

doi: 10.12029/gc20230911001

尹传凯, 王春连, 游超, 刘殿鹤, 颜开, 孙珮婕, 梁震, 宁鹏远. 2024. 中国锆矿资源特征、矿床类型、关键应用及找矿远景[J]. 中国地质, 51(6): 1930–1945.

Yin Chuankai, Wang Chunlian, You Chao, Liu Dianhe, Yan Kai, Sun Peijie, Liang Zhen, Ning Pengyuan. 2024. Zircon resource characteristics, deposit types, key applications and prospecting prospects in China[J]. Geology in China, 51(6): 1930–1945(in Chinese with English abstract).

中国锆矿资源特征、矿床类型、关键应用及找矿远景

尹传凯¹, 王春连¹, 游超^{1,2}, 刘殿鹤^{1,2}, 颜开¹, 孙珮婕^{1,3}, 梁震^{1,4}, 宁鹏远¹

(1. 中国地质科学院矿产资源研究所, 自然资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 北京 100037; 2. 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871; 3. 成都理工大学沉积地质研究院, 四川 成都 610059; 4. 长江大学地球物理与石油资源学院, 湖北 武汉 430100; 4. 昆明理工大学国土资源与工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要:【研究目的】锆是一种稀有金属, 是关键金属矿产之一, 因其耐高温、抗腐蚀、易加工、机械性能好、化学性质稳定等特点, 锆金属和锆的化合物在军事工业、耐火材料、陶瓷等行业均有关键应用, 锆石在地质定年和示踪岩浆源区方面应用广泛。【研究方法】本文通过收集整理总结前人研究资料, 对中国锆矿资源分布、锆矿床类型特征以及锆金属及其合金的关键应用进行研究。【研究结果】中国锆矿床主要分布于内蒙古、海南、广东、云南和广西 5 省, 这 5 个省区的锆矿储量之和占全国储量的 97.6%。中国锆矿资源禀赋较差, 储量约 50 万 t(以 ZrO₂ 计), 仅占全球储量的 0.7%。中国每年锆矿需求量约 120 万 t, 但中国每年锆矿进口量约 110 万 t, 锆矿对外依赖程度高达 90% 以上。中国锆矿床可分为内生矿床和外生矿床两类, 其中内生矿床可分为碱性花岗岩型、伟晶岩型、碱性岩型和变粒岩型, 外生矿床可分为滨海沉积型、河流冲积型、风化壳和残坡积型。【结论】综合前人研究资料认为, 内生矿床与碱性岩、碱性花岗岩、伟晶岩关系密切, 塔里木—华北克拉通北缘断裂带和大兴安岭南段具有较大找矿潜力; 外生矿床以砂矿床为主, 主要分布于海南岛沿海地带、东南沿海地带和环渤海—黄海地带, 海南岛东部海域、西部昌化江河口和胶东半岛东南沿海区有较大找矿潜力。

关键词: 锆矿; 矿床类型; 内生矿床; 外生矿床; 矿床特征; 开发利用; 找矿远景; 矿产勘查工程

创新点: (1)总结了我国锆矿床类型及典型矿床的特点; (2)总结了含锆矿物及锆合金的关键应用; (3)提出了内生锆矿床和外生锆矿床新的找矿远景区。

中图分类号: P618.6 文献标志码: A 文章编号: 1000-3657(2024)06-1930-16

Zircon resource characteristics, deposit types, key applications and prospecting prospects in China

YIN Chuankai¹, WANG Chunlian¹, YOU Chao^{1,2}, LIU Dianhe^{1,2}, YAN Kai¹, SUN Peijie^{1,3},
LIANG Zhen^{1,4}, NING Pengyuan¹

(1. Key Laboratory of Mineralization and Resource Evaluation, Ministry of Natural Resources, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 2. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing

收稿日期: 2023-09-11; 改回日期: 2023-10-22

基金项目: 中国地质调查局项目(DD20230291、DD20230056、DD20190606、DD20221684)和中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(KK2005、KK2322)联合资助。

作者简介: 尹传凯, 男, 2000 年生, 硕士生, 矿物学、岩石学、矿床学专业; E-mail: yinchuankai147@163.com。

通讯作者: 王春连, 男, 1983 年生, 研究员, 主要从事沉积学及矿床学研究; E-mail: wangchunlian312@163.com。

100871, China; 3. Institute of Sedimentary Geology, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, Sichuan, China; 4. College of Geophysics and Petroleum Resources, Yangtze University, Wuhan 430100, Hubei, China; 4. School of Land and Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China)

Abstract: This paper is the result of mineral exploration engineering.

[Objective] Zirconium is a rare metal and one of the key metal minerals. Because of its high temperature resistance, corrosion resistance, easy processing, good mechanical properties and stable chemical properties, zirconium metal and zirconium compounds have key applications in military industry, refractories, ceramics and other industries, and zircon is widely used in geological dating and tracing magma source areas. **[Methods]** By collecting and summarizing the previous research data, this paper studies the distribution of zirconium ore resources, the characteristics of zirconium deposit types and the key applications of zirconium metal and its alloys in China. **[Results]** Zirconium deposits in China are mainly distributed in Inner Mongolia, Hainan, Guangdong, Yunnan and Guangxi provinces, and the sum of the zirconium deposits in these five provinces accounts for 97.6% of the national reserves. Zirconium mine in China has a poor resource endowment, with a reserve of about 500000 tons (calculated by ZrO_2), accounting for only 1% of the global reserves. China's annual demand for zirconium ore is about 1.2 million tons, but China's annual imports of zirconium ore are about 1.1 million tons, and the degree of external dependence of zirconium ore is as high as 90%. Zirconium deposits in China can be divided into endogenous deposits and exogenous deposits, among which endogenous deposits can be divided into four types: alkaline granite, pegmatite, alkaline rock and granulite, while exogenous deposits can be divided into three types: coastal deposit, river impact, weathering crust and eluvial deposit. **[Conclusions]** Based on previous research data, endogenous deposits are closely related to alkaline rocks, alkaline granites and pegmatites, and the northern margin fault zone of Tarim-North China Craton and the southern section of Daxing'anling Mountains have great prospecting potential. Exogenous deposits are mainly sand deposits, which are mainly distributed in the coastal zone of Hainan Island, the southeast coastal zone and the Bohai Sea-Yellow Sea zone. The eastern sea area of Hainan Island, the mouth of Changhua River in the west and the southeast coastal zone of Jiaodong Peninsula have great prospecting potential.

Key words: zirconium deposit; type of deposit; endogenous deposit; exogenous deposit; characteristics of ore deposits; development utilization; ore-searching prospects; mineral exploration engineering

Highlights: (1) The types and characteristics of typical zirconium deposits in China are summarized; (2) The key applications of zirconium-containing minerals and zirconium alloys are summarized; (3) New prospecting areas for endogenous and exogenous zircon deposits are proposed.

About the first author: YIN Chuankai, male, born in 2000, master candidate, majors in mineralogy, petrology, mineral deposit; E-mail: yinchuankai147@163.com.

About the corresponding author: WANG Chunlian, male, born in 1983, mainly engaged in sedimentology and mineral deposit research; E-mail: wangchunlian312@163.com.

Fund support: Supported by the projects of China Geology Survey (No.DD20230291, No.DD20230056, No.DD20190606, No.DD20221684) and Special Expenses for Basic Scientific Research of Non-profit Scientific Research Institutes from Ministry of Finance (No.KK2005, No.KK2322).

1 引言

锆矿是三稀矿产之一,也是战略性关键金属矿产之一,锆(Zr)金属是八种稀有金属之一(王登红等, 2013, 2019)。锆金属和锆矿物以其耐高温、抗腐蚀、易加工、性能好的特点广泛应用于原子能工业、电气工业、机械工业、航空航天、军事工业、耐火材料、陶瓷等领域(汪镜亮, 1997; 冯润棠等,

2004; 任永国等, 2008; 石明华等, 2015; 王瑞江等, 2015; 冯志浩等, 2018; 王登红, 2019)。

锆矿资源在全球多地均有发现,其中澳大利亚锆矿储量占全球锆矿总储量的 70% 以上,中国锆矿储量不足全球储量的 1%,存在分布不均匀和供需分离的特点(孙宏伟等, 2019, 2023; 张振芳等, 2019; USGS, 2023)。中国的锆矿资源禀赋较差、储量少、需求大、自给能力不足,每年锆矿砂和锆精矿的产

量仅能满足需求量的十分之一,因此加大锆矿资源勘查力度,提高锆矿资源储量迫在眉睫。本文综述了前人对锆矿床及含锆矿物的研究,总结了锆矿床的矿床类型及矿床特征,含锆矿物及锆合金的关键应用,提出了新的找矿远景区,以期对今后开展锆矿地质工作有所帮助。

2 锆矿资源概况

2.1 全球锆矿资源概况

锆矿床在全球各大洲均有发现,其主要分布于大洋洲和非洲,其次亚洲、美洲和欧洲也有少量发现。大洋洲的锆矿主要分布于澳大利亚的珀斯盆地(Perth Basin)、尤克拉盆地(Eucla Basin)、莫雷盆地(Murray Basin)、杰拉尔顿(Narngulu)和提威群岛(Tiwi Islands);非洲锆矿主要分布于南非的理查兹湾盆地(Richards Bay deposit)(张振芳等, 2019);亚洲的中国、印度尼西亚、越南、印度,美洲的美国佛罗里达州,非洲的莫桑比克和塞加内尔等也有一些锆矿发现(张建文等, 2019; 张振芳等, 2019)。

美国地质调查局数据(USGS, 2023)显示,2022年全球锆矿资源储量约6800万t(以ZrO₂计),其中澳大利亚储量约4800万t,占全球储量的70.6%;南非储量约590万t,约占全球储量的8.7%;塞加内尔储量约260万t,占全球储量的3.8%;莫桑比克储量约180万t,占全球储量的2.6%;中国储量约50万t,占全球储量的0.7%;美国储量约50万t,占全球储量的0.7%(表1,图1)。近年来,随着多个国家将锆矿列为关键战略矿产,全球锆资源储量增长迅速,累计增加约1200万t,其中主要增加储量来自澳大利亚。

