

doi: 10.12029/gc20210207

李胜虎, 于学峰, 田京祥, 单伟, 沈昆. 2021. 碳酸岩型稀土矿床成矿流体演化机制研究现状及展望[J]. 中国地质, 48(2): 447-459.

Li Shenghu, Yu Xuefeng, Tian Jingxiang, Shan Wei, Shen Kun. 2021. Research status and prospect of the evolution mechanism of ore-forming fluids for carbonatite-hosted REE deposits[J]. Geology in China, 48(2): 447-459(in Chinese with English abstract).

碳酸岩型稀土矿床成矿流体演化机制研究现状及展望

李胜虎^{1,2}, 于学峰¹, 田京祥¹, 单伟¹, 沈昆¹

(1. 山东省地质科学研究所, 自然资源部金矿成矿过程与资源利用重点实验室, 山东省金属矿产成矿地质过程与资源利用重点实验室, 山东 济南 250013; 2. 中国地质大学地球科学与资源学院, 北京 10083)

摘要:与碱性岩有关的碳酸岩型内生稀土矿床在中国乃至世界上轻稀土资源储量中占有极为重要的地位, 诸如我国内蒙古的白云鄂博稀土矿床、川西冕宁—德昌稀土成矿带中的牦牛坪、大陆槽等稀土矿床、山东微山县鄱山稀土矿床以及美国的 Mountain Pass 稀土矿床等都属于这种类型的稀土矿床。当前, 对于这类稀土矿床的成矿流体演化机制, 学界主要存在结晶分异作用、不混溶作用(熔体-熔体不混溶、熔体-流体不混溶以及流体-流体不混溶)以及热液交代蚀变作用之间的分歧。结晶分异作用可以使具有不相容性的稀土元素在残余熔体相中逐渐富集, 直至形成稀土矿物。不混溶作用能够使稀土元素在不混溶后形成的两相或多相中的某一相中发生选择性富集, 形成稀土矿化。成矿流体演化晚阶段的热液流体对早期生成的矿物或围岩进行交代蚀变, 使其释放出能与稀土元素在热液中形成络合物的 F^- 、 $(CO_3)^{2-}$ 以及 $(SO_4)^{2-}$ 等阴离子(团), 并最终在合适的构造控矿部位和外界环境条件下, 重结晶或沉淀出稀土矿物。上述 3 种观点各有其理论依据, 但是在解释一些碳酸岩型稀土矿床地质现象或实验地球化学模拟结果的时候都或多或少存在一定程度上的不足。前人的研究表明, 碳酸岩型稀土矿床中发育了大量的熔体包裹体、熔体-流体包裹体以及富 CO_2 的流体包裹体, 以往在利用 Linkam TS1400XY 以及 Linkam THMS600 这类常规高温热台, 在 101325 Pa 条件下对其进行热力学测温时, 这些包裹体大多在尚未达到完全均一状态前就已发生爆裂或泄露, 极大制约了人们对这类稀土矿床在高温岩浆阶段和中高温岩浆-热液阶段成矿流体演化过程的认知。另外, 对于稀土元素在成矿流体演化过程中的含量变化特征及其地球化学行为的研究, 目前主要是通过包裹体成分组成的拉曼光谱分析, 以及对矿体和围岩进行的全岩地球化学分析, 尚缺乏单个包裹体中元素含量的原位微区分析方面的数据。未来, 对碳酸岩型稀土矿床中发育的熔体包裹体、熔体-流体包裹体和富 CO_2 的流体包裹体, 利用热液金刚石压腔开展高温高压原位均一实验模拟研究, 以及对单个包裹体中微量元素的含量利用 LA-ICP-MS 进行原位微区分析, 将是揭示该类稀土矿床成矿流体演化机制的关键。

关键词:碳酸岩; 成矿流体; 熔体包裹体; 流体包裹体; 高温高压; 地质调查工程; 原位微区分析

中图分类号: P618.7 文献标志码: A 文章编号: 1000-3657(2021)02-0447-13

Research status and prospect of the evolution mechanism of ore-forming fluids for carbonatite-hosted REE deposits

LI Shenghu^{1,2}, YU Xuefeng¹, TIAN Jingxiang¹, SHAN Wei¹, SHEN Kun¹

收稿日期: 2020-07-10; 改回日期: 2021-02-25

基金项目: 山东省自然科学基金青年项目(ZR2020QD029、ZR2019PD019)、山东省博士后创新项目专项资金(201903084)和山东地质勘查基金(鲁勘字(2019)8号、鲁勘字(2020)7号)联合资助。

作者简介: 李胜虎, 男, 1985年生, 博士, 主要从事成矿流体高温高压实验模拟研究; E-mail: lshcugb@163.com。

(1. Shandong Institute of Geological Sciences; Key Laboratory of Gold Mineralization Processes and Resources Utilization Subordinated to the Ministry of Natural Resources; Key Laboratory of Metallogenic Geological Processes and Resources Utilization in Shandong Province, Jinan 250013, China; 2. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: Carbonatite-hosted endogenous rare earth element (REE) deposits related to alkaline rocks are very important in light rare earth resources in China and even in the world. At present, controversies for the evolution mechanism of ore-forming fluids for carbonatite-hosted REE deposits are mainly among crystallization differentiation, liquid immiscibility (melt-melt, melt-fluid and fluid-fluid immiscibility) and hydrothermal metasomatic alteration. Crystallization differentiation can gradually enrich the incompatible REEs in the residual melt phase until the REE minerals are formed. Immiscibility can lead to selective enrichment of REEs in one of the two or multiple-phases formed after immiscibility, resulting in REE mineralization. The hydrothermal fluids formed in the late stage of ore-forming fluids evolutionary process have metasomatic reaction with the early-formed minerals or surrounding rocks and release anions (anion clusters) such as F^- , $(CO_3)^{2-}$ and $(SO_4)^{2-}$, which can form complexes with REEs in the hydrothermal aqueous solution, and finally recrystallize or precipitate REE minerals in appropriate ore-hosting structures under suitable external conditions. Each of the above three viewpoints has its own theoretical basis, but they are more or less inadequate in the explanation of some geological phenomena or experimental geochemical simulation results of carbonatite-hosted REE deposits. The previous study results shown that there are a large number of melt inclusions, melt-fluid inclusions and CO_2 -rich fluid inclusions in carbonatite-hosted REE deposits. In the past, most of these inclusions decrepitated or were leaked before reaching the total homogenization status when heated at 101325 Pa by using conventional high temperature heating stages, such as Linkam TS1400XY and Linkam THMS600, which greatly restrict our understanding of the evolutionary process of ore-forming fluids in high temperature magmatic stage and medium-high temperature magmatic-hydrothermal stage for this type of REE deposits. In addition, studies on the contents variation characteristics and geochemical behavior of REEs in the ore-forming fluid evolutionary process is mainly through the Raman spectroscopy analysis of the components of inclusions, as well as the whole rock geochemical analysis of ore bodies and surrounding rocks, and there is still a lack of in-situ microanalysis data about the element contents of individual inclusions. In the future, for melt inclusions, melt-fluid inclusions, and CO_2 -rich fluid inclusions that trapped in this type of deposits, in-situ high temperature and high pressure microthermometry experiments by employing hydrothermal diamond-anvil cell together with in-situ LA-ICP-MS microanalysis of trace elements contents in individual inclusions, are supposed crucial to reveal its evolution mechanism of ore-forming fluids.

Key words: Carbonatite; ore-forming fluids; melt inclusion; fluid inclusion; high temperature and high pressure; geological survey engineering; in-situ microanalysis

About the first author: LI Shenghu, male, born in 1985, doctor, engaged in high temperature and high pressure experimental simulation of ore-forming fluids; E-mail: lshcugb@163.com.

Fund Support: Supported by Shandong Provincial Natural Science Foundation Youth Project (No.ZR2020QD029, No.ZR2019PD019), Shandong Postdoctoral Innovation Project Special Fund (No.201903084) and Geological Exploration Project of Shandong Province (No. Lukanzi (2019) 8, No.Lukanzi (2020) 7).

