

文章编号: 1000-4734(2022)04-0453-08

# 广西平果上二叠统合山组铝土矿中铌的赋存状态

赵浩男<sup>1,2</sup>, 邢乐才<sup>1</sup>, 何洪涛<sup>1</sup>, 杜胜江<sup>3</sup>, 凌坤跃<sup>2\*</sup>, 温汉捷<sup>4,5\*</sup>

(1. 河北工程大学 地球科学与工程学院, 河北 邯郸 056038; 2. 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; 3. 东华理工大学 核资源与环境国家重点实验室, 江西 南昌 330013; 4. 中国科学院大学 地球与行星科学学院, 北京 100049; 5. 长安大学 地球科学与资源学院, 陕西 西安 710054)

**摘要:** 广西平果地区上二叠统合山组铝土矿中富集关键金属铌(Nb), 全岩  $w(\text{Nb}_2\text{O}_5)$  为 0.025%~0.04%, 平均 0.035%, 超过风化壳沉积型铌矿的最低工业品位, 资源潜力巨大。之前的研究认为锐钛矿可能是 Nb 的主要载体矿物。然而, 锐钛矿在铝土矿中含量较低(平均 4.55%), 其能否提供足够的 Nb 来源尚未明确。此外, 是否所有锐钛矿均富 Nb、是否有其他富 Nb 矿物存在等问题也未解决, 阻碍了对该类型 Nb 资源的评价和综合利用。针对以上问题, 本文采用电子探针对典型样品进行富 Nb 矿物鉴定和 Nb 含量分析, 以期评估锐钛矿对全岩 Nb 的贡献, 查明 Nb 的赋存状态, 并探讨 Nb 的来源。研究显示, 铝土矿中含丰富的锐钛矿, 电子探针分析获得锐钛矿  $w(\text{Nb}_2\text{O}_5)$  为 0.28%~0.73% (平均 0.45%), 结合锐钛矿总量进行计算, 获得全岩  $w(\text{Nb}_2\text{O}_5)$  为 0.012%~0.032%, 平均 0.02%, 接近但低于全岩 ICP-MS 分析结果 (0.036%), 表明铝土矿中 Nb 主要赋存于锐钛矿中, 其余少部分可能赋存于金红石中或被粘土矿物吸附。铝土矿中富 Nb 锐钛矿的大量出现, 表明铝土矿及 Nb 的物源主要来自富 Nb 的峨眉山大火成岩省相关碱性长英质岩类。本研究获得的认识对川—滇—黔地区宣威组及龙潭组等富 Nb 地层的研究提供一定的参考, 也可为该类型 Nb 资源的评价预测及开发利用提供科学依据。

**关键词:** 关键金属; 铌; 铝土矿; 锐钛矿; 广西平果

**中图分类号:** P571; P588.14 **文献标识码:** A **doi:** 10.16461/j.cnki.1000-4734.2022.42.049

**第一作者:** 赵浩男, 女, 1996 年生, 硕士研究生, 主要从事地球化学研究. E-mail: 986919813@qq.com

## The mode of occurrence of niobium in bauxite of the Upper Permian Heshan Formation in the Pingguo area, Guangxi Autonomous Region, China

ZHAO Hao-nan<sup>1,2</sup>, XING Le-cai<sup>1</sup>, HE Hong-tao<sup>1</sup>, DU Sheng-jiang<sup>3</sup>, LING Kun-yue<sup>2\*</sup>, WEN Han-jie<sup>4,5\*</sup>

(1. School of Earth Science and Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China; 2. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 3. State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013, China; 4. College of Earth and Planetary Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 5. College of Earth Science and Resources, Chang'an University, Xi'an 710054, China)

**Abstract:** Bauxite of the Upper Permian Heshan Formation in the Pingguo area, Guangxi, is strongly enriched in critical metal niobium (Nb) with  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  contents of 0.025%—0.04% (average 0.035%), which are higher than the cut-off grade for the weathering crust sedimentary Nb deposit. Therefore, its Nb resource is highly prospective. The previous studies suggest that Nb is hosted mainly in the anatase. However, it is not clarified whether the anatase can provide sufficient Nb for the bauxite ore as the percentage of anatase in bauxite is relatively low (averaging 4.55%). In addition, it is also not

**收稿日期:** 2021-11-11

**基金项目:** 国家自然科学基金 (编号: 92062107; 41903038; 41962005); 贵州省科技计划项目 (编号: 黔科合基础[2019]1319; 黔科合基础-ZK[2021]重点 046); 云南省重点研发计划项目 (编号: 202103AQ100003); 河北省自然科学基金 (编号: D2020402004; D2021402020); 中国科学院地质与地球物理研究所重点部署项目 (编号: IGGCAS-201902); 中国科学院重点部署项目 (编号: ZDRW-ZS-2020-4-1)

\* 通讯作者, E-mail: lingkunyue@mail.gyig.ac.cn; wenhanjie@vip.gyig.ac.cn

clarified whether there are any other Nb-rich minerals and if all anatase are rich in Nb. All of these questions largely hindered the compressive utilization of this type of Nb resources. In this study, electron probe micro-analysis (EPMA) was used to identify and to quantitatively analyze Nb-rich minerals in typical samples, in order to evaluate the Nb contribution of anatase relative to the whole rock, to reveal the mode of occurrence of Nb, and then to discuss the source of Nb in the bauxite ore. The EPMA results show that anatase grains contain 0.28%–0.73% (with average of 0.46%) of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Based on the contents of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in anatase grains and the percentages of anatase in bauxite ores, the calculated Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contents for the bauxite ores vary from 0.012% to 0.032% (with average of 0.02%), which are close to but lower than the ICP-MS analytical results of bauxite ores (0.036%). It is indicated that the major Nb in bauxite ores is hosted in anatase grains, and the minor Nb in bauxite ores could be hosted in rutile grains or adsorbed by clay minerals. The abundant existence of Nb-rich anatase in bauxite ores indicates that the Nb in bauxite ores of the deposit could be mainly sourced from the Nb-rich alkaline felsic rocks associated with the Emeishan Large Igneous Province (ELIP). The results obtained in this study can be referenced for the study of Nb-rich clastic rocks within the Xuanwei and Lontan formations in the Sichuan–Guizhou–Guangxi area, and also could be an important scientific basis for the evaluation, exploration, and comprehensive utilization of this type of Nb resources.

