

云南普雄风化淋积型铌稀土矿床中铌的赋存状态 和富集规律初探

王敏^{1,2}, 周家喜^{1,2*}, 周美夫³, 肖嵩¹, 李音⁴, 张子军⁴

(1. 云南大学 地球科学学院, 云南 昆明 650500; 2. 云南省高校关键矿产成矿学重点实验室, 云南 昆明 650500; 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 550081; 4. 云南省核工业二〇九地质大队, 云南 昆明 650032)

摘要: 云南省建水县普雄风化壳离子吸附型铌稀土多金属矿床(简称普雄矿床)是在滇东南长岭岗碱性岩风化壳中发现的大型铌稀土(Nb-REE)矿床, 以稀土为主, 共/伴生 Nb₂O₅ 资源量 5.7 万吨。本文利用 XRD、TIMA、SEM、EPMA、LA-ICP-MS、ICP-MS 等测试方法对采自 3 个钻孔、2 条剖面的风化壳及霞石正长岩样品开展矿物学和地球化学研究, 旨在揭示 Nb 的来源、赋存状态和富集规律。结果表明, 风化壳中 Nb 主要来自霞石正长岩中的 Nb-U 矿物(贝塔石、铌钙矿、烧绿石等)、榍石和片榍石。在弱风化层和半风化层 Nb 主要赋存于正长石、含铌矿物以及云母类矿物中, 而在全风化层和黏土层则主要赋存于高岭石、伊利石、铁锰(氢)氧化物和云母类矿物中, 整个风化壳中可能普遍存在携带着全岩一半以上铌含量的含铌矿物(如残留的贝塔石、次生的铌钽铀矿等)。碱长正长岩风化壳中 Nb 的含量普遍低于霞石正长岩风化壳。在风化壳纵向上, Nb 的平均含量总体从弱风化层的 99.2×10^{-6} 向上逐渐升高到黏土层的 160×10^{-6} , 但单个钻孔中黏土层相较全风化层顶部有所降低。此外, 从山顶到山脊、山脚, 相同风化层中 Nb 含量明显升高。综上表明基岩贡献、风化壳矿物组合以及地形地貌差异共同制约了普雄矿床铌的富集规律。

关键词: 矿物学; 地球化学; 铌(Nb); 普雄矿床; 长岭岗碱性岩; 霞石正长岩

中图分类号: P612; P595 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-1552(2022)06-1057-018

0 引言

铌矿床包括与碳酸岩、伟晶岩、中酸性、碱性岩体关系密切的内生矿床, 以及冲积砂矿型、沉积型、与碳酸岩风化壳相关的外生矿床(李建康等, 2019), 主要分布于巴西(95%)和加拿大(3.5%)(Gunn, 2014; Schulz et al., 2017), 尤其是巴西, 拥有全球储量最大、品位最高的 Araxa 铌矿床(Traversa et al.,

2001)和铌资源量最大的 Morro dos Seis Lagos 矿床(Giovannini et al., 2017; 杨光海, 2020)。铌是我国极度匮乏的战略性矿产资源(翟明国等, 2019; 侯增谦等, 2020), 我国的铌矿床类型主要为碱性岩-碳酸岩型(邱啸飞等, 2017; 柯昌辉等, 2021)、碱性岩型(鞠楠等, 2019)、花岗岩型(Belkasmı et al., 2000; 李胜虎等, 2015)、花岗伟晶岩型(蔡报元等, 2017; 王盘喜等, 2017)、残坡积冲积砂矿型(李建康等, 2019)、玄武岩

收稿日期: 2022-05-23; 改回日期: 2022-09-01

项目资助: 国家自然科学基金重大研究计划重点项目(91962216)、云南大学与核工业二〇九地质大队合作科研项目(2019-2021)和云南大学科研启动项目(YJRC4201804)联合资助。

第一作者简介: 王敏(1997-), 女, 硕士研究生, 矿物学、岩石学、矿床学专业。E-mail: 2454598219@qq.com

通信作者: 周家喜(1982-), 男, 研究员, 主要从事战略性关键矿产成矿理论与找矿预测研究。E-mail: zhoujiayi@ynu.edu.cn

古风化壳-沉积型(汪龙波等, 2020; 文俊等, 2021a, 2021b)和基性-超基性煌斑岩风化壳型(高军波等, 2018; 杨光海, 2020), 但总体资源品位低、储量小, 常以共/伴生金属元素形式产出, 缺乏高品位、储量大的铌矿资源(李建康等, 2019; 杨光海, 2020)。

碱性岩与铌成矿关系密切(谢应雯等, 1984; 谢长江等, 2018; 杨光海, 2020), 我国与碱性岩及其风化壳相关的铌矿床极少(李建康等, 2019; 王汝成等, 2020), 对其研究相对匮乏。普雄矿床位于华夏板块西缘(图 1a), 是 2017 年报道的在长岭岗碱性岩风化壳中发现的大型 Nb-REE 矿床, 目前探获稀土氧化物量 47 万吨(李余华等, 2019a), 共/伴生 Nb₂O₅ 资源量 5.7 万吨(云南省核工业二〇九地质大队, 2015), 是典型的碱性岩风化淋积型 Nb-REE 矿床(李余华等, 2019a, 2019b; 王敏等, 2020), 为研究该类型矿床的形成机制、Nb 在风化过程中的地球化学行为提供了良好的研究对象。前人对普雄矿床的研究主要聚焦于 REE 成矿作用(李新仁等, 2018; 周喜林等, 2018; 王学武等, 2018a-b, 2019; 张子军等, 2018; 李余华等, 2019b, 2021; 王敏等, 2020; 王长兵等, 2021), 本文对普雄矿床中 Nb 的来源、赋存状态、后期风化蚀变阶段活化迁移和富集规律进行系统的研究, 旨在为理解该类型矿床成因和矿床开采提供关键信息。

1 地质背景

普雄矿床位于云贵高原亚热带高原型湿润季风气候区, 年平均降雨量 1022.8 mm(云南省核工业二〇九地质大队, 2015)。构造上是越北陆块、扬子陆块、右江褶皱带三大地质构造单元汇聚地带的华南褶皱系西南角(图 1a)。区域地层主要包括泥盆纪灰岩、白云岩, 石炭纪灰岩、硅质岩, 二叠纪灰岩、白云岩, 三叠纪和古近纪灰岩、白云岩、砾岩、泥岩, 新近纪灰岩、砂砾岩、黏土岩和第四系(李余华等, 2019b; 王敏等, 2020)。而矿区内主要出露三叠系, 包括个旧组灰色白云岩和白云质灰岩, 法郎组灰色或黄色砂岩、页岩、泥岩互层(图 1c; 云南省核工业二〇九地质大队, 2015; 王学武等, 2018b)。

普雄地区构造活动强烈, 主要断裂有 NE 向龙岔河断裂、轿顶山断裂、杨家田断裂和 SN 向个旧大断裂(图 1b), 区域上多个锡、铅矿床产于 NE 向构造体系中(云南省核工业二〇九地质大队, 2015)。普雄矿床位于个旧断裂西侧, 矿区内 NE 向白石岩断

裂(F₇)、顽地坡断裂(F₈)、塔瓦-新华寨断裂(F₉)和 NEE 向三道沟断裂(F₁₀)、斑干河断裂(F₁₅)与岩体、风化壳分布密切相关(图 1c, 周喜林等, 2018; 李余华等, 2019b)。

普雄矿区中生代岩浆活动强烈, 发育由晚白垩世(78~85 Ma)等粒-斑状花岗岩、基性岩和碱性岩组成的个旧杂岩体(Cheng and Mao, 2010; Cheng et al., 2013; 黄文龙等, 2016), 包括白沙冲、老厂、神仙水、卡房等粒状花岗岩侵入体(77.4±2.5 Ma~83.3±1.6 Ma), 龙岔河、老厂斑状花岗岩侵入体(82.8±1.7 Ma~85.0±0.9 Ma), 贾沙辉长岩侵入体(83.3±0.3 Ma~85.0±0.9 Ma)以及白云山、长岭岗碱性岩侵入体(79.2±1.1 Ma~84.9±9.3 Ma)(图 1b, 程彦博等, 2008a, 2008b, 2010; Cheng and Mao, 2010; Cheng et al., 2013; 黄文龙等, 2016)。碱性岩侵入三叠纪灰岩和白云岩中, 沿接触带大理岩化现象明显(图 1c), 并有铀、钍、铌、锆等矿化(孟艳宁和范洪海, 2017), 主要以中心相霞石正长岩为主, 边缘小范围发育碱长正长岩(李新仁等, 2018; 王学武等, 2018a; 王长兵等, 2021)。

普雄矿床矿体形态、分布及规模主要受地形控制, 呈新月形透镜体产出(图 2a)。目前工程揭露普雄矿床主要由 I (全风化层和零星发育的黏土层)和 II (半风化层)两个矿体组成(李余华等, 2019b)。I 号矿体厚 0.6~59.6 m, 平均厚度 9.18 m, 铌氧化物平均品位 0.0185%。II 号矿体厚 1.0~65.0 m, 平均厚度为 12.6 m, 铌氧化物平均品位 0.0163%(云南省核工业二〇九地质大队, 2015)。

2 样品及测试方法

2.1 样品采集

基于云南省核工业二〇九地质大队前期勘察成果, 本次研究工作主要从长岭岗霞石正长岩风化壳钻孔 ZK9-68(14 件)、ZK15-60(20 件)、ZK19-52(19 件)、ZK23-44(17 件)以及碱长正长岩风化壳剖面 PX-1(31 件)、PX-2(12 件)中采集具有代表性的风化壳样品。除钻孔 ZK23-44 位于水系发育的负地形区域长期受侵蚀搬运外, 其他三个钻孔位于以 ZK9-68 为山顶的斜坡上(图 1d)。ZK15-60、ZK19-52 和 ZK23-44 全岩微量数据来自王敏等(2020)和课题组未发表数据。为方便区分, 钻孔中各样品编号为 YP+钻孔号, 例如钻孔 ZK9-68 中的 1 号样品描述为 YP9-68-1。此外, 对采自长岭岗霞石正长岩的样品

YP2-32、YP4003 和 YP16-28 进行了详细的矿物学分析。根据样品结构、颜色和矿物成分,长岭岗碱性岩风化壳剖面可分为四个风化阶段:黏土层厚度为 0.2~31.04 m,大范围厚度<1 m,棕褐、砖红色,结构极其疏松,原岩结构完全消失,主要为腐殖质和黏土矿物;全风化层厚 0.5~75.58 m,灰白、淡红色粉末状、黏土状或细沙状,结构疏松,原岩特征基本消失,由高岭石、蒙脱石等黏土矿物和极少量正长岩碎屑组成;半风化层厚 0.6~110.8 m,灰白、棕

红、浅红色细粒沙状,结构较疏松、易碎,基本保留基岩结构,多数长石风化为高岭石。弱风化层厚 0.5~48.6 m,淡红、灰白、灰绿色,岩石的原生结构、构造保存完好,风化裂隙发育,裂隙附近的岩石发生明显风化褪色(云南省核工业二〇九地质大队, 2015; 李余华等, 2019b)。采集样品共 136 件,其中黏土层样品 5 件,全风化层样品 50 件,半风化层 46 件,弱风化层 13 件,霞石正长岩 3 件,各类样品特征见图 2b。

