郭东旭,刘琰,李自静,等.应用电感耦合等离子体质谱技术研究牦牛坪矿床霓长岩化蚀变矿物微量元素特征[J].岩矿测试, 2020,39(6):896-907.

GUO Dong – xu, LIU Yan, LI Zi – jing, et al. Determination of Trace Element Compositions of Altered Minerals in Fenitization Veins by Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(6):896 – 907.

[DOI: 10.15898/j. cnki. 11 – 2131/td. 202005060003]

应用电感耦合等离子体质谱技术研究牦牛坪矿床霓长岩化 蚀变矿物微量元素特征

郭东旭¹,刘琰^{2*},李自静²,孙东询¹,王浩¹
(1.自然资源实物地质资料中心,河北三河 065201;
2.中国地质科学院地质研究所,北京 100037)

摘要:近年来全岩电感耦合等离子体质谱(ICP - MS)和原位激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA - ICP - MS)微量元素地球化学测试在地球科学领域的应用越来越广泛。宽长岩化是碳酸岩型稀土矿常见的蚀变类型,但其中的蚀变矿物微量元素特征与稀土矿化关系并不清楚。本文对川西牦牛坪矿床两期 宽长岩化脉(无矿脉和含矿脉)中的霓辉石、钠铁闪石同时开展 ICP - MS 和 LA - ICP - MS 微量元素测试。 结果表明:同期次的霓长岩化脉中,霓辉石、钠铁闪石全岩 SREE 含量远高于单矿物原位 SREE 含量,背散射 图像显示霓辉石、钠铁闪石矿物中叠加了一些氟碳铈矿、重晶石微矿物。不同期次霓长岩化脉中霓辉石原位 微量对比,含矿脉中的霓辉石具有更高的 La/Nd 值(0.19~0.23)、LREE/HREE 值(6.58~7.79)、Ce/Nd 值 (0.95~1.11)、La_N/Yb_N值(2.07~2.33)。对比全岩微量组成,含矿脉中高含量的 La、Ce、LREE、SREE,强 烈的轻重稀土分异,可能代表了高稀土通量的霓长岩化流体。霓长岩化脉的出现以及脉体中霓辉石、钠铁闪 石这些全岩微量、原位微量地球化学指标,可为碳酸岩型稀土矿床找矿勘查提供参考。

关键词: 牦牛坪; 霓长岩化; 蚀变; 微量元素; 霓辉石; 钠铁闪石

要点:

(1) 霓长岩化脉可以作为碳酸岩型稀土矿床的找矿标志之一。

- (2) 霓长岩化脉体中的霓辉石原位微量元素特征对矿化具有一定的指示意义。
- (3) 高稀土通量的霓长岩化脉是形成大量稀土矿物的条件之一。

(4) 结合全岩微量、原位微量、显微照片分析,可以提高对地质现象的理解。

中图分类号: 0657.63 文献标识码: B

碳酸岩和碱性岩是稀土元素(REE)重要的物质来源^[1], 寬长岩由碳酸岩(或碱性岩)流体对围岩的交代蚀变作用而形成, 主要组成矿物有镁铁质矿物(霓辉石、钠铁闪石、霓石、黑云母等) 和碱性长石(钾长石等)等, 形成霓长岩的交代蚀变称为霓长岩化作用^[2-4]。 霓长岩因其物理化学性质比较稳定而

作为指示碳酸岩存在的有效"指南"^[2]。同时,霓长 岩化是碳酸岩型(包括碱性岩型,为了方便描述,全 文统一称为碳酸岩型)REE 矿床常见的蚀变类 型^[5],通常发育在开放体系中,由交代流体与围岩 之间发生组分迁移并最终达到新的物理化学平 衡^[1]。因此,霓长岩与碳酸岩(或碱性岩)及围岩的

收稿日期: 2020-04-30;修回日期: 2020-07-07;接受日期: 2020-09-19

基金项目:中国地质调查局地质调查项目"实物地质资料汇集与服务"(DD20190411);国家自然资源部中国地质调查局勘测计划(DD20190060)

作者简介:郭东旭,硕士,助理工程师,研究方向为矿物学、岩石学、矿床学。E-mail: gdx2016@163.com。

通讯作者:刘琰,博士,研究员,从事稀有金属、稀土元素矿床研究。E-mail: ly@ cags. ac. cn。

性质密切相关,有关霓长岩的岩石学、矿物地球化学和同位素特征等综合研究对于厘定初始碳酸岩岩浆的性质、源区特征以及寻找碳酸岩相关的矿产资源(主要为 REE、Nb 等)和剖析矿床成因机制具有重要的地质意义^[2-3,6-9]。

国外关于霓长岩的研究和报道起步较早,Elliott 等[1] 对霓长岩进行了详细综述,涉及霓长岩的化学 组成、性质、分类、形成过程、霓长岩中的矿物成分特 征、霓长岩与矿化的关系以及对矿化的指示等,但缺 少電长岩化蚀变矿物霓辉石、钠角闪石等化学成分 对矿化指示意义的总结。我国对霓长岩化的报道和 研究比较有限^[2-3,7,9-11]。其中, Liu 等^[9]对白云鄂 博两期霓长岩化和其中的金云母、霓石、钠铁闪石主 微量元素化学组成及其与矿化过程进行了详细的探 讨,为霓长岩化蚀变矿物化学组成对矿化的指示意 义的研究提供了一种全新的思路。四川省牦牛坪矿 床作为冕宁-德昌稀土成矿带中唯一的超大型稀土 矿床和中国第二大轻稀土矿床,受到国内外地质学 家的广泛关注。前人对牦牛坪矿床进行了大量的基 础性研究,主要涉及碳酸岩-正长岩成因[12-15]、流 体性质[16-21]、成岩成矿年龄[22-24]、蚀变和矿 化^[25-29]、矿床成因^[30-34]等。但对该矿床的霓长岩 化作用缺乏深入研究,对于霓长岩化蚀变及其与 REE 的矿化关系并没有系统的梳理和总结,仅有早 期地质报告及少许文献对牦牛坪矿床的霓长岩化进 行了简单地描述^[35]。在牦牛坪矿床的碱性岩(正长 岩)裂隙中,霓辉石、钠铁闪石、云母、钾长石等矿物 的大量出现,反映了正长岩中极度发育的霓长岩化 作用。部分霓长岩化脉中伴随着萤石 - 重晶石 - 方 解石 – 氟碳铈矿(主要的 REE 矿物)矿物组合。牦 牛坪矿床这些现象为霓长岩化作用的研究提供了非 常便利的条件。