**Keywords:** critical metal; niobium; bauxite; anatase; Pingguo, Guangxi

关键金属铌 (Nb) 具有熔点高、耐磨、耐腐蚀、抗疲劳、抗变形、超导性能极佳等特点, 被广泛应用于钢铁、超导材料、航空航天、原子能等新兴领域, 是现代高科技产业不可或缺的原料<sup>[1-2]</sup>。Nb 的地壳丰度为 24 μg/g, 全球铌矿资源较丰富, 储量超过 430 万吨, 但分布极不均衡, 仅巴西一国就占总储量的 95%, 其余少量分布在加拿大、澳大利亚、中国和俄罗斯等国家<sup>[3]</sup>。我国铌矿资源储量较大, 但具有品位低、粒度细、分布不均匀、回收率低等特点, 多不具备直接开采利用价值<sup>[4-6]</sup>, 可供开采的仅 1.85 万吨, 且都属于共 (伴) 生矿产, Nb 品位低, 如白云鄂博的铁-铌-稀土矿床矿石中 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量仅 0.1%~0.14%, 且矿物组成复杂, 包括烧绿石、易解石、铌铁矿、铌铁金红石等多种含铌矿物<sup>[1]</sup>。然而, 我国铌消费量却超过全球总消费量的四分之一, 主要依靠进口来满足国内需求, 对外依存度高达 95%, 是我国被“卡脖子”的关键矿产资源之一<sup>[6-7]</sup>。

铌矿床类型主要包括伟晶岩型、气成热液型、接触变质型及表生沉积型<sup>[8]</sup>, 我国的铌矿床主要与花岗岩、伟晶岩有关<sup>[9-10]</sup>。近年来, 滇东—川南—黔西地区上二叠统宣威组/龙潭组地层中发现有铌-镓-锆-稀土多金属富集层, 被认为是峨眉山玄武岩或中酸性岩风化-沉积作用的产物<sup>[11-14]</sup>。最近, 我们团队在广西平果上二叠统合山组铝土矿中发现铌的超常富集, 全岩 w(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 为 0.025%~0.04%, 平均 0.035%, 超过风化壳沉积型铌矿的最低工业品位 (0.016%~0.02%), 资源潜力巨大<sup>[15-16]</sup>。初步研究发现铝土矿中含有丰富的锐钛矿且与全岩 Nb 和 TiO<sub>2</sub> 含量呈显著正相关关系 ( $R^2$  分别为 0.75 和 0.94), 推测锐钛矿可能是 Nb 的主要载体矿物<sup>[16]</sup>。然而, 锐钛矿在铝土矿中含量较低 (3.92%~6.07%, 平均 4.55%), 其能否提供足够的 Nb 来源尚未明确。此外, 铝土矿中是否有其它富 Nb 矿物、是否所有锐钛矿均富 Nb 等问题也未解决。针对以上问题, 本研究采用电子探针对典型样品进行富 Nb 矿物鉴定及 Nb 含量定量分析, 以期评估锐钛矿对全岩 Nb 的贡献, 查明 Nb 的赋存状态, 为该类型 Nb 资源的综合开发利用提供科学依据。

## 1 地质背景与地质特征

桂西地区位于华南板块右江盆地内<sup>[17]</sup>, 南部紧挨 Song Ma 缝合带, 西北部毗邻峨眉山大火成岩省 (ELIP, 251~263 Ma)<sup>[11,18-19]</sup> (图 1)。中二叠世末的东吴运动导致上扬子地区地壳发生穹状隆升, 中心地区抬升高度千米级别, 在桂西地区也超过百米, 导致桂西地区中二叠统茅口组发生风化剥蚀作用形成喀斯特地貌<sup>[11]</sup>。与此同时, 中-晚二叠世之交 ELIP 火山岩大规模喷发, 覆盖面积超过 25 万 km<sup>2</sup>, 岩性主要为玄武岩及火山碎屑组成, 晚期还有粗面岩、流纹岩等长英质火山岩的喷发<sup>[20-23]</sup>。ELIP 喷

发形成的温室气候及酸雨导致大陆风化作用加强, ELIP 火山岩经强烈风化剥蚀形成风化壳碎屑物, 被搬运沉积在附近盆地不同环境相形成吴家坪期碎屑岩(陆相宣威组、海陆交互相龙潭组及海相吴家坪组与合山组), 并具明显分带性: 内带—中带因 ELIP 火山岩厚度巨大(超过 5000 m), 尚未完全剥蚀, 宣威组直接覆盖于峨眉山玄武岩之上; 中带—外带 ELIP 火山岩厚度中等, 部分地区剥蚀完全, 龙潭组/吴家坪组沉积于峨眉山组或石炭纪—二叠纪碳酸盐岩不整合面之上。而桂西地区(外带) ELIP 火山岩厚度较薄(300~500 m), 已被剥蚀殆尽并与茅口组灰岩一道为合山组底部富 Nb 铝土矿及粘土岩的沉积提供稳定物源, 导致合山组直接超覆于茅口组灰岩不整合面之上<sup>[24-28]</sup>(图 1)。

