



引文格式: 叶美芳, 周宁超, 王国强, 等. 钙稀土氟碳酸盐矿物电子探针定量分析方法研究[J]. 西北地质, 2024, 57(5): 298-307. DOI: 10.12401/j.nwg.2024018

Citation: YE Meifang, ZHOU Ningchao, WANG Guoqiang, et al. Quantitative Determination of Calcium Rare Earth Fluoro-carbonate Minerals by Electron Probe Microanalyzer[J]. Northwestern Geology, 2024, 57(5): 298-307. DOI: 10.12401/j.nwg.2024018

## 钙稀土氟碳酸盐矿物电子探针定量分析方法研究

叶美芳, 周宁超, 王国强\*, 魏小燕, 董会

(中国地质调查局西安地质调查中心/西北地质科技创新中心, 中国地质调查局造山带地质研究中心, 陕西 西安 710119)

**摘要:** 稀土氟碳酸盐矿物是工业开发利用轻稀土元素的主要赋存矿物。钙稀土氟碳酸盐矿物化学成分的准确测定, 是快速鉴别其种属的前提, 也是研究稀土矿床的成因和高效开发利用稀土矿产的必然要求。通过测试条件优选、C 含量直接测定并校正计算, 完善了利用电子探针准确分析钙稀土氟碳酸盐矿物化学成分的定量分析方法。采用理论分子式法和电荷平衡法对样品中 C 含量进行校准计算, 结果显示理论分子式法计算结果更合理。笔者对赋存在金川正长花岗岩中的钙稀土氟碳酸盐矿物化学成分进行电子探针分析和结构拉曼光谱分析。结果表明, 该矿物组合存在多种物相, 以新奇钙铈矿为主, 氟碳钙铈矿和伦琴钙铈矿呈微细针状分布于新奇钙铈矿中。结合矿物共生关系, 认为金川正长花岗岩中钙稀土氟碳酸盐矿物为岩浆作用晚期, 富 F<sup>-</sup>、CO<sub>2</sub>、REE<sup>3+</sup> 流体与磷灰石交代反应生成。

**关键词:** 稀土; 稀土氟碳酸盐; 电子探针; 拉曼光谱; 金川正长花岗岩

中图分类号: P57

文献标志码: A

文章编号: 1009-6248(2024)05-0298-10

### Quantitative Determination of Calcium Rare Earth Fluoro-carbonate Minerals by Electron Probe Microanalyzer

YE Meifang, ZHOU Ningchao, WANG Guoqiang\*, WEI Xiaoyan, DONG Hui

(Centre for Orogenic Belt Geology of China Geological Survey, Xi'an Center of China Geological Survey / Northwest China Center for Geoscience Innovation, Xi'an 710119, Shaanxi, China)

**Abstract:** Rare earth fluoro-carbonate minerals are the most important LREE-bearing minerals in industrial development. Accurate determination of the chemical composition of calcium rare earth fluoro-carbonates is a prerequisite for rapid identification of their species and an essential requirement for studying the genesis of rare earth deposits and the efficient development and utilization of rare earth resources. In this study, by optimizing the experimental conditions, direct determination of carbon content with a subsequent calibration, we have improved the quantitative analytical method for accurately analyzing the chemical composition of calcium rare earth fluoro-carbonate minerals using an EPMA. The calibration calculation of carbon content in the samples

收稿日期: 2023-12-29; 修回日期: 2024-01-24; 责任编辑: 吕鹏瑞

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目“甘肃北山泥盆纪高镁安山岩岩石成因及其地球动力学意义”(41703038)资助。

作者简介: 叶美芳(1980-), 女, 高级工程师, 硕士, 主要从事岩矿分析和岩石矿物地球化学研究。E-mail: yemeif@163.com。

\* 通讯作者: 王国强(1984-), 男, 正高级工程师, 博士, 主要从事地质矿产调查及研究工作。E-mail: gqwangmint@gmail.com。

was performed using both theoretical crystallochemical formula and charge balance methods, and the results showed that the theoretical crystallochemical formula method yielded more reasonable results. Based on compositional analysis by EPMA and structural analysis by Laser Raman Spectroscopy, Jinchuan syenogranite comprises at least two species of calcium rare earth fluoro-carbonate minerals. The predominant phase is synchysite, the minor phase that exhibited as radial needles is parasite or roentgenite-(Ce). Based on the mineral paragenesis, it is believed that the calcium rare earth fluoro-carbonate minerals in the Jinchuan syenogranite are formed during the post-magmatic stage due to the metasomatism of apatite by  $F^-$ ,  $CO_2$ , and  $REE^{3+}$ -rich fluids.

**Keywords:** rare earth element; rare earth fluorocarbonate; EPMA; Laser Raman Spectroscopy; Jinchuan syenogranite

稀土元素(REE)被称为“工业维生素”,可显著改善材料的光、电、磁等重要性能,被世界各主要国家列为战略性矿产资源(毛景文等, 2019; 陈其慎等, 2021)。稀土金属是中国优势矿产资源,已探明储量约占全球 57.7%(毛景文等, 2022)。其中,白云鄂博稀土-铈-铁多金属矿床是世界上最大的稀土金属矿床(She et al., 2021; 毛景文等, 2022),主要的稀土矿化以独居石、氟碳铈矿和 Ba-REE 氟碳酸盐矿物系列为代表。在中国南方,离子吸附型稀土矿也占据了重要的地位,是重稀土元素的重要来源(王登红等, 2016; 毛景文等, 2022)。在世界范围内,稀土矿产主要赋存在碳酸盐岩、碱性火成岩、伟晶岩、IOCG 矿床、矿脉和矽卡岩矿床、砂矿、红土带、离子吸附型黏土和近海区(Batapola et al., 2020)。最近,在中国四川、云南和贵州发现的古陆相沉积型稀土矿显示了极大的开发前景(龚大兴等, 2023)。

稀土氟碳酸盐矿物是世界轻稀土元素的主要赋存矿物(Gysi et al., 2015; Batapola et al., 2020),获取准确的矿物化学成分是确定其矿物种属、研究其成矿机理、指导区域找矿勘探、研制产品开发工艺必需的前提条件。但目前文献中关于钙稀土氟碳酸盐矿物的成分数据非常有限,部分数据不完整或质量参差不齐。这主要是因为钙稀土氟碳酸盐矿物是作为副矿物分散于花岗伟晶岩、碱性岩、火成碳酸盐等岩体中,颗粒小,单矿物分选不易,常规湿法化学分析难以实现。

电子探针技术是目前为止分析微小、分散矿物成分的最有效手段之一(程秀花等, 2022),但对钙稀土氟碳酸盐矿物进行分析仍有实际困难:①电子探针分析束斑直径可小于 1  $\mu m$ ,但其实际作用区域约 0.5~5  $\mu m$ ,样品硬度越低,实际作用区域越大。钙稀土氟碳酸盐矿物结构及成分变化复杂,常有共晶格取向连