1 引 言

稀土元素(rare earth element, REE),素有“工业维生素”的美誉,通常分为轻稀土元素和重稀土元素,关乎新兴高科技产业的发展 and 国家安全,因而被国家列为重点研究开发的战略性矿产资源(陈毓川和王瑞江,2019;王登红等,2019;翟明国等,2019)。

稀土资源主要集中在中国、澳大利亚、俄罗斯、美国、巴西、加拿大和印度等少数几个国家。美国地质调查局2014年关于稀土资源的报道资料显示,2013年中国稀土氧化物的储量约占世界稀土氧化物总储量的39%。中国的稀土资源空间分布上具有“北轻南重”的特点,南方以离子吸附型重稀土矿产为主,而北方则以轻稀土矿产为主(王登红等,2019)。

与碱性岩有关的碳酸岩型稀土矿床,是世界上内生轻稀土矿床的最重要类型,诸如中国的内蒙古白云鄂博稀土矿床(王希斌等,2002;范宏瑞等,2003;Yang et al., 2009; Yang et al., 2019)、四川冕宁—德昌稀土成矿带中的诸多稀土矿床(谢玉玲等,2008; Hou et al., 2009; Xie et al., 2009; 刘琰等,2017; Liu et al., 2019a; 2019b)、山东微山稀土矿床(李建康等,2009;蓝廷广等,2011;梁雨薇等,2017; Wang et al., 2019; Jia and Liu, 2020)以及美国的Mountain Pass 稀土矿床(Castor, 2008)等都属于这种类型的稀土矿床。本文重点对碳酸岩型稀土矿床成矿流体演化机制的研究现状进行了梳理,简述了其各自的代表性研究成果和观点,提出了当前研究中存在的问题及其解决方案,并对未来碳酸岩型稀土矿床成矿流体演化机制的研究方向进行了初步展望。

2 碳酸岩型稀土矿床成矿流体演化机制研究现状

碳酸岩岩浆的形成和演化方式主要包括原始地幔部分熔融、结晶分异以及不混溶3种模式。然而,王中刚等(1987)指出通过上地幔橄榄岩的低程度部分熔融很难获得碳酸岩型稀土矿床中如此高的REE含量和轻稀土元素/重稀土元素值。Foley et al. (2009)对天然及人工合成的碳酸盐化地幔物质的部分熔融实验结果也表明,实验获得的碳酸岩熔体中的REE含量远低于地表碳酸岩中的REE含量;英基丰(2002)的研究结果也表明鲁中地区大量的碳酸岩杂岩体属于原始地幔部分熔融成因,但大多数并没有发生REE矿化。大多数来自地幔捕虏体的碳酸岩中的REE含量通常小于25 $\mu\text{g/g}$,也远小于REE在地壳中的丰度(Ionov, 1998; Lee et al., 2000)。因此,目前对于与稀土矿化有密切关系的碳酸岩岩浆的成因,学界争论的焦点主要集中在岩浆的结晶分异作用和不混溶作用二者之间。至于碳酸岩型稀土矿床的成矿流体演化机制除了结晶分异作用和不混溶作用之外,还包括热液成矿作用。

2.1 结晶分异作用使得REE在残余熔体中逐渐富集

在岩浆结晶分异过程中,硅酸盐矿物会先于碳酸盐矿物从岩浆体系中结晶沉淀出来,导致REE等不相容元素在残余的碳酸盐熔体相中得以一定程

度上的富集。随后,随着方解石和白云石等碳酸盐矿物从体系中继续结晶分异出来,导致REE在残余熔体中发生进一步的富集,直至形成稀土矿物并从体系中分离出来(Ionov and Harmer, 2002)。这一观点得到了高温高压结晶分异实验的证实,并且一些稀土矿床的地质特征也与之相匹配。比如, Jones and Wyllie(1986)在施加100 MPa外界压力条件下,对REE在 $\text{CaCO}_3\text{-Ca(OH)}_2\text{-La(OH)}_3$ 体系中的溶解度进行了实验模拟研究,实验结果显示稀土矿物可以从碳酸岩岩浆的结晶分异演化过程中直接沉淀出来,并且随着岩浆结晶分异程度的不断升高,REE在残余熔体相中的含量也呈逐渐增加的正相关性(Wyllie et al., 1996)。Xu et al. (2008, 2010)在湖北庙垭稀土矿床中发现了大量的方解石晶体,方解石中REE的含量要低于碳酸岩全岩中的REE含量,显示在庙垭碳酸岩岩浆演化过程中大量方解石矿物的结晶沉淀是导致剩余碳酸盐熔体中REE(尤其是轻稀土元素)高度富集的主要原因。此外, Yang et al. (2019)对白云鄂博稀土矿床中的磷灰石和独居石进行了Sr-Nb-O同位素测定,实验结果表明该稀土矿床的碳酸岩经历了铁质碳酸岩 \rightarrow 镁质碳酸岩 \rightarrow 钙质碳酸岩的强烈分异演化过程,在上述碳酸岩岩浆结晶分异过程中,REE等不相容元素得以在残余熔体不断富集而矿化。Slezak and Spandler (2020)也认为西澳大利亚Giford Creek碳酸岩杂岩体中的铁质碳酸岩,是由来自岩石圈地幔的母岩浆经过较高分异作用而形成的。另外, Braunger et al. (2020)对碳酸岩和碱性岩的氧化还原条件的研究表明,与碳酸岩共生的碱性岩杂岩体是由相对氧化的幔源熔体结晶而成的。

来自包裹体测温 and 成分分析等方面的数据,也表明结晶分异作用制约了REE在碳酸岩岩体中的富集矿化。例如, Panina(2005)对西伯利亚Krestovskiy杂岩体中包裹体内组成成分的分析结果表明,从硅酸盐-碳酸盐不混溶熔体到碳酸盐熔体,再到碳酸盐熔体+盐水溶液,它们的Na、K、Ca等碱性组分和F、P、S、Cl、 CO_2 等挥发分的含量均呈逐渐增加的趋势,进而表明易与上述碱性组分和挥发分形成络合物的REE,在上述岩浆结晶分异演化过程中也应相应的呈逐渐富集的趋势。又如,李建康等(2009)根据对微山稀土矿床中流体包裹体的研

究结果,将微山稀土矿床成矿流体的演化过程依次分为硅酸盐岩浆期→碳酸盐岩浆-热液过渡期→碳酸盐热液期→低温硫化物热液期,并进一步指出REE的矿化主要发生在碳酸盐岩浆-热液过渡期。另外,李葆华等(2018)根据对甘肃天祝干沙鄂博稀土矿床中熔体包裹体、熔体-流体包裹体、(含子矿物)CO₂包裹体以及(含子矿物)H₂O包裹体的研究结果,反演了该稀土矿床由岩浆到热液的结晶分异演化过程,并认为REE的矿化主要发生在岩浆-热液阶段。

然而,Kjarsgaard(1998)根据对各类碳酸盐单矿物、碳酸岩和碱性岩中REE的地球化学分析数据,发现REE在上述各矿物和岩石中的配分模式基本呈相互平行的趋势,表明单纯通过结晶分异作用无法达到矿化碳酸岩中轻稀土的高度富集程度。实验岩石学的结果也证明了这一点。例如,美国Seabrook湖的碱性玄武岩浆结晶50%后可以获得霓霞岩中的稀土含量。但是,霓霞岩岩浆中矿物的进一步结晶作用却产生不了稀土矿化碳酸岩中的高稀土含量(Cullers and Medaris, 1977)(图1)。另外,王中刚等(1987)对奥卡岩体的研究结果显示,以60:40比例的普通辉石和橄榄石自碱性玄武岩母岩浆中结晶出50%后,能够产生霓霞岩中的稀土含量。紧接着,霞石、辉石和石榴子石分别以49:49:2的比例自霓霞岩岩浆中晶出大约85%后方才形成了蓝方黄长岩中的稀土含量。之后,虽然分离结晶作用继续进行,但是却无法达到矿化碳酸岩中稀土含量的数量级。

2.2 不混溶作用使得REE在不混溶后的某一相中发生选择性富集

Eby(1975)、Mitchell and Brunfelt(1975)以及Cullers and Medaris(1977)等人较早地提出运用液态不混溶作用来解释碳酸岩中REE的富集机制。随着研究的不断深入,液态不混溶作用又进一步细分为碳酸盐-硅酸盐熔体的不混溶和碳酸盐熔体-盐类流体的不混溶(宋文磊等,2013),以及富挥发分流体-富水流体的不混溶,三者都可以使成矿元素在不混溶后的某一相中发生选择性富集。

2.2.1 硅酸盐熔体-碳酸盐熔体相间的不混溶作用

不混溶过程中挥发分对成矿元素的选择性分配起着重要作用,这主要归因于挥发分对稀土元素

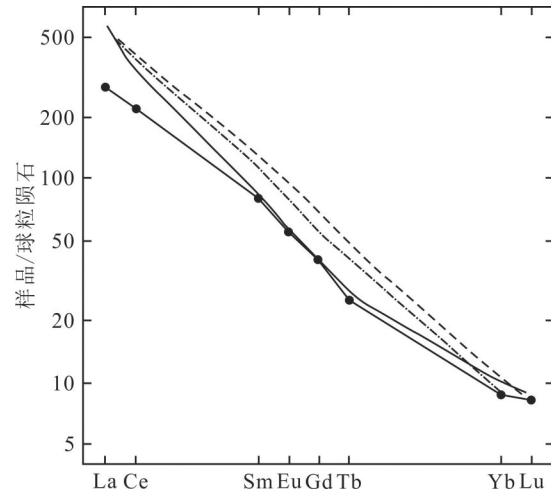


图1 上地幔橄榄岩低度部分熔融形成的初始岩浆在结晶分异作用下REE进行富集的模型(据Cullers and Medaris, 1977)

