

文章编号: 1000-4734(2023)05-0627-13

攀西碱性岩型 Nb-Zr-REE 矿床的 矿物学与地球化学研究

李素欣^{1,2}, 钟宏^{1,2*}, 柏中杰¹, 朱维光¹

(1. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550081; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 峨眉山大火成岩省中攀枝花—西昌线性构造带内的炉库和白草碱性岩型 Nb-Zr-REE 矿床的含矿岩脉侵入于红格层状辉长岩体中。榍石 LA-ICPMS U-Pb 定年结果为(258±2.1) Ma, 表明该矿床成矿作用与峨眉山幔柱活动密切相关。本文主要通过研究矿物学特征和副矿物的原位主量-微量元素组成, 对仍存在较大争议的碱性岩型 Nb-Zr-REE 矿床成矿机制进行了更为深入的探讨。研究认为, 炉库和白草矿床存在岩浆和热液两期成矿活动。岩浆期钾长石、钠长石等造岩矿物的结晶分异导致残余熔体中富集高场强元素(HFSE), 形成众多富 Nb、Zr、REE 等高场强元素的矿石矿物(如 Ce-U 烧绿石、锆石、榍石等), 是控制 Nb-Zr-REE 矿化的主要因素。在热液期时, 热液交代 Ce-U 烧绿石、锆石、榍石等早期矿石矿物, 导致高场强元素重新活化形成热液锆石和 Ta 烧绿石等。富集 REE 且有较低 Nb/Ta 比值的烧绿石结晶, 会导致残余熔体与流体呈现低 REE 含量与高 Nb/Ta 比值, 岩浆结晶分异是该区 Nb-Zr-REE 矿化的关键, 而后期热液过程仅仅导致了局部质量分数升高。

关键词: 锆石; 榍石; 烧绿石; Nb-Zr-REE 成矿; 攀西地区

中图分类号: P579; P595

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2023.43.048

第一作者: 李素欣, 女, 1997年生, 硕士研究生, 矿床地球化学专业. E-mail: lisuxin@mail.gyig.ac.cn

Mineralogy and geochemistry of the alkaline rocks-related Nb-Zr-REE deposits in the Panzhihua-Xichang area, Sichuan, China

LI Su-xin^{1,2}, ZHONG Hong^{1,2*}, BAI Zhong-jie¹, ZHU Wei-guang¹

(1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The ore-hosting syenitic dikes of the Luku and Baicao alkaline rocks-related Nb-Zr-REE deposits in the Panzhihua-Xichang linear structural belt of the Emeishan Large Igneous Province intruded into the Hongge layered gabbros. LA-ICPMS U-Pb dating results of titanite grains show that the titanite was formed at 258±2.1 Ma, indicating that the mineralization of this deposit was closely related to the Emeishan mantle plume activity. In this paper, the controversial ore-forming mechanism of the alkaline rock related Nb-Zr-REE deposit has been further discussed based on mineralogical characteristics and in-situ analyzed major and trace elemental compositions of accessory minerals. This study shows there are magmatic-stage and hydrothermal-stage mineralization in the Luku and Baicao deposits. At the magmatic-stage, the crystallization differentiation of rock-forming minerals, such as K-feldspar and albite, had resulted in the enrichment of high field strength elements (HFSE) in the residual melt which then formed abundant ore minerals enriched in Nb, Zr and REE, such as Ce-U pyrochlore, zircon and titanite. This is the main factor controlled the Nb-Zr-REE mineralization. At the hydrothermal-stage, the metasomatism of early ore minerals, such as Ce-U pyrochlore, zircon, and titanite, by hydrothermal fluid resulted in the reactivation of high field strength elements from these minerals to

收稿日期: 2022-10-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(编号: 42121003, 42122024)

* 通讯作者, E-mail: zhonghong@vip.gyig.ac.cn

have formed hydrothermal zircon and Ta-pyrochlore. Therefore, it is suggested that the crystallization of pyrochlore with high REE content and low Nb/Ta ratio could result in the low REE concentrations and high Nb/Ta ratios in residual melt and fluid. The crystallization differentiation is the key factor resulting in the Nb-Zr-REE mineralization in this area, while the late stage hydrothermal metasomatism only lead to the increase of the Nb-Zr-REE grades of local ore bodies.

Keywords: zircon; titanite; pyrochlore; the Nb-Zr-REE mineralization; the Panzhihua-Xichang area

Nb-Zr-REE 矿床是全球分布较少的关键金属矿床。Pollard 将原生铌（钽）矿床分为花岗岩型、伟晶岩型、霞石正长岩型和碳酸岩型等 4 大类，其中花岗岩型又细分为碱性花岗岩型、黑云母和（或）白云母花岗岩型及锂云母-钠长石花岗岩型^[1]。而王汾连等依据赋矿岩石和矿石矿物的区别，将原生铌（钽）矿床划分为伟晶岩型、花岗岩型、碱性岩型及碳酸岩型^[2]，前两者的矿石矿物常为铌铁矿或钽铁矿族，后两者的矿石矿物主要是烧绿石族。攀西炉库、白草铌（钽-稀土）矿床的主要赋矿岩石为正长岩，造岩矿物以钾长石、钠长石、条纹长石、微斜长石、霓石等碱性矿物为主，铌的独立矿物为烧绿石与少量褐钇铌矿，因此归为碱性岩型铌（钽）矿床。

碱性岩型铌（钽）矿床成因一直存在争议。Kovalenko 等^[3]和 Andreeva^[4]认为蒙古 Khaldzan-Buregte 大型铌矿床是通过极端结晶分异作用形成，而 Kempe^[5]则认为其由热液交代作用主导。Timofeev 等^[6]和 Möller 等^[7]认为加拿大 Nechalacho Nb-REE 矿床是由岩浆演化产生，而 Sheard^[8]则认为 Thor Lake 矿床主要是由岩浆作用预富集后，热液作用活化富集成矿元素。我国最大的巴尔哲碱性岩型铌钽矿床也有岩浆晚期热液自交代^[9]和再平衡热液蚀变^[10]的不同成因观点。总体而言，对于碱性岩型铌钽矿床的成因，目前主要存在“岩浆结晶分异”^[3-4,6-7]和“热液交代”^[5,8-10]两种观点，且缺乏来自矿物学的有力证据。

位于我国西南部攀枝花—西昌（攀西）地区的白草和炉库矿床空间紧邻，构造环境和岩性及矿化特征都高度相似，是我国最早发现的具有工业价值的碱性岩脉铌钽矿床^[11]，同时伴生有 Zr、REE 矿化。前人对这 2 个矿床的找矿标志^[12]、钼石年龄^[13]，以及 Sr-Nd-Hf-B 同位素都开展了较多研究^[14-15]，提出正长岩由底侵于下地壳的辉长岩经历部分熔融产生，且受少量地壳混染作用影响。但是，针对上述矿床的成矿元素赋存状态、稀有金属富集的主要控制因素和成矿过程的刻画等方面的研究还较为薄弱。

本文在前人研究基础上，对赋矿的正长岩进行了较系统的岩相学观察，采用电子探针和原位 LA-ICPMS 方法对矿石矿物开展了主量和微量元素组成研究，力图更为深入地探究岩浆-热液演化过程对攀西地区碱性正长岩脉中 Nb、Zr 和 REE 富集的控制机理。

1 区域与矿床地质特征

1.1 攀西地区构造背景

攀西地区位于峨眉山大火成岩省内带。该区近南北向展布的区域性断裂两侧分布有较多的形成时代为 260 Ma、赋存超大型钒钛磁铁矿矿床的镁铁-超镁铁质侵入体^[16-17]，为晚古生代峨眉山地幔柱活动的产物。这些岩体附近还伴生少量碱性岩体（脉）和花岗岩体，其中一些碱性岩赋存 Nb-Zr-REE 矿床（化）。攀西地区该类矿床主要为炉库、白草等 2 个，矿点主要有黄草、草场、乱石滩、长村、莲花山等 5 处^[18]（图 1）。

1.2 矿床地质特征

炉库矿床为中型规模^[18]，Nb₂O₅、ZrO₂ 和 Σ REE₂O₃ 平均质量分数分别为 0.06%、0.45%、0.21%；矿脉呈狭长状，长 20~100 m，宽 0.5~3 m。白草矿床为小型矿床^[12]，Nb₂O₅、ZrO₂ 和 Σ REE₂O₃ 平均质量分数分别为 0.06%、0.29%、0.08%（附表 1）。2 个矿床的矿体均赋存于正长岩脉中，基本体现了

全岩矿化的特点。该矿化正长岩脉侵入到二叠纪红格镁铁-超镁铁质岩体中。本文采样对象为2个矿床中侵入层状辉长岩的岩脉样品。野外和镜下观察发现, 25件含矿岩脉样品包括钠长岩、碱性正长伟晶岩和碱性正长岩等, 呈块状构造造岩, 矿物颗粒呈自形-半自形粒状结构或伟晶结构。其中钠长岩最为少见但矿化最好, 其次是分布较广的碱性正长伟晶岩, 而硅含量较高的花岗伟晶岩和中细粒正长岩通常质量分数较低。