生或体衍生特征(Landuyt et al., 1975; 吴秀玲等, 1993; 杨学明等, 1998),在目前常规电子探针设备的分辨率下仍难以对细小的单体进行分析。②电子探针分析中对于超轻元素( $Z < 10$ )测定电压一般选择 $\leq 10$  kV,但这个电压不足以充分激发其他元素的特征 X 射线,若采取 15 kV 或 20 kV 的较高电压,则会导致超轻元素(如 C、F 元素)测试误差增大。③镀碳是分析不导电样品的必需步骤,但这会导致样品表面人为增加 C 元素,现行《电子探针定量分析方法通则》(GB/T 15074-2008)规定可以不测喷涂导电层元素。然而,对于碳酸盐矿物来说,C 是主要组成元素,样品中大量 C 元素的存在也会对其他元素的测定产生 ZAF 效应,其测试误差是不可预计的(Zhang et al., 2019; 万建军等, 2021)。④稀土元素具有相似的地球化学性质及相近的原子序数,其不同线系、不同级次的特征 X 射线之间重叠干扰严重,若不能合理选择分析线系并适当扣除重叠干扰,测试结果将显著偏高(Pyle et al., 2002; 范晨子等, 2015; 张迪等, 2019; 张文兰等, 2022)。

在偏光显微镜观察和扫描电镜-能谱分析的基础上,利用电子探针针对赋存在金川正长花岗岩中的钙稀土氟碳酸盐矿物进行了定量分析,通过优化测试条件、校正计算 C 元素含量,可提供完整的钙稀土氟碳酸盐矿物成分数据,为稀土矿物的成因研究以及稀土矿产的高效开发利用提供必要支撑。

## 1 样品特征

### 1.1 样品来源

研究样品源自金川正长花岗岩。该岩体出露于金川超大型岩浆 Cu-Ni-PGE 矿床 18 行勘探线附近,出露面积约为 0.2  $km^2$ ,上部已遭剥蚀,岩体露头呈现明艳的肉红色,与区域内灰白色片麻状花岗岩(TIMMS

单颗粒锆石 U-Pb 年龄为  $1914 \pm 9$  Ma)(修群业等, 2002) 及墨绿色赋矿镁铁-超镁铁岩(SHRIMP 锆石 U-Pb 年龄为  $\sim 825$  Ma)(李献华等, 2004)形成鲜明对比。该岩体形成于志留纪, 是区域板内伸展环境下岩浆作用的产物(锆石 LA-ICP-MS 年龄为  $433.4 \pm 3.7$  Ma; 锆石 SHRIMP 年龄为  $425.7 \pm 2.5$  Ma)(Zeng et al., 2016; 张晓旭等, 2021)。

## 1.2 钙稀土氟碳酸盐矿物的化学特征

稀土氟碳酸盐矿物是世界轻稀土矿床的主要赋存矿物(Gysi et al., 2015; Batapola et al., 2020), 分为钙系列和钡系列两大系列(张培善, 1998)。其中, 钙系列稀土氟碳酸盐矿物具球霏石型结构, 由氟碳铈矿(Bast)、氟碳钙铈矿(Par)、伦琴钙铈矿(Roe)和新奇钙铈矿(Syn, 又称直氟钙铈矿)组成(Donnay et al., 1953; 张培善, 1998)。前人通过 X 射线衍射、电子选区衍射、透射电镜等技术发现了 22 种以氟碳铈矿和

新奇钙铈矿为端元的  $B_mS_n$  型规则混层钙稀土氟碳酸盐矿物, 识别出 31 种多型, 认为钙-铈氟碳酸盐矿物系列中矿物衍生体的微观结构及其变化非常复杂, 是由不同组分的氟碳铈矿(B)和新奇钙铈矿(S)的结构单元层在  $c$  轴方向通过不同比例堆垛方式形成的(吴秀玲等, 1991, 1992, 1993, 1996; 杨光明等, 1992, 1993; 孟大维等, 1994, 1996; 王鲜华等, 1996; 杨学明等, 1998; 杨主明等, 2002)。

虽然钙稀土氟碳酸盐矿物具有不同的晶体结构性质, 但在光学显微镜下难以准确区分。借助于电子探针、扫描电镜等设备的背散射电子图像是识别不同矿物共生的较方便的手段(修迪等, 2017), 但要进一步准确判定这 4 种矿物, 利用电子探针这种微区原位的定量化学成分分析是必不可少的。笔者整理了 4 种常见钙稀土氟碳酸盐矿物的化学成分(表 1)(Donnay et al., 1953; 张培善等, 1998)。

表 1 4 种常见钙稀土氟碳酸盐矿物的化学特征(据张培善, 1998; Donnay 等, 1953 修改)

Tab. 1 Chemical composition of four common calcium rare earth fluoro-carbonate Minerals

矿物名称	英文名称	代号	理想化学式	化学成分(%)			
				REE <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	CO <sub>2</sub>	F
氟碳铈矿	Bastnaesite	B	(Ce,La) [CO <sub>3</sub> ]F	74.77	-	20.17	8.73
氟碳钙铈矿	Parisite	BS	(Ce,La) <sub>2</sub> Ca[CO <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> F <sub>2</sub>	60.97	10.42	24.58	7.07
伦琴钙铈矿	Roentgenite-Ce	BS <sub>2</sub>	(Ce,La) <sub>3</sub> Ca <sub>2</sub> [CO <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> F <sub>3</sub>	57.24	13.12	25.77	6.63
新奇钙铈矿	Synchysite	S	(Ce,La) Ca[CO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> F	51.25	17.62	27.67	5.97

## 2 实验条件

全部实验在中国地质调查局西安地质调查中心实验测试室完成, 其主要目的在于利用电子探针准确进行钙稀土氟碳酸盐矿物的微区成分分析。在电子探针分析前, 利用偏光显微镜和扫描电镜对研究样品进行了观察和初步分析。在获取电子探针分析结果后, 对部分分析点进行了拉曼光谱结构分析, 以验证根据电子探针成分分析判断矿物种属的可靠性。

### 2.1 分析测试设备

岩相学观察: 德国蔡司 Axio 40 型偏光显微镜。了解矿物特征及伴生关系。

扫描电镜-能谱分析: 日本电子 JSM-7500F 型扫描电镜; 英国牛津 X-Max 能谱仪。通过 X 射线能谱分析确定矿物类型。

电子探针分析: 日本电子 JXA-8230 型电子探针。

对目标矿物先进行定性分析, 再选择合适的条件进行微区矿物元素组成分析, 判别其矿物种属。

拉曼光谱分析: 英国雷尼绍 inVia 型激光拉曼光谱仪。分析矿物结构, 验证其种属。

### 2.2 电子探针分析标准物质

稀土元素采用国产稀土五磷酸盐(REEP5O<sub>14</sub>)系列标准物质: La-GBW07527; Ce-GBW07528; Pr-GBW07529; Nd-GBW07530; Sm-GBW07531; Eu-X25(中国地质科学院研制); Gd-GBW07532; Y-GSB 01-1007-2003(中国地质科学院研制)。U 和 Th 分别采用核工业北京地质研究院提供的晶质铀矿和钍石标准物质。其他元素采用美国 SPI 公司提供的电子探针分析标准物质(SPI#02753-AB)。具体如下: F-萤石; C-方解石; Ca-萤石; Mg-方镁石; Fe-赤铁矿; Zr-斜锆石。

