

doi:10.3969/j.issn.2097-0013.2024.03.003

庙垭碳酸岩-碱性岩型铌稀土矿床成矿作用 及与国内其他典型矿床对比

王祥发, 万传辉, 王帅君, 刘冬勤, 王娟, 崔培龙, 康昱*

WANG Xiang-Fa, WAN Chuan-Hui, WANG Shuai-Jun, LIU Dong-Qin,
WANG Juan, CUI Pei-Long, KANG Yu*

湖北省地质局第八地质大队, 湖北 襄阳 441000

No. 8th Geological Team of Hubei Geological Bureau, Xiangyang 441000, Hubei, China

摘要: 稀土元素 (REE) 和铌 (Nb) 等战略性关键金属主要赋存在碳酸岩和 (或) 碱性岩体中。因此, 碳酸岩-碱性岩型铌稀土矿床成矿作用研究具有重要的科学意义和经济价值。本文以湖北庙垭碳酸岩-正长岩型铌稀土矿床为例, 详细综述了其矿床地质、成岩成矿年代学及矿床模式等方面的相关研究进展, 并以“比较矿床学”的方法, 将其与国内其他典型碳酸岩-碱性岩型铌稀土矿床进行了对比。通过系统对比, 本文指出地幔源区富集组分、岩浆演化程度以及岩浆期后热液流体作用程度的差异是控制碳酸岩-碱性岩型铌稀土矿床成矿差异性的关键因素。庙垭铌稀土矿床由于相对低的热液流体作用程度, 稀土品位相对偏低导致稀土资源的经济性偏低。对庙垭铌稀土矿床的开发利用应以其中丰富的铌资源为重点进行攻关, 在当前高的铌对外高依存度形势下有望改善我国的铌矿资源格局。

关键词: 庙垭; 碳酸岩-碱性岩; 关键金属; 铌稀土; 比较矿床学

中图分类号: P611.1

文献标识码: A

文章编号: 2097-0013(2024)-03-0462-19

Wang X F, Wan C H, Wang S J, Liu D Q, Wang J, Cui P L and Kang Y. 2024. Metallogenesis of Miaoya Nb-REE Deposit with Comparison to Typical Carbonatite-Alkaline Rock-Related Nb-REE Deposits in China. *South China Geology*, 40(3): 462–480.

Abstract: REE and Nb are strategic and critical metals mainly sourced from carbonatite-alkaline rocks. Thus, it is of great scientific and economic significance for the research on metallogenic mechanism of Nb-REE deposits associated with carbonatite-alkaline rocks. In this paper, we have detailedly summarized the recent progress in Miaoya Nb-REE deposit from Hubei which is related with carbonatite-syenite complex, with respect to geological characteristics, chronology, genesis and metallogenic model. Meanwhile, the method of “comparative metallogeny” is used for its comparison with other typical Nb-REE deposits of the same type from China. Through systematic analysis, we point out that the difference in enriched component introduced into mantle source, the degree of magma evolution, and the intensity of post-magmatic hydrothermal fluid activity are the key factors controlling the mineralization differences of carbonatite-alkaline rock-related Nb-

收稿日期: 2024-05-11; 修回日期: 2024-05-19

基金项目: 湖北省地质局重大科技项目 (KJ2022-27) 和中国地质调查局项目 (DD20240063)

第一作者: 王祥发(1994—), 男, 博士, 工程师, 主要从事稀有稀土矿产研究与调查工作, E-mail: wangxf_1994@126.com

通讯作者: 康昱(1992—), 男, 博士, 工程师, 主要从事区域地质矿产调查、成矿规律与找矿预测研究工作, E-mail: 1274601440@qq.com

REE deposits. Due to the relatively low-intensity hydrothermal fluid activity, the REE grade of the Miaoya deposit is correspondingly low, leading to the low economic value of its rare earth resources. The rich niobium resources should be focused on with the development and utilization of the Miaoya deposit, which is expected to lower down the currently high external dependency on niobium for China and improve China's niobium resource pattern.

Key words: Miaoya; carbonatite-alkaline rock; critical metals; Nb-REE; comparative metallogeny

稀土元素(REE)和稀有元素(Nb、Ta 等)作为重要的战略性关键金属资源,广泛应用于航空航天、电子信息、国防军工、特种材料等多个领域,是国家科技发展和国防建设的重要支撑。我国是稀土资源大国,稀土资源保有量在世界的占比曾一度达到 90% 以上,但近年来随着国外在稀土矿床找矿和研究方面取得突破性进展,以及深海沉积物稀土资源潜力的发掘,我国的稀土资源优势面临严重挑战(何宏平和杨武斌, 2022)。另外,我国的铌、钽等稀有金属资源禀赋较差,开发利用困难,对外依存度高达 99% (王登红等, 2023)。因

此,加强对我国战略性关键金属(REE 和 Nb 等)矿产资源的综合研究(包括赋存状态、成因类型、成矿模式及勘查模型)对保障国内资源安全和经济发展具有十分重要的意义。

世界范围内的铌、稀土资源主要赋存在一些特殊的岩浆岩相中,如碳酸岩和(或)碱性岩体,具有明显的成矿专属性(胡朋等, 2023; 陈唯等, 2024; 尹淑苹等, 2024)。图 1 展示了我国主要的碳酸岩-碱性岩相关的铌、稀土矿床分布情况及矿化类型。研究显示我国目前已发现的与碳酸岩-碱性岩相关的铌、稀土矿床基本沿克拉通边缘分

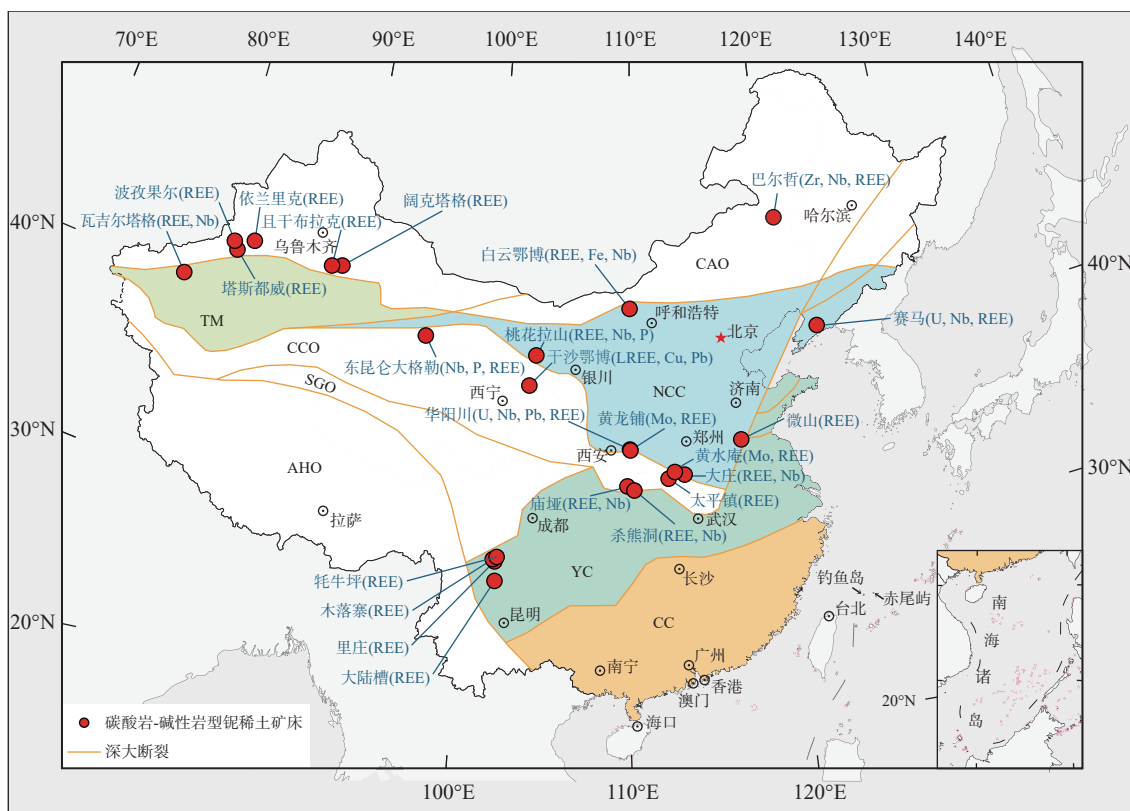


图 1 我国主要碳酸岩-碱性岩型铌稀土矿床分布及产出大地构造位置示意图

Fig. 1 Distribution and geotectonic location of main Nb-REE deposits related to carbonatite-alkaline complex in China

据谢玉玲等(2020)修改。岩石类型、矿种组合、矿化品位及储量见表 1。NCC. 华北克拉通; TM. 塔里木克拉通; YC. 扬子克拉通; CC. 华夏地块; CAO. 中亚造山带; CCO. 中央造山带; SGO. 松潘-甘孜造山带; AHO. 阿尔卑斯-喜马拉雅造山带

表 1 我国主要碳酸岩-碱性岩型铌稀土矿床岩石类型、矿种组合、矿化品位及储量

Table 1 Ore type, mineralization, grade, and reserves of main Nb-REE deposits related to carbonatite-alkaline complex in China

矿床名称	地理位置	岩石类型	矿种组合	REO 平均品位 (wt.%)	REO储量(t)	Nb ₂ O ₅ 平均品位 (wt.%)	Nb ₂ O ₅ 储量(t)	参考文献
白云鄂博	内蒙古包头	白云质火成碳酸岩	REE、Fe、Nb	6	57400000	0.13	2200000	Fan H R et al., 2016
牦牛坪	四川冕宁	碳酸岩-碱性杂岩体	REE	2.95	3170000			Liu Y and Hou Z Q, 2017
庙垭	湖北竹山	碳酸岩-碱性杂岩体	REE、Nb	1.73	1210000	0.12	930000	马玉兴等, 1981
巴尔哲	内蒙古哲里木	碱性花岗岩	Zr、Nb、REE	~1	1000000	0.26	>100000	Yang W B et al., 2020
干沙鄂博	甘肃武威	碱性正长岩	LREE、Cu、Pb	1.39~1.65	~600000			黄增保, 2019
华阳川	陕西华阴	火成碳酸岩脉	U、Nb、Pb、REE	0.085	550000	0.019	110000	高成等, 2017
微山	山东鄒山	碱性正长岩	REE	3~10	440000			李建康等, 2008
赛马	辽宁凤城	碱性正长岩	U、Nb、REE	0.3~4.5		0.04~0.05		何宏平和杨武斌, 2022; 南哲等, 2023
太平镇	河南西峡	斜长花岗岩	REE	2.26~2.97	170000			王瑞利, 2022
黄水庵	河南嵩县	火山碳酸岩脉	Mo、REE					王汉辉, 2023
大庄	河南方城	碱性正长岩	REE、Nb	0.076~0.151	30147	0.05~0.1	16245	李山坡, 2022
黄龙铺	陕西华阴	火成碳酸岩脉	Mo、REE		>2000			Zhao X C et al., 2021
木落寨	四川冕宁	碳酸岩-碱性杂岩体	REE	3.97	100000			Liu Y and Hou Z Q, 2017
大陆槽	四川德昌	碳酸岩-碱性杂岩体	REE	5.21	82000			Liu Y and Hou Z Q, 2017
里庄	四川冕宁	碳酸岩-碱性杂岩体	REE	1.47~1.63	5800			Liu Y and Hou Z Q, 2017
东昆仑大格勒	青海格尔木	碳酸岩-碱性杂岩体	Nb、P、REE	0.12~0.29		0.092~0.156	潜在资源>100000	李五福等, 2024; 金婷婷等, 2023; 王涛等, 2024
桃花拉山	内蒙古阿拉善右旗	火成碳酸岩	REE、Nb、P	0.3~1.15		0.04~0.2		蒋荣良, 1989
阔克塔格	新疆尉犁	碱性正长岩	REE	0.045~0.099		0.05		邹天人等, 2002
塔斯都威	新疆拜城	火成碳酸岩	REE	0.037~0.111				邹天人等, 2002
且干布拉克	新疆尉犁	火成碳酸岩	REE	0.087~0.163				邹天人等, 2002
瓦吉尔塔格	新疆巴楚	火成碳酸岩	REE、Nb	3.46	5678	0.005~0.29		邹天人等, 2002
波孜果尔	新疆拜城	碱性花岗岩	REE	0.07~0.19				邹天人等, 2002
依兰里克	新疆拜城	碱性岩脉	REE	0.02~1.55				袁忠信等, 2012