2 分析方法

通过镜下观察选取矿化较好的正长伟晶岩和钠长岩薄片, 以其中矿石矿物烧绿石、锆石和榍石为研究对象, 进行原位的电子探针与激光微区分析。

2.1 烧绿石、锆石、榍石主微量元素组成分析

将炉库和白草矿床的岩石和矿石样品制成 100 μm 激光片, 在光学显微镜下进行矿物鉴定和成矿期次划分, 于中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室利用场发射电子探针 (JXA8530F-plus 型), 对平整光滑的探针片, 在微米-纳米级的聚焦高能电子束轰击样品。在加速电流 15 kV, 直径 1 μm 的条件下, 常见元素通常以其独立矿物为标样, 如 La、Ce、Nd、Th 元素标样为独居石, Ca、P、F 元素标样为磷灰石, 稀有元素如 Nb、Ta 等需要单独制作标样, 数据结果相对误差小于 3%。利用 LA-ICP-MS 分析烧绿石、锆石、榍石中 Nb、Ta、Zr、Y、REE、U、Th、Pb 等微量元素含量, 分析精度优于 10%。采用激光剥蚀系统为 Coherent 公司生产的 193 nm 准分子激光系统, 和 Agilent 7700x 电感耦合等离子质谱仪, 以氦气作载气, 空白信号 30 s, 样品信号 60 s, 束斑 40 μm, 以 NIST 610, BHVO-2G, BCR-2G 和 BIR-1G 为外标。数据处理利用 ICPMSDataCal^[19]程序完成。

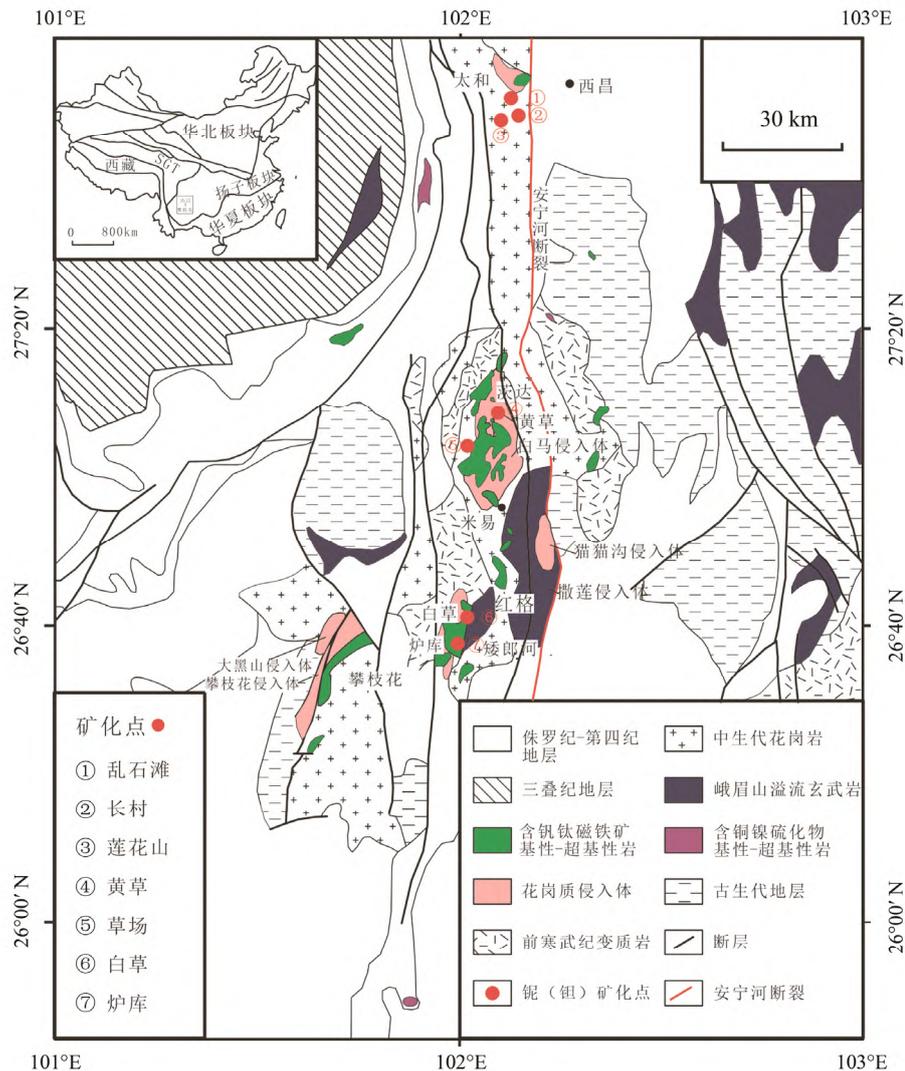


图1 攀西地区地质简图与铌(钽)矿化点位置^[13,17]

Fig. 1. The geological sketch map with locations of Nb (Ta) mineralization occurrences in the Panzihua-Xichang area.

2.2 榭石 U-Pb 定年

榭石微区原位 LA-ICPMS U-Pb 定年在中科院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室完成, 仪器采用 Geolas Pro 193nm 准分子激光剥蚀系统与 HR-SF-ICP-MS 高分辨率双聚焦磁场电感耦合等体质谱仪。每个采集周期为空白信号 30 s, 样品信号 60 s, 束斑 40 μm , 标准样品采用 OLT-1、QH-1 和 SRM-612, 每测 10 个点测定 1 组标样, 元素分析精度优于 10%, 年龄误差优于 2%。采用 ISOPLOT 程序^[20]的 Tera-Wasserburg 谐和图^[21]计算榭石年龄, 以减少较高普通铅含量对数据结果的干扰。

2.3 扫描电镜与锆石 CL 图像

矿物微区形貌分析工作在中科院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室完成。将表面擦拭干净的 30 μm 的薄片喷碳后, 采用日本 JSM-7800F 型热场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 获得矿物精细微区结构与背散射 (BSE) 电子像, 配合英国 EDAX TEAM Apollo XL 能谱仪与 TEAM 软件可以快速了解矿物成分, 使用美国 MonoCL4 阴极发光谱仪获得锆石 CL 图像。

3 全岩矿物组成与矿物结构

3.1 矿物主量元素

炉库和白草两矿区相邻, 但不同岩脉的矿物粒度 (2~10 mm) 和组成变化较大 ($w(\text{SiO}_2)$ 49%~70%, $w(\text{K}_2\text{O})$ 0.3%~10%, $w(\text{Na}_2\text{O})$ 0.5%~11.9%)。本研究选定矿化较好的新鲜霓石正长伟晶岩和钠长石化、绿帘石化强的样品作为研究对象, 将样品制成薄片后对其中丰富的矿石矿物和副矿物进行原位研究。炉库、白草 Nb-Zr-REE 矿床中, 矿石矿物主要有烧绿石 ($w(\text{Nb}_2\text{O}_5)$ 44%~59%, $w(\Sigma\text{REE}_2\text{O}_3)$ 3%~15%)、锆石 ($w(\text{ZrO}_2)$ 60%, $w(\Sigma\text{REE}_2\text{O}_3)$ 0.2%~0.5%)、褐钇铌矿 ($w(\text{Nb}_2\text{O}_5)$ 46%~49%, $w(\Sigma\text{REE}_2\text{O}_3)$ 20%~23%)、榭石 ($w(\text{Nb}_2\text{O}_5)$ 1.5%, $w(\Sigma\text{REE}_2\text{O}_5)$ 2.5%)、磷灰石 ($w(\Sigma\text{REE}_2\text{O}_3)$ 1.2%) 等 (附表 2)。脉石矿物主要为钾长石、条纹长石、钠长石、微斜长石、霓石、钠铁闪石等; 炉库、白草正长岩脉中常见绿帘石化、碳酸盐化和赤铁矿化等热液蚀变, 其中强烈富集钠长石和绿帘石的样品矿化较好, 全岩 $w(\text{Nb}_2\text{O}_5)$ 可达 0.4% (附表 1)。

3.2 矿物结构与生成顺序

烧绿石、锆石、榭石等矿石矿物多呈自形浸染状分布在钾长石边缘, 以及钠长石脉、霓石脉和绿帘石脉中 (图 2)。锆石与烧绿石、榭石密切共生, 出现自形锆石包裹自形烧绿石、磷灰石、钠长石 (图 3), 而钠长石中的烧绿石包裹自形钾长石等现象。

