

稀土碳酸盐矿物成因探索

——方解石矿物替代反应实验研究

范晨子^{1,2}, 曾普胜¹

(1. 国家地质实验测试中心, 深地探测与矿产勘查全国重点实验室, 北京 100037; 2. 中国地质调查局微区与形态分析重点实验室, 北京 100037)

摘要: 矿物替代反应在碳酸岩型稀土矿床的成矿过程中起着重要的作用, 反映了系统演化过程中环境条件或流体成分的变化。因稀土元素离子与钙离子尺寸范围接近, 方解石可在含稀土元素的水热溶液作用下转化成为稀土碳酸盐矿物。在 Ce^{3+} 与 H_2O 的共同作用下, 方解石可随着热液温度的升高逐步转化成为镧石 $[\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ (常温) $\rightarrow$ 钙碳铈矿 $[\text{CaCe}(\text{CO}_3)_2(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ($70 \sim 110^\circ\text{C}$) $\rightarrow$ 羟碳铈矿 $[\text{Ce}(\text{CO}_3)(\text{OH})]$ ($150 \sim 165^\circ\text{C}$) $\rightarrow$ 方铈矿 (CeO_2) ($200 \sim 250^\circ\text{C}$)。水在稀土碳酸盐矿物中表现出的不同结合形态能有效反映环境温度。 F^- 、 Ce^{3+} 和 H_2O 的共同参与可加速稀土碳酸盐矿物替代方解石, 在常温条件下即可转化成稳定的氟碳铈矿 $[\text{Ce}(\text{CO}_3)\text{F}]$ 相, 但氟不易替代钙碳铈矿中的羟基占位而继续转化成为氟碳铈矿。 F^- 、 OH^- 以及 CO_3^{2-} 是稀土元素结合的重要配位体, 对于热液环境中稀土元素的迁移、转化及固定起着重要的作用。

关键词: 方解石; 稀土; 碳酸盐; 热液; 矿物成因

中图分类号: P578.6⁺1; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2026)01-0113-10

Research on formation of rare earth carbonates: Experimental study on replacement reaction of calcite

FAN Chen-zi^{1,2} and ZENG Pu-sheng¹

(1. State Key Laboratory of Deep Earth and Mineral Exploration, National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China; 2. Key Laboratory of Micro- and Element Forms Analysis of China Geological Survey, Beijing 100037, China)

Abstract: Mineral replacement reactions play an important role in the rare earth mineralization process of carbonates, which reflect changes in the environmental conditions or fluid composition during the evolution of the system. Due to the close ionic size range of rare earth element ions and calcium ions, calcite can be transformed into rare earth carbonates under the action of hydrothermal solution containing rare earth element. Under the combined action of Ce^{3+} and H_2O , calcite can be gradually transformed into lanthanite $[\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ (room temperature) $\rightarrow$ calcioancylite $[\text{CaCe}(\text{CO}_3)_2(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ($70 \sim 110^\circ\text{C}$) $\rightarrow$ hydrobastnäsité $[\text{Ce}(\text{CO}_3)(\text{OH})]$ ($150 \sim 165^\circ\text{C}$) $\rightarrow$ cerianite (CeO_2) ($200 \sim 250^\circ\text{C}$). The different binding forms of water in rare earth carbonate minerals can effectively reflect the ambient temperature. The co-participation of F^- , Ce^{3+} and H_2O can accelerate calcite to transform to rare earth minerals. Calcite can be converted into stable bastnäsité phase at room temperature, but fluorine is not easy to replace the hydroxy occupation in calcioancylite for further transformation into bastnäsité. F^- , OH^- and CO_3^{2-} are important ligands responsible for the binding of rare earth elements, and play an important role

收稿日期: 2025-03-24; 接受日期: 2025-09-20; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 中国地质科学院基本科研业务费项目 (JKYZD202324); 中国地质调查项目 (DD20242852)

作者简介: 范晨子 (1982-), 博士, 研究员, 主要从事矿物学及岩矿分析技术研究工作, E-mail: czfan2013@163.com。

in the migration, transformation and fixation of REEs in hydrothermal environment.

Key words: calcite; rare earth; carbonate; fluid; mineral genesis

Fund support: Fundamental Research Project of Chinese Academy of Geological Sciences (JKYZD202324); China Geological Survey Project (DD20242852)

碳酸岩被认为是最具有勘探前景的岩石类型之一,世界上约有 10% 的碳酸岩体有着活跃的或是曾经的矿山,另有 10% 左右被定为找矿远景区 (Simandl and Paradis, 2018)。碳酸岩异常富集稀土元素,碳酸岩型稀土矿床所蕴含的资源量占全球稀土资源总量的 51.4%,是世界稀土最重要的来源 (Weng *et al.*, 2015)。几乎所有的碳酸岩都富集 4 种轻稀土元素 (La、Ce、Pr、Nd),其中以 Nd 和 Pr 尤其具有市场价值,更具价值的重稀土元素 (Sm~Lu) 含量通常在这些岩石中只占不到 1% (Anenburg *et al.*, 2021)。

稀土元素 (REE) 可以在碳酸岩岩浆阶段、热液阶段乃至后期的蚀变与表生风化阶段发生富集 (Smith *et al.*, 2016; 尹淑苹等, 2024)。轻稀土元素能够强烈地分配到碳酸岩熔体中,这些熔体或者直接来自地幔,或者来自从硅酸盐熔体中分离出来的不混溶熔体。随着碳酸岩熔体的演化,碱金属和轻稀土元素由于在早期结晶矿物中的不相容性而在残余熔体中逐步富集。在大多数碳酸岩中,方解石或铁白云石的进一步分离结晶导致残余熔体演化为可移动的碱性“盐熔体”,从中可以形成原生碱金属稀土碳酸盐。由于后期流体的溶解作用,这些原生碳酸盐很少得以保存,而是在原地被独居石和贫碱质的稀土 (氟) 碳酸盐交代 (Anenburg *et al.*, 2021)。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 (陈唯等, 2024)。氟碳铈矿等稀土 (氟) 碳酸盐矿物的形成有多种方式: ① 可以直接从碳酸岩岩浆中高温结晶形成 (Anenburg *et al.*, 2020; Yuan *et al.*, 2024); ② 可以通过后期热液作用溶解替代初始的碱性稀土碳酸盐矿物 (例如黄碳铈钠石、碳铈钠石) 再沉淀形成 (Andersen *et al.*, 2017; Anenburg *et al.*, 2020); ③ 可以在长期的风化过程中将原生含稀土元素的矿物分解并迁移沉淀形成 (Witt *et al.*, 2019; 陈唯等, 2024); ④ 可以由方解石热液蚀变形成,而稀土元素则来自方解石本身的溶解释放 (Cangelosi *et al.*, 2020)。由此可见,无论是在后期热液过程还是风化过程中,原生 (含)

