

文章编号: 1000-4734(2023)06-0771-15

## 黔西北玉龙地区稀土含矿层地球化学特征

薛洪富<sup>1</sup>, 黄威虎<sup>1</sup>, 曾道国<sup>1\*</sup>, 黄智龙<sup>3</sup>, 金中国<sup>2</sup>,  
罗泰义<sup>3</sup>, 吴林<sup>3</sup>, 向震中<sup>3</sup>

(1. 贵州省有色金属和核工业地质勘查局 地质矿产勘查院, 贵州 贵阳 550005; 2. 贵州省有色金属和核工业地质勘查局, 贵州 贵阳 550005; 3. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550081)

**摘要:** 黔西北玉龙地区稀土含矿层 (Pxt) 处于宣威组 (P<sub>3x</sub>) 底部, 假整合于峨眉山玄武岩组 (P<sub>2-3em</sub>) 之上, 是一套富集了 Nb、REE 的铁质、铝质黏土岩。研究表明, 铁质段与玄武岩微量元素、稀土元素配分曲线形态基本一致, 说明铁质段与峨眉山玄武岩具亲源性, 主量元素投点反映出铁质段物源主要由峨眉山玄武岩提供。铝质段与玄武岩微量元素、稀土配分曲线存在差异, 且主量元素投点显示铝质段物源具多源性, 表明除峨眉山玄武岩提供物源外, 还有部分中酸性岩浆物质提供部分物源。铁质段和铝质段均呈轻稀土富集型, 铝质段富集程度更高, 轻稀土元素中 La、Ce、Pr、Nd 富集明显, 占轻稀土元素的 85.76%~98.36%, 重稀土元素中 Gd、Dy、Er、Yb 富集较明显, 占重稀土元素的 84.41%~89.33%。铁质段形成于水动力较弱的氧化环境, 铝质段形成于水动力强-弱交替的氧化-还原界面, CIA、CIW、ICV 值反映铁质段、铝质段经历过强烈的风化改造作用。

**关键词:** 稀土含矿层; 地球化学特征; 峨眉山玄武岩; 黔西北

**中图分类号:** P595

**文献标识码:** A

**doi:** 10.16461/j.cnki.1000-4734.2023.43.075

**第一作者:** 薛洪富, 男, 1988 年生, 高级工程师, 硕士研究生, 构造地质学专业, 从事构造控矿研究工作。  
E-mail: gzysxhf@163.com

## Geochemical characteristics of the REE ore-bearing layer in the Yulong area, northwestern Guizhou

XUE Hong-fu<sup>1</sup>, HUANG Wei-hu<sup>1</sup>, ZENG Dao-guo<sup>1\*</sup>, HUANG Zhi-long<sup>3</sup>, JIN Zhong-guo<sup>2</sup>,  
LUO Tai-yi<sup>3</sup>, WU Lin<sup>3</sup>, XIANG Zhen-zhong<sup>3</sup>

(1. Institute Geology and Mineral Exploration, Non-ferrous Metals and Nuclear Industry Geological Exploration Bureau of Guizhou, Guiyang 550005, China; 2. Non-ferrous Metals and Nuclear Industry Geological Exploration Bureau of Guizhou, Guiyang 550005, China; 3. Stake Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China)

**Abstract:** The REE ore-bearing layer (Pxt) in the Yulong area of the northwestern Guizhou is distributed at the bottom of the Xuanwei Formation (P<sub>3x</sub>), and overlaid disconformably above the Emeishan basalt Formation (P<sub>2-3em</sub>). It is composed of Nb- and REE-enriched ferruginous and aluminous claystones. The research shows that the distribution patterns of trace elements and rare earth elements of the ferruginous claystone are nearly consistent with those of the basalt, indicating that the ferruginous claystone has affinity with the Emeishan basalt. The projection plots of major elements reflect that the material of ferruginous claystone was mainly sourced from the Emeishan basalt. There are differences between distribution patterns of trace elements and rare earth elements of the aluminous claystone and those of the basalt. In addition, the projection plots of major elements show that the aluminous claystone has multiple material sources. These mean that in addition to the Emeishan basalt, the intermediate acidic magmatic materials had also provided part of source materials for the aluminous claystone. Although both ferruginous and aluminous claystones have light rare

**收稿日期:** 2023-06-08

**基金项目:** 贵州省地勘基金项目 (编号: 2021-01 号); 贵州省找矿突破战略行动重大协调创新项目 (编号: [2022]ZD004)

\* 通讯作者, E-mail: 826845843@qq.com

earth elements (LREE)-enriched distribution patterns, the aluminous claystone has higher LREE-enriched distribution patterns comparing to the ferruginous claystone. Comparing to others of the LREE, La, Ce, Pr and Nd are more obviously enriched as they are accounted for 85.76%—98.36% of the LREE, Comparing to others of heavy rare earth elements (HREE), Gd, Dy, Er and Yb are more obviously enriched as they are accounted for 84.41%—89.33% of the HREE. The ferruginous claystone was formed in an oxidation environment with weak hydrodynamic force, while the aluminous claystone was formed at the oxidation-reduction interface with strong and weak alternated hydrodynamic force. The values of CIA, CIW and ICV reflect that the ferruginous and aluminous claystones had undergone strong weathering and reworking processes.

**Keywords:** rare earth elements (REE) ore-bearing layer; geochemical characteristics; the Emeishan basalt; northwestern Guizhou

位于黔西北地区峨眉山玄武组 ( $P_{2,3em}$ ) 顶部与上覆宣威组 ( $P_{3x}$ ) 底部的一套铁质、铝质黏土岩 (以下称 Pxt) 普遍铈、稀土、钕等富集, 铈+稀土+钕等多金属富集层呈层状、似层状产出, 具有分布广、层位稳定、厚度大等特征<sup>[1-2]</sup>。大量研究对矿化成因类型提出了不同观点, 主要有“离子吸附型稀土矿说”<sup>[3]</sup>、“风化壳型稀土矿说”<sup>[4-8]</sup>、“风化—淋积成因稀土矿说”<sup>[9]</sup>、“沉积型稀土矿说”<sup>[10]</sup>、“风化—沉积—再造型稀土矿”<sup>[2]</sup>。关于稀土赋存状态 也有“离子吸附型、胶态附着型及离子-胶态混合型”<sup>[11]</sup>、“复氧化物被黏土矿物吸附”<sup>[12]</sup>、“离子吸附、类质同象赋存”<sup>[8,13]</sup>、“类质同象形式赋存”<sup>[14]</sup>、“独立矿物态赋存”<sup>[15]</sup>等不同认识。贵州省有色局在威宁玉龙地区开展稀土含矿层 (Pxt) 内“铈+稀土”探索性勘查, 并同步开展矿石加工选冶性能研究, 通过实验室扩大连续试验, 稀土浸出率最高达 90.91%, 制备出商品级混合稀土氧化物产品, 稀土氧化物含量 93.84%<sup>[16]</sup>。2022 年贵州省自然资源厅组织专家进行评审, 确定了黔西北地区沉积型稀土矿普查阶段一般工业指标 (REO 边界品位 0.18%, 最低工业品位 0.36%, 最小可采厚度 1 m, 夹石最小剔除厚度 2 m), 至此黔西北地区沉积型稀土具有评价依据。通过铈实验室分离与富集研究, 铈浸出率最高达 92.64%, 表明铈具可选性, 目前正在开展铈实验室流程试验和扩大连续试验, 探索铈的可利用性。本文以玉龙勘查区稀土含矿层作为解剖对象, 选取典型工程进行样品系统采集和测试, 进行铁质段和铝质段地球化学特征分析, 探讨铁质段和铝质段物质来源, 分析其沉积环境, 为后续毗邻地区开展相关研究工作提供借鉴。

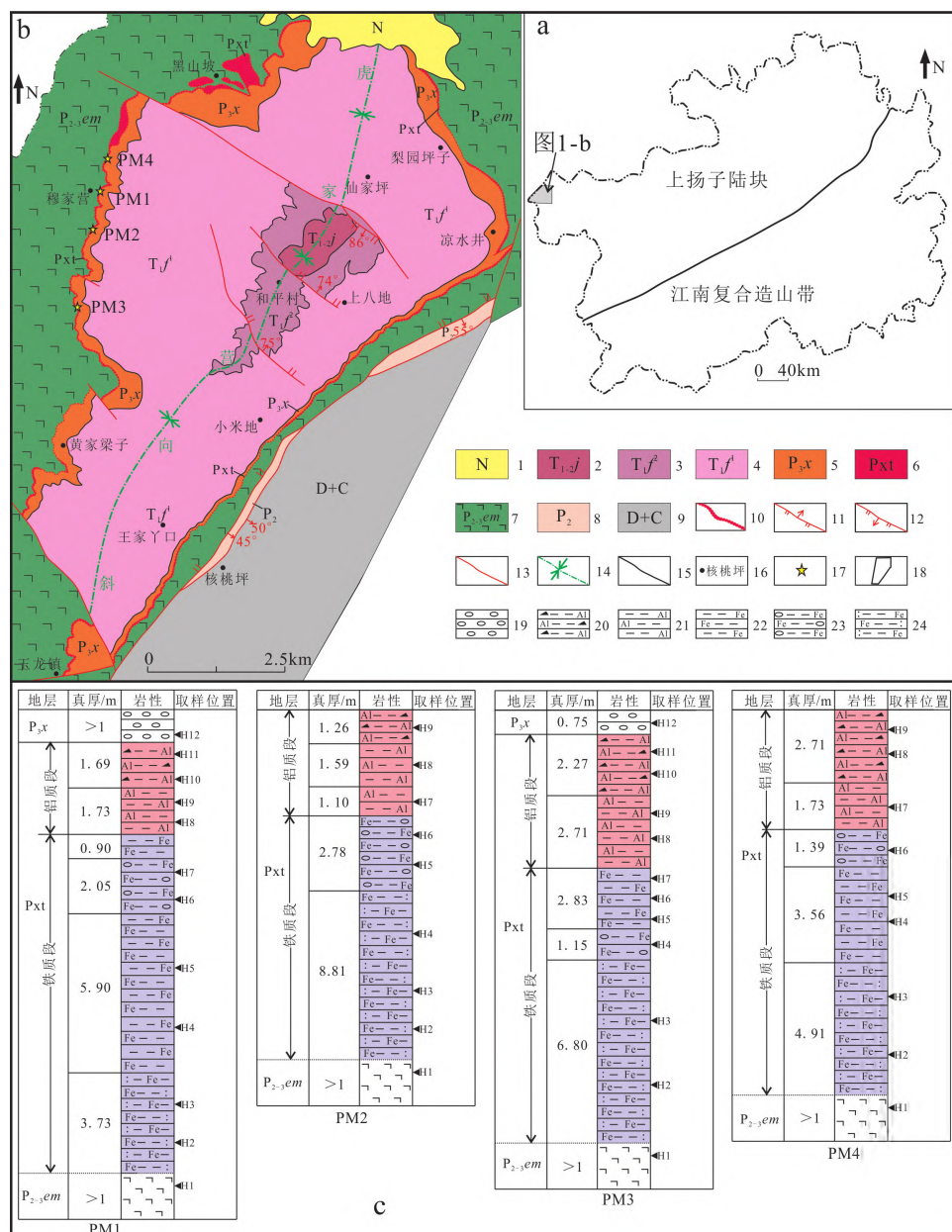
## 1 地质概况

贵州境内峨眉山玄武岩呈西厚东薄的分布规律, 西部厚度一般为 600~800 m, 最厚 1249 m, 向东部厚度一般小于 100 m, 甚至逐渐尖灭, 面积约为 30000 km<sup>2</sup>, 大致在毕节—织金—安顺—兴仁连线以西地区成片分布, 瓮安、福泉、息烽、黔西及贵阳一带零星分布<sup>[2]</sup>。二叠纪晚期阳新世末、乐平世初, 贵州由裂陷萎缩、消亡逐渐向挤压、隆起背景转化<sup>[17]</sup>, 地势呈南低北高, 海水不断由南向北侵入, 形成自南向北呈海相—海陆交互—陆相的特殊古地理环境。裸露的峨眉山玄武岩遭受强烈风化、剥蚀<sup>[7]</sup>, 在频繁的海进、海退过程中, 初始风化产物受强烈搬运、改造, 于低洼地段沉积, 为铈、稀土、钕等再次富集提供有利场所。