### 2.3 电子探针分析条件

文中用电子探针波谱仪定性分析了样品中主要存在的元素, 查明了重叠干扰元素的种类及含量范围,

审慎选择每个元素的分析谱线。在此基础上, 先后选择 15 kV 和 20 kV 加速电压, 10 nA 和 20 nA 束流, 1 μm 束斑直径, 对部分样品区域进行预分析。分析发现, 样品硬度比较低, 20 kV 加速电压和 20 nA 束流下样品损伤严重, 剥蚀坑显著。综合考虑样品特性以及分析元素范围, 笔者选定 15 kV 加速电压, 10 nA 束流和 1 μm 束斑直径, 对标准物质和样品进行分析。在测试前, 先进行了标准物质点分析, 再在同样的条件下对样品进行点分析。各元素选择的分析晶体及相应检出限(背景计数最大偏差值平方根, 1σ)见

表 2。

根据定性分析结果, 样品中主要富集轻稀土元素 La, Ce, Nd, 含少量 Pr 和 Y, Sm, Eu, Gd 等元素含量甚微。因此, 微区点分析中, La、Ce 和 Y 采用 L<sub>α</sub> 线, Pr、Nd、Sm、Eu、Gd 则采用 L<sub>β</sub> 线以避免其他元素谱线对其产生的严重重叠干扰。

此外, 样品在分析前喷镀了 20 nm 厚的碳膜以保证样品的导电性, 但在点分析过程中, 仍将 C 元素作为待测元素进行分析, 并参与 ZAF 校正。CO<sub>2</sub> 含量根据校正计算获得, 并加和到分析总量中(表 3)。

表 2 钙稀土氟碳酸盐矿物电子探针分析晶体选择及检出限

Tab. 2 Analytical crystal selection and element detection limits for calcium rare earth fluoro-carbonate in EPMA analysis

分析元素	选择晶体	检出限 (10 <sup>-6</sup> )	分析元素	选择晶体	检出限 (10 <sup>-6</sup> )
F	LDE1	344	Ce	LiF	819
C	LDE2	1 654	Pr	LiFH	913
Mg	TAP	96	Nd	LiFH	812
Fe	LiF	303	Sm	LiFH	871
Ca	PETH	80	Eu	LiFH	916
U	PETH	226	Gd	LiFH	972
Th	PETH	206	Y	TAP	272
La	LiF	923	Zr	PETH	233

表 3 金川正长花岗岩中钙稀土氟碳酸盐矿物电子探针分析结果表(%)

Tab. 3 EPMA results of calcium rare earth fluoro-carbonates in Jinchuan syenogranite

化学成分	点1	点2	点3	点4	点5	点6	点7	点8	点9	点10	点11	点12
F	5.97	7.83	7.10	7.18	6.29	7.91	7.37	6.85	8.29	5.63	5.61	6.94
CO <sub>2</sub>	24.34	25.68	28.83	24.66	23.17	27.26	26.37	25.14	23.55	22.03	22.25	22.18
MgO	—	0.06	0.01	0.03	0.02	0.10	0.02	—	0.02	—	0.02	0.02
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.31	0.22	1.84	1.82	1.66	—	0.59	0.42	0.64	0.31	—	—
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	0.26	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.11
FeO	3.02	8.23	0.35	1.95	1.48	1.87	1.17	0.62	2.86	0.55	3.03	3.03
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.64	0.10	40.88	0.74	0.47	0.59	1.19	0.47	1.11	1.03	0.13	0.92
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.04	2.09	3.11	2.19	2.74	2.03	2.23	2.17	2.58	2.57	2.28	2.52
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26.26	23.80	24.01	20.86	22.98	21.69	21.43	25.14	22.58	24.23	22.91	24.53
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.21	11.75	9.07	15.31	13.10	11.48	10.09	12.87	7.91	11.51	11.97	10.97
CaO	12.19	8.98	15.62	15.83	15.91	18.59	18.75	18.55	17.53	19.04	16.32	17.17
UO <sub>2</sub>	0.04	0.07	—	0.04	0.08	0.15	—	0.02	0.10	0.05	0.02	0.09
ThO <sub>2</sub>	2.54	4.61	2.23	4.44	3.42	2.19	1.56	1.03	3.41	1.75	2.31	0.60
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.22	6.85	12.74	5.98	7.47	6.61	9.62	6.33	10.37	8.23	7.92	8.24
ZrO <sub>2</sub>	—	0.06	—	0.06	—	—	—	—	0.06	0.02	0.07	—
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.63	0.24	1.03	0.45	0.39	0.55	1.55	0.43	0.81	0.73	0.48	1.12
Total	97.88	97.52	103.81	98.52	96.52	97.69	98.83	97.16	98.33	95.30	92.99	95.50
ΣREE <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	52.29	45.30	52.66	47.35	48.81	42.95	46.70	47.84	46.00	48.61	45.74	48.41
CO <sub>2</sub> <sup>1</sup>	25.90	25.09	26.97	27.10	27.05	27.79	28.34	27.95	28.48	28.65	27.38	28.52
Total <sup>1</sup>	99.44	96.93	101.95	100.96	100.40	98.22	100.80	99.97	103.26	101.92	98.12	101.85
CO <sub>2</sub> <sup>2</sup>	26.45	22.89	26.18	25.90	26.88	24.79	26.38	26.62	25.66	28.96	27.44	27.14
Total <sup>2</sup>	99.99	94.72	101.16	99.76	100.24	95.23	98.84	98.64	100.44	102.24	98.18	100.46
矿物种属判别	Par/Roe	Par/Roe	Syn	Syn	Syn	Syn	Syn	Syn	Syn	Syn	Syn	Syn

