

·“双清论坛”专题:战略性关键矿产资源·

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

蒋少涌^{1*} 温汉捷^{2,5} 许成³ 王焰⁴ 苏慧敏¹ 孙卫东⁶

- (1. 中国地质大学(武汉)紧缺战略矿产资源协同创新中心,地质过程与矿产资源国家重点实验室,资源学院,武汉 430074;
2. 中国科学院地球化学研究所,矿床地球化学国家重点实验室,贵阳 550081;
3. 北京大学地球科学与空间学院,北京 100081; 4. 中国科学院广州地球化学研究所,广州 510640;
5. 中国科学院大学,北京 100049; 6. 中国科学院海洋研究所,深海研究中心,青岛 266071)

[摘要] 关键金属对新材料、新能源、信息技术、航空航天和尖端武器等新兴产业非常关键,具有十分重大的战略意义。加强关键金属矿产的形成机理、分布规律、找矿勘查和绿色利用等研究迫在眉睫。本文对关键金属矿产资源基础理论研究方面应该重视的主要科学问题进行了初步梳理,建议重点加强如下三个方面的深入研究:一是开展关键金属元素地球化学性质和行为的研究,二是开展重大地质事件和层圈物质循环过程与关键金属成矿关系的研究,三是开展关键金属元素超常富集条件的研究。针对稀有金属、稀散金属、稀土金属和其他稀贵金属(如铂族元素、铬和钴)的不同特性,本文分别对它们的未来研究方向提出了建议。

[关键词] 关键金属元素;地球化学性质;壳幔循环;富集机理

DOI:10.16262/j.cnki.1000-8217.2019.02.003

关键金属(Critical Metals)和关键矿产资源(Critical Minerals)是国际上近年来提出的对战略性新兴产业的发展至关重要的一类金属元素及其矿床的总称。它既具有其他元素无法替代的重要经济特性,同时又存在较高的供应风险。关键金属究竟包括哪些元素?在不同国家和不同时期均有所差异。欧盟2018年发布的《关键原材料和循环经济》报告中所列的关键金属为27种(类)^[1]。而美国内政部和美国地质调查局2017年联合发布的《美国的关键矿产资源—经济和环境地质及未来供应展望》咨询报告中所列的关键金属为43种^[2]。这些元素中绝大部分属于我国通常所指的“三稀”元素^[3],即稀有金属(如Li、Be、Rb、Cs、Nb、Ta、Zr、Hf、W)、稀土金属(La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Sc、Y)和稀散金属(Ga、Ge、Se、Cd、In、Te、Re、Tl)。此外也包括其他一些稀贵元素,如铂族元素(PGE,包括Ru、Ph、Pd、Os、Ir、Pt共6个

元素)、铬(Cr)和钴(Co)等。这些关键金属对新材料、新能源、信息技术、航空航天和尖端武器等新兴产业十分重要,是这些领域不可或缺的关键支撑原材料,对国民经济、国家安全和科技发展具有“四两拨千斤”的重要战略意义。

近年来,我国越来越重视对“三稀”矿产的调查与研究。中国地质调查局从2011年开始组织了全国的“三稀”金属资源战略调查工作^[4]。2017年,科技部启动了4项专门针对“三稀”矿产资源研究的重点研发计划深地资源项目,分别由中国地质科学院、中国地质大学(武汉)、中国科学院地球化学研究所和广州地球化学研究所牵头负责。尽管前期研究已取得了许多重要进展,但总体而言,我国以“三稀”矿产为核心的关键金属矿产资源的研究仍存在基础研究薄弱、资源家底不清,战略统筹不足等许多问题。因此,有必要采取进一步的行动,在今后5—10年内,大力加强战略性关键金属矿产的形成机理、分布

收稿日期:2019-1-15;修回日期:2019-2-20

* 通信作者,Email: shyjiang@cug.edu.cn

规律、找矿勘查和绿色利用等研究。本文主要对关键金属元素的地球化学行为、多圈层循环和超常富集机理研究方面应该重视的主要科学问题进行系统梳理,并对未来研究方向提出建议。

1 关键金属元素地球化学性质

1.1 稀有金属

按照戈尔德施密特的元素地球化学分类,稀有金属元素锂(Li)、铍(Be)、铷(Rb)、铯(Cs)、锆(Zr)、铪(Hf)、铌(Nb)和钽(Ta)均为亲石元素,其中前4个元素又称为碱土元素,后4个元素又称为高场强元素。高场强元素形成电价+4或+5的较小的阳离子, Zr^{4+} 和 Hf^{4+} , Nb^{5+} 和 Ta^{5+} 具有几乎相同的离子半径和非常类似的化学性质。由于钨和锡在我国属于优势矿产,国内大多数学者没有将这两个元素归于稀有金属元素^[3-4],但国际上许多学者认为,W和Sn均属于此类,其中W为亲石元素,Sn为亲铁元素。

