

DOI: 10.12401/j.nwg.2022012

东秦岭黄水庵碳酸岩型 Mo-REE 矿床方解石地球化学特征和氟碳铈矿 U-Th-Pb 年龄及其意义

王汉辉¹, 唐利^{1,*}, 杨勃畅¹, 唐吉根², 张彦生³, 郭俊³, 冯嘉颖¹, 盛渊明¹

(1. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083; 2. 长庆油田分公司, 陕西 西安 710018;

3. 内蒙古有色地质矿业(集团)一〇八有限责任公司, 内蒙古 赤峰 024000)

摘 要: 黄水庵矿床位于华北克拉通南缘熊耳山矿集区, 是东秦岭钼矿带典型的碳酸岩型 Mo-REE 矿床之一。黄水庵矿床的 Mo-REE 矿体主要产于碳酸岩中, 碳酸岩呈脉状和隐爆角砾岩体侵入太华群。笔者通过碳酸岩方解石微量元素、C-O 同位素以及氟碳铈矿 U-Th-Pb 年龄的研究, 探讨了碳酸岩岩浆的来源、成岩成矿年龄和构造地质背景, 对东秦岭地区的构造演化和成矿作用提供约束。方解石的微量元素具有富集大离子亲石元素、亏损高场强元素的特征, 稀土配分模式为轻稀土元素富集的右倾型 (LREE/HREE=3.08~10.33)。方解石 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 值为 $-4.11\text{‰} \sim -5.62\text{‰}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值为 $6.40\text{‰} \sim 7.62\text{‰}$, 指示初始火成碳酸岩特征。氟碳铈矿 U-Th-Pb 定年的加权平均年龄为 $(213.5 \pm 2.9)\text{Ma}$, 代表了黄水庵 REE 矿化的时限。综合已有成岩成矿年龄和同位素研究结果, 认为黄水庵矿床的成矿时代为晚三叠世, 形成于秦岭造山带碰撞后的伸展背景。富 Mo 下地壳与富集地幔的部分熔融形成碳酸岩岩浆, 其中地壳物质的再循环是形成碳酸岩型 Mo-REE 矿化的关键因素之一。

关键词: 碳酸岩; 方解石微量元素; 碳氧同位素; 氟碳铈矿 U-Th-Pb 定年; 黄水庵矿床

中图分类号: P618;P597

文献标志码: A

文章编号: 1009-6248(2023)01-0048-15

Geochemical Characteristics of Calcite and Bastnäsite U-Th-Pb Age of the Huangshui'an Carbonatite-hosted Mo-REE Deposit, Eastern Qinling

WANG Hanhui¹, TANG Li^{1,*}, YANG Bochang¹, TANG Jigen², ZHANG Yansheng³,
GUO Jun³, FENG Jiaying¹, SHENG Yuanming¹

(1. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. PetroChina Changqing Oilfield Company, Xi'an 710018, Shaanxi, China; 3. Inner Mongolia Nonferrous Geology and Mining (Group) 108 Co., Ltd, Chifeng 024000, Inner Mongolia, China)

Abstract: The Huangshui'an deposit, located in Xiong'ershan ore concentration area in the southern margin of the North China Craton, is one of the typical carbonatite-hosted Mo-REE deposit in the East Qinling Mo metal-

收稿日期: 2022-05-26; 修回日期: 2022-07-01; 责任编辑: 吕鹏瑞

基金项目: 教育部拔尖青年教师创新能力培养项目“豫西祁雨沟斑岩型和爆破角砾岩型金矿成矿作用研究”(2652019047)资助成果。

作者简介: 王汉辉(1999-), 男, 硕士研究生, 矿产普查与勘探专业。E-mail: 414810728@qq.com。

* 通讯作者: 唐利(1990-), 男, 副教授, 博士生导师, 主要从事钼-金-稀土等关键金属矿床成因和成矿规律的研究和教学工作。
E-mail: ltang@cugb.edu.cn。

logenic belts. The Mo-REE ore bodies of the Huangshui'an deposit mainly are hosted in carbonatite which occur as veins and cryptoexplosive breccia intrusions in the Taihua Group. Based on the study of trace elements and C-O isotopic composition of calcite, and bastnäsite U-Th-Pb dating, we discuss the origin of carbonatite, metallogenic age and tectonic setting, which provide constraints for tectonic evolution and mineralization in the East Qinling belt. The trace elements of calcite are characterized by enrichment of large ion lithophile elements and depletion of high field strength elements, and are enriched in LREE (LREE/HREE=3.08~10.33). The $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ values of calcite ranging from -4.11‰ to -5.62‰ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ values ranging from 6.40‰ to 7.62‰ indicate the characteristics of primary mantle-derived carbonatite. The weighted average age of U-Th-Pb dating of bastnäsite is 213.5 ± 2.9 Ma, representing the age of REE mineralization in the Huangshui'an deposit. Based on diagenetic and metallogenic age and available isotopic ages, we propose that the metallogenic age of the Huangshui'an deposit is Late Triassic. The Huangshui'an carbonatite-hosted deposit was formed in the post-collisional setting of the Qinling orogenic belt. The partial melting of Mo-fertile lower crust and enriched mantle formed the carbonatite magma, and the recycling of crustal material is one of the key factors for the formation of carbonatite-hosted Mo-REE mineralization.

Keywords: carbonatite; calcite trace element; C-O isotopic composition; bastnäsite U-Th-Pb dating; Huangshui'an deposit

碳酸岩是一种较为罕见的火成岩,由 50% 以上碳酸盐矿物组成,并发育有 REE、Nb、F、Ba、Sr、Mo 等矿化(Le Maitre, 2002; Hou et al., 2006, 2015; Kynicky et al., 2012; Tang et al., 2021)。中国与碳酸岩相关的矿床主要有内蒙古白云鄂博 REE 矿床、四川牦牛坪 REE 矿床以及秦岭造山带的华阳川 U-Nb-Pb-REE 矿床、庙垭 Nb-REE 矿床、黄水庵和黄龙铺 Mo-REE 矿床(曹晶等, 2014; 邱啸飞等, 2017; 王佳营等, 2020)。秦岭造山带横亘于中国中部,形成于古生代—中生代华北板块和扬子板块之间的多期俯冲—碰撞造山作用,是中国重要的钼、金、银、铅、锌、稀土和稀有金属产地(姚书振等, 2006)。秦岭造山带钼矿床主要集中分布在东秦岭地区,是世界上最大的钼成矿带,发育了东沟、金堆城、南泥湖、三道庄等世界级的超大型钼矿床(李诺 2007; 卢欣祥等, 2011)。黄水庵和黄龙铺矿床是全球独特的碳酸岩型 Mo-REE 矿床,其 Mo 矿化与碳酸岩密切相关(曹晶, 2018; Tang et al., 2021)。

前人对黄水庵矿床的成矿时代、成矿流体演化、成矿物质来源和碳酸岩成因等开展了大量研究(黄典豪等, 2009; 曹晶等, 2014; Song et al., 2016; 曹晶, 2018; Zhang et al., 2019; Tang et al., 2021; Feng et al., 2022)。前人利用辉钼矿 Re-Os 同位素定年和氟碳铈矿 U-Th-Pb 同位素定年的方法厘定了该矿床的成矿时代为晚三叠世(225~205Ma)(黄典豪等, 2009; 曹晶等, 2014; Zhang et al., 2019; Feng et al., 2022)。黄水庵矿

床碳酸岩脉中的石英和方解石发育的流体包裹体,富含 CO_2 包裹体和含子矿物包裹体,早期成矿流体为岩浆水来源,具有正岩浆碳酸岩流体的特征(曹晶, 2018)。S 同位素特征以及辉钼矿 Re 元素的含量反映其成矿物质主要来源于地幔(曹晶, 2018; Feng et al., 2022)。此外,方解石中发现的熔体包裹体含有辉钼矿、褐帘石和氟碳铈矿,指示原始碳酸岩熔体中富含 Mo 和 REE(Tang et al., 2021)。然而,关于黄水庵矿床中碳酸岩是否存在下地壳物质的贡献仍存在争议。部分学者基于黄水庵碳酸岩的 Sr-Nd-Pb 同位素研究认为含矿碳酸岩脉来源于 EMI 端元(黄典豪等, 2009; 曹晶, 2018),另一些学者认为下地壳物质对富集地幔的改造对黄水庵矿床的成矿有重要贡献(Song et al., 2016; Tang et al., 2021; Feng et al., 2022)。黄铁矿 He-Ar 同位素研究揭示了黄水庵碳酸岩岩浆具有壳幔混源的特征(Tang et al., 2021)。此外,相比于全球大部分碳酸岩的右倾 REE 配分模式($(\text{La/Yb})_{\text{CN}} \geq 25$)(Chavagnac et al., 1996; Kathryn et al., 2021),黄水庵碳酸岩具有相对平坦的右倾 REE 配分模式($(\text{La/Yb})_{\text{CN}} = 1.5 \sim 10$)。Song 等(2016)认为北秦岭富 Mo-HREE 的碳酸岩是下地壳榴辉岩部分熔融的产物。因此,对黄水庵碳酸岩型 Mo-REE 矿床的研究有助于揭示与碳酸岩相关的 Mo-REE 矿化的成矿物质来源和构造背景。

笔者通过对方解石微量元素、C-O 同位素及氟碳

铈矿年代学的研究,并结合前人的区域研究成果,探讨了黄水庵矿床的成矿时代、构造背景以及碳酸岩的成因,从而为黄水庵矿床的成因及秦岭造山带印支期构造背景提供约束。

1 区域地质特征

秦岭造山带经历了古生代—中生代构造演化,形

成于华北板块和扬子板块沿商丹缝合带和勉略缝合带多期俯冲—碰撞演化过程(Chen et al., 2014),从南到北由扬子板块北缘、南秦岭造山带、北秦岭造山带和华北板块南缘 4 部分组成(图 1)。其中,扬子板块北缘和南秦岭带以勉略缝合线为界(毛帆等, 2021),南秦岭造山带和北秦岭造山带以商丹缝合线为界,北秦岭带和华北板块南缘以洛南—栾川断裂带为界(Dong et al., 2016; Tang et al., 2021)。