烧绿石在显微镜下呈自形不均匀黄褐色-红褐色, 与自形锆石、榭石密切共生, 也有部分烧绿石蚀变呈它形, 并具有富 Ta 的亮边出现, 为热液改造早期烧绿石形成 (图 2e)。而褐钇铌矿属四方晶系, 多呈板状、纺锤状或它形。在热液锆石中也可见星点状或薄片状褐钇铌矿。显微镜下可见 2 种形态锆石: 一是条纹长石间浑圆或破碎的粗粒锆石 (100~800 μm), 锥面 {111} 发育, 呈短柱状或四方双锥状, 其形成时间较早、温度较高, 受晚期岩浆自交代作用影响, 部分热液锆石晶间裂隙中析出褐钇铌矿 (图 2f); 二是钠长石脉中自形透明细粒锆石 (30~100 μm), 锥面 {111} 不发育, 多呈方形, 其中常包裹磷灰石、霓石等早期岩浆矿物, 为钠长石结晶分异后残余的岩浆结晶形成 (图 3)。榭石呈浅黄色自形信封状, 常见双晶结构, 极高突起, 干涉色高级白。锆石呈短柱状或四方双锥, 常呈黄色或透明, 干涉色鲜艳, 3~4 级, 正极高突起。

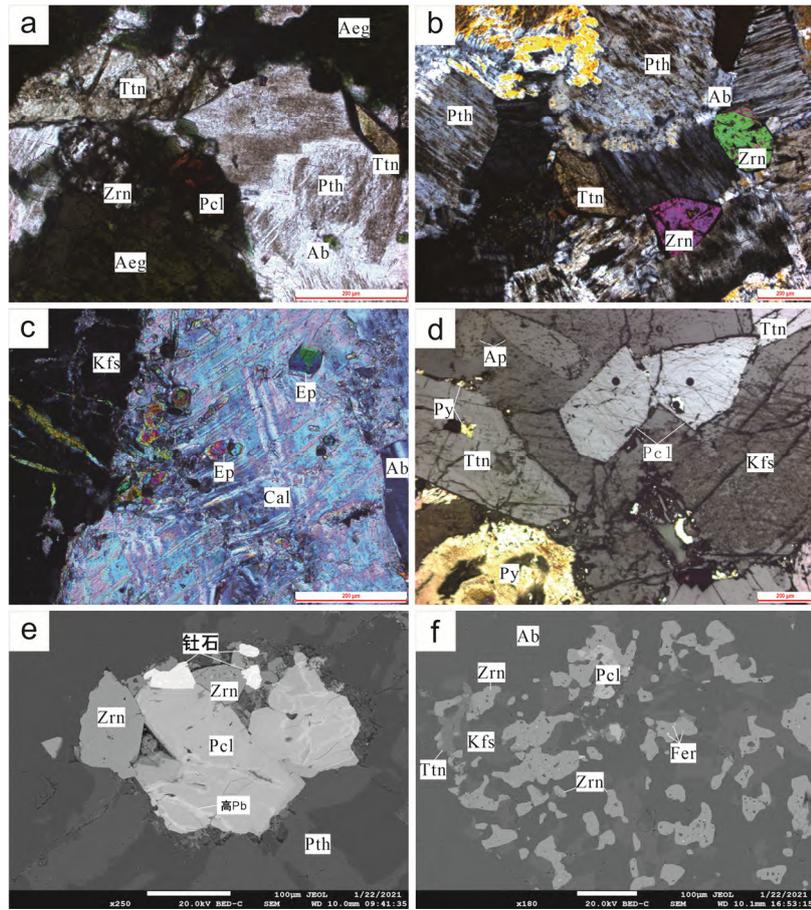
根据矿物形态、结构以及矿物包裹、穿插关系的镜下观察, 将矿物形成划分为岩浆期与热液期两期, 并进一步划分为岩浆早期阶段、岩浆晚期阶段与热液阶段。岩浆早期阶段矿物为自形伟晶结构 (10~

20 mm), 包括脉石矿物钾长石、微斜长石、黑云母, 和矿石矿物 (0.1~5 mm) 烧绿石、锆石、星叶石、榍石、氟磷灰石、钍石等; 岩浆晚期阶段矿物多为细粒充填状 (<0.1 mm), 由脉石矿物钠长石、钠铁闪石、霓石, 和矿石矿物褐钨铈矿、锆石、榍石、氟磷灰石等组成。热液阶段矿物有烧绿石、褐帘石、褐钨铈矿、方解石脉、绢云母脉和黄铁矿(脉)等, 呈它形或脉状出现在钾长石之间。

4 矿物微量元素组成与榍石定年分析结果

4.1 烧绿石微量元素特征

烧绿石作为炉库和白草矿床的主要矿石矿物, 与锆石、榍石共生, 提供了 90% 以上的 Nb 和约 50% 的 REE。但烧绿石元素组成差异较大, 自形烧绿石 Ce、U 含量较高, 它形烧绿石 Ta 含量较高。按照烧绿石的形态和 U、Ce、Ta 元素含量, 将烧绿石划分为 Ce 烧绿石 ($w(\text{UO}_3)$ 0.3%~9.7%, $w(\text{Ce}_2\text{O}_3)$ 2.6%~6.2%,

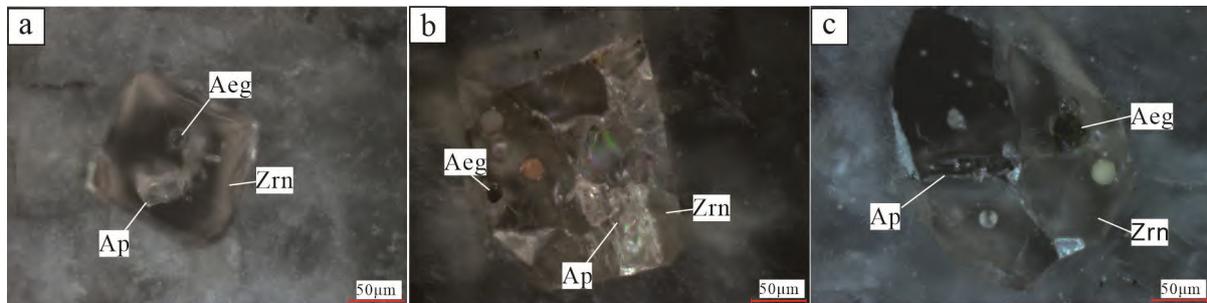


Ab-钠长石; Aeg-霓石; Ap-磷灰石; Cal-方解石; Ep-绿帘石; Fer-褐钨铈矿; Kfs-钾长石; Pcl-烧绿石; Pth-条纹长石; Py-黄铁矿; Ttn-榍石; Zrn-锆石

a, b. 烧绿石、锆石、榍石与霓共生于条纹长石间, 条纹长石间钠长石化; c. 钾长石间发生碳酸盐化、绿帘石化; d. 烧绿石、榍石、磷灰石共生与钾长石间; e. 烧绿石、锆石、钍石共生于条纹长石间, 烧绿石高亮部分更富 Ta; f. 它形锆石、烧绿石、榍石共生, 锆石析出褐钨铈矿

图 2 光学显微镜下矿物形态与共生结构关系与矿物背散射电子图像 (BSE)

Fig. 2. Micrographs and backscattered electron (BSE) images showing morphologies and symbiotic structural relations of various minerals.



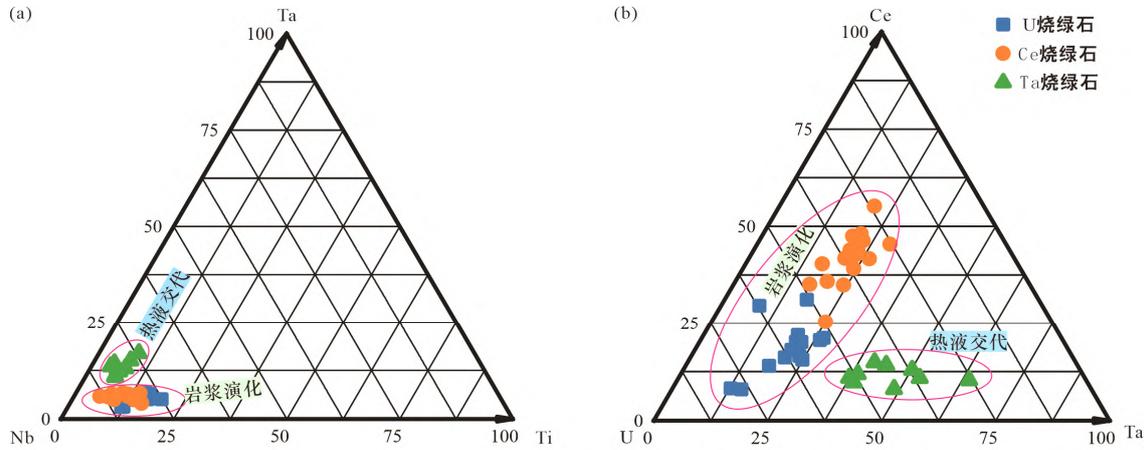
Aeg-霓石; Ap-磷灰石; Zrn-锆石.

图 3 部分锆石中包裹磷灰石、霓石

Fig. 3. Apatites and aegirines included in part of zircons.

