# 川南兴文地区上二叠统龙潭组下部黏土岩中铌的富集特征及赋存状态

周颂德[1,2]，梁斌[1,2*]，郝雪峰[2]，唐屹[2]，何洋飘[3]，潘蒙[2]，张彤[2]，付小方[2]

1. 西南科技大学环境与资源学院，四川 绵阳 621000；
2. 四川省综合地质调查研究所，成都 610081；
3. 四川省第七地质大队，四川 乐山 614000

第一作者，E-mail：731484533@qq.com

* 通信作者，E-mail：earlliuh@163.com

2023-12-08 收稿；2024-04-16 修回；2024-04-19 接受

基金项目：四川省地质调查研究院重大专项(SCIGS-CZDXM-2023002)；四川省自然科学基金项目(23NSFSC0191)；国家重点研发计划项目(2017YFC0602702)

中图分类号：P618.79　　文章编号：2096-8523(2025)05-0165-16　　doi: 10.19509/j.cnki.dzkq.tb20230682

**摘　要：**我国关键金属铌(Nb)资源匮乏，被“卡脖子”的风险高，为了破解这一困局，加强新类型铌矿床的研究和地质勘探迫在眉睫。以川南兴文地区上二叠统龙潭组($P_3l$)下部黏土岩为研究对象，在样品铌含量分析的基础上，结合粉晶 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜-能谱(SEM-EDS)、电子探针(EPMA)等手段，对富 Nb 样品进行了矿物鉴定及定量分析。结果表明，黏土岩中 $Nb_2O_5$ 质量分数为 $41\times10^{-6}$ ~ $437\times10^{-6}$，平均 $187.2\times10^{-6}$，达到了风化壳型矿床的最低工业指标，Li、Ga 等元素富集程度也较高，是多种关键金属的富集层，具有良好的成矿潜力和找矿前景。粉晶 X 射线衍射(XRD)分析显示富铌黏土岩中含有较丰富锐钛矿，电子探针(EPMA)分析表明锐钛矿中 $Nb_2O_5$ 的质量分数为 0.09% ~ 3.40%，平均 1.17%。依据锐钛矿中铌含量、扫描电镜-能谱(SEM-EDS)扫面，以及全岩样品 $Nb_2O_5$ 的含量特征，认为铌主要以类质同象形式赋存于锐钛矿之中，还有一部分被黏土矿物所吸附。Nb 主要继承自峨眉山玄武岩中榍石等矿物的风化产物，风化作用的强弱对 Nb 富集成矿具有重要的影响，为风化-沉积型矿床。研究成果为铌资源地质找矿、资源评价以及综合开发利用提供科学依据。

**关键词：**铌；关键金属；锐钛矿；赋存状态；龙潭组；黏土岩；川南兴文地区

关键金属铌被广泛应用到钢铁、超导、航空航天、原子能等领域，是现代高新科技产业发展的关键材料之一[1-5]。全球铌矿资源较丰富，截至到 2022 年 1 月，总储量已超过 1 700 万 t，但分布却极不均衡，仅巴西一国储量最大，可达 1 600 万 t，其余少量分布在加拿大、澳大利亚、中国和俄罗斯等国家[6]。

我国铌资源匮乏，铌原矿存在品位低、粒度细、结构复杂、可选性差等显著缺点，以至于我国少有可供经济开发利用的铌矿资源[2]。但是随着我国社会经济的飞速发展，铌资源的需求量日益增加，铌消费占全球总消费量的 1/4 以上，铌需求量远大于国内的生产供应量，对外依存度超过 95%，是我国被“卡脖子”的关键矿产资源之一[2, 7]。为了破解这一困局，加强新类型铌矿床研究和地质勘探是根本途径，寻找新型铌矿迫在眉睫[7-9]。

铌矿床可分为内生和外生两大类，内生铌矿床主要包括花岗岩型、花岗伟晶岩型、碳酸岩型和碱性岩型矿[10-11]；外生铌矿床多为风化壳型、残坡积和

**著录信息：**周颂德，梁斌，郝雪峰，等. 川南兴文地区上二叠统龙潭组下部黏土岩中铌的富集特征及赋存状态 [J]. 地质科技通报，2025，44(5)：165-180.
ZHOU Songde, LIANG Bin, HAO Xuefeng, et al. Enrichment characteristics and occurrence of Nb in clay rocks in the lower part of Upper Permian Longtan Formation in Xingwen area, southern Sichuan[J]. Bulletin of Geological Science and Technology, 2025, 44(5): 165-180.

© Editorial Office of Bulletin of Geological Science and Technology. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license.　https://dzkjtb.cug.edu.cn

冲积砂矿型[12-13]，其中以碳酸盐岩风化壳型铌矿床最具代表性[13]。我国铌矿床主要与内生类的花岗岩型、伟晶岩型矿床相关[14-15]，外生类相对较少[13]。

近年来，在二叠纪峨眉山大火山岩省（Emeishan large igneous province，简称 ELIP）分布范围内的滇东–黔西地区，在峨眉山上二叠统玄武岩组（$P_3e$）之上的上二叠统宣威组（$P_3x$）底部发现了铌–镓–稀土多金属富集层，认为是与峨眉山大火山岩省火山岩风化–沉积作用有关的产物[16-20]，其中 $Nb_2O_5$ 平均质量分数约为 $220\times10^{-6}$，已超过风化壳型铌（钽）矿床的工业品位（$160\times10^{-6}$）[21]，有的甚至富集超过 $1\,000\times10^{-6}$，显示出很大的资源潜力和找矿前景[9]。但在滇、黔邻接的四川南部地区，虽然同为峨眉山大火岩省分布区，具有相同的地质背景以及相似含矿地层、成矿条件，对这种风化–沉积型铌矿床的寻找和研究却十分薄弱。目前，仅在四川长江以北的乐山沐川地区的宣威组（$P_3x$）中有所发现[22]，但对长江以南分布更为广泛的、与宣威组（$P_3x$）层位相同的且为相变关系的龙潭组（$P_3l$）中铌资源的寻找与研究却尚未进行。因此，在川南地区开展以宣威组（$P_3x$）和龙潭组（$P_3l$）为目标层位，寻找并研究风化–沉积型铌矿床，对于提高我国铌资源的保有程度，保障我国战略资源安全具有重要意义。

川南兴文地区位于峨眉山大火山岩省中带–外带之间（图 1a），与峨眉山大火成岩省火山岩风化–沉积有关的上二叠统龙潭组（$P_3l$）黏土岩广泛分布。对该地区上二叠统龙潭组（$P_3l$）进行了较系统的地质调查，采用野外地质调查、钻探等方法，重点观察和采集了该组下部的高岭石黏土岩样品，在样品铌含量分析的基础上，结合粉晶 X 射线衍射（X-ray diffraction，简称 XRD）、扫描电镜–能谱（scanning electron microscope-energy dispersive spectroscopy，简称 SEM-EDS）、电子探针（electron microprobe analysis，简称 EPMA）等手段，对 Nb 赋存矿物进行鉴定及 Nb 含量定量分析，以确定该区铌的富集特征、赋存状态，为该类型铌资源地质找矿、资源评价以及综合开发利用提供科学依据。

## 1　区域地质背景及含矿地层特征

### 1.1　区域地质背景

川南兴文地区位于扬子陆块西缘，峨眉山大火成岩省中带–外带（图 1a）。中二叠世，在广泛的海侵作用下，中国西南地区沉积了厚层的茅口组（$P_2m$）和栖霞组（$P_2q$）浅海碳酸盐岩地层[24]。中二叠世晚期，受峨眉山地幔柱活动的影响，西南地区经历了一次快速的地壳抬升和穹状隆起，导致中二叠统茅口组灰岩遭受不同程度的暴露、风化和剥蚀[25-27]，在茅口组顶部形成了古喀斯特地貌和风化壳。晚二叠世早期，峨眉山玄武岩开始大规模喷发，形成了峨眉山大火成岩省（ELIP）[25]。

峨眉山大火山岩省（ELIP）主体由溢流玄武岩构成，间夹有少量的超基性–基性的火山岩和侵入岩（例如苦橄岩、辉长岩等），晚期有少量的长英质火山岩和侵入岩（如花岗岩、正长岩、花岗闪长岩、粗面岩和流纹岩），其中长英质火山岩主要位于峨眉山玄武岩系的顶部[27-28]。ELIP 喷发形成的温室气候及酸雨导致大陆风化作用加强，火山岩经强烈风化剥蚀形成的风化壳碎屑物，被搬运沉积在附近盆地，沉积物具明显分带性[25]，内带–中带火山岩厚度巨大尚未完全剥蚀，宣威组（$P_3x$）直接覆盖于峨眉山玄武岩（$P_3e$）之上；中带–外带火山岩厚度中等，部分地区剥蚀完全，龙潭组（$P_3l$）和吴家坪组（$P_3w$）沉积于石炭纪–二叠纪碳酸盐岩不整合面之上（图 1b）[29]。

研究区位于川南兴文长宁背斜分布区，背斜核部为寒武系–奥陶系，两翼依次志留系、二叠系、三叠系及侏罗系（图 1c）。本区二叠系平行不整合于中志留统韩家店组（$S_2h$）之上，上覆地层为下三叠统飞仙关组（$T_1f$）。二叠系自下而上分为下二叠统梁山组（$P_1l$）、中二叠统栖霞组（$P_2q$）和茅口组（$P_2m$）、上二叠统龙潭组（$P_3l$）和长兴组 $P_3c$）（图 1c）。下二叠系梁山组（$P_1l$）岩性为黑色页岩、泥岩夹铝土矿透镜体，厚 1.5 ~ 5 m；中二叠统栖霞组（$P_2q$）和茅口组（$P_2m$），为深灰色–灰色中厚层状灰岩、生物碎屑灰岩，厚 345 m；上二叠统长兴组（$P_3c$）为灰绿色、黄灰色页岩夹薄层生物灰岩，厚 53 m。

### 1.2　铌元素富集地层特征

龙潭组（$P_3l$）与下伏茅口组（$P_2m$）平行不整合接触，与上覆长兴组（$P_3c$）整合接触，为一套海陆交互相含煤地层，岩性主要是灰褐、灰黄、灰黑色砂岩及粉砂岩、灰黑色页岩夹煤层及菱铁矿，偶夹灰岩薄层，下部为高岭石黏土岩，总厚约 120 m。铌元素主要富集于该组下部高岭土黏土岩之中。

龙潭组（$P_3l$）下部高岭石黏土岩在研究区内厚度变化较大，一般为 3 ~ 8 m，其顶板为碳质黏土岩夹薄煤层（煤线），底板为茅口组（$P_2m$）灰岩，标志较为明显。根据其中黄铁矿及碳质（碳化植物碎片）的含量不同，由下而上一般可分为灰色高岭石黏土岩（图 2a）、

