

doi: 10.12029/gc20210110002

胡乐, 李以科, 孙盛, 李瑞萍, 柯昌辉, 王安建. 2023. 内蒙古白云鄂博地区识别出新火成碳酸岩[J]. 中国地质, 50(6): 1788–1803.

Hu Le, Li Yike, Sun Sheng, Li Ruiping, Ke Changhui, Wang Anjian. 2023. Identification of new igneous carbonatites in the Bayan Obo area, Inner Mongolia[J]. Geology in China, 50(6): 1788–1803(in Chinese with English abstract).

内蒙古白云鄂博地区识别出新火成碳酸岩

胡乐^{1,2}, 李以科¹, 孙盛³, 李瑞萍¹, 柯昌辉¹, 王安建¹

(1. 中国地质科学院矿产资源研究所, 自然资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 北京 100037; 2. 中国地震局地震预测研究所, 北京 100036; 3. 包钢(集团)公司白云鄂博铁矿, 内蒙古 包头 014000)

摘要:【研究目的】白云鄂博超大型稀土矿床的形成与碳酸岩关系密切。在白云鄂博矿区外围, 西矿区西南部中新生代沉积覆盖区, 也存在一定规模的碳酸质岩石, 其成因属性对白云鄂博矿床的形成具有启示意义。【研究方法】本文通过岩石学及矿物学研究发现, 该碳酸质岩石实际为火成碳酸岩。【研究结果】碳酸岩总体受流体交代程度较弱, 根据矿物组成, 可分为白云石型和方解石型两种类型。岩石地球化学分析表明, 碳酸岩样品富 Sr ($>4940 \times 10^{-6}$), Mn ($>2150 \times 10^{-6}$) 以及 Ba ($>106 \times 10^{-6}$), REE 平均含量为 938×10^{-6} , 远高于本区沉积碳酸盐岩; 样品全岩 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值范围分别为: $-3.7\text{‰} \sim -4.2\text{‰}$ 和 $6.7\text{‰} \sim 7.7\text{‰}$, 为典型原始火成碳酸岩特征; 岩石具有较均一的 Sr 同位素组成, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.702815 \sim 0.703185$, 表明它们为地幔来源且受地壳污染的可能性较小。此外, 对碳酸岩中白云石、方解石、磷灰石的单矿物分析也均指示它们为岩浆成因。【结论】综上所述, 覆盖区碳酸质岩石为火成碳酸岩, 其对于白云鄂博矿床研究, 以及本区大地构造演化研究均具有重要意义。

关键词: 岩石地球化学; 矿物化学; C–O–Sr 同位素; 碳酸岩; 矿产勘查工程; 白云鄂博; 内蒙古

创新点: 采用从全岩到单矿物的研究手段, 证实了白云鄂博西矿区西南部中新生代沉积覆盖区火成碳酸岩的存在。

中图分类号: P581 文献标志码: A 文章编号: 1000–3657(2023)06–1788–16

Identification of new igneous carbonatites in the Bayan Obo area, Inner Mongolia

HU Le^{1,2}, LI Yike¹, SUN Sheng³, LI Ruiping¹, KE Changhui¹, WANG Anjian¹

(1. MNR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 2. Institute of Earthquake Forecasting, China Earthquake Administration, Beijing 100036, China; 3. Bayan Obo Iron Mine, Baogang Group, Baotou 014000, Inner Mongolia, China)

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

[Objective] The formation of the giant Bayan Obo REE deposit is closely related to carbonatitic magmatism. Near the ore district, southwest of West Ore Body, there are carbonate rocks with a certain scale covered by Mesozoic–Cenozoic sediments, the genesis of which can indicate the formation process of the well-known Bayan Obo deposit. **[Methods]** This contribution demonstrates that

收稿日期: 2021–01–10; 改回日期: 2021–02–07

基金项目: 国家自然科学基金项目(42072114)、中国地质调查局项目(DD20190828)和包钢集团科研项目(HE1918、HE1922)联合资助。

作者简介: 胡乐, 男, 1991 年生, 助理研究员, 主要从事地球化学研究工作; E-mail: hulecugb@126.com。

通讯作者: 李以科, 男, 1983 年生, 高级工程师, 主要从事稀土矿床的研究工作; E-mail: yikeli430@126.com。

these rocks are actually igneous by the detailed study on petrology and mineralogy. **[Results]** The rocks were little affected by fluid metasomatism and can be divided into dolomite type and calcite type according to their mineral compositions. Bulk rock analysis shows that these carbonatites are rich in Sr ($>4940 \times 10^{-6}$), Mn ($>2150 \times 10^{-6}$) and Ba ($>106 \times 10^{-6}$), and the average REE content are 938×10^{-6} , much higher than that of sedimentary carbonates. The $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ of the rock samples are $-3.7\text{‰} - -4.2\text{‰}$ and $6.7\text{‰} - 7.7\text{‰}$, respectively, typical of primary igneous carbonatite. They have relatively homogeneous Sr isotopic compositions ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.702815-0.703185$), indicating the mantle-derived rocks were contaminated by the crust limitedly. In addition, the mineral chemical features of dolomite, calcite and apatite also indicate an igneous origin. **[Conclusions]** The identification of these carbonatites is of great significance for the comparative study on the Bayan Obo deposit and tectonic evolution of the area.

Key words: petrogeochemistry; mineral chemistry; C-O-Sr isotopes; carbonatite; mineral exploration engineering; Bayan Obo; Inner Mongolia

Highlight: The igneous carbonatites in the sedimentary coverage area, southwestern Bayan Obo West Mine, has been identified through the detailed researches on petrology and mineralogy.

About the first author: HU Le, male, born in 1991, assistant professor, mainly engaged in the study of geochemistry; E-mail: hulecugb@126.com.

About the corresponding author: LI Yike, male, born in 1983, associate professor, mainly engaged in the study of REE ore deposits; E-mail: yikeli430@126.com.

Fund support: Supported by the projects of National Natural Science Foundation of China (No.42072114), China Geology Survey (No.DD20190828) and Scientific Research Projects of Baogang Group (No.HE1918, No.HE1922).

1 引言

碳酸岩是一类特殊的火成岩,在地球上从前寒武纪到新生代均有展布。除少数独立产出外,其多与基性、超基性岩及碱性岩任意组合构成碳酸岩杂岩,具有多样性。世界上绝大多数的大型、超大型稀土矿床均与碳酸岩浆作用密切相关(宋文磊等, 2013; Weng et al., 2015),白云鄂博稀土矿床亦是如此。尽管对白云鄂博稀土矿床赋矿白云岩(H8)的属性尚存争论,但普遍认为稀土矿化与碳酸岩浆(热液)作用密切相关(郝梓国等, 2002; 孙剑等, 2012; 杨晓勇等, 2015; Fan et al., 2016; Yang et al., 2017; Song et al., 2018; 王凯怡等, 2018; 谢玉玲等, 2019; Yang et al., 2019)。在白云鄂博矿区及外围存在近百条火成碳酸岩脉,大量年代学数据表明它们形成于中元古代(Yang et al., 2011; Fan et al., 2014; Wang et al., 2018; Liu et al., 2018),与矿床最初的形成时间一致(任英忱等, 1994; Campbell et al., 2014; Zhu et al., 2015; Zhang et al., 2017)。这些碳酸岩脉侵入到结晶基底或白云鄂博群,是目前白云鄂博地区公认的火成碳酸岩,也是中元古代白云鄂博裂谷带存在碳酸岩浆活动事件的重要依据。在目前赋矿白云岩(H8)属性存在争议的情况下,除碳酸岩脉外,白云鄂博裂

谷带目前还尚未发现其他火成碳酸岩。

在白云鄂博矿床西矿区西南中生代沉积覆盖之下(下称覆盖区)存在一处铁、镍矿化的碳酸质岩石,一直被生产单位视为沉积成因(包钢勘察测绘研究院, 2012^①)。2016—2019年,笔者及团队成员在白云鄂博外围填图过程中,对该碳酸质岩石开展了详尽研究,发现其实际为火成碳酸岩。而最近的锆石年代学数据表明,该碳酸岩的形成年龄为1.36 Ga(另文发表),与碳酸岩脉和矿床的形成时间一致。本文从岩石、矿物、地球化学等方面论证了该覆盖区碳酸岩的火成属性,并在此基础上简要探讨了其地质意义。

2 覆盖区地质概况

覆盖区位于白云鄂博矿床西矿区西南3~10 km,隶属于包头市达茂旗明安旗管辖。勘查区最早由1955年某航测队进行1:10万航空磁测时发现。此后,不同地质单位相继在勘查区进行了不同尺度的地质与地球物理勘查及相关矿产评价工作。2005年以来,相关地质单位以铁为勘查矿种先后对勘查区进行了普查与详查,通过布施钻孔进行磁异常验证,发现磁性主要来源于磁铁矿石、磁铁矿化白云岩和含磁铁矿白云岩,并在此基础上圈出详查区

范围(图1c),将详查区分为5个矿段,共圈出18个铁工业矿体,6条铁-钕矿体和6个工业钕矿体,并于2012年提交了详查报告(包钢勘察测绘研究院,2012^①)。详查报告对该覆盖区矿床成因做了简单叙述,并与白云鄂博矿区进行了对比,认为该区铁矿成因与白云鄂博铁矿成因一致,为沉积变质-热液叠加型矿床,但详查报告基本上没有给出任何证据进行证明。

覆盖区碳酸岩几乎全部被第四系残坡积层即白垩系固阳组覆盖,但在覆盖区外围仍可见一些老地层出露(图1c),包括太古宙-古元古代变质基底和白云鄂博群的都拉哈拉岩组、尖山岩组等部分岩

性段等,这些老地层岩性组成和白云鄂博矿区内相似(白鸽等,1996)。

碳酸岩是铁(钕)矿的围岩,铁钕矿层主要呈多层薄层状分布于碳酸岩中,稀土矿化较弱(包钢勘察测绘研究院,2012^①)。从目前笔者调查取样的(5)矿段和(3)矿段两个钻孔岩心来看,覆盖区碳酸岩涵盖了白云石型(ZK106-3)和方解石型(ZK9-1)两种类型。由于生产单位此前将所有的钻孔碳酸岩都编录为白云岩,而受控于各方面条件限制,本次研究也未能进行钻孔的重新编录,故现尚不清楚两类碳酸岩的空间展布特征。但可以确定的是碳酸岩具有一定的厚度,如ZK106-3揭露的白云岩