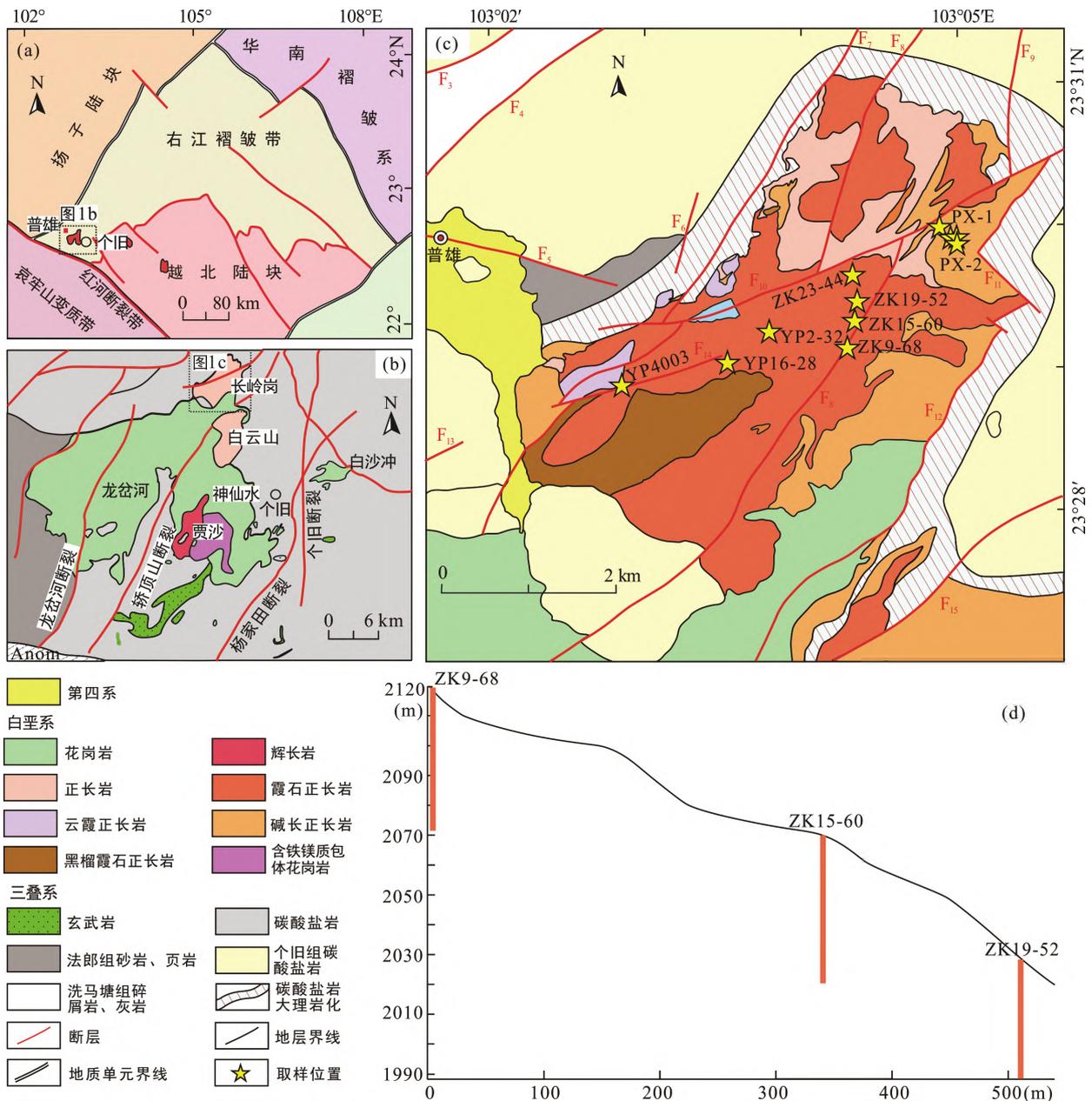


图 1 普雄矿区大地构造位置图(a; 据杨光树等, 2019 修改)、区域地质简图(b; 据 Cheng et al., 2013 修改)、矿床地质图(c; 据李余华等, 2019b 修改)和代表性钻孔地形位置图(d)

Fig.1 Tectonic setting (a), geological maps of the region (b) and the Puxiong deposit (c), and topography of representative boreholes (d)

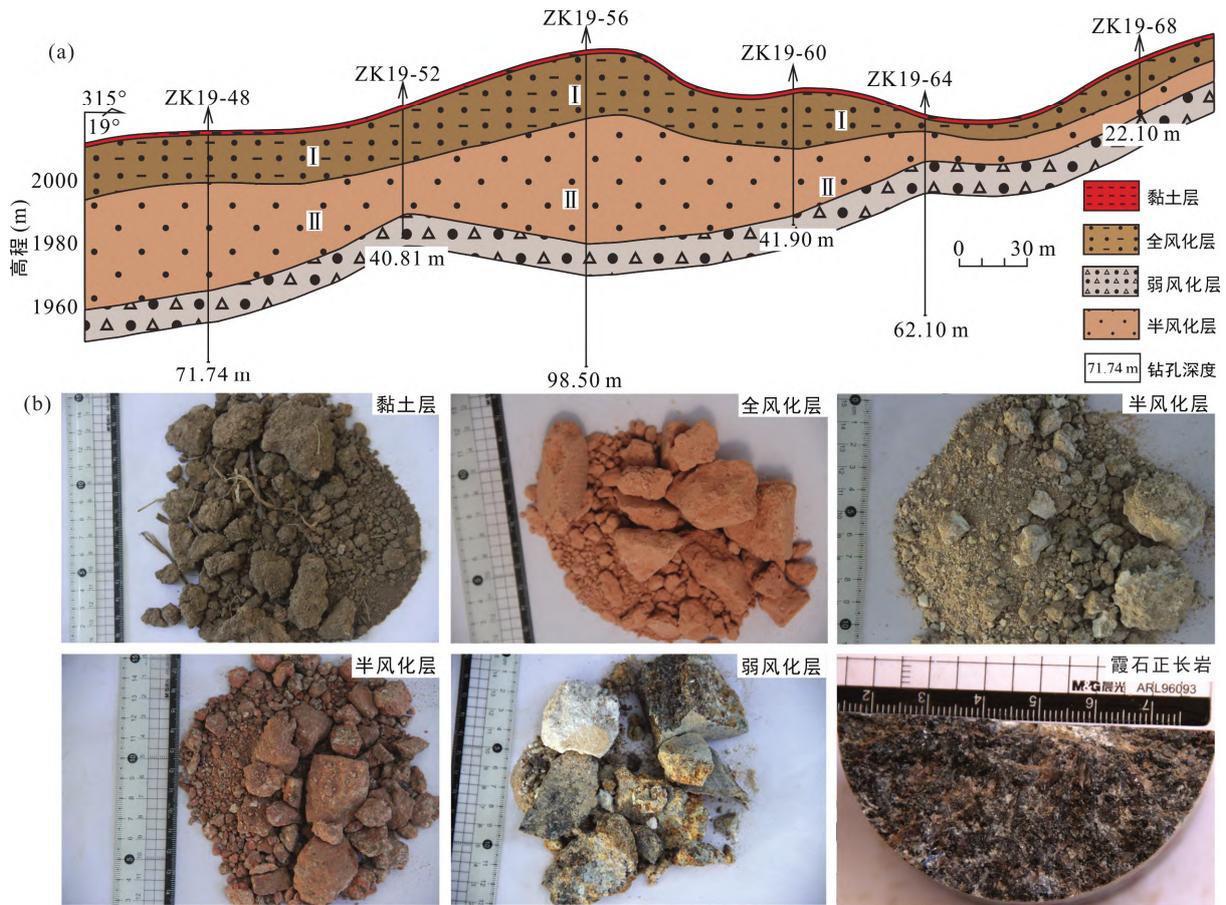


图 2 普雄矿床 19 号勘探线剖面图(a; 据云南省核工业二〇九地质大队, 2015 修改)和各层代表性样品(b)

Fig.2 Geological section of the No.19 exploration line (a) and photos of representative samples from the Puxiong deposit (b)

2.2 测试方法

2.2.1 X 射线粉晶衍射仪(XRD)

风化壳样品 X 射线粉晶衍射分析工作在中国科学院地球化学研究所完成, 设备型号为 Empyrean X 射线粉晶衍射仪(荷兰帕纳科公司生产), 测试条件: X 射线管选用铜靶, 管压为 40 kV, 管流 40 mA, 扫描范围为: 2θ 角为 $4^\circ\sim 60^\circ$, 步长为 $0.04^\circ/\text{步}$, 扫描速度为 5 秒/步。矿物种类通过 JADE6.5 软件与各种矿物的标准曲线进行比较确定(Meng et al., 2014)。

2.2.2 TESCAN 综合矿物分析系统(TIMA)

在西安矿谱地质勘查技术有限公司利用 TESCAN 综合矿物分析系统对风化壳样品和震石正长岩进行矿物识别和定量分析。TIMA 是基于能谱探测器(EDS)的扫描电子显微镜(SEM), 结合计算机图形和数据软件处理技术, 开发和设计的扫描电子显微镜矿物自动定量分析系统。测试加速电压为 25 kV、电流为 9 nA, 束斑为 142.51 nm、工作距离为 15 mm(Hrstka et al., 2018)。风化壳样品测试的 BSE 像素为 $2\ \mu\text{m}$, EDS 步长为 $6\ \mu\text{m}$, 震石正长岩测

试的 BSE 像素为 $3\ \mu\text{m}$, EDS 步长为 $9\ \mu\text{m}$, 通过 TIMA 数据分析软件将测量的矿物能谱与矿物数据库对比确定矿物相, 检测限为 0.1%, 详细步骤见陈倩等(2021)。

2.2.3 电子探针(EPMA)

在广州市拓岩检测技术有限公司利用电子探针测定震石正长岩中 Nb-U 矿物的元素组成, 测试条件为: 电流 $2\times 10^{-8}\ \text{A}$ 、电压 15 kV, 束斑 $1\ \mu\text{m}$, Na、F、Ca、Ti、U、Nb 元素特征峰的测量时间为 10 s, Si、Th、Fe、Ce、Al、Ta、Cl、Mn 元素特征峰的测量时间为 20 s, 上下背景的测量时间分别是峰测量时间的一半。检出限为 0.001%, 数据采用日本电子(JEOL)的 ZAF 校正方法进行校正。

2.2.4 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪

利用广州市拓岩检测技术有限公司的激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)测定震石正长岩中各类矿物的元素组成, 实验采用 NWR 激光剥蚀系统($\lambda=193\ \text{nm}$)和 I CAP RQ ICP-MS 仪器。激光剥蚀系统配置信号平滑装置, 剥蚀过程中 He 作载

气。激光剥蚀的频率、光斑大小和能量分别设置为 8 Hz、30 μm 和 5 J/cm^2 , 每次分析包括 50 s 的背景时间和 40 s 的激光剥蚀时间。SRM610、SRM612、BIR-1G1、BCR-2Ga、BHVO-2G 作为痕量元素分析的外标。利用 Iolite3.6(Paton et al., 2010)完成原始数据的离线处理(包括信号背景选择、样品有效区间选择、仪器灵敏度校正、元素含量计算)。

2.2.5 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)

全岩地球化学分析工作利用中国科学院地球化学研究所的等离子体质谱仪(ICP-MS)进行分析和测试。稀土元素分析精度优于 5%, 其他微量元素分析精度优于 10%, 详细的实验流程见 Qi et al. (2000)。

3 测试结果

3.1 岩相学与矿物学特征

风化壳代表性样品的 X 射线粉晶衍射分析结果见图 3c, 矿物自动定量分析系统(TIMAS)检测结果见图 3b。三个霞石正长岩样品主要矿物组成相似, 以正长石(50.9%~56.8%)、霞石(16.3%~20.8%)、钠长石(8.1%~13.0%)为主, 含少量霞石蚀变而成的方钠石(4.5%~8.7%)以及一系列副矿物(图 3b)。副矿物包括榍石(图 4a、c)、角闪石(图 4a)、黑云母(图 4d)、磷灰石(图 4d)、希铈钙钠钙石(又名片榍石, 图 4e)、锆石(图 4f~h)、钽石(图 4g)、方解石(图 4g~i)、萤石(图 4i)、磁黄铁矿(图 4i)、黄铁矿(图 4i)、独立的稀土矿物硼硅铈矿等(图 4e), 以及独立 Nb-U 矿物贝塔石、铌钙矿等(图 4h、图 5g), 部分磁铁矿氧化为赤铁矿, 下文将磁铁矿、赤铁矿及其中间产物合称为磁铁矿-赤铁矿。霞石正长岩风化壳以钻孔 ZK19-52 为例, 残留造岩矿物主要为正长石, 其含量从深部向上逐渐减少。风化壳中霞石和钠长石基本转变为次生白云母类、高岭石类, 仅在弱风化层和半风化层下部检测到少量钠长石、微斜长石(图 3c)、黑云母、角闪石、榍石等。次生矿物主要为水白云母、绢云母等云母类矿物、高岭石、伊利石, 少量三水铝石、蒙脱石、绿泥石(图 3)。高岭石含量从底部往上逐渐升高, 而伊利石含量先升高至全风化层上部, 后降低(图 3b), 部分伊利石能检测到明显的含铌信号(图 5b、6d)。副矿物包括铌钽铀矿(图 5a)、附着于伊利石的次生含铌铁锰(氢)氧化物(图 5c)、硬锰矿(图 6a~b)、金红石(图 5d~e)、少量残留稀土矿物(图 5d)、铅贝塔石(图 5f)、锆石(图 6c~d)。金红石、硬锰矿、锆石中检测出明显的 Nb、U 信号(图 6)。为