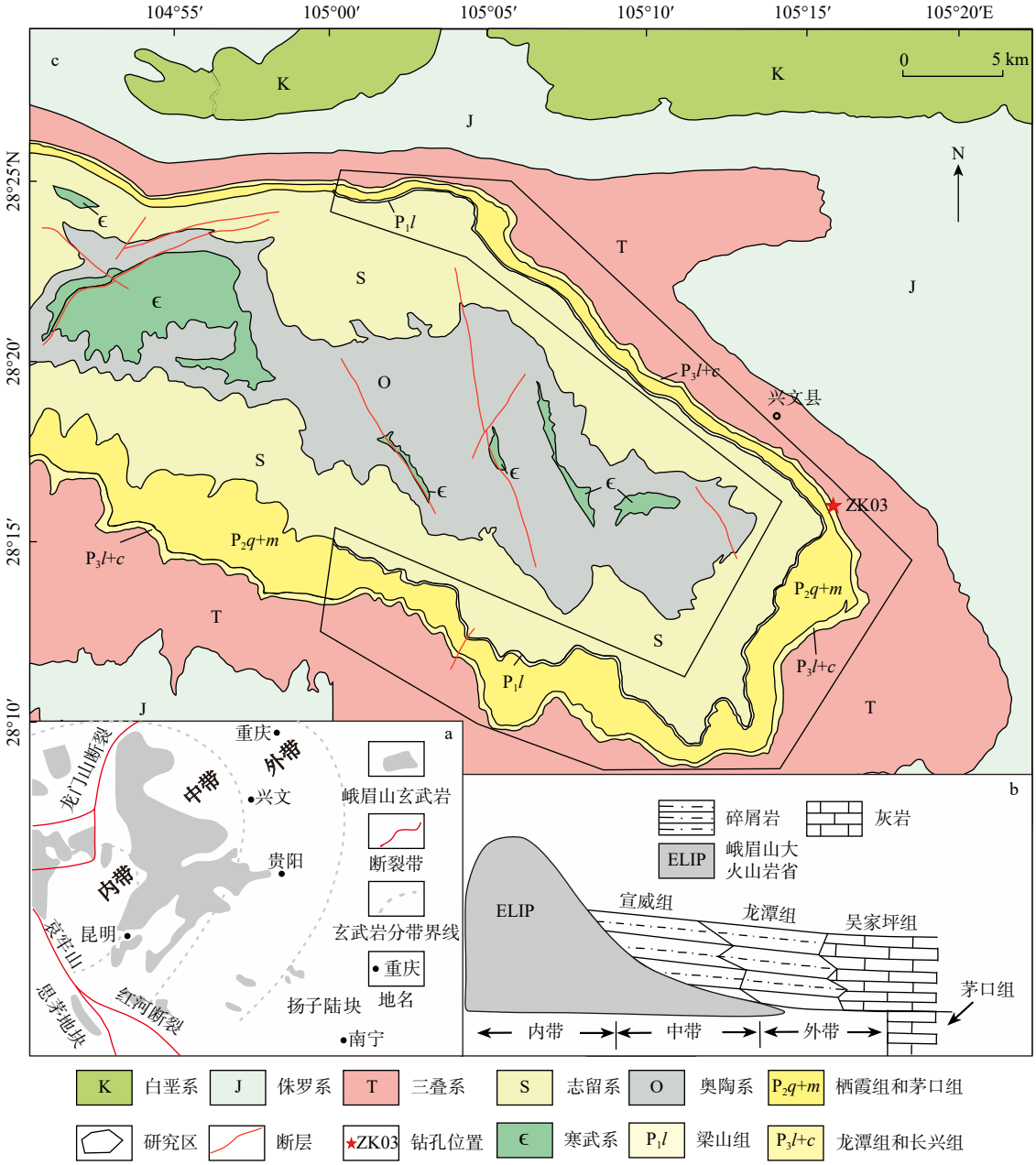



图 1　峨眉山玄武岩分布示意图[23] (a)、上二叠统宣威组与龙潭组相变关系图[29](b) 和研究区地质简图 (c)

Fig. 1　Simplified map showing distribution of the Emeishan basalts(a), phase transition relationship between Xuanwei Formation and Longtan Formation of Upper Permian(b) and geological sketch map of the study area(c)

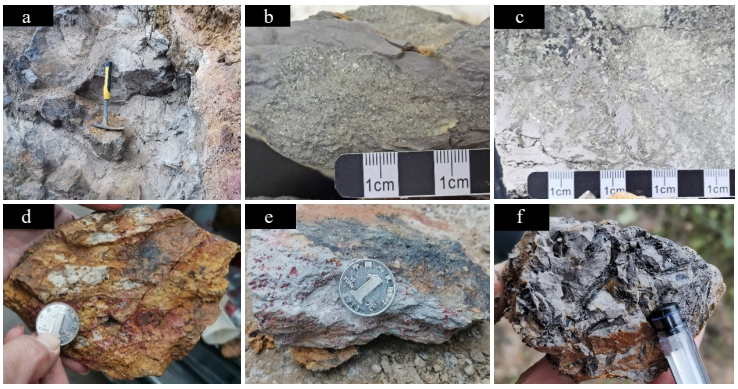
浅灰色含黄铁矿高岭石黏土岩(风化后为黄褐色褐铁矿化高岭石黏土岩)(图 2b ~ e)、灰色–灰黑色碳质(植物化石)高岭石黏土岩(图 2f), 其中浅灰色含黄铁矿高岭石黏土岩厚度相对较大、分布较广。

通过野外露头及手标本观察, 高岭石黏土岩呈块状构造, 风化裂隙较发育, 岩石断口较为致密(图 2a); 含黄铁矿高岭石黏土岩呈块状构造, 其中黄铁矿分布不均、体积分数变化较大, 在 5% ~ 30% 之间, 以浸染状、团块状(图 2b)、树枝状(图 2c)及细脉状等形式分布, 主要呈立方体细粒状晶体组成的聚晶团粒状产出, 除黄铁矿外还有少量白铁矿。地表岩石风化后为黄褐色褐铁矿化高岭石黏土岩(图 2d), 部分岩石中尚可见到黄铁矿风化后形成立方体形态(图 2e)。碳质高岭石黏土岩具薄层状构造, 可见水平层理, 含碳化植物化石碎片(图 2f), 多呈长条状, 分布于岩层层面上。

## 2　样品的采集与分析方法

### 2.1　样品的采集

在兴文地区长宁背斜两翼及转折端约 40 km 的范围内(图 1c), 于龙潭组($P_3l$)下部 33 处地质调查点




a. 高岭石黏土岩; b ~ e. 含黄铁矿高岭石黏土岩; b. 团块状黄铁矿; c. 树枝状黄铁矿; d. 褐铁矿化高岭石黏土岩; e. 黄铁矿风化形成褐铁矿仍保留立方体形态; f. 碳质(植物化石)高岭石黏土岩

图 2　龙潭组下部高岭石黏土岩（矿）石照片

Fig. 2　Photos of kaolinitic claystone rocks (ores) in lower part of Longtan Formation

位上采集了 41 件黏土岩样品, 分析 Nb、Li、Ga 等元素的含量。在以上样品分析的基础上, 为获取连续新鲜的样品, 以便进一步研究铌等元素的富集特征及赋存状态, 综合地表样品铌元素的含量及成矿地质条件等, 在兴文县城南东约 5 km 处施工了一个深约 20 m 的浅钻(ZK03, 图 1c), 钻孔揭穿龙潭组($P_3l$)下部高岭石黏土岩, 终孔于茅口组($P_2m$)灰岩。从第 2 层基岩自上而下连续采集 21 件样品, ZK03 钻孔岩性分层及采样位置如图 3 所示。对地质调查点及钻孔中的 62 件样品进行了化学分析, 3 件样品进行了粉晶 X 射线衍射(XRD)和电子探针分析(EMPA), 1 件样品进行了扫描电镜–能谱分析(SEM-EDS)。

### 2.2　分析方法

(1)化学分析　样品在成都综合岩矿测试中心分析测试, Hf、Zr、$Al_2O_3$、CaO、$K_2O$、MgO、MnO、$Na_2O$、$SiO_2$、TFe、$TiO_2$ 采用 X 射线荧光光谱法(X-ray fluorescence, 简称 XRF)测定; Nb、Ta、Ga 采用电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, 简称 ICP-MS)测定; Li 采用电感耦合等离子光谱法(inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy, 简称 ICP-AES)测定。

(2)粉晶 X 射线衍射分析（XRD）　挑选新鲜的黏土岩样品, 采样中避免黄铁矿混入影响衍射峰, 研磨至 200 目(1 目=0.0143 mm)后, 送至西南科技大学分析测试中心采用 PANalytical Empyrean X 射线衍射仪完成测试。试验条件为: 射线源 Cu 靶, 测角精度为 0.0001°($2\theta$, $2\theta$ 为入射 X 射线束与衍射探测器之间的夹角), 射线管电压 40 kV, 射线管电流 40 mA, 初始角度 4°, 终止角度 80°, 扫描速率 6°, 每步角度 0.0170°($2\theta$), 测试温度 25℃。使用 Jade6.0 软件对主要衍射峰($d$ 值和强度, $d$ 为晶间间距)与标准卡片进行综合比对, 依据匹配程度(最佳)确定主要矿物相组成, 采用公式“$W_A=(I_A/R_A)/(I_A/R_A+I_B/R_B+I_C/R_C+\ldots)\times100\%$”进行半定量计算, 其中 $W_A$ 为待测矿物相含量的质量分数, $I_A$ 和 $R_A$ 分别为待测矿物相的最强峰和参考强度比 $RIR$ 值。

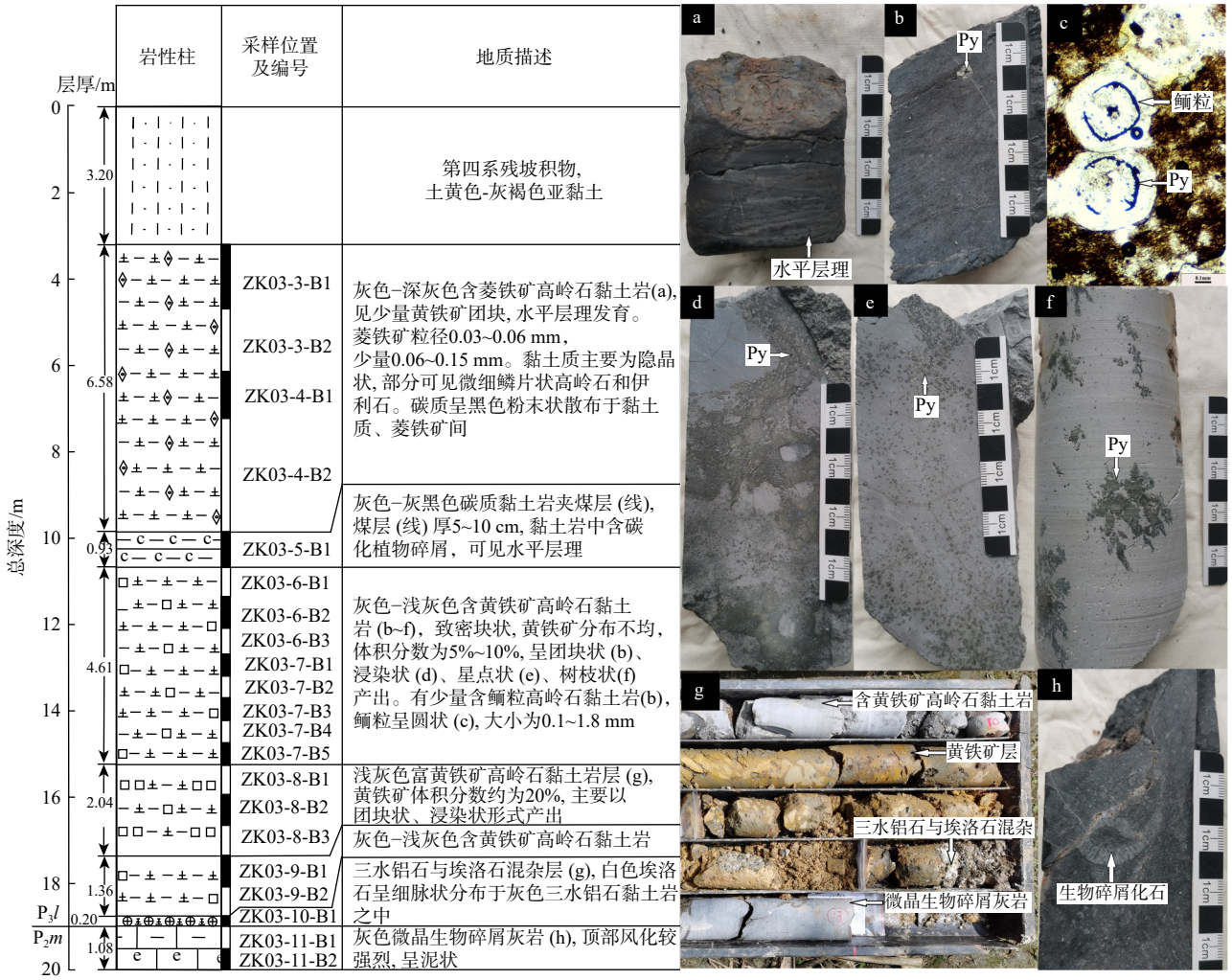
(3)电子探针（EPMA）　在中国地质科学院矿产资源研究所自然资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 采用配备有 4 道波谱仪的 JEOL JXA8230 电子探针完成。将样品磨制成光薄片并在其表面镀上厚度约 20 nm 的碳膜, 然后再上机测试, 详细的电子探针分析流程见文献 [30]。测试工作条件为: 加速电压 15 kV, 加速电流 20 nA, 根据矿物颗粒大小的不同, 分别选择束斑直径分别为 1, 2, 3 μm 进行分析。使用天然矿物或合成氧化物作为标样。所有测试数据均进行了 ZAF(用于校正 EPMA 分析中由于样品的成分和结构差异所导致的测量误差, 包括原子序数(atomic number, 简称 Z)校正、吸收(absorption, 简称 A)校正和荧光(fluorescence, 简称 F))校正处理。分析精度优于 0.01%, 误差小于 10%。