布。此外,不同矿床的赋矿岩石类型、矿种组合以及矿床品位等均存在较大差异(表 1)。值得注意的是,尽管经过几十年的研究积累,前人对与碳酸岩杂岩体相关的涉及地幔-岩浆-热液多重成岩和成矿地质过程有了很多的了解(Anenburg et al., 2021),但是对于控制赋矿岩石成分多样性以及成矿差异性的关键因素仍然没有完全明确,重要核心问题如“成矿与不成矿”、“成铌矿还是成稀土矿”还不能很好地回答。对碳酸岩-碱性岩型铌、

稀土矿床矿化特征及组合差异的控制因素进行深入研究对于构建该类型矿床综合成矿模型具有重要意义。

东秦岭-大别成矿带是我国重要的碳酸岩-碱性岩型铌钽、稀土成矿带,该成矿带现已发现有一系列铌(钽)、稀土矿床或矿化点,尤其以庙垭铌稀土矿床最为典型(谢玉玲等, 2020)。庙垭铌稀土矿床是国内仅次于白云鄂博和牦牛坪的第三大稀土矿床,但与牦牛坪仅发育稀土矿化不同的是庙

垭碳酸岩-碱性杂岩体还兼具铌矿化, Nb_2O_5 储量仅次于白云鄂博(表 1)。最近, 针对庙垭铌稀土资源的选冶技术已取得一定的突破, 有望改善我国的铌资源供需失衡态势。本文基于前人的勘探资料及岩石学、年代学和地球化学研究成果, 综述了庙垭铌稀土矿床的矿化特征、成岩成矿过程和矿床模式, 并运用“比较矿床学”的方法, 将其与国内其他典型铌、稀土矿床进行对比, 以期对碳酸岩杂岩体的成矿差异性提供一些可能的解释, 并对庙垭铌稀土矿的后续开发利用提供了一些建议。

1 庙垭铌稀土矿床矿化特征及成矿模式

1.1 矿床和矿化特征

庙垭铌稀土矿床位于湖北省竹山县得胜镇, 大地构造位置处于南秦岭武当隆起西南缘与北大巴山构造带东北缘两个构造单元的过渡带中, 矿体赋存在一套碳酸岩-碱性杂岩体中。矿区北部主要出露志留系梅子垭组变质沉积岩系, 包括炭质绢云片岩、含凝灰质片岩及少量白云质灰岩; 南部主要为下震旦统耀岭河群浅变质火山岩系, 石英角斑岩和细碧岩。庙垭杂岩体沿上述变质岩系之间

的构造脆弱带侵入, 整体沿 NNW 向呈近长轴透镜状, 长约 3 km, 宽 580~820 m, 出露面积约 3.3 km², 岩体倾向北东, 与围岩呈断层或侵入接触(图 2a)。

以岩石结构、构造、矿物组成及含矿性等特点, 庙垭杂岩体分为正长岩类和碳酸岩类两大类。其中正长岩类主要包括正长岩、正长斑岩、钠质正长岩和混杂正长岩; 碳酸岩类主要包括(黑云母)方解石碳酸岩、含炭方解石碳酸岩和铁白云石碳酸岩。对野外地表露头调查显示庙垭杂岩体以正长岩类为主(>90%), 方解石碳酸岩主要呈小岩株、岩瘤、岩脉等形式产出正长岩中, 铁白云石碳酸岩呈岩脉状切割方解石碳酸岩以及正长岩(图 3a-c), 碳酸岩总体占比不超过 8%。但是从笔者对中国地质调查局武汉地质调查中心(中南地质科技创新中心)近期组织实施的庙垭矿区铌稀土矿补充勘探地质科研钻孔 ZK172(见图 2a)的编录结果来看, 杂岩体深部碳酸岩含量(以厚度计)可以达到 30%, 且杂岩体底板耀岭河群石英角斑岩中也见明显的碳酸岩侵入, 暗示深部碳酸岩可能远比地表出露多。深部钻探显示正长岩具有不同程度的碳酸岩化, 发育弥散状碳酸岩团块(图 3d-e); 碳酸岩与正长岩接触界线较为截然

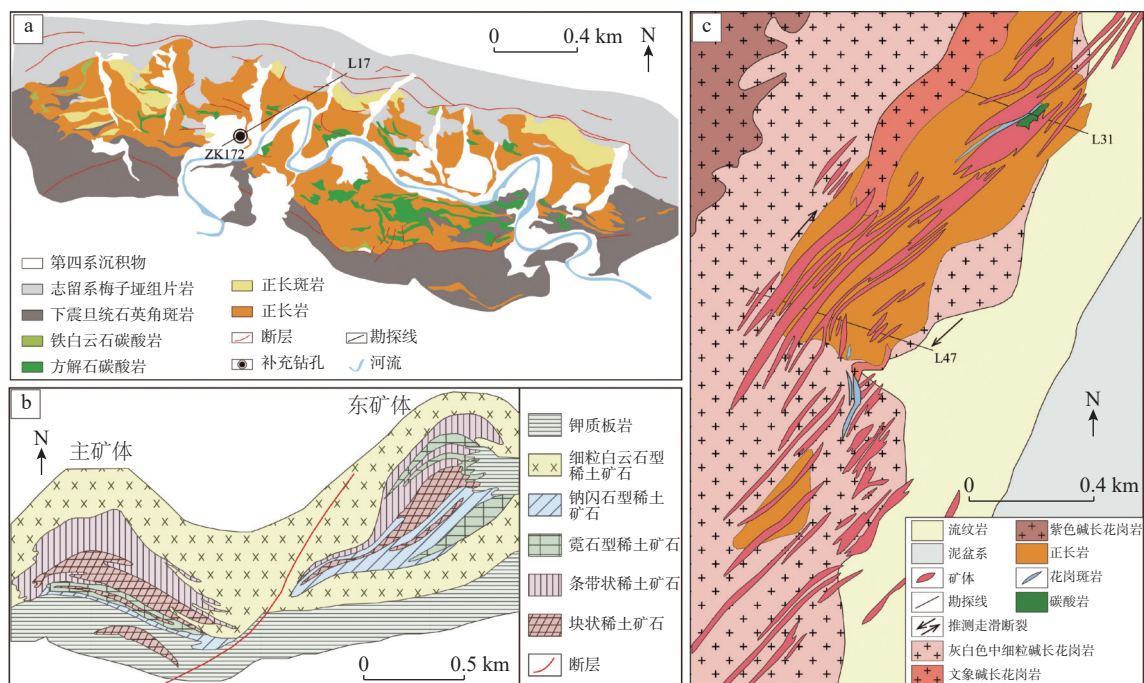


图 2 庙垭 (a)、白云鄂博 (b) 及牦牛坪 (c) 矿区地质简图

Fig. 2 Geological sketches of Miaoya, Bayan Obo and Maoniuping ore deposits

图 a、b、c 分别修改自 Su J H et al. (2019)、Fan H R et al. (2016)、Liu Y and Hou Z Q (2017)

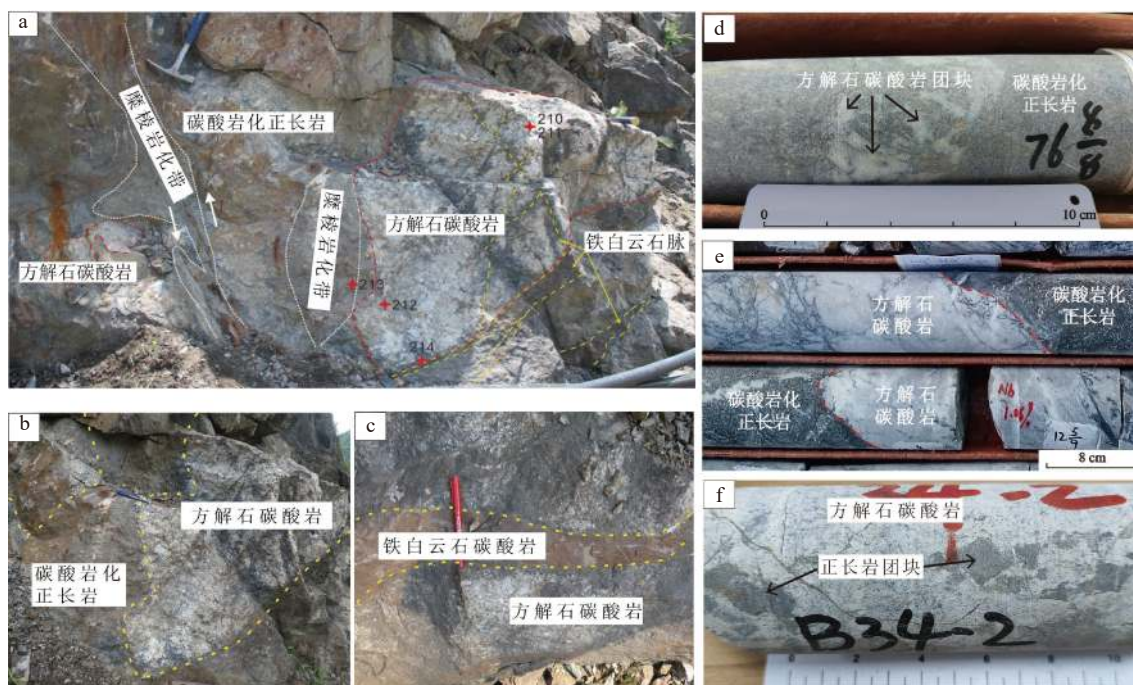


图3 庙垭碱性杂岩体野外露头及钻孔岩心照片

Fig. 3 Field outcrop and borehole core photos of Miaoya alkaline complex

a-c. 庙垭碱性杂岩体野外照片: a. 方解石碳酸岩呈透镜体形式侵入正长岩中,二者接触部位发育小规模糜棱岩化带,铁白云石脉切割方解石碳酸岩和正长岩,照片源于 Ying Y C et al. (2020); b. 方解石碳酸岩以岩株的形式存在于正长岩中,照片源于 Su J H et al. (2019); c. 铁白云石碳酸岩呈脉状切割方解石碳酸岩,照片源于 Su J H et al. (2019). d-f. 庙垭矿区补充勘探地质科研钻孔 ZK172 岩心照片: d. 碳酸岩化正长岩中发育弥散状方解石碳酸岩团块; e. 碳酸岩与正长岩之间截然接触界线; f. 正长岩以团块状存在于方解石碳酸岩中

(图 3e),碳酸岩中可见不规则状正长岩残块(图 3f)。从各岩类的产出特征可以推断产出顺序依次为正长岩→方解石碳酸岩→铁白云石碳酸岩。

庙垭杂岩体本身为一巨大矿化体,矿化率高达 70%,但矿化普遍不均匀,矿区按岩相及矿化类型共圈出铌稀土矿体 24 个,铌矿体 14 个以及稀土矿体 9 个,初步探明 REO 储量 1.21 Mt, Nb_2O_5 储量 0.93 Mt (马玉兴等, 1981)。研究显示不同类型的矿化富集通常与不同的岩相密切相关,正长岩类以铌矿化为主,但由于碳酸岩化也伴有一定量的稀土矿化;(黑云母)方解石碳酸岩、含炭方解石碳酸岩兼具铌和稀土矿化;铁白云石碳酸岩以高品位稀土矿化富集为特征,铌矿化对方解石碳酸岩偏弱。值得注意的是,对于关键金属矿床而言,元素的全岩分析品位不能指示矿化风格,也不能为后期选冶提供有效消息(陈唯, 2015)。另外,前期勘探结果显示受地表风化所致,庙垭铌稀土矿的浅表矿化要高于深部。前人只基于地表样品的矿物学研究,查明了各岩相的铌、稀土元素的

赋存状态。因此,后续地质工作需要依托补充勘探工程加强对深部样品的精细矿物学研究,确定铌、稀土在深部矿体的赋存状态,为进一步评估和开发利用庙垭铌稀土矿提供有效指导。