研究区属上扬子陆块之威宁隆起区 (图 1a)。区内出露地层新到老依次为第三系 (N), 三叠系下中统嘉陵江组 ( $T_{1,2j}$ )、下统飞仙关组 ( $T_{1f}$ ), 二叠系乐平统宣威组 ( $P_{3x}$ )、稀土含矿层 (Pxt)、阳新—乐平统峨眉山玄武岩组 ( $P_{2,3em}$ )。第三系由砾岩与紫红色、灰绿色黏土组成。嘉陵江组由厚层-块状砂岩、薄层—厚层泥晶灰岩及薄层钙质泥岩、泥岩条带组成。飞仙关组分为 2 段, 一段以含钙质砂岩、含岩屑砂岩为主, 局部夹粉砂质泥岩、泥岩; 二段由粉砂质泥岩、含钙质 (含岩屑) 砂岩组成, 底部为一层“锯齿状”砂岩与一段接触。宣威组为一套粉砂质泥岩、粉砂岩夹含钙质砂岩、含铝质泥岩及

数层煤线组成, 底部为一套砾岩层 (不稳定, 局部缺失), 稀土含矿层为一套铁质-铝质黏土岩组合, 峨眉山玄武岩组在区内以致密块状玄武岩为主, 局部夹凝灰岩、杏仁状玄武岩。

褶皱构造主要为虎家营向斜, 断裂构造发育 NE-SW 向、NW-SE 向两组 (图 1b)。向斜轴迹整体呈 SW-NE 向延伸, 形迹波状起伏, 长约 13 km。NW 翼地层整体倾向 SE (局部倾向近 E), 倾角一般 10°~25° (局部可达 30°), SE 翼整体倾向 NW, 倾角一般 5°~15°, 受 NE 向延伸的玉龙断裂影响, 靠近断层两侧地层发生倒转, 倾向 SE, 倾角较陡, 局部可达 85°。断裂以张性为主 (除向斜东翼 NE 向玉龙断裂变形为压性), 规模小、断距小, 对稀土含矿层 (Pxt) 破坏不大。



1-第三系; 2-嘉陵江组; 3-飞仙关组二段; 4-飞仙关组一段; 5-宣威组; 6-稀土含矿层; 7-峨眉山玄武岩组; 8-中二叠系; 9-泥盆+石炭系; 10-Pxt 露头线; 11-逆断层; 12-正断层; 13-性质不明断层; 14-向斜轴; 15-地层界线; 16-地名; 17-取样位置; 18-研究区; 19-砾岩; 20-含碎屑铝质泥岩; 21-铝质黏土岩; 22-铁质黏土岩; 23-豆鲕状铁质黏土岩; 24-铁质凝灰质黏土岩

a. 区域构造位置略图; b. 研究区地质略图; c. 含矿岩系柱状示意图

图 1 研究区地质略图与含矿岩系 (Pxt) 柱状示意图

Fig. 1. Geological sketch map of the study area and columnar diagrams of ore-bearing rock series (Pxt).

## 2 含矿岩系特征

稀土含矿层 (Pxt) 位于宣威组 ( $P_{3x}$ ) 底部, 假整合于峨眉山玄武岩组 ( $P_{2,3em}$ ) 之上 (图 2a), 沿虎家营向斜两翼分布, 延伸长约 37 km (图 1b), 厚度受峨眉山玄武岩组 ( $P_{2,3em}$ ) 起伏影响, 真厚 3.58~18.76 m。岩性组合简单 (图 1c), 由下往上: 铁质段 (组合: 铁质凝灰质黏土岩、含凝灰质铁质黏土岩、铁质黏土岩、豆鲕状铁质黏土岩) → 铝质段 (组合: 铝质黏土岩、豆鲕状、碎屑状铝质泥岩)。通过岩矿鉴定 (图 2) 及 XRD 分析, 含矿岩系的矿物组合有一定差异: 铁质凝灰质黏土岩主要矿物组合为磁铁矿、绿泥石、锐钛矿、云母、高岭石; 铁质黏土岩主要矿物组合为赤铁矿、高岭石、锐钛矿; 铝质黏土岩主要由高岭石、锐钛矿、含钛伊利石、磁铁矿及磷铝铈矿组成; 碎屑状铝质泥岩主要由勃姆石、高岭石和锐钛矿等组成。

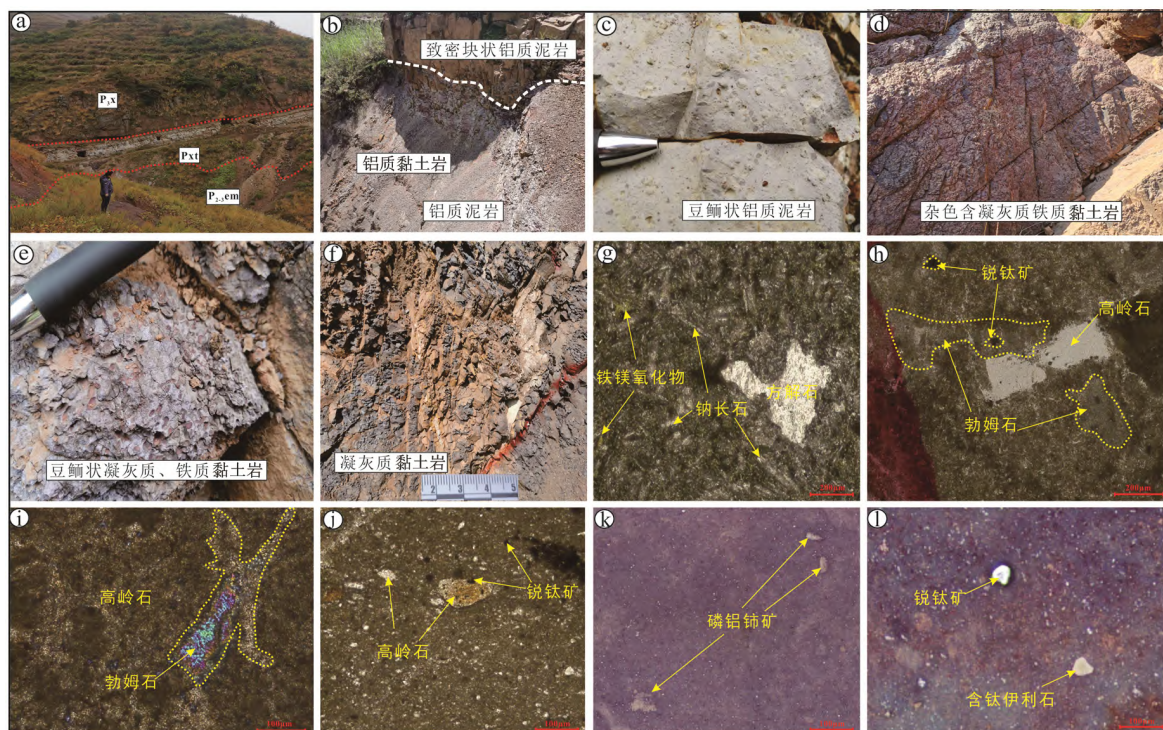


图 2 含矿岩系露头与岩性组合及典型矿物镜下特征

Fig. 2. Photos of outcrops and lithologic assemblages and micrographs showing microscopic characteristics of typical minerals of the ore-bearing rock series.

## 3 地球化学特征

对地表盖层剥离后的剖面, 根据不同岩性按 20~50 cm 连续刻槽采取测试样品 (采样位置详见图 1b 和 c), 分析测试均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。

主量元素测试采用 X 射线荧光光谱仪 (型号: PANalytical AXIOS) 进行测定, 测试方法为: 首先将样品在玛瑙研钵中研磨至 200 目以下, 并在 80 °C 下烘干 24 h; 称取约 0.2~0.5 g 样品, 在马弗炉 1000 °C 下灼烧 3 h, 测定样品的烧失量 (LOI); 称取 0.4 g 样品与 8 g 复合溶剂  $Li_2B_4O_7$  混合后, 在 DY501 型电热熔融设备上制备成玻璃片上机测试, 实验分析精度在 1%~3% 之间。

微量和稀土元素分析测试仪器为电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) (型号为 ELAN-DRC-e ICP-MS), 测试方法为: 将采集到的样品用玛瑙研钵研磨至 200 目以下, 在 80 °C 下烘干, 称取 50 mg 样品于 Teflon 坩埚中, 加入 1 mL HF 和 1 mL  $HNO_3$ , 将密封的坩埚放入不锈钢套中, 置于烘箱中于 190 °C

加热 24 h 以上消解样品, 取出冷却后, 置于低温电热板上蒸干, 加入 0.5 mL 的  $\text{HNO}_3$ , 继续蒸干完全, 加入 1 mL 0.5  $\mu\text{g/mL}$  的 Rh 内标溶液、2 mL 的  $\text{HNO}_3$  及去离子水, 重新置于钢套中, 在 150  $^\circ\text{C}$  加热 5 h, 冷却后取出坩埚, 摇匀, 取 0.4 mL 溶液至离心管中, 加入蒸馏水定容至 10 mL, 上机测定。

### 3.1 主量元素特征

主量元素分析结果 (表 1) 显示, 稀土含矿层中 Al、Si、Fe、Ti 含量较高, 易溶碱金属 K、Na、Ca、Mg 含量低, 其中铁质段  $w(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2)$  为 83.95%~98.57% (平均 87.27%)、

表 1 黔西北玉龙地区稀土含矿层主量元素分析结果表 ( $w_B/\%$ )

Table 1. Analytical results of major elements of the ore-bearing rock series in the Yulong area of the northwestern Guizhou