(4)扫描电镜–能谱(SEM-EDS)　在西南科技大学固体废物处理与资源化教育部重点实验室完成。扫描电镜仪器为蔡司公司的 Sigma300, 放大倍数 10 ~ $1\times10^6$, 分辨率 1.2 nm@15 kV、2.2 nm@1 kV; 能谱分析仪器为英国 OX-FORD 公司的 X-MAX$^N$20, 加速电压 30 kV, 束斑直径<0.2 μm,元素分析范围 Be4 ~ Cf98。

## 3　分析结果

### 3.1　黏土岩中铌等元素含量特征

各地质调查点位所采的 41 件黏土岩样品中 Nb




a. 含菱铁矿高岭石黏土岩，水平层理发育；b ~ f. 含黄铁矿高岭石黏土岩；b. 含鲕粒高岭石黏土岩，见有团块状黄铁矿；c. 含鲕粒高岭石黏土岩的镜下照片(透射光)；d. 见有浸染状黄铁矿；e. 见有星点状黄铁矿；f. 见有树枝状黄铁矿；g. 岩心照片；h. 生物碎屑灰岩。Py. 黄铁矿；$P_3l$. 上二叠统龙潭组；$P_2m$. 中二叠统茅口组；下同

图 3　ZK03 钻孔岩性分层、采样位置及照片

Fig. 3　Lithologic stratification, sampling location and photos of ZK03 borehole

等元素分析测试结果见表 1 和图 4a。

分析结果表明，$Nb_2O_5$ 质量分数为 $41\times10^{-6}$ ~ $437\times10^{-6}$，平均 $187.2\times10^{-6}$，40 件样品达到风化壳型矿床边界品位($80\times10^{-6}$)[21]，28 件样品达到风化壳型矿床最低工业品位($160\times10^{-6}$)，质量分数为 $163\times10^{-6}$ ~ $437\times10^{-6}$，平均 $217.4\times10^{-6}$；Li 质量分数 $31.7\times10^{-6}$ ~ $2053\times10^{-6}$，平均 $218.1\times10^{-6}$，有 9 件样品达到了铝土矿中锂综合利用的指标($232\times10^{-6}$)，质量分数为 $235\times10^{-6}$ ~ $2053\times10^{-6}$，平均 $656.8\times10^{-6}$；Ga 质量分数 $26.5\times10^{-6}$ ~ $73.2\times10^{-6}$，平均 $52.9\times10^{-6}$，仅有 2 件样品质量分数低于现行的镓矿资源工业指标要求($30\times10^{-6}$)。箱形图(图 4a)显示 $Nb_2O_5$ 质量分数变化相对较小，有一个异常值为 $437\times10^{-6}$，数据中位数为 $177\times10^{-6}$ 也达到了风化壳型矿床最低工业品位($160\times10^{-6}$)；Li 质量分数变化最大，有 3 个异常值分别是 $513\times10^{-6}$，$1482\times10^{-6}$，$2053\times10^{-6}$；Ga 质量分数变化最小。

上述特征表明，川南兴文地区上二叠统龙潭组下部高岭石黏土岩 Nb、Li、Ga 等元素富集程度较高，是一个多种关键金属的富集层，具有良好的成矿潜力和找矿前景。

### 3.2　钻孔岩心铌等元素含量特征

除第四系残坡积物以外，ZK03 钻孔岩心自上而下分为：含菱铁矿高岭石黏土岩、碳质黏土岩夹煤层(线)、含黄铁矿高岭石黏土岩、富黄铁矿高岭石黏土岩、三水铝石与埃洛石混杂层以及茅口组灰岩，岩性分层和特征如图 3 所示，21 件岩心样品分析结果如表 2，图 5 所示。

铌元素分析结果表明，含黄铁矿高岭石黏土岩为本区主要的含矿层，可分为上矿层(ZK03-6-

**表 1　龙潭组下部黏土岩中 Nb、Li、Ga 元素质量分数分析结果**

Table 1　Analysis results of Nb, Li and Ga in clay rocks of lower part of Longtan Formation　　$w_B/10^{-6}$

| 样号 | $Nb_2O_5$ | Li | Ga | 样号 | $Nb_2O_5$ | Li | Ga | 样号 | $Nb_2O_5$ | Li | Ga |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| CN01-1 | 309 | 133 | 64 | CN11-3 | 226 | 243 | 63.5 | CN57-2 | 200 | 266 | 52.8 |
| CN02-1 | 222 | 68 | 60.1 | CN12-1 | 212 | 107 | 53.3 | CN58-2 | 172 | 177 | 60.6 |
| CN02-3 | 269 | 143 | 61.6 | CN13-1 | 139 | 1482 | 37.6 | CN59-1 | 176 | 219 | 54.3 |
| CN03-1 | 239 | 145 | 56.2 | CN14-1 | 245 | 224 | 73 | CN64-1 | 163 | 40.4 | 51.1 |
| CN04-1 | 169 | 32.5 | 50.2 | CN15-1 | 166 | 42.2 | 52.6 | CN68-1 | 197 | 84 | 66.6 |
| CN04-2 | 245 | 44.4 | 52.7 | CN16-1 | 119 | 51.4 | 54.7 | CN75-2 | 183 | 58.5 | 60.3 |
| CN05-1 | 115 | 256 | 47.6 | CN17-2 | 263 | 76.6 | 57.4 | CN76-1 | 89 | 79.4 | 26.5 |
| CN05-2 | 177 | 186 | 52.2 | CN19-1 | 176 | 147 | 46.8 | CN77-1 | 41 | 439 | 43.9 |
| CN06-1 | 196 | 115 | 73.2 | CN19-2 | 217 | 115 | 69.2 | CN79-1 | 177 | 226 | 47.4 |
| CN06-2 | 140 | 46.9 | 43.9 | CN19-3 | 283 | 118 | 64.7 | CN80-1 | 134 | 235 | 45.7 |
| CN07-1 | 222 | 77.4 | 68.2 | CN20-1 | 186 | 80.5 | 38.5 | CN90-1 | 437 | 424 | 61 |
| CN07-2 | 172 | 76.9 | 53.9 | CN52-2 | 154 | 2053 | 34 | | | | |
| CN08-1 | 146 | 33.8 | 41.5 | CN53-2 | 146 | 51.3 | 42.3 | 平均值 | 187 | 223 | 53.1 |
| CN09-2 | 93 | 513 | 27.4 | CN55-2 | 189 | 165 | 67.3 | 最大值 | 437 | 2053 | 73.2 |
| CN09-4 | 156 | 42.4 | 48.2 | CN56-1 | 115 | 31.7 | 52.5 | 最小值 | 41 | 31.7 | 26.5 |

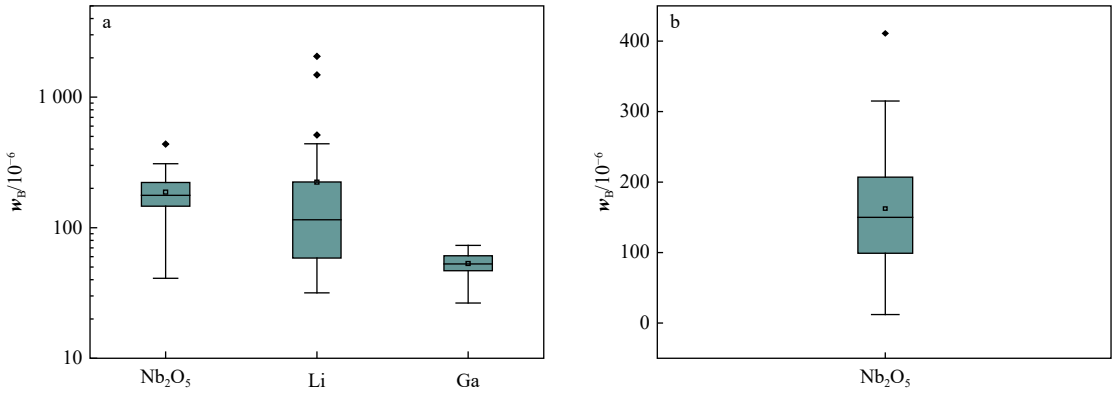



图 4　研究区黏土岩 $Nb_2O_5$、Li、Ga (a) 及钻孔岩心 $Nb_2O_5$ (b) 质量分数箱形图

Fig. 4　Box diagram of $Nb_2O_5$, Li and Ga contents of clay rocks (a) and $Nb_2O_5$ content of borehole (b) in the study area

B1 ~ ZK03-7-B5, 厚 4.61 m), $Nb_2O_5$ 质量分数为 $150\times10^{-6}$ ~ $411\times10^{-6}$, 平均 $246.3\times10^{-6}$, 8 件样品均达到最低边界品位, 其中 6 件达到最低工业品位; 下矿层(ZK03-9-B1 ~ ZK03-9-B2, 厚 1.36 m), $Nb_2O_5$ 质量分数为 $72.2\times10^{-6}$ ~ $163\times10^{-6}$, 平均 $117.6\times10^{-6}$, 2 件样品中有 1 件达到最低工业品位。富黄铁矿高岭石黏土岩中 3 件样品均达到了最低边界品位。含黄铁矿高岭石黏土岩之上的碳质黏土岩夹煤层($Nb_2O_5$ 质量分数为 $243\times10^{-6}$)也达到了最低工业品位, 但因其厚度较小(80 ~ 90 cm)且在走向上延伸不稳定, 故非本区主要含矿层。

钻孔中各岩性分层的 Nb 等元素含量特征分述如下:

(1)含菱铁矿高岭石黏土岩(ZK03-3-B1 ~ ZK03-4-B2, 厚 6.58 m)。$Nb_2O_5$ 质量分数为 $96.6\times10^{-6}$ ~ $149\times10^{-6}$, 平均 $115.4\times10^{-6}$。$Al_2O_3$ 质量分数相对较低, $SiO_2$、TFe、$Na_2O$、$K_2O$ 等质量分数相对较高。化学蚀变指数(chemical index alteration, 简称 *CIA*)相对较低(84.65 ~ 88.26, 平均 86.50), 表明含菱铁矿高岭石黏土岩是中等–强烈化学风化作用的产物。

(2)碳质黏土岩夹煤层(线)(ZK03-5-B1, 厚 0.93 m)。$Nb_2O_5$ 质量分数为 $243\times10^{-6}$, 超过了风化壳型矿床最低工业品位。除 $Al_2O_3$、$SiO_2$ 含量较高外, 其他主量元素含量均较低。*CIA* 值比含菱铁矿高岭石黏土岩稍高(91.07), 表明该层所经历的化学风化作用比含菱铁矿高岭石黏土岩更强。

(3)含黄铁矿高岭石黏土岩(上矿层 ZK03-6-B1 ~ ZK03-7-B5, 下矿层 ZK03-9-B1 ~ ZK03-9-B2, 共厚 5.97 m)。$Nb_2O_5$ 质量分数为 $72.2\times10^{-6}$ ~ $411\times10^{-6}$, 平均 $220.5\times10^{-6}$。相比于含菱铁矿高岭石黏土岩 $Al_2O_3$ 和 $TiO_2$ 含量升高, 而 TFe、$SiO_2$、CaO、$K_2O$、$Na_2O$、MgO 及 MnO 含量降低。*CIA* 比其上

