

东秦岭地区一种富稀土热液型钡解石的发现 及其意义

汪方跃^{1,2}, 张文奇^{1,2}, 段留安³, 吴杰¹, 葛 燊^{1,2}, 孙 贺^{1,2}, 顾海欧^{1,2}, 沈睿文⁴

(1. 合肥工业大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009; 2. 合肥工业大学 矿床成因与勘查技术研究中心, 安徽 合肥 230009; 3. 中国地质调查局 烟台海岸带地质调查中心, 山东 烟台 264004; 4. 中国地质调查局 自然资源综合调查指挥中心, 北京 100055)

摘 要: 对东秦岭地区河南嵩县一带进行地质调查,发现了一系列具有一定规模的含稀土碱性碳酸岩矿脉并在其中发现一种特殊的钡解石矿物。依据该钡解石主量元素组成,计算分子式为 $Ba_{1.04}Ca_{0.81}Sr_{0.14}(CO_3)_2$,为锶钡解石, LA-ICP-MS 分析表明其富 Na、K、Fe、Mn、Pb、REE、Y 等元素,稀土元素总量最高为 4.080×10^{-6} 。总体表现为轻稀土元素富集、重稀土元素亏损。该矿物与常见于沉积岩中的钡解石存在显著差别。钡解石呈现出与霓辉石共生(钡解石正晶型,霓辉石围绕钡解石生长;霓辉石正晶型,钡解石围绕霓辉石生长),或与石英、方解石、磷灰石共生(它形)两种状态。早期方解石与钡解石共生,形成于碱性岩演化早期的碳酸盐与硅酸盐不混溶阶段;晚期方解石则以布丁状分布于钡解石和霓辉石中,为碳酸盐交代阶段产物。霓辉石、钾长石、钠长石、辉石、磷灰石、方解石、石英和钡解石共生的组合与已知火成碳酸岩的矿物组合相似。该区碳酸岩富集 REE、Ba 和 Sr,与已知大型富稀土碳酸岩矿床(如牦牛坪稀土矿)特征一致。结合已发现矿脉地质特征,认为该区有较大的成矿潜力,为东秦岭地区寻找火成岩型稀土矿提供了依据。

关键词: 热液型钡解石; 富稀土矿物; 火成碳酸岩; 稀土矿; 东秦岭

中图分类号: P578.6⁺1; P588.15

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2021)02-0337-10

The discovery of a rare earth-rich barytocalcite in the East Qinling area and its significance

WANG Fang-yue^{1,2}, ZHANG Wen-qi^{1,2}, DUAN Liu-an³, WU Jie¹, GE Can^{1,2}, SUN He^{1,2}, GU Hai-ou^{1,2}
and SHEN Rui-wen⁴

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Ore Deposit and Exploration Center, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 3. Yantai Geological Survey Center of Coastal Zone, China Geological Survey, Yantai 264004, China; 4. Natural Resources Comprehensive Survey Command Center of China Geological Survey, Beijing 100055, China)

Abstract: This paper reports a new type of high temperature REE-rich barytocalcite, which occurs in REE-enriched alkaline carbonate veins in Songxian County, Henan Province, East Qinling. The molecular formula of the studied barytocalcites is $Ba_{1.04}Ca_{0.81}Sr_{0.14}(CO_3)_2$ (Sr-barytocalcite) based on Stoichiometric calculation using the major element compositions. LA-ICP-MS analyses show high concentrations of Na, K, Fe, Mn, Pb, Y and REEs in the barytocalcite. The total REE concentrations of the barytocalcites are up to 4.080×10^{-6} , which generally show

收稿日期: 2020-07-02; 接受日期: 2021-01-22; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41873034, 41320104003); 中国地质调查局项目(DD20208006); 第二次青藏高原综合科学考察研究(2019QZKK0708); 中央科研基本业务费(PA2018GDQT0020)

作者简介: 汪方跃(1982-),男,博士,副教授,主要从事矿床学、地球化学研究, E-mail: fywang@hfut.edu.cn; 通讯作者: 段留安(1976-),男,博士,高级工程师,主要从事矿产勘查、矿床地球化学研究工作, E-mail: liuanduan@163.com。

LREE-enriched and HREE-depleted patterns. Contrasting to sedimentary barytocalcite formed in low temperature, backscattered electron images suggest that the studied barytocalcites have two types of high-temperature textures intergrowing with aegirine augite or with quartz + calcite + apatite. The intergrowth of orthomorphous barytocalcite with primary calcite suggests that they were formed in the early stage of alkaline melt evolution, likely crystallized in a carbonate and silicate immiscible environment. The later stage calcites were found in barytocalcites and aegirine augites in patch shape, implying a carbonate metasomatic stage. The assemblage of aegirine augite + K-feldspar + albite + pyroxene + apatite + calcite + quartz + barytocalcite is consistent with that in carbonatites. The features of high Ba, Sr and REE content in the studied carbonatites are also of high similarity to well-known large-scale REE-rich carbonatite ore deposits (e. g., the Maoniuping REE deposit). Together with detailed geological features of the alkaline carbonate veins, the results obtained by the authors could provide a general guideline for exploration of carbonatite REE deposits in the East Qinling region.

Key words: hydrothermal barytocalcite; REE-rich minerals; carbonatite; REE ore; East Qinling

Fund support: Natural Science Foundation of China(41873034, 41320104003); China Geological Survey Project (DD20208006); The Second Tibetan Plateau Scientific Expedition and Research (2019QZKK0708); Fundamental Research Funds for the Central Universities(PA2018GDQT0020)

自然界中常见碳酸盐矿物有碳酸钙(方解石)、碳酸钙镁(白云岩)、碳酸钡镁(钡白云石)、碳酸钡钙(钡解石)、碳酸镁(菱镁矿)、碳酸铁(菱铁矿)、碳酸锌(菱锌矿)、碳酸锰(菱锰矿)、碳酸钡(毒重石)、碳酸钠钙石、天然碱(碳酸钠)等,其中碳酸钙和碳酸钙镁矿物在自然界中分布最为广泛。热变质作用可导致碳酸盐矿物重结晶形成如方解石、白云石等碳酸盐矿物(Adams and Iberall, 1973; Andreeva *et al.*, 2007)。碳酸铁、碳酸镁和碳酸锌常以类质同像形式出现,形成菱铁矿-菱锌矿或菱铁-菱镁矿、菱铁-菱锰矿系列。重晶石、毒重石和钡解石常常出现在沉积盆地中(唐菊兴等, 1998; 吴胜华等, 2010),天然碱及碳酸钠钙石则常常出现于盐碱湖沉积环境。总的来说,上述碳酸盐岩多形成于沉积及沉积变质环境,相对形成温度较低(<200℃)。