实心圆代表上地幔橄榄岩部分熔融产生的初始熔体中REE的含量;点虚线代表初始熔体中单斜辉石和石榴石以99:1的比例结晶50%后所产生的剩余熔体中的REE预测含量;虚线代表霓霞岩中的REE含量;实线代表霓霞质的初始熔体(磷灰石: 榴石: 单斜辉石: 不透明矿物: 霞石: 黑云母=2.2: 3.8: 46.7: 5.5: 33.4: 8.4)结晶40%后,所产生的剩余熔体中的REE含量。通过以上几种结晶分异作用所产生的熔体中的REE含量均达不到碳酸岩中的REE含量

Fig.1 Fractional crystallization model for the enrichment of REE from low degree partial melting of peridotite in the upper mantle (after Cullers and Medaris, 1977)

Initial melt for the fractional crystallization model (solid circle); predicted melt after 50% crystallization of clinopyroxene: garnet = 99: 1 from the initial melt (dot-dashed line); actual ijolite (dashed line). Forty percent fractional crystallization of the ijolite in the ratio of apatite: sphene: clinopyroxene: opaques: nepheline: biotite = 2.2: 3.8: 46.7: 5.5: 33.4: 8.4 yields a REE content of the ijolite (solid line), and the REE content will never become similar to that of the carbonatite

的亲水性。稀土元素主要通过F⁻、P⁵⁻、(CO₃)²⁻、OH⁻、Cl⁻、(SO₄)²⁻以及HCO₃⁻等阴离子(团)结合,然后以络合物的形式进行迁移,其中F⁻与稀土元素的络合能力最强(Wood, 1990; Haas et al., 1995; Solovova et al., 2005)。

实验研究结果表明Ba、Sr、Ca等碱土元素在碳酸盐-硅酸盐熔体间的能斯特分配系数约为3,最大可达18.38(Kjarsgaard, 1998; Veksler et al., 2006)(图2)。另外,包裹体中元素含量原位微束分析的实验数据也给出了类似的结论(Nielsen et al., 1997; Panina, 2005)。由于Ce、La等稀土离子与Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺等碱土金属离子半径大小相近,导致REE常以类质同像的形式置换Sr、Ba、Ca等元素(刘英俊等,

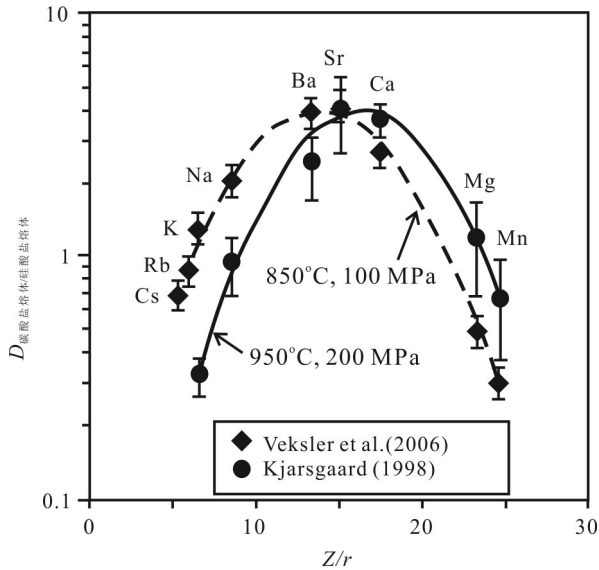


图2 碱土、碱性元素在碳酸盐-硅酸盐不混溶熔体间的分配系数

Fig.2 Distribution coefficients of alkaline earth and alkaline elements in carbonate-silicate immiscible melts

1984)。因此,含Sr和Ba的矿物中也常常含有Ce和La,如碳酸钠铈钙锶矿($\text{Na}_3(\text{Ce}, \text{La}, \text{Ca}, \text{Na}, \text{Sr})_3(\text{CO}_3)_5$)、硅钛铈矿($(\text{Sr}, \text{REE}, \text{Ca})_4(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})(\text{Ti}, \text{Zr})_4\text{Si}_4\text{O}_{22}$)以及黄碳锶钠石($(\text{Na}, \text{Ca})_3(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ce})_3(\text{CO}_3)_5$)等矿物都体现了这种类质同像关系。四川牦牛坪稀土矿床的流体富Sr和轻稀土的特征(徐九华等,2001),也反映出轻稀土与碱土元素之间相互伴生的密切关系。因此,上述碳酸盐熔体中相对富集Sr、Ba、Ca的特征,暗示碳酸盐熔体中也相对富集轻稀土元素。Hou et al.(2009)对川西冕宁—德昌稀土成矿带中的牦牛坪、里庄、木落寨3个稀土矿床中的熔体包裹体、熔体-流体包裹体和流体包裹体进行了显微测温等方面的研究,并结合Sr-Nd和O-D-C同位素数据的分析结果,指出从碳酸岩-正长岩岩浆液态不混溶过程中产生的高温且含硫酸盐的NaCl-KCl流体,是上述3个稀土矿床中氟碳酸盐稀土矿物和硫化物形成的主要机制。

典型不混溶成因碳酸岩杂岩体的实验数据表明,轻稀土元素倾向于在碳酸岩中富集,而不是碱性岩。例如,北美Seabrook湖中REE含量在碳酸岩与共生碱性岩间的比值为2~3(Cullers and Medaris, 1977)。加拿大Oka碳酸岩杂岩体碳酸岩和黄长岩中的REE含量之比为5~6(Treiman and Essene,

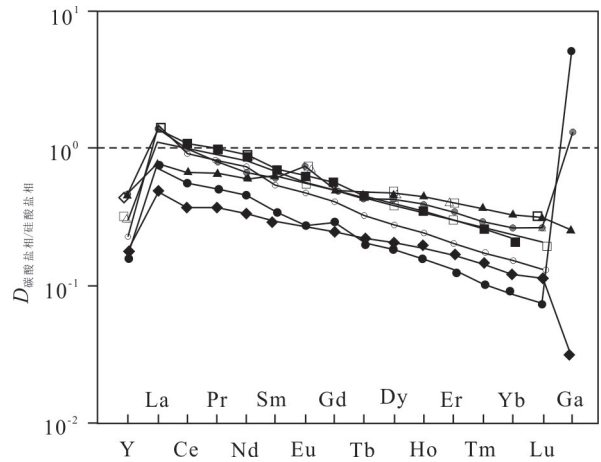


图3 REE在共生的碳酸盐-硅酸盐两相中的分配系数 (据Veksler et al., 2012)

Fig.3 Distribution coefficients of REE elements between immiscible carbonate and silicate phases (after Veksler et al., 2012)

1985)。巴西某碱性岩-碳酸岩杂岩体中,在碳酸盐与硅酸盐熔体相之间的 D_{La} 和 D_{Ce} 值分别为10.7和6.8(Beccaluva et al., 1992)。但需要指出的是,以上碳酸岩均未达到稀土矿化的品位。

高温高压实验条件下,直接测定REE在碳酸盐-硅酸盐熔体间分配系数的实验结果,也显示了REE优先在碳酸盐熔体相中富集的特征。如Jones et al.(1995)在1.0 GPa的实验压力条件下,温度分别为1400°C和1100°C时,测得 D_{Ce} 碳酸盐熔体/硅酸盐熔体的值分别为1.0和1.1。Veksler et al.(1998a)在965~1015°C以及84~94 MPa的温压范围内,测得 D_{La} 在碳酸盐与硅酸盐两不混溶熔体间的值为1.22~1.39。Suk (2003)测得La和Ce在碳酸盐矿物与硅酸盐矿物中的分配系数为1.5~2.5(1100°C、200 MPa的温压条件下测定),并且随着体系中P含量的增加,上述 D_{La} 碳酸盐矿物/硅酸盐矿物和 D_{Ce} 碳酸盐矿物/硅酸盐矿物的值也相应增加。不过,有些学者的REE配分实验研究得出了与上述实验不同的结果。比如,Veksler et al.(2012)发现,在硅酸盐熔体和共轭的碳酸盐熔体发生不混溶的相分离过程中,REE更倾向于在硅酸盐熔体相中进行富集(图3)。另外,Wendlandt and Harrison (1979)的实验结果虽然支持稀土元素会优先分配进入碳酸盐熔体相中。但是,相对于轻稀土元素来说,碳酸盐熔体中会更富集重稀土元素。