石炭纪—二叠纪, 右江盆地呈现出碳酸盐岩台地与台间海槽相间的古地理格局, 海槽内为深水碎屑沉积, 台地为浅水碎屑及碳酸盐岩沉积为主(图 1)。台地内, 中二叠世茅口组为一套厚层生物碎屑、砂屑灰岩为主的碳酸盐岩沉积; 茅口组不整合面之上为上二叠统合山组, 底部以碎屑岩为主, 常产出铝土矿和煤层, 向上过渡为灰岩<sup>[29-30]</sup>。底部碎屑岩也分为两部分, 下段富 Nb 铝土矿层(约 8 m): 为紫红色-灰黑色铝土矿(图 2a、b)或(含)豆鲕状铝土矿(图 2c、d), 最底部常有赤铁矿或高铁铝土矿的出现; 上段富锂粘土岩层(约 10 m): 为黑色碳质粘土岩或煤层, 偶尔出现灰白色粘土岩及粉砂质粘土岩<sup>[27]</sup>。

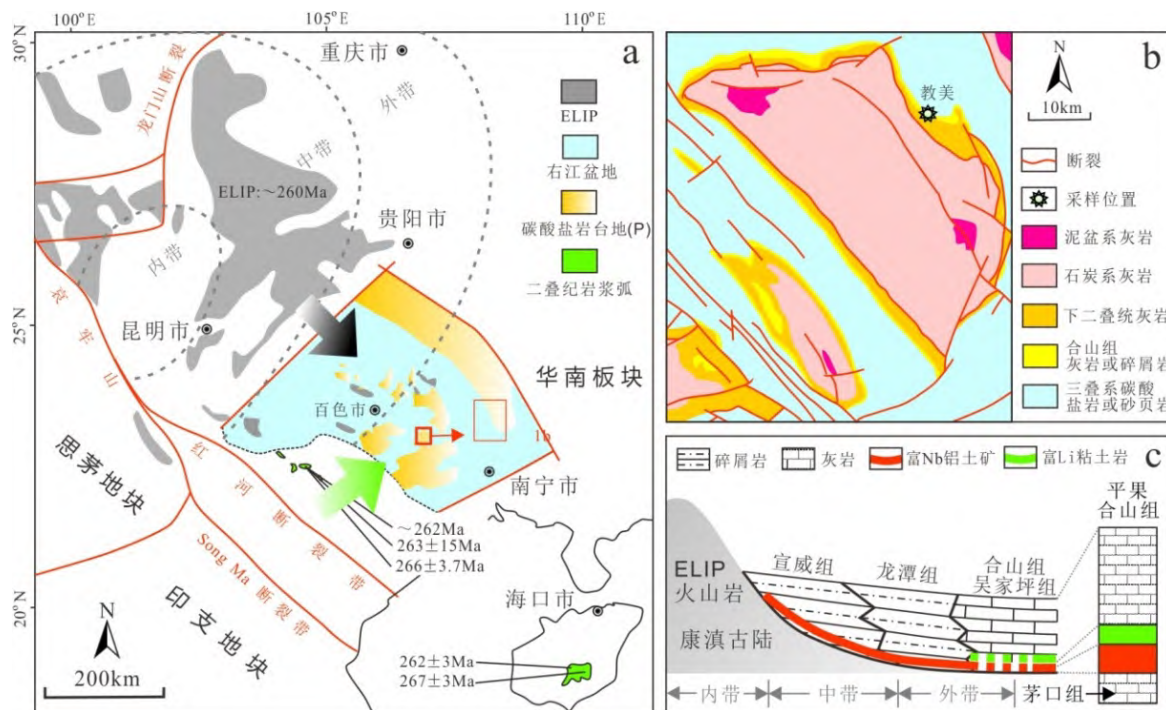


图 1 a. 华南板块西南部及邻区构造与右江盆地中晚二叠世古地理简图(修改自文献[27]), 峨眉山大火成岩省(ELIP)年龄数据来自文献[31], 二叠纪岩浆弧相关年龄数据来自文献[32]和文献[33]; b. 广西平果地区地质图(修改自文献[34]); c. ELIP 喷发后邻区岩相古地理简图及平果合山组剖面图(修改自文献[13])

Fig. 1. (a) A sketch map of generalized tectonic domains for the southwestern Yangtze Plate and the middle-late Permian paleogeography of the Youjiang Basin. (b) Geological sketch map for the Pingguo region, Guangxi. (c) Paleogeographic profile and column after the main phase for the ELIP activity, showing the location of the Heshan Formation.

## 2 样品采集与分析方法

样品采自广西平果县旧城镇教美村(JM)野外新鲜剖面(图 3)。剖面分为上下 2 段, 下段富 Nb 铝土矿层厚约 1.3 m,  $w(\text{Nb}_2\text{O}_5)$  为 0.028%~0.039%(平均 0.034%); 上段碳质粘土岩层厚约 2 m,  $w(\text{Nb}_2\text{O}_5)$  为 0.005%~0.018%(平均 0.009%)。本文选取  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  含量中等的 JM-05 (0.036%) 号铝土矿样品进行

研究(图 2a)。电子探针(EPMA)分析在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完成。样品磨制成光薄片并在表面喷镀一层导电碳膜后进行 EPMA 分析,分析仪器为日本电子公司的 JXA8230 型 EPMA。实验选择粒度大、表面平整、裂隙少、厚度大的矿物进行分析。测试条件:加速电压 25.0 kV,加速电流 20 nA,根据矿物粒度大小的不同,分别选择束斑直径为 1、3、5  $\mu\text{m}$  进行分析。以金红石晶体( $\text{TiO}_2$ )为标准进行校准,所得数据采用 ZAF 程序校正。分析精度优于 0.01%,分析误差小于 10%,分析数据见表 1。