简明描述, 下文将基岩中铌的独立矿物合称为 Nb-U 矿物, 将风化壳中铌的独立矿物合称为含铌矿物。

3.2 霞石正长岩中矿物的元素组成

霞石正长岩中 Nb 赋存于副矿物榍石(5725×10^{-6}), 片榍石(6371×10^{-6}), 钽石(4509×10^{-6}), 黑云母(187×10^{-6}), 以及 Nb-U 矿物贝塔石、铅贝塔石、铌钙矿中(表 1、2, 图 5g)。U 主要赋存于 Nb-U 矿物(20.4%)、硼硅铈矿(8943×10^{-6})、片榍石(2479×10^{-6})中, 少量赋存于榍石(71.9×10^{-6})、磷灰石(67.4×10^{-6})、锆石和钽石中。Zr 主要赋存于榍石(3585×10^{-6})、片榍石(78035×10^{-6})、角闪石(982×10^{-6})、钽石和锆石中。

3.3 全岩微量元素组成

普雄矿床风化壳全岩微量元素含量见表 3。Nb、Zr、Ta、Th、U 在风化壳中的含量总体从底部往上呈升高的趋势(图 7、8)。Nb 的平均含量从弱风化层(99.2×10^{-6})→半风化层(114×10^{-6})→全风化层(122×10^{-6})→黏土层(160×10^{-6})逐渐升高; Zr 含量从弱风化层(703×10^{-6})→全风化层(898×10^{-6})→黏土层(1445×10^{-6})显著增加; Th 含量从 155×10^{-6} (弱风化层)升高至 183×10^{-6} (全风化层)和 182×10^{-6} (黏土层), U 含量从 44.1×10^{-6} (弱风化层)升高至 50.1×10^{-6} (全风化层)和 64.4×10^{-6} (黏土层)。总体上, 这些元素在钻孔 ZK19-52 中含量最高, ZK15-60 次之, 在 ZK9-68 与 ZK23-44 中最低(图 7)。以 Nb 为例, Nb 在 ZK19-52 中平均含量为 177×10^{-6} , 在 ZK15-60 中为 124×10^{-6} , 而在 ZK9-68 与 ZK23-44 中分别为 95.4×10^{-6} 和 93.1×10^{-6} 。在上地壳标准化微量元素曲线图上(图 8a), 风化壳样品与霞石正长岩具有相似的特征, 表现为 Sc、V 亏损以及 Li、Ga、Nb、Th、U 等富集。总体上风化壳各层的 Li、Sc、V、Ga、Th、U 富集程度较霞石正长岩高, 而 Zr、Nb、Ta 在黏土层与全风化层较霞石正长岩富集(图 8b)。钻孔采集的样品除了弱风化层的 Nb、U 等元素富集程度较地表剖面横向采集的弱风化层样品低外, 黏土层、全风化层和半风化层的富集程度普遍比地表剖面同类风化层样品高(图 8)。

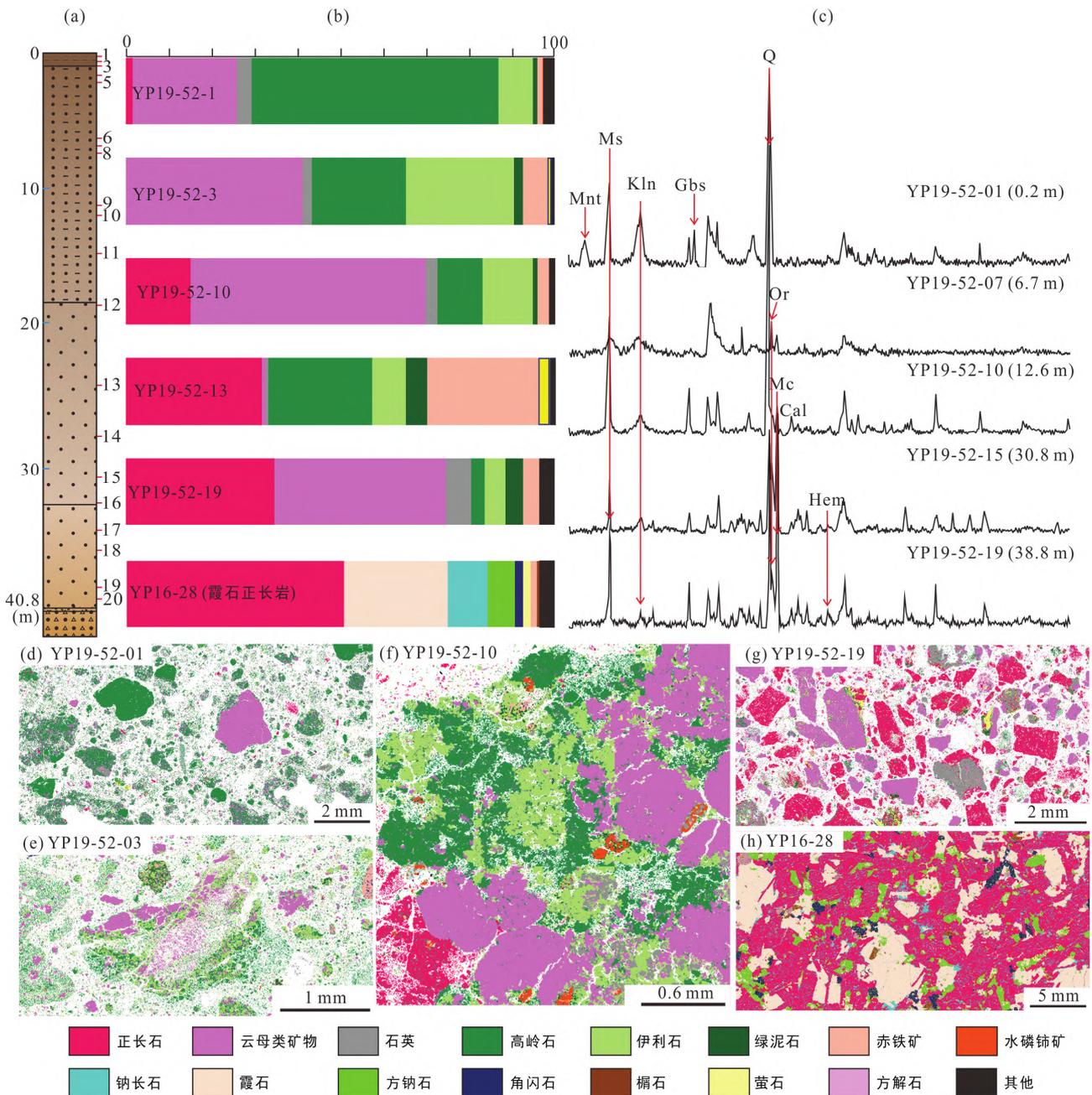
4 讨论

4.1 Nb 的来源

普雄矿床风化壳样品与长岭岗碱性岩的 Nb-Ta、Zr-Nb、Zr-U 均具有良好的正相关关系(图 9), 风化壳中残留矿物组成与霞石正长岩和碱长正长岩相似

(图 3; 王长兵等, 2021), 暗示普雄风化壳的母岩为长岭岗碱性岩(李余华等, 2019b; 王敏等, 2020), 且主要分布于霞石正长岩发育区域(图 1c)。长岭岗霞石正长岩含有萤石和黄铁矿等热液矿物(图 4h~i), 表明岩体自身 Nb 富集可能与岩浆结晶分异后期的气成热液作用有关(Markl et al., 2001; Halter and Webster, 2004; 王

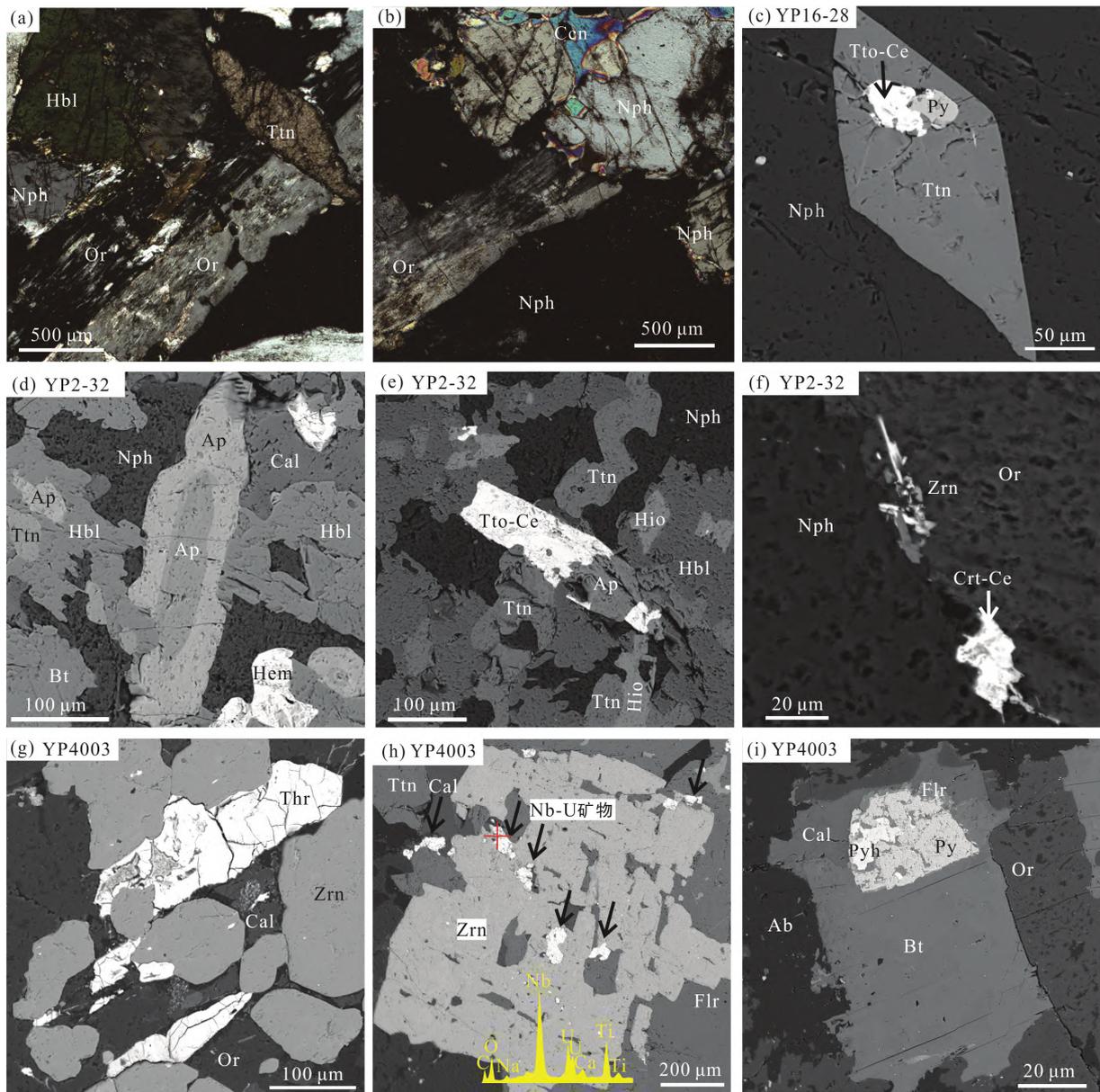
汾连等, 2012)。霞石正长岩中富含楣石、片楣石等, 并有 Nb-U 的独立矿物贝塔石等结晶(图 4)。矿区内碱长正长岩分布范围小, 本次未开展相关研究工作, 但结合霞石正长岩矿物化学分析和前人研究工作, 推断碱长正长岩中 Nb 的载体矿物主要为楣石、黑云母、钛铁矿等(李新仁等, 2018; 王长兵等, 2021)。



(a) 钻孔 ZK19-52 剖面图及取样位置; (b) 代表性样品矿物相丰度沿纵向剖面的变化特征; (c) 钻孔 ZK19-52 风化壳样品 X 射线粉晶衍射图; (d)-(g) 霞石正长岩风化壳代表性样品矿物相图; (h) 霞石正长岩矿物相图。矿物代号: Mnt. 蒙脱石; Ms. 白云母; Kln. 高岭石; Gbs. 三水铝石; Q. 石英; Mc. 微斜长石; Or. 正长石; Cal. 方解石; Hem. 赤铁矿。

图 3 普雄矿床霞石正长岩及其风化壳样品的矿物组成

Fig.3 Mineral compositions of the nepheline syenite and the weathering crust of the Puxiong deposit



(a) 自形楣石与正长石共生; (b) 霞石边缘钙霞石化; (c) 粒状硼硅铀矿及黄铁矿嵌于自形楣石中; (d) 磷灰石生长环带; (e) 晚期硼硅铀矿取代早期磷灰石; (f) 它形锆石及硅铀石分布于正长石边缘; (g) 它形钽石与粒状锆石共生; (h) 它形粒状 Nb-U 矿物与自形粒状锆石共生; (i) 它形黄铁矿、磁黄铁矿嵌于黑云母中。矿物代号: Or. 正长石; Nph. 霞石; Ttn. 楣石; Hbl. 角闪石; Ccn. 钙霞石; Tto-Ce. 硼硅铀矿; Py. 黄铁矿; Ap. 磷灰石; Bt. 黑云母; Cal. 方解石; Hem. 赤铁矿; Hio. 片楣石; Zrn. 锆石; Crt-Ce. 硅铀石; Flr. 萤石; Ab. 钠长石; Thr. 钽石; Pyh. 磁黄铁矿。

