doi: 10.19388/j.zgdzdc.2023.06.05

引用格式: 何洋飘,梁斌,郝雪峰,等. 川南兴文地区上二叠统龙潭组下部稀土元素富集特征[J]. 中国地质调查,2023, 10(6): 39-49. (He Y P, Liang B, Hao X F, et al. REE enrichment characteristics in the lower part of Upper Permian Longtan Formation in Xingwen area of Southern Sichuan Province[J]. Geological Survey of China,2023,10(6): 39-49.)

川南兴文地区上二叠统龙潭组下部稀土元素 富集特征

何洋飘^{1,2},梁 斌^{1,2*},郝雪峰²,唐 屹²,付小方²,彭 宇² (1.西南科技大学环境与资源学院,四川 绵阳 621000;2.四川省地质调查院,四川 成都 610081)

摘要:川南峨眉山大火成岩省中带与外带的交接部位,广泛分布与二叠纪峨眉山玄武岩风化有关的上二叠统龙 潭组黏土岩,具有形成稀土等关键金属矿产资源的地质背景和成矿条件。对川南兴文地区长宁背斜上二叠统龙 潭组下部的高岭石黏土岩进行了较为系统的地质调查,分析了黏土岩中的稀土元素含量。结果表明:黏土岩的 岩(矿)石类型包括高岭石黏土岩、含黄铁矿高岭石黏土岩以及碳质高岭石黏土岩,黏土岩样品中的ω(TRE₂O₃) 含量介于0.031%~0.409%(平均0.098%),矿化系数为0.61~8.19,矿化率达85%,具有较好的找矿潜力,含黄 铁矿高岭石黏土岩中的稀土元素含量及矿化系数最高,是稀土富集的主要岩性组合;样品为轻稀土富集型,具有 中等的 Eu 负异常和弱 Ce 正异常;地层接触关系与稀土元素特征指示龙潭组下部黏土岩的物源主要为峨眉山玄 武岩和少量的中酸性岩。稀土元素的富集过程为峨眉山玄武岩风化首先形成初始富集,之后风化物质在海陆交 互的氧化一还原环境下,稀土元素发生进一步迁移、吸附及沉淀,进而富集成矿。兴文地区龙潭组下部黏土岩中 发现的稀土元素的富集,对于战略找矿行动具有一定的指导意义。

关键词:稀土;龙潭组;富集过程;四川南部

中图分类号: P595 文献标志码: A 文章编号: 2095 - 8706(2023)06 - 0039 - 11

0 引言

稀土金属是国际上公认的关键金属,其战略地 位不断提升^[1-3]。我国稀土储量位居世界第一^[4], 但受多种因素影响,稀土资源优势地位仍面临严峻 挑战^[5]。因此,加强稀土地质找矿和成矿理论研 究,发现新的优质资源,对保持我国稀土资源优势 和资源安全具有重要意义^[6]。在不同的稀土矿床 类型中,与风化作用有关的风化壳离子吸附型矿床 型具有分布连续、储量较大且富含重稀土等特点, 受到了学者们的广泛关注^[7-10]。近年来,在中国西 南滇黔地区峨眉山大火成岩省的分布范围内,相继 发现了以峨眉山玄武岩为风化母岩的古风化壳沉 积型稀土矿床或矿化层^[11-16]。在该地区的古风化 壳沉积型稀土矿床中,含矿层为上二叠统峨眉山玄 武岩(P₃e)上覆的宣威组(P₃x)底部的铁铝质黏土 岩及高岭石黏土岩,除富集稀土元素外,也富集 Li、 Nb 等关键金属元素^[11-12],稀土矿以离子吸附、独 立矿物等形式存在,具有稀土含量较高、产出层位 稳定、厚度大的特点,具有很好的找矿前景^[14-15]。 因此,在峨眉山大火成岩省的分布区开展与二叠纪 峨眉山玄武岩风化相关的风化壳沉积型稀土矿床 的找矿与研究工作,对于提高我国稀土资源的保有 程度,保障我国战略资源安全具有重要意义。

四川南部兴文地区广泛分布与二叠纪峨眉山玄 武岩风化有关的上二叠统龙潭组(P₃1)高岭石黏土岩, 该组与峨眉山大火成岩省中带覆于峨眉山玄武岩之上

收稿日期: 2023-04-08;修订日期: 2023-11-08。

基金项目:四川省自然科学基金"川南地区黏土型锂等关键金属超常富集特征(编号:23NSFSC019)"、四川省地质调查院重大专项"川南 地区黏土型关键金属富集机制及资源潜力评价(编号:SCIGS - CZDXM - 202300)"及国家重点研发计划"锂能源金属矿产基 地深部探测技术示范(编号:2017YFC0602702)"项目联合资助。

第一作者简介:何洋飘(1998—),男,硕士研究生,主要从事矿产普查与勘探工作。Email: 2579142602@qq.com。

^{*} 通信作者简介:梁斌(1967—),男,教授,主要从事矿产普查与勘探工作。Email: earlliuh@163.com。

的宣威组在空间上为相变关系,具有形成稀土等关键 金属的地质背景和成矿条件^[17]。本文对川南兴文地 区长宁背斜两翼的上二叠统龙潭组进行了较系统的地 质调查,重点观察和采集了该组下部的高岭石黏土岩 样品,分析了其中稀土元素的含量,首次在川南地区龙 潭组黏土岩中发现稀土元素的富集,分析了其富集特 征,初步探讨了稀土元素的物质来源及富集过程。