本文基于电感耦合等离子体质谱(ICP - MS) 全岩微量和原位激光剥蚀电感耦合等离子体质谱 (LA - ICP - MS)微量元素地球化学测试方法,尝试 对比牦牛坪矿床不同期次霓长岩化脉中蚀变矿物霓 辉石和钠铁闪石的 ICP - MS 微量(全岩微量)和 LA - ICP - MS微量(原位微量)元素之间的差异,结 合野外地质实际和显微照片中的矿物学特征,初步 探究牦牛坪矿床霓长岩化与 REE 成矿过程之间的 关系,从而为碳酸岩型稀土矿床找矿勘查提供参考。

1 地质概况

牦牛坪矿床位于四川省凉山州冕宁县境内,总

轻稀土氧化物(REO)有 3.17Mt(平均品位 2.95%)^[13,33]。最新的研究表明,被海洋沉积物俯 冲产生的高通量的富 REE、CO,流体交代的次大陆 岩石圈地幔的部分熔融,形成的碳酸岩-正长岩岩 浆^[12],通过液态不混溶而形成碳酸岩和正长岩杂岩 体^[15]。牦牛坪矿床哈哈走滑断裂带(雅砻江和安宁 河断裂的次级断裂)控制着岩体的形成和展布,同 时也控制着矿体形态和成矿样式。碳酸岩-正长岩 杂岩体是该矿床成矿物质的主要来源。碳酸岩位于 北部的光头山矿区,现在正在开采的大孤岛矿区基 本上见不到碳酸岩,而主要发育正长岩。北部的光 头山矿区发育伟晶岩,矿物组合以方解石+萤石+ 重晶石+石英等伟晶矿物为主。在牦牛坪大孤岛矿 区,大多数的矿脉赋存在细粒-中粒正长岩中。大 孤岛矿区是牦牛坪矿床高品位区域,矿化剖面的深 度在地面以下 150m 左右^[25]。

与冕宁一德昌 REE 成矿带其他矿床相比,牦牛坪 矿床的矿石主要赋存在大孤岛矿区各种类型的粗脉 中,所有的脉体在平面上整体呈"S"形,沿着 NNE – SSW 方向延伸。通过详细的钻探和分析,现已在牦牛 坪矿床识别出 71 个矿体。这些矿体长 10~1168m,厚 1.2~32m^[25,32]。矿体朝西北方向以 65°~80°向下延 伸,呈半层状、条带状、不规则透镜状,囊状矿化。

根据矿物组成、结构构造、脉体规模等,前人对 牦牛坪矿床大孤岛矿区广泛发育的各种类型的粗脉 进行了详细的划分^[12,18,25]。本文对牦牛坪矿床的矿 脉体系与种类不作详细的研究和讨论,仅以霓长岩 化脉为重点研究对象,将牦牛坪大孤岛矿区的脉体 分为两个期次:第一期为无矿脉,第二期为含矿脉。 无矿脉和含矿脉的具体矿物组成和产状详见图1。

2 实验部分

2.1 样品采集和处理

以超大型的牦牛坪矿床为研究对象,以大孤岛 矿区的粗脉为重点,有目标地分别对无矿脉和含矿 脉进行拍照、采样、记录,矿物颗粒特别粗大的,直接 采集单矿物标本备用。其中,无矿脉中的霓辉石、钠 铁闪石是从图 1a 脉体中挑选出来的几块样品;含矿 脉中的霓辉石、钠铁闪石是从图 1d 脉体中挑选出来 的几块样品。挑选出这些典型的单矿物和矿物组 合,送往河北省区域地质矿产调查研究所进行样品 处理。考虑用同一块样品先切探针片,以备镜下观 察和 LA – ICP – MS 分析测试之用;剩余的部分粉 碎,在双目镜下单矿物挑纯,霓辉石、钠铁闪石的纯

— 897 —



a—无矿脉,主要的矿物组合为霓辉石、粉红色和白色的方解石,少量的金云母、钾长石等;b—无矿脉,主要的矿物组合为霓辉石、钠铁闪石、 重晶石和少量的方解石、萤石等;c—含矿脉,主要的矿物组合为石英、霓辉石、重晶石、氟碳铈矿,还含有少量的萤石和钠铁闪石等;d—含矿脉,主要的矿物组合为霓辉石、钠铁闪石、氟碳铈矿、重晶石、方解石和少量的金云母、萤石等。

Ab一钠长石; Agt一霓辉石; Ap一磷灰石; Arf—钠铁闪石; Brt—重晶石; Bsn—氟碳铈矿; Cal—方解石; Fl—萤石; Gn—方铅矿; Or—钾长石; Phl—金云母; Qtz—石英; Sy—正长岩。

图1 牦牛坪矿床不同期次的霓长岩化脉

Fig. 1 Different period fenitization veins in synite within Maoniuping deposit

度可以达到98%以上,对这些高纯度的单矿物粉碎 至200目,以备ICP-MS分析测试之用。

考虑本文涉及两种矿物的两个期次的全岩微量 和原位微量测试,样品编号较多,因此在这里进行详 细地梳理和说明。无矿脉中,霓辉石全岩微量测试 编号为 BAgt1、BAgt2,钠铁闪石全岩微量测试编号 为 BArf1、BArf2;无矿脉探针片中,霓辉石原位微量 测试编号为 La – BAgt1 ~ La – BAgt4,钠铁闪石原位 微量测试编号为 La – BArf1 ~ La – BArf4。含矿脉 中,霓辉石全岩微量测试编号为 HAgt1、HAgt2,钠铁 闪石全岩微量测试编号为 HArf1、HArf2;含矿脉探 针片中,霓辉石原位微量测试编号为 La – HAgt1 ~ La – HAgt4,钠铁闪石原位微量测试编号为 La – HArf1 ~ La – HAarf4。

2.2 ICP - MS 分析测试

为获取不同期次的霓辉石和钠铁闪石全岩微量 元素地球化学特征,对这些样品进行 ICP - MS 分析 测试。该实验在国家地质实验测试中心完成,仪器 型号为 NexION 300D 电感耦合等离子体质谱仪(美 国 PerkinElmer 公司)。称取全岩 200 目粉末 50mg, 在 1mL 纯净的氢氟酸和 0.5mL 硝酸中充分溶解,并 在 15mL 的 Savillex 聚四氟乙烯螺旋盖胶囊和 190℃ 环境中放置 1 天,干燥之后,与0.5mL硝酸混匀,再 次干燥,确保完全混匀。接下来,样品与 5mL 硝酸 混匀,在 130℃的烤炉中密封 3h。冷却至室温后,溶 液转移至塑料瓶中,分析之前要稀释至 50mL。应用 电感耦合等离子体质谱法分析样品溶液的微量元 素,数据精度在 5% 以内。