$w(\text{Ta}_2\text{O}_5)$ 1.4%~4.3%)、U 烧绿石 ($w(\text{UO}_3)$ 10%~16.9%, $w(\text{Ce}_2\text{O}_3)$ 1.5%~5.9%, $w(\text{Ta}_2\text{O}_5)$ 0.5%~3.6%)、Ta 烧绿石 ($w(\text{UO}_3)$ 4%~9.4%, $w(\text{Ce}_2\text{O}_3)$ 1.4%~2.6%, $w(\text{Ta}_2\text{O}_5)$ 6.4%~7.9%) (图 4)。

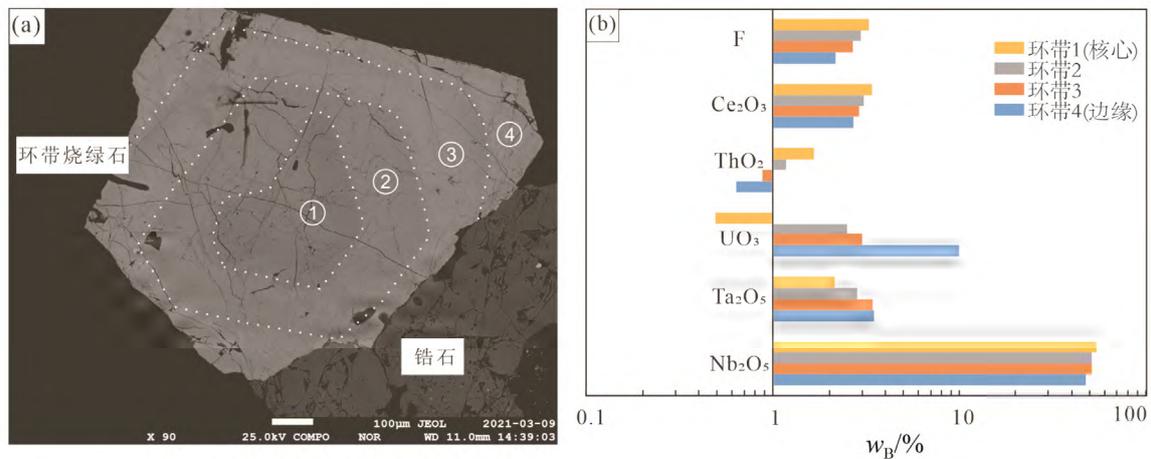
烧绿石的稀土含量极高,具有右倾海鸥型稀土配分模式,显示弱的 Ce 正异常和明显的 Eu 负异常。具有环带结构的 Ce 烧绿石具有环带由内向外 U 含量升高的特征(图 5), $w(\text{UO}_3)$ 可达 10%。



a. 烧绿石 Nb-Ta-Ti 三角图解; b. 烧绿石 U-Ce-Ta 三角图解

图 4 烧绿石元素变化与矿床演化的关系

Fig. 4. Relationships between elemental changes of pyrochlorites and evolutions of magma and hydrothermal fluid from the deposit.



a. 环带烧绿石; b. 烧绿石各环带元素组成变化

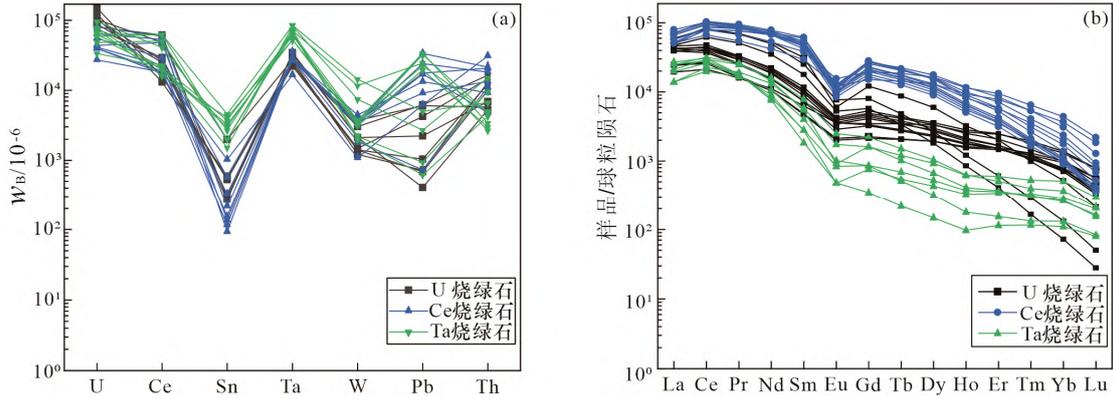
图 5 烧绿石各环带的元素变化

Fig. 5. Elemental changes in various zones of the pyrochlorite grain.

Ce 烧绿石和 U 烧绿石的微量元素 (W、Sn、Pb) 含量和比值相近(图 5), Ce 烧绿石的 $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 为 16~55, U 烧绿石的 $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 为 14~56, 而 Ta 烧绿石的重稀土含量降低, 其 $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 为 41~117, Ta、Pb、W、Sn 等元素升高(图 6)(附表 3, 烧绿石微量元素数据)。

4.2 锆石微量元素特征

锆石的稀土元素组成经球粒陨石标准化后, 具有 Eu 负异常、Ce 正异常和 HREE 富集特征。岩浆锆石粒度较小, $w(\Sigma\text{REE})$ $970 \times 10^{-6} \sim 4100 \times 10^{-6}$, $w(\text{Nb})$ $10 \times 10^{-6} \sim 330 \times 10^{-6}$, 富集重稀土元素, 且具有较



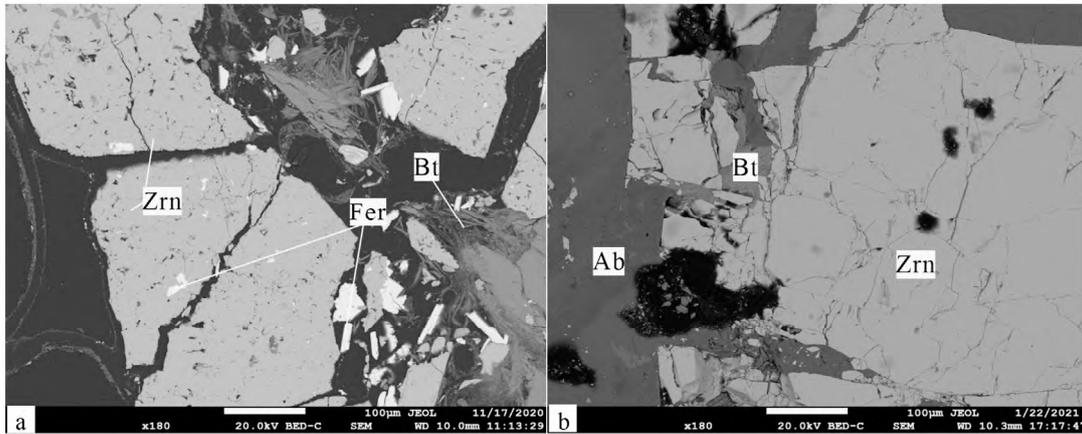
Ce、U 烧绿石微量元素组成没有明显差异, Ta 烧绿石的 Sn、W、Ta、Pb 含量较高; b. 从 Ce 烧绿石到 U 烧绿石稀土含量下降, Eu 负异常减弱, 个别 U 烧绿石 HREE 含量明显降低, Ta 烧绿石 REE 含量较低

a. 烧绿石微量元素图解; b. 烧绿石稀土元素分配图解

图 6 不同类型烧绿石的微量元素标准化 (球粒陨石值据 Sun 和 McDonough [22])

Fig. 6. Standardization of trace elements for different types of pyrochlorite.

低的 Nb/Ta 比值(2.5~11)。热液锆石根据共生矿物不同分为有褐钨铋矿析出的 I 型热液锆石, 与无褐钨铋矿析出的 II 型热液锆石。I 型热液锆石裂隙中析出褐钨铋矿, $w(\Sigma\text{REE})$ $1700 \times 10^{-6} \sim 11700 \times 10^{-6}$ (平均 4200×10^{-6})、 $w(\text{Nb})$ $970 \times 10^{-6} \sim 1880 \times 10^{-6}$, 轻稀土含量较岩浆锆石升高、重稀土含量降低, Ce 正异常 ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 3.94 \sim 7.16$), Nb/Ta 比值 7~11, $(\text{Lu}/\text{La})_N$ 比值 0.9~52.4 (图 7a, 图 8); II 型热液锆石无褐钨铋矿析出 (图 7b), $w(\Sigma\text{REE})$ $1800 \times 10^{-6} \sim 13000 \times 10^{-6}$ (平均 8300×10^{-6})、 $w(\text{Nb})$ $250 \times 10^{-6} \sim 5800 \times 10^{-6}$, Ce 正异常更为显著 ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 9.6 \sim 63.8$), $(\text{Lu}/\text{La})_N$ 比值 (37~5512)、Nb/Ta 比值 (7.4~48.2) (附表 4)。



Ab-钠长石; Bt-黑云母; Fer-褐钨铋矿; Zrn-锆石

a. 有褐钨铋矿析出的 I 型热液锆石 (BSE); b. 无褐钨铋矿析出的 II 型热液锆石 (BSE)

图 7 褐钨铋矿出现在 I 型热液锆石间

Fig. 7. Fergusonites occurs in type- I zircons.

