

科技报告编号

密级（公开）

400002574--YYWF201509/7

公开日期：2017 年 12 月

川西牦牛坪超大型稀土矿床稀土元素二次富集过程

Secondary enrichment process of rare earth elements in the ultra-large REE deposit of Maoniuping in western of Sichuan Province

作 者：刘 琰

作者单位：中国地质科学院地质研究所

完成日期：2017 年 6 月

中国地质科学院中央级基本科研业务费专项

科技报告编号：400002574--YYWF201509/7

公开

科技报告类型：研究报告

川西牦牛坪超大型稀土矿床稀土元素二次富集过程

报 告 名 称： 川西牦牛坪超大型稀土矿床稀土元素二次富集过程

支 持 渠 道： 中国地质科学院基本科研业务费项目

编 制 单 位： 中国地质科学院地质研究所

编 制 时 间： 2017 年 6 月 20 日

摘要

1. 报告名称 中文：川西牦牛坪超大型稀土矿床稀土元素二次富集过程 英文：Secondary enrichment process of rare earth elements in the ultra-large REE deposit of Maoniuping in western of Sichuan Province		
2. 作者及单位信息 刘琰——Liu Yan；中国地质科学院地质研究所		
3. 科技报告类型，起止日期 研究报告，2015 年—2016 年	4. 摘要页密级 公开	5. 科技报告密级 公开
6. 科技报告编号 400002574--YYWF201509/7	7. 完成日期 2017-6-20	8. 总页数： 25
9. 备注		
10. 摘要 中文摘要：青藏高原东部新生代的冕宁—德昌稀土成矿带是中国西南地区重要的轻稀土元素来源。该成矿带长 270 公里，宽 15 公里。超过 300 万吨的稀土资源储存在轻稀土氧化物(REO)中。这些碳酸岩杂岩体岩浆是由俯冲海洋沉积物形成的富 REE 和 CO₂ 的流体的不混溶分离形成的。我们推测这种转化发生在克拉通边缘，特别是在收敛边缘，小体积碳酸岩熔体沿着超岩石圈断层上升，并将 REE 运输到上覆地壳中，导致与碳酸岩相关的稀土矿床的形成。富稀土碳酸岩的形成需要厚的岩石圈或高压(>25kbar)环境。富集的地幔源的转化和有利于岩浆进入上覆地壳的途径，使富含 REE 的流体能从冷却岩浆中分离出来，这三个最佳因素的组合只发生在具有大陆基底的克拉通边缘，而不会出现在岩石圈相对薄的最新的俯冲带中。 U-Pb 锆石测年表明，该成矿带北部的牦牛坪、里庄和木落寨的碱性火成岩杂岩体形成于 27~22Ma，南部的大陆槽杂岩体形成于 12~11Ma。两个事件都伴有 REE 矿化，黑云母和钠铁闪石的 ⁴⁰Ar/³⁹Ar 年龄分别为 30.8±0.4Ma (MSWD=0.98) 和 27.6±2.0Ma (MSWD = 0.06)，分别指示了南北部的矿化年龄。 大陆槽和里庄矿床中的 3 号矿体的特征是与大量碳酸岩的侵入相关的霓长岩化，并且被 REE 矿化的碳酸岩矿脉切割。冕宁德昌成矿带中的萤石，重晶石，天青石和方解石的初始 Sr(0.7059~0.7078)，Nd(0.5123~0.5127)，²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb(15.601~15.628)和 ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb(38.422~38.621)同位素组成与类似的正长岩和碳酸岩相关。由于 Cl，F，SO₄²⁻和 CO₂ 含量较高，REE 有可能作为氯化物或氟化物在热液流体中传输，并且氟碳铈矿的存在表明 REE 作为氟碳酸酯沉淀。矿石的岩性，流体包裹体和现场研究表明，矿化带中岩浆—热液系统演化的最后阶段(<300℃)形成氟碳铈矿和其他稀土元素矿物。岩浆和大气降水含有源自碳酸岩脱碳酸的形成的 CO₂，从而导致矿化，这是由热液方解石和氟碳铈矿的 C-O 同位素值(¹³C=-4.3~-8.7 以及 ¹⁸O=5.8‰~12.3‰)，石英(330℃)和钠铁闪石(260℃)的 O-H 同位素值，对应于成矿带中的流体同位素组成(¹⁸O = 0.3‰~9.8‰以及 D= -70.0‰ ~ -152.8‰)，矿床的形成条件表明，最大的稀土矿床与大量正长岩—碳酸盐岩杂岩体有关，类似的成矿流体的组成，其 REE 的矿化经过多个阶段和构造的大范围变化。 中文关键词：稀土矿床 二次富集 牦牛坪 碳酸岩—正长岩杂岩体 英文摘要： The Cenozoic Mianning- Dechang rare earth element metallogenic belt is an important source of light rare earth elements in southwest China. The belt is 270 km long and 15 km		

wide. More than 3 million tons of rare earth resources are stored in light rare earth oxides (REO). These carbonatic rock magma is formed by the separation of the subduction ocean sediments which are rich in REE and the fluid of CO_2 . We speculated that this transformation occurs on the edge of the craton, especially on the edge of the convergence, minor carbonatite rock melt rise along super lithosphere fault, and the REE transports to the overlying crust, leading to the formation of rare earth deposits associated with carbonatite rock. The formation of REEs-rich carbonatite requires thick lithosphere or high pressure ($> 25\text{kbar}$) environment. Transformation of Enrichment mantle source and the way beneficial to magma into the overlying crust, make the fluid rich in REE separated from the cooling lava, combination of the best three only happen in the edge of the continental basement craton, and won't appear in relatively thin and latest subduction zone of lithosphere.

The measurement of u-pb zircon indicates that the alkaline igneous rock formation of Mao niuping, Li zhuang and Mu luozhai in the northern part of the metallogenic belt form in $27 \sim 22\text{Ma}$, and the southern Da lucao is formed in $12 \sim 11\text{Ma}$. Both events were accompanied by REE mineralization, and $^{40}\text{Ar} / ^{39}\text{Ar}$ age of biotite and arfvedsonite were $30.8 \pm 0.4\text{ Ma}$ (MSWD = 0.98) and $27.6 \pm 2.0\text{Ma}$ (MSWD = 0.06) respectively, indicating the mineralization age of the northern and southern regions

The characteristic of the ore body in Da lucao and Li zhuang deposit is the fenitization associated with intrusion of carbonatite, and fenite is cut by the carbonatic REE vein. The initial Sr ($0.7059 \sim 0.7078$), Nd ($0.5123 \sim 0.5127$), $^{207}\text{Pb} / ^{204}\text{Pb}$ ($15.601 \sim 15.628$), and $^{208}\text{Pb} / ^{204}\text{Pb}$ ($38.422 \sim 38.621$) isotopic compositions are associated with similar syenite and carbonatite. Because Cl, F, SO_4^{2-} and CO_2 content are high, REE may be transferred as chloride or fluoride in hydrothermal fluid, and the presence of bastnaesite deposit indicates that REE is the precipitation of bastnaesite. Ore lithology, fluid inclusions and field studies show that the mineralization belt bastnaesite and other rare earth mineral form in the last stage of the magma-hydrothermal system evolution ($< 300\text{ }^\circ\text{C}$). Magma and atmospheric contain CO_2 derived from decarbonate of carbonatite, which leading to mineralization, which is by the hydrothermal calcite and bastnaesite C - O isotope values ($^{13}\text{C} = 4.3 \sim 8.7$ and $^{18}\text{O} = 5.8\text{‰} \sim 12.3\text{‰}$), quartz ($330\text{ }^\circ\text{C}$) and arfvedsonite ($260\text{ }^\circ\text{C}$) O - H isotope value, corresponding to the fluid isotopic composition in metallogenic belt ($^{18}\text{O} = 0.3\text{‰} \sim 9.8\text{‰}$ and $\text{D} = 70.0\text{‰} \sim 152.8\text{‰}$). The forming conditions of Deposit shows that the biggest rare earth ore deposit and a large number of syenite - carbonate complex rock body, similar to the composition of ore-forming fluid, the REE mineralization through multiple stages and large scale construct.