1.2 铌稀土元素赋存状态

对地表样品详细的岩相学及矿物学研究结果显示庙垭含矿杂岩体中含铌矿物主要包括铀烧绿石、铌钛铀矿、铌钙矿、铌金红石、含 Nb-Ti-Zr 矿物、铌铁矿以及少量铌易解石(Ying Y C et al., 2023; 苏建辉, 2023; 王珂等, 2024)。铀烧绿石仅在碳酸岩中可见,原生铀烧绿石少见,多呈自形-半自形蚀变状,蚀变较强则呈他形被铌铁矿、铌金红石和晶质铀矿交代(图 4a)。铌钛铀矿在碳酸岩和正长岩中均有发育,多呈港湾状和交代残骸状,显示出后期热液交代特征,交代较为彻底时则呈六方/四方铌铁矿假晶残留体(图 4b)。铌钙矿多与铌铁矿紧密共生,部分颗粒边缘被铌铁矿取代,暗示两者之间存在交代关系。铌金红石是方解石碳酸岩和正长岩中常见的含铌矿物,除上述作为

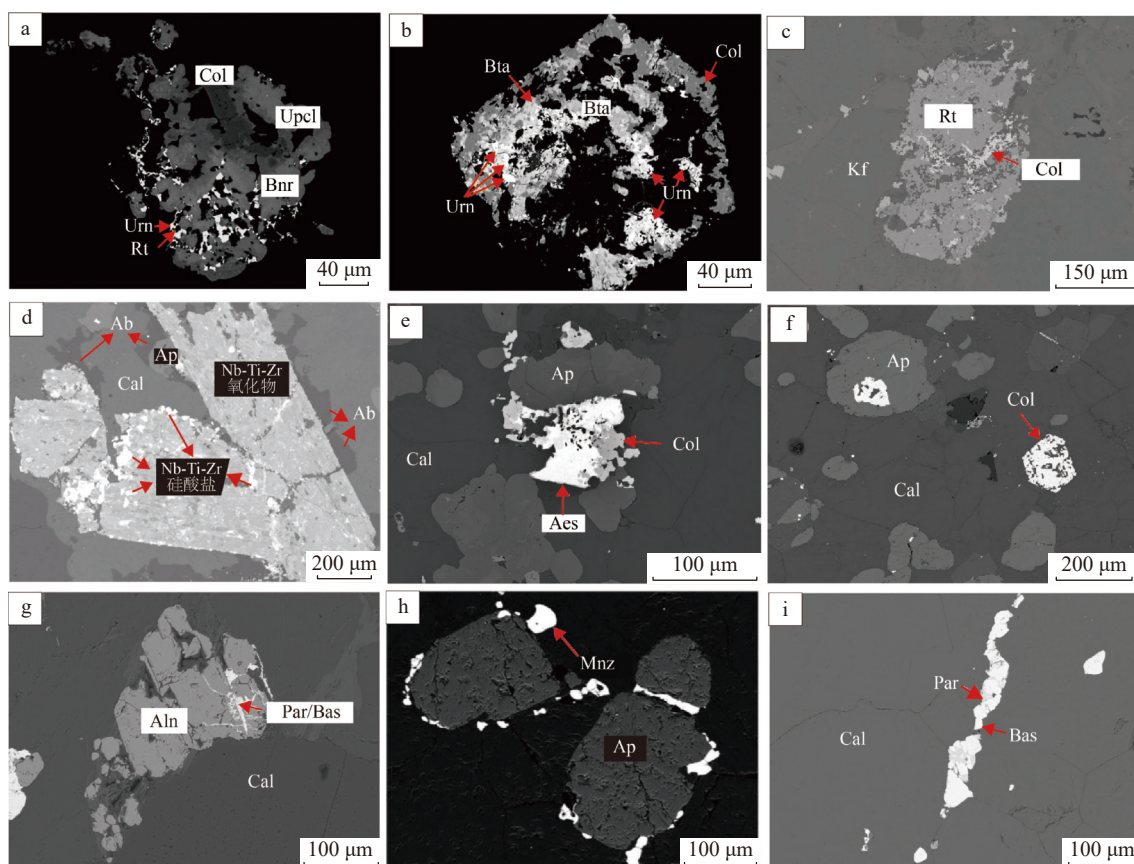


图4 庙垭杂岩体中含铌矿物(a~f)和稀土矿物(g~i)背散射电子显微照片

Fig. 4 Backscattered electron micrographs of Nb-bearing minerals and rare-earth minerals in the Miaoya complex

a~b 来源于 Ying Y C et al. (2023); c, e~g, i 来源于 苏建辉 (2023); d 来源于 王珂等 (2024); h 来源于 Ying Y C et al. (2020)

a. 自形-半自形蚀变钠烧绿石被铌铁矿、铌金红石和晶质铀矿交代; b. 交代残余状铌钛铀矿; c. 与铌铁矿共生的疏松多孔状铌金红石; d. Nb-Ti-Zr 硅酸盐沿 Nb-Ti-Zr 氧化物的裂隙或边缘分布; e. 易解石呈半自形-他形被铌铁矿交代; f. 方解石碳酸岩中自形-半自形铌铁矿; g. 方解石碳酸岩中氟碳铈矿和氟碳钙铈矿交代褐帘石; h. 独居石沿磷灰石边缘生长; i. 方解石碳酸岩中以脉状形式填充在方解石颗粒间的氟碳铈矿和氟碳钙铈矿集合体

矿物代号: Ab. 钠长石; Aes. 易解石; Aln. 褐帘石; Ap. 磷灰石; Bas. 氟碳铈矿; Bnr. 钛铀矿; Bta. 贝塔石(铌钛铀矿);

Cal. 方解石; Col. 铌铁矿; Kf. 钾长石; Mnz. 独居石; Par. 氟碳钙铈矿; Rt. 金红石; Upcl. 铀烧绿石; Urm. 晶质铀矿

早期铌矿物蚀变产物外,一般呈颗粒较大的自形-半自形(100~500 μm),也可见呈疏松多孔状或破碎状与铌铁矿、独居石及黄铁矿共生(图4c)。含Nb-Ti-Zr矿物仅见于正长岩中,Nb-Ti-Zr氧化物呈自形-半自形长柱状或厚板状,可能为岩浆早期阶段产物,而Nb-Ti-Zr硅酸盐则呈细粒状产于Nb-Ti-Zr氧化物裂隙或边缘(图4d),可能与晚期流体交代作用有关。另外,少量铌易解石呈半自形-他形被铌铁矿交代(图4e)。铌铁矿是庙垭杂岩体中重要的工业铌矿物,如前所述,铌铁矿多呈热液蚀变矿物,但正长岩和碳酸岩中也见自形-半自形铌铁矿(图4f)。

庙垭杂岩体中的稀土矿物主要有褐帘石、独

居石、氟碳铈矿和氟碳钙铈矿(Ying Y C et al., 2020; Ma R L et al., 2021; 苏建辉, 2023)。褐帘石主要赋存于方解石碳酸岩中,呈自形-半自形独立分布或呈细脉状填充于方解石粒间,可见氟碳铈矿和氟碳钙铈矿交代(图4g)。独居石可呈大颗粒状独立产出或以细粒状和氟碳(钙)铈矿呈细脉状产出,另见沿磷灰石边缘生长的独居石(图4h),可能是流体交代磷灰石的产物。氟碳铈矿和氟碳钙铈矿多以集合体形式呈细脉状充填于方解石粒间(图4i)。铁白云石碳酸岩中的稀土矿物主要为氟碳铈矿,且局部与萤石共生。

1.3 成矿年代学

精细的年代学工作是庙垭碳酸岩-碱性杂岩

体岩石成因和成矿过程研究的基础,前人通过多种方法对庙垭杂岩体的不同岩相进行了大量的定年工作,本文对现已报道的年代学数据进行了归纳总结(图 5)。总的来说,目前前人对庙垭正长岩的定年工作取得了基本一致的结果,锆石 U-Th-Pb 年龄均为早志留世,指示正长岩为早志留世侵位的产物。Xu C et al. (2014) 报道的 766 Ma 锆石 U-Pb 年龄位于耀岭河群年龄范围内,可能为岩体侵位时捕获的围岩锆石。对正长岩中的独居石进行的 U-Th-Pb 定年显示为三叠纪(231~243 Ma) (Ying Y C et al., 2017; Su J H et al., 2021),暗示庙垭杂岩体在三叠纪经历了一期改造事件。

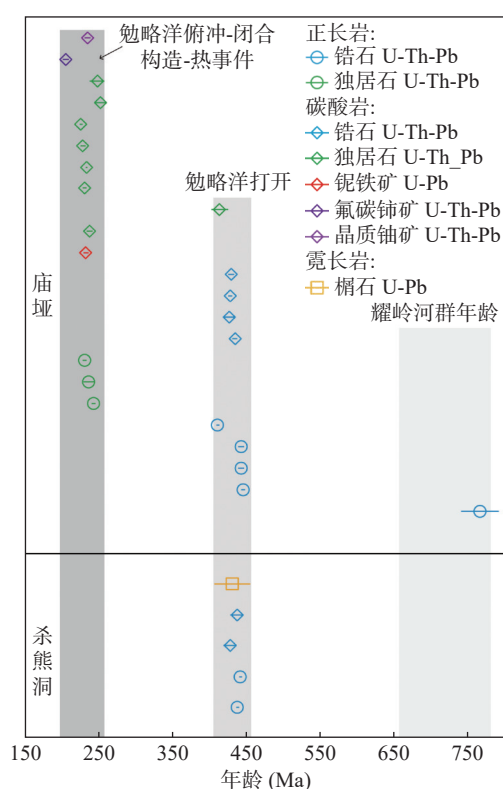


图 5 庙垭和杀熊洞含矿碱性杂岩体年龄统计

Fig. 5 Summary of geochronological data from the Miaoya and Shaxiongdong complexes

数据来源于以下文献: Xu C et al., 2008, 2014; Ying Y C et al., 2017; Zhu J et al., 2017; Chen W et al., 2018; Su J H et al., 2019, 2021, 2022; Zhang W et al., 2019; Wu B et al., 2021; Xia Y H et al., 2024

碳酸岩的年代学研究至关重要,同时也是前人在对庙垭杂岩体进行定年时存在较大争议的地方。对碳酸岩中锆石、独居石、氟碳铈矿等铀、钍矿物的 U-Th-Pb 定年结果均为三叠纪,与正

长岩中独居石 U-Th-Pb 定年结果类似,但是在碳酸岩中也有独居石的志留纪年龄报道(Zhang W et al., 2019)。另外,碳酸岩中的锆石 U-Pb 年龄与正长岩接近。实验研究显示低硅碳酸岩结晶锆石的可能性低(Gervasoni et al., 2017),报道的碳酸岩锆石也可能为捕获的正长岩锆石。目前,前人基于年代学研究结果对碳酸岩成岩和成矿时代存在三种不同观点:(1)认为碳酸岩独立于早志留世正长岩,在三叠纪南秦岭造山事件中产出,并伴有稀土矿化(Xu C et al., 2014);(2)庙垭正长岩和碳酸岩为同源岩浆演化伴生产物,形成时代均为早志留世,但稀土矿化形成于三叠纪构造热事件(Ying Y C et al., 2017);(3)庙垭正长岩和碳酸岩为早志留世同源产物,铀、钍矿化在岩浆及岩浆-热液过渡阶段就已经完成,三叠纪构造热事件只对矿化起改造作用,并重置了铀、钍矿物的同位素年龄(Su J H et al., 2019, 2021)。

鉴于庙垭杂岩体中正长岩和碳酸岩基本一致的锆石 U-Pb 年龄,以及密切共生关系和相似的铀、钍矿化特征,两者应为同源不同阶段的演化产物。尽管碳酸岩中的锆石不排除侵位时捕获正长岩锆石的可能性,但是, Su J H et al. (2019) 分析的碳酸岩中的交代锆石年龄与原生锆石无明显差别,暗示碳酸岩也在早志留世侵位。然而,目前针对庙垭杂岩体的年代学工作对碳酸岩的稀土矿化主要是在志留纪岩浆-热液阶段还是三叠纪构造-热液阶段尚无明确定论。南秦岭杀熊洞碳酸岩-碱性岩杂岩体与庙垭杂岩体产出于相同构造背景(图 1)(鲁显松等, 2021),年代学研究显示它们的成岩时代也相近(图 5)。杀熊洞杂岩体也具铀、钍矿化,并发育有明显的与热液活动相关的霓长岩化,霓长岩中与方解石、磷灰石等伴生的榍石 U-Pb 年龄也为早志留世(Su J H et al., 2022),不仅证实了碳酸岩的形成时代为早志留世,也暗示了与稀土矿化密切相关的霓长岩化热液蚀变也在早志留世。