4.3 榧石微量元素特征

炉库和白草矿床中的榧石是除烧绿石和褐钨铋矿外, Nb 和 REE 含量最高的矿物 ($w(\text{Nb}_2\text{O}_5)$ 0.3%~3.5%, $w(\Sigma\text{REE}_2\text{O}_3)$ 0.1%~8%)。我们的研究发现, 同一样品中具有稀土元素配分模式完全不同的 2 种自形岩浆榧石 (Th/U 比值大于 1), 但 Zr 含量温度计^[23]获得了相似温度 (910~940 °C) (图 9)。这 2 种榧石在形态上无区别, 我们将记为 I 型榧石与 II 型榧石: I 型榧石的稀土元素配分模式具有 Eu

负

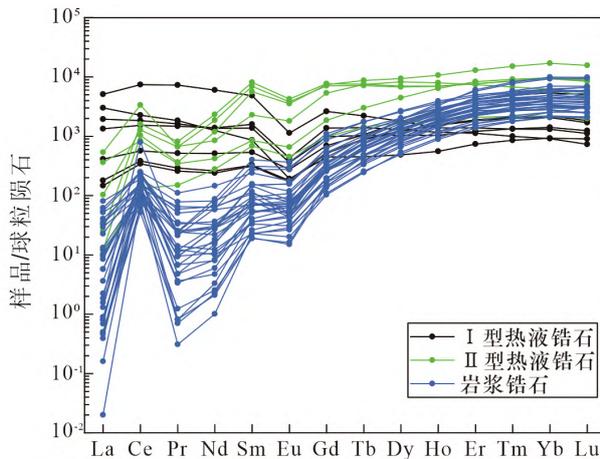


图 8 不同类型锆石稀土元素配分模式图 (球粒陨石值据 Sun 和 McDonough^[22])

Fig. 8. Chondrite-normalized REE distribution patterns for different types of zircons.

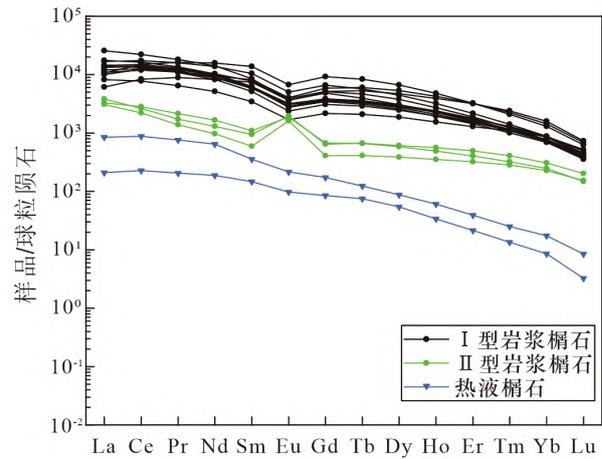


图 9 不同类型榭石稀土配分模式 (球粒陨石值据 Sun 和 McDonough^[22])

Fig. 9. Chondrite-normalized REE distribution patterns for different types of titanites.

异常, $w(\Sigma\text{REE})$ 20000×10^{-6} 、 $w(\text{Nb})$ 20000×10^{-6} 、Th/U 比值 3~44; II 型榭石稀土元素配分模式具有 Eu 正异常, $w(\Sigma\text{REE})$ 3000×10^{-6} 、 $w(\text{Nb})$ 1000×10^{-6} 、Th/U 比值 0.6~1。而在无钠长石化且发生广泛碳酸盐化的样品中, 热液榭石 $w(\Sigma\text{REE})$ 1×10^{-3} 、 $w(\text{Nb})$ 800×10^{-6} 、Th/U 比值约 0.1, Zr 含量温度计计算结果约 700 °C (附表 5)。

榭石 Zr 含量 ($w(\text{Zr})$) 温度计据 Hayden 和 Watson(2008)^[24]:

$$\lg[w(\text{Zr})/10^{-6}] = 10.52 - [7708/(T/K)] - [960 \times (p/0.105 \text{ GPa})/(T/K)] - \lg\alpha_{\text{TiO}_2} - \lg\alpha_{\text{SiO}_2} \quad (1)$$

公式假设: 活度 $\alpha_{\text{TiO}_2} = \alpha_{\text{SiO}_2} = 1$ 。(钛铁矿存在, $\alpha_{\text{TiO}_2} \geq 0.6$; 石英存在, $\alpha_{\text{SiO}_2} = 1$ ^[25])

$$\text{黑云母压力计: } p/0.105 \text{ GPa} = 3.03 \times T_{\text{Al}} - 6.53(\pm 0.33) \quad (2)$$

电子探针获得黑云母全铝值在 3.49%~3.88% (全铝值计算依据 Li 等, 2020^[27]), 即获得黑云母结晶压力在 0.42~0.55 GPa。由于黑云母多呈它形-半自形, 推测榭石形成压力可能略大于黑云母, 榭石 Zr 温度计计算公式压力取 0.55 GPa, 并由此计算得到榭石形成温度在 860~940 °C, 由于 TiO_2 活度假定为 1, 由此计算获得温度可能偏高, 但与 $\alpha_{\text{TiO}_2} = 0.6$ 时相差不超过 30 °C。

4.4 榭石 U-Pb 定年

榭石具有较低的普通铅和高于 700 °C 的封闭温度, 且无继承榭石或捕获榭石, 其形成时间可以代表矿化时间。本研究选取信封状的新鲜岩浆榭石进行原位微区 LA-ICPMS U-Pb 定年, 获得榭石 U-Pb 年龄为 $(256.7 \pm 3.3) \text{ Ma}$ ($n=28$, MSWD=1.8), 样品初始 Pb 同位素比值由谐和线下交点确定为 0.6880 ± 0.0026 , 经 ^{207}Pb 校正后获得 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 加权平均年龄 $(258.4 \pm 2.1) \text{ Ma}$ (图 10), 与 Tera-Wasserburg 谐和图中的下交点年龄在误差范围内一致 (附表 6)。

5 讨论

5.1 烧绿石成因

富 Ta、REE、U、Pb 等 HFSE 的烧绿石, 是炉库和白草碱性岩型 Nb-Zr-REE 矿床中铌的主要来源。除 Nb 外, Ca、U、LREE、Ti 和 Ta 为主要元素, 其中 U、LREE、Ta 含量变化较大。Ce 烧绿石和 U

烧绿石与较干净自形锆石共生, 岩浆锆石包裹半自形 U 烧绿石。此外, 环带结构的 Ce 烧绿石由内到外, U、Ta 含量逐渐升高, Th、F 逐渐降低, 而稀土和微量元素含量变化较小, 指示岩浆随着岩浆结晶氧逸度升高, U^{6+} 含量上升并大量进入烧绿石, 形成 U 烧绿石。部分 U 烧绿石极低的 HREE 和 Zr 含量指示在 Ce、U 烧绿石结晶晚期存在锆石结晶, 因此出现早结晶的烧绿石被岩浆锆石包裹。而 Ta 烧绿石多经历蚀变, 呈它形破碎状(图 11d-f), U、REE、Zr 含量远低于 Ce、U 烧绿石, 但其中 W、Sn、Pb 高出 Ce、U 烧绿石一个数量级, 由后期富 Fe (W、Sn、Pb、Ta) 的热液叠加改造早期烧绿石形成。