2.2.2 熔体-盐流体相间的不混溶作用

碳酸岩型稀土矿床中熔体包裹体和流体包裹

体的研究结果显示,在熔体相(碳酸盐熔体相、硅酸盐熔体相以及碱性盐-碳酸盐熔体相)与盐类(磷酸盐、硫酸盐以及卤化物等)流体相的不混溶过程中,REE在盐类流体相中选择性富集是控制这类稀土矿床成矿流体演化的主要方式。比如,在碳酸盐熔体包裹体与流体包裹体不混溶包裹体组合中,流体包裹体中REE的含量可高达3%,并且Sr和Ba的含量也达到了百分级(Bühn and Rankin, 1999)(图4),一些包裹体中还含有很高的SO₃浓度,但是SiO₂的含量较低(Veksler, 1998b)。Andreeva et al. (2007)的研究结果也表明,正是由于硅酸盐熔体与盐类流体的不混溶作用,使得REE富集在盐类流体相中,从而导致了REE的矿化。蓝廷广等(2011)对微山稀土矿床矿化脉中的流体包裹体进行了研究,发现CO₂包裹体、H₂O-CO₂包裹体以及H₂O-CO₂-子矿物包裹体在空间上共生,并且三者均有相似的均一温度,显示在成矿流体演化过程中发生了岩浆-流体不混溶作用,而这种不混溶作用是稀土矿物沉淀的控制因素。富REE的流体可以通过流体不混溶作用,直接从碱性硅酸岩或者碱性岩-碳酸岩岩浆系统分异出来(Hou et al., 2009; 梁雨薇等, 2017)。

2.2.3 流体-流体相间的不混溶作用

基于对稀土矿床中流体包裹体的研究结果,一些学者指出在碳酸岩型稀土矿床成矿流体的演化过程中,富挥发分流体相与富水流体相间的不混溶

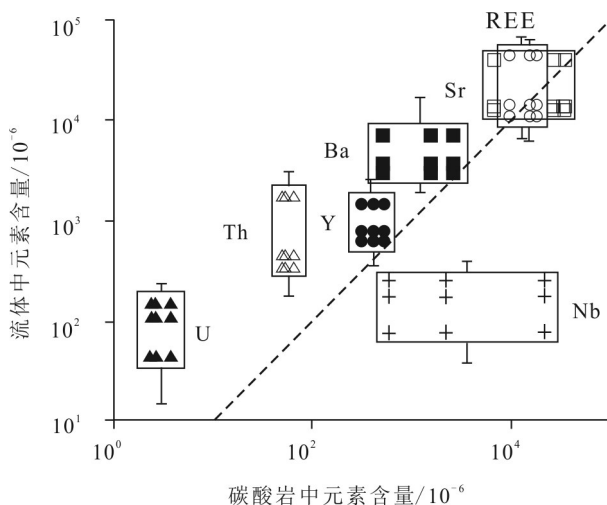


图4 Kalkfeld碳酸岩及其出溶盐流体中REE和其他微量元素的含量(据Bühn and Rankin, 1999)

Fig.4 REE and other trace elements in Kalkfeld carbonatite and the exsolution salt fluid (after Bühn and Rankin, 1999)

作用,是制约REE发生富集矿化的主要机制。如, Fan et al.(2006)通过对白云鄂博稀土-Nb-Fe矿床中矿化的萤石和石英中包裹体的研究指出,富CO₂包裹体与富水流体包裹体在空间上共存且具有相近的均一温度,表明在该矿床成矿流体演化过程中有富挥发分流体与富水溶液流体相间不混溶作用的发生,流体不混溶作用可能是导致REE发生矿化的主要原因。Xie et al.(2009)发现川西牦牛坪稀土矿床不同矿化阶段的包裹体,主要分为熔体包裹体、熔体-流体包裹体、富CO₂包裹体和富水的流体包裹体。通过对上述包裹体的研究表明,成矿流体的演化经历了从高温的熔体-流体到中高温的富CO₂流体再到低温的富水流体过程(图5)。在上述成矿流体的演化过程中,由于温度和压力的降低而导致CO₂相与富水流体相的分离,进而促使REE得以在CO₂相中富集。

不过,也有学者(Mitchell, 2005; Panina and Motorina, 2008)认为结晶分异作用和不混溶作用二者之间并不是彼此孤立存在的,而是可以相互贯穿

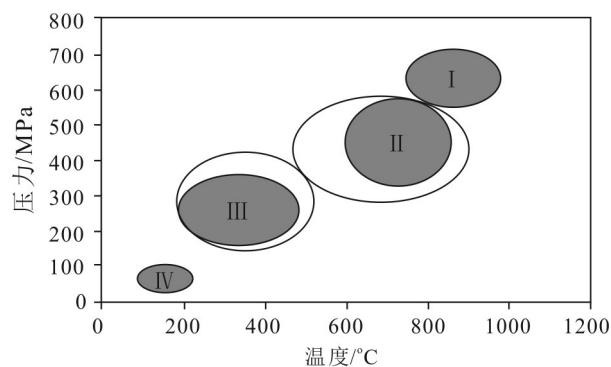


图5 牦牛坪REE矿床成矿流体演化P-T轨迹示意图
(据Xie et al., 2009)

I—熔体包裹体组合代表的碳酸岩阶段; II—熔-流体包裹体组合代表的伟晶岩阶段; III—富CO₂流体包裹体组合代表的重晶石-氟碳铈矿阶段; IV—富水溶液流体包裹体组合代表的方解石阶段。图中阴影区根据实际包裹体测温数据绘制,阴影区之外的椭圆部分是根据含CO₂流体包裹体、含CO₂且含子矿物的流体包裹体以及熔体-流体包裹体的未均一测温结果而推测的其可能均一温度和压力范围

Fig.5 Schematic T-P path for evolution of the ore-forming fluid in the Maoniuping REE deposit (after Xie et al., 2009)
I—Carbonatite stage, melt inclusion assemblage; II—Pegmatite stage, melt-fluid inclusion assemblage; III—Barite-bastnaesite stage, CO₂-rich fluid inclusion assemblage; IV—Calcite stage, aqueous rich fluid inclusion assemblage. Shaded ellipse represents T-P range based on microthermometry data, unshaded ellipse shows estimated range based on unhomogenized inclusion data for aqueous-liquid CO₂ fluid inclusions, aqueous daughter minerals-liquid CO₂ fluid inclusions and melt-fluid inclusions

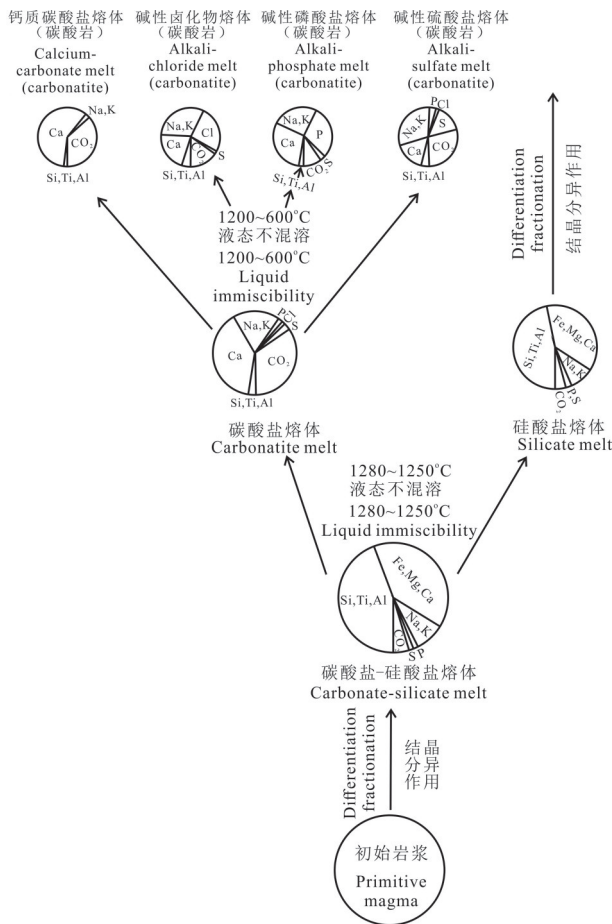


图6 深源岩浆在缓慢冷却和结晶过程中发生的两相碳酸盐-硅酸盐熔体不混溶以及多相碳酸盐-盐类熔体不混溶过程示意图(据 Panina and Motorina, 2008 修改)

Fig.6 Flow chart illustrating the mechanism of two-phase carbonate-silicate liquid immiscibility and polyphase carbonate-salt liquid immiscibility in deep-seated magmas during their slow cooling and crystallization in the Earth's crust (modified from Panina and Motorina, 2008)

和共存于岩浆演化的全过程(图6)。

2.3 热液交代蚀变作用使得晚期热液沉淀或重结晶出稀土矿物

传统上认为 REE 在热液体系中的活动性比较差,因而忽视了热液作用对 REE 富集矿化的贡献。然而,近年来一些学者通过矿物学、岩石学、地球化学以及高温高压实验等方面的研究,表明在一定温度、pH 和成分组成条件下,REE 能够在热液体系中进行有效的活化迁移并富集成矿。比如,在马拉维的 Tundulu 碳酸岩杂岩体和 Kangankunde 碳酸岩以及印度的 Amba Dongar 碳酸岩杂岩体中都发现了一

