

与碳酸岩-碱性岩有关的铌-稀土矿床成矿作用及成因机制

陈唯¹, 应元灿², 柳加俊¹, 杨帆¹, 蒋少涌¹

1. 中国地质大学(武汉) 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 紧缺战略矿产资源省部共建协同创新中心, 武汉 430074; 2. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 昆明 650093

摘要: 铌和稀土资源主要来自与碳酸岩-碱性岩相关的矿床, 加强碳酸岩-碱性岩系统铌和稀土成矿作用研究, 对指导我国铌和稀土资源的找矿都具有重要意义。本文对与碳酸岩-碱性岩有关的铌-稀土矿床成矿作用及成因机制进行了梳理和总结。碳酸岩-碱性岩系统中铌和稀土的初始富集一般与富集地幔的部分熔融有关, 地幔源区稀土和稀有金属、碱金属和挥发分的富集是成矿的关键。橄榄石、单斜辉石等早期岩浆矿物的高度分离结晶导致残余碱性岩浆中铌和稀土的进一步富集, 结晶铌和稀土矿物; 碳酸岩中铌矿物结晶有堆晶岩成因和交代成因两种机制。大多数与碳酸岩-碱性岩相关的铌-稀土矿床均经历了热液蚀变, 岩浆铌矿物被原地蚀变成热液铌矿物; 而碳酸岩-碱性岩中矿石矿物和脉石矿物中的轻重稀土在热液过程中均可被溶解迁移再沉淀为稀土矿物。包括物理富集、化学富集和/或生物富集过程在内的地表风化过程可进一步提升碳酸岩型铌-稀土矿床的品位; 在碱性硅酸盐岩体系中, 少数矿床通过物理富集提升铌和稀土品位, 而大多数矿床的风化会导致稀土矿物的分解形成一些不易被经济利用的次生稀土矿物。

关键词: 碳酸岩; 碱性岩; 铌矿床; 稀土矿床; 成矿作用

中图分类号: 618.7 doi: 10.3724/j.issn.1007-2802.20240003

The metallogenesis and genetic mechanism of the carbonatite-alkaline rock associated niobium and rare earth element deposits

CHEN Wei¹, YING Yuan-can², LIU Jia-jun¹, YANG Fan¹, JIANG Shao-yong¹

1. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, Collaborative Innovation Center for Exploration of Strategic Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;
2. Faculty of Land and Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

Abstract: Resources of niobium (Nb) and rare earth elements (REEs) are dominantly sourced from deposits associated with carbonatites and alkaline rocks. To strength the study of Nb and REEs mineralization in the carbonatite-alkaline rock system is of great significance to guide the exploration of Nb and REEs resources in China. In this paper, the mineralization and genetic mechanism of Nb-REEs deposits related to carbonatite-alkaline rocks are reviewed and summarized. The initial enrichment of Nb and REEs in the carbonatite-alkaline rock system is generally associated with the partial melting of the enriched mantle. The enrichment of rare and alkali metals and volatiles in the mantle source is the key to the Nb and REEs mineralization in the system. The high degree fractional crystallization of early-stage magmatic minerals such as olivine and clinopyroxene resulted in the further enrichment of Nb and REEs in the residual alkaline magma, and then the crystallization of Nb and REEs minerals. The cumulate genesis and metasomatism models are two mechanisms both proposed for the formation of niobium minerals in carbonatites. Most

收稿编号: 2023-219, 2023-9-5 收到, 2023-10-14 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(42321001); 国家重点研发计划课题(2019YFA0708400)

第一作者简介: 陈唯(1987—), 女, 博士, 研究员, 研究方向: 稀有金属矿床成矿机理. E-mail: wchen@cug.edu.cn.

引用此文:

陈唯, 应元灿, 柳加俊, 杨帆, 蒋少涌. 2024. 与碳酸岩-碱性岩有关的铌-稀土矿床成矿作用及成因机制. 矿物岩石地球化学通报, doi: 10.3724/j.issn.1007-2802.20240003

Chen W, Ying Y C, Liu J J, Yang F, Jiang S Y. 2024. The metallogenesis and genetic mechanism of the carbonatite-alkaline rock associated niobium and rare earth element deposits. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, doi: 10.3724/j.issn.1007-2802.20240003

carbonatite-alkaline rock associated Nb-REEs deposits had undergone the hydrothermal alteration. The hydrothermal niobium minerals were formed through the in-situ alteration of magmatic niobium minerals, whereas the REEs minerals were formed through the dissolution of REEs-bearing magmatic ore and gangue minerals, migration of the REEs and precipitation of new REEs minerals in the hydrothermal process. The surface weathering process, including physical enrichment, chemical enrichment, and/or biological enrichment processes, can further enhance Nb and REEs grades of ores in carbonatite type Nb-REEs deposits. The weathering of a few alkaline rock associated Nb-REEs deposits resulted in the enhancement of Nb and REEs grades of ores through the physical enrichment, whereas the weathering most alkaline rock associated Nb-REEs deposits resulted in the decomposition of hydrothermal REEs minerals and the formation of some secondary REEs minerals that are not easily and economically utilized.

Key words: carbonatite; alkaline rock; niobium deposit; REEs deposit; metallogenesis

0 引言

铌(Nb)具有耐蚀性强、耐热性佳、延展性好和热导率高等特性,是高端电子、航空航天、医疗、化工和原子能等领域的重要金属原料。稀土元素(REE)具有特殊的磁、光、电等物理性能,被广泛应用于国防军工、航空航天、信息技术、清洁能源等诸多领域,被誉为“工业维生素”。铌和稀土元素在高新技术等领域应用日益广泛,已成为全球经济发展和社会进步的关键和战略性矿产资源(蒋少涌等,2019;翟明国等,2019)。值得一提的是,全球主要的铌和稀土资源均来自与碳酸岩-碱性岩相关的矿床,这些矿床的全球分布极不均匀(图1)。例如,我国白云鄂博REE-Nb矿床的稀土储量约占全球储量的三分之一,巴西Araxá和Catalão-II碳酸岩风化壳

型铌矿床占据了全球90%以上的铌市场。铌是我国高度紧缺的矿产资源,对外依存度在95%以上,且全球铌资源和生产源较为单一,存在较高的供应风险。稀土是我国的优势矿产资源,但近期国外加大了稀土资源勘查和开发投入,给我国稀土资源的优势地位提出了挑战。加强碳酸岩-碱性岩系统铌和稀土成矿作用研究,对指导我国铌和稀土资源的进一步找矿工作具有重要意义,为减弱我国铌资源的对外依存度和保持我国稀土资源的优势地位具有重要的现实和战略意义(陈唯和蒋少涌,2022;蒋少涌和王微,2022;毛景文等,2022)。

1 国内外铌、稀土资源概况

据美国地质调查局2023年发布的矿产资源报告,全球铌(Nb)资源储量超过1700万t,且主要集中在分布



底图为1:5700万标准世界地图[审图号:GS(2016)2946号]

图1 与碳酸岩-碱性岩相关的铌-稀土矿床分布图

Fig.1 A map showing the distribution of carbonatite-alkaline rock associated Nb-REEs deposits

在巴西(92%)和加拿大(7%)等少数几个国家。碳酸岩型铌矿床是金属铌的主要来源,目前正在开采的高品位铌矿床只有巴西的Araxá、Catalão-II和加拿大St. Honoré矿床(Chakhmouradian et al., 2015)。尤其值得注意的是巴西的铌矿床均为碳酸岩风化壳型铌矿,其品位高、储量大,主要铌矿石矿物为烧绿石(Mitchell, 2015),其中Morro dos Seis Lagos为全球最大的碳酸岩型铌矿床,铌氧化物(Nb_2O_5)平均品位为2.81%,储量8143万t(Giovannini et al., 2021; 表1)。我国的铌资源主要分布在内蒙古、湖北、福建、新疆等省区。白云鄂博稀土-铌矿床是我国储量最大的铌矿床(660万t Nb_2O_5 ; 表1),占全国已探明铌储量的63.4%,但铌品位低、共生矿物复杂、独立矿物小而少(李建康等, 2019)。

据美国地质调查局2023年发布的矿产资源报告,我国最新稀土(REE_2O_3)资源储量为4400万t,占全球已探明总储量的33.8%。全球稀土资源储量集中在中国、美国、加拿大、巴西、俄罗斯、澳大利亚等少数几个国家。主要稀土矿物为独居石、氟碳铈矿、铈磷灰石、磷铈矿、磷钇矿、烧绿石和褐帘石等。我国稀土资源极为丰富,是世界上最大的稀土生产国。我国绝大部分稀土资源都来自碳酸岩型矿床,尤其是轻稀土(范宏瑞等, 2020; 谢玉玲等, 2020),其中内蒙古白云鄂博矿床占了国内稀土氧化物总储量的70%以上,其他碳酸岩型稀土矿床主要分布在四川、湖北、山东、陕西、河南等地(范宏瑞等, 2020)。

2 与碳酸岩-碱性岩有关的铌-稀土矿床类型及其主要特征

2.1 与碳酸岩有关的铌-稀土矿床

与碳酸岩有关的铌-稀土矿床是具有世界级的铌和稀土矿产(图2a、2b)。例如,世界上最大和第二大的铌矿床都与碳酸岩或风化碳酸岩相关,分别是巴西的Morro dos Seis Lagos矿床(Nb_2O_5 品位为2.81%,储量为8143万t)和Araxá矿床(Nb_2O_5 品位为1.74%,储量为4558万t; 表1)。世界上最大的稀土矿床是中国的白云鄂博碳酸岩型稀土矿床(REE_2O_3 品位为5.9%,资源量为10 000万t)。据国际地质科学联合会(International Union of Geological Sciences, IUGS)定义,碳酸岩是指含碳酸盐矿物体积占比大于50%且 SiO_2 含量低于20%的火成岩(Le Maitre, 2005)。目前全球已发现600多处碳酸岩杂岩体,其中大多位于克拉通边缘100 km内(Humphreys-Williams and Zahirovic, 2021)。约三分之二以上的碳酸岩与霞石岩、黄长岩等碱性硅酸岩紧密共生,构成碳酸岩-碱性岩杂岩体。目前已开采的

