粉砂质粘土岩、铁质碳质粘土岩、粘土岩、粉砂质泥岩、粉砂岩中一种或多种岩性组合 (图 4)。该类岩系厚度在不同区域变化大, 厚 0.5~20 m, 厚者达 97 m。

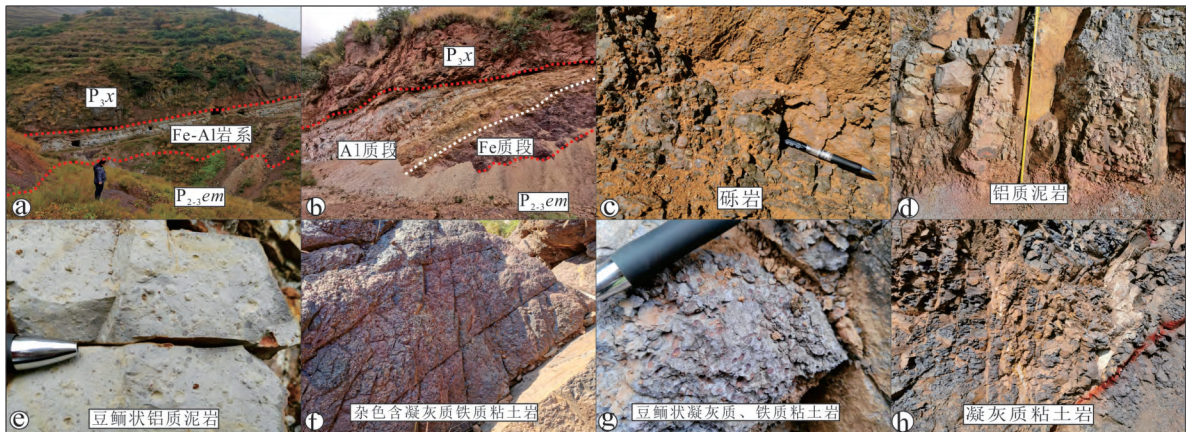


图 3 宣威组 (P<sub>3x</sub>) Fe-Al 岩系露头与典型岩石特征

Fig. 3. Photos for field outcrops and typical rocks in the Fe-Al rock series from the Xuanwei Formation (P<sub>3x</sub>).

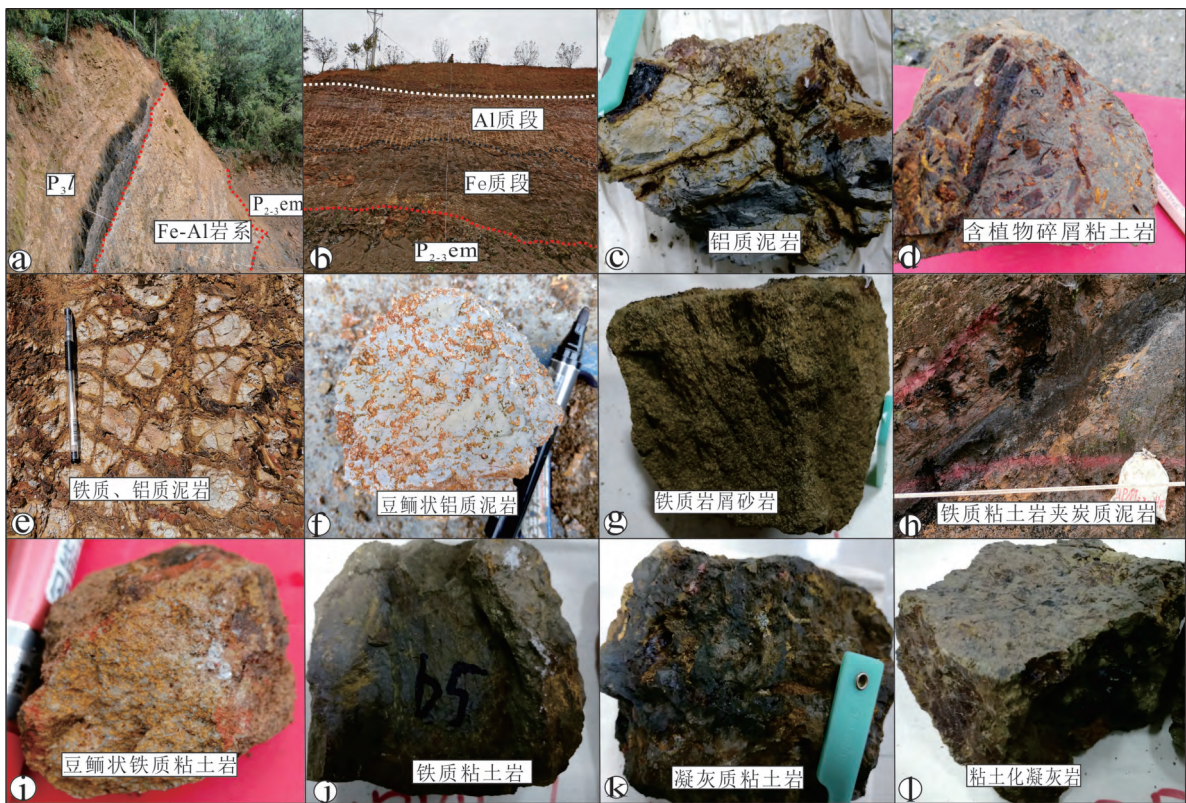


图 4 龙潭组 (P<sub>3</sub>l) Fe-Al 岩系野外露头与典型岩石特征

Fig. 4. Photos for field outcrops and typical rocks in the Fe-Al rock series from the Longtan Formation (P<sub>3</sub>l).