样号	岩性	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	MgO	CaO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	MnO
PM1-H1	玄武岩	43.50	16.00	17.90	4.67	1.78	5.02	0.33	0.49
PM1-H2	铁质凝灰质黏土岩	33.00	23.60	22.90	1.09	0.79	0.75	5.13	0.08
PM1-H3	铁质凝灰质黏土岩	27.70	22.70	27.80	1.49	1.05	0.75	3.22	0.21
PM1-H4	铁质黏土岩	29.50	23.80	26.30	1.06	0.39	0.92	3.51	0.15
PM1-H5	铁质黏土岩	27.40	22.60	30.40	1.38	0.37	0.88	3.16	0.15
PM1-H6	含豆鲕铁质黏土岩	26.80	22.00	34.10	0.94	0.27	0.98	1.74	0.16
PM1-H7	含豆鲕铁质黏土岩	27.00	22.50	32.90	1.05	0.32	0.88	0.77	0.13
PM1-H8	铝质黏土岩	33.30	29.00	15.40	0.60	0.33	0.77	0.45	0.07
PM1-H9	含碎屑铝质泥岩	35.60	44.20	1.47	1.47	0.26	0.44	0.52	0.01
PM1-H10	含碎屑铝质泥岩	43.60	38.00	1.22	0.98	0.30	0.47	0.26	0.01
PM1-H11	砾岩	30.60	20.30	25.20	3.03	1.39	0.71	0.57	0.30
PM2-H1	玄武岩	24.80	20.50	38.90	0.76	0.24	1.00	0.55	0.15
PM2-H2	铁质凝灰质黏土岩	26.50	21.70	35.00	0.76	0.24	1.01	0.94	0.15
PM2-H3	铁质凝灰质黏土岩	26.40	21.50	35.70	0.76	0.24	1.00	0.92	0.11
PM2-H4	铁质黏土岩	28.20	23.20	30.50	0.97	0.24	0.82	0.64	0.17
PM2-H5	含豆鲕铁质黏土岩	27.70	23.00	32.00	1.09	0.22	0.78	0.46	0.13
PM2-H6	含豆鲕铁质黏土岩	27.80	22.70	32.50	0.73	0.23	0.87	1.16	0.08
PM2-H7	铝质黏土岩	44.00	37.50	1.28	0.40	0.17	0.49	1.69	0.01
PM2-H8	铝质泥岩	32.30	48.80	0.86	0.60	0.16	0.56	2.43	0.01
PM2-H9	含碎屑铝质泥岩	25.50	56.40	0.70	1.02	0.24	0.54	2.02	0.01
PM3-H1	玄武岩	37.20	14.00	14.80	4.14	9.78	4.30	0.18	0.36
PM3-H2	铁质凝灰质黏土岩	33.70	21.00	25.90	1.49	0.47	0.81	4.75	0.09
PM3-H3	铁质凝灰质黏土岩	27.60	22.00	32.50	0.82	0.26	1.26	2.68	0.14
PM3-H4	含豆鲕铁质黏土岩	30.00	24.50	25.40	0.93	0.61	0.99	2.92	0.08
PM3-H5	铁质黏土岩	27.50	23.20	27.70	1.19	0.58	1.04	2.49	0.15
PM3-H6	铁质黏土岩	23.70	19.90	33.40	1.35	0.50	1.09	1.97	0.20
PM3-H7	铁质黏土岩	24.20	20.60	33.10	1.17	0.73	1.04	2.26	0.20
PM3-H8	铝质黏土岩	33.30	28.30	13.90	0.61	0.46	0.94	0.56	0.14
PM3-H9	铝质黏土岩	43.40	37.00	1.68	0.41	0.29	0.52	0.45	0.02
PM3-H10	含碎屑铝质泥岩	43.70	37.90	1.37	0.42	0.28	0.61	0.56	0.02
PM3-H11	含碎屑铝质泥岩	34.10	44.30	3.22	1.02	0.25	0.54	0.27	0.02
PM3-H12	砾岩	23.40	18.80	33.60	5.11	1.85	0.96	0.12	0.23
PM4-H1	玄武岩	33.90	14.10	14.50	2.73	14.70	3.48	0.44	0.33
PM4-H2	铁质凝灰质黏土岩	26.70	19.40	35.40	1.85	0.17	0.92	2.59	0.16
PM4-H3	铁质凝灰质黏土岩	31.80	25.30	23.80	0.79	0.18	0.70	1.56	0.12
PM4-H4	铁质黏土岩	27.30	22.00	32.20	0.94	0.21	0.84	1.33	0.11
PM4-H5	铁质黏土岩	28.20	24.80	26.30	0.97	0.20	0.67	0.27	0.19
PM4-H6	含豆鲕铁质黏土岩	32.50	29.10	18.50	0.76	0.22	0.63	0.22	0.11
PM4-H7	铝质黏土岩	37.80	32.10	7.00	0.54	0.23	0.51	0.25	0.02
PM4-H8	含碎屑铝质泥岩	41.60	36.40	5.09	0.45	0.15	0.50	0.13	0.02
PM4-H9	含碎屑铝质泥岩	36.80	44.40	2.14	0.50	0.10	0.44	0.27	0.01

续表 1

样号	岩性	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	LOI	SUM	CIA <sup>①</sup>	ICV <sup>②</sup>	CIW <sup>③</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	Funtion1 <sup>④</sup>	Funtion2 <sup>⑤</sup>
PM1-H1	玄武岩	0.59	4.43	5.64	100.00	60.50	2.69	61.33	3.61	2.61	-4.92
PM1-H2	铁质凝灰质黏土岩	0.39	6.36	5.96	100.00	76.36	1.29	93.14	3.71	4.21	-0.58
PM1-H3	铁质凝灰质黏土岩	0.82	5.75	8.55	100.00	82.92	1.47	95.05	3.95	10.41	-5.21
PM1-H4	铁质黏土岩	0.21	6.70	7.60	100.00	81.15	1.39	93.26	3.55	8.22	-3.47
PM1-H5	铁质黏土岩	0.27	5.92	7.80	100.00	82.17	1.55	93.87	3.82	11.91	-5.85
PM1-H6	含豆鲕铁质黏土岩	0.16	5.83	7.17	100.00	85.91	1.66	92.75	3.77	16.93	-8.28
PM1-H7	含豆鲕铁质黏土岩	0.17	6.10	8.28	100.00	90.15	1.61	93.27	3.69	16.87	-9.46
PM1-H8	铝质黏土岩	0.65	7.96	11.10	99.60	97.32	0.88	98.94	3.64	5.24	-3.90
PM1-H9	铝质段 含碎屑铝质泥岩	0.12	1.72	13.90	99.80	96.77	0.30	97.98	25.70	13.34	-3.54
PM1-H10	含碎屑铝质泥岩	0.08	0.98	13.90	99.80	96.42	0.28	97.12	38.78	11.80	-3.99
PM1-H11	砾岩	0.60	4.79	12.50	100.00	87.57	1.74	89.97	4.24	9.85	-10.60
PM2-H1	玄武岩	0.22	5.66	7.69	100.00	90.50	1.88	92.95	3.62	21.71	-11.14
PM2-H2	铁质凝灰质黏土岩	0.20	6.27	7.71	101.00	89.15	1.70	93.05	3.46	17.92	-9.23
PM2-H3	铁质凝灰质黏土岩	0.17	5.97	7.71	100.00	88.94	1.72	92.77	3.60	18.88	-9.60
PM2-H4	铁质段 铁质黏土岩	0.18	6.90	8.50	100.00	91.88	1.52	94.48	3.36	14.25	-8.67
PM2-H5	含豆鲕铁质黏土岩	0.19	6.49	8.39	100.00	93.01	1.56	94.93	3.54	16.01	-9.70
PM2-H6	含豆鲕铁质黏土岩	0.22	6.17	7.99	100.00	89.79	1.54	94.49	3.68	16.50	-8.45
PM2-H7	铝质黏土岩	0.10	1.76	12.60	100.00	93.26	0.26	97.72	21.31	9.18	-1.02
PM2-H8	铝质段 铝质泥岩	0.09	1.99	12.20	100.00	93.07	0.24	98.00	24.52	14.12	0.90
PM2-H9	含碎屑铝质泥岩	0.10	0.74	12.90	100.00	94.51	0.22	98.11	76.22	20.74	-0.14
PM3-H1	玄武岩	0.52	3.85	11.00	100.00	49.39	3.07	49.74	3.64	5.61	-1.71
PM3-H2	铁质凝灰质黏土岩	0.15	5.96	5.93	100.00	75.04	1.56	91.99	3.52	5.33	-2.74
PM3-H3	铁质凝灰质黏土岩	0.18	6.41	6.50	100.00	81.41	1.65	91.23	3.43	13.84	-5.74
PM3-H4	铁质段 含豆鲕铁质黏土岩	0.41	6.42	8.12	100.00	83.26	1.30	93.30	3.82	9.56	-3.81
PM3-H5	铁质黏土岩	0.23	6.92	9.16	100.00	82.51	1.51	91.28	3.35	9.78	-5.10
PM3-H6	铁质黏土岩	0.13	10.50	7.70	100.00	81.46	2.19	89.27	1.90	6.14	-6.05
PM3-H7	铁质黏土岩	0.26	7.98	8.76	100.00	80.88	1.93	89.49	2.58	10.83	-6.40
PM3-H8	铝质黏土岩	0.49	9.46	11.30	99.40	93.96	0.97	95.90	2.99	1.03	-2.46
PM3-H9	铝质段 铝质黏土岩	0.09	1.87	13.80	99.60	95.71	0.28	96.94	19.79	10.60	-2.79
PM3-H10	含碎屑铝质泥岩	0.08	1.03	13.70	99.60	95.16	0.25	96.63	36.80	12.29	-2.75
PM3-H11	含碎屑铝质泥岩	0.09	2.37	13.80	100.00	96.89	0.33	97.52	18.69	14.61	-3.38
PM3-H12	砾岩	0.73	4.58	10.70	100.00	85.11	2.47	85.62	4.10	13.55	-15.35
PM4-H1	玄武岩	0.52	3.62	11.60	99.90	54.17	2.55	55.19	3.90	10.25	1.19
PM4-H2	铁质凝灰质黏土岩	0.43	4.62	8.07	100.00	84.33	1.89	96.07	4.20	15.97	-9.29
PM4-H3	铁质凝灰质黏土岩	0.23	6.87	9.15	100.00	90.61	1.20	96.46	3.68	9.52	-5.55
PM4-H4	铁质段 铁质黏土岩	0.52	6.03	8.77	100.00	91.81	1.55	97.69	3.65	15.54	-8.53
PM4-H5	铁质黏土岩	0.29	6.74	11.80	100.00	95.88	1.29	96.98	3.68	12.67	-8.35
PM4-H6	含豆鲕铁质黏土岩	0.33	6.32	11.80	101.00	97.05	0.90	97.82	4.60	10.47	-6.17
PM4-H7	铝质黏土岩	0.50	8.61	12.50	100.00	98.98	0.65	99.81	3.73	-0.27	-1.94
PM4-H8	铝质段 含碎屑铝质泥岩	0.09	1.70	13.80	100.00	97.27	0.33	97.64	21.41	13.37	-4.35
PM4-H9	含碎屑铝质泥岩	0.10	1.46	14.00	100.00	97.88	0.24	98.52	30.41	16.10	-3.13

注: ① $I_{CIA}=[x(Al_2O_3)/x(Al_2O_3+CaO^*+Na_2O+K_2O)]\times 100^{[18]}$ ,  $CaO^*$ 为硅酸盐矿物中  $CaO$  的摩尔分数, 考虑到非硅酸盐矿物亦含  $CaO$ , 故计算时需剔除非硅酸盐矿物中  $CaO$ ,  $x(CaO_{\text{剩余}})=x(CaO)-10x(P_2O_5)/3^{[19-20]}$ , 当  $CaO_{\text{剩余}}>Na_2O$  时,  $CaO^*=Na_2O$ , 当  $CaO_{\text{剩余}}<Na_2O$  时,  $CaO^*=CaO_{\text{剩余}}$ ; ② $I_{ICV}=x(Fe_2O_3+K_2O+Na_2O+CaO+MgO+TiO_2)/x(Al_2O_3)^{[21]}$ ; ③ $I_{CIW}=[x(Al_2O_3)/x(Al_2O_3+CaO^*+Na_2O)]\times 100^{[22]}$ ,  $CaO^*$ 计算同 CIA; ④ $Funtion1=-1.773TiO_2+0.607Al_2O_3+0.76Fe_2O_3^T-1.5MgO+0.616CaO+0.509Na_2O-1.244K_2O-9.09$ ; ⑤ $Funtion2=0.445TiO_2+0.07Al_2O_3-0.25Fe_2O_3^T-1.142MgO+0.438CaO+1.475Na_2O+1.426K_2O-6.86^{[23-24]}$ .