**表 2　ZK03 钻孔岩心样品化学分析结果**

Table 2　Results of chemical analysis of ZK03 borehole

| 样 号 | 岩性 | $Al_2O_3$ | CaO | $K_2O$ | $Na_2O$ | $SiO_2$ | TFe | MgO | MnO | $TiO_2$ | Zr | Hf | Ta | Nb | $Nb_2O_5$ | *CIA* | Nb/Ta | Zr/Hf | $Al_2O_3$/$TiO_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $w_B$/% | | | | | | | | | $w_B/10^{-6}$ | | | | | | | | |
| ZK03-3-B1 | 含菱铁矿高岭石黏土岩 | 15.96 | 0.23 | 1.37 | 0.45 | 46.29 | 16.21 | 0.71 | 0.33 | 2.65 | 457 | 11.3 | 4.42 | 67.5 | 96.6 | 87.74 | 15.27 | 40.44 | 6.02 |
| ZK03-3-B2 | | 16.79 | 0.5 | 1.43 | 0.41 | 39.67 | 17.83 | 0.88 | 0.37 | 2.88 | 482 | 11.6 | 4.96 | 69.2 | 99 | 88.26 | 13.95 | 41.55 | 5.83 |
| ZK03-4-B1 | | 19.51 | 0.72 | 2.48 | 0.51 | 49.15 | 7.29 | 1.26 | 0.31 | 3.36 | 690 | 17.1 | 7.73 | 104 | 149 | 84.65 | 13.45 | 40.35 | 5.81 |
| ZK03-4-B2 | | 17.44 | 1.22 | 1.93 | 0.54 | 42.99 | 11.8 | 2.15 | 0.5 | 2.46 | 579 | 14.2 | 6.18 | 82.1 | 117 | 85.35 | 13.28 | 40.77 | 7.09 |
| ZK03-5-B1 | 碳质黏土岩夹煤层 | 21.04 | 0.17 | 0.67 | 0.81 | 31.92 | 4.13 | 0.28 | 0.032 | 1.37 | 1440 | 34.7 | 13.2 | 170 | 243 | 91.07 | 12.88 | 41.50 | 15.36 |
| ZK03-6-B1 | 含黄铁矿高岭石黏土岩 | 35.1 | 0.15 | 0.18 | 0.28 | 42.12 | 1.9 | 0.041 | 0.015 | 2.31 | 2372 | 57.8 | 21.6 | 287 | 411 | 98.15 | 13.29 | 41.04 | 15.19 |
| ZK03-6-B2 | | 36.06 | 0.068 | 0.2 | 0.19 | 41.51 | 3.08 | 0.1 | 0.004 | 2.58 | 1961 | 47.7 | 16.5 | 220 | 315 | 98.55 | 13.33 | 41.11 | 13.98 |
| ZK03-6-B3 | | 35.04 | 0.071 | 0.15 | 0.17 | 40.6 | 3.25 | 0.089 | 0.001 | 3.06 | 1880 | 45.7 | 17.1 | 217 | 310 | 98.75 | 12.69 | 41.14 | 11.45 |
| ZK03-7-B1 | | 35.08 | 0.087 | 0.117 | 0.117 | 40.71 | 3.11 | 0.15 | 0.003 | 3.34 | 1448 | 35.8 | 12 | 161 | 230 | 99.09 | 13.42 | 40.45 | 10.50 |
| ZK03-7-B2 | | 24.09 | 0.1 | 0.11 | 0.12 | 28.14 | 16.23 | 0.15 | 0.005 | 2.44 | 919 | 22.5 | 7.72 | 108 | 155 | 98.69 | 13.99 | 40.84 | 9.87 |
| ZK03-7-B3 | | 31.33 | 0.078 | 0.14 | 0.19 | 36.52 | 7.84 | 0.13 | 0.005 | 3.41 | 1293 | 31.9 | 10.1 | 134 | 192 | 98.53 | 13.27 | 40.53 | 9.19 |
| ZK03-7-B4 | | 27.98 | 0.5 | 0.14 | 0.21 | 32.4 | 11.28 | 0.11 | 0.001 | 3.54 | 918 | 22.8 | 7.89 | 105 | 150 | 98.23 | 13.31 | 40.26 | 7.90 |
| ZK03-7-B5 | | 28.85 | 0.05 | 0.11 | 0.1 | 43.17 | 4.81 | 0.089 | 0.004 | 5.56 | 1233 | 30.6 | 10.9 | 145 | 207 | 99.02 | 13.30 | 40.29 | 5.19 |
| ZK03-8-B1 | 富黄铁矿高岭石黏土岩 | 12.03 | 0.053 | 0.337 | 0.5 | 32.43 | 26.55 | 0.153 | 0.008 | 4.26 | 800 | 17.6 | 7.2 | 99.8 | 143 | 91.01 | 13.86 | 45.45 | 2.82 |
| ZK03-8-B2 | | 9.1 | 0.048 | 0.23 | 0.41 | 21.25 | 37.34 | 0.18 | 0.008 | 4.27 | 716 | 15.5 | 7.36 | 96.3 | 138 | 90.77 | 13.08 | 46.19 | 2.13 |
| ZK03-8-B3 | | 13.85 | 0.091 | 0.18 | 0.25 | 32.61 | 25.91 | 0.2 | 0.013 | 4.29 | 843 | 18.7 | 8.02 | 108 | 155 | 95.79 | 13.47 | 45.08 | 3.23 |
| ZK03-9-B1 | 含黄铁矿高岭石黏土岩 | 24.25 | 0.13 | 0.36 | 0.38 | 30.58 | 18.89 | 0.16 | 0.008 | 4.86 | 885 | 20.6 | 8.42 | 114 | 163 | 95.97 | 13.54 | 42.96 | 4.99 |
| ZK03-9-B2 | | 35.02 | 0.13 | 0.63 | 0.26 | 32.55 | 7.31 | 0.28 | 0.22 | 1.74 | 401 | 10.7 | 3.79 | 50.5 | 72.2 | 96.92 | 13.32 | 37.48 | 20.13 |
| ZK03-10-B1 | 三水铝石与埃洛石混杂层 | 50.43 | 0.197 | 0.347 | 0.1 | 13.09 | 3.59 | 0.095 | 0.54 | 0.78 | 182 | 5.87 | 1.9 | 25.2 | 36.05 | 98.93 | 13.26 | 31.01 | 64.65 |
| ZK03-11-B1 | 茅口组灰岩 | 4.08 | 45.74 | 0.08 | 0.052 | 2.73 | 0.75 | 0.34 | 0.13 | 0.19 | 86.2 | 1.93 | 0.998 | 11.5 | 16.45 | | | | |
| ZK03-11-B2 | | 1.21 | 50.77 | 0.07 | 0.046 | 1.76 | 0.49 | 0.4 | 0.044 | 0.13 | 54.7 | 1.09 | 0.79 | 8.43 | 12.06 | | | | |

注：*CIA*. 化学蚀变指数，$CIA=[Al_2O_3/(Al_2O_3+CaO^*+Na_2O+K_2O)]$，式中化学成分的含量均为摩尔数，CaO*是指存在于硅酸盐矿物中CaO。MECLENNAN等[31]认为当$n(CaO)>n(Na_2O)$时，$n(CaO^*)=n(Na_2O)$，而当$n(CaO)<n(Na_2O)$时，则$n(CaO^*)=n(CaO)$，其中$n(CaO)$，$n(Na_2O)$和$n(CaO^*)$分别为CaO，$Na_2O$和CaO*的摩尔数；下同

2 层都要高(95.97 ~ 99.09，平均 98.19)，表明含黄铁矿高岭石黏土岩经历了强烈的化学风化作用以及充分的水−岩反应，大量化学活动性强的元素迁移出，残留化学活动性质弱的元素。

(4)富黄铁矿高岭石黏土岩(ZK03-8-B1 ~ ZK03-8-B3，厚 2.04 m)。$Nb_2O_5$ 质量分数为 $138\times10^{-6}$ ~ $155\times10^{-6}$，平均 $145.3\times10^{-6}$。$Al_2O_3$、$SiO_2$ 含量降低，TFe、$TiO_2$、$Na_2O$ 含量等增高。*CIA* 值相对于含黄铁矿高岭石黏土岩稍有降低(90.77 ~ 95.79，平均 92.52)，表明该层所经历的化学风化作用比含黄铁矿高岭石黏土岩稍弱。

(5)三水铝石与埃洛石混杂层(ZK03-10-B1，厚 0.2 m)。$Nb_2O_5$ 质量分数为 $36.05\times10^{-6}$。$Al_2O_3$ 质量分数达到最大(50.43%)，其他主量元素含量均较低。*CIA* 值高达 98.93，指示该层也经历了强烈的化学风化作用。

(6)茅口组灰岩(ZK03-11-B1 ~ ZK03-11-B2，厚 1.08 m)。$Nb_2O_5$ 质量分数为 $12.06\times10^{-6}$ ~ $16.45\times10^{-6}$，平均 $14.26\times10^{-6}$，其含量显著低于其上龙潭组黏土岩。

整体上，钻孔岩心的 $Nb_2O_5$ 含量变化较大(图 4b)，21 件样品中 17 件样品达到风化壳型矿床边界品位，8 件样品达到风化壳型矿床最低工业品位，质量分数为 $163\times10^{-6}$ ~ $411\times10^{-6}$，平均为 $258.9\times10^{-6}$。因此，总体上钻孔岩心铌元素富集程度较高，且主要富集在含黄铁矿高岭石黏土岩中。

### 3.3　矿化样品的矿物组成

3 件铌矿化含黄铁矿高岭石黏土岩样品(CN90-1，$Nb_2O_5$ 质量分数 $437\times10^{-6}$；ZK03-6-B1，$Nb_2O_5$ 质量分数 $411\times10^{-6}$；ZK03-6-B3，$Nb_2O_5$ 质量分数 $310\times10^{-6}$)的粉晶 X 射线衍射(XRD)分析结果见图 6a ~ c。

分析结果显示，CN90-1 样品主要矿物为高岭石和伊利石，次要矿物为锐钛矿，XRD 半定量分析获得锐钛矿质量分数约 1.8%(图 6d)；ZK03-6-B1 样品主要矿物为高岭石和伊利石，次要矿物为锐钛矿，副矿物为赤铁矿，XRD 半定量分析显示锐钛矿质量分数约 2.7%(图 6e)；ZK03-6-B3 样品主要矿物为高岭石和伊利石，次要矿物为锐钛矿和赤铁矿，XRD 半

