

白云鄂博主矿霓石型铌-稀土-铁矿石中铌的 赋存分布特征

罗晓锋¹, 杨占峰^{1, 2, 3}, 曹 钊¹, 王振江², 王其伟², 王艳艳⁴

(1. 内蒙古科技大学矿业与煤炭学院, 内蒙古自治区矿业工程重点实验室, 内蒙古自治区煤炭安全开采与利用工程技术研究中心, 内蒙古煤炭绿色开采与绿色利用协同创新中心, 内蒙古 包头 014010; 2. 包头稀土研究院白云鄂博稀土资源研究与综合利用国家重点实验室, 内蒙古 包头 014030; 3. 中国稀土学会, 北京 100081; 4. 内蒙古科技大学工程训练中心, 内蒙古 包头 014010)

摘要: 铌是一种稀有金属和战略资源,在现代工业中发挥着重要作用。白云鄂博 Nb-REE-F 矿床中铌资源储量巨大,但铌矿物细、散、稀,利用常规手段难以达到研究目的。本文在岩相学和能谱(EDS)分析的基础上,利用矿物自动定量分析系统(AMICS)和电子探针(EPMA)对白云鄂博主矿深部霓石型铌-稀土-铁矿石中铌的赋存分布特征进行了研究。结果表明,该类型矿石 Nb₂O₅ 含量平均为 0.15%,铌主要赋存于铌铁矿、烧绿石、易解石、包头矿和铌铁金红石中,这 5 种铌矿物在霓石型矿石中的矿物含量总和为 40%。铌矿物粒度细, < 90 μm 的占 88.16% 以上,呈半自形-他形或他形晶粒。EPMA 分析表明,铌铁矿、烧绿石、易解石、包头矿和铌铁金红石中 Nb₂O₅ 平均含量分别为 73.46%、63.42%、28.43%、16.03% 和 15.81%。铌主要以独立铌矿物形式产出,少数以类质同象和(或)包裹体形式进入其他矿物。铌矿物分布分散,分布于霓石、独居石和磷灰石或霓石、重晶石和氟碳铈矿颗粒间,常与霓石、萤石、独居石、氟碳铈矿、重晶石、磷灰石等矿物共生。铌矿物化学成分复杂,类质同象替换现象普遍,计算出的这 5 种铌矿物的化学分子式复杂。铌矿物中 Nb 与一些元素存在明显的相关性,易解石中 Ca²⁺、Th⁴⁺ 存在选择性替换,进一步说明铌矿物在形成过程中发生了复杂的类质同象替换。Nb₂O₅ 在烧绿石中占有率最高,在包头矿中最低,前者是后者的近 32 倍,这 5 种铌矿物占有率总和为 90.51%。烧绿石、铌铁矿、铌铁金红石和易解石是提取铌的主要工业矿物。该研究为后续铌的分选提供了依据,以便白云鄂博铌资源得到充分利用。

关键词: 铌矿物; 赋存分布特征; 电子探针; 白云鄂博

中图分类号: P618.79; TD983

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2025)04-0965-16

Occurrence and distribution characteristics of niobium in aegirine-rich ores of main orebody in the Bayan Obo deposit

LUO Xiao-feng¹, YANG Zhan-feng^{1, 2, 3}, CAO Zhao¹, WANG Zhen-jiang², WANG Qi-wei²
and WANG Yan-yan⁴

(1. School of Mining and Coal, Inner Mongolia University of Science and Technology; Inner Mongolia Key Laboratory of Mining Engineering; Inner Mongolia Research Center for Coal Safety Mining and Utilization Engineering and Technology; Inner Mongolia Cooperative Innovation Center for Coal Green Mining and Green Utilization, Baotou 014010, China; 2. State Key Laboratory of Bayan Obo Rare Earth Resource Researches and Comprehensive Utilization, Baotou Research Institute of Rare Earths, Baotou 014030, China;

收稿日期: 2024-07-26; 接受日期: 2025-03-26; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 国家重点研发计划(2020YFC1909101); 内蒙古自然科学基金(2022MS04007); 白云鄂博稀土资源研究与综合利用国家重点实验室项目(2021Z2272); 内蒙古直属高校基本科研业务费(2023QNJS094); 2025 年内蒙古自治区矿业工程重点实验室项目

作者简介: 罗晓锋(1978-), 男, 博士研究生, 矿物学专业, E-mail: 294383413@qq.com; 通讯作者: 杨占峰(1963-), 男, 博士, 教授级高工, 从事矿产资源综合利用, E-mail: yang_zhanfeng@163.com。

网络首发时间: 2025-04-03; 网络首发地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1966.P.20250403.1008.002.html>

3. Chinese Society of Rare Earths, Beijing 100081, China; 4. Engineering and Training Center, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: Niobium is a rare metal and strategic resource that plays an important role in modern industry. The Bayan Obo Nb-REE-Fe deposit is a super-large niobium deposit with 2.2 Mt Nb_2O_5 resources at an average grade of 0.13%. Therefore, it is very important to find out the occurrence and distribution characteristics of niobium. The niobium mineral in the Bayan Obo deposit has the features of fine, scattered and thin, which is difficult to find by polarizing microscope, so it is impossible to achieve the research purpose. On the basis of petrography and EDS analysis, the occurrence and distribution characteristics of niobium in deep aegirine-rich Nb-REE-Fe ores in the Bayan Obo main mine were studied by means of AMICS and EPMA. The results show that the average content of Nb_2O_5 in the ores is 0.15%. Niobium mainly occurs in columbite, pyrochlore, aeschynite, baotite and ilmenorutile, the total mineral content of 5 niobium minerals in aegirine-rich ores is 0.40%. The particle size of niobium mineral is fine, < 90 μm accounts for more than 88.16%, and it is a subhedral or anhedral grain. The results of EPMA show that the average content of Nb_2O_5 in columbite, pyrochlore, aeschynite, brookite and ilmenorutile is 73.46%, 63.42%, 28.43%, 16.03% and 15.81%, respectively. Niobium is mainly occurred in the form of independent niobium minerals, and a few occurred with other minerals in the form of isomorphism and inclusion. Niobium minerals are scattered and mainly distributed among aegirine, monazite and apatite or aegirine, barite and bastnäsite particles, often associated with aegirine, fluorite, monazite, bastnäsite, barite, apatite and other minerals. The chemical composition of niobium minerals is considerably complex, and the phenomenon of isomorphic substitution is common. The chemical formula of 5 kinds of niobium minerals is calculated and quite complex. There are obvious correlations between Nb and some elements in niobium minerals, and there are selective substitution of Ca^{2+} and Th^{4+} ions in aeschynite, this further indicates that complex isomorphic substitution of niobium minerals occurs during the formation process. Nb_2O_5 has the highest occupancy rate in pyrochlore and the lowest in baotite, the former is nearly 32 times of the latter. The total occupancy rate of 5 niobium minerals was 90.51%. Pyrochlore, columbite, ilmenorutile and aeschynite are the main industrial minerals for extracting niobium. This study provides a basis for the mineral processing of niobium in order to make full use of the niobium resources in Bayan Obo.

Key words: niobium mineral; occurrence distribution characteristics; EPMA; Bayan Obo

Fund support: National Key Research and Development Program of China (2020YFC1909101); Natural Science Foundation of Inner Mongolia(2022MS04007); State Key Laboratory of Bayan Obo Rare Earth Resource Researches and Comprehensive Utilization Program(2021Z2272); Inner Mongolia Universities Directly under the Basic Research Expenses(2023QNJS094); 2025 Key Laboratory project of Mining Engineering of Inner Mongolia Autonomous Region

铌(Nb)因具有熔点高、耐腐蚀、超导性等优良性能而广泛应用于钢铁、宇航、超导材料和尖端电子等领域,是新兴产业和国防军工工业不可或缺的关键金属,也是一种重要的战略金属(翟明国等, 2019)。随着高新技术的快速发展,对铌资源的需求也日益剧增,因此铌矿的勘查、开发及利用迫在眉睫。铌在地壳中的丰度约 0.002%,全球铌资源的 90%以上集中在巴西和加拿大(USGS, 2019)。目前已发现含铌矿物 130 多种,但能作为铌工业矿物的不多,有铌铁矿、烧绿石、易解石、铌铁金红石和褐钇铌矿等

(BGS, 2011)。

我国铌资源储量丰富,主要分布在内蒙古白云鄂博、湖北庙垭和江西宜春(何海洋等, 2018)。白云鄂博 Nb-REE-Fe 矿床中铌资源储量居世界前列、中国第一,蕴含着中国现今铌资源储量的 70%,约 2.2 Mt (Nb_2O_5 平均品位 0.13%) (Mackay and Simandl, 2014; Fan *et al.*, 2016),但铌品位低,铌矿物分布散、颗粒细、种类多,迄今尚难充分利用(杨占峰, 2020)。前人对白云鄂博的铌资源做了研究(张培善等, 1986;中国科学院地球化学研究所,

1988; 张培善等, 2001; Yang *et al.*, 2001; Liu *et al.*, 2020; Zhu *et al.*, 2024), 但对铌的赋存分布特征(Ren *et al.*, 2023)尤其是利用高精度分析测试手段进行详细化学成分研究的较少。

近年来, 学者们对铌资源日益重视, 相应的赋存状态研究也陆续开展。王芳等(2021)对中国南秦岭地区岩浆岩型某铌-稀土矿中铌的赋存状态进行了研究, 查明矿石中 Nb_2O_5 平均含量为 0.086%, 铌主要赋存于铌铁矿和含铌金红石中; 铌矿物多包裹于钾长石、方解石及黑云母等脉石矿物中, 分布分散。朱丹等(2021)对湖北竹溪一铌矿中铌的赋存状态进行了研究, 发现该矿床铌矿物主要为易解石、铌铁矿和钛铁锰矿。孙林泉等(2021)利用多种分析手段, 对白云鄂博含铌矿物原料中铌的赋存状态进行了研究, 铌矿物原料中 Nb_2O_5 平均含量为 20.85%, 其中易解石、铌铁金红石、烧绿石和铌锰矿的 $\text{Nb}_2\text{O}_5 > 10\%$, 其余铌矿物 Nb_2O_5 含量较低。罗晓锋等(2022)利用矿物自动分析系统 AMICS 并结合多种测试手段, 对白云鄂博东矿萤石型铌-稀土-铁矿石中铌的赋存状态和分布规律进行了研究, 发现铌主要赋存于褐钇铌矿、铌铁金红石、烧绿石、易解石、铌铁矿和铌锰矿中, 矿石中褐钇铌矿的含量最高(0.14%), 其 Nb_2O_5 分布率也最高(19.46%), 铌锰矿中 Nb 元素含量最高(77.60%), 这 6 种铌矿物 Nb_2O_5 分布率总和为 57.20%。

