

# 宣威—威宁地区铌矿床的元素赋存状态及富集机制

杜胜江<sup>1,2)</sup>, 温汉捷<sup>\*3,4)</sup>, 罗重光<sup>5)</sup>, 凌坤跃<sup>5)</sup>

1) 贵州理工学院矿业工程学院, 贵州贵阳, 550003;

2) 贵州省地质调查院, 贵州贵阳, 550081;

3) 长安大学地球科学与资源学院, 陕西西安, 710054;

4) 中国科学院大学地球与行星科学学院, 北京, 100049;

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

**内容提要:**铌是一种重要的关键金属,因其特殊的超导性、高熔点、耐腐蚀、耐磨等性质被广泛应用于超导材料、航空航天等新兴领域,是现代高科技产业不可或缺的原料。全球铌资源虽然丰富,但分布极度不均,仅巴西的铌资源就占据了约 95%。中国铌资源匮乏,消费量却超过了全球总消费量的四分之一,绝大多数铌依赖于进口,“被卡脖子”风险高。近年研究表明,宣威—威宁地区二叠系宣威组底部的古风化壳普遍富含铌、镓、稀土等多种关键金属,其中 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量一般为 220 μg/g、轻稀土氧化物含量为 850~5500 μg/g、镓含量一般约 50 μg/g,均达到了风化壳型矿床的工业品位,且铌、稀土、镓的远景资源量分别超过 11 万 t、40 万 t、2 万 t,显示出巨大的资源潜力。尽管前人对该类铌矿床的空间展布、元素分布规律等已进行了较深入研究,但铌的赋存状态及富集机制尚存在较大争议,阻碍对成矿机理的深入认识,制约了对成矿规律及找矿方向的把握。基于此,本文围绕铌赋存状态和成矿机制这一主线,以宣威—威宁地区宣威组铌矿床和底部的玄武岩为研究对象,运用粉晶 X-射线衍射(XRD)、电子探针(EPMA)等手段对铌矿化黏土岩和底部玄武岩中的铌赋存状态及微区矿物学开展了系统研究,结果显示铌矿床中主要的载铌矿物为锐钛矿。玄武岩中普遍含有一种特殊的富铌钛矿物——楣石,且研究区发现玄武岩中存在富铌楣石风化蚀变为锐钛矿的重要地质现象。因此,表明铌矿床中的富 Nb 锐钛矿很可能是由玄武岩中的富 Nb 楣石风化而来,成矿物质主要来自底部玄武岩中楣石,楣石的风化作用可能是铌富集的主要控制因素。

**关键词:**铌; 稀有金属; 赋存状态; 锐钛矿; 楣石

铌属于重要的稀有金属,具有良好的超导性、熔点高、耐腐蚀、耐磨等特点,被广泛应用于超导材料、航空航天等新兴领域,是现代高科技产业不可或缺的原料(Papp, 2013; 陈骏, 2019; 翟明国等, 2019)。全球铌矿资源丰富,已探明铌储量超过 430 万 t (USGS, 2018),且分布极度不均,仅巴西就占据了约 95%。我国铌资源匮乏,但消费量却超过了全球总消费量的四分之一,并且 80% 以上的铌依赖进口(何海洋等, 2018; 曹飞等, 2019),“被卡脖子”风险高。此外,我国铌矿品位低、粒度细、可选性差(何季

麟, 2003; 代世峰等, 2014),多不具备直接开采利用价值(何海洋等, 2018)。因此,面临铌资源紧缺、优质铌矿匮乏的局面,加强新类型铌矿床研究和地质勘探是缓解我国铌资源短缺的根本途径(曹飞等, 2019)。

铌矿床类型多样,按成矿地质作用可分为内生和外生矿床。其中,内生矿床包括花岗岩型、伟晶岩型、碱性岩型和碳酸岩型(Černý and Ercit, 2005; Pal et al., 2007; Küster, 2009);外生矿床多为风化壳型和残坡积、冲积砂矿型(吴学敏等, 2016; 李

注:本文为国家自然科学基金项目(编号 92162214, 41903038, 41962005, 42072094)和国家重点研发计划项目(编号 2017YFC0602500)联合资助的成果。

收稿日期:2022-06-21; 改回日期:2022-08-08; 网络发表日期:2022-11-14; 责任编委:范宏瑞; 责任编辑:蔡志慧。

作者简介:杜胜江,男,1986年生。博士,高级工程师,主要从事关键金属矿床成矿规律研究。E-mail:shengjiangdu@163.com。

\* 通讯作者:温汉捷,男,1971年生。博士,研究员,主要从事关键金属矿产成矿作用及同位素地球化学研究。E-mail: wenhanjie@vip.gyig.ac.cn。

引用本文:杜胜江,温汉捷,罗重光,凌坤跃. 2023. 宣威—威宁地区铌矿床的元素赋存状态及富集机制. 地质学报, 97(4): 1192~1210. doi: 10.19762/j.cnki.dizhixuebao.2022182.

Du Shengjiang, Wen Hanjie, Luo Chongguang, Ling Kunyue. 2023. Nb occurrence and enrichment mechanism of niobium deposit at the Xuanwei Formation in Xuanwei-Weining area. Acta Geologica Sinica, 97(4): 1192~1210.

健康等, 2019)。而一般位于碳酸岩强风化带内的风化壳型铌矿床常产出高品位的铌, 如巴西 Araxá 和 Catalao 矿床、俄罗斯 Tomotor 矿床和刚果 Lueshe 矿床等(British Geological Survey, 2011)。

我国已发现的铌矿床多为花岗岩型、伟晶岩型(Zhu Jinchu et al., 2001; 李健康等, 2019), 外生风化-沉积型相对较少(Dill, 2010)。近年研究发现, 在宣威—威宁地区的峨眉山玄武岩组顶部和宣威组底部不整合面上的古风化壳中普遍富含铌、稀土、镓等金属, 兼具稀有-稀土-稀散金属共存的特点(Yang Ruidong et al., 2008; Dai Shifeng et al., 2010), 且分布面积广、延伸稳定、厚度较大(Yang Ruidong et al., 2008; Dai Shifeng et al., 2010; Zhang Zhengwei et al., 2016)。其中  $Nb_2O_5$  平均含量约为  $220 \mu g/g$ , 已超过风化壳型铌(钽)矿床的工业品位( $160 \sim 200 \mu g/g$ ; 中华人民共和国国土资源部, 2003), 有的甚至富集超过  $1000 \mu g/g$ ; 稀土和镓在该矿层中同样发生了不同程度的富集, 其中轻稀土氧化物平均含量约  $850 \mu g/g$  (最高达  $5610 \mu g/g$ ), 超过了风化壳型稀土矿的边界/工业品位( $800 \sim 1500 \mu g/g$ ); 镓平均含量约  $50 \mu g/g$  (最高达  $134 \mu g/g$ ), 也已经超过铝土矿型镓的工业开采品位( $20 \mu g/g$ )。以上结果与前人报道的宣威组底部钻孔样品中的  $\Sigma REO$  含量( $1216 \sim 1358 \mu g/g$ )、Ga ( $52.4 \sim 81.3 \mu g/g$ ) 相近(Dai Shifeng et al., 2010; Zhao Lixin, 2016)。可见, 该类古风化壳资源潜力巨大, 具有重要的研究价值(张正伟等, 2010; Dai Shifeng et al., 2010, 2013, 2014; Seredin et al., 2013)。虽然前人对其空间展布、元素赋存状态及元素分布规律等已进行了较深入研究(Zhou Yiping et al., 2000; Dai Shifeng et al., 2010, 2014; Zhang Min et al., 2014; 赵利信, 2016), 但未能达成较为统一的认识, 尤其是铌的赋存状态及富集机制尚存在较大争议(Zhou Yiping et al., 2000; 代世峰等, 2010, 2014; Zhang Min et al., 2014), 阻碍了对成矿机理的深入认识, 进而制约了成矿规律及找矿方向的把握。根据我们近期的研究工作, 取得了重要发现: 宣威—威宁地区的玄武岩普遍发育有榍石, 且榍石中富含 Nb、REE、Zr 等(杜胜江等, 2019, 2021), 同时, 铌矿床的主要载铌矿物为锐钛矿, 而底部玄武岩中存在榍石蚀变为锐钛矿的现象, 推测铌矿化与榍石具有密切的成因联系。基于此线索, 本文围绕铌赋存状态和成矿机制这一主线, 以宣威组铌矿床和底部玄武岩为研究对象, 使用粉晶 X 射线

衍射(XRD)、电子探针(EPMA)等手段分别对铌矿化黏土岩和玄武岩中的铌赋存状态及微区矿物学开展了系统研究, 结果显示赋矿层中锐钛矿  $Nb_2O_5$  含量平均  $0.51\%$ , 一般铌矿化样品中的锐钛矿含量约  $5\%$ , 估算获得全岩  $Nb_2O_5$  含量为  $280 \mu g/g$ , 与全岩 ICP-MS 测试结果( $232 \mu g/g$ ) 接近, 表明矿化层 Nb 主要赋存于锐钛矿之中。前人研究表明, 锐钛矿一般可由榍石等钛矿物蚀变而成(Turner, 1986; Jackson et al., 2006), 且 Nb 在表生条件下也具有一定的活动性(Deblonde et al., 2015; Friis et al., 2017)。研究区玄武岩中的富 Nb 榍石在后期表生风化作用下, Nb 能从榍石中溶出进入锐钛矿。因此, 表明该类铌矿床的成矿物质应主要来自底部玄武岩, 且玄武岩中榍石可能是主要成矿贡献者, 榍石的表生风化控制了铌富集机制。可见, 该研究为示踪宣威组铌矿床的物源和铌富集机制提供了新的思路和关键地质信息。

## 1 地质背景与矿床地质特征

### 1.1 区域地质背景

宣威—威宁地区在二叠纪, 属于扬子克拉通盆地(何登发等, 1996; 刘本培等, 1996)。早二叠世后期的东吴运动促使上扬子盆地整体抬升为陆, 海水大规模退去, 形成了隆起剥蚀区, 同时, 随着古特提斯洋扩张, 地幔物质的上涌, 加速了上扬子盆地的张裂作用, 在上扬子盆地的西部和南部形成了康滇裂谷带和紫云、南盘江、右江等断裂系统, 沿着断裂发生了大规模的岩浆喷溢, 形成了体积巨大的峨眉山玄武岩组地质体, 构成了长期隆起的南北向的“康滇古陆”构造体(图 1a)。中二叠世晚期至晚二叠世早期, 随着古特提斯洋扩张, 康滇古陆及其两侧地幔物质上涌, 地壳进一步隆起、张裂, 沿古断裂形成川滇陆内张裂带, 导致大规模玄武岩浆喷发, 形成巨厚玄武岩。在茅口组灰岩顶部风化夷平面上玄武岩自西向东逐渐减薄至尖灭, 构成了由西向东的缓斜坡, 塑造了宣威—威宁地区上二叠统宣威组铌矿床的沉积基底(邵龙义等, 1998, 2013; 李聪聪等, 2013), 在整个晚二叠世, 上扬子板块一直处于西高东低的古地理格局。由于康滇古陆是上扬子克拉通盆地内部沉积的主要陆源碎屑供给区, 那么陆源物质自西向东搬运沉积, 从而形成了西部陆相、中部海陆交互相、东部海相的岩相古地理格局, 为该类铌矿床提供了物源条件和有利沉积环境。

研究区西北部发育龙门山断裂, 西南部分布红

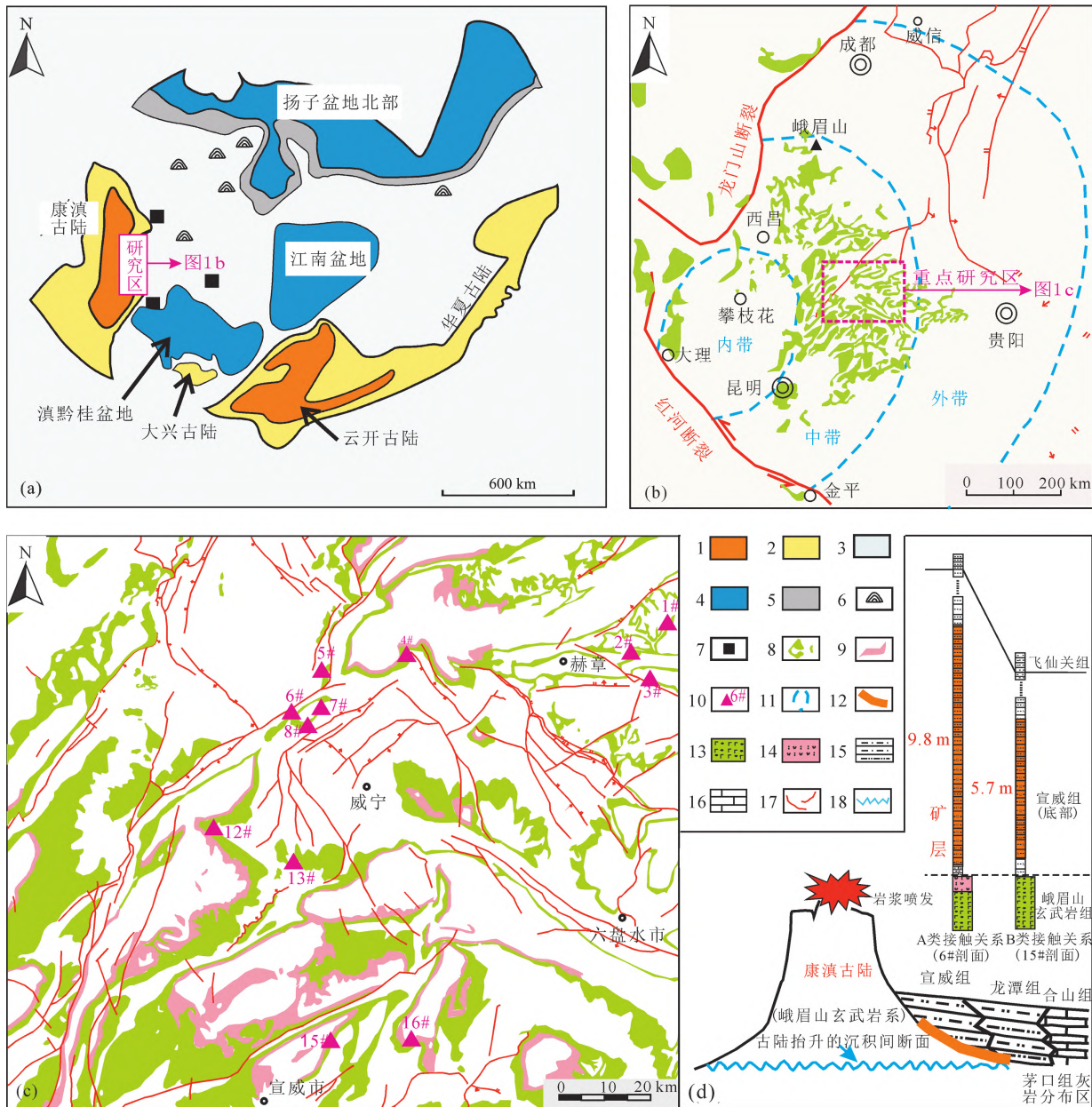


图 1 宣威—威宁地区构造位置及二叠系宣威组和峨眉山玄武岩组空间分布(修改自 He Bin et al., 2007; Xu Yigang et al., 2008; Dai Shifeng et al., 2008, 2010; 赵利信, 2016; 杜胜江等, 2019)