尽管年代学研究结果倾向于庙垭铀、钍矿化主要发生于志留纪岩浆和岩浆热液阶段,但铀、钍矿物明显的热液蚀变特征及中生代年龄也指示三叠纪热液活动的影响。锆石是庙垭铀、钍矿

床主要的热液蚀变铌矿物,也是主要的工业铌矿物,年代学研究显示其具有三叠纪 U-Pb 年龄(Ying Y C et al., 2017)。因此,尽管前人对磷灰石和独居石 Nd 同位素分析显示三叠纪热液流体未带来新的成矿物质(赖绍聪等, 2024),但其蚀变作用对于提高庙垭铌资源的工业价值具有积极作用。

1.4 成岩及成矿模式

南秦岭构造带沿湖北竹山-竹溪至陕西岚皋-平利发育一系列早古生代碱性杂岩体、碱性火山岩(赖绍聪, 2024),年代学统计结果显示庙垭、杀熊洞碳酸岩-碱性杂岩体均与该期碱性岩浆活动属同一构造-岩浆事件。南秦岭早古生代碱性基性岩脉呈大规模顺层侵位特点,并与区域共生的碱性中酸性岩构成典型双峰式火山岩组合,结合地球化学特征证实这些碱性岩组合的成岩环境为伸展背景下的被动大陆边缘裂谷(杨成等, 2017; 江拓等, 2019; Wu H H et al., 2023)。因此,庙垭、杀熊洞碳酸岩-碱性杂岩体为伸展裂谷背景下幔源岩浆活动的产物,C-O 同位素研究也显示杀熊洞碳酸岩大都具有典型幔源碳酸岩特征,庙垭碳酸岩的 C 同位素与正常地幔值一致,O 同位素明显高于典型地幔值(邱啸飞等, 2017; Ying Y C et al., 2020; Su J H et al., 2022)。瑞利分馏模型计算指示庙垭碳酸岩偏高的 $\delta^{18}\text{O}$ 值为岩浆晚期富 CO_2 热液蚀变的结果,蚀变温度为 250~600 °C (邱啸飞等, 2017; Ying Y C et al., 2020)。综合研究说明庙垭碳酸岩-碱性杂岩体为幔源岩浆并经历了岩浆热液分馏,高温高压实验模拟证实由幔源直接衍生的富碳初始岩浆通常无法直接达到矿床级别的关键金属(REE 和 Nb 等)富集程度(< 20 倍, Foley et al., 2009),因此,庙垭的铌稀土成矿杂岩体应该是幔源富碳初始岩浆侵入地壳后发生复杂岩浆演化的产物。尽管如此,地幔源区的初始富集仍是铌、稀土后期富集成矿的关键因素。庙垭杂岩体的 Sr-Nd-Pb 同位素不同于亏损地幔(DMM),主要显示出强烈的 HIMU 特征,并兼具部分 EMI 端元特征(Xu C et al., 2014; Su J H et al., 2019; Zhang D X et al., 2019),暗示其源区存在再循环物质的混染,形成了关键金属元素(REE 和 Nb 等)及挥发份(碳等)富集的地幔源区。杀熊

洞杂岩体的 Sr-Nd 同位素相对于庙垭杂岩体更靠近 HIMU 端元(Su J H et al., 2022),可能暗示其源区具有更少的 EMI 富集组份。

富挥发份的交代富集地幔部分熔融可以产生富碱贫硅的富 CO_2 硅酸质岩浆(包括金伯利岩、霞石岩、碧玄岩等)(Dalton and Presnall, 1998; Pintér et al., 2021),碱性富 CO_2 硅酸质岩浆进一步在地壳内演化可以形成具有共伴生关系的碳酸岩-碱性杂岩体(Weidendorfer et al. 2016)。庙垭碳酸岩-碱性杂岩体的形成过程可与上述过程类比,由幔源富 CO_2 碱性岩浆在深部地壳不断发生岩浆演化(主要为结晶分异过程)形成富 CO_2 的正长质岩浆,富 CO_2 的正长质岩浆进一步演化形成共伴生的正长岩类和碳酸岩类(图 6a)。苏建辉(2023)通过对杀熊洞辉石岩-正长岩-碳酸岩碱性杂岩体的系统研究,进一步提出幔源富 CO_2 碱性岩浆在深部地壳发生了以镁铁质矿物为主的分离结晶,衍生的富 CO_2 的正长质岩浆达到了 REE、Nb 等的初始富集。因此,区域上同时期的杀熊洞杂岩体与庙垭杂岩体中普遍的 Nb 矿化富集应该是岩浆分异过程的产物,显著的稀土矿化主要与碳酸岩密切相关,但是富 CO_2 的正长质岩如何演化为富稀土的碳酸岩目前仍存在一定的争议。部分学者认为岩浆演化过程中存在持续的结晶分异过程,强烈的分离结晶作用使得碳酸岩晚于正长岩形成,REE 进一步富集成矿(Zhu J et al., 2017; 朱江等, 2017)。另有观点认为液态不混溶作用才是庙垭碳酸岩形成并进一步富集 REE 的一种可行机制(Su J H et al., 2019)。Kjarsgaard (1998)对富碳霞石质岩浆在中上地壳范围内岩浆演化过程的实验岩石学研究显示,随着岩浆的冷却结晶,硅酸盐-碳酸盐熔体的液态不混溶作用总是先于碳酸盐矿物的分离结晶作用。因此,庙垭碳酸岩可能也经历了液态不混溶过程,并导致了 REE 进一步富集。庙垭碳酸岩化正长岩中呈弥散团块状的碳酸岩可能是由不混溶作用析出但未聚集起来的碳酸岩质熔体,此外庙垭碳酸岩与正长岩完全不同的元素特征和矿物组合也暗示两者非连续演化的产物(Su J H et al., 2019)。尽管实验证实了硅酸盐-碳酸盐熔体液态不混溶作用在地壳范围内

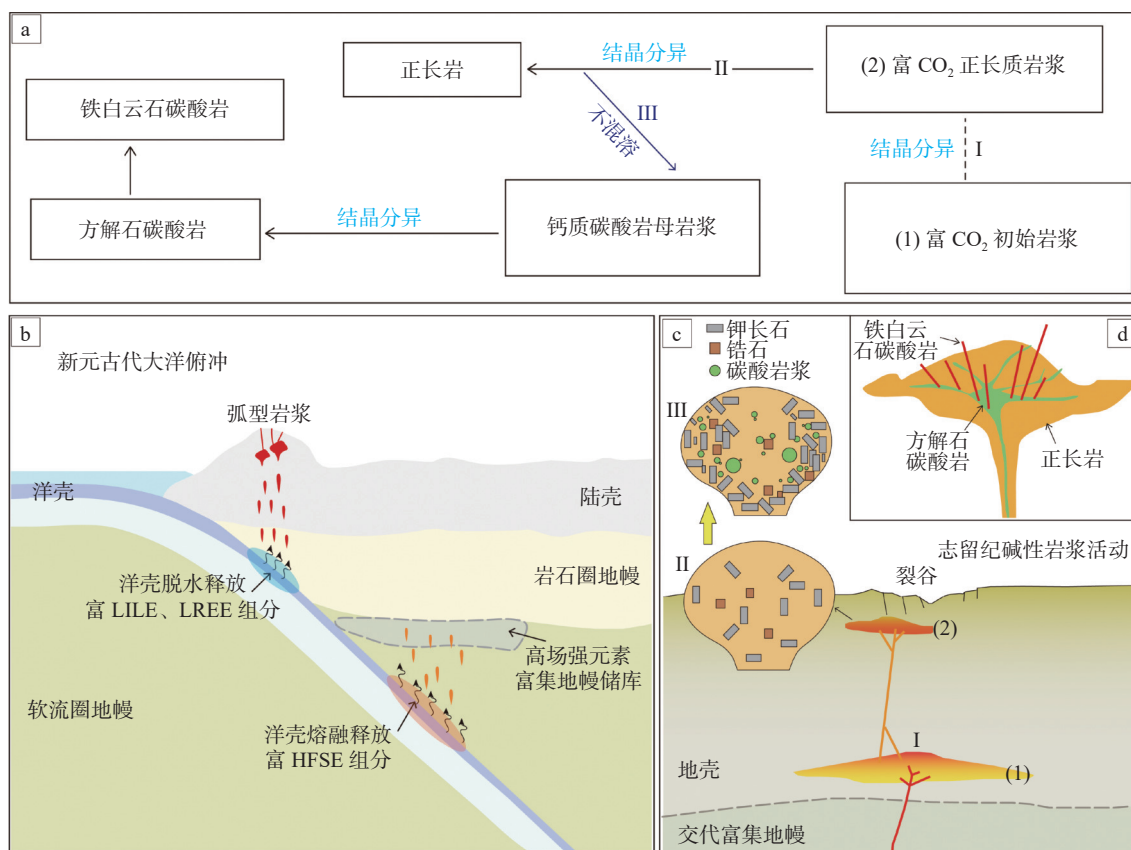


图6 庙垭碳酸岩-碱性杂岩体成岩与成矿过程综合模式图

Fig. 6 An integrated petrogenetic and metallogenic model for the Miaoya carbonatite-alkaline complex

a. 庙垭碳酸岩-碱性杂岩体由富 CO_2 初始碱性岩浆通过结晶分异和液态不混溶作用不断演化的形成过程, 修改自 Su J H et al. (2019); b. 庙垭碳酸岩-碱性杂岩体的地幔源区受新元古代大洋俯冲的交代预富集过程; c-d. 富 CO_2 正长质岩浆结晶硅酸盐矿物造成碳酸岩熔体饱和析出形成碳酸岩岩浆过程, 修改自 Su J H et al. (2019)

的可能性, 但直接记录了相关过程的天然样品却偶见报道 (Berndt and Klemme, 2022), 对于庙垭碳酸岩的不混溶成因可能还需要更直接的岩石学证据予以佐证。另外, 庙垭杂岩体中最晚期的铁白云石碳酸岩具有最为显著的稀土矿化, 说明碳酸岩在形成之后还会发生进一步演化, 富钙方解石碳酸岩→富铁白云石碳酸岩的演化过程使得稀土在局部二次富集。

基于天然样品的研究结果显示庙垭碳酸岩-碱性岩型铌稀土矿床的形成是地幔源区交代预富集和强烈的岩浆演化(包括岩浆分离结晶和液态不混溶)共同作用的结果(图6)。然而, 基于天然样品研究推断的庙垭铌稀土矿成岩成矿过程往往具有一定的主观性, 并且未得到进一步的论证, 一些关键性问题仍不清楚。例如, 由交代富集地幔衍生的富 CO_2 碱性岩浆在地壳深部发生结晶分异

是否产生辉石岩, 关键金属(REE 和 Nb 等)如何在结晶分异过程中发生富集? 正长岩质-碳酸岩质熔体能否在地壳深度发生不混溶? 不混溶条件是什么? 另外, 已有的少量液态不混溶元素配分实验结果显示碳酸岩质和硅酸岩质岩浆发生不混溶过程中铌更倾向于进入硅酸盐熔体, 稀土也并非强烈倾向于进入碳酸岩熔体 (韦春婉等, 2022; 杨道明等, 2022), 但是庙垭碳酸岩不仅富集稀土, 同时也富集铌, 与已有的实验结果相矛盾。谢玉玲等 (2019) 通过对深成碳酸岩和钠质碳酸岩熔岩中矿物熔融包裹体的研究以及相关岩相学的观察, 指出一些配体(F^- 、 Cl^- 、 PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-})的存在可能促进了碳酸岩强烈富集 REE 和 Nb。因此, 当碳酸盐熔体与硅酸盐熔体发生液态不混溶作用时, 氟离子、氯离子、硫酸根或磷酸根等配体的存在可能会对铌、稀土等关键金属元素在共轭的不

混溶硅酸盐-碳酸岩熔体之间的分配行为产生非常重要的影响。在庙垭杂岩体中, 碳酸岩的 P、S 含量明显高于正长岩(Su J H et al., 2019), 铁白云石碳酸岩中还见有与稀土矿物伴生的萤石, 由此推断庙垭碳酸岩中铈、稀土的富集有可能受到上述配体的影响。目前为止, 针对现已提出的庙垭杂岩体成岩过程及 Nb、REE 超常富集机制的相关成矿实验模拟工作还未见报道, 亟需成矿实验岩石学研究和天然样品研究相结合的综合研究工作。