## 2 样品采集及分析方法

对 115 个地表山地工程 Fe-Al 岩系进行系统采样及测试。在新鲜 Fe-Al 岩系中, 根据不同岩性特征及不同结构构造类型分别取样, 共采集样品 734 件, 分析测试在中国有色桂林矿产地质研究院矿产地质测试中心完成(测试仪器 Thermo iCAP Q 电感耦合等离子体质谱仪), 测试结果经内部、外部检查符合相关质量规范要求, 分析测试结果统计见表 1、表 2。此外, 扫描电镜分析在中国科学院地球化学研究所完成, 仪器型号为 CJSM-7800F, 工作电压为 25 kV, 电流 10 nA, 分析束斑直径 1  $\mu\text{m}$ ; 能谱分析仪器为美国 EDAX 公司的 TEAM Apex XL 分析仪, 分析的谱线选择以及背景值的扣除均由仪器自带程序完成, 分析过程中对某些错误谱峰进行人工修正, 能谱图中所出现的 C 峰为光薄片喷碳所致。

## 3 Sc、Nb 和 REE 分布特征与富集规律

总体上, 宣威组和龙潭组 Fe-Al 岩系均富集 Sc、Nb 和 REE (表 1), 但前者相对富集程度相对更高。其中, 宣威组 Fe-Al 岩系内  $w(\text{Sc})$ 、 $w(\text{Nb}_2\text{O}_5)$ 、 $w(\text{REO})$  平均分别为  $34.8 \times 10^{-6}$  ( $n=204$ )、 $183 \times 10^{-6}$  ( $n=204$ )、 $920 \times 10^{-6}$  ( $n=204$ ), 而龙潭组 Fe-Al 岩系内 Sc、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、REO 平均含量分别为  $32.1 \times 10^{-6}$  ( $n=530$ )、 $136 \times 10^{-6}$  ( $n=530$ )、 $660 \times 10^{-6}$  ( $n=530$ )。此外, 两类 Fe-Al 岩系中  $w(\text{LREE})$  分别在  $135 \times 10^{-6} \sim 9817 \times 10^{-6}$  (平均  $767 \times 10^{-6}$ ,  $n=133$ ) 和  $132 \times 10^{-6} \sim 2017 \times 10^{-6}$  (平均  $592 \times 10^{-6}$ ,  $n=278$ ) 之间, 而其中  $w(\text{HREE})$  分别在  $16 \times 10^{-6} \sim 583 \times 10^{-6}$  (平均  $81 \times 10^{-6}$ ,  $n=133$ ) 和  $11 \times 10^{-6} \sim 365 \times 10^{-6}$  (平均  $67 \times 10^{-6}$ ,  $n=278$ ) 之间, 两种类型岩系的 LREE/HREE 比值分别为 1.73~22.12 和 1.18~28.36, 表明该类型岩石中稀土特征均属于轻稀土富集型。

表 1 黔西北地区 Fe-Al 岩系 Sc、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  和 REO 含量统计与富集程度对比

Table 1. Statistics and comparison of enrichment coefficients of Sc,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  and REO contents for samples from the Fe-Al rock series in the northwestern Guizhou, China

Fe-Al 岩系	元素	样品数	$w_B/10^{-6}$	地壳丰度 <sup>①</sup> / $10^{-6}$	富集系数	综合利用指标/ $10^{-6}$	达到综合利用指标样品数占比/%
宣威组 ( $P_{3x}$ )	Sc	204	5~64.2 (平均 34.8)	18	0.28~3.57	20~50 <sup>②</sup>	90.69
	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	204	44~760 (平均 183)	19	2.32~40.00	80 <sup>③</sup>	83.82
	REO	204	130~13780 (平均 920)	165.35	0.79~83.33	500 <sup>③</sup>	66.67
	LREE	133	135~9817 (平均 767)				
	HREE	133	16~583 (平均 81)				
	LREE/HREE	133	1.73~22.12				
龙潭组 ( $P_{3l}$ )	Sc	530	4~86.6 (平均 32.1)	18	0.23~4.81	20-50	83.21
	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	530	28~669 (平均 136)	19	0.12~35.21	80	81.51
	REO	530	110~4000 (平均 660)	165.35	0.67~24.19	500	61.89
	LREE	278	132~2017 (平均 592)				
	HREE	278	11~365 (平均 67)				
	LREE/HREE	278	1.18~28.36				

注: ①地壳丰度据文献[22]; ②Sc 综合利用指标据文献[23]; ③ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、REO 边界品位据文献[24], 其中  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  参照风化壳型(褐钨铋矿或钨铁矿)评价指标(边界品位  $80 \times 10^{-6} \sim 100 \times 10^{-6}$ , 本次取  $80 \times 10^{-6}$ ), REO 参照离子吸附型稀土矿之轻稀土工业指标(轻稀土 REO 边界品位:  $500 \times 10^{-6} \sim 1000 \times 10^{-6}$ , 本次取  $500 \times 10^{-6}$ )。

### 3.1 分布特征

分析数据统计结果可以看出: 1) 宣威组( $P_{3x}$ ) Fe-Al 岩系  $w(\text{Sc})$  略具正态分布, 主要集中在  $20 \times 10^{-6} \sim 40 \times 10^{-6}$  之间, 样品占比 71%,  $w(\text{Sc}) \geq 40 \times 10^{-6}$  样品占比 22% (图 5a); 龙潭组( $P_{3l}$ ) Fe-Al 岩系  $w(\text{Sc})$  呈正态分布, 主要集中在  $20 \times 10^{-6} \sim 40 \times 10^{-6}$  之间, 样品占比 58%,  $w(\text{Sc}) \geq 40 \times 10^{-6}$  样品占比 15% (图 5b);



2) 宣威组 ( $P_{3x}$ ) Fe-Al 岩系  $w(Nb_2O_5)$  变化范围大, 主要集中在  $80 \times 10^{-6} \sim 100 \times 10^{-6}$  之间, 样品占比 27.9%,  $w(Nb_2O_5) \geq 160 \times 10^{-6}$  样品占比 23.4% (图 5a); 龙潭组 ( $P_{3l}$ ) Fe-Al 岩系  $w(Nb_2O_5)$  变化范围较大、较分散, 主要集中在  $60 \times 10^{-6} \sim 80 \times 10^{-6}$  之间, 样品占比 17.6%,  $w(Nb_2O_5) \geq 160 \times 10^{-6}$  样品占比 23.0% (图 5b); 3) 宣威组 ( $P_{3x}$ ) Fe-Al 岩系  $w(REE)$  变化范围大、较分散, 以  $300 \times 10^{-6} \sim 500 \times 10^{-6}$  含量段为主, 样品占比 49.3%,  $w(REE) \geq 800 \times 10^{-6}$  样品占比 21.7% (图 5a); 龙潭组 ( $P_{3l}$ ) Fe-Al 岩系略具正态分布, 以  $300 \times 10^{-6} \sim 500 \times 10^{-6}$  为主, 样品占比 35.9%,  $w(REE) \geq 800 \times 10^{-6}$  样品占比 21.2% (图 5b)。