英文关键词: REE deposit Secondary enrichment Maoniuping Carbonatite—syenite complexes

11. 支持渠道	项目（课题）名称		川西牦牛坪超大型稀土矿床稀土元素二次富集过程		
	承担单位		中国地质科学院地质研究所		
	项目（课题）负责人		刘琰	项目（课题）编号	YYWF201523
	立项部门		中国地质科学院	计划名称	
12. 联系人	姓名	刘琰	联系方式	13911089885	

前言

1、项目概况

位于扬子克拉通西缘的牦牛坪矿床是世界上重要的超大型碳酸岩型 REE 矿床，但其 REE 超常富集机制尚不清楚。成矿及无矿碳酸岩地球化学的初步对比及矿床特征的初步调查表明，该超大型矿床的形成可能与两次主要的 REE 富集事件有关：(1)岩浆源区异常富集 REE；(2)岩浆-热液过程导致 REE 的高效富集，但该认识尚未得到验证。前人对牦牛坪碳酸岩来源和矿床中群体包裹体做了深入探讨，但是并未对 REE 在岩石圈地幔源区和岩浆侵位后流体出溶、沉淀机制对 REE 富集控制机制，尤其是以单个包裹体为研究对象进行研究。为此，本研究在前人 Sr-Nd-Pb、C-O 同位素及群体包裹体研究基础上，拟采用 B 同位素、稀有气体及 LA-ICPMS 分别对矿区无矿及成矿碳酸岩、方解石，萤石及氟碳铈矿中不同演化阶段中各类型包裹体进行分析测试。对比无矿碳酸岩成因特征和已有牦牛坪研究成果，综合分析成矿碳酸岩高放射性 Sr 同位素成因、REE 元素来源与俯冲洋壳沉积物的关系、岩浆流体出溶过程中 REE 元素迁移及富集过程及有利因素进行研究。回答碳酸岩“有矿”与“无矿”问题。

2、目的任务

本项目针对以往研究的薄弱环节，选择冕宁-德昌REE矿带中的牦牛坪超大型矿床，研究岩浆碳酸岩中REE来源，追踪岩浆流体出溶过程中有利于REE富集的条件，分析出溶流体的REE浓度及其流体演化中REE富集趋势，揭示碳酸岩中REE来源和初始富集过程，再塑流体出溶-演化与REE超常富集过程。研究内容将深化含矿碳酸岩的起源演化、REE超常富集机制和巨量堆积过程的认识，为建立统一的碳酸岩型REE矿床成矿模型提供重要的素材，奠定坚实的基础。

3、研究意义

本项目针对以往研究的薄弱环节，如成矿碳酸岩源区特征和REE初始富集、岩浆流体出溶及演化过程与REE富集沉淀机制，选择冕宁-德昌REE矿带中的牦牛坪超大型矿床，研究岩浆碳酸岩中REE来源，追踪岩浆流体出溶过程中有利于REE富集的条件，分析初始出溶流体的REE浓度及其流体演化中REE富集趋势，揭示碳酸岩中REE来源和初始富集过程，再塑流体出溶-演化与REE超常富集过程。研究内容将深化含矿碳酸岩的起源演化、REE超常富集机制和巨量堆积过程的认识，为建立统一的碳酸岩型REE矿床成矿模型提供重要的素材，奠定坚实的基础。

致谢

本次研究非常感谢国家自然科学基金项目（4132104004、41222023、41102039）、国际地质对比计划 IGCP/SIDA（600）、中国地质科学院基础研究经费（YYWF201509、YYWF201705）和中国地质调查项目（1212011020000150011-03）的联合资助；同时感谢中国地质调查局成都矿产资源综合利用研究所朱志敏博士，川西北地质大队吕丰强工程师、刘大明工程师等人的帮助和大力支持。

目 录

1、地质背景.....	8
2、研究现状.....	8
3、测试方法.....	10
3.1 电子探针.....	10
3.2 全岩主微量.....	11
3.3 包裹体测试.....	12
3.4 Ar-Ar 定年.....	12
3.5 惰性气体同位素.....	13
4、测试结果与讨论.....	13
4.1 含矿与无矿碳酸岩的成因问题.....	13
4.2 REE 来源与富集机制.....	16
4.3 矿化多样性问题.....	18
5、结论.....	18
参考文献.....	20

1 地质背景

冕宁-德昌 REE 矿带位于四川省的西南部，攀西古裂谷中。构造上位于印度-亚洲大陆碰撞带的东部，受控于新生代形成的一系列大规模的走滑断裂。矿带沿断裂分布，穿过该区的断裂有鲜水河断裂、小江断裂（图 1）。整个矿带位于扬子克拉通的西缘，其基底是由太古代的高级变质岩和元古代变质沉积岩组成，并被显生宙碎屑岩和碳酸盐岩覆盖(骆耀南等, 1998)。由于印度-亚洲大陆的持续汇聚和南北向的挤压作用，发育陆内俯冲、大规模逆冲推覆、走滑断裂系统，导致区域尺度的地壳缩短及藏东富碱斑岩和碳酸岩-正长岩杂岩体、藏北钾质-超钾质火山岩的大规模产出，并在青藏高原东缘的构造转换带形成大量的成矿事件，其一就是该地区的碳酸岩型REE成矿带。

该矿带长270千米，宽15千米，包括牦牛坪超大型、大陆槽大型、木落寨中型和里庄小型等碳酸岩型稀土矿床以及其它的一些矿化点（图 2）(李小渝, 2005; 侯增谦等, 2008; 田世洪等, 2008; Hou et al., 2009; Liu et al., 2015; Liu and Hou, 2017)。矿带的稀土矿化作用与碳酸岩-正长岩杂岩体密切相关，碳酸岩侵入体以岩床或岩墙的形式侵入于正长岩岩株内。这类与稀土矿化密切相关的碳酸岩极其富轻稀土元素，Sr ($>5000\text{ppm}$)、Ba ($>1000\text{ppm}$) 含量高，Sr/Ba比值较低，Ba/Th比值高 (Hou et al., 2015)。矿体主要分布在正长岩中，少量赋存在碳酸岩和碱性花岗岩中。

牦牛坪矿床是该矿带中最大的稀土矿床，整个矿床出露4套岩石地层单元：（1）一条南北向长90千米，宽6–14千米的花岗岩体，锆石U–Pb年龄为146Ma（张云湘等, 1988）；（2）厚1100 m、由泥盆系一二叠系碎屑岩、灰岩和被花岗岩侵入的溢流玄武岩组成的变质地层；（3）变质地层之上厚700 m的含煤三叠系沉积地层；（4）未知年龄的流纹岩。其赋矿围岩碳酸岩-正长岩杂岩体，长~1400米，宽260-350米，受哈哈断裂控制，并侵位到上述地层中，形成一条包括黑色花岗岩株、碳酸岩床和斑状花岗岩脉的复杂岩浆岩带（图 3）。该矿床受脉状系统控制，广泛发育各种脉体，沿NNE 向展布，长2.65 km，平面呈“S”型，表明受走滑断裂控制（图 3）。矿体的倾向多以NW向为主，少数为NE和SW。矿体形态从浸染状、条带状到层状和不规则的透镜状等（侯增谦等, 2008）。矿石矿物主要为氟碳铈矿，含少量的氟碳钙铈矿、硅铈矿、方铈矿和独居石等；脉石矿物包括萤石、重晶石、方解石、石英、金云母-黑云母、钾长石、霓辉石和钠铁闪石。矿石类型以网脉型为主，并发育少量碳酸岩型和角砾型（图 4）。

2 研究现状

前人对牦牛坪及矿带中其他矿床成矿地球动力学背景、含矿碳酸岩起源演化、矿床成因

机制与成矿流体演化等方面做了大量研究，取得了重要进展。

最新的研究采用 SHRIMP 对杂岩体中的锆石进行了重新定年：南部矿带的大陆槽矿床形成于 11Ma，北部矿带的牦牛坪、里庄等矿床形成于 23-27Ma（Liu et al., 2015a）。进一步表明 REE 成矿作用形成于碰撞造山环境。这些年龄与以往对整个矿带中矿床年龄测试和总结的结果相一致（田世洪等，2008）。

冕宁-德昌 REE 矿带中的大陆槽、牦牛坪和里庄矿区的碳酸岩富集大离子亲石元素（Sr、Ba）和轻 REE，但是亏损高场强元素（Nb、Ta、Zr、Hf、Ti），显示了一个交代的地幔源区（Hou et al., 2006）。虽然整个矿带的地球化学特征相似，但是 Sr-Nd 同位素数值在三个矿床中的碳酸岩之间有差异。许成等（2004）对牦牛坪碳酸岩 Pb 同位素研究，认为其反映了幔源源区的特征，牦牛坪和大陆槽矿床中的萤石和 REE 成矿热液都来自于碳酸岩结晶后的残余岩浆（Xu et al., 2004; 2008; 2012）。大陆槽矿床与牦牛坪的碳酸岩源区交代富集程度确实存在差异，但是这种差异与 REE 富集程度是否存在联系还需要研究。是否更为富集的地幔能够提供更多的 REE 需要进一步研究。此外，在碳酸岩岩浆侵位后，流体出溶 P-T 条件、流体通量、围岩蚀变强度、流体沉淀环境及矿化类型等因素是否导致了 REE 元素出现不同规模的仍需要认真研究。

