

贵州西部宣威组粘土岩 稀土元素赋存状态和富集规律

吴承泉¹, 张正伟¹, 秦海波^{1,2,3}, Yoshio Takahashi³, 周灵洁^{1,2},
徐进鸿^{1,2}, 李溪遥^{1,2}, 靳子茹^{1,2}

(1. 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;
2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 东京大学地球科学系)

贵州西部、云南东北部、四川南部和重庆西部在峨眉山玄武岩组上覆的宣威组或龙潭组底部产出颇具特色的 Ga-Nb (Ta)-Zr (Hf)-REE 富集层(Yang et al., 2008; Dai et al., 2010; Zhang et al., 2010; Zhou et al., 2013; Zhang et al., 2016; Zhao et al., 2017)。其中 Ga、Nb、Zr、REE 等元素都达到了工业利用品位, 具有很好的成矿前景(Zhang et al., 2016; Zhao et al., 2017)。前人对其地质特征、元素赋存状态、富集规律等进行了初步研究(王伟, 2008; Dai et al., 2010; Zhang et al., 2010; 张正伟等, 2010; 周灵洁, 2012; Zhou et al., 2013; Zhang et al., 2016; Zhao et al., 2017)。但对其中的稀土元素富集状态仍然不清楚。对贵州西部宣威组底部多金属富集层的研究显示, 在矿层中未发现稀土矿物, 但全岩稀土元素含量与蒙脱石、伊利石等成正相关, 推测稀土元素是以离子吸附形式赋存在粘土矿物中(周灵洁, 2012; Zhou et al., 2013; Zhang et al., 2016)。而在云南东北部宣威组富集层中发现了 Ce、Nd 的碳酸盐矿物, 显示部分稀土元素以独立矿物形式存在(Zhao et al., 2017)。

稀土元素赋存状态对于其工业利用和元素富集规律的研究都至关重要(Zhang et al., 2016)。稀土元素在自然界主要以三种形式存在: 1) 作为矿物的基本组成元素, 以离子化合物形式赋存于矿物晶格中, 构成矿物的必不可少的成分, 这类矿物通常称为稀土矿物, 如独居石、氟碳铈矿等; 2) 作为矿物的杂质元素, 以类质同象置换的形式, 分散于造岩矿物和稀有金属矿物中, 这类矿物可称为含有稀土元素的矿物, 如磷灰石、萤石等; 3) 呈离子状态被吸附于某些矿物的表面或颗粒间, 这类矿物主要是各种粘土矿物、云母类矿物。

宣威组中高岭石质粘土岩的矿物组成复杂、颗粒细小, 利用光学显微镜、扫描电镜、电子探针等手段不能完全了解稀土元素的赋存状态(Zhou et al., 2013; Zhang et al., 2016)。本文选取贵州西部宣威组底部的 REE 富集层, 在矿物学和全岩地球化学研究基础上, 利用化学逐级提取和同步辐射实验对稀土元素的赋存状态开展研究。在此基础上探讨 REE 元素迁移富集规律, 为其资源评价和开发利用提供理论依据。

逐级提取实验结果显示锰铁氧化物、碳酸盐、磷灰石和粘土矿物离子吸附的 REE 含量基本都小于 1%, REE 主要赋存残渣中。元素 P 在残渣中为 88.77%~99.65%, 平均为 96.66%。同步辐射元素面扫描显示, Y 与 Ca 元素含量没有明显的相关性, 同时在 Y 的高值区, Nd 的含量很低。样品的元素钇 (Y) X 射线近边吸收精细结构谱 (XANES) 显示, 各分析点的谱图基本一致, 在 17056 eV 附近存在一个主峰, 在 17068 eV 附近存在一个次峰。其谱图特征与 Y 吸附在高岭石上的标样的结构谱存在明显差异, 而与磷钇矿的谱图特征相近, 表明样品中元素 Y 主要以磷钇矿的形式存在。因此, 研究区粘土岩中的稀土主要以磷酸盐 (磷钇矿、独居石) 的形式存在, 锰铁氧化物、碳酸盐、磷灰石和粘土矿物离子吸附的稀土含量都很低。