2.2 中国锆矿资源概况

截至2015年,中国已探明的锆矿产地有85处,共有矿区99个。其中大型矿产地(≥20万t)有4处、中型矿产地(5~20万t)有13处、小型矿产地(<5万t)有68处,这些矿产地分布于蒙、辽、鲁、苏、皖、赣、闽、粤、琼、桂、湘、鄂、川、滇14省区,其中探明储量在10万t以上的省份有5个,分别是内蒙古、海南、广东、云南和广西,这5个省区的锆矿储量之和占全国储量的97.6%。中国的锆矿资源均为锆石矿,锆石矿主要分为锆石砂矿和锆石硬岩矿两类。在这99个矿区中锆石砂矿有93个,砂矿主要分布于东南沿海,以海南储量最为丰富,

表1 全球锆矿资源储量表(万t)(据USGS, 2023)

Table 1 Global zirconium resource reserves (10⁴ t) (after USGS, 2023)

国家	锆矿年产量		锆矿储量(以ZrO ₂ 计)
	2021	2022	
澳大利亚	50	50	4800
南非	32	32	590
塞加内尔	6.4	7	260
莫桑比克	10	10	180
中国	14	14	50
美国	<10	<10	50
印度尼西亚	5.5	6	NA
其他国家	15	16	850
总量	130	140	6800

注:对澳大利亚来说,符合联合矿石储备委员会标准或同等储量的总重量为2400万t;NA代表不可用;总量不包括美国。

占全国砂矿储量67%,广东次之,占比12.3%,其后是云南和广西,分别占比8.2%和5.6%;锆石硬岩矿仅有6个,主要集中在内蒙古(储量占全国硬岩矿的99.3%),少部分则分布于江西、四川和广西(王瑞江等, 2015)。

根据2022年中国自然资源部数据显示,中国锆矿储量仅为7.16万t(以ZrO₂计),其中江西锆矿储量1.94万t,海南锆矿储量5.22万t,占全球锆矿储量的比例不足1%。

2.3 中国锆矿资源供需形势

在《2025中国制造》国家行动纲领和2035基本实现社会主义现代化远景目标的指导下,中国经济和工业建设的迅速发展对钛铁矿和锆石的需求猛增。而中国的锆矿资源由于资源禀赋较差、储量少、需求大、自给能力不足,中国锆矿砂的年产量仅能满足需求量的十分之一(图2),因此中国每年需要从国外进口大量锆矿资源。中国有90%以上的锆矿砂需要依赖进口,进口的锆矿砂主要是低品位的锆中矿和品位65%以上的锆精矿。据数据统计(USGS, 2023),2021年全球锆矿砂产量为120万t,中国2021年进口锆矿砂达128.46万t,且由于中国锆矿资源长期自给不足,近几年中国锆矿砂的进口量均超过100万t(图3)。2021年中国从澳大利亚进口锆矿砂及其精矿71.73万t,位居第一,占进口总量的55.84%。其次从南非、莫桑比克、塞拉利昂进口锆矿砂及其精矿,进口量分别占进口总量的15.23%、6.17%与4.29%。中国锆矿砂及其精矿也有部分出口,主要出口国家和地区为日本、比利时、台湾、澳大利亚等地区,2021年出口量分别占比68.48%、6.39%、5.64%与5.31%。

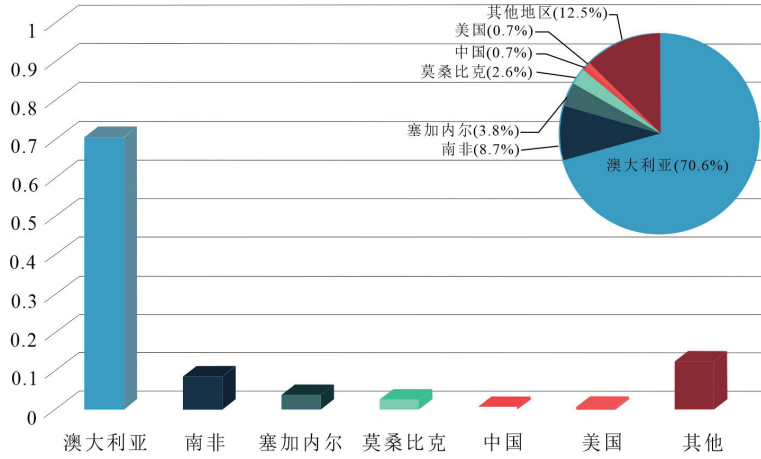


图 1 2022 年全球锆储量分布图(据 USGS, 2023)

Fig.1 Global distribution of zirconium reserves in 2022 (after USGS, 2023)

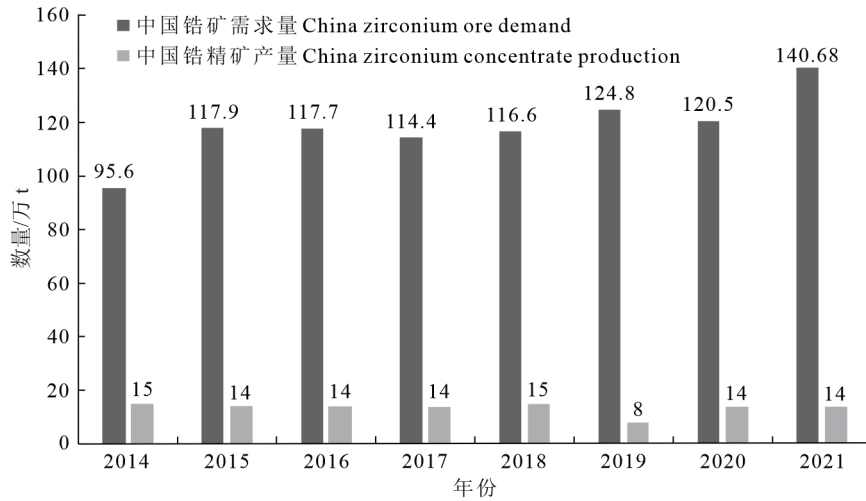


图 2 2014–2021 年中国锆精矿产量及锆矿供需情况(数据来源: 中国海关)

Fig.2 Production of zirconium concentrate and supply and demand of zirconium ore in China from 2014 to 2021 (Data source: China Customs)



图 3 2014–2022 年中国锆矿砂进出口数量(数据来源: 中国海关)

Fig.3 Import and export quantity of zirconium ore in China during 2014 to 2022 (Data source: China Customs)

3 中国锆矿床类型及特征

中国锆矿床按照其成矿地质作用可划分为内生矿床和外生矿床两大类。其中内生锆矿床在空间上常与铌钽矿床伴生,根据赋矿岩石特征可进一步分为碱性花岗岩型、伟晶岩型和碱性岩型 3 类(图 4;王汝成等, 2020), Jiang et al.(2020)又新发现一种变粒岩型稀有金属铌钽锆矿。内生锆矿床存在品位低、开采和提纯有用组分难度大的特点,所以目前还无法对该类型矿床进行大规模开采。中国每年产出的锆矿砂和锆精矿主要来源于外生矿床,可分为滨海沉积型、河流冲击型、风化壳和残坡积型 3 类(表 2),其中滨海沉积型锆矿产量占总产量的 90% 以上。

3.1 碱性岩型锆矿

碱性岩是一类硅不饱和,全岩 $(Na+K)/Al > 1$ 的

碱性火成岩。碱性岩中含有大量的大离子亲石元素、稀土元素和高场强元素,具有巨大潜在经济价值,它们与磷灰石和金刚石等经济矿床有着密切的联系,世界上最大的锆原生矿床与碱性岩有关(Kogarko, 1990)。碱性岩岩体多形成于伸展背景,如板块边缘、陆内裂谷和造山后环境,其体积占有火成岩的不到 1%,但通常单个碱性岩侵入体具有较大的体积。即使是在较为富集的碱性岩中,锆的浓度仍然相对较低,因此极少存在具有开采价值的碱性岩型锆矿,目前世界上唯一产出锆石的碱性岩矿床是位于俄罗斯摩尔曼斯克州科拉半岛西南部古生代科拉碱性区的 Kovdor 矿床(Singer, 1992)。中国辽宁赛马地区出露有 Zr-REE 矿化的碱性侵入岩(图 5),该侵入体主要由响岩、异霞正长岩和霞石正长岩组成,锆矿化主要集中在异霞正长岩中, Zr 元素含量达 $7000 \times 10^{-6} \sim 8000 \times 10^{-6}$, 主要富