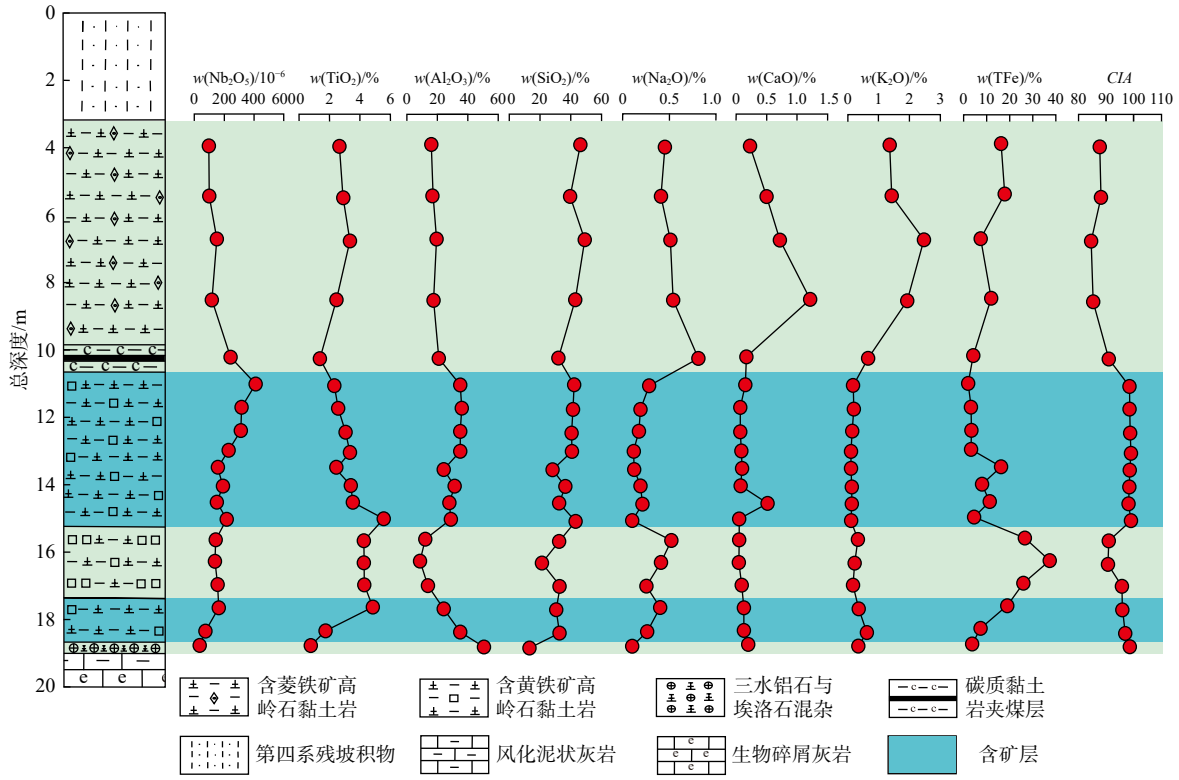



图 5　ZK03 钻孔元素分布图

Fig. 5　Variations of of selected elements from ZK03 borehole

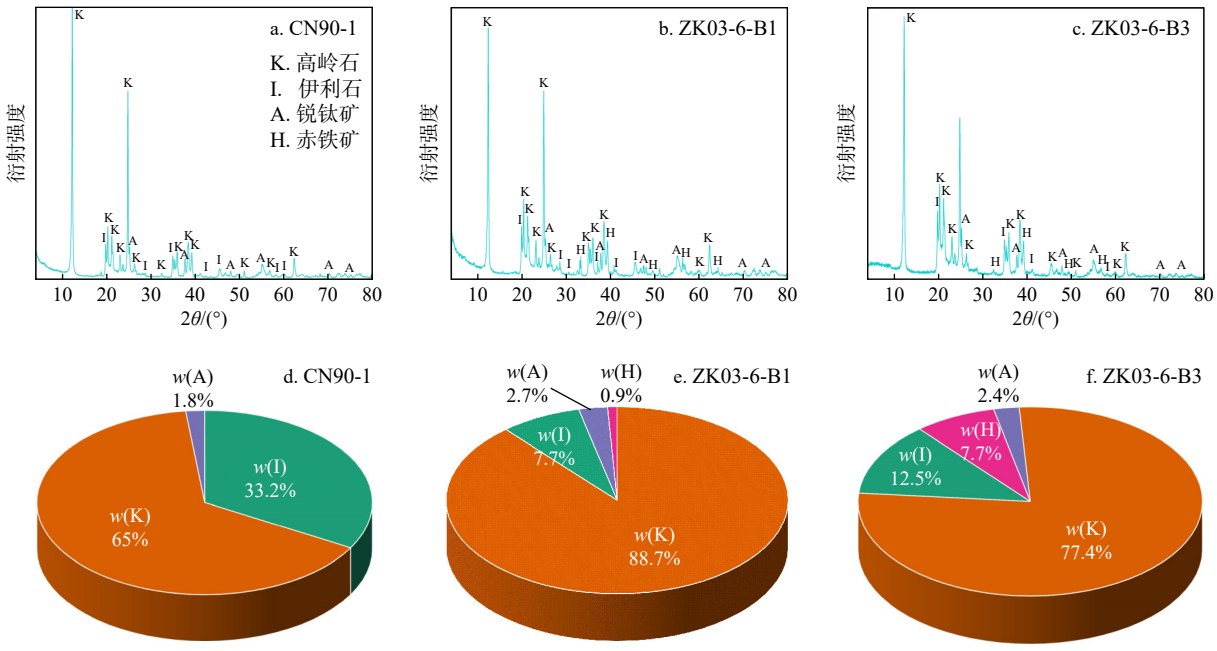



图 6　XRD 衍射图谱 (a ~ c) 及矿物组分特征 (d ~ f)（2θ. 入射 X 射线束与衍射探测器之间的夹角）

Fig. 6　Diffraction image of XRD (a-c) and mineral composition characteristic (d-f)

定量结果显示锐钛矿质量分数约 2.4%(图 6f)。

上述 XRD 分析表明，铌矿化样品(除去肉眼可见的黄铁矿等)主要由高岭石(65% ~ 88.7%)、伊利石(7.7% ~ 33.2%)等矿物组成，还含有少量锐钛矿(1.8% ~ 2.7%)和赤铁矿(0 ~ 7.7%)等矿物。

### 3.4　锐钛矿的化学成分

粉晶 X 射线衍射分析表明，富铌的含黄铁矿高岭石黏土岩中含有一定数量的锐钛矿，已有的研究表明锐钛矿是滇东宣威组富铌黏土岩中主要的载铌矿物[9, 19]。因此，本次研究采用电子探针(EPMA)对

锐钛矿的化学组成进行了分析。

锐钛矿的背散射图像(back scattered electrons, 简称 BSE)呈灰白色, 与深灰色高岭石等黏土矿物背景以及亮白色的黄铁矿形成鲜明对比(图 7)。锐钛矿的电子探针(EPMA)分析结果见(表 3)。

分析结果表明(表 3), 锐钛矿的化学成分总量为 98.49% ~ 99.22%, 平均为 98.84%。$Nb_2O_5$ 质量分数为 0.09% ~ 3.40%(平均 1.17%), $TiO_2$ 质量分数为 81.95% ~ 95.81%(平均 90.93%), $V_2O_3$ 质量分数为 1.01% ~ 8.55%(平均 2.04%), $Al_2O_3$ 质量分数为 0.18% ~ 2.45%(平均 1.29%), $SiO_2$ 质量分数为 0.03% ~ 2.85%(平均 1.16%), $ZrO_2$ 质量分数为 0.09% ~ 1.74%(平均 0.68%), $Cr_2O_3$ 质量分数为 0.14% ~ 1.17%(平均 0.51%), 其他元素含量均低。

杜胜江等[9]对滇东地区宣威组黏土岩矿化样中锐钛矿化学成分的研究表明 $Nb_2O_5$ 质量分数为 0.17% ~ 0.74%(平均 0.51%), $TiO_2$ 质量分数为 91.81% ~ 97.68%(平均 93.20%), $ZrO_2$ 质量分数为 0.08% ~ 2.48%(平均 1.42%), $Al_2O_3$ 质量分数为 0.25% ~ 1.33%(平均 0.88%), $SiO_2$ 质量分数为

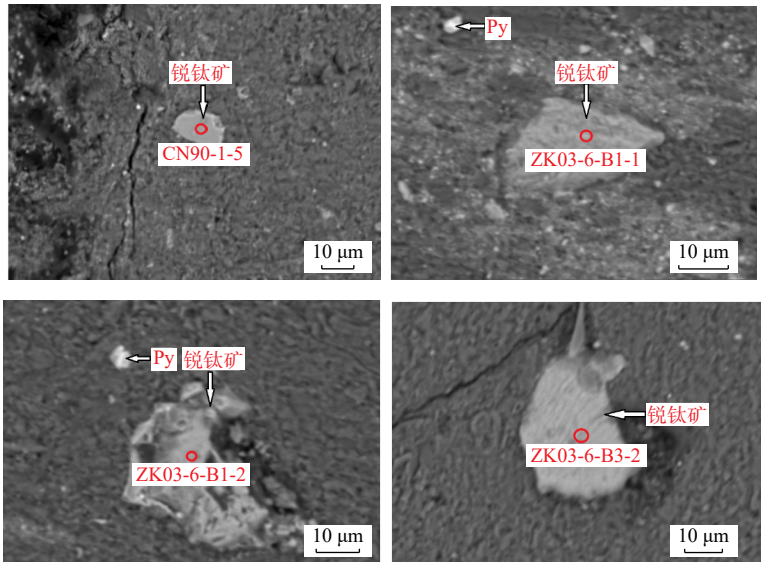



图 7　锐钛矿背散射图（BSE）及电子探针分析点位置图

Fig. 7　BSE images and EPMA analyzing points of anatase grains

**表 3　锐钛矿的电子探针定量分析结果**

Table 3　EPMA analytical results of anatase grains　　$w_B$/%

| 测试点位 | $Nb_2O_5$ | $Na_2O$ | MgO | $Al_2O_3$ | $SiO_2$ | CaO | $ZrO_2$ | FeO | $Cr_2O_3$ | $TiO_2$ | $Ce_2O_3$ | $SO_3$ | $V_2O_3$ | 总计 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| CN90-1-1 | 1.16 | 0.01 | 0.04 | 0.99 | 0.58 | 0.05 | 0.50 | 0.31 | 0.17 | 93.92 | — | 0.05 | 1.14 | 98.91 |
| CN90-1-2 | 0.51 | 0.13 | 0.01 | 1.56 | 1.64 | 0.06 | 0.09 | 0.43 | 0.44 | 91.04 | 0.23 | 0.09 | 2.54 | 98.77 |
| CN90-1-3 | 0.86 | 0.07 | 0.02 | 1.95 | 1.54 | 0.05 | 1.40 | 0.71 | 0.38 | 90.01 | 0.06 | 0.13 | 1.34 | 98.49 |
| CN90-1-4 | 3.40 | 0.21 | 0.03 | 0.80 | 0.60 | 0.06 | 0.15 | 1.59 | 0.71 | 89.95 | 0.05 | 0.06 | 1.01 | 98.61 |
| CN90-1-5 | 1.69 | — | 0.05 | 2.10 | 1.84 | 0.02 | 0.57 | 1.23 | 0.60 | 81.95 | 0.05 | 0.04 | 8.55 | 98.68 |
| CN90-1-6 | 0.95 | 0.19 | 0.03 | 2.23 | 2.39 | 0.06 | 0.09 | 1.16 | 0.34 | 89.23 | — | 0.05 | 2.22 | 98.92 |
| ZK03-6-B1-1 | 1.84 | — | — | 0.83 | 0.78 | 0.01 | 0.21 | 1.21 | 1.12 | 90.57 | 0.19 | 0.24 | 2.04 | 99.03 |
| ZK03-6-B1-2 | 0.09 | 0.04 | — | 0.18 | 0.03 | 0.01 | 0.22 | 0.83 | 0.14 | 95.81 | 0.04 | 0.06 | 1.51 | 98.94 |
| ZK03-6-B1-3 | 1.71 | — | 0.02 | 0.81 | 0.42 | 0.07 | 1.74 | 0.40 | 0.21 | 92.40 | — | 0.15 | 1.21 | 99.13 |
| ZK03-6-B1-4 | 1.30 | 0.08 | — | 0.68 | 0.69 | 0.06 | 1.18 | 0.84 | 0.91 | 91.09 | 0.01 | 0.21 | 1.52 | 98.57 |
| ZK03-6-B1-5 | 1.50 | 0.04 | 0.02 | 1.03 | 0.86 | 0.04 | 0.31 | 1.27 | 1.17 | 89.93 | 0.17 | 0.39 | 2.48 | 99.22 |
| ZK03-6-B3-1 | 0.94 | 0.23 | 0.05 | 2.45 | 2.85 | 0.06 | 0.89 | 0.44 | 0.50 | 89.06 | — | 0.17 | 1.30 | 98.92 |
| ZK03-6-B3-2 | 0.69 | 0.09 | 0.02 | 0.83 | 0.62 | 0.05 | 1.63 | 0.49 | 0.45 | 92.47 | — | 0.02 | 1.42 | 98.78 |
| ZK03-6-B3-3 | 0.44 | — | — | 0.67 | 0.71 | 0.06 | 0.51 | 0.39 | 0.24 | 94.93 | — | 0.07 | 1.15 | 99.18 |
| ZK03-6-B3-4 | 0.39 | — | — | 2.24 | 1.80 | 0.08 | 0.73 | 0.26 | 0.25 | 91.59 | 0.07 | — | 1.10 | 98.50 |
| 平均 | 1.17 | 0.07 | 0.02 | 1.29 | 1.16 | 0.05 | 0.68 | 0.77 | 0.51 | 90.93 | 0.06 | 0.11 | 2.04 | 98.84 |

注: “—”表示测试数据低于检测限

0.13%～0.84%(平均 0.45%), $V_2O_3$ 质量分数为 0.14%～0.67%(平均 0.41%), $Cr_2O_3$ 质量分数为 0.02%～0.12%(平均 0.08%), 其中 $Nb_2O_5$、$Al_2O_3$、$SiO_2$、$V_2O_3$ 以及 $Cr_2O_3$ 质量分数与我们本次研究测试结果相比相对偏低, $TiO_2$ 和 $ZrO_2$ 质量分数相对偏高。