铌矿床中碳酸岩主要与黄长岩类碱性岩相伴生,如Araxá、Catalão I和II、Oka。其他重要的铌矿床中碳酸岩与霞石岩类碱性岩伴生(如Prairie Lake、Fen、Tomtor)、与方解霞黄煌岩(aillikite)伴生(如Sarfartôq)或没有碱性岩伴生(如Upper Fir、Aley; Mitchell, 2015)。尽管碳酸岩仅占碱性杂岩体体积的10%或更少,但稀土、稀有金属矿化常和碳酸岩的关系紧密(Weng et al., 2015)。因此,本文将与碳酸岩或碳酸岩-碱性岩相关的铌-稀土矿床归类于与碳酸岩有关的铌-稀土矿床,称为碳酸岩型或碳酸岩-碱性岩型。碳酸岩型矿床遭受风化后在浅表形成红土型矿床,称之为碳酸岩风化壳型矿床。目前正在开采的铌矿床主要是巴西Araxá、Catalão-II中伴随稀土矿化的红土型矿床。值得一提的是,尽管目前仅开采矿床中碳酸岩风化壳型铌矿,这些与碳酸岩相关的铌矿床均是由原生碳酸岩型和表生风化壳型共同组成(Mitchell, 2015),本文统称为碳酸岩型或碳酸岩-碱性岩型矿床。典型的碳酸岩风化壳型稀土矿床包括澳大利亚的Mount Weld和坦桑尼亚的Ngualla(Witt et al., 2019; Zhukova et al., 2021)。碳酸岩铌-稀土矿床中铌和稀土可以同岩性、同位矿化,也可呈分带性(Kravchenko and Pokrovsky, 1995),例如加拿大St. Honoré矿床中稀土矿化主要分布在中心碳酸岩中,而铌矿化则分布在外围富磁铁矿-云母-磷灰石碳酸岩中(图3)。

2.2 与碱性岩有关的铌-稀土矿床

碱性硅酸岩系统包括碱性或过碱性岩石,以高碱含量且 $(\text{Na}+\text{K})/\text{Al}>1$ 为特征,通常含有碱性角闪石或辉石等富碱矿物。碱性杂岩体主要出现在大陆构造环境中,并且在新太古代到现在的整个地质历史记录中都有发现(Woolley and Kjarsgaard, 2008)。与碳酸岩浆相似,碱性岩浆一般被认为起源于地幔,尽管不同的碱性岩起源的地幔源区有所不同。他们的形成通常与岩石圈尺度的伸展有关,一些碰撞后的碱性岩也可能与横贯构造有关。与碱性岩有关的稀有金属矿化形成的构造背景特征可能包括两个前提:①地幔经历了交代富集的构造演化历史,如位于克拉通之间的缝合带;②大陆裂谷作用、地幔柱或热点激发地幔低程度部分熔融(Beard et al., 2023)。从侵入形态上看,可以分为3类:①大型(直径18~40 km)硅不饱和和碱性杂岩体,包括俄罗斯Lovozero和Khibiny碱性杂岩体、格陵兰Ilímaussaq碱性杂岩体;②小型(直径0.3~6 km)硅饱和和碱性岩,包括加拿大Strange Lake花岗伟晶岩、中国巴尔哲杂岩体、纳米比亚Brandberg-Amis杂岩体;③次火山(直径2~5 km)至火山碱性岩,部分也有稀土和高场强元素(HFSE)矿化,通常具有更高的重-轻稀土比

表 1 典型与碳酸岩-碱性岩相关的铌-稀土矿床的储量和品位特征

Table 1 Characteristics of Nb and REEs grades and tonnages of ores of Nb-REE deposits associated with carbonatites and alkaline rocks

矿床名称	国家	矿床类型1	矿床类型2	年龄/ Ma	REE ₂ O ₃ 储量/万t	REE ₂ O ₃ 矿 石储量/Mt	REE ₂ O ₃ 品位/%	Nb ₂ O ₅ 储量/万t	Nb ₂ O ₅ 矿石 储量/Mt	Nb ₂ O ₅ 品位/%
Bonga	安哥拉	碳酸岩	碳酸岩-碱性岩	85	—	—	—	396	824	0.48
Toongi	澳大利亚	碱性岩	过碱性次火山岩	185	7.5	10	0.75	—	—	0.45
Mount Weld	澳大利亚	碳酸岩	风化碳酸岩	2042	332	55.4	6	40.3	37.7	1.07
Pocos de Caldas	巴西	碱性岩	硅不饱和碱性硅酸岩	85	4.00	1	4	—	—	—
Araxá	巴西	碳酸岩	碳酸岩-碱性岩	87	810	450	1.8	2700	1800	1.5
Araxá	巴西	碳酸岩	风化碳酸岩	87	—	—	—	1858	808	2.3
Catalão I	巴西	碳酸岩	碳酸岩-碱性岩	83	8.51	1.12	7.6	20.5	19	1.08
Catalão I	巴西	碳酸岩	风化碳酸岩	83	—	—	—	35.4	29	1.22
Catalão II	巴西	碳酸岩	风化碳酸岩	85	—	—	4	22.0	14.5	1.52
Morro dos Seis Lagos	巴西	碳酸岩	风化碳酸岩	1328	—	—	0.75	8143	2897.9	2.81
Tapira	巴西	碳酸岩	碳酸岩	70	4.50	150	0.03	121	166	0.73
Lovozero	俄罗斯	碱性岩	硅不饱和 碱性硅酸岩	370	240	200	1.2	>300	>1000	0.3
Tomtor	俄罗斯	碳酸岩	风化碳酸岩	402	1800	150	12	7.92	1.18	6.71
Lueshe	刚果	碳酸岩	风化碳酸岩	798	—	—	—	40.2	30	1.34
Ilímaussaq	格陵兰	碱性岩	硅不饱和碱性硅酸岩	1156.6	489	457	1.07	—	—	—
Motzfeldt	格陵兰	碱性岩	硅不饱和 碱性硅酸岩	1275	88	340	0.26	0.74	1.6	0.46
Strange Lake	加拿大	碱性岩	过碱性花岗岩	1240	441	496	0.89	50.0	278	0.18
Nechalacho	加拿大	碱性岩	硅不饱和碱性硅酸岩	2176	417	304.5	1.37	41.9	121.3	0.3453
Aley	加拿大	碳酸岩	碳酸岩	370	—	—	—	106	285.8	0.37
Upper Fir	加拿大	碳酸岩	碳酸岩-碱性岩	332.5	—	—	—	7.72	51.78	0.149
Argor	加拿大	碳酸岩	碳酸岩	1770	—	—	—	32.5	62.5	0.52
Montviel	加拿大	碳酸岩	碳酸岩-碱性岩	1894	—	—	—	23.2	183.9	0.126
Oka	加拿大	碳酸岩	碳酸岩-碱性岩	130	22.1	221	0.1	19.9	37.5	0.53
St. Honoré	加拿大	碳酸岩	碳酸岩-碱性岩	582.1	1853	1058.6	1.75	171	416	0.41
Bokan Mountain	美国	碱性岩	硅不饱和碱性硅酸岩	177	3.48	5.8	0.6	0.23	5.8	0.04
Elk Creek	美国	碳酸岩	碳酸岩-碱性岩	544	—	—	—	—	19.32	0.67
Khaldzan-Buregtey	蒙古	碱性岩	过碱性花岗岩	386	49.0	163.33	0.3	34	170	0.2
Ondurakorumbe	纳米比亚	碳酸岩	碳酸岩	124	—	—	—	2.4	8	0.3
Epembe	纳米比亚	碳酸岩	碳酸岩-碱性岩	1184~1173	—	—	0.5	—	—	—
Glenover	南非	碳酸岩	碳酸岩	1000	24.3	16.78	1.45	—	—	—
Fen	挪威	碳酸岩	碳酸岩-碱性岩	580	91	84	1.08	—	—	—
Ghurayyah	沙特阿拉伯	碱性岩	过碱性花岗岩	—	88.0	440	0.2	96.8	440	0.22
Panda Hill	坦桑尼亚	碳酸岩	碳酸岩	113	—	—	—	37.5	125	0.3
Sukulu	乌干达	碳酸岩	风化碳酸岩	24~26	—	—	—	57.5	230	0.25
巴尔哲	中国	碱性岩	碱性花岗岩	122.8	100	175	0.57	30	125	0.24
白云鄂博	中国	碳酸岩	碳酸岩	1300	10000	1695	5.9	660	3667	0.18
庙垭	中国	碳酸岩	碳酸岩-碱性岩	440	121	70.3	1.72	92	767	0.12

注：所列矿床为同时具有铌和稀土矿化的矿床，部分矿床暂无稀土或铌储量和/或品位数据；“—”表示无数据。
数据来源：de Oliveira Cordeiro et al., 2011; Mackay and Simandl, 2014; Chakhmouradian et al., 2015; Mitchell, 2015; Weng et al., 2015; Smith et al., 2016; Tremblay et al., 2017; Möller and Williams-Jones, 2017; Dietzel et al., 2019; Giovannini et al., 2021; Wu et al., 2021b; 毛景文等, 2022; Beard et al., 2023; Williams-Jones and Vasyukova, 2023; Ying et al., 2023。