Fig. 1 Tectonic position of the Xuanwei-Weining area and spatial distribution of the Xuanwei Formation and Emeishan basalt (modified after He Bin et al., 2007; Xu Yigang et al., 2008; Dai Shifeng et al., 2008, 2010; Zhao Lixin, 2016; Du Shengjiang et al., 2019)

(a)—研究区大地构造位置; (b)—峨眉山玄武岩分带; (c)—研究区地质图; (d)—矿化层剖面; 1~5—海拔: 1—>50 m; 2—0~50 m; 3—-50~0 m; 4—<-200 m; 5—-200~50 m; 6—暗礁; 7—煤; 8—峨眉山玄武岩组露头; 9—宣威组露头; 10—测量剖面及编号; 11—玄武岩分带线; 12—铌矿床; 13—底部玄武岩; 14—凝灰岩; 15—黏土岩; 16—灰岩; 17—断层; 18—不整合界线

(a)—tectonic location of the study area; (b)—spatial distribution of the Emeishan basalt; (c)—geological map of study area; (d)—profile of mineralized layers; 1~5—altitude; 1—>50 m; 2—0~50 m; 3—-50~0 m; 4—<-200 m; 5—-200~50 m; 6—reef; 7—coal; 8—outcrop of the Emeishan basalts; 9—outcrop of the Xuanwei Formation; 10—section and number; 11—zoning lines of the basalts; 12—niobium deposit; 13—basalt located at the bottom of the niobium deposit; 14—tuff; 15—claystone; 16—limestone; 17—fault; 18—unconformity

河断裂(图 1b)。峨眉山地幔柱抬升导致玄武岩大规模喷发,形成峨眉山大火成岩省(ELIP),自西向东 ELIP 划分为内带、中带和外带(He Bin et al.,

2007)(图 1b)。在 ELIP 的西部形成高耸的康滇古陆,而在中带和外带由西向东发育广阔的冲积平原及陆表海盆地(Dai Shifeng et al., 2010)。宣威—

威宁地区处于中带,晚二叠世时期其沉积环境由西向东逐渐由陆相山麓冲积平原、海陆交互相滨海冲积平原发展为海相滨海平原(Dai Shifeng et al., 2008),其对应的沉积地层单元依次为陆相的宣威组、海陆交互相的龙潭组及海相的合山组及吴家坪组(图 1c,d)。

1.2 矿床地质特征

本研究主要赋矿层位为上二叠统宣威组(P<sub>3x</sub>),底部为峨眉山玄武岩组(P<sub>2-3em</sub>)(图 1c),盖层为三叠系的飞仙关组(T<sub>1f</sub>)。

底部层:主要为峨眉山玄武岩组,少部分为茅口组灰岩,茅口组分布的区域,宣威组一般相变成了龙潭组(图 1d)。研究区内峨眉山玄武岩广泛分布,以陆相溢流玄武岩(赵利信, 2016)、凝灰岩为主,自西向东逐渐减薄。峨眉山玄武岩组与上覆铌矿床常呈假整合接触。

赋矿层:赋矿层主要为一套由泥页岩、砂岩、粉砂质泥岩及不同厚度煤层(或煤线)组成的地层单元(宣威组)(图 2),富含大羽羊齿植物群化石(Wang Shangyan et al., 2001)。厚度约 100~300 m(China Coal Geology Bureau, 1996),底部广泛发育

一套富含 Nb、REE、Zr、Ga 等多金属的古风化壳,该风化壳厚度较大(普遍 5~15 m),有的与凝灰岩接触,有的与玄武岩接触(图 1d),Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 平均含量 220 μg/g 左右,已超过风化壳型铌(钽)矿床的工业品位(160 μg/g);稀土和镓含量也较高,均达到了工业品位,其中轻稀土氧化物平均含量约 850 μg/g(最高达 5610 μg/g),镓平均含量约 50 μg/g(最高达 134 μg/g),形成了稀有-稀土-稀散元素共生富集的矿床(Yang Ruidong et al., 2008; Dai Shifeng et al., 2010, 2013; Seredin et al., 2013; Zhang Zhengwei et al., 2016)。

盖层:与宣威组整合的上覆地层为三叠系飞仙关组,研究表明二叠系—三叠系的划分界线位于宣威组(或相变地层)的顶部(Wang Shangyan et al., 2001; Peng Yuanqiao et al., 2005, 2006, 2009; Yin Hongfu et al., 2007; Yu Jianxin et al., 2007, 2008)。二叠系顶部以一套深灰色、灰色陆源碎屑岩、硅质岩、少量的煤层为特征,富含古生物化石。三叠系底部则变为灰绿色、紫红色陆源碎屑岩、泥岩等,明显缺少煤层沉积,这标志着早三叠世便进入了“煤沉积间断期”(贵州煤田地质局, 1994; 中国煤

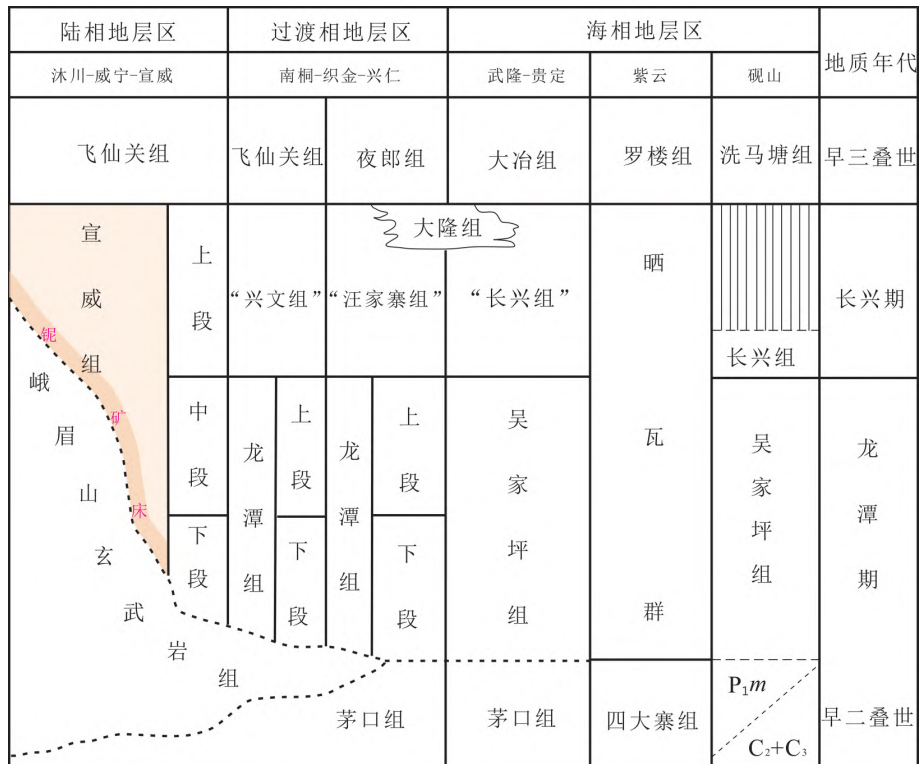


图 2 宣威—威宁地区铌矿床赋矿地层单元分布特征(据 Dai Shifeng et al., 2008, 2010; 赵利信, 2016 修编)

Fig. 2 Stratigraphic distribution of ore-hosting stratigraphic unit of the niobium deposit in the Xuanwei-Weining area (modified after Dai Shifeng et al., 2008, 2010; Zhao Lixin, 2016)

田地质总局,1996)。

## 2 样品采集及测试方法

### 2.1 样品采集

#### 2.1.1 赋矿层样品采集(宣威组)

本文在详细野外地质调查和剖面测量的基础上,系统采集了铌矿床样品(图 1c, 表 1),涵盖了云南宣威—贵州威宁地区。通过宣威组和少量相变地层龙潭组的地质剖面测量,根据风化壳型铌矿床的最低工业品位  $Nb_2O_5$  为  $160 \mu g/g$ (中华人民共和国国土资源部,2003)圈定矿体,将大于  $160 \mu g/g$  者称

为“矿化样”,小于  $160 \mu g/g$  者称为“非矿化样”。根据野外剖面空间展布特征,本文挑选出具有代表性的铌矿床剖面开展详细研究。一般铌矿床剖面的完整层序为峨眉山玄武岩组(底部层)→宣威组(赋矿层)→飞仙关组(盖层),例如 8# 黑石张氏沟剖面具明显的三层结构(图 3a)。矿化样主要为灰色、浅灰色含铝土质硬质黏土岩、泥岩及部分的黑色含碳质泥岩,具有泥质结构(图 3b~c),高品质的铌矿化样品一般质地较硬。非矿化样主要为泥岩、粉砂质黏土岩和砂岩(图 3d~e),其砂质含量较高。矿化样和非矿化样之间一般呈渐变接触关系,无明显界线。

表 1 宣威—威宁研究区铌矿床实测剖面统计表

Table 1 Statistical table of measured sections of the niobium deposit in Xuanwei-Weining area

编号	剖面名称	层位	剖面厚度(m)	矿体厚度(m)	露头情况	属性
1#	毕节市撒拉溪	龙潭组	20.0	3.6	见顶底	实测
2#	赫章野马川	龙潭组	61.7	11.0	见顶底	实测
3#	赫章古达	龙潭组	14.8	未见矿化	未见顶底	实测
4#	赫章县双坪	宣威组	111.4	4.5	见顶底	实测
5#	威宁小海	宣威组	9.0	未见矿化	未见顶底	实测
6#	威宁秀水	宣威组	77.3	11.3	见顶底	实测
7#	威宁黑石镇马家坪子	宣威组	36.4	11.8	见底未见顶	实测
8#	威宁黑石镇张氏沟	宣威组	132.5	14.1	见顶底	实测
9#	威宁哲觉镇麻乍	宣威组	未测	未测	未测	观测
10#	威宁哲觉曹家老房子	宣威组	7.2	7.2	见顶底	实测
11#	哲觉剪角冲	宣威组	未测	未测	未测	观测
12#	会泽者海	宣威组	20.8	11.8	见底未见顶	实测
13#	会泽大井镇牛栏江	宣威组	14.5	5.7	见顶底	实测
14#	宣威龙潭乡	宣威组	7.7	6.6	见底未见顶	实测
15#	宣威市龙场花椒冲	宣威组	27.1	2.3	见顶底	实测
16#	宣威市格宜镇	宣威组	41.8	1.8	见顶底	实测

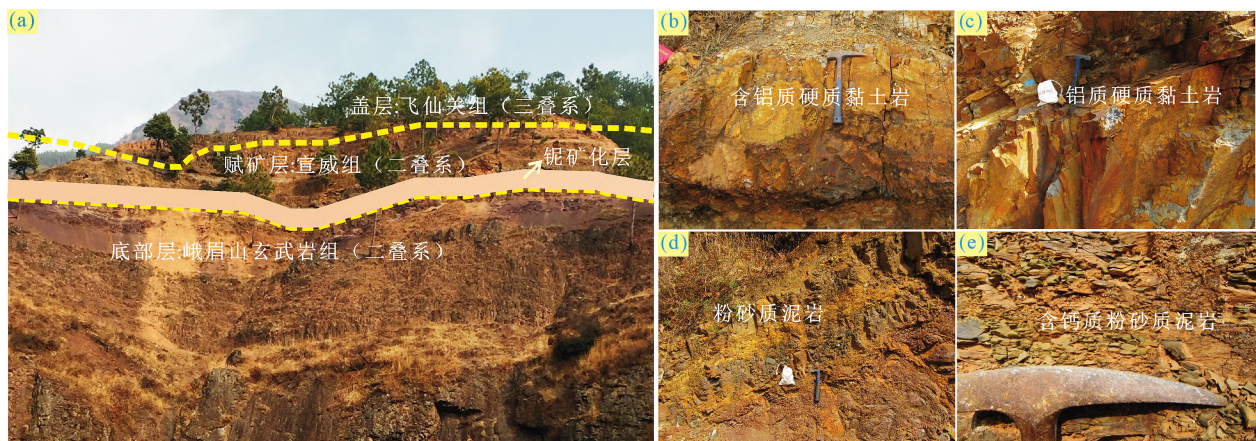


图 3 宣威—威宁地区铌矿床标准剖面层序及矿化与非矿化黏土岩特征

Fig. 3 Standard stratum section sequences and the characteristics of mineralized and non-mineralized claystone of the niobium deposit in the Xuanwei-Weining area

(a)—标准剖面层序;(b~c)—铌矿化黏土岩;(d~e)—非矿化黏土岩

(a)—standard stratum section sequences; (b~c)—niobium mineralized clay rock; (d~e)—non-mineralized clay rock

