Česká geologická služba / Czech Geological Survey, Praha 2011 / ISSN 0514-8057, ISBN 978-80-7075-769-7

Nové ložisko REE Shaxiongdong v centrální Číně, část I: Významné asociace hornin a minerálů

New REE deposit Shaxiongdong in Central China, part I: Important rock and mineral associations

Jindřich Kynický [1] – Hana Cihlářová [1] – Cheng Xu [2] – Anton Chakhmouradian [3] – Katarina Reguir [3] – Michaela Galiová [4]

[1] Mendelova univerzita v Brně, Zemědělská 3, 613 00 Brno; jindrak@email.cz
[2] Peking University, Beijing 100871, China
[3] University of Manitoba, Winnipeg R3T 2N2, Manitoba, Canada
[4] Masarykova univerzita, Kamenice 5, 625 00 Brno

Key words: *REE, deposit, carbonatites, syenites, Saxiongdong, China*

Abstract: The REE deposit of Shaxiongdong represents a well-exposed carbonatite-bearing syenite massif which is located in the southern Qinling-Qilian-Kunlun orogenic belt, 250 km south-east of the Xi´an city. The complex includes six varieties of peralkaline syenites and three widespread varieties of calcite-biotite-aegirine-burbankite carbonatite. The carbonatites occur as dykes up to X00 meters long being mostly composed of coarse- grained calcite (> 80 vol. %), aegirine (5–10 vol. %), biotite (5–8 vol. %), burbankite (4–10 vol. %), feldspars (2–8 vol. %), apatite (2–4 vol. %) with many accessory minerals including, ancylite, bastnäsite, cordylite, khanneshite and pyrochlore. Syenites consist mainly of K-feldspar, albite, biotite, nepheline, aegirine and accessory minerals such as barite, apatite, pyrochlore, magnetite, ilmenite, zircon, and sulfides.

Hledání nových ložisek REE (±Nb-Sr-Ba) a revize již známých ložisek (obr. 1) je od roku 2007 jednou z priorit probíhajícího výzkumu ve spolupráci s Čínskou akademii věd. Nově byly v roce 2010 na ložisku Shaxiongdong v centrální Číně (obr. 2, 3a) zmapovány mocné žíly karbonatitů, na jejichž minerální paragenezi se kromě karbonátů, fosfátů a sulfidů podílí i pro ložisko zcela nově popsané karbonáty a fluorkarbonáty vzácných zemin (REE). Mezi hlavními minerály karbonatitů dominují karbonáty Ca, Mn a Fe, podle kterých se odlišují jednotlivé variety (ložiskově nejvýznamnější tři variety kalcitových karbonatitů a méně významné ankeritové a sideritové karbonatity). Z nekarbonátových minerálů jsou ve všech typech karbonatitů obsaženy biotit, K-živec, Ba-živce, apatit, ilmenit, perovskit, zirkon, Nb-rutil, allanit a monazit-(Ce). Z nekarbonátových minerálů mohou dosáhnout ekonomicky významných akumulací pouze perovskit, Nb-rutil a monazit-(Ce).

Geologická charakteristika

Studované ložisko REE a Nb Shaxiongdong v provincii Shanxi v centrální Číně je vázáno na plošně rozsáhlou intruzi peralkalických syenitů a karbonatitů (obr. 1) v Qinlingských horách na okraji wudangského masivu (obr. 2) v jižní části qinling-qilian-kunlunského orogenního pásu.

Intruze karbonatitů a syenitů pronikly do břidlic proterozoického stáří. Při současném erozivním řezu vystupují v podobě rozsáhlého čočkovitého masivu (obr. 2). Jeho jednotlivá tělesa vystupují z výrazněji erodovaných slabě metamorfovaných břidlic ve formě ostrých vrcholů a hřebenů o velikosti výchozů až 750 × 230 m. Tyto vrcholové partie Qinlingských hor qinling-qilian-kunlunského orogenního pásu dosahují nadmořských výšek i více než 3000 m. Po geomorfologické stránce jde o jeden z nejbizarnějších karbonatit-syenitových masivů na území Asie. Vlastní karbonatity tvoří čočkovitá a žilná tělesa o délce běžně X00 m a mocnosti až X0 m. Stáří karbonatitů bylo určeno moderními metodami datování (Xu et al. 2008).