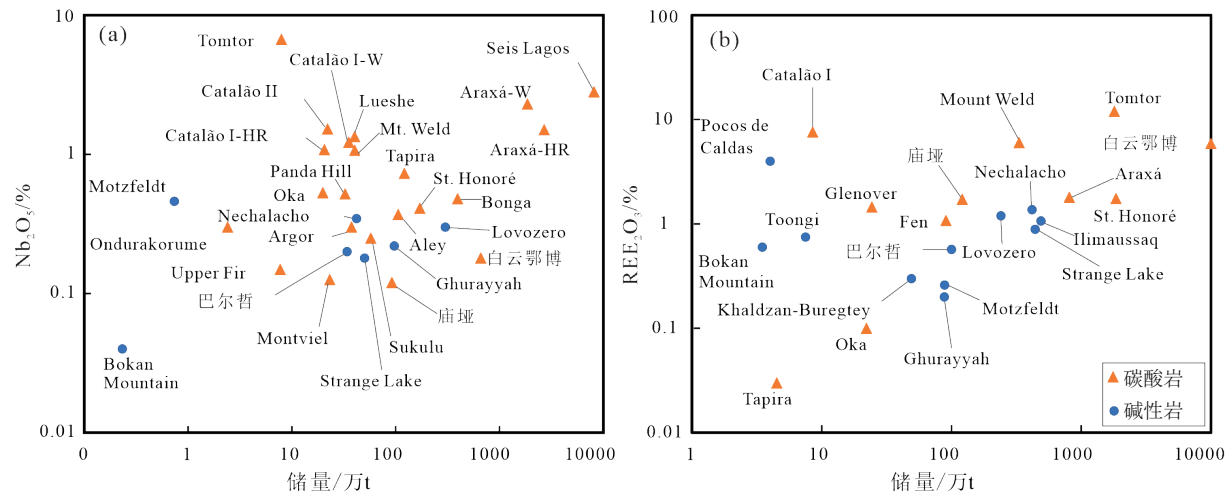


图2 与碳酸岩-碱性岩有关矿床的铌(a)和稀土(b)储量和品位特征

Fig.2 Diagrams showing characteristics of Nb and REEs grades and tonnages of Nb (a) and REEs (b) deposits associated with carbonatites and alkaline rocks

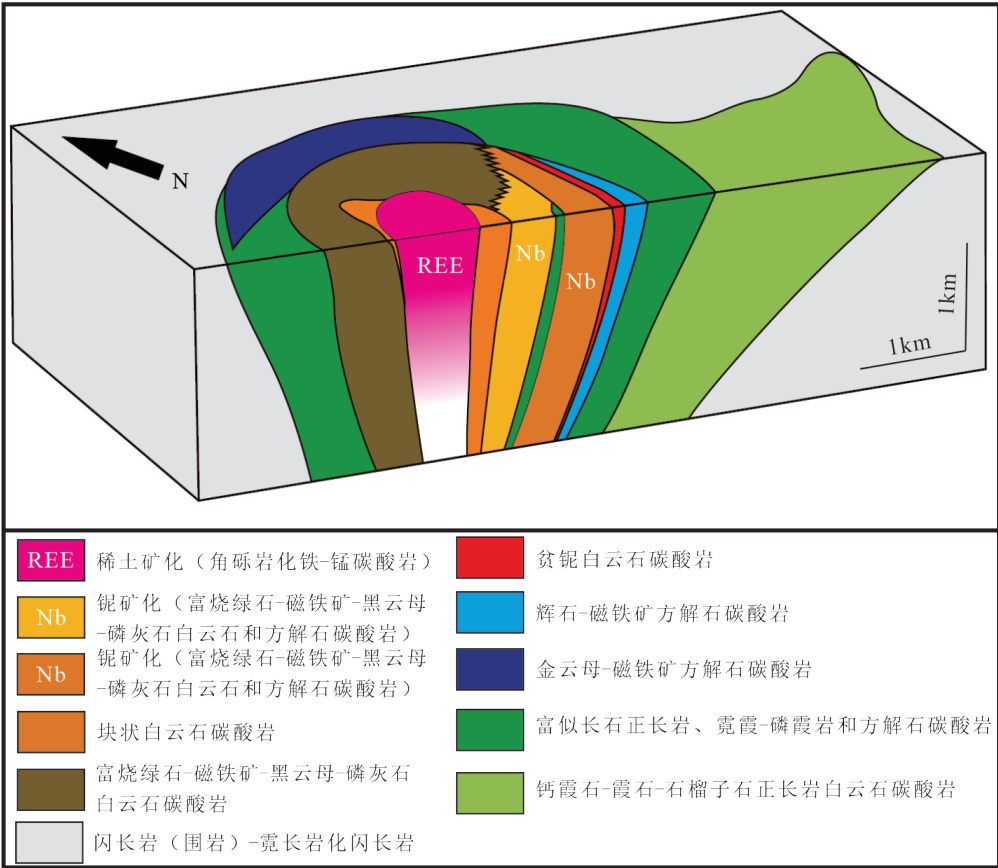


图3 St. Honoré碳酸岩杂岩体REE和Nb矿化分带图(修改自Mackay和Simandl,2014)

Fig.3 Block diagram displaying REEs and Nb mineralization zonations of the St. Honoré carbonatite complex (modified from Mackay and Simandl,2014)

(HREE/LREE)。常见的与碱性岩有关的铌-稀土矿床有格陵兰Ilimaussaq、俄罗斯的Lovozero和Khibiny,以及加拿大Nechalacho正长岩碱性杂岩体(Möller and

Williams-Jones,2017)和Strange Lake花岗伟晶岩(Vasyukova and Williams-Jones,2019),这些矿床相对碳酸岩重稀土更为富集。

3 铌-稀土矿床中常见的铌和稀土矿物

3.1 铌矿物

铌的矿物种类十分复杂,以氧化物和硅酸盐为主,且许多铌矿物含有晶格空位、羟基、氟和水。目前,国际矿物学协会(International Mineralogical Association, IMA)确认了约115种以铌为主或含铌氧化物为矿物种类(rruff.info/ima/)。其中许多属于烧绿石超族,其他较为常见的铌矿物有钙钛矿族、铌铁矿族和含铌硅酸盐矿物(表2)。此外,铌还是许多钛酸盐(金红石、钛铁矿、榍石)、钛锆钛矿和其他钛硅酸盐矿物(闪叶石、硅钛铈钇矿)中常见的微量置换元素。在与碳酸岩相关的铌矿床中,主要矿物是烧绿石,其次是铌铁矿-钽铁矿族中的贫锰富铁端元、富铌钙钛矿(钙钛铌矿、钠铌矿、铈铌钙钛矿)和铌钙矿,而碱性岩中则以钙钛矿族居多(Mitchell, 2015)。也有部分特例,比如,全球最大铌矿床Morro dos Seis Lagos铌的主要赋存矿物相为富铌金红石(Giovannini et al., 2017),我国最大

的碳酸岩型铌矿床白云鄂博铌主要赋存在易解石和褐钨铌矿中(Liu et al., 2020; Ren et al., 2023),加拿大Aley碳酸岩型铌矿床铌的主要矿物相为铌钙矿(Chakhmouradian et al., 2015)。在过碱性花岗岩系统中烧绿石族矿物更为常见,而钙钛矿族是过铝质系统中的主要富铌矿物,这主要是由于烧绿石和钙钛矿在硅酸盐岩浆中的溶解度随着A/CNK值的变化而变化,当A/CNK<1时烧绿石溶解度大于钙钛矿(Yong et al., 2023)。

全球铌资源产量的大都来自烧绿石族矿物(高达98%),很少部分来自其他铌矿物,且主要作为大规模开采的副产品。目前学术界大多采用Atencio等(2010)提出的命名法则,将烧绿石族矿物的通用化学分子式写为: $A_{2-m}B_2X_{6-w}Y_{1-n} \cdot pH_2O$,其中A = Na, Ca, Mn, Fe^{2+} , Sn^{2+} , Sr, Ba, REE, Pb, Th, U和 H_2O ; B = Nb, Ta, Ti, Al, Fe^{3+} , Zr, Sn^{4+} 和W; X = O和OH; Y = O, OH和F。其中A位元素最易发生迁移,可形成大量晶格空缺,X和Y位也易形成空位。低温下的热液蚀变或表面

表 2 与碳酸岩-碱性岩有关的铌矿床中常见铌矿物

Table 2 The common Nb-bearing minerals in the Nb deposits associated with carbonatites and alkaline rocks

矿物	IMA 命名	分子式
烧绿石族	烧绿石	$(Na,Ca)_2(Nb,Ti)_2O_6(OH,F)_{1-y} \cdot nH_2O$
	钡烧绿石	$(\square,Ba,Sr)_{2-x}(Nb,Ti)_2O_6(OH,F)_{1-y} \cdot nH_2O$
	铈烧绿石	$(\square,Ba,Sr)_{2-x}(Nb,Ti)_2O_6(OH,F)_{1-y} \cdot nH_2O$
	铀烧绿石	$(\square,U,Ce,Ca)_{2-x}(Nb,Ta)_2O_6(OH,F)_{1-y} \cdot nH_2O$
	锶烧绿石	$(\square,Sr,Ba)_{2-x}(Nb,Ta)_2O_6(OH,F)_{1-y} \cdot nH_2O$
	羟基钽钡烧绿石	$(\square,Ce,Ba)_2(Nb,Ti)_2O_6(OH,F)$
	羟钠烧绿石	$(Na,Ca,Ce)_2Nb_2O_6(OH)$
	羟铅烧绿石	$(Pb_{1.5}\square_{0.5})Nb_2O_6(OH)$
	氟钙烧绿石	$(Ca,Na)_2(Nb,Ti)_2O_6F$
	氟钠烧绿石	$(Na,Pb,Ca,REE,U)_2Nb_2O_6F$
钙钛矿族	钙钛矿	$(Ca,REE,Na)(Ti,Nb)O_3$
	钙钛铌矿	$Ca_2NbFe^{3+}O_6$
	铈铌钙钛矿	$(Na,Ce,Sr)(Ce,Th)(Ti,Nb)_2O_6$
	钠铌矿	$NaNbO_3$
氧化物	褐钨铌矿	$CeNbO_4 \cdot 0.3H_2O$
	铌铁矿	$Fe^{2+}Nb_2O_6$
	铌钙矿	$CaNb_2O_6$
	黑稀金矿	$Y(Nb,Ti)O_6$
	易解石	$(Ce,Ca,Fe,Th)(Ti,Nb)_2(O,OH)_6$
	富铌钠长石	$(Ti,Nb)O_2$
硅酸盐	黄硅铌钙石	$Ca_7Nb(Si_2O_7)_2O_3F$
	硅铌锆钙钠石	$Na_2Ca_4Zr(Nb,Ti)(Si_2O_7)_2(O,F)_4$
	硅锆铌钙钠石	$Na_2Ca_4(Nb,Zr)_2(Si_2O_7)_2(O,OH,F)_4$
	富铌榍石	$Ca(Ti,Nb)OSiO_4$