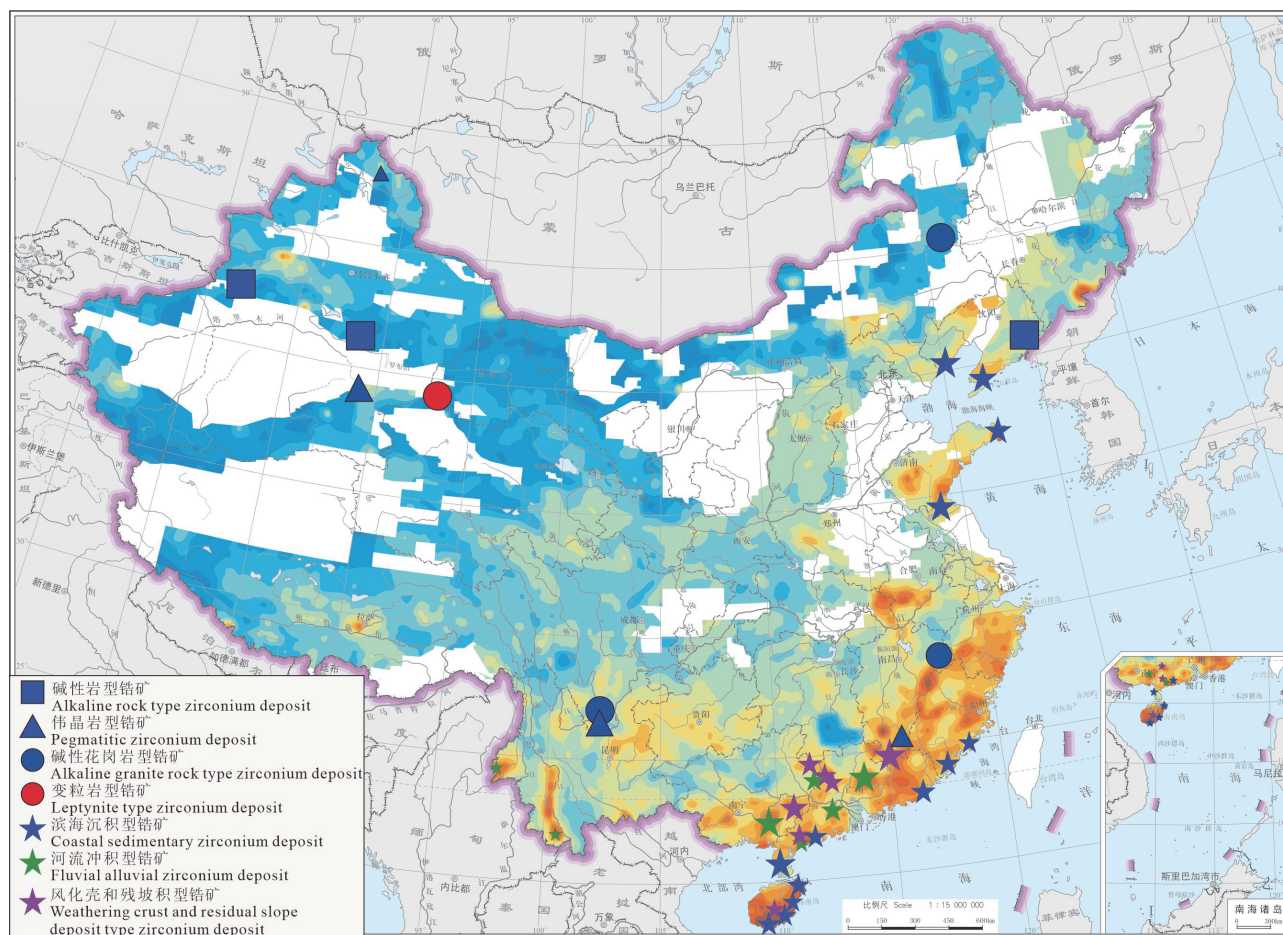


图 4 中国锆矿床分布图(底图为锆地球化学图,据王汝成等, 2020)

Fig.4 Distribution map of zirconium deposits in China (base map is zirconium geochemical map, after Wang Rucheng et al., 2020)

表 2 中国主要锆矿床及类型 (数据来源王汝成等, 2020; 中国矿产资源储量库)

Table 2 Main types of zirconium deposits in China (Data source: Wang Rucheng et al., 2020; Reserves of mineral resources in China)

序号	矿床名称	矿床类型	赋矿地质体	主要矿种	矿床规模
1	扎鲁特旗801稀土矿	碱性花岗岩型	钠长石化花岗岩	REE-Zr-Nb-Be	大型
2	四川德昌茨达褐钨铀矿床	碱性花岗岩型	碱性花岗岩	Y-Nb-Zr	小型
3	西昌莲花山、脚基坪铌钽矿	碱性花岗岩型	碱性花岗岩	Y-Nb-Ta-Zr	中型
4	江西横峰葛源黄山铌钽矿	碱性花岗岩型	钠长石化花岗岩	Nb-Ta-Zr-Hf	中型
5	江西石城海罗岭铌钽矿	伟晶岩型	蚀变花岗伟晶岩	Nb-Ta-Zr-W-Sn-Li-Rb	小型
6	江西横峰葛源黄山铌钽矿	伟晶岩型	钠长石化花岗岩-伟晶岩	Nb-Ta-Zr-Hf	中型
7	四川会理路枯201矿	伟晶岩型	碱性伟晶岩	REE-Nb-Ta-Zr	小型
8	新疆依兰里克	伟晶岩型	碱性伟晶岩	REE-Nb-Ta-Zr	中型
9	新疆可可托海	伟晶岩型	花岗伟晶岩	Li-Be-Nb-Ta-Zr-Hf	大型
10	莱西市塔埠头稀土矿	伟晶岩型	花岗伟晶岩	REE-Zr-U	小型
11	辽宁赛马	碱性岩型	异霞正长岩	REE-Nb-Ta-Zr	小型
12	新疆阔克塔格	碱性岩型	碱性正长岩	REE-Nb-Ta-Zr	小型
13	新疆拜城波孜果尔	碱性岩型	碱性正长岩	Nb-Ta-Zr-Hf-REE	小型
14	甘肃余石山	变粒岩型	变粒岩	REE-Nb-Ta-Zr	中型
15	山东荣成、桃园锆英砂矿	滨海沉积型	砂矿	Zr-Hf	小型
16	辽宁登沙河锆英砂矿	滨海沉积型	砂矿	Au-Zr-Hf	小型
17	广东陆丰锆英砂矿	滨海沉积型	砂矿	REE-Ti-Fe-Zr-Hf	小型
18	阳江市丹南独居石砂矿	滨海沉积型	砂矿	REE-Ti-Fe-Zr-Hf	中型
19	徐闻县柳尾砂矿	滨海沉积型	砂矿	REE-Ti-Fe-Zr-Hf	中型
20	海南文昌、琼海、万宁、陵水	滨海沉积型	砂矿	Ti-Fe-Zr-Hf	大型
21	广东龙门永汉、电白马店河	河流冲积型	砂矿	Nb-Fe-REE-Zr-Hf	大型
22	陆川白马磷钇矿	河流冲积型	砂矿	REE-Y-Nb-Zr-Hf	中型
23	勐海勐阿独居石矿	河流冲积型	砂矿	Ti-Fe-REE-Zr-Hf	大型
24	广西北流520矿	风化壳和残坡积型	变质花岗岩风化壳	REE-Zr-Hf	大型
25	湖南江华姑婆山(729矿)	风化壳和残坡积型	黑云母花岗岩风化壳	Nb-Y-Zr-Hf	中型
26	江西省龙南县塔背锆矿区	风化壳和残坡积型	黑云母花岗岩风化壳	Nb-Y-Zr-Hf	中型
27	全南县寨下大峰脑锆矿	风化壳和残坡积型	黑云母花岗岩风化壳	Nb-Y-Zr-Hf	小型
28	广东广宁512、513矿	风化壳和残坡积型	黑云母花岗岩风化壳	REE-Y-Zr-Hf	中型

锆矿物为带状单斜辉石 (Wu et al., 2016; 王汝成等, 2020)。

3.2 碱性花岗岩型锆矿

碱性花岗岩型锆矿是内生锆矿床中重要的锆资源类型, 主要富锆矿物除了锆石这种简单矿物外, 还有纤维硅锆钠石($\text{Na}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)和硅锆钙石($\text{CaZrSi}_2\text{O}_7$)这种复杂锆矿物, 并且通常与兴安石、烧绿石、铌铁矿、氟碳铈矿等铌钽矿物和稀土矿物共生, 主要形成于碱性花岗岩岩浆演化晚期阶段或者岩浆-热液过渡阶段。内蒙古巴尔哲超大型稀土铌钽锆矿床是中国典型的碱性花岗岩型锆矿, 锆品位较高, 含有 ZrO_2 数百万吨, 锆石是主要的富锆矿物(王一先和赵振华, 1997)。巴尔哲碱性花岗岩由 801 和 802 两个岩体组成(图 6), 赋矿的是 801 岩体, 801 岩体有两个明显的岩相分带: 上部为钠长石花岗岩带, 下部为钠闪石花岗岩带, 锆矿化主要集中在上部的钠长石花岗岩带, 且矿化程度与钠长石和石英含量呈正相关(杨武斌等, 2011)。由

于选矿成本和难度较大, 目前尚不是中国锆资源的供给地。

3.3 伟晶岩型锆矿

伟晶岩型锆矿床主要产于由过碱性的 A 型花岗岩分异演化形成的 NYF 型花岗伟晶岩, 伟晶岩分带性明显, 常呈层状或带状产出, 锆石多与电气石和铌铁矿族矿物共生。中国伟晶岩型锆矿床储量最小, 具有一定规模的锆矿床主要分布在新疆可可托海和江西海罗玲。

除了花岗伟晶岩外, 部分碱性伟晶岩型稀有金属矿床中的锆矿资源也值得关注, 典型矿床为新疆依兰里克碱性伟晶岩型 Nb-Ta-Zr 矿床(图 7), 矿区多见花岗岩和碳酸岩, 并见有众多碱性伟晶岩脉, 矿体矿化不稳定, 仅两条碱性伟晶岩脉中的锆石品位达到工业品位, 一条是与金云母-透辉石类伟晶岩脉有关的 REE-Nb-Ta-Zr 矿体, 具有中-重稀土富集、Nb 高 Ta 低、Zr 富集的特点, 副矿物锆石是稀土的主要载体。另一条是与黑云母-霞石类伟晶

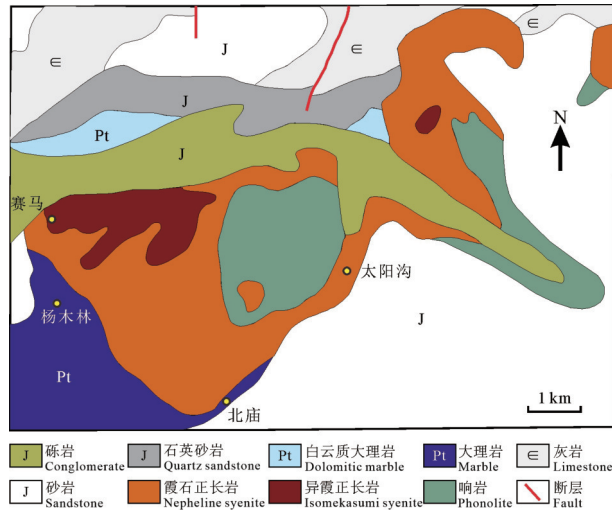


图5 辽宁赛马碱性岩体地质简图(据邹斌等, 2018 修改)
Fig.5 Geological diagram of Saima alkaline rock mass in Liaoning Province (modified from Wu Bin et al., 2018)