相对于沉积形成的碳酸盐岩,碳酸岩是一种碳酸盐矿物达到50%以上的火成岩,其形成温度相对较高(>200℃)。碳酸岩中富含的碳酸盐矿物及共生矿物与沉积形成的碳酸盐矿物存在显著差别。除常见的方解石外,也有白云石及毒重石报道(刘玉龙等, 2005; 刘琰等, 2017)。更为显著的是,火成碳酸岩矿床中常发现富稀土型碳酸盐矿物,且其种类较多,包括氟碳铈矿、氟碳铈钨矿、氟碳钍钨矿、黄铁矿、氟碳钍矿、氟碳钍钨矿、中华钍矿和白云鄂博矿等,这些富稀土元素的碳酸盐矿物是稀土矿床的主要载体。在碳酸岩岩体中也常发现碳酸岩矿物中富集钡的碳酸盐矿物,如碳酸钠钡钙钍矿、碳酸钠钡钙钷矿、氟化碳酸钡钍钨矿等。高温富Ba碳酸盐矿物

均表现为极度富集稀土元素,为典型的稀土矿石矿物。但是碳酸钡钙矿物,如钡解石等则未见其稀土元素组成报道。一般来说含钡解石碳酸岩发现较少,仅有零星报道,如加拿大Abitibi Montvel 稀土-Nb矿床中有钡解石矿物的发现(Nadeau *et al.*, 2015),而在中国境内的钡碳酸岩型稀土矿床(点)中未有提及。笔者在东秦岭河南嵩县黄庄乡一带野外地质工作时发现一稀土矿化点,其中发现类似的钡解石矿物,该矿物与常见于沉积岩中的钡解石存在显著差别。本文将报道该矿点这一特殊钡解石矿物的岩相学及矿物化学特征,并指出了东秦岭地区有寻找该类型稀土矿脉的找矿潜力。

1 地质背景与矿脉特征

研究区区域上处于华北板块南缘,马超营断裂带和潼关-洛宁-汝阳近东西向的山前断裂之间,外方山垄断区的北部,属华北地层区豫西分区熊耳山小区(图1a)。研究区地层主要出露中元古界长城系熊耳群鸡蛋坪组、马家河组和龙脖组,其中发现的稀土矿脉主要产在马家河组中(图1b)。马家河组属陆相火山岩系,出露广泛,其上部为凝灰岩、沉凝灰岩、玄武安山岩、杏仁状安山岩、角闪安山岩;中部为辉石石英粗安岩、流纹英安岩;下部为安山岩、辉石安山岩、斑状安山岩,发育枕状构造、绳状构造;底部沉凝灰岩含叠层石。区内断裂比较发育,主要表现为近东西向、北东东向和北西向3组断裂构造,带内充填有角砾岩、正长岩脉岩、稀土矿脉。研究区中

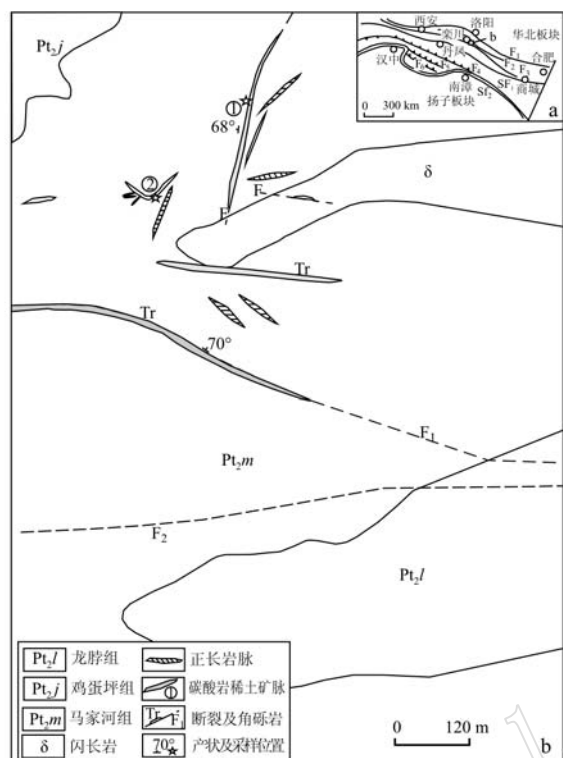


图1 嵩县黄庄一带地质简图

Fig. 1 Geological map of Huangzhuang area in Songxian County

部大面积出露闪长岩(δ),侵入于马家河组(Pt_2m)安山岩中,平面形态为北东向呈带状岩株产出,岩性为灰白、灰绿色辉石石英闪长岩。同时见有肉红色正长岩脉出露,厚度一般数米,成群成带产出。

已发现的稀土矿脉呈北北东向、近东西向脉状或网脉状产出,厚约数米至十余米,走向长约200~1500 m。其中1号矿脉呈NNE向展布,倾向NW,倾角约68°,脉厚约3~7 m,1号脉矿石特征见图2a、2b。距离1号脉下盘10 m发育一条厚约2 m的稀土矿脉,大致与1号脉平行,倾角略缓,深部与1号脉有汇合趋势,其矿石特征与1号脉相似。

2号脉近东西顺地层产出,走向280°~300°,倾向10°~30°,厚约0.5~2.6 m,其矿石手标本特征见图2c、2d。2号脉上盘见有大量的网脉状厚度不等(多为0.2~0.8 m)的稀土小矿脉产出,陡倾斜,穿切马家河组地层,推测深部和2号脉汇聚在一起构成含稀土矿碳酸岩大脉;在闪长岩中见有含铅锌矿石英脉,铅锌矿化明显,常富集在石英脉的中部,在石英脉的边部见有稀土矿物。

2 样品采集及分析方法

采集了黄庄地区某矿区1、2号脉中3件富含霓辉石和碳酸盐脉体岩石做岩矿鉴定、稀土微量元素测试(采集位置见图1)(HNDN1-3号)。选取其中典型的稀土矿石进行了扫描电镜、电子探针、LA-ICP-MS等分析测试。

全岩微量和稀土元素分析在澳实矿物实验室(广州)完成,稀土元素采用ME-MS81法,由等离子体质谱测定;微量元素采用ME-MS61法,由等离子体质谱测定,具体分析流程见Qi等(2000)。

碳酸盐矿物在显微镜下观察标定后,主量成分的电子探针分析在合肥工业大学电子探针实验室完成。电子探针型号为JEOLJAX-8230,电子枪为钨灯丝,加速电压15 kV,束斑尺寸3 μm ,探针电流10 nA。元素校正的标准样品为:Ca-Apatite/Wollastonite(磷灰石/硅灰石),Sr-Apatite(磷灰石)、Ba-Apatite(磷灰石)。矿物显微观察在合肥工业大学微区分析实验室场发射扫描电镜(FE-SEM)上完成。FE-SEM为捷克Tescan MIRA3,能谱仪为布鲁克Flash 6X。