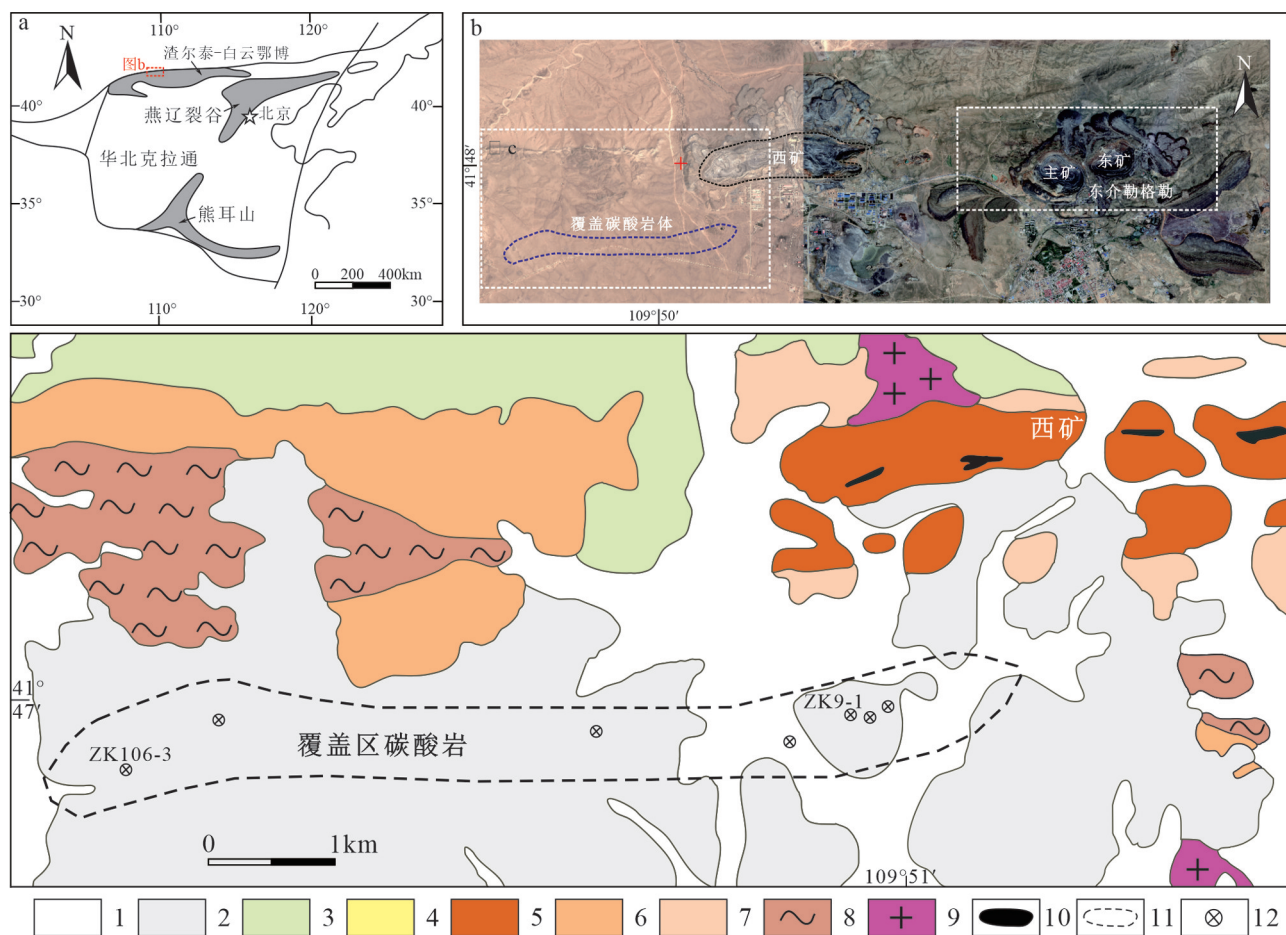


图1 白云鄂博地区大地构造位置(a),覆盖区碳酸岩与白云鄂博矿床矿体位置关系(b)和覆盖碳酸岩区地质简图(c)
1—第四系;2—白垩系二连组;3—白垩系固阳组;4—白云鄂博群比鲁特组;5—赋矿白云岩(H8);6—白云鄂博群尖山组;7—白云鄂博群都拉哈拉组;8—太古宙—早元古代基底;9—花岗岩;10—铁矿体;11—推测被覆盖碳酸岩展布;12—钻孔

Fig.1 Tectonic location of the Bayan Obo region (a), distribution of ore bodies of the covered carbonatites (b), and sketch geological map of the covered carbonatite area (c)

1—Quaternary; 2—Cretaceous Erlian Formation; 3—Cretaceous Guyang Formation; 4—Bilute Formation of the Bayan Obo Group; 5—Ore-hosting dolomite (H8); 6—Jianshan Formation of the Bayan Obo Group; 7—Dulahala Formation of the Bayan Obo Group; 8—Archean-early Proterozoic basement; 9—Granite; 10—Iron ore body; 11—Speculated range of the covered carbonatites; 12—Drillings

就达百米。碳酸岩之上为厚层白垩系固阳组不整合覆盖,未见比鲁特组板岩,可见与白云鄂博矿区矿体围岩地层系统存在一定差异。由于笔者所观察的两个钻孔并没有打穿碳酸岩,且可能受构造作用影响,不同地段厚度存在差异,无法估计碳酸岩层的真实厚度,但根据详查报告及大量的钻孔验证,可以推断在覆盖区之下存在有大范围的、具有一定厚度的碳酸岩层。

3 岩相学特征

ZK106-3中的白云石碳酸岩样品呈灰色(图2a,b),主要组成矿物为白云石(>90%),自形一半自形结构,矿物解理清晰可见,不同样品粒径变化范围较大(图3a,c),中粒到微粒均有分布,且粒度变化在钻孔中无规律,但主要以细粒($0.2 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-6}$)为主,副矿物为方解石、磷灰石、磁铁矿及云母等。ZK9-1中的方解石型样品呈灰白色,断口可见弱砂糖化(图2c,d),主要组成矿物为方解石(>90%),解理清晰可见,自形一半自形结构,粒径变化

较大(图3b、d、e、f),同一视域往往可见不同粒度分布(图3e),但总体以细粒($0.2 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-6}$)为主,常见副矿物为白云石、磷灰石、磁铁矿以及云母等。不论在ZK106-3还是ZK9-1中,均可见到部分样品中存在呈浸染状分布的磁铁矿(图2a、c)。磷灰石是两种碳酸岩样品中最常见副矿物,不论在白云石型还是方解石型中,均可见到磷灰石颗粒的局部富集,它们形态多变,从自形到他形均有分布,部分颗粒具有圆滑的边缘(图3c、d)。除与碳酸盐矿物共生外,也可见到一些微细粒磷灰石被包裹在大颗粒碳酸盐矿物中(图3f),暗示可能存在不同世代的磷灰石。背散射显微结构观察显示,白云石碳酸岩样品中部分白云石颗粒中存在硅酸盐矿物包裹体(图3g),方解石型样品中方解石颗粒内部或边缘常可观察到无规律分布的他形白云石小颗粒(图3h)。方解石中的白云石包裹体一般被理解为出溶成因,是典型火成碳酸岩的特征,代表了含镁方解石结晶后的再平衡结构(Chakhmouradian et al., 2016)。

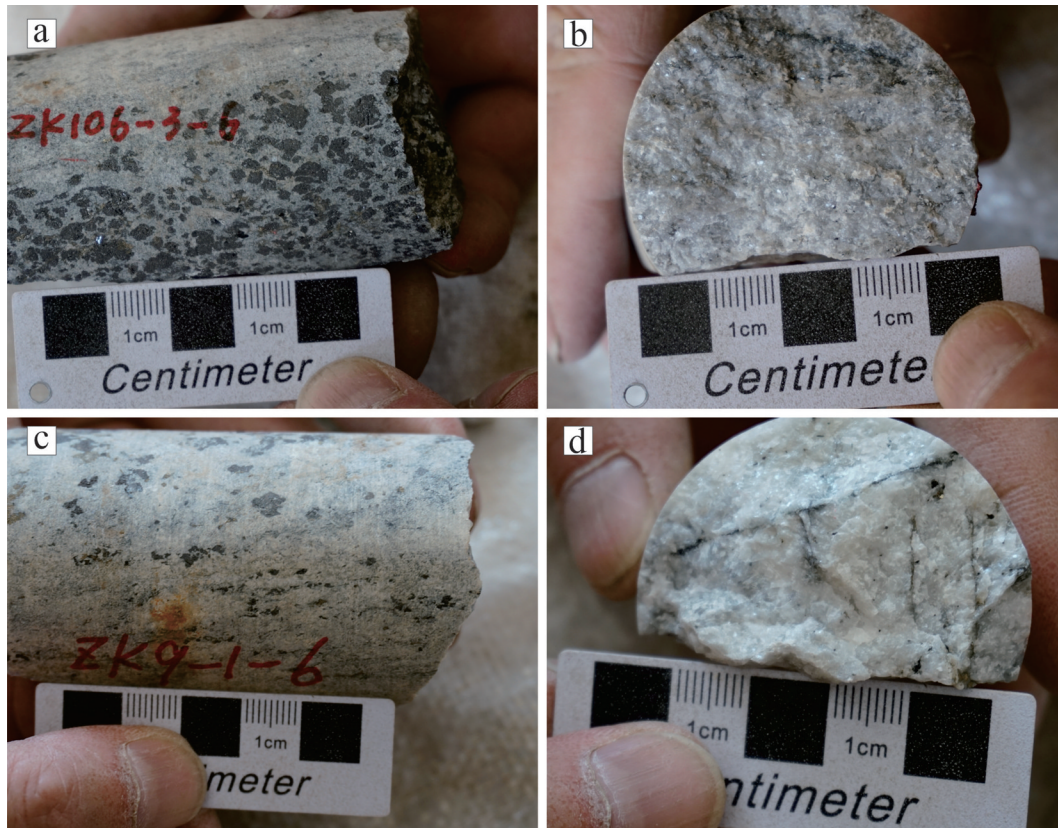


图2 ZK106-3白云石碳酸岩(a,b)和ZK9-1方解石碳酸岩(c,d)样品手标本照片
Fig.2 Hand specimen of dolomite carbonatite (a, b) from ZK106-3 and calcite carbonatite (c, d) from ZK9-1