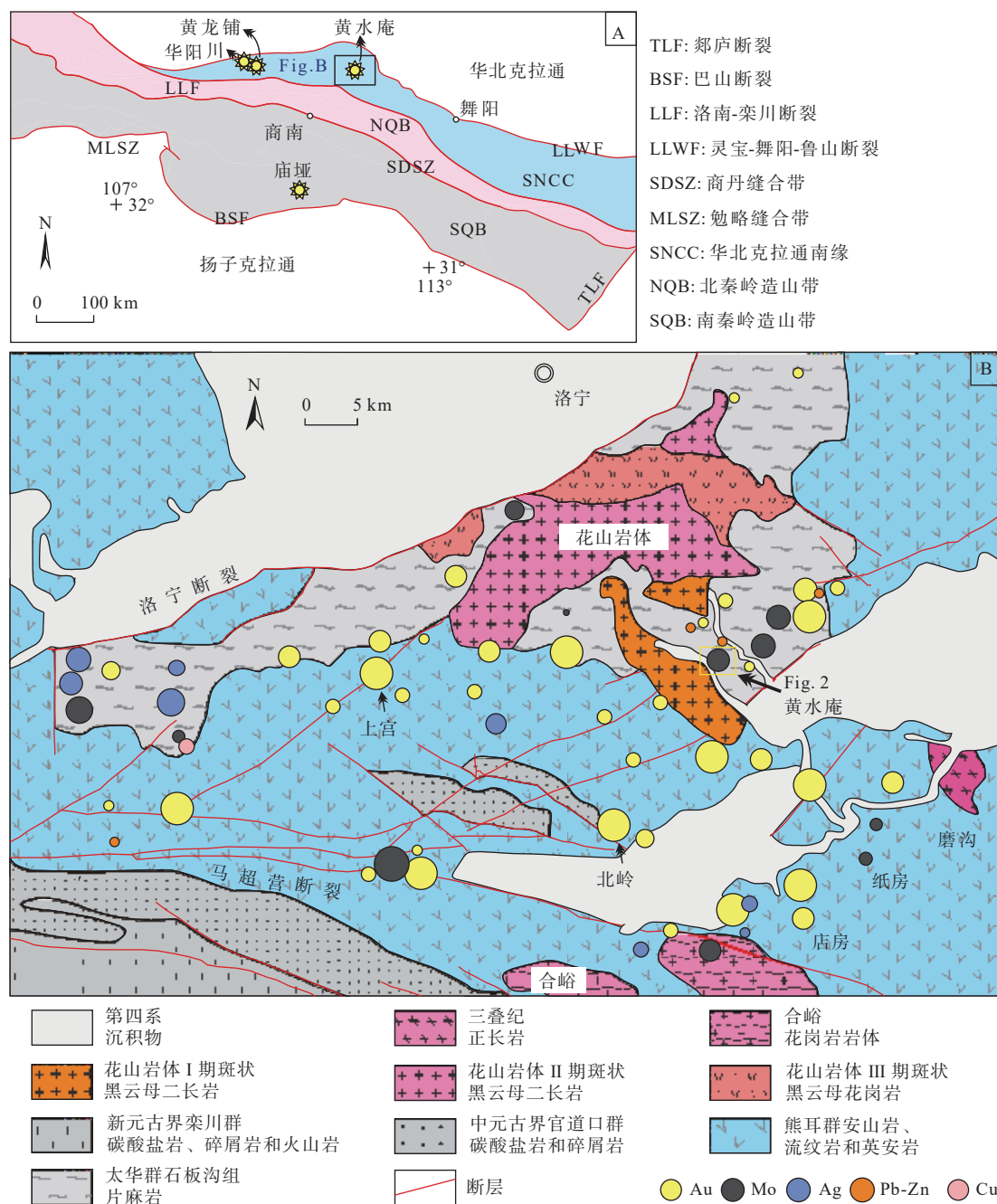


图 1 秦岭造山带构造构架图(A)与熊耳山矿集区地质简图(B)(修改自 Tang et al., 2021)

Fig. 1 (A) Tectonic framework of the Qinling Orogen and (B) geological map of the Xiong'ershan area showing important ore deposits

黄水庵矿床所在的华北克拉通南缘北以灵宝-鲁山-舞阳断裂带为界,南临洛南-栾川断裂带(图1)。区域内地层具有结晶基底和盖层的双重结构,结晶基底为新太古界—古元古界太华群石板沟组,其岩性主要为深变质岩系花岗片麻岩,如黑云母斜长片麻岩、变粒岩、斜长角闪岩、石英岩、大理岩等(齐进英, 1992)。中元古界熊耳群火山岩是结晶基底形成后最先接受的沉积该层单元,熊耳群包括大古石组、许山组、鸡蛋坪组和马家河组,大古石组主要为陆源碎屑岩,许山组、鸡蛋坪组和马家河组主要为火山熔岩(赵太平等, 2007),之后有硅质陆源碎屑岩和碳酸盐岩组成的沉积序列不整合覆盖在熊耳群之上,结晶基底与盖层呈断层或角度不整合接触(张建等, 2021)。

区域内断裂构造发育,走向多为近东西向和北东向。近东西向断裂主要有马超营断裂和洛宁断裂。马超营断裂是区域内规模较大的复合断裂带,具有多期次活动的特点,该断裂带长约 200 km,总体走向 $270^{\circ}\sim 300^{\circ}$,倾向向北,倾角 $50^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 。该断裂带具有多条断层组合的特征,各断层间有多条次级断层,并在走向上与主断层呈复合关系(张元厚等, 2006)。

区域内岩浆岩分布广泛,形成时代跨度大,以新太古代、古元古代和中生代为主。新太古代岩浆岩以中酸性片麻岩为主,其在区域变质作用的影响下成为结晶基底,即太华群片麻岩(曹晶, 2018; 罗铮娴等, 2018)。古元古代岩浆活动以熊耳群火山岩的大面积喷发为主,其岩性为钙碱性-碱性火山岩系,以玄武安山质、安山质岩石为主,其次为英安质-流纹质岩石(赵太平等, 2007)。区内中生代岩浆岩出露最为广泛,主要包括印支期碳酸岩和碱性岩、燕山期中-酸性侵入岩。印支期碳酸岩主要出露于黄龙铺、黄水庵、华阳川和庙垭等地,与之相关的矿产主要为 Mo、U、Pb、REE 等。印支期碱性岩多呈岩株、岩脉产出,如磨沟岩体($245\sim 210$ Ma)(曹晶等, 2015; Tang et al., 2019)。燕山期花岗岩主要呈大岩基和斑岩体产出,如花山岩体(130.7 ± 1.4 Ma)(李永峰, 2005)、五丈山岩体(156.8 ± 1.2 Ma)(李永峰, 2005)、斑竹寺岩体(129 ± 1 Ma)(梁涛等, 2014)等。区内的斑岩体与钼等金属矿化关系密切,形成典型的斑岩型矿床,如雷门沟斑岩型钼矿床(131.0 ± 0.6 Ma)(曹晶等, 2016)。

2 矿床地质特征

黄水庵 Mo-REE 矿床位于河南省嵩县中部(图1)。

矿床已探明的钼金属量为 0.4 Mt,平均品位为 0.062%,同时伴生少量的 Pb 和 REE 矿化,矿床达到大型规模(Zhang et al., 2019; Tang et al., 2021)。矿区内钼矿体从头道沟脑沟(西北)到螃蟹沟(东南)沿伸约 1 600 m,走向为 $280^{\circ}\sim 315^{\circ}$ 。

矿区内广泛出露新太古界—古元古界太华群石板沟组(Ar_{2sh})的一套片麻岩系,包括角闪斜长片麻岩、黑云斜长片麻岩、黑云角闪斜长片麻岩等。第四系沉积物主要分布于矿区的东北角,岩性为冲积砂卵石、河流冲积亚黏土、亚砂土及卵石等。区内发育木头沟-黄水庵背斜,其轴部位于该矿区的中部,走向为北西向。区内发育大小不等的断裂构造,主要有北东向、近南北向和北西向 3 组,在一定程度上控制了矿体的展布。区内岩浆岩主要发育花岗斑岩脉、石英斑岩脉、闪长岩脉、碳酸岩脉以及隐爆角砾岩体。含矿碳酸岩脉主要由淡粉色方解石($>70\%$)和石英($<15\%$)组成,并受控于木头沟-黄水庵背斜中的小断裂和裂隙,呈脉状产出,局部受隐爆作用的影响破碎为碎裂岩或隐爆角砾岩(曹晶等, 2014)。矿体主要在 201-I 号钼矿带中产出(图2),呈脉状、似层状或透镜状,并赋存于石英-方解石碳酸岩脉中,部分赋存于隐爆角砾岩体中。

黄水庵 Mo-REE 矿床中硫化物主要包括辉钼矿、黄铁矿、方铅矿和闪锌矿,稀土矿物主要有独居石、氟碳铈矿、氟碳钙铈矿、磷灰石和褐帘石,脉石矿物主要为石英和方解石,普遍存在钾长石化、硅化等蚀变(图3)。辉钼矿主要呈浸染状分布于石英-方解石碳酸岩脉中,少量呈细脉状、薄膜状,可见辉钼矿和黄铁矿共生。根据热液蚀变特征、矿物组合和矿脉穿切关系,可以将黄水庵矿床的成矿过程划分为 2 个主要阶段。第 I 阶段以碳酸岩脉的侵入以及围岩的钾长石化和硅化为特征,其中 Ia 阶段碳酸岩脉的矿物组合主要为方解石、石英、辉钼矿和稀土矿物等, Ib 阶段围岩蚀变以钾长石化和硅化为主要特征,与碳酸岩的侵入密切相关。第 II 阶段以出现白色方解石、石英以及紫色、绿色和无色萤石为主要特征,含矿的碳酸岩脉和蚀变围岩被萤石+石英+方解石脉穿切。