注: *非国际矿物学协会(IMA)命名的矿物。

风化是造成烧绿石中A位空缺的主要因素之一(Nas-raoui and Bilal,2000)。在全球铌资源主要来源的3个碳酸岩型铌矿床中,烧绿石成分有所不同。巴西Araxá和Catalão-I碳酸岩和风化碳酸岩中主要开采的是富钡钙烧绿石和钡烧绿石,而加拿大St. Honoré主要开采的是富U-Ta-Zr-Th的钙烧绿石和氟钙烧绿石(Williams-Jones and Vasyukova,2023)。

3.2 稀土矿物

稀土矿物种类非常丰富,目前已发现了233种,且主要以碳酸盐和磷酸盐类为主,占到国际矿物学协会认证的5956种矿物的4%(rruff.info/ima/)。尽管稀土矿物种类丰富,但工业可用的稀土矿物仅有氟碳铈矿、独居石、铈铌钙钛矿和磷钨矿4种。碳酸岩型稀土矿床中最常见的稀土矿物是氟碳铈矿,同时伴生一些含氟、含水的碳酸盐稀土矿物如氟碳钙铈矿、碳铈铈矿、氟碳钙铈石(表3)。独居石在碳酸岩型稀土矿床中也较为常见。除上述稀土矿物外,磷灰石、菱铈矿、重晶石、异性石、烧绿石、褐钨铌矿、磷钼铈矿等也是碳酸岩-碱性岩系统中常见的富稀土矿物,稀土含量可达n%(Broom-Fendley et al.,2017;Giebel et al.,2017)。

4 铌-稀土矿床成矿机理

4.1 成矿岩浆起源

碳酸岩和碱性岩中Nb相对富集,方解石和白云石

碳酸岩Nb的平均含量分别为340 μg/g和260 μg/g,过碱性花岗岩的一般含100~200 μg/g,最高可含4000 μg/g(Chakhmouradian et al.,2015;Williams-Jones and Vasyukova,2023)。碳酸盐化富铌地幔(1.6~2.1 μg/g)的低程度部分熔融可形成含铌300 μg/g碳酸盐岩浆和100 μg/g的碱性硅酸盐岩浆(Williams-Jones and Vasyukova,2023)。其中,碳酸盐熔体的OH/F值决定结晶烧绿石族或钙钛矿族铌矿物,富氟熔体结晶烧绿石族铌矿物,富水体系结晶钙钛矿族铌矿物。过碱性岩浆中稀有金属的富集(Nb、Zr、REE)一般被认为与碱性岩浆在低氧逸度和低水活度条件下的强烈分异有关,并可能伴随液态不混溶过程(Vasyukova and Williams-Jones,2014;Spandler and Morris,2016)。铌矿床的形成需要碳酸盐-碱性硅酸盐岩浆中铌含量达到铌矿物结晶的临界点。在未演化的硅酸盐或碳酸盐岩浆中,由于Nb倾向于形成复杂阴离子(NbO₄³⁻、NbO₆⁷⁻、Nb₂O₆²⁻),所以不能进入普通矿物的晶格中(如橄榄石、辉石、长石和碳酸盐)(Parker and Fleischer,1968)。实验岩石学研究表明,Nb在富水和富氟碳酸盐熔体中的溶解度很高。例如,0.1 GPa下Nb₂O₅在CaCO₃-CaF₂-NaNbO₃体系和CaCO₃-Ca(OH)₂-NaNbO₃体系中溶解度最高可达13.8%和48%(Mitchell and Kjarsgaard,2002,2004)。

碳酸岩是所有火成岩中稀土元素含量最高的岩

表3 与碳酸岩-碱性岩有关的稀土矿床中常见稀土矿物

Table 3 The common REE-bearing minerals in the REEs deposits associated with carbonatites and alkaline rocks

	矿物	IMA 命名	分子式
碳酸盐	氟碳铈矿	Bastnäsite-(Ce)	Ce(CO ₃)F
	氟碳镧矿	Bastnäsite-(La)	La(CO ₃)F
	氟碳钙铈矿	Parisite-(Ce)	CaCe ₂ (CO ₃) ₃ F ₂
	碳铈铈矿	Ancylite-(Ce)	CeSr(CO ₃) ₂ (OH)·H ₂ O
	氟碳钙铈矿	Synchysite-(Ce)	CaCe(CO ₃) ₂ F
	黄碳铈钠石	Burbankite	(Na,Ca) ₃ (Sr,Ba,Ce) ₃ (CO ₃) ₅
	铈铈磷灰石	Belovite-(Ce)	NaCeSr ₃ (PO ₄) ₃ F
	碳铈钠石	Carbocernaite	(Sr,Ce,La)(Ca,Na)(CO ₃) ₂
磷酸盐	独居石	Monazite-(Ce)	Ce(PO ₄)
	磷钨铈矿	Rhabdophane-(Ce)	Ce(PO ₄)·H ₂ O
	磷钨钕矿	Rhabdophane-(Nd)	Nd(PO ₄)·H ₂ O
	磷钼铈矿	Florencite-(Ce)	CeAl ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₆
	磷钇矿	Xenotime-(Y)	Y(PO ₄)
氧化物	铈铌钙钛矿	Ioparite-(Ce)	(Na,Ce,Sr)(Ce,Th)(Ti,Nb) ₂ O ₆
	方铈矿	Cerianite-(Ce)	CeO ₂
硅酸盐	褐帘石	Allanite-(Ce)	CaCe(Al ₂ Fe ²⁺)[Si ₂ O ₇][SiO ₄]O(OH)
	菱黑稀土矿	Steenstrupine-(Ce)	Na ₁₄ Ce ₆ Mn ₂ ²⁺ Fe ₂ ³⁺ Zr(PO ₄) ₇ Si ₁₂ O ₃₆ (OH) ₂ ·3H ₂ O
	铈磷灰石	Britholite-(Ce)	(Ce,Ca) ₅ (SiO ₄) ₃ (OH)

石之一,平均含量最高可达上万克吨,且轻重稀土分异很大, $(La/Yb)_N$ 值通常在20~2000之间(Woolley and Kjarsgaard, 2008)。碳酸盐岩浆可直接形成于碳酸盐化地幔的部分熔融,或碱性硅酸盐熔体的液态不混溶或分离结晶。实验岩石学研究表明,地幔部分熔融形成的碳酸盐岩浆相对硅酸盐岩浆具有更高的轻重稀土分异但其稀土总量并未显示超常富集(Foley et al., 2009)。部分学者认为富稀土的地幔源区对碳酸岩是否成矿起决定作用,地幔源区REE、HFSE、碱金属和挥发分的富集是这些碱性杂岩体富矿的关键(Hou et al., 2015; Smith et al., 2016; Hutchison et al., 2021)。在碳酸盐与硅酸盐熔体液态不混溶过程中,含水条件下稀土更易进入碳酸盐熔体中,形成稀土富集(Martin et al., 2013)。尤其当不混溶硅酸盐熔体具有高聚合度、贫钙且含水时,轻稀土元素在碳酸盐岩浆中富集程度最高(Nabyl et al., 2020)。此外,要形成高品位的碳酸岩型稀土矿床通常需要强烈的岩浆分异演化和后期热液叠加改造作用(Chakhmouradian and Zaitsev, 2012; Smith et al., 2016; Yang et al., 2017; Anenburg et al., 2021; Wei et al., 2022)。

4.2 岩浆-热液演化及其对成矿的贡献

4.2.1 岩浆-热液过程对铌成矿的贡献

碱性岩中铌富集通常经历了分离结晶作用,例如Nechalacho霞石岩和Strange Lake黄长岩的初始岩浆中铌都较富集(分别约为344 $\mu\text{g/g}$ 和300 $\mu\text{g/g}$),可由部分熔融形成的初始岩浆经历橄榄石、单斜辉石、黄长石和霞石的高度分异结晶形成(约70%)。晚期霓石、霞石和碱性长石的分异结晶可形成高度富铌(2100~2200 $\mu\text{g/g}$)的残余岩浆,形成稀土-铌矿石(Williams-Jones and Vasyukova, 2023)。烧绿石是碳酸岩和碱性岩岩浆结晶的常见矿物,一般烧绿石在碳酸岩-碱性岩可局部发生大量聚集,在岩体中的体积百分比高达50%(Williams-Jones and Vasyukova, 2023)。过碱性岩浆中烧绿石的饱和结晶主要与温度降低有关,也可能与岩浆分离结晶或混染作用导致的A/CNK变化相关(Yong et al., 2023)。碳酸岩中铌矿化一般与含磁铁矿-云母-磷灰石组成的碳酸岩或磷磁橄榄岩紧密相关(de Oliveira Cordeiro et al., 2011b; Palmieri et al., 2022; Vasyukova and Williams-Jones, 2023)。烧绿石结晶的机制有岩浆成因和交代成因两种代表性观点。Palmieri等(2022)提出了堆晶岩脉成因,认为碳酸盐岩浆沿磷磁橄榄岩岩墙结晶磁铁矿、磷灰石、云母和烧绿石。Vasyukova和Williams-Jones(2023)对St. Honoré碳酸岩开展了详细的岩相学研究,认为碳酸岩中烧绿石结晶机制为交代成因,是镁质碳酸盐岩浆交

