

一种特有的稀土矿物-异性石

陈伟, 周家云

(中国地质科学院矿产综合利用研究所, 中国地质调查局稀土资源应用技术创新中心,
四川 成都 610041)

摘要: 这是一篇地球科学领域的论文, 主要阐述了碱性岩中的一种含稀土矿物-异性石的基本特征。异性石是一种常见的岩浆岩副矿物和热液矿物, 易受风化和氧化等表生作用影响, 能较好记录和保存岩浆和热液活动的原始信息, 因而是研究岩浆和/或热液过程的一种常见示踪矿物。通过文章的综述, 希望能够为深化异性石矿物学和地球化学研究、加强异性石型稀土矿方面的找矿工作、广泛开展与异性石有关的地质问题探讨等提供较全面的基础性认识。

关键词: 地球科学; 稀土; 异性石; 地球化学; 矿物学

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.04.026

中图分类号: TD955;P585 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2023) 04-0174-03

由于资源价格上涨、稀缺性迫在眉睫、环境恶化以及来源国的政治决策, 稀土元素在相当长的一段时间内一直被视为“关键原材料”。据 USGS (2023) 最新数据统计^[1], 全球稀土储量超过 1.2 亿 t, 2022 年全球稀土总产量为 30 万 t, 70% 的稀土供应来自中国。同时, 中国对稀土的国内需求或已达到甚至超过国内供应, 2022 年高达 21 万 t, 较 2021 年的 16.8 万 t 同比增长了 25%, 从而在中国与其他稀土进口国可能会引发一系列关于稀土资源的思考。因此, 新的稀土开发才能弥补供应以及需求的不足, 众多研究者或已将重点转移到寻找中国以外有价值的矿床中寻找稀土元素的来源, 正如本文将讨论的一种含有经济吸引力的 Zr、Nb 和 REE 等的稀土矿物——异性石。

近二十年, 随着高场强元素 (HFSE) 和稀土元素 (REE) 在高科技产品中的广泛应用, 世界对稀土元素的需求稳步增长, 异性石矿物的潜在经济价值持续增长。尽管与碳酸岩为主的稀土矿矿物相比, 异性石所含总的稀土品位相对于碳酸岩型稀土矿较低 (总 REE_2O_3 1%~10%, Nb_2O_5 约 1%, Ta_2O_5 低于 0.5%), 但其所含的更有价值 (即更关键) 的重稀土元素 (HREE) 比例相对较高^[2], 因而具有更高的社会经济价值, 并且 U 和 Th 含量相对较低,

易于通过磁选提取^[3-4], 也是其备受关注的原因之一。本文综述了近年来关于这种复杂矿物的文献, 系统总结了异性石矿相学、矿物地球化学等方面的进展, 为探讨与异性石有关的矿床学问题和加强利用异性石指导找矿等提供基础性资料。

1 基本认识

异性石最早是由 Stromeyer (1819)^[5] 在格陵兰岛西南部 Kangerluarsuk 地区的 Ilimaussaq 碱性杂岩中发现, 并对其进行了命名和描述。自从异性石被发现后, 科学家们对异性石开展了矿物晶体结构、矿物地球化学、矿物蚀变和矿物成因等方面的大量研究^[2,5-8]。

异性石主要呈玫瑰、深玫瑰色, 透射光下显浅玫瑰色, 条痕色白; 半透明—透明; 矿物呈玻璃光泽, 断口不规则, 未见解理和双晶。异性石族矿物的基本晶体结构由九元硅氧环 Si_9O_{27} 、六元钙八面体环 Ca_6O_{24} 和三元硅氧 Si_3O_9 组成, 并由 ZrO_6 八面体连接。由于晶体结构的复杂性及其能被许多元素替代的能力, 并非所有的异性石族矿物中都含有稀土元素, 异性石族矿物的广义化学公式也很复杂。2002 年, 国际矿物协会 (IMA) 根据俄罗斯科拉半岛的科夫多尔 (Kovdor)、希

收稿日期: 2023-06-19

基金项目: 中国地质调查局地质大调查项目 (DD20221809)