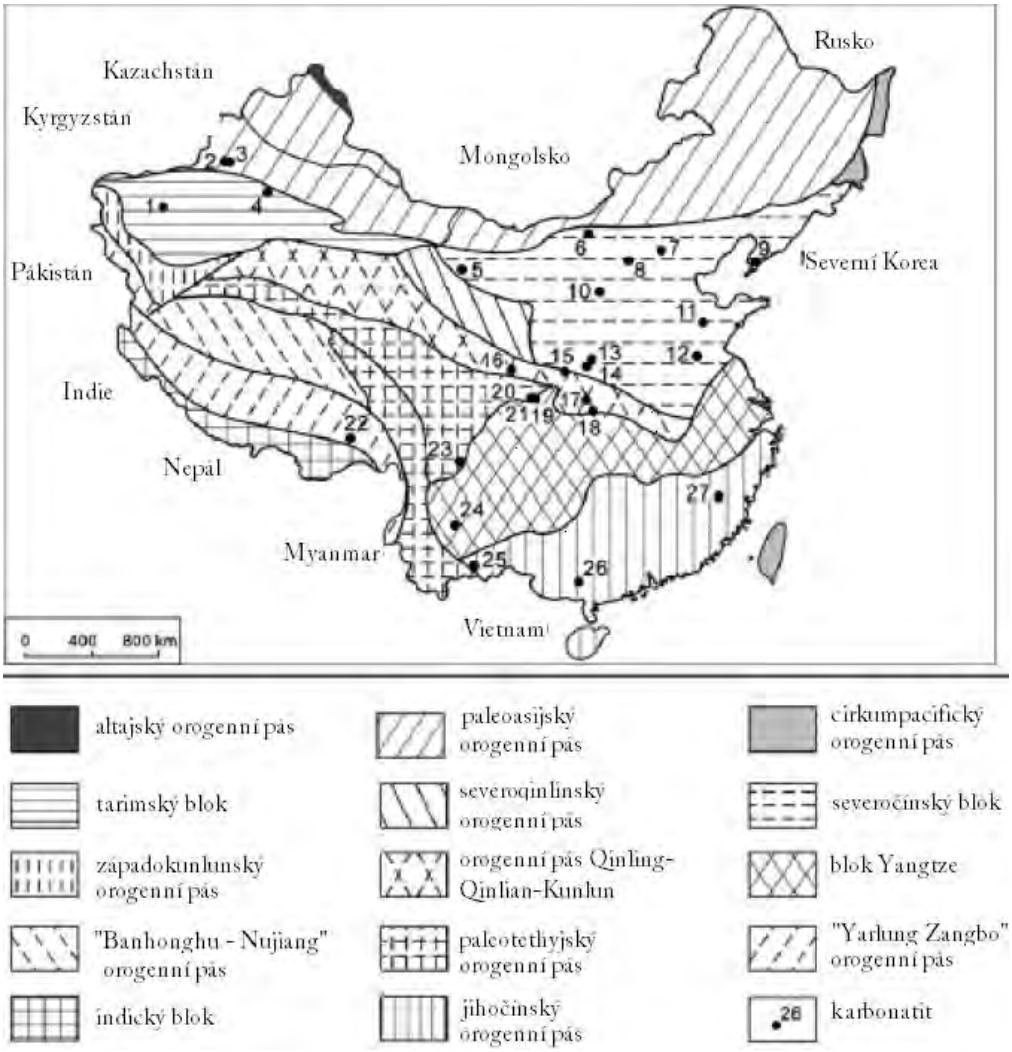
Petrografická charakteristika

V asociaci alkalicko-živcových syenitů (obr. 3b–d) je možné na základě detailního petrografického studia rozlišit šest samostatných variet syenitu: alkalicko-živcový, kankrinitový, kankrinit-porfyrický, nefelinový, sodalitový a „kontaminovaný" – alkalický syenit s kalcitem.