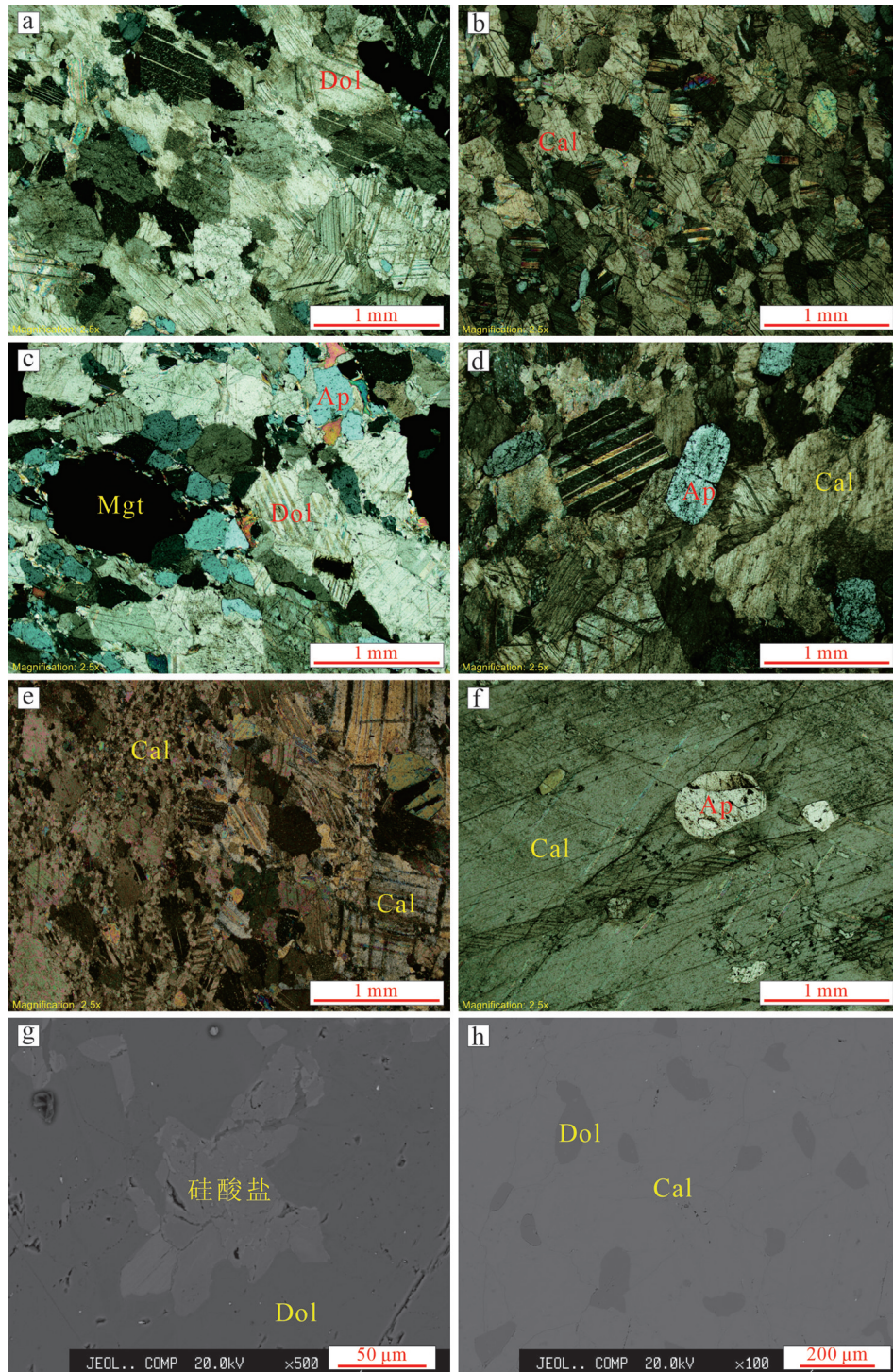


图3 ZK106-3 中白云石碳酸岩和ZK9-1 中方解石碳酸岩样品的镜下照片

a—细粒白云石碳酸岩;b—细粒方解石碳酸岩;c—磷灰石颗粒在白云石碳酸岩中局部富集;d—具圆滑边的磷灰石颗粒;e—同一视域下不同粒度的方解石颗粒;f—方解石中的磷灰石包裹体;g—白云石中的硅酸盐矿物包裹体;h—方解石中的他形白云石微粒;Dol—白云石;Cal—方解石;Ap—磷灰石;Mgt—磁铁矿

Fig.3 Representative photomicrographs of dolomite carbonatite samples from ZK106-3 and calcite carbonatite samples from ZK9-1
a—Fine-grained dolomite-carbonatite; b—Fine-grained calcite-carbonatite; c—Abundant apatite grains in the dolomite-carbonatite; d—Apatite grains with rounded margins; e—Calcites with different grain sizes; f—Apatite inclusions in a calcite grain; g—Silicate minerals in a dolomite grain; h—Anhedral tiny dolomite grains in a calcite grain; Dol—Dolomite; Cal—Calcite; Ap—Apatite; Mgt—Magnetite

总体来看,碳酸岩总体较为新鲜,变质程度较弱,未见明显后期流体交代现象。但与世界上其他地区碳酸岩相比,本次碳酸岩几乎全部由碳酸盐岩矿物组成,硅酸盐矿物如碱性长石等含量较少。

4 实验方法

基于岩相学观察,选取新鲜、未受后期改造的样品进行全岩地球化学分析。全岩主量、微量元素含量分析是在澳实分析检测(广州)有限公司完成的。主量元素及烧失量采用荷兰X荧光光谱仪(XRF)进行测试,仪器型号为Panalytical Axios Max,测试误差为1%~5%;微量元素分析中,除Mn和Pb元素测定过程中采用四酸消解法外,其他元素均用硼酸锂熔融,电感耦合等离子体发射质谱仪测定,测试仪器型号为美国Perkin Elmer Elan 9000,分析精度高于5%。

全岩C-O-Sr同位素测试、白云石、方解石和磷灰石的矿物电子探针分析均在核工业北京地质研究院进行。C、O同位素测试方法依据《碳酸盐矿物或岩石中碳、氧同位素组成的磷酸法测定》(DZ/T 0184.17-1997),用100%磷酸在25℃下反应,提取出碳酸盐中的CO₂气体,再将收集到的气体充入MAT-253型质谱仪上进行测试,测试结果以V-PDB为标准, $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$ 测试结果精度分别优于0.1‰与0.2‰。全岩Sr同位素测试在相对湿度36%、温度20℃下进行,测试仪器为Phoenix热表面电离质谱仪,具体测定依据和流程方法依据《岩石中铅、铍、钆同位素测定方法》(GB/T 17672-1999),实验测试误差以 2σ 计。矿物电子探针分析仪器型号为JXA-8100,测试过程中加速电压为20 kV,电子束流为 1×10^{-8} A,出射角为40°,束斑直径为10 μm ,检出限为0.002%。根据不同的矿物选择对应的标样,测试数据使用ZAF程序进行校正,总体执行标准参照《电子探针定量分析方法通则》(GB/T 15074-2008)。

磷灰石矿物原位微量元素测定在中国地质科学院国家地质测试实验中心完成。测试使用Thermo-Finnigan Element II高分辨扇形磁场质谱(SF-ICP-MS),联用New Wave UP213激光剥蚀系统。激光剥蚀斑束大小为40 μm ,频率10 Hz,输出能量密度约12 J/cm²,采用He气为吹扫气体。SF-ICP-MS采用低分辨模式,检测样品中主、微量元素/同位素从²³Na

至²³⁸U共计39个。分析前剥蚀NIST612进行仪器调谐,使¹³⁹La和²³²Th(含量分别为 35.8×10^{-6} 和 37.8×10^{-6})剥蚀信号强度大于 2×10^5 ,监控ThO⁺/Th⁺氧化物产率低于0.2%。每个点剥蚀分析进行80 s,包括20 s的仪器背景值采集,激光剥蚀样品信号采集40 s,最后20 s仪器吹扫时间。每10个样品点分析后插入分析3个标准样品(NIST610、GSE-1G)。数据处理采用Microsoft Excel完成,采用多外标-内标法进行定量,以Ca为内标元素。内标元素含量由电子探针分析获得。本次分析监控标准样品GSE-1G定量结果显示,主量元素误差低于5%,微量元素误差优于10%。标准物质元素含量采用GeoReM(<http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/>)推荐值。

5 实验结果

5.1 全岩地球化学特征

两个钻孔全岩主量元素数据见表1。从表中可知,即便在不同矿段的同一钻孔中,MgO和CaO含量变化也很大:在ZK106-3中,样品的MgO含量为3.85%~16.15%,CaO含量为27.1%~47.0%;而在ZK9-1中,MgO和CaO的含量分别为2.68%~18.1%、30.3%~50.5%;表明这两个钻孔中可能均存在不同岩性的过渡变化或相互穿插。但总体来看,ZK106-3以白云石型为主,ZK9-1以含方解石型为主(图4)。ZK106-3中除样品ZK106-3-21含SiO₂较高(15.42%)以外,所有样品SiO₂含量均小于3%,表明样品中硅酸盐矿物含量较少。两个钻孔中P₂O₅含量变化均较大,ZK106-3样品的P₂O₅含量为0.48%~6.97%,平均含量可达4.24%,ZK9-1样品的P₂O₅为0.07%~1.97%,平均值为0.96%,表明ZK106-3中磷灰石含量可能更高。F与Na₂O含量在两个钻孔中含量均不太高,ZK106-3样品中F含量为0.2%~0.7%,Na₂O含量除ZK106-3-21可达0.38%以外均小于0.2%;ZK9-1样品F含量为0.1%~0.4%,Na₂O含量大都低于检测限(0.01%)。由此可见,两个钻孔中氟交代、钠交代都很弱,这与矿区内广泛出现的氟、钠交代现象形成鲜明对比。

值得注意的是,两个钻孔中的样品均含有较高的SrO和MnO含量:ZK106-3样品中SrO含量为0.52%~0.74%,平均为0.59%,MnO含量为0.35%~0.64%,平均为0.46%;ZK9-1样品中SrO和MnO含

表1 ZK106-3和ZK9-1中样品主量元素含量(%)
Table 1 Major element contents (%) of samples from ZK106-3 and ZK9-1

样品编号	深度/m	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	TFe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	SrO	BaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	F	SO ₃	LOI
ZK106-3-01	230	1.02	0.01	<0.01	5.41	0.47	15.65	32	0.52	0.01	0.03	0.01	4.62	0.4	0.24	39.23
ZK106-3-04	246	1.52	0.08	<0.01	9.94	0.43	13.85	31.1	0.52	0.03	0.1	0.03	6.97	0.5	0.69	33.59
ZK106-3-07	263	0.54	<0.01	<0.01	4.48	0.51	16.15	32.3	0.57	0.01	0.04	0.01	4.93	0.4	0.07	39.82
ZK106-3-10	278	2.55	0.1	0.07	12.25	0.4	12.9	30.9	0.56	0.02	0.05	0.1	6.62	0.7	2.47	30.50
ZK106-3-13	293	2.52	<0.01	<0.01	5.28	0.53	15.95	30.8	0.64	0.02	0.14	0.08	4.52	0.4	0.65	37.75
ZK106-3-16	319	2.67	0.04	<0.01	9.3	0.48	9.89	35.5	0.69	0.03	0.1	0.04	4.46	0.5	2.38	33.49
ZK106-3-19	325	1.43	0.04	0.05	14.29	0.64	12.6	29.6	0.53	0.02	0.08	0.08	3.16	0.3	1.62	34.96
ZK106-3-21	309	15.42	0.54	0.41	20.27	0.37	5.74	27.1	0.52	0.05	0.38	0.42	2.39	0.4	15.01	12.01
ZK106-3-23	348	1.07	0.01	0.15	3.07	0.35	3.85	47	0.74	0.05	<0.01	0.2	0.48	0.2	0.3	41.91
ZK9-1-01	265	0.32	<0.01	<0.01	2.59	0.38	3.01	49.1	1.14	0.19	<0.01	0.02	0.11	0.2	2.74	40.77
ZK9-1-02	280	0.76	<0.01	<0.01	3.98	0.53	18.1	30.3	0.56	0.01	<0.01	0.02	0.07	0.1	0.01	44.69
ZK9-1-05	260	0.87	<0.01	<0.01	2.4	0.39	4.69	46.8	0.85	0.25	<0.01	0.04	0.18	0.1	0.23	42.89
ZK9-1-08	243	0.18	<0.01	<0.01	1.28	0.35	2.8	50.5	0.84	0.18	<0.01	0.01	0.17	0.1	0.05	43.32
ZK9-1-11	200	0.49	<0.01	<0.01	1.99	0.34	2.84	49.1	0.76	0.16	<0.01	0.03	1.97	0.3	0.03	41.21
ZK9-1-15	170	1.28	0.42	<0.01	17.52	0.31	2.68	40.6	0.65	0.1	<0.01	0.01	1.32	0.2	0.2	33.84
ZK9-1-19	143	1.16	0.2	<0.01	7.1	0.37	2.97	45.9	0.74	0.14	0.02	0.06	1.44	0.2	0.26	38.65
ZK9-1-22	116	1.78	0.04	0.14	3.18	0.35	3.19	48.2	0.79	0.09	<0.01	0.13	1.68	0.4	0.03	40.38
ZK9-1-25	100	0.52	<0.01	0.06	1.89	0.39	3.38	49.1	0.85	0.15	<0.01	0.08	1.69	0.2	0.02	41.48