1 地质背景

川南兴文地区位于扬子陆块西缘,峨眉山大火 成岩省中带与外带的交接部位(图1(a))。研究区 为长宁背斜分布区,背斜核部为寒武系一奥陶系, 两翼依次分布志留系、二叠系、三叠系及侏罗系。 二叠系平行不整合覆盖于中志留统韩家店组(S₂h) 粉砂质泥岩夹灰岩之上,上覆地层为下三叠统飞仙 关组(T₁f)泥灰岩、泥岩,由下而上为下二叠统梁山 组(P₁l)、中二叠统栖霞组(P₂q)和茅口组(P₂m)、 上二叠统龙潭组(P₃l)和长兴组(P₃c)(图1(b))。 下二叠统梁山组(P₁l)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)为灰色一深灰色中厚层状灰岩、生物碎屑灰岩,厚度为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,厚度为53 m。

稀土元素赋存于龙潭组(P₃*l*),龙潭组与下伏 茅口组(P₂*m*)为平行不整合接触,与上覆长兴组 (P₃*c*)整合接触,为一套海陆交互相含煤岩系,岩性 主要为灰褐、灰黄、灰黑色砂岩及粉砂岩、页岩夹煤 层及菱铁矿,偶夹灰岩薄层,下部为高岭石黏土岩, 龙潭组厚 120 m,稀土元素富集于该组下部的高岭 石黏土岩中。龙潭组(P₃*l*)下部的高岭石黏土岩在 研究区内厚度变化较大,一般厚5~20 m,由下而上 根据其中黄铁矿及碳质(碳化植物碎片)的含量不 同,大致可分为灰色高岭石黏土岩(图2(a))、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2(b),(c),(d),(e))、灰色 一棕灰色碳质(含植物化石)高岭石黏土岩(图2 (f)),其中以浅灰色含黄铁矿高岭土黏土岩为主。 高岭石黏土岩之上为碳质页岩夹薄煤层(煤线)。









(a) 灰色高岭石黏土岩
 (b) 含浸染状黄铁矿高岭石黏土岩
 (c) 含树枝状黄铁矿高岭石黏土层
 图 2 -1 龙潭组下部高岭石黏土岩(矿)石照片
 Fig. 2 -1 Photos of kaolinitic clay rock(ore) in the lower part of Longtan Formation



(d) 褐铁矿化高岭石黏土岩

(e) 具黄铁矿立方体晶形的褐

铁矿化高岭石黏土岩 图 2-2 龙潭组下部高岭石黏土岩(矿)石照片 Fig. 2-2 Photos of kaolinitic clay rock(ore) in the lower part of Longtan Formation

2 样品采集与测试

在兴文地区长宁背斜两翼及倾覆端约40 km 的长度范围内(图1(b)),在龙潭组(P,l)下部共 采集40件样品,包括高岭石黏土岩(7件)、含黄 铁矿高岭石黏土岩(28件)以及碳质高岭石黏土 岩(5件)。40件样品由成都综合岩矿测试中心 开展稀土元素含量分析,其中6件样品由西南科 技大学分析测试中心开展 X 射线衍射(X - ray diffraction, XRD)分析(高岭石黏土岩样品 CN19-1;含黄铁矿高岭石黏土岩样品CN11-3、CN14-1、CN52-2和CN77-1;碳质高岭石黏土岩样品 $CN19 - 3)_{\circ}$

稀土元素分析采用电感耦合等离子体质谱仪 进行测试^[18]。分析过程采用国家一级标准物质 GBW07187、GBW07188、GBW07160 和 GBW07161 进行监控,分析精度均优于5%。XRD分析在西南 科技大学分析测试中心进行,采用 UltimaIVX 射线 衍射仪完成测试。此后,采用 Jade 6.0 软件对测试 结果进行分析,稀土标准化值引自参考文献[19]。



根据野外露头及手标本观察,高岭石黏土岩呈 浅灰色或浅黄褐色、块状构造,风化裂隙较发育,岩 石断口较致密(图2(a));新鲜未风化的含黄铁矿高 岭石黏土岩呈浅灰--浅灰白色、块状构造,黄铁矿含 量分布不均、变化大,含量为5%~30%,以浸染状 (图 2(b))、树枝状(图 2(c))及细脉状分布,主要呈 立方体细粒状、细小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2(d)),部分岩石中 可见黄铁矿风化后呈立方体形态(图2(e))。碳质 高岭石黏土岩呈灰色-灰黑色,具薄层状构造,可见 水平层理; 含碳化植物化石碎片(图2(f)),多呈长 条状,分布于岩层层面上。黏土矿物的 XRD 分析结 果(图3)表明,不同岩(矿)石中黏土矿物组成基本 相同,主要以高岭石为主(80%~90%),其次为蒙 脱石(10%~15%)、绿泥石(5%~10%)、地开石 (3%~5%)、伊利石(1%~3%)、珍珠石(1%)等, 还含有少量锐钛矿、浊沸石副矿物(图3)。





Fig. 3 – 2 XRD images of typical rock (ore) in the study area

4 稀土元素含量特征

4.1 稀土氧化物总量

不同岩(矿)石稀土元素含量、稀土氧化物总量 (TRE₂O₃)的统计结果见表1、表2、表3和表4。统 计结果表明含黄铁矿高岭石黏土岩中稀土氧化物 总量的变化相对较大,3个异常值分别为0.231%、 0.240%和0.409%(图4)。

总体来看,研究区样品稀土元素富集的程度 较高(表2,表3,图4),不同岩(矿)石样品稀土氧 化物的矿化系数为 0.61~8.19, 矿化率为 85%。 在 40 件 样 品 中 (表 1), 有 34 件 样 品 的 ω (TRE₂O₃)达到了风化壳型矿床的一般工业指标 0.05%, 15 件样品的 ω (TRE₂O₃)在 0.1%以上,最大值达到了0.409%。其中含黄铁矿高岭 石黏土岩有 22 件样品达到了风化壳型矿床的一般工业指标,占所有达标样品的 64.7%, 有 11 件样品 ω (TRE₂O₃)的含量在 0.1%以上,是稀 土氧化物矿化富集的主要岩性组合。上述稀土 含量特征表明,研究区龙潭组下部黏土岩具有很 好的找矿前景。