### 2.1.2 底部层样品采集(峨眉山玄武岩组)

本文对铌矿床底部的玄武岩也进行了详细采集,玄武岩出露厚度巨大,每个剖面自下而上均以“新鲜玄武岩→半风化玄武岩→强风化玄武岩”的顺序依次取样(图 4)。区分不同程度风化玄武岩的主要依据和方法为,首先野外借助肉眼和放大镜观察,然后结合玄武岩样品的天然密度、孔隙度、含水量、完整性系数等指标,最后厘定出不同风化程度玄武岩的特征。新鲜玄武岩颜色一般为黑色、暗绿色,结构致密,硬度大。半风化玄武岩一般颜色为灰色、灰黄色,结构较疏松,硬度较小。强风化玄武岩颜色变为土黄色,结构非常疏松,甚至为土状,硬度极小,敲击易碎。对有凝灰岩出露的剖面,也采集了少量凝灰岩样品。

### 2.2 测试方法

本研究挑选出具有代表性的铌矿化样品和底部玄武岩样品开展详细的微区矿物学研究,主要进行了粉晶衍射 X-ray diffraction (XRD)测试和电子探针(EPMA)分析。

(1)粉晶衍射 X-ray diffraction (XRD)。XRD 全岩矿物相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,分析样品经破碎后

研磨到 300 目左右,然后在 Panalytical Empyrean 型 XRD 衍射仪(配备有 PIX-cel3D 检测器)上进行测试,测试条件:CuK $\alpha$  辐射,工作电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA。使用自清洗法(Auto-flushing)对矿物进行计算;使用 JADE 软件对主要衍射峰( $d$  值和强度)与标准卡片进行综合对比,依据匹配程度(最佳)确定主要矿物组成,采用“ $W_A = (I_A/R_A)/(I_A/R_A + I_B/R_B + I_C/R_C + \dots) \times 100\%$ ”公式进行半定量计算,其中  $W_A$  为待测矿物相含量的重量百分比, $I_A$  和  $R_A$  分别为待测矿物相的最强峰和  $RIR$  值(reference intensity ratio, 参比强度比),从而计算出各类样品的矿物含量。

(2)电子探针(EPMA)。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,先对待测样品抛光后真空喷镀一层约 20~30 nm 的导电碳膜,再挑选出表面平整、厚度大、包裹体少、晶体好、厚度大的矿物颗粒进行电子探针分析。该实验使用的仪器为日本公司生产的带有能量色散分光仪及背散射电子成像系统的 JXA8530F-plus 型场发射电子探针,实验条件为:加速电压 25 kV、束流 20 nA,波谱成分测试束斑直径 1~5  $\mu\text{m}$ 。选择裂隙少、包裹体少的区域进行电子探针成分和

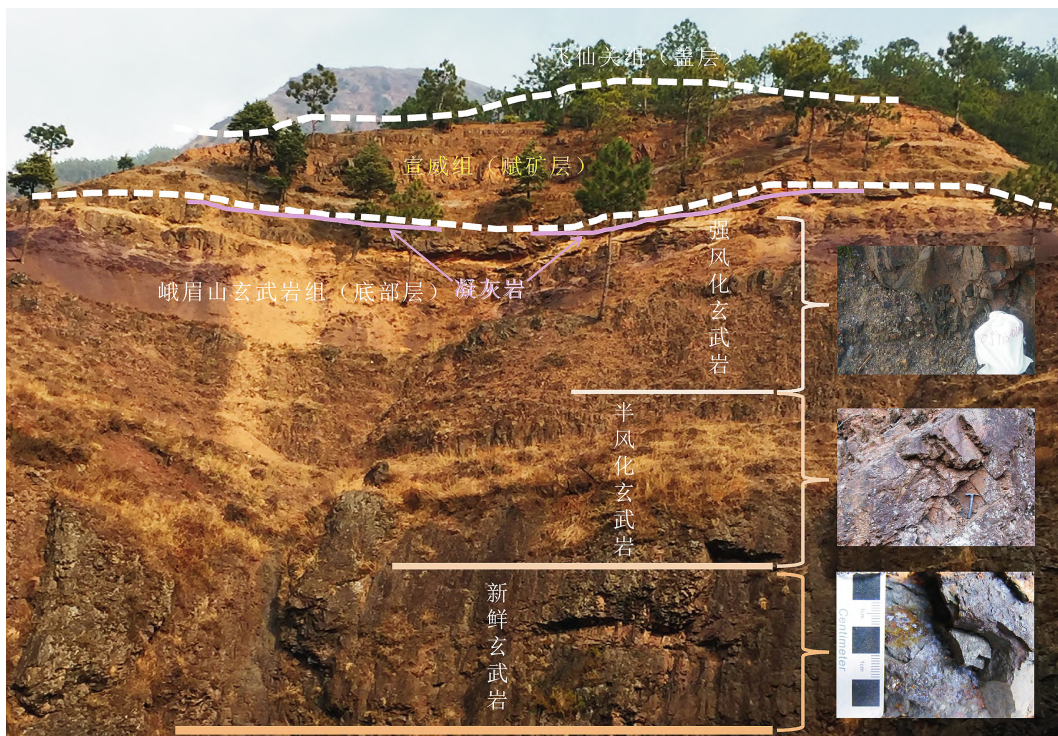


图 4 宣威—威宁地区铌矿床底部玄武岩空间展布露头特征

Fig. 4 Spatial distribution characteristics of the basalt located at the bottom of the niobium deposit in the Xuanwei-Weining area

成像分析。测试数据的分析精度优于 0.01%，误差小于 10%。

### 3 结果

#### 3.1 矿物组分

##### 3.1.1 矿化样的矿物组分

本文将研究区的矿化样分为三类：低品位矿化样( $Nb_2O_5=160\sim 200\ \mu g/g$ )、中品位矿化样( $Nb_2O_5=200\sim 500\ \mu g/g$ )、高品位矿化样( $Nb_2O_5>500\ \mu g/g$ )。本研究选取 4#、8# 和 14# 为代表剖面，系统开展了矿物组分 XRD 分析，结果详见表 2。

(1) 高品位矿化样。高品位矿化样品的 XRD

分析结果显示(图 5a)，张氏沟剖面的高品位矿化样(HSZ18-09H2 的  $Nb_2O_5$  含量为  $890\ \mu g/g$ ，HSZ18-11H3 的  $Nb_2O_5$  含量为  $948\ \mu g/g$ )的矿物组分主要有锐钛矿、高岭石，还含有部分的石英、磁铁矿等；双坪岔河剖面的高品位矿化样(CH19-09H1 的  $Nb_2O_5$  含量为  $1161\ \mu g/g$ )的矿物组分主要有锐钛矿、高岭石、赤铁矿，可能还含少量伊利石等；龙潭三间地剖面的高品位矿化样(LTS18-03H1 的  $Nb_2O_5$  含量为  $997\ \mu g/g$ )的矿物组分主要有高岭石和石英，未见锐钛矿。以上矿物组分特征，表明高品位矿化样中除高岭石外，普遍富含锐钛矿。同时，XRD 半定量结果显示锐钛矿含量在 13% 左右(图 5b)。

表 2 宣威—威宁地区宣威组不同品位铌矿化黏土岩的 XRD 矿物相分析结果

Table 2 Mineral facies analysis results of Nb-mineralized claystone with different grade from the Xuanwei Formation by XRD in the Xuanwei-Weining area

赋矿层	样品号	剖面及编号	矿物组成	区域
高品位矿化样	HSZ18-09H2	黑石张氏沟(8#)	锐钛矿、高岭石、磁铁矿、石英等	贵州
	HSZ18-11H3	黑石张氏沟(8#)	锐钛矿、高岭石、磁铁矿等	贵州
	CH19-09H1	双坪岔河(4#)	锐钛矿、高岭石、赤铁矿、伊利石等	贵州
	LTS18-03H1	龙潭三间地(14#)	高岭石、石英等	云南
中品位矿化样	HSZ18-05H1	黑石张氏沟(8#)	高岭石、锐钛矿、伊利石等	贵州
	HSZ18-08H1	黑石张氏沟(8#)	高岭石、锐钛矿等	贵州
	HSZ18-13H2	黑石张氏沟(8#)	高岭石、锐钛矿、斜绿泥石等	贵州
	CH19-09H2	双坪岔河(4#)	高岭石、勃姆石、锐钛矿等	贵州
低品位矿化样	HSZ18-16H1	黑石张氏沟(8#)	锐钛矿、石英、伊利石、高岭石等	贵州
	CH19-16H2	双坪岔河(4#)	高岭石、石英、锐钛矿、赤铁矿等	贵州

(2) 中品位矿化样。对于中品位矿化样，本研究选取了贵州黑石张氏沟剖面和双坪岔河剖面进行解剖(图 6a)，结果显示张氏沟剖面中品位矿化样(HSZ18-05H1 中的  $Nb_2O_5$  为  $316\ \mu g/g$ ，HSZ18-08H1 的  $Nb_2O_5$  含量为  $240\ \mu g/g$ ，HSZ18-13H2 中的  $Nb_2O_5$  含量为  $223\ \mu g/g$ )的矿物组分主要有高岭石、锐钛矿，还含有部分斜绿泥石和伊利石；双坪岔河剖面的中品位矿化样(CH19-09H2 中的  $Nb_2O_5$  为  $472\ \mu g/g$ )的矿物组分主要有高岭石、锐钛矿外，还含少量勃姆石。中品位矿化样矿物组分特征，显示也普遍富含锐钛矿。锐钛矿含量(约 5%~6%，平均 5%)较高品位矿化样的低(图 6b)。

(3) 低品位矿化样。选取了贵州黑石张氏沟剖面和双坪岔河剖面的低品位矿化黏土岩开展了 XRD 研究(图 7)，结果显示张氏沟剖面低品位矿化样(HSZ18-16H1 的  $Nb_2O_5$  含量为  $160\ \mu g/g$ )的矿物组分有锐钛矿、石英、高岭石、伊利石等；双坪岔河剖面的低品位矿化样(CH19-16H2 的  $Nb_2O_5$  含量为  $162\ \mu g/g$ )的矿物组分主要有高岭石、锐钛矿，还

含有石英、赤铁矿。以上矿物组分特征显示，低品位矿化样品中也普遍富含锐钛矿。

##### 3.1.2 底部玄武岩的矿物组分

宣威—威宁地区广泛分布的峨眉山玄武岩位于铌矿床底部，对新鲜、半风化和强风化玄武岩的矿物学研究显示玄武岩普遍含有一种重要的钛矿物——榍石(表 3)。其中，张氏沟、双坪岔河、宣威格宜剖面的新鲜玄武岩的榍石含量分别为 8%、8%、10%(图 8a~c)，可见新鲜玄武岩中榍石含量较高，一般为 10% 左右(图 8)。

#### 3.2 钛矿物的化学成分

基于以上矿化样和底部玄武岩的矿物组分特征，二者均含有一定量的钛矿物，矿化样的钛矿物以锐钛为主，而玄武岩的钛矿物以普遍富含榍石为特征，它们之间是否存在成因联系呢？为了探究此问题，根据野外露头情况，对出露完整的 4# 岔河剖面系统开展了含钛矿物的化学成分分析，显示铌矿化黏土岩样品中的锐钛矿含有较高的 Nb，且底部玄武岩中的榍石也较富集一定量的 Nb，详见表 4。

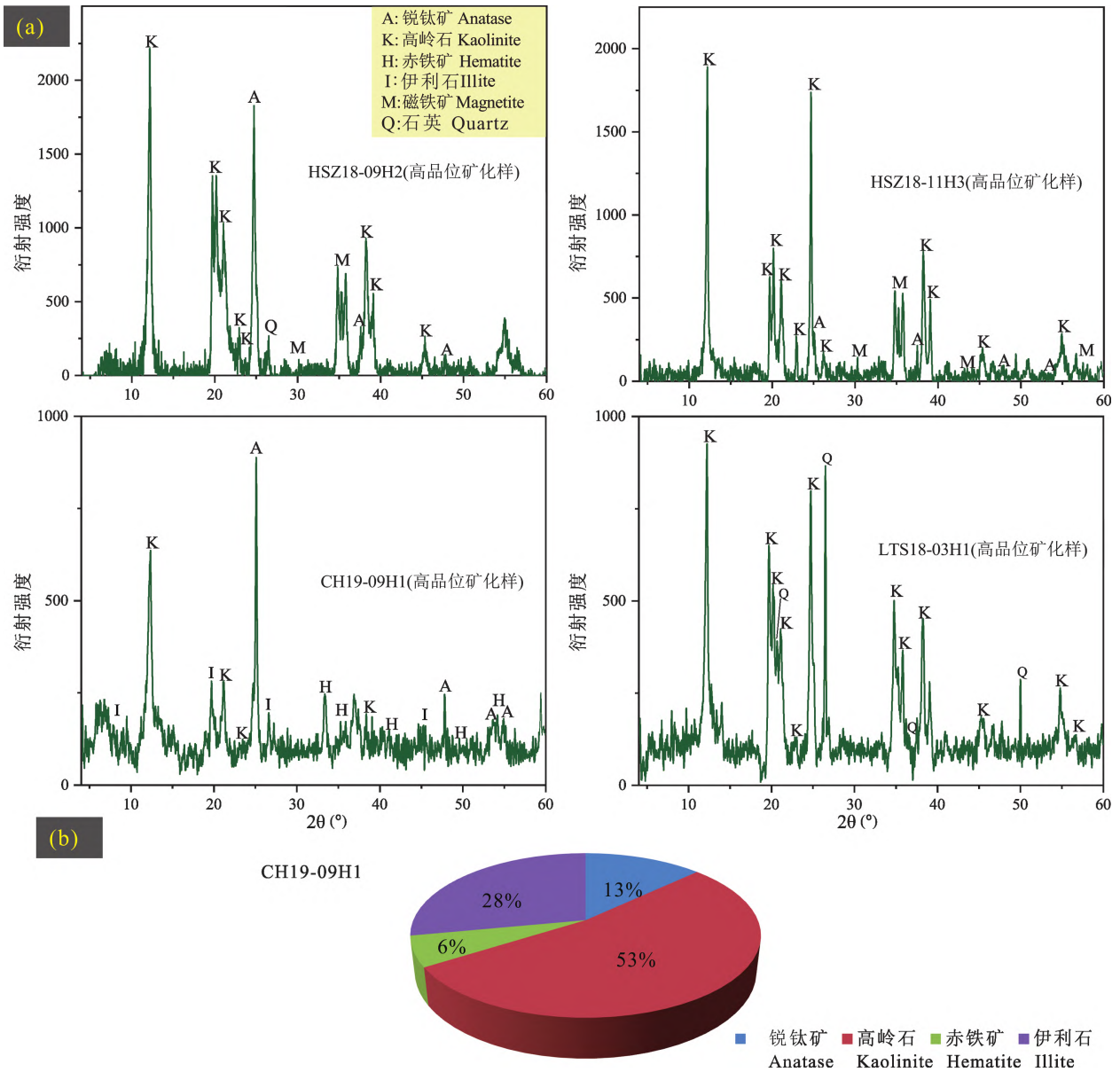


图 5 宣威—威宁地区高品位铌矿化黏土岩的 XRD 图谱(a)及矿物组分特征(b)  
 Fig. 5 XRD spectrum (a) and mineral composition characteristic (b) of high-grade Nb mineralized claystone in the Xuanwei-Weining area