碳酸盐矿物原位微量元素含量分析在合肥工业大学资源与环境工程学院矿床成因与勘查技术研究中心(OEDC)矿物微区分析实验室利用LA-ICP-MS完成。激光剥蚀系统为CetacAnalyte HE,ICP-MS为Agilent 7900。激光剥蚀过程中采用氦气作载气、氩气为补偿气以调节灵敏度,二者在进入ICP之前通过一个T型接头混合。激光斑束为30 μm ,激光能量为2.5 J/cm²。每个时间分辨分析数据包括20 s的空白信号和40 s的样品信号。对分析数据的离线处理包括对样品和空白信号的选择、仪器ICPMSDataCal使用说明灵敏度漂移校正和元素含量采用软件ICPMSDataCal(Liu *et al.*, 2008)完成。详细的仪器操作条件和数据处理方法同Shen等(2018)和汪方跃等(2017)。矿物微量元素含量利用多个参考玻璃(NIST610、NIST612、BCR-2G)作为多外标单内标(⁴³Ca)进行定量计算。标准玻璃中元素含量的推荐值据GeoReM数据库。

3 分析结果

3.1 全岩微量元素及稀土元素特征

含矿样品微量元素分析显示(表1),其总体稀

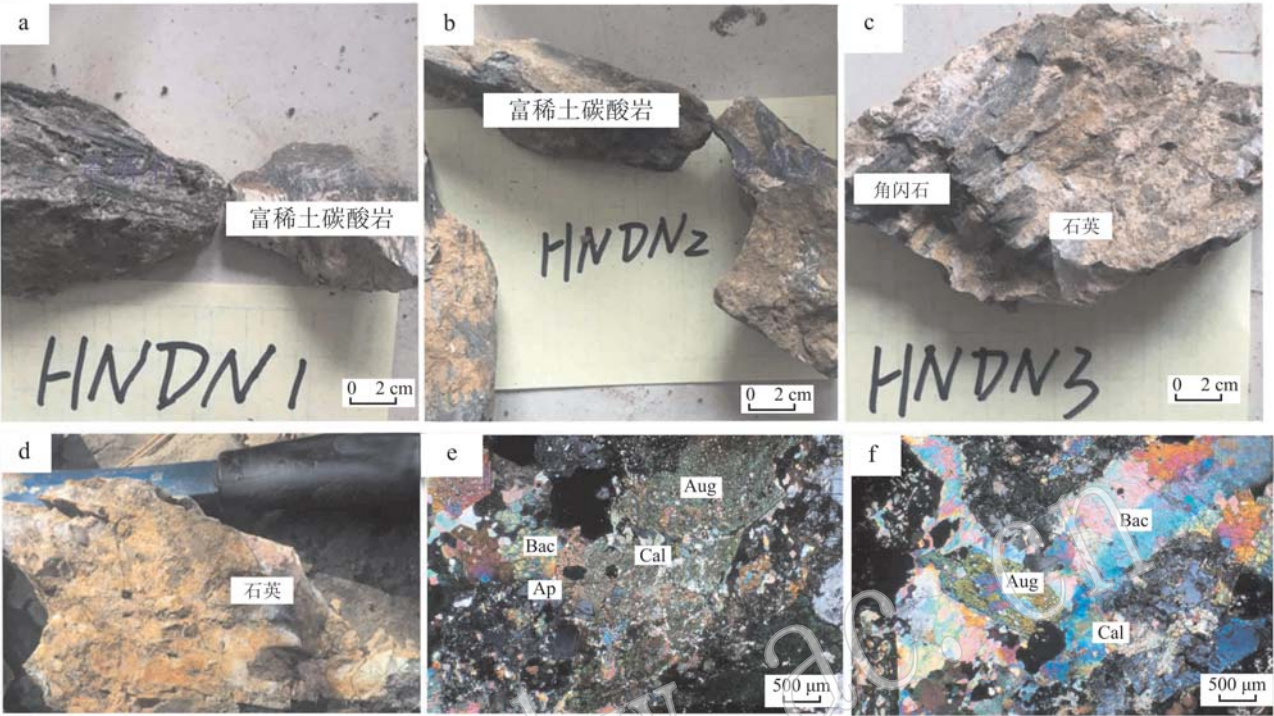


图 2 河南嵩县黄庄一带稀土矿石照片及正交偏光镜下特征
Fig. 2 Typical REE ore samples from Huangzhuang area in Songxian County
a—富稀土碳酸岩,辉石、霓辉石呈树枝状分布; b—富稀土碳酸岩,辉石、霓辉石呈长柱状; c—碳酸岩脉体,角闪岩与石英共生; d—晚期石英脉穿切早期富稀土碳酸岩; e—霓辉石-磷灰石-碳酸盐矿物组合; f—霓辉石-方解石-方解石组合; Ap—磷灰石; Aug—霓辉石; Bac—钡解石; Cal—方解石
a—REE-rich carbonatite, pyroxene and aegirine pyroxene distributed in a dendritic pattern; b—REE-rich carbonate, pyroxene and aegirine pyroxene in long columnar form; c—carbonate veins, amphibolite coexistent with quartz; d—later quartz vein cutting through early REE-rich carbonatite; e—characteristics of representative carbonatite under microscope, a assemblage of aegirine pyroxene-apatite-carbonate minerals, crossed nicols; f—characteristics of representative carbonatite under microscope, a assemblage of aegirine pyroxene-barytocalcite-calcite, crossed nicols; Ap—apatite; Aug—aegirine pyroxene; Bac—barytocalcite; Cal—calcite

表 1 黄庄乡典型稀土矿石稀土元素测试结果 $w_B/10^{-6}$
Table 1 REE concentrations of typical ore mineral in Huangzhuang Township

检测项目	检出限	样品编号		
		HNDN1	HNDN2	HNDN3
La	0.1	2 570.00	1 975.00	507.00
Ce	0.1	4 030.00	3 040.00	768.00
Pr	0.03	390.00	292.00	75.10
Nd	0.1	1 280.00	964.00	247.00
Sm	0.03	196.00	145.50	36.40
Eu	0.03	30.00	25.10	6.06
Gd	0.05	117.50	92.00	22.50
Tb	0.01	13.05	10.57	2.65
Dy	0.05	59.10	48.10	11.75
Ho	0.01	9.75	7.94	2.00
Er	0.03	22.80	19.55	4.82
Tm	0.01	2.88	2.46	0.65
Yb	0.03	17.90	15.33	4.39
Lu	0.01	2.99	2.69	0.83
Y	0.1	267.00	224.00	54.60
Sc	0.1	15.70	66.20	87.20
合计		9 025	6 930	1 831