2 与国内典型碳酸岩-碱性岩型铈稀土矿床对比

碳酸岩和(或)碱性岩体(包括其风化产物)作为全球战略性关键金属 REE 与 Nb 的主要来源, 其成岩具有一定的特殊性, 成矿也具有一定的稀缺性, 例如全球现已报道的碳酸岩仅有约 600 处, 而具有经济价值的仅有几十处。另外, 即使对具有铈、稀土矿化的碳酸岩-碱性杂岩体而言, 其矿化特征也存在极大的差异性, 无法用统一的经验指标去评估所有的碳酸岩-碱性岩型铈稀土矿床的利用价值。本文介绍的庙垭铈稀土矿床虽然铈、稀土储量居全国前列, 但受有用矿物赋存状态的影响, 可选性试验尚未取得完全突破。但是, 同

为国内与碳酸岩-碱性杂岩体相关的川西牦牛坪矿床和内蒙白云鄂博矿床却具有非常好的利用价值, 目前正在开采并作为我国稀土的主要供给源。白云鄂博铁-铈-稀土矿床(图 2b)是我国最大的稀土及铈矿床, 稀土储量(57.4 Mt)和稀土平均品位(6%)均远高于庙垭铈稀土矿床, 铈储量 2.2 Mt, 平均品位(0.13%)与庙垭相当(表 1)。川西牦牛坪(图 2c)是国内仅次于白云鄂博的第二大稀土矿床, 稀土储量(3.17 Mt)和平均品位(2.95%)高于庙垭铈稀土矿(表 1), 但川西牦牛坪碳酸岩-碱性杂岩体未发育铈矿化。本节通过“比较矿床学”的方法, 对庙垭、白云鄂博、牦牛坪三大碳酸岩-碱性岩型(铈)稀土矿床进行了详细对比(表 2), 并从多角度对碳酸岩杂岩体的成矿差异性进行了探讨。

关键金属(REE 和 Nb)的富集成矿通常要经历地幔起源、岩浆运移演化及热液成矿三个不同的地质过程: 地幔过程包括地幔交代和部分熔融, 是 REE 和 Nb 的预富集过程; 岩浆过程包括岩浆结晶分异和液态不混溶, 导致 REE 和 Nb 初始富集; 岩浆演化到晚期会分异出大量热液对成矿元素进行萃取、迁移和沉淀, 因此热液过程会使得 REE 和 Nb(尤其是 REE)进一步富集。而根据有用矿物主要形成阶段的不同, 与碳酸岩-碱性杂岩

表 2 庙垭、白云鄂博、牦牛坪碳酸岩-碱性岩型(铈)稀土矿床对比

Table 2 Comparison of Miaoya, Bayan Obo and Maoniuping carbonatite-alkaline rock-related (Nb)REE deposits

对比项	庙垭	牦牛坪	白云鄂博
含矿岩体 岩石组合	正长岩类、(黑云母)方解石碳酸岩、 含炭方解石碳酸岩、铁白云石碳酸岩	正长岩、方解石碳酸岩、霓辉重晶伟 晶岩、碱性花岗斑岩	以白云质碳酸岩为主, 铁白云石碳酸 岩墙、方解石-白云石碳酸岩墙、方 解石碳酸岩墙穿插
矿石类型	块状、细脉状	脉状、条带状、细脉浸染状	块状、条带状、细脉浸染状
有用矿物 类型	正长岩: 铈铁矿、铈金红石、铈钛铀 矿; 方解石碳酸岩: 铈铁矿、铈金红 石、易解石、烧绿石、铈钙矿		易解石、铈铁矿、烧绿石、铈金红 石、褐钇铈矿、包头矿
	方解石碳酸岩: 独居石、褐帘石、氟碳 铈矿和氟碳钙铈矿; 铁白云石碳酸岩: 氟碳铈矿 氟碳铈矿		以独居石和氟碳铈矿为主, 其次为氟 碳钙铈矿、铈硅石、黄河矿、氟碳铈 钽矿
热液蚀变	缺乏典型岩浆热液蚀变霓长岩化, 局 部发育萤石-石英-方解石脉; 黄铁矿、 磁黄铁矿等晚期低温热液蚀变普遍	霓长岩化广泛, 形成氟碳铈矿-霓辉 石-萤石-重晶石、氟碳铈矿-霓辉石- 微斜长石、氟碳铈矿-萤石-重晶石- 方解石脉型多种矿化蚀变组合	霓长岩化广泛, 霓石、钠闪石、镁钠 闪石、金云母、透辉石、碱性长石、 萤石、重晶石等热液蚀变矿物组合
地幔源区	以HIMU为主, 兼具EMI	EMI	HIMU-EMI-EM II
矿床类型	岩浆型	热液型	热液型
年龄(Ma)	420 ~ 440	12 ~ 40	1 300

体相关的稀土矿床又分为原生岩浆型和热液型 (Mariano, 1989)。对于国内庙垭、白云鄂博、牦牛坪三大碳酸岩-碱性岩型(钕)稀土矿床而言,上述三个过程可能在不同程度上影响了矿床的形成,最终导致了三者之间的成矿差异性。另外,后期的表壳风化过程也是钕稀土矿床富集的重要过程,例如巴西的 Araxa 碳酸岩型钕矿床,风化导致 Nb_2O_5 平均品位达到 2.5%(沈莽庭等, 2021)。但是庙垭、白云鄂博、牦牛坪矿床由于地理位置原因,风化富集作用微弱,因此本文只从地幔源区富集组分、岩浆演化程度和岩浆期后热液流体作用程度三个方面对三者成矿差异性进行对比分析。

2.1 地幔源区富集组分

碳酸岩或碱性硅酸岩岩浆通常由地幔低程度部分熔融(< 5%)形成, REE 和 Nb 作为强不相容元素可以在地幔低程度部分熔融过程中发生预富集(宋文磊等, 2012)。但是对世界上大型及超大型碳酸岩型稀土矿床的 Sr-Nd 同位素系统研究显示,这些碳酸岩的地幔源区均区别于正常的亏损地幔(DMM),显示出 DMM-HIMU-EM 三类地幔端元混合的特征(Smith et al., 2016),暗示富集地幔源区的存在是碳酸岩和(或)碱性岩体成矿的一个重要前提。因此,碳酸岩-碱性杂岩体成矿多样性可能在一定程度上受控于富集地幔源区的性质差异。目前根据地幔储库的同位素特征已识别出四种地幔端元,包括 DMM、HIMU、EM I 和 EM II,除了 DMM 为亏损地幔端元外, HIMU、EM I 和 EM II 均为富集地幔端元(Zindler, 1986)。亏损地幔端元 DMM 代表洋中脊玄武岩地幔源区, HIMU、EM I 和 EM II 为掺杂有不同类型的再循环物质组分的富集地幔源区。HIMU 地幔端元一般认为与俯冲消减的蚀变洋壳再循环有关,以富集高场强元素(HFSE, 尤其是 Nb、Ta)以及低的 LILE/HFSE、LREE/HFSE 等比值为特征; EM I 端元一般认为代表了掺杂有深海大洋沉积物的地幔源区,富集亲石元素 Ba、LREE 并以低 Nb、Ta 为特征; EM II 与 EM I 类似,但低 Ba 以及高 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 显示其形成与再循环的陆源沉积物有关(石林等, 1998)。

前人对庙垭、白云鄂博、牦牛坪三个矿床的

碳酸岩-碱性杂岩体均进行了 Sr-Nd 同位素研究以追踪其源区性质,结果如图 7 所示。庙垭碳酸岩-碱性杂岩体的 Sr-Nd 同位素特征显示其源区以 HIMU 地幔端元为主,兼具部分 EM I 端元特征,与庙垭杂岩体产出于同时代以及相同构造背景的杀熊洞杂岩体 Sr-Nd 同位素更靠近 HIMU 地幔端元, EM I 组分更少,但二者的 Nd 同位素模式年龄峰值均为 850 Ma(苏建辉, 2023)。上述研究表明南秦岭庙垭-杀熊洞地区的上地幔主要受到了新元古代俯冲蚀变洋壳(可能夹带少量大洋沉积物)的影响,俯冲消减的蚀变洋壳在浅部脱水释放大离子亲石元素(LILE)和轻稀土(LREE),脱水洋壳 LILE/HFSE、LREE/HFSE 等比值降低,并继续消减进入深部地幔,形成高场强元素(Nb、Ta)富集的以 HIMU 为主的地幔源区(图 6b)。早古生代在裂谷拉张背景下该富集地幔源区发生部分熔融,形成庙垭-杀熊洞碳酸岩-碱性杂岩体并兼具钕稀土矿化(图 6c, 6d)。与庙垭杂岩体不同的是牦牛坪杂岩体的 Sr-Nd 同位素主要表现为 EM I 端元特征,暗示其地幔源区的再循环组分为深海富 REE 的大洋沉积物。Hou Z Q et al. (2015) 对牦牛坪杂岩体系统的 Sr-Nd-Pb 和 C-O 同位素研

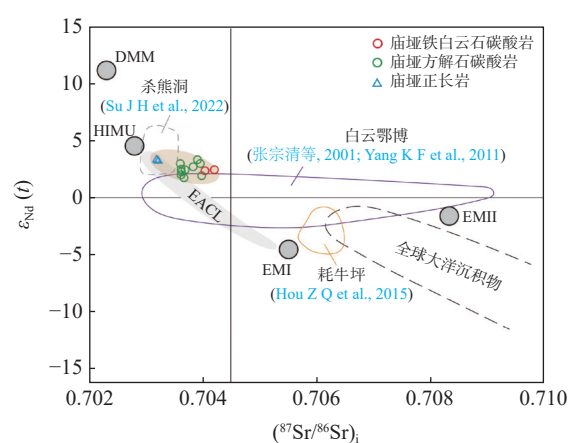


图 7 庙垭杂岩体与白云鄂博火成碳酸岩及牦牛坪杂岩体的 Sr-Nd 同位素特征对比

Fig. 7 Comparison of Sr-Nd isotopic compositions of Miao complex with Bayan Obo carbonatite and Maoniuping complex
庙垭杂岩体数据来源于 Su J H et al. (2019) 和 Xu C et al. (2014); 东非大裂谷碱性岩和碳酸岩(EACL)数据来源于 Bell and Tilton (2001); 亏损地幔(DMM)、高 μ 地幔(HIMU)、富集地幔 I(EMI)和富集地幔 II(EMII)端元数据来源于 Hart et al. (1992); 全球大洋沉积物区域来自 Plank and Langmuir (1998)

究认为其源区是俯冲的深海沉积物衍生的富 REE 和 CO_2 流体交代的大陆岩石圈地幔。另外, 实验岩石学证实俯冲的富 REE 深海沉积物底辟也是牦牛坪杂岩体源区富集 REE 的一种可行机制(Zhu X X et al., 2023)。源区掺杂的深海沉积物及其衍生物富集 REE 但贫 Nb、Ta, 这可能是牦牛坪碱性杂岩体相对庙垭杂岩体只发育稀土矿化但未见铈矿化的一个重要原因。白云鄂博火成碳酸岩 Sr-Nd 同位素变化范围较大, 兼具有 HIMU-EM I-EM II 特征, Sr-Nd 同位素年龄介于 1.4~1.25 Ga, 显示岩体形成于中元古代(谢玉玲等, 2019; Yang K F et al., 2019)。白云鄂博位于华北克拉通北缘, 中元古代时期经历了哥伦比亚超大陆裂解导致的裂谷事件(狼山-白云鄂博裂谷系), 白云鄂博赋矿火成碳酸岩为裂谷背景下幔源碳酸岩质岩浆活动的产物(Yang K F et al., 2011)。在此之前, 白云鄂博矿区还经历了华北克拉通元古代(2.5~1.8 Ga)的克拉通化和微地体拼合过程, 地体拼合过程中的板块俯冲交代改造可能是白云鄂博火成碳酸岩地幔源区富集的关键(Xu C et al., 2019; 陈彪等, 2024)。古元古代是地球早期热俯冲构造向现代冷俯冲构造体制的转换时期, 热俯冲构造体制下表壳物质及洋壳组分循环效率高, 白云鄂博火成碳酸岩地幔源区多组分富集特征可能是不同俯冲构造体制综合作用的结果, 并为后期的铈稀土矿化奠定了基础。