图 4 霞石正长岩岩石学和矿物学特征(a~b, 正交偏光显微照片; c~i, 背散射电子图像)

Fig.4 Photomicrographs (a – b) and BSE images (c – i) showing the petrographical and mineralogical of the nepheline syenite

为了量化普雄矿床 Nb 的来源, 用 ω_{Nb} 表示各矿物中 Nb 在霞石正长岩中的比例($\times 10^{-6}$)。计算结果显示霞石正长岩各类矿物的 ω_{Nb} 总量为 119×10^{-6} (表 2), 接近霞石正长岩全岩的 Nb 平均含量 105×10^{-6} (Cheng et al., 2013; 鲁浩, 2021; 王长兵等, 2021), 表明霞石正长岩中 46% 的 Nb 赋存于贝塔石等 Nb-U 矿物中, 38% 和 11% 的 Nb 分别赋存于楣石和片楣石中, 剩余的 Nb 赋存于磁铁矿-赤铁矿、黑云母等矿

物中。

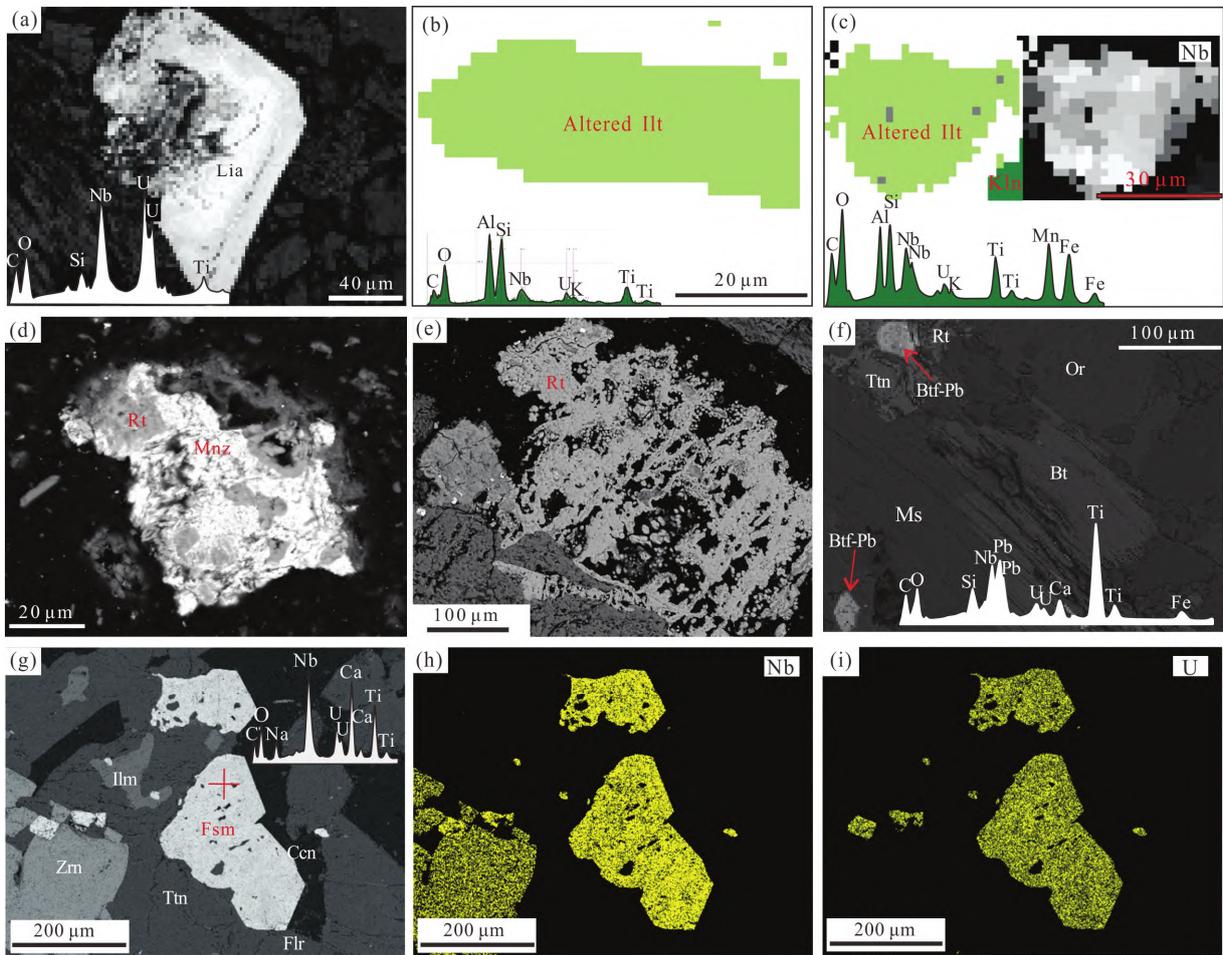
Nb^{5+} 与 Ti^{4+} 离子半径相似, 在含钛矿物中易发生广泛的 Nb-Ti 类质同象替换 ($2\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow (\text{Nb}, \text{Ta})^{5+} + (\text{Al}, \text{Fe})^{3+}$, Deer et al., 1966; 杜胜江等, 2019), 几乎所有的钛矿物中都含 Nb (Goldschmidt, 1954; 刘英俊等, 1984)。尤其在 Ti 含量相对较高的楣石中, 一定比例的 Ti 被 Nb 取代导致 Nb 在长岭岗霞石正长岩中富集。而这些 Nb-U 矿物、含铌矿物在风化壳半

风化层以上几乎检测不到, 推测大多都被风化分解。其中磷灰石、榍石在半风化层基本消失, 榍石风化解为石英、金红石等(吴澄宇, 1988; 黄玉凤, 2021), 这也是风化壳中石英(图 3)、金红石普遍存在的原因(图 5d、e, 图 6a)。

综上, 普雄矿床中 Nb 主要来源于长岭岗霞石正长岩中的 Nb-U 矿物、榍石、片榍石(表 2)。这些矿物大多数在风化过程中分解形成含铌金红石, 溶解释放的 Nb 在适当的物化条件下再次富集沉淀(杜胜江等, 2019), 例如在风化壳中通过吸附于黏土矿物(图 5b、c, 图 6d)、铁锰(氢)氧化物(图 5c, 图 6a、b)或者在表生环境下氧化形成铌钽铀矿而富集(图 5a; 刘英俊等, 1984; Brimhall and Dietrich, 1987)。

4.2 铌的富集规律及赋存状态初探

查明 Nb 的富集规律及赋存状态对研究元素的表生地球化学行为和实现工业高效绿色开采有重要意义。在霞石正长岩风化壳剖面上, Nb、Zr 等元素的含量总体从底部往上逐渐升高, 在全风化层中上部达到最高值(图 7、8)。这与预期的元素稳定性一致, 在风化过程中这些元素较稳定(Brimhall et al., 1991; Hayashi et al., 1997; 汪龙波等, 2020), 不易发生迁移和分馏(Li, 2000), 它们的浓度增加主要是由其他元素丢失造成总质量损失引起的(Li et al., 2019; 汪龙波等, 2020)。而 Zr 在谷底 ZK23-44 中从深到浅逐渐降低, 可能是重矿物锆石被流水带走导致的(图 7d)。横向上, Nb 在以剥蚀地质作用为主的钻孔



(a) 半风化层顶部粒状铌钽铀矿, TIMA 背散射图像; (b) 半风化层顶部蚀变含铌伊利石, TIMA 矿物相图; (c) 半风化层顶部蚀变伊利石中氧化态铌与铁锰(氢)氧化物共生, 左为 TIMA 矿物相图, 右为 Nb 元素分布图; (d) 金红石与独居石共生, 扫描电镜背散射图像; (e) 它形金红石, 扫描电镜背散射图像; (f) 弱风化层中粒状铅钽塔石与金红石、榍石共生, TIMA 背散射图像; (g) 霞石正长岩中自形粒状含铌铀钙矿与榍石共生, 扫描电镜背散射图像; (h)~(i) 图 g 中铌钙矿中 Nb, U 元素分布, 扫描电镜元素面扫。矿物代号: Lia. 铌钽铀矿; Altered Ilt. 蚀变伊利石; Rt. 金红石; Mnz. 独居石; Ilt. 伊利石; Kln. 高岭石; Or. 正长石; Ttn. 榍石; Btf-Pb. 铅钽塔石; Ms. 白云母; Bt. 黑云母; Fsm. 铌钙矿; Ilm. 铁钛矿; Ccn. 钙霞石; Flr. 萤石; Zrn. 锆石。

图 5 含铌矿物特征及其能谱图

Fig.5 Characteristics and energy spectra of the Nb-bearing minerals

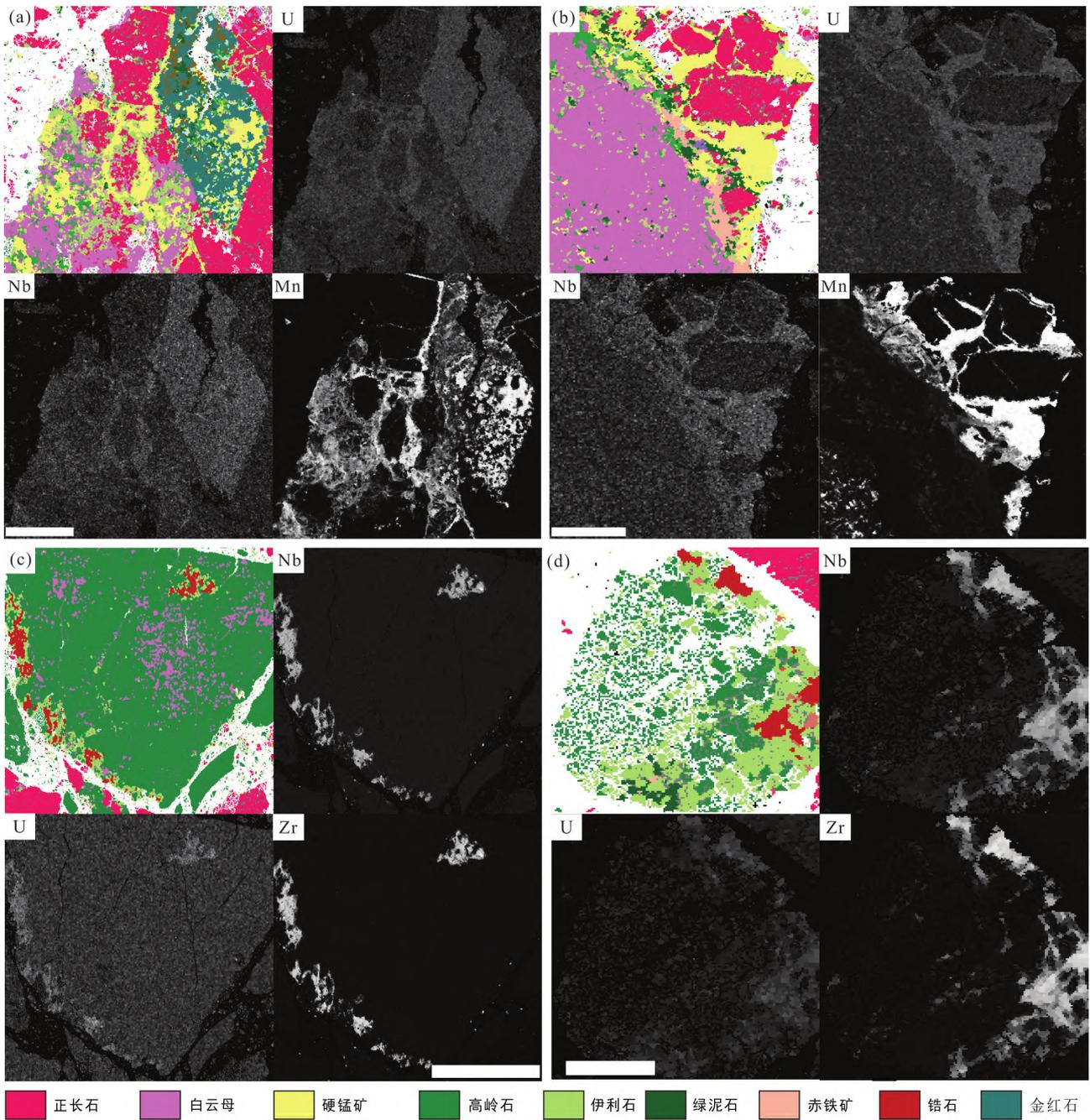


图 6 风化壳中含铌矿物相图及元素分布图

Fig.6 Mineral phases and element distribution of Nb-bearing minerals in the weathering crust