电子探针分析(electron probe microanalysis, EPMA)是一种显微结构与成分分布特征相结合的微区分析技术, 具备分辨率高、基底效应小、定量准确、原位无损等优点, 在微区微粒矿物鉴定、分析及矿产资源综合利用中备受青睐, 弥补了传统手段定量困难的缺点, 在细、杂、散、少为特征的关键金属矿产研究中发挥着重要作用(张迪等, 2019)。邵兴坤等(2011)利用 EPMA 对新疆拜城碱性花岗岩中烧绿石进行了研究, 发现其为不规则粒状, 与氟碳铈镧矿、萤石、磁铁矿等伴生, 测得烧绿石中 Nb、Ta、U、La、Ce 分布情况, 并对其化学成分进行了定量分析, 发现烧绿石中 Na、Ca 主要被 U、REE、Th 等替代, SiO_2 和 U_3O_8 含量呈正相关关系。刘建栋等(2023)利用 EPMA 对东昆仑大格勒角闪石岩中铌和稀土元素的赋存状态进行了研究, 认为铌主要赋存于铌易解石和含铌钛铁矿中, Nb_2O_5 含量分别为 42.98% ~ 51.96% 和 2.01%, 铌易解石粒径 15~90 μm , 包含于角闪石或角闪石与金云母间, 局部与角闪石交生, 与

褐帘石和磷灰石连生, 并结合全岩化学分析, 认为铌矿物主要由后期热液交代作用形成。Shimazaki 等(2008)和杨波等(2022)利用 EPMA 对白云鄂博细、少的铌的赋存特征进行了研究, 认为铌呈稀疏分布, 其赋存与钛、钇及钍有关, 主要分布于铌、铁、钍氧化物和萤石、钛铌酸盐及硅酸盐中, 同时铌与铌铁矿、铌钙矿、铌锰矿、富钇易解石等铌矿物关系密切, 可考虑铌、钽资源综合利用。

本文在岩相学和能谱分析的基础上, 应用 AMICS 系统和 EPMA 技术对白云鄂博主矿深部霓石型铌-稀土-铁矿石(简称 AF 型)中铌矿物的种类、粒度特征、岩相学特点、嵌布关系及配分特征进行了详细研究, 重点对铌矿物的化学成分进行讨论。这可以为后续铌的分选提供借鉴, 以便白云鄂博矿床铌资源得到更好的利用。

1 地质背景

白云鄂博矿床位于华北克拉通北缘, 兴蒙造山带以南, 处于内蒙古海西地槽过渡带中(章雨旭等, 2012)。矿区出露最老地层是上太古界二道洼群, 由一套深变质绿色片岩、片麻岩、混合岩等组成, 主要分布于宽沟背斜轴部的东段。元古界白云鄂博群不整合于其上, 主要由石英岩、板岩及碳酸盐岩等组成, 分为 9 个岩组 20 个岩段(中国科学院地球化学研究所, 1988)。矿区出露下部 4 个岩组, 从下至上依次为都拉哈拉组、尖山组、哈拉霍疙特组和比鲁特组, 总厚约 3 000 m, 矿体主要赋存于哈拉霍疙特组 H8 白云岩中。矿区褶皱强烈, 断层发育, 近东西向的乌兰宝力格深断裂和白云鄂博-白银角拉克大断裂对该区构造格局、岩浆活动和成矿作用起主导作用(图 1)(柯昌辉等, 2021)。矿区岩浆活动频繁, 主要为海西期花岗岩侵入, 广泛分布于矿区东南部。岩浆岩类型较齐全, 分布较广, 主要有花岗岩、辉长岩、中基性、碱性和酸性岩脉。该区岩层在吕梁运动时期遭受区域变质作用, 变质程度不深, 类似于千枚岩相(王凯怡等, 2012; Smith *et al.*, 2015; 杨晓勇等, 2015; 谢玉玲等, 2019)。古生代的岩浆活动和岩浆期后 F、Na 热液交代活动及 P、 CO_2 、S、Cl 等交代作用均造成矿体和围岩发生不同程度的蚀变(李厚民等, 2024)。

白云鄂博矿区东西长约 16 km, 南北宽约 3 km。自东向西有东部接触带、东矿、主矿、西矿和北矿等矿体, 主、东、西矿是主要开采对象。主矿呈透镜体

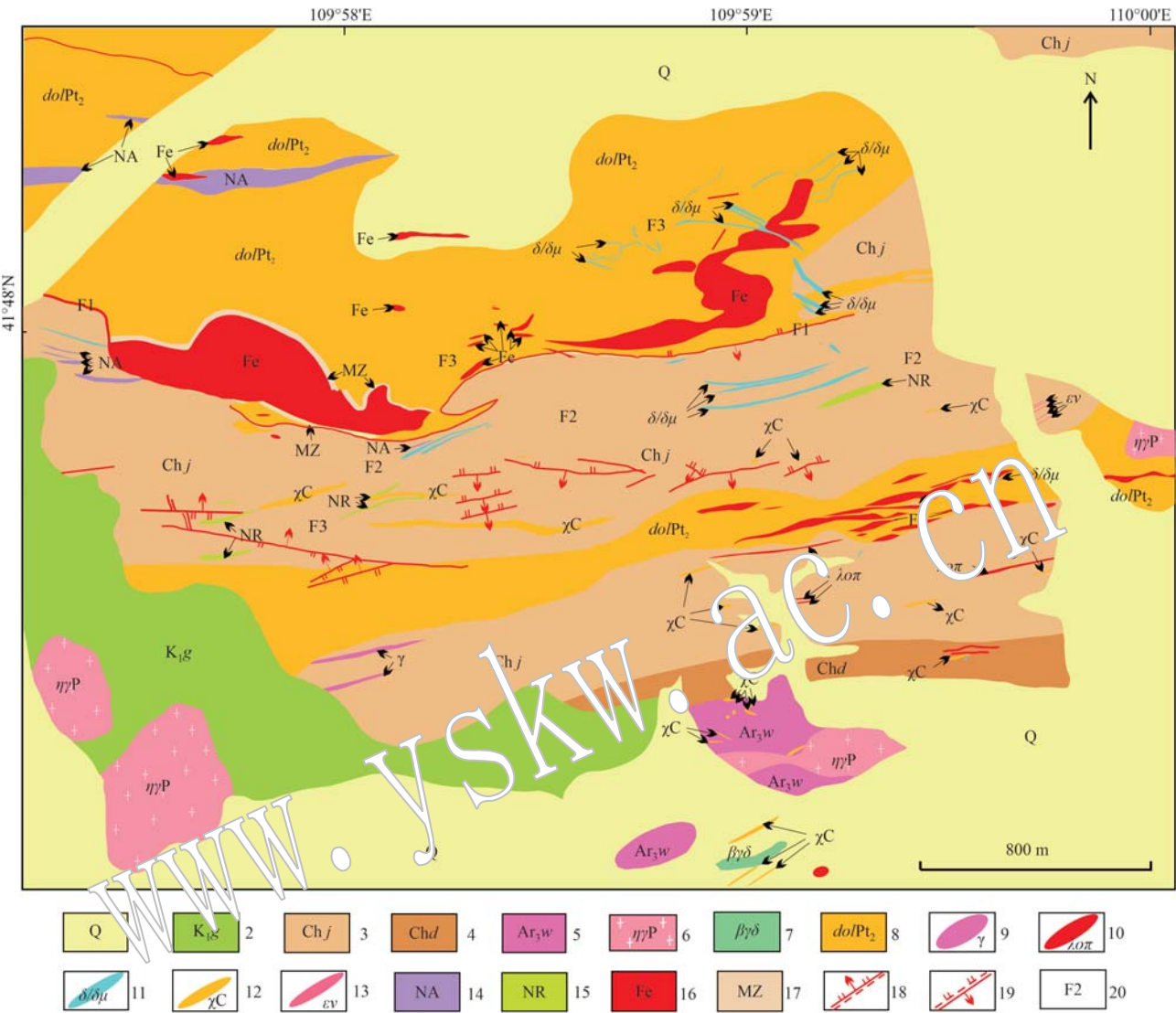


图 1 白云鄂博主东矿区地质及构造分布图 (修改自柯昌辉等, 2021)

Fig. 1 Geological and structural map of main and east orebodies in the Bayan Obo deposit (modified from Ke Changhui *et al.*, 2021)

1—第四系; 2—白垩系固阳组; 3—长城系尖山组; 4—长城系都拉哈组; 5—新太古界乌拉山群; 6—二叠纪二长花岗岩; 7—黑云母花岗岩闪长岩; 8—中元古代白云石碳酸岩; 9—花岗岩脉; 10—石英斑岩脉; 11—闪长玢岩脉; 12—碳酸岩脉; 13—碱性岩脉; 14—钠闪石岩脉; 15—钠辉石、钠闪石碱性岩脉; 16—铁矿化体; 17—低品位铁矿化带; 18—实测或推断正断层; 19—实测或推断逆断层; 20—断层序号

1—quaternary sediments; 2—guyang Formation of Cretaceous System; 3—jianshan Formation of Changcheng System; 4—dulahala Formation of Changcheng System; 5—neoarchean Wulashan Group; 6—permian monzonite granite; 7—biotite granodiorite; 8—mesoproterozoic dolomite carbonate; 9—granitic vein; 10—quartz porphyry vein; 11—diorite porphyry vein; 12—carbonatite vein; 13—alkaline vein; 14—riebeckite vein; 15—aegirine/Sodium pyroxene and riebeckite alkaline vein; 16—iron ore body; 17—low grade iron mineralization zone; 18—measured or inferred normal fault; 19—measured or inferred reverse fault; 20—fault sequence number

状,两端尖灭于白云岩中,上盘为黑云母岩,下盘为白云岩。东矿矿体形态简单,平面上呈扫帚状,西窄东宽,东西长约 1 300 m,南北宽约 180 m,倾向南,倾角 50°~60°,下盘为白云岩,上盘为 H9 富钾板岩。西矿由 16 个小矿体组成,矿体呈层状、透镜状,与围岩界线不清,铁矿体与白云岩互层产出,其产状、规模和形态变化与白云岩一致(白鸽等, 1996),萤石

化和霓石化作用比主、东矿体弱(Liu *et al.*, 2018)。白云鄂博矿石类型复杂多样,常依主要元素(Nb、REE、Fe)分布情况、矿物组合及矿石结构等特点将其分为霓石型钽-稀土-铁矿石、块状钽-稀土-铁矿石和萤石型钽-稀土-铁矿石等 9 种类型(中国科学院地化所, 1988)。AF 型矿石在主、东矿分布普遍,其内钽矿物种类多,Nb₂O₅ 含量高,是主要的钽工业

矿石。经过近 70 年的开采,白云鄂博主矿已进入深部开采阶段,深、边部找矿已提上日程(李以科等, 2022)。

2 样品采集与实验方法

2.1 样品采集

白云鄂博矿深部矿石研究相对较少,结合目前生产利用及以后发展方向,实验样品采自主矿底部(1 346 m 水平)。采样遵循矿化带内间隔 25 m,其他 50 m,共布设取样点 35 个,每点取样 ≥ 5 kg,样品最小控制在 3 cm $\times$ 6 cm $\times$ 9 cm。所取样品基本涵盖了主矿 5 种矿石类型,详细挑选出有代表性的 AF 型矿石 19 块。

2.2 实验方法

探针片在廊坊拓展地质公司制作,化学分析、岩相学、AMICS、EDS 和 EPMA 均在包头稀土研究院进行。19 块样品每块取约 500 g 一起破碎、筛分、混匀,直至 10~150 μ m 后采用四分法缩分出分析样和镶嵌样各 50 g,分析样进行 Nb 元素化学分析。镶嵌样制备如下:将缩分样烘干,用环氧树脂冷镶制成直径为 30 mm 的样靶,表面研磨抛光后喷金,进行 AMICS 分析。