Několik variet karbonatitů se lišilo především zrnitostními poměry (obr. 3 e–h), polohou a mocností žil. Převažovaly hrubozrnné kalcitové variety (obr. 3e), s nevýraznými polohami biotitu, pyroxenu, amfibolu a automorfních vyrostlic živců.

Biotit-aegirín-kalcitový karbonatit obsahuje egirín (3–15 %), biotit (3–10 %), alkalický živec (5–10 %), minoritní podíl tvoří apatit (1–4 %), burbankit (1–5 %), baryt (1–5 %), celestin (1–2 %), pyrochlor, zirkon a další vzácnější akcesorie jako khaneshit, cordylit, ancylit a cerianit.

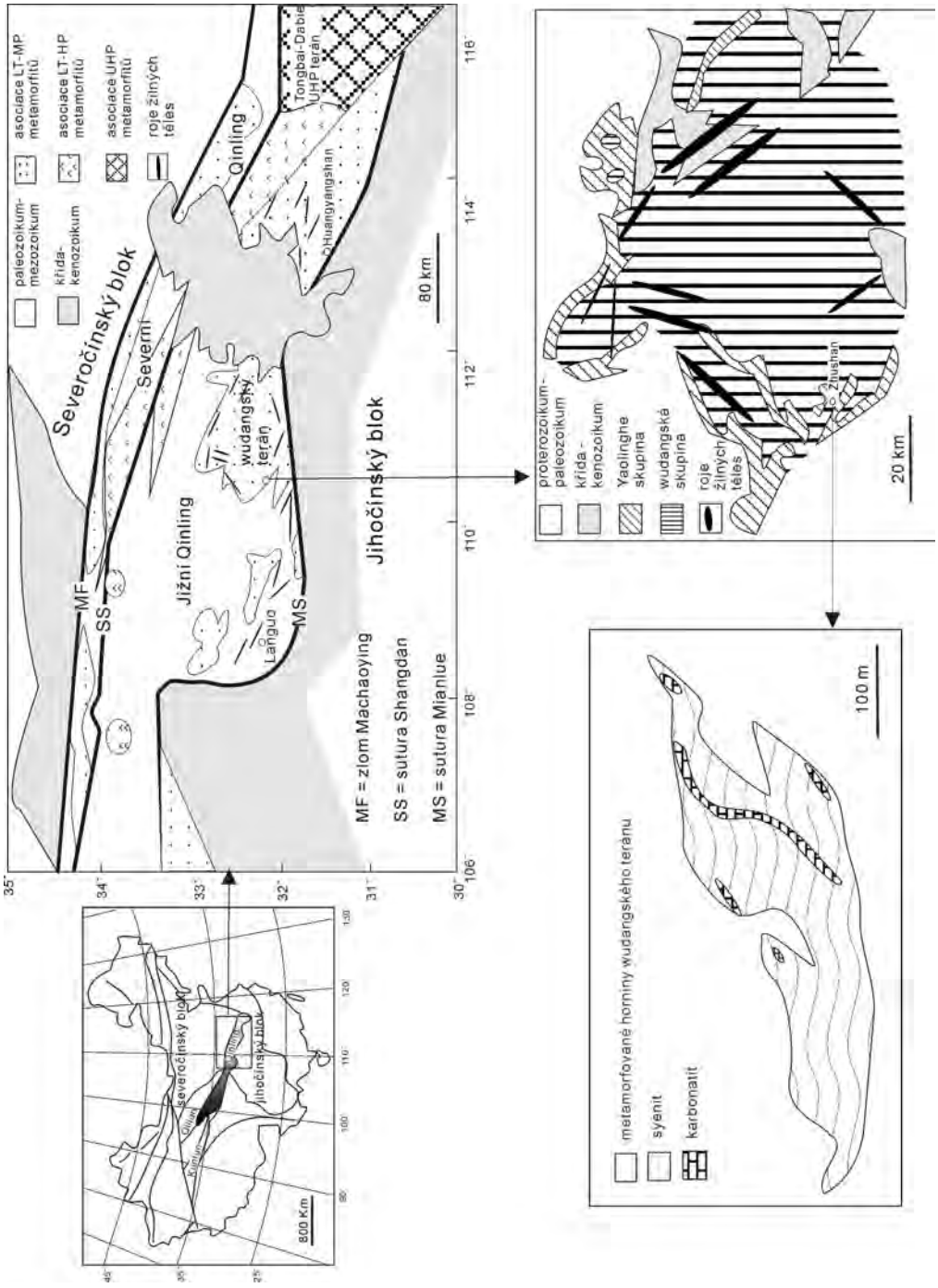
Biotit-burbankit-kalcitový karbonatit (obr. 3e–g) obsahuje zpravidla více než 65 obj. % kalcitu, který doprovází biotit (5–20 %), burbankit (3–10 %), alkalický živec (2–8 %), apatit (2–68 %) a převážně lokální sírany – pevný roztok barytocelestinu (1–5 %). Z běžných akcesorií je přítomen bastnaesit (obr. 3h), monazit, pyrochlor a zirkon. Další méně časté akcesorie jsou přítomny v tomto pořadí od běžnějších k velmi vzácným: khaneshit, cordylite, ancylit a cerianit. Tyto minerály REE jsou vázány pouze na lokální apikální partie karbonatitů s vysokou přítomností burbankitu.