量分别为0.56%~1.14%(平均0.80%)和0.31%~0.53%(平均0.38%)。

样品的微量和稀土元素分析数据见表2。两个钻孔中Nb含量变化非常大,ZK106-3样品Nb含量为29.6×10⁻⁶~2160×10⁻⁶,但平均值可达770×10⁻⁶,ZK9-1样品Nb含量为4.7×10⁻⁶~1505×10⁻⁶,平均值为222×10⁻⁶,可推测覆盖区碳酸岩铌矿化可能主要

赋存于白云石型碳酸岩中,且矿化分布不均匀。微量元素测得的白云石型样品Sr含量为4940×10⁻⁶~7040×10⁻⁶,平均5606×10⁻⁶,Mn含量为2430×10⁻⁶~4430×10⁻⁶,平均3238×10⁻⁶。方解石碳酸岩中,除样品ZK9-1-01的Sr含量值超过10000×10⁻⁶未给出精确值外,其他样品Sr含量变化范围为5450×10⁻⁶~7810×10⁻⁶,平均为7031×10⁻⁶,Mn元素含量变化范围为2160×10⁻⁶~3650×10⁻⁶,平均为2582×10⁻⁶。和方解石型相比,白云石型具有较高的Mn含量,较低的Sr含量,这与主量元素测试结果一致。此外,白云石型碳酸岩Ba含量为106×10⁻⁶~636×10⁻⁶,平均235×10⁻⁶,远低于方解石型碳酸岩中的Ba含量(165×10⁻⁶~2160×10⁻⁶,平均1250×10⁻⁶)。

由微量元素原始地幔标准化模式图(图5a)可知,两个钻孔中的样品具有Ba、U、Ta和微弱的Sr正异常,以及Th、Zr、Hf负异常。其中U、Ta、Th的异常与白云鄂博矿区赋矿白云岩具有一定差异,暗示覆盖地质体中可能存在富含这些元素的副矿物。

两个钻孔中的样品均以富集轻稀土元素为特征,白云石碳酸岩样品的稀土总量为699×10⁻⁶~1244×10⁻⁶,平均为917×10⁻⁶;方解石碳酸岩所测样品稀土总量为216×10⁻⁶~1339×10⁻⁶,平均含量为959×10⁻⁶。两类碳酸岩稀土含量低于杨学明等(1998)总结的世界其他钙质碳酸岩稀土含量,但远高于本区

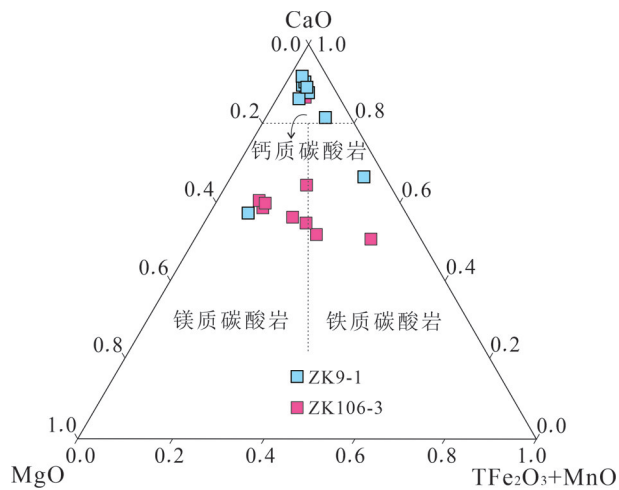


图4 ZK106-3和ZK9-1中样品CaO-MgO-TFe₂O₃+MnO分类图解(修改自Woolley and Kempe, 1989)

Fig.4 CaO-MgO-TFe₂O₃+MnO classification diagram of samples from ZK106-3 and ZK9-1 (modified from Woolley and Kempe, 1989)

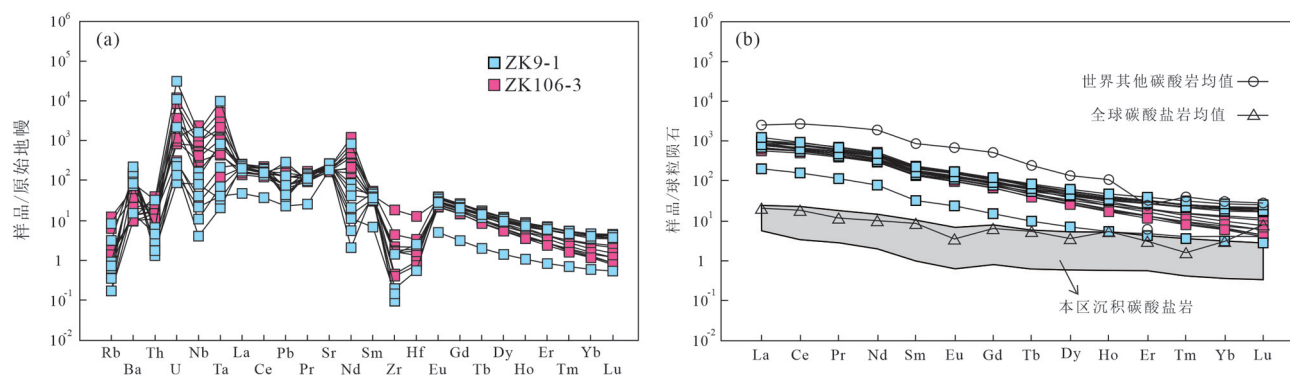


图5 ZK106-3和ZK9-1中样品微量元素原始地幔标准化蛛网图(a)与稀土元素球粒陨石标准化配分图(b)(标准化值据Sun and McDonough, 1989; McDonough and Sun, 1995)

Fig.5 Primitive mantle-normalized trace element spider diagrams (a) and chondrite-normalized REE patterns (b) for rock samples from ZK106-3 and ZK9-1 (normalized values are after Sun and McDonough, 1989; McDonough and Sun, 1995)

(孙剑, 2013)以及世界沉积碳酸盐岩平均含量 (Veizer, 1983)。在球粒陨石标准化模式图(图5b)中,所有样品均呈右倾配分模式,其中白云石碳酸岩样品中轻重稀土分馏较方解石碳酸岩样品更强烈,白云石碳酸岩样品(La/Yb)_N为46.1~128.8,方解石碳酸岩样品为38.8~68.4。

5.2 矿物化学特征

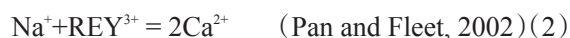
5.2.1 白云石和方解石

白云石和方解石的电子探针数据可见表3。总体而言,白云石和方解石的CaO、MgO的含量都较为稳定,白云石中二者含量分别为29.94%~30.84%和17.03%~17.75%;方解石中二者含量为51.74%~52.83%和1.00%~1.81%;方解石中白云石包裹体(出溶体)中CaO、MgO含量为29.79%~31.13%和16.26%~17.14%。两种白云石都具有较高的FeO含量,可达3.75%~5.76%,为含铁白云石。不论是白云石还是方解石均具有较高的SrO和MnO含量,白云石中二者含量分别为0.35%~0.51%和0.47%~0.69%,方解石中二者含量分别为0.57%~0.68%和0.26%~0.37%,白云石包体中分别为0.23%~0.32%和0.43%~0.59%。和方解石相比,白云石中SrO含量相对较低,MnO含量相对较高。

5.2.2 磷灰石

磷灰石的EMPA和LA-ICP-MS数据分别见表4和表5。磷灰石为氟磷灰石,F含量为2.74%~4.03%,CaO和P₂O₅含量分别为53.69%~54.68%,41.60%~42.44%,较为稳定。此外,它们的Na₂O含量为0.13%~0.32%,SiO₂含量极少,低于电子探针检

测限。在磷灰石中,为达到电价平衡,稀土进出磷灰石晶格主要通过下列反应式:



由于磷灰石几乎不含Si,因此,反应(1)可以排除,稀土主要通过反应(2)进入磷灰石晶格并达到电价平衡,这与稀土进入白云鄂博矿床白云岩和碳酸岩脉中磷灰石的方式一致(Hu et al., 2019, 2020)。

LA-ICP-MS数据表明,磷灰石具有较高的Sr和Ba含量,分别为 5511×10^{-6} ~ 9927×10^{-6} ,平均 6792×10^{-6} 和 25.24×10^{-6} ~ 112.70×10^{-6} ,平均为 44.70×10^{-6} 。此外,该磷灰石中Mn和Y含量也较高,分别可达 111.68×10^{-6} ~ 209.64×10^{-6} ,平均 143.37×10^{-6} 和 100.8×10^{-6} ~ 185.0×10^{-6} ,平均 136×10^{-6} 。磷灰石稀土总量为 3683×10^{-6} ~ 8144×10^{-6} ,平均为 5190×10^{-6} ,其中轻稀土含量为 3727×10^{-6} ~ 7933×10^{-6} ,轻重稀土之比为19.7~42.0。在稀土元素球粒陨石标准化配分模式图中(图6),磷灰石表现出微弱的La亏损,但总体具右倾特征,无明显Eu异常。

5.3 C-O-Sr同位素特征

分别选取了ZK106-3中6个粉末样品进行了C-O-Sr同位素测试。C、O同位素数据结果(表6)显示,样品 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值分别为:-3.7‰~-4.2‰和6.7‰~7.7‰,总体较为集中。

Sr同位素测试具体测试结果可见表7。由白云石碳酸岩的全岩地球化学数据可知,其具有很高的Sr含量,而Rb含量极低,因此由⁸⁷Rb经β衰变产生的放射性成因⁸⁷Sr相对其形成时的原始⁸⁷Sr含量可