### 3 分析结果

#### 3.1 矿物组成特征

富 Nb 铝土矿样品主要矿物组成为硬水铝石,其次为粘土矿物(高岭石、伊利石等)和副矿物(锐钛矿、锆石等)。锐钛矿背散射图像(BSE)呈灰白色,显著区别于亮白色的锆石和灰黑色的硬水铝石和粘土矿物(图 4)。硬水铝石呈短柱状,薄板状,长度 5~20  $\mu\text{m}$ ;粘土矿物主要为高岭石和伊利石,颗粒细小(1~10  $\mu\text{m}$ ),细鳞片状或薄层状;锐钛矿颗粒中等(5~20  $\mu\text{m}$ ),也有少数大颗粒状(图 4b)及细粒状锐钛矿(图 4i)的存在;锆石常呈细粒状(直径 5~10  $\mu\text{m}$ ),含量明显少于锐钛矿。



a、b: 灰黑色碎屑状铝土矿; c、d: 灰褐色豆鲕状铝土矿

图 2 广西平果合山组铝土矿手标本照片

Fig. 2. Photos for bauxite samples from the Heshan Formation in the Pingguo area, Guangxi.

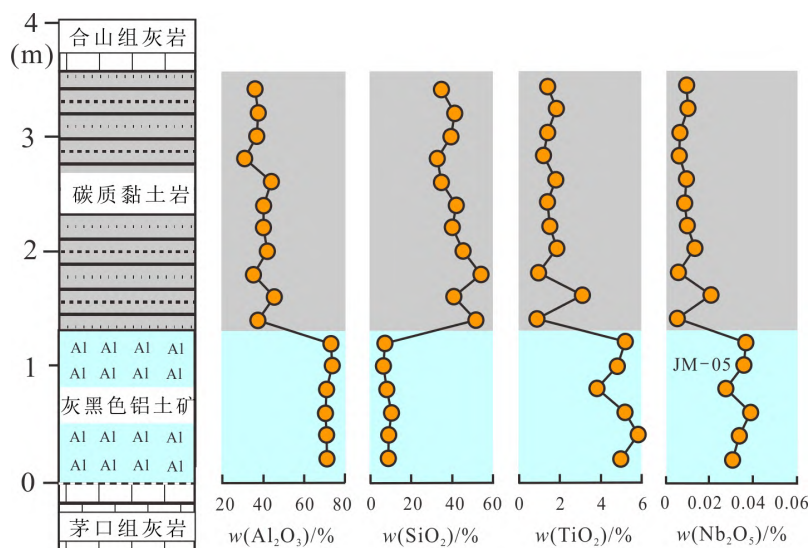


图 3 平果教美剖面及元素分布图(修改自文献[16])

Fig. 3. Variations of concentrations of selected elements for samples from the Jiaomei profile.

### 3.2 锐钛矿化学成分

EPMA 分析结果 (表 1) 显示锐钛矿化学成分总量为 96.87%~99.09% (平均 98%)。锐钛矿中  $w(\text{TiO}_2)$  为 92.70% ~ 98.20% (平均 94.6%)、 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$  为 0.12%~2.40% (平均 0.95%)、 $w(\text{Nb}_2\text{O}_5)$  为 0.28%~0.73% (平均 0.45%)、 $w(\text{ZrO}_2)$  为 0%~2.1% (平均 0.78%)、 $w(\text{SiO}_2)$  为 0%~0.6% (平均 0.12%)、 $w(\text{SO}_3)$  为 0% ~ 0.85% (平均 0.18%)、 $w(\text{Ta}_2\text{O}_5)$  为 0%~0.04% (平均 0.01%)。

表 1 锐钛矿电子探针定量分析结果( $w_B/\%$ )

Table 1. EPMA quantitatively analytical results of anatase grains

分析点	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	$\text{TiO}_2$	$\text{Ta}_2\text{O}_5$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2$	$\text{SO}_3$	Total
1-1	0.60	97.40	0.01	0.06	0.46	0.00	0.00	98.55
1-10	0.42	96.60	0.04	0.11	1.29	0.01	0.38	98.82
1-16	0.34	92.70	0.00	0.10	2.23	1.53	0.16	97.02
1-17	0.32	93.60	0.02	0.04	0.46	2.10	0.44	97.02
1-18	0.44	92.80	0.00	0.14	1.11	1.64	0.85	96.93
1-21	0.71	95.90	0.01	0.00	0.36	0.25	0.04	97.30
1-22	0.64	98.20	0.00	0.07	0.12	0.05	0.03	99.09
1-23	0.37	97.30	0.00	0.01	0.20	0.00	0.13	97.97
1-25	0.73	95.10	0.00	0.00	0.96	0.12	0.00	96.87
1-27	0.28	97.60	0.04	0.22	0.60	0.01	0.07	98.78
1-29	0.46	96.60	0.00	0.17	1.27	0.04	0.06	98.61
1-30	0.35	94.10	0.04	0.60	2.40	0.34	0.05	97.91
1-31	0.47	95.00	0.04	0.07	2.02	0.68	0.38	98.61
1-34	0.38	95.70	0.00	0.01	0.55	1.97	0.11	98.72
1-40	0.33	96.30	0.00	0.02	0.36	1.29	0.01	98.31
1-41	0.36	94.10	0.00	0.27	0.90	1.71	0.01	97.39
平均	0.45	94.60	0.01	0.12	0.95	0.78	0.18	98.00