## 4　讨论

### 4.1　铌的赋存状态

粉晶 X 射线衍射(XRD)结果显示研究区黏土岩中含有一定数量的锐钛矿, 电子探针(EPMA)分析结果表明, 锐钛矿中 $Nb_2O_5$ 的质量分数为 0.09%～3.40%, 平均 1.17%。另外, 扫描电镜−能谱(SEM-EDS)扫面显示(图 8), 锐钛矿中 Ti 与 Nb 具有集中且一致的分布, Nb 均匀地分布在其中, 表明锐钛矿中的 Nb 主要以类质同象的形式存在。

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, 以进一步确定 Nb 的赋存状态, 采用公式: 全岩 $Nb_2O_5$ 质量分数=全岩中锐钛矿质量分数×锐钛矿中 $Nb_2O_5$ 质量分数, 计算全岩 $Nb_2O_5$ 质量分数。

XRD 半定量结果显示 CN90-1、ZK03-6-B1 和 ZK03-6-B3 样品锐钛矿质量分数分别为 1.8%, 2.7% 和 2.4%, EPMA 定量分析上述 3 个样品锐钛矿中 $Nb_2O_5$ 平均质量分数分别为 1.43%, 1.29% 和 0.62%, 代入公式计算获得全岩 $Nb_2O_5$ 质量分数, CN90-1 样品为 $257.4\times10^{-6}$; ZK03-6-B1 样品为 $348.3\times10^{-6}$; ZK03-6-B3 样品为 $148.8\times10^{-6}$。所得结果均小于全岩化学分析的结果(表 2)。造成两者含量差异的原因可能是: ①XRD 半定量分析方法本身存在的误差; ②EPMA 分析选取的锐钛矿代表性不足、分析点位较少; ③还有其他形式的 Nb 或富 Nb 矿物的存在。为排除 XRD 半定量方法本身的误差, 假设 Nb 全部以类质同象的形式赋存于锐钛矿之中, 锐钛矿的化学组分为 $TiO_2$, 以样品中 $TiO_2$ 的质量分数作为基准, 结合锐钛矿中 $Nb_2O_5$ 质量分数, 采用公式: 全岩 $Nb_2O_5$ 质量分数=全岩中 $TiO_2$ 的质量分数×锐钛矿中 $Nb_2O_5$ 质量分数, 计算全岩 $Nb_2O_5$ 质量分数。计算结果 ZK03-6-B1 样品为 $298.0\times10^{-6}$; ZK03-6-B3 样品为 $189.7\times10^{-6}$, 所得结果均小于全岩化学分析的结果, 与 XRD 方法计算接近。推测本区 Nb 确实有一部分以吸附的形式存在, 这可能是造成计算结果与化学分析结果差异的主要原因。

此外, 本次研究钻孔中全部龙潭组的岩心样品 $TiO_2$ 与 $Nb_2O_5$ 含量之间相关性差(皮尔逊相关系数 $R$=0.068)(图 9a), 这和赵浩男等[8]、杜胜江等[9]、凌坤跃等[32] 关于 $TiO_2$ 与 $Nb_2O_5$ 含量呈显著正相关, Nb 以类质同象的形式赋存于锐钛矿中的认识不一致。但是, 如果去掉钻孔中间层 4 个(ZK03-5-B1～ZK03-6-B3)$Nb_2O_5$ 含量较高的样品, 那么 $TiO_2$ 与 $Nb_2O_5$ 含量之间具有极显著的正相关性($R$=0.726, $p$<0.01, $p$ 值用于检验相关性是否具有统计学显著性)(图 9b)。因此, 这也可以确认研究区含矿层中至少有 2 种不同赋存状态的 Nb 存在。

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 $Nb^{5+}$(离子半径 $0.64\times10^{-10}$ m)与 $Ti^{4+}$(离子半径 $0.64\times10^{-10}$ m)具有相近的离子半径, 自然界中 Nb 通常以类质同象形式替代 Ti[9, 33-35]。另外, 由于岩浆岩、变质岩风化时铌的携带矿物(如黑云母、角闪石以及钛矿物等)分解而释放, 形成碱金属铌酸盐络合物进入溶液, 趋向富

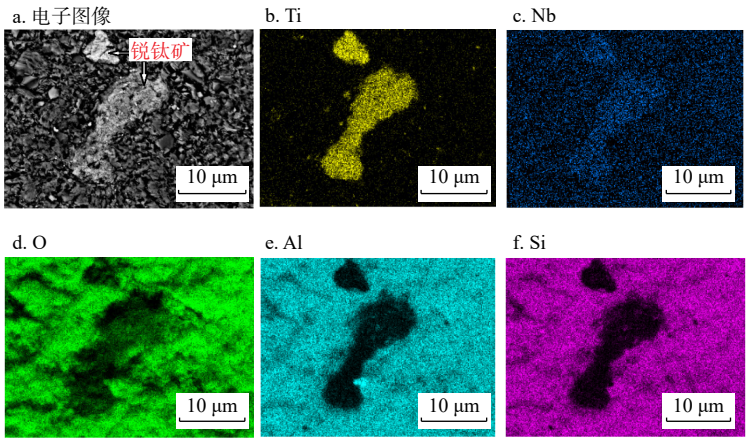



图 8　锐钛矿扫描电镜−能谱（SEM-EDS）面扫描

Fig. 8　SEM-EDS mapping of anatase grains

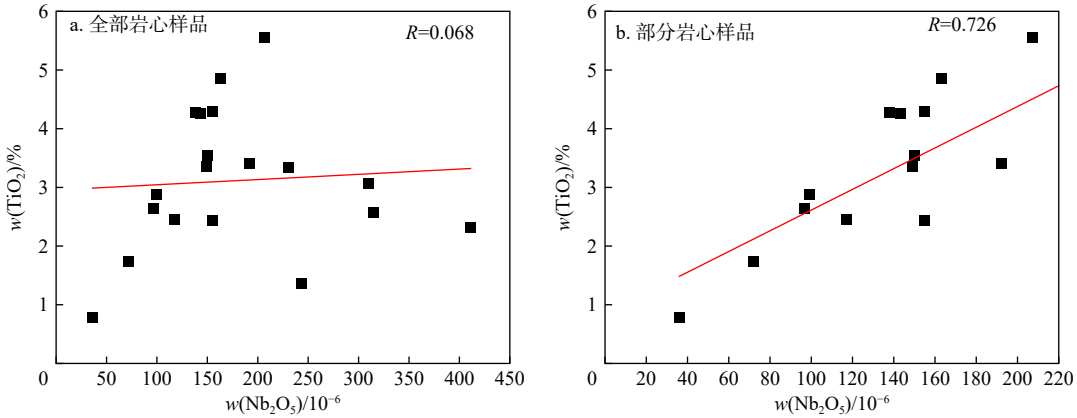



图 9　全部龙潭组岩心样品 (a) 和部分岩心样品 (b) 的 $TiO_2$ 与 $Nb_2O_5$ 质量分数相关关系图（*R*. 皮尔逊相关系数，下同）

Fig. 9　Correlation diagram of $TiO_2$ and $Nb_2O_5$ content in all core samples (a) and part of core samples (b) of Longtan Formation

集于黏土、红土和铝土矿中，以离子吸附形式被黏土矿物吸附[36-39]。

上述研究表明，兴文地区龙潭组下部黏土岩中 Nb 主要以类质同象形式存在于锐钛矿中，一部分以离子吸附形式被黏土矿物吸附而存在。

### 4.2　铌的来源及富集机制

#### 4.2.1　*成矿物质来源*

邓守和[40]依据川南地区龙潭组黏土岩中含有火山碎屑物以及区域地质特征，认为其与峨眉山玄武岩火山喷发作用有关。近年来，陈聪等[41]采用地球化学及矿物学等方法对龙潭组的物源进行了研究，认为川南泸州地区龙潭组物源较为复杂，主要为峨眉山玄武岩及部分长英质火山岩的风化产物。

本次研究依据 ZK03 钻孔岩心样品中不活动元素的特征，对龙潭组下部黏土岩的物源进行了分析。Nb、Ta、Ti、Al 等不活动元素通常在表生、热液蚀变过程中保持恒定，依据 $Al_2O_3/TiO_2$、Nb/Ta 以及 Zr/Hf 等元素比值的相似性可对沉积岩物源进行有效示踪[42-44]。基性、中性和酸性岩浆岩的 $Al_2O_3/TiO_2$ 比值范围分别为 [3, 8)，[8, 21)和 [21, 70][45]。兴文地区龙潭组下部黏土岩层 $Al_2O_3/TiO_2$ 比值为 2.13 ~ 20.13，在 $Al_2O_3/TiO_2$ 二元图中，样品落入基性岩和中性岩范围(图 10)。Nb/Ta 比值为 12.69 ~ 15.27，平均 13.48，接近上地壳值(*UCC*=13 ~ 15)，说明 Nb 和 Ta 并没有发生显著的分异，成矿受流体活动的影响有限，Zr/Hf 比值为 37.48 ~ 46.19，平均 41.53，样品主要落入 ELIP 基性岩和中酸性岩的范围(图 11)。

根据上述元素地球化学特征，结合区域地质构造演化、地层接触关系，显示本区龙潭组下部黏土岩主要物质来源于晚二叠世峨眉山大火山岩省的玄武岩，中酸性火成岩也有少量的贡献。研究表明[27, 47]，

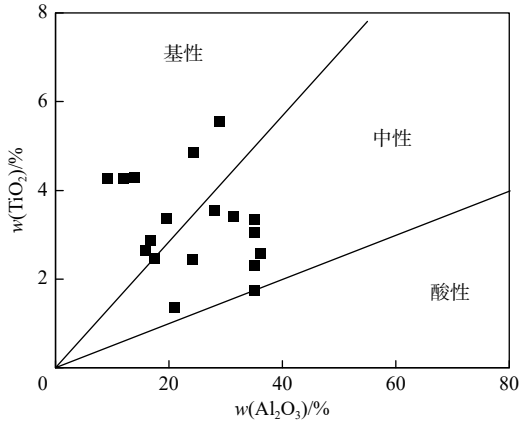



图 10　$TiO_2$-$Al_2O_3$ 二元图[46]

Fig. 10　Binary diagram of $TiO_2$ vs. $Al_2O_3$

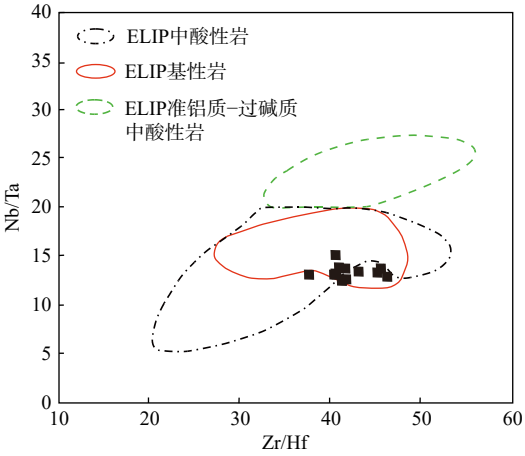



图 11　Nb/Ta-Zr/Hf 二元图[32]

Fig. 11　Binary diagram of Nb/Ta vs. Zr/Hf

中−晚二叠世之交(Guadalupian-Lopingian boundary) ELIP 火山岩大规模喷发，早期岩性主要为玄武岩及火山碎屑，面积超过 25 万 $km^2$，到晚期还有粗面岩、流纹岩等长英质火山岩的喷发，面积超过 1 万 $km^2$。

杜胜江等[9]以滇东地区宣威组铌矿床和底部的

玄武岩为研究对象，对铌矿化黏土岩和底部玄武岩中的铌进行了系统的研究，发现铌矿床中主要的载铌矿物为锐钛矿，与富碱的高钛峨眉山玄武岩中的富 Nb 榍石有继承的成因联系，榍石具有提供成矿物质铌的良好基础，并且在风化壳的强风化玄武岩中观察到榍石蚀变为锐钛矿的证据：榍石与锐钛矿的接触边界呈不规则状、锯齿状，表明该蚀变是一个渐变过程。在区域上宣威组与龙潭组两者为相变关系，可以推测，兴文地区龙潭组下部黏土岩中的 Nb 与锐钛矿主要继承自峨眉山玄武岩，在风化作用下榍石等矿物中的 Nb 一部分在蚀变过程中进入锐钛矿，另一部分由于矿物分解而释放，随后被黏土矿物吸附。