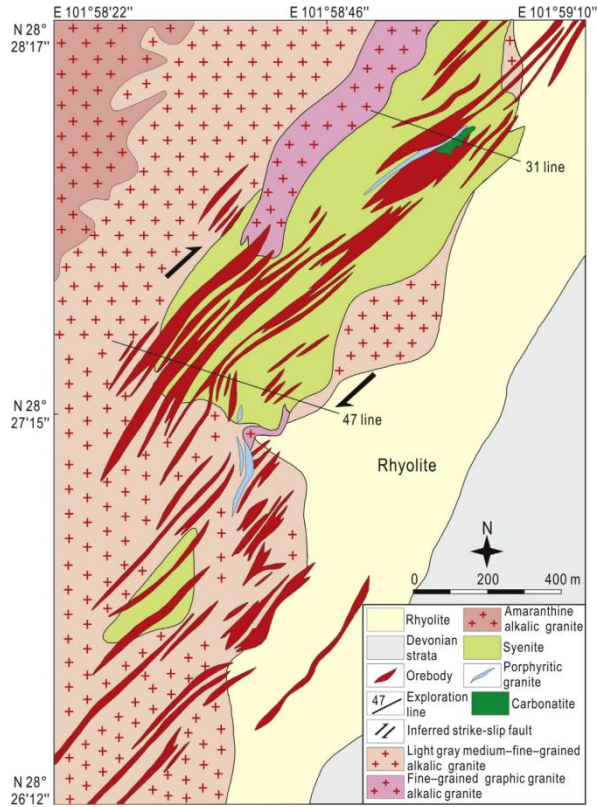


图1 牦牛坪矿区碳酸岩-碱性岩体及相关REE矿体分布的简要地质图（据四川省地质矿产资源局地质队修改，2010）

前人已对牦牛坪（图1）和大陆槽矿床成因进行了大量的研究（袁忠信等，1995；杨光明等，1998；李小渝等，2000，2005；Hou et al., 2009；Xie et al., 2009,2014；Liu et al., 2015b）。基于对大陆槽大型矿床的详细野外工作和岩石微区观察，建立了从碳酸岩岩浆至成矿详细的稀土成矿过程（Liu et al., 2015）。Wang et al. （2001）将牦牛坪REE矿床称为一种特殊的造山型REE矿床（Wang et al., 2001）。刘丛强等（2004）提出，碳酸岩-硅酸岩熔体不混溶作用也可能导致了碳酸岩REE富集，形成了牦牛坪矿床中的氟钡岩型碳酸盐矿脉；牛贺才、谢玉玲等详细研究了牦牛坪REE矿床流体包裹体，提出其初始碳酸岩流体为高温、高压、富SO₄、CO₂、K、Na、Ca、Sr、Ba、REE等的超临界流体，流体的演化经历了熔体/流体不混溶、超临界流体分相二个重要的物理过程，REE沉淀主要与富CO₂ 超临界流体分相有关（Xie et al., 2009; 2014）；关于成矿流体的来源有两种看法：成矿来自于霓辉正长岩液态不混溶的成矿流体（牛贺才等，1994；1996）或源于残余碳酸岩岩浆的高温气液流体，具有富碱质、富REE元素、富挥发份的特征（阳正熙等，2001）。

稀有气体同位素是示踪流体来源的有效手段（李晓峰等，2003）。目前在研究钨锡矿床（孙晓明等，2006；蔡明海等，2013，梁玲慧等，2013）、Cu-Ni-PGE 硫化物矿床（胡沛青等，2010）、地幔矿物与岩石（赖勇等，2005；胡文瑄等，2006；徐胜等，2006；He et al.,2011；苏菲等，2014）、古成矿流体(李兆丽等，2005) 示踪流体来源研究中发挥了关键作用。前人（牛贺才等，2002；田世洪等，2006）对牦牛坪矿床的研究显示部分方解石和萤石有大量地幔流体贡献（³He/⁴He 超过 4Ra），其他方解石和萤石以及氟碳铈矿以地壳流体为主（³He/⁴He 小于 0.1Ra，⁴He/⁴⁰Ar*大于 5），但是由于稀有气体数据较少，样品与不同成矿期次及流体包裹体研究结合较少，无法详细区分成矿过程中流体来源演变。

总体上，前人对牦牛坪等矿床的流体包裹体进行了系统研究，但以群体包裹体居多，单个包裹体研究相对欠缺，特别是出溶流体不同演化阶段中单个包裹体 P-T 条件、REE 含量测定和浓度变化。这些流体包裹体的研究内容并没有和 REE 元素的富集机制建立联系，成矿流体的通量、围岩蚀变类型及强度、沉淀环境等尚缺乏深入系统探讨，制约了 REE 元素从岩浆到流体富集沉淀过程的认识。

3 测试方法

3.1 电子探针

矿物的主量元素成分是在中国地质科学院资源所采用 JXA-8230 电子探针仪测试的，并在测试的同时，照了典型矿物间的微区结构。硅酸盐和氧化物的加速电压为 15KV，硫化物

干扰校正的 CaF_2 和 K_2SO_4 一起抽真空密封于石英玻璃管中，送往中国原子能科学院 49-2 反应堆的 B4 孔道照射 31 个小时。照射过程中石英玻璃管外覆一层 0.5 mm 厚的镅片以屏蔽慢中子。样品照射后，冷却 3 个月。在中国科学院地质与地球物理研究所的古地磁与年代学实验室用 MM5400 质谱计测量标样和 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 阶段升温法定年。

实验数据处理使用 ArArCALC 软件(张凡等, 2009)。数据经过本底校正、质量歧视校正、K、Ca 校正和 ^{39}Ar 、 ^{37}Ar 衰变校正后，经计算得到视年龄。其中，衰变常数采用 $\lambda = (5.543 \pm 0.010) \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$ ，白云母标样 Bern4M 的年龄为 $(18.70 \pm 0.06) \text{ Ma}$ ，对 CaF_2 和 K_2SO_4 测定得到 K 和 Ca 干扰同位素的校正因子为： $(^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar})\text{K} = 3.3 \times 10^{-4}$ ； $(^{39}\text{Ar}/^{37}\text{Ar})\text{Ca} = 8.52 \times 10^{-4}$ ； $(^{36}\text{Ar}/^{37}\text{Ar})\text{Ca} = 2.69 \times 10^{-4}$ 。具体的实验流程和数据处理方式见 He et al (2006)。

3.5 惰性气体同位素

在中国科学院地质与地球物理研究所地质过程实验室采用惰性气体质谱仪对牦牛坪碳酸岩中的方解石进行惰性气体分析。实验过程已经同实验室负责人贺怀宇和具体测试人员苏菲进行了讨论，已经拟定研究和测试方案，目前已有实验结果显示了 牦牛坪碳酸岩具有明显的幔源惰性气体组成特征。

4 结果与讨论

4.1 含矿与无矿碳酸岩的成因问题

据初步统计，世界范围内已报道的碳酸岩体多达527个，分布于各个大洲（图1；Woolley and Kjarsgaard, 2008）。

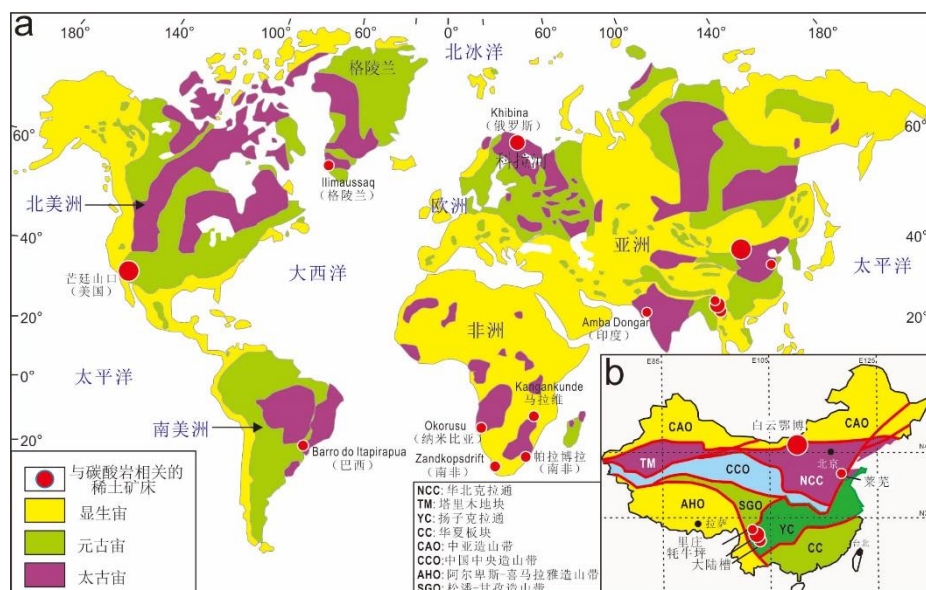


图2 a. 世界碳酸岩侵入体和大型、超大型碳酸岩REE矿床的分布； b. 中国构造区块及碳酸岩型大型、超大型REE矿床分布（Liu and Hou, 2017）。全球克拉通底图据Tang et al., 2013。

按REE含量和REE矿床伴生与否，可将碳酸岩分为无矿碳酸岩和含矿碳酸岩。无矿碳酸岩主要分布在东非裂谷附近的几个国家如南非、坦桑尼亚、纳米比亚、津巴布韦、赞比亚、扎伊尔、肯尼亚、乌干达，除此之外还有巴拉圭、意大利、德国及西班牙等国家（图2a）。我们的初步研究发现，尽管含矿与无矿碳酸岩岩相学特征类似，但空间分布和地球化学特征，特别是同位素特征显著不同，暗示其岩浆起源和地球动力学背景存在差异性（Hou et al., 2015）。

空间分布和岩浆起源：含矿碳酸岩主要位于克拉通的边缘（图 2a）或者元古代岩石圈边界，并受超岩石圈断裂控制（图 2b）。含矿与无矿碳酸岩不同的空间分布特征，暗示两者可能具有不同的岩浆来源和REE来源。Bell and Simonetti （2010）系统总结了无矿或贫矿碳酸岩特征及关键证据，认为碳酸岩来自于岩石圈下部的地幔（软流圈或地幔柱）。这些关键证据包括：碳酸岩空间分布与大火成岩省（如，Deccan, Parana）密切相关、碳酸岩的惰性气体同位素特征、放射性同位素比值与OIBs的相似（例如HIMU、EM1和FOZO的地幔组分）等。他们认为，如果碳酸岩熔体来自交代的岩石圈地幔，那么则需要一个特殊的岩石圈地幔过程。这个过程范围要足够大，使得在面积超过 $1 \times 10^6 \text{ km}^2$ 范围内实现同步交代，这在地质体积上过于庞大而被认为不合理的。