表1 不同岩(矿)石稀土氧化物总量特征统计

Tab. 1 Statistical table of the characteristics of total rare earth oxides of different rocks (ores)

	₩ D ₩ / A		ω (TRE ₂	产化石粉	7는 신, 국국 / 01			
石性	件面奴/小 -	最小值	最大值	平均值	中值	- 世化杀奴	世化率/%	
高岭石黏土岩	7	0.051	0.167	0.090	0.076	1.01 ~ 3.35	100	
含黄铁矿高岭石黏土岩	28	0.031	0.409	0.100	0.069	0.61~8.19	79	
碳质高岭石黏土岩	5	0.064	0.145	0.098	0.095	1.27~2.89	100	
样品总体情况	40	0.031	0.409	0.098	0.076	0.61~8.19	85	

注: 矿化系数 = 矿化元素质量分数/边界品位; 矿化率为矿化系数大于1 的样品所占总样品的百分数; 稀土氧化物总量边界品位参照风 化壳型矿床一般工业指标,取值为0.05%。

表 2 研究区高岭石黏土岩样品稀土元素分析结果

Tab. 2	Analysis	results of	f rare eartl	ı elements	for kaolinite	clav rock	samples in	the study	area
140.2	11111119515	results of	i i ui c cui u	i ciciliciito	IOI maomme	cital 1000	sumpres m	the study	ui cu

样品号 -		$\omega_{\rm B}/10^{-6}$													
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но					
CN01 – 1	110.0	156.0	12.4	39.6	10.6	3.6	20.2	4.6	33.6	6.8					
CN02 – 1	51.3	270.0	8.3	28.7	6.0	1.8	7.3	1.5	10.0	2.1					
CN04 – 1	137.0	300.0	31.0	120.0	14.2	3.3	11.6	2.0	12.3	2.4					
CN06 – 1	72.6	99.0	11.0	34.4	7.0	1.9	11.7	2.7	20.7	4.4					
CN07 – 1	171.0	357.0	42.5	190.0	32.2	5.8	26.4	3.9	22.2	4.1					
CN08 – 1	110.0	248.0	26.2	111.0	16.7	4.2	15.2	2.4	13.2	2.5					
CN19 – 1	262.0	474.0	68.6	308.0	51.0	9.3	39.0	5.2	25.6	4.5					
CN04 – 2	140.0	327.0	35.2	140.0	19.3	3.3	18.2	3.1	19.4	3.7					

										续表
样品号 —			$\omega_{\rm B}/10^{-6}$			$-\omega(\text{TBE}, 0,)/\%$	I REF/HREF	8F.,	8C a	(Ia/Vb)
	Lu	Y	ΣLREE	ΣHREE	Σ REE	$\mathcal{W}(\operatorname{IIIL}_2 \circ_3) / \mathcal{H}$	LILLE/ IIILE	0Eu	DCe	$(La Ib)_{\rm N}$
CN01 – 1	2.7	180.0	332.2	289.4	621.6	0.075	1.2	0.8	0.9	3.9
CN02 – 1	1.1	56.1	366.2	92.1	458.3	0.056	4.0	0.8	2.9	5.0
CN04 – 1	1.0	65.1	605.5	109.2	714.7	0.086	5.6	0.8	1.1	13.7
CN06 – 1	1.9	123.0	225.8	192.7	418.5	0.051	1.2	0.6	0.8	3.8
CN07 – 1	1.5	127.0	798.5	208.4	1 006.9	0.121	3.8	0.6	1.0	11.0
CN08 – 1	1.0	67.4	516.1	116.2	632.3	0.076	4.4	0.8	1.1	11.2
CN19 – 1	1.6	123.0	1 172.9	224.4	1 397.3	0.167	5.2	0.6	0.8	15.5
CN04 – 2	1.6	93.5	664.8	162.6	827.4	0.100	4.1	0.5	1.1	8.7

表 3 研究区含黄铁矿高岭石黏土岩样品稀土元素分析结果

Tab. 3 Analysis results of rare earth elements for pyrite - bearing kaolinite clay rock samples in the study area