2.2.1 AMICS 分析

利用矿物自动定量分析系统(automated mineral identification and characterization system, AMICS)进行铌矿物初步寻找。AMICS 的基本原理是利用能充分反映矿物相成分差别特征的背散射电子(BSE)图像和 X 射线能谱(EDS)分析技术,自动采集不同物相的能谱数据,并利用 X 射线准确鉴定矿物,建立样品矿物标准库,结合现代图像分析技术进行计算机自动拟合计算和数据处理,能快速测定矿物种类、矿物形态及粒度等特征(温利刚等, 2018)。

2.2.2 EDS 分析

能谱分析采用德国 ZEISS 公司生产的 Sigma 500 型场发射扫描电镜(FE-SEM)和 BRUKER 公司生产的 XFlash 6-60 型 X 射线能谱仪。实验条件:加速电压 20 kV,分辨率 0.8 nm,探针电流 40~100 nA,工作距离 8.5 mm,高真空模式,配备 AMICS 软件(包括 AMICSTool、Investigator、Mineral STDManager 和 AMICSProcess)即构成 AMICS 系统。

2.2.3 EPMA 分析

EPMA 分析利用日本电子生产的 JXA-iHP200F

型电子探针分析仪,测试方法依据 GB/T15074-2008 (2008)。对于铌矿物,最多分析 25 种元素,烧绿石和易解石分析稀土元素。工作条件:加速电压 15 kV,探针电流 20 nA,束斑聚焦,电子束斑 5.0 μ m,元素峰值积分时间 10 s,背景积分时间 10 s。使用 LIF、TAP、PETJ 和 PETH 4 个分光晶体区分不同元素的特征光谱。天然标样有 F(萤石)、Cl(硅铍铝钠石)、Ca(方解石)、Mg(橄榄石)、Al(硬玉)、Fe(磁铁矿)、Mn(氧化锰)、Sr(铈铌酸盐)、Ba(重晶石)、Ti(金红石)、Si(石英);人工合成标样有 Zr(氧化锆)、Nb 和 Ta(铌钽金属单质)、Th(ThO_2)、稀土元素($\text{REP}_5\text{O}_{14}$)。

3 分析结果

3.1 铌矿物岩相学特征

样品呈浅绿色-绿色,粒状结构,浸染-浸染状条带构造,主要由霓石、萤石、重晶石、磷灰石、石英、氟碳铈矿和独居石等组成,铌矿物肉眼不可见,样品发生了不同程度的蚀变。浸染状构造是在萤石颗粒间分布有霓石和其他矿物(图 2a1)。若霓石与萤石分布不均匀,有时以萤石为主条带,有时以霓石为主条带,相间分布,便形成浸染状条带构造(图 2a2)。偏光镜下可见霓石和白云石呈半自形-他形交错生长,晶粒大小不一,易解石在白云石颗粒间和(或)白云石与霓石颗粒间发育(图 2b)。也有易解石以大颗粒形式包裹在霓石内部(图 2c),偶见霓石细脉穿切易解石。部分半自形-他形铌铁矿以细粒状分布在霓石颗粒间(图 2d)。有些放射状、纤维状易解石包含着自形白云石,又被周围的白云石集合体所交代(图 2e)。也有易解石呈独立自形棱状粗晶穿插进霓石和白云石颗粒中(图 2f)。也见易解石沿萤石-霓石脉结晶(图 2g)。

3.2 铌矿物类型和粒度特征

利用 AMICS 分析得到各矿物含量。矿石中铌矿物有铌铁金红石(0.18%)、易解石(0.09%)、烧绿石(0.08%)、铌铁矿(0.04%)和包头矿(0.01%),含量最高的为铌铁金红石,最低为包头矿,5 种铌矿物含量合计 0.40%。稀土矿物主要有独居石(11.19%)、氟碳铈矿(9.25%)、褐帘石(0.12%)、黄河矿(0.11%)等,独居石含量最高,稀土矿物合计 20.73%。铁矿物主要有磁铁矿(0.03%)、黄铁矿(0.01%)和菱铁矿(0.01%)。脉石矿物有霓石

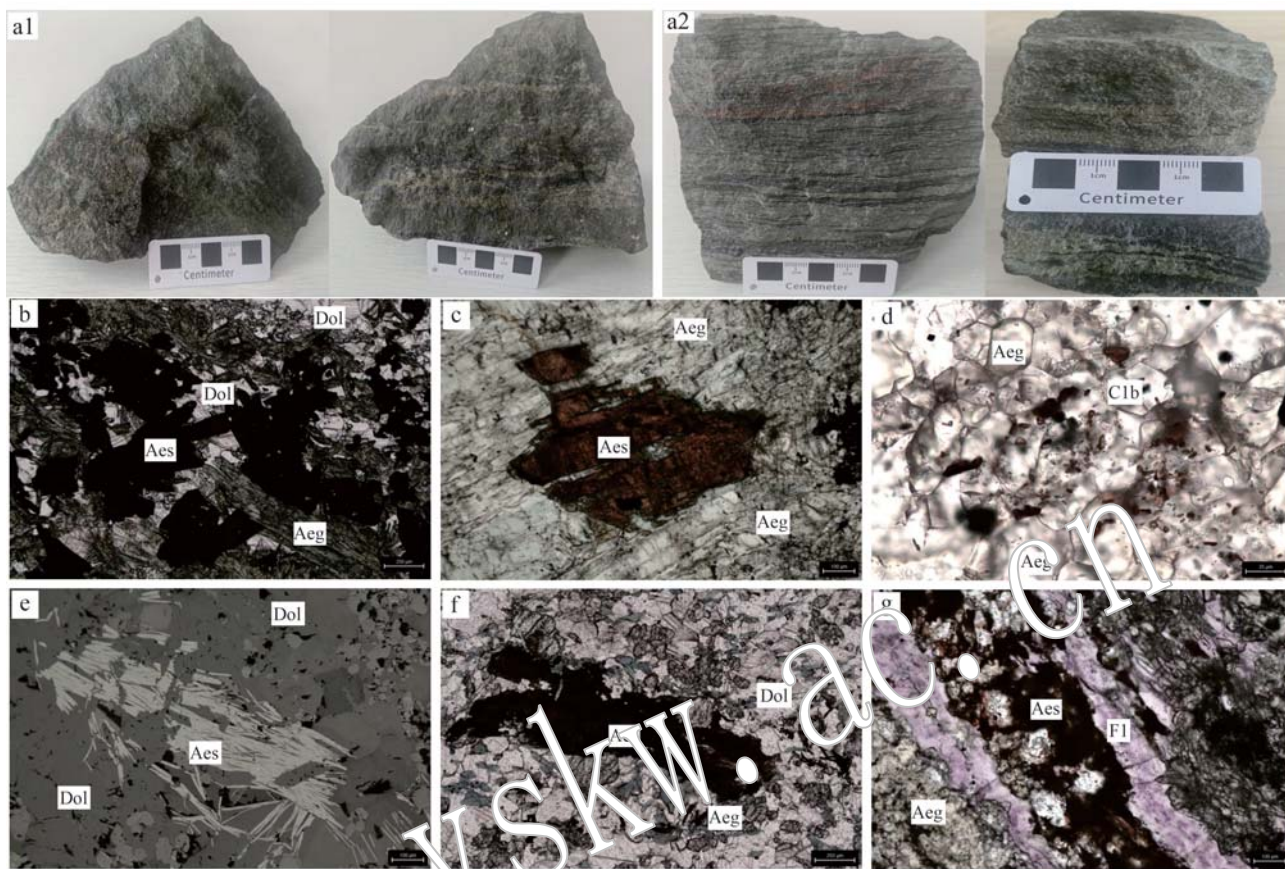


图2 AF型矿石手标本及显微照片

Fig. 2 Hand-specimen and photomicrographs of aegirine-rich ores

a1—浸染状构造; a2—浸染状条带构造; b—易解石与白云石和霓石共生; c—易解石包裹在霓石中; d—铌铁矿与霓石共生; e—纤维状易解石(正交偏光); f—易解石与霓石和白云石共生; g—易解石沿萤石和霓石脉生长; Aeg—霓石; Aes—易解石; Clb—铌铁矿; Dol—白云石; Fl—萤石

a1—disseminated structure; a2—disseminated and banded structure; b—aeschnite is associated with dolomite and aegirine; c—aeschnite is encased in aegirine; d—columbite is associated with aegirine; e—fibrous aeschnite(cross polarized); f—aeschnite is associated with aegirine and dolomite; g—aeschnite grows along veins of fluorite and aegirine; Aeg—aegirine; Aes—aeschnite; Clb—columbite; Dol—dolomite; Fl—fluorite

(46.04%)、萤石(19.37%)、重晶石(6.30%)、磷灰石(4.23%)、橄榄石(0.10%)等,其中霓石含量高达46.04%,萤石、重晶石和磷灰石含量>1.00%,其他均≤0.10%。

利用 AMICS 系统对薄片进行面扫描和统计分析,得到矿物 BSE 图像和分析图(图3)及粒度特征(表1)。颗粒最细的为铌铁矿和铌铁金红石,主要集中在0~30 μm,分别占65.62%和63.02%。其次为包头矿,≤60 μm 的占87.80%。颗粒最大的为易解石和烧绿石,前者个别颗粒可达2 cm;后者粒度均匀,主要集中在15~75 μm,占77.17%。5种铌矿物中颗粒全部≤90 μm 有铌铁矿和铌铁金红石,90%以上≤90 μm 有包头矿和烧绿石,易解石比例最低也达88.16%。铌矿物总体来说颗粒细小。分析样

经化学分析得到 Nb₂O₅ 含量为0.15%。

3.3 铌矿物嵌布特征

(1) 铌铁矿主要分布于方解石颗粒间,与细粒独居石和磁铁矿共伴生(图4a)。有的铌铁矿呈他形颗粒,内有小裂隙,被白云石所充填,部分被磁铁矿溶蚀(图4b),这类铌铁矿主要分布于白云石颗粒间,与自形磁铁矿、他形重晶石、细粒独居石及萤石共伴生。

(2) 烧绿石包裹有霓辉石,又被霓石从边部溶蚀,部分蚀变,与粗粒重晶石、磷灰石、细粒氟碳铈矿和氟碳钙铈矿共伴生,共同分布于霓石颗粒间(图4c)。也有烧绿石与包头矿紧密共生,BSE 图像较暗,可能被磷灰石所溶蚀,生长在磷灰石粒间和(或)磷灰石与磁铁矿交界处,然后与硅铈铈矿共生(图4d)。

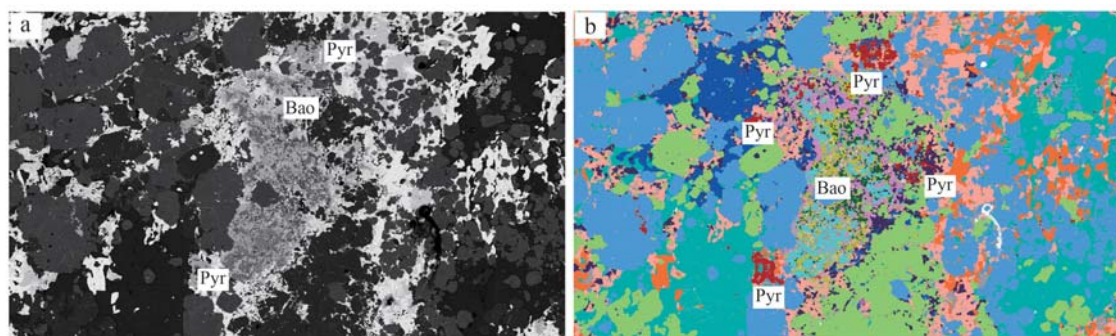


图3 矿物薄片的 AMICS 背散射图像(a)和分析图(b)