作者简介: 陈伟 (1986-), 男, 工程师, 研究方向为矿床学及矿产资源潜力评价。

比内 (Khibiny) 和洛沃泽罗 (Lovozero) 地块以及格陵兰、萨哈、巴西和其他地区的异性石化学分析结果, 提出了异性石的一般公式^[9]:

$$\text{N}_{15}[\text{M}(1)]_6[\text{M}(2)]_3\text{Z}_3[\text{M}(3)][\text{M}(4)](\text{Si}_{24}\text{O}_{66-73})$$

(OH)₀₋₉X₂ N=Na,K,Sr,Ca,REE,Ba,Mn²⁺,H₃O,vacancy;
[M(1)]=Ca,REE,Mn²⁺,Fe²⁺,Na,Sr;[M(2)]=Fe²⁺,Mn²⁺,
H₃O⁺, Zr⁴⁺,Ta⁵⁺, Ti⁴⁺, K, Ba,vacancy; [M(3, 4)] = Si,
Al,Nb⁵⁺, Ti⁴⁺, W⁶⁺, Na; Z = Zr⁴⁺, Hf, Ti⁴⁺, Nb⁵⁺; OH =
H₂O, OH⁻, O²⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, SiO₄⁴⁻; X = Cl⁻, F⁻, OH⁻.

目前在全球 105 个地方, 发现有异性石, 超过 28 种被国际矿物学协会 (IMA) 所认可^[10]。比较典型的地区如格陵兰岛的 Ilimaussaq、俄罗斯的 Lovozero 和 Khibiny, 加拿大的 Mont Saint-Hilaire、瑞士的 Norra Kärr, 巴西的 Poços de Caldas、摩洛哥的 Tamazeght、中国的赛马等, 甚至太平洋中部及南极洲等地也有分布。大多数的异性石主要分布于克拉通地区和裂谷地带 (如加尔达裂谷、东非裂谷等), 但它仅仅在俄罗斯科拉半岛的 Lovozero 和格陵兰岛的 Ilimaussaq 杂岩体这样的矿床中大量出现, 并且这里的异性石约 20%~95% 以层状的形式集中产出, 规模巨大。

2 地球化学特征

异性石是 Na-Ca-Zr-环硅酸盐, 在其复杂的三角晶体结构中容纳除了必需的 Na、Ca、Zr 和 Si 成分外, 还含有大量的 Fe、Mn、REE、Y、Nb、Hf、Ti、K、Sr 和 Ti 以及 Cl、F、H₂O 和 OH 组分。因此, 异性石包括各种不同成分和空间组的矿物^[11]。它是一些高度演化的过碱性 [Mol(Na+K)/Al>1] 幔源岩浆岩的特征矿物^[12-13], 其中高场强元素 (HFSE), 如 Zr, Hf, Nb, Ta, REE, Y) 以络合物的形式进入到 K-Ca-Na-硅酸盐中^[14-15], 异性石化学成分受结晶环境影响明显, 且容易被晚期热液流体交代。

前人根据大量地球化学数据得到以下主要观点^[2,15-17]: (1) 异性石 Mn/Fe 比值可作为判断碱性岩浆分异演化程度的指标之一, 一般来说演化程度较高的碱性熔体中结晶出的异性石具有较高的 Mn/Fe 比值, 即早期岩浆异性石的 Mn/Fe 值总是小于后期异性石, 而热液期异性石几乎不含铁, 形成纯 Mn 端元; (2) 异性石中 Fe²⁺ 优于 Fe³⁺, Fe³⁺/ΣFe 不受熔体氧逸度的控制, 而是异性石水化状态的函数; (3) 负 Eu 异常局限于碱性玄武岩母岩结晶的异性石, 而霞石正长岩熔体结晶的异性石总是缺乏负 Eu 异常; (4) 二氧化硅含量不

是异性石结晶的控制因素, 因为来自过碱性花岗岩的异性石在成分上与来自含似长石正长岩的异性石相似; (5) 异性石稳定地发生在变质岩中, 高等级 (直至角闪岩相) 变质流体不会破坏异性石的稳定性; (6) 异性石继承了其母岩 (或流体) 的微量元素组成特征, 而母岩又受熔体源特征和先前结晶相的分馏控制。此外, 晶体化学效应有助于微量元素掺入到异性石。