$w(K_2O+Na_2O+CaO+MgO)$  为 1.83%~7.76% (平均 4.38%), 铝质段  $w(Al_2O_3+SiO_2+Fe_2O_3+TiO_2)$  为 77.88%~85.51% (平均 83.87%)、 $w(K_2O+Na_2O+CaO+MgO)$  为 1.23%~3.82% (平均 2.22%), 暗示铝质段风化改造作用更强烈, 铝质段  $Fe_2O_3$  含量明显低于铁质段, 铝土矿化过程是一个明显的除铁过程<sup>[25]</sup>。

### 3.2 微量元素特征

微量元素分析结果详见表2, 经标准化处理(图3)可以看出, 稀土含矿层 Ni、Ga、Zr、Nb、Hf、Ta 富集, Li、Cr、Rb、Ba 明显亏损, 具体表现: 铁质段(铁质凝灰质黏土岩、含凝灰质铁质黏土岩、铁质黏土岩、豆鲕状铁质黏土岩)与玄武岩配分曲线形态高度一致, 均表现出 Ni、Ga、Zr、Nb、Hf、

表2 微量元素分析结果表 ( $w_B/10^{-6}$ )

Table 2. Analytical results of trace elements of samples

样品号	岩性	Li	Sc	V	Cr	Co	Ni	Ga	Ge
PM1-H1	玄武岩	2.92	31.60	437.00	52.40	82.40	59.80	26.90	1.23
PM1-H2	铁质凝灰质黏土岩	2.72	44.50	444.00	71.40	34.00	77.30	39.20	1.57
PM1-H3	铁质凝灰质黏土岩	16.90	42.30	364.00	53.10	68.90	122.00	42.90	2.16
PM1-H4	铁质黏土岩	14.40	43.20	536.00	76.80	51.30	92.90	47.70	1.93
PM1-H5	铁质黏土岩	20.00	40.80	470.00	69.50	71.90	83.40	47.20	2.23
PM1-H6	含豆鲕铁质黏土岩	20.00	41.50	410.00	57.00	36.10	70.70	39.60	1.97
PM1-H7	含豆鲕铁质黏土岩	33.00	35.90	452.00	58.70	28.90	61.80	39.20	2.11
PM1-H8	铝质黏土岩	39.20	49.40	663.00	149.00	9.91	37.10	49.40	5.06
PM1-H9	铝质黏土岩	18.90	9.41	310.00	16.50	4.26	62.90	99.50	14.80
PM1-H10	含碎屑铝质泥岩	74.30	8.08	87.50	51.60	14.30	40.30	37.20	1.33
PM1-H11	含碎屑铝质泥岩	44.40	3.96	71.20	29.90	10.70	35.70	20.60	0.91
PM1-H12	砾岩	19.10	31.40	331.00	295.00	79.80	115.00	43.20	1.43
PM2-H1	玄武岩	28.60	39.30	369.00	48.50	25.10	72.60	35.70	2.02
PM2-H2	铁质凝灰质黏土岩	24.40	40.90	350.00	53.30	27.40	66.60	40.20	1.95
PM2-H3	铁质凝灰质黏土岩	25.20	40.20	353.00	53.80	21.60	52.30	39.70	2.00
PM2-H4	铁质黏土岩	25.70	39.00	311.00	58.50	33.80	68.00	41.00	1.87
PM2-H5	含豆鲕铁质黏土岩	30.90	39.70	298.00	55.90	30.40	61.60	39.50	1.85
PM2-H6	含豆鲕铁质黏土岩	22.80	37.30	319.00	55.70	18.80	41.10	39.70	1.96
PM2-H7	铝质黏土岩	24.00	4.49	54.40	14.60	8.77	73.10	21.10	2.03
PM2-H8	铝质泥岩	41.40	5.40	108.00	36.20	9.63	83.30	46.30	1.88
PM2-H9	含碎屑铝质泥岩	20.90	7.99	157.00	31.10	8.47	8.64	45.30	1.34
PM3-H1	玄武岩	1.97	27.00	273.00	46.20	67.90	53.20	25.70	1.19
PM3-H2	铁质凝灰质黏土岩	0.31	37.00	327.00	64.70	57.60	119.00	39.70	1.67
PM3-H3	铁质凝灰质黏土岩	13.30	39.70	337.00	59.60	20.20	44.70	34.10	1.84
PM3-H4	含豆鲕铁质黏土岩	26.70	44.70	313.00	68.30	22.90	45.80	40.40	1.63
PM3-H5	铁质黏土岩	39.90	35.60	367.00	72.20	22.70	31.80	49.50	1.87
PM3-H6	铁质黏土岩	40.50	53.30	432.00	113.00	35.70	48.40	64.60	1.68
PM3-H7	铁质黏土岩	39.20	48.40	481.00	84.20	25.10	34.40	82.70	2.00
PM3-H8	铝质黏土岩	60.30	26.90	428.00	89.60	11.20	36.40	46.50	3.87
PM3-H9	铝质黏土岩	38.10	4.38	150.00	16.50	3.23	44.60	24.50	1.47
PM3-H10	含碎屑铝质泥岩	54.80	2.62	101.00	18.30	15.20	21.10	24.50	1.32
PM3-H11	含碎屑铝质泥岩	51.90	5.73	147.00	80.40	6.91	3.91	46.50	1.41
PM3-H12	砾岩	82.30	16.90	167.00	81.70	23.30	39.00	65.30	1.81
PM4-H1	玄武岩	1.12	26.50	230.00	50.60	75.80	57.40	24.80	1.28
PM4-H2	铁质凝灰质黏土岩	32.60	38.50	228.00	44.60	108.00	187.00	38.50	1.91
PM4-H3	铁质凝灰质黏土岩	26.50	43.20	318.00	84.60	30.40	97.30	43.30	1.73
PM4-H4	铁质黏土岩	41.40	44.60	343.00	76.40	55.10	131.00	43.20	2.52
PM4-H5	铁质黏土岩	46.40	41.30	222.00	66.10	57.10	81.40	45.50	1.93
PM4-H6	含豆鲕铁质黏土岩	73.20	35.50	236.00	59.90	30.10	78.20	53.60	2.14
PM4-H7	铝质黏土岩	25.00	14.20	301.00	58.30	6.37	49.50	39.60	1.82
PM4-H8	含碎屑铝质泥岩	72.90	4.60	81.80	21.50	10.70	37.30	32.20	1.69
PM4-H9	含碎屑铝质泥岩	74.60	5.63	137.00	56.70	9.24	62.80	30.80	1.51

续表 2

样品号	Rb	Sr	Zr	Nb	Ba	Hf	Ta	Pb	Th	U	Ni/Co	Zr/Rb
PM1-H1	6.38	276.00	324.00	42.00	159.00	8.24	2.88	4.02	6.03	1.41	0.73	50.78
PM1-H2	119.00	64.90	469.00	60.80	547.00	11.30	3.93	15.80	8.46	2.01	2.27	3.94
PM1-H3	76.60	88.10	430.00	55.30	487.00	10.40	3.59	11.10	7.79	1.76	1.77	5.61
PM1-H4	84.30	72.40	499.00	64.00	541.00	12.00	4.19	12.10	9.01	0.87	1.81	5.92
PM1-H5	75.50	73.80	429.00	55.50	554.00	10.30	3.62	14.60	7.75	1.42	1.16	5.68
PM1-H6	40.80	92.10	445.00	59.40	277.00	10.60	3.73	15.40	8.13	1.86	1.96	10.91
PM1-H7	16.80	92.90	461.00	58.00	162.00	12.60	4.23	14.20	9.61	2.44	2.14	27.44
PM1-H8	9.59	504.00	740.00	93.40	255.00	22.50	7.39	27.20	18.10	7.84	3.74	77.16
PM1-H9	7.54	1728.00	1123.00	137.00	327.00	34.30	10.80	134.00	30.80	7.14	14.77	148.94
PM1-H10	9.13	14.10	1177.00	173.00	44.70	38.10	15.00	5.57	33.30	10.60	2.82	128.92
PM1-H11	5.16	7.98	664.00	96.60	13.50	18.10	8.32	2.40	13.90	4.48	3.34	128.68
PM1-H12	18.30	51.90	531.00	75.10	315.00	13.90	5.21	16.50	12.80	3.13	1.44	29.02
PM2-H1	13.10	105.00	412.00	53.90	184.00	10.60	3.59	19.50	7.71	1.42	2.89	31.45
PM2-H2	20.80	105.00	463.00	59.40	245.00	11.80	3.97	19.90	8.34	2.10	2.43	22.26
PM2-H3	20.50	75.30	433.00	58.60	249.00	11.20	3.83	20.80	8.21	2.03	2.42	21.12
PM2-H4	13.10	113.00	465.00	60.30	173.00	12.30	4.28	16.40	9.13	1.73	2.01	35.50
PM2-H5	9.34	112.00	440.00	55.30	145.00	11.90	4.12	13.90	9.18	1.47	2.03	47.11
PM2-H6	24.90	70.40	464.00	62.30	284.00	12.00	4.14	15.70	8.92	1.98	2.19	18.63
PM2-H7	34.60	51.10	1647.00	195.00	268.00	50.70	16.70	4.89	30.50	9.60	8.34	47.60
PM2-H8	44.00	35.00	1278.00	184.00	371.00	39.00	15.80	4.59	33.70	6.26	8.65	29.05
PM2-H9	32.60	43.30	439.00	57.40	501.00	11.40	3.99	2.40	14.40	6.80	1.02	13.47
PM3-H1	2.98	184.00	295.00	37.40	96.40	7.58	2.62	4.21	5.58	1.28	0.78	98.99
PM3-H2	151.00	27.20	434.00	56.30	414.00	11.30	3.81	15.90	7.99	1.88	2.07	2.87
PM3-H3	62.70	79.00	470.00	62.10	381.00	11.90	4.03	17.80	8.62	1.96	2.21	7.50
PM3-H4	69.50	85.00	526.00	69.30	450.00	13.60	4.77	13.20	10.40	2.01	2.00	7.57
PM3-H5	62.50	101.00	573.00	82.00	351.00	14.40	5.02	14.60	11.50	4.83	1.40	9.17
PM3-H6	50.40	114.00	783.00	102.00	371.00	20.70	7.26	15.00	15.60	4.69	1.36	15.54
PM3-H7	57.70	112.00	726.00	95.20	411.00	18.60	6.70	16.20	15.10	6.95	1.37	12.58
PM3-H8	14.10	530.00	910.00	115.00	389.00	33.50	11.50	27.80	27.40	13.80	3.25	64.54
PM3-H9	10.40	19.80	1619.00	197.00	38.30	62.60	21.20	3.11	25.30	10.90	13.81	155.67
PM3-H10	12.90	4.96	1022.00	128.00	32.60	40.60	14.30	8.57	13.90	7.06	1.39	79.22
PM3-H11	6.43	6.21	1150.00	159.00	34.00	46.50	17.00	5.25	26.40	13.20	0.57	178.85
PM3-H12	4.52	25.50	1008.00	165.00	38.60	42.60	18.10	3.59	49.80	7.42	1.67	223.01
PM4-H1	6.52	396.00	285.00	37.20	241.00	7.10	2.51	6.37	5.07	1.18	0.76	43.71
PM4-H2	65.20	12.80	341.00	42.90	127.00	8.54	2.94	4.12	6.20	1.25	1.73	5.23
PM4-H3	37.60	31.70	485.00	62.50	89.80	12.60	4.42	10.60	8.95	0.92	3.20	12.90
PM4-H4	33.20	138.00	431.00	55.40	172.00	11.30	3.84	18.80	8.41	1.69	2.38	12.98
PM4-H5	6.87	45.20	495.00	60.50	84.80	12.70	4.38	9.80	9.53	1.96	1.43	72.05
PM4-H6	5.61	103.00	486.00	62.70	89.10	13.00	4.44	10.40	9.41	3.53	2.60	86.63
PM4-H7	5.54	227.00	640.00	30.70	108.00	16.80	1.29	13.40	8.65	7.06	7.77	115.52
PM4-H8	2.90	13.70	1202.00	152.00	12.90	57.80	20.40	4.34	26.20	10.50	3.49	414.48
PM4-H9	6.22	17.40	1106.00	161.00	24.00	33.90	11.50	15.70	17.80	24.50	6.80	177.81