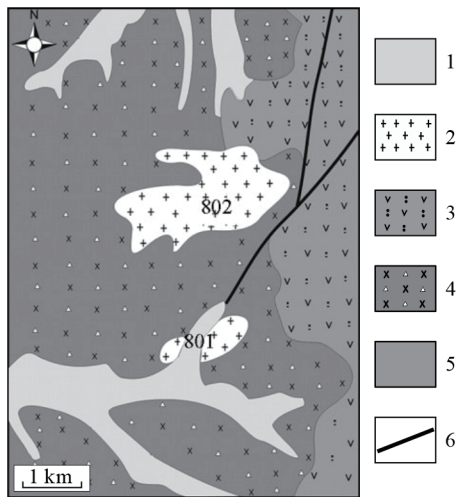


图6 巴尔哲地区 801 超大型矿床和 802 未矿化岩体地质简图(据杨武斌等, 2011 修改)
1—新生代沉积物; 2—巴尔哲碱性花岗岩; 3—白垩纪流纹岩和凝灰岩; 4—侏罗纪安山质—流纹质火山碎屑岩; 5—中生代火成岩; 6—断层

Fig.6 Geological diagram of 801 super-large deposit and 802 unmineralized rock mass in Balzhe area (modified from Yang Wubin et al., 2011)
1—Cenozoic sediments; 2—Baljō alkaline granite; 3—Cretaceous rhyolites and tuffs; 4—Jurassic montan-rhyoporoclastic rocks; 5—Mesozoic igneous rocks; 6—Faults

岩脉有关的 REE-Nb-Ta-Zr 矿体, 轻稀土富集, 脉体中部伟晶岩中稀土含量是地表的 2 倍, Nb、Ta、Zr 矿化与 REE 矿化呈正相关, 均富集于中粗粒黑云母-方钠石-霞石-钠长石伟晶岩带中(谢明材等, 2020)。四川炉库—白草碱性伟晶岩全岩 ZrO_2 含量

可达 1.24%(王汝成等, 2020)。

3.4 变粒岩型锆矿

变粒岩型稀有金属矿床是近些年在中国新发现的一种稀有金属矿床。变粒岩型矿床是由袁忠信等(2012)首次提出, 是指变质岩中的稀土元素矿床。“变粒岩”, 即黑云母和角闪石等深色硅酸盐矿物含量低于 10% 的变质岩, 该词源于 20 世纪对欧洲华里西造山带变质岩基底的研究, 该基底由一组以长英质矿物(石英、长石和白云母)为主要成分的变质岩组成。最新在中国西北部甘肃省发现的余石山大型 Nb-Ta-Zr-Hf-REE 矿床就是典型的变粒岩型稀有金属矿床(图 8), 该矿床产于新元古代奥游沟组变质变形的火山沉积岩层中, 层控矿体长至少 11 km, 宽至少 3 km(余君鹏等, 2015)。主要矿石类型为浸染型、条带状和细脉型矿石。矿石矿物包括铌矿族矿物、易腐岩、多聚酶、氟碳石、独居石、锆石和钽石。

该矿区变粒岩的原岩是碱性长英质火山岩, 喷发年龄约为 830 Ma(贾志磊, 2016)。该矿区岩浆岩中锆石和磷灰石的 LA-ICP-MS 定年结果相似, 约 500 Ma, 代表其侵位年龄(Jiang et al., 2022)。但含矿地层中的钛矿显示出约 500 Ma 和约 460 Ma 的两阶段形成年龄, 其微量元素特征表明岩浆或变质成因(Jiang et al., 2022)。因此推断该矿床为多阶段形成: 第一阶段(约 830 Ma)碱性火山岩爆发, Nb-Ta-Zr-Hf 预富集; 第二阶段(约 500 Ma)加里东运动中同构造碱性岩浆岩侵位为矿床形成带来了富含稀有金属的岩浆热液, 同构造作用还产生了与剪切带相关的变质流体; 第三阶段(约 460 Ma)同构造作用形成的变质流体对寄主火山沉积岩层中的稀有金属进行再活化和最后富集, 形成余石山大型 Nb-Ta-Zr-Hf-REE 矿床(Jiang et al., 2020)。

3.5 滨海沉积型锆矿

锆石广泛存在于各种岩石中, 但很少能形成具有经济价值的矿床, 大部分具有经济价值的矿床形成于沉积环境中。风化作用将锆石与寄主岩石分离, 被风和海水搬运至地表形成砂矿, 由于锆石具有稳定的化学性质和较大的硬度(莫氏硬度为 7), 因此锆石在沉积环境中非常耐保存。滨海砂矿是一系列滨海沉积物中的重矿物富集物, 重矿物主要富集在滨岸和滨岸环境的最上部, 其沉积环境通常受风、波浪和潮汐过程的控制(Hamilton and Neil,

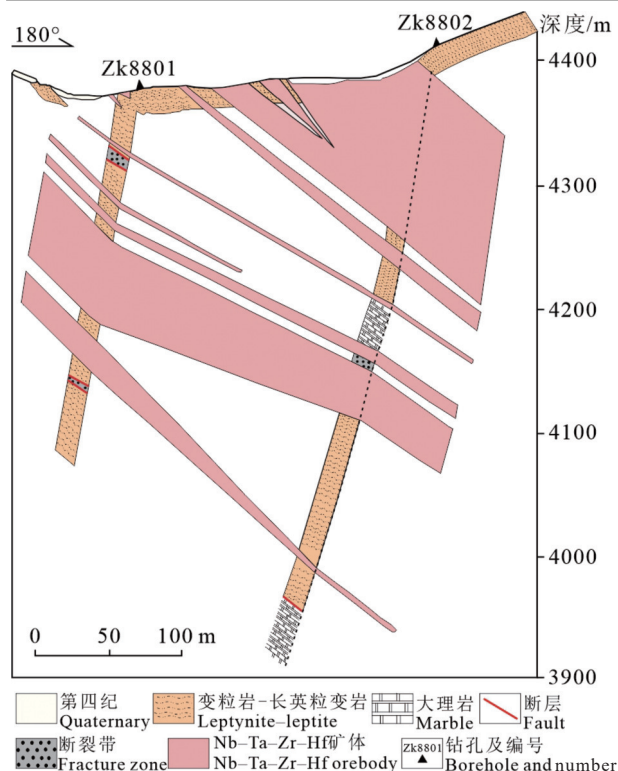


图8 中国西北部甘肃省余石山 Nb-Ta-Zr-Hf-REE 矿床地质线 88 的横截面(根据 Jiang et al., 2020 修改)
 Fig.8 Cross section of geological line 88 of the Yushishan Nb-Ta-Zr-Hf-REE deposit in Gansu Province, northwestern China (modified from Jiang et al., 2020)

床类型(产量占 90% 以上), 主要分布于辽宁、福建、广东、广西、海南和台湾省区, 其中海南省是中国可利用锆资源的最大产地, 储量占全国的 19%, 仅次于内蒙古。海南锆砂矿集中分布在万宁、文

昌、陵水和琼海四县, 矿石品位为全国最高, 为 805~7096 g/m³, 平均 2144 g/m³(王汝成等, 2020)。万宁东部近海锆砂矿呈似层状赋存于中细砂—粉细砂岩层中, 矿体平行于海岸带呈带状分布, 矿石组成为锆英石、钛铁矿和灰黄色石英, 锆英石中 ZrO₂ 平均含量为 65.73%, 矿床类型为滨海沉积和残坡积型砂矿, 成矿母岩为陆域岩浆岩, 成矿时间为第四纪全新世晚期(韩孝辉等, 2017)。

古近纪之前形成的古锆砂矿床也含有一定的锆资源储量, 江苏邳州花山子古锆砂矿矿体呈平行层状赋存于中寒武世徐庄组灰岩中上部, 自下而上由 I、II、III 和 IV 等 4 个矿体组成(图 9), 其中 IV 号矿体含矿性最好, 锆石平均品位为 0.21%, 矿石组成为锆石、独居石、金红石和钛铁矿, 锆石有黄粉色和玫瑰色两种, 锆石中 ZrO₂ 平均含量为 65%。根据不同矿体中锆石的 U-Pb 测年结果分析可知锆石来源具有多期性。该矿床类型为滨海相沉积古砂矿(冯学知, 2020)。

3.6 河流冲积型锆砂矿

河流冲积型锆砂矿多产于内陆中小型河流, 大型河流因为河流搬运能力较强, 矿物颗粒难以富集形成矿床。在沿海地带, 锆砂矿体多富集于中小型河流的入海口, 并伴随有海相沉积与残坡积沉积; 在陆内地带, 锆砂矿体多富集于中小型河流汇入大型河流的汇合处, 偶见残坡积沉积, 矿体多呈层状或似层状产出, 矿体厚度变化较大(0.5~95 m), 但矿体埋深较浅(0~85 m), 易于开采。河流冲积型锆砂

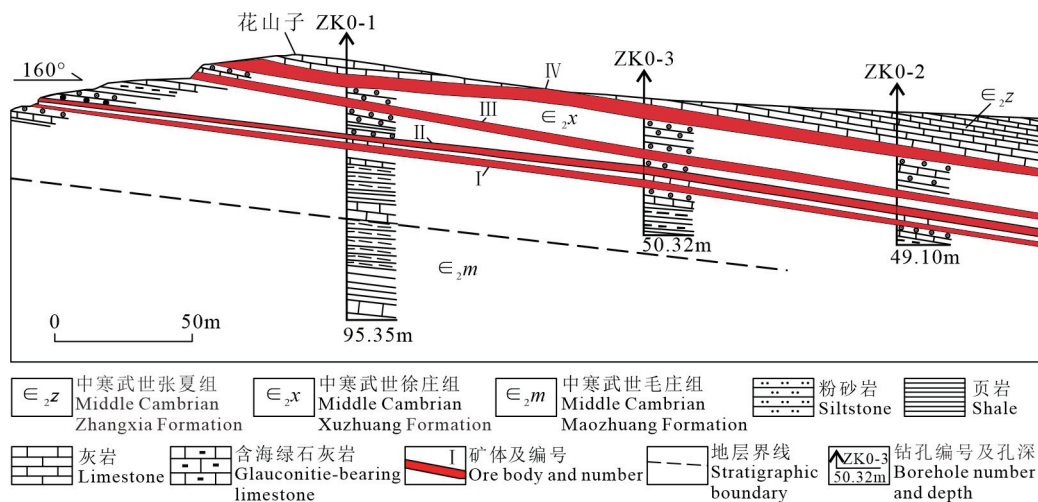


图9 花山子矿床 0 号勘探线地质剖面(据冯学知, 2020 修改)
 Fig.9 Geological profile of No.0 exploration line of Huashanzi deposit (modified from Feng Xuezhi, 2020)