表 1 霞石正长岩中 Nb-U 矿物电子探针数据(%)

Table 1 Chemical compositions (%) of Nb-U minerals in the nepheline syenite analyzed by EMPA method

测点	Na ₂ O	SiO ₂	F	ThO ₂	FeO	Ce ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	UO ₂	Al ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	MnO	Total
1	1.12	0.07	0.53	2.80	0.28	1.11	17.28	2.72	23.49	0.04	0.60	43.35	0.09	93.48
2	3.92	0.28	2.82	1.99	0.25	1.10	15.05	9.54	23.30	0.17	0.48	39.48	-	98.37
3	2.91	0.49	1.26	3.54	0.71	0.89	15.60	5.98	21.26	0.16	0.44	38.61	1.28	93.14
4	1.46	9.06	2.40	4.27	1.26	0.94	14.40	6.36	13.57	1.15	0.64	36.08	0.41	92.00
5	1.43	7.98	2.28	3.48	1.31	0.96	13.95	7.78	13.86	1.27	0.39	34.62	0.41	89.71
6	1.65	0.18	0.11	2.58	0.38	1.01	18.97	1.03	26.79	0.02	0.62	40.92	0.23	94.50
均值	2.08	3.01	1.56	3.11	0.70	1.00	15.88	5.57	20.38	0.47	0.53	38.84	0.40	93.48

注：“-”代表低于检测限。

表 2 霞石正长岩中矿物含量(TIMAs)、矿物中 Nb 的含量(EPMA 和 LA-ICP-MS)及 Nb 占全岩的比例
Table 2 Niobium concentrations and partions of different mineral phases (TIMA, EPMA and LA-ICP-MS) of the nepheline syenite

矿物	Nb-U矿	楣石	片楣石	霞石	黑云母	正长石	角闪石	方钠石	钛铁矿	磁铁矿-赤铁矿
含量	0.02%	0.8%	0.2%	24.5%	0.8%	52.9%	1.9%	6.5%	0.01%	2.2%
测点	6	5	3	3	2	3	2	3	7	1
Nb($\times 10^{-6}$)	271509	5725	6371	0.318	187	0.176	4.49	0.270	3998	189
文献	本文								李余华等, 2021	
$\omega_{\text{Nb}}(\times 10^{-6})$	54.3	45.8	12.7	0.078	1.50	0.093	0.085	0.018	0.400	4.16
ω_{Nb} 总量($\times 10^{-6}$)	119									
全岩Nb平均含量($\times 10^{-6}$)	105 (Cheng et al., 2013; 鲁浩, 2021; 王长兵等, 2021)									

注: 矿物含量为该类矿物的总面积占比, 含量高于 0.1% 的数值小数点保留到 0.1%, 低于 0.1% 的矿物通过人工确认该种矿物真实存在后含量值仍适用并将数值保留到 0.01%。 ω_{Nb} 表示各矿物中 Nb 含量在全岩中的占比, 为该类矿物体积百分比含量与其各测点 Nb 平均含量之积(李余华等, 2021), 例如: 霞石正长岩中 Nb-U 矿物因种类无法确定, 并且其中 Nb_2O_5 含量差别小(表 1), 当作同一种矿物计算, 因此 Nb-U 矿物中 $\omega_{\text{Nb}}=0.02\% \times 271509 \times 10^{-6}=54.3 \times 10^{-6}$ 。其他矿物的 ω_{Nb} 计算方法相同。

表 3 普雄矿床关键金属含量范围及均值统计表($\times 10^{-6}$)
Table 3 Content ranges and average values of critical metals in the Puxiong deposit ($\times 10^{-6}$)

样品性质	数量(n)	Nb	Zr	Ta	Th	U
黏土层	5	120~183(160)	775~1710(1445)	3.56~4.58(4.15)	171~198(182)	41.2~90.2(64.4)
全风化层	50	30.9~257(122)	39.7~2490(898)	0.57~6.54(3.53)	34.3~390(183)	7.61~120(50.1)
半风化层	46	33.6~200(114)	64.9~2550(920)	0.84~5.86(3.35)	37.8~355(159)	11.2~121(45.8)
弱风化层	13	25.0~163(99.2)	133~1410(703)	0.50~3.75(2.51)	15.5~241(155)	10.5~64.9(44.1)
碱性岩 ^a	16	60.3~226(105)	301~4290(1131)	1.27~6.51(3.37)	38.3~328(122)	11.0~95.7(35.5, n=13)

注: a. 碱性岩数据引自 Cheng et al., 2013; 鲁浩, 2021; 王长兵等, 2021。

ZK9-68 和 ZK23-44 中没有明显的富集趋势, 而在 ZK15-60, ZK19-52 全风化层中明显富集(图 7), 以基岩平均含量作为参考, 风化壳样品 Nb 富集程度从山顶往山脚逐渐升高(图 7)。虽然在风化过程中 Nb 被认为是稳定元素(Hastie et al., 2011), 但在近地表环境, Nb 也可以作为可溶的惰性多金属氧酸盐离子进行迁移(刘英俊等, 1984; Deblonde et al., 2015; Friis and Casey, 2018)。例如铌矿床附近的水中 Nb 浓度会升高(Åström et al., 2008)。因此, 在表生环境下 Nb 也是可以迁移的。普雄矿床 Nb/Ta 值从浅到深逐渐升高, 从山顶到山脚也逐渐升高(图 7e), Nb/Zr 值有微弱的下降趋势(图 7f), 可能是因为在霞石正长岩风化过程中 Nb 比 Ta 活泼, 而 Zr 比 Nb 活泼(Ronov et al., 1963; 刘英俊等, 1984)。

除了全风化层和黏土层, 各钻孔半风化层局部出现 Nb、U 等元素的突然富集(图 7c), 可能与地下水形成的氧化还原障有关(周美夫等, 2020), 地下水位波动软化风化岩石导致这些元素的局部富集(程忠富等, 1994; 刘金洋和胡政, 2020)。剖面 PX-1 和 PX-2 中全风化层和半风化层样品 Nb、U 等元素的富集程度都低于 4 个霞石正长岩风化壳钻孔样品(图 8), 这可能与基岩中元素的差异富集有关。PX-1 和 PX-2 剖面采

样位置为碱长正长岩发育区域(图 1c), 以 Nb 为例, 李新仁等(2018)报道碱长正长岩中 Nb 含量为 69.4×10^{-6} , 远低于各类霞石正长岩的 Nb 平均值 105×10^{-6} , 而剖面弱风化层 Nb 的富集程度比钻孔高, 可能与地表剖面横向采样的整体风化程度高于钻孔弱风化层有关。

除 Nb 外, Nb-U 矿物、片楣石等矿物分解也释放了大量的 Th、U。Th⁴⁺和 U⁴⁺在矿物中易发生类质同相置换(刘英俊等, 1984), 但在风化过程中 Th 具有很高的稳定性, 而 U 在表生环境中非常活泼, 风化过程中含铀矿物在氧化条件下 U⁴⁺会氧化为高溶性的 U⁶⁺(刘英俊等, 1984; Panahi et al., 2000)。但 U 很容易被黏土矿物、胶体、有机质、尤其是腐殖酸吸附(刘英俊等, 1984; 伍群等, 2021; 赵凯等, 2022), 因此弱风化层和半风化层中由于黏土矿物含量相对少, 部分 U 流失, 而在全风化层和黏土层被大量吸附富集(图 8)。此外, 霞石正长岩风化早期由于二价铁的存在使 Sc 保持相对稳定的状态, 从而限制了早期 Sc 的流失(Lapin et al., 2016)。而随着风化程度升高主量元素大量流失, 风化晚期二价铁氧化形成的赤铁矿、褐铁矿及铁锰(氢)氧化物易赋存 Sc(图 3b; Chassé et al., 2018, 2019), 导致了 Sc 随风化程度升高不断富集, 并显著富集于黏土层(图 8b)。

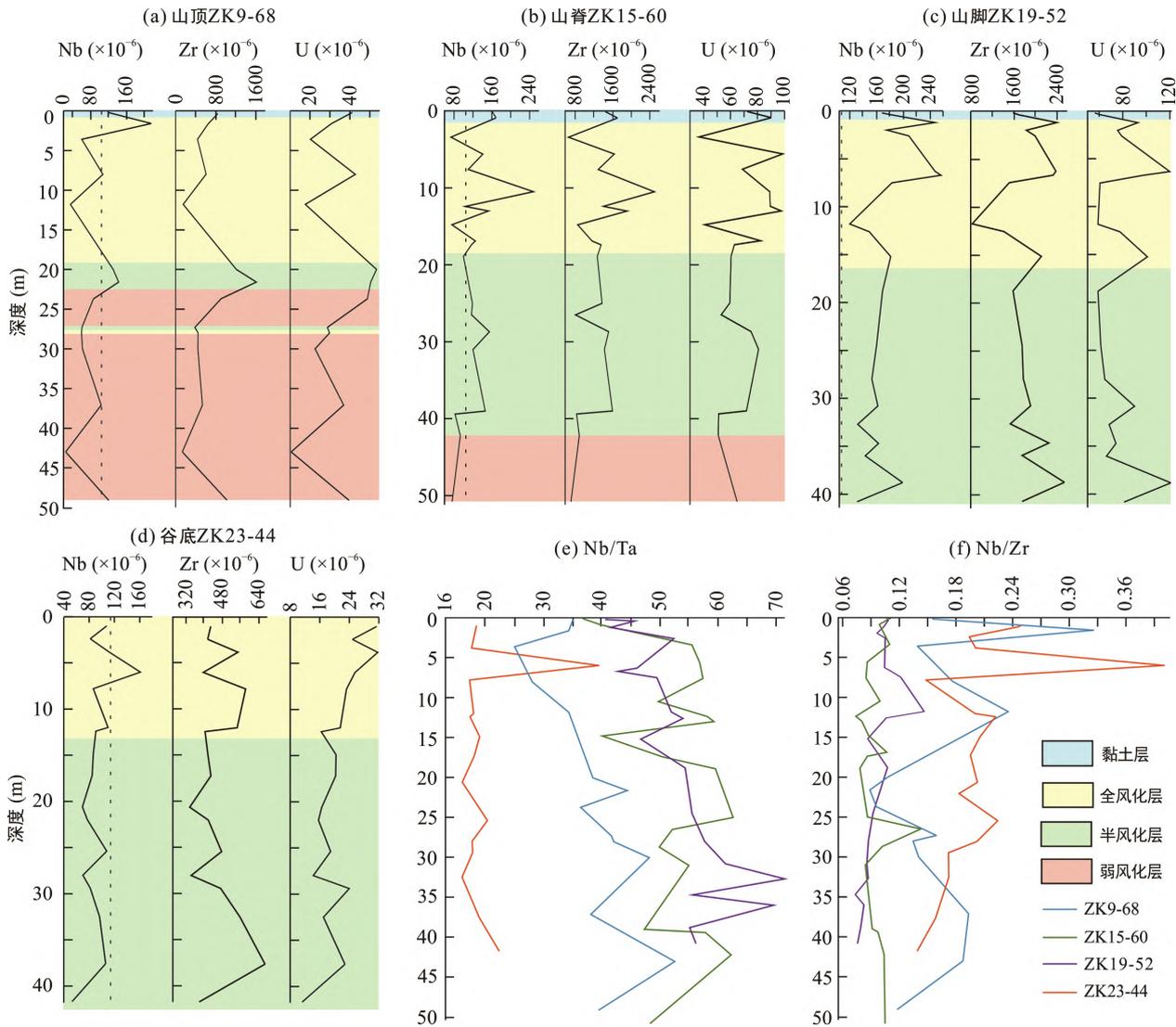


图 7 代表性钻孔 Nb、Zr、U 及相关元素比值纵向变化特征(虚线为霞石正长岩的平均 Nb 含量 105×10^{-6})

Fig.7 Variations of Nb, Zr, U concentrations and Nb/Ta and Nb/Zr ratios in representative profiles