4.2.2　铌的富集过程

铌元素的赋存状态及成矿物质来源分析表明，研究区铌一部分以类质同象的形式赋存于锐钛矿之中，另一部分被高岭石等黏土矿物所吸附，其成矿物质主要来源于峨眉山玄武岩中榍石等矿物的风化产物。

中–晚二叠世之交，随着地壳的隆升以及大规模火山喷发，形成湿热的大气环境以及由于火山气体污染产生酸性雨水，在这些因素的共同作用下峨眉山玄武岩加速风化，形成丰富的玄武岩风化产物[48-49]，其主要矿物为高岭石（体积分数 75.4%）[50]，风化玄武岩中榍石也富集一定量的 Nb[9]。铌元素过去常被认为是不活动的稳定元素[51]，但世界上大量铌矿床的出现使人们逐渐对铌元素活动性有了新的认识。铌元素可以从原矿物中溶出并以可溶性氧酸盐离子发生富集[52]，因而铌可以从原生矿物中风化淋滤出来并以离子形式进行搬运、沉淀形成新的矿物。

锐钛矿化学式 $TiO_2$，一般类质同象混入 Ta, Nb, Fe, Sn 等[53]，常作为副矿物存在于岩浆岩、片麻岩、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[54]。锐钛矿一般可由钛铁矿、榍石等矿物风化形成[9, 55]。近年来研究表明，铌在表生风化条件下也具有较强的活动性[56]，在风化淋滤阶段，$K^+$、$Ca^+$、$Na^+$等活动性强的阳离子先从矿物中释放出来被地表水、地下水带走，而玄武岩中的 Si、Al、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、REE 等稳定元素则保留在风化残坡积物中。搬运阶段，随着长时间风化淋滤，Si、Nb、REE 等稳定元素也会溶出，并被带电荷的细碎颗粒悬浮物或胶体吸附，向低洼地带迁移富集，在这 2 个过程中榍石随着 Ca、Si 的流失，逐渐向锐钛矿蚀变。沉积富集阶段，在低洼的泻湖、沼泽等稳定环境中细碎颗粒逐渐水解为高岭石等黏土矿物，Nb 等离子被释放，一部分 Nb 与 Ti 发生类质同象进入锐钛矿，同时一部分被新生的黏土矿物吸附。川南龙潭组的沉积环境为海陆过渡环境的滨岸泻湖、沼泽[41, 57]，富含 Nb 的风化物质被搬运到相对封闭还原的环境之中，也有利于锐钛矿以及以离子形式存在的 Nb 的沉淀与富集。

反映化学风化程度的化学蚀变指数，与龙潭组下部黏土岩样品 $Nb_2O_5$ 含量呈显著的正相关性（$R$=0.503, $p$<0.05）（图 12），而且含矿层位中 $Nb_2O_5$ 质量分数高于 $200\times10^{-6}$ 的样品的 *CIA* 值也均大于 98（图 5），这可能是因为强烈化学风化过程中，脱 Si 富集 Al 的过程会伴随母岩中富 Nb 榍石形成锐钛矿及溶出 Nb，随黏土矿物搬运沉积，这表明化学风化作用及其强度对 Nb 富集成矿具有显著的影响，也说明其为风化–沉积型矿床。

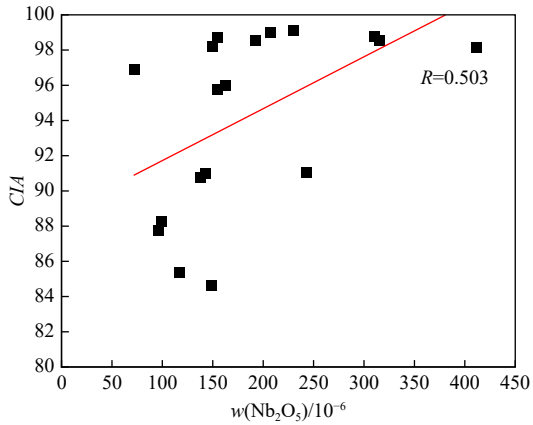



图 12　*CIA* 与 $Nb_2O_5$ 质量分数相关关系图

Fig. 12　Correlation diagram of *CIA* and $Nb_2O_5$ content

## 5　结　论

（1）川南兴文地区龙潭组下部黏土岩中 $Nb_2O_5$ 质量分数为 $41\times10^{-6}$ ~ $437\times10^{-6}$，平均 $187.2\times10^{-6}$，达到风化壳型矿床最低工业品位（$160\times10^{-6}$），Li、Ga 等元素富集程度也较高，是一个多种关键金属的富集层，具有良好的成矿潜力和找矿前景。

（2）含黄铁矿高岭石黏土岩是主要的含矿层，其中含较丰富的锐钛矿，电子探针（EPMA）分析结果显示，锐钛矿中 $Nb_2O_5$ 的质量分数为 0.09% ~ 3.40%，平均 1.17%。依据锐钛矿中铌含量、扫描电镜–能谱（SEM-EDS）扫面，以及全岩样品 $Nb_2O_5$ 的含量特征，认为铌主要以类质同象形式赋存于锐钛矿之中，还有一部分被黏土矿物吸附。

（3）黏土岩中的 Nb 主要继承自峨眉山玄武岩中

榍石等矿物的风化产物，在风化作用下榍石等矿物中的 Nb 一部分转变为锐钛矿中的 Nb，另一部分由于矿物分解而释放，随后被黏土矿物吸附。Nb 的富集成矿与风化作用的强弱有关，也说明其为风化–沉积型矿床。

所有作者声明不存在利益冲突。

The authors declare that no competing interests exist.

## 参考文献：

[1] 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.

[2] 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): 1-5.
HE H Y, HE M, LI J W. Analysis of the niobium resources supply and demand pattern in China[J]. China Mining Magazine, 2018, 27(11): 1-5. (in Chinese with English abstract)

[3] 陈骏. 关键金属超常富集成矿和高效利用 [J]. 科技导报, 2019, 37(24): 1.
CHEN J. Metallogenesis and effective utilization ofstrategic-critical metals[J]. Science & Technology Review, 2019, 37(24): 1. (in Chinese with English abstract)

[4] 翟明国, 吴福元, 胡瑞忠, 等. 战略性关键金属矿产资源：现状与问题 [J]. 中国科学基金, 2019, 33(2): 106-111.
ZHAI M G, WU F Y, HU R Z, et al. Critical metal mineral resources: Current research status and scientific issues[J]. Bulletin of National Natural Science Foundation of China, 2019, 33(2): 106-111. (in Chinese with English abstract)

[5] 侯增谦, 陈骏, 翟明国. 战略性关键矿产研究现状与科学前沿 [J]. 科学通报, 2020, 65(33): 3651-3652.
HOU Z Q, CHEN J, ZHAI M G. Current status and frontiers of research on critical mineral resources[J]. Chinese Science Bulletin, 2020, 65(33): 3651-3652. (in Chinese with English abstract)

[6] USGS. Mineral commodity summaries-niobium (columbium) (2014–2018)[R]. Reston, Virginia: U.S. Geological Survey, 2022.

[7] 曹飞, 杨卉芃, 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.
CAO F, YANG H P, ZHANG L, et al. Current situation and trend analysis of global tantalum and niobium mineral resources[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(5): 56-67. (in Chinese with English abstract)

[8] 赵浩男, 邢乐才, 何洪涛, 等. 广西平果上二叠统合山组铝土矿中铌的赋存状态 [J]. 矿物学报, 2022, 42(4): 453-460.
ZHAO H N, XING L C, HE H T, et al. The mode of occurrence of niobium in bauxite of the Upper Permian Heshan Formation in the Pingguo area, Guangxi Autonomous Region, China[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2022, 42(4): 453-460. (in Chinese with English abstract)

[9] 杜胜江, 温汉捷, 罗重光, 等. 宣威–威宁地区铌矿床的元素赋存状态及富集机制 [J]. 地质学报, 2023, 97(4): 1192-1210.
DU S J, WEN H J, LUO C G, et al. Nb occurrence and enrichment mechanism of niobium deposit at the Xuanwei Formation in Xuanwei-Weining area[J]. Acta Geologica Sinica, 2023, 97(4): 1192-1210. (in Chinese with English abstract)

[10] 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.

[11] KÜSTER D. Granitoid-hosted Ta mineralization in the Arabian-Nubian shield: Ore deposit types, tectono-metallogenetic setting and petrogenetic framework[J]. Ore Geology Reviews, 2009, 35(1): 68-86.

[12] 吴学敏, 周敏娟, 罗喜成, 等. 江西西北部锂及稀有金属成矿条件及找矿潜力分析 [J]. 华东地质, 2016, 37(4): 275-283.
WU X M, ZHOU M J, LUO X C, et al. The metallogenic conditions and prospecting potential of lithium and rare metals in northwestern Jiangxi[J]. East China Geology, 2016, 37(4): 275-283. (in Chinese with English abstract)

[13] 李建康, 李鹏, 王登红, 等. 中国铌钽矿成矿规律 [J]. 科学通报, 2019, 64(15): 1545-1566.
LI J K, LI P, WANG D H, et al. A review of niobium and tantalum metallogenic regularity in China[J]. Chinese Science Bulletin, 2019, 64(15): 1545-1566. (in Chinese with English abstract)

[14] 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.

[15] 冷成彪, 王守旭, 苟体忠, 等. 新疆阿尔泰可可托海 3 号伟晶岩脉研究 [J]. 华南地质与矿产, 2007(1): 14-20.
LENG C B, WANG S X, GOU T Z, et al. A review of the research on the Koktokay No. 3 granitic pegmatite dyke, Altai, Xinjiang[J]. Geology and Mineral Resources of South China, 2007(1): 14-20(in Chinese with English abstract)

[16] 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 and Planetary Science Letters, 2007, 255(3/4): 306-323.

[17] DAI S F, ZHOU Y P, ZHANG M Q, 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.

[18] ZHAO L X, DAI S F, GRAHAM I, 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): 45.

[19] 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.
DU S J, WEN H J, LUO C G, et al. Mineralogy study of Nb-rich sphene generated from the Emeishan basalts in eastern Yunnan-western Guizhou area, China[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2019, 39(3): 253-263. (in Chinese with English abstract)

[20] 张七道, 肖长源, 李致伟, 等. 黔西北普宜地区富关键金属元素硫铁矿地质、地球化学和S同位素特征及其对成因的约束 [J]. 地质科技通报, 2022, 41(4): 149-164.
ZHANG Q D, XIAO C Y, LI Z W, et al. Geological, geochemical and sulfur isotopic characteristics of critical metal-enriched pyritic ore in the Puyi area, Northwest Guizhou Province: Constraints on the genesis of the deposit[J]. Bulletin of Geological Science and Technology, 2022, 41(4): 149-164. (in Chinese with English abstract)

[21] 中华人民共和国国土资源部. 矿产地质勘查规范稀有金属类: DZ/T0203-2020[S]. 北京: 中国标准出版社, 2020.
Ministry of Land and Resources, the People's Republic of China. Standard for geological survey of rare metals: DZ/T0203-2020[S]. Beijing: China Standards Press, 2020. (in Chinese)

[22] 文俊, 刘治成, 赵俊兴, 等. 川南沐川地区宣威组底部铌–稀土多金属富集层富集规律、沉积环境与成矿模式 [J]. 地质学报, 2022, 96(2): 592-615.
WEN J, LIU Z C, ZHAO J X, et al. Enrichment regularity, sedimentary environment and metallogenic model of niobium-rare earth polymetallic enrichment layer at the bottom of the Xuanwei Formation in Muchuan area, South Sichuan[J]. Acta Geologica Sinica, 2022, 96(2): 592-615. (in Chinese with English abstract)

[23] YU W C, ALGEO T J, DU Y S, et al. Mixed volcanogenic-lithogenic sources for Permian bauxite deposits in southwestern Youjiang Basin, South China, and their metallogenic significance[J]. Sedimentary Geology, 2016, 341: 276-288.

[24] 冯增昭, 杨玉卿, 李尚武, 等. 中国南方二叠纪岩相古地理 [M]. 山东东营: 石油大学出版社, 2001.
FENG Z Z, YANG Y Q, LI S W, et al. Lithofacies paleogeography of the Permian of South China[M]. Dongying Shandong: Petroleum University Publishing House, 2001. (in Chinese)

[25] HE B, XU Y G, CHUNG S L, et al. Sedimentary evidence for a rapid, kilometer-scale crustal doming prior to the eruption of the Emeishan flood basalts[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2003, 213(3/4): 391-405.