3 分析方法

方解石单矿物的微量元素和 C-O 同位素分析在核工业北京地质研究院分析测试研究中心完成。微量元素分析采用电感耦合等离子质谱法分析,微量元

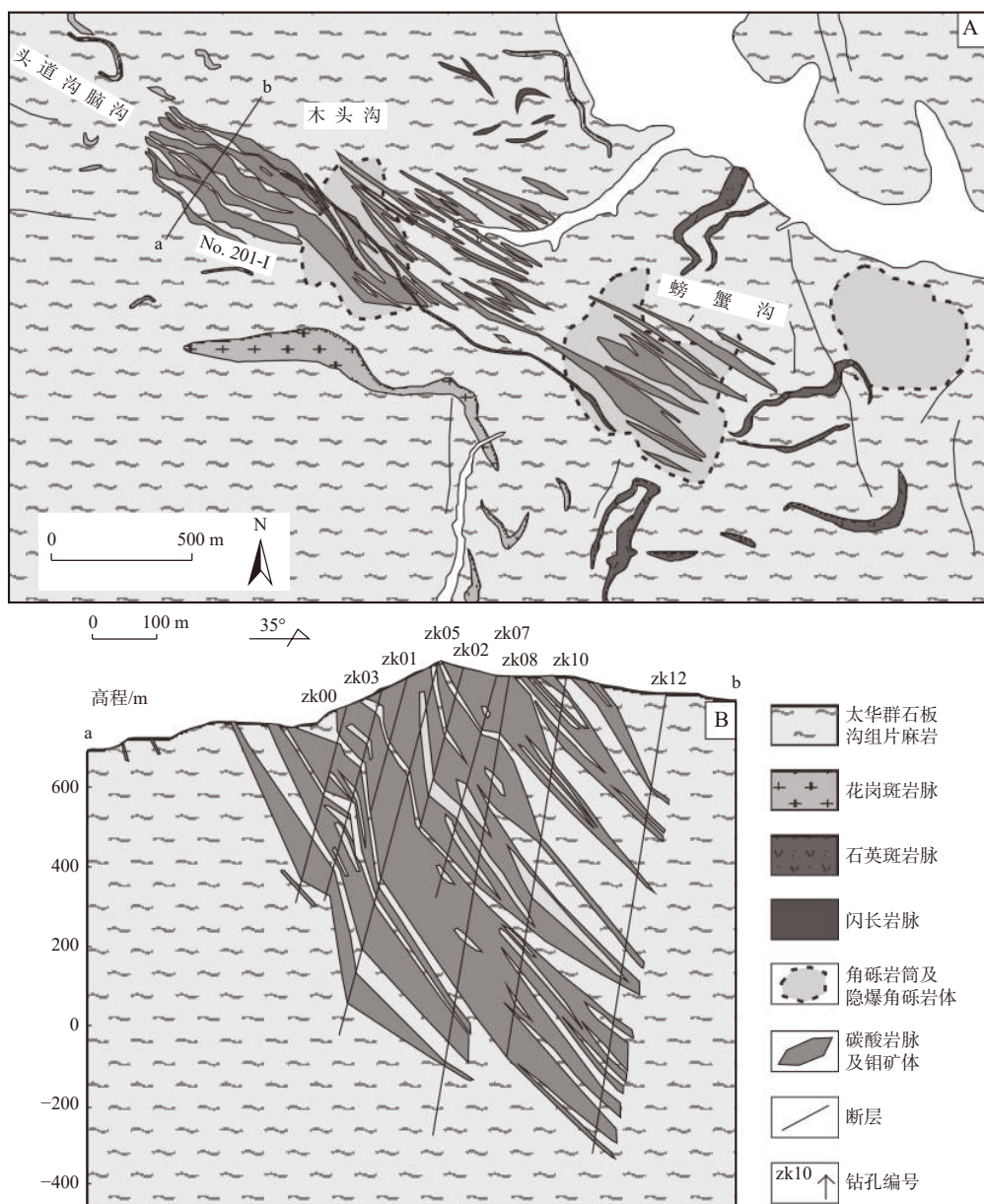


图2 黄水庵矿床地质图(A)与a-b勘探线地质剖面图(B)(修改自曹晶等, 2014)

Fig. 2 (A) Geological map of the Huangshui'an Mo deposit and (B) the geological profile of exploration line a-b in this deposit

素分析精度和准确度优于10%。碳、氧同位素的分析方法包括将样品粉碎、烘干装入瓶中置于 GasBench II 恒温槽中, 将氦气吹入排出空气, 之后滴入 100% 磷酸, 在 72℃ 恒温下反应, 将反应后的气体分离后进入 MAT-235 质谱仪测定碳氧同位素组成, 实验标准采用国际标准 V-PDB(邱啸飞等, 2017)。

氟碳铈矿 LA-ICP-MS U-Th-Pb 测年在南京聚谱检测科技有限公司完成。氟碳铈矿单矿物分选在河北廊坊宇能地质服务有限公司完成。将氟碳铈矿

样品粘贴在环氧树脂表面打磨抛光制靶, 样品制靶之后在光学显微镜下对氟碳铈矿颗粒进行反射光和透射光观察, 并结合背散射图像研究氟碳铈矿内部结构。LA-ICP-MS 仪器由 193 nm ArF 准分子激光器和 Agilent7700x 型质谱仪组成。193 nm 的 ArF 准分子激光器能量密度为 4.5 J/cm², 通过一组束流传输系统均匀化, 聚焦在氟碳铈矿表面。气体背景的收集时间为 20 秒, 激光束斑直径为 16 μm, 频率为 6 Hz, 剥蚀时间为 40 秒。使用氟碳铈矿标准物质 K-9(118±1 Ma)

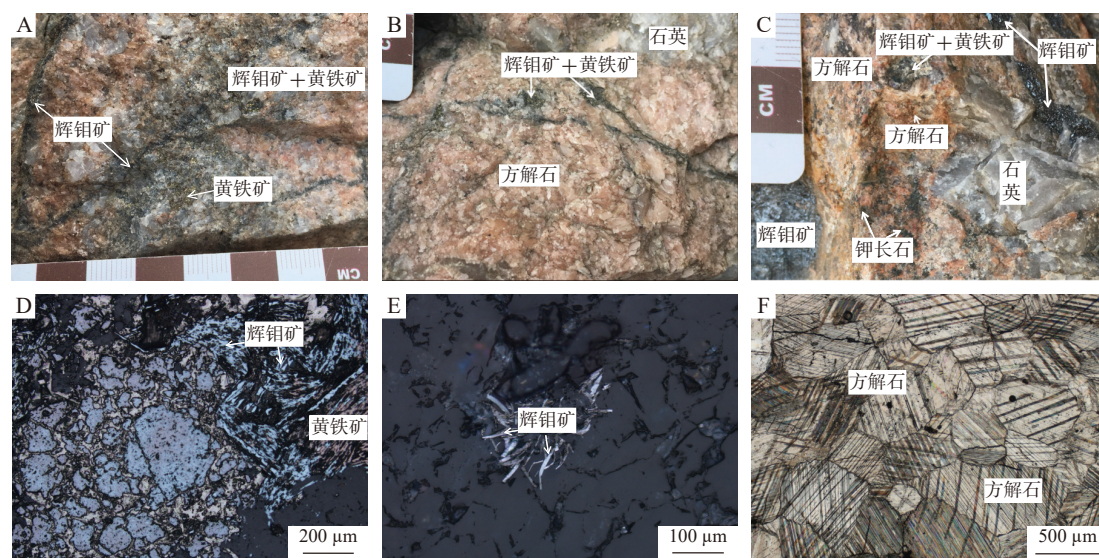


图3 黄水庵 Mo-REE 矿床的碳酸岩(A~C)与镜下矿物组成(D~F)

Fig. 3 (A~C) Photographs of carbonatite and (D~F) Photomicrographs of mineral composition in the Huangshui'an Mo-REE deposit

(Sal'nikova et al., 2010), 对氟碳铈矿的 U-Th-Pb 分馏和仪器分析进行了标准化。NIST SRM 610 作为外标进行氟碳铈矿微量元素校正。原始数据的处理基于 ICPMSDataCal 完成, U-Th-Pb 年龄计算和作图使用 ISOPLLOT 程序。

4 测试结果

4.1 方解石微量元素

黄水庵碳酸岩的方解石稀土元素总量 $\Sigma\text{REE} = 314 \times 10^{-6} \sim 1126 \times 10^{-6}$, 平均含量为 654×10^{-6} 。球粒陨石标准化的稀土配分模式呈右倾特征, 轻稀土元素更加富集, 轻重稀土比值 $(\Sigma\text{LREE})/(\Sigma\text{HREE}) = 3.1 \sim 10.3$ 。轻

稀土元素的变化范围较大 ($\Sigma\text{LREE} = 237 \times 10^{-6} \sim 1027 \times 10^{-6}$), 重稀土元素含量较为均一 ($\Sigma\text{HREE} = 77 \times 10^{-6} \sim 113 \times 10^{-6}$)。无明显的 Eu 异常和 Ce 异常, δEu 值为 $0.85 \sim 1.08$, δCe 值为 $0.96 \sim 1.01$ (图 4, 表 1)。