2.3 LA - ICP - MS 分析测试

为获取不同期次的霓辉石和钠铁闪石原位微量 元素地球化学特征,对这些样品进行 LA – ICP – MS 分析测试。该实验在南京聚谱检测科技有限公司完 成。LA – ICP – MS 的 193 nm ArF 准分子激光剥蚀 系统(仪器型号为 Analyte Excite)是由 Teledyne Cetac Technologies 制造。准分子激光发生器产生的 深紫外光束,经匀化光路聚焦于矿物表面,能量密度 为 6.06J/cm², 東斑直径为 35μm, 频率为 6Hz, 剥蚀 时间为 40s, 氦气把剥蚀气溶胶送入四极杆电感耦 合等离子体质谱仪(Agilent 7700x 型, 美国 Agilent 公司)进行测试。

玄武质熔融玻璃的主量成分与辉石、长石、石榴 子石等硅酸盐矿物相似,因此采用美国地质调查局 熔融玻璃(USCS BIR - 1G、BHVO - 2G、BCR - 2G、 CSE - 1G)作为基体近似匹配的外标。原始的测试 数据经 ICPMSDataCal 软件离线处理,用"无内标 -基体归一法"定量计算元素含量^[36]。在测试过程 中,国家地质实验测试中心研制的 CGSG - 1、CGSG - 2、CGSG - 4、CGSG - 5 熔融玻璃被当作盲样测 试,以保证元素数据的测试质量^[37]。

3 结果与讨论

3.1 ICP - MS 测试结果

经过 ICP – MS 测试分析, 无矿脉中, 霓辉石的 全岩微量元素组成特点: La 含量为 71.5×10⁻⁶ ~ 192×10⁻⁶, Ce 含量为 115×10⁻⁶ ~ 296×10⁻⁶, EREE为 320×10⁻⁶ ~ 685×10⁻⁶, LREE为 272× 10⁻⁶~637×10⁻⁶, LREE/HREE为 28.91~80.03, La_N/Yb_N为 16.6~50.8。无矿脉中, 钠铁闪石的全 岩微量元素组成特点: La 含量为 27.1×10⁻⁶~925 ×10⁻⁶, Ce 含量为 53.1×10⁻⁶~1136×10⁻⁶, SREE 为 164×10⁻⁶~2563×10⁻⁶, LREE 为 127×10⁻⁶~ 2476×10⁻⁶, LREE/HREE 为 21.78~186.45, La_N/Yb_N为 12.7~163(表1)。

表1 牦牛坪矿床不同期次的霓长岩化脉体中霓辉石、钠铁闪石全岩微量元素组成

Table 1 Total trace elements compositions of aegirine – augite and arfvedsonite in different period fenitization veins from the Maoniuping deposit, analyzed by ICP – MS

二丰	霓辉石	(×10 ⁻⁶)	钠铁闪石	ī(x10 ⁻⁶)	霓辉石((×10 ⁻⁶)	钠铁闪石(×10 ⁻⁶)		
儿系	BAgt1	BAgt2	BArf1	BArf2	HAgt1	HAgt2	HArfl	HArf2	
Ti	843	564	216	395	1645	589	489	162	
Rb	72.1	13.0	28.9	63.9	97.4	9.84	160	11.8	
Sr	173	155	1039	619	114	605	272	1531	
Ва	2214	1592	3563	36100	3639	14690	86220	805	
Zr	168	118	14.4	28.7	150	169	17.2	13.5	
Nb	19.5	12.7	4.21	6.76	47.4	17.7	31.7	3.00	
La	71.5	192	27.1	925	572	614	13120	1144	
Се	115	296	53.1	1136	838	879	17170	1270	
Pr	16.7	32.7	7.83	103	81	82.9	1401	105	
Nd	68.4	116	39.2	312	249	267	3798	293	
Sm	14.4	17.3	9.42	33.0	32.2	30.3	267	27.7	
Eu	3.74	4.01	2.75	8.44	6.96	6.31	40.4	5.51	
Gd	11.1	10.6	9.97	15.1	16.6	14.2	45.8	13.3	
Tb	1.46	1.34	1.22	2.31	2.24	1.69	6.42	1.84	
Dy	7.24	6.53	6.00	12.5	11.3	8.32	43.5	9.80	
Y	31.5	26.9	90.7	63.6	49.9	23.3	89.5	120	
Ho	1.2	1.02	1.09	2.03	1.72	1.02	2.83	1.44	
Er	3.51	2.83	2.94	5.66	4.89	2.65	2.74	3.57	
Tm	0.59	0.48	0.38	0.91	0.78	0.46	0.71	0.46	
Yb	4.31	3.78	2.14	5.69	5.36	3.83	5.91	2.64	
Lu	1.00	0.87	0.37	1.02	1.11	0.98	1.33	0.44	
Hf	12.3	10.9	1.06	1.95	10.5	11.3	2.10	0.90	
Та	0.06	0.07	0.07	0.08	0.86	0.14	0.26	0.05	
Pb	308	56.5	47.5	209	316	240	484	236	
Th	1.60	5.27	1.09	6.28	718	33.8	62.6	8.12	
U	5.22	3.03	0.79	13.0	119	18.0	17.80	0.70	
$\sum \text{REE}$	320	685	164	2563	1823	1913	35906	2879	
LREE	272	637	127	2476	1740	1843	35489	2812	
HREE	9.41	7.96	5.83	13.28	12.14	7.92	10.69	7.11	
LREE/HREE	28.91	80.03	21.78	186.45	143.33	232.70	3319.83	395.50	
La_N/Yb_N	16.6	50.8	12.7	163	107	160	2220	433	

注:LREE/HREE、La_N/Yb_N无单位。

含矿脉中, 霓辉石的全岩微量元素组成特点: La 含量为 572×10⁻⁶~614×10⁻⁶, Ce 含量为 838× 10⁻⁶~879×10⁻⁶, Σ REE 为 1823×10⁻⁶~1913× 10⁻⁶, LREE 为 1740×10⁻⁶~1843×10⁻⁶, LREE/ HREE 为 143.33~232.70, La_N/Yb_N为 107~160。 含矿脉中, 钠铁闪石的全岩微量元素组成特点: La 含量为 1144×10⁻⁶~13120×10⁻⁶, Ce 含量为 1270×10⁻⁶~17170×10⁻⁶, Σ REE 为 2879×10⁻⁶~ 35906×10⁻⁶, LREE 为 2812×10⁻⁶~35489×10⁻⁶, LREE/HREE 为 395.50~3319.83, La_N/Yb_N为 433 ~2220(表1)。