Fig. 3 Backscattered electron and scan micrographs of AMICS of minerals thin sections

Bao—包头矿; Pyr—烧绿石

Bao—baotite; Pyr—pyrochlore

表1 铌矿物粒度统计分析

Table 1 Particle size distribution of niobium minerals

 $w_B/\%$

矿物 粒度/ μm	铌铁矿		烧绿石		易解石		包头矿		铌铁金红石	
	质量分数	累计质量分数	质量分数	累计质量分数	质量分数	累计质量分数	质量分数	累计质量分数	质量分数	累计质量分数
0~15	36.15	36.15	4.25	4.25	5.51	3.59	16.17	16.17	29.48	29.48
16~30	29.47	65.62	17.32	21.57	7.53	11.18	21.48	37.65	33.54	63.02
31~45	19.69	85.31	19.47	41.04	12.21	23.39	26.92	64.57	21.86	84.88
46~60	8.57	93.88	20.4	61.98	18.47	41.86	23.23	87.80	11.21	96.09
61~75	4.33	98.21	19.44	81.42	20.39	62.25	7.27	95.07	2.94	99.03
76~90	1.79	100.00	10.29	91.71	25.91	88.16	3.67	98.74	0.97	100.00
>90			8.29	100.00	11.84	100.00	1.26	100.00		

(3) 易解石具明暗相间的条带状,分析得知亮区为易解石-Nd,暗区为易解石-Ce,被霓石和闪石所包围。有的易解石-Ce包裹有铌铁金红石微粒。易解石颗粒间被方解石细脉和辉石所充填,BSE图像变暗(图4e),可能遭受蚀变。部分易解石呈半自形-他形板柱状,与钛铁矿和磁铁矿一起呈定向生长在黑云母集合体的线理方向上(图4f)。

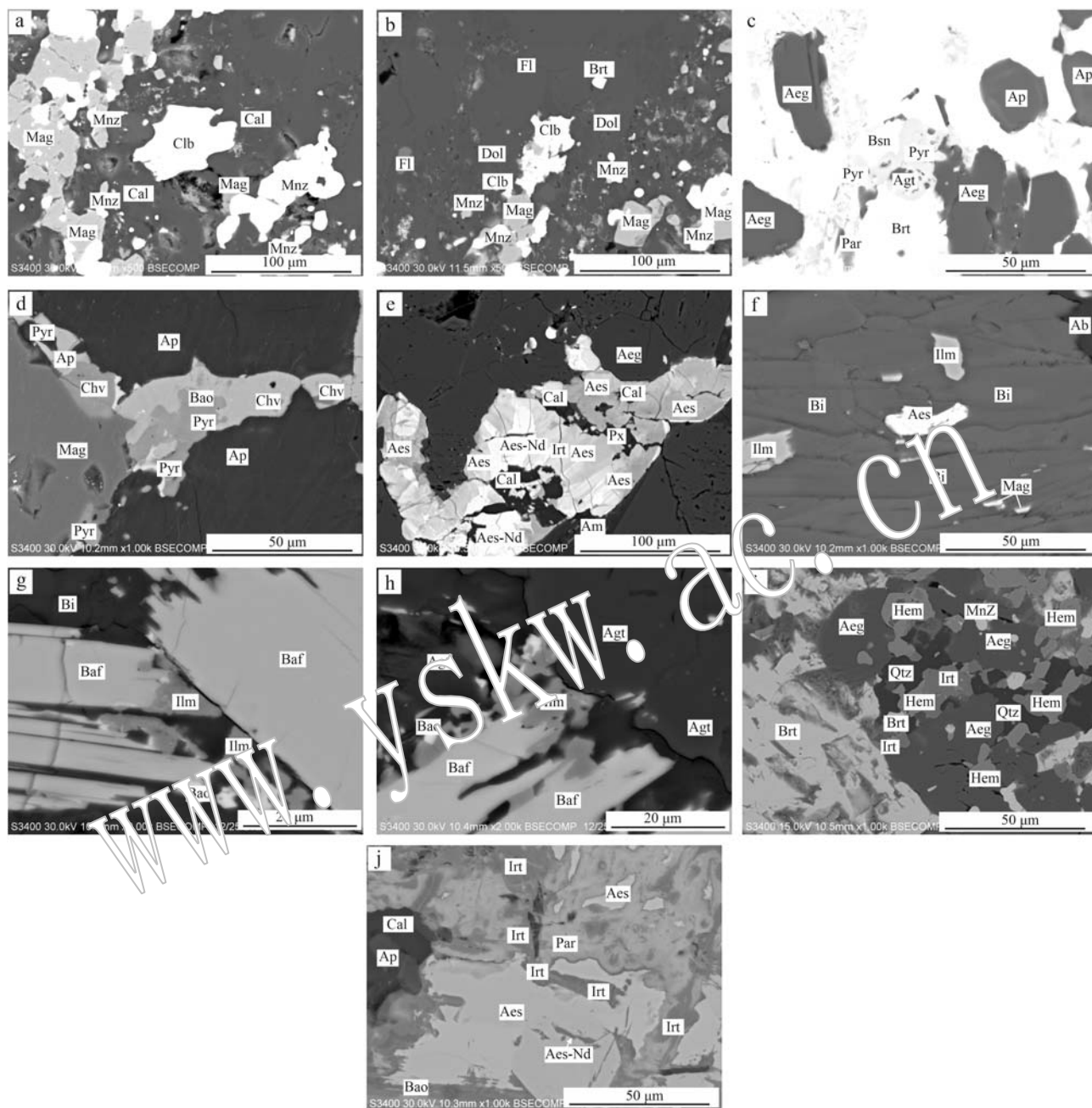
(4) 包头矿呈他形粒状填补自形钽铁钛石与黑云母间的裂隙,或被钽铁钛石的解理所围限(图4g)。暗示包头矿结晶晚于AF矿石,具有明显的热液成因。有的包头矿生长在钛铁矿与霓辉石的交界处,颗粒细小(图4h)。偶见有与易解石、铌铁金红石等紧密共生的包头矿(图4j)。

(5) 铌铁金红石呈他形粒状与霓石、赤铁矿、重晶石、石英等相间均匀分布(图4i)。也有分布在易解石颗粒间,或者说铌铁金红石构成了易解石的边部,然后与氟碳钙铈矿、方解石、磷灰石和包头矿共伴生(图4j),说明铌铁金红石形成晚于易解石。

3.4 铌矿物化学成分

(1) 铌铁矿:化学通式为 AB_2O_6 ,A位主要为Fe、Mn等大型阳离子,B位主要为Nb、Ti、Ta等中小型阳离子。A位Fe和Mn,B位Nb与Ti和Ta皆为完全类质同象(张培善等,1986)。根据EPMA分析结果及计算的原子个数(apfu,计算基于6个O)(表2), Nb_2O_5 含量变化范围不大,平均73.46%。 TiO_2 含量较低,平均4.39%。 Ta_2O_5 含量 $\leq 0.02\%$ 。 FeO 含量变化较大,平均18.31%。 MnO 含量较低,平均3.11%,其余元素含量 $\leq 0.12\%$ 。与铌铁矿理想化学式的理论值接近(王濮等,1987),计算的化学分子式为 $(\text{Fe}_{0.85}^{2+}\text{Mn}_{0.15}\text{Mg}_{0.01}\text{Ca}_{0.01})_{1.02}(\text{Nb}_{1.84}\text{Ti}_{0.18})_{2.02}\text{O}_6$ 。

(2) 烧绿石:化学简化通式为 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{Y}$,理想化学式 $(\text{Ca},\text{Na})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH},\text{F})$,其中 CaO 15.41%, Na_2O 8.52%, Nb_2O_5 73.05%, F 5.22%(王濮等,1987)。根据EPMA分析结果及apfu(计算基于 $B=2$)(表3), Nb_2O_5 含量变化范围不大,平均63.42%,低于烧绿石理想化学式的理论值,略低于安哥



Aeg—霓石; Aes—易解石; Agt—霓辉石; Am—闪石; Ap—磷灰石; Baf—钼铁钛石; Bao—包头矿; Bi—黑云母; Brt—重晶石; Bsn—氟碳铈矿; Cal—方解石; Chv—硅钛铈矿; Clb—铈铁矿; Dol—白云石; Fl—萤石; Hem—赤铁矿; Ilm—钛铁矿; Irt—铈铁金红石; Mag—磁铁矿; Mnz—独居石; Par—氟碳钙铈矿; Px—辉石; Pyr—烧绿石; Qtz—石英

Aeg—aegirine; Aes—aeschnite; Agt—augit; Am—amphibole; Ap—apatite; Baf—bafertsite; Bao—baotite; Bi—biotite; Brt—barite; Bsn—bast-naesite; Cal—calcite; Chv—chevkinite; Clb—columbite; Dol—dolomite; Fl—fluorite; Hem—hematite; Ilm—ilmenite; Irt—ilmenorutile; Mag—magnetite; Mnz—monazite; Par—parisite; Px—pyroxene; Pyr—pyrochlore; Qtz—quartz

拉 Bonga 典型碳酸岩型铌矿床中同类型烧绿石 (65.95%) (章永梅等, 2014)。TiO₂ 含量平均 4.66%, 高于新疆拜城碱性花岗岩烧绿石 (3.50%)

(邵兴坤等, 2011) 和安哥拉 Bonga 碳酸岩型烧绿石 (4.63%) (郑略等, 2014)。Ta₂O₅ 含量低于检测限。CaO 含量平均 17.99%, 高于理想化学式的理论值。

表 2 铌铁矿 EPMA 分析结果 ($w_B/\%$) 及原子个数
Table 2 Chemical composition and apfu of columbite

	范围	平均值	apfu
TiO ₂	3.34~6.30	4.39	0.183
Nb ₂ O ₅	72.17~74.85	73.46	1.842
Ta ₂ O ₅	D. L. ~0.02	0.01	0.000
Σ B			2.025
MgO	0.08~0.20	0.12	0.010
Al ₂ O ₃	D. L. ~0.01	0.01	0.001
SiO ₂	D. L. ~0.05	0.01	0.002
CaO	0.02~0.20	0.10	0.006
MnO	1.25~7.65	3.11	0.146
FeO	13.35~19.97	18.31	0.849
V ₂ O ₃	D. L. ~0.10	0.06	0.004
Sc ₂ O ₃	0.01~0.09	0.05	0.003
Σ A			1.022
Total		99.77	

D. L. 表示未达检测限，下表同。

表 3 烧绿石 EPMA 分析结果 ($w_B/\%$) 及原子个数
Table 3 Chemical composition and apfu of pyrochlore