Obr. 1. Schematická geologická mapa Číny a pozice ložiska Shaxiongdong, jakož i dalších ložisek REE (upraveno podle Zhuming a Woolley 2006, Xu et al. 2010). 1 –Wajiltag; 2 – Keqikeguole; 3 – Yilanlik; 4 – Yuli; 5 – Taohualashan; 6 – Bayan Obo; 7 – Fanshan; 8 – Datong; 9 – Southern Liaoning; 10 – Zijinshan; 11 – Central Shandong Province; 12 – Weishan; 13 – Huayangchuan; 14 – Huanglongpu; 15 – Dashigou; 16 – Lixian; 17 – Miaoya; 18 – Shaxiongdong; 19 – Pinghe; 20 – Shuimo; 21 – Lijiahe; 22 – Namjagbarwa; 23 – Maoniuping; 24 – Central Yunnan Province; 25 – Jijie; 26 – Mashan; 27 – Yangdun.

Tabulka 1. Mikrochemické složení kalcitu

	SXD-1-C	SXD-2-C	SXD-3-C	SXD-4-C	SXD-5-C	SXD-6-C	SXD-7-C
Ba	526,8	537,6	561,6	726	568,8	579,6	705,6
Sr	24549,6	24376,8	24883,2	25160,4	25620	27028,8	24687,6
Y	160,8	258	200,4	211,2	122,4	169,2	181,2
La	106,7	85,25	144,1	93,5	124,8	158,4	81,6
Ce	279,4	260,7	387,2	260,7	325,2	420	231,6
Pr	36,19	37,84	50,27	35,86	41,16	53,04	31,92
Nd	162,8	189,2	229,9	171,6	181,2	234	152,4
Sm	39,16	57,2	55	48,4	41,04	54,72	42,96
Eu	12,65	19,69	17,6	16,39	12,72	16,92	14,76
Gd	36,19	58,19	49,61	47,3	34,44	46,2	42,48
Tb	5,819	9,394	7,645	7,656	5,292	6,912	6,924
Dy	34,21	53,9	44	43,56	29,4	38,76	39,84
Ho	6,27	9,834	7,953	7,876	5,184	6,972	7,308
Er	15,62	24,09	20,02	19,69	12,72	17,04	17,76
Yb	12,54	18,7	15,62	15,29	9,84	13,56	14,52
Lu	1,562	2,343	2,002	1,903	1,212	1,68	1,812
La/Yb_N	6,924	3,72	7,536	4,98	10,32	9,504	4,584