[26] 何斌, 徐义刚, 肖龙, 等. 峨眉山大火成岩省的形成机制及空间展布: 来自沉积地层学的新证据 [J]. 地质学报, 2003, 77(2): 194-202.
HE B, XU Y G, XIAO L, et al. Generation and spatial distribution of the Emeishan large igneous province: New evidence from stratigraphic records[J]. Acta Geologica Sinica, 2003, 77(2): 194-202. (in Chinese with English abstract)

[27] SHELLNUTT J G. The Emeishan large igneous province: A synthesis[J]. Geoscience Frontiers, 2014, 5(3): 369-394.

[28] XU Y G, CHUNG S L, SHAO H, 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.

[29] ZHAO L X, DAI S F, GRAHAM I T, et al. New insights into the Lowest Xuanwei Formation in eastern Yunnan Province, SW China: Implications for Emeishan large igneous province felsic tuff deposition and the cause of the end-Guadalupian mass extinction[J]. Lithos, 2016, 264: 375-391.

[30] YANG S Y. Electron probe microanalysis in geosciences: Analytical procedures and recent advances[J]. Atomic Spectroscopy, 2022, 43(2): 186-200.

[31] MCLENNAN S M. Weathering and global denudation[J]. Journal of Geology, 1993, 101: 295-303.

[32] 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锂和铌的超常富集与成因 [J]. 中国科学(地球科学), 2021, 51(6): 853-873.
LING K Y, WEN H J, ZHANG Q Z, et al. Super-enrichment of lithium and niobium in the Upper Permian Heshan Formation in Pingguo, Guangxi, China[J]. Scientia Sinica (Terrae), 2021, 51(6): 853-873. (in Chinese with English abstract)

[33] 魏均启, 朱丹, 桂博艺, 等. 湖北竹溪岩屋沟–青岩沟铌矿矿石物质组成及铌的赋存状态研究 [J]. 矿产综合利用, 2020(6): 158-162.
WEI J Q, ZHU D, GUI B Y, et al. Research on mineral composition and niobium occurrence state of niobium ore in Yanwugou-Qingyangou, Zhuxi, Hubei[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(6): 158-162. (in Chinese with English abstract)

[34] DA SILVA A L, HOTZA D, CASTRO R H R. Surface energy effects on the stability of anatase and rutile nanocrystals: A predictive diagram for $Nb_2O_5$-doped-$TiO_2$[J]. Applied Surface Science, 2017, 393: 103-109.

[35] 秦志军, 周豹, 芨笙任, 等. 鄂西北杀熊洞铌–稀土矿床烧绿石矿物学及地球化学特征及其形成机理 [J]. 地质科技通报, 2023, 42(5): 150-160.
QIN Z J, ZHOU B, CHANG S R, et al, Mineralogy and geochemistry of pyrochlore from the Shaxiongdong Nb-REE deposit, northwestern Hubei Province: Implications for the niobium enrichment mechanism in carbonatites[J]. Bulletin of Geological Science and Technology, 2023, 42(5): 150-160. (in Chinese with English abstract)

[36] 周义平. 中国西南龙潭早期碱性火山灰蚀变的 TONSTEINS[J]. 煤田地质与勘探, 1999, 27(4): 5-9.
ZHOU Y P. The synsedimentary alkalinity-volcanic ash derived tonsteins of early Longtan age in southwestern China[J]. Coal Geology & Exploration, 1999, 27(4): 5-9. (in Chinese with English abstract)

[37] ZHOU Y P, BOHOR B F, REN Y L. 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(3/4): 305-324.

[38] 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(地球科学), 2007, 37(3): 353-362.
DAI S F, ZHOU Y P, REN D Y, et al. Geochemical and mineralogical characteristics and genesis of Late Permian coal in Songzao mining area, Chongqing[J]. Scientia Sinica (Terrae), 2007, 37(3): 353-362. (in Chinese with English abstract)

[39] 王瑞江, 王登红, 李建康, 等. 稀有稀土稀散矿产资源及其开发利用 [M]. 北京: 地质出版社, 2015.
WANG R J, WANG D H, LI J K, et al. Development and utilization of rare metals, rare earth and dissipated metal mineral re-

sources[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2015. (in Chinese)

[40] 邓守和. 川南晚二叠世初期沉积黄铁矿成因分析 [J]. 四川地质学报, 1986, 6(1): 8-20.
DENG S H. Cause analysis of early Late Permian sedimentary pyrite in southern Sichuan[J]. Acta Geologica Sichuan, 1986, 6(1): 8-20. (in Chinese with English abstract)

[41] 陈聪, 林良彪, 余瑜, 等. 四川盆地南部 CLD1 井龙潭组地球化学特征及古环境意义 [J]. 成都理工大学学报(自然科学版), 2022, 49(2): 225-238.
CHEN C, LIN L B, YU Y, et al. Geochemical characteristics and paleo-environmental significance of Longtan Formation in Well CLD1 in southern Sichuan Basin, China[J]. Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition), 2022, 49(2): 225-238. (in Chinese with English abstract)

[42] ZHONG Y T, HE B, XU Y G. Mineralogy and geochemistry of claystones from the Guadalupian-Lopingian boundary at Penglaitan, South China: Insights into the pre-Lopingian geological events[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2013, 62: 438-462.

[43] DAI S F, LI T, SEREDIN V V, et al. Origin of minerals and elements in the Late Permian coals, tonsteins, and host rocks of the Xinde mine, Xuanwei, eastern Yunnan, China[J]. International Journal of Coal Geology, 2014, 121: 53-78.

[44] ZHANG Z W, ZHENG G D, TAKAHASHI Y, et al. Extreme enrichment of rare earth elements in hard clay rocks and its potential as a resource[J]. Ore Geology Reviews, 2016, 72: 191-212.

[45] HAYASHI K I, FUJISAWA H, HOLLAND H D, et al. Geochemistry of ~ 1.9 Ga sedimentary rocks from northeastern Labrador, Canada[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, 61(19): 4115-4137.

[46] WINCHESTER J A, FLOYD P A. Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements[J]. Chemical Geology, 1977, 20: 325-343.

[47] YANG J H, CAWOOD P A, DU Y S. Voluminous silicic eruptions during Late Permian Emeishan igneous province and link to climate cooling[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2015, 432: 166-175.

[48] 杨瑞东, 鲍森, 廖琍, 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, 27(1): 41-48.
YANG R D, BAO M, LIAO L, et al. Ancient weathering crust and its mineralization near the Middle-Upper Permian boundary in western Guizhou Province, China[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2007, 27(1): 41-48. (in Chinese with English abstract)

[49] 陈国勇, 范玉梅, 孟昌忠, 等. 贵州威宁-赫章二叠系乐平统含铁、铝岩系沉积环境及成矿元素富集特征分析 [J]. 地质与勘探, 2017, 53(2): 237-246.
CHEN G Y, FAN Y M, MENG C Z, et al. Sedimentary environments and mineral element concentration features of iron-aluminum-bearing rock series in the Leping series of Permian of the Weining-Hezhang area, Guizhou[J]. Geology and Exploration, 2017, 53(2): 237-246. (in Chinese with English abstract)

[50] 张海, 郭佩佩, 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]. 中国稀土学报, 2022, 40(5): 901-908.
ZHANG H, GUO P P, YANG G B. REE occurrence in the Emeishan basalt weathering crust of western Guizhou[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2022, 40(5): 901-908. (in Chinese with English abstract)

[51] HASTIE A R, MITCHELL S F, KERR A C, et al. Geochemistry of rare high-Nb basalt lavas: Are they derived from a mantle wedge metasomatised by slab melts?[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2011, 75(17): 5049-5072.

[52] DEBLONDE G J, CHAGNES A, BÉLAIR S, et al. Solubility of niobium(V) and tantalum(V) under mild alkaline conditions[J]. Hydrometallurgy, 2015, 156: 99-106.

[53] YANG R D, WANG W, ZHANG X D, et al. A new type of rare earth elements deposit in weathering crust of Permian basalt in western Guizhou, NW China[J]. Journal of Rare Earths, 2008, 26(5): 753-759.

[54] 常丽华, 陈曼云, 金巍, 等. 透明矿物薄片鉴定手册 [M]. 北京: 地质出版社, 2006.
CHANG L H, CHEN M Y, JIN W, et al. Manual for the identification of thin sections of transparent minerals[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2006. (in Chinese)

[55] JACKSON J C, HORTON J W, CHOU I M, et al. A shock-induced polymorph of anatase and rutile from the Chesapeake Bay impact structure, Virginia, U. S. A. [J]. American Mineralogist, 2006, 91(4): 604-608.

[56] HENRIK F, CASEY WILLIAM H. Niobium is highly mobile As a polyoxometalate ion during natural weathering[J]. The Canadian Mineralogist, 2018, 56(6): 905-912.

[57] 王秀平, 王启宇, 安显银. 川南地区二叠系沉积环境及其演化特征: 以四川古蔺芭蕉村剖面为例 [J]. 沉积与特提斯地质, 2022, 42(3): 398-412.
WANG X P, WANG Q Y, AN X Y. Characteristics of sedimentary environment and evolution of Permian in southern Sichuan Basin: An example from the profile of Gulin Bajiaocun in Sichuan Province[J]. Sedimentary Geology and Tethyan Geology, 2022, 42(3): 398-412. (in Chinese with English abstract)

Summary for “川南兴文地区上二叠统龙潭组下部黏土岩中铌的富集特征及赋存状态”

# Enrichment characteristics and occurrence of Nb in clay rocks in the lower part of Upper Permian Longtan Formation in Xingwen area, southern Sichuan

ZHOU Songde[1,2]，LIANG Bin[1,2*]，HAO Xuefeng[2]，TANG Yi[2]，HE Yangpiao[3]，PAN Meng[2]，ZHANG Tong[2]，FU Xiaofang[2]

1. School of Environment and Resources, Southwest University of Science and Technology, Mianyang Sichuan 621000, China；
2. Sichuan Institute of Geological Survey, Chengdu 610081, China；
3. The 7th Geological Brigade of Sichuan, Leshan Sichuan 614000, China

First author，E-mail：731484533@qq.com

* Corresponding author， E-mail：earlliuh@163.com

**Abstract**：Niobium(Nb) is a critical metal, and China faces a high risk of being "strangled" due to the limited availability of niobium. [**Objective**] To address this challenge, it is imperative to strengthen the research and geological exploration of new types of niobium deposits. [**Methods**] This study focuses on the clay rocks in the lower part of the Upper Permian Longtan Formation ($P_3l$) in Xingwen area of southern Sichuan. Based on the analysis of Nb contents in the collected samples, we combine various analytical techniques such as X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy with energy dispersive spectrometer (SEM-EDS), and electron probe micro-analyzer (EPMA) to conduct mineral identification and quantitative analysis on Nb-enriched samples.[**Results**] The results show that the content of $Nb_2O_5$ in the clay rocks ranges from $41\times10^{-6}$ to $437\times10^{-6}$, with an average of $187.2\times10^{-6}$, reaching the lowest industrial indicator for weathering crust-type deposits. The enrichment of elements like Li, Ga, and others is also significant, making the clay layer rich in multiple critical metals and possessing considerable ore-forming potential. XRD analysis reveals a substantial presence of anatase in the Nb-rich clay rock. EPMA analysis indicates that the content of $Nb_2O_5$ in anatase ranges from 0.09% to 3.40%, with an average of 1.17%. Based on the Nb content in anatase, SEM-EDS scanning, and the $Nb_2O_5$ content of whole-rock samples, we conclude that Nb primarily exists in anatase as an isomorphous substitution, and some are adsorbed by clay minerals. Nb is predominantly inherited from the weathering products of minerals such as sphene in the Emeishan basalts, and the weathering degree has a significant impact on the enrichment and mineralization of Nb, with characteristic of weathering-sedimentary deposit. [**Conclusion**] The research results provide a scientific basis for the geological prospecting, resource evaluation, and comprehensive development and utilization of niobium resources.

**Key words:** niobium(Nb)；critical metal；anatase；occurrence state；Longtan Formation；clay rock；Xingwen area, South Sichuan

Received：2023-12-08；Revised：2024-04-16；Accepted：2024-04-19

doi：10.19509/j.cnki.dzkq.tb20230682