3 成因及蚀变

异性石通常在早期岩浆活动开始的条件下形成, 例如在 Ilimaussaq、Khibina、Lovozero, 并持续到后期岩浆活动, 例如在 Pilansberg Complex、North Qôroq 等^[18]。通过对 Rb-Sr、Sm-Nd、U-Th-Pb、Lu-Hf 同位素体系和 H、O 同位素体系的研究表明, 过碱性岩浆体系是封闭的, 抑制了挥发物和稀有金属 (REE、Zr、Hf、Nb、Ta、Th、U、Sr、Ba) 向晚期流体相的分离和损失^[2,7,13,17]。多变的形成条件加上巨大的成分变异性, 使异性石成为非晶质系统中涉及的正岩浆到热液过程的有用指标。岩浆结晶过程中的高碱度和还原条件, 解释了此类岩石中 HFSE 和 REE 的异常富集, 从而最大限度地减少了挥发性成分的损失, 并最大限度地提高了岩浆分异过程中的矿石沉淀潜力^[11]。

异性石易于蚀变, 通常被次生锆石、斜锆石、钠锆石、硅锆钙钠石、菱黑稀土矿、铌锆钠石、褐硅铈矿和其他矿物交代, 且这些次生矿物通常更集中于经济元素。根据其矿物组合和化学成分, 确定了几种主要的蚀变类型, 如: 钠锆石型、锆石型、锆铁矿型和硅锆钙石型^[19]。

4 资源远景与综合利用

异性石作为一种未来最有潜在价值的稀土和高场强元素资源, 表 1 给出了当前已知数据的含异性石稀土矿吨位和品位, 明显看到异性石稀土矿中重稀土在稀土氧化物中占了较高的比重^[19]。通过对异性石所产出的构造环境、矿化特征、蚀变类型和地球化学特征等的综述, 为进一步广泛开展与异性石有关的地质问题探讨提供了基础认识。当前环境下, 对由稀土元素制造的不同产品对重稀土的需求增加更为迫切, 导致中国通过出口配额限制稀土供应, 2022 年中国的稀土产量占全球的 70%。目前正在开发新的异性石稀土矿床, 以帮助满足中国出口配额造成的需求空白。

表1 与异性石有关的稀土矿吨位及品位
(数据来源于^[19])

国家	矿床名称	矿石 储量/Mt	矿石 品位/%	稀土氧 化物储 量/Mt	HREO/ TREO/%
格陵兰	Ilimaussaq				
	Kvanefjeld deposit	619	1.06	6.547	11.8
	Sørensen deposit	242	1.1	2.667	11.7
	Zone 3 deposit	95.3	1.16	1.106	12.1
	Thor Lake (Nechalacho)				
	Basal zone	125.7	1.43	1.799	20.9
加拿大	Upper zone	177.7	1.32	2.353	10
	Kipawa	27.1	0.4	0.107	36.2
	Strange Lake				
	Enriched zone	20	1.14	0.288	49.7
瑞典	Granite zone	472.5	0.87	4.118	36.5
	Norra Kärr	58.1	0.59	0.343	50.3
美国	Bokan, Alaska	4.9	0.61	0.03	40.1
澳大利亚	Toongi	73.2	0.89	0.651	23.3
	Brockman	36.2	0.21	0.076	85.8

事实上, 决定一个矿床是否具有远景和开采的可行性因素, 不仅包括矿床中稀土矿的品位(稀土浓度)和吨位(大小), 还包括可提高的开采以及精炼等其他关键技术和经济指标。当前已实现商业规模开采的含稀土矿物只有氟碳铈矿、独居石和磷钇矿。这些矿物可采用重力、磁力、静电和浮选分离技术进行选矿^[20-21]。然而, 对于富含重稀土及高场强元素的异性石稀土矿的加工知识有限。异性石族矿物是早期钠质系统最重要的指示矿物, 常与其脉石伴生, 因此了解该矿石各方面的特征很重要。与异性石族矿物相关的典型脉石矿物为霓石、霞石正长岩和长石。霓石是一种含铁硅酸盐, 密度为 $3.50 \sim 3.60 \text{ g/cm}^3$, 具有顺磁磁化率, 而霞石正长岩和长石的密度相似, 为 $2.50 \sim 2.60 \text{ g/cm}^3$, 没有磁化率。异性石族矿物的这些特征是决定如何进行选矿的主要考虑因素, 通过磁选易于对其进行分离^[3-4]。