Obr. 2. Schematická geologická mapa Číny s pozicí a samostatnou mapou studované oblasti pásma Qinling, geologická mapka znázorňující širší okolí ložiska Shaxiongdong a jednoduchá skica pozice vzorkované karbonatitové žíly vzhledem k hostitelským syenitům a okolní metamorfované jednotce (upraveno podle Xu et al. 2010).

Charakteristika vybraných REE minerálů

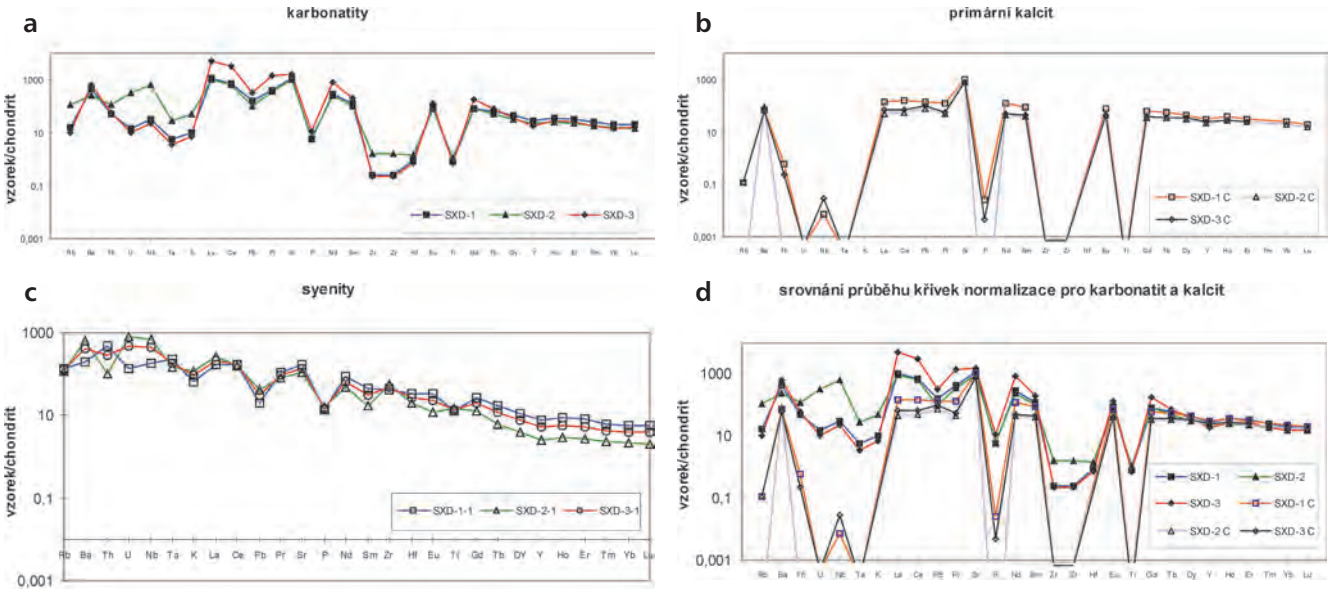
Burbankit

Burbankit je ve studovaných horninách hlavním nositelem Ba, Sr a REE (kvantitativní zastoupení dosahuje nejčastěji 3–5 obj. %, lokálně až 10 obj. %) a tvoří v blízkosti mladších žil a prožilků téměř automorfní vyrostlice. Jeho krystaly jsou zpravidla v doprovodu nově popsaných sekundárních fluorkarbonátů a ancylitu, stroncianitu a dosud blíže neurčeného Sr-Mn-REE karbonátu.