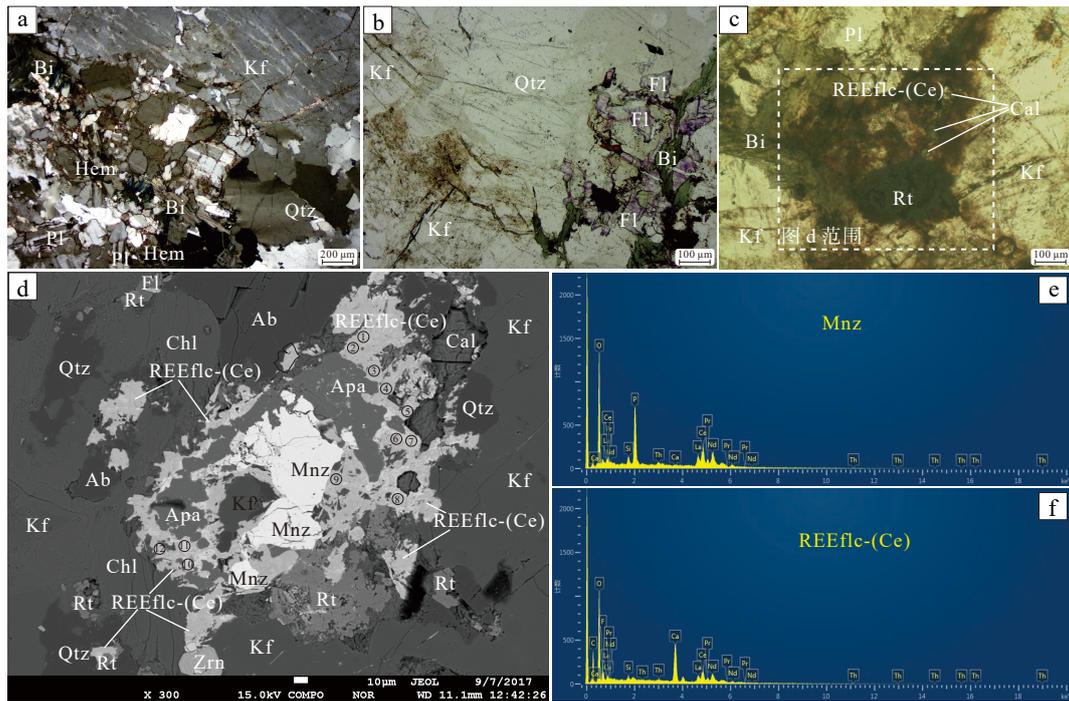
注: —表示低于检出限; 上角标<sup>1</sup>与<sup>2</sup>分别表示按照理论分子式法(方法1)与电荷平衡法(方法2)计算得到的值。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 岩矿鉴定及扫描电镜分析结果

金川正长花岗岩样品中主要矿物组合为: 条纹长石(55±%)、斜长石(10±%)、石英(20±%)和黑云母(10±%), 此外有少量的磁铁矿(3%~4%)、赤铁矿

(1%~2%)、锆石、独居石、磷灰石、金红石、萤石、榍石、方解石、钙稀土氟碳酸盐等副矿物(图 1a~图 1c)。条纹长石为不规则粒状, 0.25~2.5 mm, 主晶钾长石(Or=90%~96%), 客晶钠长石(Ab≥95%)呈细脉状, 有时可见聚片双晶。斜长石为板状钠长石, 0.2~0.5 mm, 双晶常见。石英为他形粒状, 0.25~1.2 mm。黑云母多已叶绿泥石化。



a.金川正长花岗岩偏光显微镜下特征(正交偏光, ×5); b、c.金川正长花岗岩偏光显微镜下特征(单偏光, ×20); d.样品背散射电子图及电子探针分析点1-12; e.样品中独居石X射线能谱图; f.钙稀土氟碳酸盐矿物X射线能谱图; Kf.碱性长石; Pl.斜长石(偏光显微镜鉴定); Ab.钠长石(X射线能谱鉴定); Qtz.石英; Bi.黑云母; Chl.绿泥石; Hem.赤铁矿; Fl.萤石; Rt.金红石; Cal.方解石; Zrn.锆石; Mnz.独居石; REEflc-(Ce).钙稀土氟碳酸盐矿物; Apa.磷灰石

图1 样品中钙稀土氟碳酸盐矿物的特征

Fig. 1 Characteristics of calcium rare earth fluoro-carbonate in sample

钙稀土氟碳酸盐矿物呈浅棕色(图 1c), 正高突起, 高级白干涉色, 充填于长石、石英、黑云母等矿物之间, 与磷灰石、独居石、方解石、金红石、萤石等矿物密切共生(图 1c~图 1e)。在钙稀土氟碳酸盐矿物中, 有大量微细针状、放射状矿物(背散射图像亮白)沿晶体(背散射图像灰白)生长面及矿物裂隙和边缘分布(图 1d)。X射线能谱分析表明, 亮白者为低钙的钙稀土氟碳酸盐, 灰白者为高钙的钙稀土氟碳酸盐(图 1f)。

#### 3.2 电子探针分析结果

电子探针分析结果(表 3)表明, 金川正长花岗岩钙稀土氟碳酸盐矿物中 F 含量为 5.61%~8.29%, CO<sub>2</sub> 含量为 22.03%~28.83%, CaO 含量为 8.98%~19.04%,

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量为 7.91%~15.31%, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量为 20.86%~326.26%, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量为 5.98%~12.74%, ΣREE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量为 42.95%~52.66%, 分析总和 92.99%~103.81%。显然, 12 个分析点中只有 3 点的分析总和满足电子探针定量分析总和为 98%~102%的要求。单纯从数据来看, 这个分析质量并不满意。

如前文所述, 对钙稀土氟碳酸盐矿物进行定量分析存在诸多困难。通过反复摸索测试条件, 优化 F 元素测试条件, 选择合理的谱线以避免不同稀土元素之间谱峰重叠的影响等, 可显著提高 F 和稀土元素的测试质量。但是, C 元素的测定是在样品表面喷碳后进行的, 人为带入的 C 元素会影响 C 元素含量的准确性,

其测定结果被直接应用显然不合理。因此, 笔者探讨对 C 元素的含量进行理论计算, 获得的 CO<sub>2</sub> 含量加和到样品其他元素组成中, 以此来考察样品分析结果的可靠性, 并为矿物种属的鉴别提供直接数据。

### 3.3 C 元素含量的校正计算

本研究采取了两种方式进行 C 元素含量校正计算, 分别是理论分子式法(方法 1)和电荷平衡法(方法 2)。

方法 1(理论分子式法): 根据前人研究所得, 钙稀土氟碳酸盐矿物系列中矿物衍生体是由不同组分的氟碳铈矿(B)和新奇钙铈矿(S)的结构单元层在 c 轴方向通过不同比例堆垛方式形成的(吴秀玲等, 1991, 1992, 1993, 1996; 杨光明等, 1992, 1993; 孟大维等, 1994, 1996; 杨学明等, 1998; 杨志明等, 2002)。理论分子式可表示为  $m \text{ REE} [\text{CO}_3]_n \text{ F} \cdot n \text{ Ca} [\text{CO}_3]$ , m 和 n 均为正整数。据此推测, REE 元素以及类质同象置换 REE 位置的 U、Th、Zr 等元素, 与 C 元素呈 1:1 摩尔比存在; Ca 以及类质同象置换 Ca 的 Mg、Fe 等元素, 也与 C 元素呈 1:1 摩尔比存在。因此, 可以按  $C_{\text{摩尔数}} = \text{REE}_{\text{摩尔数}} + U_{\text{摩尔数}} + \text{Th}_{\text{摩尔数}} + \text{Zr}_{\text{摩尔数}} + \text{Ca}_{\text{摩尔数}} + \text{Mg}_{\text{摩尔数}} + \text{Fe}_{\text{摩尔数}}$ 。据此计算所得样品中 CO<sub>2</sub> 含量为 25.09%~28.65%, 加和到样品全分析中总和为 96.93%~103.26%。在 12 个分析点中, 有 10 点的总和处于 98%~102% 之间, 满足电子探针定量分析总和的允许范围。

