

广东禾尚田矿区新类型风化壳离子吸附型稀土矿的发现及意义

黄华谷¹, 胡启锋¹, 程亮开¹, 罗子声^{1,2}

(1. 广东省地质调查院, 广东广州 510080; 2. 广东省地质局, 广东广州 510080)

[摘要] 在广东禾尚田矿区, 通过地表和钻孔岩心样品的野外硫酸铵浸泡-草酸点滴试验、化学分析、稀土(REE)配分分析、稀土浸取率测定等工作, 首次发现了灰岩风化壳中存在离子吸附型富铈稀土工业矿床。稀土矿与坡残积钨锡矿、铷矿共伴生, 并伴生锂、镓和铈等元素, 具有中稀土富集和高浸取率的特点, 是离子吸附型稀土矿的新类型。它的发现将对离子吸附型稀土矿床勘查产生深远影响, 大大拓展找矿思路 and 对象; 并说明了在一个矿田或一个矿区内寻找新的矿种、新的矿床类型、新的含矿层位的重要性。通过成矿地质条件分析, 作者认为矿区西部找矿前景甚佳, 禾尚田矿区将成为一个集有色、稀有、稀土、贵金属矿产的多矿种、多矿床类型、多含矿层位的矿区。

[关键词] 灰岩 风化壳 离子吸附型稀土矿 禾尚田矿区 广东

[中图分类号] P618.7 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 0495-5331(2014)05-0893-09

Huang Hua-gu, Hu Qi-feng, Cheng Liang-kai, Luo Zi-sheng. Discovery of a new type of weathering crust ion adsorption type rare-earth deposit in the Heshangtian ore district of Guangdong Province and its significance[J]. *Geology and Exploration*, 2014, 50(5): 0893-0901.

1 前言

目前, 离子吸附型稀土矿床主要在我国南方产出, 大量研究表明其与花岗岩类有直接成因关系(李慧等, 2012; 池汝安等, 2012; 杨大欢等, 2011; 胡瑞忠等, 2010; 华仁民等, 2007; 华仁民等, 2007; 毛景文等, 2004; 杨学明等, 1999; 陈炳辉等, 1999; 陈志澄等, 1993; 陈春等, 1992; 包志伟, 1992; 张祖海, 1990; 贺伦燕等, 1989; 张培善等, 1985; 陈毓川等, 1983; 王中刚等, 1980)。华仁民等(2007)对华南地区花岗岩类的离子吸附型稀土矿成矿作用进行了大量研究和统计工作, 认为成矿母岩主要包括印支期准铝质花岗岩、燕山期(铝质)A型花岗岩和燕山中-晚期黑云母二长花岗岩等, 花岗岩风化后可形成离子吸附型稀土型工业矿床。因此, 以往寻找离子吸附型稀土矿床往往首先找花岗岩类岩体。此外, 以往在

一些次火山岩、凝灰岩和混合岩的风化壳中, 也发现有离子吸附型稀土矿。

2011年, 作者根据稀土与钨的密切关系、灰岩风化富集作用和稀土淋积富集作用, 提出在灰岩风化壳寻找离子吸附型稀土矿的设想。2013年, 通过野外硫酸铵浸泡-草酸点滴试验、地表样品和钻孔岩心化学分析、稀土配分分析、浸取率测定等工作, 首次证实在矿区灰岩风化壳中存在离子吸附型富铈稀土工业矿床。

2 区域地质与矿床地质

2.1 区域地质概况

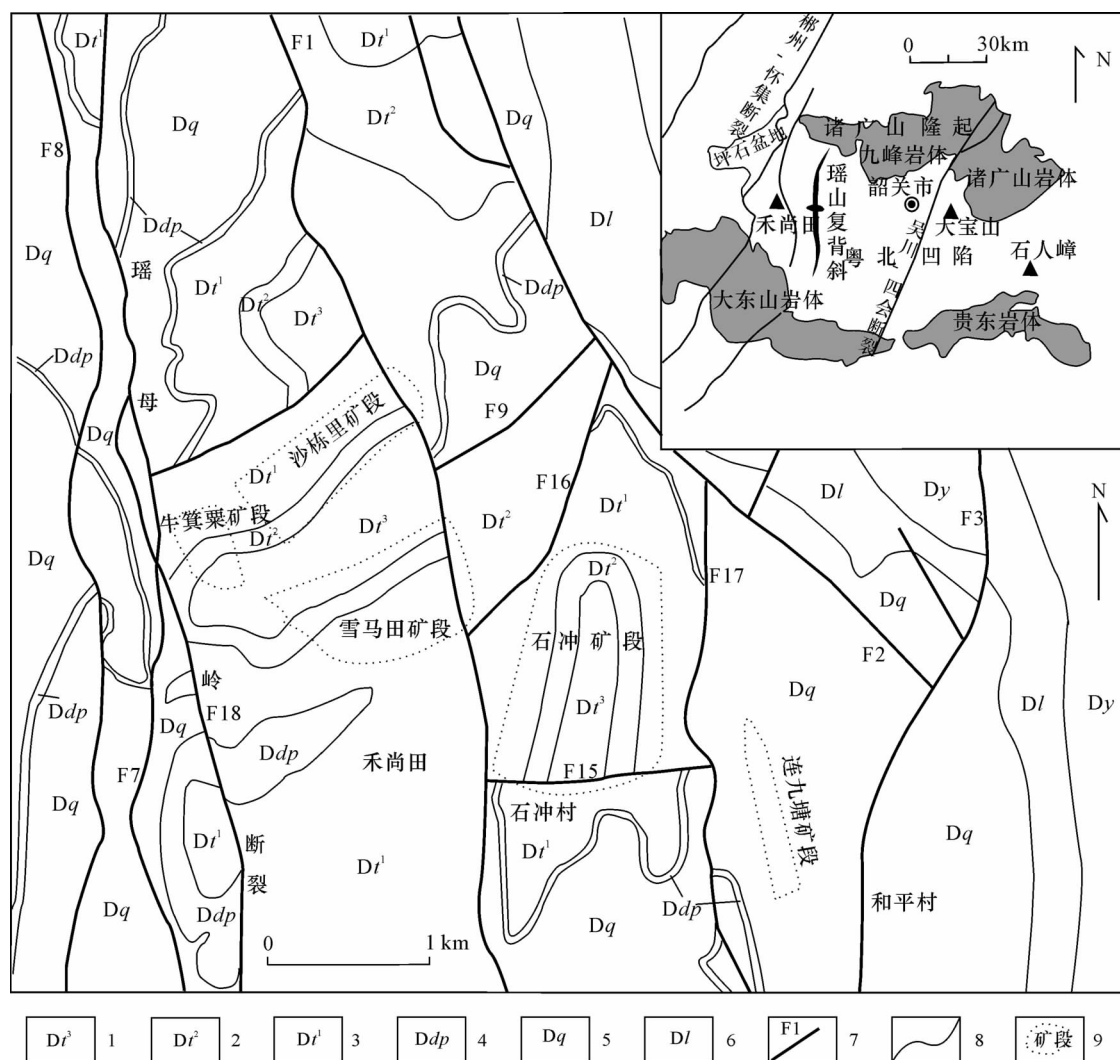
矿区在中生代以前属于以EW向构造为主体的古亚洲构造域, 中生代以来属于滨西太平洋构造域。构造单元总体上处于华南加里东褶皱系的粤北-湘南海西-印支拗陷带内, 北部邻近诸广山隆起。区域