代钾长石为主的正长岩发生云母化的产物,伴随着反应残余岩浆中方解石的结晶,烧绿石、磷灰石、磁铁矿和金云母达到饱和并结晶。烧绿石在岩浆结晶过程中大致遵循以下演化趋势:最早结晶的烧绿石通常富Ta贫U或富U-Ta,随后结晶富U和Ti的铀烧绿石或贝塔石,最后结晶常见的钠钙烧绿石;岩浆期后热液阶段一般会形成含Ba、Sr、K、Pb等各类烧绿石(Chakhmouradian et al., 2015)。烧绿石常见Ta的振荡环带,例如德国Kaiserstuhl碳酸岩碱性火山岩杂岩体中烧绿石振荡环带被认为是硅酸盐岩浆结晶形成富Ta的烧绿石核部,随后在碳酸岩侵位过程中被捕获,结晶了贫Ta的边部(Walter et al., 2018)。此外,不同演化阶段不同批次岩浆的混合会产生复杂的烧绿石族矿物组合(Zurevinski and Mitchell, 2004)。

大多数与碳酸岩-碱性岩相关的铌矿床均经历了热液蚀变作用。因Nb在热液中的溶解度很低,所以迁移较为有限,大多是原生铌矿物(如烧绿石)发生原地置换形成新的铌矿物,如铌铁矿、铌钙矿等(Chakhmouradian et al., 2015; Timofeev et al., 2015)。在热液蚀变过程中,烧绿石常从钠钙烧绿石端元向钡烧绿石、铈烧绿石、铈烧绿石端元转变。随着萤石和氟碳酸盐矿物等的沉淀,流体中与Nb络合的阴离子如 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 等含量不断变化,使得具有不同性质的铌矿物在适合条件下依次沉淀(Walter et al., 2018)。烧绿石也经常发生A位空缺和 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 F^- 的丢失,这些离子与流体中的离子结合形成新的次生矿物组合,最常见的是次生铌铁矿伴随方解石和萤石的沉淀(Tremblay et al., 2017; Ying et al., 2023)。例如,庙坪碳酸岩铌矿床中铀烧绿石和贝塔石向铌铁矿的转变形成假晶,伴随着品质铀矿、铌金红石、独居石、方铅矿和钽铀矿的形成(Ying et al., 2023)。由于Ta的不活动性,次生铌铁矿的Ta含量一般继承了原生铌矿物的特征;而Nb在后期热液中的溶解度比Ta高,故次生铌铁矿一般比原生铌矿物表现出更高的Nb/Ta值(Timofeev and Williams-Jones, 2015)。其他岩浆至热液铌矿物的蚀变并伴随稀土矿化的例子有加拿大Nechalacho碱性岩矿床中由富Nb-REE异性石[kentbrooksite, $\text{Na}_{11.8}\text{Ca}_{5.2}\text{Mn}_{3.9}\text{Fe}_{0.2}\text{REE}_{1.3}\text{Nb}_{0.8}\text{Zr}_{3.0}\text{Hf}_{0.1}\text{Si}_{25.1}\text{O}_{73}(\text{O}, \text{OH}, \text{H}_2\text{O})_3\text{F}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$]蚀变成易解石和富铌锆石,并伴随着氟碳钙铈矿和独居石等稀土矿物、方解石、萤石、石英、云母的形成(Möller and Williams-Jones, 2017)。

4.2.2 岩浆-热液过程对稀土成矿的贡献

碳酸盐岩浆相对硅酸盐岩浆具有极低的粘度和密度,而富挥发分和高流动性易使其发生分离结晶。稀土元素在高温碳酸盐岩浆早期结晶过程中基本不相

容,早期矿物(包括磁铁矿、橄榄石、单斜辉石和碳酸盐)的分离结晶会导致稀土元素在残余岩浆中强烈富集(Anenburg et al.,2021)。碱性硅酸盐岩浆中,碱性长石、辉石和闪石的结晶会导致残余熔体中稀土的富集(Beard et al.,2019)。尽管相对稀土矿物这些早期矿物中稀土并不富集,然而碳酸岩中主要造岩矿物方解石和白云石相对表生碳酸盐也是富含稀土元素的。大量研究表明碳酸岩中方解石REE含量最高可达2000 $\mu\text{g/g}$,尤其富集轻稀土(LREE),其稀土球粒隕石标准化配分模式通常为右倾型(Chakhmouradian et al.,2016)。岩浆早期稀土主要富集在一些富稀土的矿物如磷灰石、烧绿石等岩浆矿物中,而独居石、氟碳铈矿等稀土矿物则相对较少(Zhang et al.,2019; Ying et al.,2020)。随着碳酸盐岩浆进一步演化,碳酸盐熔体在400~600 $^{\circ}\text{C}$ 形成盐熔体,盐熔体相对初始熔体更为富集 Na^+ 、 K^+ 、 H_2O 、 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 REE^{3+} ,并且稀土含量足够高可以形成独居石和氟碳铈钠石等早期稀土矿物(Anenburg et al.,2021)。

很多与碳酸岩-碱性岩相关的大型稀土矿床往往都经历了复杂的岩浆-热液演化过程,稀土成矿与岩浆期后热液活动密切相关,稀土在热液中高效迁移再沉淀是确保成矿的一个关键因素。例如,白云鄂博碳酸岩侵入于中元古界(~1400~1300 Ma),独居石和氟碳铈矿Th-Pb年龄记录了450~400 Ma和280~260 Ma两期热液交代事件(Li et al.,2021);加拿大 Nechalaco正长岩中岩浆锆石记录的侵位年龄为(2176 $\pm$ 2.7) Ma,而热液独居石的U-Pb和Th-Pb年龄表明其经历了1871~1835 Ma的热液交代事件(Möller and Williams-Jones, 2016)。同一铈-稀土矿床中热液稀土矿化时期一般与铈矿物热液交代时期一致,如庙坪铈-稀土矿床中热液独居石和氟碳铈矿记录了与热液铈铁矿和晶质铈矿一致的三叠纪热液交代年龄(~230 Ma; Ying et al.,2017; Zhang et al.,2019; Wu et al.,2021a)。加拿大Ashram碳酸岩稀土矿床中岩浆和热液矿物稀土质量平衡计算表明,热液过程对稀土矿床形成十分重要,计算结果定量表明几乎所有轻重稀土元素在热液过程中均被迁移再不同程度地沉淀至独居石、氟碳铈矿和磷钇矿这些稀土矿物中,沉淀的比例主要取决于稀土元素的性质和水岩比(Beland and Williams-Jones,2021)。稀土在热液流体中常与 F^- 、 Cl^- 、 OH^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 或 PO_4^{3-} 等阴离子发生络合而迁移,流体富 Na^+ 、 K^+ 更利于迁移(Xie et al.,2015; Migdisov et al.,2016; Yuan et al.,2023)。原位X射线吸收光谱研究结果表明,碱性流体中羟基碳酸盐络合物的形成增强了温度在400 $^{\circ}\text{C}$ 以上时LREE和温度在200 $^{\circ}\text{C}$ 以下时HREE的迁移能力(Lou-

vel et al.,2022)。相比贫卤素(<0.5%)的碳酸岩体系,富卤素、硫和碱金属的碳酸岩体系在流体出溶过程中,成矿流体能够高效迁移大量的稀土元素。一方面,高碱金属和卤素含量不仅能够降低碳酸盐岩浆固相线温度,延长岩浆固结时间,促使REE高度富集;另一方面,卤素和硫酸根还能够与REE络合使流体携带REE。在过碱性矿床中,流体的pH值和氧化还原性质对稀土矿物和次生高场强元素矿物的形成起到了控制作用(Vasyukova and Williams-Jones,2019)。此外,在热液交代过程中也会发生重稀土的局部富集。例如,Fen碳酸岩杂岩体中最明显的HREE富集发生在热液蚀变最强的区域,由硅化过程中HREE络合物的优先沉淀以及随后富含F流体滤去LREE而形成(Dietzel et al.,2019)。

4.3 地表风化及其对成矿的贡献

岩浆-热液碳酸岩铈矿经历风化淋滤在红土地层中形成了世界上品位最高的铈矿床。典型的代表包括巴西Araxá矿床(Traversa et al.,2001)、Catalão-I矿床(de Oliveira Cordeiro et al.,2011a,2011b)、Catalão-II矿床(Palmieri et al.,2022)和Morro dos Seis Lagos矿床(Giovannini et al.,2017,2021)。风化壳型碳酸岩铈矿床中常见的铈矿物相主要为钽烧绿石、铈烧绿石、铈金红石、富铈钠长石和钾烧绿石,与岩浆-热液碳酸岩铈矿床中以钠钙烧绿石、铈烧绿石、铈钙钛矿、铈铁矿和铈钙矿为主要铈矿物相不同(Mitchell,2015)。烧绿石在风化过程中的转化每个矿床是不同的,一般认为早期烧绿石的产物为钽钽烧绿石,到铈钽烧绿石,最后到铈烧绿石(Giovannini et al.,2017)。风化过程中,物理富集和化学富集在不同铈矿床中起到的作用有所不同。Araxá铈矿床因强烈风化作用形成了一厚度超过120 m、大储量高品位(矿石储量为462 Mt, Nb_2O_5 为2.5%)铈矿化的红土层。原生碳酸岩中钽烧绿石在红土化过程中几乎没有大的变化,因此Araxá红土层中铈矿品位的提高仅仅是原生钽烧绿石的物理富集(Mariano et al.,1997; Mitchell,2015)。该物理富集过程在碳酸岩铈矿风化过程中较为常见,风化一般会先破坏和溶解碳酸盐和云母等矿物,使得不易被风化的矿物(如烧绿石和氧化物等)发生富集(Palmieri et al.,2022)。另一些矿床中(如Morro dos Seis Lagos),强烈风化作用导致烧绿石全部分解形成富铈金红石,仅极少量烧绿石保存在红土层底部(Giovannini et al.,2017)。