稀土矿物元素的溶解、迁移、活化和新的次生稀土矿物的形成是稀土元素富集的重要机制 (胡朋等, 2023)。

方解石是碳酸岩中重要的含稀土元素矿物,例如在纳米比亚 Cretaceous Okorusu 碳酸岩中岩浆方解石中轻稀土元素总量在 $910 \times 10^{-6} \sim 1350 \times 10^{-6}$ (Witt *et al.*, 2019); 白云鄂博方解石稀土元素总量在 $963.44 \times 10^{-6} \sim 5242.62 \times 10^{-6}$ (平均 1945.83×10^{-6}),稀土元素超常富集 (李厚民等, 2025)。稀土元素不仅易被吸附在方解石的表面 (Lakshtanov and Stipp, 2004; Gabitov *et al.*, 2017),且容易取代钙进入方解石晶体结构 (Elzinga *et al.*, 2002)。尽管稀土元素通常以三价离子形式存在,与钙元素具有不同的电价,但这些三价稀土元素离子尺寸范围与钙离子接近,这种相似性是三价稀土与钙相能相容的原因之一。方解石是自然界中易溶蚀的碳酸盐矿物。偏酸性、低盐度溶液条件 (例如地下水、海水、大气降水) 会促进方解石的溶解,且不同阴离子的盐溶液对方解石溶蚀速率的影响按照 $\text{Cl}^- < \text{I}^- < \text{F}^-$ 的顺序增加 (Ruiz-Agudo *et al.*, 2009; 陈勇等, 2016; 杜佰松等, 2023)。碳酸岩岩浆演化的晚期,盐熔体演化成更为传统的热液流体,盐度随着 H_2O 含量的增加而降低 (陈唯等, 2022)。富水流体可使稀土元素在局部范围内被热液活化,将早期高可溶性碱稀土碳酸盐以及方解石等矿物中的稀土元素溶解出来进入水溶液,在局部区域异常富集,同时在流体中多种离子 (F^- 、 Cl^- 、 K^+ 、 Na^+ 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-}) 的参与下发生迁移、沉淀和分异,重新结晶为不易溶的稀土 (氟) 碳酸盐 (如氟碳铈矿),导致稀土元素的再分配 (Migdisov *et al.*, 2016; Anenburg *et al.*, 2020; Louvel *et al.*, 2022; 陈唯等, 2022; 楼彦成, 2023; Yuan *et al.*, 2024)。与热液过程相似,风化过程也可以导致原生稀土相的分解并迁移沉淀形成新的稀土矿物相 (Anenburg *et al.*, 2021; 陈唯等, 2022)。由于参与因素的复杂性,了解完整系统中稀土矿床的起源和形成机制,需要深入了解热液及大气降水等环境中碳酸盐结晶和溶解的矿物-流体反应,这包括但不限于热液流体的直接成核、表面结晶、共沉淀或矿物替

代反应(Szucs *et al.*, 2021, 2023)。这些反应可能是快速、复杂和多步骤的,并且包括短暂的中间相,需要在明确的实验室条件下逐步分析。

本文研究了富铈水热溶液与方解石晶体相互作用的影响,其目的是探讨稀土(氟)碳酸盐矿物可能的成因,模拟在低温热液交代过程中方解石在稀土元素作用下的潜在再结晶或替代反应。本文通过开展室内多参数的条件实验,研究了方解石在不同水溶液化学参数包括温度(室温到 250℃)、离子强度(Ce^{3+} 、 F^-)影响下的相转变过程和动力学机制, Ce^{3+} 在方解石矿物替代过程中的作用机制,以及潜在形成的新矿物相性质与其指示的环境条件的关系。

1 实验与材料

1.1 试剂

本文采用的试剂主要包括 CaCO_3 (AR)、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR)、 NH_4F (AR) 和 NaF (AR),均采购自国药集团化学试剂有限公司。 CaCO_3 试剂经鉴定为方解石相。所有溶液均采用去离子水配制。

1.2 水热反应实验方法

本实验工作在国家地质实验测试中心化学实验室开展。称取一定质量的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4F 和 NaF 分别配制成 0.25 或 0.5 mol/L (M) 的溶液备用。常温条件实验采用锥形瓶作为反应容器,在水浴振荡器中持续反应。使用金坛市天竞实验仪器厂 SHA-2A 型号恒温水浴振荡器反应,振荡速度为 150 r/min。水热条件实验采用北京世纪森朗实验仪器有限公司生产的 AC-100 型水热反应釜开展,温度设置从 50 ~ 250℃,搅拌速度为 200 r/min。称取 0.5 g 或 1 g CaCO_3 置于反应容器,加入一定体积的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液和 NH_4F 或 NaF 溶液在容器内混合。待溶液均一后密封,在一定的温度下持续加热反应 1~5 h。实验结束后,将所得产物过滤。用去离子水、采用 Sigma 3K15 型号离心机离心洗涤 3 次,将洗涤后的产物置于 50℃ 烘箱中干燥,得到最终反应产物。后续采用 X 射线粉晶衍射 (XRD) 和扫描电镜 (SEM) 等分析方法对产物特征进行表征。物相采用 Bruker D8 ADVANCE X 射线衍射仪鉴定, $\text{Cu K}\alpha$ 扫描速度为 8°/min,步长 0.02°,扫描范围从 3°到 80°。取少量产物样品在乙醇中充分分散,滴在硅片上干燥后喷碳,采用蔡司 Sigma500 扫描电镜结合能谱观测其形貌和成分。

2 结果与分析

2.1 室温溶液条件下方解石在 Ce^{3+} 参与下的转化

图 1 为 1 g 方解石分别与 20 mL 0.25 (C1-1)、0.187 5 (C1-2)、0.125 (C1-3)、0.062 5 (C1-4) 和 0.025 (C1-5) M 的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液室温 (25℃) 下振荡反应 7 天的产物的 XRD 图。对比标准衍射图谱,方解石相随着 Ce^{3+} 浓度的增加逐渐减少,方解石相逐渐转化成为镧石相 (lanthanite, ICSD PDF: 83-1211)。在 CaCO_3 与 Ce^{3+} 的反应摩尔比值达到 2:1 时,经过 7 天反应后方解石相消失,全部转化成了镧石相。镧石是含水的稀土碳酸盐矿物,斜方晶系,理想分子式为 $(\text{La}, \text{Ce})_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Bevins *et al.*, 1985)。本实验中未加入 La 元素,因此理想分子式应为 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。从不同浓度条件下反应产物的 SEM 形貌图可以看出,镧石沿着方解石的边缘或裂隙形成,附着在方解石的表面 (图 2a),随着初始反应溶液中 Ce^{3+} 浓度的增加逐步转化为米粒状颗粒聚体的镧石产物 (图 2b)。