[收稿日期] 2014-02-26; **[修订日期]** 2014-06-25; **[责任编辑]** 郝情情。

[基金项目] 省部合作项目“广东乐昌市禾尚田矿区钨多金属矿普查”和中国地质调查项目(编号 1212011220816, 1212011120354)联合资助。

[第一作者] 黄华谷(1981年-), 男, 2012年毕业于中国科学院研究生院广州地球化学研究所, 获博士学位, 工程师, 长期从事矿产勘查和矿床地质研究, 特别是三稀矿产资源勘查和研究。E-mail: huanghg0203@163.com。

[通讯作者] 罗子声(1939年-), 男, 1962年毕业于广东矿冶学院, 获学士学位, 教授级高工, 长期从事矿产勘查和矿床地质工作。E-mail: huanghg0203@163.com。

图1 禾尚田钨多金属矿区地质简图^①Fig.1 Geological sketch of the Heshangtian polymetallic mine in Guangdong Province^①

1 - 天子岭组三段;2 - 天子岭组二段;3 - 天子岭组一段;4 - 东坪组;5 - 棋梓桥组;6 - 老虎头组;7 - 断层;8 - 地质界限;9 - 矿段

1 - 3rd member of Tianziling Fm. ;2 - 2nd member of Tianziling Fm. ;3 - 1st member of Tianziling Fm. ;4 - Dongping Fm. ;

5 - Qiziqiao Fm. ;6 - Laohutou Fm. ;7 - fault;8 - geological boundary;9 - ore block

上矿区位于粤北拗陷的SN向瑶山复背斜次级隆起与中生代坪石断陷盆地次级拗陷之间的隆起边缘,隆起与拗陷之间发育了NE向郴州-怀集大断裂(图1)。

2.2 矿床地质

2.2.1 矿区地质

广东省禾尚田钨多金属矿是近年来广东省地质调查院在泥盆系天子岭组(Dt)灰岩中发现和评价的特大型钨矿,矿床类型为石英脉(带)型黑钨白钨矿矿床,在其风化壳中评价了一个中型坡残积钨(锡)矿,发现了产于灰岩风化壳中的离子吸附型稀土矿、铷矿,并伴生铍、锂、镓和铯等元素。

矿区出露的地层(图1)有泥盆系上统天子岭组(Dt)、东坪组(Ddp),中统棋梓桥组(Dq)、老虎头组(Dl),下统杨溪组(Dy)。天子岭组分为三段:第三段(Dt³)岩性主要是薄层状泥质粉砂质灰岩,厚大于400m,仅见零星分布的含钨石英细脉;第二段(Dt²)岩性主要是厚层状大理岩化灰岩夹生物碎屑灰岩,厚80~100m,是沙栋里矿段含钨石英脉的主要分布层位;第一段(Dt¹)岩性是厚层状灰岩与条带状灰岩相间产出,夹有白云质灰岩、碳质灰岩透镜体,厚400~500m,是雪马田矿段和石冲矿段含钨锡石英脉产出层位。东坪组(Ddp)由灰黑-深灰色薄层状泥灰岩、钙质泥岩和碳质灰岩等组成,是北区

金、铈赋矿层位;棋梓桥组(Dq)岩性主要有厚层状白云质灰岩、白云岩、灰岩等,在其底部附近见有层状辉铈矿产出。

断裂构造主要有一组北北西走向断裂,其中矿区西部瑶母岭断裂带的北西段为锡银矿化带,南东段为金铈矿化带。

跟其它钨锡矿床与花岗岩或热力变质关系密切(陈波等,2012;付建明等,2012)不同,禾尚田矿区及外围未发现有岩浆活动,矿区内在1500m深度以上未见任何花岗岩岩脉和热力变质现象。

2.2.2 矿体分布特征

钨矿化区主要在矿区东部。原生钨矿体是由1~3条厚度5~30cm的含钨石英脉及石英微细脉、浸染状矿化灰岩所组成,主要沿灰岩层间剥离裂隙带充填,矿体产状与地层产状基本一致。矿石矿物成分主要有石英、方解石、萤石、白云石、白云母、铁锂云母和绢云母。金属矿物有白钨矿(占总钨85.17%)、黑钨矿、锡石、黝锡矿、黄铁矿、毒砂等。坡残积钨矿和淋积型稀土矿是原生钨矿体及其围岩的风化产物,分布面积约1.38km²。坡残积钨(锡)矿是民采的主要对象。

矿体裸露地表,产状平缓,形态与地形起伏和基岩顶板起伏基本一致,呈面状分布,矿体形状与原生矿带分布形态一致,分布面积共1.38km²。其中石冲矿段面积最大,达0.63km²,单工程厚度一般介于2~20m之间,最大可达27m;雪马田矿段次之,为0.46km²,单工程厚度一般介于2~14.75m之间;沙栋里矿段面积最小,为0.29km²,单工程厚度一般介于2~10m之间,最大可达21.25m。

2.2.3 矿石结构构造

坡残积矿石呈土状或砂土状,结构松散,民采主要用水枪开采。白钨矿多呈它形粒状集合体,与石英、白云母、黑钨矿等共生,呈星点浸染状、少量呈小团块状分布。白钨矿粒度0.05~0.1mm为主,部分<0.05mm。黑钨矿粒度多为0.1~0.2mm。

2.2.4 矿物成分

据地表和岩心观察,坡残积矿石主要由粘土矿物(含量为30%~60%,矿石含泥率≥30%)、石英(粉砂和脉石英)和云母(白云母和铁锂云母)组成;金属矿物主要有褐铁矿和软锰矿,次有白钨矿、黑钨矿、钨华、锡石、黝锡矿和黄铁矿等。

2.2.5 矿石类型

按矿石有用组分划分为一种主要矿石类型,即

风化壳钨矿石,以钨为主,共伴生锡、稀土和铷。按Sn、REO、Rb含量高低进一步划分矿石类型,在雪马田矿段出现钨铷共生矿石,石冲矿段出现钨稀土共生矿石,雪马田矿段局部出现稀土伴生钨矿石或稀土铷共生伴生钨矿石。