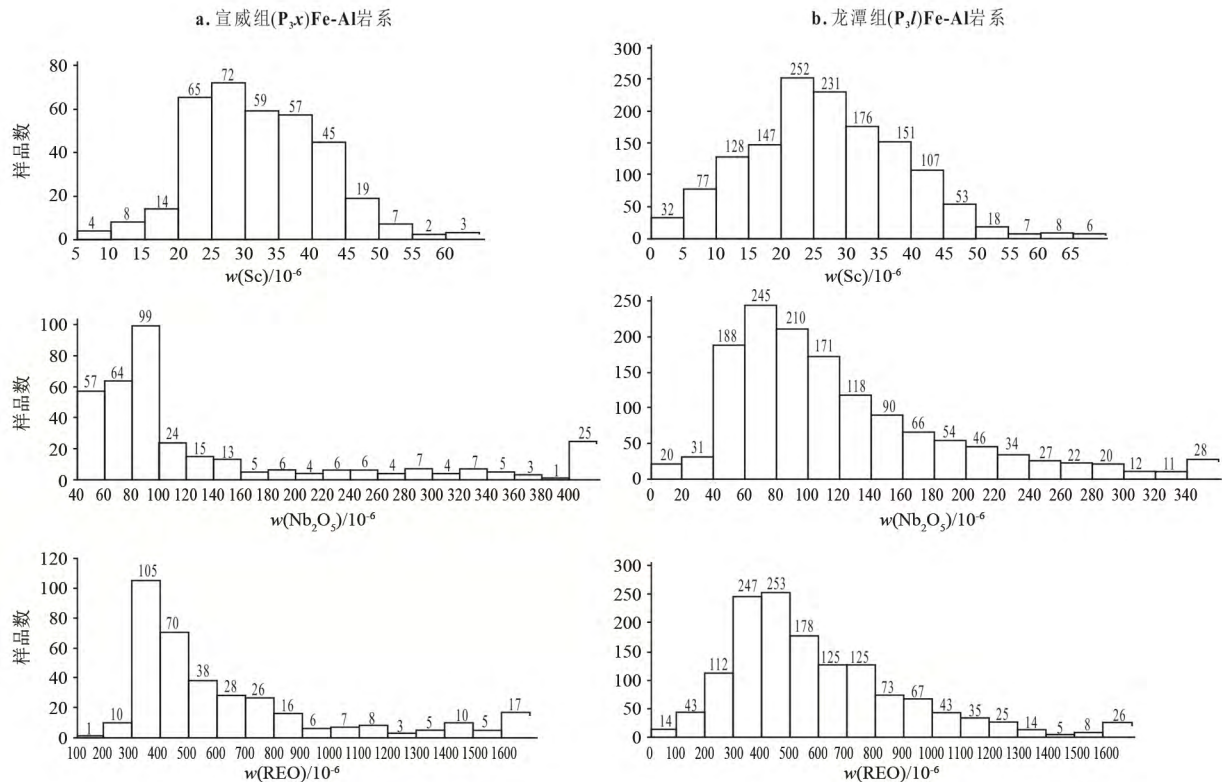


图 5 宣威组 ( $P_{3x}$ ) 与龙潭组 ( $P_{3l}$ ) Fe-Al 岩系内 Sc、 $Nb_2O_5$  和 REE 含量分布特征

Fig. 5. The distribution characteristics of Sc,  $Nb_2O_5$  and REE contents in the Fe-Al rock series from the Xuanwei Formation ( $P_{3x}$ ) and Longtan Formation ( $P_{3l}$ ) in the northwestern Guizhou, China.

### 3.2 Sc、Nb、REE 平面分布特征

研究区 Sc、Nb 和 REE 在平面上分布 (图 6) 基本一致, 主要分布于研究区西北部与西南部。其中宣威组 ( $P_{3x}$ ) Fe-Al 岩系中 Sc、Nb 和 REE 分布相对均匀, 差异不明显, 而龙潭组 ( $P_{3l}$ ) Fe-Al 岩系中, Sc 主要分布于中部和西南部, Nb 和 REE 主要分布于北部和西南部。两种 Fe-Al 岩系相对比, 前者明显富集 Nb 和 REE。

### 3.3 富集规律

宣威组 ( $P_{3x}$ ) Fe-Al 岩系统计结果 (表 2) 表明, 不同岩性中 Sc 含量范围基本接近, 在含凝灰质铁质粘土岩中含量相对最高,  $w(Sc)$  变化范围在  $31.8 \times 10^{-6} \sim 51.6 \times 10^{-6}$  之间, 平均含量  $42.7 \times 10^{-6}$  ( $n=20$ ); 在铝质粘土岩中含量相对最低 ( $w(Sc)$ :  $5.0 \times 10^{-6} \sim 60.0 \times 10^{-6}$ , 平均  $28.3 \times 10^{-6}$ ,  $n=42$ ), 变化大。Nb 在不同岩性中含量变化范围较大, 其中豆鲕状铝土质粘土岩中 Nb 含量相对最高,  $w(Nb_2O_5)$  变化范围在  $91.7 \times 10^{-6} \sim 737 \times 10^{-6}$  之间, 平均  $398 \times 10^{-6}$  ( $n=13$ ); 其次为铝质粘土岩 ( $w(Nb_2O_5)$ :  $84.6 \times 10^{-6} \sim 760 \times 10^{-6}$ , 平均  $340 \times 10^{-6}$ ,  $n=42$ ); 在含凝灰质铁质粘土岩中 Nb 含量相对最低 ( $w(Nb_2O_5)$ :  $56.3 \times 10^{-6} \sim 97.4 \times 10^{-6}$ ,

平均  $86.4 \times 10^{-6}$ ）。REE 不同岩性内含量分布范围非常宽，可以相差 1~2 个数量级，但  $w(\text{REO})$  多大于  $200 \times 10^{-6}$ 。其中铝质粘土岩中 REE 含量相对最高， $w(\text{REO})$  变化范围在  $220 \times 10^{-6} \sim 13780 \times 10^{-6}$  之间，平均  $1420 \times 10^{-6}$  ( $n=42$ )，而在（含铁质）凝灰质粘土岩中含量相对最低 ( $w(\text{REO})$ ):  $300 \times 10^{-6} \sim 1450 \times 10^{-6}$ ，平均  $560 \times 10^{-6}$ ， $n=18$ )。