Ta、Sc 富集、Li、Cr、Rb、Ba 明显亏损，暗示铁质段与玄武岩具亲源性；铝质段（铝质黏土岩类、含碎屑铝质泥岩类）与玄武岩配分曲线大致相似，表现为 Ni、Ga、Zr、Nb、Hf、Ta 富集，Li、Cr、Rb、Ba 明显亏损，同时也表现出差异性，如 Zr、Nb、Hf、Ta 等富集更明，Sc 则出现不同程度的亏损。



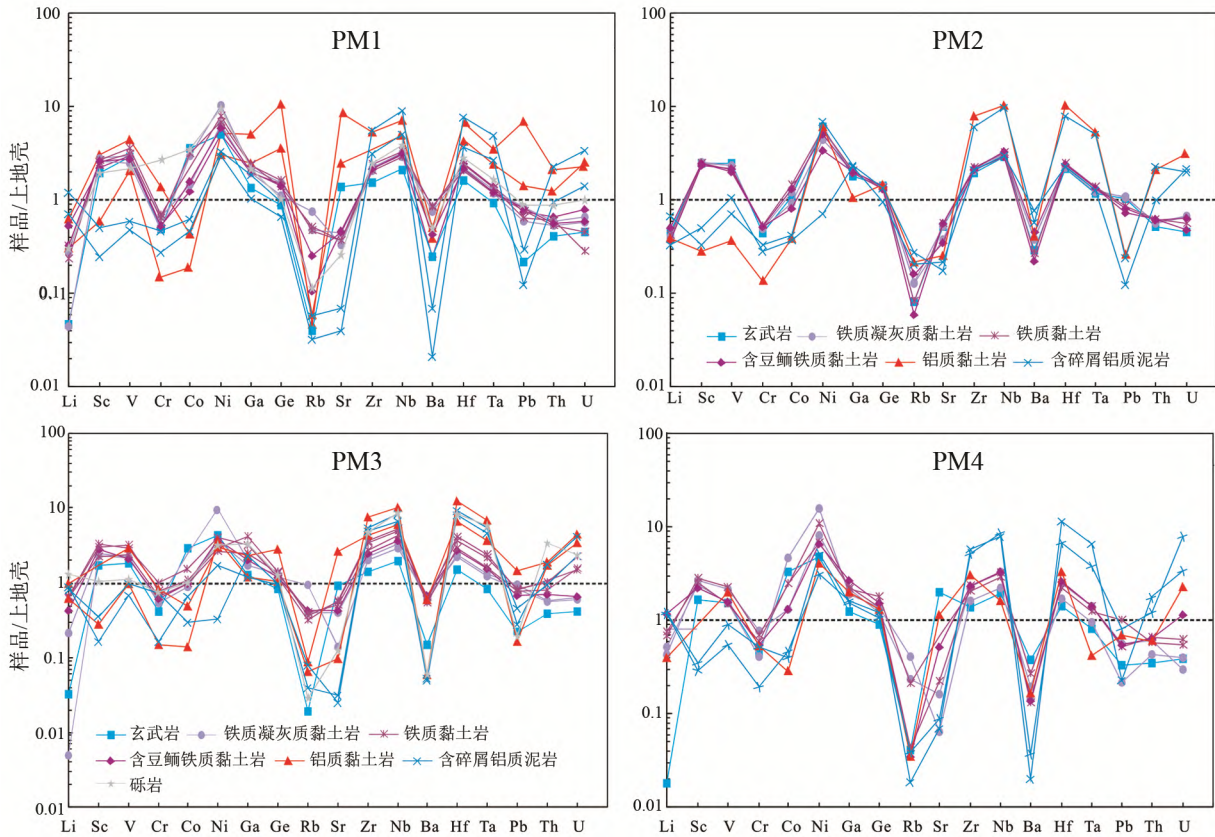


图 3 稀土含矿层微量元素配分模式图 (上地壳数据引自文献[26-27])

Fig. 3. The Upper Crust-normalized trace elements distribution patterns of the REE ore-bearing rocks and the basalt.

### 3.3 稀土元素特征

稀土元素分析结果详见表 3, 经球粒陨石标准化处理 (图 4), 结果表明: 稀土含矿层 (除个别剖面个别样品出现异常) 与峨眉山玄武岩稀土配分曲线形态近一致, 呈平缓的右倾形态, 表现为相对富集轻稀土元素、重稀土元素亏损,  $La_N/Yb_N$  值高 (最高可达 203.30), 表明轻、重稀土分异度高; 轻稀土元素中 La、Ce、Pr、Nd 富集明显, 占轻稀土元素的 85.76%~98.36%, 重稀土元素中 Gd、Dy、Er、Yb 富集较明显, 占重稀土元素的 84.41%~89.33%。相比于峨眉山玄武岩, 稀土含矿层内稀土明显富集。稀土含矿层内: 铝质段相对铁质段稀土富集程度更高, 轻稀土元素富集、重稀土元素亏损趋势更为显著; 铝质段  $La_N/Yb_N$  (1.37~203.30, 平均 27.63) 明显高于下部铁质段  $La_N/Yb_N$ , (1.53~27.74, 平均 10.63), 说明铝质段稀土发生强烈分异。

## 4 讨论

### 4.1 稀土含矿层物源分析

研究表明火山碎屑沉积与母岩  $Al_2O_3/TiO_2$  值相近,  $Al_2O_3/TiO_2$  值可用于推断沉积岩与煤层的沉积物源, 亦可作为含煤岩系中蚀变火山灰来源的判别指示<sup>[29]</sup>,  $Al_2O_3/TiO_2$  值 3~8、8~21 和 21~70 分别对应的物源为镁铁质岩、中性岩和长英质火成岩。稀土含矿层样品  $Al_2O_3/TiO_2$  值 1.90~76.22, 主要分布于 3~8 之间 (图 5、表 1), 说明物源主要来源于镁铁质岩, 另有部分来源于中-酸性岩浆物质, 而田恩源等<sup>[10]</sup>在稀土含矿层中检测出方钠石和  $\beta$ -石英, 进一步指示物源具有上地壳酸性岩浆物源区物质混入。铝质段与铁质段对比显示, 铁质段物源较单一, 主要为峨眉山玄武岩供给, 铝质段具有多源性, 除峨眉山玄武岩供给物源外, 还有上地壳中酸性岩浆物源区提供部分物源。

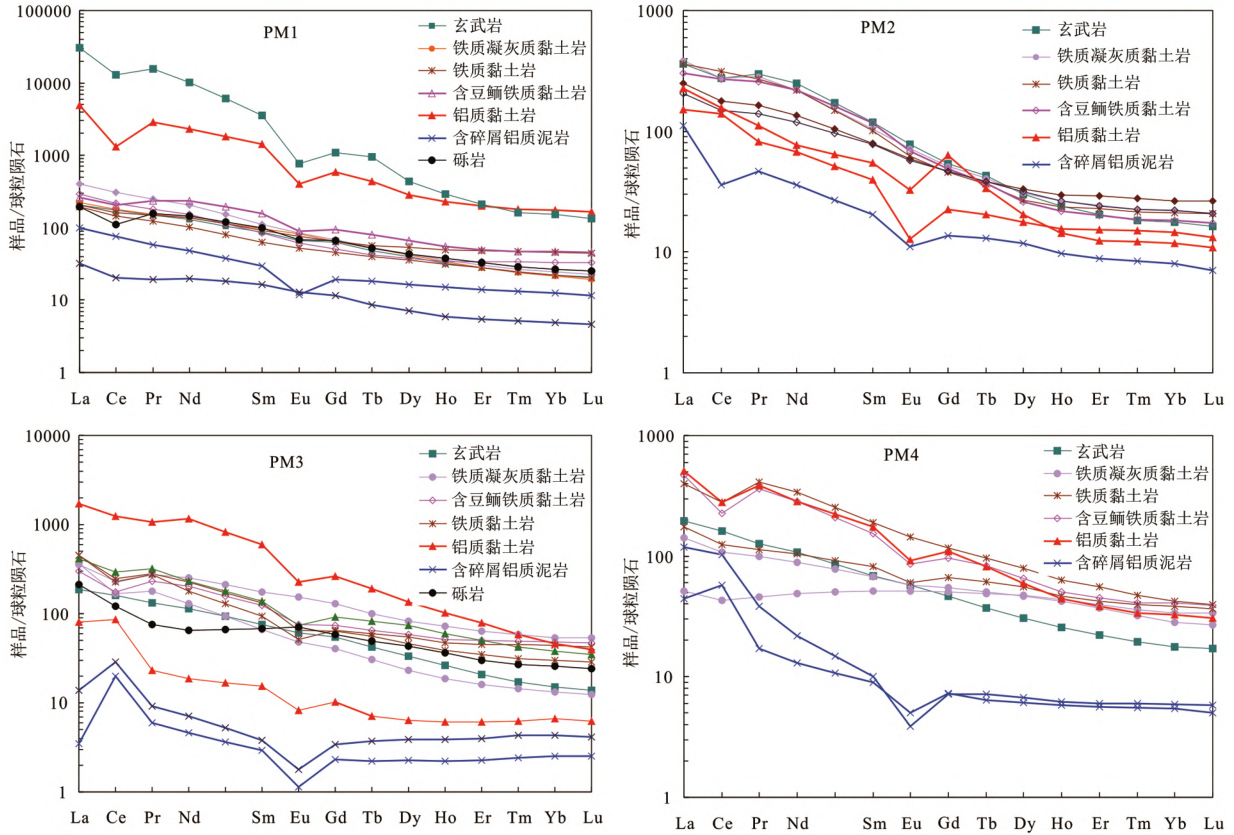


图4 稀土含矿层稀土元素球粒陨石标准化稀土配分模式图 (球粒陨石标准化数据引自文献[28])  
 Fig. 4. Chondrite-normalized REE distribution patterns of the REE ore-bearing rocks and the basalt.