2.2 热液条件下方解石在 Ce^{3+} 参与下的转化

图 3 为 1 g 方解石分别与 20 mL 0.025 M (a) (C2-1~C2-4) 和 0.25 M (b) (C3-1~C3-4) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液在 70、110、165、250℃ 振荡反应 5 h 产物的 XRD 图。随着溶液反应温度的升高,本实验中未出现镧石相。当温度升高到 70℃ 时,方解石经由镧石相逐步向碳铈铈矿 (ancylite, ICSD PDF: 70-1774) 转变,在 110℃ 时保持了该物相;并且在更高浓度的 Ce^{3+} 溶液中方解石转化得更多。自然界中碳铈铈矿是钙铈-稀土含水复碳酸盐矿物,理论分子式为: $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{Ce}(\text{CO}_3)_2(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (毛骞等, 2012)。依据铈和钙的含量比例,当 $\text{Ca} > \text{Sr}$ 时定名为钙碳铈铈矿 (calcioancylite) (Wang *et al.*, 2023)。在本工作中因未在反应中加入 Sr,该碳铈铈矿结构应为钙稀土含水复碳酸盐矿物,呈现出几微米到几十微米的菱形多面体的形貌。当反应温度升高至 165℃,方解石与 0.025 M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液反应转化依然以钙碳铈铈矿为主,但是在更高浓度 0.25 M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中方解石部分转化成了羟碳铈铈矿 (hydrobastnäsit, ICSD PDF: 52-0352)。羟碳铈铈矿与氟碳铈铈矿的差异是羟基占据了氟元素的结构位,理论化学式为 $\text{Ce}(\text{CO}_3)(\text{OH})$ 。羟碳铈铈矿大小约为几百个纳米,呈现出六方板状的形貌 (图 4b)。随着热液温度继续升

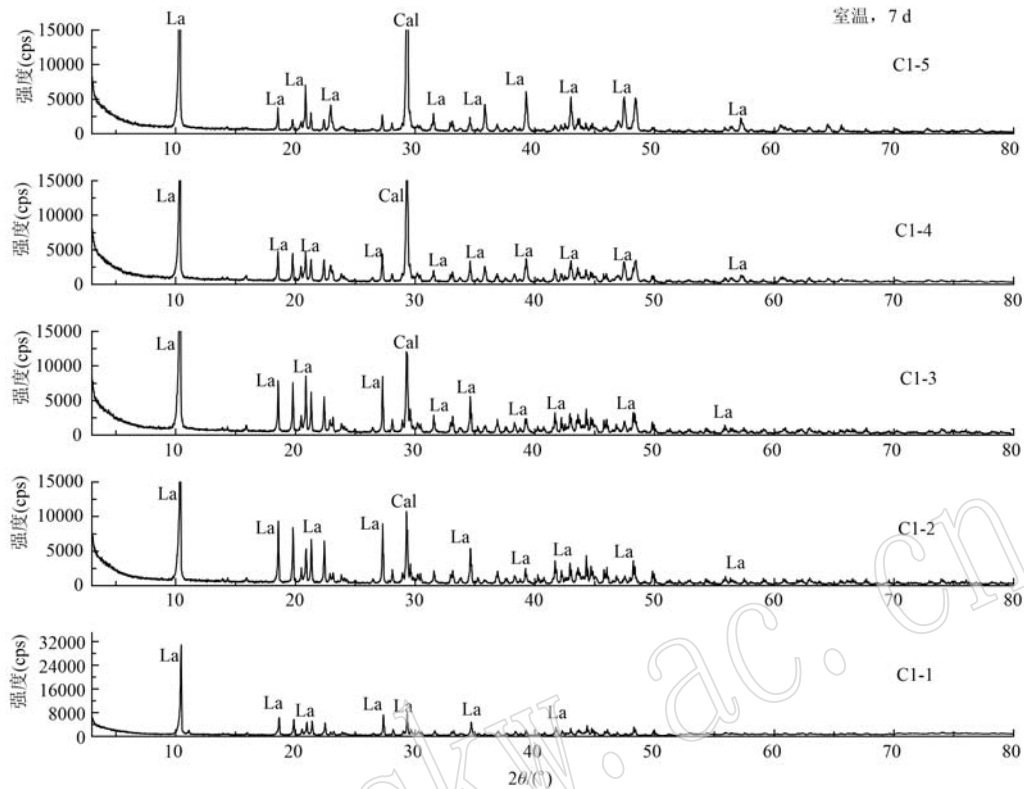


图1 室温溶液条件下方解石在 Ce^{3+} 参与下转化产物的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of calcite conversion products with Ce^{3+} solution participation at room temperature