表3 白云石和方解石碳酸岩样品中的白云石和方解石主量元素含量(%)

Table 3 Major element contents (%) of dolomite and calcite in dolomite-carbonatite and calcite-carbonatite samples

样品编号	SiO ₂	FeO	MnO	MgO	CaO	SrO	BaO	P ₂ O ₅	CO ₂	Total
ZK9-1-17Cal-1	bd	1.07	0.29	1.48	52.12	0.57	0.16	0.02	43.69	99.40
ZK9-1-17Cal-2	bd	1.19	0.37	1.81	51.74	0.68	0.13	0.02	43.89	99.83
ZK9-1-17Cal-3	bd	1.07	0.27	1.48	52.08	0.68	0.11	0.05	43.71	99.45
ZK9-1-17Cal-4	bd	1.10	0.34	1.55	52.83	0.62	0.05	bd	44.31	100.80
ZK9-1-17Cal-5	bd	1.24	0.26	1.43	52.01	0.65	bd	0.05	43.66	99.30
ZK9-1-17Cal-6	bd	0.95	0.31	1.00	52.66	0.66	0.13	0.05	43.58	99.34
ZK9-1-17Cal-7	bd	1.16	0.34	1.61	51.97	0.62	0.18	0.03	43.84	99.75
ZK9-1-17Cal-8	bd	1.15	0.36	1.40	52.10	0.60	0.11	0.03	43.67	99.42
ZK9-1-17Cal-9	bd	1.12	0.34	1.40	52.73	0.64	0.07	0.04	44.16	100.50
ZK9-1-17Dol-1	bd	5.36	0.48	17.21	29.79	0.26	bd	bd	45.93	99.03
ZK9-1-17Dol-2	bd	5.37	0.45	17.45	30.08	0.32	bd	bd	46.38	100.10
ZK9-1-17Dol-3	bd	5.35	0.43	17.37	29.79	0.23	bd	0.03	46.03	99.23
ZK9-1-17Dol-4	bd	5.76	0.59	16.26	31.07	0.25	bd	bd	46.16	100.10
ZK9-1-17Dol-5	bd	5.52	0.45	16.54	31.13	0.28	bd	0.02	46.30	100.20
ZK106-3Dol-1	bd	4.39	0.69	17.16	30.37	0.40	bd	0.02	45.91	98.94
ZK106-3Dol-2	bd	4.38	0.53	17.04	30.81	0.43	0.07	bd	46.02	99.28
ZK106-3Dol-3	bd	3.96	0.52	17.03	30.84	0.49	bd	0.03	45.82	98.69
ZK106-3Dol-4	bd	4.15	0.59	17.15	30.61	0.51	0.06	0.02	45.92	99.01
ZK106-3Dol-5	bd	3.90	0.60	17.18	30.67	0.47	bd	0.02	45.81	98.65
ZK106-3Dol-6	bd	4.38	0.62	17.59	29.94	0.35	bd	bd	45.94	98.82
ZK106-3Dol-7	bd	3.75	0.47	17.75	30.63	0.40	bd	bd	46.21	99.21
ZK106-3Dol-8	bd	4.15	0.61	17.51	30.28	0.40	bd	bd	45.99	98.94

注:bd指低于检测线(下同)。

忽略不计,因可用白云石碳酸岩的Sr同位素组成可代表其形成时的Sr同位素组成。由表可知,6个样品均具有较低的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr比值,变化范围为0.702815~0.703185,平均值为0.702949。

6 讨论

6.1 火成碳酸岩的证据

前人资料表明,白云鄂博地区的碳酸质岩石包

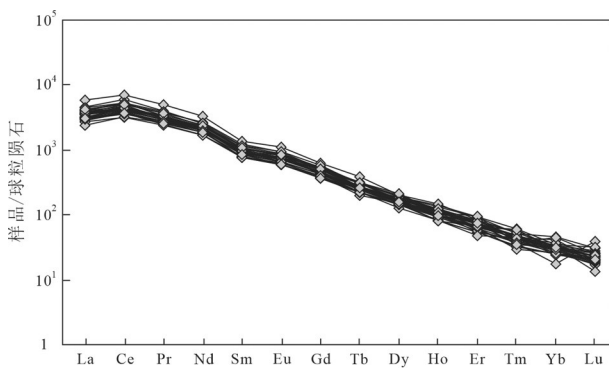


图6 方解石碳酸岩中磷灰石稀土元素球粒陨石标准化配分模式图(标准化值据 McDonough and Sun, 1995)

Fig.6 Chondrite-normalized REE patterns of apatite grains from calcite-carbonatites (normalized values after McDonough and Sun, 1995)

括:(1)沉积碳酸盐岩,为地层的岩石单元之一,层状展布,不含稀土矿化;(2)矿床的赋矿白云岩(H8),整体呈块状产出,叶理发育,稀土矿化强烈,由于产状与地球化学特征在“沉积”与“火成”之间模棱两可,其属性一直处于争议之中;(3)火成碳酸岩脉,分布于矿区及周边,侵入至基底岩石或白云鄂博群,部分存在稀土矿化,可分为白云石型、方解石型和二者共存型(王凯怡等, 2002)。本次研究的覆盖区碳酸岩,可能由于被中生代沉积覆盖,产状不清,对其研究较为薄弱,因而被生产单位归为地层岩石组成。

由前文可知,两个钻孔中的样品整体较新鲜,尽管可能存在弱大理岩化,但镜下观察并未发现明显的交代改造作用,说明即便在部分碳酸盐矿物重结晶之时,也鲜有外来流体的加入,因而筛选出来的样品全岩地球化学分析结果基本可以代表其初始形成时的信息。

由全岩分析可知,两种类型碳酸岩均富含Sr (>4940 × 10⁻⁶), Mn (>2150 × 10⁻⁶) 以及 Ba (>106 × 10⁻⁶), 由于与碳酸盐矿物中的Ca、Mg关系密切,具有这些元素的高含量通常是火成碳酸岩的典型特征(Woolley and Kempe, 1989; Hou et al., 2015)。尽

表4 方解石碳酸岩样品中磷灰石的主量元素含量(%)

Table 4 Major element contents (%) of apatite grains in calcite-carbonatite samples

元素	ZK9-1-17-1	ZK9-1-17-2	ZK9-1-17-3	ZK9-1-17-4	ZK9-1-17-5	ZK9-1-17-6
P ₂ O ₅	42.07	41.97	42.44	41.96	41.60	41.73
SiO ₂	bd	bd	bd	bd	bd	bd
La ₂ O ₃	0.14	bd	0.19	bd	0.19	bd
Ce ₂ O ₃	0.38	0.10	0.29	0.5	0.35	0.12
Pr ₂ O ₃	bd	bd	0.04	bd	0.05	0.05
Nd ₂ O ₃	0.09	0.09	0.18	0.21	bd	bd
CaO	54.45	54.15	53.69	53.78	54.68	54.37
SrO	0.48	0.43	0.54	0.48	0.47	0.52
Na ₂ O	0.32	0.13	0.26	0.16	0.23	0.22
F	3.54	3.75	3.91	3.89	2.74	4.03
Cl	0.02	0.04	0.03	0.02	0.04	0.02
Total	100.00	99.09	99.93	99.37	99.20	99.37

管本次样品的稀土总量不高(平均 938×10^{-6}),但远高于本区及世界沉积碳酸盐岩均值(图5b)。因此,全岩地球化学特征显示这些碳酸岩不可能为沉积成因。

Yang and Le Bas (2004)将碳酸盐矿物中MnO和SrO含量均大于0.15%作为判定火成碳酸岩的标志。在图7中,本次测试的白云石和方解石均落入火成碳酸岩范围内。磷灰石的一些微量元素通常可用来指示寄主岩石成因(Belousova et al., 2002)。本次分析的磷灰石具高Sr(平均 6792×10^{-6})以及REE(平均 5190×10^{-6})含量,为碳酸岩中磷灰石的显著特征(Mao et al., 2016),明显是继承了其母岩浆的相关特征。在Sr-Y及Sr-Mn图中(图8),本次磷灰石基本上都投入了碳酸岩范围内。由白云石、方解石、磷灰石的矿物化学特征可知,它们的寄主岩很可能具有火成属性。

C、O同位素是判别火成碳酸岩最直接的证据,本次样品中, $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值范围分别为: $-3.7\text{‰} \sim -4.2\text{‰}$ 和 $6.7\text{‰} \sim 7.7\text{‰}$,总体较为集中;在C-O同位素图中, $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值全部投入原始火成碳酸岩范围内(Taylor et al., 1967), $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 值中有一个完全投在原始火成碳酸岩范围,另外5个值些微高于该范围(图9),但这些值也均与一些深源火成碳酸岩及金刚石的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 值($-5\text{‰} \pm 2\text{‰}$;郑永飞和陈江峰, 2000)一致。此外,这些样品具有较均一的Sr同位素组成($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.702815 \sim 0.703185$),与Le Bas et al. (2007)在白云鄂博地区分析的一条火成碳酸岩脉的Sr同位素组成($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.70287 \sim 0.70298$)接近一致,暗示二者可能具有相同的地幔源区。C-O-Sr同位素数据进一步证实,覆盖区岩石并非沉积岩,而是具有幔源

属性的碳酸岩,且受壳源物质的改造程度较小。

6.2 覆盖区碳酸岩的科学意义

在白云鄂博矿区乃至整个白云鄂博裂谷带,除碳酸岩脉外,此次论证的覆盖区碳酸岩是目前发现的第一个火成碳酸岩地质体。和白云鄂博稀土-铁-铌矿床赋矿白云岩一样,该火成碳酸岩地质体中同样蕴含铁(铌)矿体(包钢勘察测绘研究院, 2012^①),暗示铁矿的形成可能与碳酸岩浆密切相关。覆盖区碳酸岩地质体的发现表明,白云鄂博裂谷在中元古代发生了一定规模的碳酸岩浆侵位事件,且侵位后的产状不仅仅是岩墙或岩脉,还包括范围较大的碳酸岩体。因而,白云鄂博矿床的赋矿白云岩很可能是碳酸岩浆活动的产物,从而构成了一系列近东西走向、规模不等,不连续的白云岩地质体。

由于受后期改造程度较弱,覆盖区碳酸岩的C-O-Sr同位素大体保留了原始火成碳酸岩的特征。而在白云鄂博矿区内,矿床赋矿白云岩与部分碳酸岩脉的C-O-Sr同位素组成多在幔源端元和沉积端元之间变化,但也存在少量数据保留了原始火成碳酸岩的特征(孙剑, 2013; Smith et al., 2015)。因此,从C-O-Sr同位素的角度来看,赋矿白云岩具备火成碳酸岩的一系列特征,只是由于后期的强烈改造作用,造成了壳源成分的加入,从而导致了这些同位素特征值向沉积端元的偏移。