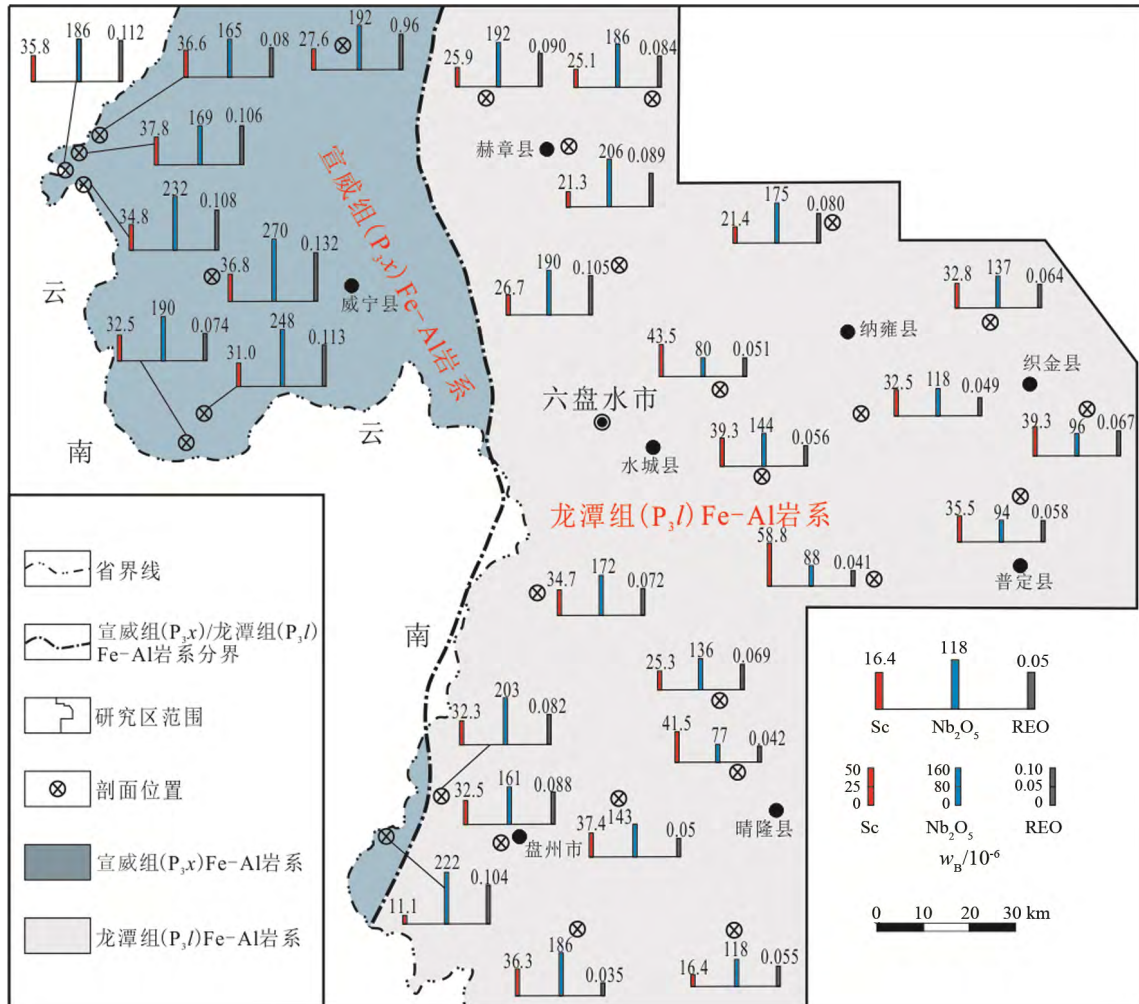


图 6 Fe-Al 岩系中 Sc、Nb、REE 含量平面分布特征

Fig. 6. Distribution features of the Sc, Nb and REE in the Fe-Al rocks series in the northwestern Guizhou, China.

龙潭组 ( $P_{3l}$ ) Fe-Al 岩系的统计结果 (表 2) 可以看出, Sc 在不同岩性中变化范围较为相似。其中凝灰质粘土岩中相对最高,  $w(\text{Sc})$  变化范围在  $13.4 \times 10^{-6} \sim 64.8 \times 10^{-6}$  之间, 平均  $41.3 \times 10^{-6}$  ( $n=61$ ); 而在铁质碳质粘土岩中相对最低 ( $w(\text{Sc})$ ):  $7.6 \times 10^{-6} \sim 21.2 \times 10^{-6}$ , 平均  $14.60 \times 10^{-6}$ ,  $n=10$ )。Nb 在不同岩性中变化范围相对较大, 其中植物屑粘土岩中相对最高,  $w(\text{Nb}_2\text{O}_5)$  变化范围在  $137 \times 10^{-6} \sim 354 \times 10^{-6}$  之间, 平均为  $221 \times 10^{-6}$  ( $n=11$ ); 而粘土化凝灰岩中 Nb 相对最低 ( $w(\text{Nb}_2\text{O}_5)$ ):  $50.6 \times 10^{-6} \sim 161 \times 10^{-6}$ , 平均  $102 \times 10^{-6}$ ,  $n=77$ )。此外, REE 在碳质粘土岩中最高 ( $w(\text{REO})$ ):  $390 \times 10^{-6} \sim 6040 \times 10^{-6}$ , 平均  $980 \times 10^{-6}$ ,  $n=30$ ), 而在凝灰质铁质粘土岩中相对最低 ( $w(\text{REO})$ ):  $120 \times 10^{-6} \sim 1100 \times 10^{-6}$ , REO 平均含量  $490 \times 10^{-6}$ ,  $n=35$ )。

上述分析表明, 研究区 Fe-Al 岩系内 Sc、Nb、REE 富集具有明显的空间分带性, 具体表现为: 宣威组 ( $P_{3x}$ ) Fe-Al 岩系中 (图 2a), Sc 主要富集于下部, Nb 主要富集于上部, REE 主要富集于中下部; 而在龙潭组 ( $P_{3l}$ ) Fe-Al 岩系 (图 2b) 中, Sc 主要富集于下部, Nb 和 REE 富集规律相似, 主要富集于 Fe-Al 岩系上部及上覆煤系地层底部。

表 2 宣威组 (P<sub>3x</sub>) 和龙潭组 (P<sub>3l</sub>) Fe-Al 岩系各岩性 Sc、Nb、REE 富集特征

Table 2. The enrichment characteristics of Sc, Nb, and REE in different rocks from the Fe-Al rock series of the Xuanwei Formation (P<sub>3x</sub>) and Longtan Formation (P<sub>3l</sub>) in the northwestern Guizhou, China