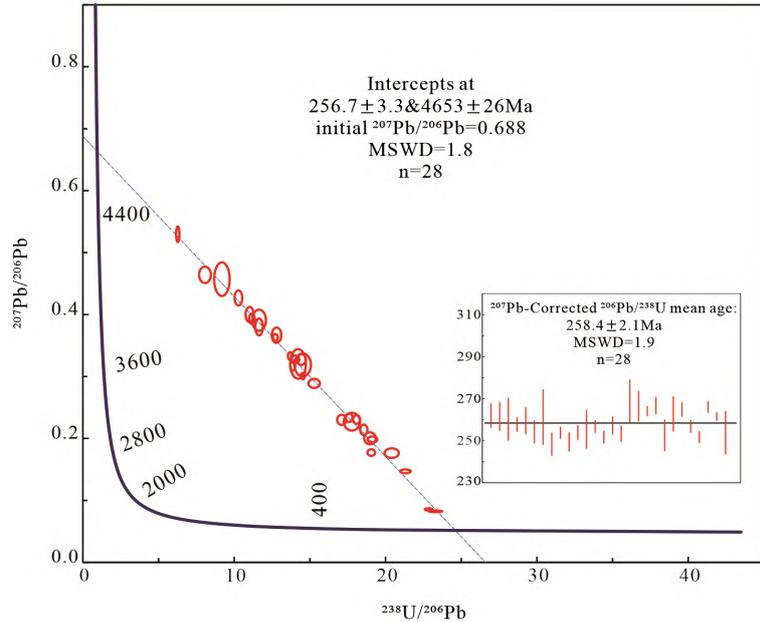
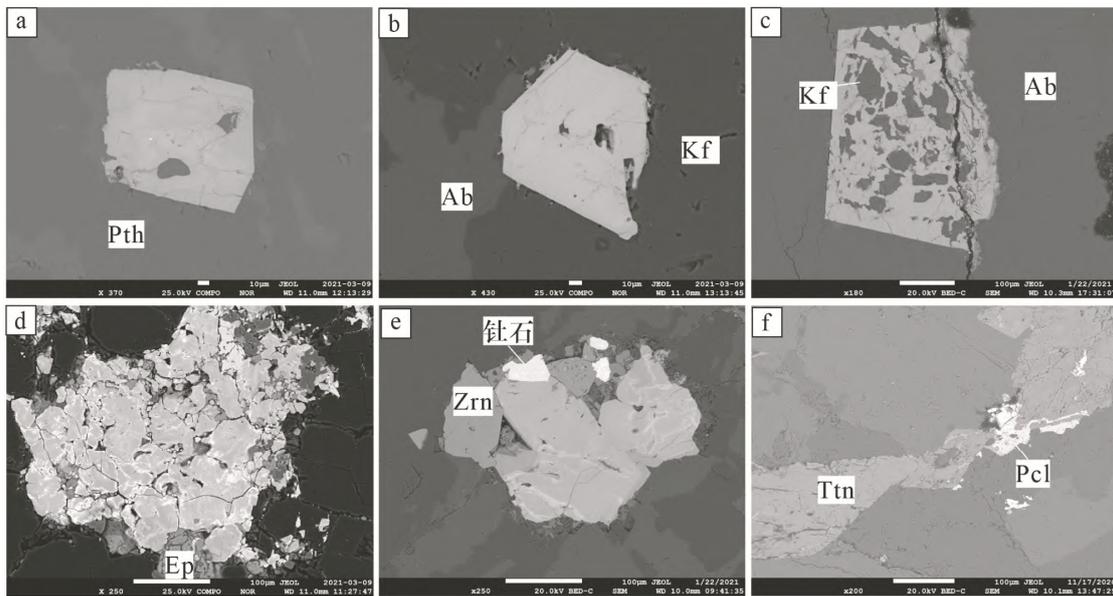


图 10 榍石 U-Pb 同位素年龄 Tera-Wasserburg 谱和图
 Fig. 10. The Tera-Wasserburg concordia diagram of U-Pb isotopic age for titanite.



Ab-钠长石; Ep-绿帘石; Kf-钾长石; Pcl-烧绿石; Pth-条纹长石; Ttn-榍石; Zrn-锆石

a, b, c. Ce-U 烧绿石呈自形-半自形, 无明显交代作用; d, e, f. Ta 烧绿石呈它形, 受热液交代具有富 Ta 的亮边

图 11 烧绿石受交代作用产生 Ta 烧绿石(BSE)

Fig. 11. BSE images showing the transformation of pyrochlore to Ta-pyrochlore by metasomatism.

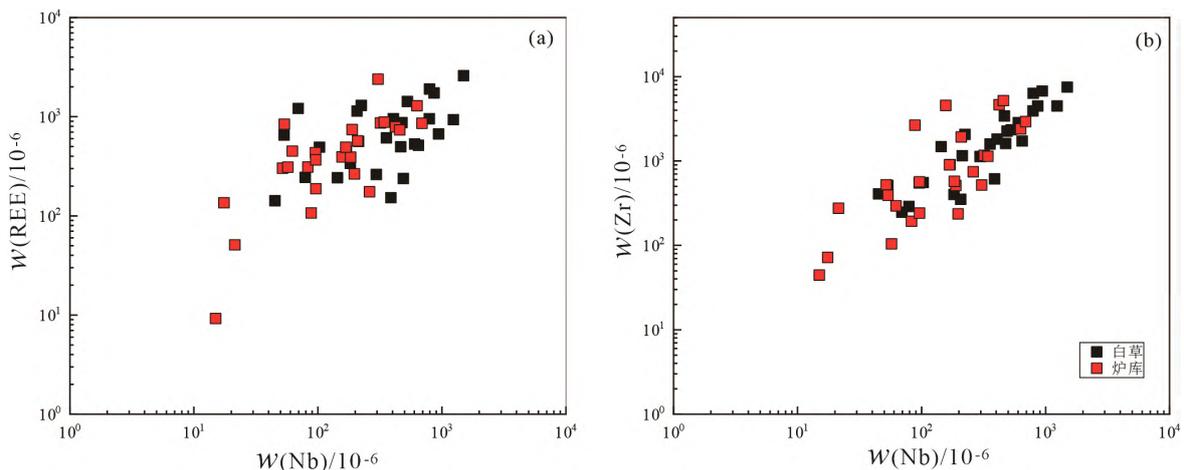
5.2 锆石成因与意义

锆石阴极发光图像显示, 岩浆锆石呈自形双锥状, 具有较宽的振荡环带, 指示其形成温度较高。锆石的稀土元素总量较高, 富重稀土而亏损轻稀土, 具明显的 Ce 正异常和弱的 Eu 负异常。岩浆阶段

锆石结晶会导致残余岩浆中 Zr 和 HREE 明显下降, 而一些 U 烧绿石 Zr、HREE 的明显降低 (图 6b) 记录了岩浆阶段锆石的结晶。

前人对加拿大 Strange Lake 碱性岩分析, 发现热液作用富集了 25% 的 HFSE^[3]。锆石受热液交代后外形浑圆, 晶面结构复杂, 振荡环带被破坏或消失。其轻稀土含量明显升高^[28], Ce 正异常变弱, Eu 负异常增强, Nb、Ta 含量和 Nb/Ta 比值增加。炉库和白草矿床中岩浆成因 Ce、U 烧绿石的 Nb/Ta 比值较低, 平均为 10, 而炉库和白草全岩 Nb/Ta 平均为 18, 高于花岗岩中 Nb/Ta 比值 16 与伟晶岩中 Nb/Ta 比值 14^[29], 与 Ballouard 等^[30]提出的 0.035 % 烧绿石族矿物结晶可以使残余熔体的 Nb/Ta 比值提高到 25, 直到熔体完全耗尽 Ta (和 Nb) 的结果一致。而另一种 Nb 的独立矿物褐钇铌矿, Nb/Ta 比值在 32~130 (平均 96.5), $w(\Sigma\text{REE}) 100000 \times 10^{-6}$, 我们推测褐钇铌矿结晶会导致残余熔/流体的 Nb/Ta 比值与 REE 大幅降低。

烧绿石对残余熔/流体中的 LREE 和 Nb、Ta 元素起到绝对的控制作用 (图 12), 受富集 LREE、低 Nb/Ta 比值烧绿石结晶影响, 残余熔体的 Nb/Ta 比值升高^[30]。在没有其他富 Nb、Ta 的矿物结晶条件下, 岩浆期后热液仍具有高 Nb/Ta 比值的特征。而部分样品中, 高 Nb/Ta 比值 (约 100) 且富集重稀土的褐钇铌矿在局部结晶, 使得与其共生的 I 型热液锆石的 LREE 含量明显升高, $(\text{Lu}/\text{La})_N$ 比值低 (1~52), Nb/Ta 比值 (7~11) 较低, 而无褐钇铌矿结晶的 II 型热液锆石则具有高于岩浆锆石, 低于 I 型热液锆石的 LREE 含量, 和较高的 Nb/Ta 比值 (11~48) (附表 4)。



a. 白草、炉库正长岩脉全岩 Nb-ΣREE 图; b. 白草、炉库正长岩脉全岩 Nb-Zr 图

图 12 白草、炉库正长岩 Nb-Zr-REE 元素相关性

Fig. 12. Correlations of Nb-Zr-REE elements of syenites from the Baicao and Luku deposits.