表 3 宣威—威宁研究区铌矿床底部玄武岩矿物相 XRD 分析结果

Table 3 Mineral facies analysis results of basalts located at the bottom of the niobium deposit in the Xuanwei-Weining area

玄武岩	样品号	剖面及编号	矿物组分
新鲜	HSZ1DY	黑石张氏沟(8#)	石英、斜绿泥石、钠长石、楣石、磁铁矿
	CH1DY	双坪岔河(4#)	普通辉石、拉长石、斜绿泥石、石英、楣石、磁铁矿
	GYL1DY	格宜李家湾(16#)	方解石、石英、钠长石、斜绿泥石、楣石
	GYL18-01H1	格宜李家湾(16#)	方解石、钠长石、楣石、石英
	LCH18-01H1	龙场花椒冲(15#)	普通辉石、斜绿泥石、钠长石、楣石
半风化	HSZ2	黑石张氏沟(8#)	赤铁矿、氟磷灰石、石英、楣石、正长石、斜绿泥石
	CH2-1	双坪岔河(4#)	拉长石、斜绿泥石、石英、楣石、赤铁矿、普通辉石、赤铁矿
	HZY18-01H1	赫章野马川(2#)	斜绿泥石、钠长石、石英、楣石、赤铁矿、磁铁矿、透辉石
强风化	HSZ3	黑石张氏沟(8#)	石英、楣石、磁铁矿、伊利石、钠长石、赤铁矿



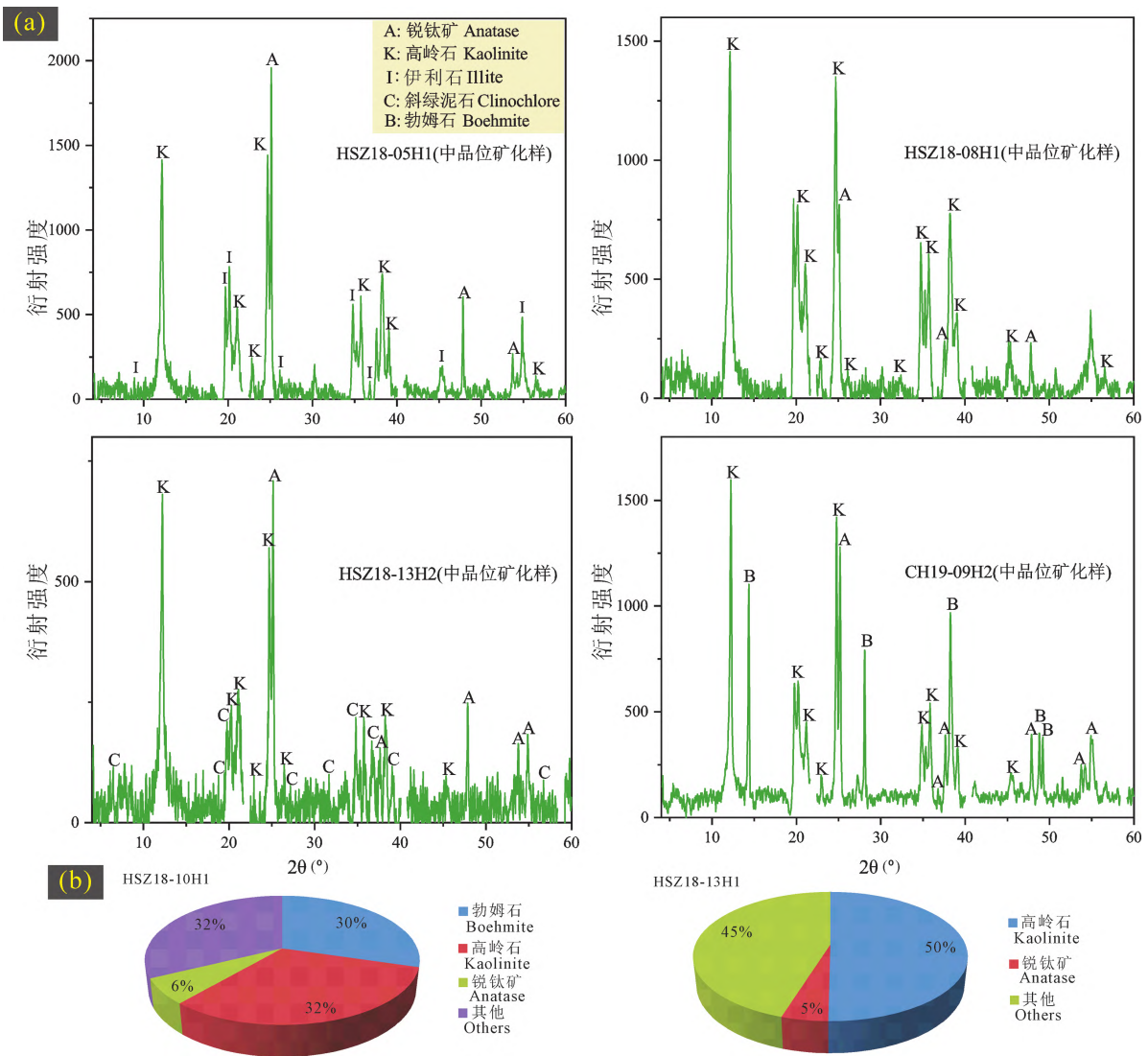


图 6 宣威—威宁地区中品位铌矿化黏土岩的 XRD 图谱(a)及矿物组分特征(b)

Fig. 6 XRD spectrum (a) and mineral composition characteristic (b) of medium-grade Nb mineralized clay rock in the Xuanwei-Weining area

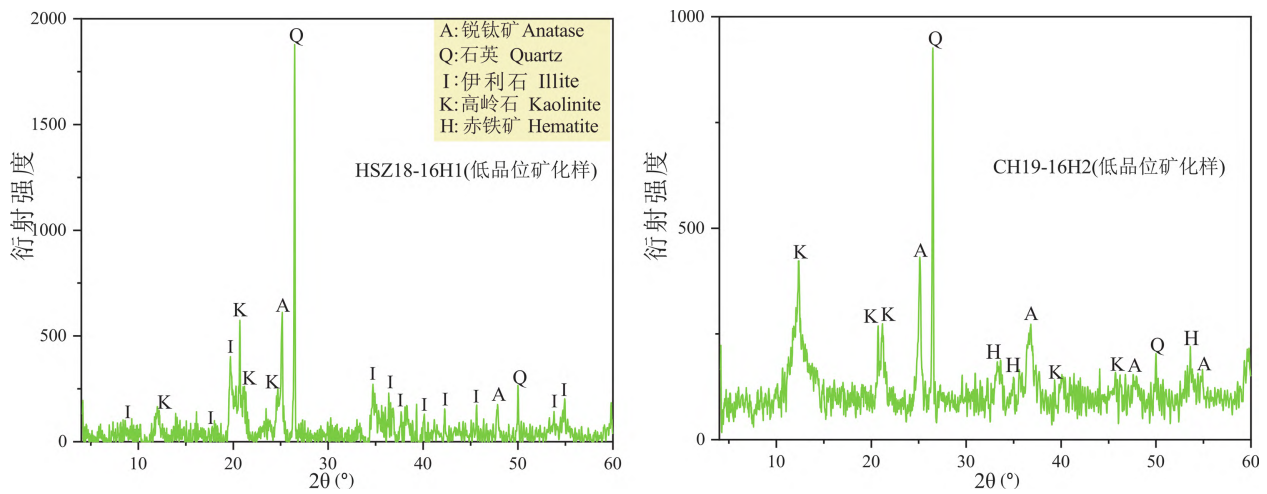


图 7 宣威—威宁地区低品位铌矿化黏土岩的矿物组分特征

Fig. 7 Mineral composition characteristic of low-grade Nb mineralized clay rock in the Xuanwei-Weining area

表 4 宣威—威宁地区铌矿床和底部玄武岩中的钛矿物电子探针定量分析结果 (%)

Table 4 EPMA analysis results (%) of titanium minerals from basalts and niobium deposit in the Xuanwei-Weining area

测试矿物	测点号	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	FeO	ZrO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Total
矿化样 (锐钛矿)	ch18rtk-4	0.48	94.47	0.13	0.64	0.37	0.62	0.02	0.04	0.02	1.01	0.03	0.00	0.39	98.22
	ch18rtk-5	0.43	94.80	0.11	0.36	0.35	0.80	0.03	0.00	0.00	0.75	0.01	0.00	0.19	97.83
	ch18rtk-7	0.58	91.87	0.13	0.84	0.59	2.27	0.09	0.00	0.04	1.33	0.03	0.02	0.67	98.46
	ch18rtk-9	0.74	92.51	0.18	0.59	0.52	1.48	0.11	0.06	0.00	1.21	0.05	0.00	0.42	97.87
	ch18rtk-13	0.17	97.68	0.04	0.13	0.54	0.08	0.08	0.03	0.00	0.25	0.01	0.00	0.19	99.20
	ch18rtk-14	0.49	92.45	0.22	0.59	0.53	1.58	0.05	0.00	0.00	1.21	0.06	0.00	0.14	97.32
	ch18rtk-18	0.37	93.28	0.14	0.45	0.58	1.49	0.08	0.04	0.02	0.67	0.04	0.00	0.61	97.77
	ch18rtk-22	0.61	91.90	0.21	0.17	0.25	2.48	0.11	0.02	0.02	0.81	0.02	0.03	0.30	96.93
	ch18rtk-23	0.69	92.36	0.29	0.43	0.46	1.44	0.12	0.01	0.00	0.71	0.06	0.01	0.48	97.06
	ch18rtk-23-1	0.58	91.81	0.24	0.23	0.39	1.88	0.12	0.08	0.00	0.62	0.02	0.00	0.45	96.42
ch18rtk-30	0.46	92.00	0.10	0.55	1.05	1.45	0.07	0.00	0.01	1.16	0.02	0.00	0.62	97.49	
玄武岩 (榍石)	chl1dyxs-2	0.08	32.31	27.39	30.63	4.37	0.14	0.00	0.00	0.33	1.94	0.00	0.04	0.00	97.23
	chl1dyxs-4	0.06	32.70	27.80	30.92	4.00	0.09	0.00	0.02	0.24	1.92	0.02	0.02	0.00	97.79
	chl1dyxs-8	0.06	31.29	26.00	30.28	5.31	0.15	0.00	0.06	0.65	2.40	0.02	0.05	0.00	96.27
	chl1dyxs-9	0.06	32.83	27.57	30.92	4.02	0.09	0.00	0.00	0.22	1.87	0.01	0.00	0.00	97.59
	chl1dyxs-11	0.07	31.24	26.86	31.10	4.54	0.19	0.00	0.06	0.38	2.69	0.03	0.01	0.00	97.17
	chl1dyxs-15	0.09	32.82	27.72	30.86	4.02	0.09	0.00	0.06	0.18	1.76	0.00	0.00	0.00	97.60
	chl1dyxs-16	0.07	32.63	27.56	31.07	4.08	0.14	0.00	0.08	0.26	2.03	0.01	0.01	0.00	97.94
	chl1dyxs-19	0.08	30.97	26.63	30.98	4.68	0.16	0.00	0.10	0.35	2.72	0.01	0.02	0.00	96.70
	chl1xs-3	0.09	30.70	28.84	30.00	3.16	0.01	0.00	0.04	0.00	3.84	0.00	0.03	0.00	96.71
	chl1xs-6	0.11	31.00	28.54	30.04	3.31	0.00	0.00	0.02	0.00	2.90	0.01	0.05	0.00	95.98
chl1xs-13	0.12	32.24	28.65	30.13	2.84	0.09	0.00	0.00	0.00	2.97	0.00	0.00	0.00	97.04	
chl1xs-20	0.08	30.82	27.50	30.86	3.74	0.01	0.00	0.00	0.13	2.81	0.02	0.08	0.00	96.05	
玄武岩 (钛铁矿)	chl1dyttk-1	0.04	48.83	0.24	0.18	45.49	0.19	0.00	0.00	0.06	0.20	2.52	0.00	0.00	97.75
	chl1dyttk-2	0.03	48.80	0.57	0.06	46.00	0.14	0.00	0.00	0.00	0.17	2.43	0.00	0.00	98.20
	chl1dyttk-3	0.02	48.91	0.26	0.07	46.67	0.08	0.00	0.00	0.01	0.09	2.07	0.00	0.00	98.18
	chl1dyttk-5	0.01	49.22	0.23	0.10	46.66	0.16	0.00	0.00	0.00	0.15	2.10	0.00	0.00	98.63
	chl1dyttk-6	0.00	42.98	0.32	4.14	44.12	0.16	0.00	0.00	1.59	1.85	2.61	0.00	0.00	97.77
	chl1dyttk-7	0.02	49.33	0.11	0.02	46.68	0.23	0.14	0.09	0.01	0.09	2.01	0.01	0.47	99.21
	chl1dyttk-10	0.01	49.99	0.22	0.14	45.73	0.16	0.17	0.00	0.03	0.15	2.65	0.01	0.56	99.82
	chl1dyttk-12	0.02	49.11	0.27	0.09	45.92	0.09	0.13	0.00	0.00	0.10	2.38	0.00	0.52	98.63
	chl1dyttk-14	0.03	48.53	0.43	0.22	46.69	0.14	0.07	0.00	0.00	0.12	2.42	0.00	0.49	99.14
	chl1dyttk-16	0.03	49.78	0.13	0.11	47.17	0.30	0.06	0.00	0.09	0.06	1.75	0.00	0.43	99.91
玄武岩 (钛磁铁矿)	chl1dyctk-1	0.01	22.58	0.42	0.13	66.56	0.03	0.29	0.00	0.04	1.45	0.28	0.03	0.82	92.64
	chl1dyctk-2	0.03	49.42	0.07	0.07	46.53	0.29	0.13	0.09	0.04	0.09	1.95	0.00	0.41	99.12
	chl1dyctk-3	0.01	49.83	0.10	0.02	46.59	0.25	0.07	0.00	0.00	0.02	2.06	0.00	0.48	99.43
	chl1dyctk-4	0.00	22.57	0.12	0.12	67.01	0.03	0.37	0.09	0.00	1.77	0.33	0.00	0.97	93.38
	chl1dyctk-5	0.00	21.99	0.08	0.07	67.69	0.05	0.35	0.01	0.00	1.62	0.29	0.01	0.99	93.15