	范围	平均值	apfu
TiO ₂	3.98~5.73	4.66	0.218
Nb ₂ O ₅	61.32~64.39	63.42	1.782
Σ B			2.000
Na ₂ O	6.13~6.96	6.51	0.785
CaO	17.53~18.51	17.99	1.198
FeO	6.07~6.15	6.10	0.005
MnO	D. L. ~0.06	0.03	0.001
SrO	0.08~0.15	0.12	0.004
BaO	D. L. ~0.15	0.03	0.001
HfO ₂	D. L. ~0.04	0.01	0.000
Sc ₂ O ₃	D. L. ~0.04	0.02	0.001
Y ₂ O ₃	0.10~0.32	0.18	0.006
La ₂ O ₃	D. L. ~0.16	0.05	0.001
Ce ₂ O ₃	1.14~1.54	1.37	0.031
Pr ₂ O ₃	0.16~0.26	0.20	0.005
Nd ₂ O ₃	0.83~1.19	1.04	0.023
Sm ₂ O ₃	D. L. ~0.28	0.08	0.002
Eu ₂ O ₃	D. L. ~0.22	0.03	0.001
Gd ₂ O ₃	D. L. ~0.19	0.05	0.001
Dy ₂ O ₃	D. L. ~0.13	0.05	0.001
Ho ₂ O ₃	D. L. ~0.13	0.07	0.001
Er ₂ O ₃	D. L. ~0.03	0.01	0.000
Tm ₂ O ₃	D. L. ~0.08	0.01	0.000
Lu ₂ O ₃	D. L. ~0.26	0.08	0.002
ThO ₂	0.08~0.45	0.22	0.003
Σ A			2.072
F	3.42~3.55	3.48	0.684
Cl	D. L. ~0.03	0.01	0.001
Σ Y			0.685
Total		99.79	

Na₂O 含量平均 6.51%，低于理想化学式的理论值。 Σ REO 含量 2.64%~3.67%，平均 3.22%，其中 Σ LREO 含量 2.22%~3.25%，平均 2.77%。F 含量平均 3.48%，低于理想化学式的理论值，但高于安哥拉 Bonga 烧绿石 (1.26%) (章永梅等，2014)，其余元素含量均较低。与烧绿石理想化学式的理论值相比，该烧绿石 Ca 过剩，Na 亏损，计算的化学分子式为 $(Ca_{1.20}Na_{0.78}RE_{0.08}Fe_{0.01}^{2+})_{2.07}(Nb_{1.78}Ti_{0.22})_{2.00}O_{6.32}F_{0.68}$ ，按新命名法 (Atencio *et al.*，2010) 应为氟钙烧绿石。

(3) 易解石：化学通式为 AB₂O₆，根据 A、B 位阳离子种类和含量可划分有不同种类 (张培善等，1986)。根据 EPMA 分析结果及 apfu [计算基于 6(O+F+Cl)] (表 4)，Nb₂O₅ 含量变化范围较大，平均 28.43%。TiO₂ 含量平均 26.15%，Ti₂O₅ 低于检测限。与易解石理想化学式的理论值有所差异 (王濮等，1987)。Ce₂O₃ 平均含量 12.69%，Nd₂O₃ 平均含量 16.58%，其 Σ REO 含量相对较低。ThO₂ 含量平均 6.08%，为所研究的铌矿物中 ThO₂ 含量最高。CaO 含量平均 1.23%。 Σ REO 含量 34.13%~

表 4 易解石 EPMA 分析结果 ($w_B/\%$) 及原子个数
Table 4 Chemical composition and apfu of aeschynite

	范围	平均值	apfu
TiO ₂	23.81~28.48	26.15	1.226
Nb ₂ O ₅	26.21~33.52	28.43	0.801
Σ B			2.027
SiO ₂	0.03~0.19	0.10	0.006
CaO	0.62~1.84	1.23	0.082
FeO	0.15~0.31	0.26	0.013
BaO	D. L. ~0.14	0.08	0.002
Y ₂ O ₃	0.45~1.27	0.82	0.027
La ₂ O ₃	0.36~1.17	0.66	0.015
Ce ₂ O ₃	10.71~14.46	12.69	0.289
Pr ₂ O ₃	2.16~2.95	2.52	0.057
Nd ₂ O ₃	14.98~19.17	16.58	0.369
Sm ₂ O ₃	1.78~2.24	1.96	0.042
Eu ₂ O ₃	D. L. ~0.16	0.04	0.002
Gd ₂ O ₃	0.66~1.09	0.84	0.017
Dy ₂ O ₃	0.56~1.02	0.66	0.013
Ho ₂ O ₃	D. L. ~0.06	0.01	0.001
Er ₂ O ₃	D. L. ~0.13	0.06	0.002
Tm ₂ O ₃	D. L. ~0.14	0.02	0.002
Lu ₂ O ₃	0.01~0.77	0.23	0.005
ThO ₂	3.22~8.58	6.08	0.086
Σ A			1.032
F	D. L. ~0.15	0.11	0.011
Cl	D. L. ~0.03	0.01	0.001
Total		99.54	

40.62%, 平均 37.09%, 其中 Σ LREO 含量 30.84% ~ 38.55%, 平均 34.46%, Σ HREO 含量 2.07% ~ 3.29%, 平均 2.64%。为稀土含量最高的铌矿物, 易解石也是一种含稀土矿物, 其余元素含量均较低。计算的分子式为 $(\text{RE}_{0.84}\text{Th}_{0.09}\text{Ca}_{0.08}\text{Fe}_{0.01}^{2+})_{1.02}(\text{Ti}_{1.23}\text{Nb}_{0.80})_{2.03}\text{O}_6$, 为易解石-Nd。

(4) 包头矿: 是一种 Ti、Nb、Ba 的硅酸盐矿物, 以较高的 Nb 含量为特征, 含 Cl、Fe 和少量 Sr、Al、Mg、Ca、Mn (张培善等, 1986)。根据 EPMA 分析结果及 apfu [计算基于 $28(\text{O}+\text{Cl})$] (表 5), Nb_2O_5 含量变化范围较大, 平均 16.03%。 TiO_2 含量变化范围较大, 平均 24.55%。 SiO_2 含量平均 14.31%。 FeO 含量平均 5.17%。 BaO 含量平均 38.55%。 Cl 含量相对较高, 平均 2.19%。 SrO 含量平均 0.20%, 其余元素含量较低。其成分基本符合碳酸岩型包头矿的成分特征 (Cooper, 1996)。计算的分子式为 $(\text{Ba}_{4.11}\text{Sr}_{0.03})_{4.14}(\text{Ti}_{5.03}\text{Nb}_{1.98}\text{Fe}_{1.18}^{2+})_{8.19}\text{Si}_{3.90}\text{O}_{28}\text{Cl}_{0.12}$ 。

表 5 包头矿 EPMA 分析结果 ($w_B/\%$) 及原子个数

Table 5 Chemical composition ($w_B/\%$) and apfu of baotou

	范围	平均值	apfu
SiO_2	13.89~14.56	14.31	3.900
TiO_2	20.77~27.31	24.55	5.033
Nb_2O_5	13.09~19.49	16.03	1.975
FeO	3.61~6.76	5.17	1.179
ΣB			8.187
MgO	D. L. ~0.01	0.00	0.001
Al_2O_3	D. L. ~0.04	0.01	0.005
CaO	D. L. ~0.05	0.02	0.005
MnO	D. L. ~0.04	0.02	0.005
SrO	0.01~0.36	0.20	0.032
BaO	37.69~40.31	38.55	4.117
ΣA			4.163
Cl	1.89~2.30	2.19	0.123
Total		101.06	

(5) 铌铁金红石: 理想化学式为 $(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Fe})\text{O}_2$ (张培善等, 1986)。根据 EPMA 分析结果及 apfu (计算基于 2 个 O) (表 6), 铌铁金红石中 Nb_2O_5 含量变化范围较大, 平均含量 15.81%。 TiO_2 含量高且变化范围大, 平均 72.41%。 Ta_2O_5 含量最高为 0.05%, 大多低于检测限。 FeO 含量平均 7.89%。其余元素含量均较低, 化学成分相对简单。该类型矿石中铌铁金红石所有测点的总含量 < 100%, 可能有元素置换或后期蚀变, 值得深究。计算的分子式为 $(\text{Ti}_{0.81}\text{Nb}_{0.11}\text{Fe}_{0.09}^{2+})_{1.01}\text{O}_2$ 。

表 6 铌铁金红石 EPMA 结果 ($w_B/\%$) 及原子个数

Table 6 Chemical composition ($w_B/\%$) and apfu of ilmenorutile

	范围	平均值	apfu
TiO_2	63.24~78.92	72.41	0.807
Nb_2O_5	11.33~18.80	15.81	0.106
Ta_2O_5	D. L. ~0.05	0.03	0.000
MgO	D. L. ~0.03	0.01	0.000
Al_2O_3	D. L. ~0.01	0.01	0.000
SiO_2	D. L. ~0.10	0.06	0.001
CaO	0.14~0.75	0.42	0.007
MnO	D. L. ~0.06	0.02	0.000
FeO	6.17~10.23	7.89	0.098
V_2O_5	0.61~0.76	0.68	0.008
Sc_2O_3	0.02~0.20	0.11	0.001
ThO_2	D. L. ~0.03	0.02	0.000
Total		97.49	

3.5 铌的配分特征

根据 EPMA 分析的 Nb_2O_5 含量, 可得到 Nb_2O_5 的分布量 = Nb_2O_5 平均含量 $\times$ 矿物量, 进而得到各铌矿物中 Nb_2O_5 的占有率 = Nb_2O_5 分布量 / Nb_2O_5 总量, Nb_2O_5 总量为 0.15%。 Nb_2O_5 的配分计算结果见表 7。

表 7 Nb_2O_5 的配分计算结果

Table 7 Nb_2O_5 equilibrium calculation results of niobium minerals

矿物	Nb_2O_5 平均含量	矿物量	Nb_2O_5 分布量	Nb_2O_5 占有率
铌铁矿	73.46	0.04	0.029 4	19.59
烧绿石	63.42	0.08	0.050 7	33.82
易解石	28.43	0.09	0.025 6	17.06
包头矿	16.03	0.01	0.001 6	1.07
铌铁金红石	15.81	0.18	0.028 5	18.97

由表 7 可知, Nb_2O_5 在烧绿石中的占有率最高, 在铌铁矿、铌铁金红石和易解石中的占有率次之, 在包头矿中的占有率最低。占有率最高的烧绿石是最低的包头矿的近 32 倍。 Nb_2O_5 在这 5 种铌矿物中的占有率总和为 90.51%, 说明 90.51% 的 Nb_2O_5 分布于这 5 种铌矿物中, 其余 9.49% 的 Nb_2O_5 分布于霓石、萤石、独居石、氟碳铈矿、重晶石、磷灰石等 18 种矿物中。烧绿石、铌铁矿、铌铁金红石和易解石是提取铌的主要工业矿物。

4 讨论

4.1 铌铁矿化学成分

根据铌铁矿 A 位 Fe 和 Mn、B 位 Nb 和 Ta 原子数二等分法将铌铁矿分为 4 个亚种: 铌铁矿、铌锰矿、钽铁矿和钽锰矿(张培善等, 1986), 常有 Ti、Sn、W、Zr、Al 等混入。铌铁矿中 Nb、Ta、Ti 关系复杂, Ti 在岩浆分异早期沉淀, Nb、Ta 偏于晚期, 且 Ta 比 Nb 更晚, 因此 Ti-Ta 关系不及 Ti-Nb 密切。Ti-Nb、Ta-Nb 为完全类质同象, 而 Ti-Ta 为不完全类质同象(王濮等, 1987), 这也可从本文样品 Nb 与 Ti 呈非常好的负相关性(图 5a)看出。此外, Nb 与 Mg 呈好的负相关性(图 5b), 与 Mn 相关性较弱(相关系数为 0.41), 可能存在 $Mn^{2+} + 2 Nb^{5+} \Rightarrow 2 Mg^{2+} + 2 Ti^{4+}$ 占优的类质同象置换。铌铁矿常以他形晶产于霓石或磷灰石颗粒间, 与重晶石、条带状磁铁矿集合体共生, 说明铌铁矿可能具有与重晶石和磁铁矿相同的古生代热液成因, 与在碳酸岩脉中发现的原生铌铁矿(Lucas *et al.*, 1992)和中元古代热液成因形成的铌铁矿在岩相学上截然不同(Liu *et al.*, 2020; Zhu *et al.*, 2024)。