Fe-Al 岩系	岩石名称	样品数	分析结果统计 (w <sub>B</sub> /10 <sup>-6</sup> )		
			Sc	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	REO
宣威组 (P <sub>3x</sub> )	(含铁质)凝灰质粘土岩	18	24.0~51.9(平均 40.5)	44.4~318 (平均 108)	300~1450 (平均 560)
	含凝灰质铁质粘土岩	20	31.8~51.6(平均 42.7)	56.3~97.4 (平均 86.4)	310~1580 (平均 750)
	铁质粘土岩	55	6.3~64.2(平均 36.4)	44.7~505 (平均 139)	130~1980 (平均 950)
	豆鲕状铁质粘土岩	35	21.3~51.3(平均 38.3)	45.0~419 (平均 121)	340~1560 (平均 730)
	铝质粘土岩	42	5.00~60.0(平均 28.3)	84.6~760 (平均 340)	220~13780 (平均 1420)
	豆鲕状铝质粘土岩	13	18.2~49.3(平均 29.4)	91.7~737 (平均 398)	230~3300 (平均 840)
	砾岩或含砾粉砂质泥岩	21	11.3~41.0(平均 29.2)	81.8~505 (平均 171)	330~3060 (平均 870)
龙潭组 (P <sub>3l</sub> )	粘土化凝灰岩	77	11.5~66.3(平均 36.7)	50.6~161 (平均 102)	210~3160 (平均 720)
	凝灰质粘土岩	61	13.4~64.8(平均 41.3)	51.8~387 (平均 104)	170~1980 (平均 570)
	凝灰质铁质粘土岩	35	16.9~59.7(平均 35.9)	54.0~421 (平均 144)	120~1100 (平均 490)
	铁质粘土岩	112	4.08~74.4(平均 31.2)	39.5~603 (平均 140)	140~4000 (平均 700)
	豆鲕状铁质粘土岩	27	15.6~43.5(平均 31.8)	58.8~335 (平均 117)	370~1950 (平均 700)
	含铁质铝质粘土岩	12	19.3~40.1(平均 25.9)	95.2~264 (平均 161)	270~1310 (平均 650)
	铝土质粘土岩	63	4.05~58.4(平均 23.1)	73.2~669 (平均 215)	110~2400 (平均 730)
	植物屑粘土岩	11	18.7~47.9(平均 30.2)	137~354 (平均 221)	150~1370 (平均 670)
	碳质粘土岩	30	4.7~35.9(平均 21.3)	28.2~418 (平均 193)	390~6040 (平均 980)
	豆鲕状粘土岩	10	13.1~43.9(平均 26.6)	83.7~380 (平均 157)	240~1310 (平均 510)
龙潭组 (P <sub>3l</sub> ) (铝质段缺失)	铁质岩屑砂岩	13	11.1~50.4(平均 30.6)	40.0~428 (平均 112)	240~1330 (平均 590)
	铁质粉砂质粘土岩	17	16.6~37.0(平均 25.2)	84.9~302 (平均 141)	200~1180 (平均 720)
	铁质碳质粘土岩	10	7.6~21.2(平均 14.6)	113~339 (平均 196)	520~1460 (平均 890)
	碳质粉砂质粘土岩	15	7.5~29.7(平均 17.3)	97.4~326 (平均 207)	470~1310 (平均 890)
	粘土岩	34	5.9~86.6(平均 33.1)	75.2~300 (平均 145)	120~2180 (平均 580)
	粉砂质粘土岩	19	4.7~49.6(平均 25.2)	65.0~329 (平均 143)	390~1290 (平均 720)
	粉砂岩	29	4.3~43.8(平均 25.9)	42.2~505 (平均 115)	260~1700 (平均 690)

## 4 讨论

### 4.1 Sc、Nb、REE 富集程度及资源前景

该类型资源中 Sc、Nb 和 REE 目前国内外并无利用标准, 故本文参考相关风化矿产中伴生元素综合利用标准来探讨其资源利用潜力。其中, Sc 参照国外工业回收指标  $20 \times 10^{-6} \sim 50 \times 10^{-6}$ ; Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 参照《矿产资源工业手册》(2014 年)<sup>[24]</sup> 风化壳型 (褐钨铌矿或铌铁矿) 评价指标 (边界品位  $80 \times 10^{-6} \sim 100 \times 10^{-6}$ , 工业品位  $160 \times 10^{-6} \sim 200 \times 10^{-6}$ ); 而 REO 参照风化壳离子吸附型 (轻稀土) 指标 (轻稀土边界品位  $500 \times 10^{-6} \sim 1000 \times 10^{-6}$ , 工业品位  $800 \times 10^{-6} \sim 1500 \times 10^{-6}$ )。研究 (表 1) 表明: (1) 宣威组 (P<sub>3x</sub>) Fe-Al 岩系中 Sc、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 REO 的富集系数分别在 0.28~3.57、2.32~40.00 和 0.79~83.33 之间, 达到综合利用标准的样品比例分别为 90.69%、83.82% 和 66.67%; (2) 龙潭组 (P<sub>3l</sub>) Fe-Al 岩系中 Sc、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 REO 的富集系数分别在 0.23~4.81、0.12~35.21 和 0.67~24.19 之间, 达到综合利用标准的样品比例分别为 83.21%、81.51% 和 61.89%。可见, 黔西北地区宣威组 (P<sub>3x</sub>) 与龙潭组 (P<sub>3l</sub>) Fe-Al 岩系中 Sc、Nb 和 REE 多数已达到伴生利用标准, 显示出较大的找矿潜力。以某一富集区 Nb 为例, 其富集区由 3 个向斜组成, Nb 富集段 w(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 平均分别为  $322 \times 10^{-6}$ 、 $371 \times 10^{-6}$  和  $331 \times 10^{-6}$ , 平均真厚度分别为 7.82m、6.00m 和 4.57m, 沿倾向预测 100m 以浅 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 氧化物量可达到大型以上 (约 37000 吨)。

### 4.2 Sc、Nb、REE 赋存形式

为了解 Sc、Nb、REE 在 Fe-Al 岩系内赋存状态, 选择部分 Sc、Nb、REE 含量较高的典型岩石 (豆鲕状) 铁质粘土岩、凝灰质粘土岩和铝质粘土岩等样品进行扫描电镜和能谱分析。结果表明, Sc 和 Nb