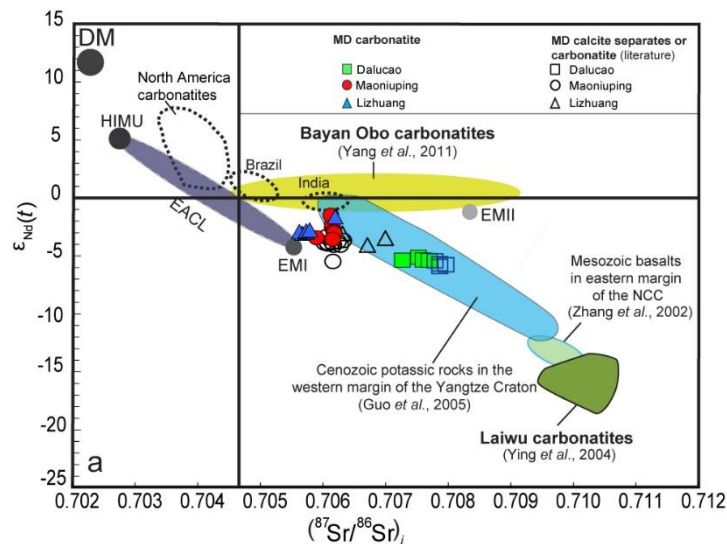


图3.世界上碳酸岩Sr-Nd同位素的组成，显示了含矿和无矿碳酸岩明显的不同演化曲线，牦牛坪（Maoniuping deposit）、大陆槽（Dalucao deposit）、里庄（Lizhuang deposit）稀土矿床。并有北美、俄罗斯Khibina、巴西 Barro do Itapirapua、印度Amba、Dongar大型和超大型REE矿床碳酸岩的Sr-Nd同位素（Hou, et al., 2015）

相反，我们总结中国境内主要含矿碳酸岩Sr-Nd同位素资料发现（图3aHou, et al., 2015）：一个十分显著的特征是，含矿碳酸岩比无矿碳酸岩具有较高的放射性成因的Sr同位素组成（图 3a）。大部分无矿碳酸岩的Sr-Nd同位素与HIMU和EMI 组分相似（Bell and Blenkinsop,

1987; Bell and Simonetti, 1996; Simonetti et al., 1995; Bell and Tilton, 2002)。白云鄂博碳酸岩岩墙有一个比较宽的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位素值和比较一致的 $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ 值 (Yang et al., 2011), 形成了一个趋向EMII组成的同位素阵列 (图 3a)。相比之下, 中国其它地区碳酸岩的侵入体有高的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值和负的 $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ 值, 形成一个显著不同的Sr-Nd同位素趋势, 四川含矿碳酸岩与新生代超钾质岩一致 (Guo et al., 2005), 山东碳酸岩与伴生的中生代玄武岩一致 (图 3a) (Ying et al., 2004)。一些在北美、巴西和印度与碳酸岩相关的大型REE矿床含有较为高的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值, 也同样远离东非碳酸岩区域 (EACL; 图 2a)。这些Sr-Nd同位素资料表明, 岩石圈下部地幔 (如地幔柱, 软流圈地幔) 部分熔融既不能解释含矿碳酸岩的Sr-Nd同位素演化线 (图 3a), 也不能解释含矿碳酸岩极端富集的Sr、Ba、REEs (图 3)。另外, 这些接近EMII的Sr-Nd同位素组成的碳酸岩在产生富集碳酸岩过程中需要交代富集的岩石圈地幔 (Hou et al., 2006)。

根据惰性气体同位素和碳酸岩同位素地球化学研究, 攀西牦牛坪、大陆槽等大型和超大型稀土矿床的成因与正长岩-碳酸岩杂岩体有成因联系, 并且都认为是地幔过程的产物 (牛贺才等, 2002; Hou et al., 2006; Hou et al., 2009, 2015; Tian et al., 2015)。许成等 (2004) 对牦牛坪碳酸岩Pb同位素研究, 认为其反映了幔源源区的特征。另外, 造山带中熔融的碳酸盐化的俯冲板片也能形成大型的碳酸岩型稀土矿床, 但是这一模型很难解释超大型碳酸岩型稀土矿床的成因 (Xu et al., 2015)。然而, 目前与REE矿成矿有关的地幔的物质组成和来源还不十分清楚。

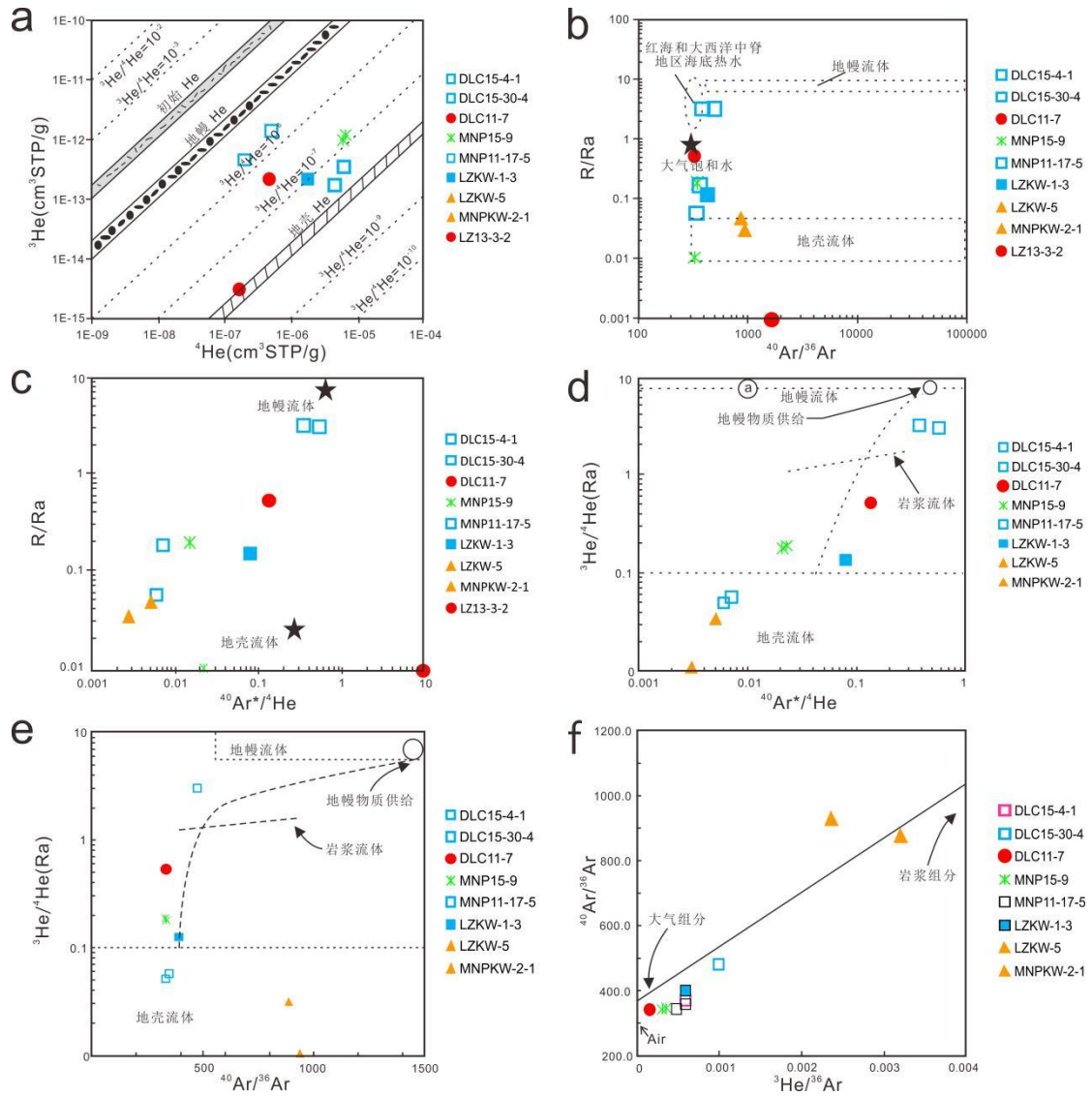


图4 冕宁-德昌稀土矿带矿床中脉石矿物和矿石矿物惰性气体同位素示意图

a 图: 成矿流体的 He 同位素组成投在 ^3He - ^4He 同位素演化图解上, 投点基本均位于地壳与地幔之间的过渡带上, 其中只有紫色萤石和氟碳铈矿成矿; 紫色萤石的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值为 10^{-7} 左右, 投影在图上偏向于地壳, 显示成矿流体以饱和大气水为主, 同时有部分地壳物质的加入; 而氟碳铈矿投影在地壳范围内, 显示其成矿流体演化过程中, 大气饱和水与较多地壳流体的混合。b 图: 成矿流体的 R/Ra - $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 投图进一步显示, 投点基本上位于地壳与地幔之间, 而成矿物质来源更接近于地壳流体, 氟碳铈矿其成矿流体显示均为地壳物质, DLC 的白色萤石、绿色萤石流体来自于海底热水, 均不成矿。c 图: ($^{40}\text{Ar}^*$ 为经过大气 Ar 校正的放射性成因 ^{40}Ar) 该投点与 a 图基本相似, 投点除 MNP15-9 的一个钠铁闪石异常外, 都落在地幔流体与地壳流体之间, 但靠近地壳流体的部分成矿, Bsn 的 $^{40}\text{Ar}^*/^{40}\text{Ar}$ 较低, 说明氟碳铈矿的成矿流体中基本不存在大气饱和水, 同时也印证了 a 图中 Bsn 的投点。d 图: 成矿流体的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ - $^{40}\text{Ar}^*/^4\text{He}$ 投点显示成矿流体与初始岩浆流体相隔较远, 说明成矿流体来源与岩浆关系不大或后期经过了演化, 主要还是地壳物质来源, 并且从地幔到地壳的趋势为从无矿到有矿。e 图: 该图本意是指示脉体阶段, 表示混合关系。该图上未发现初始岩浆处的投点, 或者是经过了后期的活动, 分别加入了地幔流体和地壳流体, 地壳流体处氟碳铈矿成矿, 但绿色萤石不成矿? 接近地壳流体处的紫色石英含矿。而接近地幔流体处的点都不成矿, 进一步说明成矿流体不是来源于地幔。f 图: 图中表示低 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ - $^3\text{He}/^36\text{Ar}$ 代表大气流体组分和各种大气中的稀有气体混合, 大气组分中加入少量的地壳岩浆流体形成的紫色萤石成矿, 而氟碳铈矿投点靠近岩浆组分, 说明氟碳铈矿的成矿流体主要是来自地壳中的岩浆流体组分。