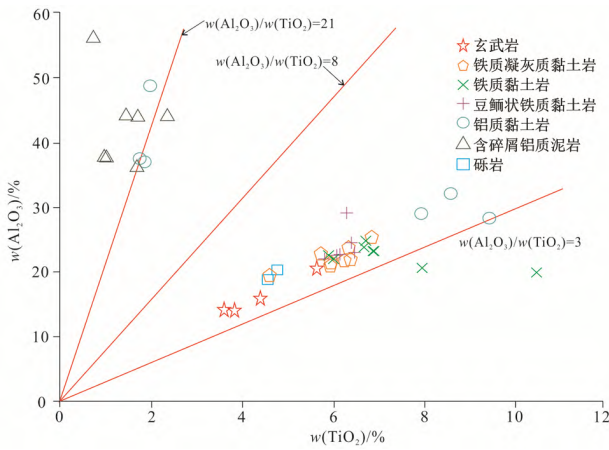


图5 稀土含矿层 TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>关系图解(底图源自文献[29])  
 Fig. 5. Diagram of TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> relationship of rare earth ore bearing bed.

Roser 等<sup>[30]</sup>提出利用砂岩-泥岩的主量元素对物源进行示踪,通过稀土含矿层主量元素计算并进行投点(图6、表1),结果显示除个别样品投点在中性岩火成物源区和长英质火成物源区,大部分样品投点落

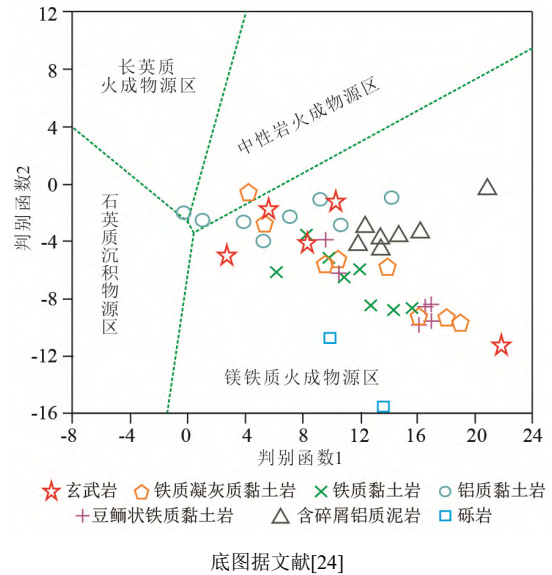


图6 稀土含矿层主量元素限定物源区判别图解  
 Fig. 6. Diagrams for provenance discrimination of substances of the REE ore-bearing bed using data of major elements.

在镁铁质火成物源区, 说明稀土含矿层物源主要来自峨眉山玄武岩, 另有部分来自中-酸性火成岩, 这一结果与田恩源等<sup>[10]</sup>和张海<sup>[23]</sup>得出的结论相一致。

通过稀土元素球粒陨石标准化配分模式图(图4)显示, 稀土含矿层铁质段(除PM4少数样品外)与峨眉山玄武岩稀土配分曲线形态相一致, 均为向右缓倾轻稀土富集型, 说明铁质段与峨眉山玄武岩具有亲源性, 这一结果与前人研究一致<sup>[23,31]</sup>。铝质段稀土配分曲线与峨眉山玄武岩存在差异, 可能是铝质段除继承峨眉山玄武岩提供物源外, 上地壳中酸性岩浆物源区部分物质搬运混入引起。

表3 稀土元素分析结果表 ( $w_B/10^{-6}$ )

Table 3. Analytical results of rare earth elements of samples

样品号	岩性	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy
PM1-H1	玄武岩	49.00	106.00	14.20	60.90	13.20	3.87	13.00	1.82	10.00
PM1-H2	铁质凝灰质黏土岩	53.40	111.00	14.50	63.30	14.80	4.78	13.30	1.94	10.80
PM1-H3	铁质凝灰质黏土岩	95.80	188.00	23.80	95.20	17.10	4.90	14.10	2.03	11.00
PM1-H4	铁质黏土岩	46.60	89.00	11.80	48.00	9.58	3.02	9.41	1.51	9.20
PM1-H5	铁质黏土岩	48.70	99.60	14.30	63.70	14.20	4.41	13.20	2.10	13.50
PM1-H6	含豆鲕铁质黏土岩	68.80	133.00	17.30	70.90	12.80	3.55	10.40	1.59	9.47
PM1-H7	含豆鲕铁质黏土岩	62.30	125.00	22.50	111.00	23.80	5.17	19.50	2.99	16.80
PM1-H8	铝质黏土岩	1165.00	797.00	276.00	1084.00	221.00	23.50	122.00	16.30	72.20
PM1-H9	铝质黏土岩	7284.00	7967.00	1466.00	4781.00	543.00	44.50	224.00	36.00	112.00
PM1-H10	含碎屑铝质泥岩	23.50	46.30	5.57	22.50	4.53	0.68	3.99	0.69	4.18
PM1-H11	含碎屑铝质泥岩	7.52	12.30	1.83	9.33	2.50	0.75	2.38	0.32	1.79
PM1-H12	砾岩	45.60	68.70	14.90	68.60	15.30	3.93	13.80	1.95	11.10
PM2-H1	玄武岩	85.30	168.00	28.30	117.00	18.30	4.50	11.10	1.61	7.62
PM2-H2	铁质凝灰质黏土岩	92.00	168.00	26.80	103.00	16.10	4.19	10.60	1.53	7.80
PM2-H3	铁质凝灰质黏土岩	59.30	108.00	15.60	63.40	12.20	3.42	9.58	1.43	8.43
PM2-H4	铁质黏土岩	85.30	193.00	25.90	102.00	15.50	3.60	9.47	1.36	6.82
PM2-H5	含豆鲕铁质黏土岩	71.80	166.00	24.40	103.00	17.90	4.00	10.00	1.38	6.57
PM2-H6	含豆鲕铁质黏土岩	48.80	91.10	13.20	55.60	11.90	3.35	9.62	1.43	8.09
PM2-H7	铝质黏土岩	53.50	96.30	10.60	35.90	8.34	1.88	13.10	1.27	5.16
PM2-H8	铝质泥岩	36.00	85.80	7.76	31.50	6.07	0.75	4.63	0.76	4.48
PM2-H9	含碎屑铝质泥岩	26.20	22.10	4.42	16.80	3.11	0.64	2.81	0.49	3.02
PM3-H1	玄武岩	43.80	97.30	12.60	53.70	11.50	3.55	11.30	1.59	8.50
PM3-H2	铁质凝灰质黏土岩	83.50	141.00	26.10	119.00	26.90	8.90	26.50	3.76	20.90
PM3-H3	铁质凝灰质黏土岩	87.00	103.00	17.10	60.50	10.20	2.78	8.25	1.15	5.94
PM3-H4	含豆鲕铁质黏土岩	71.20	107.00	21.90	94.60	18.80	4.38	15.30	2.45	14.70
PM3-H5	铁质黏土岩	107.00	139.00	26.00	84.20	14.30	2.99	13.30	2.24	13.80
PM3-H6	铁质黏土岩	106.00	150.00	26.60	105.00	20.10	3.75	13.10	2.11	11.80
PM3-H7	铁质黏土岩	98.90	178.00	30.10	108.00	21.20	4.31	18.70	3.11	18.90
PM3-H8	铝质黏土岩	404.00	760.00	101.00	538.00	90.60	13.10	54.70	7.19	34.70
PM3-H9	铝质黏土岩	19.30	52.10	2.22	8.70	2.35	0.48	2.10	0.26	1.63
PM3-H10	含碎屑铝质泥岩	0.82	12.20	0.57	2.14	0.45	0.07	0.48	0.08	0.57
PM3-H11	含碎屑铝质泥岩	3.28	17.60	0.87	3.31	0.58	0.10	0.71	0.14	0.99
PM3-H12	砾岩	49.90	74.50	7.11	30.20	10.30	4.07	12.10	1.84	10.90
PM4-H1	玄武岩	46.40	98.10	12.10	50.50	10.50	3.35	9.61	1.39	7.80
PM4-H2	铁质凝灰质黏土岩	12.20	26.30	4.37	22.80	7.90	3.00	10.30	1.82	12.10
PM4-H3	铁质凝灰质黏土岩	33.40	65.50	9.51	41.80	10.30	3.32	11.30	1.89	11.90
PM4-H4	铁质黏土岩	94.50	170.00	39.00	158.00	28.90	8.30	23.90	3.63	20.00
PM4-H5	铁质黏土岩	41.80	76.30	10.80	48.80	12.50	3.47	13.70	2.28	14.10
PM4-H6	含豆鲕铁质黏土岩	111.00	139.00	34.60	133.00	23.50	4.99	19.90	3.13	16.70
PM4-H7	铝质黏土岩	121.00	170.00	36.70	133.00	26.80	5.33	22.50	3.08	15.00
PM4-H8	含碎屑铝质泥岩	10.60	35.40	1.63	6.04	1.38	0.29	1.49	0.24	1.54
PM4-H9	含碎屑铝质泥岩	28.20	62.90	3.64	10.20	1.53	0.22	1.48	0.27	1.71