2.2 岩浆演化程度

交代地幔衍生的关键金属 REE 和 Nb 等富集的母岩浆通常需要经过复杂的岩浆演化才能形成矿化碳酸岩和(或)碱性杂岩体, 因此岩浆演化程度在很大程度上控制了矿化强弱与成矿种类。液态不混溶和分离结晶是母岩浆在岩浆演化阶段 REE 和 Nb 不断富集的重要地质过程。前人研究显示在庙垭铈稀土矿床的形成过程中, 幔源富 CO_2 碱性基性岩浆演化为富 CO_2 的正长质岩浆经历了以镁铁质矿物为主(例如辉石岩)的分离结晶作用, 富 CO_2 的正长质岩浆以晶出长石为主, 低 REE 和 Nb 的镁铁质、长石矿物分离导致残余岩浆 REE 和 Nb 逐步富集, REE 和 Nb 达到饱和则晶出铈矿物和稀土矿物(苏建辉, 2023)。庙垭杂

岩体中普遍的铈矿化显示铈成矿主要受分离结晶作用控制, 而高分异的碱性岩浆(如碱性正长岩)有利于铈成矿。庙垭矿床的稀土矿化与碳酸岩(尤其是晚期铁白云石碳酸岩)密切相关, 暗示岩浆演化程度对稀土的矿化影响更大, 且受液态不混溶和分离结晶作用共同控制。液态不混溶形成矿碳酸岩岩浆, 而成矿碳酸岩岩浆进一步的分离结晶过程控制了稀土矿化的强弱。庙垭成矿碳酸岩岩浆以结晶方解石为主, 导致岩浆形成从钙质碳酸岩向富 Fe-Mg 质碳酸岩的演化序列, 这与铁白云石碳酸岩穿插方解石碳酸岩的野外特征相吻合。方解石-碳酸岩熔体的稀土配分系数通常小于 1, 因此越演化到晚期的富 Fe-Mg 质碳酸岩越有利于稀土矿化。另外, 庙垭碳酸岩晚期的铁白云石碳酸岩稀土矿化较强, 但铈矿化相对于早期钙质方解石碳酸岩弱(马玉兴等, 1981), 可能与铈相对稀土低的流体活动性有关(Kessel et al., 2005)。尽管庙垭碳酸岩演化到了最有利于稀土矿化的铁白云石碳酸岩阶段, 但是铁白云石碳酸岩相对于稀土矿化较弱的方解石碳酸岩不成规模, 这也是庙垭铈稀土矿床稀土资源开发利用价值偏低的因素之一。

野外地质资料结合矿物学、地球化学研究显示牦牛坪碳酸岩-碱性杂岩体的形成过程与庙垭杂岩体类似, 均为幔源富 CO_2 硅酸盐岩浆高度演化的产物(侯增谦等, 2008; 翁强等, 2022), 说明牦牛坪碱性杂岩体中铈矿化的缺乏主要是源区母岩浆贫 Nb、Ta 所致, 与岩浆演化程度无关。牦牛坪碳酸岩与正长岩为液态不混溶作用的产物, 碳酸岩类型为方解石碳酸岩, 未见岩浆演化至晚期的富 Fe-Mg 质碳酸岩, 但钻探资料显示牦牛坪碳酸岩也存在从粗粒碳酸岩→中细粒碳酸岩的演化趋势, 中细粒碳酸岩稀土矿化程度更高, 为碳酸岩岩浆逐渐演化至晚期岩浆-热液阶段的产物(翁强等, 2022)。牦牛坪碳酸岩缺乏富 Fe-Mg 质碳酸岩可能因其本身贫 Fe-Mg, 而非岩浆演化程度不够, 与碳酸岩伴生的霓长岩化的发育说明岩浆已充分演化至岩浆-热液阶段。

白云鄂博赋矿围岩 H8 为富铁白云质火成碳酸岩, 但未见与其伴生的碱性硅酸质岩体, 暗示可

能直接来源于地幔,这与交代地幔低程度部分熔融形成的碳酸岩岩浆通常为镁质的事实相符(Wallace and Green, 1988)。富铁白云质碳酸岩岩浆演化过程有别于庙垭和牦牛坪杂岩体中的方解石碳酸岩岩浆,前者以晶出铁质白云石为主。白云鄂博白云质碳酸岩存在粗粒和细粒白云石,其中细粒白云石更富集 LREE 和 Nb(Xu C et al., 2008),暗示着粗粒白云质碳酸岩→细粒白云石碳酸岩的演化趋势,并逐渐富集 REE 和 Nb。另外,白云鄂博矿区内还普遍发育铁白云石型、白云石-方解石共存型和方解石型碳酸岩岩墙,调查研究显示其产出顺序依次为铁白云石型→白云石-方解石共存型→方解石型,REE 在最晚期的方解石型碳酸岩岩墙中最为富集(Yang K F et al., 2019)。因此,对于白云鄂博火成碳酸岩型铈稀土矿床而言,岩浆演化过程中强烈的结晶分异是 REE 和 Nb 富集的重要因素,白云石相对于方解石 REE (尤其 LREE)配分系数更低,白云石分离结晶导致的碳酸岩岩浆演化过程可能更有利稀土的富集,形成超大型稀土矿床。

2.3 岩浆期后热液流体作用程度

对碳酸岩-碱性杂岩体中的流体包裹体的研究显示,岩浆演化到晚期阶段岩体会分异出富盐类流体[如碱-氯流体、碱-碳酸盐-水盐流体、碳质-H₂O 流体或 H₂O-CO₂-NaCl-(F-REE)流体体系等],也称为盐熔体阶段(Anenburg et al., 2021)。这些碳酸岩-碱性岩衍生的盐类热液流体富含碱质、CO₂, SO₄²⁻、F⁻、Cl⁻等离子,对 REE、Nb(尤其是 REE)等元素具有很强的萃取作用,盐类热液流体对 REE 和 Nb 等成矿元素的萃取、迁移和沉淀(热液阶段)也是非常重要的矿化过程(Migdisov et al., 2016)。此外,与矿化相关的热液流体除了可以来源于演化的碳酸岩-碱性杂岩体之外,后期构造作用衍生的变质热液流体也可以对矿化进行改造,导致矿化的进一步增强。因此,碳酸岩-碱性岩型矿床中的铈、稀土除了可以在岩浆演化阶段中发生矿化富集之外,还可能存在多期多阶段的热液活化矿化过程,尤其是稀土。一般而言,热液流体的作用程度越强越有利形成高品位的稀土矿床。

在热液阶段,萃取了 REE 和 Nb 等成矿元素的盐类流体在活动过程中通常会导致碳酸岩-碱性岩体自身或其围岩发生热液蚀变,产生热液蚀变矿物组合,区别于岩浆阶段的矿物组合。典型的热液蚀变产物为霓长岩,霓长岩化是稀土矿化重要的野外标志,具有独特的矿床学意义(刘琰和舒小超, 2021)。但是,庙垭铈稀土矿床在勘查过程中未发现强烈岩浆热液蚀变的标志产物霓长岩化,局部偶见萤石-石英-方解石脉,典型热液活动产物萤石也只在铁白云石碳酸岩中少量出现(图 8a)。此外,矿脉中黄铁矿、磁黄铁矿等硫化物较为发育,可能代表了晚期低温热液蚀变。整体而言,庙垭杂岩体的热液蚀变相对较弱,矿物学研究显示庙垭杂岩体的铈稀土矿物主要以初始矿物形式产于岩体内(李石, 1980; Xu C et al., 2010; Su J H et al., 2019),为典型的岩浆型矿床,部分铈稀土矿物受到三叠纪构造事件影响而具有一定的交代蚀变特征,但热液蚀变作用仅在微观上形成一些稀土矿物矿脉(图 4i),未形成宏观上大规模的脉状稀土矿化。另外,庙垭碳酸岩中流体包裹体较少,且主要为单一的两相和三相气液包裹体,未见含子晶和熔融包裹体(吴敏等, 2011),说明岩浆衍生的热液碱质、盐类等组分较少,矿化活性不强。

然而,与庙垭铈稀土矿床明显不同的是攀西牦牛坪矿区霓长岩化广泛,热液活动非常强烈,矿化主要以稀土矿物和萤石、重晶石等热液矿物共生形成粗大矿脉为特征(图 8b),形成氟碳铈矿-霓辉石-萤石-重晶石脉型、氟碳铈矿-霓辉石-微斜长石脉型、氟碳铈矿-萤石-重晶石-方解石脉型多种矿化组合,为典型的热液矿床(侯增谦等, 2008)。另外,白云鄂博矿区也发育广泛的霓长岩化,霓石、钠闪石、镁钠闪石、金云母、透辉石、碱性长石、萤石、重晶石等热液蚀变矿物组合,与稀土矿物共同组成各种块状、条带状及脉状矿石(邓森等, 2022)。流体包裹体研究表明与白云鄂博铈稀土矿化有关的流体为富 SO₄²⁻的 H₂O-CO₂-NaCl-(F-REE)流体(Fan H R et al., 2006),与牦牛坪稀土矿床识别出的富 SO₄²⁻流体包裹体(Xie Y L et al., 2009)类似,这种热液流体非常有利于稀土的

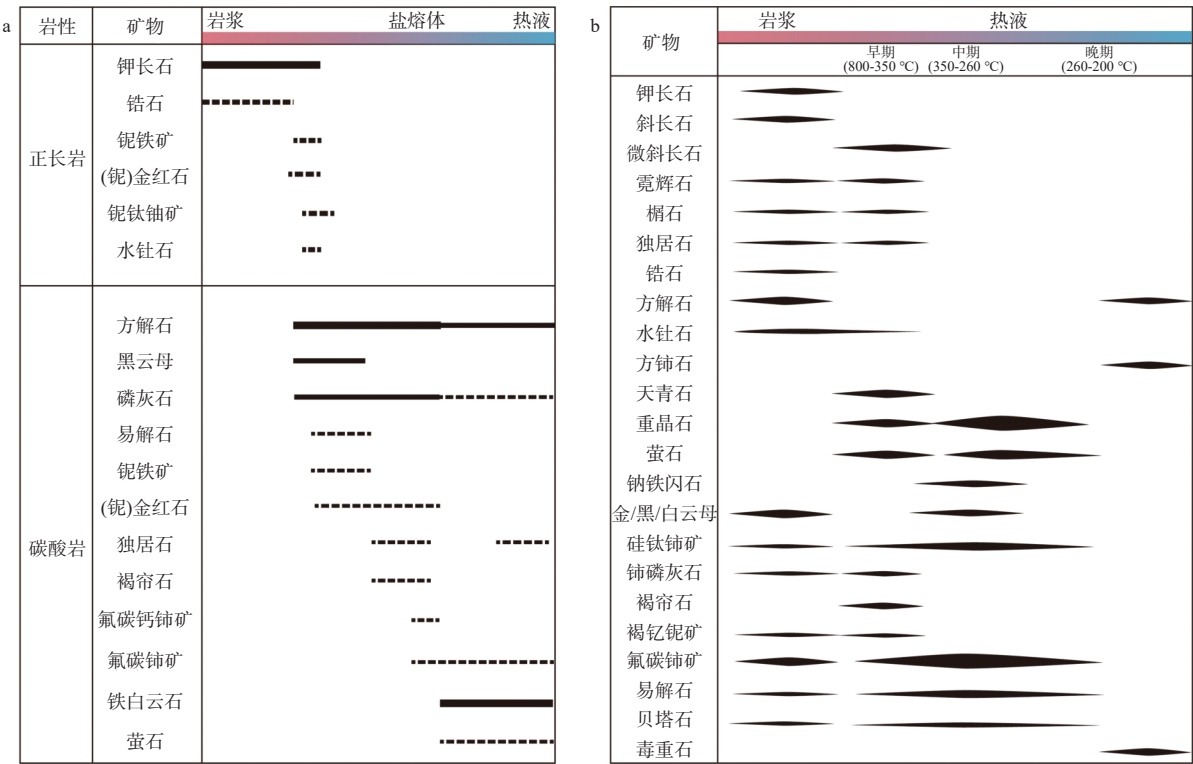


图 8 庙垭 (a) 和牦牛坪 (b) 矿床内脉石矿物和矿石矿物共生顺序图

Fig. 8 Paragenetic sequence of the gangue and ore minerals in the Miaoya (a) and Maoniuping (b) deposit

图 a 修改自 苏建辉 (2023); 图 b 修改自 Liu Y and Hou Z Q (2017)