Bastnäsit a parisit

Bastnäsit a parisit jsou v tomto příspěvku pro ložisko Shaxiongdong popsány jako zcela noví ložiskově významní nositelé REE a jejich kvantitativní podíl dosahuje až 1 %. Až do roku 2010 se předpokládalo, že fluorkarbonáty se na ložisku pravděpodobně vůbec nevyskytují (Tong – Faming 1989). Bastnäsit jako jednoduchý fluorkarbonát REE tvoří nevýrazné lamely o délce max. 4 mm a šířce do 0,1 mm, které zpravidla prorůstají kogenetické lamely vápníkem bohatšího parisitu. Jejich prorůstající se krystaly jsou běžně zprohýbány pravděpodobně mladší plastickou deformací.

Obr. 3. Fotodokumentace ložiska a reprezentativních struktur a mikrostruktur hornin. a – pohled na ložisko zakryté subtropickým horským pralesem; b, c, d – výchozy a struktury přítomných alkalických syenitů; e, f – výchoz a vzorek kalcitového karbonatitu s vysokým obsahem REE minerálů s významným obsahem narůžovělého burbankitu; g – světle zbarvené minerály burbankitové skupiny, foto BSE; h – fluorkarbonáty REE v kalcitovém karbonatitu.



Obr. 4. Diagramy distribuce stopových prvků a REE normalizovaných chondritem Boyntona (1984). a – reprezentativní karbonatity , b – horninotvorný kalcit karbonatitů, c – reprezentativní syenity, d – srovnání obr.3a s obr. 3b.

Tabulka 2. Chemické složení reprezentativních minerálů REE (průměrné hodnoty sedmi analýz)

	burbankit	cordylit	khaneshit
CaO	8,41	1,08	1,91
SrO	28,35	2,03	3,27
BaO	0,77	24,06	20,12
Na_2O	9,92	0,59	10,88
K_2O	0,02	0	0,04
ThO_2	0,09	0,14	0,47
Y_2O_3	0	0	0,02
La_2O_3	6,76	6,34	8,18
Ce_2O_3	10,14	34,49	16,75
Pr_2O_3	1,02	1,09	0,53
Nd_2O_3	2,77	3,87	1,95
Sm_2O_3	0,29	0,29	0
F	0,18	5,13	0,32
celkem	68,73	79,1	64,43

Cordylit a khaneshit

Cordylit a khaneshit jsou podobně jako výše uvedené fluorkarbonáty REE nově objevenými významnými nositely Sr, Ba a REE. Na ložisku byly zaznamenány do sebe zpravidla volně přecházející variety těchto Sr-Ba-REE karbonátů. Ve všech dokumentovaných případech se tyto minerály vyskytují ve dvou populacích, a to na straně jedné vzácněji jako primární hypautomorfně omezené krystaly o velikosti do 5 mm v průměru, na straně druhé jako pozdně magmatické a vývojově mladší zóny obrůstající a korodující starší krystaly burbankitu v podobě zhruba 10–30 μm mocných zón.

Geochemická charakteristika studovaného souboru hornin

Výsledky analýz reprezentativních hornin jsou uvedeny v tab. 3. Reprezentativní soubor kalcitových karbonatitů vykazuje výrazné obohacení o Ba, Sr a REE, s negativní anomálií v případě Zr, Hf a Ti (obr. 4a, c). Karbonatity mají též shodnou pozitivní anomálii Nb se syenity a ještě výraznější negativní anomálii Pb.

Průběhy normalizovaných křivek REE jsou v případě karbonatitů ještě výraznější než u syenitů, což je odrazem mimořádně vysokého obsahu LREE a poměru La/YbN (52–317), s negativní anomálií Ce a Eu (obr. 4a–d). Studovaný soubor alkalických syenitů má – i přes vysokou variabilitu minerálních fází – několik zásadních shodných rysů: 1. vysoký celkový obsah alkálií $K_2O + Na_2O$; 2. vysoký poměr alkálií Na_2O/K_2O (1,8–2,4); 3. celkově velmi vysoký obsah Sr (1500–4500 ppm), Ba (800–7000 ppm) a Nb (120–800 ppm); 4. obohacení lehkými REE oproti těžkým REE a strmé průběhy normalizovaných křivek distribuce REE (La/Yb = 19–293) s mírnou negativní anomálií Eu (obr. 4c).