在原始地幔标准化的微量元素蛛网图中, 黄水庵的方解石富集 U、Pb、Sr、Ba 及部分 REE 元素, 明显亏损 Nb、Ta、Zr、Hf 等高场强元素 (图 4)。Sr 含量为 $5297 \times 10^{-6} \sim 7890 \times 10^{-6}$, 平均值为 6304×10^{-6} , 具有与世界典型碳酸岩相似的高 Sr 含量特征 ($> 2000 \times 10^{-6}$) (Xu et al., 2010)。Ba 含量为 $691 \times 10^{-6} \sim 1587 \times 10^{-6}$, 平均值为 824×10^{-6} , 与前人测得的典型方解石型碳酸岩的 Ba 含量相近 ($165 \times 10^{-6} \sim 2160 \times 10^{-6}$, 平均值为 1250×10^{-6}) (胡乐等, 2021)。

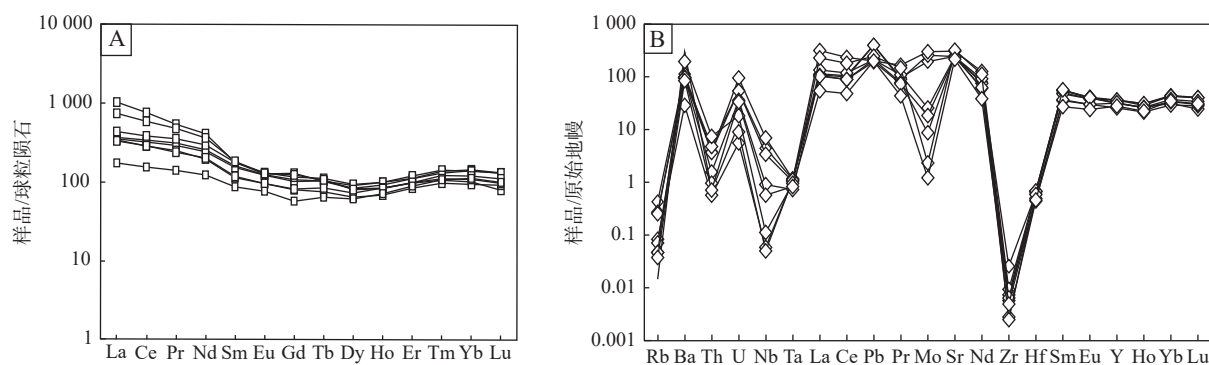


图4 黄水庵 Mo-REE 矿床方解石的稀土元素(A)与微量元素标准化分布模式(B)

Fig. 4 (A) Normalized REE and (B) trace element patterns of calcites from the Huangshui'an Mo-REE deposit

表 1 黄水庵 Mo-REE 矿床方解石微量元素及稀土元素组成(10^{-6})Tab. 1 Trace element and REE content (10^{-6}) from the Huangshui'an Mo-REE deposit

样品号	HAS-9	HAS-10	HAS-11	HAS-12	HAS-13	HAS-14	18HAS-20	19HAS-13
Li	0.150	0.210	0.238	0.130	0.097	0.103	0.009	0.039
Be	0.648	0.646	0.021	1.490	0.155	0.274	0.100	0.124
Sc	3.230	3.340	0.315	3.050	0.970	2.030	1.310	2.710
V	1.390	1.060	0.369	1.250	0.307	0.376	0.576	0.350
Cr	1.65	1.47	1.32	1.63	1.38	1.70	1.28	1.58
Co	1.13	1.05	1.12	1.14	1.02	1.10	1.12	1.15
Ni	22.5	20.1	21.7	18.3	21.6	19.8	21.4	23.7
Cu	0.977	0.696	0.318	0.322	0.331	0.190	0.373	0.114
Zn	19.20	4.30	1.84	3.48	2.26	2.65	3.08	2.55
Ga	2.04	2.01	3.25	2.25	1.58	1.63	2.77	1.13
Rb	0.319	0.201	0.062	0.189	0.053	0.035	0.035	0.028
Sr	5 997	5 960	7 546	5 913	6 040	5 787	7 890	5 297
Y	193	193	167	193	137	169	171	148
Mo	14.3	18.90	22.00	1.89	0.64	1.36	0.17	0.09
Cd	0.643	0.488	0.303	0.533	0.366	0.259	0.660	0.421
Sb	0.067	0.024	0.066	0.036	0.023	0.016	0.014	0.111
Cs	0.031	0.014	0.022	0.023	0.027	0.022	0.021	0.016
Ba	923	772	236	806	789	788	1 587	691
La	91.3	87.6	253	108	84.8	82.4	183	43.6
Ce	218	206	484	246	184	185	375	99.9
Pr	31.1	29.0	53.5	35.2	25.0	23.8	47.5	14.1
Nd	126	119	200	145	96.3	99.5	177	60.8
Sm	25.9	24.7	28.6	28.6	18.4	19.1	29.5	14.1
Eu	7.61	7.49	7.78	8.05	5.88	5.88	7.88	4.71
Gd	23.3	22.1	28.1	25.1	17.4	17.8	26.7	12.5
Tb	4.08	4.1	4.04	4.40	2.99	3.35	4.23	2.55
Dy	24.3	22.5	22.2	25.1	17.4	19.6	21.6	16.5
Ho	5.94	5.51	5.02	5.95	4.11	5.05	4.95	4.28
Er	19.5	19.3	17.0	20.9	14.7	17.2	17.3	15.6
Tm	3.69	3.49	2.84	3.81	2.61	3.26	2.97	2.88
Yb	25.6	25.0	18.1	24.6	16.8	21.4	19.4	20.0
Lu	3.51	3.46	2.12	3.49	2.45	2.95	2.59	2.66
W	4.770	0.836	0.514	0.590	0.426	0.346	0.548	0.247
Pb	86.0	85.7	43.0	45.5	46.0	41.8	53.0	43.1
Bi	0.164	0.203	0.029	0.038	0.012	0.011	0.033	0.016
Th	0.381	0.367	0.057	0.475	0.156	0.096	0.739	0.071
U	1.340	2.340	0.137	1.320	0.883	0.222	0.449	0.822
Nb	3.690	5.80	0.049	2.840	0.758	0.042	0.094	0.478
Ta	0.055	0.056	0.053	0.050	0.035	0.053	0.046	0.040
Zr	0.339	0.097	0.123	0.076	0.037	0.085	0.033	0.065
Hf	0.222	0.245	0.239	0.247	0.161	0.180	0.213	0.168

4.2 方解石 C-O 同位素

本次研究的方解石样品 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 值为 $-4.11\text{‰} \sim -5.62\text{‰}$, 平均值为 -5.13‰ ; $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$ 值为 $-22.49\text{‰} \sim -23.76\text{‰}$, 平均值为 -22.92‰ ; $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值为 $6.40\text{‰} \sim 7.62\text{‰}$, 平均值为 7.27‰ 。方解石 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 值与原始地幔值 ($-5\text{‰} \sim -7\text{‰}$) 相近, $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值与原始地幔值 ($5\text{‰} \sim 8\text{‰}$) 相近(表 2)(Taylor et al., 1967; Keller et al., 1995)。在 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}-\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 图解中, 所有样品数据均投点于火成碳酸岩范围内(图 5)。

4.3 氟碳铈矿 U-Th-Pb 年龄

黄水庵 Mo-REE 矿床的氟碳铈矿 U-Th-Pb 同位素定年结果见表 3。背散射 (BSE) 图像中氟碳铈矿多呈半自形-他形(图 6), 颗粒大小不一 ($50 \sim 100\text{ }\mu\text{m}$), 内部结构均一。15 个测点 U 含量为 $50.1 \times 10^{-6} \sim 109 \times 10^{-6}$, Th 含量为 $3\ 139 \times 10^{-6} \sim 19\ 660 \times 10^{-6}$, 相对应的 Th/U 值为 $48.9 \sim 212.5$ 。在反谐和年龄图中, 15 个测点获得下交点年龄为 $(252 \pm 17)\text{Ma}$ ($\text{MSWD}=6.3$)(图 7)。氟碳铈矿 $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 年龄为 $201 \sim 225\text{ Ma}$, 除去几个明显较高或较低 $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 年龄数据, 其加权平均年龄为 $(213.5 \pm 2.9)\text{Ma}$ ($\text{MSWD}=3.5, n=12$)(图 7), 代表黄水庵矿床的稀土成矿年龄。

表 2 黄水庵 Mo-REE 矿床的方解石 C-O 同位素组成

Tab. 2 C-O isotope contents of calcite from the Huangshui'an Mo-REE deposit

样号	$\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}(\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}(\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}(\text{‰})$
HSA02	-5.18	-22.49	7.72
HSA03	-5.62	-23.00	7.19
HSA04	-4.11	-23.76	6.40
HSA14	-5.31	-23.07	7.12
19HSA-13	-5.14	-22.58	7.62
19HSA-14	-5.39	-22.62	7.58

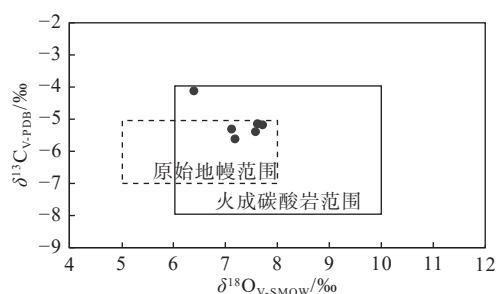


图 5 黄水庵碳酸岩中方解石 C-O 同位素图解
(底图据 Keller et al., 1995)

Fig. 5 C-O isotopic diagram of carbonatites from the Huangshui'an carbonatite

表 3 东秦岭黄水庵 Mo-REE 矿床氟碳铈矿 U-Th-Pb 分析结果表

Tab. 3 Bastnäsite U-Th-Pb isotopic data from the Huangshui'an Mo-REE deposit, East Qinling