方法 2(电荷平衡法): 钙稀土氟碳酸盐矿物( $m \text{ REE} [\text{CO}_3]_n \text{ F} \cdot n \text{ Ca} [\text{CO}_3]$ , m 和 n 均为正整数)中, 阴离子(团)为 F 和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, 则全部阳离子电荷之和减去 F 电荷, 为 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 所贡献的电荷,  $C_{\text{摩尔数}} = 1/2(\text{CO}_3^{2-})_{\text{摩尔数}}$ 。据此计算样品中 CO<sub>2</sub> 含量为 22.89%~28.96%, 加和到样品全分析中总和为 94.72%~102.24%。在 12 个分析点中, 有 9 点的分析总和处于 98%~102% 之间。

通过对比 CO<sub>2</sub> 含量的实测值、理论分子式法计算值、电荷平衡法计算值(图 2, 表 3), 发现 CO<sub>2</sub> 含量的实测值并不一定因为镀碳引入的 C 元素增加而显著高于计算值。相反, 12 个分析点中 9 个分析点的 CO<sub>2</sub> 含量实测值低于计算值, 这也导致分析点的总和低于 98% 而影响到数据的可靠性。这表明, 超轻元素 C 的电子探针准确分析是困难的, 它对其他元素的 ZAF 影响也是深远而复杂的, 测试中不测 C 元素的方法并不妥, 对 C 元素含量高的样品应直接进行 C 元素含量测定, 至少也应给定预估 C 元素含量使 C 元素参与其他元素的 ZAF 校正。

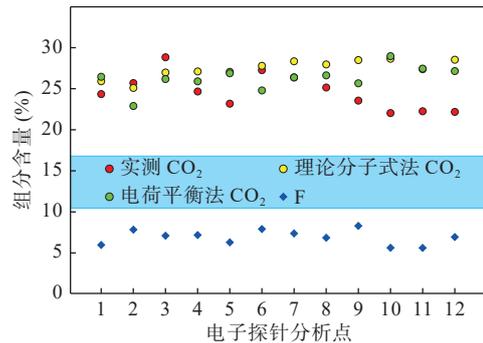


图 2 样品中 CO<sub>2</sub> 含量实测值与计算值的比较图

Fig. 2 Comparison between measured values and correction values

对比理论分子式法和电荷平衡法计算得到的 CO<sub>2</sub> 含量值, 发现在多数情况下, 两种方法的结果比较接近。出现较大分歧的情况发生在 F 元素含量高的样品分析点中。这是因为在电荷平衡法中, F 元素含量参与了 CO<sub>2</sub> 含量的计算, 如果其存在测试误差, 必将传递到 CO<sub>2</sub> 含量的计算中。因而, 笔者认为理论分子式法是计算钙稀土氟碳酸盐矿物中 CO<sub>2</sub> 含量的较理想方法。

### 3.4 样品中矿物种属鉴别

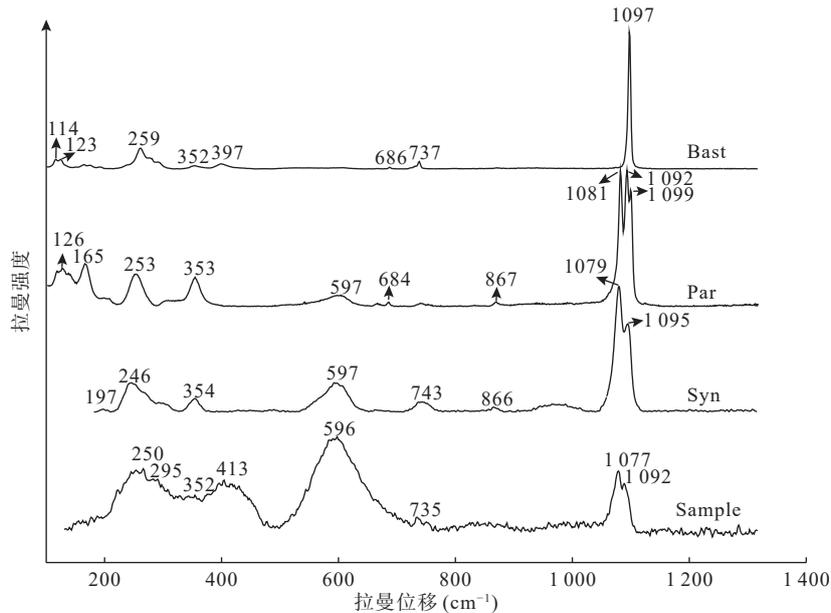
本研究中钙稀土氟碳酸盐矿物的电子探针分析结果较之白云鄂博碳酸岩(杨学明等, 1998)和牦牛坪碱性花岗岩(杨志明等, 2002)中产出的钙稀土氟碳酸盐矿物显著富 CaO、CO<sub>2</sub>、ThO<sub>2</sub> 而低稀土元素( $\sum \text{REE}_2\text{O}_3$ ), 与样品中含一定量 Th(ThO<sub>2</sub> 含量为 0.60%~4.61%)和微量 U、Zr 有关。由于 Th、U、Zr 与稀土元素具有相似的地球化学性质, 在矿物晶格中类质同象置换 REE, 故而该样品中 REE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 总量略低。这也表明研究样品中钙稀土氟碳酸盐矿物的种类有所不同。

根据样品实测的 F、CaO、 $\sum \text{REE}_2\text{O}_3$  含量以及以理论分子式法计算的 CO<sub>2</sub> 含量, 对 12 个分析点的数据进行分析, 判别矿物种属(表 3)。结果显示, 部分分析点 F 含量的测定仍有可能存在较大偏差, 常见钙稀土氟碳酸盐矿物的 F 含量应不大于 7.07%(张培善, 1998)。因此, 在进行矿物判别时, 对 F 含量过高的分析点, 以 CaO、 $\sum \text{REE}_2\text{O}_3$  和 CO<sub>2</sub> 含量为主要依据。也有部分分析点的  $\sum \text{REE}_2\text{O}_3$  含量低于(点 2 和点 6)或高于(点 3)理论值, 除了 Th、U、Zr 类质同象置换外, 也不排除测试误差较大的因素。误差来自两个方面, 首先是 REE 测试的仪器误差, 这是不可避免的; 另一方面, 前文已提及, 该样品中有大量针状、放射状微细矿物,