Mikrochemická charakteristika vybraných minerálů

Hlavní horninotvorný minerál karbonatitů (hrubozrnný kalcit) obsahuje oproti složení matečných karbonatitů poněkud nižší obsahy většiny stopových prvků s výjimkou zvýšených koncentrací Pb, Sr, Y a HREE (viz tab. 1, obr. 4b, d). Velká část stopových prvků dosahuje tak nízkých koncentrací, že se blíží detekčním limitům (nebo jsou dokonce nižší) použité LA-ICP-MS (zejména U, Nb, Ta a Zr). Toto zjištění

Tabulka 3. Chemické složení souboru reprezentativních karbonatitů a syenitů

vzorek	SXD-1	SXD-2	SXD-3	SXD-1-1	SXD-1-2	SXD-1-3
	karbonatit	karbonatit	karbonatit	syenit	syenit	syenit
(%)						
SiO_2	4,41	13,62	3,74	53,19	52,97	50,34
TiO_2	0,10	0,34	0,16	2,79	3,29	1,91
Al_2O_3	9,26	12,35	5,84	21,48	21,16	18,76
FeO_t	4,81	4,61	2,36	4,16	4,39	8,30
MnO	0,65	1,43	0,24	0,24	0,07	0,18
MgO	0,84	0,64	0,49	0,33	0,21	0,86
CaO	43,29	31,79	47,58	1,92	2,68	6,17
Na_2O	0,31	1,69	0,20	10,78	7,47	7,33
K_2O	1,13	1,60	0,22	2,22	4,10	2,07
P_2O_5	0,32	0,30	0,27	0,24	0,48	0,30
CO_2	33,12	29,76	36,30	2,06	2,71	3,14
celkem	98,24	98,13	97,39	99,42	99,53	99,35
(ppm)						
Ba	2825	2940	4741	3692	5192	3173
Sr	26415	21613	35065	3708	2101	5153
Y	119,8	138,9	88,6	23,4	10,1	46,3
Ga	54,0	40,8	86,1	61,8	52,3	40,6
La	1765	1194	3638	248	158	122
Ce	2806	1869	6029	386	281	323
Pr	235,3	129,3	417,6	30,5	19,2	28,9
Nd	627,5	481,2	1193,6	98,4	53,2	107,6
Sm	71,7	58,6	92,7	12,4	5,6	17,3
Eu	19,2	17,8	23,2	3,3	1,3	5,0
Gd	66,4	70,9	116,4	11,4	5,6	14,1
Tb	6,8	7,0	8,7	1,1	0,4	1,6
Dy	30,8	32,1	29,0	4,4	1,6	7,5
Ho	5,6	5,3	4,8	0,7	0,3	1,3
Er	15,7	14,1	13,5	1,8	1,0	3,4
Tm	1,9	1,8	1,5	0,2	0,1	0,4
Yb	10,1	10,4	7,8	1,3	1,0	2,6
Lu	1,4	1,6	1,2	0,2	0,1	0,4
La/Yb_N	125,1	83,0	336,0	116,8	101,2	29,3

potvrzuje vazbu daných prvků v akcesorických minerálech (perovskit, pyrochlor a zirkon), tak jak je v souladu s dostupnou literaturou (např. Chakhmouradian 2006 a citace uvedené v dané práci).

Podobná situace se opakuje i při srovnání obsahů LREE u kalcitu a zdrojových karbonatitů. Obsahy HREE jsou velmi vyrovnané a blízké, zatímco u REE jsou vzhledem k výrazně nižší koncentraci LREE v kalcitu jednoznačně potvrzením maximální vazby LREE na akcesorické karbonáty REE-Ba-Sr (burbankit, khaneshit, cordylit) a částečně na fluorkarbonáty (bastnäsit a parisit). Ostatní akcesorické minerály (s výjimkou apatitu) dosahují natolik nízkých koncentrací, že nemohou hrát v celkové distribuci REE významnější roli.