分析点	Th	U	Th/U	同位素比值						表面年龄(Ma)	
				$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$\pm 1\sigma$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	$\pm 1\sigma$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$\pm 1\sigma$	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	$\pm 1\sigma$
19HSA-16-01	12 908	82.9	155.7	0.630 7	0.016 5	11.640 7	0.391 6	0.134 2	0.003 2	217	2.5
19HSA-16-02	9 144	61.3	149.3	0.563 5	0.016 5	9.655 7	0.640 6	0.114 5	0.005 6	225	2.6
19HSA-16-03	9 136	68.4	133.6	0.075 2	0.004 8	0.436 4	0.025 5	0.044 7	0.001 0	216	2.5
19HSA-16-04	14 191	92.2	154.0	0.215 2	0.010 9	1.503 7	0.091 7	0.046 7	0.001 0	218	2.4
19HSA-16-05	7 391	47.3	156.4	0.154 2	0.009 8	0.994 8	0.078 3	0.045 0	0.001 2	218	2.8
19HSA-16-06	8 723	55.1	158.3	0.251 7	0.019 4	2.133 1	0.201 2	0.054 0	0.002 1	211	2.4
19HSA-16-07	7 222	53.8	134.2	0.210 6	0.013 3	1.994 9	0.178 2	0.058 8	0.002 1	219	2.5
19HSA-16-08	11 312	53.2	212.5	0.259 2	0.018 6	3.398 8	0.479 4	0.071 3	0.006 9	206	2.7
19HSA-16-09	7 420	50.6	146.5	0.372 4	0.011 6	3.505 8	0.128 3	0.069 0	0.001 4	217	2.2
19HSA-16-10	6 284	105	59.7	0.263 0	0.012 3	2.359 5	0.217 4	0.053 4	0.002 2	206	2.6
19HSA-16-11	5 586	55.1	101.4	0.138 4	0.013 4	1.132 4	0.174 7	0.046 5	0.001 9	207	2.4
19HSA-16-12	17 925	85.4	209.9	0.149 4	0.010 9	1.416 4	0.138 2	0.054 9	0.001 6	213	2.3
19HSA-16-13	3 139	64.2	48.9	0.248 0	0.012 5	1.594 1	0.092 2	0.046 0	0.001 1	205	2.3
19HSA-16-14	19 660	109	179.6	0.076 5	0.004 5	0.437 7	0.026 3	0.042 4	0.000 8	213	2.2
19HSA-16-15	12 267	97.5	125.8	0.129 1	0.005 8	0.749 4	0.037 0	0.041 7	0.000 9	201	2.3

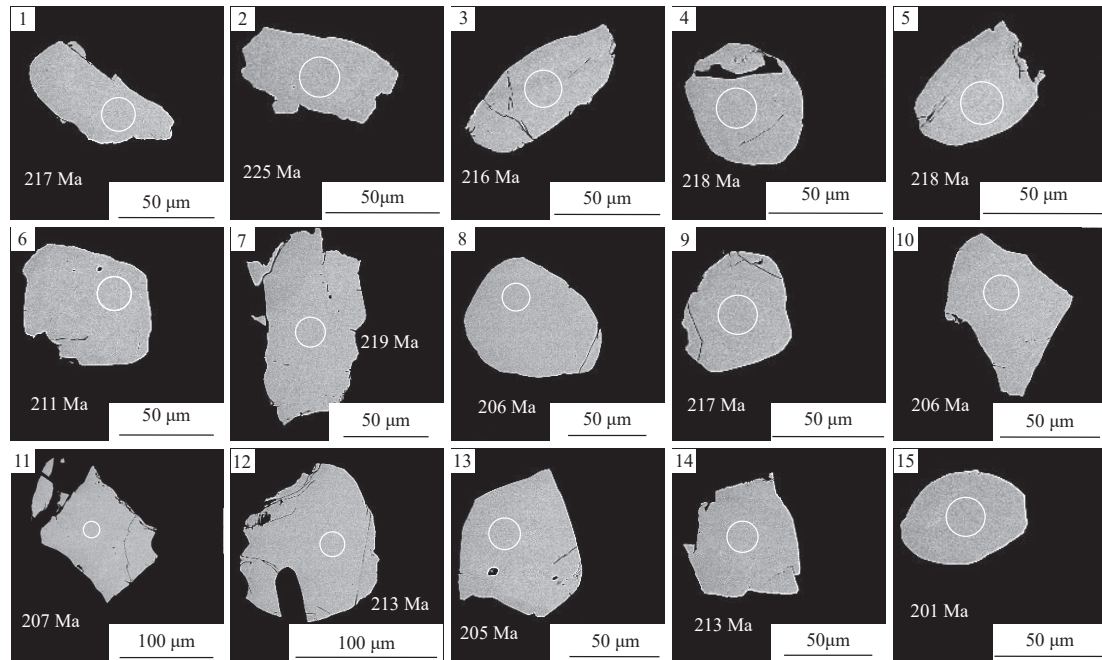


图6 黄水庵 Mo-REE 矿床氟碳铈矿背散射图像、测点位置和 $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 年龄

Fig. 6 Backscattered-electron (BSE) images of bastnäsite that show location of analyzed spots and corresponding $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ ages in the Huangshui'an Mo-REE deposit

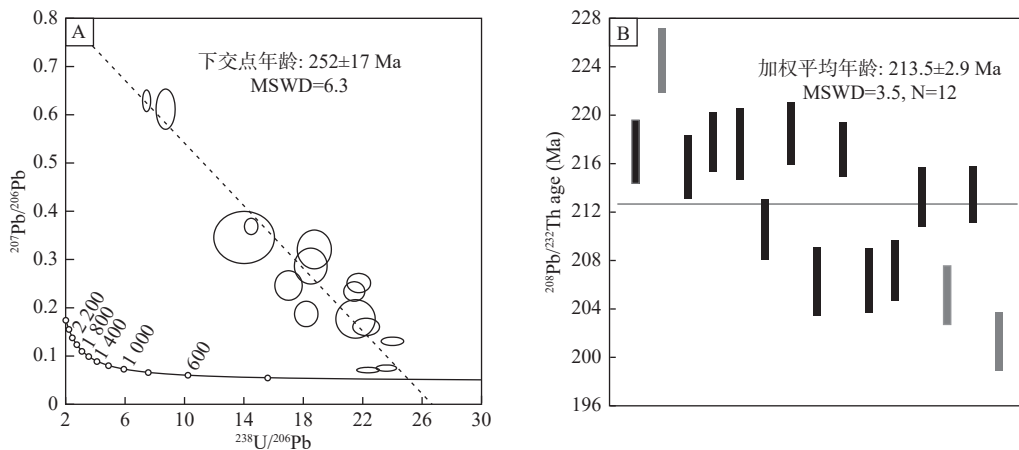


图7 黄水庵 Mo-REE 矿床的氟碳铈矿 U-Th-Pb 年龄

Fig. 7 LA-ICP-MS U-Th-Pb ages of the bastnäsite from the Huangshui'an Mo-REE deposit

5 讨论

5.1 黄水庵碳酸岩成因

与碳酸岩相关的稀有金属和非金属矿床类型多样,如 Nb、REE、萤石等,但东秦岭黄水庵矿床是极少数与钼成矿作用相关的碳酸岩型矿床,所以其碳酸岩的成因也倍受关注。目前,主要有 3 种碳酸岩成因的观点:①地幔源区的部分熔融作用。②富 CO_2 的碱性

硅酸岩岩浆的不混溶作用。③富 CO_2 的碱性硅酸岩岩浆的分离结晶作用(Wallace et al., 1988; Gittins et al., 1998; Brooker et al., 2011; 宋文磊等, 2012)。

黄水庵碳酸岩的 C-O 同位素组成具有初始火成碳酸岩的特征,表明碳酸岩形成过程中同位素组成未发生改变。大部分数据均落入原始地幔范围内,指示幔源成因。Feng 等(2022)基于共生方铅矿和重晶石的硫同位素组成,获得成矿流体的总 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 1‰,指示地幔硫来源($0 \pm 3\%$)(Chaussidon et al., 1990)。前人

研究表明辉钼矿中的 Re 含量从壳源到壳-幔混源再到幔源呈指数增加趋势, 是指示金属矿床成矿物质来源的良好示踪剂 (Mao et al., 1999)。黄水庵矿床中辉钼矿的 Re 含量范围为 $60.1 \times 10^{-6} \sim 137.8 \times 10^{-6}$, 明显高于下地壳来源的雷门沟斑岩型钼矿床的辉钼矿 Re 含量 (22.15×10^{-6}) (李永峰等, 2005), 反映其成矿物质来源具有地幔和地壳物质混合的特征。此外, 方解石的流体包裹体组合可能代表初始碳酸岩流体, 并具有较高含量的 Ce、Mo、Sr、Ba、Pb 和 Zn (Tang et al., 2021), 结合野外、镜下特征, 以及一致的辉钼矿 Re-Os 年龄和氟碳铈矿 U-Th-Pb 年龄, 认为黄水庵矿床的辉钼矿化与 REE 矿化为同期成矿作用的产物。

事实上, 地幔端元的 Mo 含量极低 (亏损地幔 Mo 含量 $< 0.03 \times 10^{-6}$) (Wang et al., 2018), Mo 在地幔来源的碳酸岩中很难富集成矿, 而且黄水庵碳酸岩中 HREE 含量相比于全球典型碳酸岩中 HREE 的含量更加富集。尽管黄水庵碳酸岩的 Sr-Nd-Pb 同位素组成指示其成矿物质存在富集地幔 EM I 的贡献 (黄典豪等, 2009; 曹晶, 2018), 但与碳酸岩相关的钼矿化及 HREE 的来源仍需要更合理的源区。前人研究表明秦岭北部下地壳的钼含量 (2.04×10^{-6}) (Gao et al., 1998; Song et al., 2016), 明显高于全球平均下地壳钼含量 ($0.6 \times 10^{-6} \sim 0.8 \times 10^{-6}$) (Wedepohl, 1995)。此外, 黄水庵矿床中黄铁矿 He-Ar 同位素数据落在地幔和地壳之间 (Tang et al., 2021), Sr-Nd 同位素组成介于 EM I-下地壳之间并接近 EM I 端元 (付鑫宁等, 2021), 指示地幔来源和地壳物质的贡献。因此, 地壳物质的再循环可能是黄水庵碳酸岩发生 Mo-REE 矿化的关键因素之一。