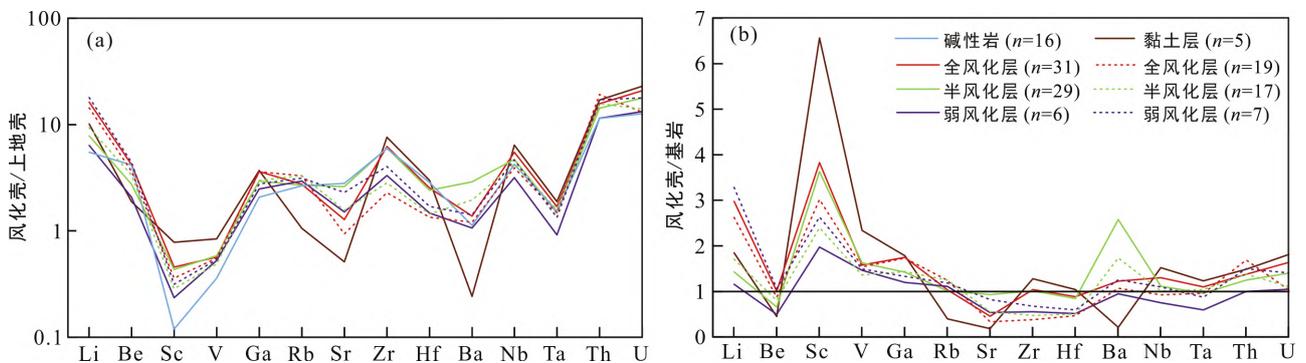
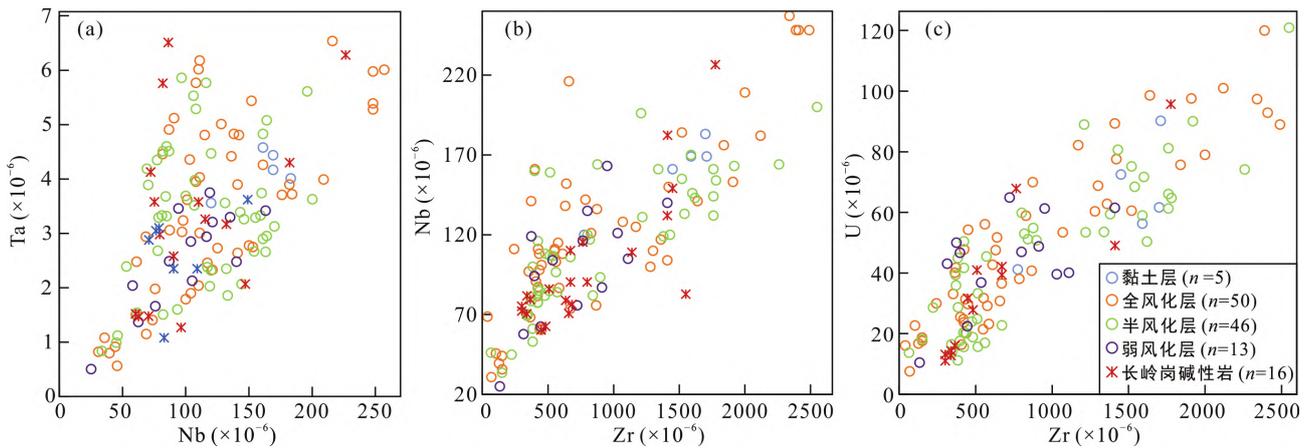


图 8 普雄矿床上地壳标准化微量元素模式图(a)和母岩标准化微量元素模式图(b)

Fig.8 The upper crust-normalized (a) and bed rock-normalized trace element patterns (b) for the weathering crust of the Puxiong deposit



碱性岩数据来源于 Cheng et al., 2013; 鲁浩, 2021; 王长兵等, 2021。

图 9 风化壳与碱性岩全岩数据 Nb 及相关元素二元图

Fig.9 Ta vs. Nb, Nb vs. Zr, and U vs. Zr plots of the weathering crust and the bed rock

为了查清风化壳中 Nb 的赋存状态, 以钻孔 ZK19-52 为例, 计算风化壳各层矿物的 Nb 在全岩中的比例 ω_{Nb} , 计算方法与霞石正长岩相同, 计算结果见表 4。结果显示不同层位的 ω_{Nb} 与各类矿物含量的变化密切相关。半风化层的 Nb 主要赋存于残留矿物正长石及含铌矿物中, 部分赋存于风化早期形成的绿泥石、云母类矿物中, 并且该层底部 ω_{Nb} 总和远小于全岩 Nb 含量(表 4), 推测其中残留的含铌矿物含量大于本文推测的 0.02%。而随着风化程度升高, 正长石、含铌矿物等不断风化解, Nb 转而赋存于次生的高岭石、伊利石等矿物中, 黏土层 Nb 大多都赋存于高岭石中。但钻孔 ZK19-52 各层样品的 ω_{Nb} 总和都小于全岩 Nb 含量, 部分 ω_{Nb} 和全岩 Nb 含量相差较大的样品可能是含铌矿物的含量被低估。TIMA 测试结果显示, 相比其他黏土矿物、伊利石更易赋存 Nb、U(图 5b、c, 图 6d), 因此本计算方法中伊利石含有的 Nb 占比可能被低估。而风化壳中还含有少量铌钽铀矿(图 5a), 铁锰(氢)氧化物(图 5c)、赤铁矿、硬锰矿有明显的 Nb、U 信号(图 6a、b), Nb 含量与 Mn 含量分布相关, 表明一部分 Nb 在风化壳中可能呈氧化物形式赋存于铁锰(氢)氧化物和硬锰矿中(Goldschmidt, 1954; 刘英俊等, 1984)。这部分 Nb 无法量化, 但其含量也较可观。

综上, Nb、Zr、U 等元素纵向上主要富集于全风化层和黏土层, 而横向上沿地形从山顶往山脚富集程度逐渐升高(图 7)。在风化壳半风化层 Nb 还主要赋存于残留矿物正长石、含铌矿物和早期形成的次生云母类矿物及少量绿泥石中, 在全风化层赋存于高岭石、伊利石、云母类矿物和含铌矿物中, 在

黏土层则主要赋存于高岭石中(表 4, 图 10a)。

4.3 普雄矿床 Nb 的富集成因探讨

综上所述, Nb 含量从下往上逐渐增加, 到全风化层达到最高, 然后在黏土层有所降低, 这可能与剖面上矿物组合的演化有关(表 4; 李余华等, 2021)。横向上地形从山顶向山脚 Nb 富集程度逐渐升高(图 7), 这与钻孔所在位置主导的表生地质作用差异以及表生环境下 Nb 的迁移有关(刘英俊等, 1984; Liu et al., 2016; Li et al., 2020)。

Nb 主要来源于霞石正长岩中 Nb-U 矿物、榍石、片榍石的风化解(表 2), 而霞石正长岩中正长石、霞石、钠长石等主要矿物风化后形成的黏土矿物为从母岩中释放的 Nb、U 提供吸附载体(表 4; 王学武等, 2019; Li and Zhou, 2020)。在长岭岗霞石正长岩风化壳中, 黏土矿物组合以高岭石、伊利石为主, 含少量蒙脱石、三水铝石、绿泥石(图 3b~f, 图 4)。不同风化程度的钻孔黏土矿物组合和含量有所区别, 以钻孔 ZK19-52 为例, 总体上黏土矿物总含量从底部向上逐渐升高、伊利石含量在全风化层顶部升至最高后降低; 高岭石含量在黏土层剧增; 绿泥石从风化壳底部往上逐渐减少(图 3b)。在风化过程中, 霞石等首先风化为云母类矿物(图 5f), 包括水白云母、绢云母、含铁白云母、白云母等(李余华等, 2021)。钠长石、角闪石、黑云母分别风化成埃洛石、绿泥石和蒙脱石, 再转变为稳定的高岭石, 而抗风化能力稍强的正长石风化为伊利石、高岭石(图 3d~g; 杜恒俭等, 1981; Li and Zhou, 2020)。霞石等风化形成的云母类矿物先随着风化程度升高逐渐积累, 到全风化层中上部之后开始减少, 不断向高岭石转化

表 4 霞石正长岩风化壳中的矿物含量及其 ω_{Nb}
 Table 4 Mineral compositions and Nb partitions of the weathering crust of the nepheline syenite

矿物	矿物含量(%) ^a					测点	Nb含量 ^b		$\omega_{\text{Nb}}(\times 10^{-6})$				
	YP19-52-1	YP19-52-3	YP19-52-10	YP19-52-13	YP19-52-19		Nb(%)	YP19-52-1	YP19-52-3	YP19-52-10	YP19-52-13	YP19-52-19	
正长石	1.1	0.03	14.9	31.4	33.3	5	0.010	1.10	0.03	14.9	31.4	33.3	
蚀变正长石	0.4	0.1	0.06	0.2	1.1	4	0.003	0.12	0.03	0.02	0.06	0.33	
云母类矿物	24.7	40.8	54.7	1.2	40.4	2	0.005	12.4	20.4	27.4	0.60	20.2	
高岭石	56.2	21.6	10.0	24.1	2.2	15	0.009	50.6	19.4	9.00	21.7	1.98	
伊利石	8.3	25.4	12.0	8.1	5.1		0.009	7.47	22.9	10.8	7.29	4.59	
绿泥石	0.8	2.0	1.0	4.8	3.4	3(本文)	0.023	1.84	4.60	2.30	11.0	7.82	
黑云母	-	0.5	0.3	0.7	-	4	0.094	-	4.70	2.82	6.58	-	
磁铁矿	0.09	0.6	0.2	2.4	0.09	1	0.019	0.18	1.14	0.38	4.56	0.17	
钛铁矿	0.03	0.04	0.02	0.09	0.02	2	0.519	1.57	2.08	0.95	4.67	1.04	
金红石	0.1	0.1	0.06	0.01	0.1	2	0.650	6.50	6.50	3.90	0.65	6.50	
锆石	0.08	0.5	0.09	0.3	0.3	11	0.020	0.16	1.00	0.18	0.60	0.60	
含Nb矿物	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	9	30.3	60.6	60.6	60.6	60.6	60.6	
总计	91.8	91.6	93.3	73.3	86.0			143	143	133	150	137	
	全岩Nb含量($\times 10^{-6}$)								169	248	150	161	200

注:“-”代表低于检测限。a. 据课题组未发表数据; b. 据李余华等, 2021。

(图 3b; 杜恒俭等, 1981; Li and Zhou, 2020)。尤其是近地表风化作用强, 云母类矿物和伊利石大量转化为高岭石(图 3j~l)。风化壳中矿物演化的同时 Nb 的载体矿物也在不停转化(表 4, 图 10a)。虽然目前对黏土矿物差异性吸附 Nb 的研究较少, 但李余华等(2021)研究发现, 埃洛石中的 Nb_2O_5 含量为 0.026%, 高于高岭石(0.009%)。本次研究也发现相比其他黏土矿物, 伊利石中更易赋存 Nb 和 U(图 5b、c, 6d)。因此不同的黏土矿物对 Nb 的赋存量存在差异, 而伊利石在黏土层大量转化为高岭石(图 3b), 可能导致一部分 Nb 在黏土层的流失, 从而造成该层位 Nb 含量的相对减少(图 7)。

从地势上看, ZK9-68 处于强烈侵蚀的山顶(图 1d), 导致该处的母岩不断经历暴露、风化、剥蚀再暴露的过程(Li et al., 2020; 周美夫等, 2020), 总体风化程度偏低。因此 Nb 的富集程度低, 各层位中的 Nb、U 含量呈尖峰状变化, 在 25~30 m 处出现 1 m 左右的局部风化薄弱带(图 7), 可能与局部裂隙发育或地下水水位变动有关(程忠富等, 1994)。而被剥蚀的风化壳碎块往低处运移, 由于破碎程度高更易风化, 在山脚(ZK19-52)形成更厚、风化程度更高的风化壳(Liu et al., 2016)。但因为长期被厚的风化壳所覆盖导致深部风化程度低(周美夫等, 2020), ZK19-52 全风化层以下 Nb 含量低且变化小(图 7c)。在山顶 Nb 含量普遍低于基岩, 而在山脊和山脚普遍高于基岩

(图 7a、b)。这是由于在表生环境下 Nb 会发生一定的迁移(刘英俊等, 1984; Åström et al., 2008; Timofeev and Williams-Jones, 2015; Friis and Casey, 2018), 导致部分 Nb 在山顶流失, 以及在山脊和山脚富集(图 7)。而 ZK23-44 处于低谷处, 长期受流水剥蚀, 黏土层缺失, 风化产物无法持续保留, Nb 含量偏低(图 7d)。

总体上, 普雄矿床中风化壳的风化程度和矿物组合的演化对 Nb 的赋存状态起决定性作用(表 4, 李余华等, 2021), 而碱性岩体内部的高差使山顶和山脊的风化产物和 Nb 不断往山脚输送, 山脚的风化壳中 Nb 普遍偏高(图 7c、图 10b)。因此, 持续强烈的侵蚀作用不利于 Nb 成矿和风化壳的保存, 而长期风化作用使风化壳增厚的同时也不利于母岩的持续暴露风化, 因此强弱侵蚀间歇交替或岩体的适当高差对 Nb 在风化壳中富集, 以及矿体的形成和保存是有利的(Li et al., 2020; 周美夫等, 2020)。