1.2 稀土金属

稀土金属是指元素周期表中的镧系元素,即镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钷(Pm)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(Lu),以及与镧系元素密切相关的钇(Y)和钪(Sc),共计17种元素。可分为轻稀土和重稀土两类,其中轻稀土又称铈族稀土,为La-Eu;重稀土又称钇族稀土,为Gd-Lu+Y+Sc。稀土元素的化学性质相近,原子结构相似,离子半径相近,为强正电性元素,以离子键为特征,通常呈三价离子状态,但Eu可呈+2价,Ce可呈+4价,因此Eu、Ce在不同氧化还原条件下,可表现出明显的正或负异常。大部分岩石均相对富集轻稀土,全球轻稀土资源相对丰富,而重稀土资源极为稀少。

1.3 稀散金属

稀散金属是指在地壳中丰度很低、在岩石中极为分散、难以形成独立矿物并大量堆积,成矿条件苛刻的元素,包括镓(Ga)、锗(Ge)、硒(Se)、镉(Cd)、铟(In)、碲(Te)、铼(Re)和铊(Tl)等8个元素。它们常以类质同象形式存在于其他矿物当中,难以形成具有独立开采价值的稀散金属矿床(特殊的个例如在四川省石棉县发现的以碲为主的大水沟碲铋矿床)。

1.4 其他关键金属(铂族元素、铬、钴等)

铂族金属在元素周期表中属第Ⅷ族元素,又称稀贵金属,包括铂(Pt)、钯(Pd)、锇(Os)、铱(Ir)、钌(Ru)和铑(Rh)六种金属。铂族金属具有相似的物

理化学性质,包括熔点高、强度大、电热性稳定、抗腐蚀性和抗氧化性能强、催化活性好。自然界中铂族金属元素主要以自然金属、金属互化物、半金属互化物、硫化物和砷硫化物等形式存在。

铬(Cr)在元素周期表中属ⅥB族,常见化合价为+3、+6和+2价。铬为银白色金属,质极硬,耐腐蚀。自然界中铬的工业矿物主要为铬铁矿($Fe, Mg)O \cdot (Cr, Fe, Al)_2O_3$,属尖晶石($MgO \cdot Al_2O_3$)类。由于二价元素(Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+})和三价元素(Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+})可相互置换,除主成分 FeO 及 Cr_2O_3 外,还含有 MgO 、 Al_2O_3 及其他杂质元素。

钴(Co)在元素周期表中属第Ⅷ族,常见化合价为+2、+3。钴的性质硬而脆,有铁磁性,化合价为+2和+3价。自然界中钴主要以砷化物和硫砷化物等形式存在,可以呈独立钴矿物,最常见的有5种:(1)辉砷钴矿 $[CoAsS]$, (2)方钴矿 $[CoAs_3-x]$ (3)钴华 $[Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O]$, (4)菱钴矿 $[CoCO_3]$, (5)水钴矿 $[CoO(OH)]$,或呈类质同象或包裹体存在于某一矿物中,或呈吸附形式存在于某些矿物表面。

2 关键金属元素多圈层循环与超常富集的主要科学问题

2.1 关键金属元素地球化学性质与行为

元素的地球化学性质及不同地质过程和物理化学条件下这些元素的行为决定了其成矿的特征。目前,对关键金属元素的地球化学性质及行为的研究还较为薄弱,许多成矿机理方面的问题仍存在较大争议。例如,对高场强元素Nb和Ta性质的研究表明,它们价态相同、离子半径接近,其化学性质几乎一致,被称为孪生元素对。大多数地幔来源火成岩的Nb/Ta比值接近地球值,暗示地幔部分熔融只能引起十分有限的分馏,但在大陆地壳中,该比值却变化很大,且表现出Nb亏损的特征^[5]。理论上,像Nb和Ta这样的孪生元素对,他们在大陆地壳中的比值应与地幔一致。丢失的Nb去了哪里?偏低的Nb/Ta比值成了大陆的铌钽悖论,是学界研究的一个前沿方向^[6]。无论是Nb、Ta还是Zr、Hf,通常被认为是“不活泼”的惰性元素,但在一些极端条件下,这些元素却可以活化迁移,甚至成矿^[7]。温度、压力、酸碱度、氧逸度、熔体或流体成分均有可能控制这些元素的地球化学行为,但其控制机理尚不明确。