离子稀土矿产于灰岩风化壳,并与其他矿产共(伴)生是本区稀土矿最为特出的特点,这与以往发现的花岗岩、次火山岩、凝灰岩和混合岩风化壳离子吸附型稀土矿有所不同。

3 采样与实验

本文样品全部采自广东省乐昌市的禾尚田钨锡多金属矿区。稀土样品采样长度为2m,所有样品先进行硫酸铵浸泡—草酸滴定,滴定了16个采场剖面 and 123个钻孔的1000多个样品,出现白色絮状沉淀的样品为含离子型稀土的点滴样,由2~3个点滴样组合成一个样送化学分析测试,共测试了263个样品。

稀土化学分析测试广东省物料实验检测中心完成,测试仪器为美国PE公司的ELANDRC-e ICP-MS。抽取30个样品到国家地质实验中心进行外检,外检合格。离子型稀土的测定方法采用中国国家标准(GB/T18882.1-2008),稀土总量的测定方法采用中国国家标准(GB/T17417-2010),测试结果为15个稀土元素的单元素含量。

4 结果与讨论

4.1 有用化学成分及其分布特征

根据化学分析结果,有用组分主要为WO₃(三氧化钨)、Sn(锡)、REO(离子型稀土氧化物总量)和Rb(铷)四种。伴生Li₂O(氧化锂)、BeO(氧化铍)、Cs(铯)和Ga(镓)有待进一步的研究。Au和Ag含量低—极低,没有回收价值。

WO₃:分布广泛,主要分布在石冲矿段,单工程品位一般介于0.1%~0.145%之间,平均为0.115%,最高的可达0.220%,WO₃含量变化小,属于均匀型。

REO:在平面上分布与WO₃分布范围大体一致,在钨矿体范围之外,暂时未发现有离子吸附型稀土分布。在垂直方向,钨与离子型稀土含量无固定变化规律,主要原因是钨矿体主要为残积成因,而离子型稀土矿是淋积成因。离子型稀土矿的平均品位为0.052%,其与钨矿体主要呈两种组合形式存在:(1) REO品位介于0.03%~0.06%之间,平均品位

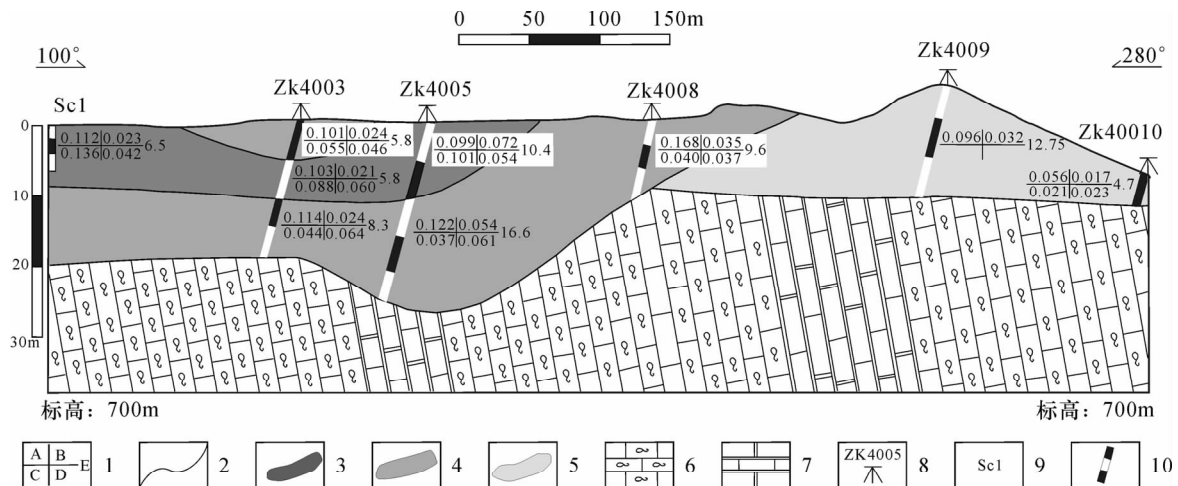


图2 钨锡稀土铷共生示意图

Fig. 2 Sketch showing paragenetic association of tungsten, tin, and rare earth rubidium

1 - 矿体品位和厚度, A 为钨品位, B 为锡品位, C 为 REO 品位, D 为 Rb_2O 品位, E 为矿体厚度; 2 - 矿体界线; 3 - 钨稀土共生矿体; 4 - 钨伴生钨锡稀土铷矿体; 5 - 钨矿体; 6 - 条带状灰岩; 7 - 大理岩化灰岩; 8 - 钻孔位置及编号; 9 - 剖面位置及编号; 10 - 采样位置
 1 - orebody grade and thickness, A is tungsten grade, B is tin grade, C is REO grade, D is Rb_2O grade, E is orebody thickness; 2 - orebody boundary; 3 - tungsten and rare earth symbiosis orebody; 4 - tungsten associated with tin rare rubidium orebody; 5 - tungsten orebody; 6 - banded limestone; 7 - marble limestone; 8 - drilling location and number; 9 - profile location and number; 10 - sampling location

为 0.041%, 是钨矿体的伴生组分(表 2)。(2) REO 含量大于 0.06%, 平均品位为 0.099%, 是钨矿体共生组分(图 2), 主要分布在石冲矿段和雪马田矿段(表 2)。如石冲矿段的 ZK4005 工程, 矿体垂直厚度为 10.4m, REO 含量为 0.054% ~ 0.132%, 平均值为 0.101%; ZK4163 工程, 矿体垂直厚度为 10.72m, REO 含量为 0.067% ~ 0.152%, 平均值为 0.112%; Sc1 剖面, 矿体垂直厚度为 6.5m(未见底), REO 含量为 0.076% ~ 0.213%, 平均值为 0.136%。雪马田矿段的 xmt6 剖面, 矿体垂直厚度为 8m, REO 含量为 0.06% ~ 0.148%, 平均值为 0.091%; xmt8 剖面, 矿体垂直厚度为 18.31m, REO 含量为 0.058% ~ 0.129%, 平均值为 0.092%。

Rb: 分布广泛, 钨矿分布范围内基本有分布, 钨矿分布范围外也有分布, 达大型规模。主要分布在雪马田矿段, Rb_2O 含量 $\geq 0.1\%$, 矿段平均值为 0.13%, 单工程最高可达 0.17%, 品位变化小, 属共生组分; 石冲和沙栋里矿段 Rb 作为伴生组分, Rb_2O 含量主要介于 0.05% ~ 0.08% 之间。