期或多期的热液交代蚀变作用。热液交代蚀变使得围岩或早期结晶的矿物释放出 Ca^{2+} 和 $(CO_3)^{2-}$ (Ngwenya, 1994), 在 F^- 、 $(SO_4)^{2-}$ 以及 OH^- 等阴离子(团)的参与下对 REE 进行有效的迁移,富含 REE 的热液充填于张性裂隙后,随着温度、压力等物理化学条件的改变,导致含稀土元素的矿物从热液中沉淀结晶(田京祥等, 2002; 于学峰等, 2010), 或者重结晶出稀土矿物 (Doroshkevich et al., 2009)。这些稀土矿物叠加在早期形成的碳酸盐矿物上,最终形成了碳酸岩型的稀土矿床 (Wall and Mariano, 1995)。同样, Wang et al. (2019) 也认为不混溶作用和结晶分异作用仅使得微山稀土矿床的 REE 进行了低程度的富集,真正的 REE 矿化主要发生在岩浆-热液阶段。在热液演化的晚期,热液体系中的 REE 与早期或同期形成的脉石矿物发生再平衡而生成稀土矿物,才是控制该稀土矿床成矿的关键 (Jia and Liu, 2020)。此外, Liu et al. (2020) 的研究结果表明,虽然白云鄂博原生镁铁质碳酸岩岩浆中富集了一定量的 REE,但是真正控制该稀土矿床 REE 发生矿化的,是岩浆-热液演化晚阶段的流体对早期生成矿物的交代蚀变作用。不仅碳酸岩型稀土矿床如此, Yang et al. (2020) 对巴尔哲碱性花岗岩型稀土矿床进行的矿物学、岩相学和原位微区地球化学分析的结果也表明,富钠富氟的碱质交代混合流体,对亚固相花岗岩的再平衡和热液蚀变作用,是控制巴尔哲碱性花岗岩中超量富集 REE 和高场强元素的主要因素。

对川西冕宁-德昌碳酸岩型稀土矿带中稀土矿床的一系列研究结果表明,主要稀土矿物(氟碳铈矿、氟碳钙铈矿以及独居石等)叠加在先期形成的脉石矿物之上,指示 REE 在热液期的晚阶段大规模富集成矿的特征。在岩浆-热液流体演化阶段的晚期,从岩浆体系中出溶的流体与大气降水发生了混合稀释,可能是热液作用导致 REE 发生大规模富集矿化的另一重要机制 (刘琰等, 2017; Liu et al., 2019a; Guo and Liu, 2019; Shu and Liu, 2019; Zheng and Liu, 2019)。热液成矿期中发现的热液锆石显示了更强的热液蚀变和交代地球化学特征也进一步印证了他们的观点 (Liu et al., 2019b)。

另外,高温高压实验模拟研究的结果表明,热液体系中 SiO_2 的加入能够有效地提高 Na_2SO_4 在高

温热液体系中的溶解度,进而增加热液体系中能够对REE进行迁移的硫酸根离子的量,从而利于形成富硫酸盐的REE成矿流体(Cui et al., 2020)。

3 存在问题、解决办法和展望

3.1 存在问题

目前,在碳酸岩型稀土矿床成矿流体演化机制的研究中,还存在以下两个方面的问题:

(1)前人在利用包裹体示踪碳酸岩型稀土矿床成矿流体演化机制方面虽然已取得了大量成果,但主要是开展气-液两相流体包裹体的显微测温,以及流体包裹体内气、液、固相的拉曼光谱分析等方面的工作,涉及的主要是温度相对较低的成矿流体演化的热液阶段。然而,研究资料表明熔体包裹体、熔体-流体包裹体以及富挥发分、高内压的流体包裹体(如富CO₂的流体包裹体以及富CO₂且含一个或多个固相的流体包裹体),在碳酸岩型稀土矿床中较为发育。目前,该类型稀土矿床中熔体包裹体以及熔体-流体包裹体的原位高温高压均一测温实验方面的研究工作鲜见报道,个别的尝试性工作也是利用传统的高温热台(Linkam TS1400XY),在大约101325 Pa条件下对其进行测温,结果很难使熔体包裹体实现完全均一,并且测温结果的可靠性也值得探讨。另外,以往的实验表明在利用Linkam THMS600等这类常规冷热台,对富CO₂的流体包裹体和富CO₂且含一个或多个固相的流体包裹体进行均一法显微测温时,包裹体常常在其尚未实现完全均一前就已经发生了爆裂,亦无法获得有效的均一温度数据。上述两个方面的问题,极大制约了我们对该类稀土矿床高温岩浆阶段及中高温岩浆-流体阶段成矿流体演化机制的认知。

(2)对于REE在成矿流体演化过程中的含量变化特征及其地球化学行为,目前主要是通过包裹体中组成成分的拉曼光谱分析,以及对矿体和围岩进行全岩的REE含量测定来进行限定。前者只能进行定性或半定量化的描述,无法精确厘定REE在成矿流体演化过程中,在不同相(如硅酸盐熔体相、碳酸盐熔体相、富挥发分流体相以及出溶盐类流体相)中的变化特征。后者则很难有效避免成岩成矿之后,后期热液蚀变交代作用等对全岩地球化学性质造成的改变和影响,因而也很难准确地揭示REE

在成矿流体演化过程中的地球化学行为。

3.2 解决办法

随着科技的进步,新的实验分析方法和测试分析技术不断呈现,从而使得研究人员有了新的选择去解决上述两个方面的问题。对于熔体包裹体、熔体-流体包裹体以及高内压的流体包裹体,可以利用热液金刚石压腔在施加一定合适外压的条件下对其进行均一法测温,从而避免这些包裹体在均一前就爆裂了,并且所测定的均一温度也更准确。对于在成矿流体演化过程中,REE在不同相中进行选择性富集的地球化学行为,则可以利用激光剥蚀电感耦合等离子质谱仪(LA-ICP-MS)对单个包裹体中的微量元素含量进行原位微区分析进行限定。二者的技术优势简述如下:

(1)利用热液金刚石压腔对熔体包裹体、熔体-流体包裹体以及高内压的流体开展原位加热均一实验的优势。热液金刚石压腔又称热液钻石高压腔或热液钻石对顶砧,是由美国康奈尔大学的W. A. Bassett教授和前美国地调局的I-Ming Chou研究员在金刚石压腔(Diamond Anvil Cell, DAC)的基础上,于20世纪90年代初发展起来的一种原位可视高温高压实验设备。它可以提供0.1~3.5 GPa的压力和-170~1000°C温度范围内的实验模拟环境。热液金刚石压腔不同于传统的高温测温设备的主要之处,在于它除了能够原位实时观测和记录加热过程中样品的相变过程,还可以对样品施加一定的随温度而同步变化的外压,以减少压力对所测均一温度造成的影响,获得更接近包裹体实际捕获温度的实验数据(Student and Bodnar, 1999; Li and Li, 2014)。由于包裹体是在一定深度(压力)条件下被寄主矿物捕获的,因此,其具有一定的高内压。如果我们利用传统的高温热台(如Linkam TS1500和Linkam TS1400XY等),在大约101325 Pa条件下对其进行测温,会导致测得的均一温度比包裹体的实际捕获温度高得多(二者之间的差值可高达几百摄氏度)的情况(Hurai et al., 2016)。

另外,利用热液金刚石压腔对具有高内压的流体包裹体进行均一测温,还可以有效防止富CO₂等挥发分的流体包裹体在加热均一的过程中发生爆裂或挥发分泄露(李胜虎等, 2015)。前人的研究已表明,碳酸岩型稀土矿床矿化脉的石英、方解石等

寄主矿物中有大量的富 CO_2 的流体包裹体发育,以往的实验结果显示在利用Linkam THMS600等这类常规冷热台对其进行均一测温时,包裹体常常在其气相和液相尚未均一前就已经发生了爆裂,导致无法获得这类稀土矿床中富 CO_2 流体包裹体的均一温度数据。热液金刚石压腔由于可以对包裹体施加一定的外压,因此能够有效避免测温过程中富挥发分高内压的流体包裹体发生爆裂或泄露。

(2)利用LA-ICP-MS对单个包裹体中的REE含量进行原位微区定量分析的优势。单个包裹体中微量元素含量的LA-ICP-MS原位微区分析,是近10年来在包裹体分析研究领域取得的重大技术突破之一。该实验方法的主要优势为,避免了传统熔体包裹体成分分析技术需预先加热均一以及样品制备繁琐等缺点,可直接对以多相形式存在的熔体包裹体进行整体分析,且数据精确度可与电子探针和二次离子质谱得到的结果相媲美,增加了样品中可分析熔体包裹体的数量,能更全面地反映岩浆演化过程中成矿元素的变化信息。另外,由于熔体包裹体和流体包裹体被封闭在寄主矿物中后,一直保持了孤立封闭的状态,因此相对于全岩来说能够更真实地记录原始岩浆的组成和成矿流体在演化过程中的物理化学性质。