稀土元素属于高场强元素,通常也被认为是“不活泼”的惰性元素,因此传统观点认为它们在热液体

系中不易发生迁移;稀土元素以简单离子在热水溶液中的含量极低,难以达到成矿所需的浓度。但在一些特定的条件下,如强酸($\text{pH} < 0.6$)、高硫(SO_4^{2-})热水体系中,稀土含量可迅速增高。越来越多的实验岩石学、流体包裹体研究以及热力学理论模拟结果均表明稀土元素可以在热液过程中以配合物(络合物)的形式搬运聚集^[8]。但究竟以何种络合物(如氟、氯、硫酸盐、碳酸盐、磷酸盐、羟基及有机络合物)的形成存在呢?在热液演化过程中,温度、压力、 pH 、以及氧逸度等条件与稀土元素络合物的稳定性及溶解度存在什么关系?它们又是如何影响稀土元素在热液体系中迁移和沉淀的呢?

稀散元素的地球化学本质决定了其难以成矿的特点,到底是怎么样的地球化学机制产生稀散金属的超常富集?以碲(Te)为例,它是一个亲铁元素、硫族元素和氧化还原敏感元素。碲在地壳和地幔岩石中的丰度仅为几个 ppb ,壳幔中如此低的 Te 含量如何形成上百万倍的超常富集?研究表明^[9,10],在地幔部分熔融过程中 Te 倾向于保留在地幔中,在氧逸度和 pH 高的溶液中 Te 有较高的溶解度,在碱性岩浆作用中 Te 可富集。那么强烈的地幔交代作用对碱性岩浆高 Te 含量是否起控制作用?挥发分的富集是否促进 Te 的富集?高氧逸度使 Te 在岩浆-热液演化过程中富集的机理是什么?碱性岩浆演化过程中热液 pH 值变化对 Te 迁移有什么影响?

铂族元素(PGE)在地幔中的丰度相对较高,但有关 PGE 地球化学行为的一些关键科学问题仍悬而未决。例如最原始的地幔熔体的 PGE 含量变化范围以及来源?现有通常认为的 PGE 受硫化物熔体控制的成矿模型在多大程度上可以解释地幔熔体和残留体的 PGE 含量?地幔残留体和地幔熔体的 PGE 收支(budgets)在多大程度上是互补的?目前对于原始地幔 PGE 含量的估算是否合理?地幔交代和地幔重新富集过程在多大程度上能够改变和控制原始地幔的 PGE 含量^[11-12]?

2.2 重大地质事件和层圈物质循环过程与关键金属成矿的关系

成矿的一个重要前提条件是物质基础。关键金属元素在地球岩石中的丰度均非常低,它们在地幔和地壳中的含量差异很大,其成矿作用与重大地质事件和层圈物质循环过程密切相关。大量研究表明,起源于地幔的碱性岩-碳酸岩中富集稀土元素和 Nb,而地壳中的高分异花岗岩和 LCT(Li-Cs-Ta)型伟晶岩中富集 Li、Be、Rb、Cs、Nb、Ta 等元素,壳幔

混合来源的碱性花岗岩和 NYF(Nb-Y-F)型伟晶岩则富含 Nb、Ta、Zr、Hf、Y 等元素。这些元素的迁移、富集与成矿,受地壳、地幔或壳幔相互作用过程控制。

研究表明,并不是所有碳酸岩均能形成有工业价值的稀土矿床,稀土矿床在全球分布极不平衡,仅集中在中国、美国、巴西和澳大利亚等少数国家。形成碳酸岩型稀土矿床需要富稀土的地幔源区,洋壳俯冲过程中,如有富稀土的洋底沉积物的加入,通过变质脱水和部分熔融作用可造成稀土等不相容元素从俯冲板片活化迁移到上覆地幔楔,可能是形成富稀土地幔源区的重要机制^[13]。

碱性花岗岩和 NYF 型伟晶岩中经常含有 Nb、Ta、Zr、Hf、REE 等关键金属矿产。碱性花岗岩可能的形成方式包括幔源碱性玄武岩浆分异、深部地壳物质部分熔融、或壳源花岗质岩浆和幔源镁铁质岩浆的混合作用^[14,15]。NYF 型伟晶岩的成因机制包括下地壳物质(麻粒岩、紫苏花岗岩、石英闪长岩)10%—30%的部分熔融、幔源岩浆(玄武质、英云闪长质)的极端分异作用、下地壳-上地幔过渡区起源岩浆、亏损麻粒岩相源区的深熔作用与幔源岩浆混合等^[16,17]。这些不同的壳幔作用过程究竟是如何控制稀有金属成矿的仍存在极大争议,还值得深入研究。目前我国最大的碱性花岗岩型稀有-稀土金属矿床为内蒙古的巴尔哲,是否在该地区或其他地质条件类似地区还存在这类矿床,值得高度关注。