投口口							$\omega_{\rm B}/10^{-6}$						
件前写	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
CN06 - 2	78.5	209.0	19.7	73.4	13.8	3.7	13.6	2.2	12.4	2.3	6.1	0.9	5.5
$\rm CN07-2$	155.0	321.0	37.2	141.0	18.1	3.9	15.8	2.7	16.9	3.5	10.3	1.6	10.6
CN09 - 2	40.3	103.0	7.9	25.1	3.5	0.7	4.4	1.1	8.5	2.0	6.1	1.1	7.3
CN12 – 1	39.0	171.0	8.4	32.0	8.3	2.6	10.9	2.3	15.7	3.1	8.8	1.4	9.2
CN14 – 1	312.0	716.0	51.8	194.0	20.5	3.2	16.1	2.8	17.2	3.5	10.6	1.7	11.7
CN15 – 1	144.0	325.0	33.5	130.0	19.4	4.2	18.0	2.8	17.4	3.6	10.1	1.6	10.5
CN16 – 1	79.4	190.0	17.8	53.3	7.0	1.4	7.4	1.5	10.6	2.2	6.5	1.0	6.6
CN19 – 2	193.0	398.0	44.7	192.0	27.7	5.3	18.9	3.0	19.1	4.1	12.2	2.0	12.8
CN20 – 1	129.0	312.0	34.5	155.0	27.9	5.5	26.0	3.7	19.6	3.6	9.6	1.5	9.4
CN56 – 1	132.0	335.0	32.5	126.0	11.4	1.8	7.9	1.5	9.9	2.4	8.1	1.5	10.5
CN57 – 2	54.6	314.0	11.8	48.5	11.2	2.7	10.2	1.8	11.1	2.3	6.6	1.1	7.2
CN58 – 2	48.7	92.0	7.5	27.5	6.4	1.5	8.3	1.7	11.8	2.6	8.1	1.3	8.9
CN64 – 1	71.2	121.0	18.2	73.0	14.7	3.2	13.1	2.2	13.4	2.6	6.9	1.1	6.7
CN68 – 1	69.8	194.0	13.2	45.2	9.1	2.1	11.3	2.2	14.4	3.0	8.9	1.4	9.4
CN75 – 2	205.0	340.0	33.8	111.0	9.7	1.7	9.6	1.9	13.3	3.0	9.0	1.5	10.1
CN77 – 1	301.0	1 731.0	141.0	745.0	157.0	30.3	105.0	12.7	49.5	6.0	13.5	1.9	12.3
CN52 – 2	87.8	332.0	16.9	56.0	10.4	2.2	8.9	1.5	8.3	1.6	4.4	0.7	4.6
CN03 – 1	100.0	209.0	17.7	53.0	10.4	2.6	13.4	2.7	18.4	3.7	10.4	1.6	10.5
CN05 – 1	154.0	423.0	49.3	250.0	48.3	9.6	29.0	4.0	24.8	5.0	14.3	2.1	13.6
CN05 – 2	92.6	261.0	18.8	57.4	8.8	1.9	10.1	2.0	13.2	2.7	7.6	1.2	7.5
CN11 – 3	624.0	637.0	109.0	384.0	51.3	11.6	30.9	4.2	21.0	3.7	9.8	1.4	9.1
CN13 – 1	47.8	146.0	8.8	32.0	6.6	1.8	8.2	1.6	11.0	2.3	6.6	1.0	6.8
CN55 – 2	474.0	510.0	111.0	487.0	72.8	19.8	55.9	5.2	24.5	4.7	13.5	2.0	13.9
CN59 – 1	32.0	171.0	6.8	25.3	6.0	1.5	5.9	1.3	8.2	1.8	5.1	0.9	6.0
CN76 – 1	66.5	205.0	16.6	68.5	13.7	1.74	7.3	1.2	6.8	1.4	4.0	0.7	4.4
CN79 – 1	131.0	424.0	30.8	114.0	12.0	2.0	12.4	2.5	17.0	3.6	10.4	1.6	10.4
CN80 – 1	52.7	144.0	9.4	32.8	5.6	1.1	6.3	1.3	8.3	1.7	5.1	0.9	5.6
样品号			ά	$\nu_{\rm B}/10^{-6}$			$-\omega$ (TRE ₂)	$)_{2})/\%$	LREE/HRE	F	δEu	δCe	(La/Yb),
1710 7	Lu	Y	ľ	ΣLREE	ΣHREE	ΣREE	w(mag	,,,,,,		L .	OLu	Dec	(10 10)
CN06 – 2	0.8	62	.7	398.1	106.6	504.7	0.00	51	3.7		0.8	1.3	9.6
CN07 - 2	2 1.5	92	.2	676.2	155.1	831.3	0.10)()) 1	4.4		0.7	1.0	9.9
CN12 = 1	: 1.1 13	40	. o 8	160.5 261.3	12.4	252.9 391 8	0.0	18	2.5		0.8	1.5	3.7 2.9
CN14 – 1	1.5	93	.6 1	297.5	159.0	1 456.5	0.0	76	8.2		0.5	1.2	18.0
CN15 – 1	1.5	87	.6	656.1	153.1	809.2	0.09	98	4.3		0.7	1.1	9.3
CN16 – 1	1.0	53	. 5	348.9	90.3	439.2	0.05	53	3.9		0.6	1.2	8.1
CN19 – 2	2 1.9	120	. 0	860.7	193.9	1 054.6	0.12	27	4.4		0.7	1.0	10.2

										续表
样品号 —			$\omega_{\rm B}/10^{-6}$			$-\omega(\text{TRE}_2\text{O}_3)/\%$	I DEE /HDEE	۶F.,	\$C.,	(La/Vh)
	Lu	Y	ΣLREE	ΣHREE	ΣREE		LREE/ HREE	оĽu	oce	$(La Ib)_{\rm N}$
CN20 – 1	1.4	91.9	663.9	166.6	830.5	0.100	4.0	0.6	1.1	9.3
CN56 – 1	1.6	59.9	638.7	103.2	741.9	0.089	6.2	0.6	1.2	8.5
CN57 – 2	1.1	68.1	442.8	109.4	552.2	0.067	4.1	0.8	2.9	5.1
CN58 – 2	1.4	71.6	183.5	115.7	299.2	0.036	1.6	0.6	1.0	3.7
CN64 – 1	1.0	72.5	301.3	119.5	420.8	0.051	2.5	0.7	0.8	7.2
CN68 – 1	1.4	79.2	333.4	131.1	464.5	0.056	2.5	0.6	1.4	5.0
CN75 – 2	1.5	76.4	701.3	126.2	827.5	0.100	5.6	0.6	0.9	13.7
CN77 – 1	1.7	99.5	3 105.3	302.1	3 407.4	0.409	10.3	0.7	2.0	16.5
CN52 – 2	0.7	36.6	505.3	67.5	572.8	0.069	7.5	0.7	2.0	12.8
CN03 – 1	1.5	98.4	392.7	160.6	553.3	0.067	2.4	0.7	1.1	6.4
CN05 - 1	2.0	142.0	934.2	236.8	1171	0.141	3.9	0.7	1.2	7.6
CN05 - 2	1.1	76.6	440.5	121.9	562.4	0.068	3.6	0.6	1.4	8.4
CN11 – 3	1.3	111.0	1 816.9	192.4	2 009.3	0.240	9.4	0.8	0.5	46.2
CN13 – 1	1.0	60.3	243.0	98.8	341.8	0.041	2.5	0.7	1.6	4.7
CN55 – 2	2.0	141.0	1 674.6	262.8	1 937.4	0.231	6.4	0.9	0.5	23.0
CN59 – 1	0.9	36.8	242.6	66.9	309.5	0.038	3.6	0.8	2.7	3.6
CN76 – 1	0.7	31.9	372.0	58.4	430.4	0.052	6.4	0.5	1.5	10.2
CN79 – 1	1.5	93.7	713.8	153.1	866.9	0.105	4.7	0.5	1.6	8.5
CN80 – 1	0.9	39.1	245.5	69.2	314.7	0.038	3.6	0.6	1.5	6.3