此外, 随着高新技术的不断发展以及大数据和云计算时代的到来, 未来对异性石的研究将不会局限在单一矿床或单一区域, 且一些目前无法实现的复杂定量计算也将会成为研究中的常规手段。虽然目前对异性石成分分析的部分技术手段仍不成熟, 部分异性石的计算模型与矿床学研究实际应用仍不完善以及稀土元素在异性石结构中的取代机制尚不清楚, 但是随着对异性石在矿床学中应用研究的快速发展以及测试分析技术的不断进步, 相信这些问题最终都会迎刃而解。

参考文献:

- [1] U. S. Geological Survey[R]. Mineral Commodity Summaries, 2023: 142-143.
- [2] Schilling J, Wu F, McCammon C, et al. The compositional variability of eudialyte-group minerals[J]. Mineral. Mag. 2011, 75, 87-115.
- [3] Goodenough K M, Schilling J, Jonsson E, et al. Europe's rare earth element resource potential: an overview of REE metallogenetic provinces and their geodynamic setting[J]. Ore Geol. Rev., 2016, 72: 838-856.
- [4] Paulick H, Machacek E. The global rare earth element exploration boom: an analysis of resources outside of China and discussion of development perspectives[J]. Res. Policy, 2017, 52:134-153.
- [5] Stromeyer F. Summary of meeting 16 December 1819 [Fossilien. . .] [C]. Göttingische Gelehrte Anzeigen, 1819(3): 1993-2003.
- [6] 郭斌, 王汝成, 刘晓东, 等. 辽宁赛马碱性岩体异性石化学成分特征及其蚀变组合对碱性岩浆-热液演化的指示意义[J]. 岩石学报, 2018, 34(6):1741-1757.
- [7] WU B, WANG R C, LIU X D, et al. Chemical composition and alteration assemblages of eudialyte in the Saima alkaline complex, Liaoning Province, and its implication for alkaline magmatic-hydrothermal evolution[J]. Acta Petrologica Sinica, 2018, 34(6):1741-1757.
- [8] Wu F Y, Yang Yue Heng, Marks Michael A W, et al. 2010. In situ U-Pb, Sr, Nd and Hf isotopic analysis of eudialyte by LA-(MC)-ICP-MS[J]. Chemical Geology, 273(1-2): 8-34.
- [9] Borst A M, A A Finch, H Friis, et al. Structural state of rare earth elements in eudialyte-group minerals[J]. Mineralogical Magazine, 2019, 84(1):19-34.
- [10] Pfaff K, Wenzel T, Schilling J, et al. A fast and easy-to use approach to cation site assignment for eudialyte-group minerals[J]. Neues Jahrbuch fuer Mineralogie, 2010, 187:69-81.
- [11] Marks M A W, Markl G. A global review on agpaitic rocks[J]. Earth-Sci. Rev., 2017, 173:229-258.
- [12] Ratschbacher B C, Marks M A W, Bons P D, et al. Emplacement and geochemical evolution of highly evolved syenites investigated by a combined structural and geochemical field study: The Iujavrites of the Ilimaussaq complex, SW Greenland[J]. Lithos, 2015, 231.
- [13] Sørensen H. Agpaitic nepheline syenites: a potential source of rare elements[J]. Appl. Geochem., 1992(7):417-427.
- [14] Kogarko L N, Lahaye Y, Brey G P. Plume-related mantle source of super-large rare metal deposits from the Lovozero and Khibina massifs on the Kola Peninsula, Eastern part of Baltic Shield: Sr, Nd and Hf isotope systematics[J]. Mineral. Petrol., 2010, 98:197-208.
- [15] Marks M A W, Hettmann K, Schilling J, et al. The mineralogical diversity of alkaline igneous rocks: critical factors for the transition from miaskitic to agpaitic phase assemblages[J]. J. Petrol., 2011, 52:439-455.
- [16] Sørensen H. The agpaitic rocks - an overview[J]. Mineral. Mag., 1997, 61:485-498.