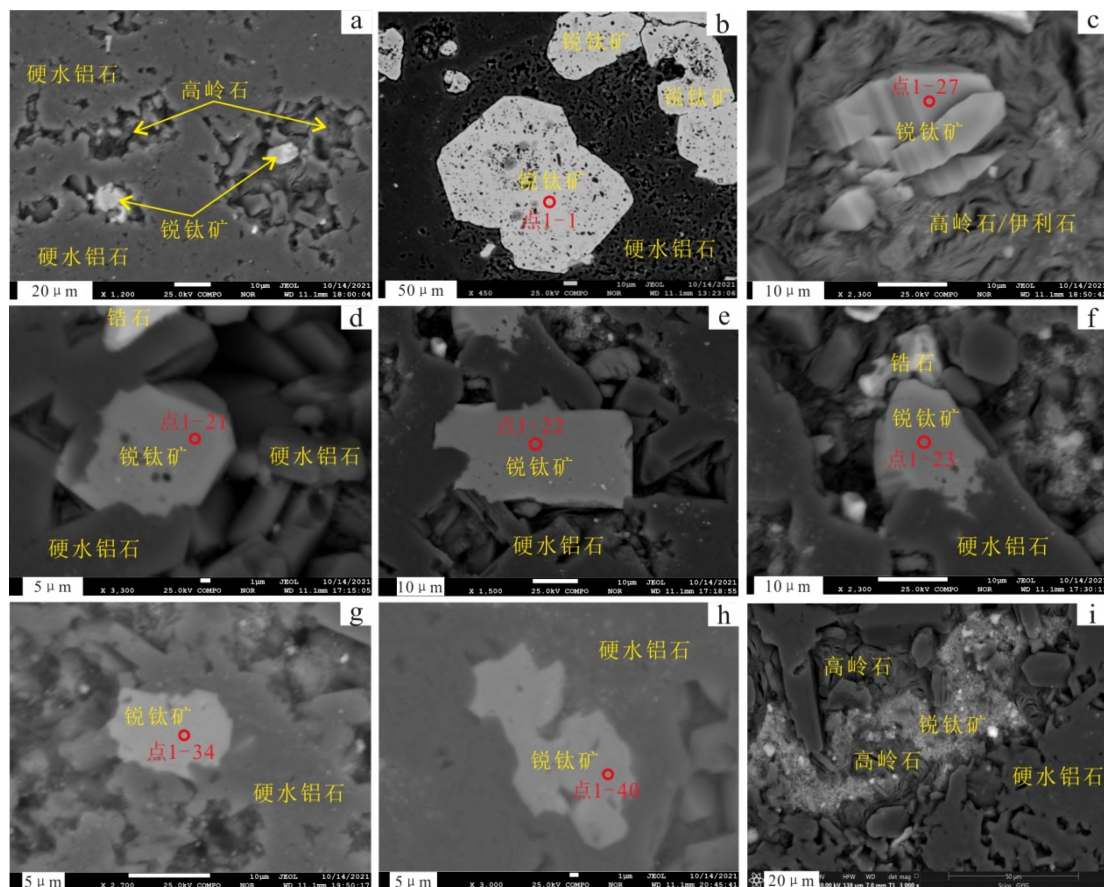


图 4 平果合山组铝土矿背散射图 (BSE) 及电子探针分析点位置图

Fig. 4. BSE images and EPMA analyzing points of bauxite samples from the Heshan Formation in the Pingguo area, Guangxi, China.

## 4 讨论

### 4.1 铌的赋存状态

凌坤跃等<sup>[16]</sup>通过 XRD 半定量分析获得 JM-05 样品中锐钛矿含量为 4.38%，本研究采用 EPMA 对其中锐钛矿  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  含量进行定量分析，获取  $w(\text{Nb}_2\text{O}_5)$  为 0.28%~0.73%（平均 0.45%），并采用如下公式计算全岩  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  含量：

$$w(\text{Nb}_2\text{O}_5, \text{全岩}) = w(\text{锐钛矿}, \text{全岩}) \times w(\text{Nb}_2\text{O}_5, \text{锐钛矿}) \quad (1)$$

计算获得全岩  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  含量为 0.012%~0.032%，平均 0.02%，接近酸溶-电感耦合等离子质谱（ICP-MS）的分析结果 0.036%<sup>[16]</sup>，表明锐钛矿是铝土矿中 Nb 的主要载体矿物。Nb 是亲石金属，具有强烈的亲氧性，仅以 +5 价与氧结合形成铌酸盐矿物，因  $\text{Nb}^{5+}$ （半径 0.064 nm）与  $\text{Ti}^{4+}$ （0.064 nm）具有相似的离子半径，自然界中 Nb 常类质同像替代 Ti<sup>[35]</sup>。因此，广西平果铝土矿中锐钛矿（ $\text{TiO}_2$ ）所富含的 Nb 应是类质同像替代矿物晶格 Ti 的结果，与代世峰等<sup>[36]</sup>认为宣威组富铌粘土岩中 Nb 类质同像替代  $\text{TiO}_2$  矿物（锐钛矿和金红石）中 Ti 的认识一致。