La—镧石; Cal—方解石

La—lanthanite; Cal—calcite

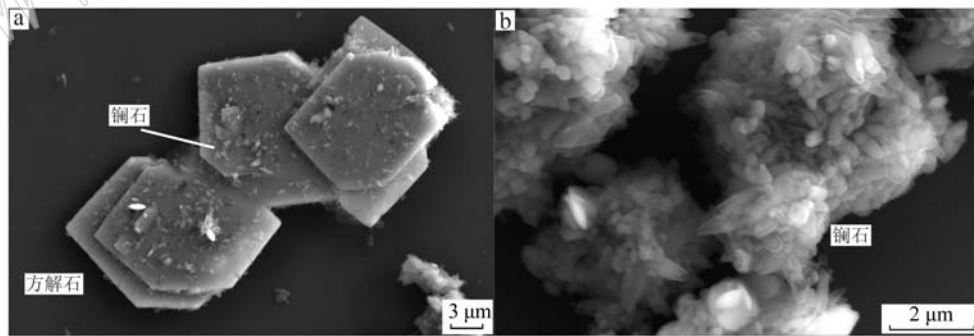


图2 室温溶液条件下方解石在 Ce^{3+} 参与下转化成镧石的形貌图

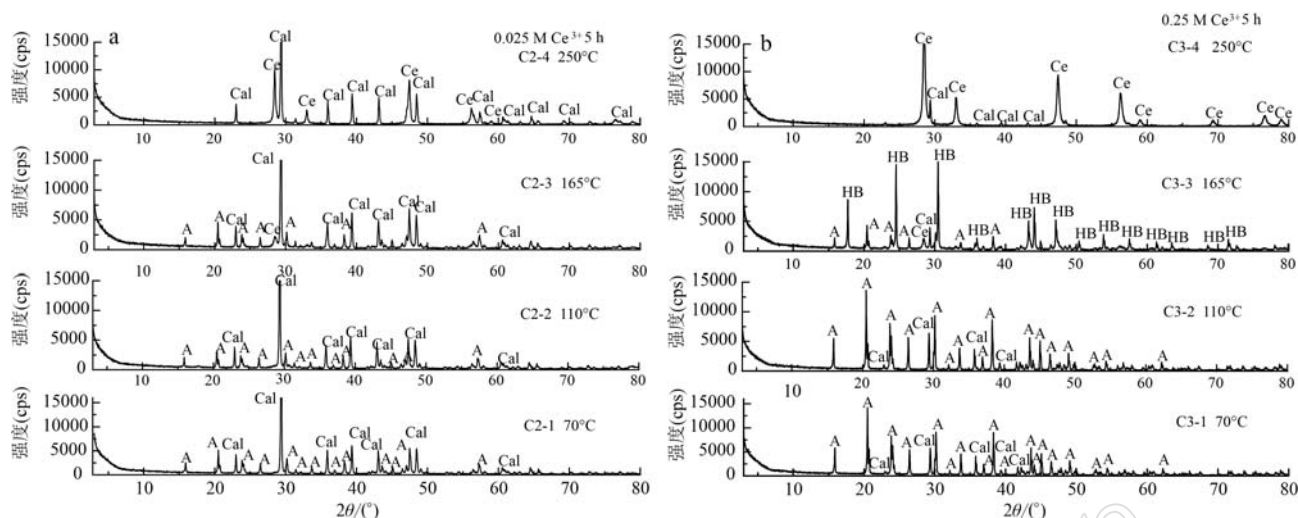
Fig. 2 Morphology of lanthanite transformed from calcite with the participation of Ce^{3+} solution at room temperature

高到 250°C , 钙碳铈矿和羟碳铈矿相均发生了分解, 转化成为了方铈矿相 (cerianite, ICSD PDF: 49-1415), 即钙稀土含水复碳酸盐相发生分解并进一步氧化生成了稀土氧化物相 (CeO_2)。通过对比在 165°C 0.25 M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液与方解石反应 1 (C3-5)、3 (C3-6) 和 5 (C3-3) h 的产物结果 (图 3、图 5), 表明方解石转化反应初期产物是钙碳铈

矿, 随后转化成了羟碳铈矿。

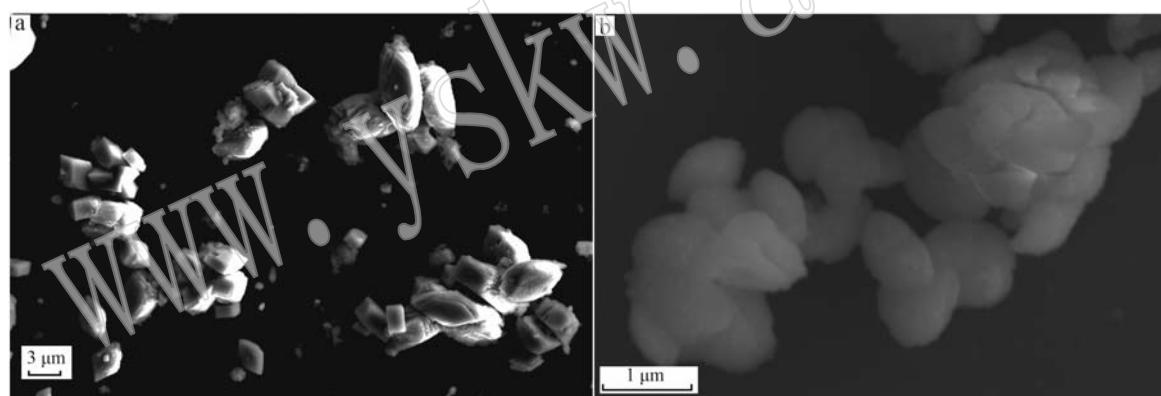
2.3 室温溶液条件下方解石在 Ce^{3+} 和 F^- 参与下的转化

图 6 为 0.5 g 方解石分别与 20 mL 0.025 M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和 20 mL 0.025 M NaF 溶液 (C4-1)、20 mL 0.25 M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和 20 mL 0.25 M NaF 溶液 (C4-2)、20 mL 0.5 M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和 20 mL 0.5 M NaF

图3 热液条件方解石在 Ce^{3+} 参与下转化产物的 XRD 图Fig. 3 XRD patterns of calcite conversion products with Ce^{3+} participation in hydrothermal conditions

A—钙碳锶铈矿; Cal—方解石; Ce—方铈矿; HB—羟碳铈矿

A—calcioancylite; Cal—calcite; Ce—cerianite; HB—hydrobastnäsite

图4 热液条件方解石在 Ce^{3+} 参与下转化产物钙碳锶铈矿(a)和羟碳铈矿(b)的形貌图Fig. 4 Morphology of the product calcioancylite (a) and hydrobastnäsite(b) transformed by calcite with the participation of Ce^{3+} under hydrothermal conditions

溶液(C4-3)、20 mL 0.025 M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和 20 mL 0.25 M NaF 溶液(C4-4)在室温(25°C)下振荡反应7天的产物 XRD 图。在 Ce^{3+} 和 F^- 的共同参与下,方解石在室温条件下即可转化为氟碳铈矿(bastnäsite, CeCO_3F , ICSD PDF: 11-0340)。当溶液中存在过量的方解石溶解出来的 Ca^{2+} 与 F^- 时,二者会结合形成萤石(fluorite, CaF_2); 而当溶液中存在过量的 Ce^{3+} 和 F^- 时,二者会结合形成氟铈矿(fluocerite, CeF_3 , ICSD PDF: 38-0452)。当 CaCO_3 、 Ce^{3+} 与 F^- 的反应摩尔比值为 1:1:1 时,产物中存在 d 值较大的在 7.26、7.09 Å 的未知衍射峰。

2.4 热液条件下方解石在 Ce^{3+} 和 F^- 参与下的转化

图7为0.5 g 方解石分别与 20 mL 0.025 M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和 20 mL 0.025 M NaF 溶液(C5-1)、0.25 M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和 20 mL 0.25 M NaF 溶液(C5-2)在 150°C 反应 3 h 的产物 XRD 图。方解石在较低 Ce^{3+} 浓度、150°C 热液反应 3 h 后还保留了大量的相,仅有少量方解石转化成氟碳铈矿相,并且部分发生了分解生成了方铈矿。在较高 Ce^{3+} 含量溶液中,方解石全部转化成了氟碳铈矿相,并且溶液中过量的 Ce^{3+} 和 F^- 形成了少量的氟铈矿。方解石矿物替代转化形成的氟碳铈矿颗粒大小约在几十到几百微米,具有明显的贝壳状断口、六方柱状的晶型(图8)。