相对于矿区赋矿白云岩,覆盖区碳酸岩的稀土含量总体较低(平均 938×10^{-6}),由于鲜见稀土独立矿物,推测稀土元素主要以类质同象置换钙的形式存在于白云石、方解石与磷灰石中。在白云鄂博矿床中,稀土矿物往往与萤石、钠闪石、霓辉石等紧密

表5 覆盖区方解石碳酸岩样品中磷灰石的微量与稀土元素含量(10⁻⁶)

Table 5 Trace element contents (10⁻⁶) of apatite grains in calcite-carbonatite samples

元素	Sc	V	Cr	Mn	Rb	Sr	Ba	Pb	Th	U	Hf	Zr	La	Ce
ZK9-1-15-1	1.12	0.59	29.18	151.05	0.33	7057	36.22	7.08	4.98	0.18	<	<	726.9	2255
ZK9-1-15-2	1.35	0.71	31.81	209.64	<	6672	36.31	7.08	5.11	0.21	<	<	703.5	2189
ZK9-1-15-3	0.75	0.23	15.15	129.81	<	7396	37.44	8.96	3.73	0.43	<	10.99	997.7	3063
ZK9-1-15-4	0.88	0.51	24.64	142.21	0.50	6356	39.50	8.98	3.62	0.11	0.01	8.60	913.0	2710
ZK9-1-15-5	1.48	0.45	20.57	149.89	<	8122	75.09	9.43	6.06	0.13	0.08	0.46	1061.0	3246
ZK9-1-15-6	1.16	1.26	40.30	128.26	<	6871	43.61	8.78	4.71	0.90	<	<	857.6	2586
ZK9-1-15-7	1.55	0.27	41.37	190.96	<	9927	36.24	9.96	6.03	0.01	<	4.09	1391.0	4304
ZK9-1-15-8	0.55	0.97	8.15	173.29	<	9244	46.79	8.52	5.54	0.16	<	10.28	1002.0	3133
ZK9-1-15-9	0.90	0.28	18.36	135.39	0.39	6833	38.55	9.05	3.92	0.06	<	<	950.2	3228
ZK9-1-15-10	0.71	0.37	29.22	137.64	0.59	7465	46.01	9.59	2.68	0.09	<	0.79	1088.0	3670
ZK9-1-15-11	1.57	0.82	28.57	145.08	<	7462	50.94	12.54	2.32	0.03	<	0.49	972.5	3259
ZK9-1-15-12	1.24	0.53	23.38	119.97	0.24	7102	112.70	9.67	1.38	0.29	0.02	<	567.6	1980
ZK9-1-15-13	0.80	0.34	15.49	111.68	0.12	6680	82.83	9.42	3.07	0.06	0.05	2.98	708.5	2224
ZK9-1-15-14	1.49	0.52	13.06	131.91	0.08	5964	101.60	10.99	3.29	0.10	<	<	761.3	2623
ZK9-1-15-15	1.22	0.43	22.40	132.29	0.03	6581	36.27	9.79	3.81	1.25	<	<	775.1	2398
ZK9-1-15-16	0.94	0.33	14.57	124.93	0.12	6307	27.82	9.90	5.81	0.12	0.02	<	759.3	2464
ZK9-1-15-17	1.22	0.41	11.67	174.14	<	6116	36.99	8.67	3.14	11.90	0.02	<	747.7	2287
ZK9-1-15-18	1.09	0.36	18.37	125.71	0.11	6541	51.15	9.65	4.14	0.38	<	0.17	832.6	2561
ZK9-1-15-19	1.06	0.73	16.75	170.89	0.01	5511	47.20	5.01	3.54	0.17	<	<	643.0	1945
ZK9-1-15-20	0.74	0.45	12.18	122.22	0.10	6165	28.86	9.22	1.75	0.06	<	0.39	948.2	2858
ZK9-1-15-21	0.98	0.46	17.36	126.71	0.04	6214	28.54	7.57	6.83	0.16	0.05	2.23	867.6	2814
ZK9-1-15-22	0.71	0.43	22.80	192.90	0.10	5930	29.47	4.67	6.01	0.22	<	1.57	745.6	2272
ZK9-1-15-23	1.30	0.93	12.09	178.41	0.01	5718	37.47	7.68	6.93	3.35	0.02	0.61	670.2	2273
ZK9-1-15-24	0.83	0.68	16.78	156.16	0.05	6666	35.86	6.64	4.35	0.09	<	1.43	725.3	2350
ZK9-1-15-25	0.80	0.51	25.99	135.94	0.20	6739	31.80	7.90	4.92	0.05	<	3.00	866.6	2787
ZK9-1-15-26	0.83	0.68	15.92	128.50	0.07	6197	25.24	8.20	4.85	0.11	<	2.18	828.7	2497
ZK9-1-15-27	1.30	0.48	10.04	120.59	0.19	6437	34.75	8.96	2.93	5.97	0.06	<	893.3	3036
ZK9-1-15-28	0.97	0.92	26.71	117.88	0.21	6618	34.86	8.87	3.36	40.58	0.02	0.92	879.7	2716
ZK9-1-15-29	0.59	0.42	10.36	118.65	0.13	6280	32.94	8.82	3.47	10.41	<	1.52	829.8	2695
ZK9-1-15-30	0.55	0.39	15.08	118.34	0.12	6581	38.07	8.60	3.19	0.08	<	0.81	854.2	2675
元素	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	
ZK9-1-15-1	236.6	850.9	125.7	33.64	73.03	9.41	38.92	5.30	11.92	0.86	5.06	0.51	123.9	
ZK9-1-15-2	252.5	902.9	113.1	33.25	80.10	8.05	36.10	4.40	10.70	1.47	4.69	0.59	118.4	
ZK9-1-15-3	339.9	1078.0	160.2	47.49	101.50	11.30	52.16	5.97	15.23	0.91	7.22	0.62	165.7	
ZK9-1-15-4	309.7	999.7	143.1	46.09	99.89	11.01	40.71	6.79	13.06	1.08	5.95	0.62	132.4	
ZK9-1-15-5	361.3	1184.0	172.0	53.12	115.50	10.77	49.71	8.03	13.35	1.32	5.23	0.33	165.4	
ZK9-1-15-6	320.6	1107.0	169.0	49.18	107.20	11.16	46.33	7.64	14.91	1.50	5.60	0.78	152.2	
ZK9-1-15-7	462.2	1512.0	201.2	62.37	124.60	13.97	49.78	6.43	11.52	0.90	2.83	0.96	185	
ZK9-1-15-8	345.5	1221.0	182.2	52.41	102.90	9.79	45.05	6.50	11.28	1.17	5.44	0.48	149.2	
ZK9-1-15-9	311.8	961.0	138.3	37.33	72.52	7.93	35.50	4.49	7.64	1.12	4.09	0.55	122.3	
ZK9-1-15-10	369.8	1164.0	153.2	48.99	107.10	9.89	43.80	6.13	13.43	0.97	4.51	0.47	151.7	
ZK9-1-15-11	307.0	1054.0	149.8	48.67	81.56	9.67	39.54	4.91	10.21	0.73	4.19	0.46	150.1	
ZK9-1-15-12	242.2	945.3	148.4	43.08	110.00	11.29	47.02	7.22	14.69	1.27	7.37	0.75	164.3	
ZK9-1-15-13	257.6	930.2	137.7	43.45	97.48	11.01	46.98	6.68	11.89	1.20	4.67	0.58	144.5	
ZK9-1-15-14	266.4	903.3	133.7	41.12	98.10	9.65	42.53	5.27	10.79	1.08	3.87	0.51	124.7	
ZK9-1-15-15	278.4	930.3	138.3	42.75	99.01	9.13	45.63	6.10	11.38	1.04	5.04	0.58	134.9	
ZK9-1-15-16	268.8	936.9	141.6	41.46	92.53	9.27	39.40	5.67	13.26	1.10	5.03	0.50	136.4	
ZK9-1-15-17	255.4	918.6	130.4	39.83	88.10	9.54	42.67	5.99	12.63	1.32	5.16	0.64	130.1	
ZK9-1-15-18	294.4	1062.0	157.7	47.62	102.40	11.57	46.81	6.70	11.90	1.01	5.55	0.56	138.9	
ZK9-1-15-19	222.9	769.1	113.1	33.59	73.76	7.94	35.11	5.03	9.12	0.93	4.21	0.42	103.9	
ZK9-1-15-20	303.5	1054.0	156.0	46.15	102.00	11.05	43.18	6.38	12.05	1.16	4.85	0.57	149	
ZK9-1-15-21	297.4	1004.0	141.9	40.63	101.90	9.15	39.15	6.08	10.60	1.44	4.94	0.52	131.1	
ZK9-1-15-22	239.1	860.8	115.4	35.57	79.04	7.19	37.40	4.43	8.66	0.79	4.03	0.44	106.2	
ZK9-1-15-23	228.7	775.7	118.2	33.73	75.95	8.13	31.33	4.48	8.63	1.04	4.70	0.48	100.8	
ZK9-1-15-24	254.8	846.5	126.4	36.58	84.71	8.67	37.78	5.22	9.88	0.98	4.50	0.45	111.1	
ZK9-1-15-25	286.4	972.6	138.4	40.55	88.87	8.71	35.84	5.28	10.85	1.19	5.27	0.55	127.8	
ZK9-1-15-26	273.6	944.7	128.3	37.2	84.56	8.10	35.61	5.67	8.66	0.82	3.98	0.51	121.4	
ZK9-1-15-27	281.8	932.7	138.6	42.37	86.56	9.07	40.37	5.27	12.86	1.11	4.60	0.64	136	
ZK9-1-15-28	300.1	942.9	141.6	39.88	93.74	8.75	38.58	6.26	10.30	1.11	5.43	0.69	130.8	
ZK9-1-15-29	285.2	935.5	137.5	40.62	88.80	9.52	38.05	5.93	9.38	0.92	4.80	0.52	134.9	
ZK9-1-15-30	283.3	974.1	140.8	41.03	91.20	9.41	41.24	5.44	10.27	1.11	6.65	0.49	138.2	

表6 白云石碳酸岩样品碳、氧同位素组成(‰)

Table 6 Carbon and oxygen isotopic compositions (‰) of dolomite-carbonatite samples

样品编号	ZK106-3-04	ZK106-3-05	ZK106-3-07	ZK106-3-10	ZK106-3-11	ZK106-3-12
$\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$	-3.9	-3.8	-3.7	-4.2	-3.8	-3.7
$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$	7.7	7.4	7.3	7.7	7.4	6.7

表7 白云石碳酸岩样品的Sr同位素数据

Table 7 Strontium isotopic compositions of dolomite-carbonatite samples

样品原号	ZK106-3-03	ZK106-3-06	ZK106-3-08	ZK106-3-09	ZK106-3-13	ZK106-3-18
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	0.702968	0.702886	0.703021	0.703185	0.702821	0.702815
误差	0.000013	0.000014	0.000012	0.000019	0.000018	0.000013