表4 研究区碳质高岭石黏土岩样品稀土元素分析结果

Tab.4 Analysis results of rare earth elements for carbonaceous kaolinite clay rock samples in the study area

T+nn -5 La Ce Pr Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Y CN17 - 2 130.0 275.0 27.7 98.8 17.3 4.1 21.4 4.2 28.0 5.3 14.5 2.2 14 CN19 - 3 238.0 443.0 51.6 198.0 29.2 4.5 27.9 4.5 27.6 5.2 14.5 2.2 14 CN53 - 2 110.0 242.0 26.4 109.0 16.1 3.9 14.4 2.3 12.8 2.5 6.6 1.0 6 CN02 - 3 102.0 190.0 14.7 39.3 9.3 2.5 14.2 2.8 18.5 3.5 9.9 1.5 10	$\omega_{ m B}/10^{-6}$												
CN17 - 2 130.0 275.0 27.7 98.8 17.3 4.1 21.4 4.2 28.0 5.3 14.5 2.2 14 CN19 - 3 238.0 443.0 51.6 198.0 29.2 4.5 27.9 4.5 27.6 5.2 14.5 2.2 14 CN53 - 2 110.0 242.0 26.4 109.0 16.1 3.9 14.4 2.3 12.8 2.5 6.6 1.0 6 CN02 - 3 102.0 190.0 14.7 39.3 9.3 2.5 14.2 2.8 18.5 3.5 9.9 1.5 10	Ъ												
CN19 - 3 238.0 443.0 51.6 198.0 29.2 4.5 27.9 4.5 27.6 5.2 14.5 2.2 14 CN53 - 2 110.0 242.0 26.4 109.0 16.1 3.9 14.4 2.3 12.8 2.5 6.6 1.0 6 CN02 - 3 102.0 190.0 14.7 39.3 9.3 2.5 14.2 2.8 18.5 3.5 9.9 1.5 10	. 1												
CN53 - 2 110.0 242.0 26.4 109.0 16.1 3.9 14.4 2.3 12.8 2.5 6.6 1.0 6 CN02 - 3 102.0 190.0 14.7 39.3 9.3 2.5 14.2 2.8 18.5 3.5 9.9 1.5 10	.4												
CN02 - 3 102.0 190.0 14.7 39.3 9.3 2.5 14.2 2.8 18.5 3.5 9.9 1.5 10	. 4												
	. 1												
$\omega_{\rm B}/10^{-6}$ $\omega({\rm TRE}_2 O_3)/$ LREE/	.)												
Lu Y Σ LREE Σ HREE Σ REE % HREE δ Eu δ Ce (La H	/N												
CN17 - 2 1.4 103.0 745.7 185.3 931.0 0.112 4.02 0.76 1.04 10.39)												
CN19 - 3 2.0 139.0 552.9 230.7 783.6 0.095 2.40 0.65 1.05 6.22	2												
CN53 - 2 2.1 141.0 964.3 239.4 1 203.7 0.145 4.03 0.47 0.92 11.14	1												
CN02 - 3 1.0 67.9 507.4 114.8 622.2 0.075 4.42 0.76 1.05 11.66	<u>-</u>												



rig. 4 Box diagram of total rare earth oxidation of different rocks (ores)

在 34 件达到了风化壳型矿床一般工业指标的样品中,有 11 件样品的 LREE/HREE 值为 1.1~2.5,低于华南富含重稀土的离子吸附型稀土矿的 LREE/HREE 异常值(3.5)^[10],表明这些样品相对富含重稀土。

4.2 稀土元素的配分模式

样品中 Σ REE 含量变化为(253~3 407)× 10⁻⁶,平均值为812×10⁻⁶。LREE/HREE 与(La/Yb)_N的比值表明,稀土配分呈右倾型,为轻稀土富 集型,样品总体具中等的Eu负异常和弱Ce正异常 (图5)。

高岭石黏土岩、含黄铁矿高岭石黏土岩和碳质 高岭石黏土岩中的稀土含量及配分形式存在一定 差异(图5),但相比而言,含黄铁矿高岭土黏土岩 稀土的总体含量较高,δEu、δCe变化更大。总体来 看,3种不同类型的岩(矿)石稀土配分模式与峨眉 山玄武岩较为相似。



Fig. 5 Standardized partition pattern of rare earth element chondrites of samples in the study area

5 讨论

5.1 物源分析

分布于四川、云南、贵州地区的峨眉山大火成 岩省形成于 2 260~50 Ma^[20],由大量的基性火山 岩系(峨眉山玄武岩)、基性侵入岩,以及少量的中 酸性岩浆岩组成^[13]。峨眉山玄武岩平行不整合覆 盖于中二叠统茅口组(P₂m)的灰岩之上,随着地壳 不断抬升,暴露的峨眉山玄武岩在湿热的环境下遭 受长期风化^[21-22],形成了丰富的风化产物。在频 繁的海侵和海退影响下^[23],这些风化产物经过不 断沉积和改造,形成富含铁铝质的宣威组(P₃x)与 龙潭组(P₃l)。在川南地区,宣威组(P₃x)与龙潭组 (P₃l)分别平行不整合覆盖于峨眉山玄武岩与中二 叠统茅口组(P₂m)灰岩之上,两者之间为相变 关系。