Sn: 分布广泛, Sn 含量一般介于 0.05% ~ 0.08% 之间, 与 WO_3 分布一致, 与钨矿共生。在雪马田矿段西部, 单工程 Sn 含量较高, 最高可达 0.1%, 与原生矿 W、Sn 分带中 Sn 主要分布在西部

一致。

4.2 有用组分的赋存状态

WO_3 : 主要赋存在白钨矿和黑钨矿中, 次为钨华。据 1964 年勘查 24 个样品物相分析结果平均值: 黑钨矿占 20.3%, 白钨矿占 47.1%, 两者之和为 67.4%; 钨华占 27.9%, 胶态钨占 4.7%。据 1964 年勘查 110 个人工重砂分析白钨矿与黑钨矿的比例介于 1:1 ~ 2:1 之间, 这与原生矿白钨矿与黑钨矿的比例 6:1 相差甚远, 究其原因, 可能是矿床浅部黑钨矿比例较高和部分微细粒白钨矿已风化为钨华所致。

REO: 呈离子状态被粘土吸附, 次为褐铁矿和软锰矿吸附, 根据 11 个样品稀土浸取率分析结果表明, 稀土浸取率极高, 变化较小, 浸取率高低与稀土品位高低没有相关性, 浸取率介于 92.9% ~ 97.5% 之间, 平均为 95% (见表 1)。

铷: 推测主要赋存于白云母, 部分赋存于铁锂云母中, 目前, 正在进行 Rb 赋存状态研究。

锡: 以锡石为主, 为民采产品之一。据 1964 年勘查 24 个样品物相分析平均值: 锡石占 53.1%, 黝锡矿占 36.9%, 胶态锡 10%。原生矿中的部分黝锡矿, 风化后呈胶态锡, 因此, 风化壳中存在选矿难以回收的胶态锡。

表 1 离子型稀土的浸取率

Table 1 Leaching rates of ion-adsorption rare earth ores

样号	原矿 REO ($\times 10^{-6}$)	浸出液 REO ($\times 10^{-6}$)	浸取率 (%)
7893	1516	1427	94.13
9836A	1345	1267	94.20
7589A	1292	1220	94.43
9846A	1266	1183	93.44
9836	1235	1204	97.49
9830A	996	936	93.98
7559	718	695	96.80
7593	590	548	92.88
5669A	488	475	97.34
5701A	347	343	98.85
7596	330	311	94.24
平均值			95

4.3 稀土配分的特点

根据 263 个风化壳原矿稀土配分分析结果,就矿段而言,石冲矿段最好,89 个样品的 REO 平均值为 486.8×10^{-6} ;其次为雪马田矿段,61 个样品的平均值为 347×10^{-6} ;再次为沙栋里矿段,113 个样品的平均值为 304.2×10^{-6} 。LREE/HREE 比值为 1.1 ~ 11.6,平均值为 3.7。整体上,稀土总量品位越高,中稀土和重稀土所占百分含量增大,说明稀土富集程度越高,更利于中重稀土的富集(见表 2)。

根据 263 个原矿和 11 个浸出液稀土配分分析结果表明(表 1 和表 2),以轻稀土为主,目前价格较高的元素,Pr₂O₃ 占 4% ~ 6%,Nd₂O₃ 占 15% ~ 28%;Eu₂O₃ 占 0.8% ~ 1.2%,平均 1%,属富铈轻稀土矿;Dy₂O₃ 配分值最高可达 56×10^{-6} ,占 2% ~ 4%。重稀土所占百分比变化较大,主要介于 10% ~ 35% 之间,最高可超过 50%,主要受 Y₂O₃ 变化的影响,配分值最高可达 432×10^{-6} ,所占百分比主要介于 10% ~ 33% 之间,稀土富集程度越高,Y₂O₃ 所占比例越高,其它所有重稀土元素所占百分比极为稳定,所占介于 2.5% ~ 4% 之间。

自然界中大量稀土元素呈类质同像赋存于其他矿物中,尤其是分散在含 Ca 的矿物中(杨子江等,2002),如萤石、白云石、方解石、氟碳钙铈矿、磷灰石、褐帘石和白钨矿等。由于 Ca 的离子半径与中稀土元素的离子半径相当,通常含钙矿物对中稀土元素具有较强的容纳能力(Dostal,2009;Schönenberger,2008;Brugger,2000;刘英俊,1984)。F 与稀土元素

表 2 风化壳稀土含量平均值($\times 10^{-6}$)及特征

Table 2 Average content of rare earth and features of weathering crust ($\times 10^{-6}$)

项目	沙栋里	雪马田	石冲	<300	300 ~ 600	>600
La ₂ O ₃	54.1	71.2	93.0	37.3	72.8	213.2
Ce ₂ O ₃	101.4	98.8	118.3	83.0	120.9	154.2
Pr ₆ O ₁₁	13.5	18.7	24.4	8.9	18.5	58.5
Nd ₂ O ₃	49.0	65.8	89.7	31.5	68.1	213.0
Sm ₂ O ₃	9.4	12.3	17.3	5.9	13.0	41.2
Eu ₂ O ₃	2.8	2.7	4.9	1.8	3.8	10.2
Gd ₂ O ₃	9.6	11.7	17.7	6.2	13.4	40.2
Tb ₂ O ₃	1.4	1.7	2.7	0.9	2.0	6.2
Dy ₂ O ₃	7.6	8.2	14.0	4.8	10.7	30.6
HO ₂ O ₃	1.5	1.6	2.8	1.0	2.1	6.0
Er ₂ O ₃	4.4	4.6	7.7	2.8	6.1	16.4
Tm ₂ O ₃	0.6	0.6	1.1	0.4	0.9	2.2
Yb ₂ O ₃	3.9	4.1	6.7	2.5	5.4	13.7
Lu ₂ O ₃	0.6	0.6	1.0	0.4	0.8	2.0
Y ₂ O ₃	44.4	44.5	85.7	27.7	63.6	185.1
LREE(%)	73.2	74.4	69.4	75.2	70.5	63.7
MREE(%)	10.0	10.0	10.9	9.3	10.8	13.2
HREE(%)	16.8	15.6	19.7	15.5	18.7	23.2
LREE/HREE	3.6	4.2	3.4	4.1	3.4	2.7
Eu/Eu*	1.02	1.05	0.99	1.03	1.00	1.02
Ce/Ce*	0.84	0.61	0.57	1.02	0.75	0.31
Pr/Pr*	1.11	1.31	1.31	1.01	1.17	1.57
REO	304.2	347.0	486.8	215.0	412.1	992.6
样品数(个)	113	61	89	126	108	29