3.2 LA - ICP - MS 测试结果

经 LA – ICP – MS 测试分析,无矿脉中霓辉石的 原位微量元素组成特点: La 含量为 8.88×10⁻⁶ ~ 10.2×10⁻⁶, Ce 含量为 44.4×10⁻⁶ ~ 49.3×10⁻⁶, ΣREE为 140×10⁻⁶ ~ 155×10⁻⁶, LREE 为 121× 10⁻⁶ ~ 133×10⁻⁶, LREE/HREE 为 6.08~6.60, La_N/Yb_N为 1.63~1.86。无矿脉中钠铁闪石的原位 微量元素组成特点: La 含量为 2.32×10⁻⁶ ~ 2.62× 10⁻⁶, Ce 含量为 9.03×10⁻⁶ ~ 10.5×10⁻⁶, SREE 为 24.3×10⁻⁶ ~ 27.5×10⁻⁶, LREE 为 20.9×10⁻⁶ ~ 24.4×10⁻⁶, LREE/HREE 为 6.23~7.91, La_N/Yb_N为 1.23~1.88(表 2)。

表2 牦牛坪矿床不同期次的霓长岩化脉体中霓辉石、钠铁闪石原位微量元素组成

 Table 2
 In situ trace elements compositions of aegirine – augite and arfvedsonite in different period fenitization veins from the Maoniuping deposit, analyzed by LA – ICP – MS

元素	霓辉石(×10 ⁻⁶)				钠铁闪石(×10 ⁻⁶)			霓辉石(×10 ⁻⁶)				钠铁闪石(×10 ⁻⁶)				
	La-BAgt1	La-BAgt2	La-BAgt3	8 La-BAgt4	La-BArf1	La-BArf2	La-BArf3	La-BArf4	La-HAgt1	La-HAgt2	La-HAgt?	3 La-HAgt4	La-HArf1	La-HArf2	La-HArf3	La-HArf4
Ti	292	298	305	313	400	420	507	255	692	488	658	653	484	312	438	249
Rb	0.04	0.06	0	0	6.9	7.58	5.79	8.17	0	0	0.05	0	6.01	7.85	7.03	8.10
Sr	194	181	187	194	97.1	105	104	105	182	167	169	158	54.9	98	96.3	94.1
Ba	0.03	0	0.14	0.05	1.09	0.85	0.86	0.79	0.26	0.44	0.01	0.38	7.15	3.07	4.96	4.99
Zr	167	164	128	133	13.7	10.0	14.8	9.70	144	124	141	155	31.9	12.2	11.5	11.1
Nb	0.16	0.15	0.29	0.16	2.60	1.04	2.23	0.37	0.34	0.2	0.41	0.36	3.96	0.63	1.42	0.51
La	10.2	9.16	8.88	9.32	2.60	2.62	2.48	2.32	9.52	8.94	9.42	11.7	1.95	2.49	2.50	2.49
Се	49.3	44.4	44.9	46.4	10.5	10.3	9.52	9.03	47.5	43.9	45.7	56.9	9.22	9.86	9.73	9.68
Pr	9.20	8.75	8.55	8.61	1.67	1.54	1.63	1.44	8.48	8.1	7.85	11.1	1.61	1.49	1.54	1.49
Nd	50.6	48.0	45.8	48.4	7.90	6.77	6.86	6.57	45.7	42.1	41.1	60.1	7.70	7.04	7.39	6.78
Sm	11.2	11.6	10.4	11.2	1.37	1.25	1.24	1.32	9.33	8.42	8.42	12.7	1.61	1.63	1.44	1.07
Eu	2.86	2.73	2.73	2.69	0.37	0.31	0.31	0.27	2.28	2.16	2.01	3.35	0.50	0.29	0.39	0.29
Gd	7.91	7.11	7.05	7.23	0.71	0.83	0.63	0.81	5.64	5.80	5.07	9.23	1.11	0.71	0.85	0.75
Tb	0.87	0.91	0.80	0.80	0.11	0.07	0.10	0.08	0.60	0.64	0.55	1.05	0.13	0.09	0.10	0.06
Dy	4.61	4.34	4.08	4.06	0.55	0.37	0.49	0.37	3.26	3.24	3.12	5.62	0.73	0.50	0.43	0.36
Y	13.4	13.2	12.5	12.6	1.65	1.65	1.56	1.70	10.6	9.71	9.76	14.8	2.97	1.74	1.96	1.73
Ho	0.65	0.68	0.66	0.55	0.08	0.08	0.08	0.06	0.48	0.49	0.48	0.88	0.11	0.08	0.08	0.07
Er	1.68	1.95	1.45	1.60	0.27	0.20	0.20	0.31	1.55	1.30	1.15	2.11	0.31	0.21	0.33	0.39
Tm	0.37	0.35	0.30	0.35	0.08	0.09	0.08	0.08	0.27	0.25	0.24	0.36	0.08	0.08	0.09	0.09
Yb	4.29	4.04	3.65	3.6	0.99	1.24	1.37	1.35	3.22	3.08	3.27	3.61	0.84	1.35	1.14	1.11
Lu	1.23	1.10	0.91	0.97	0.30	0.35	0.36	0.31	0.82	0.69	0.81	0.84	0.20	0.36	0.34	0.32
Hf	12.2	12.2	9.67	9.88	1.02	0.90	1.10	0.49	11.2	12.0	10.9	11.1	8.02	1.08	1.25	0.68
Та	0	0	0	0	0	0	0.02	0	0.02	0.02	0.03	0.01	0.11	0.01	0.04	0.02
Pb	2.62	2.37	2.21	2.37	3.92	3.11	4.04	3.30	2.23	2.11	1.98	1.95	3.56	3.38	3.94	5.94
Th	0.01	0.01	0.02	0.01	0	0	0	0	0.01	0.01	0.01	0.04	0.03	0	0	0
U	0	0	0.01	0.03	0	0	0	0	0	0	0	0.01	0.03	0.01	0.01	0.01
ΣREE	155	145	140	146	27.5	26.0	25.3	24.3	139	129	129	180	26.1	26.2	26.3	24.9
LREE	133	125	121	127	24.4	22.8	22.0	20.9	123	114	114	156	22.6	22.8	23.0	21.8
HREE	21.6	20.5	18.9	19.2	3.09	3.22	3.31	3.36	15.8	15.5	14.7	23.7	3.51	3.37	3.36	3.14
LREE/HREE	6.17	6.08	6.42	6.60	7.91	7.07	6.65	6.23	7.75	7.34	7.79	6.58	6.44	6.77	6.85	6.93
La_N/Yb_N	1.70	1.63	1.75	1.86	1.88	1.52	1.30	1.23	2.12	2.08	2.07	2.33	1.67	1.32	1.57	1.61