总之, 尽管来自东非大裂谷无矿碳酸岩的众多证据支持碳酸岩来源于岩石圈下部地幔 (软流圈, 地幔柱) 的成因观点, 但来自中国等地含矿碳酸岩的 Sr-Nd 同位素证据更倾向于大陆岩石圈地幔来源 (Hou et al., 2015)。但是, 含矿碳酸岩及 REE 的来源, 仍是一个尚未解

决的重要问题。

其次，来自交代岩石圈地幔的碳酸岩熔体是否就一定成矿，这种含矿碳酸岩有无含矿与无矿之差别？流体出溶后能够形成大型或者超大型稀土矿床的控制因素是什么？还需要深入探讨。

4.2 REE来源与富集机制

REE来源：我们最近对全球22个主要碳酸岩的详细分析数据（181个）的综合评估发现：REE元素含量与碳酸岩的岩石类型（镁碳酸岩，铁碳酸岩）和主要元素组成（CaO、MgO和FeO）无关；含矿碳酸岩更为富集REE（大部分>5000 ppm），其Sr、Ba等元素含量也高于无矿碳酸岩；所有碳酸岩的REE含量与Sr、Ba含量呈正相关关系，但与Sr/Ba比值呈反相关关系。大部分含矿碳酸岩有很低的Nb/Y 值 (1.0 ± 0.5)，显示源区富集主要是通过流体交代而不是岩浆过程。

已有资料显示，含矿碳酸岩具有放射性的Sr同位素组成和较高的Ba/Th值，要求来自洋壳或者俯冲沉积物的富CO₂流体的加入。一些碳酸岩（如莱芜）⁸⁷Sr/⁸⁶Sr和Ba/Th值范围覆盖海洋沉积物。这些特点暗示含矿岩浆碳酸岩的形成涉及某种海相沉积物的卷入（俯冲或混染？）

这些统计资料表明，含矿碳酸岩中REE高度富集要求一个极度富集的地幔源区，这个地幔源区曾经经历交代富集过程，从而使含矿碳酸岩具有更为放射性的Sr同位素组成；导致地幔富集的流体可能是富CO₂的流体，可能来自于俯冲的沉积物。然而，这个“富REE地幔导致富REE碳酸岩”的推论是否具有普遍意义，仍有待于深入研究。

REE富集过程：多数碳酸岩普遍富含REE，但并没有最终成矿，这暗示，某种特定的壳内岩浆过程（岩浆不混溶过程、岩浆分异过程、岩浆流体出溶过程）可能导致了REE富集。同时，成矿流体的来源及性质也决定了REE能否大规模迁移、富集和沉淀。虽然已经有很多研究认为碳酸岩型稀土矿床的成矿流体来自于碳酸岩浆及其出溶的成矿流体，但是也不能排除成矿物质和流体的其它来源，例如有的成矿流体则是由其他流体交代淋滤碳酸岩而形成，如白云鄂博（Ling et al., 2013）。

前人对世界范围重要碳酸岩型REE矿的研究表明，巨量堆积的REE物质直接来源于碳酸岩浆及其出溶的成矿流体（Huang et al., 2003; Simonetti and Bell, 1995; Williams-Jones et al., 2000; Groves and Vielreicher, 2001; Yang et al., 2011; Yang et al., 2013）。在岩浆出熔流体过程中，分散于岩浆系统的REE强烈地分配到出熔流体中（牛贺才等，1994，1996a; 牛贺才和林传仙，1995; 袁忠信等，1995; 阳正熙等，2000; 徐九华等，2001; Fan et al., 2004; 秦建朝等，2008; 谢玉玲等，2008, Xie et al., 2009, 2015, 2016）。

越来越多的地质和理论以及实验地球化学证据已经显示, REE在热液中是可以迁移的(e.g., Williams-Jones and Wood, 1992; Gammons et al., 1996)。除了超大型稀土矿床之外, REE的迁移和富集在一些小的矿床上也有所体现(e.g., Olivo and Williams-Jones, 1999; Lehmann et al., 1994; Williams-Jones et al., 2000; Cook et al., 2013; Trofanenko et al., 2016)。因此, REE在地壳中如何迁移和富集成矿的过程及其控制因素需要深入研究, 目前已有大量的实验岩石学研究和一部分矿床研究针对REE的迁移和沉淀做了推断(Xie et al., 2009, 2015; Migdisov et al., 2016)。

最新研究认为, 在热液系统中迁移稀土的主要络合物是 Cl^- 和 SO_4^{2-} , F的出现尤其是伴随着酸性在流体中的中和, 能够大大提高稀土矿物的沉淀;加入磷酸盐和碳酸盐, 能够导致独居石, 磷钇矿和稀土氟碳酸盐矿物矿的沉淀(Migdisov et al., 2016)。牦牛坪矿床研究认为主要是 SO_4^{2-} 而非 Cl^- 是主要配体(Xie et al., 2015), 但是这些配体如何对REE迁移、富集和沉淀并未探讨, 例如F的作用, 甚至有矛盾之处(Williams-Jones et al., 2000)。

总之, 碳酸岩浆初始富集REE, 是发生REE超常富集的重要物质基础。但是, 究竟什么过程导致了REE高度浓聚并堆积成矿, 尚有不同的认识。地幔过程和地壳过程对REE成矿的贡献量比如何, 可能直接涉及到碳酸岩型REE矿的规模与潜力, 是一个值得深入研究的科学问题。

REE元素在岩浆富集之后还需要成矿流体的迁移、富集和沉淀, 成矿流体的性质和通量等决定了对REE元素的二次富集程度, 因此和REE元素在岩浆中的初始富集同等重要。

4.3 矿化多样性问题

含矿碳酸岩有着相似的地球化学性质, 但碳酸岩型 REE 矿床却有着不同的矿化样式。近来, 矿床学家越来越注意到这种 REE 矿床矿化样式存在多样性(Hou et al., 2009; Kynicky et al., 2012; 宋文磊等, 2013)。如内蒙古白云鄂博发育层控式矿化类型(Yang et al., 2012a, b), 美国 Mountain Pass 出现了稠密浸染式矿石(Stephen, 2008)。冕宁-德昌 REE 矿带中大陆槽矿床主要是隐爆角砾岩型(Hou et al., 2009; Liu et al., 2015b), 风化型(Liu et al., 2015c); 牦牛坪矿床则以大规模矿脉系统为特征(牛贺才和林传仙, 1994; 袁忠信等, 1995; Xie et al., 2009, 2015, 2016), 连续出现了粗粒状、细脉状和细脉浸染状矿石; 里庄矿床主要是细脉-细脉浸染状矿石(Xie et al., 2015; Liu and Hou, 2017)。我们初步的综合对比发现, 不同的矿化式样, 反映了不尽相同的成矿过程和物理化学条件, 有可能导致矿床具有不同的规模和资源潜力。

在过去研究中,往往针对单个 REE 矿床开展了深入细致的研究(陈辉和邵济安,1987;袁忠信等,1995;白鸽等,1996;章雨旭等,1998;胡瑞忠等,2000;郝梓国等,2002;王登红等,2002;范宏瑞等,2002;李小渝,2005),但对导致这些成矿多样性的原因缺乏系统研究。这些总体特征类似、矿化式样不同的 REE 矿床,是否存在一个统一的机制,仍有待于综合对比和深入研究。

综上所述,关于岩浆碳酸岩及其 REE 矿床成因,虽然以往的研究已经取得了重要进展,但仍然有一些深层次的、根本性的问题有待于深入研究和探索。含矿碳酸岩是否真正来自流体交代的岩石圈地幔(SCLM)?岩浆浓集 REE 是否需要一个来自深循环沉积物的富 CO₂ 流体对 SCLM 交代?在什么条件下出溶岩浆流体可以导致 REE 高度浓集?研究探索这些问题,不仅需要采用新技术对单个矿床及其碳酸岩进行更为深入的研究,而且更需要采用新视角对相同环境不同规模的 REE 矿床开展综合对比研究。