注:分析测试原值为各稀土元素值,LREE 为轻稀土元素含量和重稀土元素含量的比值;Ce/Ce* 为 $3Ce_N/(2La_N + Nd_N)$,Pr/Pr* 为 $2Pr_N/(Ce_N + Nd_N)$,Eu/Eu* 为 $2Eu_N/(Sm_N + Gd_N)$,N 为对澳大利亚后太古代页岩标准化(韩吟文等,2003;McLennan,1989;Wright *et al.*,1987)。REO < 300×10^{-6} 为非矿样品,REO 300 ~ 600×10^{-6} 为钨的伴生稀土矿,REO > 600×10^{-6} 为钨的共生稀土矿。

容易形成络合物迁移,但不同稀土元素与 F 形成络合物的稳定性有所差异,从 LREE - MREE - HREE (包括 Y) 稳定程度逐渐增加,在萤石形成过程中,伴随 F 含量的减少,流体中轻稀土相对减少,而中重稀土相对增加,因此,早期形成的萤石轻稀土相对较高,而晚期形成的萤石中重稀土相对较高(Bau,1995;Lottermoser,1992;McLennan,1979)。华南钨矿床的钨矿物一般富含稀土,白钨矿中稀土相对富集,特别是大吉山白钨矿的中稀土富集最为明显,这与该矿床萤石的中稀土富集模式完全一致(张玉学等,1990)。具有此种稀土元素配分的热液矿物,其物质来源还与其含矿围岩有密切关系(刘家军等,

2010)。本矿床产于灰岩中,原生钨矿石中含有较多的方解石、白云石和萤石(CaF_2 为 3% ~ 16.83%, 平均 5%)、白钨矿(0.3% ~ 1%)。因此,风化壳稀土矿的中稀土元素相对富集。

三个矿段稀土含量平均值的澳大利亚页岩配分曲线基本一致,不同品位的稀土含量平均值的澳大利亚页岩配分曲线也基本一致,属于平坦型(图 3)。Eu/Eu* 介于 0.99 ~ 1.05,主要呈弱正铕异常,三个矿段基本一致,也受品位变化的影响。Bau 和 Nothdurft(Nothdurft *et al.*, 2004; Bau *et al.*, 1996) 等认为当 $\text{Pr}/\text{Pr}^* > 1.0$, $\text{Ce}/\text{Ce}^* < 1.0$ 时,显示正常的 Ce 负异常。 δCe 介于 0.31 ~ 1.02 之间,主要呈弱到中等负异常,三个矿段基本一致,铈负异常与稀土品位有着明显的相关性,稀土品位越高,铈异常就越明显(图 3)。

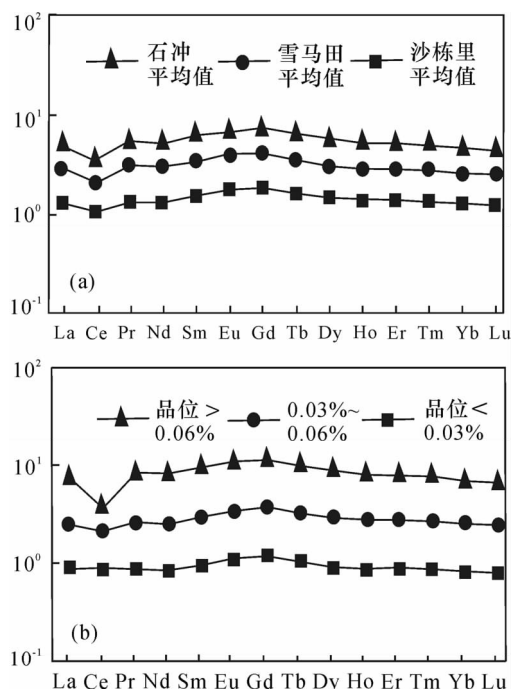


图 3 风化壳离子稀土原矿稀土平均值澳大利亚后太古代页岩标准化配分图

Fig. 3 The post-Archean Australia shale-normalized REE distribution pattern of weathering crust rare earth ore averages rare elements

综上所述,根据稀土地球化学特征,三个矿段的稀土来源应为同源,其富集程度决定 Ce 负异常。目前市场价格较高的几种元素含量相对较高,轻重稀土元素的比值随稀土品位的升高而变小,说明矿石中稀土品位越高,中重稀土所占百分比就越高,属中稀土含量较高的高铕轻稀土。

4.4 稀土具有高浸取率的特点

禾尚田稀土矿的高浸取率是其一大特点(表 1)。传统的花岗岩、次火山岩、凝灰岩和混合岩风化壳离子吸附型稀土矿的浸取率一般介于 60% ~ 80% 之间;据统计,赣南数十个花岗岩类风化壳离子吸附型矿床矿体平均品位一般为稀土总量(TREO) 0.07% ~ 0.16%,稀土浸取量(SREO) 0.05% ~ 0.12%,平均浸取率约 70%(邓茂春, 2013)。其原因是花岗岩、次火山岩、凝灰岩和混合岩中常含有独居石、磷钇矿、褐钇铈矿、褐帘石、榍石、斜长石等岩浆期形成的含稀土矿物,除长石、褐帘石外,其他含稀土矿物在风化壳中不风化或难以风化,矿物中的稀土元素不能风化解离成离子型稀土,因而浸取率不高;而禾尚田矿区 200 多件岩矿薄片鉴定结果表明,矿区不存在上述岩浆期形成的含稀土矿物,主要的稀土载体矿物是萤石、方解石和白云石,在风化壳中均可风化解离出稀土离子,被粘土矿物所吸附,因而浸取率高。

4.5 稀土物质来源初探

贡特拉契等(1960)实验发现,在 25℃,向含一定量 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Ca^{2+} 离子的钨硅杂多酸溶液逐渐滴入 NaOH 溶液, pH 为 5.9 时沉淀铁钨矿, pH 为 6.7 时沉淀锰钨矿, pH 为 7.3 时沉淀钙钨矿(刘英俊等, 1984)。华南地区大面积地层地球化学研究结果表明,已确立的含钨矿层位有 4 个(刘英俊等, 1982),其中在广东和湖南发现在中上统有含钨层位,并有沉积-再造型钨矿的形成。根据矿物学和地球化学特征:禾尚田含钨石英脉中的石英、方解石、白云石、萤石、白钨矿等矿物,其物质来源可能来自泥盆系灰岩。

4.6 矿床发现意义

禾尚田离子吸附型稀土矿的发现,是广东省地质调查院多年来坚持贯彻“寻找本地区新的矿种、新的矿床类型、新的含矿层位”找矿思路,在矿产勘查中实现的找矿成果之一。本次在灰岩风化壳中发现了离子吸附型稀土矿,说明了在一个矿田或一个矿区中寻找新的矿种、新的矿床类型、新的含矿层位的重要性。作者认为,矿化面积较大、萤石化和碳酸盐化较强的、含硫化物较少的矽卡岩型白钨矿床的风化壳中可能存在此类型特点的离子吸附型稀土矿。