3.3 展望

碳酸岩型稀土矿床中发育大量的熔体包裹体、熔体-流体包裹体以及流体包裹体,它们是研究成矿流体演化机制最可靠、最直接和最重要的研究目标和样本。利用热液金刚石压腔高温高压实验模拟研究设备对熔体包裹体、熔体-流体包裹体以及富挥发分、高内压的流体包裹体等开展原位的均一加热实验,一方面可以获得加热过程中所发生的各种相变过程和均一行为;另一方面,还可以获得更接近包裹体被捕获时的温度(压力)数据。将包裹体在加热均一过程中所发生的相变过程反过来看,可以近似代表成岩成矿流体被捕获后,随着外界温度和压力的降低而发生的流体演化过程,这其中就可能包含了结晶分异作用和不混溶作用等。由不混溶作用形成的熔体-熔体包裹体组合、熔体-流体包裹体组合或者流体-流体包裹体组合具有空间上共存、且其完全均一温度相似的特征。从成矿流体时间演化的角度来看,其具体表现为:原来为均一

状态的流体体系,当温度和压力分别降低到某一值后,会形成两个或两个以上的不同相体系,并且元素含量在这些不混溶相中具有比较明显的差异。而通过结晶分异作用形成的包裹体组合具有完全均一温度逐渐降低、包裹体内元素含量过渡变化的特点。将来,对碳酸岩型稀土矿床中所发育的包裹体组合,进行热液金刚石压腔中的原位均一测温 and 单个包裹体中微量元素的LA-ICP-MS原位微区分析,能够有效示踪出该类型稀土矿床成矿流体演化过程中可能存在的不混溶作用和(或)结晶分异作用等,是进行成矿流体演化机制研究的有利武器,具有重要的应用前景。

4 结论

(1)在碳酸岩岩浆的演化过程中,结晶分异作用使得REE在残余熔体相中逐渐富集直至形成稀土矿物,该观点能够解释一些碳酸岩型稀土矿床的矿床地质特征,也得到了高温高压结晶分异实验以及流体包裹体研究结果的证实,但是无法解释一些碳酸岩型稀土矿床中的地质现象以及实验地球化学实验模拟的实验结果。

(2)在碳酸岩型稀土矿床成矿流体演化过程中,可能存在硅酸盐熔体-碳酸盐熔体、碳酸盐熔体-盐流体以及富挥发分流体-富水流体相间的不混溶作用,三者分别使得REE在不混溶后的碳酸盐熔体、盐流体以及富挥发分流体相中发生选择性富集。但是,一些学者的实验模拟结果却显示,当硅酸盐熔体与碳酸盐熔体发生不混溶时,碳酸盐熔体中不富集REE或者更富集重稀土元素。

(3)热液演化晚期的流体对早期生成的矿物进行交代蚀变,使得REE与 F^- 、 $(\text{CO}_3)^{2-}$ 以及 $(\text{SO}_4)^{2-}$ 等形成络合物并随着热液体系沿张性裂隙等进行有效的迁移,在合适的构造控矿部位沉淀或重结晶出稀土矿物,并叠加在早期矿物之上而形成稀土矿化。不过,尚需要补充REE在低温热液体系中进行有效迁移和沉淀的原位实验模拟等方面的证据来进一步支撑这一观点。

(4)目前,利用包裹体示踪碳酸岩型稀土矿床成矿流体演化机制的研究工作,主要集中在流体包裹体的显微测温 and 拉曼光谱分析方面,缺乏熔体包裹体、熔体-流体包裹体以及富 CO_2 、高内压流体包

裹体的系统测温及单个包裹体中微量元素含量的原位微区分析方面的数据,极大制约了我们对该类稀土矿床在高温岩浆阶段及中高温岩浆-流体阶段成矿流体演化机制的认知。

(5)未来,针对碳酸岩型稀土矿床中发育的类型丰富的包裹体,利用热液金刚石压腔对熔体包裹体、熔体-流体包裹体以及富CO₂的流体包裹体开展系统的原位均一测温,并与单个包裹体中微量元素含量的LA-ICP-MS原位微区分析实验相结合,是该类稀土矿床成矿流体演化机制研究中非常重要的一个方向,具有广阔的应用前景。

致谢:本文在成文过程中得到了中国地质科学院矿产资源研究所李建康研究员的大力帮助;两位审稿专家以及编辑对论文提出了宝贵的修改意见,在此一并表示衷心的感谢!

References

- Andreeva I A, Kovalenko V I, 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.
- Beccaluva L, Barbieri M, Born H, Brotzu P, Coltorti M, Conte A, Gapbarino C, Gomes G B, Macciotta G, Morbidelli L, Ruberti E, Siena F, Traversa G. 1992. Fractional crystallization and liquid immiscibility processes in the alkaline-carbonatite complex of Juquiá (São Paulo, Brazil)[J]. *Journal of Petrology*, 33(6): 1371-1404.
- Braunger S, Marks M A, Wenzel T, Chmyz L, Azzone R G, Markl G. 2020. Do carbonatites and alkaline rocks reflect variable redox conditions in their upper mantle source?[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 533: 116041.
- Bühn B, Rankin A H. 1999. Composition of natural, volatile-rich Na-Ca-REE-Sr carbonatitic fluids trapped in fluid inclusions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(22): 3781-3797.
- Castor S B. 2008. Rare earth deposits of North America[J]. *Resource Geology*, 58(4): 337-347.
- Chen Yuchuan, Wang Ruijiang. 2019. A certain need for development of strategic emerging industry: Broadening mineral resources survey from rare metals, rare earth metals and rare bulk metals (RRR) to key mineral resources—Recommendation of the Special Issue of *Acta Geologica Sinica*, Vol. 93, No. 6, 2019[J]. *Geological Review*, (4): 915-916(in Chinese with English abstract).
- Cui Hao, Zhong Richen, Xie Yuling, Yuan Xueyin, Liu Weihua, Brugger J, Yu Chang. 2020. Forming sulfate- and REE-rich fluids in the presence of quartz[J]. *Geology*, 48(2): 145-148.
- Cullers R L, Medaris G. 1977. Rare earth elements in carbonatite and cogenetic alkaline rocks: Examples from Seabrook Lake and Callander Bay, Ontario[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 65(2): 143-153.
- Doroshkevich A G, Viladkar S G, Ripp G S, Burtseva M V. 2009. Hydrothermal REE mineralization in the Amba Dongar carbonatite complex, Gujarat, India[J]. *The Canadian Mineralogist*, 47: 1105-1116.
- Eby G N. 1975. Abundance and distribution of the rare-earth elements and yttrium in the rocks and minerals of the Oka carbonatite complex, Quebec[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39(5): 597-620.
- Fan Hongrui, Tao Kejie, Xie Yihan, Wang Kaiyi. 2003. Laser Raman spectroscopy of typical rare-earth fluoro-carbonate minerals in Bayan Obo REE-Fe-Nb deposit and identification of rare-earth daughter minerals hosted in fluid inclusions[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 19(1):169-172 (in Chinese with English abstract).
- Fan Hongrui, Hu Fangfang, Yang Kuifeng, Wang Kaiyi. 2006. Fluid unmixing/immiscibility as an ore-forming process in the giant REE-Nb-Fe deposit, Inner Mongolian, China: Evidence from fluid inclusions[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 89(1/3): 104-107.
- Foley S F, Yaxley G M, Rosenthal A, Buhre S, Kiseeva E S, Rapp R P, Jacob D E. 2009. The composition of near-solidus melts of peridotite in the presence of CO₂ and H₂O between 40 and 60 kbar[J]. *Lithos*, 112: 274-283.
- Guo Dongxu, Liu Yan. 2019. Occurrence and geochemistry of bastnäsite in carbonatite-related REE deposits, Mianning-Dechang REE belt, Sichuan Province, SW China[J]. *Ore Geology Review*, 107: 266-282.
- Haas J R, Shock E L, Sassani D C. 1995. Rare earth elements in hydrothermal systems: Estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(21): 4329-4350.
- Hou Zengqian, Tian Shihong, Xie Yuling, Yang Zhusen, Yuan Zhongxin, Yin Shuping, Yi Longsheng, Fei Hongcai, Zou Tianren, Bai Ge, Li Xiaoyu. 2009. The Himalayan Mianning-Dechang REE belt associated with carbonatite-alkaline complexes, eastern Indo-Asian collision zone, SW China[J]. *Ore Geology Reviews*, 36(1/3): 65-89.
- Hurai V, Huraiova M, Slobodnik M, Thomas R. 2016. Geofluids: Developments in microthermometry, spectroscopy, thermodynamics and stable isotopes[J]. *Economic Geology*, 111(4): 1041-1041.
- Ionov D A. 1998. Trace element composition of mantle-derived carbonates and coexisting phases in peridotite xenoliths from alkali basalts[J]. *Journal of Petrology*, 39: 1931-1941.
- Ionov D, Harmer R E. 2002. Trace element distribution in calcite-dolomite carbonatites from Spitskop: Inferences for differentiation of carbonatite magmas and the origin of carbonates in mantle