能谱分析显示其为低钙的钙稀土氟碳酸盐矿物,很可能为氟碳钙铈矿(Par)或伦琴钙铈矿(Roe)。该样品在电子束作用下可观察到显著的剥蚀坑,在50 mW激光束下就可观察到热损伤及结构退化,表明该样品硬度比较低,电子探针分析的电子束实际作用范围很可能大于设置的电子束束斑直径1  $\mu\text{m}$ ,这就导致点分析中

有可能获得的是两种不同矿物相的混合结果。

经与3种主要的钙稀土氟碳酸盐矿物理论分子式对比(表1),表明分析样品主要为新奇钙铈矿,拉曼光谱分析结果也支持这一结论(图3),少数点为氟碳钙铈矿或伦琴钙铈矿。但不能排除部分分析点是两种矿物的混合或者其它  $\text{B}_m\text{S}_n$  混层结构矿物的可能性。



Bast. 氟碳铈矿; Par. 氟碳钙铈矿; Syn. 新奇钙铈矿; Sample. 本文研究样品BSE图片中灰白色高钙部分; Bast、Par和Syn图谱来自RRUFF数据库(<https://ruff.info/>), 对应矿物编号分别为R050409, R050308和R060210

图3 钙稀土氟碳酸盐矿物的拉曼光谱特征

Fig. 3 Raman spectra of calcium rare earth fluoro-carbonates

### 3.5 样品中矿物成因简析

含REE矿物的成因一直是矿物学家和矿床学家关注的焦点。REE氟碳酸盐矿物是LREE的主要来源,其成因研究更具有重要的科学意义和经济意义。前人对较常见的氟碳铈矿(Bast)与氟碳钙铈矿(Par)开展了一定的实验矿物学研究和计算,但关于新奇钙铈矿的研究则相对要少得多。黄舜华等(1986)实验表明,氟碳铈矿形成于 $\text{pH} > 6.7$ 、温度小于 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 和较宽的压力条件下,碱性条件下生成的晶体晶胞更大。在 $130\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}=6.7\sim 10.0$ 条件下,体系中有F、P、 $\text{CO}_2$ 及 $\Sigma\text{Ce}$ 共存时,就可以同时生成氟碳铈矿和独居石,氟碳铈矿与独居石生成比例取决于F和 $\text{PO}_4^{3-}$ 离子比值。解港等(2018)实验发现,氟碳铈矿形成于F离子浓度不太高的条件下,高F离子浓度下会有氟铈矿同时生成。Williams-Jones等(1992)研究认为,钙稀土氟碳酸盐矿物都形成于低温条件下,氟碳钙铈矿在高温下( $< 620\text{ }^\circ\text{C}$ )反应生成氟碳铈矿和方解石,新奇钙

铈矿形成于低压条件。Gysi等(2015)测得天然氟碳铈矿在大于 $612\text{ K}$ 时分解为氟铈矿,氟碳钙铈矿在大于 $664\text{ K}$ 时分解为REE氟氧化物、 $\text{CaCO}_3$ 和 $\text{CO}_2$ 。Migdisov等(2016)结合实验资料与热力学计算研究指出,REE在热液运移与沉淀过程中,氯化物和硫酸盐是主要的运输配位体,起重要作用的沉淀配位体很可能是氟化物、碳酸盐和磷酸盐。LREE与HREE的分异,不仅受控于结晶分异,还受控于热液分异。总之,包括新奇钙铈矿在内的钙稀土氟碳酸盐矿物形成于低温( $< 400\text{ }^\circ\text{C}$ )、低压和较高的 $\text{pH}$ 条件是得到广泛认可的。

借鉴前人关于钙稀土氟碳酸盐矿物的研究认识,根据本研究样品中矿物共生关系,推测在金川正长花岗岩岩浆作用晚期,岩浆分异出的富F<sup>-</sup>、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{REE}^{3+}$ 流体,在早期结晶的长石与石英颗粒间隙先后结晶生成独居石和磷灰石。当体系温度进一步降低( $< 400\text{ }^\circ\text{C}$ ),在富F和 $\text{CO}_2$ 挥发份的作用下,钙稀

土氟碳酸盐矿物、萤石、方解石等沿着磷灰石的边缘和裂隙发生交代反应而晶出。这种现象与 Zheng 等 (2021) 在西藏冕宁-德昌稀土矿带观察到的现象相似, 与 Beland 等 (2021) 在加拿大魁北克 Ashram 稀土矿床中观察到的一致。因流体中  $F^-$  和  $CO_2$  挥发份随着矿物晶出而动态变化, 故本研究样品中同时有高钙和低钙稀土氟碳酸盐矿物交生而成, 与 Donnay 等 (1953) 进行的大量的天然矿物样品观察分析结果一致。

## 4 结论

(1) 通过测试条件优选、C 元素含量直接测定并校正计算, 完善了利用电子探针准确分析钙稀土氟碳酸盐矿物化学成分的定量分析方法, 可更好服务于稀土矿物的成因研究以及稀土矿产的高效开发利用。

(2) 采取两种方法对样品中 C 元素含量进行了校正计算, 理论分子式法计算结果更合理, 也更符合定量分析的要求, 为矿物种属的准确鉴别奠定了基础。对矿物中 C 元素含量直接进行测定的电子探针分析方法表明, 超轻元素 C 的电子探针准确分析是困难的, 它对其他元素的 ZAF 影响也是深远而复杂的, C 元素含量高的样品测试中不测 C 元素的方法不合理。

(3) 对赋存在金川正长花岗岩中的钙稀土氟碳酸盐矿物化学成分的电子探针分析和结构拉曼光谱分析表明, 该矿物组合存在多种物相, 主要为新奇钙铈矿, 呈微细针状分布于新奇钙铈矿中的为氟碳钙铈矿或伦琴钙铈矿。由于本次实验所用电子探针分析空间分辨率的限制, 以及样品本身硬度低的特性, 不排除部分分析点的结果是两种以上矿物的混合结果的可能性。微细针状矿物的准确定名有待进一步研究。

(4) 结合矿物之间的共生关系, 推测金川正长花岗岩中钙稀土氟碳酸盐矿物为岩浆作用晚期, 富  $F^-$ 、 $CO_2$ 、 $REE^{3+}$  流体与磷灰石交代反应生成。

致谢: 匿名评审专家为本文提供了宝贵意见和建议, 在此深表感谢!