(下转第 193 页)

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Rare Earth Resources Application Technology Innovation Center of China Geological Survey, Sichuan Rare Earth Technology Innovation Center, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: This is an essay in the field of mineral analysis. In recent years, Chinese geological researchers have discovered a new type of sedimentary rare earth ore in Yunnan and Guizhou regions, which is not only different from bastnaesite and monazite, but also different from ionic rare earth ore in south of China, but a unique rare earth ore in clay rocks. In this paper, the ore dissolution methods of two rare earth samples with different grade from different mineral sites in adjacent areas of Yunnan and Guizhou are compared, and the distribution of key rare earth elements (Pr、Nd、Tb、Dy), the optimization of instrument parameters and the accuracy and precision of the determination method of key rare earth elements are studied in detail. The results show that the closed digestion system is the best method for the new deposit of rare earth ore, and ICP-MS is an accurate and efficient determination method with good precision and accuracy.

Keywords: Mineral analysis; Sedimentary type; Key rare earth elements; Closed digestion; ICP-MS

(上接第 176 页)

[16] Schilling J, Marks M, Wenzel T, et al. Reconstruction of magmatic to subsolidus processes in an apaitic system using eudialyte textures and composition: a case study from Tamazeght, Morocco[J]. *Can. Mineral*, 2009, 47:351-365.

[17] Kramm U, Kogarko L N. Nd and Sr isotope signatures of the Khibina und Lovozero apaitic centres, Kola Alkaline Province, Russia[J]. *Lithos*, 1994, 32:225-242.

[18] Mitchell R H, Liferovich R P. Subsolidus deuteric/hydrothermal alteration of eudialyte in lujavrite from the Pilansberg alkaline complex, South Africa[J]. *Lithos*, 2006, 91:352-372.

[19] Hatch G P. TMR advanced rare-earth projects index. Technology Metal Research. March 2014. Available online: <http://www.techmetalsresearch.com/metrics-indices/tmr-advanced-rare-earth-projects-index>(accessed on 24 July 2017)

[20] 冯雪茹, 刘述平, 李超, 等. 由低浓度稀土溶液萃取回收稀土的研究[J]. *矿产综合利用*, 2018, 39(1):17-21.

FENG X R, LIU S P, LI C, et al. Study on the extraction and recovery of rare earth from low concentration rare earth solution[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2018, 39(1):17-21.

[21] 文伟, 陈福林, 余新文, 等. 某含硫萤石重晶石共生氟碳铈稀土矿硫脱除必要性及回收试验[J]. *矿产综合利用*, 2019, 40(6):45-48.

WEN W, CHEN F L, YU X W, et al. Experimental study on the necessity and recovery of sulfur removal from a fluorocarbon-cerium rare earth ore associated with fluorite barite[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019, 40(6):45-48.

A Special Rare-earth Mineral —Eudialyte

Chen Wei, Zhou Jiayun

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Technology Innovation Center of Rare Earth Resources Development and Utilization, China Geological Survey, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: This is an essay in the field of earth science, which mainly reviews the basic characteristics of eudialyte, a rare earth-containing mineral in alkaline rocks. Eudialyte is a common accessory mineral and hydrothermal mineral of magmatic rock, which is vulnerable to weathering and oxidation and other epigenetic effects. It can better record and preserve the original information of magma and hydrothermal activities, so it is a common tracer mineral for studying magma and/or hydrothermal processes. Through the review of the article, we hope to provide a more comprehensive basic understanding for deepening the Mineralogy and geochemical research of Eudialyte, strengthening the prospecting work of Eudialyte REE deposit, and widely carrying out the discussion of geological problems related to Eudialyte.

Keywords: Earth science; REE; Eudialyte; Geochemical; Mineralogy