禾尚田矿区具有评价其它矿产(锡、银、金、锑等)的前景。

广东省地质调查院在禾尚田矿区的东部发现和

评价了一个产于泥盆系灰岩中石英脉(带)型特大型钨矿及与其共生的中型锡矿,在其风化壳中评价了一个中型坡残积钨(锡)矿,发现了产于灰岩风化壳的离子吸附型稀土矿和铷矿,并伴生铍、锂、和镓等元素,找矿工作取得了突破性进展。禾尚田矿区的西部尚未开展普查评价工作,但已发现有锡、银、金、铅锌等工业矿化。其中牛箕栗矿段民采极盛、民窿密布,民采对象是锡石石英脉,据初步调查有矿体十余个,属石英脉带型矿体,长300~600m,厚1~2m,含Sn 0.2%~3.64%,含 WO_3 0.08%~1.90%,含Ag $71 \sim 174 \times 10^{-6}$,含Cu 0.3%~0.8%。瑶母岭断裂带由2~3条断裂破碎带组成,呈北北西走向,其北西段是锡银矿化带,长1.2km,Sn、Ag、Cu高强度土壤异常叠合在一起,已发现有矿(化)体;南东段是金、锑矿化带,是瑶母岭断裂带穿越东坪组(Au、Sb矿化层位)的部位。土壤异常Sb内带 $200 \sim 440 \times 10^{-6}$ 、Au内带 $20 \times 10^{-9} \sim 122 \times 10^{-9}$,并与Hg、Ag、As异常重叠在一起,长600m,是寻找破碎带型金锑矿和红土型金矿的有利地段,地表已发现含Au 1.5~1.9g/t的破碎带。作者认为,禾尚田矿区的西部找矿前景甚佳,预测锡、银、金、锑矿床远景规模均在中型以上。此外,在矿区东南部的连九塘矿段已发现有铅锌(银)工业矿体,产于北西西走向破碎带中。因此,禾尚田有希望成为一个集有色、稀有、稀土、贵金属矿产的多矿种、多矿床类型、多含矿层位的矿区。

稀土元素在地壳中广泛分布,在地壳中的平均丰度值约为0.0153%(杨子江等,2002),比Cu、Pb、Zn等元素的丰度还要高。稀土元素可以在不同的地质作用中富集,如岩浆期,包括碱性和酸性岩浆作用;热液期,包括中高温和低温热液作用,以及沉积作用、变质作用、表生风化作用等均有稀土富集;此外,海底喷气喷流沉积作用中稀土元素也可高度富集,例如内蒙古白云鄂博铁铈稀土矿床(李厚民等,2012)和近年来日本在太平洋、印度洋深海中发现的“稀土海泥”。可以说,稀土在地壳中无所不在,可在岩石中形成稀土矿化或工业矿床,其中有单一的稀土矿床,但更多的是与其他矿产共生的稀土矿。因此,寻找新类型稀土矿及研究稀土的赋存状态具有理论上和经济上的重要意义。

5 结论

(1) 在灰岩风化壳中发现的离子吸附型富铈中型轻稀土矿,与传统的产于花岗岩、火山岩、混合岩

风化壳离子吸附型稀土矿有所不同,它具有与其他矿产(钨、锡、铷、铍等)共伴生、中稀土富集和高浸取率的特点,是离子吸附型稀土矿新的类型。作者认为,矿化面积较大、萤石化和碳酸盐化较强的、含硫化物较少的矽卡岩型白钨矿床的风化壳中可能存在于此类特点离子吸附型稀土矿。

(2) 三个矿段稀土含量平均值的澳大利亚页岩配分曲线基本一致,不同品位的稀土含量平均值的澳大利亚页岩配分曲线也基本一致,都属于平坦型。根据稀土地球化学特征,矿区三个矿段的稀土来源应为同源;稀土富集程度决定Ce负异常和轻重稀土元素的比值等特征。

(3) 根据矿物学和地球化学特征:禾尚田含钨石英脉中的石英、方解石、白云石、萤石、白钨矿等矿物,其物质来源可能来自泥盆系灰岩。

(4) 以往发现的离子吸附型稀土矿床主要与花岗岩类有直接成因关系,以至寻找离子吸附型稀土矿床,往往首先找花岗岩类岩体。禾尚田稀土矿的发现,我们在以后对离子型吸附型稀土矿床,应该拓展思路,树立在一个矿田或矿区寻找新矿种、新矿床类型和新含矿层位的观念。

(5) 本文对禾尚田矿区坡残积矿进行了较为全面的调查和对稀土的来源进行探讨,取得了一定的认识。但作为一个新类型矿床,禾尚田还有很多值得深入和探讨的地方,有很多研究工作值得开展。

致谢:广东省地质调查院总工程师肖光铭教授级高工和罗大略教授级高工提出了中肯的建议,审稿专家提出了宝贵的修改意见。在此一并表示衷心感谢。

[注释]

① 广东省地质调查院. 2014. 广东省乐昌市禾尚田矿区钨多金属矿普查[R].

[References]

- Bao Zhi-wei. 1992. A geochemical study of the granitoid weathering crust in Southeast China[J]. *Geochemistry*, 21(2): 166-174 (in Chinese with English abstract)
- Bau M, Dulski P. 1996. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa[J]. *Precambrian Research*, 79(1-2): 37-55
- Bau M, Dulski P. 1995. Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviors in fluorine-rich hydrothermal fluids[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 119(2-3): 213-223
- Brugger J, Lahaye Y, Costa S, Lambert D, Bateman R. 2000. Inhomogeneous distribution of REE in scheelite and dynamics of Archaean hydrothermal systems (Mt. Charlotte and Drysdale gold deposits, Western Australia)[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 139(3): 251-264