续表 3

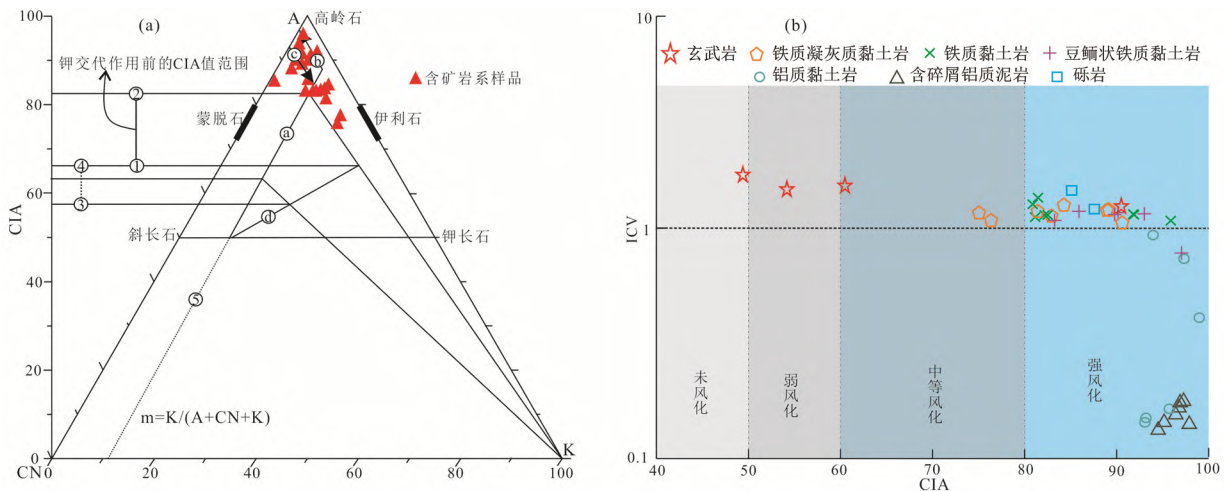
样品号	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE	LREE	HREE	LREE/HREE	La <sub>N</sub> /Yb <sub>N</sub>	δEu	δCe
PM1-H1	1.84	4.66	0.62	3.74	0.53	52.80	336.18	247.17	36.21	6.83	9.40	0.90	0.99
PM1-H2	1.91	4.60	0.61	3.61	0.48	47.40	346.43	261.78	37.25	7.03	10.61	1.04	0.98
PM1-H3	2.01	5.06	0.68	4.18	0.58	54.50	518.94	424.80	39.64	10.72	16.44	0.96	0.97
PM1-H4	1.78	4.65	0.62	3.72	0.51	48.80	288.20	208.00	31.40	6.62	8.99	0.97	0.93
PM1-H5	2.80	7.98	1.20	7.71	1.14	71.30	365.84	244.91	49.63	4.93	4.53	0.98	0.93
PM1-H6	1.94	5.63	0.86	5.59	0.84	48.00	390.66	306.35	36.31	8.44	8.83	0.94	0.95
PM1-H7	3.09	8.18	1.21	8.05	1.17	54.60	465.36	349.77	60.99	5.73	5.55	0.73	0.82
PM1-H8	12.90	33.30	4.59	30.00	4.20	180.00	4041.99	3566.50	295.49	12.07	27.86	0.44	0.34
PM1-H9	16.50	35.40	4.09	25.70	3.39	169.00	22711.58	22085.50	457.08	48.32	203.30	0.39	0.60
PM1-H10	0.85	2.31	0.34	2.11	0.30	18.10	135.95	103.08	14.77	6.98	7.99	0.49	0.99
PM1-H11	0.34	0.90	0.13	0.84	0.12	10.60	51.65	34.23	6.82	5.02	6.41	0.94	0.81
PM1-H12	2.12	5.53	0.74	4.52	0.64	55.50	312.93	217.03	40.40	5.37	7.24	0.83	0.65
PM2-H1	1.36	3.41	0.46	2.99	0.41	25.90	450.37	421.40	28.97	14.55	20.46	0.97	0.84
PM2-H2	1.51	4.01	0.57	3.73	0.54	32.30	440.38	410.09	30.29	13.54	17.69	0.98	0.83
PM2-H3	1.68	4.79	0.70	4.51	0.67	38.10	293.71	261.92	31.79	8.24	9.43	0.97	0.87
PM2-H4	1.33	3.81	0.55	3.57	0.52	30.40	452.73	425.30	27.43	15.50	17.14	0.91	1.01
PM2-H5	1.24	3.35	0.48	3.13	0.44	27.30	413.69	387.10	26.59	14.56	16.45	0.91	0.97
PM2-H6	1.50	3.99	0.58	3.74	0.52	35.60	253.42	223.95	29.47	7.60	9.36	0.96	0.88
PM2-H7	0.81	2.06	0.31	2.02	0.28	23.20	231.53	206.52	25.01	8.26	19.00	0.55	0.99
PM2-H8	0.88	2.55	0.38	2.49	0.34	20.30	184.38	167.88	16.51	10.17	10.37	0.43	1.26
PM2-H9	0.56	1.46	0.21	1.36	0.18	9.71	83.35	73.27	10.08	7.27	13.82	0.66	0.50
PM3-H1	1.48	3.47	0.44	2.55	0.35	41.00	252.13	222.45	29.68	7.50	12.32	0.95	1.02
PM3-H2	4.07	10.60	1.48	9.03	1.35	97.30	483.09	405.40	77.69	5.22	6.63	1.02	0.74
PM3-H3	1.06	2.68	0.37	2.25	0.32	23.00	302.59	280.58	22.01	12.75	27.74	0.93	0.65
PM3-H4	2.90	8.23	1.26	8.12	1.20	64.50	372.04	317.88	54.16	5.87	6.29	0.79	0.66
PM3-H5	2.69	7.53	1.14	7.44	1.08	55.00	422.71	373.49	49.22	7.59	10.32	0.66	0.65
PM3-H6	2.19	5.78	0.80	5.14	0.73	44.20	453.09	411.45	41.64	9.88	14.79	0.71	0.69
PM3-H7	3.40	8.36	1.07	6.43	0.89	78.40	501.37	440.51	60.86	7.24	11.03	0.66	0.80
PM3-H8	5.80	13.10	1.48	7.76	1.01	105.00	2032.44	1906.70	125.74	15.16	37.34	0.57	0.92
PM3-H9	0.34	1.00	0.16	1.12	0.16	8.45	91.92	85.15	6.78	12.57	12.36	0.66	1.95
PM3-H10	0.13	0.38	0.06	0.43	0.06	3.11	18.43	16.24	2.19	7.42	1.37	0.44	4.38
PM3-H11	0.22	0.66	0.11	0.74	0.11	5.62	29.41	25.74	3.67	7.01	3.17	0.49	2.56
PM3-H12	2.05	5.01	0.69	4.36	0.62	59.80	213.65	176.08	37.57	4.69	8.21	1.11	0.97
PM4-H1	1.46	3.66	0.49	3.00	0.44	40.20	248.80	220.95	27.85	7.93	11.09	1.02	1.02
PM4-H2	2.49	6.54	0.91	5.72	0.85	69.00	117.31	76.57	40.74	1.88	1.53	1.02	0.88
PM4-H3	2.41	6.12	0.82	4.79	0.69	61.60	203.75	163.83	39.92	4.10	5.00	0.94	0.90
PM4-H4	3.56	9.16	1.20	7.16	1.01	79.20	568.32	498.70	69.62	7.16	9.47	0.97	0.69
PM4-H5	2.65	6.98	1.01	6.56	0.93	63.70	241.88	193.67	48.21	4.02	4.57	0.81	0.88
PM4-H6	2.88	7.48	1.05	6.95	0.99	58.20	505.17	446.09	59.08	7.55	11.46	0.71	0.55
PM4-H7	2.52	6.32	0.86	5.54	0.77	50.90	549.43	492.83	56.60	8.71	15.67	0.66	0.63
PM4-H8	0.33	0.93	0.14	0.93	0.13	8.81	61.06	55.34	5.72	9.67	8.17	0.62	2.09
PM4-H9	0.35	0.99	0.15	1.01	0.15	7.39	112.80	106.69	6.10	17.49	20.03	0.46	1.52

## 4.2 稀土含矿层沉积环境分析

化学蚀变指数 (CIA) 常用于判别物源区的风化程度与古气候<sup>[18]</sup>, CIA 值越高指示硅酸盐矿物中 Na、K、Ca 等从母岩中流失越多, 遭受风化改造作用越强<sup>[32]</sup>。成分变异指数 (ICV) 可用来判断物源区物质是否发生再旋回作用和泥质岩类成分成熟度<sup>[33]</sup>, ICV < 1, 代表可能经历了再次旋回作用或首次沉积条件下经历强烈的风化作用<sup>[21]</sup>, ICV > 1, 指示未成熟的泥质岩类中含有较高的非黏土硅酸盐矿物, 属构造活动背景下的首次沉积<sup>[34]</sup>。化学风化指数 (CIW) 亦可用于反映物源区风化强度和古气候<sup>[22]</sup>,

CIW 值越大, 说明物源区风化程度越强, 同时指示物源区古气候温暖、潮湿。基于前人研究成果, 文中通过 CIA<sup>[35]</sup>和 CIW<sup>[36]</sup>来反映稀土含矿层风化强度和古气候、利用 ICV<sup>[36]</sup>判别是否发生再旋回沉积作用和泥质岩类成分成熟度。结果表明, 稀土含矿层 CIA 值 75.04~98.98、CIW 值 89.27~99.81 (表 1), 说明遭受强烈风化作用, 同时反映了气候温暖、潮湿, 这与贵州晚二叠世处于南半球低纬度地区<sup>[33,37]</sup>相符, 其中铁质段 CIA 值 75.04~97.05、CIW 值 89.27~97.82, 铝质段 CIA 值 93.07~98.98、CIW 值 95.90~99.81, 指示铝质段风化作用更强烈; 稀土含矿层 ICV 值 0.22~2.19, 变化范围大, 可能反映稀土含矿层经历了复杂的地质历史作用, 其中铁质段 ICV 值 0.90~2.19, 平均 1.54, 表明样品中含有较高的非黏土硅酸盐矿物, 可能属构造活动背景下的首次沉积, 几乎未受再沉积作用影响, 铝质段 ICV 值 0.22~0.97, 平均 0.40, 指示样品成分成熟度高, 含有较高的高岭石、蒙脱石及绢云母等黏土矿物成分, 代表可能经历了再旋回作用或首次沉积条件下经历了强烈的风化作用。

徐小涛等<sup>[36]</sup>研究指出由于成岩作用过程中钾交代作用会带入钾元素, 从而可能引起 CIA 值偏低, 而母岩物质在经历二次风化后, 会导致 CIA 值偏大, 故需利用 A-CN-K 图解进行校正, 提高判断物源区风化程度准确性。A-CN-K 三角图投点显示 (图 7a), 除个别样品外, 稀土含矿层样品基本未发生钾交代作用的泥质岩类风化趋势, 主要分布在 A-K 连线附近, 说明风化作用强烈, Ca、Na、K 等亏损, 而 Al 富集, 与前人研究相一致<sup>[10,38]</sup>。CIA-ICV 图解投点显示 (图 7b), 稀土含矿层样品主要集中分布于强风化区, 说明遭受了强烈的风化作用过。



a. A-CN-K 三角图解 (底图据文献[36]修改): ①和②代表未发生钾交代作用的泥质岩风化趋势, ③代表高岭石向伊利石转变过程, ④代表发生钾交代作用的风化趋势, m 代表母岩中 K<sub>2</sub>O 的比例, ①和②之间实线代表钾交代作用前的 CIA 值范围, ③和④之间的虚线代表钾交代作用的泥质岩类 CIA 值范围; b. CIA-ICV 图解 (底图据文献[10]修改)

图 7 稀土含矿层 A-CN-K 三角图解 (a) 与 CIA-ICV 图解 (b)

Fig. 7. The A-CN-K trigonometric diagram (a) and CIA-ICV diagram (b) of samples from the REE ore-bearing bed.