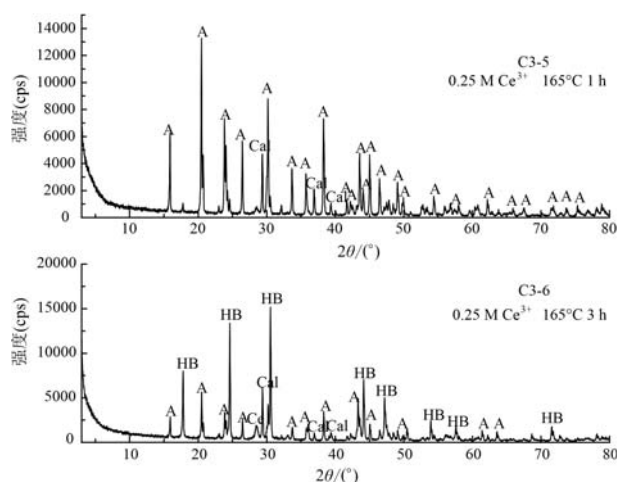


图5 165℃热液条件下方解石在 Ce^{3+} 参与下不同时间转化产物 XRD 图

Fig. 5 XRD patterns of calcite conversion products at different times with the participation of Ce^{3+} at 165℃ hydrothermal conditions

A—钙碳铈钨矿; Cal—方解石; Ce—方铈矿; HB—羟碳铈矿
A—calcioancylite; Cal—calcite; Ce—cerianite; HB—hydrobastnäsite

此外,本研究考察了分步反应情况下方解石的转化情况。图9为1 g 方解石分别与20 mL 0.025 M (C6,图9a)和0.25 M (C7,图9b) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 在70℃反应3 h后,再加入5 mL 0.5 M NH_4F 继续在70℃ (C6-1、C7-1)、110℃ (C6-2、C7-2) 和 165℃ (C6-3、C7-3)反应3 h 的产物 XRD 图。方解石与 Ce^{3+} 溶液在70℃反应生成钙碳铈钨矿后,再加入 F^- 溶液,即便在高温条件下也不能转化成氟碳铈钨矿或其他稀土氟碳酸盐矿物。在低浓度 Ce^{3+} 溶液条件下,分步加入 F^- 溶液、165℃反应3 h 后钙碳铈钨矿消失,伴随萤石相增加;而在高浓度 Ce^{3+} 溶液条件下,钙碳铈钨矿基本保持不变。

3 讨论

黄碳铈钠石 (burbankite)、钙黄碳铈钠石 (calcioburbankite) 是早期的岩浆稀土碳酸盐矿物 (Broom-Fendly, 2024), 由于其不稳定且容易被一系

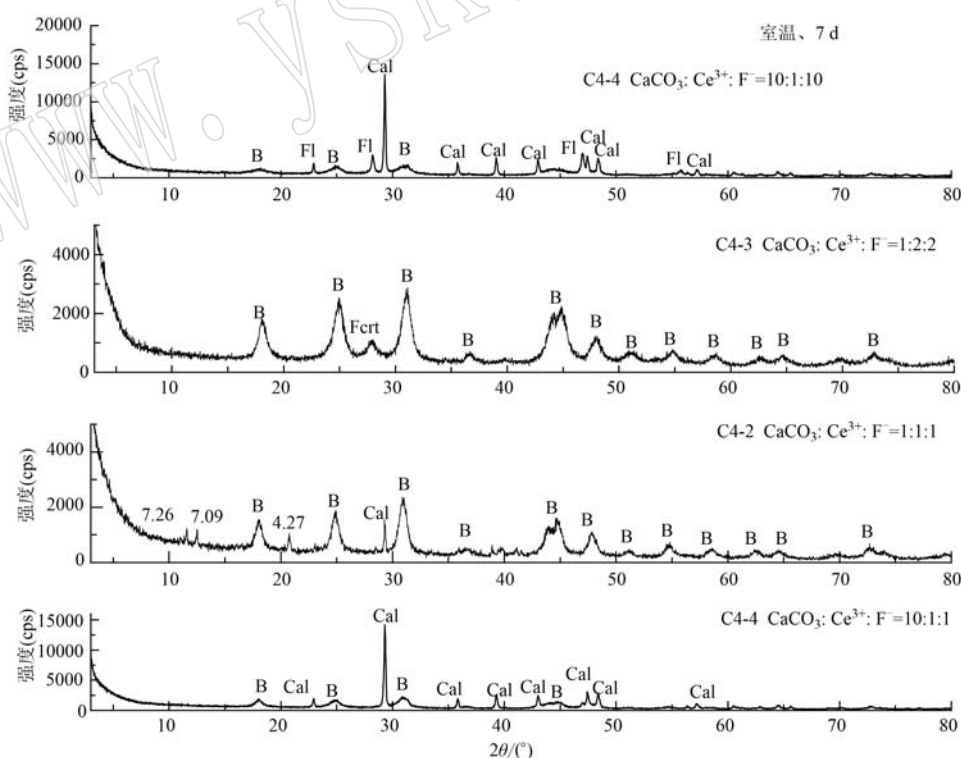


图6 室温溶液条件下方解石在 Ce^{3+} 和 F^- 参与下转化产物 XRD 图

Fig. 6 XRD patterns of calcite conversion products with the participation of Ce^{3+} and F^- solution at room temperature

B—氟碳铈矿; Cal—方解石; Fl—萤石; Fert—氟铈矿

B—bastnäsite; Cal—calcite; Fl—fluorite; Fert—fluocerite

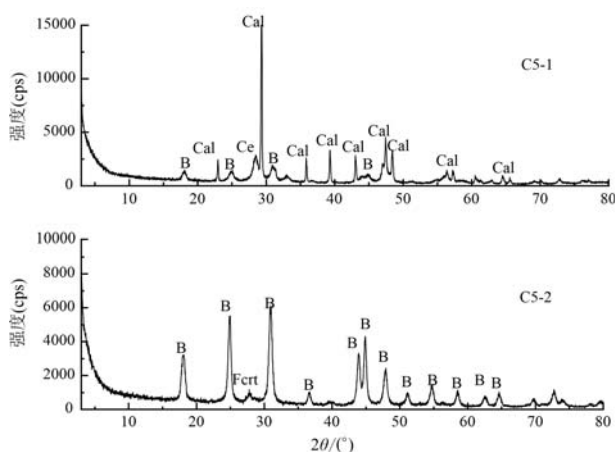


图 7 热液条件下方解石在 Ce^{3+} 和 F^- 参与下转化产物 XRD 图

Fig. 7 XRD patterns of calcite conversion products with the participation of Ce^{3+} and F^- in hydrothermal conditions

B—氟碳铈矿; Cal—方解石; Ce—方铈矿; Fert—氟铈矿
B—bastnäsite; Cal—calcite; Ce—cerianite; Fert—fluocerite