5 结论

(1) 该成矿带中超大型矿床的形成经历了两次稀土富集过程。第一次为初始碳酸岩—正长岩杂岩体的形成,该杂岩体是大陆岩石圈地幔的部分熔融生成的岩浆形成的,该杂岩体被海底沉积物俯冲形成的富稀土元素和二氧化碳的流体交代。碳酸岩的大量形成依赖于海底沉积物再生释放的稀土元素和大陆岩石圈地幔熔融稀土元素交代的强烈程度。第二次为正长岩—碳酸岩杂岩体的侵位带来的变化、构造作用、大气降水的叠加、含矿流体的演化,导致第二次稀土元素的富集并形成稀土矿床。

(2) 牦牛坪中钠铁闪石的 ⁴⁰Ar/³⁹Ar 年龄(27.6±2.0Ma)和里庄矿床中黑云母年龄(30.8±0.4Ma)指示了这些矿床中矿体的形成的主要年龄,并且指示了岩浆作用紧跟着稀土的矿化。大陆槽和牦牛坪矿床中锆石的 U—Pb SHRIMP 数据指示它们形成于新元古代(769±8.7Ma 和 723.1±8.8Ma),并且与分布在扬子地台边缘的新元古代的火成岩年龄一致。因此,相应地,确定了以后的研究目标。

(3) 黑云母化是冕宁德昌稀土矿带中正长岩的主要变化。霓长岩化也出现在冕宁德昌稀土成矿带中,这是由于大量相关的碳酸岩因稀土矿化叠加形成的。碳酸岩和正长岩杂岩体也被稀土矿化所改变,尤其是里庄稀土矿床,氟碳铈矿和脉石矿物形成导致这些单元叠加,并且形成明显的红色碳酸岩。

(4) 稀土矿中的正长岩——碳酸岩杂岩体和萤石、热液方解石、天青石中的 Sr-Nd-Pb 同位素组成的对比,指示了该区域下地幔差异性和脉石矿物中的物质主要来源于正长岩——碳酸岩杂岩体。然而,冕宁德昌成矿带中矿石类型和地质背景不相同,大量相似的示踪元素

和正长岩——碳酸岩杂岩体中 Sr-Nd-Pb 同位素组成以及脉石矿物表明这些杂岩体的不同部分是协同的。

(5) 关于稀土矿床的形成可以概括为三个主要的阶段：正长岩——碳酸岩杂岩体岩浆阶段,石英—重晶石—萤石伟晶岩阶段和石英—重晶石—萤石—天青石—霓石—辉石—钠铁闪石—方解石—氟碳铈矿热液阶段。前两个阶段没有大规模的稀土矿化。因此熔融包裹体出现在碳酸盐中。熔体, 熔流体与重晶石矿物、石膏、芒硝出现在伟晶岩阶段。富 CO_2 和 H_2O 的流体包裹体均出现在冕宁德昌成矿带的脉石矿物和稀土矿物中。包裹体记录了含矿流体从熔体到熔流体的演化过程, 经过富 CO_2 的高温到中温, 再到低温的 H_2O 流体。在最后阶段, 控制稀土矿物沉淀的主要过程是 CO_2 流体与 H_2O 流体的气液相分离, 分离的原因是构造作用产生的温压减小, 由于稀土元素在流体中的高度富集, 稀土矿物主要在 300 °以下沉淀。

(6) 成矿流体的主要成分为岩浆水、大气降水和及碳酸岩脱碳作用形成的 CO_2 。另外, 碳酸岩中的碳酸盐岩和富水岩浆流体的低温同位素交换导致碳酸盐岩的 ^{18}O 值正漂, 从整个原始碳酸岩到热液方解石和氟碳铈矿的 C-O 同位素组成发生的变化也证明了这点。

(7) 促使冕宁德昌稀土矿带中的大型或巨型稀土矿床形成的原因可归结如下：该区具有大量的碳酸岩-正长岩杂岩体, 某些区域普遍发生的热液蚀变, 多期的构造作用和多阶段的稀土矿化作用, 以及高度演化的大量成矿流体的加入。

参考文献

- Boven, A., Punzalan, L., He, H.Y., et al., 2005. Potassic magmatism in western Sichuan and Yunnan provinces, SE Tibet, China: Petrological and geochemical constraints on petrogenesis. *Journal of Petrology* 46, 33–78.
- Bell, K., Blenkinsop, J., Cole, T.J.S., et al., 1982. Evidence from Sr isotopes for long-lived heterogeneities in the upper mantle. *Nature* 298, 251–253.
- Bell, K., Blenkinsop, J., 1987. Nd and Sr isotopic composition of east African carbonatites: implications for mantle heterogeneity. *Geology* 15, 99–102.
- Bell, K., Simonetti, A., 1996. Carbonatite magmatism and plume activity: Implications from the Nd, Pb and Sr isotope systematics of Oldoinyo Lengai. *Journal of Petrology* 37, 1321–1339.
- Bell, K., Tilton, G.R., 2002. Probing the mantle: the story from carbonatites. *EOS, Amer. Geophys. Union* 83, 273–277.
- Bell, K., Simonetti, A., 2010. Source of parental melts to carbonatites—critical isotopic constraints. *Mineralogy and Petrology* 98, 77–89.
- Black, L.P., Kamo, S.L., Allen, C.M., et al., 2003. Temorai: a new zircon standard for Phanerozoic U–Pb geochemistry. *Chemical Geology* 200, 155–170.
- Bühn, B., Trumbull, R.B., 2003. Comparison of petrogenetic signatures between mantle-derived alkali silicate intrusives with and without associated carbonatite, Namibia. *Lithos* 66, 201–221.
- Castor, S.B., 2008. The Mountain Pass rare-earth carbonatite and associated ultrapotassic rocks, California. *Canadian Mineralogist* 46, 779–806.
- Chung, S.L., Lo, C.H., Lee, T.Y., et al., 1998. Dischronous uplift of the Tibetan plateau starting from 40 Ma ago. *Nature* 349, 769–773.
- Demeny, A., Ahijado, R., Casillas, T.W., et al., 1998. Crustal contamination and fluid-rock interaction in the carbonatites of Fuerteventura_Canary Islands, Spain: a C, O, H isotope study. *Lithos* 44, 101–115.
- Fan H.R., Xie Y.H., Wang K.Y., et al., 2004. REE daughter minerals trapped in fluid inclusions in the giant Bayan Obo REE-Nb-Fe deposit .Inner Mongolia, China. *International Geology Review* 6, 38–645.
- Groves, D.I., Vielreicher, N.M., 2001. The Phalabowra (Palabora) carbonatite-hosted magnetite-copper sulfide deposit, South Africa: an end-member of the iron-oxide copper-gold-rare earth element deposit group *Mineralium Deposita* 36, 189–194.
- He, H.Y., Zhu, R.X., Saxton, J., 2011. Noble gas isotopes in corundum and peridotite xenoliths from the eastern North China Craton: implication for comprehensive refertilization of lithospheric mantle. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 189, 185–191.
- Harmer, R. E., Gittins, J., 1998. The case for primary mantle-derived carbonatite magma. *Journal of Petrology* 39, 1895–1903.
- Huang, Z.L., Xu, C., Liu, C.Q., et al., 2003. Sr and Nd isotope geochemistry of fluorites from Maoniuping REE deposits, Sichuan Province, China: Implications for the Source of ore-forming fluids, *Journal of Geochemical Exploration* 78–79, 643–648.
- Hoernle, K., Tilton, G., Le Bas, M.J., et al., 2002. Geochemistry of oceanic carbonatites compared with continental carbonatites: mantle recycling of oceanic crustal carbonate. *Contribution to Mineralogy and Petrology* 142, 520–542.
- Hou, Z.Q., Ma, H.W., Zaw, K., et al., 2003. The Himalayan Yulong porphyry copper belt: Product