Ni/Co 值可反映沉积环境内氧化还原条件<sup>[39]</sup>, Ni/Co < 5 指示氧化环境、Ni/Co 为 5~7 反映贫氧环境、Ni/Co > 7 指示缺氧环境。Zr/Rb 值可作为沉积时水动力强弱指示, Zr/Rb 值高指示水动力强, 反之反映沉积时水动力弱<sup>[40]</sup>。铁质段 Ni/Co 为 1.16~3.20, 反映为氧化环境下的产物; 铝质段 Ni/Co 为 0.57~14.77, 反映沉积环境动荡, 经历了氧化-还原环境动荡变化过程。铁质段样品 Zr/Rb 为 2.87~86.63, 指示形成时水动力较弱; 铝质段样品 Zr/Rb 为 13.47~178.85, 指示形成时经历水动力呈强-弱交替过程。

Ce 作为变价元素, δCe 常作为沉积岩形成时期氧化还原条件的判断指标, 在还原环境条件下主要以 Ce<sup>3+</sup>存在, 沉积物呈现负异常, 在氧化环境下由 Ce<sup>3+</sup>→Ce<sup>4+</sup>, 沉积物中呈正异常或不明显的负异常<sup>[41-42]</sup>。从图 8 可以看出稀土含矿层 δCe 总体上处于微负异常区, 说明沉积环境为氧化-还原过渡环

境, 铁质段  $\delta\text{Ce}$  为 0.55~1.01 (平均 0.83), 显示不明显的负异常至弱正异常, 指示以氧化环境为主, 铝质段  $\delta\text{Ce}$  为 0.34~4.38 (平均 1.40), 呈现正、负异常交替现象, 指示沉积时可能处于氧化-还原界面附近。从各剖面看, PM1 表现为  $\delta\text{Ce}$  负异常-弱负异常, PM2 表现为  $\delta\text{Ce}$  由弱异常向弱正异常转变, PM3、PM4 整体上表现为  $\delta\text{Ce}$  弱负异常向正异常转变, 结合剖面位置, 推测沉积时 PM1 处于地势低位, PM3、PM4 处于地势高位, PM2 在地势低位向高位过渡带。

综上, 研究区稀土含矿层的形成经历复杂的地质作用过程: 微量元素、稀土元素地球化学特显示, 铁质段形成于水动力弱的氧化环境, 铝质段形成于水动力强-弱交替的氧化-还原界面; CIA、CIW、ICV 值反映经历了强烈的风化改造作用, 铁质段 CIA (75.04~97.05)、CIW (89.27~97.82) 低于铝质段 CIA (93.07~98.98)、CIW (95.90~99.81), 说明铝质段风化作用更强烈, 铁质段 ICV 值为 0.22~2.19, 平均 1.54, 指示成分成熟度低, 可能属构造活动背景下的首次沉积, 几乎未受再沉积作用影响, 铝质段 ICV 值 0.22~0.97, 平均 0.40, 指示成分成熟度高, 代表可能经历了再旋回作用或首次沉积条件下经历了强烈的风化作用。

## 5 结论

1) 稀土含矿层主量元素 Al、Si、Fe、Ti 相对富集, K、Na、Ca、Mg 强烈亏损; 微量元素 Ni、Ga、Zr、Nb、Hf、Ta、Sc 相对富集; 轻稀土元素中以 La、Ce、Pr、Nd 富集明显, 重稀土元素中以 Gd、Dy、Er、Yb 富集较明显。

2) 铁质段与玄武岩微量元素、稀土元素配分曲线形态一致, 说明铁质段与下伏峨眉山玄武岩具亲源性,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  关系图解、主量元素判别图解表明铁质段物源主要由峨眉山玄武岩提供; 铝质段与玄武岩相比, 微量元素、稀土元素配分曲线存在明显差异, 且  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  关系图解、主量元素判别图解显示, 铝质段物源具有多源性, 表现为主要由峨眉山玄武岩提供物源, 上地壳中酸性岩浆物源区提供部分物源。

3) 铁质段形成于水动力较弱的氧化环境, 铝质段形成于水动力强-弱交替的氧化-还原界面。CIA、CIW、ICV 值反映出铁质段、铝质段经历过强烈的风化改造作用。

**致谢:** 项目野外工作中得到贵州省土地矿产资源储备局与贵州省大精查办专家组悉心指导, 匿名审稿专家对文章提出宝贵修改意见, 在此致以诚挚谢意!

## 参考文献:

- [1] 苏之良, 薛洪富, 金中国, 等. 黔西北峨眉山玄武岩顶部 Fe-Al 岩系铈、镱、稀土分布特征与富集规律[J]. 矿物学报, 2021, 41(4/5): 1-12.
- [2] 薛洪富, 曾道国, 向明坤, 等. 黔西北峨眉山玄武岩顶部 Fe-Al 岩系特征及其三稀元素富集特点[J]. 中国地质调查, 2021, 8(5): 25-34.
- [3] 曾励训. 贵州西部发现离子吸附型稀土矿[J]. 贵州地质, 1989: 6(3): 272.
- [4] 袁忠信, 李建康, 应立娟. 一个值得主要的 REE 矿化类型[J]. 矿床地质, 2007, 26(5): 581-582.
- [5] 王伟, 杨瑞东, 栾进华, 等. 贵州西部玄武岩风化壳中稀土矿成矿机理及成矿模式[J]. 四川地质学报, 2011, 31(4): 420-423.
- [6] 杨瑞东, 王伟, 鲍淼等. 贵州贵州赫章二叠系玄武岩顶部稀土矿床地球化学特征[J]. 矿床地质, 2006, 21: 205-208.
- [7] 杨瑞东, 鲍淼, 廖俐等. 贵州西部中、上二叠统界线附近风化壳类型及成矿作用[J]. 矿物学报, 2007, 21(1): 41-48.
- [8] 赵平, 李爱民, 李松涛, 等. 黔西北玄武岩风化壳稀土地球化学特征[J]. 矿物学报, 2019, 39(4): 464-473.

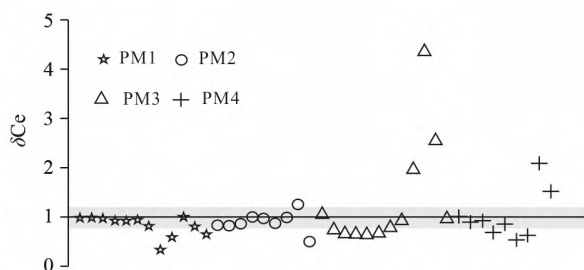


图 8 稀土含矿层  $\delta\text{Ce}$  散点图

Fig. 8. The diagram of  $\delta\text{Ce}$  values for samples of the REE ore-bearing bed.

- [9] 张海, 郭佩佩. 贵州西部峨眉山玄武岩风化壳稀土元素迁移富集规律研究[J]. 中国稀土学报, 2021, 39(5): 786-795.
- [10] 田恩源, 龚大兴, 赖杨, 等. 贵州威宁地区沉积型稀土含矿层成因与富集规律[J]. 地球科学, 2021, 46(8): 2711-2731.
- [11] 黄训华. 威宁鹿房稀土矿地质特征及成矿作用初步分析[J]. 贵州地质, 1997, 53(4): 328-333.
- [12] 陈小浪, 王东, 卢俊蓉, 等. 贵州省威宁地区宣威组稀土元素赋存状态及分布规律[J]. 冶金与材料, 2019, 39(5): 131-132.
- [13] 徐莺, 戴宗明, 龚大兴, 等. 贵州某地二叠系宣威组富稀土岩系稀土元素赋存状态研究[J]. 矿产综合利用, 2018, (6): 90-94+101.
- [14] 张海, 郭佩佩, 秦杨国彬. 贵州西部峨眉山玄武岩风化壳中稀土元素赋存状态研究[J/OL]. 中国稀土学报, 2021. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2365.tg.20210914.1929.002.html>
- [15] 薛洪富, 向震中, 吴林, 等. 黔西北玉龙地区 Nb-REE 富集层中稀土赋存形式[J/OL]. 矿物学报, 2022. <https://doi.org/10.16461/j.cnki.1000-4734.2022.42.074>.
- [16] 薛洪富, 黄威武, 忙是材等. 贵州省威宁县玉龙地区铌、稀土矿精查(第一阶段)报告[R]. 贵州省有色金属和核工业地质勘查局地质矿产勘查院, 2022.
- [17] 贵州省地矿局. 贵州省区域地质志[M]. 北京: 地质出版社, 2017.
- [18] Nesbitt H W, Young G M. Early Proterozoic Climates and Plate Motions Inferred From Major Element Chemistry of Lutites[J]. Nature, 1982, (299): 715-717.
- [19] McLennan S M. Weathering and global denudation[J]. The Journal and Geology, 1993, 101(2): 295-303.
- [20] McLennan S M, Hemming S, McDaniel D K, et al. Geochemical approaches to sedimentation, provenance and tectonics. Processes Controlling the Composition of Clastic Sediment[J]. Geological Society of America, 1993: 21-40.
- [21] Cox R, Lowe D R, Cullers R L. The Influence of Sediment Recycling and Basement Composition on Evolution of Mudrock Chemistry in the Southwestern United States[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59 (14): 2919-2940.
- [22] Harnois L. The CIW index: A new chemical index of weathering[J]. Sedimentary Geology, 1988, 55(3/4): 319-322.
- [23] 张海. 贵州西部地区稀土矿床地质地球化学特征及其成矿机制研究[D]. 成都: 成都理工大学博士学位论文, 2014.
- [24] Zhou L J, Zhang Z W, Li Y J, et al. Geological and geochemical characteristics in the paleo-weathering crust sedimentary type REE deposits, western Guizhou, China[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2013, (73): 184-198.
- [25] 李玉桥, 张王伟, 周灵洁, 等. 贵州省苦李井铝土矿地区化学特征及成因探讨[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2013, 32(5): 558-566.
- [26] Taylor S R, McLennan S M. The continental crust: Its composition and evolution[J]. The Journal of Geology, 1985, 94(4): 57-72.
- [27] 黎彤. 中国陆壳及其沉积层和上地壳的化学元素丰度[J]. 地球化学, 1994, 23(2): 140-145.
- [28] Sun S S, McDonough W F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes[J]. Geological Society Special Publication, 1989, 42(1): 313-345.
- [29] Liu J J, Song H J, Dai S J, et al. Mineralization of REE-Y-Nb-Ta-Zr-Hf in Wuchiapingian coals from the Liupanshui Coalfield, Guizhou, Southwestern China: Geochemical evidence for terrigenous input[J]. Ore Geology Reviews, 2019, (115): 103190.
- [30] Roser B P, Korsch R J. Provenance signatures of sandstone-mudstone suits determined using discriminant function analysis of major-element data[J]. Chemical Geology, 1988, 67(1/2): 119-139.
- [31] 刘阳, 付勇, 周祖虎, 等. 黔西北上二叠统峨眉山玄武岩风化壳中铌富集机制初探[J]. 矿床地质, 2021, 40(4): 776-792.
- [32] Nesbitt H W, Young G M. Prediction of Some Weathering Trends of Plutonic and Volcanic Rocks Based on Thermodynamic and Kinetic Considerations[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1984, (48): 1523-1534.
- [33] 刘成英, 朱日祥. 试论峨眉山玄武岩的地球动力学含义[J]. 地学前缘, 2009, 16(2): 52-69.
- [34] Kamp P C V D, Leake B E. Petrography and geochemistry of feldspathic and mafic sediments of the northeastern Pacific margin[J]. Transactions of the Royal Society of Edinburgh Earth Sciences, 1985, 76(4): 411-449.
- [35] Wang P, Du Y S, Yu W C, et al. The chemical index of alteration (CIA) as a proxy for climate change during glacial-interglacial transitions in Earth history[J]. Earth-Science Reviews, 2020, (201): 103032.
- [36] 徐小涛, 邵龙义. 利用泥质岩化学蚀变指数分析物源区风化程度时的限制因素[J]. 古地理学报, 2018, 20(3): 515-522.
- [37] 郭英廷. 贵州西部晚二叠世古气候[J]. 中国煤田地质, 1990, 2(3): 18-20.
- [38] 张航飞, 文俊, 竹合林, 等. 四川沐川地区上二叠统宣威组底部稀土富集层地球化学特征及其成因[J]. 矿物岩石, 2021, 41(2): 24-37.
- [39] Tribouillard N, Algeo T J, Lyons T, et al. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update[J]. Chemical Geology, 2006, 232(1/2): 12-32.
- [40] 李进. 黔北下寒武统牛蹄塘组页岩古环境恢复与有机质富集研究[D]. 中国地质大学(北京)博士学位论文, 2018.
- [41] 张海. 贵州西部峨眉山玄武岩古风化-沉积型稀土多金属矿成矿机制研究[R]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所博士后研究报告, 2019: 1-177.
- [42] Wilde P, Quinby-Hunt M S, Erdtmann B D. The whole-rock cerium anomaly: a potential indicator of eustatic sea-level changes in shales of the anoxic facies[J]. Sedimentary Geology, 1996, 101(1/2): 43-53.