5.2 成矿年龄及地球动力学背景

成矿年龄在解释矿床成因研究中具有至关重要的作用 (张传昱等, 2022)。氟碳铈矿是 REE 矿床中常见的矿石矿物, 被广泛应用于 U-Th-Pb 定年, 准确测定它们的年龄可以为黄水庵碳酸岩型 Mo-REE 的成矿时限及构造背景提供约束 (Ling et al., 2016; Zhang et al., 2019; 罗涛, 2021)。通常情况下, U-Pb 年龄体系比 Th-Pb 年龄体系更有优势, 因为前者有 2 个独立的同位素体系 ($^{238}\text{U}-^{206}\text{Pb}$ 和 $^{235}\text{U}-^{207}\text{Pb}$) (Ling et al., 2016), 致使矿物不仅有 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 共同构成的“谐和年龄”, 还有 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 的加权平均年龄, 使其更加可信 (曹华文等, 2020)。黄水庵矿床的氟碳铈矿与冕

宁-德昌稀土矿床中的氟碳铈矿的 Th、U 含量相近, 即富 Th ($> 1\,000 \times 10^{-6}$), Th/U > 100 (Yang et al., 2014)。具有较高 Th/U 的富 Th 矿物含有较多的 ^{206}Pb , 使得 U-Pb 测年变得复杂且困难 (Ling et al., 2016)。前人在研究中发现 Th 元素在蚀变的过程中比较容易进入富 Th 矿物中, 或从富 Th 矿物中分离 (Rasmussen et al., 2007; Harlov et al., 2011), 且 $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 年龄对 Th 元素变化的敏感程度比 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄要高 (Poitrasson et al., 2000)。在这种情况下, Th-Pb 年龄数据会比 U-Pb 年龄数据更加可靠一些。黄水庵矿床的 15 个氟碳铈矿 U-Th-Pb 年龄测试点获得的 $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 加权平均年龄为 $(213.5 \pm 2.9)\text{Ma}$ (MSWD=3.5, n=12), 与前人所测定的黄水庵矿床中的辉钼矿 Re-Os 年龄 ($209.5 \pm 4.2\text{Ma}$) (黄典豪等, 2009) 一致, 表明黄水庵矿床的成矿时代为晚三叠世。此外, 黄水庵 Mo-REE 矿床的成矿年龄与黄龙铺 Mo-REE 矿床、华阳川 U-Nb-Pb-REE 矿床以及庙垭 Nb-REE 矿床的成矿年龄基本一致, 进一步限定了秦岭造山带碳酸岩相关矿床成矿事件的时间为 225~197 Ma (表 4), 表明这些与碳酸岩相关的矿床属于同一构造背景的产物。

秦岭造山带记录了印支期洋-陆俯冲至陆-陆碰撞造山作用, 以及碰撞造山期后的伸展过程 (张国伟等, 2019)。早—中三叠世勉略洋壳向北俯冲, 一些源自于洋壳的物质与上覆的地幔楔发生了交代富集而形成富集地幔 (秦江峰等, 2010; Xu et al., 2014; 曹晶, 2018)。前人通过对秦岭-大别造山带的高压峰期变质年代学的研究, 将碰撞造山作用的峰期限定在 242~227 Ma (Ames et al., 1993; Chavagnac et al., 1996; Hacker et al., 1998; Zheng et al., 2007)。张成立等 (2008) 指出埃达克质花岗岩体的形成 (245~215 Ma) 指示秦岭造山带正经历由陆-陆碰撞转向后碰撞阶段陆壳增厚的过程, 并伴随大陆岩石圈拆沉, 导致幔源和壳源岩浆混合。Song 等 (2016) 认为下地壳榴辉岩中石榴石分解可能为秦岭造山带碳酸岩中 Mo 和 REE 矿化提供了丰富的物质来源。前人基于秦岭地区相关花岗岩的分析研究, 认为在 210 Ma 左右秦岭地区进入到后碰撞的伸展构造环境中 (卢欣祥等, 1999; 毛景文等, 2005; 张成立等, 2008)。秦岭造山带的碳酸岩型矿床的成矿年龄集中分布于 225~197 Ma, 稍晚于华北和扬子克拉通的碰撞事件, 该区碳酸岩岩浆作用及 Mo-REE 成矿与秦岭造山带后碰撞的伸展背景密切相关。

表 4 秦岭造山带碳酸岩型矿床的成矿时代

Tab. 4 Geochronological data for the carbonatite deposits in the Qinling orogenic belt

矿床	矿床类型	测试方法	年龄(Ma)	资料来源
黄水庵	碳酸岩型Mo-REE矿床	辉钼矿 Re-Os	209.5±4.2	黄典豪等, 2009
		辉钼矿 Re-Os	208.4±3.6	曹晶等, 2014
		氟碳铈矿 U-Th-Pb	206.5±3.8	Zhang et al., 2019
		氟碳铈矿 U-Th-Pb	211.7±3.1	Feng et al., 2022
			209.6±2.1	
黄龙铺	碳酸岩型Mo-REE矿床	氟碳铈矿 U-Th-Pb	213.5±2.9	本文
		辉钼矿 Re-Os	221.5±0.3	Stein, 1997
		辉钼矿 Re-Os	222.0±7.0	Huang et al., 1995
		辉钼矿 Re-Os	225.0 ± 7.6	Song et al., 2015
		独居石 U-Th-Pb	208.9±4.6	Song et al., 2016
华阳川	碳酸岩型U-Nb-Pb-REE矿床		213.6± 4.0	
		独居石 U-Th-Pb	222.5±6.7	王佳营等, 2020
		晶质铀矿 U-Th-Pb	221.9±5.1	黄卉等, 2020
			137.1±2.0	
		榍石 U-Pb	208.5±3.2	Zheng et al., 2020
庙垭	碳酸岩型Nb-REE矿床	辉钼矿 Re-Os	196.8±2.4	Zheng et al., 2020
		独居石 U-Th-Pb	233.6±1.7	Xu et al., 2014
		氟碳铈矿 U-Th-Pb	205.8±3.6	Zhang et al., 2019
		独居石 U-Pb	231.0±2.3	Zhang et al., 2019
		锆石 U-Th-Pb	426.5±8.0	Ying et al., 2017
		独居石 U-Th-Pb	238.3±4.1	Ying et al., 2017
		铌铁矿 U-Pb	232.8±3.7	Ying et al., 2017

6 结论

(1)黄水庵 Mo-REE 矿床方解石的稀土配分模式为右倾型,相比全球典型碳酸岩,更富含重稀土元素。无明显 Eu 异常,富集 Ba、U、Mo 和 Pd 等元素,亏损 Nb、Ta、Zr 等高场强元素。

(2)黄水庵碳酸岩中方解石 C-O 同位素组成与地幔和初始火成碳酸岩基本一致,表明碳酸岩具有幔源成因,具有富集地幔和下地壳部分熔融的混合来源。

(3)黄水庵氟碳铈矿的 U-Th-Pb 加权平均年龄为(213.5±2.9)Ma,限定稀土成矿作用发生于晚三叠世。黄水庵 Mo-REE 矿床与黄龙铺 Mo-REE 矿床、华阳川 U-Nb-Pb-REE 矿床以及庙垭 Nb-REE 矿床为印支期造山后伸展背景的产物。

参考文献(References):

曹华文,李光明,张林奎,等.西藏山南列麦始新世花岗岩独居石 U-Th-Pb 年龄及地质意义[J].沉积与特提斯地质,2020,40(2): 31-42.

CAO Huawen, LI Guangming, ZHANG Lingkui, et al. Monazite U-Th-Pb age of Liemai Eocene granites in the southern Tibet and its geological implications[J]. Sedimentary Geology and Tethyan Geology, 2020, 40(2): 31-42.

曹晶.东秦岭黄水庵碳酸岩型钼矿床成矿作用研究[D].北京:中国地质大学(北京),2018.

CAO Jing. Mineralization of the Huangshui'an carbonatite Mo deposit in East Qinling[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2018.