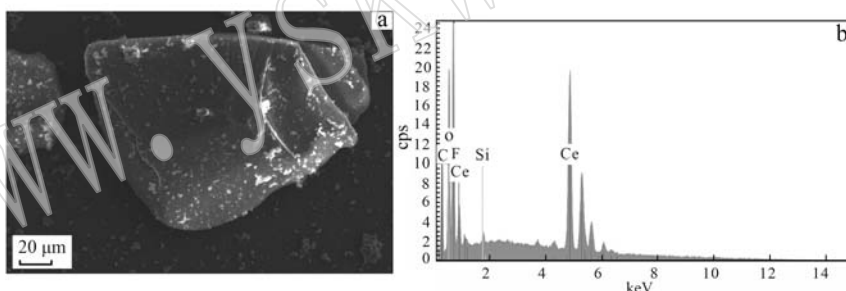


图 8 热液条件氟碳铈矿晶体形貌(a)和能谱图(b)

Fig. 8 Crystal morphology (a) and composition (b) of bastnäsite under hydrothermal conditions

Zeug *et al.*, 2020)。

矿物替代反应在碳酸岩和其他含稀土矿床的热液体系中常见,它们反映了环境条件变化或是体系演化过程中的流体成分。 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 F^- 、 OH^- 以及 CO_3^{2-} 被认为是影响稀土元素溶解、运移和沉淀的主要配位体 (Migdisov *et al.*, 2016; Perry and Gysi, 2018)。稀土碳酸盐矿物结晶是稀土元素固定的有效过程,这可能是热液条件下流体混合、流体-岩石相互作用或温压条件变化等因素影响的结果。本文的模拟实验结果表明,即便在低温、水溶液条件下,稀土元素也可以被快速固定,取代方解石形成稀土碳酸盐,并且溶液组分、温度等因素决定了矿物替代的动力学过程和反应产物。 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液 pH 值约

列次生的稀土碳酸盐矿物取代,其中典型的包括有铈碳铈钠矿(carbocernaite)和碳铈铈矿(ancylite),这几类碳酸盐矿物典型的结构特征是在碳酸盐基团中引入排列了大且重的稀土元素阳离子 (Christy *et al.*, 2021)。不同于黄碳铈钠石族矿物,碳铈铈矿族矿物含有羟基,或者是结晶水,说明它们的形成与水溶液密切相关。自然界中更为常见稳定的、大阳离子的稀土碳酸盐矿物是氟碳铈矿——直氟碳钙铈矿系列矿物。钙稀土氟碳酸盐系列矿物被认为是以氟碳铈矿(B层)和直氟碳钙铈矿(S层)为端员矿物形成的系列复碳酸盐矿物(张培善等,1986; Ni *et al.*, 2000)。目前已知的至少有 11 种矿物,在化学成分上稀土元素可以以 Ce、La、Nd、Y 等为主,氟可以部分或完全被羟基替代(杨莉等,2024)。该系列成员的晶体结构是由 B 层与 S 层以 $m:n$ 不同比例交替排列组成 B_mS_n 型结构堆垛形式,既包括有完全随机排列的无序混层结构,也有部分随机排列部分有规则排列的混层结构 (Yang *et al.*, 1994; Capitani, 2019;

在 3~4 之间,呈酸性,因此方解石中的 Ca^{2+} 易被溶出。 Ce^{3+} 离子半径约为 1.03 nm, Ca^{2+} 离子半径约为 0.99 nm,二者离子半径接近,易互相替代。方解石在 Ce^{3+} 和 H_2O 共同作用下发生了矿物替代反应。方解石可在 150~165℃ 的热液中转化为羟碳铈矿,在该路径中历经了镧石和钙碳铈矿两个中间相态:镧石在常温下即能生成,钙碳铈矿约在 70~110℃ 之间生成(图 10)。可见水的参与有效促进了方解石向稀土碳酸盐的转化,并且稀土碳酸盐矿物中水的不同形态反映了环境温度。在低温环境中形成的稀土碳酸盐矿物相中,水以多个水分子的结晶态存在;随着反应温度的升高,产物稀土碳酸盐中结晶水逐渐减少、脱出,水继而进入稀土碳酸盐的晶体结

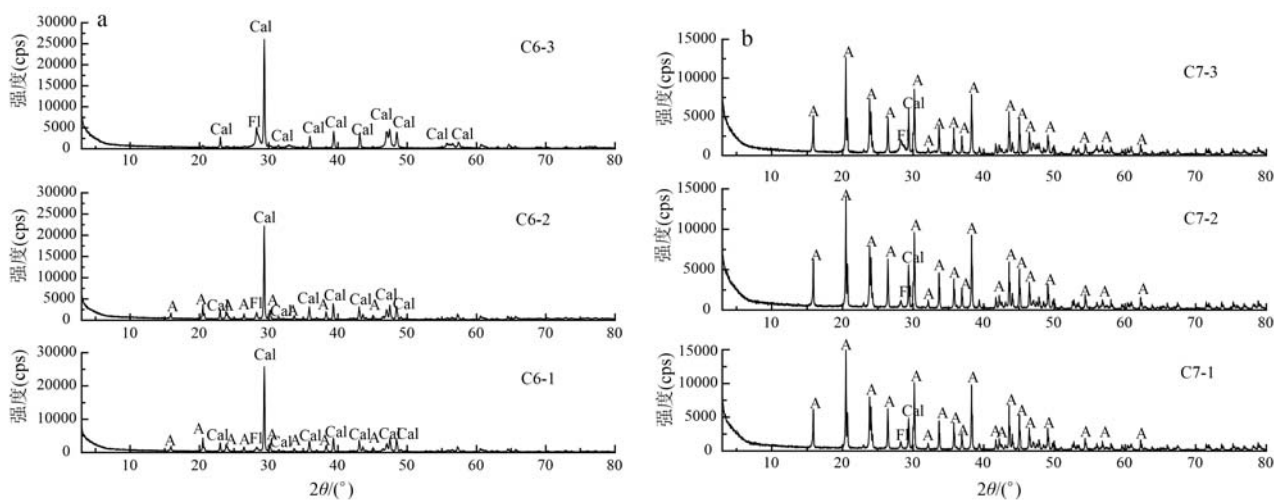
图9 方解石在 Ce^{3+} 、 F^- 热液分步反应转化产物 XRD 图

Fig. 9 XRD patterns of the products transformed by Ce^{3+} and F^- hydrothermal stepwise reaction of calcite.