4.2 烧绿石化学成分及复杂性

烧绿石是世界范围内分布最广的铌矿物(de Oliveira Cordeiro *et al.*, 2011), 但在白云鄂博矿分布并不十分广泛。作为碳酸岩型铌(-稀土)矿床中最主要的铌矿物, 烧绿石的化学成分在一定程度上反映碳酸岩岩浆演化和热液作用过程(Nasraoui and Bilal, 2000; Bambi *et al.*, 2012)。本区烧绿石化学成分复杂, Ca 过剩而 Na 亏损, 可能是因为占主导地位的异价类质同象置换的结果: $Ti^{4+} + 3 Na^{+} \Rightarrow Nb^{5+} + Ca^{2+}$, 即 B 位 Ti 异价置换 Nb 时, A 位多个 Na 异价置换 Ca(或单个 Th 异价置换 Ca: $2 Ti^{4+} + Th^{4+} \Rightarrow 2 Nb^{5+} + Ca^{2+}$)以平衡电价, 导致烧绿石中含 Na、Ca、Th 等元素, 这从 Nb 与 Ti 呈非常好的负相关关系(图 5c)及 Nb 与 Na 呈较好的负相关关系(图 5d)均可看出。此外, 与 Na 交代有关的矿物(除钠闪石)或岩石大多富 Nb 贫 Ta(中国科学院地化所, 1988), 该烧绿石富 Nb 贫 Ta, 而 AF 型矿石 Na、K 交代强烈, 因此烧绿石常与 Na、K 交代形成的霓石、钠闪石、黑云母、金云母和磷灰石等共生, 形成典型的矿物共生组合。另外, 依前人(Mitchell and Kjarsgaard, 2002, 2004)研究结

果, Na、F 的存在有助于提高 Nb 的溶解度, 含 F 的熔体更有利于烧绿石而非具钙钛矿结构的矿物形成, 如果 Na、F 含量降低, Nb 溶解度也随之减小, 那么以磷酸盐或复杂氟络合物形式迁移的 Nb 便会逐渐沉淀下来形成烧绿石, 同时伴随有磷灰石的结晶。该烧绿石 Na 与 Nb 呈较好的负相关关系(图 5d), Na 的存在好像并没有增加 Nb 的溶解度, 说明体系中缺少 H_2O (Mitchell and Kjarsgaard, 2004)。Nb 与 F 呈不明显的正相关关系(相关系数为 0.32), 而 F 是 Nb 溶解的关键, 但仅有 F 还不够, 必须得有 H_2O , 烧绿石才能稳定为液相产物在体系中优先结晶, 而非其他(含)铌矿物如钠铌矿($NaNbO_3$)结晶, F 起到了促进烧绿石结晶的作用, 此外, F 还可以降低液相线温度(Kjarsgaard and Mitchell, 2008)。本文烧绿石 Na、F 与 Nb 含量均低于理想化学式的理论值, 说明 Na、F 偏低和缺 F、O 是导致 Nb 含量低的主要原因。Nb 与 Ce 呈较好的负相关关系(图 5e), 与 REE 相关性较弱(相关系数为 -0.31), 可能还存在着次要的异价类质同象置换 $Nb^{5+} + Ca^{2+} \Rightarrow Ti^{4+} + Ce^{3+}$ (REE^{3+})。

4.3 易解石化学成分及特点

易解石是本区分布最广泛的铌矿物, 也是本区有别于其他铌矿床的铌矿物(陶克捷等, 1994; Su and Peng, 2018)。本文易解石 Nb_2O_5 含量高于国外易解石($Nb_2O_5 < 25\%$)(MacKay and Simandl, 2014; Neumann and Medeiros, 2015), TiO_2 含量低于其他类型矿石中易解石对应含量, Ta_2O_5 含量低于国外易解石(Neumann and Medeiros, 2015)。可能是因为较多的 Ti 尤其 Ta 被 Nb 置换的结果: $Nb^{5+} + Ca^{2+} \Rightarrow Ti^{4+} + REE^{3+}$ 或 $Nb^{5+} + 2 Ca^{2+} \Rightarrow Ta^{5+} + Th^{4+}$, 形成富 Nb 贫 Ta 的化学成分特点。易解石的 ΣREO 含量(37.09%)远高于国外(20%±), Eu_2O_3 含量为国外的近 10 倍, 而 ThO_2 (6.08%) 含量低于国外(10%)(王濮等, 1987)。相比而言, 本文易解石富 REE 贫 Th, 形成其化学成分的另一特点。除了与矿区本身具有富 Nb 贫 Ta 的地球化学特点有关外, 还与易解石形成过程中元素的替换密切相关。易解石中 Nb 与 Ti 呈良好的负相关关系(图 5f), 可确定 Nb 与 Ti 之间的替换: $Nb^{5+} + La^{3+} \Rightarrow Ti^{4+} + Th^{4+}$ 。矿区具有富 Th 的地球化学特征(中国科学院地化所, 1988), 但易解石贫 Th, 主要是因为 B 位 Nb 在异价类质同象置换 Ti 时, A 位的 La 选择性异价类质同象置换 Th 以平衡电价, 正是由于这种多次替换, 易解石在形成过程中其成分

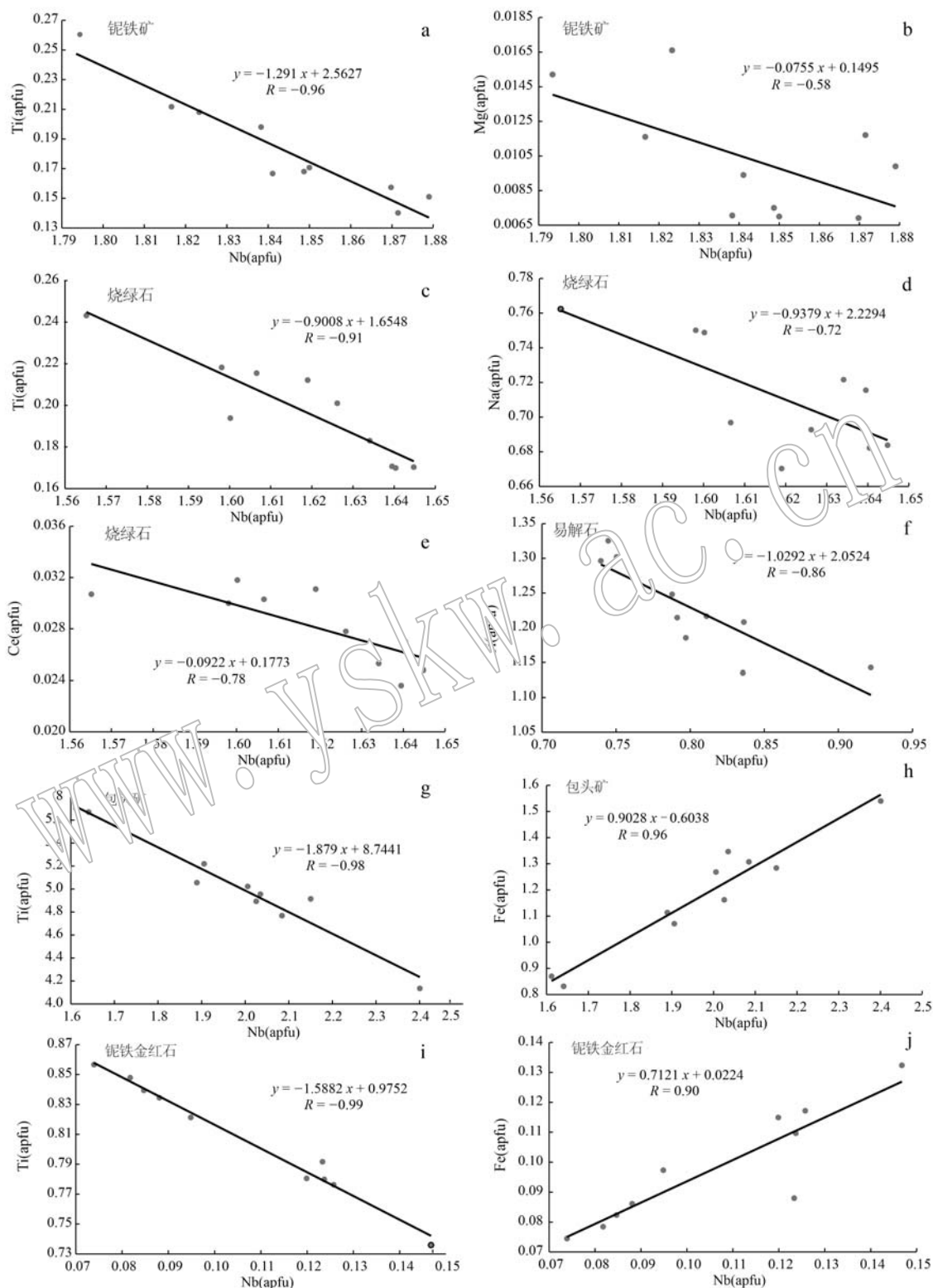


图5 铌矿物中 Nb 与各元素的 apfu 二元图

Fig. 5 Binary plots showing correlations between niobium and some elements

具有从富 Ti 和 Th 向相对富 Nb 和 La(或 REE)方向演化的趋势。这从 Nb 与 Th 呈弱的负相关关系(相

关系系数为-0.46)也得到验证,与 Yang 等(2001)所研究易解石的结果一致。

4.4 包头矿化学成分及成因

包头矿是该矿区代表性铌矿物。其 Na 含量低于检测限, Cl 含量较高(平均 2.19%), 说明碱性交代之后可能发生了富 Cl 热液的交代, 可能是在气成热液的环境中形成的。此外, 包头矿常与方铅矿、黄铁矿共生, 这进一步印证了包头矿产于气成热液的环境中(热液可能含有 H_2S 或含 S 气体)(谢苗诺夫等, 1960)。产于碳酸岩脉中的包头矿常与碳酸锆铌矿、独居石、重晶石、易解石等共生, 也显示气成热液环境(常丽华等, 2006)。另外, 包头矿中 Ti 原子数(5.03)比 Nb、Fe 之和(3.16)(表 5)还多, 主要是因为 Nb 和 Fe 在由 Ti—O 八面体 $[Ti_4O_{12}]^{8-}$ 联结形成的四方环状柱中与 Ti 呈类质同象置换形式出现, 即 $Nb^{5+} + Fe^{3+} \Rightarrow 2 Ti^{4+}$, 这比在由 Si—O 四面体 $[Si_4O_{12}]^{8-}$ 联结形成的硅氧四面体环中置换更容易(王濮等, 1987)。包头矿中 Nb 与 Ti 呈非常好的负相关关系(图 5g), 与 Fe 呈非常好的正相关关系(图 5h), 与 Ba、Si 呈较好的负相关关系(相关系数分别为 -0.63 和 -0.64), 可能存在 $Nb^{5+} + Fe^{3+} \Rightarrow Ti^{4+} + 2 Ba^{2+}$, $Nb^{5+} + Fe^{3+} \Rightarrow Ti^{4+} + Si^{4+}$ 。与 Cl 呈较好的正相关关系(相关系数为 0.68), 可能存在 $Nb^{5+} + Cl^- \Rightarrow Ti^{4+}$, Cl 的存在很好地促进了 Nb 的溶解。