萃取和迁移。年代学研究结果显示,白云鄂博矿床在中元古代矿化事件发生之后,自早古生代(约 430 Ma)以来又经历了由古亚洲洋向华北克拉通北缘俯冲-消亡引发的多次热液交代事件(陈彪等, 2024),原始稀土矿床受热液流体交代改造可以造成稀土元素的重新活化,形成晚期稀土矿脉并导致矿化的进一步富集。总体而言,牦牛坪稀土矿床和白云鄂博铈稀土矿床无论是在稀土矿化的规模还是品位上都明显高于庙垭铈稀土矿床,这可能在很大程度上归因于庙垭杂岩体整体低的热液流体发育程度。

3 对庙垭铈稀土矿床开发利用的启示

湖北庙垭铈稀土矿是一个比较典型的与正长岩-碳酸岩杂岩体相关的大型铈稀土矿床,虽然探明的资源储量在国内同类型的矿床中位居前列,但一直未能得到有效的开发利用。庙垭铈稀土矿与国内同类型的典型碳酸岩-碱性岩型铈稀土矿床相比,由于源区富集组分、岩浆演化程度以及流

体发育程度的差异,稀土资源的经济性明显低于目前正在开采的碳酸岩-碱性岩型稀土矿床(白云鄂博、牦牛坪、祁山稀土矿)。具体表现在:(1)稀土资源储量相对较低,只有白云鄂博的 2%;(2)稀土矿化过于分散,高品位稀土矿化脉不发育,导致稀土平均品位偏低,选冶难度和成本较高;(3)稀土伴生资源缺乏,例如在白云鄂博、牦牛坪和祁山,伴随热液性质稀土矿化的萤石资源丰富,尤其是白云鄂博的萤石资源不但规模巨大(可能是中国最大的伴生萤石矿),并且可以圈定出独立的萤石矿体。目前,我国的稀土资源主要由内蒙古白云鄂博、川西冕宁-德昌以及南方七省供应,白云鄂博及川西冕宁-德昌稀土资源以碳酸岩-碱性岩型轻稀土为主,南方七省稀土资源以离子吸附型(风化壳型)重稀土为主。因此,在我国稀土资源尚具有一定优势的情形下,庙垭的非优质稀土资源可作为后续储备资源,现今开发利用的经济效益有限。

虽然我国具有战略性关键金属稀土资源优势,但是一些关键的稀有金属(如铈、钽)却高度依

赖进口。庙垭相对于牦牛坪稀土矿具有独特的铌金属矿化,铌资源储量丰富,仅次于白云鄂博。目前白云鄂博矿床主要以生产稀土为主,铌资源尚未进行开发利用,庙垭可以充分利用其铌资源优势,在铌矿的选冶技术上优先取得突破。另外,除了庙垭铌稀土矿床之外,东秦岭成矿带的鄂西北两竹地区还相继勘查发现了天宝、岩屋沟-青岩沟、土地岭等十多处碱性岩型铌(钽)矿床点,铌资源极为丰富(Nb_2O_5 潜在资源量超过 200 万 t)(鲁显松等, 2021),具备形成大型铌资源基地的基础,庙垭铌资源的开发利用可以带动鄂西北地区巨量铌资源储量的盘活,对改善我国的铌矿资源格局具有十分重要的意义。

因此,目前对庙垭铌稀土矿床的开发利用应以其中的铌资源为重点进行攻关,而对于关键金属铌的开发利用,进行铌元素或矿物赋存状态的综合研究具有重要的指导意义。尽管对于庙垭铌稀土矿的勘查工作在上世纪已经达到详查-初勘程度,但是前期的勘查报告只是通过“边界品位”或者“工业品位”对矿体进行了圈定,强调了元素含量进而估算了资源量。前期研究工作显示庙垭铌稀土矿的铌矿物种类多样,不同岩相或岩体中的铌矿物类别也有所不同,然而不同铌矿物的可选性和利用价值存在一定的差异。因此,后续需要加强矿相学工作,以有用铌矿物的富集为标准对可利用矿体进行圈定,为庙垭铌资源的开发利用奠定基础。

4 结论

碳酸岩-碱性岩是战略性关键金属(REE、Nb、Ta 等)资源的主要来源,但其成矿差异性的内在控制因素尚未完全明确。本文以东秦岭成矿带庙垭碳酸岩-正长岩型铌稀土矿为例,在系统梳理其相关勘查研究进展的基础上,将其与国内同类型的典型矿床进行对比,获得的主要结论如下:

(1) 庙垭碳酸岩-碱性杂岩体几乎显示出全岩矿化,具有典型的岩浆矿床特征,不同阶段岩相具有不同的矿化特点,早期以铌矿化为主,晚期稀土矿化增强。

(2) 庙垭正长岩和碳酸岩成岩于早志留世,碳酸岩稍晚于正长岩侵位,二者为同源岩浆演化产物;铌稀土成矿经历了源区预富集以及岩浆演化过程,源区受新元古代大洋俯冲影响形成以 HIMU 型为主的富集地幔,衍生的碱性初始熔体通过结晶分异、岩浆不混溶及岩浆热液作用导致 REE 和 Nb 富集矿化,并受到三叠纪构造热事件的改造。

(3) 庙垭铌稀土矿和国内同类型典型稀土矿床(牦牛坪、白云鄂博)的成矿差异性受地幔源区富集组分、岩浆演化程度以及岩浆期后热液流体作用程度等因素的共同影响。

(4) 庙垭铌稀土矿床的稀土资源相对于国内同类型的稀土矿床而言经济性明显偏低,其开发利用应以其中的铌资源作为重点,后续需加强矿相学的研究工作。

参考文献:

- 陈彪,贾晓琪,魏威,金海龙.2024.内蒙古白云鄂博矿床年代学特征及其地质意义[J].地质科技通报,43(1):63-73.
- 陈唯,应元灿,柳加俊,杨帆,蒋少涌.2024.与碳酸岩-碱性岩有关的铌-稀土矿床成矿作用及成因机制[J].矿物岩石地球化学通报,43(1):1-14.
- 陈唯.2015.碳酸岩型铌矿床成矿作用[J].矿物学报,35(S1):276.
- 邓森,韦春婉,许成,石爱国,李卓骐,范朝熙,匡光喜.2022.白云鄂博超大型稀土矿床成因评述[J].地学前缘,29(1):14-28.
- 高成,康清清,江宏君,郑惠,李鹏,张熊猫,李雷,董强强,叶兴超,胡小佳.2017.秦岭造山带发现新型铀多金属矿:华阳川与伟晶岩脉和碳酸岩脉有关的超大型铀-铌-铅-稀土矿床[J].地球化学,46(5):446-455.
- 何宏平,杨武斌.2022.我国稀土资源现状和评价[J].大地构造与成矿学,46(5):829-841.
- 侯增谦,田世洪,谢玉玲,袁忠信,杨竹森,尹淑苹,费红彩,邹天人,李小渝,杨志明.2008.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,27(2):145-176.
- 胡朋,刘国平,江思宏,莫江平.2023.全球稀土矿床的主要类型和成因研究进展[J].矿产勘查,14(5):691-700.
- 黄增保,李葆华,董晓燕,傅太宇,许龙,高昆丽,陈晨,郑

- 慧,朱永新.2019.北祁连干沙鄂博稀土元素矿床地质和矿床地球化学特征[J]. 矿床地质,38(1):129-143.
- 江拓,邱啸飞,卢山松,张利国,杨红梅,彭练红.2019.扬子北缘早志留世大陆裂谷:来自南秦岭天宝铌矿双峰式火山岩的证据[A]. //中国矿物岩石地球化学学会第17届学术年会论文摘要集[C].
- 蒋荣良.1989.内蒙阿右旗桃花拉山稀有稀土矿床地质特征及赋存规律[J]. 西北地质,(3):41-48.
- 金婷婷,王秉璋,王涛,李五福,刘建栋,袁博武,付长垒,李玉龙,张新远,韩晓龙,郑英,曹锦山.2023.东昆仑大格勒富铌碳酸岩矿物学特征[J]. 大地构造与成矿学,47(6):1-15.
- 赖绍聪,杨航,张方毅.2024.南秦岭早古生代碱性岩地球化学特征及其成因机制:研究进展与展望[J]. 地质学报,98(3):799-828.
- 李建康,白鸽,袁忠信,应立娟,张建.2008.富氟钡型碳酸岩岩浆的演化机制及其成矿效应[J]. 地质论评,54(6):793-800.
- 李山坡,乔欣欣,陈俊魁,郑凯,潘小娜,吴祥珂,张哨波,张荣臻,高传宝.2022.河南方城大庄铌-稀土矿床碱性正长岩成矿机理研究[J]. 中国地质,49(4):1224-1235.
- 李石.1980.湖北庙垭碳酸岩地球化学特征及岩石成因探讨[J]. 地球化学,(4):345-355.
- 李五福,王涛,王秉璋,张新远,谭运鸿,袁博武,王春涛,韩晓龙,金婷婷,郑英,曹锦山,王泰山,张焜,付长垒,陈健,刘建栋,李青,张启龙,陈丽娟.2024.东昆仑大格勒地区稀有和稀土矿化碱性杂岩体的发现及意义[J]. 大地构造与成矿学,48(1):38-49.
- 刘琰,舒小超.2021.碳酸岩型稀土矿床中的霓长岩化作用概述[J]. 矿物岩石地球化学通报,40(5):1025-1033+996-997.
- 鲁显松,周豹,孙腾,朱金,冷双梁,熊意林.2021.鄂西北地区碱性岩-碳酸岩及相关铌钽-稀土矿研究与勘查进展[J]. 资源环境与工程,35(3):279-284+312.
- 马玉兴,朱惠民,顾同翔,等.1981.湖北省竹山县庙垭铌、稀土矿区详查--初勘地质报告[DS]. 全国地质资料馆,DOI:10.35080/n01.c.67233.
- 南哲,王林世,侯旭,翟征博,王杨,刘洋.2023.赛马碱性岩稀有稀土矿地质化学特征及找矿潜力[J]. 物探与化探,47(3):670-680.
- 邱啸飞,蔡应雄,江拓,卢山松,彭练红,赵小明,彭三国,朱江.2017.庙垭铌-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,33(3):275-281.
- 沈莽庭,郭维民,徐鸣,孙建东.2021.巴西铌钽矿典型矿床特征及其资源分布规律和找矿方向[J]. 矿床地质,40(3):603-624.
- 石林,解广轰,夏斌.1998.地幔端元组分的微量元素地球化学研究综述[J]. 地质地球化学,(2):77-82.
- 宋文磊,许成,刘琼,王林均,吴敏,曾亮.2012.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,58(4):726-744.
- 苏建辉.2023.南秦岭早古生代碱性岩-碳酸岩岩浆作用及铌-稀土成矿机制[D]. 中国地质大学(武汉)博士学位论文.
- 王登红,刘善宝,王成辉,于扬,赵芝,代鸿章.2023.我国三稀矿产找矿进展述评与新一轮找矿建议[J]. 中国地质调查,10(5):1-8.
- 王汉辉,唐利,杨勃畅,唐吉根,张彦生,郭俊,冯嘉颖,盛渊明.2023.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[J]. 西北地质,56(1):48-62.
- 王珂,王连训,朱煜翔,马昌前,黄宏业.2024.湖北庙垭碳酸岩杂岩体中铌赋存状态及富集机制:矿物化学制约[J]. 地球科学,49(2):594-611.
- 王瑞利.2022.豫西太平镇稀土矿床地质特征及成矿模式[J]. 现代矿业,38(8):41-44+56.
- 王涛,王秉璋,袁博武.2024.东昆仑大格勒地区碱性岩-碳酸岩型铌矿勘查进展及找矿前景[J]. 大地构造与成矿学,48(1):50-60.
- 韦春婉,许成,付伟,易泽邦,李卓骐,石爱国,范朝熙,匡光喜.2022.稀土元素在岩浆和水热系统的实验岩石学和地球化学研究进展[J]. 岩石学报,38(2):455-471.
- 翁强,牛贺才,杨武斌,李宁波,单强.2022.川西碱性岩-碳酸岩型稀土矿床成矿模型[J]. 矿物岩石地球化学通报,41(3):465-473+464.
- 吴敏,许成,王林均,宋文磊.2011.庙垭碳酸岩型稀土矿床成矿过程初探[J]. 矿物学报,31(3):478-484.
- 谢玉玲,曲云伟,杨占峰,梁培,钟日晨,王其伟,夏加明,李必成.2019.白云鄂博铁、铌、稀土矿床:研究进展、存在问题和新认识[J]. 矿床地质,38(5):983-1003.
- 谢玉玲,夏加明,崔凯,曲云伟,梁培,钟日晨.2020.中国碳酸岩型稀土矿床:时空分布与成矿过程[J]. 科学通报,65(33):3794-3808.
- 杨成,刘成新,刘万亮,万俊,段先锋,张众.2017.南秦岭竹溪县天宝乡粗面岩地球化学特征与铌成矿[J]. 岩石矿