共生,暗示稀土矿化与氟交代及碱性交代作用密切相关。相比之下,覆盖区碳酸岩并未受到强烈的流体交代作用,全岩氟、钠含量均较低,说明氟交代、碱质交代作用可能是本区稀土成矿的主要控制因素。此外,研究表明,后期改造作用可造成碳酸岩中的稀土再富集(Li and Zhou, 2015; Ying et al., 2020),白云鄂博矿床也被认为存在后期流体再富集作用(Zhu et al., 2015; Hu et al., 2019)。然而,覆盖区碳酸岩总体变质变形较弱,未见明显后期流体改造,这可能也制约了其稀土再活化而富集成矿。

综上所述,覆盖区火成碳酸岩的发现,为深入研究白云鄂博矿床赋矿白云岩的成因以及稀土的富集机制提供了一个很好的空白对比。此外,由于火成碳酸岩本身具有特定的大地构造意义,作为有效的岩石“探针”,对于揭示本区中元古代地幔特征和白云鄂博裂谷的形成演化都具有重要意义。

6.3 存在问题与工作展望

由于这些碳酸岩被中生代沉积覆盖,目前尚

不清楚它们的具体地质特征,如形态、产状、不同类型碳酸岩的空间展布与叠覆关系,以及是否存在与碳酸岩共生的典型岩石组合等。因而,下一步工作需加强对已有资料的收集与分析,并结合需要进行钻孔再编录,扎实推进野外工作。

此外,尽管前文确认了覆盖区碳酸岩的火成属性,但目前对其形成演化过程依然不清。一般认为,碳酸岩母岩浆形成于碳酸盐化地幔的低程度部分熔融(Wallace and Green, 1998),或富 CO_2 碱性硅酸盐岩浆的液态不混溶或分离结晶作用(Veksler et al., 1998; Brooker and Kjarsgaard, 2011; Weidendorfer et al., 2017)。但这几种成因模式并非彼此孤立存在的,而是可共存于碳酸岩岩浆演化的全过程(李健康等, 2008)。由于尚未见到与覆盖区碳酸岩共生的碱性岩或超基性岩,且这些碳酸岩又几乎全部由碳酸盐矿物组成,鲜见共生硅酸盐矿物,因此目前还不能判断其形成过程。碳酸岩的形成演化过程往往也是稀土逐渐富集的过程(Kynicky et al., 2019; Feng et al., 2020; 李胜虎等, 2021),而作为在时空上与白云鄂博稀土矿床最为接近的碳酸岩地质体,其为何未构成稀土矿,需要在探索该碳酸岩的形成过程中一一揭开。

7 结论

本文通过对白云鄂博矿床西矿区西南部覆盖区两个钻孔中的碳酸质的岩相学观察及地球化学分析,取得的主要结论与认识如下:

(1)白云鄂博西矿区西南中生代沉积覆盖区碳酸质岩石存在白云石和方解石两种类型,岩石未受明显流体改造现象。

(2)全岩地球化学、主要矿物白云石或方解石、副矿物磷灰石矿物化学以及全岩C-O-Sr同位素地球

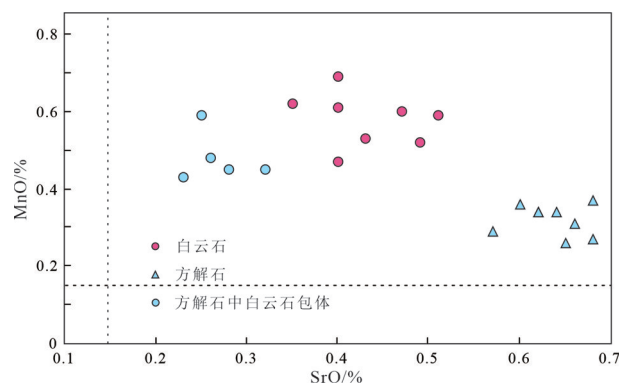


图7 样品中白云石和方解石SrO-MnO图解(虚线值根据Yang and Le Bas, 2004)

Fig.7 SrO-MnO diagram of dolomites and calcites in rock samples (the dotted line value is after Yang and Le bas, 2004)

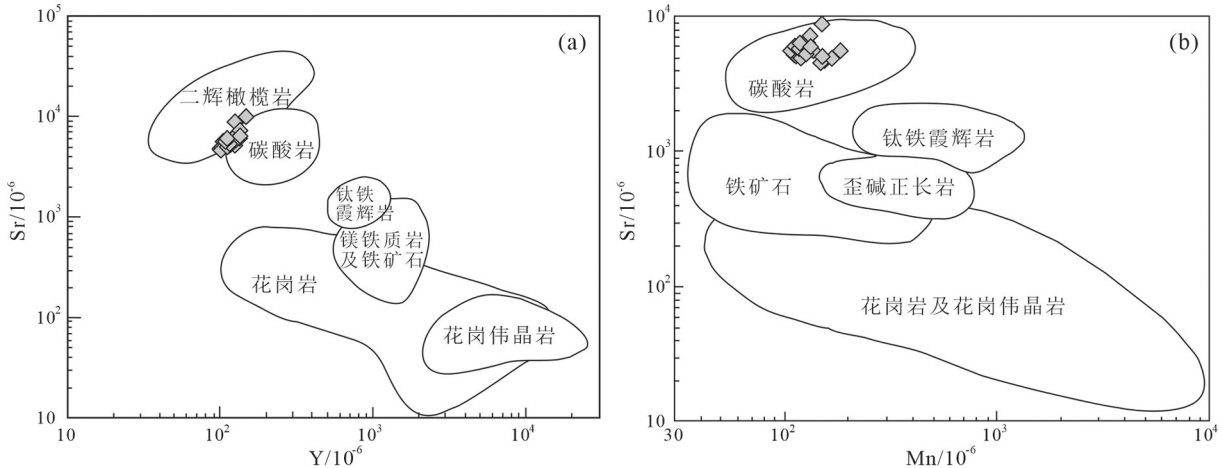


图8 方解石碳酸岩样品中磷灰石Y-Sr(a)和Mn-Sr(b)图解(底图据 Belousova et al., 2002)

Fig.8 Y versus Sr (a) and Mn versus Sr (b) diagrams of apatite grains in calcite-carbonatite samples (the base map is after Belousova et al., 2002)

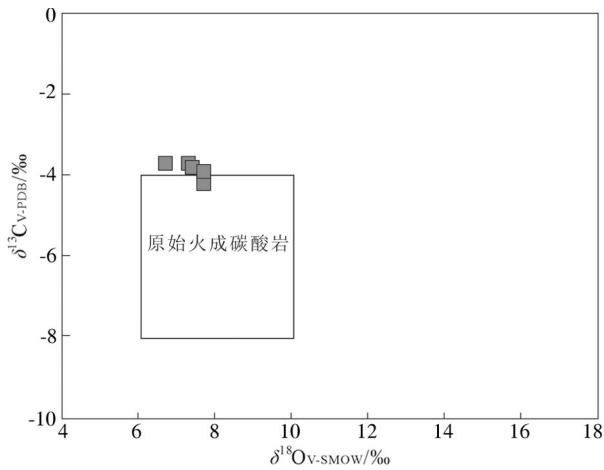


图9 白云石碳酸岩样品碳、氧同位素组成(原始火成碳酸岩范围据 Taylor et al., 1967)

Fig.9 Carbon and oxygen isotopic compositions of dolomite-carbonatite samples (data range of OIC is according to Taylor et al., 1967)

化学分析表明,覆盖区碳酸质岩石为火成碳酸岩。

(3)覆盖区碳酸岩的确认对于对比研究白云鄂博矿床,以及本区大地构造演化具有重要意义。

注释

①包钢勘察测绘研究院. 2012. 内蒙古自治区包头市白云鄂博矿区外围西南区铁钨矿详查报告[R].

References

Bai Ge, Yuan Zhongxin, Wu Chengyu, Zhang Zhongqing, Zheng Lixuan. 1996. Demonstration on the Geological Features and

Genesis of the Bayan Obo Ore Deposit[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1-104 (in Chinese).
 Belousova E A, Griffin W L, O'Reilly S Y, Fisher N I. 2002. Apatite as an indicator mineral for mineral exploration: Trace-element compositions and their relationship to host rock type[J]. Journal of Geochemical Exploration, 76(1): 45-69.
 Brooker R A, 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: 1281-1305.
 Campbell L S, Compston W, Sircombe K, Wilkinson C C. 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: 1040-1062.
 Chakhmouradian A, Reguir E P, Zaitsev A N. 2016. Calcite and dolomite in intrusive carbonatites. I. Textural variations[J]. Mineralogy and Petrology, 110(2/3): 333-360.
 Fan H R, Hu F F, Yang K F, Pirajno F, Liu X, Wang K Y. 2014. Integrated U-Pb and Sm-Nd geochronology for a REE-rich carbonatite dyke at the giant Bayan Obo REE deposit, Northern China[J]. Ore Geology Reviews, 63: 510-519.
 Fan H R, Yang K F, Hu F F, Liu S, Wang K Y. 2016. The giant Bayan Obo REE-Nb-Fe deposit, China: Controversy and ore genesis[J]. Geoscience Frontiers, 7(3): 335-344.
 Feng M, Song W L, Kynicky J, Smith M P, Cox C, Xu C, Kopriva M, Brtnicky M, Fu W, Wei C W. 2020. Primary rare earth element enrichment in carbonatites: Evidence from melt inclusions in Ulgii Khiid carbonatite, Mongolia[J]. Ore Geology Reviews, 117: 103294.
 Hao Zhiguo, Wang Xibin, Li Zhen, Xiao Guowang, Zhang Tairong.