然而，通过公式（1）计算的  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  含量略低于 ICP-MS 分析含量，偏低的主要原因可能有：1）XRD 半定量分析结果存在一定误差；因 XRD 分析采用自清洗法（Auto-flushing）对矿物进行半定量计算，受沉积岩矿物结晶度较差及非晶态物质存在等因素影响，分析结果可能存在一定误差<sup>[16]</sup>；2）本次分析的锐钛矿代表性不足，因 EPMA 分析束斑需  $\geq 1 \mu\text{m}$ ，只选取颗粒较大、表面平整的锐钛矿进行分析，无法对颗粒细小锐钛矿进行分析，前人对宣威组中锐钛矿的研究也发现不同颗粒大小锐钛矿可能在矿物成因及 Nb 含量上有所差别<sup>[14,37-38]</sup>；3）其它富 Nb 矿物的存在。例如，前人在宣威组中不仅发现锐钛矿富 Nb，而且也发现其它富 Nb 矿物如金红石、铌钛铁矿和榍石的存在<sup>[14,39-40]</sup>，本研究及凌坤跃等<sup>[16]</sup>的研究均未发现钛铁矿和榍石，但不排除少量金红石的存在。因为金红石与锐钛矿为同质多相，化学成分相同（ $\text{TiO}_2$ ）但晶体结构不同，且在沉积岩中锐钛矿可转变成更为稳定的金红石。此外，前人证实粘土矿物也可以吸附一定量的 Nb<sup>[36,40]</sup>，而 JM-05 样品含 25% 的粘土矿物，表明粘土矿物的吸附也可能是计算 Nb 偏低的重要原因之一<sup>[16]</sup>。综上分析，广西平果合山组铝土矿中 Nb 主要以类质同像替代的形式赋存于锐钛矿中，还有少量可能赋存于金红石中或被粘土矿物吸附。

### 4.2 锐钛矿和铌的来源

合山组铝土矿是母岩经强烈风化作用形成的富铝沉积岩，成矿的实质是碱性和碱土元素（K、Ca、Na 等）显示出强烈的活动性并被迁移出去；相反，一些化学性质相对稳定的元素（Al、Ti、Nb、Zr）则发生相对富集，形成铝土矿并伴生一些副矿物如锆石和锐钛矿<sup>[41-42]</sup>。由于 Al、Ti、Nb 均是稳定元素，在风化-沉积过程中保持稳定并随风化程度的增加不断积累。因此，合山组铝土矿与锐钛矿和 Nb 主要继承自同一母岩，分别由母岩中富 Al 和富 Ti（Nb）矿物经风化-沉积作用转变而来<sup>[28,43-44]</sup>。合山组铝土矿中拥有丰富的锐钛矿和极高的 Nb 含量，表明它们的共同母岩具有高 Nb 含量和钛矿物丰富的特点。前人对合山组的物质来源进行了较多研究，主要形成 3 种不同的认识：1）通过矿物和元素地球化学亲缘性研究（ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  比值、稀土元素配分模式等），认为基底茅口组灰岩是重要物源<sup>[45-48]</sup>；2）通过碎屑锆石物源示踪研究（年龄谱、Hf 同位素）获得一致结果，即单一年龄峰值（约 260 Ma）和负的 Hf 同位素组成，指示 ELIP 或古特提斯二叠纪岩浆弧相关中酸性岩类的贡献<sup>[27,49-50]</sup>；3）进一步，凌坤跃等<sup>[16]</sup>通过不活动元素物源示踪研究，发现铝土矿 Nb/Ta 及 Zr/Hf 比值特征与碱性长英质岩类相似，提出铝土矿物源主要来自 ELIP 相关碱性长英质岩类（A1 型花岗岩、流纹岩、正长岩、粗面岩等）。

本研究表明，铝土矿中富 Nb 锐钛矿的大量存在，排除钛矿物及 Nb 含量极低的灰岩的物源贡献。虽然多种火成岩如基性-超基性岩、中酸性岩、碱性岩等均可能有钛矿物（钛铁矿、榍石、金红石等）的存在，但在 ELIP，同时兼具高 Nb 含量的只有长英质碱性岩（如粗面岩）和一些高演化花岗岩<sup>[51]</sup>。

但高演化花岗岩 Nb/Ta 比值是岩浆岩中最低的, 通常 $<10$ , 与凌坤跃等<sup>[16]</sup>报道的合山组铝土矿具有高 Nb/Ta 比值的特点完全不同<sup>[51]</sup>。而 ELIP 碱性长英质岩类通常具有较高的 Nb 含量; 例如, 四川太和 ELIP 碱性长英质岩 Nb 含量较高,  $w(\text{Nb})$  为  $88.7\sim 152\ \mu\text{g/g}$ , 平均  $116\ \mu\text{g/g}$ <sup>[20]</sup>; 再如, 云南宾川 ELIP 粗面岩  $w(\text{Nb})$  ( $132\ \mu\text{g/g}$ ) 显著高于共生的高钛玄武岩 ( $49.2\ \mu\text{g/g}$ )<sup>[52]</sup>。综上, ELIP 碱性长英质岩类是平果合山组铝土矿和 Nb 最可能的物源, 与凌坤跃等<sup>[16]</sup>的认识一致。

因此, 合山组铝土矿中丰富的富 Nb 锐钛矿应是由 ELIP 碱性长英质岩类 (火山岩或火山灰) 中钛铁矿、榍石等钛矿物转变而来, 在风化-沉积过程中, 不活动元素 Nb 大部分残留下来保存在锐钛矿中, 并随风化程度的增加逐步富集, 少部分 Nb 被释放出来也可能被粘土矿物再次吸附<sup>[36,40]</sup>。但本研究未发现其它钛矿物转变成锐钛矿的证据, 锐钛矿的成因机制有待进一步研究。

## 5 结论

1) 广西平果上二叠统合山组铝土矿中含丰富的锐钛矿, EPMA 分析显示锐钛矿  $w(\text{Nb}_2\text{O}_5)$  为  $0.28\%\sim 0.73\%$ , 平均  $0.45\%$ , 结合锐钛矿含量进行计算, 获得全岩  $w(\text{Nb}_2\text{O}_5)$  为  $0.012\%\sim 0.032\%$ , 接近但低于全岩 ICP-MS 分析结果 ( $0.036\%$ ), 表明铝土矿中富集的关键金属 Nb 主要赋存于锐钛矿中, 少部分可能赋存于金红石中或被粘土矿物吸附。