土元素含量较高,La 含量为 $507.00 \times 10^{-6} \sim 2\,570.00 \times 10^{-6}$,Ce 含量为 $768.00 \times 10^{-6} \sim 4\,030.00 \times 10^{-6}$,Nd 含量为 $247.00 \times 10^{-6} \sim 1\,280.00 \times 10^{-6}$,Pr 含量为 $75.10 \times 10^{-6} \sim 390.00 \times 10^{-6}$,Sm 含量为 $36.40 \times 10^{-6} \sim 196.00 \times 10^{-6}$,稀土元素总量约 $1\,831 \times 10^{-6} \sim 9\,025 \times 10^{-6}$,整体来说显示轻稀土元素富集重稀土元素亏损特征,与碳酸岩型稀土矿稀土元素配分模式相似。3 件样品中,前两件样品具有较高的轻稀土元素含量,而第 3 件样品稀土元素含量则较低,未达到矿化标准。全岩化学稀土元素含量分析显示,其最高全稀土元素总量为 0.90% (REE+Y 含量 $>9\,000 \times 10^{-6}$),已超工业品位。

3.2 矿物显微组合特征

矿脉主体由正长岩和碱性碳酸岩组成。正长岩主要造岩矿物为钾长石、钠长石、石英,同时含有少量磁铁矿、云母、磷灰石、辉石、霓辉石、重晶石(图 3a~3e)。碳酸岩则主要由钡解石、方解石、霓辉石、石

英、磷灰石组成,同时发现少量钡钙铈矿、钡锆石等矿物(图3f)。与常规霓辉石不同,黄庄碳酸岩中的霓辉石相对富集Zr元素(>1%)。霓辉石、透辉石被碳酸盐交代形成铁白云石。钡解石与霓辉石共生,且部分钡解石在霓辉石中以布丁状存在。方解石碳酸盐交代霓辉石、透辉石和钡解石。通过对矿物的

生成次序关系,初步确定了黄庄碱性岩-碳酸岩脉成岩成矿可分为高温期和热液期两个阶段。高温期主要矿物包括钠长石、钾长石、磁铁矿、金红石、云母、透辉石、霓辉石、钡解石、石英、金红石、钡锆石;低温期主要由蚀变矿物组成,包括霓辉石、铁白云石、方解石、石膏、石英等。

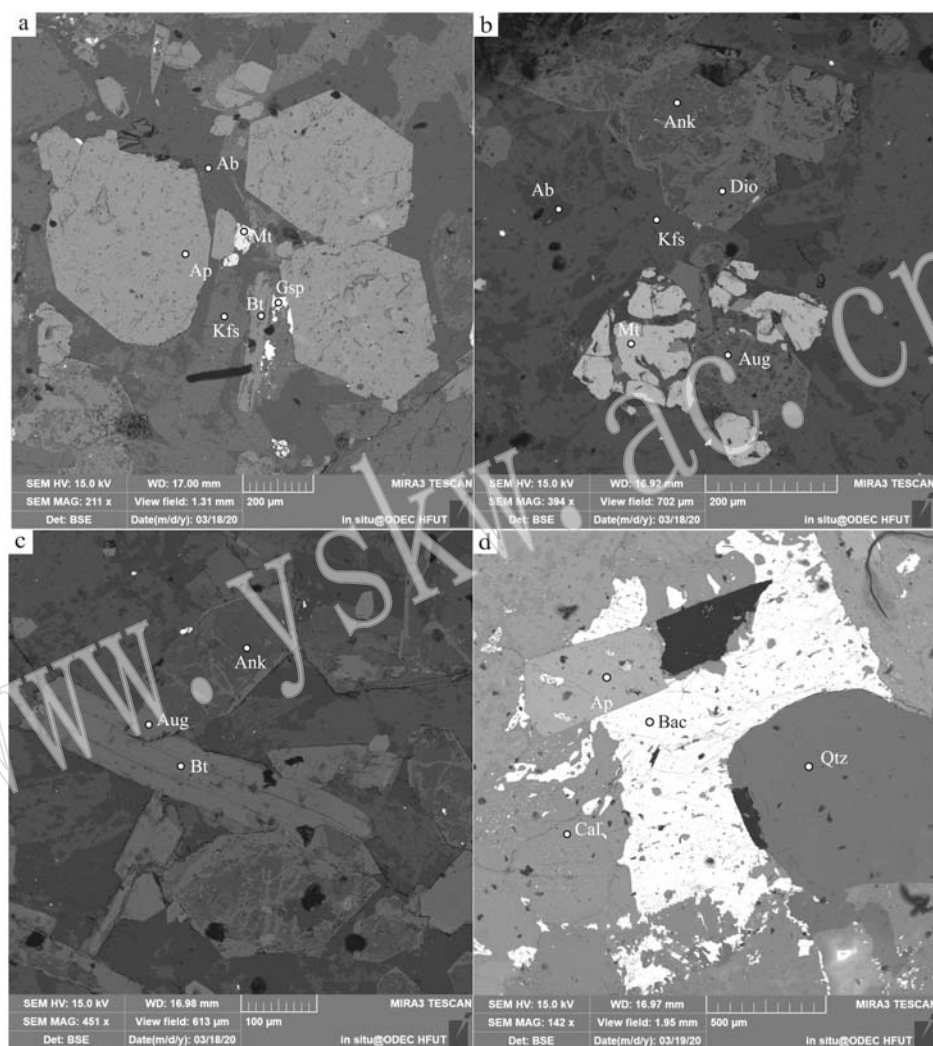


图3 代表性样品显微结构的SEM照片

Fig. 3 SEM images of typical samples in the REE mineralization area

a—高温阶段钠长石-磷灰石-磁铁矿-钾长石-云母共生; b—钠长石-透辉石-钾长石-磁铁矿-霓辉石共生,霓辉石被碳酸盐交代后形成铁白云石; c—霓辉石-云母共生,霓辉石被碳酸盐交代后形成铁白云石; d—石英-方解石-钡解石-磷灰石组合; Ab—钠长石; Kfs—钾长石;

Ap—磷灰石; Gsp—重晶石; Mt—磁铁矿; Bt—黑云母; Ank—铁白云石; Dio—透辉石; Aug—霓辉石; Rut—金红石; Cal—方解石;

Bac—钡解石; Qtz—石英

a—an assemblage of albite-apatite-magnetite-K-feldspar-biotite in the high temperature stage; b—an assemblage of albite-diopside-K-feldspar-magnetite-aegirine pyroxene, aegirine pyroxene replaced by carbonate and forming ankerite; c—aegirine pyroxene coexistent with biotite, aegirine pyroxene replaced by carbonate and forming ankerite; d—an assemblage of quartz-calcite-barite apatite; Ab—albite; Kfs—K-feldspar; Ap—apatite; Gsp—barite; Mt—magnetite; Bt—biotite; Ank—ankerite; Dio—diopside; Aug—aegirine pyroxene; Rut—rutile; Cal—calcite; Bac—barium calcite; Qtz—quartz