高分异或高演化花岗岩是指经历过高程度结晶分异形成的花岗岩,它们往往与稀有金属成矿关系密切。但对于花岗质岩浆高度分异的机制,如岩浆结晶分异作用,矿物与岩浆分离的具体机制(重力沉降、流动分异、对流驱动等),堆晶作用等等目前仍存在很大分歧^[18]。由于花岗质岩浆往往具有高粘度,甚至出现晶粥体,会导致岩浆结晶分异作用难以进行,而 F、B 和 Li 等元素在岩浆中含量的增加,可降低岩浆粘度。这些岩浆作用过程仍有待进一步剖析。

总体而言,在关键金属的层圈循环与岩浆作用过程中,以下制约因素可能对成矿与否起决定作用,一是岩浆源区中成矿元素的含量,二是成矿元素能否高效地从源区岩石中转入熔体,三是受岩浆分异结晶和熔-流过程控制的成矿元素行为。这些问题均是今后研究的重要方向。

以上强调的是层圈物质循环中内生地质作用对关键金属元素富集的控制作用,近年的研究表明,外

生(表生)成矿物质的循环也能形成关键金属元素的超常富集。重要的成矿类型有,离子吸附型稀土矿床、煤型 Ga-Ge-U 矿床,碳酸盐粘土型 Ga-Li-REE 矿床,玄武岩古风化壳型 Ga-Nb-REE 矿床等。然而,这一类矿床成矿作用研究程度一般较低,之前的研究虽然已有部分发现,但未引起足够重视,这也是今后应该研究的重要方向之一。

2.3 关键金属元素超常富集成矿条件

关键金属元素的富集成矿机制,与各类地质作用过程和成岩成矿体系的物理化学条件息息相关,如超大陆聚合和裂解、板块俯冲、岩浆源区、岩浆结晶分异、表生作用等过程;挥发份、温度、压力、氧逸度、酸碱度、分配系数、流体出溶、流体交代和溶解度等物理化学条件。但是,究竟是何种因素和条件起主导作用,仍存在许多争议,且不同的关键金属很可能各有不同。

研究表明,俯冲板片脱水,导致 CO_2 、F、Cl、REE 等元素进入地幔,造成地幔富集稀土元素,而地幔极低程度部分熔融导致不相容元素-稀土元素大量进入碱性岩浆/碳酸岩浆^[13]。岩浆不混溶又会导致稀土元素强烈富集到富 P、F 和 CO_2 的熔体中,同时,贫稀土的矿物分离结晶,可导致稀土元素在相对晚期的熔体中富集^[19]。地质观察显示,稀土元素可被富 Cl^- 、 F^- 、 SO_4^{2-} 的流体高效运载成矿。而实验和热力学模拟结果显示 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的作用至关重要,而 F 的作用争议很大^[20],因此还需要更多工作来验证。尽管绝大多数碳酸岩以富集轻稀土为主,如我国最大的稀土矿床内蒙古白云鄂博,以及湖北竹山庙垭和杀熊洞稀土矿床等,也有部分碳酸岩显示重稀土富集的迹象,如陕西小秦岭绵延长数公里至数十公里的脉状碳酸岩,全岩具有异常高的重稀土,磷钇矿和未知名的重稀土矿物被发现^[21]。为什么部分碳酸岩体富集轻稀土,部分碳酸岩体富集重稀土?地幔交代及岩浆演化过程如何控制稀土元素的差异富集?岩浆-热液演化过程中,轻、重稀土元素迁移-分离-沉淀-富集的机制如何?

研究表明,花岗质岩浆分异过程、熔流体出溶过程和流体成分演化是造成 Nb-Ta 分异最重要和最常见地质过程^[18, 22]。Nb-Ta 分异也与矿物分配系数有关,可能受金红石、榍石、角闪石和云母等矿物的控制。氧逸度的影响也不容忽视,例如 Nb^{5+} 和 V^{4+} 取代的都是金红石中 Ti^{4+} 的八面体位置,两者为相互竞争关系,氧逸度导致的 V 价态的改变会影响 Nb 在金红石中含量的变化。