矿多产于富含锆的花岗岩、碱性岩以及混合岩地区, 矿床中锆源于原岩风化剥蚀后剩余含锆矿物经过中小型河流搬运富集。矿石矿物组合为锆石、独居石、锡石、钛铁矿、铌铁矿、磷钇矿等。此类矿床在广东、广西、云南、海南等地可见, 代表性的矿床有广东电白的马店河、海南陵水的万州坡、云南勐海勐阿和保山板桥(王汝成等, 2020)。

3.7 风化壳与残坡积型锆砂矿

风化壳和残坡积型锆砂矿在中国分布十分有限, 产出环境多为风化剥蚀强烈的海蚀阶地、海岸丘陵、河流剥蚀阶地、河流两岸的低缓丘陵和被峡谷切割的多山高原地区, 锆多来源于碱性岩、花岗岩、花岗岩和混合岩中富含的锆石和其他含锆矿物。中国发现的属于此类砂矿床有广西北流 520 矿、江西龙南塔背矿、湖南江华姑婆山矿、广东化州平定矿、海南万宁长安矿等(王汝成等, 2020)。

江西龙南塔背矿的矿体呈似层状赋存于肉红色花岗正长岩的全风化带中, 分化带中锆石含量较高, 最高达 8493.5 g/m^3 , 全风化层厚度 6~10 m, 风化层向下至半风化层, 锆矿化迅速变贫。矿床中锆矿体的形态与花岗岩形态关系密切, 主要产在岩体凸起部位和边坡部, 呈面状展布。矿体严格受地形制约, 一般缓坡地形起伏不大的地貌单元矿体规模较大, 矿体厚度取决于岩体的风化程度, 风化越深, 矿体厚度相对也较大(幸世军, 2009)。

4 锆矿物特征及其关键应用

4.1 锆的矿物种类及特征

自然界中已知的以锆为主要成分的矿物可分

为 3 类: (1) 以氧化物形式存在, 斜锆石; (2) 以锆的硅酸盐形式存在, 锆石; (3) 以含钛、铌、钽和其他元素的锆硅酸盐形式存在, 异性石、钠锆石、锆钽矿等(表 3)。

斜锆石(ZrO_2)是一种不太常见的锆矿石矿物, 主要存在于碱性岩、基性和超基性岩以及一些变质碳酸盐岩中, 是在硅不足的条件下形成的, 与锆石、烧绿石、钙钛矿等共生。斜锆石最常见于晚期镁铁质岩浆的大部分化学分馏部分(Heaman and LeCheminant, 1993), 并且它是碳酸岩中的主要含锆矿物, 因为碳酸岩熔体中的 SiO_2 活性通常较低。与锆石一样, 斜锆石中的锆钆比值变化很大, 而且斜锆石已被证明能将锆从钆中分离出来, 特别是在碳酸岩系统中(Scharer et al., 1997; Klemme and Meyer, 2003)。斜锆石可细分为隐晶质斜锆石及晶质斜锆石两种, 前者含不等量的 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 和 H_2O , 后者有时含 Hf、Fe、REE、Sc 和 U。在原始基性岩石中, 斜锆石晶体通常为浅褐色至深褐色, 呈自形薄片状, 常包含条纹状晶面, 斜锆石晶体非常小, 宽度通常小于 $30 \mu\text{m}$ 。

锆石(ZrSiO_4)又名锆英石, 是最常见的天然含锆矿物。大多数锆石都是火成岩中岩浆初级结晶的产物; 在大多数岩石中, 锆石是主要矿物和重要的结构成分(Hoskin and Schaltegger, 2003)。大多数天然锆石的锆钆比值约为 33.6, 这些元素的平均地壳丰度比率相同(Taylor and McLennan, 1995)。然而, 锆石中的 Hf 含量变化很大($6000 \times 10^{-6} \sim 11600 \times 10^{-6}$), 这取决于形成锆石的岩浆成分(Heaman et al., 1990)。天然锆石的颜色有无色、黄色、粉红色、紫

表 3 重要的含锆矿物 (据王瑞江等, 2015)

Table 3 Important zirconium-bearing minerals (after Wang Ruijiang et al., 2015)

矿物名称	化学组成	相对密度	硬度	颜色	ZrO ₂ /%	HfO ₂ /ZrO ₂
斜锆石	ZrO ₂	5.5~6	6~6.5	白、黄、红	80~98	0.02
锆石	ZrSiO ₄	4.2~4.9	7.5	无、黄、粉红、紫、棕、蓝等	61~67	0.015~0.04
钛锆钽矿	(Ca,Fe)(Ti,Zr,Th) ₂ O ₅	4.7	5.5	黑	52	0.01~0.027
锆钽矿	Mn,Ca等的硅(锆,钽)酸盐	4.8	6.5	黑、黑褐	20~30	0.006
硅钠钛矿	Na ₂ O·2(Ti,Zr)O ₂ ·2SiO ₂	3.4	6	黑、褐紫	12	
钾钙板锆石	K ₂ CaZrSi ₄ O ₁₂	3.1		无	21	
钠锆石	H ₄ (Na,Ca)ZrSi ₃ O ₁₁	2.75	6	淡黄、黄褐	30~40	0.01
斜钠锆石	H ₆ Na ₂ Zr(SiO ₃) ₆	2.54	7	白、砖红	21	0.002
钙铝锆钛矿	Ca(Zr,Ti) ₂ O ₅ , 其中有 Al ₂ TiO ₅			黑	22	
钛锆矿	3ZrO ₂ ·2TiO ₂ ·2H ₂ O			黄绿		
水硅钠钛石	Na,Fe,Mn,Ca的硅(铁,钽)酸盐		2~3	紫		
异性石	Zr,Fe,Ca,Ce,Na等的偏硅酸盐, 含Cl, 化学式大致为 (Na,Ca) ₂ ZrSi ₆ O ₁₇ (O,OH,Cl)	2.9~3.0	5~5.5	紫、红、褐	12	0.01

色、棕色、蓝色和绿色等。晶体大小从几微米到几厘米不等, 结晶形状良好的锆石晶体呈四方柱状或四方双锥状。锆石的多种形态可以提供有关颗粒的形成条件和形成后演化的线索 (Pupin, 1980; Corfu et al., 2003)。在火成岩中锆石通常以早期结晶形成的小晶体形式存在, 被包裹在后形成的矿物中。但在某些情况下锆石也可形成发育良好的大晶体, 如花岗岩伟晶岩和霞石正长岩。锆石一旦结晶形成, 其难熔性可使其能够在岩浆活动的循环中持续存在。继承锆石在各种火成岩中很常见, 可以是完整的颗粒, 也可以是较年轻的锆石晶体的内核。在变质岩中, 锆石可以由现有晶粒再结晶或新晶体的生长形成。变质锆石是由现有晶体部分至完全重结晶形成的, 在较低的温度和压力下难以形成。在更强烈的变质条件下, 新的锆石更容易在亚固相线条件下以及在部分熔融期间形成 (Schaltegger et al., 1999; Rubatto et al., 1999)。沉积岩中存在稀有的自生沉积锆石 (Saxena, 1966), 但沉积锆石主要来源于先前存在的火成岩、沉积岩或变质岩的风化作用。沉积物和沉积岩中的碎屑锆石具有非常稳定的物理化学性质, 因此可以在沉积环境中经受多次再搬运和沉积。

异性石 ($\text{Na}_{15}\text{Ca}_6\text{Fe}_3\text{Zr}_3\text{Si}_{26}\text{O}_{73}(\text{OH})_4\text{Cl}_2$) 是一种相对稀有的含锆矿物, 多产于霞石正长岩、霓霞正长岩及伟晶岩中。它是钠质火成岩如各种过碱性霞石正长岩和霞石正长伟晶岩中的必需矿物。异性石的组成很复杂, 常含 K、Y、Fe、Mn、Ti、Nb 等杂质。异性石为复三方偏三角面体, 当光性为负并含 Fe、Mn、Nb 时称负异性石, 属三方晶系; 而单斜晶系的异性石亚种称为变异性石。

4.2 锆矿物的关键应用

国外对锆的研究始于 18 世纪, 1789 年德国化学家克拉帕劳斯以二氧化锆的形式首次发现了锆的存在; 1824 年瑞典化学家柏来利乌斯用金属钾还原氟锆酸钾制成金属锆粉; 1914 年荷兰的两位电灯研究人员莱利和哈姆伯格用电流加热无水四氯化锆和过量金属钠制得纯金属锆; 1944 年, 美国矿务局开始精炼锆的研究, 并用克洛法试制海绵锆 (Syre 和张孝全, 1987)。

中国于 20 世纪 50 年代开始对锆的开发应用进行研究。1957 年, 北京有色金属研究院用镁还原

法首次制得金属锆; 1973 年用氧化钙还原二氧化锆, 成功制取高质量电真空锆粉 (王瑞江等, 2015), 随后锆金属及其合金被研发出来, 广泛应用于其他行业。

4.2.1 锆化合物关键应用

锆英石是锆化合物中应用最广泛的工业材料, 主要用作耐火材料、研磨材料、电子材料、陶瓷颜料、玻璃添加剂、宝石材料、氧传感器和隔热涂层。陶瓷业是锆英石的传统应用市场, 也是每年锆英石消耗最多的行业, 锆英石 (ZrSiO_4) 是制作陶瓷的重要原材料之一, 用于陶瓷的釉料、坯料和色料, 是色料的主晶相, 还有增白的效果 (汪镜亮, 1997; 黄芯红和黄惠宁, 2010)。二硼化锆陶瓷因其高硬度、高熔点、良好的导电导热性和中子控制能力的特点, 在高温结构陶瓷、耐火材料、电极材料和核控制材料等领域受到重视并广泛应用 (李友芬等, 2006)。耐火材料是锆英石另一主要工业应用, 含锆的耐火材料具有很高的熔融温度、很好的耐腐蚀性和抗热震性, 常被用做玻璃窑、水泥窑、陶瓷窑和冶金工业用耐火材料 (冯润棠等, 2004)。