风化过程会导致原生含稀土矿物的分解并将迁移沉淀成新的稀土矿物,这与热液过程中溶解-再沉淀机制相似,在一定程度上不易区分。Araxá红土层中稀土矿物(如独居石)的形成往往是岩浆含稀土的磷灰石

和碳酸盐风化的产物,如与大气降水反应的产物(Mitchell, 2015)。长期风化作用通过碳酸盐矿物的溶解而去除了岩石的主体部分导致稀土品位的增加(Andersen et al., 2017)。例如坦桑尼亚Ngualla矿床中风化作用导致稀土品位从1%~2%提升至3%~6%,原生氟碳铈矿被氟碳铈矿取代(Witt et al., 2019)。风化作用也可导致稀土被淋滤,在红土层底部富集(Gio-vannini et al., 2021)。除了物理和化学过程,生物过程也在高品位的铈-稀土风化矿床中发挥了重要作用。例如,矿物学证据、生物形态聚集体的存在以及有机残留物与矿石矿物的紧密关系表明稀土磷酸盐的生物累积对Tomtor矿床的高品位稀土矿石形成起到重要作用(Lazareva et al., 2015)。澳大利亚Mount Weld含有51.8%的 $\Sigma\text{REE}_2\text{O}_3$ 极高品位稀土风化层中,稀土相由碳酸岩中独居石和磷灰石风化形成的独居石以及磷铝铈矿和磷铈矿组成的基质(Zhukova et al., 2021)。有意思的是,磷铈矿呈管状,与植物残留很相似,古植物的存在表明生物辅助过程参与了极高稀土品位的风化矿层中稀土富集。风化过程在一定程度上会增加一些原生稀土矿床的经济价值,比如澳大利亚Mount Weld、俄罗斯Tomtor和南非Zandkopsdrift等矿床。风化过程中常见的稀土矿物是独居石,同时也会生成铝稀土磷酸盐矿物(如氟镁石),后者目前不适合经济开采。

在碱性硅酸岩体系中,地表风化作用通过移除火成岩中易分解和移除的成分也能提高稀土和稀有金属品位。但目前仅有少数几个例子,如南美Pocos de Caldas碱性杂岩体中富集稀土稀有元素的响岩和霞石岩经过红土风化作用进一步提高了金属含量,形成了正在开采的Osamu Utsumi U-Zr-REE-Th矿床(Schorscher and Shea, 1992)。然而,在大部分情况下,风化导致稀土矿物的分解形成一些不易被经济利用的次生稀土矿物(如磷铝铈矿等稀土磷酸盐矿物)并被分散到地表环境中(Nasraoui et al., 2000; Wall and Zaitsev, 2004),或以离子吸附形式吸附在矿物表面形成离子吸附型矿床。

5 结论

与碳酸岩-碱性岩相关的铈-稀土矿床是世界上铈和稀土资源的主要来源,都经历了复杂的岩浆-热液演化历史,不同演化过程对铈和稀土富集矿化的贡献有所不同。

(1)碳酸岩-碱性岩系统中铈和稀土的初始富集一般与富集地幔的部分熔融相关,地幔源区稀土和稀有金属、碱金属和挥发分的富集是成矿的关键。

(2)早期矿物的高度分离结晶形成铈和稀土高度

富集的残余碱性岩浆,形成铈和稀土矿物;碳酸岩中铈矿物结晶有堆晶岩成因和交代成因两种机制。

(3)大多数与碳酸岩-碱性岩相关的铈矿床均经历了热液蚀变,岩浆铈矿物(如钠钙烧绿石)被原地蚀变成热液铈矿物(如铈铁矿等),一般会导致矿石矿物破碎而减弱经济利用价值;而岩浆矿石和脉石矿物中的轻重稀土在热液过程中均可被溶解迁移再沉淀为独居石、氟碳铈矿和磷铈矿等稀土矿物相,提升稀土品位和经济利用价值。

(4)地表风化过程可进一步提升碳酸岩型铈-稀土矿床的品位,包括物理富集、化学富集和/或生物富集过程;少数碱性硅酸岩矿床通过物理富集提升铈和稀土品位,而大多数矿床中风化导致稀土矿物的分解形成一些不易被经济利用的次生稀土矿物并被分散到地表环境中。

作者贡献声明: 陈唯,研究设计、数据分析和撰写文章;应元灿、柳加俊和杨帆,参与撰写文章;蒋少涌,校对文稿。

利益冲突声明: 作者保证本文无利益冲突。

致谢: 中国科学院地质与地球物理所范宏瑞研究员和北京科技大学钟日晨教授评阅了全文,提出了宝贵意见,谨致谢忱。

参考文献 (References):

- Andersen A K, Clark J G, Larson P B, Donovan J J. 2017. REE fractionation, mineral speciation, and supergene enrichment of the Bear Lodge carbonatites, Wyoming, USA. *Ore Geology Reviews*, 89: 780–807
- Anenburg M, Broom-Fendley S, Chen W. 2021. Formation of rare earth deposits in carbonatites. *Elements*, 17(5): 327–332
- Atencio D, Andrade M B, Christy A G, Gier R, Kartashov P M. 2010. The pyrochlore supergroup of minerals: Nomenclature. *The Canadian Mineralogist*, 48(3): 673–698
- Beard C D, van Hinsberg V J, Stix J, Wilke M. 2019. Clinopyroxene/melt trace element partitioning in sodic alkaline magmas. *Journal of Petrology*, 60(9): 1797–1823
- Beard C D, Goodenough K M, Borst A M, Wall F, Siegfried P R, Deady E A, Pohl C, Hutchison W, Finch A A, Walter B F, Elliott H A L, Brauch K. 2023. Alkaline-silicate REE-HFSE systems. *Economic Geology*, 118(1): 177–208
- Beland C M J, Williams-Jones A E. 2021. The mineralogical distribution of the REE in carbonatites: A quantitative evaluation. *Chemical Geology*, 585: 120558
- Broom-Fendley S, Brady A E, Wall F, Gunn G, Dawes W. 2017. REE minerals at the Songwe Hill carbonatite, Malawi: HREE-enrichment in late-stage apatite. *Ore Geology Reviews*, 81: 23–41
- Chakhmouradian A R, Zaitsev A N. 2012. Rare earth mineralization in igneous rocks: Sources and processes. *Elements*, 8(5): 347–353
- Chakhmouradian A R, Reguir E P, Kressall R D, Crozier J, Pisiak L K, Sidhu R, Yang P. 2015. Carbonatite-hosted niobium deposit at Aley, northern British Columbia (Canada): Mineralogy, geochemistry and petrogenesis.