对于稀有和稀土金属在碱性花岗岩和 NYF 型伟晶岩中的富集机制争论十分激烈^[14-16, 19]。例如,熔融作用开始之前在壳源物质(钛铁矿、独居石、锆石、榍石等难熔矿物相中)的预富集很可能提供了熔体中的部分 HFSE 和 REE,过碱质幔源岩浆系统的分异过程会导致相关矿化元素的富集,相对富集成矿元素(如 Nb、Zr、Th、LREE)的幔源岩浆或低密度、含 CO_2 的碱性流体加入至深熔作用形成的壳源熔体中等等。对这类稀有稀土金属矿床的研究,未来研究中还应回答:为什么碱性花岗质岩浆中稀有稀土金属元素的溶解度高,但是碱性花岗岩和伟晶岩形成稀有稀土金属矿床却相对较少?碱性花岗质岩浆中稀有稀土金属元素的富集是否和构造环境有关?碱性花岗质岩浆能形成稀有稀土金属矿床是和物质来源有关、还是和岩浆的分异演化程度有关?

对于高分异花岗岩型稀有金属富集机制,应该探究是什么因素(源区特征、部分熔融、岩浆过程)导致高分异花岗岩的致矿性差异?什么因素导致稀有金属花岗岩成矿元素组合的差异?构造作用对高分异花岗岩形成具有控制作用吗?特别是应查明岩浆-热液演化对稀有金属花岗岩矿化的作用, H_2O 、F、B、Li 对岩浆性质及稀有金属元素地球化学行为有何影响?岩浆不混溶、液相不混溶等作用的发生及对成矿元素分配有何影响?岩浆流体抽取过程对成矿元素的分配有何作用?稀有金属成矿是岩浆成因主导还是热液交代成因主导?流体对矿体富集是否起作用以及起多大作用等等?

稀散元素具有在地核中强烈富集的特点,相对的在地幔和地壳中则显示强烈亏损的特点,因此,要形成稀散元素的超常富集往往需要十分苛刻的条件。如扬子地块西缘形成了世界级的稀散元素超常富集区,目前已发现的铟、锗、镓储量分别占全球的 60%, 21% 和 18%。此外,该区的硒、镉、碲、铊等稀散金属也均形成了超常富集,并形成众多大型-超大型的独立矿床或共伴生稀散金属矿床。初步的研究表明该区具有稀散元素超常富集物质基础和地球化学背景,稀散元素的超常富集主要与区域内出现的三大地质-成矿事件密切相关,包括早古生代黑色岩系成矿系统、晚古生代地幔柱成矿系统、中生代大面积低温成矿系统,是多期多阶段多种形式的地质事件耦合的结果,总体具有“大器晚成”的特点^[23]。但为什么该区具有稀散金属高的地质背景,各种地质事件(作用)如何对稀散金属的富集起作用,为什么多种稀散元素在同一地区均形成超常富集,目前的

认识还很薄弱。

铂族元素主要富集于岩浆铜镍硫化物型矿床中(如 Bushveld、Great Dyke 和 Noril'sk 岩体中赋存了全球 90% 以上的 PGE)。前人研究表明^[24,25],地幔高程度部分熔融有利于形成富 PGE 的原始岩浆,PGE 在硫化物熔体中的富集需要非常大的 R 因子(硅酸盐熔体/硫化物熔体的质量比)。但也有人认为,科马提岩和地幔柱有关的玄武岩中没有发现岩浆异常富集 PGE 的明显证据,岛弧环境中出现的富 Au、Re 和 Pd 的捕虏体可能指示地幔富集或异常氧化条件下的中等程度部分熔融产物^[26,27],如果经历硫化物迁移的地幔源区立即在高 fO_2 条件下的低程度部分熔融有可能形成 PGE 异常高的岩浆^[28]。另外,流体对 PGE 的富集是否起作用? Pd 在富 Cl 流体中的溶解度可以达到几十个 ppm,岩浆晚期富 Cl 流体可以部分萃取 PGE、并卸载成矿,富流体的岩浆可以溶解富 PGE 的硫化物,Pd 和 Pt 随流体向上迁移,Os、Ir、Ru、Rh 等不易被流体迁移的元素出熔形成 RuS 矿和其他铂族矿物^[29]。地幔交代作用对源区 PGE 组成是否有影响? 交代过程会造成一些富 Al 二辉橄榄岩具有较高的 Pd 相对 Pt 的含量,而二辉橄榄岩的 Rh 和 Pt 呈正相关又排除了大规模交代过程的影响^[11]。