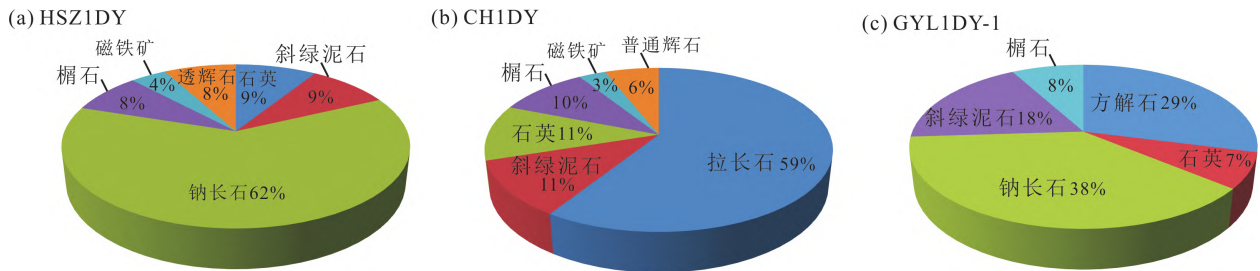


图 8 宣威—威宁地区铌矿床底部新鲜玄武岩的矿物组分特征(a~c)

Fig. 8 Mineral composition characteristic of fresh basalt (a~c) at the bottom of the niobium deposit in the Xuanwei-Weining area

## 4 讨论

### 4.1 铌的赋存状态

#### 4.1.1 铌矿床中铌的赋存状态

研究区矿化黏土岩中普遍含有锐钛矿,且多数锐钛矿含 Nb(Zhang Min et al., 2014; He Peinan et al., 2018; 杜胜江等, 2019, 2021),为了较好地评估锐钛矿中的 Nb 与全岩中的 Nb 含量平衡关系,系统对张氏沟剖面典型矿化样品(HSZ18-08H1、HSZ18-13H2)开展研究,利用酸溶-电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)测得 HSZ18-08H1 的  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  含量为  $240 \mu\text{g/g}$ 、HSZ18-13H2 的  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  含量为  $223 \mu\text{g/g}$ ,平均  $232 \mu\text{g/g}$ ,与研究区普遍矿化样品的  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  含量( $220 \mu\text{g/g}$ , 杜胜江等, 2021)很相近,说明选择的样品具有较好的代表性。HSZ18-08H1 和 HSZ18-13H2 通过以上 XRD 半定量分析获得锐钛矿含量为  $5\% \sim 6\%$ (平均  $5.5\%$ )。同时,利用 EPMA 对该类样品中的锐钛矿进行了波谱测试,获得  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  含量为  $0.17\% \sim 0.74\%$ (平均  $0.51\%$ ),并采取公式——全岩  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  含量 = 全岩锐钛矿含量  $\times$  锐钛矿  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  含量,估算全岩  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  含量。计算获得全岩平均  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  含量为  $280 \mu\text{g/g}$ ,与 ICP-MS 分析结果  $232 \mu\text{g/g}$  相当,表明锐钛矿应该是铌矿床中主要的载铌矿物。同时,高品位矿化样的锐钛矿含量约  $13\%$ ,而中品位矿化样的锐钛矿仅  $5\%$ 左右,低品位的仅含少量的锐钛矿,显示随着矿化程度的增强,黏土岩中锐钛矿含量具有逐渐增加的趋势,也佐证了“锐钛矿为主要载铌矿物”观点。

铌(Nb)是亲石金属元素,具有强烈的亲氧性,常以 +5 价与氧结合形成铌酸盐矿物,因  $\text{Nb}^{5+}$  ( $0.64 \times 10^{-10} \text{ m}$ )与  $\text{Ti}^{4+}$  ( $0.64 \times 10^{-10} \text{ m}$ )具有相近的离子半径,自然界中 Nb 通常以类质同像形式替代 Ti(Silva et al., 2017)。因此,宣威组铌矿床主要载铌矿物锐钛矿( $\text{TiO}_2$ )所富含的 Nb 应是类质同像替代矿物晶格 Ti 的结果,这与代世峰等(2007)认为宣威组富铌黏土岩中 Nb 类质同像替代  $\text{TiO}_2$  矿物(锐钛矿)中 Ti 的认识一致。而与凌坤跃等(2021)报道的广西平果地区合山组铝土矿中 Nb 的富集主要与黏土矿物吸附有关的认识有所区别。同时,锐钛矿 EPMA 成分面扫描显示 Nb 是较均匀地分布在锐钛矿之中的(图 9),表明 Nb 主要以类质同像形式存在。

#### 4.1.2 玄武岩中铌的赋存状态

根据宣威—威宁地区的峨眉山玄武岩矿物组分

结果,显示玄武岩中富含一种特殊的富铌钛矿物——榍石。侯明才等(2011)和杜胜江等(2019)也在我国西南地区观察到了高钛玄武岩中榍石发育的地质现象。空间上,玄武岩位于铌矿床底部,为了探究玄武岩中的铌与铌矿床的关系,本研究选取了岔河剖面底部玄武岩的榍石开展了详细的元素分布研究。通过精细的电子探针面扫描,可看到榍石里的 Nb 元素呈均匀分布(图 10),且除富含 Nb 外,还含有一定量 Zr(图 10),都较均匀地分布在榍石晶体中,表明 Nb、Zr 等成矿元素是以类质同像赋存在榍石之中。但是,除了大颗粒榍石之外,有的榍石由于颗粒细小,较难开展电子探针面扫描,可能以后需要利用更为微观的矿物学手段才能进行剖析。

### 4.2 铌的来源与富集机制初探

#### 4.2.1 铌与钛矿物关系

本研究通过研究区铌矿床和底部玄武岩中富 Nb 矿物的研究,显示铌矿床中主要的钛矿物为锐钛矿。而玄武岩中除榍石之外,还含有钛铁矿、钛磁铁矿、含钛磁铁矿等钛矿物,这与前人报道峨眉山高钛玄武岩中存在一种重要的高钛贡献者(榍石)相一致,榍石可能对玄武岩中的“高钛”起了巨大贡献,也称为“榍石型玄武岩”(郝艳丽等, 2004; 侯明才等, 2011)。以主成矿元素铌为主线,为了能更好厘清铌与钛矿物的关系,分别对铌矿床中锐钛矿和玄武岩中的钛矿物进行了 Nb 等微量元素分析。

铌矿床中铌矿化样的 EPMA 分析结果显示(表 4),锐钛矿化学成分总量为  $96.42\% \sim 99.20\%$ (平均  $97.69\%$ ),锐钛矿中  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  含量  $0.17\% \sim 0.74\%$ (均值  $0.51\%$ )、 $\text{ZrO}_2$  含量  $0.08 \sim 2.48\%$ (均值  $1.42\%$ )、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含量  $0.02\% \sim 0.12\%$ (均值  $0.08\%$ ),含有一定量的  $\text{MnO}$ ( $0.01\% \sim 0.06\%$ ,平均  $0.03\%$ ),锐钛矿的主量元素  $\text{TiO}_2$  含量  $91.81\% \sim 97.68\%$ (均值  $93.19\%$ )、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量  $0.25\% \sim 1.33\%$ (均值  $0.88\%$ ),也含有一定量的 Ca、Fe、Si 等元素。

玄武岩中不同钛矿物 EPMA 分析结果显示(表 4),榍石  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  含量  $0.06\% \sim 0.12\%$ (均值  $0.08\%$ ),钛铁矿的  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  含量为  $0.01\% \sim 0.04\%$ (均值  $0.02\%$ ),而钛磁铁矿中  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  有的点低于检测限,能测出的点含量为  $0.01\% \sim 0.03\%$ (均值  $0.02\%$ )。以上结果表明,虽然底部玄武岩中的榍石、钛铁矿和钛磁铁矿均含铌,但榍石中铌明显高于钛铁矿和钛磁铁矿,指示主要提供铌的矿物应该是榍石。

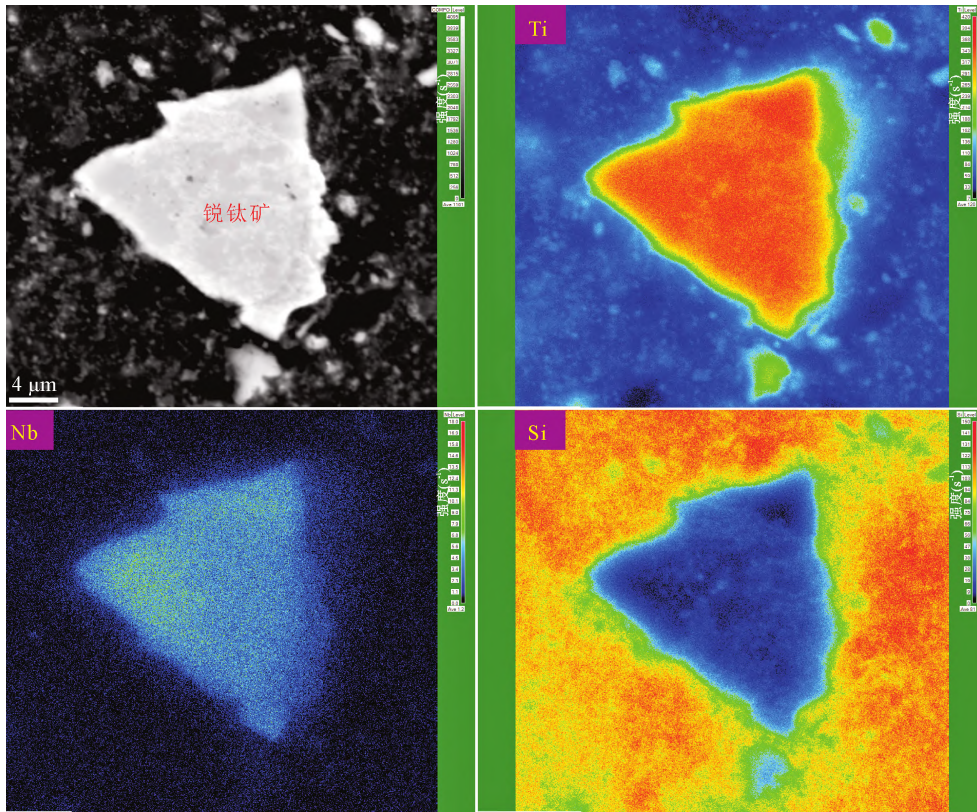


图 9 宣威—威宁地区铌矿床中主要载 Nb 矿物锐钛矿的 EPMA 精细面扫描

Fig. 9 EPMA mapping of main Nb-bearing mineral (anatase) in the niobium deposit in the Xuanwei-Weining area

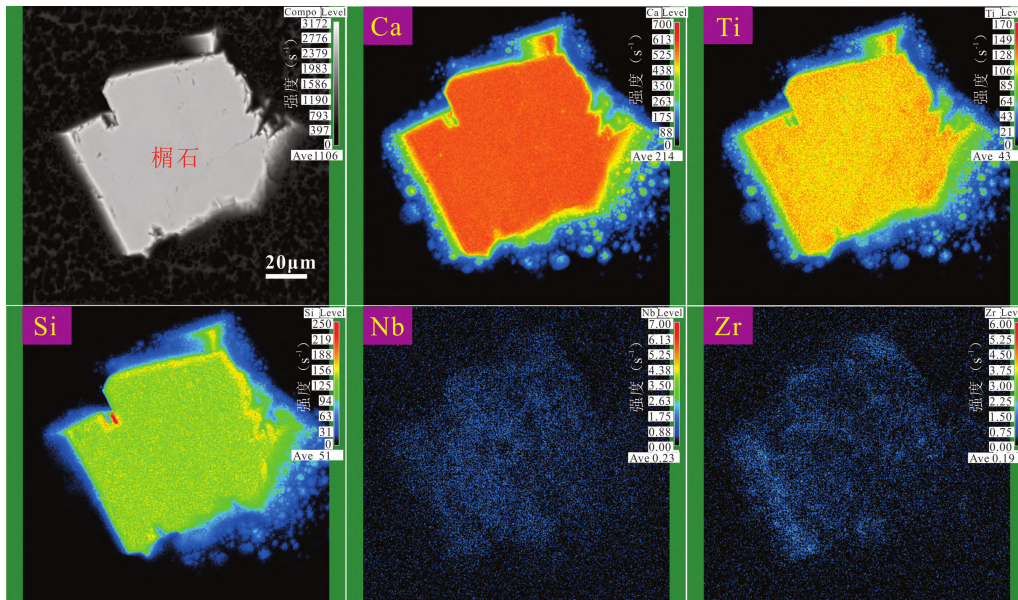


图 10 宣威—威宁地区铌矿床底部玄武岩中主要富 Nb 矿物榍石的 EPMA 精细面扫描

Fig. 10 EPMA mapping of major Nb-rich mineral (titanite) from the basalt at the bottom of the niobium deposit in the Xuanwei-Weining area