[Ore Geology Reviews](#), 64: 642–666

- Chakhmouradian A R, Reguir E P, Couëslan C, Yang P. 2016. Calcite and dolomite in intrusive carbonatites. II. Trace–element variations. *Mineralogy and Petrology*, 110(2–3): 361–377
- 陈唯, 蒋少涌. 2022. 什么样的碳酸岩才能形成大型-超大型稀土矿床? *地球科学*, 47(10): 3891–3893 [Chen W, Jiang S Y. 2022. What kind of carbonate rocks can form large-super large rare earth deposits? *Earth Science*, 47(10): 3891–3893 (in Chinese)]
- Cordeiro P F O, Brod J A, Palmieri M, de Oliveira C G, Barbosa E S R, Santos R V, Gaspar J C, Assis L C. 2011a. The Catalão I niobium deposit, central Brazil: Resources, geology and pyrochlore chemistry. [Ore Geology Reviews](#), 41(1): 112–121
- de Oliveira Cordeiro P F, Brod J A, Santos R V, Dantas E L, de Oliveira C G, Barbosa E S R. 2011b. Stable (C, O) and radiogenic (Sr, Nd) isotopes of carbonates as indicators of magmatic and post-magmatic processes of phoscorite-series rocks and carbonatites from Catalão I, central Brazil. [Contributions to Mineralogy and Petrology](#), 161(3): 451–464
- Dietzel C A F, Kristandt T, Dahlgren S, Giebel R J, Marks M A W, Wenzel T, Markl G. 2019. Hydrothermal processes in the Fen alkaline-carbonatite complex, southern Norway. [Ore Geology Reviews](#), 111: 102969
- 范宏瑞, 牛贺才, 李晓春, 杨奎峰, 杨占峰, 王其伟. 2020. 中国内生稀土矿床类型、成矿规律与资源展望. *科学通报*, 65(33): 3778–3793 [Fan H R, Niu H C, Li X C, Yang K F, Yang Z F, Wang Q W. 2020. The types, ore genesis and resource perspective of endogenic REE deposits in China. *Chinese Science Bulletin*, 65(33): 3778–3793 (in Chinese with English abstract)]
- Foley S F, Yaxley G M, Rosenthal A, Buhre S, Kiseeva E S, Rapp R P, Jacob D E. 2009. The composition of near-solidus melts of peridotite in the presence of CO₂ and H₂O between 40 and 60 kbar. *Lithos*, 112 Suppl 1: 274–283
- Giebel R J, Gaurt C D K, Marks M A W, Costin G, Markl G. 2017. Multi-stage formation of REE minerals in the Palabora Carbonatite Complex, South Africa. [American Mineralogist](#), 102(6): 1218–1233
- Giovannini A L, Bastos Neto A C, Porto C G, Pereira V P, Takehara L, Barbanson L, Bastos P H S. 2017. Mineralogy and geochemistry of laterites from the Morro dos Seis Lagos Nb (Ti, REE) deposit (Amazonas, Brazil). [Ore Geology Reviews](#), 88: 461–480
- Giovannini A L, Bastos Neto A C, Porto C G, Takehara L, Pereira V P, Bidone M H. 2021. REE mineralization (primary, supergene and sedimentary) associated to the Morro dos Seis Lagos Nb (REE, Ti) deposit (Amazonas, Brazil). [Ore Geology Reviews](#), 137: 104308
- Hou Z Q, Liu Y, Tian S H, Yang Z M, Xie Y L. 2015. Formation of carbonatite-related giant rare-earth-element deposits by the recycling of marine sediments. [Scientific Reports](#), 5(1): 10231
- Humphreys-Williams E R, Zahirovic S. 2021. Carbonatites and global tectonics. [Elements](#), 17(5): 339–344
- Hutchison W, Finch A A, Borst A M, Marks M A W, Upton B G J, Zerkle A L, Stüeken E E, Boyce A J. 2021. Mantle sources and magma evolution in Europe's largest rare earth element belt (Gardar Province, SW Greenland): New insights from sulfur isotopes. [Earth and Planetary Science Letters](#), 568: 117034
- 蒋少涌, 温汉捷, 许成, 王焰, 苏慧敏, 孙卫东. 2019. 关键金属元素的多圈层循环与富集机理: 主要科学问题及未来研究方向. *中国科学基金*, 33(2): 112–118 [Jiang S Y, Wen H J, Xu C, Wang Y, Su H M, Sun W D. 2019. Earth sphere cycling and enrichment mechanism of critical metals: Major scientific issues for future research. *Bulletin of National Natural Science Foundation of China*, 33(2): 112–118 (in Chinese with English abstract)]
- 蒋少涌, 王微. 2022. 战略性关键金属是如何发生超常富集成矿的? *地球科学*, 47(10): 3869–3871 [Jiang S Y, Wang W. 2022. How does the strategic key metal produce super-rich integrated ore? *Earth Science*, 47(10): 3869–3871 (in Chinese)]
- Kravchenko S M, Pokrovsky B G. 1995. The Tomtor alkaline ultrabasic massif and related REE-Nb deposits, northern Siberia. [Economic Geology](#), 90(3): 676–689
- Lazareva E V, Zhmodik S M, Dobretsov N L, Tolstov A V, Shcherbov B L, Karmanov N S, Gerasimov E Y, Bryanskaya A V. 2015. Main minerals of abnormally high-grade ores of the Tomtor deposit (Arctic Siberia). [Russian Geology and Geophysics](#), 56(6): 844–873
- Le Maitre R W, Streckeisen A, Zanettin B, Le Bas M J, Bonin B, Bateman P. 2005. Igneous rocks: A classification and glossary of terms: Recommendations of the international union of geological sciences subcommission on the systematics of igneous rocks. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 252
- 李建康, 李鹏, 王登红, 李兴杰. 2019. 中国铌钽矿成矿规律. *科学通报*, 64(15): 1545–1566 [Li J K, Li P, Wang D H, Li X J. 2019. A review of niobium and tantalum metallogenic regularity in China. *Chinese Science Bulletin*, 64(15): 1545–1566 (in Chinese with English abstract)]
- Li X C, Yang K F, Spandler C, Fan H R, Zhou M F, Hao J L, Yang Y H. 2021. The effect of fluid-aided modification on the Sm-Nd and Th-Pb geochronology of monazite and bastnäsite: Implication for resolving complex isotopic age data in REE ore systems. [Geochimica et Cosmochimica Acta](#), 300: 1–24
- Liu S, Ding L, Fan H R, Yang K F, Tang Y W, She H D, Hao M Z. 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. [Precambrian Research](#), 348: 105864
- Louvel M, Etschmann B, Guan Q S, Testemale D, Brugger J. 2022. Carbonate complexation enhances hydrothermal transport of rare earth elements in alkaline fluids. [Nature Communications](#), 13(1): 1456
- Mackay D A R, Simandl G J. 2014. Geology, market and supply chain of niobium and tantalum—a review. [Mineralium Deposita](#), 49(8): 1025–1047
- 毛景文, 宋世伟, 刘敏, 孟健寅. 2022. 稀土矿床: 基本特点与全球分布规律. *地质学报*, 96(11): 3675–3697 [Mao J W, Song S W, Liu M, Meng J Y. 2022. REE deposits: Basic characteristics and global metallogeny. *Acta Geologica Sinica*, 96(11): 3675–3697 (in Chinese with English abstract)]
- Mariano A N, Lumpkin G R, Leung S H F. 1997. Ideal and defect pyrochlores from the Araxa carbonatite complex and laterite, Alto Paranaíba Province, Brazil. In: Canada Annual Meeting Ottawa 1997. Ottawa: Geological Association of Canada and Mineral Association
- Martin L H J, Schmidt M W, Mattsson H B, Guenther D. 2013. element partitioning between immiscible carbonatite and silicate melts for dry and H₂O-bearing systems at 1–3 GPa. [Journal of Petrology](#), 54(11): 2301–2338
- Migdisov A, Williams-Jones A E, Brugger J, Caporuscio F A. 2016. Hydrothermal transport, deposition, and fractionation of the REE:

- Experimental data and thermodynamic calculations. *Chemical Geology*, 439: 13–42
- Mitchell R H, 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. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 144(1): 93–97
- Mitchell R H, 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. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 148(3): 281–287
- Mitchell R H. 2015. Primary and secondary niobium mineral deposits associated with carbonatites. *Ore Geology Reviews*, 64: 626–641
- Möller V, Williams-Jones A E. 2016. Stable and radiogenic isotope constraints on the magmatic and hydrothermal evolution of the Nechalacho Layered Suite, northwest Canada. *Chemical Geology*, 440: 248–274
- Möller V, Williams-Jones A E. 2017. Magmatic and hydrothermal controls on the mineralogy of the Basal Zone, Nechalacho REE-Nb-Zr deposit, Canada. *Economic Geology*, 112(8): 1823–1856
- Naby Z, Massuyeau M, Gaillard F, Tuduri J, Iacono-Marziano G, Rogerie G, Le Trong E, Di Carlo I, Melleton J, Bailly L. 2020. A window in the course of alkaline magma differentiation conducive to immiscible REE-rich carbonatites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 282: 297–323
- Nasraoui M, Bilal E. 2000. Pyrochlores from the Lueshe carbonatite complex (Democratic Republic of Congo): A geochemical record of different alteration stages. *Journal of Asian Earth Sciences*, 18(2): 237–251
- Nasraoui M, Toulkeridis T, Clauer N, Bilal E. 2000. Differentiated hydrothermal and meteoric alterations of the Lueshe carbonatite complex (Democratic Republic of Congo) identified by a REE study combined with a sequential acid-leaching experiment. *Chemical Geology*, 165(1–2): 109–132
- Palmieri M, Brod J A, Cordeiro P, Gaspar J C, Barbosa P A R, de Assis L C, Junqueira-Brod T C, Silva S E, Milanezi B P, Machado S A, Jácomo M H. 2022. The carbonatite-related Morro do Padre niobium deposit, Catalão II complex, central Brazil. *Economic Geology*, 117(7): 1497–1520
- Parker R L, Fleischer M. 1968. Geochemistry of niobium and tantalum. Washington: United States Government Printing Office
- Ren Y S, Yang X Y, Yang X M, Ling M X, Liu Y L. 2023. Mineralogical study on the distribution regularity of niobium in various types of ores in the giant Bayan Obo Fe-REE-Nb deposit. *Ore Geology Reviews*, 161: 105602
- Schorscher H D, Shea M E. 1992. The regional geology of the Poços de Caldas alkaline complex: mineralogy and geochemistry of selected nepheline syenites and phonolites. *Journal of Geochemical Exploration*, 45(1–3): 25–51
- Smith M P, Moore K, Kavecsánszki D, Finch A A, Kynicky J, Wall F. 2016. From mantle to critical zone: A review of large and giant sized deposits of the rare earth elements. *Geoscience Frontiers*, 7(3): 315–334
- Spandler C, Morris C. 2016. Geology and genesis of the Toongi rare metal (Zr, Hf, Nb, Ta, Y and REE) deposit, NSW, Australia, and implications for rare metal mineralization in peralkaline igneous rocks. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 171(12): 104
- Timofeev A, Migdisov A A, Williams-Jones A E. 2015. An experimental study of the solubility and speciation of niobium in fluoride-bearing aqueous solutions at elevated temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 158: 103–111
- Timofeev A, Williams-Jones A E. 2015. Controls on the distribution of gallium in the Nechalacho REE deposit, NWT, Canada. *Economic Geology*, 110(1): 173–185
- Traversa G, Gomes C B, Brotzu P, Buraglini N, Morbidelli L, Principato M S, Ronca S, Ruberti E. 2001. Petrography and mineral chemistry of carbonatites and mica-rich rocks from the Araxá complex (Alto Paranaíba Province, Brazil). *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 73(1): 71–98
- Tremblay J, Bédard L P, Matton G. 2017. Columbitization of fluorcalcipyrochlore by hydrothermalism at the Saint-Honoré alkaline complex, Québec (Canada): New insights on halite in carbonatites. *Ore Geology Reviews*, 91: 695–707
- Vasyukova O V, Williams-Jones A E. 2014. Fluoride-silicate melt immiscibility and its role in REE ore formation: Evidence from the Strange Lake rare metal deposit, Québec-Labrador, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 139: 110–130
- Vasyukova O V, Williams-Jones A E. 2019. Closed system fluid-mineral-mediated trace element behaviour in peralkaline rare metal pegmatites: Evidence from Strange Lake. *Chemical Geology*, 505: 86–99
- Vasyukova O V, Williams-Jones A E. 2023. A new model for the origin of pyrochlore: Evidence from the St Honoré Carbonatite, Canada. *Chemical Geology*, 632: 121549
- Wall F, Zaitsev A N. 2004. Rare earth minerals in Kola carbonatites. In: Wall F, Zaitsev A N, eds. *Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine: The Key Example of the Kola Alkaline Province*. London: Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 341–373
- Walter B F, Parsapoor A, Braunger S, Marks M A W, Wenzel T, Martin M, Markl G. 2018. Pyrochlore as a monitor for magmatic and hydrothermal processes in carbonatites from the Kaiserstuhl volcanic complex (SW Germany). *Chemical Geology*, 498: 1–16
- Wei C, Deng M, Xu C, Chakhmouradian A R, Smith M P, Kynicky J, Song W, Chen W, Fu B. 2022. Mineralization of the Bayan Obo rare earth element deposit by recrystallization and decarbonation. *Economic Geology*, 117(6): 1327–1338
- Weng Z, Jowitt S M, Mudd G M, Haque N. 2015. A detailed assessment of global rare earth element resources: Opportunities and challenges. *Economic Geology*, 110(8): 1925–1952
- Williams-Jones A E, Vasyukova O V. 2023. Niobium, critical metal, and progeny of the mantle. *Economic Geology*, 118(4): 837–855
- Witt W K, Hammond D P, Hughes M. 2019. Geology of the Ngualla carbonatite complex, Tanzania, and origin of the Weathered Bastnaesite Zone REE ore. *Ore Geology Reviews*, 105: 28–54
- Woolley A R, Kjarsgaard B A. 2008. Paragenetic types of carbonatite as indicated by the diversity and relative abundances of associated silicate rocks: Evidence from a global database. *The Canadian Mineralogist*, 46(4): 741–752
- Wu B, Hu Y Q, Bonnetti C, Xu C, Wang R C, Zhang Z S, Li Z Y, Yin R. 2021a. Hydrothermal alteration of pyrochlore group minerals from the Miaoya carbonatite complex, central China and its implications for Nb mineralization. *Ore Geology Reviews*, 132: 104059
- Wu M Q, Samson I M, Qiu K F, Zhang D H. 2021b. Concentration mechanisms of rare earth element-Nb-Zr-Be mineralization in the