3.3 钡解石显微特征

钡解石在显微镜下显示高级白干涉色,和方解石不能很好地区分(图2e、2f),而在电子显微镜下则

能较好地地区分,显示出清晰的矿物共生组合及晶型特征。典型的钡解石背散射图见图4,钡解石显示为两种状态:第1种颗粒变化较大(从几十微米至

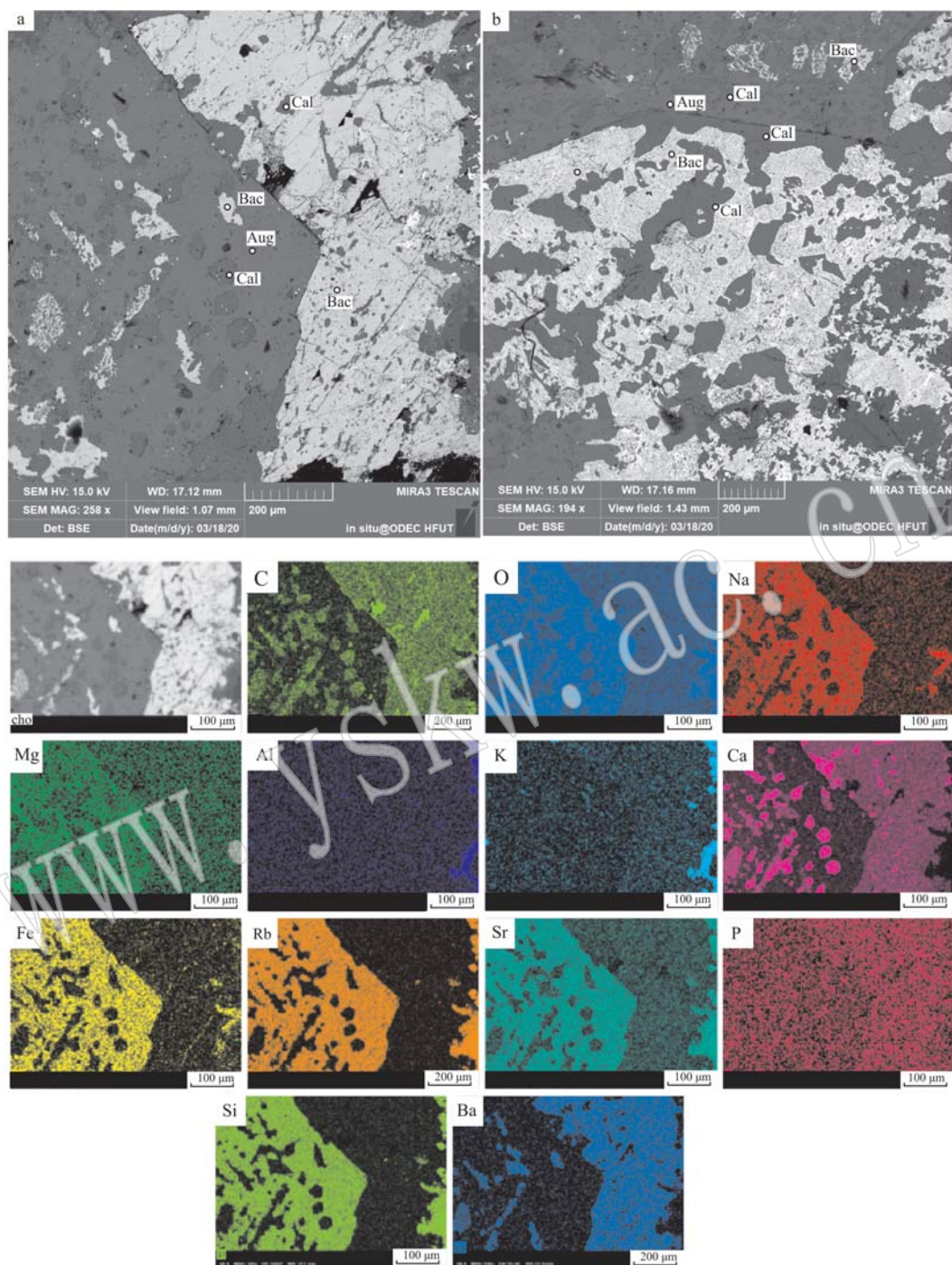


图4 碳酸岩型方解石-钡解石-霓辉石共生组合

Fig. 4 Carbonatite type of calcite-barytocalcite-aegirine combination

a—霓辉石呈正晶型, 钡解石呈负晶型, 围绕霓辉石生长; 霓辉石内部发育方解石和钡解石包体; 方解石呈圆珠状, 钡解石则呈长条状和不规则状, 部分钡解石分布于方解石内部; 钡解石中也含有部分方解石; b—方解石呈正晶型, 霓辉石呈负晶型; 方解石中钡解石与方解石呈相互溶解状态, 无定形; 霓辉石中发育溶解型钡解石和布丁状方解石。上述共生现象可能显示钡解石、霓辉石、方解石在高温时为共融体, 随着体系温度下降, 矿物出溶形成

a—aeirine pyroxene in positive crystal form, and barytocalcite in negative crystal form, growing around aeirine pyroxene; calcite and barytocalcite inclusions developed in aeirine pyroxene; calcite in bead shape, and barytocalcite in stripe and irregular shape, with part of barytocalcite distributed in calcite; some calcite also contained in aeirine pyroxene; b—calcite having positive crystal type and aeirine pyroxene having negative crystal type; calcite and barytocalcite in the mutual dissolution and amorphous state; in aeirine pyroxene, dissolved barium calcite and pudding calcite well developed. The above-mentioned phenomena may indicate that barytocalcite, aeirine pyroxene and calcite are eutectic at high temperature. With the decrease of system temperature, minerals were exsolved

几厘米),与霓辉石共生[钡解石正晶型(颗粒较大),霓辉石围绕钡解石生长;霓辉石正晶型,钡解石(颗粒较小,且与方解石共生)围绕霓辉石生长];第2种钡解石与石英、方解石和磷灰石共生,呈它形。方解石也呈现为两种类型:早期方解石和晚期方解石。早期方解石与钡解石共生,形成于碱性岩演化早期的碳酸盐与硅酸盐不混溶阶段,晚期则表现为在碳酸盐交代阶段,方解石以布丁状分布于钡解石和霓辉石中,部分方解石则围绕钡解石生长,并交代钡解石,使钡解石呈现溶蚀港湾状。硅酸盐矿物交界处也出现大量碳酸盐矿物。