稀土元素可以较好地保留物源区的地球化学 信息,常被用于判别沉积岩的物质来源。研究区样 品的岩(矿)稀土配分曲线(图 5)与峨眉山玄武岩 的配分模式较为一致,均表现为右倾、轻稀土富集 的特征,且具有较高的 LREE/HREE 值和(La/ Yb)_N值,反映其主要物源为峨眉山玄武岩。此外, δEu 对于判别沉积岩的物源也具有较好的指示作 用^[24],一般在中酸性岩浆岩风化形成的沉积岩中, 具有明显的 Eu 负异常,而在玄武岩等基性火成岩 风化形成的沉积岩中,则无 Eu 异常或具有弱 Eu 负 异常,风化壳中 Eu 异常的形成主要由源岩的物质 组分所引起^[25]。研究区岩(矿)石样品的δEu 变化 较大,介于 0.47~0.91,平均值为 0.67,总体上表 现出弱一中等的 Eu 负异常,而且在 3 类岩(矿)石 之间差别不大,因此推测其物源除玄武岩之外,可 能还有部分峨眉山大火成岩省的中酸性岩的贡献。

在ΣREE – (La/Yb)_N 判别图解中(图 6),大 部分样品均落入大陆拉斑玄武岩和碱性玄武岩区, 少部分在花岗岩区,表明其物源主要来自于峨眉山 玄武岩,部分来自于酸性岩。这与峨眉山大火山省 的岩浆岩岩性组成一致^[26]。





综上所述,岩相古地理、地层接触关系、稀土 元素地球化学特征等均显示研究区龙潭组下部黏 土岩主要物质来源为晚二叠世峨眉山玄武岩,峨 眉山大火成岩省的中酸性岩也有一定的贡献。

5.2 稀土富集过程

对研究区的物源区分析表明,上二叠统龙潭组 下部高岭石黏土岩的物源主要来自峨眉山玄武岩, 部分来源于中酸性岩。在湿热的大气环境和受火 山气体污染的酸性雨水淋滤下,玄武岩加速风化, 形成丰富的峨眉山玄武岩风化产物^[21-22]。研究表 明:峨眉山玄武岩中 REE 含量平均约 232×10⁻⁶, 其风化壳中 REE 含量平均约 675×10⁻⁶,明显高于 未风化玄武岩,表明风化作用有利于稀土元素富 集^[28-29]。因此,物源区的玄武岩风化作用使稀土 元素发生了富集。

川南龙潭组的沉积环境为滨海 - 沼泽的海陆 过渡环境^[30],富含稀土元素的风化物质被搬运到 此环境下堆积,为稀土元素的进一步富集创造了有 利的环境条件。风化壳中稀土元素的富集不仅受 风化母岩自身稀土含量、赋存状态的影响,而且受 风化程度、氧化还原条件、pH 值等因素的制约^[31]。 在海陆交互的环境下,频繁的海水进退使得风化搬 运而来的物质进一步遭受风化,其中 K、Na、Mg 等 活泼金属元素大量溶出,Si、Al 等元素与酸根离子 结合形成以高岭石为主的黏土矿物^[32-33],可吸附 REE 等元素,使得稀土元素进一步富集。同时海陆 交互环境使得风化堆积物下部形成相对还原、弱碱 性的环境,有利于稀土元素的富集成矿。Ce 容易 受到氧化还原条件和环境中 pH 值变化的影响,因 此 Ce 异常对沉积环境和氧化还原条件具有较好的 指示^[34-35],通常 δCe >1 指示氧化环境,δCe <1 指 示还原环境。龙潭组下部黏土岩 δCe 的分布范围 在 0.52~2.86 之间,变化范围较大,有将近一半样 品的 δCe 值接近1或小于1,其沉积环境经历了氧 化一还原的频繁交替,有利于稀土元素的富集,表 现为古风化壳一沉积富集的特征。此外,研究区稀 土元素主要富集于含黄铁矿高岭石黏土岩之中,黄 铁矿的形成与后期低温热液作用有关,因此稀土元 素的富集可能也受到了后期热液作用的影响。

6 结论

(1)龙潭组下部高岭石黏土岩的岩(矿)石类 型包括高岭石黏土岩、含黄铁矿高岭石黏土岩及碳 质高岭石黏土岩,其中以含黄铁矿高岭石黏土岩及碳 重。稀土元素以 LREE 富集为主,含黄铁矿高岭石 黏土岩样品中ω(TRE₂O₃)最高,是稀土富集的主 要岩性组合。矿化系数介于0.61~8.19,矿化率达 85%,具有很好的找矿潜力。

(2)岩相古地理、地层接触关系、稀土元素地球 化学特征等均显示本区龙潭组下部黏土岩主要来 源于晚二叠世峨眉山玄武岩,中酸性火成岩也有部 分的贡献。

(3)稀土元素的富集过程主要包括两个过程, 一是峨眉山玄武岩强烈风化使得稀土元素发生初始富集;二是风化物质在海陆交互的氧化一还原环境下,稀土元素进一步迁移、吸附及沉淀,进而富集成矿。

参考文献(References):

- [1] Hower J C, Granite E J, Mayfield D B, et al. Notes on contributions to the science of rare earth element enrichment in coal and coal combustion byproducts[J]. Minerals, 2016, 6(2):32.
- [2] 赵芝,王登红,王成辉,等. 离子吸附型稀土找矿及研究新进展[J]. 地质学报,2019,93(6):1454-1465.
 Zhao Z, Wang D H, Wang C H, et al. Progress in prospecting and research of ion adsorption type REE deposits[J]. Acta Geologica Sinica,2019,93(6):1454-1465.
- [3] 文博杰,陈毓川,王高尚,等. 2035 年中国能源与矿产资源需求展望[J].中国工程科学,2019,21(1):68-73.
 Wen B J, Chen Y C, Wang G S, et al. China's demand for energy

and mineral resources by 2035[J]. Strategic Study of CAE, 2019, 21(1); 68 – 73.