- Baerzhe deposit, Northeast China: Insights from textural and chemical features of amphibole and rare metal minerals. *Economic Geology*, 116 (3): 651–679
- Xie Y L, Li Y X, Hou Z Q, Cooke D R, Danyushevsky L, Dominy S C, Yin S C. 2015. A model for carbonatite hosted REE mineralisation — the Mianning–Dechang REE belt, Western Sichuan Province, China. *Ore Geology Reviews*, 70: 595–612
- 谢玉玲, 夏加明, 崔凯, 曲云伟, 梁培, 钟日晨. 2020. 中国碳酸岩型稀土矿床: 时空分布与成矿过程. 科学通报, 65(33): 3794–3808 [Xie Y L, Xia J M, Cui K, Qu Y W, Liang P, Zhong R C. 2020. Rare earth elements deposits in China: Spatio-temporal distribution and ore-forming processes. Chinese Science Bulletin, 65(33): 3794–3808 (in Chinese with English abstract)]
- Yang X Y, Lai X D, Pirajno F, Liu Y L, Ling M X, Sun W D. 2017. Genesis of the Bayan Obo Fe-REE-Nb formation in Inner Mongolia, North China Craton: A perspective review. *Precambrian Research*, 288: 39–71
- Ying Y C, Chen W, Lu J, Jiang S Y, Yang Y H. 2017. In situ U-Th-Pb ages of the Miaoya carbonatite complex in the South Qinling orogenic belt, central China. *Lithos*, 290–291: 159–171
- Ying Y C, Chen W, Simonetti A, Jiang S Y, Zhao K D. 2020. Significance of hydrothermal reworking for REE mineralization associated with carbonatite: Constraints from in situ trace element and C-Sr isotope study of calcite and apatite from the Miaoya carbonatite complex (China). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 280: 340–359
- Ying Y C, Chen W, Chakhmouradian A R, Zhao K D, Jiang S Y. 2023. Textural and compositional evolution of niobium minerals in the Miaoya carbonatite-hosted REE-Nb deposit from the South Qinling Orogen of central China. *Mineralium Deposita*, 58(1): 197–220
- Yong T, Linnen R L, McNeil A G. 2023. An experimental study of pyrochlore solubility in peralkaline granitic melts. *Economic Geology*, 118(1): 209–223
- Yuan X, Zhong R, Xiong X, Gao J, Ma Y. 2023. Transition from carbonatitic magmas to hydrothermal brines: Continuous dilution or fluid exsolution? *Science Advances*, 9(29): Eadh0458
- Zhang W, Chen W T, Gao J F, Chen H K, Li J H. 2019. Two episodes of REE mineralization in the Qinling Orogenic Belt, Central China: in-situ U-Th-Pb dating of bastnäsite and monazite. *Mineralium Deposita*, 54(8): 1265–1280
- 翟明国, 吴福元, 胡瑞忠, 蒋少涌, 李文昌, 王汝成, 王登红, 齐涛, 秦克章, 温汉捷. 2019. 战略性关键金属矿产资源: 现状与问题. 中国科学基金, 33(2): 106–111 [Zhai M G, Wu F Y, Hu R Z, Jiang S Y, Li W C, Wang R C, Wang D H, Qi T, Qin K Z, Wen H J. 2019. Critical metal mineral resources: Current research status and scientific issues. Bulletin of National Natural Science Foundation of China, 33(2): 106–111 (in Chinese with English abstract)]
- Zhukova I A, Stepanov A S, Jiang S Y, Murphy D, Mavrogenes J, Allen C, Chen W, Bottrill R. 2021. Complex REE systematics of carbonatites and weathering products from uniquely rich Mount Weld REE deposit, Western Australia. *Ore Geology Reviews*, 139: 104539
- Zurevinski S E, Mitchell R H. 2004. Extreme compositional variation of pyrochlore-group minerals at the Oka carbonatite complex, Quebec: Evidence of magma mixing? *The Canadian Mineralogist*, 42(4): 1159–1168

(本文责任编辑: 龚超颖; 英文审校: 张兴春)

·亮点速读·

基于深度学习前馈神经网络的单斜辉石温压计分析火山的岩浆通道系统

对火山的岩浆通道系统的深入了解, 对理解岩浆如何储存和迁移, 以及评估与火山活动伴生的地质灾害等问题, 都是至关重要的。单斜辉石(Cpx)温压计是最重要的研究手段之一。在此之前, 使用Cpx温压计的前提是准确评估天然样品中所选的Cpx是否与共存熔体平衡。然而, 无论是使用Cpx-熔体Fe-Mg交换系数, 或是判断Cpx组分是否与模拟计算结果一致, 均不足以准确判断Cpx的平衡状态。此外, 由于无法准确获得Cpx中 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 而将所有Fe视为 Fe^{2+} 的处理将导致高估Cpx中的硬玉端元(jadeite, $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$), 并忽略霓石端元(aegirine, $\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$), 进而高估了温压计算结果。另外, 电子探针在评估矿物和熔融物中的含水量方面存在不足, 这进一步影响了温压计的准确性。

鉴于以上不足, 来自意大利佛罗伦萨大学的研究者们汇总了包含6000余项Cpx

和熔体组分的实验数据, 并使用深度学习前馈神经网络构建了基于Cpx组分的地质温压计。在模型训练过程中, 作者将数据集分为训练集、验证集和测试集用以监控模型训练情况。由于训练了两套模型分别用于预测温度和压强, 其在数据集划分上各有侧重, 保证了训练数据分布均匀。训练温压计所用的神经网络包含3个隐层, 每个隐层包含1000个神经元; 训练压强计所用的神经网络包含3个隐层, 每个隐层包含100个神经元。两套模型均训练了500次。在训练中, 作者还采用了自抽样(bootstrap)方法, 为每次预测提供了误差评估。

训练结果显示, 在600~1400 °C和0~10 kbar温压范围内, 模型表现出色, R^2 介于0.975~0.997之间, 温度和压强的预测误差分别为 ± 28 °C和 ± 1 kbar。该神经网络模型的准确度和误差均优于前人的热力学模型和集成学习模型。随后, 作者将该模型应

用于意大利Somma-Vesuvius, Campi Flegrei, Etna, Stromboli, Vulcano等地的火山, 该模型给出的预测结果与地球物理观测结果相符, 揭示了火山岩浆通道由一系列分离的岩浆房连通构成。从而进一步证实了该模型能够揭示岩浆在储存、分异和迁移过程中的温压变化, 从而为后续研究提供了数据支持。

研究成果发表在国际著名科学期刊 *Earth and Planetary Science Letters* 上; Chicchi L et al. 2023. Frontiers of thermobarometry: GAIA, a novel Deep Learning-based tool for volcano plumbing systems. *Earth and Planetary Science Letters*, 620: 118352. DOI: 10.1016/j.epsl.2023.118352

(夏群科 编译)