- 物学杂志, 36(5): 605-618.
- 杨道明, 潘荣昊, 王萌, 侯通. 2022. 成矿碳酸岩的实验岩石学研究现状与展望 [J]. 地学前缘, 29(1): 54-64.
- 尹淑苹, 谢玉玲, 侯增谦, 曲云伟. 2024. 碳酸岩研究进展 [J]. 岩石学报, 40(3): 1003-1022.
- 袁忠信, 李建康, 王登红, 郑国栋, 娄德波, 陈郑辉, 赵芝, 于扬. 2012. 中国稀土矿床成矿规律 [M]. 北京: 地质出版社.
- 张宗清, 唐索寒, 王进辉, 袁忠信, 白鸽. 2001. 白云鄂博矿床白云岩的 Sm-Nd、Rb-Sr 同位素体系 [J]. 岩石学报, (4): 637-642.
- 朱江, 程昌红, 王连训, 彭三国, 彭练红, 许珂. 2017. 南秦岭竹山地区早古生代碱性岩浆活动及其相关铈稀土成矿的若干认识 [J]. 岩石矿物学杂志, 36(5): 681-690.
- 邹天人, 徐珏, 陈伟十, 夏凤荣. 2002. 塔里木盆地北缘碱性岩型稀有稀土矿床 [J]. 矿床地质, 21(S1): 845-848.
- Anenburg M, Broom-Fendley S, Chen W. 2021. Formation of rare earth deposits in carbonatites [J]. Elements, 17(5): 327-332.
- Bell K, Tilton G R. 2001. Nd, Pb and Sr isotopic compositions of East African carbonatites: Evidence for mantle mixing and plume inhomogeneity [J]. Journal of Petrology, 42(10): 1927-1945.
- Berndt J, Klemme S. 2022. Origin of carbonatites-liquid immiscibility caught in the act [J]. Nature Communications, 13: 2892.
- Chen W, Lu J, Jiang S Y, Ying Y C, Liu Y S. 2018. Radiogenic Pb reservoir contributes to the rare earth element (REE) enrichment in South Qinling carbonatites [J]. Chemical Geology, 494: 80-95.
- Dalton J A, Presnall D C. 1998. Carbonatitic melts along the solidus of model lherzolite in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-CO₂ from 3 to 7 GPa [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 131(2-3): 123-135.
- Fan H R, Hu F F, Yang K F, Wang K Y. 2006. Fluid unmixing/immiscibility as an ore-forming process in the giant REE-Nb-Fe deposit, Inner Mongolian, China: evidence from fluid inclusions [J]. Journal of Geochemical Exploration, 89: 104-107.
- Fan H R, Yang K F, Hu F F, Liu S, Wang K Y. 2016. The giant Bayan Obo REE-Nb-Fe deposit, China: Controversy and ore genesis [J]. Geoscience Frontiers, 7(3): 335-344.
- Foley S F, Yaxley G M, Rosenthal A, Buhre S, Kiseeva E S, Rapp R P, Jacob D E. 2009. The composition of near-solidus melts of peridotite in the presence of CO₂ and H₂O between 40 and 60 kbar [J]. Lithos, 112: 274-283.
- Gervasoni F, Klemme S, Rohrbach A, Grützner T, Berndt J. 2017. Experimental constraints on the stability of baddeleyite and zircon in carbonate- and silicate-carbonate melts [J]. American Mineralogist, 102(4): 860-866.
- Hart S R, Hauri E H, Oschmann L A, Whitehead J A. 1992. Mantle plumes and entrainment: isotopic evidence [J]. Science, 256: 517-520.
- Hou Z Q, Liu Y, Tian S H, Yang Z M, Xie Y L. 2015. Formation of carbonatite related giant rare-earth-element deposits by the recycling of marine sediments [J]. Scientific Reports, 5: 10231.
- Kessel R, Schmidt M, Ulmer P, Pettker T. 2005. Trace element signature of subduction-zone fluids, melts and supercritical liquids at 120-180 km depth [J]. Nature, 437: 724-727.
- Kjarsgaard B A. 1998. Phase relations of a carbonated high CaO nephelinite at 0.2 and 0.5 GPa [J]. Journal of Petrology, 39(11-12): 2061-2075.
- Liu Y, Hou Z Q. 2017. 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, 137: 35-79.
- Ma R L, Chen W T, Zhang W, Chen Y W. 2021. Hydrothermal upgrading as an important tool for the REE mineralization in the Miaoya carbonatite-syenite complex, Central China [J]. American Mineralogist, 106: 1690-1703.
- Mariano A N. 1989. Carbonatites: genesis and evolution: Nature of economic mineralization in carbonatites and related rocks [M]. London: Unwin Hyman, Bell K.
- Migdisov A, Williams-Jones A E, Brugger J, Caporuscio F A. 2016. Hydrothermal transport, deposition, and fractionation of the REE: Experimental data and thermodynamic calculations [J]. Chemical Geology, 439: 13-42.
- Pintér Z, Foley S F, Yaxley G M, Rosenthal A, Rapp R P, Lanati A W, Rushmer T. 2021. Experimental investigation of the composition of incipient melts in upper mantle peridotites in the presence of CO₂ and H₂O [J].

- Lithos, 396-397: 106224.
- Plank T, Langmuir C H. 1998. The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle[J]. *Chemical Geology*, 145: 325-394.
- Smith M P, Moore K, Kavecsanszki D, Finch A A, Kynicky J, Wall F. 2016. From mantle to critical zone: A review of large and giant sized deposits of the rare earth elements[J]. *Geoscience Frontiers*, 7: 315-334.
- Su J H, Zhao X F, Li X C, Hu W, Chen M, Xiong Y L. 2019. Geological and geochemical characteristics of the Miaoya syenite-carbonatite complex, Central China: Implications for the origin of REE-Nb-enriched carbonatite[J]. *Ore Geology Reviews*, 113: 103101.
- Su J H, Zhao X F, Li X C, Hu W, Chen W, Slezak P. 2022. Unmixing of REE-Nb enriched carbonatites after incremental fractionation of alkaline magmas in the Shaxiongdong complex, Central China[J]. *Lithos*, 416-417: 106651.
- Su J H, Zhao X F, Li X C, Su Z K, Liu R, Qin Z J, Chen M. 2021. Fingerprinting REE mineralization and hydrothermal remobilization history of the carbonatite alkaline complexes, Central China: Constraints from in situ elemental and isotopic analyses of phosphate minerals[J]. *American Mineralogist*, 106: 1545-1558.
- Wallace M E, Green D H. 1988. An experimental determination of primary carbonatite magma composition[J]. *Nature*, 335: 343-346.
- Weidendorfer D, Schmidt M W, Mattsson H B. 2016. Fractional crystallization of Si undersaturated alkaline magmas leading to unmixing of carbonatites on Brava Island (Cape Verde) and a general model of carbonatite genesis in alkaline magma suites[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 171: 43.
- Wu B, Hu Y Q, Bonnetti C, Xu C, Wang R C, Zhang Z S. 2021. Hydrothermal alteration of pyrochlore group minerals from the Miaoya carbonatite complex, central China and its implications for Nb mineralization[J]. *Ore Geology Reviews*, 132: 104059.
- Wu H H, Huang H, Zhang Z C, Wang T, Guo L, Gao Y B, Zhang Z. 2023. Highly differentiated trachytic magma linked with rare metal mineralization: a case study from the Shuanghekou Nb deposit South Qinling[J]. *Lithos*, 438: 106990.
- Xia Y H, Lai S C, Yang H, Zhu Y, Qin J F, Zhu R Z, Liu M, Zhang F Y, Zhong Z H. 2024. Liquid immiscibility acting on the formation of the Miaoya carbonatite-syenite complex in the South Qinling Belt, Central China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 264: 106072.
- Xie Y L, Hou Z Q, Yin S B, Dominy S C, Xu J H, Tian S H, Xu W Y. 2009. Continuous carbonatitic melt-fluid evolution of a REE mineralization system: Evidence from inclusions in the Maoniuping REE deposit, western Sichuan, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 36: 90-105.
- Xu C, Campbell I H, Kynicky J, Alle C M, Chen Y J, Huang Z L, Qi L. 2008. Comparison of the Daluxiang and Maoniuping carbonatitic REE deposits with Bayan Obo REE deposit, China[J]. *Lithos*, 106(1-2): 12-24.
- Xu C, Chakhmouradian A R, Kynický J, Li Y X, Song W L, Chen W. 2019. A Paleoproterozoic mantle source modified by subducted sediments under the North China craton[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 245: 222-239.
- Xu C, Chakhmouradian A R, Taylor R N, Kynicky J, Li W B, Song W L, Fletcher I R. 2014. 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*, 143: 189-206.
- Xu C, Kynicky J, Chakhmouradian A N, Campbell I H, Allen C M. 2010. Trace-element modeling of the magmatic evolution of rare-earth-rich carbonatite from the Miaoya deposit, central China[J]. *Lithos*, 118: 145-155.
- Yang K F, Fan H R, Pirajno F, Li X C. 2019. The Bayan Obo (China) giant REE accumulation conundrum elucidated by intense magmatic differentiation of carbonatite[J]. *Geology*, 47: 1198-1202.
- Yang K F, Fan H R, Santosh M, Hu F F, Wang K Y. 2011. Mesoproterozoic carbonatitic magmatism in the Bayan Obo deposit, Inner Mongolia, North China: constraints for the mechanism of super accumulation of rare earth elements[J]. *Ore Geology Reviews*, 40: 122-131.
- Yang W B, Niu H C, Li N B, Hollings P, Zurevinski S, Xing C M. 2020. Enrichment of REE and HFSE during the magmatic-hydrothermal evolution of the Baerzhe alkaline granite, NE China: Implications for rare metal

- mineralization[J]. *Lithos*, 358-359: 105411.
- Ying Y C, Chen W, Lu J, Jiang S Y, Yang Y H. 2017. In situ U-Th-Pb ages of the Miaoya carbonatite complex in the South Qinling orogenic belt, central China[J]. *Lithos*, 290-291: 159-171.
- Ying Y C, Chen W, Simonetti A, Jiang S Y, Zhao K D. 2020. Significance of hydrothermal reworking for REE mineralization associated with carbonatite: Constraints from in situ trace element and C-Sr isotope study of calcite and apatite from the Miaoya carbonatite complex (China)[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 280: 340-359.
- Ying Y C, Chen W, Chakhmouradian A R, Zhao K D, Jiang S Y. 2023. Textural and compositional evolution of niobium minerals in the Miaoya carbonatite-hosted REE-Nb deposit from the South Qinling Orogen of central China[J]. *Mineralium Deposita*, 58: 197-220.
- Zhang D X, Liu Y, Pan J Q, Dai T G, Bayless R C. 2019. Mineralogical and geochemical characteristics of the Miaoya REE prospect, Qinling orogenic Belt, China: Insights from Sr-Nd-C-O isotopes and LA-ICP-MS mineral chemistry[J]. *Ore Geology Reviews*, 110: 102932.
- Zhang W, Chen W T, Gao J, Chen H, Li J. 2019. Two episodes of REE mineralization in the Qinling Orogenic Belt, Central China: in-situ U-Th-Pb dating of bastnäsite and monazite[J]. *Mineralium Deposita*, 54(8): 1265-1280.
- Zhao X C, Yan S, Niu H C, Zhang Q B, Zhao X, Wu J, Yang W B. 2021. Isotopic fingerprints of recycled eclogite facies sediments in the generation of the Huanglongpu carbonatite, central China[J]. *Ore Geology Reviews*, 139(5): 104534.
- Zhu J, Wang L X, Peng S G, Peng L H, Wu C X, Qiu X F. 2017. U-Pb zircon age, geochemical and isotopic characteristics of the Miaoya syenite and carbonatite complex, central China[J]. *Geological Journal*, 52: 938-954.
- Zhu X X, Liu Y, Hou Z Q. 2023. Massive rare earth element storage in sub-continental lithospheric mantle initiated by diapirism, not by melting[J]. *Geology*, 52(2): 105-109.
- Zindler A S H. 1986. Chemical Geodynamics[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 14(1): 493-571.