[4] 季根源,张洪平,李秋玲,等. 中国稀土矿产资源现状及其可持续发展对策[J]. 中国矿业,2018,27(8):9-16.
 Ji G Y,Zhang H P,Li Q L, et al. Current status of rare earth re-

sources in China and strategies for its sustainable development[J]. China Mining Magazine,2018,27(8):9 – 16.

- [5] 代涛,高天明,文博杰.元素视角下的中国稀土供需格局及平衡 利用策略[J].中国科学院院刊,2022,37(11):1586-1594.
 Dai T,Gao T M,Wen B J. China's rare earth supply and demand pattern and balanced utilization strategy from perspective of elements [J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2022, 37(11):1586-1594.
- [6] 范宏瑞,牛贺才,李晓春,等.中国内生稀土矿床类型、成矿规 律与资源展望[J].科学通报,2020,65(33):3778-3793.
 Fan H R, Niu H C, Li X C, et al. The types, ore genesis and resource perspective of endogenic REE deposits in China[J]. Chinese Science Bulletin,2020,65(33):3778-3793.
- [7] 周美夫,李欣禧,王振朝,等.风化壳型稀土和钪矿床成矿过 程的研究进展和展望[J].科学通报,2020,65(33):3809 -3824.

Zhou M F, Li M Y H, Wang Z C, et al. The genesis of regolith – hosted rare earth element and scandium deposits: Current understanding and outlook to future prospecting [J]. Chinese Science Bulletin, 2020, 65 (33): 3809 – 3824.

- [8] 陆蕾,王登红,王成辉,等.云南离子吸附型稀土矿成矿规 律[J].地质学报,2020,94(1):179-191.
 Lu L, Wang D H, Wang C H, et al. The metallogenic regularity of ion - adsorption type REE deposit in Yunnan Province[J]. Acta Geologica Sinica,2020,94(1):179-191.
- [9] 毛景文,袁顺达,谢桂青,等.21世纪以来中国关键金属矿产 找矿勘查与研究新进展[J].矿床地质,2019,38(5):935-969.

Mao J W, Yuan S D, Xie G Q, et al. New advances on metallogenic studies and exploration on critical minerals of China in 21st century[J]. Mineral Deposits, 2019, 38(5):935 – 969.

[10] 王学求,周建,张必敏,等. 云南红河州超大规模离子吸附型
 稀土矿的发现及其意义[J]. 地球学报,2022,43(4):509 519.

Wang X Q, Zhou J, Zhang B M, et al. Finding and implication of an undiscovered giant deposit of ion – adsorption rare earth elements in Honghe, South Yunnan, China [J]. Acta Geoscientica Sinica, 2022, 43 (4):509 – 519.

[11] 刘殿蕊. 云南宣威地区峨眉山玄武岩风化壳中发现铌、稀土 矿[J]. 中国地质,2020,47(2):540-541.

Liu D X. Nb and REE deposits found in the weathering crusts of Emeishan basalt, Xuanwei area, Yunnan Province [J]. Geology in China, 2020, 47(2):540 – 541.

[12] 衮民汕,蔡国盛,曾道国,等.贵州西部二叠系峨眉山玄武岩顶部古风化壳钪-铌-稀土矿化富集层的发现与意义[J]. 矿物学报,2021,41(4-5):531-547. Gun M S, Cai G S, Zeng D G, et al. Discovery and significance of the Sc – Nb – REE – enriched zone in the paleocrust of weathering atop the Permian Emeishan basalt in the western Guizhou, China [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2021, 41(4 – 5):531 – 547.

- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] Zhao L X, Dai S F, Graham I T, et al. Cryptic sediment hosted critical element mineralization from eastern Yunnan Province, southwestern China: Mineralogy, geochemistry, relationship to Emeishan alkaline magmatism and possible origin[J]. Ore Geology Reviews, 2017, 80:116 – 140.
- [16] 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.
 Xue H F, Zeng D G, Xiang M K, et al. Characteristics of Fe Al rock

series on the top of Emeishan basalt in northwestern Guizhou Province and enrichment characteristics of its three rare elements [J]. Geological Survey of China,2021,8(5):25 - 34.

 [17] 郝雪峰,彭宇,唐屹,等.川南兴文地区上二叠统龙潭组下部 发现Li、Ga、Nb、REE等关键金属富集层[J].地质论评,2023, 69(1):415-417.

Hao X F, Peng Y, Tang Y, et al. Critical metal enrichment layers of Li, Ga, Nb, REE found in the lower part of Upper Permian Longtan Formation in Xingwen area, southern Sichuan [J]. Geological Review, 2023, 69(1):415-417.

[18] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会.GB/T 5009.12—2003 食品中铅的测定[S].北京:中国标准出版社, 2004.

Ministry of Health P. R. China, Standardization Administration of the People's Republic of China. GB/T 5009. 12—2003 Determination of lead in foods [S]. Beijing: Standards Press of China, 2004.

- [19] Boynton W V. Cosmochemistry of the rare earth elements: Meteorite studies [M]//Developments in Geochemistry. Volume 2: Rare Earth Element Geochemistry. Oxford: Elsevier, 1984:63 - 114.
- [20] Zhong H, Campbell I H, Zhu W G, et al. Timing and source constraints on the relationship between mafic and felsic intrusions in the Emeishan large igneous province [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2011, 75(5):1374 – 1395.
- [21] 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,2007,21(1):41-48. Yang R D,Bao S,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, 21(1):41-48.
- [22] 陈国勇,范玉梅,孟昌忠,等.贵州威宁一赫章二叠系乐平统

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.