- xenoliths[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 198(3/4): 495–510.
- Jia Yuheng, Liu Yan. 2020. REE enrichment during magmatic–hydrothermal processes in carbonatite–related REE deposits: A case study of the Weishan REE deposit, China[J]. *Minerals*, 10(1): 25.
- Jones A P, Wyllie P J. 1986. Solubility of rare earth elements in carbonatite magmas, indicated by the liquidus surface in $\text{CaCO}_3\text{–Ca(OH)}_2\text{–La(OH)}_3$ at 1 kbar pressure[J]. *Applied Geochemistry*, 1(1): 95–102.
- Jones J H, Walker D, Pickett D A, Murrell M T, Beattie P. 1995. Experimental investigations of the partitioning of Nb, Mo, Ba, Ce, Pb, Ra, Th, Pa, and U between immiscible carbonate and silicate liquids[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7): 1307–1320.
- Kjarsgaard B A. 1998. Phase relations of a carbonated high–CaO nephelinite at 0.2 and 0.5 GPa[J]. *Journal of Petrology*, 39(11/12): 2061–2075.
- Lan Tingguang, Fan Hongrui, Hu Fangfang, Yang Kuifeng, Wang Yong. 2011. Genesis of the Weishan REE deposit, Shandong Province: Evidences from Rb–Sr isochron age, LA–MC–ICPMS Nd isotopic compositions and fluid inclusions[J]. *Geochemica*, 40(5): 428–442 (in Chinese with English abstract).
- Lee C T, Rudnick R L, McDonough W F, Horn I. 2000. Petrologic and geochemical investigation of carbonates in peridotite xenoliths from northeastern Tanzania[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 139(4): 470–484.
- Li Baohua, Yang Qianqian, Gao Kunli, Chen Chen, Huang Baozeng, Dong Xiaoyan, Fu Taiyu. 2018. Melt and fluid inclusions and their constraints on ore–forming conditions of Ganshaebo rare earth deposit, Gansu Province, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, (2): 223–233 (in Chinese with English abstract).
- Li Jiankang, Yuan Zhongxin, Bai Ge, Chen Yuchuan, Wang Denghong, Ying Lijuan, Zhang Jian. 2009. Ore–forming fluid evolution and its controlling to REE mineralization in the Weishan deposit, Shandong[J]. *Mineralogy and Petrology*, 29(3): 60–68 (in Chinese with English abstract).
- Li Jiankang, Li Shenghu. 2014. Application of hydrothermal diamond anvil cell to homogenization experiments of silicate melt inclusions[J]. *Acta Geologica Sinica*, 88(3): 854–864.
- Li Shenghu, Li Jiankang, Zhang Dehui. 2015. Application of hydrothermal diamond–anvil cell in fluid inclusions: An example from the Jiajika pegmatite deposit in Western Sichuan, China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 89(4): 747–754 (in Chinese with English abstract).
- Liang Yuwei, Lai Yong, Hu Hong, Zhangfeng. 2017. Zircon U–Pb ages and geochemical characteristics study of syenite from Weishan REE deposit, Western Shandong[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 53(4): 652–666 (in Chinese with English abstract).
- Liu Shang, Fan Hongrui, Groves D I, Yang Kuifeng, Yang Zhanfeng, Wang Qiwei. 2020. Multiphase carbonatite–related magmatic and metasomatic processes in the genesis of the ore–hosting dolomite in the giant Bayan Obo REE–Nb–Fe deposit[J]. *Lithos*, 354: 105359.
- Liu Yan, Chen Chao, Shu Xiaochao, Guo Dongxu, Li Zijing, Zhao Haixuan, Jia Yuheng. 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): 1978–2000 (in Chinese with English abstract).
- Liu Yan, Chakhmouradian A R, Hou Zengqian, Song Wenlei, Kynický J. 2019a. Development of REE mineralization in the giant Maoniuping deposit (Sichuan, China): Insights from mineralogy, fluid inclusions, and trace–element geochemistry[J]. *Mineralium Deposita*, 54: 701–718.
- Liu Yan, Hou Zengqian, Zhang Rongqing, Wang Ping, Gao Jianfeng, Raschke M B. 2019b. Zircon alteration as a proxy for rare earth element mineralization processes in carbonatite–nordmarkite complexes of the Mianning–Dechang Rare Earth Element Belt, China[J]. *Economic Geology*, 114(4): 719–744.
- Liu Yingjun, Cao Liming, Li Zhaolin, Wang Henian, Chu Tongqing, Zhang Jingrong. 1984. *Geochemistry of Elements*[M]. Beijing: Science Press, 194–215 (in Chinese with English abstract).
- Mitchell R H, Brunfelt A O. 1975. Rare earth element geochemistry of the Fen alkaline complex, Norway[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 52(4): 247–259.
- Mitchell R H. 2005. Carbonatites and carbonatites and carbonatites[J]. *The Canadian Mineralogist*, 43(6): 2049–2068.
- Ngwenya B T. 1994. Hydrothermal rare earth mineralisation in carbonatites of the Tundulu complex, Malawi: Processes at the fluid/rock interface[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(9): 2061–2072.
- Nielsen T F D, Solovova I P, Veksler I V. 1997. Parental melts of melilitolite and origin of alkaline carbonatite: Evidence from crystallised melt inclusions, Gardiner complex[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 126(4): 331–344.
- Panina L I. 2005. Multiphase carbonate–salt immiscibility in carbonatite melts: Data on melt inclusions from the Krestovskiy massif minerals (Polar Siberia) [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 150(1): 19–36.
- Panina L I, Motorina I V. 2008. Liquid immiscibility in deep–seated magmas and the generation of carbonatite melts[J]. *Geochemistry International*, 46(5): 448–464.
- Shu Xiaochao, Liu Yan. 2019. Fluid inclusion constraints on the hydrothermal evolution of the Dalucao carbonatite–related REE deposit, Sichuan Province, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 107: 41–57.
- Slezak P, Spandler C. 2020. Petrogenesis of the Giford Creek carbonatite complex, western Australia[J]. *Contributions to*

- Mineralogy and Petrology, 175:28.
- Song Wenlei, Xu Cheng, Wang Linjun, Wu Min, Zeng Liang, Wang Lize, Feng Meng. 2013. Review of the metallogensis of the endogenetic rare earth elements deposits related to carbonatite-alkaline complex[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 49(4): 725-740 (in Chinese with English abstract).
- Solovova I P, Girmis A V, Kogarko L N, Kononkova N N, Stoppa F, Rosatelli G. 2005. Compositions of magmas and carbonate-silicate liquid immiscibility in the Vulture alkaline igneous complex, Italy[J]. *Lithos*, 85(1/4): 113-128.
- Student J J, Bodnar R J. 1999. Synthetic fluid inclusions XIV: Coexisting silicate melt and aqueous fluid inclusions in the haplogranite-H₂O-NaCl-KCl system[J]. *Journal of Petrology*, 40(10): 1509-1525.
- Suk N I. 2003. Experimental studies of fluid-magmatic differentiation of alkaline systems in connection with the problem of genesis of carbonatites[C]//Plumes and Problem of Deep Sources of Alkaline Magmatism. Irkutsk-Habarovsk, 62-74.
- Tian Jingxiang, Zhang Ritian, Fan Yuechun, Li Xiuzhang, Xu Hongyan, Wang Bingying. 2002. Geological characteristics and relation with rare earth elements of alkaline complex in Chishan of Shandong Province[J]. *Shandong Geology*, 18(1): 21-25 (in Chinese with English abstract).
- Treiman A H, Essene E J. 1985. The Oka carbonatite complex, Quebec: Geology and evidence for silicate-carbonate liquid immiscibility[J]. *American Mineralogist*, 70(11/12): 1101-1113.
- Veksler I V, Petibon C, Jenner G A, Dorfman A M, Dingwell D B. 1998a. Trace element partitioning in immiscible silicate-carbonate liquid systems: An initial experimental study using a centrifuge autoclave[J]. *Journal of Petrology*, 39(11/12): 2095-2104.
- Veksler I V, Nielsen T F D, Sokolov S V. 1998b. Mineralogy of crystallized melt inclusions from Gardiner and Kovdor ultramafic alkaline complexes: Implications for carbonatite genesis[J]. *Journal of Petrology*, 39(11/12): 2015-2031.
- Veksler I V, Lentz D, Webster J D. 2006. Parental magmas of plutonic carbonatites, carbonate-silicate immiscibility and decarbonation reactions: Evidence from melt and fluid inclusions[J]. *Melt Inclusions in Plutonic Rocks*, 36: 123-149.
- Veksler I V, Dorfman A M, Dulski P, Kamenetsky V S, Danyushevsky L V, Jeffries T, Dingwell D B. 2012. Partitioning of elements between silicate melt and immiscible fluoride, chloride, carbonate, phosphate and sulfate melts, with implications to the origin of natrocarbonatite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 79: 20-40.
- Wall F, Mariano A N. 1995. Rare earth minerals in carbonatites: A discussion centred in the Kangankunde carbonatite, Malawi[C] // Jones A P, Wall F, Williams C T. *Rare Earth Minerals: Chemistry, Origin and Ore Deposits*. Mineralogical Society Series, Vol 7. London: Chapman and Hall, 193-225.
- Wang Chen, Liu Jianchao, Zhang Haidong, Zhang Xinzhu, Zhang Deming, Xi Zhixuan, Wang Zijie. 2019. Geochronology and mineralogy of the Weishan carbonatite in Shandong Province, eastern China[J]. *Geoscience Frontiers*, 10(2): 769-785.
- 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]. *Chinese Engineering Science*, 21(1): 119-127(in Chinese with English abstract).
- Wang Xibin, Hao Zigu, Li Zhen, Xiao Guowang, Zhang Tairong. 2002. A typical alkaline rock-carbonatite complex in Bayan Obo, Inner Mongolia[J]. *Acta Geologica Sinica*, 76(4): 501-524 (in Chinese with English abstract).
- Wang Zhonggang, Yu Xueyuan, Zhao Zhenhua. 1987. *Geochemistry of Rare Earth Elements*[M]. Beijing: Science Press, 54-67 (in Chinese with English abstract).
- Wendlandt R F, Harrison W J. 1979. Rare earth partitioning between immiscible carbonate and silicate liquids and CO₂ vapor: Results and implications for the formation of light rare earth-enriched rocks[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 69(4): 409-419.
- Wood S A. 1990. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium: 1. Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters[J]. *Chemical Geology*, 82: 159-186.
- Wyllie P J, Jones A P, Deng J. 1996. Rare earth elements in carbonate-rich melts from mantle to crust // Jones A P, Wall F, Williams C T. *Rare Earth Minerals: Chemistry, Origin and Ore Deposits*. The Mineralogical Society Series, Vol 7. London: Chapman and Hall, 77-103.
- Xie Yuling, Tian Shihong, Hou Zengqian, Chen Wei, Yin Shuping, Gao Sheng. 2008. Discussion of migration and precipitation mechanics in Muluo REE deposit Mianning county, west Sichun Province: Evidence from fluid inclusions in bastnaesite[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 24(3): 555-561(in Chinese with English abstract).
- Xie Yuling, Hou Zengqian, Yin Shuping, Dominy S C, Xu Jiuhua, Tian Shihong, Xu Wenyi. 2009. Continuous carbonatitic melt-fluid evolution for a REE mineralization system: Evidence from inclusions in the Maoniuping REE deposit in the western Sichuan, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 36: 89-104.
- Xu Cheng, Campbell I H, Kynicky J, Allen C M, Chen Yanjing, Huang Zhilong, Qi Liang. 2008. Comparison of the Daluxiang and Maoniuping carbonatitic REE deposits with Bayan Obo REE deposit, China[J]. *Lithos*, 106(1/2): 12-24.
- Xu Cheng, Kynicky J, Chakhmouradian A R, Campbell I H, Allen C M. 2010. Trace-element modeling of the magmatic evolution of rare-earth-rich carbonatite from the Miaoya deposit, Central China[J]. *Lithos*, 118(1/2): 145-155.
- Xu Jiuhua, Xie Yuling, Li Jianping, Hou Zengqian. 2001. Discovery of