- by large-scale strike-slip faulting in Eastern Tibet. *Economic Geology* 98, 125–145.
- Hou, Z.Q., Tian, S.H., Yuan, Z.X., et al., 2006a. The Himalayan collision zone carbonatites in western Sichuan, SW China: Petrogenesis, mantle source and tectonic implication. *Earth and Planetary Science Letter* 244, 234–250.
- Hou, Z.Q., Cook, N., 2009a. Metallogensis of the Tibetan Collisional Orogen: A review and introduction to the special issue. *Ore Geology Reviews* 36, 1–28.
- Hou, Z.Q., Tian, S.H., Xie, Y.L., et al., 2009b. The Himalayan Mianning–Dechang REE belt associated with carbonatite–alkalic complex in the eastern Indo–Asian collision zone, SW China. *Ore Geology Reviews* 36, 65–89.
- Hubberten, H.W., Lehnert, K.K., Keller, J., 1988. Carbon and oxygen isotope investigations in carbonatites and related rocks from the Kaiserstuhl, Germany. *Chemical Geology* 70, 257–274.
- Kato, Y., Fujinaga, K., Nakamura, K., et al. Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements. *Nature Geoscience* 4, 535–538.
- Kogarko, L.N., Kurat, G., Ntaflos, T., 2001. Carbonate metasomatism of the oceanic mantle beneath Fernando de Noronha Island, Brazil. *Contribution to Mineralogy and Petrology* 140, 577–587.
- Jindrich, K., Martin, S., Xu, C., 2013. Diversity of rare earth deposits: the key example of China. *Elements* 8, 361–367.
- Le, Roex, A.P., Lanyon, R., 1998. Isotope and trace element geochemistry of Cretaceous Damaraland lamprophyres and carbonatites, northwestern Namibia: Evidence for plume-lithosphere Interactions. *Journal of Petrology* 39, 1117–1146.
- Le, Bas, M.J., Spiro, B., Yang, X.M., 1997. Oxygen, carbon and strontium isotope study of the carbonatitic host of the Bayan Obo Fe–Nb–REE deposit, Inner Mongolia, China. *Mineralogical Magazine* 61, 531–541.
- Lin, T.H., Chung, S.L., Chiu, H.Y., et al., 2012. Zircon U–Pb and Hf isotope constraints from the Ailao Shan–Red River shear zone on the tectonic and crustal evolution of southwestern China. *Chemical Geology* 291, 23–37.
- Ling, M.X., Liu, Y.L., Williams, I.S., et al., Formation of the world's largest REE deposit through protracted fluxing of carbonatite by subduction-derived fluids. *Sci Rep-Uk* 3, Doi 10.1038/Srep01776 .
- Liu, Y., Hou, Z.Q., Tian, S.H., et al., 2015. Zircon U–Pb ages of the Mianning–Dechang syenites, Sichuan Province, southwestern China: Constraints on the giant REE mineralization. *Ore Geology Reviews*, 554–568.
- Liu, Y., Chen, Z.Y., Yang, Z.S. et al., 2015. Mineralogical and geochemical studies of brecciated ores in the Dalucao REE deposit, Sichuan Province, southwestern China. *Ore Geology Reviews*. (doi: 10.1016/j.oregeorev.2015.03.006)
- Migdisov, A. A., Williams-Jones, A.E., 2014. Hydrothermal transport and deposition of the rare earth elements by fluorine-bearing aqueous liquids. *Miner Deposita* 49, 987 – 997.
- Mitchell, A.H.G., Garson, M.S., 1981. Mineral deposits and global tectonic settings. Academic Press, London. 405pp.
- McDonough, W.F., Sun, S.S., 1995. The composition of the earth, *Chemical Geology* 120, 223–253.
- Rudnick, R.L., McDonough, W.F., Chappell, B.W., 1993. Carbonatite metasomatism in the northern Tanzanian mantle: petrographic and geochemical characteristics. *Earth and Planet*

- Science Letters 114, 463–475.
- Simonetti, A., Bell, K., Viladkar, S.G., 1995. Isotopic data from the Amba Dongar carbonatite complex, west-central India: evidence for an enriched mantle source. *Chemical Geology* 122, 185–198.
- Student, J.J., Bodnar, R.J., 2004. Silicate melt inclusions in porphyry copper deposits: identification and homogenization behavior. *Canadian Mineralogist* 42, 1563–1600.
- Sun J., Zhu X.K., Fang, N., et al., 2013. Iron isotopic constraints on the genesis of Bayan Obo ore deposit, Inner Mongolia, China. *Precambrian Research* 235, 88–106.
- Walter, M.J., Bulanova, G.P., Armstrong, L.S., et al., 1988. Primary carbonatite melt from deeply subducted oceanic crust. *Nature* 454, 622–625.
- Wang, D.H., Yang, J.M., Yan, S.H., Xu, J., et al., 2001. A special orogenic-type rare earth element deposit in Maoniuping, Sichuan, China: Geology and geochemistry. *Resource Geology* 51, 177–188.
- Wang, E., Burchfiel, B.C., 1997. Interpretation of Cenozoic tectonics in the right-lateral accommodation zone between the Ailaoshan shear zone and the eastern Hiamalayan syntaxis. *International Geology Review* 39, 191–219.
- Wang, J.H., Yin, A., Harrison, T.M., et al., 2001. A tectonic model for Cenozoic igneous activities in the eastern Indo-Asian collision zone. *Earth and Planet Science Letters* 88, 123–133.
- Wendlandt, R.F., Harrison, W.J., 1979. Rare earth partitioning between immiscible carbonatite and silicate liquids and CO₂ vapor: results and implications for the formation of light rare earth-enriched rocks. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 69, 409–419.
- Williams-Jones, A.E., Samson, L.M., Olivo, G.R., 2000. The genesis of hydrothermal fluorite-REE deposits in the Gallinas Mountains, New Mexico. *Economic Geology* 95, 327–342.
- Williams-Jones, A.E., Migdisov, A.A., Samson, I.M., 2012. Hydrothermal mobilisation of the rare earth elements—a table of “Ceria” and “Yttria”. *Elements* 8, 355–360.
- Williams, I.S. 1998. U–Th–Pb geochronology by ion microprobe. In: McKibben, M.A., Shank, W.C. III & Ridley, W.I. (Eds.), *Application of Micro-analytical Technique to Understanding Mineralizing Process*. *Review of Economic Geology* 7, 1–35.
- Wolley, A.R., Kjarsgaard, B.A., 2008. Paragenetic types of carbonatite as indicated by the diversity and relative abundances of associated silicate rocks: evidence from a global database. *Canadian Mineralogist* 46, 741–752.
- Wyllie, P.J., Huang, W.L., 1975. Peridotite, kimberlite, and carbonatite explained in the system CaO–MgO–SiO₂–CO₂. *Geology* 3, 621–624.
- Xie, Y.L., Hou, Z.Q., Yin, S.P., et al., 2009. Continuous Carbonatitic Melt-Fluid Evolution for REE Mineralization System: Evidence from Inclusions in the Maoniuping REE Deposit in the western Sichuan, China. *Ore Geology Reviews* 36, 90–105.
- Xie, Y., Li, Y.X., Hou Z.Q., et al., 2014. A model for carbonatite hosted REE mineralisation — the Mianning–Dechang REE belt, Western Sichuan Province, China, *Ore Geol. Rev.*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.10.027>
- Xu, C., Campbell, I.H., Kynicky, J., et al., 2008, Comparison of the Daluxiang and Maoniuping carbonatitic REE deposits with Bayan Obo REE deposits, China. *Lithos* 106, 12–24.
- Xu, C., Taylor, R.N., Li, W.B., et al., 2012, Comparison of fluorite geochemistry from REE deposits in the Panxi region and Bayan Obo, China. *Journal of Asian Earth Sciences* 57,

76–89.

- Xu, C., Campbell, I.H., Kynicky, J., et al., 2008. Comparison of the Daluxiang and Maoniuping carbonatitic REE deposits with Bayan Obo REE deposits, China. *Lithos* 106: 12-24.
- Xu, Y.G., Chung, S.L., Jahn, B.M., et al., 2001. Petrologic and geochemical constraints on the petrogenesis of Permian–Triassic Emeishan flood basalts in southwestern China. *Lithos* 58, 145–168.
- Yang, G.M., Chang, C., Zuo, D.H., et al., 1998. Geology and Mineralization of the Dalucao REE Deposit in Dechang County, Sichuan Province. Open file of China University of Geosciences, Wuhan, 1–89 (in Chinese).
- Yang, X.Y., Sun, W.D., Zhang, Y.X., et al., 2009. Geochemical constraints on the genesis of the Bayan Obo Fe–Nb–REE deposit in Inner Mongolia, China. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 1417–1435.
- Yang, K.F., Fan, H.R., Santosh, M., et al., 2011. Mesoproterozoic carbonatitic magmatism in the Bayan Obo deposit, Inner Mongolia, North China: Constraints for the mechanism of super accumulation of rare earth elements. *Ore Geology Reviews* 40, 122–131.
- Yuan, Z.X., Bai, G., Wu, C.Y., et al., 1992. Geological features and genesis of the Bayan Obo REE ore deposit, Inner Mongolia, China. *Applied Geochemistry* 7, 429–442.
- Yin, A., Harrison, T.M., 2000. Geologic evolution of the Himalayan Tibetan orogen. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 28, 211–280.
- Zaitsev, A.N., Demeny, A., Sindern, S., et al., 2001. Burbankite group minerals and their alteration in rare earth carbonatites—source of elements and fluids (evidence from C–O and Sr–Nd isotopic data). *Lithos* 62, 15–33.
- Zhu, M.T., Zhang, L.C., Wu, G., et al., 2013. Fluid inclusions and He/Ar isotopes in pyrite from the Yinjiagou deposit in the southern margin of the North China Craton: A mantle connection for poly-metallic mineralization. *Chemical Geology* 351, 1–14.
- Yaxley, G. M., Kamenetsky, V. S., Green, D.H., 1998. Carbonatite metasomatism in the southeastern Australian Lithosphere, *Journal of Petrology* 39, 1919–1930.