2002. Petrological study of alkaline basic dyke and carbonatite dyke in Bayan Obo, Inner Mongolia[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 21(4): 429–444 (in Chinese with English abstract).
- Hou Z Q, Liu Y, Tian S H, Yang Z M, Xie Y L. 2015. Formation of carbonatite-related giant rare-earth-element deposits by the recycling of marine sediments[J]. *Scientific Reports*, 5: 10231.
- Hu L, Li Y K, Wu Z J, Bai Y, Wang A J. 2019. Two metasomatic events recorded in apatite from the ore-hosting dolomite marble and implications for genesis of the giant Bayan Obo REE deposit, Inner Mongolia, Northern China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 172: 56–65.
- Hu L, Li Y K, Chuan M S, Li R P, Ke C H, Wu Z J. 2020. Post-magmatic fluids dominate the mineralization of dolomite carbonatitic dykes next to the giant Bayan Obo REE deposit, Northern China[J]. *Minerals*, 10(12): 1117.
- Kynicky J, Smith M P, Song W L, Chakhmouradian A R, Xu C, Kopriva A, Galiova M V, Brtnicky M. 2019. The role of carbonate-fluoride melt immiscibility in shallow REE deposit evolution[J]. *Geoscience Frontiers*, 10: 527–537.
- Le Bas M J, Yang X M, Taylor, R N, Spiro B, Milton J A, Peishan Z. 2007. New evidence for the magmatic origin of the Bayan Obo ore-bearing dolomite marble, Inner Mongolia, China, from a calcite-dolomite carbonatite dyke[J]. *Mineralogy and Petrology*, 90: 223–248.
- Li Jiankang, Bai Ge, Yuan Zhongxin, Ying Lijuan, Zhang Jian. 2008. Evolution and ore-forming process of carbonatite magma[J]. *Geological Review*, 54(6): 793–800 (in Chinese with English abstract).
- Li X C, Zhou M F. 2015. Multiple stages of hydrothermal REE remobilization recorded in fluorapatite in the Paleoproterozoic Yinchang Fe–Cu–(REE) deposit, Southwest China[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 166: 53–73.
- 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).
- Liu Y L, Ling M X, Williams I S, Yang X Y, Wang C Y, Sun W D. 2018. The formation of the giant Bayan Obo REE–Nb–Fe deposit, North China, Mesoproterozoic carbonatite and overprinted Paleozoic dolomitization[J]. *Ore Geology Reviews*, 92: 73–83.
- Mao M, Rukhlov A S, Rowins S, Spence J, Coogan L A. 2016. Apatite trace element compositions: A robust new tool for mineral exploration[J]. *Economic Geology*, 111(5): 1187–1222.
- McDonough W F, Sun S S. 1995. The composition of the Earth[J]. *Chemical Geology*, 120(3/4): 223–253.
- Pan Y, Fleet M E. 2002. Compositions of the apatite-group minerals: Substitution mechanisms and controlling factors[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 48: 13–49.
- Ren Yingchen, Zhang Yingchen, Zhang Zhongqing. 1994. Study on heat events of ore-forming Bayan Obo deposit[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, (1/2): 95–101 (in Chinese with English abstract).
- Smith M P, Campbell L S, Kynicky J. 2015. A review of the genesis of the world class Bayan Obo Fe–REE–Nb deposits, Inner Mongolia, China: Multistage processes and outstanding questions[J]. *Ore Geology Reviews*, 64: 459–476.
- Song Wenlei, Xu Cheng, Wang Linjun, Wu Min, Zeng Liang, Wang Lize, Feng Meng. 2013. Review of the metallogenesis of the endogenetic rare earth elements deposits related to carbonatite-alkaline complex[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 49: 725–740 (in Chinese with English abstract).
- Song W L, Xu C, Smith M P, Chakhmouradian A, Brenna M, Kynicky J, Chen W, Yang Y H, Deng M, Tang H Y. 2018. Genesis of the world's largest rare earth element deposit, Bayan Obo, China: Protracted mineralization evolution over 1 b.y.[J]. *Geology*, 46(4): 323–326.
- Sun Jian. 2013. The Origin of the Bayan Obo Ore Deposit, Inner Mongolia, China: The Iron and Magnesium Isotope Constraint[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing) (in Chinese with English abstract).
- Sun Jian, Fang Nan, Li Shizhen, Chen Yuelong, Zhu Xiangkun. 2012. Magnesium isotopic constraints on the genesis of Bayan Obo ore deposit[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 28(9): 2890–2902 (in Chinese with English abstract).
- Sun S S, McDonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalt: Implications for mantle composition and process[C]//Saunders A D, Norry M J(eds.). *Magmatism in the Ocean Basins*. Geological Society, London, Special Publication, 42: 313–345.
- Taylor H P, Frechen J, Degens E T. 1967. Oxygen and carbon isotope studies of carbonatites from the Laacher See district, West Germany and the Alno district, Sweden[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31: 407–430.
- Veizer J. 1983. Trace elements and isotopes in sedimentary carbonates[J]. *Reviews in Mineralogy*, 11: 265–199.
- Veksler I V, Petibon C, Jenner G A, Dorfman A M, Dingwell D B. 1998. Trace element partitioning in immiscible silicate-carbonate liquid systems: An initial experimental study using a centrifuge autoclave[J]. *Journal of Petrology*, (11/12): 11–12.
- Wallace M E, Green D H. 1998. An experimental determination of primary carbonatite magma composition[J]. *Nature*, 335: 343–346.
- Wang Kaiyi, Fan Hongrui, Xie Yihan. 2002. Geochemistry of REE and other trace elements of the carbonatite dykes at Bayan Obo: Implication for its formation[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 18(3): 340–348 (in Chinese with English abstract).
- Wang Kaiyi, Zhang Jien, Fang Aimin, Dong Ce, Hu Fuyou. 2018. Genesis of the Bayan Obo deposit, Inner Mongolia: The fenitized mineralization in the ore bodies and its relation to the ore-bearing

- dolomite[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 34(3): 785–798 (in Chinese with English abstract).
- Wang K Y, Zhang J E, Yu L J, Fang A M, Dong C, Hu F Y. 2018. Finitized wall rock geochemistry of the first carbonatite dyke at Bayan Obo, Inner Mongolia, China[J]. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 92(2): 180–193.
- Weidendorfer D, Schmidt M W, Mattsson H B. 2017. A common origin of carbonatite magmas[J]. *Geology*, 45(6): 507–510.
- Weng Z, Jowitt S, Mudd G, Haque N. 2015. A detailed assessment of global rare earth element resources: Opportunities and challenges[J]. *Economic Geology*, 110(8): 1925–1952.
- Woolley A R, Kempe D R C. 1989. Carbonatites: Nomenclature, average chemical compositions, and element distribution[C]// *Carbonatites: Genesis and Evolution*; Bell, K, Ed.; Unwin Hyman: London, UK, pp. 1–14.
- Xie Yuling, Qu Yunwei, Yang Zhanfeng, Liang Pei, Zhong Richeng, Wang Qiwei, Xia Jiaming, Li Bicheng. 2019. Giant Bayan Obo Fe–Nb–REE deposit: Progresses, controversies and new understandings[J]. *Mineral Deposits*, 38: 983–1003 (in Chinese with English abstract).
- Yang K F, Fan H R, Santosh M, Hu F F, Wang K Y. 2011. Mesoproterozoic mafic and carbonatitic dykes from the northern margin of the North China Craton: Implications for the final breakup of Columbia supercontinent[J]. *Tectonophysics*, 498: 1–10.
- Yang K F, Fan H R, Pirajno F, Li X C. 2019. The Bayan Obo (China) giant REE accumulation conundrum elucidated by intense magmatic differentiation of carbonatite[J]. *Geology*, 47: 1198–1202.
- Yang Xiaoyong, Lai Xiaodong, Ren Yisu, Ling Mingxing, Liu Yulong, Liu Jianyong. 2015. Geological characteristics and their scientific problems of the Bayan Obo Fe–REE–Nb deposit: Discussion on the origin of Bayan Obo super–large deposit[J]. *Acta Geologica Sinica*, 89(12): 2323–2350 (in Chinese with English abstract).
- Yang Xueming, Yang Xiaoyong, Le Bas M J. 1998. Geological and geochemical characteristics of carbonatites and their implication for tectonic settings[J]. *Advance in Earth Sciences*, 13(5): 457–466 (in Chinese with English abstract).
- Yang X M, Le Bas M J. 2004. Chemical compositions of carbonate minerals from Bayan Obo, Inner Mongolia, China: Implications for petrogenesis[J]. *Lithos*, 72: 97–116.
- Yang X Y, Lai X D, Pirajno F, Liu Y L, Ling M X, Sun W D. 2017. Genesis of the Bayan Obo Fe–REE–Nb formation in Inner Mongolia, North China Craton: A perspective review[J]. *Precambrian Research*, 288: 39–71.
- Ying Y C, Chen W, Simonetti A, Jiang S Y, Zhao K D. 2020. Significance of hydrothermal reworking for REE mineralization associated with carbonatite: Constraints from in situ trace element and C–Sr isotope study of calcite and apatite from the Miaoya carbonatite complex (China) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 280: 340–359.
- Zhang S H, Zhao Y, Liu Y. 2017. A precise zircon Th–Pb age of carbonatite sills from the world's largest Bayan Obo deposit: Implications for timing and genesis of REE–Nb mineralization[J]. *Precambrian Research*, 291: 202–219.
- Zheng Yongfei, Chen Jiangfeng. 2000. *The Stable Isotope Geochemistry*[M]. Beijing: Science Press, 1–316 (in Chinese).
- Zhu X K, Sun J, Pan C X. 2015. Sm–Nd isotopic constraints on rare–earth mineralization in the Bayan Obo ore deposit, Inner Mongolia, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 64: 543–553.

附中文参考文献

- 白鸽, 袁忠信, 吴澄宇, 张宗清, 郑立焯. 1996. 白云鄂博矿床地质特征和成因论证[M]. 北京: 地质出版社, 1–104.
- 郝梓国, 王希斌, 李震, 肖国望, 张台荣. 2002. 白云鄂博碳酸岩型 REE–Nb–Fe 矿床——一个罕见的中元古代破火山机构成岩成矿实例[J]. *地质学报*, 76(4): 525–540.
- 李建康, 白鸽, 袁忠信, 应立娟, 张建. 2008. 富氟钡型碳酸岩岩浆的演化机制及其成矿效应[J]. *地质论评*, 54(6): 793–800.
- 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.
- 任英忱, 张英臣, 张宗清. 1994. 白云鄂博稀土超大型矿床的成矿时代及其主要地质热事件[J]. *地球学报*, (1/2): 95–101.
- 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的矿化特征及稀土富集机制评述[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 49: 725–740.
- 孙剑. 2013. 白云鄂博矿床成因再研究——铁镁同位素制约[D]. 北京: 中国地质大学(北京).
- 孙剑, 房楠, 李世珍, 陈岳龙, 朱祥坤. 2012. 白云鄂博矿床成因的 Mg 同位素制约[J]. *岩石学报*, 28(9): 2890–2902.
- 王凯怡, 范宏瑞, 谢奕汉. 2002. 白云鄂博碳酸岩墙的稀土和微量元素地球化学及其成因的启示[J]. *岩石学报*, 18(3): 340–348.
- 王凯怡, 张继恩, 方爱民, 董策, 胡辅佑. 2018. 白云鄂博矿床成因——矿体内霓长岩化成矿作用与赋矿白云岩的联系[J]. *岩石学报*, 34(3): 275–288.
- 谢玉玲, 曲云伟, 杨占峰, 梁培, 钟日晨, 王其伟, 夏加明, 李必成. 2019. 白云鄂博铁、钨、稀土矿床: 研究进展、存在问题和新认识[J]. *矿床地质*, 38(5): 983–1003.
- 杨晓勇, 赖小东, 任伊苏, 凌明星, 刘玉龙, 柳建勇. 2015. 白云鄂博铁–稀土–钨矿床地质特征及其研究中存在的科学问题——兼论白云鄂博超大型矿床的成因[J]. *地质学报*, 89(12): 2323–2350.
- 杨学明, 杨晓勇, Le Bas M J. 1998. 碳酸岩的地质地球化学特征及其大地构造意义[J]. *地球科学进展*, 13(5): 457–466.
- 郑永飞, 陈江峰. 2000. *稳定同位素地球化学*[M]. 北京: 科学出版社, 1–316.