在这些测试样品中尚未发现独立矿物，且未见明显富集区域，暗示这类岩石中 Sc 和 Nb 主要呈类质同象形式赋存于粘土矿物或副矿物中。值得注意的是，本研究发现，金红石中明显富集稀土元素 La、Ce、Pr、Tb、Dy 和 Er（图 7），且分布均匀，表明该类岩石中稀土元素可能以类质同象方式赋存于金红石等副矿物中。有研究者认为，宣威组（ $P_{3x}$ ）Fe-Al 岩系内 Sc 和 Nb 可能呈分散状态赋存于独居石和金红石等中<sup>[15]</sup>，而稀土元素则以离子吸附态、类质同象等多种形式赋存，不排除具独立稀土矿物存在的可能<sup>[15,25-26]</sup>。

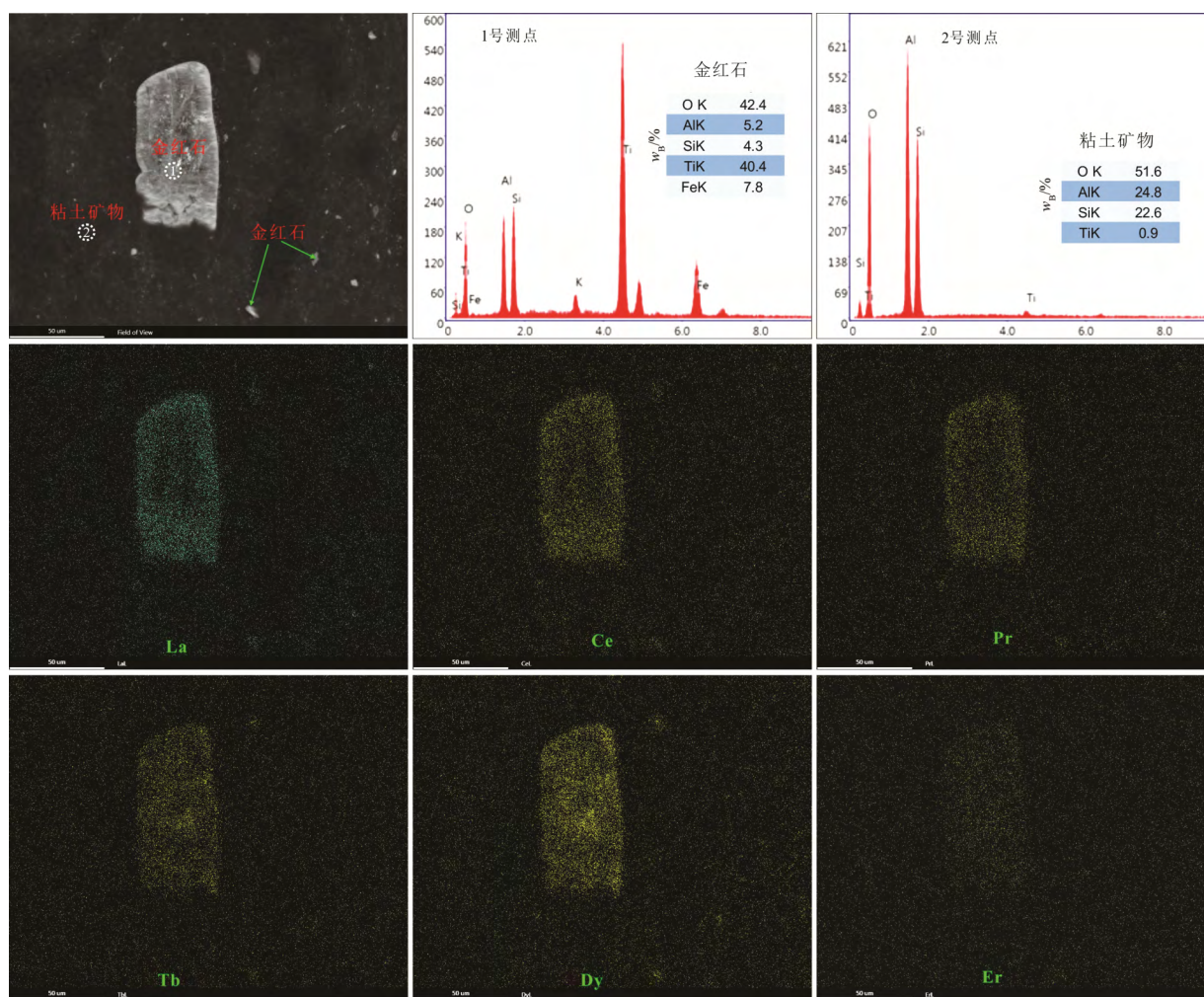


图 7 Fe-Al 岩系典型岩石扫描电镜-能谱图

Fig. 7. SEM images with energy spectra for typical rocks from the Fe-Al rock series in the northwestern Guizhou, China.

事实上， $\text{Sc}^{3+}$  (0.073 nm) 与  $\text{Fe}^{2+}$  (0.074 nm)、 $\text{Fe}^{3+}$  (0.064 nm)、 $\text{Ti}^{4+}$  (0.068 nm)、 $\text{Nb}^{5+}$  (0.066 nm) 与  $\text{Fe}^{3+}$  (0.064 nm)、 $\text{Ti}^{4+}$  (0.068 nm)、 $\text{Al}^{3+}$  (0.051 nm) 和  $\text{REE}^{3+}$  ( $\text{La}^{3+}$  为 0.102 nm →  $\text{Lu}^{3+}$  为 0.085 nm,  $\text{Y}^{3+}$  为 0.089 nm) 与  $\text{Fe}^{3+}$  (0.064 nm)、 $\text{Fe}^{2+}$  (0.074 nm)、 $\text{Ti}^{4+}$  (0.068 nm)、 $\text{Zr}^{4+}$  (0.086 nm) 等离子半径相近，且具相似的地球化学性质，常以等价或异价类质同象形式存在<sup>[27]</sup>。峨眉山玄武岩在风化淋滤过程中形成的大量粘土矿物，可以吸附部分游离态  $\text{Sc}^{3+}$ 、 $\text{Nb}^{5+}$ 、 $\text{REE}^{3+}$ ，而溶解的  $\text{Sc}^{3+}$ 、 $\text{Nb}^{5+}$ 、 $\text{REE}^{3+}$  则可能被  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  形成的氢氧化物携带，而以胶体络合物的形式赋存。然而，已有的 REE 浸出实验表明，该区 Fe-Al 岩系中吸附态 REE 占比不高，如哲觉和海外、香炉山、大寨和炉山地区 Fe-Al 岩系中 REE 浸出率分别在 7.64%~14.25%<sup>[25]</sup>、10.47%~24%<sup>[26]</sup>、31.1%~41%<sup>[15]</sup> 之间，暗示其中 REE 存在其他赋存形式。此外，值得一提的是，一些研究表明，当改变盐酸浓度 (2%→31%)，随着盐酸浓度的增加，REE 浸出率增加 (可达 64.86%~86.29%)，暗示 REE 富集可能与 pH 值有关，经“预焙烧处理-选择性