铬主要以铬铁矿形式赋存在镁铁-超镁铁质岩中,包括产于古老地台的层状镁铁-超镁铁杂岩体和与岛弧相关的乌拉尔-阿拉斯加型杂岩体中的层状铬铁矿矿床,以及产于显生宙蛇绿岩带中的豆荚状铬铁矿矿床^[30]。铬在初始幔源岩浆中含量一般 < 500 ppm,要富集 400—1000 倍以上才能成矿。研究表明,正常的岩浆分异结晶很难成矿,而岩浆混合或岩浆与围岩同化混染则有利于成矿。对豆荚状铬铁矿床的富集成矿机制争议十分激烈^[30],包括岩浆结晶分异模式、部分熔融模式、熔岩反应模式、板片窗模式、板片撕裂模式、俯冲-折返模式、地幔柱或地幔过渡带模式等。近年来,在铬铁矿中发现了超高压-极还原矿物相和复杂矿物包裹体^[31],超高压矿物是否在地幔深部被捕获? 多晶包裹体是否反映复杂的岩浆过程? 这些问题还有待回答。

钴在我国主要作为伴生元素富集于岩浆铜镍硫化物型矿床中(如金川)、以及热液及火山作用有关类型矿床中,而我国缺乏全球最重要的沉积层控型 Cu-Co 及红土型 Ni-Co 矿床(分别占全球钴资源的 41% 和 38%)。不同矿床的成矿母岩浆 Co 含量是否存在差异,Co 的赋存状态和分布控制因素仍值得

深入研究。我国有无沉积层控型 Cu-Co 矿床也是值得研究的问题。

3 未来研究方向

关键金属矿产的研究具有十分重要的经济价值和战略意义,世界各国均高度关注。未来 5—10 年内,我国对关键金属矿产的基础理论研究应注重关键金属元素的多圈层循环与富集机理研究,建议重点开展如下三个方面的深入研究:一是关键金属元素地球化学性质和行为的研究;二是重大地质事件和层圈物质循环过程与关键金属成矿关系的研究;三是关键金属元素超常富集条件的研究。

针对稀有金属矿产,建议重点加强如下研究:

- 1) 高分异花岗岩成因与稀有金属的富集机制,包括高分异花岗岩的初始岩浆性质,高分异花岗岩形成与碰撞造山和隆升过程中构造-岩浆作用和重大地质事件的耦合关系,稀有金属花岗岩结晶分异过程,岩浆-热液演化中 H_2O 、F、B、Li 对岩浆性质及稀有金属元素地球化学行为的影响,岩浆不混溶、液相不混溶等作用的发生及对成矿元素分配的影响,岩浆流体抽取过程对成矿元素分配的影响,流体对矿体富集的作用。
- 2) 稀有金属伟晶岩的形成、分离和侵位机制,伟晶岩与可能的母体花岗岩的成因关系,稀有金属在花岗岩向伟晶岩演化转变过程中的地球化学行为(迁移、富集和沉淀过程)及控矿因素。
- 3) 碱性花岗岩型稀有金属富集机制,包括碱性花岗岩源区物质来源,岩浆的分异演化,碱性花岗岩中稀有金属元素的溶解度,碱性花岗岩中稀有金属元素的富集与构造环境的关系。
- 4) 盐湖锂矿富集机制,包括富 Li 岩石,岩浆流体的直接补给,富 Li 卤水形成条件,构造活动-气候变化耦合对盐湖卤水锂矿形成的影响。

针对稀散金属矿产,建议重点加强如下研究:

- 1) 元素行为对稀散金属富集的控制,包括稀散元素成矿的专属性、元素共生分异、分配系数研究,物理化学条件与化学动力学机制等。
- 2) 稀散金属矿产资源形成的特殊地质作用,可根据不同稀散元素的性质分为深部地幔岩浆作用(如富 Te 的碱性斑岩矿床)、浅部地壳高分异岩浆作用(如富 In 的锡石硫化物矿床和富 Sn 的铅锌矿床)、热液作用(如富 Te 的造山型金矿床、卡林型金矿床、浅成低温热液金矿床,富 Ge 的低温热液型铅锌矿床)、表生风化-沉积作用(如煤型 Ga-Ge 矿床,黑色岩系型 Re 矿床,碳酸盐粘土型 Ga-Li-REE 矿床,玄武岩古风化壳型

Ga-Nb-REE 矿床)等来分别研究。

针对稀土金属矿产,建议重点加强如下研究:

1) 碳酸岩型 REE 矿床源区性质和岩浆演化过程,包括地幔源区稀土富集过程,及其与地壳演化和板块构造的成因联系,碳酸岩岩浆-热液阶段稀土迁移与沉淀机理,2) 花岗岩风化壳中重稀土矿床富集机理,包括花岗岩母岩稀土含矿性评价,地形和气候因素对重稀土富集的控制,热液作用的可能影响,3) 轻、重稀土的分异和沉淀机理的高温高压实验。