3.4 钡解石主微量及稀土含量特征

电子探针数据结果显示,钡解石主量元素由BaO、CaO、SrO组成,根据总阳离子为4计算,配比CO₂后总量在100.10%~100.45%,其中BaO含量为51.80%~52.88%,CaO含量为14.39%~15.09%,SrO含量为4.80%~5.00%,计算分子式为Ba_{1.04}Ca_{0.81}Sr_{0.14}(CO₃)₂,为锶钡解石。

微量元素特征上(表2),该钡解石表现为富Na、K、Fe、Mn、Sr、Pb、REE、Y等元素。稀土元素配分上显示轻稀土元素富集、重稀土元素亏损特征(图5)。钡解石总稀土元素含量为187.57×10⁻⁶~4 089.88×

表2 LA-ICP-MS 钡解石微量元素分析结果

$w_B/10^{-6}$

Table 2 Analyses of trace elements of barium calcite by LA-ICP-MS

	Na	K	Cr	Mn	Fe	Zn	Ga	Ge	Rb	Sr	Y	Pb			
h4-1-ba rich-1	169.00	620.00	7.41	476	332	20.90	13.30	5.39	0.930	30.007	180.00	150.50			
h4-1-ba rich-2	22.60	10.70	22.10	786	346	1.12	0.46	0.50	0.020	8.002	21.10	38.80			
h4-1-ba rich-3	37.30	17.20	1.26	1121	360	1.44	1.01	0.64	0.021	7.487	59.20	28.10			
h4-1-ba rich-4	56.20	23.80	0.98	1 536	373	1.42	1.33	0.74	0.029	6.120	78.70	25.60			
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE
h4-1-ba rich-1	1 382.00	1 680.00	176.00	615.00	82.60	18.40	57.30	6.85	35.50	6.21	14.90	1.95	11.60	1.57	4 089.88
h4-1-ba rich-2	40.20	76.20	9.29	38.00	6.75	1.75	6.22	0.68	3.73	0.79	1.60	0.24	1.85	0.27	187.57
h4-1-ba rich-3	53.30	101.00	12.70	53.20	11.00	2.70	11.10	1.70	10.30	2.32	6.84	0.93	6.84	0.99	274.92
h4-1-ba rich-4	64.60	144.00	18.80	81.60	17.10	4.11	16.20	2.39	13.70	2.90	8.03	1.13	7.88	1.20	383.64

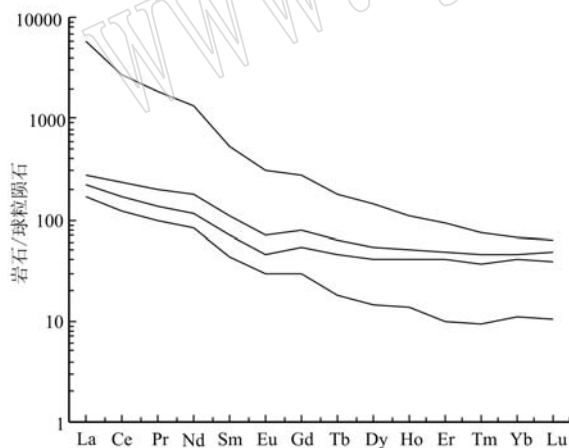


图5 钡解石原位 LA-ICP-MS 稀土元素球粒陨石标准化图解(球粒陨石标准化数值引自 Sun and McDonough, 1989)

Fig. 5 Chondrite-normalized REE pattern of barium calcite (chondrite REE data after Sun and McDonough, 1989)

10⁻⁶,变化较大,但远高于低温热液成因(10×10⁻⁶~50×10⁻⁶)(Liu *et al.*, 2020)和沉积成因的碳酸盐稀土元素总量(平均值24×10⁻⁶)(Liu *et al.*, 2018)。

4 讨论

4.1 富钡碳酸岩成因

火成碳酸岩与沉积碳酸盐在矿物组合上存在较大差别。黄庄含稀土碱性碳酸岩中的碳酸盐具有高温的矿物组合,霓辉石、钾长石、钠长石、辉石、磷灰石、方解石、石英和钡解石共生,与牦牛坪火成碳酸岩的矿物组合相似。两者显著的不同点在于,牦牛坪碳酸岩中富Ba矿物为重晶石和富钡的碳酸钠钡钙铈等矿物(阳正熙等, 2000),而未有钡解石的报道。

显微照片显示方解石与霓辉石共生(图4),方解石呈布丁状分布于霓辉石中,这种现象表明霓辉石与碳酸盐矿物可能同时结晶。碳酸盐与钡解石共生且呈蠕虫状则可能表示其初始熔体为Ba富集的碳酸盐熔体,同时该熔体中不含较多的硫酸盐物质,因此在降温结晶过程中钡解石与方解石同时析出而形成如此特殊的岩相学特征。这进一步证明了方解石、钡解石和霓辉石形成于岩浆期的碳酸盐熔体不

混溶阶段。

碳酸岩岩浆的成因有3种可能:①直接软流圈或岩石圈地幔低比例的部分熔融;②富 CO_2 硅酸盐岩浆分离结晶产物;③碳酸盐与硅酸盐熔体的液态不混溶作用,即熔离作用(宋文磊等,2012)。越来越多的学者倾向于认为液态不混溶作用是形成碳酸岩熔体的主要过程。一系列的室内高温高压相平衡实验也证实了其可能性。Van Groos等(1963)于1963年在750℃的钠长石与碳酸盐熔体体系中发现碳酸盐与硅酸盐两相共存现象。Rankin(1974)在肯尼亚的Vasaki碳酸岩中的磷灰石包裹体中发现呈不混溶的碳酸盐和硅酸盐熔体相,提出液态不混溶模式可以解释两者共生的成因关系。Freestone等(1980)的模拟实验主要集中在碱性岩体系,且温压条件限定在地壳范围(30 km, 1 000 MPa)。随后的高温高压实验拓展到地幔尺度,发现在地幔条件下也出现碳酸盐与硅酸盐熔体不混溶现象,如Brooker(1998)和Dasguptal等(2006)对碳酸盐化橄榄岩在地幔深度压力下部分熔融实验证明了不混溶现象可以存在于地幔尺度。但是更高压力下则可能不会出现不混溶(Brooker and Kjarsgaard, 2011)。也发现了天然样品的碳酸盐和硅酸盐液态不混溶现象,如赞比亚希富玛铜矿床中碳酸岩(边千韬等,2017)、蒙古南部Mushugai-Khuduk含火成碳酸岩杂岩体(Andreeva et al., 2007)、安哥拉Bonga碳酸岩型铌矿床(章永梅等,2014)。黄庄碳酸盐矿物中未发现富Mg碳酸盐(如镁白云石),而霓辉石及普通辉石的碳酸盐交代也主要表现为富Fe的碳酸盐流体交代(铁白云石化),因此黄庄碳酸岩可能不是直接富镁地幔熔融形成。黄庄岩体中碳酸盐矿物与霓辉石共生且布丁状碳酸盐矿物分布于霓辉石中指示其液态不混溶成因(图4)。