5 结 论

(1) 长岭岗霞石正长岩中榍石、片榍石、Nb-U 矿物(贝塔石、烧绿石、铌钙矿)、黑云母是普雄矿床风化壳中 Nb 的主要来源。在表生地质作用下这些矿物分解, 部分形成次生铌钽铀矿、金红石, 释放的 Nb、U 大多吸附于黏土矿物、铁锰(氢)氧化物, 从而

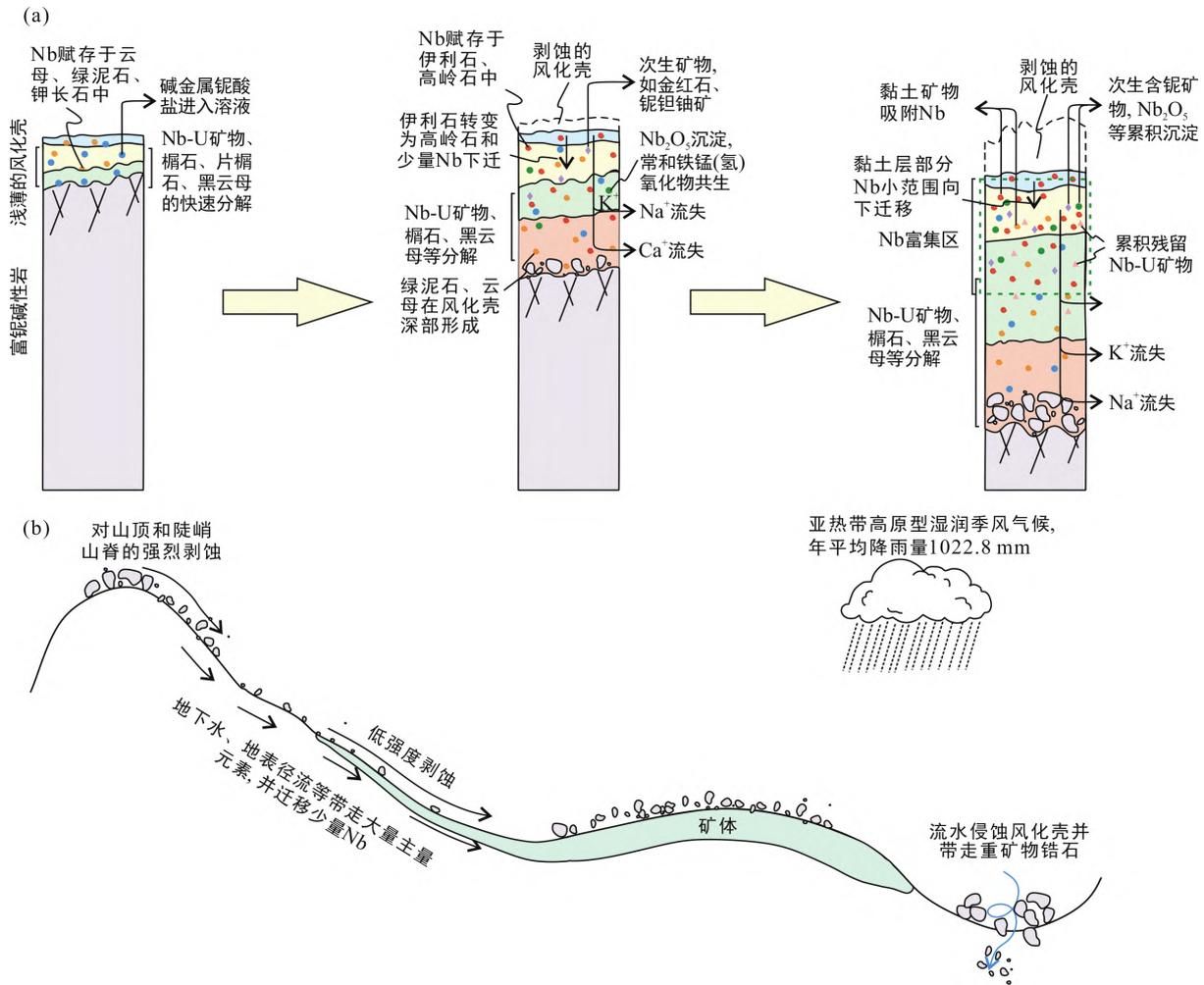


图 10 普雄矿床中 Nb 的迁移和富集成矿模式简图(据 Li et al., 2019; 周美夫等, 2020 修改)

Fig.10 Model of Nb mobilization and enrichment for the Puxiong deposit

形成普雄矿床。含铌矿物在各风化层都有分布，在弱风化层和半风化层 Nb 主要赋存于残留的正长石、铌矿物以及次生云母类矿物和绿泥石中，在全风化层赋存于伊利石、高岭石和云母类矿物中，在黏土层赋存于高岭石中。

(2) 霞石正长岩主要造岩矿物霞石、正长石和钠长石在表生地质作用下以不同的速度风化形成云母类矿物、伊利石和高岭石等黏土矿物，黏土矿物总含量从霞石正长岩风化壳底部往上不断升高。伊利石较其他黏土矿物更易吸附 Nb，黏土层大量伊利石转化为高岭石，导致少量的 Nb 在黏土层流失。

(3) 霞石正长岩风化壳富集 Nb、Th、U 等，受黏土矿物组合的差异、表生地质作用纵向上和横向上对 Nb、U 不同程度的迁移、地形地貌导致风化产物往低处运移的影响，总体上全风化层和黏土层最富 Nb、U 等金属，且在同一风化层中山脚和山脊明显富于持续受剥蚀的山顶和谷底。

致谢：野外工作得到云南省核工业二〇九地质大队地质工作者的大力支持，实验得到各分析单位技术人员的全力配合，成文过程与贵州大学孙国涛副教授、云南大学罗开副教授进行了有益讨论，中国科学院广州地球化学研究所包志伟研究员和赵太平研究员给予了富有建设性的修改意见和建议，在此表示衷心的感谢！

参考文献(References):

蔡报元, 靳鑫, 张云蛟. 2017. 葛源松树岗铌钽矿分布规律及与灵山岩体的关系. 西部探矿工程, 29(9): 171-175.
 陈倩, 宋文磊, 杨金昆, 胡轶, 黄军, 张涛, 郑国顺. 2021. 矿物自动定量分析系统的基本原理及其在岩矿研究中的应用——以捷克泰思肯公司TIMA为例. 矿床地质, 40(2): 345-368.
 程彦博, 毛景文, 陈懋弘, 杨宗喜, 冯佳睿, 赵海杰. 2008a. 云南个旧锡矿田碱性岩和煌斑岩LA-ICP-MS锆石

- U-Pb测年及其地质意义. 中国地质, 35(6): 1138-1149.
- 程彦博, 毛景文, 谢桂青, 陈懋弘, 赵财胜, 杨宗喜, 赵海杰, 李向前. 2008b. 云南个旧老厂-卡房花岗岩体成因: 锆石U-Pb年代学和岩石地球化学约束. 地质学报, 81(11): 1478-1493.
- 程彦博, 童祥, 武俊德, 莫国培. 2010. 华南西部地区晚中生代与W-Sn矿有关花岗岩的年代学格架及地质意义. 岩石学报, 26(3): 809-818.
- 程忠富, 李文达, 王文斌, 周汉民. 1994. 华南玄武岩红土化过程中微量元素地球化学. 火山地质与矿产, 15(2): 35-45.
- 杜恒俭, 陈华慧, 曹伯勋. 1981. 地貌学及第四纪地质学. 北京: 地质出版社.
- 杜胜江, 温汉捷, 罗重光, 顾汉念, 于文修, 李阳, 孟勇, 杨季华. 2019. 滇东-黔西地区峨眉山玄武岩富Nb榴石矿物学特征. 矿物学报, 39(3): 253-263.
- 高军波, 杨瑞东, 杨光海, 杨光忠, 徐海, 冯康宁. 2018. 贵州东南部煌斑岩类中稀土元素超常富集. 地质论评, 64(5): 1103-1104.
- 侯增谦, 陈骏, 翟明国. 2020. 战略性关键矿产研究现状与科学前沿. 科学通报, 65(33): 3651-3652.
- 黄文龙, 许继峰, 陈建林, 黄丰, 曾云川, 皮桥辉, 蔡永丰, 蒋兴洲. 2016. 云南个旧杂岩体年代学与地球化学: 岩石成因和幔源岩浆对锡成矿贡献. 岩石学报, 32(8): 2330-2346.
- 黄玉凤. 2021. 基岩对风化壳离子吸附型稀土矿形成的制约及机制. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所博士学位论文: 9-20.
- 鞠楠, 张森, 毕中伟, 任云生, 石蕾, 张迪, 顾玉超, 孙求实. 2019. 辽宁凤城赛马铌矿床成矿岩体地球化学特征及其地质意义. 世界地质, 38(1): 130-139, 153.
- 柯昌辉, 孙盛, 赵永岗, 李以科, 徐仲元, 郝美珍, 李瑞萍, 张丽. 2021. 内蒙古白云鄂博超大型稀土-铌-铁矿床控矿构造特征及深部找矿方向. 地质通报, 40(1): 95-109.
- 李建康, 李鹏, 王登红, 李兴杰. 2019. 中国铌钽矿成矿规律. 科学通报, 64(15): 1545-1566.
- 李胜虎, 李建康, 张德会, 万贵龙. 2015. 广西栗木钽铌锡多金属矿床的成矿流体演化及其对成矿过程的制约. 岩石学报, 31(4): 954-966.
- 李新仁, 王长兵, 张黎. 2018. 云南建水县长岭岗碱性侵入岩体岩石特征与成因. 云南地质, 37(2): 150-155.
- 李余华, 刘凤祥, 周家喜, 李明晓, 李音, 王长兵, 张子军. 2019a. 云南建水普雄铌稀土矿床的发现与研究意义. 矿物学报, 39(4): 484.
- 李余华, 王长兵, 张黎, 严城民, 瞿亮, 李音. 2021. 滇东南建水铌稀土矿成矿元素含量与赋存状态. 稀土, 42(1): 21-29.
- 李余华, 张子军, 龙庆兵, 刘凤祥, 李明晓, 王敏, 周家喜. 2019b. 云南建水普雄铌稀土矿床微量和稀土元素地球化学特征. 矿物学报, 39(4): 474-483.
- 刘金洋, 胡政. 2020. 花岗岩风化-裂隙-地下水相互作用对隧道围岩稳定性的影响研究. 交通节能与环保, 16(5): 133-137.
- 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 王鹤年, 储同庆, 张景荣. 1984. 元素地球化学. 北京: 科学出版社: 169-235.
- 鲁浩. 2021. 云南个旧霞石正长岩全岩地球化学与锆石U-Pb定年及找矿意义. 北京: 中国地质大学(北京)硕士学位论文: 1-60.
- 孟艳宁, 范洪海. 2017. 云南普雄地区铀钍资源的成矿条件研究. 地质论评, 63(S1): 233-234.
- 邱啸飞, 蔡应雄, 江拓, 卢山松, 彭练红, 赵小明, 彭三国, 朱江. 2017. 庙垭铌-稀土矿床的热液蚀变作用: 来自碳酸岩碳-氧同位素的制约. 华南地质与矿产, 33(3): 275-281.
- 汪龙波, 高军波, 杨瑞东, 戴玉皇, 徐海, 叶琼. 2020. 黔西北上二叠统宣威组底部富铌多金属层地球化学特征研究. 地质论评, 66(6): 1696-1709.
- 王汾连, 赵太平, 陈伟. 2012. 铌钽矿研究进展和攀西地区铌钽矿成因初探. 矿床地质, 31(2): 293-308.
- 王敏, 周家喜, 刘凤祥, 李余华, 李音, 李明晓, 张子军, 王长兵. 2020. 滇东南建水普雄铌稀土矿床矿物学和元素地球化学特征. 地质学报, 94(12): 3746-3760.
- 王盘喜, 朱黎宽, 刘璐, 郭俊刚, 武秋杰. 2017. 河南官坡花岗伟晶岩地质与地球化学特征. 中国地质调查, 4(6): 40-49.
- 王汝成, 车旭东, 邬斌, 谢磊. 2020. 中国铌钽锆铪资源. 科学通报, 65(33): 3763-3777.
- 王学武, 李炼鹏, 廖志凯. 2018b. 云南建水县普雄地区三叠纪岩石地层与沉积环境. 云南地质, 37(2): 127-131.
- 王学武, 李新仁, 瞿亮, 严城民, 张黎. 2019. 滇东南建水铌稀土矿的矿物特征及研究意义. 中国稀土学报, 37(5): 635-646.
- 王学武, 瞿亮, 杜磊. 2018a. 云南建水县长岭岗岩体包体特征与岩浆作用. 云南地质, 37(3): 255-260.
- 王长兵, 倪光清, 覃勇凯, 廖志凯, 李炜森, 李誓, 张黎, 官斌. 2021. 云南个旧碱性杂岩体的岩石成因及稀土元素富集机制. 岩石矿物学杂志, 40(4): 704-716.
- 文俊, 刘治成, 竹合林, 张航飞, 张金元, 钟海仁, 陈东方, 郭文彦, 游学军, 赵伟, 凌茂前, 李鹏程, 何永刚, 郭宇衡. 2021a. 川南沐川地区上二叠统宣威组底