5.3 榭石成因与意义

榭石作为正长岩中常见副矿物, 其 HFSE 和 REE 含量较高, $w(\text{Nb})$ 约 10000×10^{-6} , $w(\Sigma\text{REE})$ 约 20000×10^{-6} , 是形成富 Nb、REE 热液的重要物质来源^[31-32]。由于岩浆早期 Nb 的含量最高, 因此富 Nb 榭石代表了早期的矿化。LA-ICP-MS 的 U-Pb 定年结果表明, 白草矿床中正长岩的榭石年龄为 (258.4 ± 2.1) Ma, 与王汾连等 (2013)^[13] 获得的白草 (257.8 ± 1.3) Ma、炉库 (255.6 ± 1.5) Ma 正长岩脉的榭石 U-Pb 年龄, 以及 Zhong 等^[33] 获得的被正长岩脉穿切的红格辉长岩体中的榭石 U-Pb 年龄 (258.7 ± 2.0) Ma 在误差范围内一致, 有力地证明了白草矿床属于峨眉山幔柱岩浆活动的产物。

岩相学特征表明, 炉库、白草正长岩脉中自形信封状榭石生长于岩浆阶段的钾长石或条纹长石之间, Th/U 比值为 1~7, 且 Zr 温度计结果表明其形成温度高于 900 °C, 为典型岩浆榭石^[34]。根据榭石的地球化学特征, 可将其划分为 2 类: I 型榭石以 Eu 负异常、低 Nb/Ta 比值 (5~9) 和稀土元素富集 ($w(\Sigma\text{REE}) 24000 \times 10^{-6}$) 为特征, 该类榭石在整个正长岩脉中广泛分布; II 型榭石以 Eu 正异常, 高 Nb/Ta

(13~15), 稀土元素总量相对较低($w(\Sigma\text{REE}) 3800 \times 10^{-6}$)为特征(图 13), 且 HFSE 元素(如 Nb 和 Zr)含量明显低于 I 型榭石(图 13)。该样品(LK2032)中的 Ce 烧绿石具有高 REE 含量、低 Nb/Ta 比值以及明显的 Eu 负异常特征(图 13)。我们认为, 这 2 类榭石微量元素组成的不同, 是由岩浆结晶出烧绿石所导致: 早期岩浆较为富集 REE、HFSE, 因此广泛结晶出 Eu 负异常、REE 和 HFSE 富集的 I 型榭石。后结晶出的 II 型榭石, 由于 I 型榭石和 Ce 烧绿石的结晶带走了岩浆中大量的 REE 和 HFSE, 导致残余岩浆中 REE 和 HFSE 相对亏损; 而 I 型榭石和 Ce 烧绿石亏损 Eu, 导致残余岩浆中则较为富集 Eu, 此时结晶的 II 型榭石较为亏损 REE 和 HFSE, 但 Eu 呈正异常(图 13)。同时, 受烧绿石结晶影响, 残余熔体的 Nb/Ta 比值升高, 导致后结晶的 II 型榭石 Nb/Ta 比值(13~15)较 I 型榭石 Nb/Ta 比值(5~9)升高。同一样品(LK2032)中与烧绿石共生的两类岩浆榭石的形成温度相似(910~940 °C)、Nb/Ta 比值不同、REE 含量出现快速变化, 以及 II 型岩浆榭石与 Ce 烧绿石的微量元素组成的互补性(图 13), 均说明烧绿石结晶晚于 I 型岩浆榭石, 早于 II 型岩浆榭石。即 Ce、U 烧绿石形成于 900 °C 左右的岩浆阶段。

5.4 岩浆-热液演化过程

对比 Ce-U 烧绿石与 Ta 烧绿石在形态和主微量元素组成, 根据 Ce-U 烧绿石被岩浆锆石包裹, 以及 2 类岩浆榭石之间存在 Ce 烧绿石析出, 我们认为数量众多的 Ce-U 烧绿石为岩浆结晶产物, 而较少见的 Ta 烧绿石为热液交代早期 Ce-U 烧绿石形成。炉库和白草碱性岩型 Nb-Zr-REE 矿床是岩浆结晶分异和热液共同作用的结果, 但以岩浆结晶分异为主导作用。

同时, 我们认为岩浆结晶分异过程可以划分为 2 个阶段: 早期岩浆阶段, 钾长石、微斜长石、黑云母等钾矿物发生结晶分异, 使得残余熔体中 Nb、Zr、REE 等 HFSE 含量升高而溶解度降低。随着温度降低, HFSE 沉淀于钾长石间形成粗粒烧绿石、锆石、榭石、磷灰石等矿石矿物; 晚期岩浆阶段, 钠长石、霓石等钠矿物结晶分异, HFSE 再度发生富集。随温度降低 HFSE 发生沉淀, 在钠长石晶间结晶出细粒烧绿石、锆石、磷灰石(图 14)。

热液阶段为岩浆期后的岩浆热液交代改造早期矿石矿物烧绿石、锆石等, 并带走其中的 HFSE, 如锆石中的 HREE 元素、烧绿石中的 Nb 元素、REE 元素等, 形成热液锆石与 Ta 烧绿石以及褐钨铋矿。众多烧绿石、锆石以及榭石具有岩浆结晶特征, 因此本研究认为岩浆结晶分异, 导致 Nb、Zr、REE 等 HFSE 大量沉淀, 形成丰富的 Ce-U 烧绿石、锆石等矿石矿物, 是炉库、白草 Nb-Zr-REE 矿床的主要成矿期, 而局部岩浆热液的交代使得本就富高场强元素的钠长岩出现脉状锆石、Ta 烧绿石等热液矿物, 形成高质量分数矿段。

6 结论

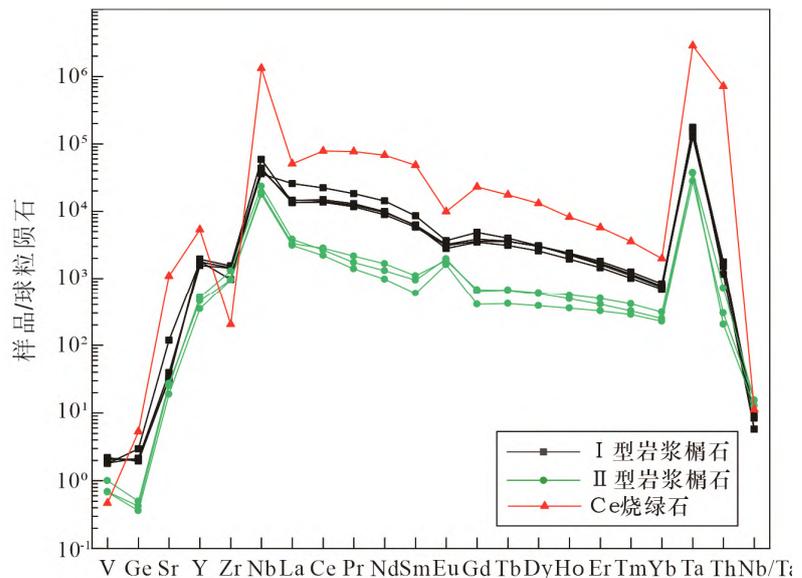


图 13 II 型岩浆榭石与 Ce 烧绿石的元素、Nb/Ta 比值互补关系
Fig. 13. The complementary relationship between elements and Nb/Ta ratios of Type II magmatic titanites and those of Ce-pyrochlores.

1) 岩浆榍石 U-Pb 年龄为(258±2.1) Ma, 与前人获得的炉库和白草碱性岩及红格辉长岩的锆石 U-Pb 年龄基本一致, 表明其为峨眉山地幔柱岩浆活动的产物。

2) 炉库和白草矿床中烧绿石与锆石、榍石共生, Ce、U 烧绿石、岩浆锆石和岩浆榍石形成于高温(近 900 °C)、高氧逸度的岩浆阶段, 是岩浆结晶分异的产物, 而 Ta 烧绿石、热液锆石则形成于较晚期的岩浆热液阶段。

3) 高度富集 Nb、Ta、REE 等高场强元素的烧绿石或褐钨铀矿的结晶, 会导致同期锆石、榍石的 Nb/Ta 比值和 REE 含量、配分出现明显变化。烧绿石结晶导致其它副矿物的 REE 含量降低、Nb/Ta 比值升高, 而它形褐钨铀矿的析出则导致残余熔/流体的 HREE 含量明显下降、Nb/Ta 比值降低。

4) 炉库和白草矿床的岩浆-热液演化过程可大致表述为: 早期岩浆阶段钾长石、微斜长石、黑云母等富 K、贫 HFSE 的矿物结晶分异, Ce、U 烧绿石、锆石和榍石大量沉淀; 晚期岩浆阶段钠长石、霓石等富 Na、贫 HFSE 的矿物结晶分异, 使得残余高场强元素再次富集, 结晶出细粒锆石、Ce、U 烧绿石和榍石; 热液阶段早期矿石矿物被交代, 形成热液锆石、褐钨铀矿和 Ta 烧绿石等。该区 Nb、Zr、REE 矿化是由岩浆结晶分异起主导作用, 晚期热液交代作用使得钠长岩中 Nb-Zr-REE 更为富集。

致谢: 对帮助完成本文分析工作的矿床地球化学国家重点实验室郑文勤、戴智慧、唐燕文、董少花、杨淑勤和胡静等技术人员表示衷心的感谢!