黄庄地区的碳酸盐熔体显示其独特的富Ba特征。这种富Ba的熔体是源于地幔源区还是硅酸盐熔体在侵位过程中与地壳富Ba的地层混合则需要进一步的实验数据限定。纯的富Ba碳酸盐实验(Chang, 1965)表明, CaCO_3 - BaCO_3 体系熔体共融状态是850℃。 BaCO_3 在纯的 CaCO_3 体系下,600℃时基本融入其中(压力在0.7 MPa),而Chang等(1971)的实验增加压力至2.5 GPa(~75 km)时,两相固熔体温度超过900℃。上述实验的产物中未发现毒重石,显示毒重石在高温下难以形成,其一般形成于更低的温度环境,如表生环境。本文的样品虽然

观察到少量毒重石,且其主要与碱性岩共生,而非与沉积碳酸盐岩共生(图3a),也间接指示本文发现的碳酸岩非表生成因。

总体来说,黄庄一带含稀土碳酸岩为典型的火成碳酸岩。

4.2 富Ba碳酸岩构造背景及成矿潜力

碳酸岩主要为大陆拉张岩石圈构造背景下幔源岩浆活动产生(Keith, 1998),可以发生在软流圈也可以起源于岩石圈,且多数碳酸岩源于交代地幔。对黄庄地区碱性岩中锆石的U-Pb定年(未发表数据)表明其形成于440 Ma,为早志留世(海西期),在该时期秦岭造山带发育有大量碳酸岩岩浆活动和伴随的成矿活动,如南秦岭发育的湖北庙娅碳酸岩、杀熊洞碳酸岩(Ying et al., 2017; Chen et al., 2018)。白云鄂博碳酸岩多期次的成矿时代中亦有与秦岭地区相似的流体作用时代(Campbell et al., 2014);同时秦岭造山带内发现多处火成碳酸岩,如陕西大石沟、陕西杨家坝、山西紫金山等地。然而上述秦岭地区发现的碳酸岩主要集中在陕西、湖北地区,河南境内未见有任何有关火成碳酸岩的报道。本次研究也为河南地区火成碳酸岩及相关碳酸岩型稀土矿的地质调查研究提供了新的启示。

全球与稀土矿床有关的碳酸岩一般分为贫矿碳酸岩和富矿碳酸岩。富矿碳酸岩一般表现为富集REE、Ba和Sr,而相对贫矿碳酸岩则表现为相对贫REE、Ba和富Sr(Zhang et al., 2019)。已有研究表明富Ba的稀土矿床规模较大,成矿潜力强(Hou et al., 2015; Zhang et al., 2019)。相对富集稀土矿的大型碳酸岩矿床,如白云鄂博、牦牛坪、Mountai Pass稀土矿等均表现为富Ba和REE, Sr/Ba较低。黄庄一带碳酸岩稀土矿点中大量富钡碳酸盐的发现可能指示其有较大的成矿潜力。同时,对部分采集的稀土矿石初步分析发现其REE总量达 9.025×10^{-6} ,也可能指示其成矿潜力较大。该地区富钡富稀土火成碳酸岩的发现为东秦岭地区同类型稀土矿找矿提供了有益线索。

5 结论

(1) 东秦岭黄庄地区发育了一处具有一定稀土矿化的碱性火成碳酸岩,整体表现为轻稀土元素富集、重稀土元素亏损的特征;该火成碳酸岩中发现了一种高温热液型富稀土钡解石,明显不同于低温沉

积过程中形成的钡解石。

(2) 富钡火成碳酸岩的发现及其较高的稀土元素含量等特征为该地区寻找同类型稀土元素矿床提供了新的线索。

致谢 感谢中国科学院广州地球化学研究所杨武斌博士、中科院深海所刘月高博士和 Niigata University 的姚远博士在矿物成因方面提供的相关讨论。

References

- Adams J W and Iberall E R. 1973. Bibliography of the geology and mineralogy of the rare earths and scandium to 1971 [J]. *Biochimica et Biophysica Acta Molecular Cell Research*, 1 542(1~3): 116~124.
- Andreeva I A, Kovalenko V I and Naumov V B. 2007. Silicate-salt (sulfate) liquid immiscibility: A study of melt inclusions in minerals of the Mushugai-Khuduk carbonatite-bearing complex (southern Mongolia) [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 23(1): 73~82.
- Bian Qiantao, Gai Shoushan, Liu Shaoyou, *et al.* 2017. Petrology and geochemistry of the Cu-bearing carbonatite from the Shiyama copper deposit, Zambia: Implications to petrogenesis and metallogeny [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 33(6): 1 805~1 826 (in Chinese with English abstract).
- Brooker R A. 1998. The effect of CO₂ saturation on immiscibility between silicate and carbonate liquids: An experimental study [J]. *Journal of Petrology*, 39(11~12): 1 905~1 915.
- Brooker R A and Kjarsgaard B A. 2011. Silicate-carbonate liquid immiscibility and phase relations in the system SiO₂-Na₂O-Al₂O₃-CaO-CO₂ at 0.1~2.5 GPa with applications to carbonatite genesis [J]. *Journal of Petrology*, 52(7~8): 1 281~1 305.
- Campbell L S, Compston W and Sircombe K N. 2014. Zircon from the East orebody of the Bayan Obo Fe-Nb-REE deposit, China, and SHRIMP ages for carbonatite-related magmatism and REE mineralization events [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 168(2): 1 041.
- Chang L Y. 1965. Subsolvus phase relations in the systems BaCO₃-SrCO₃, SrCO₃-CaCO₃, and BaCO₃-CaCO₃ [J]. *The Journal of Geology*, 73(2): 346~368.
- Chang L Y. 1971. Subsolvus phase relations in the aragonite-type carbonates: I. The system CaCO₃-SrCO₃-BaCO₃ [J]. *American Mineralogist*, 56(9~10): 1 660~1 673.
- Chen Wei, Lu Jue, Jiang Shaoyong, *et al.* 2018. Radiogenic Pb reservoir contributes to the rare earth element (REE) enrichment in South Qinling carbonatites [J]. *Chemical Geology*, 494: 80~95.
- Dasgupta R and Hirschmann M M. 2006. Melting in the Earth's deep upper mantle caused by carbon dioxide [J]. *Nature*, 440(7 084): 659~662.
- Freestone I C and Hamilton D L. 1980. The role of liquid immiscibility in the genesis of carbonatites—An experimental study [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 73(2): 105~117.
- Hou Zengqian, Liu Yan, Tian Shihong, *et al.* 2015. Formation of carbonatite-related giant rare-earth-element deposits by the recycling of marine sediments [J]. *Scientific Reports*, 5: 10 231.
- Keith B. 1998. Radiogenic isotope constraints on relationships between carbonatites and associated silicate rocks—A brief review [J]. *Journal of Petrology*, 39(11~12): 1 987~1 996.
- Liu Guangxian, Yuan Feng, Deng Yufeng, *et al.* 2020. Ore-fluid geochemistry of the Hehuashan Pb-Zn deposit in the Tongling ore district, Anhui province, China: Evidence from REE and C-H-O isotopes of calcite [J]. *Ore Geology Reviews*, 117: 103 279.
- Liu Qingqing, Chi Qinghua, Wang Xueqiu, *et al.* 2018. Distribution and influencing factors of rare earth elements in carbonate rocks along three continental-scale transects in eastern China [J]. *Earth Science Frontiers*, 25(4): 99~115.
- Liu Yan, Chen Chao, Shu Xiaochao, *et al.* 2017. The formation model of the carbonatite-syenite complex REE deposits in the east of Tibetan Plateau: A case study of Dalucao REE deposit [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 33(7): 1 978~2 000 (in Chinese with English abstract).
- Liu Yongsheng, Hu Zhaochu, Gao Shan, *et al.* 2008. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard [J]. *Chemical Geology*, 257(1~2): 34~43.
- Liu Yulong, Yang Gang, Chen Jiangfeng, *et al.* 2005. Re-Os dating of pyrite from the Bayan Obo super large REE-Nb-Fe deposit [J]. *Chinese Science Bulletin*, 50(2): 172~175 (in Chinese).
- Nadeau O, Cayer A, Pelletier M, *et al.* 2015. The Paleoproterozoic Montviel carbonatite-hosted REE-Nb deposit, Abitibi, Canada: Geology, mineralogy, geochemistry and genesis [J]. *Ore Geology Reviews*, 67: 314~335.
- Qi L, Hu J and Gregoire D C. 2000. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Talanta*, 51: 507~513.
- Rankin A H. 1974. Nahcolite (NaHCO₃) in inclusions in apatites from Some E. African Ijolites and carbonatites [J]. *Mineralogical Magazine*