近些年来随着矿物内部显像技术和微区原位测试技术的发展, 副矿物研究领域取得了许多重大进展, 像锆石这种关键副矿物的岩浆稳定性和变质稳定性已相当清楚, 因此这些副矿物的形成和演化被越来越多用于其寄主岩石的形成条件和时间 (Poitrasson et al., 2002)。由于锆石的物理化学性质稳定, 普通铅含量低, 富含 U 和 Th 元素, 离子扩散速率低, 封闭温度高, 因此锆石成为 U-Th 法定年最理想的对象, 通过对锆石的 U-Th 定年可以得知寄主岩石的源岩性质、地质演化历史等重要信息 (Poitrasson et al., 2002; 钟玉芳等, 2006)。锆石 Hf 同位素在研究地球早期历史、岩浆来源、壳幔相互作用、区域大陆地壳增长中得到广泛应用, 锆石氧同位素组成能很好地约束壳幔相互作用和示踪岩浆源区 (钟玉芳等, 2006)。

二氧化锆是另一种在许多行业受到广泛应用的锆化合物。在钢铁工业中, 连续铸造的铸口加入二氧化锆以后, 工作寿命能提高 4~8 倍 (王瑞江等, 2015)。在耐火材料领域, 二氧化锆坩埚、二氧化锆耐火纤维、氧化锆窑炉材料都是重要且应用广泛的耐火材料; 在装饰材料领域, 天然二氧化锆宝石因

其艳丽的颜色, 规则的外形备受欢迎, 价格不在同等级钻石之下。二氧化锆镶银首饰在欧洲有很大市场(任永国等, 2008)。二氧化锆固体电解质氧传感器测量精度高, 测量范围广, 已经广泛应用于汽车尾气有害气体的控制, 玻璃熔炼过程中气氛监测与控制、医院里病人氧浓度的测量与欠氧报警(王连红, 2004)。

其他锆化合物还有很多种, 它们性质各异, 应用于各个行业(表 4)。

4.2.2 锆金属及锆合金的关键应用

锆金属被誉为原子时代的第一金属, 金属锆按用途分为原子能级锆和工业级锆两个级别(冯志浩等, 2018; 王登红, 2019)。原子能级锆指在生产过程中分离锆铪而使锆中铪含量 <0.01% 的锆, 又称“无铪锆”或“反应堆级锆”, 主要在核反应堆中作核燃料包壳材料及其堆芯结构材料、控制棒导向管、压力管和一些结构材料(冯志浩等, 2018; 贾豫婕等, 2022)。化工、冶金等工业用锆无需分离锆铪, 所以一般将含锆 2.5% 左右的锆划为“工业级锆”。达到一定纯度的锆、某些锆的合金和喷镀锆, 可以加工制成耐蚀的化工设备构件及医疗器械, 化肥、农药、药品和食品加工等相关设备和重要的零部件都采用锆(石明华等, 2015)。锆在电子管工业及其他真空技术中广泛地用作除气剂, 还可用以制造电容器及整流器。金属锆粉常用于焰火制造中的发光混合物, 在军事工业用于子弹和炮弹的信管

组分。研究刚刚起步的新型高强韧锆合金因具有比普通钢合金更好的耐辐照、耐磨损、空间低温、超高真空等能力, 已经制备出一系列空间机构关键活动构件, 用此构件不仅能减轻装备质量还能提高整体精度(冯志浩等, 2018)。

5 中国锆矿找矿远景

中国是锆资源消耗大国, 但因为中国的锆资源储量少(不足全球 1%), 每年消耗的锆资源的 90% 以上都依赖进口, 自从锆被中国、欧洲、美国等多个国家列为关键战略资源后, 中国锆资源的进口经常受到其他国家“卡脖子”。因此急需加大勘查力度, 提高锆资源储量。

由前文可知, 锆矿床分为内生矿床和外生矿床两种, 内生矿床成矿带与同为稀有金属的铌-钽成矿带在空间上重合度较高, 主要分布于: (1) 塔里木—华北克拉通北缘(如新疆依兰里克); (2) 大兴安岭成矿带南缘(如内蒙古巴尔哲); (3) 扬子克拉通西缘(如四川会理)(王汝成等, 2020)。内生矿床多与碱性岩、碱性花岗岩和伟晶岩密切相关, 塔里木—华北地块北缘断裂带和扬子克拉通西缘攀西裂谷带是中国两处主要碱性岩型成矿带, 在塔里木北缘断裂带长达 5000 多千米的巨型伟晶岩带中分布着约 117 个碱性岩体和 31 个碱性伟晶岩集中区, 在其中已发现新疆阔克塔格、依兰里克、波孜果尔、可可托海和内蒙古巴尔哲 801 矿床, 随着地质

表 4 锆化合物及用途 (据王瑞江等, 2015)

Table 4 Zirconium compounds and applications (after Wang Ruijiang et al., 2015)

化合物	化学式	用途
二氧化锆	ZrO ₂	耐火材料、研磨材料、电子材料、陶瓷材料
氢化锆	ZrH ₂	反应堆减速剂、吸气剂、制备锆粉的原料
碳化锆	ZrC	高温耐火材料, 生产二氧化锆的原料
氮化锆	ZrN	金属锆表面的硬质膜
氯氧化锆	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	生产颜料的原料, 媒染剂, 瓷器釉结剂, 生产各种锆化合物的原料
四氯化锆	ZrCl ₄	主产金属锆及化合物的原料, 石油化学用催化剂
氟化锆	ZrF ₄	金属表面处理剂、催化剂, 金属冶炼
锆氟酸钾	K ₂ ZrF ₆	金属表面处理剂, 生产铝、镜等的添加剂, 生产金属锆的原料
六氟化锆	ZrF ₆	热裂催化剂
硫酸氧锆	ZrO·SO ₄	白色皮革鞣剂, 羊毛处理剂
碳酸锆钾	K ₂ ZrO(CO ₃) ₂	消炎药
锆酸钙	CaZrO ₃	陶瓷电容器添加剂, 喷镀材料
硅锆酸钠	Na ₄ ZrSiO ₆	陶瓷原料, 白皮革草剂
氢氧化锆	ZrO(OH) ₂	耐火材料、稳定ZrO ₂ 的原料, 除臭剂, 吸附剂
乙酸锆	Zr(CH ₃ COO) ₄	纤维用永久防水剂, 各种纤维原料, 催化剂

工作持续开展有望发现更多锆矿床。

外生矿床以砂矿床最为重要,它集中了世界上 50% 以上的锆储量,世界上 95% 以上的锆精矿来自砂矿床。中国砂矿床主要分布于海南岛沿海地区,广东、广西等东南沿海地区以及环渤海黄海地区。海南岛锆砂矿储量大、埋藏浅,已探明储量占全国储量的 60% 以上。杨奕等(2010)通过对海南省昌化江河口及附近海域沉积物中锆品位分析,发现锆品位已达工业品位,并圈定昌化江河口南矿化远景区和昌化江河口北矿化远景区两个矿化远景区。宋家伟等(2021)对海南岛东部浅海海域的表层沉积物样品进行化验分析,计算出锆英石的折算矿物品位,根据锆英石分布规律划分异常区,其中位于研究区西部和北部的锆英石 I-2 级异常区和 I-1 级异常区具有较好的成矿潜力,是下一步工作的重点(图 10)。

山东省海岸线近 3000 km,漫长的近海岸地带拥有丰富的矿产资源,已探明储量的矿种达 42 种,其中金、银、石墨、钼矿、锆石、蛇纹石、花岗石、石英砂是省内的优势矿种。迟洪纪等(2001)总结了山东省滨海砂矿成矿规律并划分出 4 个锆英石成矿远景区:威海—石岛远景区、乳山—海阳远景区、青岛远景区、日照远景区(图 11)。

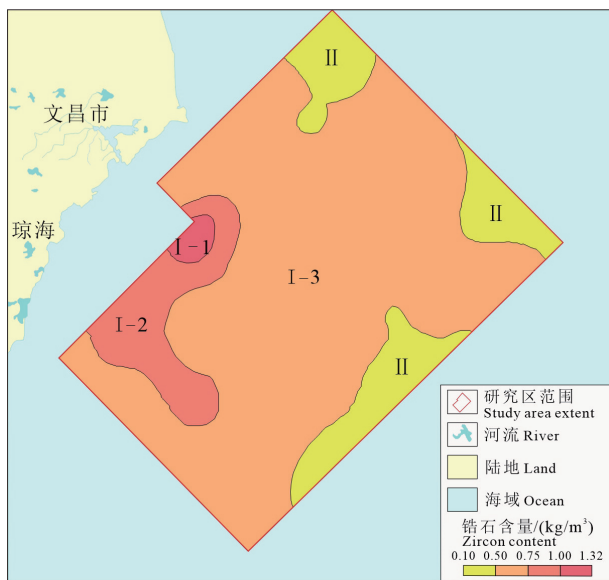


图 10 锆英石异常分布区(据宋家伟等, 2021 修改)
Fig.10 Abnormal distribution area of zircon (modified from Song Jiawei et al., 2021)

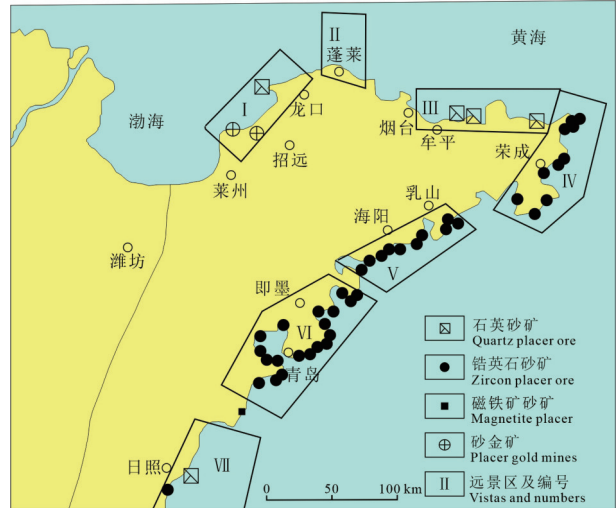


图 11 山东省滨海砂矿成矿远景区划图(据迟洪纪等, 2001 修改)

Fig.11 Coastal placer metallogenetic prospect zoning map of Shandong Province (modified from Chi Hongji et al., 2001)

6 结 论

通过收集总结前人对锆矿分布、锆矿床类型特征及锆矿物的关键应用的研究,得出以下结论:

(1) 锆矿床在全球多处均有发现,主要产地有澳大利亚、南非、莫桑比克、塞加内尔、中国和美国,其中澳大利亚锆矿储量最多,约占全球储量的 70%。中国锆矿资源禀赋较差,储量约 50 万 t(以 ZrO_2 计),仅占全球储量的 1%。中国每年锆精矿需求量约在 120 万 t,但中国每年锆精矿产量仅有 14 万 t,锆矿对外依赖程度在 90% 以上。中国锆矿床主要分布于内蒙古、海南、广东、云南和广西 5 省,这 5 个省区的锆矿储量之和占全国储量的 97.6%。

(2) 中国锆矿床类型可分为内生矿床和外生矿床两类,其中内生矿床可分为碱性花岗岩型、伟晶岩型、碱性岩型、变粒岩型,外生矿床可分为滨海沉积型、河流冲击型、风化壳和残坡积型。内生型矿床储量占中国总储量的一半以上,但由于选矿和分离技术的限制,目前尚无法开采利用。外生矿床是中国每年产出的锆矿砂和锆精矿的主要来源。

(3) 锆金属和锆的化合物在军事工业、核工业、机械工业、电气工业、耐火材料、陶瓷、医疗等行业有着重要应用,锆石在年代学研究和示踪岩浆源区

等科研项目中应用广泛。

(4)塔里木—华北克拉通北缘断裂带和大兴安岭南段有望发现新的碱性岩型和碱性伟晶岩型锆矿床;海南岛东部海域、昌化江河口及附近海域、山东青岛、日照、乳山—海阳滨海地区具有很好找矿远景,广东、赣南、藏南地区也应加大地质勘查程度,有望找到新的锆矿床。

References

- Chi Hongji, Li Xiuzhang, Zheng Zuoping. 2001. Littoral placers forming rule and prospecting divisions in Shandong Province[J]. *Geology of Shandong*, 17(5): 24–31 (in Chinese with English abstract).
- Corfu, John M H, Paul W O H, Peter K. 2003. Atlas of zircon textures[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 53(1): 469–500.
- Feng Runtang, Qin Yan, Deng Yongchao, Tan Xianpeng. 2004. Zirconium-containing raw materials and their application in refractory materials[J]. *Rare Metals Letters*, 23(6): 36–40 (in Chinese).
- Feng Xuezhi. 2020. Geological characteristics and prospecting direction of the Huashanzi ancient zirconium placer in Pizhou, Jiangsu Province[J]. *East China Geology*, 41(3): 256–264 (in Chinese with English abstract).
- Feng Zhihao, Xia Chaoqun, Zhang Xinyu, Ma Mingzhen, Liu Riping. 2018. Development and applications of zirconium alloys with high strength and toughness[J]. *Materials Science and Technology*, 26(2): 1–8 (in Chinese with English abstract).
- Force E R. 1991. Geology of titanium–mineral deposits[J]. *Geological Society of America Special Paper*, 259: 112.
- Force E R, Rich F J. 1989. Geologic evolution of Trail Ridge Eolian heavy–mineral sand and underlying peat, northern Florida[J]. *U. S. Geological Survey Professional Paper*, 1499: 16.
- Hamilton, Neil T M. 1995. Controls on the global distribution of coastal titanium–zirconium placers[J]. *International Geology Review*, 37(9): 755–779.
- Han Xiaohui, Li Liang, Liu Gang, Wang Xuemu. 2017. Occurrence characteristics of offshore Zr–Ti placer deposits in eastern Wanning of Hainan island[J]. *China Mining Magazine*, 26(S2): 186–189 (in Chinese with English abstract).
- Heaman L M, Bowins R, Crockett J. 1990. The chemical composition of igneous zircon suites: Implications for geochemical tracer studies[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54: 1597–1607.
- Heaman L M, LeCheminant A N. 1993. Paragenesis and U–Pb systematics of baddeleyite (ZrO₂) [J]. *Chemical Geology*, 110: 95–126.
- Hoskin P W, Schaltegger U. 2003. The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 53(1): 27–62.
- Huang Xinhong, Huang Huining. 2010. Application status and development prospect of zirconium silicate in traditional ceramics[J]. *Foshan Ceramics*, 20(1): 4–8 (in Chinese).
- Jia Yujie, Lin Xiheng, Zou Xiaowei, Han Weizhong. 2022. Research and development history, status and prospect of zirconium alloys[J]. *Materials China*, 41(5): 354–370 (in Chinese with English abstract).
- Jia Zhilei. 2016. Geochemical and metallogenetical characteristics of Nb–Ta–Rb deposits, South Qilian–Beishan area, Gansu Province, China[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 1–164 (in Chinese with English abstract).
- Jiang S Y, Su H M, Xiong Y Q, Liu T, Zhu K, Zhang L. 2020. Spatial–temporal distribution, geological characteristics and ore–formation controlling factors of major types of rare metal mineral deposits in China[J]. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 94(6): 1757–1773.
- Jiang S Y, Liu T, Zhang H X, Cao S Y, Zheng R H, Li T G, Yu J P, Wu Y B. 2022. A new type of rare metal deposit: The Yushishan leptynite–type Nb–Ta deposit in Eastern Altun, Gansu Province, NW China[J]. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 96(5): 1471–1483.
- Klemme S, Meyer H P. 2003. Trace element partitioning between baddeleyite and carbonatite melt at high pressures and high temperatures[J]. *Chemical Geology*, 199: 233–242.
- Kogarko L N. 1990. Ore–forming potential of alkaline magmas[J]. *Lithos*, 26: 167–175.
- Li Youfen, Wang Dewei, Wang Shufan. 2006. Zirconium diboride and its application in refractory[J]. *Advanced Ceramics*, (3): 26–30 (in Chinese with English abstract).
- Poitrasson F, Hanchar J M, Schaltegger U. 2002. The current state of accessory mineral research[J]. *Chemical Geology*, 191: 3–24.
- Pupin J P. 1980. Zircon and granite petrology[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 73: 207–220.
- Ren Yongguo, Liu Ziqiang, Yang Kai, Zhou Huanzhong, Gu Xingyong. 2008. Kind and application of zirconia material[J]. *China Ceramics*, 44(4): 44–46 (in Chinese with English abstract).
- Rubatto D, Gebauer D, Compagnoni R. 1999. Dating of eclogite–facies zircons: The age of Alpine metamorphism in the Sesia–Lanzo zone (Western Alps)[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 167: 141–158.
- Saxena S K. 1966. Evolution of zircons in sedimentary and metamorphic rocks[J]. *Sedimentology*, 6: 1–33.
- Schaltegger U, Fanning C M, Günther D, Maurin J C, Schulmann K, Gebauer D. 1999. Growth, annealing and recrystallization of zircon and preservation of monazite in high–grade metamorphism: Conventional and in situ U–Pb isotope, cathodoluminescence and microchemical evidence[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 134(2/3): 186–201.
- Scharer U, Fernando C, Daniel D. 1997. U–Pb and Lu–Hf isotopes in baddeleyite and zircon megacrysts from the Mbuji–Mayi

- kimberlite: Constraints on the subcontinental mantle[J]. *Chemical Geology*, 143: 1–16.
- Shi Minghua, Liu Caili, Zhou Jun, Tian Feng, Zhang Jianjun, Wang Wensheng, Li Zhongkui. 2015. Application of zirconium and its alloys in industry[J]. *Hot Working Technology*, 44(18): 28–30 (in Chinese with English abstract).
- Singer D A. 1992. Descriptive model of carbonatite deposits[J]. *U. S. Geological Survey Bulletin*, 1693: 51.
- Song Jiawei, Wu Deming, Chen Fei, Deng Kaizhang. 2021. Geochemical characteristics and resource potential of Zr and Ti in shallow sea surface sediments in the east of Hainan island[J]. *China Mining Magazine*, 30(S1): 217–221 (in Chinese with English abstract).
- Sun Hongwei, Wang Jie, Ren Junping, Zhang Weibo, Tang Wenlong, Fu Chao, Wu Xingyuan, Dang Zhicai. 2019. Present situation and utilization trend of zirconium resources in the world[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 39(5): 98–105 (in Chinese with English abstract).
- Sun Hongwei, Xu Kangkang, Zuo Libo, Ren Junping, Tang Wenlong, Gu Alei, Wu Xingyuan, Chipilauka Mukofu, Alphet Phaskani Dokowe. 2023. Distribution characteristics, types, supply-demand and development utilization status of zirconium and titanium resources[J]. *Geology in China*, 50(4): 1070–1081 (in Chinese with English abstract).
- Syre R P, Zhang Xiaoquan. 1987. Development of zirconium in Europe (1945–1984)[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, (2): 71–80 (in Chinese).
- Taylor S R, McLennan S M. 1995. The geochemical evolution of the continental crust[J]. *Reviews of Geophysics*, 33: 241–265.
- U. S. Geological Survey (USGC). 2023. Zirconium and Hafnium[C]// *USGS Mineral Commodity Summaries*, 202–203.
- Wang Denghong. 2019. Study on critical mineral resources: Significance of research, determination of types, attributes of resources, progress of prospecting, problems of utilization, and direction of exploitation[J]. *Acta Geologica Sinica*, 93(6): 1189–1209 (in Chinese with English abstract).
- Wang Denghong, Sun Yan, Dai Hongzhang, Guo Weiming, Zhao Zhi, Zhao Ting, Li Jiankang, Wang Chenghui, Huang Fan, Yu Yang, Li Dexian. 2019. Characteristics and exploitation of rare earth, rare metal and rare-scattered element minerals in China[J]. *Strategic Study of CAE*, 21(1): 119–127 (in Chinese with English abstract).
- Wang Denghong, Wang Ruijiang, Li Jiankang, Zhao Zhi, Yu Yang, Dai Jingjing, Chen Zhenghui, Li Dexian, Qu Wenjun, Deng Maochun, Fu Xiaofang, Sun Yan, Zheng Guodong. 2013. The progress in the strategic research and survey of rare earth, rare metal and rare-scattered elements mineral resources[J]. *Geology in China*, 40(2): 361–370 (in Chinese with English abstract).
- Wang Jingliang. 1997. Zircon and its application[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, (3): 43–49 (in Chinese with English abstract).
- Wang Lianhong. 2004. Development and application of zirconia oxygen sensor[J]. *Shandong Ceramics*, 27(2): 15–18 (in Chinese with English abstract).
- Wang Rucheng, Che Xudong, Wu Bin, Xie Lei. 2020. Critical mineral resources of Nb, Ta, Zr, and Hf in China[J]. *Chinese Science Bulletin*, 65(33): 3763–3777 (in Chinese with English abstract).
- Wang Ruijiang, Wang Denghong, Li Jiankang, Sun Yan, Li Dexian. 2015. Rare Earth, Rare Metal and Rare-scattered Element Mineral Resources and Their Development and Utilization[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1–429 (in Chinese with English abstract).
- Wang Yixian, Zhao Zhenhua. 1997. Geochemistry and origin of the Baerzhe REE Nb–Be–Zr superlarge deposit[J]. *Geochemistry*, (1): 25–26, 28, 30–36 (in Chinese with English abstract).
- Wu B, Wang R C, Yang J H, Wu F Y, Zhang W L, Gu X P, Zhang A C. 2016. Zr and REE mineralization in sodic lujavrite from the Saima alkaline complex, northeastern China: A mineralogical study and comparison with potassic rocks[J]. *Lithos*, 262: 232–246.
- Wu Bin, Wang Rucheng, Liu Xiaodong, Guo Guolin, Song Zhentao. 2018. Chemical composition and alteration assemblages of eudialyte in the Saima alkaline complex, Liaoning Province, and its implication for alkaline magmatic–hydrothermal evolution[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 34(6): 1741–1757 (in Chinese with English abstract).
- Xie Mingcai, Su Benxun, Wang Zhongmei, Han Chunming. 2020. Research on the characteristics of rare and rare earth deposits associated with alkaline rocks in the northern margin of Tarim, Xinjiang[J]. *Chinese Journal of Geology*, 55(2): 420–438 (in Chinese with English abstract).
- Xing Shijun. 2009. Discussion about the geological characteristics of the Tabei weathering crust–type Zr, Hf deposit in Longnan County, Jiangxi Province[J]. *Mineral Resources and Geology*, 23(1): 70–72 (in Chinese with English abstract).
- Yang Wubin, Shan Qiang, Zhao Zhenhua, Luo Yong, Yu Xueyuan, Li Ningbo, Niu Hecai. 2011. Petrogenic and metallogenic action of the alkaline granitoids in Baerzhe Area: A comparison between mineralized and barren plutons[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 41(6): 1689–1704 (in Chinese with English abstract).
- Yang Yi, Qi Rong, Liu Xiujuan, He Yusheng, Zhang Gucheng. 2010. Mineralization prospect of Zr and Ti and analysis of metallogenic conditions at the Changhua River estuary and its adjacent sea area in Hainan[J]. *Geological Science and Technology Information*, 29(1): 80–85 (in Chinese with English abstract).
- Yu Junpeng, Wu Yibu, Liang Minghong, Xiao Peixi, Dou Xiaoyu. 2015. New progress of the southern Altyn Tagh geological mapping and guide the prospecting support: According to 1: 50000 Mobeier and other five regional geological maps in Gansu Province[J]. *Geological Survey of China*, 2(2): 40–47 (in Chinese with English abstract).