[23] 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,2018.

Zhang H. Study on Metallogenic Mechanism of Paleo – weathering and Depositional Rare Earth Polymetallic Deposit in Emei Mountain, West Guizhou Province [R]. Guiyang: Postdoctoral Research Report of Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2018.

- [24] 刘英俊,曹励明,李兆麟,等. 元素地球化学[M]. 北京:科学 出版社,1984:1-553.
 Liu Y J, Cao L M, Li Z L, et al. Elemental Geochemistry[M].
 Beijing: Science Press, 1984:1-553.
- [25] Bau M, Möller P. Rare earth element fractionation in metamorphogenic hydrothermal calcite, magnesite and siderite[J]. Mineralogy and Petrology, 1992, 45(3):231-246.
- [26] Li H B, Zhang Z C, Ernst R, et al. Giant radiating mafic dyke swarm of the Emeishan Large Igneous Province: Identifying the mantle plume centre[J]. Terra Nova, 2015, 27(4):247-257.
- [27] Allègre C J, Minster J F. Quantitative models of trace element behavior in magmatic processes [J]. Earth and Planetary Science Letters, 1978, 38(1):1-25.
- [28] 贵州省地质矿产局.贵州省区域地质志[M].北京:地质出版 社,1987.

Guizhou Bureau of Geology and Mineral Resources. Regional Geology of Guizhou Province [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1987.

[29] 侯海峰,杜庆安,林建绥,等.贵州水城一纳雍地区峨眉山玄 武岩风化壳离子吸附型稀土矿床地质特征及资源潜力[J]. 地质与勘探,2019,55(S1):351-356.

Hou H F, Du Q A, Lin J S, et al. Geological characteristics and re-

source potential of ion adsorption rare earth deposits in weathering crust of Emeishan basalt in the Shuicheng – Nayong area, Guizhou[J]. Geology and Exploration, 2019, 55(S1):351-356.

- [30] 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(1):8-20,89.
 Deng S H. Genetic analysis of the early Late Permian sedimentary pyrite in southern Sichuan[J]. Acta Geologica Sinica of Sichuan, 1986(1):8-20,89.
- [31] 吴澄宇,卢海龙,徐磊明,等. 南岭热带 亚热带风化壳中稀 土元素赋存形式的初步研究[J]. 矿床地质, 1993, 12(4): 297-307.
 Wu C Y, Lu H L, Xu L M, et al. A preliminary study on modes of occurrence of rare earth elements in the tropical - subtropical weathering crust of Nanling region[J]. Mineral Deposits, 1993,

12(4):297 - 307.

- [32] 洪汉烈. 黏土矿物古气候意义研究的现状与展望[J]. 地质科技情报,2010,29(1):1-8.
 Hong H L. A review on paleoclimate interpretation of clay minerals[J]. Geological Science and Technology Information, 2010, 29(1):1-8.
- [33] 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,202,41(4):149-164.
- [34] Braun J J, Pagel M, Muller J P, et al. Cerium anomalies in lateritic profiles[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1990, 54(3):781 – 795.
- [35] 赵晨君,康志宏,侯阳红,等. 下扬子二叠系泥页岩稀土元素地球 化学特征及地质意义[J]. 地球科学,2020,45(11):4118-4127.
 Zhao C J,Kang Z H,Hou Y H, et al. Geochemical characteristics of rare earth elements and their geological significance of Permian shales in Lower Yangtze Area[J]. Earth Science, 2020,45(11): 4118-4127.

REE enrichment characteristics in the lower part of Upper Permian Longtan Formation in Xingwen area of Southern Sichuan Province

HE Yangpiao^{1,2}, LIANG Bin^{1,2}, HAO Xuefeng², TANG Yi², FU Xiaofang², PENG Yu²

School of Environment and Resources, Southwest University of Science and Technology, Sichuan Mianyang 621000, China;
 Sichuan Institute of Geological Survey, Sichuan Chengdu 610081, China)

Abstract: Upper Permian Longtan Formation clay rocks, which are related to the weathering of Permian Emei basalt, are widely distributed in the middle zone and outer zone of Emei Large Igneous Province of Southern Sichuan, and they have geological background and metallogenic conditions for the formation of rare earth and other critical metal mineral resources. A systematic geological survey has been carried out in the lower part of Upper

· 48 ·

In charge in the endpoint in contaction in contaction in chargening uniform, and refer content in only rocks was that lyzed. The results show that the types of clay rocks (ore) include kaolinite clay rocks, pyrite bearing kaolinite clay rocks and carbonaceous kaolinite clay rocks. The content of ω (TRE₂O₃) in clay rock samples ranges from 0.031% to 0.409% (with average of 0.098%), and the mineralization coefficient is 0.61 ~ 8.19, with the mineralization rate up to 85%, indicating good prospecting potential. The REE content and mineralization coefficient are the highest in pyrite bearing kaolinite clay rocks, which are the main lithologic assemblages for REE enrichment. The samples are LREE enrichment type, with moderate negative Eu anomalies and weak positive Ce anomalies. The stratigraphic contact and rare earth elements characteristics indicate that the source materials are mainly from Emei basalts, and a small amount of medium – acid rocks in Emei Large Igneous Province. The enrichment process of rare earth elements includes the initial enrichment formed by Emei basalt weathering, and further migration, adsorption and precipitation of rare earth elements under the oxidation – reduction environment of sea and land interaction, and then the enrichment and mineralization. The discovery of the enrichment of rare earth elements in the clay rocks of the lower part of Longtan Formation in Xingan area has guiding significance for the strategic prospecting.

Keywords: rare earth element; Longtan Formation; enrichment process; Southern Sichuan Province

(责任编辑:魏昊明)

· 49 ·