- daughter minerals containing silver and LREE in fluid inclusions from the Miaoniuping REE deposit in Mianming County, Sichuan[J]. *Advances in Natural Science*, 11(5): 543–547 (in Chinese).
- Yang Xiaoyong, Sun Weidong, Zhang Yuxu, Zheng Yongfei. 2009. Geochemical constraints on the genesis of the Bayan Obo Fe–Nb–REE deposit in Inner Mongolia, China[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73: 1417–1435.
- Yang Kuifeng, Fan Hongrui, Pirajno F, Li Xiaochun. 2019. The Bayan Obo (China) giant REE accumulation conundrum elucidated by intense magmatic differentiation of carbonatite[J]. *Geology*, 47(12): 1198–1202.
- Yang Wubin, Niu Hecai, Li Ningbo, Hollings P, Zurevinski S, Xing Changming. 2020. Enrichment of REE and HFSE during the magmatic–hydrothermal evolution of the Baerzhe alkaline granite, NE China: Implications for rare metal mineralization[J]. *Lithos*, 105411.
- Ying Jifeng. 2002. Geochemical Characteristics and Genesis of Mesozoic Carbonatite and Volcanic Rocks in Western Shandong Province[D]. 1–121 (in Chinese with English abstract).
- Yu Xuefeng, Tang Haosheng, Han Zuozhen, Li Changyou. 2010. Geological characteristics and origin of rare earth elements deposits related with alkaline rock in the Chishan–Longbaoshan area, Shandong Province[J]. *Acta Geologica Sinica*, 84(3): 407–417 (in Chinese with English abstract).
- Zhai Mingguo, Wu Fuyuan, Hu Ruizhong, Jiang Shaoyong, Li Wenchang, Wang Rucheng, Wang Denghong, Qi Tao, Qin Kezhang, Wen Hanjie. 2019. Critical metal mineral resources: Current research status and scientific issues [J]. *China Science Foundation*, 33(2): 106–111 (in Chinese with English abstract).
- Zheng Xu, Liu Yan. 2019. Mechanisms of element precipitation in carbonatite–related rare–earth element deposits: Evidence from fluid inclusions in the Maoniuping deposit, Sichuan Province, southwestern China[J]. *Ore Geology Reviews*, 107: 218–238.
- 陈毓川, 王瑞江. 2019. 从三稀资源调查扩大到关键矿产调查是战略性新兴产业发展的必然需要——推荐阅读《地质学报》“关键矿产”专辑[J]. *地质论评*, (4): 915–916.
- 范宏瑞, 陶克捷, 谢奕汉, 王凯怡. 2003. 白云鄂博REE–Fe–Nb矿床稀土氟碳酸盐矿物激光拉曼光谱特征及流体包裹体内稀土子矿物的鉴定[J]. *岩石学报*, 19(1): 169–172.
- 蓝廷广, 范宏瑞, 胡芳芳, 杨奎锋, 王永. 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[J]. *地球化学*, 40(5): 428–442.
- 梁雨薇, 赖勇, 胡弘, 张丰. 2017. 山东省微山稀土矿正长岩类锆石 U–Pb 年代学及地球化学特征研究[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 53(04): 652–666.
- 李葆华, 杨倩倩, 高昆丽, 陈晨, 黄增保, 董晓燕, 傅太宇. 2018. 甘肃干沙鄂博稀土矿床熔体和流体包裹体对成矿的制约[J]. *矿物学报*, (2): 223–233.
- 李建康, 袁忠信, 白鸽, 陈毓川, 王登红, 应立娟, 张建. 2009. 山东微山稀土矿床成矿流体的演化及对成矿的制约[J]. *矿物岩石*, 29(3): 60–68.
- 李胜虎, 李建康, 张德会. 2015. 热液金刚石压腔在流体包裹体研究中的应用——以川西甲基卡伟晶岩型矿床为例[J]. *地质学报*, 89(4): 747–754.
- 刘琰, 陈超, 舒小超, 郭东旭, 李自静, 赵海璇, 贾玉衡. 2017. 青藏高原东部碳酸岩–正长岩杂岩体 REE 矿床成矿模式——以大陆槽 REE 矿床为例[J]. *岩石学报*, 33(7): 1978–2000.
- 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 王鹤年, 储同庆, 张景荣. 1984. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 194–215.
- 宋文磊, 许成, 王林均, 吴敏, 曾亮, 王丽泽, 冯梦. 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[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 49(4): 725–740.
- 田京祥, 张日田, 范跃春, 李秀章, 徐洪岩, 王炳颖. 2002. 山东郯山碱性杂岩体地质特征及与稀土矿的关系[J]. *山东地质*, 18(1): 21–25.
- 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.
- 王希斌, 郝树国, 李震, 肖国望, 张台荣. 2002. 白云鄂博: 一个典型的碱性–碳酸岩杂岩的厘定[J]. *地质学报*, 76(4): 501–524.
- 王中刚, 于学元, 赵振华. 1987. 稀土元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 54–67.
- 谢玉玲, 田世洪, 侯增谦, 陈伟, 尹淑苹, 高升. 2008. 四川冕宁木落稀土矿床稀土元素迁移与沉淀机制: 来自稀土矿物中流体包裹体的证据[J]. *岩石学报*, 24(3): 555–561.
- 徐九华, 谢玉玲, 李建平, 侯增谦. 2001. 四川冕宁牦牛坪稀土矿床流体包裹体中发现含铈和轻稀土的子矿物[J]. *自然科学进展*, 11(5): 543–547.
- 英基丰. 2002. 山东西部中生代碳酸岩和火山岩的地球化学特征及其成因研究[D]. 1–121.
- 于学峰, 唐好生, 韩作振, 李长有. 2010. 山东郯山–龙宝山地区与碱性岩有关的稀土矿床地质特征及成因[J]. *地质学报*, 84(3): 407–417.
- 翟明国, 吴福元, 胡瑞忠, 蒋少涌, 李文昌, 王汝成, 王登红, 齐涛, 秦克章, 温汉捷. 2019. 战略性关键金属矿产资源: 现状与问题[J]. *中国科学基金*, 33(2): 106–111.

附中文参考文献