2) 铝土矿中富 Nb 锐钛矿的大量存在, 表明铝土矿及 Nb 的物源主要来自富 Nb 的 ELIP 碱性长英质岩类 (A1 型花岗岩、流纹岩、正长岩、粗面岩等)。

## 参 考 文 献:

- [1] 郭青蔚, 王肇信. 现代铌钽冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009.
- [2] Nico C, Monteiro T, Graça M P F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects[J]. Progress in Materials Science, 2016, 80: 1-37.
- [3] USGS. Mineral Commodity Summaries- Niobium (Columbium) [Z]. 2018: 114-115.
- [4] 何季麟. 中国钽铌工业的进步与展望[J]. 中国工程科学, 2003, 5(5): 40-46.
- [5] 代世峰, 任德贻, 周义平, 等. 煤型稀有金属矿床: 成因类型, 赋存状态和利用评价[J]. 煤炭学报, 2014, 39(8): 1707-1715.
- [6] 何海洋, 何敏, 李建武. 我国铌矿资源供需形势分析[J]. 中国矿业, 2018, 27(11): 4-8.
- [7] 曹飞, 杨卉卉, 张亮, 等. 全球钽铌矿产资源开发利用现状及趋势[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(5): 56-67+89.
- [8] Pal D C, Mishra B, Bernhardt H J. Mineralogy and geochemistry of pegmatite-hosted Sn-, Ta-Nb-, and Zr-Hf-bearing minerals from the southeastern part of the Bastar-Malkangiri pegmatite belt, Central India[J]. Ore Geology Reviews, 2007, 30(1): 30-55.
- [9] Zhu J C, Li R K, Li F C, et al. Topaz-albite granites and rare-metal mineralization in the Limu District, Guangxi Province, southeast China[J]. Mineralium Deposita, 2001, 36(5): 393-405.
- [10] 冷成彪, 王守旭, 苟体忠, 等. 新疆阿勒泰可可托海 3 号伟晶岩脉研究[J]. 华南地质与矿产, 2007: 14-20.
- [11] He B, Xu Y G, Huang X L, et al. Age and duration of the Emeishan flood volcanism, SW China: Geochemistry and SHRIMP zircon U-Pb dating of silicic ignimbrites, post-volcanic Xuanwei Formation and clay tuff at the Chaotian section[J]. Earth & Planetary Science Letters, 2007, 255(3/4): 306-323.
- [12] Dai S, Zhou, Zhang M, et al. 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[J]. International Journal of Coal Geology, 2010, 83(1): 55-63.
- [13] Zhao L X, Dai S F, Graham I T, et al. Clay Mineralogy of Coal-Hosted Nb-Zr-REE-Ga Mineralized Beds from Late Permian Strata, Eastern Yunnan, SW China: Implications for Paleotemperature and Origin of the Micro-Quartz[J]. Minerals, 2016, 6(2).
- [14] 杜胜江, 温汉捷, 罗重光, 等. 滇东—黔西地区峨眉山玄武岩富 Nb 榍石矿物学特征[J]. 矿物学报, 2019, 39(3): 253-263.
- [15] DZ/T 0203-2002. 稀有金属矿产地质勘查规范[S].
- [16] 凌坤跃, 温汉捷, 张起钻, 等. 广西平果上二叠统合山组关键金属铌和钽的超常富集与成因[J]. 中国科学: 地球科学, 2021, 51(6): 853-873.
- [17] Lehrmann D J, Ramezani J, Bowring S A, et al. Timing of recovery from the end-Permian extinction: Geochronologic and biostratigraphic constraints from south China[J]. Geology, 2006, 34 (12): 1053-1056.
- [18] Xu Y, Chung S L, Jahn B M, et al. Petrologic and geochemical constraints on the petrogenesis of Permian-Triassic Emeishan flood basalts in southwestern China[J]. Lithos, 2001, 58(3/4): 145-168.
- [19] 范蔚茗, 王岳军, 彭头平, 等. 桂西晚古生代玄武岩 Ar-Ar 和 U-Pb 年代学及其对峨眉山玄武岩省喷发时代的约束[J]. 科学通报, 2004, 49(18): 1892-1900.
- [20] 钟宏, 徐桂文, 朱维光, 等. 峨眉山大火成岩省太和花岗岩的成因及构造意义[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2009, 28(2): 99-110.