酸浸”工艺, REE 浸出率最高为 90.87%。采用稀土提取-沉钛-富集铌(钽)过程, 用 10% 盐酸优先浸出 REE, 浸出率 73.83%, 而对浸渣采用硫酸焙烧法水浸, 可浸出 79% 左右的铌(钽)<sup>[15]</sup>。综上所述, 结合前人成果, 本研究认为 Fe-Al 岩系内 Nb 可能主要以分散状态赋存于粘土矿物、独居石、金红石等中, 不排除存在其他赋存形式, 但目前没有足够的证据表明离子态是其主要赋存形式, 其中稀土可能以离子吸附态、类质同象等多种形式并存, 不排除独立稀土矿物的存在。采用传统的浸出方式, 稀土浸出率较低, 且不同区域位置稀土浸出率存在差异, 而通过改进浸出方式, 稀土、铌浸出率明显增加(稀土浸出率最高可达 90.87%, 铌可达 79%), 指示具有较大的开发利用前景。但关于 Fe-Al 岩系中 Sc、Nb 和 REE 具体赋存状态与各类型占比及浸出指标等有待更进一步深入探讨, 这对于该类型资源中关键金属的综合利用至关重要。

### 4.3 富集机制

#### 4.3.1 风化作用初期形成 Sc、Nb 和 REE 初始富集

晚二叠世末, 研究区进入挤压隆升阶段<sup>[21]</sup>, 随着地壳不断抬升, 峨眉山玄武岩暴露地表, 炎热、雨量充足的古气候条件<sup>[28-31]</sup>, 有利于暴露地表的峨眉山玄武岩发生风化-剥蚀-去顶作用<sup>[32]</sup>, 形成丰富的峨眉山玄武岩风化产物。其中峨眉山玄武岩内高场强元素 Sc、Nb、REE 等, 在风化残积物中形成初始富集。如阳新世—乐平世末玄武岩和辉绿岩中 REE 平均约为  $232 \times 10^{-6}$ , 其风化壳中 REE 平均约  $675 \times 10^{-6}$ , 明显高于未风化玄武岩, 表明风化作用有利于稀土富集<sup>[21]</sup>。通常这类风化作用持续时间越长, 越利于 Sc、Nb、REE 等富集<sup>[14]</sup>。样品测试结果显示, 同一类玄武岩风化产物 Nb 含量一般是原岩的 1~2 倍甚至更高, 而 REE 在表生风化作用下, 表现出先富集后流失的特征。

#### 4.3.2 后期改造作用促进 Sc、Nb 和 REE 再次富集

贵州省地区晚二叠世以海侵为主<sup>[33-34]</sup>, 峨眉山玄武岩风化物在频繁的海侵、海退交替过程, 不断接受改造(剥蚀、搬运、改造), 并伴随发生元素的迁入和迁出<sup>[15]</sup>, Sc、Nb、REE 等在分别在适宜的物理、化学环境下沉积和分异, 形成再次富集。研究区 Fe-Al 岩系内 Sc、Nb、REE 富集具纵向分带特征(图 2), 且对岩性也具选择性富集特征(表 2), 这可能与沉积和分异作用密切相关。刘英俊等<sup>[27]</sup>指出 REE 被粘土矿物等吸附能力随着离子半径的减小而减弱, Fe-Al 岩系内 LREE 含量明显高于 HREE(表 2), 表现为轻稀土富集型, 这可能是因风化、淋滤作用的不断改造, 离子半径小的 HREE 难以被粘土矿物等吸附而流失, 而离子半径大的 LREE 易被粘土矿物吸附而得以保存, 进而引起 LREE 与 HREE 分异。此外, 峨眉山玄武岩风化壳的存在, 构成构造薄弱面, 有利于地表水下渗不断对 Fe-Al 岩系进行淋滤改造, Fe-Al 岩系内易溶组分流失带出, 而稳定的 Sc、Nb、REE 则随难溶的金红石、独居石及粘土矿物等在风化壳中残留再次富集。值得一提的是, Sc、Nb、REE 富集可能与 Fe-Al 岩系完整性有关, 如前所述, 宣威组( $P_3x$ ) Fe-Al 岩系铝质段稳定, 而龙潭组( $P_3l$ ) Fe-Al 岩系在不同区域铝质段存在缺失, Sc、Nb、REE 富集与铁质粘土岩类、铝质粘土岩类有关(表 2), 尤其是铝质粘土岩类 Nb、REE 明显富集, 这可能是宣威组( $P_3x$ ) Fe-Al 岩系内 Sc、Nb、REE 含量明显高于龙潭组( $P_3l$ ) Fe-Al 岩系主要原因之一。

## 5 结论

1) 黔西北 Fe-Al 岩系中常富集 Sc、Nb 和 REE 等关键金属, 其平面分布特征相似, 主要分布于研究区西北部与西南部。其中, 宣威组( $P_3x$ ) Fe-Al 岩系分布区内, Sc、Nb、REE 分布均匀, 差异较小, 而龙潭组( $P_3l$ ) Fe-Al 岩系分布区内, Sc 主要分布于中部和西南部, Nb 和 REE 主要分布于北部、西南部, 两种 Fe-Al 岩系相比, 前者相对富集 Nb 和 REE。

2) Sc、Nb 和 REE 富集具有空间分带和对岩性选择特征。空间上, 宣威组( $P_3x$ ) Fe-Al 岩系内 Sc 主要富集于下部, Nb 主要富集于上部, REE 主要富集于中下部, 龙潭组( $P_3l$ ) Fe-Al 岩系内, Sc 主要