基于以上研究区铌矿床和底部玄武岩中铌含量与钛矿物的关系规律,暗示铌矿床主要载 Nb 矿物(锐钛矿)与玄武岩中主要富 Nb 矿物(榍石)应该具

有继承的成因联系,在表生风化成矿过程中,底部玄武岩中榍石的 Nb(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 平均 800 μg/g)只需富集 5 倍左右就可以达到矿层中锐钛矿中的 Nb 含量

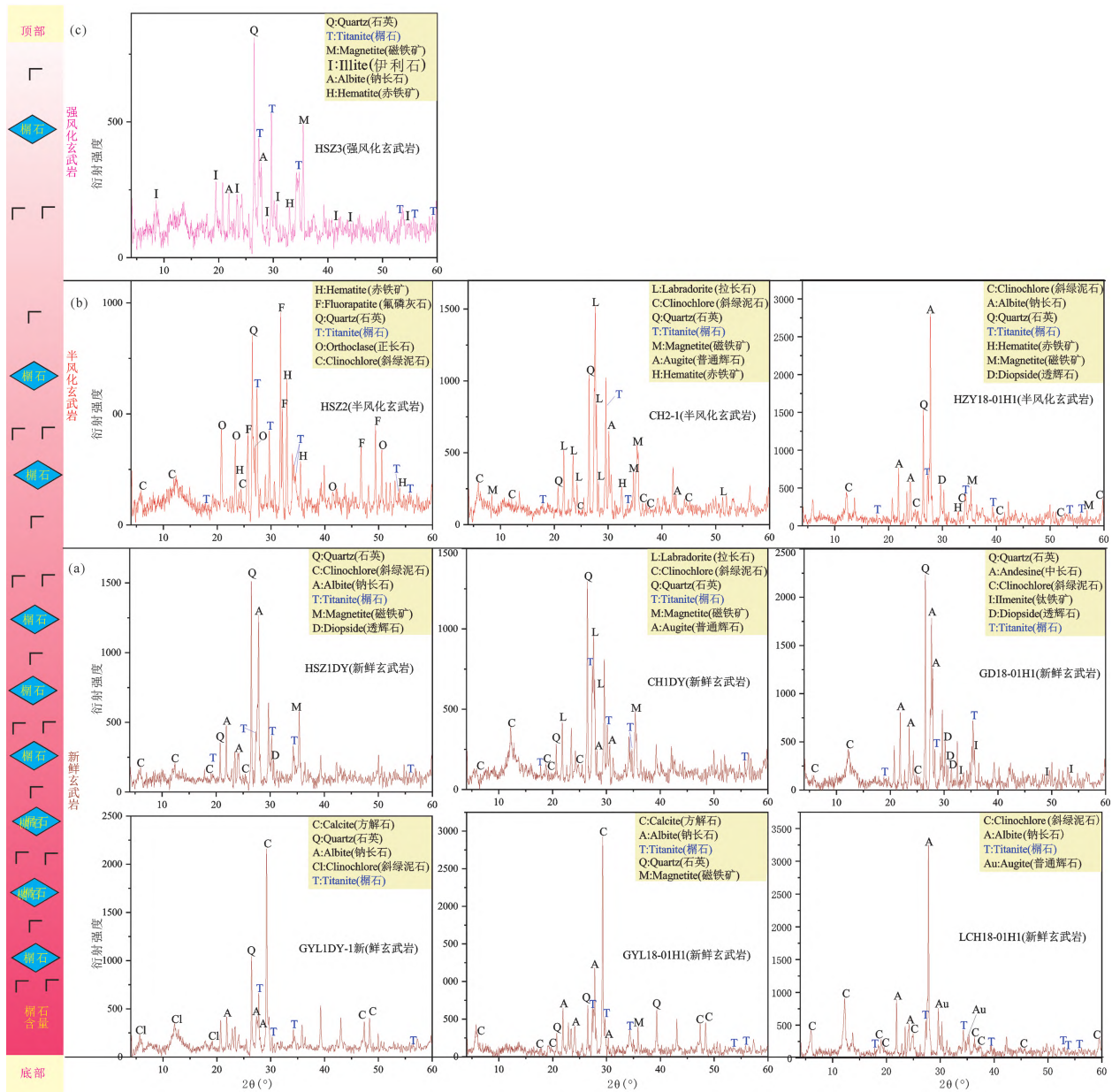


图 11 宣威—威宁地区不同风化程度玄武岩自下而上的榍石发育及分布特征

Fig. 11 The development and spatial distribution features of titanite produced from basalts with different weathering degree in the Xuanwei-Weining area

(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 平均 5100 μg/g),表明榍石具有提供成矿物质铌的良好基础,铌应该主要来自玄武岩中的榍石,而其他矿物的贡献率极小,榍石是主要的成矿贡献者。

#### 4.2.2 铌的富集

通过宣威—威宁地区宣威组铌矿床中的铌赋存状态研究,揭示了榍石可能是控制该类表生化型铌矿床形成的主要因素。那么,榍石是如何控制铌富集的?需要从榍石和铌矿化黏土岩的地球化学特征系统分析。

#### 4.2.2.1 榍石可能为主控矿因素

榍石(Titanite)晶体化学式 CaTi(SiO<sub>5</sub>),一般富含铌、稀土等多金属的原因是,Ti 常被 Nb、Al、Fe、Mg、Zr、Ta、V、Cr、W 和 Sn 替代,Ca 位常被 REE(尤其 Y 和 Ce)、U、Th、Pb、Sr、Ba 和 Mn 等大离子元素所置换(Vuorinen and Halenius, 2005),而 O 可被 OH<sup>-</sup>、F<sup>-</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 替代(Tropper et al., 2002; Vuorinen and Halenius, 2005)。这可能也是导致宣威—威宁研究区玄武岩中的榍石富含 Nb 和稀土元素的内在原因。榍石是一种普遍存在于各类

岩石中的副矿物 (Wörrier et al., 1983; Wolff, 1984), 主要形成于中酸性岩、碱性岩及低级到中高级的变质岩中, 热液成因岩中也常见 (Storey et al., 2006; Li Jianwei et al., 2010; Li Xianhua et al., 2015), 少部分以斑晶形式存在于霞石岩中 (Green and Pearson, 1986), 沉积岩中也偶见 (Morton and Hallsworth, 1999)。而在基性岩中比较少见, 仅见少量的报道, Seifert (2006) 在德国的 Hinterhermsdorf, Saxony 发现存在大量与玄武岩有关的重砂矿物, 其中包括大量赋存于玄武质角砾岩中富 Zr 榍石, 且认为这类榍石主要来源于高演化的碱性玄武质岩浆的分异结晶。

侯明才等 (2011) 证实了高钛峨眉山玄武岩中存在隐晶质榍石, 在玄武岩整个喷发期广泛发育, 并且是玄武岩中赋存  $TiO_2$  的主要矿物。结合研究区的榍石矿物学、地球化学等特征, 榍石主要赋存于富碱的高钛峨眉山玄武岩, 且玄武岩具有高铌高稀土背景, 故推测研究区榍石是在富 Nb、REE 的碱性玄武质岩浆的结晶分异作用下形成 (杜胜江等, 2019)。通过对宣威—威宁地区大量剖面底部玄武岩的系统矿物学研究, 发现榍石在不同风化程度玄武岩中的发育程度不一样: 大部分剖面的新鲜玄武岩中普遍

含大量榍石 (图 11a), 少部分剖面的中等风化玄武岩中见少量榍石 (图 11b), 仅个别剖面的强风化玄武岩中偶见榍石 (图 11c), 表明随着玄武岩风化程度的增强, 榍石含量剧减, 且榍石晶形以自形—半自形为主。因此, 研究区榍石应多为产于新鲜玄武岩中的原生榍石。

#### 4.2.2.2 铌的富集成矿

榍石富含铌 (Nb), 而铌过去常被认为是不活动的稳定元素而用于解译地质过程 (Kurtz et al., 2000; Hastie et al., 2011), 但世界上大量铌矿床的出现促使地质学家对 Nb 的活动性进行重新认识。Friis and Casey (2018) 报道了铌在表生风化条件下也具有较强烈的活动性, 铌可以从原矿物中溶出并以可溶性氧酸盐离子发生富集 (Deblonde et al., 2015)。表生条件六铌酸盐矿物 (Hansesmarkite) 的发现 (Friis et al., 2017), 暗示铌可以从原生矿物中风化淋滤出来并以某种离子进行搬运、沉淀形成新的铌矿物, 这为本文借助榍石来进一步探究 Nb 来源和富集机制提供了新的思路 and 重要启示。研究区铌矿床除 Nb 达到工业品位外, Zr 也得到了一定程度富集, 且通过对铌矿床与底部玄武岩的 Nb、Zr 关系的梳理, 显示铌矿床中的锐钛矿与底部玄武岩中

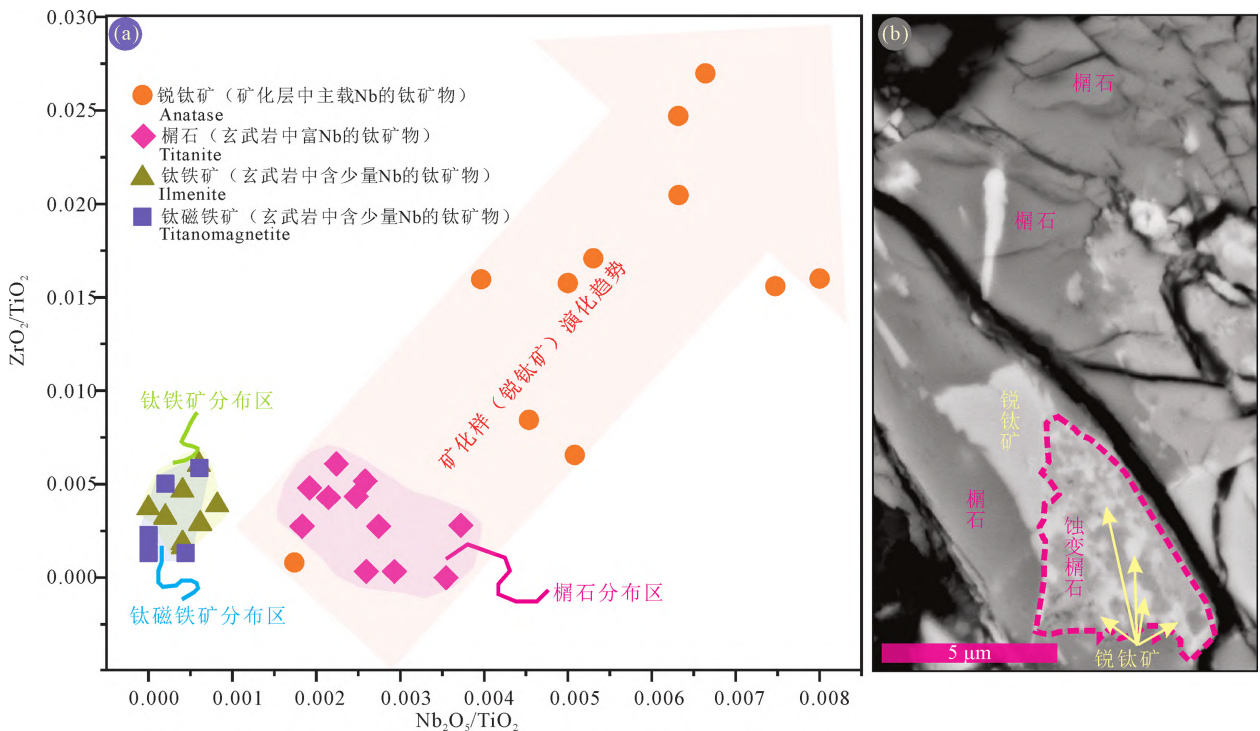


图 12 宣威—威宁地区玄武岩中主要钛矿物与赋矿层载铌矿物 (锐钛矿) 的 Nb-Zr 演化关系 (a) 及榍石蚀变为锐钛矿的背散射 BSE 照片 (b)

Fig. 12 Nb-Zr evolutionary relationship between main titanium minerals from basalts and anatase from ore bearing stratum (a), and backscattered electron image (BSE) of anatase originated from alteration titanite (b) in the Xuanwei-Weining area

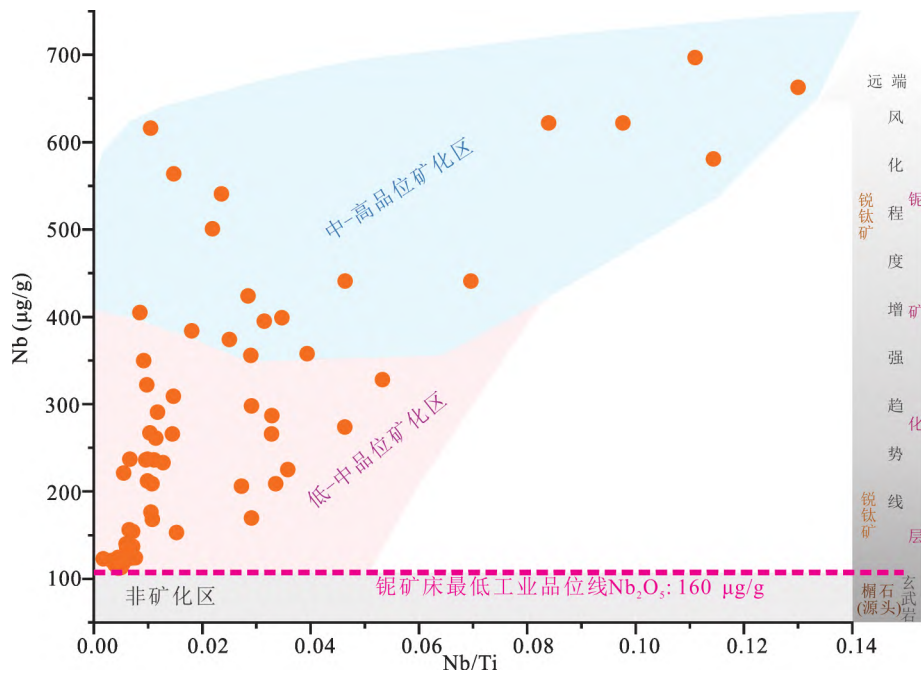


图 13 宣威—威宁地区不同品位钽矿化样与榍石风化对应关系示意图

Fig. 13 Schematic diagram on corresponding relationship between Nb-mineralized sample with different grade and weathering titanite in the Xuanwei-Weining area