## 参考文献(References):

陈其慎, 张艳飞, 邢佳韵, 等. 国内外战略性矿产厘定理论与方法[J]. 地球学报, 2021, 42(2): 137-144.  
CHEN Qishen, ZHANG Yanfei, XING Jiayun, et al. Methods of Strategic Mineral Resources Determination in China and

Abroad[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2021, 42(2): 137-144.  
程秀花, 李艳广, 叶美芳, 等. 西北地区地质实验测试技术研究进展及其在地质调查中的应用[J]. *西北地质*, 2022, 55(3): 170-190.  
CHENG Xiuhua, LI Yanguang, YE Meifang, et al. Progress in the Research on Geochemical Analytic Technique and Its Application in Geological Survey in Northwest China[J]. *Northwestern Geology*, 2022, 55(3): 170-190.  
范晨子, 詹秀春, 曾普胜, 等. 白云鄂博稀土氟碳酸盐矿物的 LA-ICP-MS 多元素基体归一定量分析方法研究[J]. *岩矿测试*, 2015, 34(6): 609-616.  
FAN Chenzi, ZHAN Xiuchun, ZENG Pusheng, et al. Multi-element Content Analysis of Rare Earth Fluorocarbonates from Bayan Obo Deposit by Laser Ablation- Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2015, 34(6): 609-616.  
龚大兴, 田恩源, 肖斌, 等. 川滇黔相邻区古陆相沉积型稀土的发现及意义[J]. *矿床地质*, 2023, 42(5): 1025-1033.  
GONG Daxing, TIAN Enyuan, XIAO Bin, et al. Significance and discovery of sedimentary REE deposits in adjacent areas of Sichuan, Yunnan and Guizhou[J]. *Mineral Deposits*, 2023, 42(5): 1025-1033.  
黄舜华, 王中刚, 章钟岷, 等. 氟碳铈矿形成条件的实验研究[J]. *矿物学报*, 1986, (6)2: 155-160.  
HUANG Shunhua, WANG Zhonggang, ZHANG Zhongmei, et al. Experimental studies of the conditions of formation of Bastnaesite[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 1986, (6)2: 155-160.  
李献华, 苏犁, 宋彪, 等. 金川超镁铁侵入岩 SHRIMP 锆石 U-Pb 年龄及地质意义[J]. *科学通报*, 2004, 49(4): 401-402.  
LI Xianhua, SU Li, SONG Biao, et al. SHRIMP zircon U-Pb dating and geological significance of the Jinchuan ultramafic rocks[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2004, 49(4): 401-402.  
毛景文, 袁顺达, 谢桂青, 等. 21 世纪以来中国关键金属矿产找矿勘查与研究新进展[J]. *矿床地质*, 2019, 38(5): 935-969.  
MAO Jingwen, YUAN Shunda, XIE Guiqing, et al. New advances on metallogenic studies and exploration on critical minerals of China in 21st century[J]. *Mineral Deposits*, 2019, 38(5): 935-969.  
毛景文, 宋世伟, 刘敏, 等. 稀土矿床: 基本特点与全球分布规律[J]. *地质学报*, 2022, 96(11): 3675-3697.  
MAO Jingwen, SONG Shiwei, LIU Min, et al. REE deposits: basic characteristics and global metallogeny[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2022, 96(11): 3675-3697.  
孟大维, 吴秀玲, 杨光明, 等. 氟碳钙铈矿  $6R_2$  新多型的高分辨率电镜研究[J]. *地球科学*, 1994, 19(5): 655-661+719-720.  
MENG Dawei, WU Xiuling, YANG Guangming, et al. A study of new polytype  $6R_2$  in parasite by high resolution transmission electron microscopy[J]. *Earth Science-Journal of China Uni-*

- versity of Geosciences, 1994, 19(5): 655-661+719-720.
- 孟大维, 吴秀玲, 潘兆橧, 等. 钙稀土氟碳酸盐矿物中三种  $B_mS_n$  型新规则混层结构的高分辨电镜研究[J]. *中国稀土学报*, 1996, 14(1): 59-63.
- MENG Dawei, WU Xiuling, PAN Zhaolu, et al. HRTEM study of three new regular mixed-layer structures with type in calcium-rare earth fluorocarbonate minerals[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 1996, 14(1): 59-63.
- 万建军, 潘春蓉, 严杰, 等. 应用电子探针-扫描电镜研究陕西华阳川铀稀有多金属矿床稀土矿物特征[J]. *岩矿测试*, 2021, 40(1): 145-155.
- WAN Jianjun, PAN Chunrong, YAN Jie, et al. EMPA-SEM study on the rare earth minerals from the Huayangchuan uranium rare polymetallic deposit, Shaanxi Province[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(1): 145-155.
- 王登红, 王瑞江, 孙艳, 等. 我国三稀(稀有稀土稀散)矿产资源调查研究成果综述[J]. *地球学报*, 2016, 37(5): 569-580.
- WANG Denghong, WANG Ruijiang, SUN Yan, et al. A Review of Achievements in the Three-type Rare Mineral Resources (Rare Resources, Rare Earth and Rarely Scattered Resources) Survey in China[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2016, 37(5): 569-580.
- 王鲜华, 潘兆橧. 牦牛坪稀土矿区氟碳铈矿与氟碳钙铈矿物学[J]. *河北地质学院学报*, 1996, 19(3-4): 307-313+479-480.
- WANG Xianhua, PAN Zhaolu. The study on mineralogy of Bastnaesite and Paristie in Maoniuping ore deposit[J]. *Journal of Hebei College of Geology*, 1996, 19(3-4): 307-313+479-480.
- 吴秀玲, 杨光明, 潘兆橧, 等. 钙-铈氟碳酸盐矿物系列中新规则混层矿物的晶格象研究[J]. *矿物学报*, 1991, 11(3): 193-199+289-290.
- WU Xiuling, YANG Guangming, PAN Zhaolu, et al. Lattice image study of new regular mixed-layer minerals in the calcium-cerium Fluoro-carbonate mineral series[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 1991, 11(3): 193-199+289-290.
- 吴秀玲, 杨光明, 潘兆橧. 钙-铈氟碳酸盐矿物中  $B_mS_n$  型新多型的发现及其微结构研究[J]. *电子显微学报*, 1992, (3): 216-221.
- WU Xiuling, YANG Guangming, PAN Zhaolu. Discovery of new polytypes of the  $B_mS_n$  in the calcium-cerium fluoro carbonate minerals and their microstructural study[J]. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, 1992, (3): 216-221.
- 吴秀玲, 杨光明, 潘兆橧. 氟碳钙铈矿及  $B_2S$  规则混层矿物型体间共晶格取向连生的透射电镜研究[J]. *矿物学报*, 1993, 13(3): 214-219+295-296.
- WU Xiuling, YANG Guangming, PAN Zhaolu. A TEM study of the syntaxies formed from the polytypes of parasite (BS) and regular mixed-layer mineral B2S[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 1993, 13(3): 214-219+295-296.
- 吴秀玲, 孟大维, 杨光明, 等. 钙稀土氟碳酸盐矿物中体衍共生结构的电子显微镜研究[J]. *中国稀土学报*, 1996, 14(2): 170-174.
- WU Xiuling, MENG Dawei, YANG Guangming, et al. Study of transmission electron microscopy of the syntactic intergrowth structure in the calcium rare earth fluorocarbonate minerals[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 1996, 14(2): 170-174.
- 解港, 周丽, 张为, 等. 氟碳铈矿-(La)的水热合成实验[J]. *矿物学报*, 2018, 38(5): 469-473.
- XIE Gang, ZHOU Li, ZHANG Wei, et al. Experimental study on the hydrothermal synthesis of Bastnaesite-(La)[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2018, 38(5): 469-473.
- 修迪, 徐翠, 何丽, 等. 氟碳铈矿、氟碳钙铈矿在岩矿鉴定及电子探针上的对比分析[J]. *中国锰业*, 2017, 35(6): 63-65.
- XIU Di, XU Cui, HE Li, et al. A Comparative Analysis of Bastnaesite and Paristie in Rock Ore Appraisal and Electronic Probe[J]. *China's Manganese Industry*, 2017, 35(6): 63-65.
- 修群业, 陆松年, 于海峰, 等. 龙首山岩群主体划归古元古代的同位素年龄证据[J]. *前寒武纪研究进展*, 2002, 25(2): 93-96.
- XIU Qunye, LU Songnian, YU Haifeng, et al. The Isotopic age Evidence for Main Longshoushan Group Contributing to Palaeoproterozoic[J]. *Progress in Precambrian Research*, 2002, 25(2): 93-96.
- 杨光明, 吴秀玲, 潘兆橧. 氟碳钙铈矿中 6R 和 3R 多型微双晶结构的透射电镜研究[J]. *地球科学*, 1992, 17(4): 447-454.
- YANG Guangming, WU Xiuling, PAN Zhaolu. A study of the microtwin structures of coexisting 6R and 3R polytypes in paristie using transmission electron microscopy[J]. *Earth Science-Journal of China University of Geosciences*, 1992, 17(4): 447-454.
- 杨光明, 吴秀玲, 潘兆橧. 氟碳钙铈矿的 42R、48R 和 16H 新多型[J]. *矿物学报*, 1993, 13(4): 331-334.
- YANG Guangming, WU Xiuling, PAN Zhaolu. A TEM study of new polytypes 42R, 48R and 16H existing in Paristie[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 1993, 13(4): 331-334.
- 杨学明, 张培善, 陶克捷, 等. 白云鄂博稀土氟碳酸盐矿物的共面网定向附生结构[J]. *科学通报*, 1998, 43(2): 209-212.
- YANG Xueming, ZHANG Peishan, TAO Kejie, et al. Study of epitaxial intergrowth structure in the calcium rare earth fluorocarbonate minerals from Bayan Obo Deposit[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1998, 43(2): 209-212.
- 杨主明, Smith M, Henderson P, 等. 牦牛坪钙稀土氟碳酸盐多体矿物的成分特征及其成因意义[J]. *中国稀土学报*, 2002, 20(1): 61-67.
- YANG Zhuming, Smith M, Henderson P, et al. Composition of Ca-