针对铂族元素、铬和钴等矿产,建议重点加强如下研究:1) 铂族元素和铬铁矿富集的岩浆过程研究,包括地幔源区元素富集过程,矿石结构成因和岩浆房动力学,地幔交代过程中元素的地球化学行为,流体对铂族元素的富集,铬铁矿中复杂矿物包裹体形成的物理化学条件,2) 钴在不同流体体系中的地球化学行为,包括海底多金属铁锰结核和结壳中钴的富集机制,岩浆铜镍硫化物矿床、热液及火山作用、沉积层控 Cu-Co 矿床中钴的富集机制。

上述研究过程中,除应注重传统的地质学方法外,还应特别关注新技术、新方法运用于对关键金属成矿机制研究,如 Li、B 等非传统稳定同位素,矿石矿物和副矿物的微区原位成矿年代学,微区原位元素和同位素分析技术、单个流体包裹体分析技术等。此外,应加强关键金属迁移与富集沉淀过程的实验岩石学研究和热动力学模拟。

致谢 本文工作得到科技部深地资源国家重点研发计划(2017YFC0602405)支持。感谢翟明国院士、胡瑞忠、范宏瑞、秦克章、李文昌等教授对本文提出的宝贵修改意见。

参 考 文 献

- [1] European Union. Report on critical raw materials and the circular economy. 2018.
- [2] U. S. Department of the Interior and U. S. Geological Survey. Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply. USGS Professional Paper 1802. 2017.
- [3] 王登红,王瑞江,李建康,等. 中国三稀矿产资源战略调查研究进展综述. 中国地质,2013,40(2): 361—370.
- [4] 王登红,王瑞江,孙艳,等. 我国三稀(稀有稀土稀散)矿产资源调查研究成果综述. 地球学报,2016,37(5): 569—580.
- [5] Rudnick RL, Barth M, Horn I, McDonough WF. Rutile-bearing refractory eclogites: missing link between continents and depleted mantle. *Science*, 2000, 287: 278—281.
- [6] Tang M, Lee C-TA, Chen K, Erdman M, Costin G, Jiang H. Nb/Ta systematics in arc magma differentiation and the role of eclogites in continent formation. *Nature Communications*, 2019, 10: 1—8.
- [7] Jiang SY, Wang RC, Xu XS, Zhao KD. Mobility of high field strength elements (HFSE) in magmatic-, metamorphic-, and submarine-hydrothermal systems. *Physics and Chemistry of the Earth*, 2005, 30: 1020—1029.
- [8] 余海东,范宏瑞,胡芳芳,杨奎锋,杨占峰,王其伟. 稀土元素在热液中的迁移与沉淀. 岩石学报,2018, 34(12): 3567—3581.
- [9] Wang Z, Becker H. Ratios of S, Se and Te in the silicate Earth require a volatile-rich late veneer. *Nature*, 2013, 499: 328—331.
- [10] Pascal V, Grundler PV, Brugger J, Etschmann BE, Helm L, Liu W, Spry PG, Tian Y, Testemale D, Pring A. Speciation of aqueous tellurium (IV) in hydrothermal solutions and vapors, and the role of oxidized tellurium species in Te transport and gold deposition. *Geochim Cosmochim Acta*, 2013, 120: 298—325.
- [11] Barnes SJ, Mungall JE, Maier WD. Platinum group elements in mantle melts and mantle samples. *Lithos*, 2015, 232, 395—417.
- [12] 唐冬梅,秦克章,刘秉光,李金祥,孙赫. 铂族元素矿床的主要类型、富集规律、研究进展与展望. 岩石学报, 2008, 24(3): 569—588.
- [13] Hou ZQ, Liu Y, Tian SH, Yang ZM, Xie YL. Formation of carbonatite-related giant rare earth element deposits by the recycling of marine sediments. *Scientific Reports*, 2015, 5: 10231.
- [14] Dostal J, Shellnutt JG. Origin of peralkaline granites of the Jurassic Bokan Mountain complex (southeastern Alaska) hosting rare metal mineralization. *International Geology Review*, 2015, 58: 1—13.
- [15] Siegel K, Vasyukova OV, Williams-Jones AE. Magmatic evolution and controls on rare metal-enrichment of the Strange Lake A-type peralkaline granitic pluton, Quebec-Labrador. *Lithos*, 2018, 308—309: 34—52.
- [16] London D. Ore-forming processes within granitic pegmatites. *Ore Geology Reviews*, 2018, 101: 349—383.
- [17] McCauley A, Bradley DC. The global age distribution of granitic pegmatites. *Canadian Mineralogists*, 2014, 52, 183—190.
- [18] 吴福元,刘小驰,纪伟强,王佳敏,杨雷. 高分异花岗岩的识别与研究. 中国科学: 地球科学, 2017, 47(7): 745—765.
- [19] Sheard ER, Williams-Jones AE, Heiligmann M, Pederson C, Trueman DL. Controls on the concentration of zirconium, Niobium, and the rare earth elements in the Thor Lake rare metal deposit, northwest Territories, Canada. *Economic Geology*, 2012, 107: 81—104.
- [20] Migdisov, Williams-Jones AE, Brugger J, Caporuscio FA. Hydrothermal transport, deposition, and fractionation of the REE: Experimental data and thermodynamic calculations. *Chemical Geology*, 2016, 439: 13—42.
- [21] Xu C, Kynicky J, Chakhmouradian AR, Qi L, Song W. A unique Mo deposit associated with carbonatites in the Qinling orogenic belt, central China. *Lithos*, 2010, 118: 50—60.