的榍石具有极其相似的演化趋势(图 12a),而锐钛矿与玄武岩中的其他钛矿物(如钛铁矿、钛磁铁矿)的演化相关性极差,表明矿层主要载钽矿物锐钛矿与玄武岩的榍石具有较好的继承演化关系,从而认为钽矿床的成矿物质主要来自底部玄武岩,且玄武岩中榍石是主要的贡献者。

锐钛矿晶体化学式  $TiO_2$ ,一般类质同象会混入 Ta、Nb、Fe、Sn 等(Cromer and Herrington, 1955; Yang Ruidong et al., 2008)。锐钛矿常作为副矿物存在于岩浆岩、片麻岩、及岩脉和花岗伟晶岩之中,也常作为其他含钛矿物(榍石、钛铁矿、铌钛铀矿及黑稀金矿等)的蚀变产物存在(Turner, 1986; 常丽华等, 2006)。锐钛矿一般可由榍石风化形成(Turner, 1986; Jackson et al., 2006)。在宣威—威宁研究区靠近风化壳的强风化玄武岩中可观察到榍石蚀变为锐钛矿(图 12b),接触边界呈不规则状、锯齿状(图 12b),表明该蚀变是一个渐变过程。因此,初步推断钽矿床中的锐钛矿应该是由榍石蚀变而来。榍石中 Ti 常被 Nb 置换形成富 Nb 榍石(Vuorinen and Halenius, 2005)。另外,近年来研究表明,钽在表生条件下也具有较强活动性(Friis et al., 2017; Friis and Casey, 2018),那么,风化作用下,Nb 从榍石中溶出,随着 Ca、Si 流失,剩下的钛就变形成了锐钛矿,此时 Ti 与溶出的 Nb 发生类质

同象,从而形成了富 Nb 锐钛矿,当长距离搬运至远端时,钽可能发生超常富集(图 13)。

综上,本研究为了精细刻画玄武岩中榍石风化与钽富集过程,在 Nb-Ti 分布图中(图 13),根据不同 Nb 含量大致分为“低品位矿化区、中品位矿化区、高品位矿化区”和底部的“非矿化区”(图 13)。空间上,非矿化区大致对应底部的玄武岩,玄武岩具有高 Nb 背景,通过本文电子探针微量元素分析可知玄武岩中的高 Nb 贡献者主要是富 Nb 榍石,那么非矿化区中的钽应该主要来源于榍石,所以榍石主要分布在非矿化区。而低强度矿化区—中强度矿化区—高强度矿化区的主要载 Nb 矿物为锐钛矿,所以锐钛矿广泛分布在这三个区域,大致对应钽矿化层。因此,空间上显示随着榍石风化程度的加强,钽富集程度也呈现增加的趋势。

## 5 结论

(1)宣威—威宁地区上二叠统宣威组底部与峨眉山玄武岩不整合面上的古风化壳中含丰富的锐钛矿,EPMA 分析显示锐钛矿  $Nb_2O_5$  含量 0.17%~0.74%,平均 0.51%,再结合锐钛矿含量估算获得全岩  $Nb_2O_5$  含量为 280  $\mu g/g$ ,与全岩 ICP-MS 分析结果(232  $\mu g/g$ )接近,表明富钽锐钛矿是钽矿床的主要载钽矿物。

(2)查明了宣威—威宁地区铌矿化层中的铌主要是以类质同象形式赋存在锐钛矿之中;底部玄武岩中的铌主要以类质同象形式分布在榍石中,极少部分分布于钛铁矿、钛磁铁矿等含钛矿物中。

(3)本研究发现底部玄武岩中含大量富铌榍石,且发现有部分榍石蚀变后逐渐变为锐钛矿,表明富铌锐钛矿是由玄武岩中榍石风化而来,铌矿床中铌的富集程度受玄武岩及榍石的风化作用控制。

## References

- British Geological Survey. 2011. Nature environment research council. Nottingham.
- Cao Fei, Yang Huipeng, Zhang Liang, Wang Wei. 2019. Current situation and trend analysis of global tantalum and niobium mineral resources. Conservation and Utilization of Mineral Resource, 39(5): 56~67 (in Chinese with English abstract).
- Černý P, Ercit T S. 2005. The classification of granitic pegmatites revisited. The Canadian Mineralogist, 43: 2005~2026.
- Chang Lihua, Chen Manyun, Jin Wei, Li Shichao, Yu Jiejing. 2006. Handbook for Identification of Transparent Mineral Flakes. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese).
- Chen Jun. 2019. Supernormal enrichment and efficient utilization of critical metal. Science and Technology Review, 37(24): 1 (in Chinese with English abstract).
- China Coal Geology Bureau. 1996. Sedimentary Environment and Coal Accumulation Regularity of Late Permian Coal-bearing Rock Series in Western Guizhou, Southern Sichuan and Eastern Yunnan. Chongqing: Chongqing University Press, 1~362 (in Chinese).
- Cromer D T, Herrington K. 1955. The structures of anatase and rutile. Journal of the American Chemical Society, 77(18): 4708~4709.
- Dai Shifeng, Tian Linwei, Chou Chenlin, Zhou Yiping, Zhang Mingquan, Zhao Lei, Wang Jumin, Yang Zong, Cao Hongzhi, Ren Deyi. 2008. Mineralogical and compositional characteristics of Late Permian coals from an area of high lung cancer rate in Xuan Wei, Yunnan, China: Occurrence and origin of quartz and chamosite. International Journal of Coal Geology, 76(4): 318~327.
- Dai Shifeng, Zhou Yiping, Zhang Mingquan, Wang Xibo, Wang Jumin, Song Xiaolin, Jiang Yaofa, Luo Yangbing, Song Zhentao, Yang Zong, Ren Deyi. 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.
- Dai Shifeng, Zhang Weiguo, Ward C R, Seredin V V, Hower J C, Li Xiao, Song Weijiao, Wang Xibo, Kang Huan, Zheng Licai, Wang Peipei, Zhou Dao. 2013. Mineralogical and geochemical anomalies of Late Permian coals from the Fusui Coalfield, Guangxi Province, southern China: influences of terrigenous materials and hydrothermal fluids. International Journal of Coal Geology, 105: 60~84.
- Dai Shifeng, Luo Yangbing, Seredin V V, Ward C R, Hower J C, Zhao Lei, Liu Shande, Zhao Cunliang, Tian Heming, Zou Jianhua. 2014. Revisiting the Late Permian coal from the Huayingshan, Sichuan, southwestern China: Enrichment and occurrence modes of minerals and trace elements. International Journal of Coal Geology, 122(1): 110~128.
- Dai Shifeng, Ren Deyi, Zhou Yiping, Vladimir V S, Li Dahua, Zhang Mingquan, James C H, Colin R W, Wang Xibo, Zhao Lei, Song Xiaolin. 2014. Coal-hosted rare metal deposits: Genetic types, modes of occurrence, and utilization evaluation. Journal of China Coal Society, 39(8): 1707~1715 (in Chinese with English abstract).
- 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.
- Dill H G. 2010. The "chessboard" classification scheme of mineral deposits: Mineralogy and geology from aluminum to zirconium. Earth-Science Reviews, 100(1-4): 1~420.
- Du Shengjiang, Wen Hanjie, Luo Chongguang, Gu Hannian, Yu Wenxiu, Li Yang, Meng Yong, Yang Jihua. 2019. Mineralogy study of Nb-rich sphene generated from the Emeishan basalts in Eastern Yunnan-western Guizhou area, China. Acta Mineralogica Sinica, 3: 253~263 (in Chinese with English abstract).
- Du Shengjiang, Wen Hanjie, Luo Chongguang. 2021. Source tracing for paleo-weathering-sedimentary niobium polymetallic deposit: Implications from the sphene in basalts. Journal of Palaeogeography (Chinese Edition), 23(4): 871~872 (in Chinese with English abstract).
- Friis H, Weller M T, Kampf A R. 2017. Hanesmarkite,  $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ , a new hexaniobate from a syenite pegmatite in the Larvik plutonic complex, southern Norway. Mineralogical Magazine, 81(3): 543~554.
- Friis H, Casey W H. 2018. Niobium is highly mobile as a polyoxometalate ion during natural weathering. The Canadian Mineralogist, 56(6): 905~912.
- Green T H, Pearson N J. 1986. Rare-earth element partitioning between sphene and coexisting silicate liquid at high pressure and temperature. Chemical Geology, 55(1-2): 105~119.
- Guizhou Coal Geology Bureau. 1994. Sedimentary Environment and Coal Accumulation of Late Permian Coal-bearing Rock Series in Guizhou Province. Guiyang: Geological Survey Brigade Printing House of Guizhou Coal Geology Bureau, 1~357 (in Chinese).
- Hao Yanli, Zhang Zhaochong, Wang Fusheng, John J M. 2004. Petrogenesis of high-Ti and low-Ti basalts from the Emeishan Large Igneous Province. Geological Review, 50(6): 587~592 (in Chinese with English abstract).
- Hastie A R, Mitchell S F, Kerr A C, Minifie M J, Millar L 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.
- He Bin, Xu Yigang, Huang Xiaolong, Luo Zhenyu, Shi Yuruo, Yang Qijun, Yu Songyue. 2007. 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. Earth and Planetary Science Letters, 255(3): 306~323.
- He Dengfa, Dong Dazhong, Lü Xiuxiang, Cao Shoulian. 1996. Craton Basin Analysis. Beijing: Petroleum Industry Press, 1~178 (in Chinese).
- He Haiyang, He Min, Li Jianwu. 2018. Analysis of the niobium resources and demand pattern in China. China Mining Magazine, 27(11): 4~8 (in Chinese with English abstract).
- He Jilin. 2003. Progress of tantalum and niobium industry in China. Engineering Science, 5(5): 40~46 (in Chinese with English abstract).
- He Peinan, He Mingyou, Zhang Hai. 2018. State of rare earth elements in the rare earth deposits of Northwest Guizhou, China. Acta Geochimica, 37(6): 867~874.
- Hou Mincai, Deng Min, Zhang Benjian, Wang Wei, Li Xiuhua, Wang Wenkai, Pei Senqi, Yang Yi. 2011. A major Ti-bearing mineral in Emeishan basalts: The occurrence, characters and genesis of sphene. Acta Petrologica Sinica, 27(8): 2487~2499 (in Chinese with English abstract).
- Jackson J C, Horton J W, Chou I M, Belkin H E. 2006. A shock induced polymorph of anatase and rutile from the Chesapeake bay impact structure, Virginia, USA. American Mineralogist, 91: 604~608.
- Kurtz A C, Derry L A, Chadwick O A, Alfani M J. 2000. Refractory element mobility in volcanic soils. Geology, 28(8): 1207~1210.