Burbankit vykazuje relativně vyrovnané chemické složení s lokálně mírně odlišnými obsahy REE. Na straně jedné byl zaznamenán burbankit se zvýšenými obsahy $LREE_2O_3$ a nižšími obsahy SrO a na straně druhé burbankit s obsahy Na_2O, CaO a $LREE_2O_3$ blížícími se teoretickému vzorci s jen mírně zvýšeným obsahem SrO a vysokým poměrem SrO/CaO. Podobnost poměru chondritem normalizovaných LREE (zejména Ce a Nd) a poměr Ce/Ndcn v „primárním" burbankitu se zvýšenými obsahy $LREE_2O_3$ a vývojově mladšího khaneshitu vyplývá z tab. 2.

Závěr

Ložisko REE Shaxiongdong se nachází v jižní části qinling-qilian-kunlunského orogenního pásu. Svou pozicí je vázáno na komplex peralkalických syenitů a karbonatitů s vysokými koncentracemi REE a zejména pak LREE mineralizace. Těžba řady významných čínských REE ložisek, jako např. Maoniuping a Weishan, byla ze „strategických důvodů" (dotěžení bilančních zásob) uzavřena, proto je pravděpodobné, že se ložisko REE Shaxiondong svou blízkostí velkému ložisku REE Miaoya a vysokou koncentrací těžitelných REE minerálů stane strategicky významným ložiskem a druhým nejdůležitějším zdrojem REE v Asii (po ložisku Bayan Obo). Na základě rychlého postupu výstavby infrastruktury od roku 2008 můžeme předpokládat otevření těžby tohoto ložiska v průběhu dvou let.

Poděkování. Na tomto místě bychom rádi poděkovali editorům a recenzentům za odbornou pomoc a připomínky vedoucí ke zkvalitnění článku. Příspěvek byl podpořen granty Chinese National Science Foundation (40973040 a 40773021).

Literatura

BOYNTON, W. V. (1984): Cosmochemistry of the rare earth elements: meteoritic studies.In: HENDERSON, P., ed.: Rare Earth Elements Geochemistry, 63–114. – Elsevier, Amsterdam.

CHAKHMOURADIAN, A. R. (2006): High-field-strength elements in carbonatitic rocks: Geochemistry, crystal chemistry and significance for constraining the sources of carbonatites. – Chem. Geol. 235, 138–160.

LI, S. (1991): Geochemistry and petrogenesis of the Shaxiaongdong carbonatite complex, Hubei Province. – Geochimica 3, 245–254 (in Chinese with English abstract).

CHENG XU – CAMPBELL, I. H. – ALLEN, C. M. – YANJING CHEN – ZHILONG HUANG – LIANG QI (2008): U–Pb zircon age, geochemical and isotopic characteristics of carbonatite and syenite complexes from the Shaxiongdong, China. – Lithos 105, 118–128.

CHENG XU – CAMPBELL, I. H. – KYNICKÝ, J. – ALLEN, C. M. – ZHILONG HUANG – LIANG QI (2008): Comparison of the Daluxiang and Maoniuping carbonatitic REE deposits with Bayan Obo REE deposit. – Lithia 106, 12–24.

TONG, WANG – FAMING, YA. (1989): Burbankite in biotite-aegirine carbonatite from Hubei Province. – Acta Mineral. Sin. 9(4), 345–351.

XUE, F. – LERCH, M. F. – REISCHMANN, T. (1996): Tectonic evolution of the East Qinling Mountains, China, in the Palaeozoic: a review and new tectonic model. – Tectonophysics 253, 271–284.

ZHUMING, YANG –WOOLLEY, A. (2006): Carbonatites in China: A review. – J. Asian Earth Sci. 27(5), 559–575.