- [22] 李洁, 黄小龙. 江西雅山花岗岩岩浆演化及其 Ta-Nb 富集机制. 岩石学报, 2013, 29(12): 4311—4322.
- [23] 胡瑞忠, 温汉捷, 苏文超, 彭建堂, 毕献武, 陈佑纬. 矿床地球化学近十年若干研究进展. 矿物岩石地球化学通报, 2014, 2: 1—15.
- [24] Naldrett, A. J. Magmatic Sulfide Deposits: Geology, Geochemistry and Exploration. Berlin: Springer, 481—612. 2004.
- [25] Misra KC. Platinum-group element (pge) deposits. In: Misra KC ed. Understanding Mineral Deposits. 319—352. 2000.
- [26] McInnes BIA, McBride JS, Evans NJ, Lambert DD, Andrew AS. Osmium isotope constraints on ore metal recycling in subduction zones. Science, 1999, 286: 512—516.
- [27] Mungall JE. Roasting the mantle: slab melting and the genesis of major Au and Au-rich Cu deposits. Geology, 2002, 30: 905—918.
- [28] Mungall JE, Hanley JJ, Arndt NT, Debecdelievre A. Evidence from meimechites and other low-degree mantle melts for redox controls on mantle—crust fractionation of platinum-group elements. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2006, 103: 12695—12700.
- [29] Barnes S-J, Pagé P, Prichard HM, Zientek ML, Fisher PC. Chalcophile and platinum-group element distribution in the Ultramafic series of the Stillwater Complex, MT, USA—implications for processes enriching chromite layers in Os, Ir, Ru, and Rh. Mineralium Deposita, 2016, 51: 25—47.
- [30] 陈艳虹, 杨经绥. 豆荚状铬铁矿床研究回顾与展望. 地球科学, 2018, 43(4): 991—1010.
- [31] Yang JS, Meng FC, Xu XZ. Diamonds, native elements and metal alloys from chromitites of the Ray-Iz ophiolite of the Polar Urals. Gondwana Research, 2015, 27(2): 459—485.

Earth sphere cycling and enrichment mechanism of critical metals: major scientific issues for future research

Jiang Shao-Yong¹ Wen Hanjie^{2,5} Xu Cheng³ Wang Yan⁴ Su Huimin¹ Sun Weidong⁶

(1. Collaborative Innovation Center for Exploration of Strategic Mineral Resources, State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074;

2. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081;

3. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100081;

4. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640;

5. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049;

6. Center of Deep Sea Research, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071)

Abstract Critical Metals, including rare metals, rare earth elements (REE), rare disperse elements and other strategic metals, are driving some of the biggest advancement in the cutting-edge technology fields such as new materials, new energy, information technology, aeronautics and astronautics, and high-tech weapon industry. As demand for these materials explodes rapidly, we propose to carry out in-depth studies on the formation and enrichment mechanism, distribution regularity and mineral exploration of the critical metal deposits and the green usage of these metals. In this paper, the main scientific problems that should be paid attention to in the fundamental research of critical metal resources including: 1) the study of the geochemical properties and behaviors of the critical metals, 2) the study of the relationship between major geological events and the cycling of critical metals in different Earth spheres, and 3) the study of the extraordinary enrichment conditions of the critical metal elements and the ore deposits. According to the different properties of rare metals, dispersed metals, rare earth metals and other rare precious metals (such as platinum group elements, Chromium and Cobalt), this paper proposes the future research directions for each group of the critical metals.

Key words critical metal elements; geochemical features; crust-mantle cycling; enrichment mechanism