- 683~686.
- Küster D. 2009. Granitoid-hosted Ta mineralization in the Arabian-Nubian shield: Ore deposit types, tectono-metallogenetic setting and petrogenetic framework. *Ore Geology Reviews*, 35: 68~86.
- Lai Xiaodong, Yang Xiaoyong, Liu Jianyong. 2012. Geochemical features and its genesis of the Bayan Obo Fe-REE-Nb formation: New evidence from elements and isotopes. *Acta Geologica Sinica*, 86(5): 801~818 (in Chinese with English abstract).
- Li Congcong, Sun Sunxin, Zhang Guangchao. 2013. Impact from Emeishan basalt on Late Permian coal-bearing formation in northeastern Yunnan. *Coal geology of China*, 25(4): 1~6 (in Chinese with English abstract).
- Li Jiankang, Li Peng, Wang Denghong, Li Xingjie. 2019. A review of niobium and tantalum metallogenic regularity in China. *Chinese Science Bulletin*, 64(15): 1545~1566 (in Chinese with English abstract).
- Li Jianwei, Deng Xiaodong, Zhou Meifu, Liu Yongsheng, Zhao Xinfu, Guo Jingliang. 2010. Laser ablation ICP-MS titanite U-Th-Pb dating of hydrothermal ore deposits: A case study of the Tonglushan Cu-Fe-Au skarn deposit, SE Hubei Province, China. *Chemical Geology*, 270(1-4): 56~67.
- Li Xianhua, Liu Xiaoming, Liu Yongsheng, Su Li, Sun Weidong, Huang Huiqing, Yi K. 2015. Accuracy of LA-ICPMS zircon U-Pb age determination: an inter-laboratory comparison. *Science China Earth Sciences*, 58(10): 1722~1730.
- Ling Kunyue, Wen Hanjie, Zhang Qizuan, Luo Chongguang, Gu Hannian, Du Shengjiang, Yu Wenxiu. 2021. Super-enrichment of lithium and niobium in the upper Permian Heshan Formation in Pingguo, Guangxi, China. *Science China Earth Sciences*, 64(5): 753~772.
- Liu Benpei. 1996. *Geography History Course*. Beijing: Geological Publishing House, 1~277 (in Chinese).
- Morton A C, Hallsworth C R. 1999. Processes controlling the composition of heavy mineral assemblages in sandstones. *Sedimentary Geology*, 124(1-4): 3~29.
- Pal D C, Mishra B, Bernhardt H. 2007. 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. *Ore Geology Reviews*, 30: 30~55.
- Papp J F. 2013. Niobium (columbium); U. S. Geological Survey Mineral Commodity Summaries. 110~111.
- Peng Yuanqiao, Zhang Suxin, Yu Tianxin, Yang Fengqing, Gao Yongqun, Shi G R. 2005. High-resolution terrestrial Permian-Triassic event stratigraphic boundary in western Guizhou and eastern Yunnan, southwestern China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 215(3-4): 285~295.
- Peng Yuanqiao, Yu Jianxin, Gao Yongqun, Yang Fengqing. 2006. Palynological assemblages of non-marine rocks at the Permian-Triassic boundary, western Guizhou and eastern Yunnan, South China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 28(4-6): 291~305.
- Peng Yuanqiao, Shi G R. 2009. Life crises on land across the Permian-Triassic boundary in South China. *Global and Planetary Change*, 65(3-4): 155~165.
- Seifert W. 2006. Mineralchemie der basaltbrekzie und schwermineralseife von Hinterhermsdorf, Sachsen (Deutschland)-eine Neubearbeitung. *Zeitschrift für Geologische Wissenschaften*, 34(5): 265~285.
- Seredin V V, Dai Shifeng, Sun Yuzhuang, Chekryzhov L Y. 2013. Coal deposits as promising sources of rare metals for alternative power and energy-efficient technologies. *Applied Geochemistry*, 31(2): 1~11.
- Shao Longyi, Liu Hongmei, Tian Baolin, Zhang Pengfei. 1998. Sedimentary evolution and its controls on coal accumulation for the Late Permian in the Upper Yangtze area. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2: 55~60 (in Chinese with English abstract).
- Shao Longyi, Gao Caixia, Zhang Chao, Wang Hao, Guo Lijun, Gao Caihong. 2013. Sequence-palaeogeography and coal accumulation of Late Permian in southwestern China. *Acta Sedimentologica Sinica*, 31(5): 856~866 (in Chinese with English abstract).
- Silva A L, Hotza D, Castro R H R. 2017. Surface energy effects on the stability of anatase and rutilenanocrystals: A predictive diagram for Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-doped-TiO<sub>2</sub>. *Applied Surface Science: A Journal Devoted to the Properties of Interfaces in Relation to the Synthesis and Behaviour of Materials*, 393: 103~109.
- Storey C D, Jeffries T E, Smith M. 2006. Common lead-corrected laser ablation ICP-MS U-Pb systematics and geochronology of titanite. *Chemical Geology*, 227(1-2): 37~52.
- Tropper P, Manning C E, Essene E J. 2002. The substitution of Al and F in titanite at high pressure and temperature: Experimental constraints on phase relations and solid solution properties. *Journal of Petrology*, 43(10): 1787~1814.
- Turner R. 1986. Brazilian titanium. *Engineering and Mining Journal*, 187: 40~42.
- USGS. 2018. Critical mineral resources of the United States: Economic and environmental geology and prospects for future supply. Geological Survey, 1~863.
- Vuorinen J H, Halenius U. 2005. Nb-, Zr- and LREE-rich titanite from the Alnö alkaline complex: Crystal chemistry and its importance as a petrogenetic indicator. *Lithos*, 83(1-2): 128~142.
- Wang Shangyan, Yin Hongfu. 2001. Study on Permian-Triassic Boundary Strata of Continental Facies in Eastern Yunnan-western Guizhou. Wuhan: China University of Geosciences Press (in Chinese).
- Wolff J A. 1984. Variation in Nb-Ta during differentiation of phonolitic magma, Tenerife, Canary Islands. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(6): 1345~1348.
- Wörrier G, Beusen J M, Duchateau N, Gijbels R, Schmincke H U. 1983. Trace element abundances and mineral/melt distribution coefficients in phonolites from the Laacher See Volcano (Germany). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 84(2-3): 152~173.
- Wu Xuemin, Zhou Minjuan, Luo Xicheng, Zhou Jianting. 2016. The metallogenic conditions and prospecting potential of lithium and rare metals in northwestern Jiangxi. *East China Geology*, 37(4): 275~283 (in Chinese with English abstract).
- Xu Yigang, Luo Zhenyu, Huang Xiaolong, He Bin, Xiao Long, Xie Liewen, Shi Yuruo. 2008. Zircon U-Pb and Hf isotope constraints on crustal melting associated with the Emeishan mantle plume. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(13): 3084~3104.
- Yang Ruidong, Wang Wei, Zhang Xiaodong, Liu Ling, Wei Huairui, Bao Miao, Wang Jingxin. 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.
- Yin Hongfu, Yang Fengqing, Yu Jianxin, Peng Yuanqiao, Wang Shangyan, Zhang Suxin. 2007. An accurately delineated Permian-Triassic Boundary in continental successions. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 50(9): 1281~1292.
- Yu Jianxin, Peng Yuanqiao, Zhang Suxin, Yang Fengqing, Zhao Quanming, Huang Qisheng. 2007. Terrestrial events across the Permian-Triassic boundary along the Yunnan-Guizhou border, SW China. *Global and Planetary Change*, 55(1-3): 193~208.
- Yu Jianxin, Li Huimin, Zhang Suxin, Yang Fengqing, Feng Qinglai. 2008. Timing of the terrestrial Permian-Triassic boundary biotic crisis: Implications from U-Pb dating of authigenic zircons. *Science in China*, 11: 1633~1645.
- Zhai Mingguo, Wu Fuyuan, Hu Ruizhong, Jiang Shaoyong, Li Wenchang, Wang Rucheng, Wang Denghong, Qi Tao, Qin Kezhang, Wen Hanjie. 2019. Critical metal mineral resource: Current research status and scientific issues. *Bulletin of National*

- Natural Science Foundation of China, 33(2): 106~111 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Min, Nie Aiguo, Xie Fei, Zhang Zhuru. 2014. Study on the geological conditions of metallogenesis of the Shazi large-scale anatase deposit in Qinglong County, Guizhou Province. *Chinese Journal of Geochemistry*, 33(4): 450~458.
- Zhang Zhengwei, Yang Xiaoyong, Wen Hanjie. 2010. Gallium-rich mineralized layer are discovered in the Upper Permian Xuanwei Formation in northwest Guizhou. *Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry*, (1): 107~108 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Zhengwei, Zheng Guodong, Takahashi Y, Wu Chengquan, Zheng Chaofei, Yao Junhua, Xiao Chaoyi. 2016. Extreme enrichment of rare earth elements in hard clay rocks and its potential as a resource. *Ore Geology Reviews*, 72: 191~212.
- Zhao Lixin. 2016. Enrichment mechanism of rare metals in coal-hosted niobium predominated polymetallic ore deposit from the Late Permian strata, northeastern Yunnan Province, Southwest China. Doctoral thesis of China University of Mining and Technology, Beijing (in Chinese).
- Zhou Yiping, Bohor B F, Ren Youliang. 2000. Trace element geochemistry of altered volcanic ash layers (tonsteins) in Late Permian coal-bearing formations of eastern Yunnan and western Guizhou Provinces, China. *International Journal of Coal Geology*, 44(3-4): 305~324.
- Zhu Jinchu, Li Renke, Li Fuchun, Xiong Xiaolin, Zhou Fengying, Huang Xiaolong. 2001. Topaz-albite granites and rare-metal mineralization in the Limu district, Guangxi Province, Southeast China. *Mineralium Deposita*, 36(5): 393~405.
- ### 参 考 文 献
- 曹飞, 杨卉芃, 张亮, 王威. 2019. 全球铌钽矿产资源开发利用现状及趋势. *矿产保护与利用*, 39(5): 56~67.
- 常丽华, 陈曼云, 金巍, 李世超, 于介江. 2006. 透明矿物薄片鉴定手册. 北京: 地质出版社.
- 陈骏. 2019. 关键金属超常富集成矿和高效利用. *科技导报*, 37(24): 1~1.
- 代世峰, 周义平, 任德贻, 王西勃, 李丹, 赵蕾. 2007. 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. *中国科学(D辑: 地球科学)*, 3: 353~362.
- 代世峰, 任德贻, 周义平, Vladimir V S, 李大华, 张名泉, James C H, Colin R W, 王西勃, 赵蕾, 宋晓林. 2014. 煤型稀有金属矿床: 成因类型、赋存状态和利用评价. *煤炭学报*, 39(8): 1707~1715.
- 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 榍石矿物学特征. *矿物学报*, 3: 253~263.
- 杜胜江, 温汉捷, 罗重光. 2021. 滇黔地区古风化—沉积型铌多金属矿床物源示踪: 来自玄武岩中榍石的启示. *古地理学报*, 23(4): 871~872.
- 中华人民共和国国土资源部. 2003. 稀有金属矿产地质勘查规范. 北京: 地质出版社.
- 贵州煤田地质局. 1994. 贵州晚二叠世含煤岩系沉积环境与聚煤规律. 贵阳: 贵州煤田地质局地测大队印刷厂, 1~357.
- 郝艳丽, 张招崇, 王福生, John J M. 2004. 峨眉山大火成岩省“高钛玄武岩”和“低钛玄武岩”成因探讨. *地质论评*, 50(6): 587~592.
- 何登发, 董大忠, 吕修祥, 曹守连. 1996. 克拉通盆地分析. 北京: 石油工业出版社, 1~178.
- 何海洋, 何敏, 李建武. 2018. 我国铌矿资源供需形势分析. *中国矿业*, 27(11): 4~8.
- 何季麟. 2003. 中国铌钽工业的进步与展望. *中国工程科学*, 5(5): 40~46.
- 侯明才, 邓敏, 张本健, 王维, 李秀华, 王文楷, 裴森奇, 杨毅. 2011. 峨眉山高钛玄武岩中主要的赋钛矿物——榍石的产状、特征及成因. *岩石学报*, 27(8): 2487~2499.
- 李聪聪, 孙顺新, 张光超. 2013. 滇东北峨眉山玄武岩对晚二叠世含煤建造的影响. *中国煤炭地质*, 25(4): 1~6.
- 李健康, 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.
- 凌坤跃, 温汉捷, 张起钻, 罗重光, 顾汉念, 杜胜江, 于文修. 2021. 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. *中国科学: 地球科学*, 51(6): 853~87.
- 刘本培. 1996. 地史学教程. 北京: 地质出版社, 1~277.
- 邵龙义, 刘红梅, 田宝霖, 张鹏飞. 1998. 上扬子地区晚二叠世沉积演化及聚煤. *沉积学报*, 2: 55~60.
- 邵龙义, 高彩霞, 张超, 汪浩, 郭立君, 高彩红. 2013. 西南地区晚二叠世层序古地理及聚煤特征. *沉积学报*, 31(5): 856~866.
- 王尚彦, 殷鸿福. 2001. 滇东—黔西陆相二叠纪—三叠纪界线地层研究. 武汉: 中国地质大学出版社.
- 吴学敏, 周敏娟, 罗喜成, 周建廷. 2016. 江西西北部锂及稀有金属成矿条件及找矿潜力分析. *华东地质*, 37(4): 275~283.
- 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*, (1): 107~108.
- 赵利信. 2016. 滇东北晚二叠世煤型铌矿床的元素富集成矿机理. 中国矿业大学(北京)博士学位论文.
- 中国煤田地质总局. 1996. 黔西南滇东晚二叠世含煤岩系沉积环境与聚煤规律. 重庆: 重庆大学出版社, 1~362.

## Nb occurrence and enrichment mechanism of niobium deposit at the Xuanwei Formation in Xuanwei-Weining area

DU Shengjiang<sup>1, 2)</sup>, WEN Hanjie<sup>\* 3, 4)</sup>, LUO Chongguang<sup>5)</sup>, LING Kunyue<sup>5)</sup>

1) School of Mining Engineering, Guizhou Institute of Technology, Guiyang, Guizhou 550003, China;

2) Guizhou Geological Survey, Guiyang, Guizhou 550018, China;

3) School of Earth Sciences and Resources, Chang'an University, Xi'an, Shaanxi 710054, China;

4) College of Earth and Planetary Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

5) State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry,

Chinese Academy Sciences, Guiyang, Guizhou 550081, China

\* Corresponding author: wenhanjie@vip.gyig.ac.cn

### Abstract

As one of crucial mineral resources, niobium (Nb) is used in superconducting materials and aerospace because of its special superconductivity, high melting point, corrosion resistance, wear resistance. Nb is an absolutely essential ingredient for high-tech industry development. The global niobium mineral resources are rich but not uniformly distributed as highest values (95%) are in Brazil. Although China is poor in niobium resources, the niobium consumption is more than a quarter of total world consumption. The vast majority of the niobium resources depend on import and there is a high risk of “bottlenecks” in China. Recent studies have shown that ore beds of the lower Xuanwei Formation (Late Permian) are highly enriched in Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (220 μg/g), LREE (oxides of La-Lu+Y) (850~5500 μg/g), and Ga (50 μg/g), and have reached industrial grade in the Xuanwei-Weining area. The prospective reserves of niobium (Nb), gallium (Ga) and rare earth elements (REE) respectively exceed 110000 tons, 400000 tons, 20000 tons. They indicate a potential to discover more resources. Despite spatial distribution and geochemical element distribution of this type of deposit having been intensively studied, the occurrence state, migration and enrichment mechanism of Nb are still unclear limiting a clear understanding of the metallogenic mechanism. Working with Nb deposit of the Xuanwei Formation and basalt located at the bottom, this study aims to reveal the occurrence state and metallogenic mechanism by X-ray powder diffraction (XRD) and Electro-Probe Microanalyzer (EPMA). The results indicate that the main Nb-carrying mineral is anatase. The basalt generally contains a special Nb-rich mineral named titanite in the Xuanwei-Weining area. It was demonstrated that anatase is generally formed by weathering alteration of titanium minerals such as titanite. Meanwhile, some titanite weathered away to become anatase. In this way, Nb may dissolve from titanite during weathering of the titanite-rich basalt and enter into anatase. Titanite, as a major contributor, may control the migration and enrichment mechanism of niobium during the weathering process.

**Key words:** niobium; rare metals; occurrence; anatase; titanite