- Chen Bing-hui, Wu Fu-hai, Huang Li-gong, Wang Z M, Xu W L, Chen J D. 1999. A study of REE Biogeochemistry of the weathering crust of Acid Rocks and Impoverishment of REE orebodies in south China [J]. Geological Review, 45: 805 – 808 (in Chinese with English abstract)
- Chen Bo, Zhou Xian-xu. 2012. Ore-controlling factors and a metallogenetic model for the Xianglushan Tungsten-Ore field in northern Jiangxi Province [J]. Geology and Exploration, 48(3): 562 – 569 (in Chinese with English abstract)
- Chen Chun, Song Lin-kang, Liu Li-wen. 1992. Research on the rare earth element existence in Guposhan main granite magma mass [J]. Mineralogy and Petrology, 12(1): 38 – 45 (in Chinese with English abstract)
- Chen Zhi-cheng, Zhuang Wen-ming. 1993. A study new knowledge of granite weathering crust rare earth elements migration enrichment regularity in south China [J]. Advance in Earth Sciences, (1): 47 – 48 (in Chinese)
- Chen Yu-chuan. 1983. Yanshanian granite rare earth, rare, nonferrous metal metallogenetic series of ore deposits in the south China [J]. Mineralogy and Petrology, 2(2): 15 – 24 (in Chinese)
- Chi Nu-an, Tian Jun, Luo Xian-ping, Xu Zhi-gao, He Zheng-yan. 2012. The basic research on the weathered crust elution-deposited rare earth ores [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 3(4): 1 – 13 (in Chinese with English abstract)
- Deng Mao-chun, Wang Deng-hong, Zeng Zai-lin, Zhang Yong-zhong, Zhao Zhi, Zou Xin-yong, Chen Bin-feng. 2013. Evaluation on Delineation Methods for Ion-adsorption Type Rare Earth Ore Body [J]. Rock and Mineral Analysis, 32(5): 803 – 809 (in Chinese with English abstract)
- Dostal J, Kontak D J, Chatterjee A. 2009. Trace element geochemistry of scheelite and rutile from metatubidite-hosted quartz vein gold deposits, Meguma Terrane, Nova Scotia, Canada: Genetic implications [J]. Mineralogy and Petrology, 97(1–2): 95 – 109.
- Fu Jian-ming, Cheng Shen-bo, Lu You-yue, Wu Shi-song, Ma Li-yan, Chen Xi-qing. 2012. Geochronology of the Greisen-Quartz-Vein Type Tungsten-Tin Deposit and Its Host Granite in Xitian, Hunan Province [J]. Geology and Exploration, 48(2): 313 – 320 (in Chinese with English abstract)
- Han Yin-wen, Ma Zhen-dong, Zhang Hong-fei, Zhang Ben-ren, Li Fang-lin, Gao Shan, Bao Zheng-yu. 2003. Geochemistry [M]. Beijing: Geological Publishing House: 1 – 287 (in Chinese)
- Hua Ren-ming, Zhang Wen-lan, Gu Chen-yan, Chen Pei-rong. 2007. Comparison between REE granite and W-Sn granite in the Nanling region, South China, and their mineralizations [J]. Acta Petrologica Sinica, 23(10): 2321 – 2328 (in Chinese with English abstract)
- Huo Lun-yuan, Wang Shi-nan. 1989. Ion adsorption type rare earths ore Southern China [J]. Chinese Rare Earths, 10(1): 39 – 39 (in Chinese)
- Li Hou-ming, Chen Yu-chuan, Li Li-xing, Wang Deng-hong. 2012. China's iron ore metallogenetic regularities [M]. Beijing: Geological Publishing House: 56 – 88 (in Chinese)
- Li Hui, Su Zhi-gao, Yu Jun-xia, Zhang Yue-fei, Chi Ni-an. 2012. Study on ore properties of the weathered crust elution-deposited rare earth ore and rare earth contents in various grain-size [J]. Chinese Rare Earths, 33(2): 14 – 18 (in Chinese with English abstract)
- Liu Jia-jun, Mao Guang-jian, Wu Sheng-hua, Wang Jian-ping, Ma Xing-hua, Li Li-xing, Liu Guang-zhi, Liao Yan-fu, Zhen Wei-jun. 2010. Metallogenetic characteristics and formation mechanism of Zhaishang gold deposits in south Gansu Province [J]. Mineral Deposits, 29(1): 85 – 100 (in Chinese with English abstract)
- Liu Ying-jun, Cao Li-ming, Liu Zhao-lin. 1984. Element geochemistry [M]. Beijing: Science Press: 260 – 282 (in Chinese)
- Liu Ying-jun, Li Zhao-lin, Ma Dong-sheng. 1982. Geochemical study of including tungsten construction in South China [J]. Science in China (Series B), 10: 939 – 950 (in Chinese)
- Lottermoser B. 1992. Rare earth elements and hydrothermal ore formation processes [J]. Ore Geology Reviews, 7(1): 25 – 41
- Mao Jing-wen, Xie Gui-qing, Li Xiao-feng, Zhang Chang-qing, Mei Yuan-xiong. 2004. Mesozoic large scale mineralization and multiple lithospheric extension in South China [J]. Earth Science Frontiers, 11(1): 45 – 55 (in Chinese with English abstract)
- McLennan S M, Taylor S. 1979. Rare earth element mobility associated with uranium mineralisation [J]. Nature, 282: 247 – 250
- McLennan S M. 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks; influence of provenance and sedimentary processes [J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 21(1): 169 – 200
- Nothdurft L D, Webb G E, Kamber B S. 2004. Rare earth element geochemistry of Late Devonian reefal carbonates, Canning Basin, Western Australia: confirmation of a seawater REE proxy in ancient limestones [J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 68(2): 263 – 283
- Schönerberger J, Köhler J, Markl G. 2008. REE systematics of fluorides, calcite and siderite in peralkaline plutonic rocks from the Gardar Province, South Greenland [J]. Chemical Geology, 247(1): 16 – 35
- Wang Zhong-gang, Zhao Zhen-hua, Zhao Hui-lan. 1980. REE distribution patterns of granites in south China [J]. Geochimica, (1): 1 – 12 (in Chinese with English abstract)
- Wright J, Schrader H, Holser W T. 1987. Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite [J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 51(3): 631 – 644
- Yang Da-huan, Xiao Guang-ming. 2011. Regional metallogenetic regularities of the ion adsorption type of rare-earth deposits in Guangdong Province [J]. Geology and Resources, 20(6): 463 – 468 (in Chinese with English abstract)
- Yang Xue-ming, Zhang Pei-shan. 1999. Geochemical study of REE from granite weathering crusts in Dajishan of Jiangxi Province [J]. Chinese Rare Earths, 20(1): 1 – 5 (in Chinese with English abstract)
- Yang Zi-jiang, Zhang Zu-lin, Huang Ding-tang, Cao Xin-hai, Wang Ding-sheng, Cheng Qun-xi, Shu Shen-ping, Zhang Yun-jiao. 2002. Specifications of rare earth mineral geological exploration (DZ/T0204 – 2002) [S]. Ministry of Land and Resources of the People's Republic of China: 40 – 42 (in Chinese)
- Zhang Pei-shan, Tao Ke-jie. 1985. Mineralogical characteristics of rare earth minerals in China [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society