- 白鸽, 袁忠信, 吴澄宇, 等. 1996. 白云鄂博矿床地质特征和成因论证. 北京: 地质出版社, 87–94.
- 陈辉, 邵济安. 1987. 白云鄂博地区碳酸岩的形成方式及构造背景. 地矿部沈阳地矿所编, 中国北方板块构造论文集(2). 北京: 地质出版社, 73–39.
- 范宏瑞, 陈福坤, 王凯怡, 等. Simon wiloe. 2002. 白云鄂博 REE-Fe-Nb 矿床碳酸岩墙 U-Pb 年龄及其地质意义. *岩石学报* 18(3), 363–368.
- 费红彩, 肖荣阁, 王安建. 2012. 白云鄂博 REE-Nb-Fe 稀土矿赋矿岩系建造研究评述. *地质学报*, 86(5), 757–766.
- 郝梓国, 王希斌, 李震, 等. 2002. 白云鄂博碳酸岩型 REE-Nb-Fe 矿床. *地质学报*, 76(4), 525–540.
- 郝梓国, 王希斌, 李震, 等. 2002. 白云鄂博矿区碱性基性岩-碳酸岩岩墙岩石学研究. *岩石矿物学杂志*, 21(4), 429–444.
- 胡瑞忠, 毕献武, 钟宏, 等. 2000. 中国某些超大型稀土矿床惰性气体同位素地球化学——白云鄂博 REE-Nb-Fe 矿床. 见: 涂光炽等著, 中国超大型矿床, 北京: 科学出版社, 578–581.
- 蒋少涌. 2000. 硼同位素及其地质应用研究. *高校地质学报*, 6(1), 1–16.
- 李建康, 白鸽, 袁忠信, 等. 2008. 富氟钼型碳酸岩岩浆的演化机制及其成矿效应. *地质论评*,

- 54(6), 793-800.
- 蓝廷广, 范宏瑞, 胡芳芳, 等. 2011. 山东微山稀土矿床成因: 来自云母 Rb-Sr 年龄、激光 Nd 同位素及流体包裹体的证据. 地球化学, 40, 428-442.
- 赖小东, 杨晓勇, 柳建勇. 2012. 白云鄂博 F e — R E E — N b 建造地球化学特征及成因: 元素及同位素新证据. 地质学报, 86(5), 801-817.
- 李小渝. 2005. 四川德昌大陆槽稀土矿床地质特征. 矿床地质, 24(2), 151-160.
- 李小渝, 何庆. 2000. 攀西地区稀土成矿带成矿地质特征, 四川地质学, 20(1), 50-56.
- 刘丛强, 黄智龙, 许成, 等. 2004. 地幔流体及其成矿作用——以四川冕宁稀土矿床为例. 北京: 地质出版社. 229.
- 刘铁庚. 1986. 白云鄂博白云岩氧、碳同位素组成及其成因讨论. 地质论评, 32(2), 150-159.
- 刘铁庚, 张正伟, 叶霖, 等. 2012. 白云鄂博“白云岩”地质地球化学特征及成因讨论. 地质学报, 86(5), 723-734.
- 孟庆润. 1992. 内蒙白云鄂博“H 8 含矿白云岩”氧、碳同位素研究及其成因. 地质找矿论丛, 7(2), 46-54.
- 牛贺才, 单强, 林茂青, 等. 1996. 四川冕宁稀土矿床包裹体研究. 地球化学, 25(6), 559-567.
- 牛贺才, 单强, 陈小明, 等. 2002. 攀西裂谷带轻稀土矿床与地幔过程的关系. 中国科学 (D 辑). 增刊, (32), 33-40.
- 牛贺才, 林传仙. 1995. 萤石中流体-熔融包裹体的研究. 地质论评, 41(1), 28-33.
- 牛贺才, 林传仙. 1994. 论四川冕宁牦牛坪稀土矿床成因. 矿床地质, 13, 345-353.
- 乔秀夫, 章雨旭, 高林志, 等. 1997. 内蒙古腮林忽洞群综合地层和白云鄂博矿床赋矿微晶丘. 地质学报, 71(1), 202-211.
- 秦朝建, 裘愉卓, 温汉捷. 2008. 四川牦牛坪稀土矿床成因研究-来自包裹体的证据. 岩石学报, 24(9), 2155-2162.
- 苏菲, 肖燕, 贺怀宇, 等. 2014. 山东昌乐-临朐玄武岩中单斜辉石巨晶及地幔捕掳体的 He-Ar 同位素地球化学. 科学通报, 59(4-5), 374-386.
- 宋文磊, 许成, 王林均, 等. 2013. 与碳酸岩碱性杂岩体相关的内生稀土矿床成矿作用研究进展. 北京大学学报(自然科学版), 49(4), 725-740.
- 陶克捷, 杨主明, 张培善, 等. 1998. 白云鄂博矿区周围火成碳酸岩岩墙地质特征. 地质科学, 31(1), 73-83.
- 田世洪, 侯增谦, 杨竹森, 等. 2008. 川西冕宁-德昌 REE 成矿带成矿年代学研究: 热液系统维系时限和构造控矿模型约束. 矿床地质, 27(2), 177-187.
- 田世洪, 丁悌平, 袁忠信. 2006. 四川牦牛坪轻稀土矿床地幔流体特征. 地质学报, 80(7), 1035-1043.
- 魏菊英, 蒋少涌. 1994. 内蒙白云鄂博稀土, 铁矿床的硅同位素组成. 地球学报, (1-2), 102-110.
- 许成, 黄智龙, 刘丛强, 等. 2004. 牦牛坪稀土矿床碳酸岩 Pb 同位素地球化学. 岩石学报, 20(3), 495-500.
- 许成, 黄智龙, 刘丛强, 等. 2003. 四川牦牛坪稀土矿床萤石 Sr、Nd 同位素对幔源流体的指示意义. 地球学报, 28(1), 41-46.
- 许成, 黄智龙, 刘丛强, 等. 2002. 四川牦牛坪稀土矿床碳酸岩地球化学. 中国科学, 32 (8), 635-643.
- 徐九华, 谢玉玲, 李建平, 等. 2001. 四川牦牛坪稀土矿床流体包裹体中含锶和轻稀土的子矿物. 自然科学进展, 11(5), 543-547.
- 杨光明, 常诚, 左大华, 等. 1998. 四川省德昌县 DL REE 矿床成矿条件研究. 内部资料.
- 杨学明, 杨晓勇, M. J. Le Bas, 等. 1998. 碳酸岩的地质地球化学特征及其大地构造意义. 地

- 球科学进展,13(5), 457-466.
- 杨学明, 杨晓勇, 陈天虎, 等. 1999. 白云鄂博富稀土碳酸岩的地球化学特征. 中国稀土学报, 17(4), 289-295.
- 杨学明, 杨晓勇, 郑永飞, 等. 2000. 白云鄂博富稀土元素碳酸岩墙的碳和氧同位素特征. 高校地质学报, 6(2), 205-209.
- 杨奎锋, 范宏瑞, 胡芳芳, 等. 2010. 白云鄂博地区碳酸岩脉侵位序列与稀土元素富集机制. 岩石学报, 026(05), 1523-1529.
- 杨奎锋, 范宏瑞, 胡芳芳, 等. 2012. 白云鄂博陆缘裂谷系沉积物源与超大型稀土矿床含矿白云岩的成因探讨. 地质学报, 86(5), 776-784.
- 杨晓勇, 章雨旭, 郑永飞, 等. 2000. 白云鄂博赋矿白云岩与微晶丘和碳酸岩墙的碳氧同位素对比研究. 地质学报, 74(2), 169-180.
- 孙剑, 朱祥坤, 陈岳龙, 等. 2012. 白云鄂博地区相关地质单元的铁同位素特征及其对白云鄂博矿床成因的制约. 地质学报, 86(5), 819-828.
- 肖荣阁, 费红彩, 王安建, 等. 2012. 白云鄂博含矿碱性火山岩建造及其地球化学. 地质学报, 86(5), 735-751.
- 阳正熙, Anthony E Williams- Jones, 蒲广平, 等. 2000. 冕宁四川冕宁牦牛坪稀土矿床地质特征. 矿物岩石, 20(2), 28-34.
- 阳正熙, Anthony E. Williams-Jones, 蒲广平, 等. 2006. 四川牦牛坪稀土矿床矿物流体包裹体研究. 矿物岩石, 21(2), 26-33.
- 袁忠信, 施泽民, 白鸽, 等. 1995. 四川冕宁牦牛坪稀土矿床. 北京: 地质出版社.
- 袁忠信, 施泽民. 1993. 四川冕宁牦牛坪碱性花岗岩锆石铀-铅同位素年龄及其地质意义. 矿床地质, 12(2), 189-192.
- 袁忠信, 白鸽, 吴澄宇, 等. 1995. 内蒙白云鄂博矿区中火山岩岩石特征及其意义. 矿床地质, 14(3), 197-204.
- 章雨旭, 彭阳, 杨晓勇, 等. 1998. 白云鄂博赋矿微晶丘的论证. 矿床地质, 17(增刊): 691-696.
- 章雨旭, 彭阳, 乔秀夫, 等. 1998. 白云鄂博矿床赋矿白云岩成因新认识. 地质论评, 70-76.
- 章雨旭, 杨占峰, 张绮玲, 等. 2009. 白云鄂博矿床及北京西山微晶丘地质、地球化学研究. 北京: 地质出版社.
- 张宗清, 袁忠信, 唐索寒, 等. 2003. 白云鄂博矿床年龄和地球化学. 北京: 地质出版社.
- 张宗清, 唐索寒, 王进辉, 等. 1994. 白云鄂博稀土矿床形成年龄的新数据. 地球学报, 1-2, 86-92.
- 张培善, 张任枯, 杨主明. 1995. 白云鄂博火成碳酸岩墙矿物岩石初步研究及其对稀土成矿的启示. 中国稀土学报, 13(4), 374-376.
- 周进, 倪培, 丁俊英, 等. 2003. 碳酸岩岩浆作用过程的包裹体研究. 高校地质报, 9(2), 293-301.
- 朱祥坤, 孙剑. 2012. 内蒙古白云鄂博矿床的稀土矿化时代与期次. 地球学报, 33(6), 845-856.