富集于下部, Nb 和 REE 主要富集于上部及上覆煤系地层底部。在岩性选择性方面, 前者 Sc、Nb 和 REE 分别在含凝灰质铁质粘土岩、豆鲕状铝土质粘土岩和铝质粘土岩中相对最为富集, 后者 Sc、Nb 和 REE 含量分别在凝灰质粘土岩、植物屑粘土岩和碳质粘土岩中含量相对最高。

3) Sc 和 Nb 可能主要以类质同象形式呈分散状态赋存于粘土矿物、独居石、金红石等中, 而 REE 可能存在离子吸附态和类质同象等多种赋存形式, 不排除独立稀土矿物的存在可能。总体而言, 这类 Fe-Al 岩系中关键金属的赋存形式与各类型占比及浸出指标等仍有待更进一步研究。

4) 黔西北 Fe-Al 岩系中 Sc、Nb、REE 富集可能在玄武岩风化作用早期形成初始富集, 而后期改造作用形成再次富集, 其富集可能与 Fe-Al 岩系完整性有关。

**致谢:** 野外工作得到贵州省土地矿产资源储备局龚和强总工、黄艺高工、沈其俊高工指导, 分析测试数据得到中国有色桂林矿产地质研究院矿产地质测试中心杨仲平主任及相关工作人员大力支持, 扫描电镜-能谱实验得到中国科学院地球化学研究所相关老师的精心指导, 在此一并致以诚挚的谢意!

## 参 考 文 献:

- [1] 王登红. 关键矿产的研究意义、矿种厘定、资源属性、找矿进展、存在问题及主攻方向[J]. 地质学报, 2019, 93(6): 1189-1209.
- [2] 金中国, 周家喜, 黄智龙, 等. 黔北务一正一道地区典型铝土矿床伴生有益元素锂、镓和铈分布规律[J]. 中国地质, 2015, 42(6): 1910-1918.
- [3] 金中国, 刘玲, 黄智龙, 等. 黔北务一正一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, 2019, 93(11): 2847-2861.
- [4] Liu Wanchao, Yang Jiakuan, Xiao Bo. Review on treatment and utilization of bauxite residues in China[J]. International Journal of Mineral Processing, 2009, 93(3/4): 220-231.
- [5] 龙克树, 付勇, 龙珍, 田精林, 郑军. 全球铝土矿中稀土和铈的资源潜力分析[J]. 地质学报, 2019, 93(06): 1279-1295.
- [6] 叶霖, 潘自平, 程增涛. 贵州铝土矿中伴生元素综合利用前景. 矿物学报, 2007, 27(3/4): 388-392.
- [7] Yang R D, Wei 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.
- [8] 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, 53(4): 328-333.
- [9] 王伟, 杨瑞东, 鲍淼, 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.
- [10] 王伟, 杨瑞东, 梁进华, 等. 贵州西部玄武岩风化壳中稀土矿成矿机理及成矿模式[J]. 四川地质学报, 2011, 31(4): 420-423.
- [11] 袁忠信, 李建康, 应立娟. 一个值得主要的 REE 矿化类型[J]. 矿床地质, 2007, 26(5): 581-582.
- [12] 杨瑞东, 鲍淼, 廖琳, 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, 21(1): 41-48.
- [13] 陈智, 候林洋, 莫兆. 贵州威宁玉龙砷矿化体的发现及其意义[J]. 贵州地质, 2015, 32(3): 177-180.
- [14] 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.
- [15] 张海. 贵州西部峨眉山玄武岩古风化-沉积型稀土多金属矿成矿机制研究[R]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所博士后研究报告, 2019.
- [16] 毛健全, 张启厚, 顾尚义. 水城断陷的地质特征及构造演化[J]. 贵州工业大学学报, 1997, 26(2): 1-6.
- [17] 代传国, 郑启铃, 陈建书, 等. 贵州海西—燕山构造旋回期成矿地质背景研究[J]. 贵州地质, 2014, 31(2): 82-88.
- [18] 陶平, 陈启飞, 高军波, 等. 贵州西部晚古生代裂陷作用及其成矿系列[J]. 矿床地质, 2015, 34(6): 1155-1171.
- [19] 李宗发, 王砚耕. 贵州地壳发展及其演化特征[J]. 贵州科学, 2011, 29(4): 52-56.
- [20] 杜远生, 黄宏伟, 黄志强, 等. 右江盆地晚古生代—三叠纪盆地转换及其构造意义[J]. 地质论评, 2013, 59(1): 1-11.
- [21] 贵州省地矿局. 贵州省区域地质志[M]. 北京: 地质出版社, 2017, 1-1226.
- [22] 黎彤. 化学元素的地球丰度[J]. 地球化学, 1976, (3): 167-174.
- [23] 张玉学. 分散元素铈的矿床类型与研究前景[J]. 地质地球化学, 1997, (4): 93-97.
- [24] 矿产资源工业手册[M]. 北京: 地质出版社, 2014.
- [25] 陈毅, 周剑飞, 葛枝华, 等. 黔西威宁地区玄武岩风化壳稀土赋存状态与浸出实验[J]. 矿物学报, 2019, 39(4): 380-388.
- [26] 何沛南, 何明友, 张海. 黔西北香炉山稀土矿的稀土元素赋存状态[J]. 矿物学报, 2019, 39(2): 231-236.
- [27] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等. 元素地球化学[M]. 北京: 科技出版社, 1984.
- [28] 郭英廷. 贵州西部晚二叠世古气候[J]. 中国煤田地质, 1990, 2(3): 18-20.
- [29] 郭英廷. 贵州西部晚二叠世含煤岩系的植物古生态[J]. 煤炭学报, 1990, 15(1): 48-49.
- [30] 郭英廷. 贵州西部晚二叠世大羽羊齿类植物的生态[J]. 煤田地质与勘探, 1991, (2): 12-15.
- [31] 刘成英, 朱日祥. 试论峨眉山玄武岩的地球动力学含义[J]. 地学前缘, 2009, 16(2): 52-69.
- [32] 郑启铃. 贵州境内峨眉山玄武岩的基本特征及其与成矿作用的关系[J]. 贵州地质, 1985, 2(1): 1-11.
- [33] 熊孟辉, 秦勇, 易同生. 贵州晚二叠世含煤岩系沉积格局及其构造控制[J]. 中国矿业大学学报, 2006, 35(6): 775-752.
- [34] 周国正. 贵州省织金矿区晚二叠世晚潮坪相沉积特征[J]. 中国煤炭地质, 2009, 21(7): 19-23.