- ety,3(3):1-6 (in Chinese with English abstract)
- Zhang Yu-xue, Liu Yi-mao, Gao Si-deng, He Qi-guang. 1990. REE geochemical characteristics of tungsten minerals as a discriminant indicator of the genetic types of ore deposits [J]. *Geochimical*,1:11-20 (in Chinese with English abstract)
- Zhang Zu-hai. 1990. A study on weathering crust on adsorption type REE deposits, south China [J]. *Geological Prospecting Review*,5(1):57-71 (in Chinese with English abstract)
- [附中文参考文献]
- 包志伟. 1992. 华南花岗岩风化壳稀土元素地球化学研究[J]. *地球化学*,21(2):166-174
- 陈炳辉,毋福海,黄丽攻. 1999. 华南酸性岩类风化壳稀土元素的生物地球化学及矿体贫化问题探讨[J]. *地质论评*,45:805-808
- 陈波,周贤旭. 2012. 赣北香炉山钨矿田矿床控制因素及成矿模式[J]. *地质与勘探*,48(3):562-569
- 陈春,宋林康,刘力文. 1992. 姑婆山花岗岩主岩体的稀土元素赋存状态研究[J]. *矿物岩石*,12(1):38-45
- 陈志澄,庄文明. 1993. 华南花岗岩风化壳中稀土元素迁移富集规律研究的新认识[J]. *地球科学进展*,1(1):47-48
- 陈毓川. 1983. 华南与燕山期花岗岩有关的稀土,稀有,有色金属矿床成矿系列[J]. *矿床地质*,2(2):15-24
- 池汝安,田君,罗仙平,徐志高,何正艳. 2012. 风化壳淋积型稀土矿的基础研究[J]. *有色金属科学与工程*,3(4):1-13
- 邓茂春,王登红,曾载淋,张永忠,赵芝,邹新勇,陈斌锋. 2013. 风化壳离子吸附型稀土矿圈矿方法评价[J]. *岩矿测试*,32(5):803-809
- 付建明,程顺波,卢友月,伍式崇,马丽艳,陈希清. 2012. 湖南锡田云英岩-石英脉型钨锡矿的形成时代及其赋矿花岗岩锆石 SHRIMP U-Pb 定年[J]. *地质与勘探*,48(2):313-320
- 韩吟文,马振东,张宏飞,张本仁,李方林,高山,鲍征宇. 2003. *地球化学*[M]. 北京:地质出版社:1-287
- 华仁民,张文兰,顾晟彦,陈培荣. 2007. 华南与风化壳型稀土矿床有关的花岗岩类特征及其演化[J]. *矿物学报*,27(1):17-19
- 华仁民,张文兰,顾晟彦,陈培荣. 2007. 南岭稀土花岗岩、钨锡花岗岩及其成矿作用的对比[J]. *岩石学报*,23(10):2321-2328
- 贺伦燕,王似男. 1989. 我国南方离子吸附型稀土矿[J]. *稀土*,10(1):39-39
- 李厚民,陈毓川,李立兴,王登红. 2012. *中国铁矿成矿规律*[M]. 北京:地质出版社:56-88
- 李慧,徐志高,余军霞,张越非,池汝安. 2012. 风化壳淋积型稀土矿矿石性质及稀土在各粒级上的分布[J]. *稀土*,33(2):14-18
- 刘家军,毛光剑,吴胜华,王建平,马星华,李立兴,刘光智,廖延福,郑卫军. 2010. 甘肃寨上金矿床成矿特征与形成机理[J]. *矿床地质*,29(1):85-100
- 刘英俊,曹励明,李兆麟,李兆麟. 1984. *元素地球化学*[M]. 北京:科学出版社:260-282
- 刘英俊,李兆麟,马东升. 1982. 华南含钨建造的地球化学研究[J]. *中国科学 B 辑*,10:939-950
- 毛景文,谢桂青,李晓峰,张长青,梅燕雄. 2004. 华南地区中生代大规模成矿作用与岩石圈多阶段伸展[J]. *地学前缘*,11(1):45-55
- 王中刚,赵振华,赵惠兰. 1980. 华南花岗岩的稀土元素分布模式[J]. *地球化学*,1(1):1-12
- 杨大欢,肖光铭. 2011. 广东省离子吸附型稀土矿区域成矿规律研究[J]. *地质与资源*,20(6):463-468
- 杨学明,张培善. 1999. 江西大吉山花岗岩风化壳稀土矿床稀土元素地球化学[J]. *稀土*,20(1):1-5
- 杨子江,张祖林,黄定堂,曹新海,王定生,程群喜,舒顺平,张云蛟. 2002. 稀土矿产地质勘查规范(DZ/T0204-2002)[S]. 中华人民共和国国土资源部:40-42
- 张培善,陶克捷. 1985. 中国稀土矿主要矿物学特征[J]. *中国稀土学报*,3(3):1-6
- 张玉学,刘义茂,高思登,何其光. 1990. 钨矿物的稀土地球化学特征——矿床成因类型的判别标志[J]. *地球化学*,1:11-20
- 张祖海. 1990. 华南风化壳离子吸附型稀土矿床[J]. *地质找矿论丛*,5(1):57-71

Discovery of A New Type of Weathering Crust Ion Adsorption Type Rare-earth Deposit in the Heshangtian Ore District of Guangdong Province and its Significance

HUANG Hua-gu¹, HU Qi-feng¹, CHENG Liang-kai¹, LUO Zi-sheng^{1,2}

(1. Guangdong Geologic Survey Institute, Guangzhou, Guangdong 510080;

2. Guangdong Geologic Bureau, Guangzhou, Guangdong 510080)

Abstract: This work carried out on-site tests on ammonium sulfate immersion-oxalic acid drop, chemical analysis, rare earth (REE) distribution analysis and rare earth leaching rate measurement on the surface samples and drill cores from the Heshangtian ore district of Guangdong Province. Consequently, the ion adsorption type europium-rich rare-earth industry deposit was first time discovered in limestone weathering crust. The rare earth ores are associated with residual slope tungsten, tin and rubidium ores, intergrown with lithium, gallium, cesium and other elements. They are characterized by middle REE enrichment and a high leaching rate, attributed to a new type of ion adsorption type rare-earth deposit. This discovery will have a major impact on the exploration of ion adsorption type REE deposits, and lead to great expansion of the ore-search ideas and objects. It also highlights the importance of finding new ores, deposits and ore-bearing horizons in a mine or a mining area. The analysis of metallogenic geological conditions indicates that there is a good prospecting potential in the west of the Heshangtian mine, which will become a mining area with multiple deposit types, ore-bearing horizons and various kinds of ores with nonferrous metals, rare metal, REE and precious minerals.

Key words: limestone, weathering crust, ion adsorption type rare-earth deposit, Heshangtian ore district, Guangdong Province