附录:

附表 1 白草(BC)、炉库(LK)正长岩主量(%)、微量元素(ppm)分析结果

附表 2 副矿物电子探针代表性数据

附表 3 烧绿石 LA-ICPMS 微量分析结果

附表 4 锆石 LA-ICPMS 微量分析结果

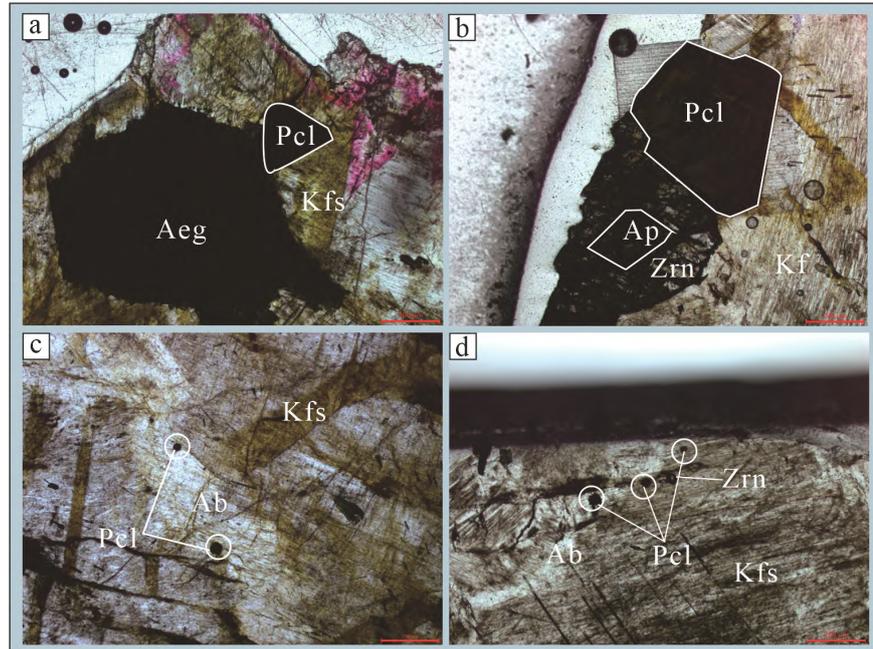
附表 5 榍石 LA-ICPMS 微量分析结果

附表 6 榍石 LA-ICPMS U-Pb 定年数据

附表信息参见“录用定稿”首发版附加材料

参 考 文 献:

- [1] Pollard P J. Geologic characteristics and genetic problems associated with the development of granite-hosted deposits of tantalum and niobium[M]. Springer, 1986: 240-256.



a、b. 钾长石间粗粒烧绿石; c、d. 钠长石间细粒烧绿石

图 14 不同粒度的烧绿石

Fig. 14. Different sized particles of pyrochlore.

- [2] 王汾连, 赵太平, 陈伟. 铌钽矿研究进展和攀西地区铌钽矿成因初探[J]. 矿床地质, 2012, 31(2): 16.
- [3] Kovalenko V I, Tsaryeva G M, Goreglyad A V, et al. The peralkaline granite-related Khaldzan-Buregtye rare metal (Zr, Nb, REE) deposit, western Mongolia[J]. *Economic Geology*, 1995, 90: 530-547.
- [4] Andreeva I A. Genesis and mechanisms of formation of rare-metal peralkaline granites of the KhaldzanBuregtye massif, Mongolia: Evidence from melt inclusions[J]. *Petrology*, 2016, 24(5): 462-476.
- [5] Kempe U. Magmatic and metasomatic processes during formation of the Nb-Zr-REE deposits KhaldzanBuregte and Tsakhir (Mongolian Altai): Indications from a combined CL-SEM study[J]. *Mineralogical Magazine*, 1999, 63(2): 165-177.
- [6] Timofeev A, Williams-Jones A E. The origin of niobium and tantalum mineralization in the Nechalacho REE deposit, NWT, Canada[J]. *Economic Geology*, 2015, 110 (7): 1719-1735.
- [7] Möller V, Williams-Jones A E. Petrogenesis of the Nechalacho layered suite, Canada: magmatic evolution of a REE-Nb-rich nepheline syenite intrusion[J]. *Journal of Petrology*, 2016, 57(2): 229-276.
- [8] Sheard E R, Williams-Jones A E, Heiligmann M, et al. Controls on the concentration of zirconium, niobium, and the rare earth elements in the Thor Lake rare metal deposit, Northwest Territories, Canada[J]. *Economic Geology*, 2012, 107(1): 81-104.
- [9] 冯守忠. 内蒙古巴尔哲碱性花岗岩稀有稀土矿床地质特征及成因探讨[J]. 火山地质与矿产, 2000, 21(2): 137-142.
- [10] Yang W B, Niu H C, Li N B, et al. Enrichment of REE and HFSE during the magmatic-hydrothermal evolution of the Baerzhe alkaline granite, NE China: Implications for rare metal mineralization[J]. *Lithos*, 2020, 358-359: 105411.
- [11] 施泽民, 彭代亨, 周伯弗. 红格钒钛磁铁矿碱性岩脉中的稀有元素矿物[J]. 矿物岩石, 1980, 1(1): 4-20.
- [12] 贺金良. 四川攀西地区铌钽矿床成矿地质条件及找矿前景[J]. 四川地质学报, 2004, 24(4): 206-211.
- [13] 王汾连, 赵太平, 陈伟, 等. 峨眉山大火成岩省赋 Nb-Ta-Zr 矿化正长岩脉的形成时代和锆石 Hf 同位素组成[J]. 岩石学报, 2013, 29 (10): 3519-3532.
- [14] 王汾连. 攀西地区二叠纪铌钽矿的成因研究: 以炉库和白草矿区为例[D]. 北京: 中国科学院大学(博士学位), 2014.
- [15] Wang F L, Wang C Y, Zhao T P. Boron isotopic constraints on the Nb and Ta mineralization of the syenitic dikes in the ~260Ma Emeishan large igneous province (SW China)[J]. *Ore Geology Reviews*, 2015, 65: 1110-1126.
- [16] Zhou M F, Malpas J, Song X Y, et al. A temporal link between the Emeishan large igneous province (SW China) and the end-Guadalupean mass extinction[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 196(3/4): 113-122.
- [17] Zhong H, Zhou X H, Zhou M F, et al. Platinum-group element geochemistry of the Hongge Fe-V-Ti deposit in the Pan-Xi area, southwestern China[J]. *Mineralium Deposita*, 2002, 37(2): 226-239.
- [18] 杨铸生, 段惠敏, 王秀京. 四川攀西地区铌钽矿床的地质特征及找矿方向[J]. 四川地质学报, 2007, 27(4): 248-254.
- [19] Liu Y, Hu Z, 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): 34-43.
- [20] Ludwig K R. ISOPLOT 3: A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel[M]. Berkeley Geochronology Centre Special Publication, 2003.
- [21] Tera F, Wasserburg G J. U-Th-Pb systematics in three Apollo 14 basalts and the problem of initial Pb in lunar rocks[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1972, 14(3): 281-304.
- [22] Sun S S, McDonough W F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes[J]. *Geological Society*, 1989, 42: 313-345.
- [23] Anderson J L, Barth A P, Wooden J L, et al. Thermometers and thermobarometers in granitic systems[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2008, 69(1): 121-142.
- [24] Hayden L A, Watson E B, Wark D A. A thermobarometer for sphene (titanite)[J]. *Contributions to Mineralogy & Petrology*, 2008, 155(4): 529-540.
- [25] 高晓英, 郑永飞. 金红石 Zr 和锆石 Ti 含量地质温度计[J]. 岩石学报, 2011, 27(2): 417-432.
- [26] Uchida E, Endo S, Makino M. Relationship Between Solidification Depth of Granitic Rocks and Formation of Hydrothermal Ore Deposits[J]. *Resource Geology*, 2007, 57(1): 47-56.
- [27] Li X, Zhang C, Behrens H, et al. Calculating biotite formula from electron microprobe analysis data using a machine learning method based on principal components regression[J]. *Lithos*, 2020, 356-357: 105371.
- [28] Rayner N, Stern R A, Carr S D. Grain-scale variations in trace element composition of fluid-altered zircon, Acasta Gneiss Complex, northwestern Canada[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2005, 148(6): 721-734.
- [29] Stepanov A, Mavrogenes J A, Meffre S, et al. The key role of mica during igneous concentration of tantalum[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2015, 33(44): 3601-3606.
- [30] Ballouard C, Massuyeau M, Elburg M A, et al. The magmatic and magmatic-hydrothermal evolution of felsic igneous rocks as seen through Nb-Ta geochemical fractionation, with implications for the origins of rare-metal mineralizations[J]. *Earth-Science Reviews*, 2020, 203: 103115.
- [31] 汪龙波, 高军波, 杨瑞东, 等. 黔西北上二叠统宣威组底部富铌多金属层地球化学特征研究[J]. 地质论评, 2020, 66(6): 1696-1709.
- [32] 杜胜江, 温汉捷, 罗重光, 等. 滇东-黔西地区峨眉山玄武岩富 Nb 榴石矿物学特征[J]. 矿物学报, 2019, 39(3): 253-263.
- [33] Zhong H, Campbell I H, Zhu W G, et al. Timing and source constraints on the relationship between mafic and felsic intrusions in the Emeishan large igneous province[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(5): 1374-1395.
- [34] Cao M J, Qin K Z, Li G M, et al. In situ LA-(MC)-ICP-MS trace element and Nd isotopic compositions and genesis of polygenetic titanite from the Baogutu reduced porphyry Cu deposit, Western Junggar, NW China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2015, 65(4): 940-954.