- Yuan Zhongxin, Li Jiankang, Wang Denghong. 2012. Metallogenic Regularity of Rare Earth Deposits in China[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1-135 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Jianwen, Wang Haidong, Gong Wenyong, Ma Chongzhen, Zhang Hua, Liao Qian. 2019. Analysis on the development and utilization situation of zirconium resource in China[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 39(5): 106-110 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Zhenfang, Chen Xiufa, Gao Aihong, Zhang Zhenguo. 2019. Analysis of the zirconium resource situation and global layout[J]. China Mining Magazine, 28(4): 50-56 (in Chinese with English abstract).
- Zhong Yufang, Ma Changqian, She Zhenbing. 2006. Geochemical characteristics of zircon and its applications in geosciences[J]. Geological Science and Technology Information, 25(1): 27-34,40 (in Chinese with English abstract).
- 孙宏伟, 许康康, 左立波, 任军平, 唐文龙, 古阿雷, 吴兴源, Chipilauka Mukofu, Alphet Phaskani Dokowe. 2023. 锆-钛矿产资源分布特点、类型、供需格局及开发利用现状[J]. 中国地质, 50(4): 1070-1081.
- Syre R P, 张孝全. 1987. 欧洲锆的发展 (1945-1984 年)[J]. 稀有金属材料与工程, (2): 71-80.
- 汪镜亮. 1997. 锆英石及其应用[J]. 矿产综合利用, (3): 43-49.
- 王登红. 2019. 关键矿产的研究意义、矿种厘定、资源属性、找矿进展、存在问题及主攻方向[J]. 地质学报, 93(6): 1189-1209.
- 王登红, 孙艳, 代鸿章, 郭唯明, 赵芝, 赵汀, 李建康, 王成辉, 黄凡, 于扬, 李德先. 2019. 我国“三稀矿产”的资源特征及开发利用研究[J]. 中国工程科学, 21(1): 119-127.
- 王登红, 王瑞江, 李建康, 赵芝, 于扬, 代晶晶, 陈郑辉, 李德先, 屈文俊, 邓茂春, 付小方, 孙艳, 郑国栋. 2013. 中国三稀矿产资源战略调查研究进展综述[J]. 中国地质, 40(2): 361-370.
- 王连红. 2004. ZrO₂ 氧传感器的发展与应用[J]. 山东陶瓷, 27(2): 15-18.
- 王汝成, 车旭东, 邬斌, 谢磊. 2020. 中国铌钽锆铪资源[J]. 科学通报, 65(33): 3763-3777.
- 王瑞江, 王登红, 李建康, 孙艳, 李德先. 2015. 稀有稀土稀散矿产资源及其开发利用[M]. 北京: 地质出版社, 1-429.
- 王一先, 赵振华. 1997. 巴尔哲超大型稀土铌钽锆矿床地球化学和成因[J]. 地球化学, 26(1): 25-26, 28, 30-36.
- 邬斌, 王汝成, 刘晓东, 郭国林, 宋振涛. 2018. 辽宁赛马碱性岩体异性石化学成分特征及其蚀变组合对碱性岩浆-热液演化的指示意义[J]. 岩石学报, 34(6): 1741-1757.
- 谢明材, 苏本勋, 王忠梅, 韩春明. 2020. 塔里木北缘与碱性岩有关的稀有—稀土矿床成矿作用研究[J]. 地质科学, 55(2): 420-438.
- 幸世军. 2009. 浅析江西省龙南塔背风化壳型锆铪矿床地质特征[J]. 矿产与地质, 23(1): 70-72.
- 杨武斌, 单强, 赵振华, 罗勇, 于学元, 李宁波, 牛贺才. 2011. 巴尔哲地区碱性花岗岩的成岩和成矿作用: 矿化和未矿化岩体的比较[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 41(6): 1689-1704.
- 杨奕, 齐荣, 刘秀娟, 何玉生, 张固成. 2010. 海南岛昌化江河口与邻近海域锆、钛矿化远景及成矿地质条件分析[J]. 地质科技情报, 29(1): 80-85.
- 余君鹏, 吴义布, 梁明宏, 校培喜, 窦小雨. 2015. 阿尔金山南缘地质填图新进展及对找矿的启示——据甘肃 1:5 万莫坝尔等六幅区调图[J]. 中国地质调查, 2(2): 40-47.
- 袁忠信, 李建康, 王登红. 2012. 中国稀土矿床成矿规律[M]. 北京: 地质出版社, 1-135.
- 张建文, 王海东, 龚文勇, 马崇振, 张华, 廖乾. 2019. 中国锆矿资源开发利用形势分析[J]. 矿产保护与利用, 39(5): 106-110.
- 张振芳, 陈秀法, 高爱红, 张振国. 2019. 锆资源形势分析及全球布局[J]. 中国矿业, 28(4): 50-56.
- 钟玉芳, 马昌前, 余振兵. 2006. 锆石地球化学特征及地质应用研究综述[J]. 地质科技情报, 25(1): 27-34,40.

附中文参考文献

- 迟洪纪, 李秀章, 郑作平. 2001. 山东省滨海砂矿成矿规律及远景区划[J]. 山东地质, 17(5): 24-31.
- 冯润棠, 秦岩, 邓永超, 覃显鹏. 2004. 含锆原料及其在耐火材料中的应用[J]. 稀有金属快报, 23(6): 36-40.
- 冯学知. 2020. 江苏邳州花山子古锆砂矿地质特征及找矿方向[J]. 华东地质, 41(3): 256-264.
- 冯志浩, 夏超群, 张新宇, 马明臻, 刘日平. 2018. 高强韧锆合金的发展与应用[J]. 材料科学与工艺, 26(2): 1-8.
- 韩孝辉, 李亮, 刘刚, 王雪木. 2017. 海南岛万宁东部近海锆钛砂矿赋存特征[J]. 中国矿业, 26(S2): 186-189.
- 黄芯红, 黄惠宁. 2010. 硅酸锆在传统陶瓷中的应用现状及发展前景[J]. 佛山陶瓷, 20(1): 4-8.
- 贾豫婕, 林希衡, 邹小伟, 韩卫忠. 2022. 锆合金的研发历史、现状及发展趋势[J]. 中国材料进展, 41(5): 354-370.
- 贾志磊. 2016. 甘肃南祁连—北山铌钽铀等稀有金属成矿地质特征与成矿规律的研究[D]. 兰州: 兰州大学, 1-164.
- 李友芬, 王德伟, 王舒凡. 2006. 二硼化锆及其在耐火材料中应用[J]. 现代技术陶瓷, (3): 26-30.
- 任永国, 刘自强, 杨凯, 周焕忠, 顾幸勇. 2008. 氧化锆材料种类及应用[J]. 中国陶瓷, 44(4): 44-46.
- 石明华, 刘彩利, 周军, 田锋, 张建军, 王文生, 李中奎. 2015. 锆及锆合金在工业领域的应用[J]. 热加工工艺, 44(18): 28-30.
- 宋家伟, 伍德明, 陈飞, 邓开章. 2021. 海南岛东部浅海表层沉积物锆、钛地球化学特征及资源潜力分析[J]. 中国矿业, 30(S1): 217-221.
- 孙宏伟, 王杰, 任军平, 张伟波, 唐文龙, 付超, 吴兴源, 党智财. 2019. 全球锆矿资源现状与利用趋势[J]. 矿产保护与利用, 39(5): 98-105.