A—钙碳铈矿; Cal—方解石; Fl—萤石

A—calcioancylite; Cal—calcite; Fl—fluorite

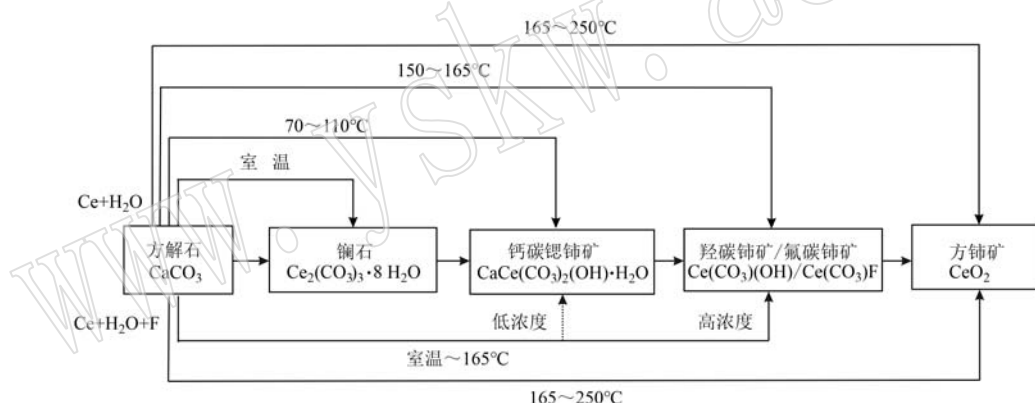


图10 稀土碳酸盐矿物替代方解石的反应路径

Fig. 10 Reaction pathways observed during the replacement of calcite by rare earth carbonates

构,与其他离子紧密结合, OH^- 与 Ce^{3+} 、 CO_3^{2-} 按立方紧密堆积组成岛状结构形成稳定的羟碳铈矿;但随着反应温度的继续升高,羟碳铈矿发生了分解转化成方铈矿(图10)。反应初期 F^- 的加入使得方解石向氟碳铈矿变得更容易,仅在常温下即可完成该转化,由此可见 F^- 的存在是有利于形成更加稳定稀土氟碳酸盐矿物。但是当反应体系中以钙碳铈矿为主要物相,再在溶液体系中加入 F^- ,在多种温度条件下并未实现向氟碳铈矿的转化,表明氟不易替代钙碳铈矿结构中的羟基占位。此外,本实验中未见其他钙稀土氟碳酸盐系列矿物生成,对于该系列矿物的成因需继续深入研究探讨。同时,本研究的结果也充分说明碳酸盐体系中稀土矿物的结晶过程非

常复杂,因此尽管本实验所使用的流体体系与天然流体在成分上存在较大差异,但对于揭示自然界中稀土元素的地球化学行为以及稀土矿物的成因具有参考意义。

4 结论

方解石可在富含稀土元素离子的低温水热溶液而发生矿物替代反应生成稀土碳酸盐矿物,产物相态受溶液离子、反应温度和时间等因素的影响。在 Ce^{3+} 与 H_2O 的共同作用下,方解石可在常温条件下可转化为镧石,70~110°C转化为钙碳铈矿,150~165°C转化为羟碳铈矿,200~250°C稀土碳酸盐产物

发生分解转化为方铈矿。温度影响了水与稀土碳酸盐矿物的多种结合形态。当 Ce^{3+} 与 H_2O 的反应体系中加入 F^- 后,方解石在常温条件下即可转化为氟碳铈矿。 F^- 、 OH^- 以及 CO_3^{2-} 是稀土元素结合的主要配位体,这些矿物替代反应过程表明与碳酸岩有关的稀土矿床矿化中,即使在低温热液条件下,稀土元素也可以被快速固定形成稀土碳酸盐矿物取代方解石。

References

- Andersen A K, Clark J G, Larson P B, *et al.* 2017. REE fractionation, mineral speciation, and supergene enrichment of the Bear Lodge carbonatites, Wyoming, USA [J]. *Ore Geology Review*, 89: 780~807.
- Anenburg M, Broom-Fendley S and Chen Wei. 2021. Formation of rare earth deposits in carbonatites[J]. *Elements*, 17: 327~332.
- Anenburg M, Mavrogenes J A, Frigo C, *et al.* 2020. Rare earth element mobility in and around carbonatites controlled by sodium, potassium, and silica[J]. *Science Advances*, 6: eab6570.
- Bevins R E, Rowbotham G, Stephens F S, *et al.* 1985. Lanthanite-(Ce), (Ce, La, Nd) $_2$ (CO $_3$) $_3$ · 8H $_2$ O, a new mineral from Wales, UK[J]. *American Mineralogist*, 70(3~4): 411~413.
- Broom-Fendley S. 2024. Out of sight burbankite[J]. *Nature Geoscience*, 17(4): 284~284.
- Cangelosi D, Broom-Fendley S, Banks D, *et al.* 2020. Light rare earth element redistribution during hydrothermal alteration at the Okorusu carbonatite complex, Namibia[J]. *Mineralogical Magazine*, 84: 49~64.
- Capitani G. 2019. HRTEM investigation of bastnäsité-parisite intergrowths from Mount Malosa (Malawi): Ordered sequences, polysomatic faults, polytypic disorder, and a new parasite-(Ce) polymorph[J]. *European Journal of Mineralogy*, 31: 429~442.
- Chen Wei and Jiang Shaoyong. 2022. What kind of carbonate rocks can form large to super-large rare earth deposits? [J]. *Earth Science*, 47(10): 3 891~3 893 (in Chinese).
- Chen Wei, Ying Yuancan, Liu Jiajun, *et al.* 2024. The metallogenesis and genetic mechanism of the carbonatite-alkaline rock associated niobium and rare earth element deposits[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 43: 1~13 (in Chinese with English abstract).
- Chen Yong, Wang Miao, Liu Qing, *et al.* 2016. Effect of salts and common ions on solubility of calcite and its geological implications[J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 40(6): 33~39 (in Chinese with English abstract).
- Christy A G, Pekov I V and Krivovichev S V. 2021. The distinctive mineralogy of carbonatites[J]. *Elements*, 17(5): 333~338.
- Du Baisong, Zhu Guangyou, Liu Shufei, *et al.* 2023. Key factors and mechanisms affecting calcite growth and dissolution-a critical review [J]. *Earth Science Frontiers*, 30(4): 335~351 (in Chinese with English abstract).
- Elzinga E J, Reeder R J, Withers S H, *et al.* 2002. EXAFS study of rare-earth element coordination in calcite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(16): 2 875~2 885.
- Gabitov R I, Sadekov A, and Migdisov A. 2017. REE incorporation into calcite individual crystals as one time spike addition[J]. *Minerals*, 7(11): 204.
- Hu Peng, Liu Guoping, Jiang Sihong, *et al.* 2023. Main types and advances on ore genesis of REE deposits worldwide[J]. *Mineral Exploration*, 14(5): 691~700 (in Chinese with English abstract).
- Lakshtanov L Z and Stipp S L S. 2004. Experimental study of europium (III) coprecipitation with calcite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(4): 819~827.
- Li Houmin, Fan Changfu, Li Lixing, *et al.* 2025. In-situ carbon isotopic and trace-element compositions of carbonate minerals in the Bayan Obo deposit, Inner Mongolia and their geological significance [J/OL]. *Earth Science Frontiers*. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3370.P.20250317.1511.005.html> (in Chinese with English abstract).
- Lou Yancheng. 2023. First-principles Study on the Stability of Rare Earth Ion Complexes in Water-rich Fluids[C]//Proceedings of the 2023 China Earth Sciences Joint Academic Annual Conference on Chinese Geophysics (in Chinese).
- Louvel M, Etschmann B, Guan Q, *et al.* 2022. Carbonate complexation enhances hydrothermal transport of rare earth elements in alkaline fluids[J]. *Nature Communications*, 13: 1 456.
- Mao Qian, Ma Yuguang and Wang Kaiyi. 2012. Ancyrite at the Bayan Obo REE-Fe-Nb deposit[J]. *Acta Geologica Sinica*, 86(5): 837~841 (in Chinese with English abstract).
- Migdisov A, Williams-Jones A E, Brugger J, *et al.* 2016. Hydrothermal transport, deposition, and fractionation of the REE: Experimental data and thermodynamic calculations[J]. *Chemical Geology*, 439: 13~42.
- Ni Y, Post J E and Hughes J M. 2000. The crystal structure of parisite-