4.5 铌铁金红石化学成分

铌铁金红石是富含 Nb、Ta 的金红石变种, 常与铌铁钛矿在一定温度下可转化, 具有金红石结构 ($P42/mnm$)(王濮等, 1987)。和钽铁金红石一样, 在 Ti-Nb-Fe 成分体系中属于以 Ti 为主的矿物, 其 $Ti/(Ti+Nb+Fe) \times 100\% > 50\%$, 如果 Ta 类质同象替换 Nb, 则变成钽铁金红石(黄婉康等, 1987)。Nb 与 Ti 呈非常好的负相关关系(图 5i), Nb 可完全类质同象替代 Ti。与 Fe 呈非常好的正相关关系(图 5j), 可能存在 $2 Nb^{5+} + Fe^{2+} \Rightarrow 3 Ti^{4+}$ 类质同象置换。Nb 与 V 呈较好的负相关关系(相关系数为 -0.64), 与 Sc 相关性很弱(相关系数为 0.25)。大多铌铁金红石中 Nb 与 Ta 相关性密切, 本铌铁金红石 Ta_2O_5 含量低, Nb 与 Ta 相关性极弱, 不同于大多数铌铁金红石(曹振辉等, 2019), 可能与矿区富 Nb 极其贫 Ta 的地球化学背景有关。

5 结论

(1) 主矿深部 AF 型矿石中 Nb_2O_5 含量平均为 0.15%, Nb 主要以铌铁矿、烧绿石、易解石、包头矿和

铌铁金红石的形式存在, 这 5 种铌矿物在 AF 型矿石中的矿物含量总和为 0.40%。铌矿物颗粒小, 铌铁矿和铌铁金红石全部 $\leq 90 \mu m$, 烧绿石和包头矿 90% 以上 $\leq 90 \mu m$, 易解石 88.16% $\leq 90 \mu m$, 铌矿物呈半自形-他形粒状, 主要分布于霓石、独居石和磷灰石或霓石、重晶石和氟碳铈矿颗粒间, 与霓石、萤石、独居石、氟碳铈矿、重晶石和磷灰石等共伴生, 偶见有包裹于脉石矿物中。

(2) 铌铁矿、烧绿石、易解石、包头矿和铌铁金红石中 Nb_2O_5 平均含量分别为 73.46%、63.42%、28.43%、16.03% 和 15.81%。其化学成分复杂, 类质同象替换现象普遍。铌铁矿可能为古生代热液成因; 烧绿石 Ca 过剩 Na 亏损, Nb 含量低主要是由于 Na、F 偏低和缺 H_2O 造成的; 易解石富 Nb 贫 Ta、富 REE 贫 Th, 除与矿区地球化学有关外, 还与矿物形成过程中的选择性类质同象替换有关; 包头矿 Cl 含量较高, 可能形成于气成热液环境; 铌铁金红石可能有元素置换或后期蚀变。5 种铌矿物的化学分子式也较复杂。

(3) Nb 与一些元素存在明显的相关性。5 种铌矿物中 Nb 与 Ti 均呈现非常好的负相关关系, 铌铁矿中 Nb 与 Mg 呈较好的负相关关系, 烧绿石中 Nb 与 Na 和 Ce 呈较好的负相关关系, 易解石中 Nb 与除 Ti 外的各元素相关性不明显, 包头矿和铌铁金红石中 Nb 与 Fe 均呈非常好的正相关关系, 说明类质同象替换现象普遍。 Nb_2O_5 在烧绿石中的占有率最高, 在包头矿中占有率最低, 前者是后者的近 32 倍, 5 种铌矿物占有率总和 90.51%。

该研究对白云鄂博主矿深部霓石型铌-稀土-铁矿石的开采、铌的分选及后续铌资源综合利用具有一定借鉴意义, 也有利于总结铌在成矿过程中的地球化学行为, 进而探讨铌的富集成矿机制, 推进深、边部勘查找矿。

References

- Atencio D, Andrade M B, Christy A G, *et al.* 2010. The pyrochlore supergroup of minerals: Nomenclature[J]. *The Canadian Mineralogist*, 48(3): 673~698.
- Bai Ge, Yuan Zhongxin, Wu Chengyu, *et al.* 1996. Demonstration on the Geological Features and Genesis of the Bayan Obo Ore Deposit [M]. Beijing: Geological Publishing House, 24~44, 89~92 (in Chinese).

- Bambi A C J M, Costanzo A, Gonçalves A O, *et al.* 2012. Tracing the chemical evolution of primary pyrochlore from plutonic to volcanic carbonatites; The role of fluorine[J]. *Mineralogical Magazine*, 76(2): 377~392.
- BGS. 2011. Niobium-tantalum[R].
- Cao Zhenhui, Cui Hengxing, Cui Jiqiang, *et al.* 2019. Mineralogy and geological significance of niobium and tantalum minerals in the Huangshan niobium (tantalum) deposit, Jiangxi Province, South China [J]. *Geological Science and Technology Information*, 38(3): 52~62 (in Chinese with English abstract).
- Chang Lihua, Chen Manyun, Jin Wei, *et al.* 2006. Handbook of Transparent Mineral Flake Identification[M]. Beijing: Geological Publishing House, 61~62 (in Chinese).
- Cooper A F. 1996. Nb-rich baotite in carbonatites and fenites at Haast River, New Zealand[J]. *Mineralogical Magazine*, 60(400): 473~482.
- de Oliveira Cordeiro P F, Brod J A, Palmieri M, *et al.* 2011. The Catalão I niobium deposit, central Brazil: Resources, geology and pyrochlore chemistry[J]. *Ore Geology Reviews*, 41(1): 112~121.
- Fan H R, Yang K F, Hu F F, *et al.* 2016. The giant Bayan Obo REE-Nb-Fe deposit, China: Controversy and ore genesis[J]. *Geoscience Frontiers*, 7(3): 335~344.
- GB/T 15074-2008. 2008. General Guide of Quantitative Analysis by EP-MA[S]. Beijing: Standards Press of China, 2~5 (in Chinese).
- He Haiyang, He Jilin and Li Jianwu. 2018. Analysis of the niobium resources supply and demand pattern in China[J]. *China Mining Magazine*, 27(11): 1~5 (in Chinese with English abstract).
- Huang Wankang, Zheng Qiaorong, Ni Jizhong, *et al.* 1987. A new variety of mineral—Niobium-iron anatase[J]. *Chinese Science Bulletin*, 32(6): 479 (in Chinese).
- Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences. 1988. Geochemistry of the Bayan Obo deposit[M]. Beijing: Science Press, 127~159 (in Chinese).
- Ke Changhui, Sun Sheng, Zhao Yonggang, *et al.* 2021. Ore-controlling structure and deep prospecting of the Bayan Obo large-sized REE-Nb-Fe ore deposit, Inner Mongolia[J]. *Geological Bulletin of China*, 40(1): 95~109 (in Chinese with English abstract).
- Kjarsgaard B A and Mitchell R H. 2008. Solubility of Ta in the system $\text{CaCO}_3\text{-Ca(OH)}_2\text{-NaTaO}_3\text{-NaNbO}_3\pm\text{F}$ at 0.1 GPa: Implications for the crystallization of pyrochlore-group minerals in carbonatites[J]. *The Canadian Mineralogist*, 46(4): 981~990.
- Le Bas M J, Kellere J, Tao K J, *et al.* 1992. Carbonatite dykes at Bayan Obo, Inner Mongolia, China[J]. *Mineralogy and Petrology*, 46(3): 195~228.
- Li Houmin, Li Lixing, Li Yike, *et al.* 2024. Mineral assemblages of the mineralized alteration and ore-forming fluid composition of the Bayan Obo Fe-Nb-REE deposit, Inner Mongolia[J]. *Geoscience*, 38(1): 13~24 (in Chinese with English abstract).
- Li Yike, Ke Changhui, Wang Denghong, *et al.* 2022. Important progress in prospecting and exploration of iron ore in deep border area of Bayan Obo deposit, Inner Mongolia, China[J]. *Mineral Deposits*, 41(1): 202~206 (in Chinese with English abstract).
- Liu Jiandong, Wang Bingzhang, Li Wufu, *et al.* 2023. Content and occurrence state of niobium and rare earth elements in hornblende of Dagele, east Kunlun by the electron probe technique[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 42(4): 721~736 (in Chinese with English abstract).
- Liu S, Ding L, Fan H R, *et al.* 2020. Hydrothermal genesis of Nb mineralization in the giant Bayan Obo REE-Nb-Fe deposit, China: Implicated by petrography and geochemistry of Nb-bearing minerals[J]. *Precambrian Research*, 348: 15864.
- Liu S, Fan H R, Yang K F, *et al.* 2018. Fertilization in the giant Bayan Obo REE-Nb-Fe deposit: Implication for REE mineralization[J]. *Ore Geology Reviews*, 94: 290~309.
- Luo Xiaofeng, Yang Zhanfeng, Wang Zhenjiang, *et al.* 2022. Occurrence state and distribution regularity of niobium in the fluorite-type Nb-REE-Fe ores of the East Mine in the Bayan Obo deposit[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 42(5): 659~668 (in Chinese with English abstract).
- MacKay D A R and Simandl G J. 2014. Geology, market and supply chain of niobium and tantalum—A review[J]. *Mineral Deposits*, 49(8): 1025~1047.
- Mitchell R H and Kjarsgaard B A. 2002. Solubility of niobium in the system $\text{CaCO}_3\text{-Ca(OH)}_2\text{-NaNbO}_3$ at 0.1 GPa pressure[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 144(1): 93~97.
- Mitchell R H and Kjarsgaard B A. 2004. Solubility of niobium in the system $\text{CaCO}_3\text{-CaF}_2\text{-NaNbO}_3$ at 0.1 GPa pressure: Implications for the crystallization of pyrochlore from carbonatite magma[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 148(3): 281~287.
- Nasraoui M and Bilal E. 2000. Pyrochlores from the Lueshe carbonatite complex (Democratic Republic of Congo): A geochemical record of different alteration stages[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 18(2): 237~251.
- Neumann R and Medeiros E B. 2015. Comprehensive mineralogical and technological characterisation of the Araxá (SE Brazil) complex REE (Nb-P) ore, and the fate of its processing[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 144: 1~10.
- Ren Y S, Yang X Y, Yang X M, *et al.* 2023. Mineralogical study on the