- [21] Xu Y G, Chung S L, Hui S, et al. Silicic magmas from the Emeishan large igneous province, Southwest China: Petrogenesis and their link with the end-Guadalupian biological crisis[J]. *Lithos*, 2010, 119(1-2): 47-60.
- [22] Shellnutt J G. The Emeishan large igneous province: a synthesis[J]. *Geoscience Frontiers*, 2014, 5(3): 369-394.
- [23] Yang J, Cawood P A, Du Y. Voluminous silicic eruptions during late Permian Emeishan igneous province and link to climate cooling[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2015, 432: 166-175.
- [24] 何斌, 王雅玫, 姜晓玮. 上扬子西部茅口组灰岩顶部古喀斯特地貌的厘定及地质意义[J]. *中国地质*, 2004: 46-50.
- [25] Fan W, Zhang C, Wang Y, et al. Geochronology and geochemistry of Permian basalts in western Guangxi Province, Southwest China: Evidence for plume-lithosphere interaction[J]. *Lithos*, 2008, 102: 218-236.
- [26] Liu X, Wang Q, Zhang Q, et al. Genesis of the Permian karstic Pingguo bauxite deposit, western Guangxi, China[J]. *Miner Deposita*, 2017, 52: 1031-1048.
- [27] Yu W, Algeo T J, Du Y, et al. Mixed volcanogenic–lithogenic sources for Permian bauxite deposits in southwestern Youjiang Basin, South China, and their metallogenic significance[J]. *Sediment Geol*, 2016, 341: 276-288.
- [28] Yu W, Algeo T J, Yan J, et al. Climatic and hydrologic controls on upper Paleozoic bauxite deposits in South China[J]. *Earth-Sci Rev*, 2019, 189: 159-176.
- [29] Dai S, Zhang W, Ward C R, et al. Mineralogical and geochemical anomalies of late Permian coals from the Fusui Coalfield, Guangxi Province, southern China: Influences of terrigenous materials and hydrothermal fluids[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2013, 105: 60-84.
- [30] 余文超, 杜远生, 周琦, 等. 黔北务正道地区下二叠统铝土矿层物源研究: 来自碎屑锆石年代学的证据[J]. *古地理学报*, 2014, 16(1): 19-29.
- [31] Shellnutt J G. The Emeishan large igneous province: A synthesis[J]. *Geosci Front*, 2014, 5: 369-394.
- [32] Li X H, Li Z X, Li W X, et al. Initiation of the Indosinian Orogeny in South China: Evidence for a Permian magmatic arc on Hainan Island[J]. *Journal of Geology*, 2006, 114: 341-353.
- [33] Halpin J A, Tran H T, Lai C K, et al. U-Pb zircon geochronology and geochemistry from NE Vietnam: A “tectonically disputed” territory between the Indochina and South China blocks[J]. *Gondwana Res*, 2016, 34: 254-273.
- [34] 广西地质矿产勘查局. 广西区域地质志[Z]. 北京: 地质出版社, 1985.
- [35] Silva A L, Hotza D, Castro R H R. Surface energy effects on the stability of anatase and rutile nanocrystals: a predictive diagram for Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-doped-TiO<sub>2</sub>[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 393: 103-109.
- [36] 代世峰, 周义平, 任德贻, 等. 重庆松藻矿区晚二叠世煤的地球化学和矿物学特征及其成因[J]. *中国科学(D辑: 地球科学)*, 2007: 353-362.
- [37] Zhao L, Dai S, Graham I T, et al. Cryptic sediment-hosted critical element mineralization from eastern Yunnan Province, southwestern China: Mineralogy, geochemistry, relationship to Emeishan alkaline magmatism and possible origin[J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 80: 116-140.
- [38] 赵利信. 滇东北晚二叠世煤型铌矿床的元素富集成矿机理[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2016.
- [39] Ning W, Gu H, Wen H, et al. Enrichment of niobium and titanium from kaolin using an acid-alkali leaching process[J]. *Metallurgical & Materials Transactions B*, 2018, 49(6): 3552-3558.
- [40] Zhou Y, Bohor B F, Ren Y. Trace element geochemistry of altered volcanic ash layers (tonsteins) in Late Permian coal-bearing formations of eastern Yunnan and western Guizhou Provinces, China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2000, 44: 305-324.
- [41] 王庆飞, 邓军, 刘学飞, 等. 铝土矿地质与成因研究进展[J]. *地质与勘探*, 2012, 48(3): 430-448.
- [42] 凌坤跃, 温汉捷, 张正伟, 等. 白云岩风化剖面元素地球化学特征: 对黔中九架炉组“三稀金属”富集机制的启示[J]. *岩石学报*, 2019, 35(11): 3385-3397.
- [43] Mordberg L E, Stanley C J, Germann K. Mineralogy and geochemistry of trace elements in bauxites: the Devonian Schugorsk deposit, Russia[J]. *Mineralogical Magazine*, 2001, 65(1): 81-101.
- [44] Liu X, Wang Q, Feng Y, et al. Genesis of the Guangou karstic bauxite deposit in western Henan, China[J]. *Ore Geol Rev*, 2013, 55: 162-175.
- [45] 曹信禹. 如何提高地质工作的经济效果[J]. *地质科技情报*, 1982: 189-191.
- [46] 戴塔根, 龙永珍, 张起钻, 等. 桂西铝-多金属矿床稀土元素地球化学特征初步研究[C]//中国矿物岩石地球化学学会. 中国矿物岩石地球化学学会第九届学术年会论文摘要集, 2003: 2.
- [47] 戴塔根, 龙永珍, 张起钻, 等. 桂西铝多金属矿床地质地球化学特征与成矿机理[J]. *地球科学与环境学报*, 2007: 345-350.
- [48] 王力, 龙永珍, 彭省临. 桂西铝土矿成矿物质来源的地质地球化学分析[J]. *桂林工学院学报*, 2004: 1-6.
- [49] Deng J, Wang Q, Yang S, et al. 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[J]. *J Asian Earth Sci*, 2010, 37: 412-424.
- [50] Hou Y L, Zhong Y T, Xu Y G, et al. The provenance of late Permian karstic bauxite deposits in SW China, constrained by the geochemistry of interbedded clastic rocks, and U-Pb-Hf-O isotopes of detrital zircons[J]. *Lithos*, 2017, 278/279/280/281: 240-254.
- [51] 赵振华, 熊小林, 王强, 等. 铌与钽的某些地球化学问题[J]. *地球化学*, 2008, 37(4): 304-320.
- [52] 邵辉, 徐义刚, 何斌, 等. 峨眉山大火成岩省晚期酸性火山岩的岩石地球化学特征[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2007, 26(4): 350-358.