注:LREE/HREE、La_N/Yb_N无单位。

含矿脉中霓辉石的原位微量元素组成特点: La 含量为 8.94×10⁻⁶~11.7×10⁻⁶, Ce 含量为 43.9×10⁻⁶~56.9×10⁻⁶, ΣREE 为 129×10⁻⁶~ 180×10⁻⁶, LREE 为 114×10⁻⁶~156×10⁻⁶, LREE/ HREE 为 6.58~7.79, La_N/Yb_N为 2.07~2.23。含 矿脉中钠铁闪石的原位微量元素组成特点: La 含量 为 1.95×10⁻⁶~2.50×10⁻⁶, Ce 含量为 9.22×10⁻⁶ ~9.86×10⁻⁶, ΣREE 为 24.9×10⁻⁶~26.3×10⁻⁶, LREE 为 21.8×10⁻⁶~23.0×10⁻⁶, LREE/HREE 为 6.44~6.93, La_N/Yb_N为 1.32~1.67(表 2)。

3.3 全岩和原位微量元素测试出现差别的原因分析 3.3.1 全岩和原位微量元素测试结果的显著差别

同一脉体中的同一种矿物,全岩微量和原位微量元素测试结果具有显著差异,原位测试的霓辉石、钠铁闪石稀土配分曲线呈波浪状,轻重稀土分异不明显,并且与 Pr、Nd 相比,具有相对较低的 La、Ce含量(图2)。而全岩微量测试的霓辉石和钠铁闪石稀土配分曲线强烈左倾,轻重稀土分异明显,La、Ce含量明显高于 Pr、Nd 含量(图2)。原位微量测试的

束斑只有 35μm,并且测试点位是在测试过程中精挑细选的位置,有效地避开了其他的矿物微粒杂质、裂隙等。全岩微量是在双目镜下手工挑纯,挑纯的 矿物粒径大概在1000~2000μm之间,粒径越大,矿 物颗粒中本身存在的一些其他矿物微粒杂质的可能 性就越大。因此,原位微量测试的结果更接近霓辉 石、钠铁闪石的真实值。

3.3.2 全岩和原位微量元素出现差别的原因

通过背散射(BSE)图像,可以清晰地观察到矿物的微观结构。在霓辉石中,有大量的其他矿物小颗粒(氟碳铈矿、重晶石等)(图3),这些矿物小颗粒(氟碳铈矿、重晶石等)(图3),这些矿物小颗粒余质,一般粒度在5µm以下,肉眼根本看不到,在全岩微量测试时,无法避免这些杂质矿物对主矿物的影响。这就是同脉体、同矿物中的全岩微量和原位微量元素测试结果具有显著差异的原因。在霓长岩化过程中,这些氟碳铈矿、重晶石等微矿物是如何成功潜入到霓辉石、钠铁闪石之中呢?这里给出几种情况来解释这种现象:①微型的氟碳铈矿、重晶石早先形成,后期霓长岩化形成的霓辉石、钠铁闪石大



a一不同期次、不同测试方法的霓辉石球粒陨石标准化稀土元素配分曲线;b一不同期次、不同测试方法的霓辉石原始地幔标准化微量元素 蜘蛛图;c一不同期次、不同测试方法的钠铁闪石球粒陨石标准化稀土元素配分曲线;d一不同期次、不同测试方法的钠铁闪石原始地幔标准 化微量元素蜘蛛图。

图 2 牦牛坪矿床不同期次的霓长岩化脉体中霓辉石、钠铁闪石全岩和原位微量元素组成¹³⁸

Fig. 2 Total and *in situ* trace element compositions of aegirine – augite and arfvedsonite in different period fenitization veins from the Maoniuping deposit, analyzed by ICP – MS and LA – ICP – MS^[38]

— 901 —



a—无矿脉中的霓辉石 BSE 图像,部分重晶石微矿物位于微裂隙或孔洞中; b—无矿脉中的钠铁闪石 BSE 图像,部分重晶石微矿物位于微裂隙 或孔洞中; c—含矿脉中的霓辉石 BSE 图像,部分氟碳铈矿和重晶石微矿物位于孔洞中; d—含矿脉中的钠铁闪石 BSE 图像,部分氟碳铈矿微 矿物位于孔洞中。

图 3 牦牛坪矿床不同期次的霓长岩化脉中霓辉石和钠铁闪石矿物内部微矿物颗粒

Fig. 3 Mineral inclusions in aegirine - augite and arfvedsonite in different period fenitization veins from the Maoniuping deposit

颗粒包住了这些微型的氟碳铈矿和重晶石; ②先形成的霓辉石、钠铁闪石,可以形成氟碳铈矿、 重晶石的组分在后期流体演化和运移过程中叠加到 早先形成的霓辉石、钠铁闪石之中,并结晶形成微矿 物;③霓长岩化流体包含有大量的可以形成氟碳铈 矿、重晶石的组分,大颗粒的霓辉石、钠铁闪石在结 晶过程中,有极少量的氟碳铈矿、重晶石的组分来不 及随流体运移离开,而被包含在霓辉石、钠铁闪石之 中,随温度降低,这些组分结晶形成微矿物。针对这 些可能性进行逐一分析,根据矿物生成顺序,重晶石 和氟碳铈矿的形成一般晚于霓辉石、钠铁闪石矿 物^[12,19,34],从野外热液脉体的矿物分带来看, 霓辉 石、钠铁闪石在紧邻正长岩的位置,而重晶石和氟碳 铈矿则位于矿脉的中心位置,因此第①条假设不成 立。如果第③条的假设成立,那么,形成的重晶石、 氟碳铈矿微矿物会呈星点状广泛分布于整个霓辉 石、钠铁闪石矿物之中,但从背散射图像看,只有很

-902 -

少一部分或位于裂隙处,或分布在空洞中。因此第 ③条中假设不成立,第②条中假设能够更好地解释 这种现象。

3.4 全岩和原位微量元素对稀土元素矿化的指示

从牦牛坪矿床碳酸岩 - 正长岩杂岩体中出溶的 初始流体为碱性并含有大量的成矿物质,在霓长岩 化过程中,流体发生了一定程度的脱碱作用,大量的 Si、部分 Al 被带入到溶液中,K、Na、Ca、Fe 被固定在 霓长岩矿物中,形成霓石、霓辉石、钠铁闪石、云母、 钾长石等硅酸盐矿物^[3]。成矿流体经过这些矿物 沉淀后,稀土成矿物质的浓度进一步得到提高,从而 更加有利于稀土矿物(氟碳铈矿)的结晶沉淀。根 据野外地质情况,在牦牛坪矿床,霓长岩化脉比较常 见,而大部分的稀土矿物赋存在霓长岩化脉中,与大 量的霓辉石和钠铁闪石共生。这些含有大量霓辉石 和钠铁闪石的霓长岩化脉,在牦牛坪矿床往往被当 作寻找稀土矿物(主要为氟碳铈矿)的有力证据之 一。本文尝试对比无矿脉和含矿脉中典型的蚀变矿物霓辉石、钠铁闪石的全岩微量元素和原位微量元素之间的差异,并结合显微照片中的矿物学特征和地质情况,以下进一步探讨霓长岩化及其中的矿物对 REE 矿化的指示作用。