- (Ce), $\text{Ce}_2\text{CaF}_2(\text{CO}_3)_3$ [J]. *American Mineralogist*, 85(1): 251~258.
- Perry E P and Gysi A P. 2018. Rare earth elements in mineral deposits: speciation in hydrothermal fluids and partitioning in calcite [J]. *Geofluids*, (1): 1~19.
- Ruiz-Agudo E, Putnis C V, Jimenez-Lopez C, *et al.* 2009. An atomic force microscopy study of calcite dissolution in saline solutions: The role of magnesium ions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(11): 3 201~3 217.
- Simandl G J and Paradis S. 2018. Carbonatites: Related ore deposits, resources, footprint, and exploration methods [J]. *Applied Earth Science*, 127(4): 123~152.
- Smith M P, Moore P, Kavecsánszki D, *et al.* 2016. From mantle to critical zone: A review of large and giant-sized deposits of the rare earth elements [J]. *Geoscience Frontiers*, 7(3): 315~334.
- Szucs A M, Maddin M, Brien D, *et al.* 2023. Targeted crystallization of rare earth carbonate polymorphs at hydrothermal conditions via mineral replacement reactions [J]. *Global Challenges*, 7: 2200085.
- Szucs A M, Stavropoulou A, O'Donnell C, *et al.* 2021. Reaction pathways toward the formation of bastnäsite: Replacement of calcite by rare earth carbonates [J]. *Crystal Growth & Design*, 21(1): 512~527.
- Wang Y, Gu X, Dong G, *et al.* 2023. Calcioancylite-(La), (La,Ca)₂(CO₃)₂(OH,H₂O)₂, a new member of the ancylite group from Gejiu nepheline syenite, Yunnan Province, China [J]. *Mineralogical Magazine*, 87(4): 554~560.
- Weng Z H, Jowitt S M, Mudd G M, *et al.* 2015. A detailed assessment of global rare earth element resources: Opportunities and challenges [J]. *Economic Geology*, 110(8): 1 925~1 952.
- Witt W K, Hammond D P and Hughes M. 2019. Geology of the Ngalla carbonatite complex, Tanzania, and origin of the Weathered Bastnaesite Zone REE ore [J]. *Ore Geology Review*, 105: 28~54.
- Yang Guangming, Pan Zhaolu and Wu Xiuling. 1994. Transmission electron microscope study of the new regular stacking structure in the calcium rare-earth fluoro-carbonate mineral series from southwest China [J]. *Scientia Geologica Sinica*, 29(4): 392~398 (in Chinese with English abstract).
- Yang Li, Yan Guoying, Yang Bo, *et al.* 2024. Bayan Obo Minerals [M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese).
- Yin Shuping, Xie Yuling, Hou Zengqian, *et al.* 2024. A review of research advances on carbonatite [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 40(3): 1 003~1 022 (in Chinese with English abstract).
- Yuan X, Yang Z, Mayanovic R A, *et al.* 2024. Experimental evidence reveals the mobilization and mineralization processes of rare earth elements in carbonatites [J]. *Science Advances*, 10(27): eadm9118.
- Zeug M, Nasdala L, Ende M, *et al.* 2021. The parasite-(Ce) enigma: Challenges in the identification of fluorocarbonate minerals [J]. *Mineralogy and Petrology*, 115: 1~19.
- Zhang Peishan and Tao Kejie. 1986. Bayan Obo Mineralogy [M]. Beijing: Science Press (in Chinese).

附中文参考文献

- 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? [J]. *地球科学*, 47(10): 3 891~3 893.
- 陈唯, 应元灿, 柳加俊, 等. 2024. 与碳酸岩-碱性岩有关的铈-稀土矿床成矿作用及成因机制 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 43: 1~13.
- 陈勇, 王森, 刘庆, 等. 2016. 盐效应和共同离子效应对方解石溶解度的影响及其地质意义 [J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 40(6): 33~39.
- 杜佰松, 朱光有, 刘舒飞, 等. 2023. 浅析影响方解石生长和溶解的动力学因素及机制 [J]. *地学前缘*, 30(4): 335~351.
- 胡朋, 刘国平, 江思宏, 等. 2023. 全球稀土矿床的主要类型和成因研究进展 [J]. *矿产勘查*, 14(5): 691~700.
- 李厚民, 范昌福, 李立兴, 等. 2025. 内蒙古白云鄂博铁-铈-稀土矿床碳酸盐矿物原位碳同位素和微量元素组成及其地质意义 [J/OL]. *地学前缘*, <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3370.P.20250317.1511.005.html>.
- 楼彦成. 2023. 富水流体中稀土离子络合物稳定性的第一性原理研究 [C]//中国地球物理学 2023 年中国地球科学联合学术年会论文集.
- 毛骞, 马玉光, 王凯怡. 2012. 白云鄂博的碳铈铈矿 [J]. *地质学报*, 86(5): 837~841.
- 杨莉, 闫国英, 杨波, 等. 2024. 白云鄂博矿物 [M]. 北京: 地质出版社.
- 尹淑苹, 谢玉玲, 侯增谦, 等. 2024. 碳酸岩研究进展 [J]. *岩石学报*, 40(3): 1 003~1 022.
- 张培善, 陶克捷. 1986. 白云鄂博矿物学 [M]. 北京: 科学出版社.