结合前人研究, 本文认为宣威组底部粘土岩中稀土元素的富集可能包括了两种形式, 第一种形式是: 1) 峨眉山玄武岩 (包括部分凝灰岩、碱性岩) 经历强烈的风化剥蚀, 稀土元素被释放, 以离子形式吸附在粘土矿物 (蒙脱石、伊利石、高岭石) 的层间结构中或在 Fe-Mn 氧化物/氢氧化物胶体中; 2) 风化物被搬运到浅海沉积, 早期成岩作用过程中有机质的氧化和海水作用 (提供 Na、K 等置换离子), 使得稀土元素重新被释放到, 部分稀土元素形成了氟碳铈矿或者以类质同象进入磷灰石中, 大部分的稀土元素形成更为稳定的磷酸盐 (REE[PO₄])。另一种形式是稀土元素主要以独居石、磷钇矿的形式存在于风化残余物中。这些矿物抗风化能力强, 以细颗粒形式被远距离搬运、沉积在宣威组底部。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (批准号: 41503051; U181240004); 中国科学院西部之光项目和贵州省科技计划项目([2018] 1171)

作者简介: 吴承泉, 男, 博士, 主要从事矿床地球化学研究. E-mail: wuchengquan@mail.gyig.ac.cn

参 考 文 献:

- Dai, S., Zhou, Y., Zhang, M., Wang, X., Wang, J., Song, X., Jiang, Y., Luo, Y., Song, Z., Yang, Z., 2010. A new type of Nb (Ta)-Zr (Hf)-REE-Ga polymetallic deposit in the late Permian coal-bearing strata, eastern Yunnan, southwestern China: Possible economic significance and genetic implications. *International Journal of Coal Geology*, 83(1): 55-63.
- Ruidong, Y., Wei, W., Zhang, X., Ling, L., Huairui, W., Miao, B., Jingxin, W., 2008. A new type of rare earth elements deposit in weathering crust of Permian basalt in western Guizhou, NW China. *Journal of Rare Earths*, 26(5): 753-759.
- Zhang, Z., Yang, X., Li, S., Zhang, Z., 2010. Geochemical characteristics of the Xuanwei Formation in West Guizhou: Significance of sedimentary environment and mineralization. *Chinese Journal of Geochemistry*, 29(4): 355-364.
- Zhang, Z., Zheng, G., Takahashi, Y., Wu, C., Zheng, C., Yao, J., Xiao, C., 2016. Extreme enrichment of rare earth elements in hard clay rocks and its potential as a resource. *Ore Geology Reviews*, 72: 191-212.
- Zhao, L., Dai, S., Graham, I.T., Li, X., Liu, H., Song, X., Hower, J.C., Zhou, Y., 2017. Cryptic sediment-hosted critical element mineralization from eastern Yunnan Province, southwestern China: Mineralogy, geochemistry, relationship to Emeishan alkaline magmatism and possible origin. *Ore Geology Reviews*, 80: 116-140.
- Zhou, L., Zhang, Z., Li, Y., You, F., Wu, C., Zheng, C., 2013. Geological and geochemical characteristics in the paleo-weathering crust sedimentary type REE deposits, western Guizhou, China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 73: 184-198.
- 王伟, 2008. 贵州西部二叠系玄武岩风化壳及其中稀土富集规律研究, 贵州大学: 硕士学位论文.
- 张正伟, 杨晓勇, 温汉捷, 2010. 贵州黔西地区上二叠统宣威组发现富镓矿化层. *矿物岩石地球化学通报*, 29(1): 107-108.
- 周灵洁, 2012. 贵州西部沉积型高岭石质粘土岩稀土矿床的地质和地球化学特征, 中国科学院地球化学研究所: 硕士学位论文.