曹晶,叶会寿,李正远,等.东秦岭磨沟碱性岩体年代学、地球

- 化学及岩石成因[J]. *岩石矿物学杂志*, 2015, 34(05): 665-684.
- CAO Jing, YE Huishou, LI Zhengyuan, et al. Geochronology, geochemistry and petrogenesis of the Mogou alkalic pluton in the East Qinling orogenic belt[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2015, 34(05): 665-684.
- 曹晶, 叶会寿, 李洪英, 等. 河南嵩县黄水庵碳酸岩脉型钼(铅)矿床地质特征及辉钼矿 Re-Os 同位素年龄[J]. *矿床地质*, 2014, 33(1): 53-69.
- CAO Jing, YE Huishou, LI Hongying, et al. Geological characteristics and molybdenite Re-Os isotopic dating of Huangshui'an carbonatite vein-type Mo(Pb) deposit in Songxian County, Henan Province[J]. *Mineral Deposits*, 2014, 33(1): 53-69.
- 曹晶, 叶会寿, 陈小丹, 等. 豫西雷门沟钼矿区花岗岩年代学、地球化学和 Sr-Nd-Hf 同位素研究[J]. *矿床地质*, 2016, 35(4): 677-695.
- CAO Jing, YE Huishou, CHEN Xiaodan, et al. Geochronology, geochemistry and Sr-Nd-Hf isotopic compositions of granite porphyry in Leimengou Mo deposit, western Henan Province[J]. *Mineral Deposits*, 2016, 35(4): 677-695.
- 付鑫宁, 唐利, 姚梅青, 等. 东秦岭黄水庵钼矿床的碳酸岩成因与地质意义: 来自痕量元素和 Sr-Nd-Pb 同位素的约束[J]. *成都理工大学学报(自然科学版)*, 2021, 48(5): 525-538.
- FU Xinning, TANG Li, YAO Meiqing, et al. Genesis and geological significance of the carbonatite in the Huangshui'an Mo deposit in Eastern Qinling area of China: Constraints from trace elements and Sr-Nd-Pb isotopes[J]. *Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition)*, 2021, 48(5): 525-538.
- 黄典豪, 侯增谦, 杨志明, 等. 东秦岭钼矿带内碳酸岩脉型钼(铅)矿床地质-地球化学特征、成矿机制及成矿构造背景[J]. *地质学报*, 2009, 83(12): 1968-1984.
- HUANG Dianhao, HOU Zengqian, YANG Zhiming, et al. Geological and Geochemical Characteristics, Metallogenetic Mechanism and Tectonic Setting of Carbonatite Vein-Type Mo(Pb) Deposits in the East Qinling Molybdenum Ore Belt[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2009, 83(12): 1968-1984.
- 黄卉, 潘家永, 洪斌跃, 等. 陕西华阳川钼-多金属矿床品质铀矿电子探针 U-Th-Pb 化学定年及其地质意义[J]. *矿床地质*, 2020, 39(2): 351-368.
- HUANG Hui, PAN Jiayong, HONG Binyue, et al. EPMA chemical U-Th-Pb dating of uraninite in Huayangchuan U-polymetallic deposit of Shaanxi Province and its geological significance[J]. *Mineral Deposits*, 2020, 39(2): 351-368.
- 胡乐, 李以科, 孙盛, 等. 内蒙古白云鄂博地区识别出新火成碳酸岩[J/OL]. *中国地质*, 2021: 1-23.
- HU Le, LI Yike, SUN Sheng, et al. Identification of new igneous carbonatites in the Bayan Obo area, Inner Mongolia[J/OL]. *Geology in China*, 2021: 1-23.
- 李诺, 陈衍景, 张辉, 等. 东秦岭斑岩钼矿带的地质特征和成矿构造背景[J]. *地学前缘*, 2007, 5: 186-198.
- LI Nuo, CHEN Yanjing, ZHANG Hui, et al. Molybdenum deposits in East Qinling[J]. *Earth Science Frontiers*, 2007, 5: 186-198.
- 李永峰. 豫西熊耳山地区中生代花岗岩类时空演化与钼(金)成矿作用[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2005.
- LI Yongfeng. The Temporal-spatial Evolution of Mesozoic Granitoids in Xiong' ershan Area and Their Relationship to Molybdenum-gold Mineralization[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2005.
- 梁涛, 白凤军, 罗照华, 等. 豫西熊耳山斑竹寺花岗岩斑岩体锆石 U-Pb 定年及地质意义[J]. *西北地质*, 2014, 47(2): 41-50.
- LIANG Tao, BAI Fengjun, LUO Zhaohua, et al. LA-ICP-MS Zircon U-Pb Dating and Its Geological Implications of Banzhusi Granitic Porphyry in Xiongershan of Western Henan Province[J]. *Northwestern Geology*, 2014, 47(2): 41-50.
- 卢欣祥, 罗照华, 黄凡, 等. 秦岭-大别山地区钼矿类型与矿化组合特征[J]. *中国地质*, 2011, 38(6): 1518-1535.
- LU Xinxiang, LUO Zhaofan, HUANG Fan, et al. Mo deposit types and mineralization assemblage characteristics in QinlingDabie Mountain area[J]. *Geology in China*, 2011, 38(6): 1518-1535.
- 卢欣祥, 尉向东, 肖庆辉, 等. 秦岭环斑花岗岩的年代学研究及其意义[J]. *高校地质学报*, 1999, 5(4): 372-377.
- LU Xinxiang, WEI Xiangdong, XIAO Qinghui, et al. Geochronological studies of rapakivi granites in Qingling and its geological implication[J]. *Geological Journal of China Universities*, 1999, 5(4): 372-377.
- 罗涛, 赵赫, 张文, 等. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱非基体匹配氟碳铈矿 U-Th-Pb 定年[J]. *中国科学:地球科学*, 2021, 51(06): 874-883.
- LUO Tao, ZHAO He, ZHANG Wen, et al. Non-matrix-matched analysis of U-Th-Pb geochronology of bastnasite by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Scientia Sinica (Terrae)*, 2021, 51(06): 874-883.
- 罗铮娴, 黄小龙, 王雪, 等. 华北克拉通崂山太华群 TTG 质片麻岩年代学与地球化学特征: 岩石成因机制探讨[J]. *大地构造与成矿学*, 2018, 42(2): 332-347.

- LUO Zhengxian, HUANG Xiaolong, WANG Xue, et al. Geochronology and Geochemistry of the TTG Gneisses from the Taihua Group in the Xiaoshan Area, North China Craton: Constraints on Petrogenesis[J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 2018, 42(2): 332–347.
- 毛景文, 谢桂青, 张作衡, 等. 中国北方中生代大规模成矿作用的期次及其地球动力学背景[J]. *岩石学报*, 2005, 21(1): 169–188.
- MAO Jingwen, XIE Guiqing, ZHANG Zuoheng, et al. Mesozoic large-scale metallogenic pulses in North China and corresponding geodynamic settings[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2005, 21(1): 169–188.
- 毛帆, 裴先治, 李瑞保, 等. 扬子板块西北缘碧口微地块南华系碎屑锆石 U-Pb 年龄及其物源示踪[J]. *沉积与特提斯地质*, 2021, 41(1): 41–57.
- MAO Fang, PEI Xianzhi, LI Ruibao, et al. The LA-ICP-MS U-Pb dating of detrital zircons from the Nanhua System in Bikou Terrane, northwestern margin of Yangtze Block[J]. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 2021, 41(1): 41–57.
- 齐进英. 东秦岭太华群变质岩系及其形成条件[J]. *地质科学*, 1992, 112: 94–107.
- QI Jinying. Metamorphic rock series of Taihua Group and conditions for its formation in Eastern Qinling[J]. *Chines Journal of Geology*, 1992, 112: 94–107.
- 秦江锋. 秦岭造山带晚三叠世花岗岩类成因机制及深部动力学背景[D]. 西安: 西北大学, 2010.
- QING Jiangfeng. Petrogenesis and Geodynamic Implications of the Late-Triassic Granitoids from the Qinling Orogenic Belt[D]. Xi'an: Northwest University, 2010.
- 邱啸飞, 蔡应雄, 江拓, 等. 庙坪铌-稀土矿床的热液蚀变作用: 来自碳酸岩碳-氧同位素的制约[J]. *华南地质与矿产*, 2017, 33(03): 275–281.
- QIU Xiaofei, CAI Yingxiong, JIANG Tuo, et al. Hydrothermal alteration for the Miaoya Nb-REE deposit: constraints from C-O isotope composition of the carbonatite[J]. *Geology and Mineral Resources of South China*, 2017, 33(03): 275–281.
- 宋文磊, 许成, 刘琼, 等. 火成碳酸岩的实验岩石学研究及对地球深部碳循环的意义[J]. *地质论评*, 2012, 4: 726–744.
- SONG Wenlei, XU Chen, LIU Qiong, et al. Experimental Petrological Study of Carbonatite and Its Significances on the Earth Deep Carbon Cycle[J]. *Geological Review*, 2012, 4: 726–744.
- 王佳营, 李志丹, 张祺, 等. 东秦岭地区碳酸岩型钼-铀多金属矿床成矿时代: 来自 LA-ICP-MS 独居石 U-Pb 和辉钼矿 Re-Os 年龄的证据[J]. *地质学报*, 2020, 94(10): 2946–2964.
- WANG JiaYing, LI Zhidan, ZHANG Qi, et al. Metallogenic epoch of the carbonatite-type Mo-U polymetallic deposit in east Qinling: evidence from the monazite LA-ICP-MS U-Pb and molybdenite Re-Os isotopic dating[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2020, 94(10): 2946–2964.
- 姚书振, 周宗桂, 吕新彪, 等. 秦岭成矿带成矿特征和找矿方向[J]. *西北地质*, 2006, 39(2): 156–178.
- YAO Shunzhen, ZHOU Zonggui, LV Xinbiao, et al. Mineralization Characteristics and Prospecting Potential in the Qinling Metallogenic Belt[J]. *Northwestern Geology*, 2006, 39(2): 156–178.
- 张成立, 王涛, 王晓霞. 秦岭造山带早中生代花岗岩成因及其构造环境[J]. *高校地质学报*, 2008, 3: 304–316.
- ZHANG Chengli, WANG Tao, WANG Xiaoxia. Origin and Tectonic Setting of the Early Mesozoic Granitoids in Qinling Orogenic Belt[J]. *Geological Journal of China Universities*, 2008, 3: 304–316.
- 张传昱, 李文昌, 余海军, 等. 云南水头山铅锌矿床闪锌矿 Rb-Sr 定年及其地质意义[J]. *沉积与特提斯地质*, 2022, 42(1): 122–132.
- ZHANG Chuanyu, LI Wenchang, YU Haijun, et al. Sphalerites Rb-Sr dating and geological significance of the Shuitoushan Pb-Zn deposit in Yunnan Province, SW China[J]. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 2022, 42(1): 122–132.
- 张国伟, 郭安林, 董云鹏, 等. 关于秦岭造山带[J]. *地质力学学报*, 2019, 25(5): 746–768.
- ZHANG Guowei, GUO Anlin, DONG Yunpeng, et al. Rethinking of the Qinling Orogen[J]. *Journal of Geomechanics*, 2019, 25(5): 746–768.
- 张健, 李怀坤, 田辉. 华北克拉通南缘官道口群龙家园组凝灰岩 SHRIMP 锆石 U-Pb 年代学研究[J]. *华北地质*, 2021, 44(04): 1–4.
- ZHANG Jian, LI Huaikun, TIAN Hui. SHRIMP Zircon U-Pb dating of tuff from the Longjiayuan Formation of the Guandaokou Group, southern margin of North China Craton[J]. *North China Geology*, 2021, 44(04): 1–4.
- 张元厚, 张世红, 韩以贵, 等. 华熊地块马超营断裂走滑特征及演化[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2006, 36(2): 169–176+193.
- ZHANG Yuanhong, ZHANG Shihong, HAN Yigui, et al. Strik-Slip Features of the Machaoying Fault Zone and Its Evolution in the Huaxiong Terrane, Southern North China Craton[J]. *Journal of Jilin University: Earth Science Edition*, 2006, 36(2): 169–176+193.
- 赵太平, 徐勇航, 翟明国. 华北陆块南部元古宙熊耳群火山岩的成因与构造环境: 事实与争议[J]. *高校地质学报*, 2007, 2:

- 191–206.
- ZHAO Taiping, XU Yonghang, ZHAI Mingguo. Petrogenesis and Tectonic Setting of the Paleoproterozoic Xiong'er Group in the Southern Part of the North China Craton: a Review[J]. *Geological Journal of China Universities*, 2007, 2: 191–206.
- Ames L. Timing of collision of the Sino-Korean and Yangtze cratons: uranium-lead zircon dating of coesite-bearing eclogites[J]. *Geology*, 1993, 21(4): 339–342.
- Brooker R A, Kjarsgaard B A. Silicate–Carbonate Liquid Immiscibility and Phase Relations in the System $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--CO}_2$ at 0.1–2.5 GPa with Applications to Carbonatite Genesis[J]. *Journal of Petrology*, 2011, 52(7–8): 1281–1305.
- Chaussidon M, Lorand J P. Sulphur isotope composition of orogenic spinel lherzolite massifs from Ariege (North-Eastern Pyrenees, France): an ion microprobe study[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54(10): 2835–2846.
- Chavagnac V, Jahn B M. Coesite-bearing eclogites from the Bixiling Complex, Dabie Mountains, China: Sm–Nd ages, geochemical characteristics and tectonic implications[J]. *Chemical Geology*, 1996, 133(1): 29–51.
- Chen Y J, Santosh M. Triassic tectonics and mineral systems in the Qinling Orogen, central China[J]. *Geological Journal*, 2014, 49: 338–358.
- Dong Y P, Yang Z, Liu X M, et al. Mesozoic intracontinental orogeny in the Qinling Mountains, central China[J]. *Gondwana Research*, 2016, 30: 144–158.
- Feng Jiaying, Tang Li, Yang Bochang, et al. Bastnäsite U–Th–Pb age, sulfur isotope and trace elements of the Huangshui'an deposit: Implications for carbonatite-hosted Mo–Pb–REE mineralization in the Qinling Orogenic Belt, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2022, 143: 104790.
- Gao Shan, Luo Tingchuan, Zhang Benren, et al. Chemical composition of the continental crust as revealed by studies in East China[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(11): 1959–1975.
- Gittins J, Jago B C. Differentiation of natrocarbonatite magma at Oldoinyo Lengai volcano, Tanzania[J]. *Mineralogical Magazine*, 1998, 62(6): 759–768.
- Hacker B R, Ratschbacher L, Webb L, et al. U/Pb zircon ages constrain the architecture of the ultrahigh-pressure Qinling–Dabie Orogen, China[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1998, 161(1): 215–230.
- Harlov D E, Wirth R, Hetherington C J. Fluid-mediated partial alteration in monazite: the role of coupled dissolution–reprecipitation in element redistribution and mass transfer[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2011, 162(2): 329–348.
- Hou Zengqian, Liu Yan, Tian Shihong, et al. Formation of carbonate-related giant rare-earth-element deposits by the recycling of marine sediments[J]. *Scientific reports*, 2015, 5: 2045–2322.
- Hou Zengqian, Tian Shihong, Yuan Zhongxin, et al. The Himalayan collision zone carbonatites in western Sichuan, SW China: Petrogenesis, mantle source and tectonic implication[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006, 244(1–2): 234–250.
- Huang Dianhao, Wu Chengyu, Du Andao, et al. Re–Os Isotope Ages of Molybdenum Deposits in East Qinling and Their Significance[J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 1995, 4: 313–322.
- Kathryn M. Goodenough, Eimear A. Deady, Charles D. Beard, et al. Carbonatites and Alkaline Igneous Rocks in Post-Collisional Settings: Storehouses of Rare Earth Elements[J]. *Journal of Earth Science*, 2021, 32(6): 1332–1358.
- Keller J, Hoefs J. Stable isotope characteristics of recent natrocarbonatites from Oldoinyo Lengai[J]. *Carbonatites Volcanism*, 1995, 4: 113–123.
- Kynicky J, Smith M P, Xu Cheng. Diversity of Rare Earth Deposits: The Key Example of China[J]. *Elements*, 2012, 8(5): 361–367.
- Le Maitre R W. Igneous rocks: a classification and glossary of terms[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2002.
- Ling X X, Li Q L, Liu Y, et al. In situ SIMS Th–Pb dating of bastnaesite: constraint on the mineralization time of the Himalayan Mianning–Dechang rare earth element deposits[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, 31(8): 1680–1687.
- Mao Jingwen, Zhang Zhaochong, Zhang Zuoheng, et al. Re–Os isotopic dating of molybdenites in the Xiaoliugou W (Mo) deposit in the northern Qilian mountains and its geological significance[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta: Journal of the Geochemical Society and the Meteoritical Society*, 1999, 63(11–12): 1815–1818.
- Poitrasson F, Shepherd T J, Chenery S. Electron microprobe and LA–ICP–MS study of monazite hydrothermal alteration: Implications for U–Th–Pb geochronology and nuclear ceramics [Review][J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta: Journal of the Geochemical Society and the Meteoritical Society*, 2000, 64(19): 3283–3297.
- Rasmussen B, Muhling J R. Monazite begets monazite: evidence for dissolution of detrital monazite and reprecipitation of syntecton-

- ic monazite during low-grade regional metamorphism[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2007, 154(6): 675–689.
- Sal'nikova E B, Yakovleva S Z, Nikiforov A V, et al. Bastnaesite: A Promising U-Pb Geochronological Tool[J]. *Doklady earth sciences*, 2010, 430(1): 134–136.
- Song Wenlei, Xu Cheng, Smith M P, et al. Origin of unusual HREE-Mo-rich carbonatites in the Qinling orogen, China[J]. *Scientific reports*, 2016, 6(1): 37377.
- Song Wenlei, Xu Cheng, Qi Liang, et al. Genesis of Si-rich carbonatites in Huanglongpu Mo deposit, Lesser Qinling orogen, China and significance for Mo mineralization[J]. *Ore Geology Reviews*, 2015, 64: 756–765.
- Stein H J, Markey R J, Morgan J W, et al. Highly precise and accurate Re-Os ages for molybdenite from the East Qinling molybdenum belt, Shaanxi Province, China[J]. *Economic Geology*, 1997, 92(7-8): 827–835.
- Tang Li, Wagner T, Fusswinke T, et al. Magmatic-hydrothermal evolution of an unusual Mo-rich carbonatite: a case study using LA-ICP-MS fluid inclusion microanalysis and He-Ar isotopes from the Huangshui'an deposit, Qinling, China[J]. *Mineralium Deposita*, 2021, 56(6): 1–18.
- Tang Li, Zhang Shouting, Yang Fan, et al. Triassic alkaline magmatism and mineralization in the Xiong'ershan area, East Qinling, China[J]. *Geological Journal*, 2019, 54(1): 143–156.
- Taylor H P, Frechen J, Degens, E T. Oxygen and carbon isotope studies of carbonatites from the Laacher See District, West Germany and the Alnö District, Sweden[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1967, 31(3): 407–430.
- Wallace M E, Green D H. An experimental determination of primary carbonatite magma composition[J]. *Nature*, 1988, 335: 343.
- Wang, Zaicong, Becker H. Molybdenum partitioning behavior and content in the depleted mantle: Insights from Balmuccia and Baldissero mantle tectonites (Ivrea Zone, Italian Alps)[J]. *Chemical Geology*, 2018, 499: 138–150.
- Wedepohl K H. The composition of the continental crust[J]. *The Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59: 1217–1232.
- Xu Cheng, Chakhmouradian A R, Taylor R N, et al. Origin of carbonatites in the South Qinling orogen: Implications for crustal recycling and timing of collision between the South and North China Blocks[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 143: 189–206.
- Xu Cheng, Wang Linjun, Song Wenlei, et al. Carbonatites in China: A review for genesis and mineralization[J]. *Geoscience Frontiers*, 2010, 1(1): 105–114.
- Yang Yueheng, Wu Fuyuan, Li Yang. In situ U-Pb dating of bastnaesite by LA-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29(6): 1017–1023.
- Ying Yuancan, Chen Wei, Lu Jue, et al. In situ U-Th-Pb ages of the Miaoya carbonatite complex in the South Qinling orogenic belt, central China[J]. *Lithos*, 2017, 290: 159–171.
- Zhang Wei, Chen Wei Terry, Gao Jianfeng, et al. Two episodes of REE mineralization in the Qinling Orogenic Belt, Central China: in-situ U-Th-Pb dating of bastnaesite and monazite[J]. *Mineralium Deposita*, 2019, 54(8): 1265–1280.
- Zheng Hui, Chen Huayong, Li Dengfeng, et al. 2020. Timing of carbonatite-hosted U-polymetallic mineralization in the supergiant Huayangchuan deposit, Qinling Orogen: constraints from titanite U-Pb and molybdenite Re-Os dating[J]. *Geoscience Frontiers*, 2020, 11: 1581–1592.
- Zheng Y F, Gao T S, Wu Y B, et al. Fluid flow during exhumation of deeply subducted continental crust: zircon U-Pb age and O-isotope studies of a quartz vein within ultrahigh-pressure eclogite[J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 2007, 25(2): 267–283.