3.4.1 全岩微量元素对稀土元素矿化的指示

全岩测试的无矿脉和含矿脉的霓辉石/钠铁闪 石稀土含量及稀土配分曲线具有明显的差别。具体 来看,含矿脉中的霓辉石全岩微量数据比无矿脉全 岩微量数据具有更高含量的 La(前者平均值是后者 的4.50倍)、Ce(前者平均值是后者的4.18倍)、 ΣREE(前者平均值是后者的 3.72 倍)、LREE(前者 平均值是后者的 3.94 倍),具有更大的 LREE/ HREE 值 (前者平均值是后者的 3.45 倍)和 La_N/Yb_N值(前者平均值是后者的3.96倍)。含矿 脉中的钠铁闪石全岩微量数据比无矿脉全岩微量数 据具有更高含量的 La(前者平均值是后者的 14.98 倍)、Ce(前者平均值是后者的 15.51 倍)、ΣREE(前 者平均值是后者的 14.22 倍)、LREE(前者平均值 是后者的 14.71 倍),具有更大的 LREE/HREE 值 (前者平均值是后者的 17.84 倍)和 La_N/Yb_N值(前 者平均值是后者的15.10倍)。

霓长岩化脉是寻找碳酸岩型稀土矿床的重要证 据之一,霓长岩化脉中的特征矿物霓辉石和钠铁闪 石地球化学特征也可以作为找矿标志之一。在对比 全岩微量元素的差别之后,可以发现,含矿脉霓辉石 具有高含量的 La (\geq 572 × 10⁻⁶)、Ce (\geq 838 × 10^{-6}), $\Sigma REE (\ge 1823 \times 10^{-6}$), LREE ($\ge 1740 \times 10^{-6}$) 10⁻⁶),强烈的轻重稀土分异,也就是较高的 LREE/ HREE 值(≥143.33)和 La_N/Yb_N值(≥107);含矿脉 钠铁闪石具有高含量的 La (\geq 1144 × 10⁻⁶)、 $Ce(\ge 1270 \times 10^{-6})$, $\Sigma REE (\ge 2879 \times 10^{-6})$, LREE (≥2812×10⁻⁶),强烈的轻重稀土分异,即较高的 LREE/HREE 值(\geq 395.50)和 La_N/Yb_N值(\geq 433)。 这些关于霓长岩化脉中的霓辉石和钠铁闪石全岩微 量地球化学特征,反映了高稀土通量的霓长岩化流 体。不同期次的霓长岩化流体中含有的稀土通量是 不同的,低稀土通量的霓长岩化不能形成明显的稀 土矿化,而高稀土通量的霓长岩化脉才可能形成大 量的稀土矿物。

3.4.2 原位微量元素对稀土元素矿化的指示

原位测试无矿脉和含矿脉的霓辉石、钠铁闪石 稀土含量及稀土配分曲线相差不大(图2),但是,通 过对比霓辉石原位微量数据,可以发现含矿脉中的 霓辉石具有更高的 La/Nd、LREE/HREE、Ce/Nd、 La_N/Yb_N比值,并且在图 4 中能够非常明显地区别 出不同期次的霓辉石所属的区域范围。在牦牛坪矿 床,热液脉体中的霓辉石 La/Nd(0.19~0.23)、 LREE/HREE(6.58~7.79)、Ce/Nd(0.95~1.11)、 La_N/Yb_N(2.07~2.33)这些地球化学特征,或可作 为含矿脉的主要地化指标,进而可以为找矿勘查提 供借鉴。



a—无矿脉和含矿脉中的霓辉石原位微量元素 La/Nd ~ LREE/ HREE 比值散点图; b—无矿脉和含矿脉中的霓辉石原位微量元素 La_N/Yb_N ~ Ce/Nd 比值散点图。

图4 牦牛坪矿床不同期次的霓长岩化脉体中霓辉石原位 微量元素数据特征

Fig. 4 In situ trace element characteristics of aegirine – augite in different period fenitization veins from the Maoniuping deposit

4 结论

以牦牛坪矿床的霓长岩化脉为主要研究对象, 对比总结了无矿脉和含矿脉中的霓辉石和钠铁闪石 的全岩微量和原位微量元素地球化学特征,为碳酸 岩型稀土矿床找矿勘查提供了相应的理论基础。牦 牛坪矿床霓长岩化蚀变形成的霓辉石、钠铁闪石矿 物中存在较多的氟碳铈矿、重晶石微矿物,是这两种 矿物全岩微量 ΣREE 含量显著高于单矿物原位微量 **SREE** 含量的主要原因。与无矿脉相比,全岩霓辉 石和钠铁闪石中,高含量的 La、Ce、SREE、LREE,强 烈的轻重稀土分异,可能代表了高稀土通量的霓长 岩化流体,这些特征可作为碳酸岩型稀土矿床的找 矿标志之一。霓长岩化脉体中,霓辉石原位微量元 素 La/Nd(0.19~0.23)、LREE/HREE(6.58~ 7.79)、Ce/Nd(0.95~1.11)、La_N/Yb_N(2.07~ 2.33)比值范围,或可作为碳酸岩型稀土矿床霓长 岩化脉矿化的重要地球化学指标。

寬长岩化是碳酸岩型稀土矿床典型的蚀变类 型,有关霓长岩的岩石学、矿物地球化学等研究,对 寻找碳酸岩相关的矿产资源和剖析矿床成因机制意 义重大。霓长岩化蚀变矿物有镁铁质矿物(霓辉 石、钠铁闪石、霓石、黑云母等)和碱性长石(钾长石 等)等,这些矿物的化学组成或许能够为霓长岩化 流体组分特征和稀土运移沉淀提供相应的线索,有 待进一步深入研究。

近年来,全岩微量和原位微量元素地球化学测 试在地球科学领域的应用越来越广泛,针对同一件 样品,同时开展这两种测试,从而分析对比两者微量 元素的含量差异以及造成这种差异的原因,并结合 显微照片的观察,可以提高对一些地质现象的理解 和认识。这种实验探究方法,也可以在其他矿床类 型或者其他研究领域尝试应用。

5 参考文献

- [1] Elliott H A L, Wall F, Chakhmouradian A R, et al. Fenites associated with carbonatite complexes: A review
 [J]. Ore Geology Reviews, 2018, 93:38 – 59.
- [2] 王凯怡.与碳酸岩共生的霓长岩[J].地质科学,2015, 50(1):203-212.