- distribution regularity of niobium in various types of ores in the giant Bayan Obo Fe-REE-Nb deposit[J]. *Ore Geology Reviews*, 161: 105602.
- Shao Xingkun, Yin Jingwu, Yang Haitao, *et al.* 2011. Application of EPMA to pyrochlore study from Baicheng alkali granite, Xinjiang[J]. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, 30(6): 521~526(in Chinese with English abstract).
- Shimazaki H, Yang Z M, Miyawaki R, *et al.* 2008. Scandium-bearing minerals in the Bayan Obo Nb-REE-Fe deposit, Inner Mongolia, China[J]. *Resource Geology*, 58(1): 80~86.
- Smith M P, Campbell L S and Kynicky J. 2015. A review of the genesis of the world class Bayan Obo Fe-REE-Nb deposits, Inner Mongolia, China: Multistage processes and outstanding questions[J]. *Ore Geology Reviews*, 64: 459~476.
- Su L and Peng S P. 2018. Metallogenic correlations for the Fe-Nb-REE mineralization in the west mine of the Bayan Obo deposit, Inner Mongolia, China[J]. *Acta Geologica Sinica—English Edition*, 92(2): 614~626.
- Sun Linquan, Yu Hongdong, Wang Lina, *et al.* 2021. Occurrence state and distribution regularity of niobium in a beneficiation process of Bayan Obo[J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 42(2): 252~259(in Chinese with English abstract).
- Tao Kejie and Zhang Peishan. 1984. Characteristics of metamict aeschynites[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 13(1): 67~77 (in Chinese with English abstract).
- USGS. 2019. Mineral Commodity Summaries 2019[R]. USGS Reston, 114~115.
- Wang Fang, Zhu Dan, Lu Li, *et al.* 2021. Occurrence of niobium and rare earth elements in related ores by electron microprobe[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 40(5): 670~679(in Chinese with English abstract).
- Wang Kaiyi, Yang Kuifeng, Fan Hongrui, *et al.* 2012. Addressing some problems on research of the Bayan Obo deposit[J]. *Acta Geologica Sinica*, 86(5): 687~699(in Chinese with English abstract).
- Wang Pu, Pan Zhaolu and Weng Lingbao. 1987. *Systematic Mineralogy*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 448~456(in Chinese).
- Wen Ligang, Zeng Pusheng, Zhan Xiuchun, *et al.* 2018. Application of the automated mineral identification and characterization system(AM-ICS) in the identification of rare earth and rare minerals[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 37(2): 121~129(in Chinese with English abstract).
- Xie Yuling, Qu Yunwei, Yang Zhanfeng, *et al.* 2019. Giant Bayan Obo Fe-Nb-REE deposit: Progresses, controversies and new understandings[J]. *Mineral Deposits*, 38(5): 983~1 003(in Chinese with English abstract).
- Yang Bo, Yang Li and Meng Wenxiang. 2022. Application of electron probe microanalyzer in exploring the occurrence characteristics of scandium in different minerals of the Bayan Obo deposit[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 41(2): 185~198(in Chinese with English abstract).
- Yang Xiaoyong, Lai Xiaodong, Ren Yisu, *et al.* 2015. Geological characteristics and their scientific problems of the Bayan Obo Fe-REE-Nb deposit: Discussion on the origin of Bayan Obo super-large deposit[J]. *Acta Geologica Sinica*, 89(12): 2 323~2 350(in Chinese with English abstract).
- Yang Zhanfeng. 2020. Review of development and re-understanding of resource potential of Baiyun Obo mine[J]. *Remote Earth Information*, (3): 6~14(in Chinese).
- Yang Z M, Smith M, Henderson P, *et al.* 2001. Compositional variation of aeschynite-group minerals in the Bayan Obo Nb-REE-Fe ore deposit, Inner Mongolia, China[J]. *European Journal of Mineralogy*, 13(6): 1 201~1 211.
- Zhai Mingguo, Wu Fuyuan, Hu Ruizhong, *et al.* 2019. Critical metal mineral resources: Current research status and scientific issues[J]. *Bulletin of National Natural Science Foundation of China*, 33(2): 106~111(in Chinese with English abstract).
- Zhang Di, Chen Yi, Mao Qian, *et al.* 2019. Progress and challenge of electron probe microanalysis technique[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 35(1): 261~274(in Chinese with English abstract).
- Zhang Peishan and Tao Kejie. 1986. *Bayan Obo Mineralogy*[M]. Beijing: Science Press, 60~87(in Chinese).
- Zhang Peishan, Tao Kejie, Yang Zhuming, *et al.* 2001. Genesis of rare earths, niobium and tantalum minerals in Bayan Obo ore deposit of China[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 19(2): 97~102(in Chinese with English abstract).
- Zhang Yongmei, Gu Xuexiang, Peng Yiwei, *et al.* 2014. Geology, geochemistry and genesis of the Bonga carbonatite-type niobium deposit, Angola[J]. *Earth Science Frontiers*, 21(5): 50~68(in Chinese with English abstract).
- Zhang Yuxu, Lü Hongbo, Wang Jun, *et al.* 2012. Analysis of ore-forming tectonic settings of the Bayan Obo REE deposit[J]. *Acta Geologica Sinica*, 86(5): 767~774(in Chinese with English abstract).
- Zheng Luo, Gu Xuexiang, Zhang Yongmei, *et al.* 2014. Geochemical compositions and evolution of pyrochlore and their relationships with magmatic-hydrothermal processes in the Bonga carbonatite-type Nb deposit, Huila Province, Angola[J]. *Earth Science Frontiers*, 21(5): 69~89(in Chinese with English abstract).
- Zhu Dan, Gui Boyi, Wang Fang, *et al.* 2021. Application of the ad-

vanced mineral identification and characterization system (AMICS) in the Nb deposit: A case study of the Zhuxi Nb deposit[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), (3): 1~7 (in Chinese with English abstract).

Zhu Z Y, Wang D H, Li Y K, *et al.* 2024. Detail mineralogical study and geochronological framework of Bayan Obo (China) Nb mineralization recorded by in situ U-Pb dating of columbite[J]. Ore Geology Reviews, 165: 105874.

附中文参考文献

白 鸽, 袁忠信, 吴澄宇, 等. 1996. 白云鄂博矿床地质特征和成因论证[M]. 北京:地质出版社, 24~44, 89~92.

曹振辉, 崔恒星, 崔继强, 等. 2019. 江西黄山钨(钼)矿床中钨钼矿物的矿物学特征及地质意义[J]. 地质科技情报, 38(3): 52~62.

常丽华, 陈曼云, 金 巍, 等. 2006. 透明矿物薄片鉴定手册[M]. 北京:地质出版社, 61~62.

GB/T 15074-2008. 2008. 电子探针定量分析方法通则[S]. 北京:中国标准出版社, 2~5.

何海洋, 何 敏, 李建武. 2018. 我国铌矿资源供需形势分析[J]. 中国矿业, 27(11): 1~5.

黄婉康, 郑巧荣, 倪荣众, 等. 2017. 新变种矿物——钨铁锐钛矿[J]. 科学通报, 62(1): 47~50.

柯昌辉, 孙 建, 孙永岗, 等. 2021. 内蒙古白云鄂博超大型稀土-铌-铁矿床控矿构造特征及深部找矿方向[J]. 地质通报, 40(1): 95~109.

李厚民, 李立兴, 李以科, 等. 2024. 内蒙古白云鄂博铁-铌-稀土矿床矿化蚀变矿物组合及流体组成[J]. 现代地质, 38(1): 13~24.

李以科, 柯昌辉, 王登红, 等. 2022. 白云鄂博矿区深边部铁矿床勘查突破及启示[J]. 矿床地质, 41(1): 202~206.

刘建栋, 王秉璋, 李五福, 等. 2023. 电子探针技术研究东昆仑大格勒角闪岩中铌和稀土元素的含量和赋存状态[J]. 岩矿测试, 42(4): 721~736.

罗晓锋, 杨占峰, 王振江, 等. 2022. 白云鄂博东矿萤石型铌-稀土-铁矿石中铌的赋存状态及分布规律[J]. 矿物学报, 42(5): 659~668.

邵兴坤, 尹京武, 杨海涛, 等. 2011. 电子探针在新疆拜城碱性花岗岩烧绿石研究中的应用[J]. 电子显微学报, 30(6): 521~526.

孙林泉, 于宏东, 王丽娜, 等. 2021. 白云鄂博含铌矿物原料中铌的赋存状态及分布规律[J]. 东北大学学报(自然科学版), 42

(2): 252~259.

陶克捷, 张培善. 1994. 变生易解石的特性[J]. 岩石矿物学杂志, 13(1): 67~77.

王 芳, 朱 丹, 鲁 力, 等. 2021. 应用电子探针分析技术研究某铌-稀土矿中铌和稀土元素的赋存状态[J]. 岩矿测试, 40(5): 670~679.

王凯怡, 杨奎峰, 范宏瑞, 等. 2012. 白云鄂博矿床研究若干问题的探讨[J]. 地质学报, 86(5): 687~699.

王 濮, 潘兆楹, 翁玲宝. 1987. 系统矿物学[M]. 北京:地质出版社.

温利刚, 曾普胜, 詹秀春, 等. 2018. 矿物表征自动定量分析系统(AMICS)技术在稀土稀有矿物鉴定中的应用[J]. 岩矿测试, 37(2): 121~129.

谢苗诺夫, 洪文兴. 1960. 包头矿——一种含有稀有元素的新矿物[J]. 地质科学, (1): 1~3.

谢玉玲, 曲云伟, 杨 峰, 等. 2019. 白云鄂博铁、铌、稀土矿床: 研究进展、存在问题和新认识[J]. 矿床地质, 38(5): 983~1 003.

袁 波, 杨 利, 孟立祥. 2022. 电子探针技术探究铌在白云鄂博矿床不同矿物中的赋存特征[J]. 岩矿测试, 41(2): 185~198.

张 勇, 赖小东, 任伊苏, 等. 2015. 白云鄂博铁-稀土-铌矿床地质特征及其研究中存在的科学问题——兼论白云鄂博超大型矿床的成因[J]. 地质学报, 89(12): 2 323~2 350.

杨占峰. 2020. 白云鄂博矿开发回顾与资源潜力再认识[J]. 稀土信息(3): 6~14.

翟明国, 吴福元, 胡瑞忠, 等. 2019. 战略性关键金属矿产资源: 现状与问题[J]. 中国科学基金, 33(2): 106~111.

张 迪, 陈 意, 毛 骞, 等. 2019. 电子探针分析技术进展及面临的挑战[J]. 岩石学报, 35(1): 261~274.

张培善, 陶克捷. 1986. 白云鄂博矿物学[M]. 北京:科学出版社.

张培善, 陶克捷, 杨主明, 等. 2001. 白云鄂博稀土-铌钽矿物及其成因探讨[J]. 中国稀土学报, 19(2): 97~102.

章永梅, 顾雪祥, 彭义伟, 等. 2014. 安哥拉 Bonga 碳酸岩型铌矿床地质地球化学特征及成因[J]. 地学前缘, 21(5): 50~68.

章雨旭, 吕洪波, 王 俊, 等. 2012. 白云鄂博矿床成矿构造环境分析[J]. 地质学报, 86(5): 767~774.

郑 略, 顾雪祥, 章永梅, 等. 2014. 安哥拉 Huila 省 Bonga 碳酸岩型铌矿床烧绿石地球化学组成、演化及其与岩浆-热液作用过程的关系[J]. 地学前缘, 21(5): 69~89.

中国科学院地球化学研究所. 1988. 白云鄂博矿床地球化学[M]. 北京:科学出版社, 1~550.

朱 丹, 桂博艺, 王 芳, 等. 2021. AMICS 测试技术在铌矿中的应用——以竹溪铌矿为例[J]. 有色金属(选矿部分)(3): 1~7.