- 部Nb-REE超常富集特征及其地质意义. 矿床地质, 40(5): 1045–1071.
- 文俊, 竹合林, 张金元, 张航飞, 郭文彦, 游学军, 赵伟, 李鹏程, 陈东方. 2021b. 川南沐川地区首次发现宣威组底部古风化壳-沉积型铌、稀土矿. 中国地质, 48(3): 970–971.
- 吴澄宇. 1988. 赣南粤北地区风化壳离子吸附型稀土矿床研究. 北京: 中国地质科学院博士学位论文: 66–98.
- 伍群, 荆国强, 杨冰彬, 曹雷. 2021. 十红滩铀矿床北矿带砂岩中黏土矿物特征及其与铀矿化关系. 中国煤炭地质, 33(4): 55–61.
- 谢应雯, 张玉泉, 胡国相. 1984. 哀牢山—金沙江富碱侵入带地球化学与成矿专属性初步研究. 昆明工学院学报, (4): 1–17.
- 谢长江, 尹建华, 李新敏. 2018. 三稀元素矿床类型及找矿标志. 四川地质学报, 38(3): 451–456.
- 杨光海. 2020. 贵州东南部煌斑岩类风化壳中稀土、铌富集地质特征与赋存状态研究. 贵阳: 贵州大学硕士学位论文: 1–6.
- 杨光树, 王凯, 燕永锋, 贾福聚, 李丕优, 毛致博, 周艳. 2019. 滇东南老君山锡-钨-铋-钨-钨多金属矿集区含矿矽卡岩成因研究. 岩石学报, 35(11): 3333–3354.
- 云南省核工业二〇九地质大队. 2015. 云南省建水县普雄矿区长岭岗矿段风化壳型铌稀土矿详查报告: 15–80.
- 翟明国, 吴福元, 胡瑞忠, 蒋少涌, 李文昌, 王汝成, 王登红, 齐涛, 秦克章, 温汉捷. 2019. 战略性关键金属矿产资源: 现状与问题. 中国科学基金, 33(2): 106–111.
- 张子军, 王刚, 金礼. 2018. 建水县普雄矿区燕山晚期花岗岩特征及成因. 云南地质, 37(2): 145–149.
- 赵凯, 黎广荣, 孙占学, 刘金辉, 周义朋, 徐玲玲. 2022. 黏土矿物在铀矿采冶及富铀环境治理过程中的作用. 有色金属(冶炼部分), 5: 111–120.
- 周美夫, 李欣禧, 王振朝, 李晓春, 刘嘉成. 2020. 风化壳型稀土和钨矿床成矿过程的研究进展和展望. 科学通报, 65(33): 3809–3824.
- 周喜林, 俞少颖, 李余华. 2018. 建水县普雄矿区断层形成机理及变形期次. 云南地质, 37(2): 156–160.
- Åström M E, Peltola P, Virtasalo J J, Kotilainen A T, Salminen R. 2008. Niobium in boreal stream waters and brackish-water sediments. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 8(2): 139–148.
- Belkasmi M, Cuney M, Pollard P J, Bastoul A. 2000. Chemistry of the Ta-Nb-Sn-W oxide minerals from the Yichun rare metal granite (SE China): Genetic implications and comparison with Moroccan and French Hercynian examples. *Mineralogical Magazine*, 64(3): 507–523.
- Brimhall G H, Dietrich W E. 1987. Constitutive mass balance relations between chemical composition, volume, density, porosity, and strain in metasomatic hydrochemical systems: Results on weathering and pedogenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(3): 567–587.
- Brimhall G H, Lewis J, Ford C, Bratt J, Taylor G, Warin O. 1991. Quantitative geochemical approach to pedogenesis: Importance of parent material reduction, volumetric expansion, and eolian influx in lateritization. *Geoderma*, 51(1): 51–91.
- Chassé M, Griffin W L, Alard O, O'Reilly S Y, Calas G. 2018. Insights into the mantle geochemistry of scandium from a meta-analysis of garnet data. *Lithos*, 310: 409–421.
- Chassé M, Griffin W L, O'Reilly S Y, Calas G. 2019. Australian laterites reveal mechanisms governing scandium dynamics in the critical zone. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 260: 292–310.
- Cheng Y B, Mao J W. 2010. Age and geochemistry of granites in Gejiu area, Yunnan province, SW China: Constraints on their petrogenesis and corresponding tectonic setting. *Lithos*, 120(3): 258–276.
- Cheng Y B, Mao J W, Carl S. 2013. Petrogenesis and geodynamic implications of the Gejiu igneous complex in the western Cathaysia block, South China. *Lithos*, 175–176: 213–229.
- Deblonde G J P, Chagnes A, Bélair S, Cote G. 2015. Solubility of niobium (V) and tantalum (V) under mild alkaline conditions. *Hydrometallurgy*, 156: 99–106.
- Deer W A, Howie R A, Zussman J. 1966. An Introduction to the Rock-Forming Minerals. Longman Scientific and Technical Limited.
- Friis H, Casey W H. 2018. Niobium is highly mobile as a polyoxometalate ion during natural weathering. *The Canadian Mineralogist*, 56(6): 905–912.
- Goldschmidt V M. 1954. *Geochemistry*. Oxford Press.
- Gunn G. 2014. *Critical Metals Handbook*. Nottingham: British Geological Survey: 1–439.
- Giovannini A L, Neto A C B, Porto C G, Pereira V P, Takehara L, Barbanson L, Bastos P H. 2017. Mineralogy and geochemistry of laterites from the Morro dos Seis Lagos Nb (Ti, REE) deposit (Amazonas, Brazil). *Ore Geology Reviews*, 88: 461–480.
- Halter W, Webster J D. 2004. The magmatic to hydrothermal transition and its bearing on ore-forming systems.

- Chemical Geology*, 210: 1–6.
- Hastie A R, Mitchell S F, Kerr A C, Minifie M J, Millar I L. 2011. Geochemistry of rare high-Nb basalt lavas: Are they derived from a mantle wedge metasomatised by slab melts? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(17): 5049–5072.
- Hayashi K I, Fujisawa H, Holland H D, Ohmoto H. 1997. Geochemistry of ~1.9 Ga sedimentary rocks from northeastern Labrador, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(19): 4115–4137.
- Hrstka T, Gottlieb P, Skála R, Breiter K, Motl D. 2018. Automated mineralogy and petrology — Applications of TESCAN integrated mineral analyzer (TIMA). *Journal of Geosciences*, 63: 47–63.
- Lapin A V, Tolstov A V, Kulikova I M. 2016. Distribution of REE, Y, Sc, and Th in the unique complex rare-metal ores of the Tomtor deposit. *Geochemistry International*, 54(12): 1061–1078.
- Li M Y H, Zhou M F. 2020. The role of clay minerals in forming the regolith-hosted heavy rare earth element deposits. *American Mineralogist*, 105(1): 92–108.
- Li M Y H, Zhou M F, Williams-Jones A E. 2019. The genesis of regolith-hosted heavy rare earth element deposits: Insights from the world-class Zudong deposit in Jiangxi Province, South China. *Society of Economic Geologists*, 114: 541–568.
- Li M Y H, Zhou M F, Williams-Jones A E. 2020. Controls on the dynamics of rare earth elements during subtropical hillslope processes and formation of regolith-hosted deposits. *Economic Geology*, 115(5): 1097–1118.
- Li Y H. 2000. A Compendium of Geochemistry. Princeton: Princeton University Press.
- Liu W, Liu C, Brantley S L, Xu Z, Zhao T, Liu T, Yu C, Xue D, Zhao Z, Cui L. 2016. Deep weathering along a granite ridgeline in a subtropical climate. *Chemical Geology*, 427: 17–34.
- Markl G, Marks M, Schwinn G, Sommer H. 2001. Phase equilibrium constraints on intensive crystallization parameters of the Ilmaussaq Complex, South Greenland. *Journal of Petrology*, 42: 2231–2258.
- Meng Y, Gong G H, Wei D T, Xie Y M, Yin Z J. 2014. Comparative microstructure study of high strength alumina and bauxite insulator. *Ceramics International*, 40: 10677–10684.
- Panahi A, Young G M, 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, Quebec, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(13): 2199–2220.
- Paton C, Woodhead J D, Hellstrom J C, Hergt J M, Greig A, Maas R. 2010. Improved laser ablation U-Pb zircon geochronology through robust downhole fractionation correction. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 11(3), Q0AA06.
- Qi L, Hu J, Gregoire D C. 2000. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta*, 51(3): 507–513.
- Ronov A B, Mikhailovskaya M S, Solodkova I I, Vimogradov A P. 1963. Evolution of the chemical and mineralogical composition of arenaceous rocks. Academy of Sciences of the USSR, The Israel Program for Scientific Translation. 1: 212–262.
- Schulz K J, DeYoung J H, Seal R R, Bradley D C. 2017. Critical Mineral Resources of the United States — Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply. Geological Survey, M1–M28.
- Taylor S R, McLennan S M. 1995. The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews in Geophysics*, 33: 241–265.
- Traversa G, Gomes C B, Brotzu P, Buraglini N, Morbidelli L, Principato M S, Ruberti E. 2001. Petrography and mineral chemistry of carbonatites and mica-rich rocks from the Araxá complex (Alto Paranaíba Province, Brazil). *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 73(1): 71–98.
- Timofeev A, Williams-Jones A E. 2015. The origin of niobium and tantalum mineralization in the Nechalacho REE Deposit, NWT, Canada. *Economic Geology*, 110(7): 1719–1735.

A Preliminary Study of the Occurrence and Enrichment of Nb in the Puxiong Regolith-hosted Nb-REE Deposit, Yunnan Province, China

WANG Min^{1,2}, ZHOU Jiayi^{1,2*}, ZHOU Meifu³, XIAO Song¹, LI Yin⁴, ZHANG Zijun⁴

(1. School of Earth Sciences, Yunnan University, Kunming 650500, Yunnan, China; 2. Key Laboratory of Critical Minerals Metallogeny in Universities of Yunnan Province, Kunming 650500, Yunnan, China; 3. State Key Laboratory of Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, Guizhou, China; 4. No. 209 Geological Team of Yunnan Nuclear Industry, Kunming 650034, Yunnan, China)

Abstract: The Puxiong deposit is a large niobium-rare earth (Nb-REE) polymetallic deposit found in the weathering crust of the Changlinggang alkaline rocks in Jianshui County, Southeast Yunnan. It hosts 57,000 t of Nb₂O₅ besides the huge REE reserve. To determine the source, occurrence, and enrichment mechanism of Nb, the mineralogical and geochemical compositions of samples from the weathered crust and nepheline syenite bed rock collected from three drills and two profiles were analyzed by using XRD, TIMA, SEM, EPMA, LA-ICP-MS, and ICP-MS methods. The results show that the primary sources of Nb in the weathering crust are Nb-U minerals (betafite, fersmite, pyrochlore, etc.), titanite, and hiortdahlite in the nepheline syenite. Niobium mainly occurs in residual orthoclase, Nb-bearing minerals, and secondary mica minerals in the weakly and semi-weathered layers. In the completely weathered and humic layers, niobium is generally enriched in kaolinite, illite, iron manganese (hydro-) oxide, and mica. Niobium-bearing minerals (e.g., residual betafite, secondary liandratite) accounting half of the Nb content of the whole rock occur throughout the weathered crust. The content of Nb in the weathering crust of the alkali-feldspar syenite is generally lower than that in the weathering crust of nepheline syenite. And the average content of Nb increases vertically from 99.2×10^{-6} in the weakly weathered layer to 160×10^{-6} in the humic layer. Furthermore, the Nb concentration in the same layers increases significantly from the hilltop to the footslope. In summary, the bedrock, the mineral assemblage, and topography and landform constrain the enrichment of Nb in the Puxiong deposit.

Keywords: mineralogy; elemental geochemistry; niobium(Nb); Puxiong deposit; Changlinggang alkaline rocks; nepheline syenite