- zine, 39(305): 564~570.
- Shen Ji, Qin Liping, Fang Ziyao, *et al.* 2018. High-temperature inter-mineral Cr isotope fractionation: A comparison of ionic model predictions and experimental investigations of mantle xenoliths from the North China Craton[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 499: 278~290.
- Song Wenlei, Xu Cheng, Liu Qiong, *et al.* 2012. Experimental petrological study of carbonatite and its significances on the earth deep carbon cycle[J]. *Geological Review*, 58(4): 726~744 (in Chinese with English abstract).
- Sun S S and McDonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes [J]. *Geological Society, London, Special Publications*, 42(1): 313~345.
- Tang Juxing, Lin Wendi, Gao Derong, *et al.* 1998. The genesis of the Miaozhi witherite-barite to calcite-barite to dolomite deposit in Wanyuan city, Sichuan Province[J]. *Mineral Deposits*, 17(3): 264~276 (in Chinese with English abstract).
- Van Groos A F and Wyllie P J. 1963. Experimental data bearing on the role of liquid immiscibility in the genesis of carbonatites[J]. *Nature*, 199(4 895): 801~802.
- Wang Fangyue, Ge Can, Ning Siyuan, *et al.* 2017. A new approach to LA-ICP-MS mapping and application in geology[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 33(11): 3 422~3 436 (in Chinese with English abstract).
- Wu Shenghua, Liu Jiajun, Zhang Nai, *et al.* 2010. Metallogenic characteristics of barite and witherite of barium metallogenic belt in Southern Qinling Mountains[J]. *Geoscience*, 24(2): 237~244 (in Chinese with English abstract).
- Yang Zhengxi, Anthony E Williams-Jones and Pu Guangping. 2000. Geological features of Maoniuping REE deposit, Sichuan[J]. *Mineral Petrol.*, 20(2): 28~34 (in Chinese with English abstract).
- Ying Yuancan, Chen Wei, Lu Jue, *et al.* 2017. In situ U-Th-Pb ages of the Miaoya carbonatite complex in the South Qinling orogenic belt, central China[J]. *Lithos*, 290: 159~171.
- Zhang Dexian, Liu Yan, Pan Junqing, *et al.* 2019. Mineralogical and geochemical characteristics of the Miaoya REE prospect, Qinling orogenic Belt, China: Insights from Sr-Nd-CO isotopes and LA-ICP-MS mineral chemistry[J]. *Ore Geology Reviews*, 110: 102 932.
- Zhang Yongmei, Gu Xuexiang, Peng Yiwei, *et al.* 2014. Geology, geochemistry and genesis of Bonga carbonatite-type niobium deposit, Angola[J]. *Earth Science Frontiers*, 21(5): 50~68 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 边千韬, 盖寿山, 刘绍友, 等. 2017. 赞比亚希富玛铜矿床含铜碳酸岩岩石学和地球化学及其成岩成矿意义[J]. *岩石学报*, 33(6): 1 805~1 826.
- 刘 琰, 陈 超, 舒小超, 等. 2017. 青藏高原东部碳酸岩-正长岩杂岩体型 REE 矿床成矿模式——以大陆槽 REE 矿床为例[J]. *岩石学报*, 33(7): 1 978~2 000.
- 刘玉龙, 杨 刚, 陈江峰, 等. 2005. 白云鄂博超大型稀土-铌-铁矿床黄铁矿 Re-Os 定年[J]. *科学通报*, 50(2): 172~175.
- 宋文磊, 许 成, 刘 琼, 等. 2012. 火成碳酸岩的实验岩石学研究及对地球深部碳循环的意义[J]. *地质论评*, 58(4): 726~744.
- 唐菊兴, 林文第, 高德荣. 1998. 四川庙子毒重石-钽解石-钽白云石型钽矿床的成因[J]. *矿床地质*, 17(3): 264~276.
- 汪方跃, 葛 粲, 宁思远, 等. 2017. 一个新的矿物面扫描分析方法开发和地质学应用[J]. *岩石学报*, 33(11): 3 422~3 436.
- 吴胜华, 刘家军, 张 甯, 等. 2010. 南秦岭钽成矿带重晶石与毒重石成矿特征[J]. *现代地质*, 24(2): 237~244.
- 阳正熙, Anthony E Williams-Jones, 蒲广平. 2000. 四川冕宁牦牛坪稀土矿床地质特征[J]. *矿物岩石*, 20(2): 28~34.
- 章永梅, 顾雪祥, 彭义伟, 等. 2014. 安哥拉 Bonga 碳酸岩型铌矿床地质地球化学特征及成因[J]. *地学前缘*, 21(5): 50~68.