Wang K Y. Fenites associated with carbonatites [J]. Chinese Journal of Geology, 2015, 50(1):203 – 212.

 [3] 舒小超,刘琰,李德亮.川西冕宁-德昌稀土矿带霓长岩的地球化学特征及地质意义[J].岩石学报,2019, 35(5):1372-1388.

> Shu X C, Liu Y, Li D L. Geochemical characteristics and geological significance of fenites in the Mianning— Dechang REE belt, western Sichuan Province [J]. Acta Petrologica Sinica, 2019, 35(5):1372 - 1388.

- [4] Cooper A F, Palin J M, Collins A K. Fenitization of metabasic rocks by ferrocarbonatites at Haast River, New Zealand [J]. Lithos, 2016, 244:109 - 121.
- [5] le Bas M J. Fenites associated with carbonatites [J]. Canadian Mineralogist,2008,46:915-932.
- [6] Woolley A R. A discussion of carbonatite evolution and
 904 —

nomenclature, and the generation of sodic and potassic fenites [J]. Mineralogical Magazine, 1982, 46:13 - 17.

- [7] 王凯怡,张继恩,方爱民,等. 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,2018,34(3):785-798.
 Wang K Y,Zhang J E,Fang A M, et al. Genesis of the Bayan Obo deposit, Inner Mongolia: The finitized mineralization in the ore bodies and its relation to the ore bearing dolomite[J]. Acta Petrologica Sinica,2018, 34(3):785-798.
 - [8] Rubie D C, Günter W D. The role of speciation in alkaline igneous fluids during fenite metasomatism[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1983, 82: 165 - 175.
 - [9] Liu S, Fan H R, Yang K F, et al. Fenitization in the giant Bayan Obo REE – Nb – Fe deposit: Implication for REE mineralization [J]. Ore Geology Reviews, 2018, 94: 290 – 309.
 - [10] 杨学明,杨晓勇,范宏瑞,等. 霓长岩岩石学特征及其 地质 意义 评述 [J]. 地质论 评, 2000, 46 (5): 481-490.
 Yang X M, Yang X Y, Fan H R, et al. Petrological

Yang X M, Yang X Y, Fan H R, et al. Petrological characteristics of fenites and their geological significance [J]. Geological Review, 2000, 46(5):481 – 490.

- [11] Wang K Y, Zhang J, Yu L J, et al. Fenitized wall rock geochemistry of the first carbonatite dyke at Bayan Obo, Inner Mongolia, China [J]. Acta Geologica Sinica (English Edition), 2018, 92(2):600 603.
- [12] Hou Z Q, Liu Y, Tian S H, et al. Formation of carbonatite related giant rare – earth – element deposits by the recycling of marine sediments [J]. Scientific Reports, 2015,5:10231.
- Xu C, Zhang H, Liu C, et al. Genesis of the carbonatite syenite complex and REE deposit at Maoniuping, Sichuan Province, China: Evidence from Pb isotope geochemistry [J]. Geochemical Journal, 2004, 38: 67 76.
- [14] Xu C, Campbell I H, Kynicky J, et al. Comparison of the Daluxiang and Maoniuping carbonatitic REE deposits with Bayan Obo REE deposits, China [J]. Lithos, 2008, 106(1-2):12-24.
- [15] Hou Z Q, Tian S H, Yuan Z X, et al. The Himalayan collision zone carbonatites in western Sichuan, SW China: Petrogenesis, mantle source and tectonic implication [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2006,244:234-250.
- [16] Xie Y L, Hou Z Q, Yin S P, et al. Continuous carbonatitic melt – fluid evolution of a REE mineralization system:

第39卷

Evidence from inclusions in the Maoniuping REE deposit, western Sichuan, China [J]. Ore Geology Reviews, 2009, 36:90 - 105.

- Xie Y L, Li Y X, Hou Z Q, et al. A model for carbonatite hosted REE mineralisation—The Mianning—Dechang REE belt, western Sichuan Province, China [J]. Ore Geology Reviews, 2015, 70:595-612.
- Liu Y, Chakhmouradian A R, Hou Z Q, et al. Deve lopment of REE mineralization in the giant Maoniuping deposit (Sichuan, China): Insights from mineralogy, fluid inclusions, and trace – element geochemistry [J]. Mineralium Deposita, 2019, 54(5):701 – 718.
- [19] Zheng X, Liu Y. Mechanisms of element precipitation in carbonatite – related rare – earth element deposits: Evidence from fluid inclusions in the Maoniuping deposit, Sichuan Province, southwestern China [J]. Ore Geology Reviews, 2019, 107:218 – 238.
- [20] Shu X C, Liu Y. Fluid inclusion constraints on the hydro – thermal evolution of the Dalucao carbonatite – related REE deposit, Sichuan Province, China [J]. Ore Geology Reviews, 2019, 107:41 – 57.
- [21] Shu X C, Liu Y, Li D L. Fluid inclusions as an indicator for REE mineralization in the Lizhuang deposit, Sichuan Province, southwest China [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2020, 213:1 - 15.
- [22] Yang Y H, Wu F Y, Li Y, et al. In situ U Pb dating of bastnaesite by LA – ICP – MS[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2014, 29(6):1017 – 1023.
- [23] Liu Y, Hou Z Q, Tian S H, et al. Zircon U Pb ages of the Mianning—Dechang syenites, Sichuan Province, southwestern China: Constraints on the giant REE mineralization belt and its regional geological setting [J]. Ore Geology Reviews, 2015, 64:554 – 568.
- [24] Ling X X, Li Q L, Liu Y, et al. In situ SIMS Th Pb dating of Bastnäsite: Constraint on the mineralization time of the Himalayan Mianning—Dechang rare earth element deposits [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2016, 31:1680 – 1687.
- [25] 袁忠信,施泽民,白鸽,等. 川西冕宁牦牛坪轻稀土矿 床[M]. 北京:地震出版社,1995:1-150.
 Yuan Z X, Shi Z M, Bai G, et al. The Maoniuping rare earth ore deposit, Mianning County, Sichuan Province[M].
 Beijing: Seismological Publishing House, 1995:1-150.
- [26] 郭东旭,刘琰,陈超,等.川西冕宁一德昌稀土矿带正 长岩-碳酸岩杂岩体中锆石矿物学特征与矿化过程
 [J].岩石矿物学杂志,2017,36(3):343-359.