- REE fluorocarbonate minerals in Maoniuping and implications to their genesis[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2002, 20(1): 61–67.
- 张迪, 陈意, 毛骞, 等. 电子探针分析技术进展及面临的挑战[J]. *岩石学报*, 2019, 35(1): 261–274.
- ZHANG Di, CHEN Yi, MAO Qian, et al. Progress and challenge of electron probe microanalysis technique[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2019, 35(1): 261–274.
- 张培善, 陶克捷, 杨主明, 等. 中国稀土矿物学[M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- ZHANG Peishan, TAO Kejie, YANG Zhuming, et al. Mineralogy of Rare Earth Elements in China[M]. Beijing: Science Press, 1998.
- 张文兰, 胡欢, 刘鹏, 等. 重稀土-钒-铝硅酸盐矿物电子探针定量分析[J]. *岩矿测试*, 2022, 41(5): 754–763.
- ZHANG Wenlan, HU Huan, LIU Peng, et al. Electron probe quantitative analysis of HREE-V-aluminosilicate minerals[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(5): 754–763.
- 张晓旭, 苏尚国, 刘美玉, 等. 甘肃金川早古生代正长花岗岩锆石 SHRIMP U-Pb 年代学、岩石学、地球化学特征及其构造意义[J]. *地学前缘*, 2021, 28(4): 283–298.
- ZHANG Xiaoxu, SU Shangguo, LIU Meiyu. Characteristics and tectonic significance of the early Paleozoic syenite granite from Jinchuan, Gansu Province[J]. *Earth Science Frontiers*, 2021, 28(4): 283–298.
- Batapola N M, Dushyantha N P, Premasiri H M R, et al. A comparison of global rare earth element (REE) resources and their mineralogy with REE prospects in Sri Lanka[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2020, 200: 104475.
- Beland C M J, Williams-Jones A E. The genesis of the Ashram REE deposit, Quebec: Insights from bulk-rock geochemistry, apatite-monzonite-bastnäsite replacement reactions and mineral chemistry[J]. *Chemical Geology*, 2021, 578: 120298.
- Donnay G, Donnay J D H. The crystallography of bastnaesite, parisite, roentgenite, and synchysite[J]. *American Mineralogist*, 1953, 38: 932–963.
- Gysi A P, Williams-Jones A E. The thermodynamic properties of bastnäsite-(Ce) and parisite-(Ce)[J]. *Chemical Geology*, 2015, 392: 87–101.
- Landuyt J V, Amelinck S. Multiple beam direct lattice imaging of new mixed-layer compounds of the bastnaesite-synchysite series[J]. *Am. Mineral.*, 1975, 60: 351–358.
- Migdisov A, Williams-Jones A E, Brugger J, et al. Hydrothermal transport, deposition, and fractionation of the REE: Experimental data and thermodynamic calculations[J]. *Chemical Geology*, 2016, 439: 13–42.
- Pyle J M, Spear F S, Wark D A. Electron microprobe analysis of REE in apatite, monazite and xenotime: protocols and pitfalls[J]. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 2002, 48: 337–362.
- She H D, Fan H R, Yang K F, et al. Complex, multi-stage mineralization processes in the giant Bayan Obo REE-Nb-Fe deposit, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2021, 139: 104461.
- Williams-Jones A E, Wood S A. A preliminary petrogenetic grid for REE fluorocarbonates and associated minerals[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56(2): 725–738.
- Zeng R Y, Lai J Q, Mao X C, et al. Geochemistry, zircon U–Pb dating and Hf isotopes composition of Paleozoic granitoids in Jinchuan, NW China: Constraints on their petrogenesis, source characteristics and tectonic implication[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2016, 121: 20–33.
- Zhang X, Yang S Y, Zhao H, et al. Effect of beam current and diameter on electron probe microanalysis of carbonate minerals[J]. *Journal of Earth Science*, 2019, 30(4): 834–842.
- Zheng X, Liu Y, Zhang L. The role of sulfate-, alkali-, and halogen-rich fluids in mobilization and mineralization of rare earth elements: Insights from bulk fluid compositions in the Mianning–Dechang carbonatite-related REE belt, southwestern China[J]. *Lithos*, 2021, 386–387: 106008.