Guo D X, Liu Y, Chen C, et al. Mineral characteristics of zircons in the syenite – carbonatite complex in the

Mianning—Dechang REE ore belt, Sichuan Province, SW China:Indicative of REE mineralization [J]. Acta Petrologica et Mineralogica,2017,36(3):343-359.

- [27] Liu Y, Chen Z Y, Yang Z S, et al. Mineralogical and geochemical studies of brecciated ores in the Dalucao REE deposit, Sichuan Province, southwestern China[J]. Ore Geology Reviews, 2015, 70:613-636.
- [28] Liu Y, Zhu Z M, Chen C, et al. Geochemical and minera – logical characteristics of weathered ore in the Dalucao REE deposit, Mianning—Dechang REE Belt, western Sichuan Province, southwestern China [J]. Ore Geology Reviews, 2015, 71:437-456.
- [29] Liu Y, Hou Z Q, Zhang R Q, et al. Zircon alteration as a proxy for REE mineralization processes in carbonatite – nordmarkite complexes of the Mianning—Dechang REE belt, China [J]. Economic Geology, 2019, doi:10.5382/ econgeo.0000.
- [30] Liu Y, Hou Z Q. A synthesis of mineralization styles with an integrated genetic model of carbonatite – syenite – hosted REE deposits in the Cenozoic Mianning— Dechang REE metallogenic belt, the eastern Tibetan Plateau, southwestern China [J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2017, 137(15):35 – 79.
- [31] 刘琰,陈超,舒小超,等. 青藏高原东部碳酸岩 正长 岩杂岩体型 REE 矿床成矿模式——以大陆槽 REE 矿床为例[J]. 岩石学报,2017,33(7):1978 - 2000.
 Liu Y, Chen C, Shu X C, et al. The formation model of the carbonatite - syenite complex REE deposits in the east of Tibetan Plateau: A case study of Dalucao REE deposit [J]. Acta Petrologica Sinica, 2017, 33 (7): 1978 - 2000.
- [32] 侯增谦,田世洪,谢玉玲,等.川西冕宁—德昌喜马拉 雅期稀土元素成矿带:矿床地质特征与区域成矿模 型[J].矿床地质,2008,27(2):145-176.
 Hou Z Q,Tian S H,Xie Y L,et al. Mianning—Dechang Himalayan REE belt associated with carbonatite - alkalic complex in eastern Indo—Asian collision zone, southwest China:Geological characteristics of REE deposits and a possible metallogenic model [J]. Mineral Deposits, 2008,27(2):145-176.
- [33] Hou Z Q, Tian S H, Xie Y L, et al. The Himalayan Mianning—Dechang REE belt associated with carbonatite – alkaline complexes, eastern Indo—Asian collision zone, SW China [J]. Ore Geology Reviews, 2009,36:65-89.
- [34] Guo D X, Liu Y. Occurrence and geochemistry of bastnä

 site in carbonatite related REE deposits, Mianning—
 Dechang REE belt, Sichuan Province, SW China[J]. Ore

— 905 —

Geology Reviews, 2019, 107:266 - 282.

- [35] 李小渝.四川德昌大陆槽稀土矿床地质特征[J]. 矿床地质,2005,24(2):151-160.
 Li X Y. Geological characteristics of Dalucao REE deposit in Dechang County, Sichuan Province [J].
 - Mineral Deposits, 2005, 24(2):151 160.
- [36] Liu Y S, Hu Z C, Gao S, et al. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA – ICP – MS without applying an internal standard [J]. Chemical Geology, 2008, 257(1-2):34-43.
- [37] Hu M Y, Fan X T, Stoll B, et al. Preliminary chara cterisation of new reference materials for microanalysis: Chinese geological standard glasses CGSG - 1, CGSG - 2, CGSG - 4 and CGSG - 5 [J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2011, 35(1-2):235 - 251.
- [38] Sun S S, McDonough W F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes [M]//Saunders A D, Norry M J. Magmatism in the ocean basins. Geological Society of London Special Publication, 1989:313 345.

Determination of Trace Element Compositions of Altered Minerals in Fenitization Veins by Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry

 $GUO Dong - xu^1$, $LIU Yan^{2*}$, $LI Zi - jing^2$, $SUN Dong - xun^1$, $WANG Hao^1$

(1. Core and Samples Center of Land and Resources, China Geological Survey, Sanhe 065201, China;

2. Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Fenitization can be used to fingerprint carbonate related REE deposits.
- (2) In situ trace element data of aegirine augite in fenitization veins can be used as a geochemical index for mineralization.
- (3) High REE flux in the fenitization vein was one of the factors forming a number of REE minerals.
- (4) Combining whole rock trace, *in situ* trace and photomicrograph analysis improved the understanding of geological phenomena.



ABSTRACT

BACKGROUND: In recent years, whole – rock inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP – MS) trace and *in situ* laser ablation – inductively coupled plasma – mass spectrometry (LA – ICP – MS) trace element analyses have been increasingly more widely used in the field of earth sciences. Fenitization is a common type of alteration in carbonate – type rare earth deposits, but the relationship between the trace element characteristics of altered minerals and rare earth mineralization is not clear.

OBJECTIVES: To better understand the relationship between fenitization and REE mineralization in the Maoniuping deposit as well as to provide references for prospecting carbonate – related (including alkaline rock) REE deposits.

METHODS: Trace elements for aegirine – augite and arfvedsonite in different stages of fenitization veins (ore – bearing or barren rocks) from the Maoniuping deposit, Dagudao area were analyzed by ICP – MS and LA – ICP – MS.

RESULTS: In situ trace elements of aegirine – augite in different stages of fenitization veins showed that La/Nd (0.19 - 0.23), LREE/HREE (6.58 - 7.79), Ce/Nd (0.95 - 1.11), $(La)_N/(Yb)_N(2.07 - 2.33)$ values of aegirine – augite in ore – bearing veins were higher than those of barren veins.

CONCLUSIONS: Compared with whole rock trace elements, high contents of La, Ce, LREE, Σ REE in mineral veins, strong differentiation of light and heavy rare earths may represent fenitization – related fluid with high rare earth flux. The occurrence of fenitization veins and the whole – rock trace and *in situ* trace geochemical indicators of aegirine – augite in veins may provide references for the prospecting and exploration of carbonate – type rare earth deposits.

KEY WORDS: Maoniuping; fenitization; alteration; trace elements; aegirine - augite; arfvedsonite