

白云鄂博富稀土元素碳酸岩岩墙的地球化学特征及稀土富集机制*

杨学明¹ 杨晓勇¹ 陈天虎² 张培善³ 陶克捷³

M. J. Le Bas⁴ P. Henderson⁵

(1 中国科学技术大学地球和空间科学系,合肥 2 合肥工业大学资源与环境科学系,合肥 3 中国科学院地质研究所,北京 4 Department of Geology, University of Leicester, Leicester LE1 7RH, U.K. 5 The Natural History Museum, London SW7 5BD, U.K.)

提 要: 本文重点解剖了一条距白云鄂博 REE-Nb-Fe 矿床东矿 NE 方向 3 km, 切割白云鄂博群 H1 及 H2 岩性段的细粒方解石碳酸岩岩墙的岩石地球化学特征。结果表明, 碳酸岩的稀土元素含量变化大, 最高可达 20%, 已构成稀土富矿石。碳酸岩的轻稀土元素高度富集, 轻、重稀土元素之间发生了极度分馏, 但无 Eu 异常的显示。形成这种岩石地球化学特征的可能机制为: 碳酸岩浆直接来源于岩石圈富集地幔的低程度部分熔融作用 ($F < 1\%$), 残留地幔矿物组合以富含石榴石为特征; 碳酸岩浆在地壳深部岩浆房中的分离结晶作用。碳酸岩的稀土元素和微量元素分布型式均与白云鄂博 REE-Nb-Fe 矿床的赋矿细粒白云石大理岩十分相似。然而, 碳酸岩的主要元素以 Ca 为特征, 不同于赋矿细粒白云石大理岩。本文认为造成这种差异的原因在于碳酸岩岩墙没有遭受大规模的白云岩化作用的影响, 而赋矿细粒白云石大理岩则可能是碳酸岩经白云岩化作用的产物。

关键词: 稀土元素 (REE) 碳酸岩 分离结晶作用 热液作用 白云鄂博

自从白云鄂博火成碳酸岩 (carbonatite) 岩墙的研究成果报道^[8]以来, 越来越多的地质地球化学证据显示, 白云鄂博超大型稀土-铌-铁矿床的赋矿白云石大理岩能够与碳酸岩进行对比^[1,2,7,9,11,26]。尽管目前尚不清楚碳酸岩岩墙的侵入作用是否与矿床的形成存在必然的内在联系, 但是可以相信碳酸岩岩墙的深入研究必将为解开矿床的成因之迷提供有价值的线索。野外地质填图查明, 有数十条碳酸岩岩墙分布于矿床的北东方向 0~3.5 km 的地段内, 切割宽沟背斜核部的五台群及其南翼白云鄂博群的 H1 至 H9 岩性段; 在白云次级向斜的南翼也找到了若干条碳酸岩岩墙^[3]。值得注意的是, 在这些岩墙两侧的接触带围岩中广泛发育着碱质交代为特征的霓长岩 (fenite)^[8,26]。从化学成分来看, 这些碳酸岩岩墙以钙质为主, 其中有 3 条碳酸岩岩墙富含稀土元素 (REE); 而镁质碳酸岩岩墙只观测到 2 条。本文重点解剖一条富 REE 碳酸岩岩墙的岩石地球化学特征, 讨论其 REE 富集机制, 并与赋矿白云石大理岩进行对比。

1 碳酸岩岩墙的岩石学特征

研究的碳酸岩岩墙位于白云鄂博矿床东矿 NE 约 3 km 的都拉哈拉山的西北麓, 斜切白

* 本文得到国家教委科研基金的资助

杨学明, 男, 35 岁, 副教授, 主要从事矿物学和岩石地球化学的教学和科研工作。邮政编码: 230026

云鄂博群底部 H1 粗粒石英砂岩和砾岩以及 H2 的细粒石英岩。岩墙走向约 40° ，倾向 NW，倾角 $85^\circ \sim 89^\circ$ ；岩墙露头长约 60 m，宽度 1.1~1.5 m。岩墙与 H1 和 H2 围岩界线分明，在其两侧的接触带形成以钠铁闪石-镁质钠闪石、钠长石、金云母为特征的宽约 10~20 cm 的霓长岩化带。这些以碱质为特征的矿物有时沿围岩裂隙及节理分布，离开接触带可达 20~30 m 之遥。

碳酸岩岩性较为均一，但常见围岩捕虏体和捕虏晶，如石英砂岩、石英岩和霓长岩、钠铁闪石等。岩石呈细粒结构，有时为似斑状结构。因受后期构造影响，岩石发生了强烈变形，组成矿物多呈定向排列，大的方解石斑晶的解理缝发生弯曲，出现波状消光。岩石主要矿物是方解石，呈自形一半自形，粒径为 0.2~0.4 mm，大的斑晶可达 5~7 mm；颗粒之间多保留 120° 的三连晶关系，为典型的细粒火成碳酸岩结构，可称为细粒方解石碳酸岩 (alvikite)。方解石以富含 Sr 和 Mn 为特征，但其 REE 含量多在电子探针的检测限以下^[1]。次要矿物为氟碳铈矿和氟碳钙铈矿，多呈自形一半自形粒状，粒径为 0.01~0.07 mm，大者可达 0.3~0.5 mm，往往许多细小颗粒组成粒状集合体，与方解石呈相嵌接触关系，说明它们是从碳酸岩浆直接结晶而成的原生矿物^[2]；镜下多呈浅褐色—淡黄色，多色性微弱，正高突起，高级干涉色。此外，岩石还含有氟碳铈钍矿、钠铁闪石-镁质钠闪石、磷灰石、磁铁矿、独居石、褐帘石、石英、萤石和重晶石等。有意义的是，氟碳铈矿和氟碳钙铈矿的 REE 配分型式与白云鄂博矿床的赋矿白云石大理岩中的这些矿物十分相似^[2]。

2 碳酸岩岩墙的岩石地球化学特征

2.1 稀土元素

利用 ICP 对采自都拉哈拉碳酸岩岩墙的 6 个碳酸岩全岩样品分析表明，其 REE 含量高，变化范围大，介于 1.45%~19.92%，平均为 8.36%，业已构成 REE 富矿石。球粒陨石标准化 REE 分布型式呈现 LREE 强烈富集、无 Eu 异常（图 1），与世界其他地区碳酸岩的 REE 分布型式一致。 $(La/Yb)_n$ 比值介于 139~1776，平均为 814，说明碳酸岩的轻、重稀土元素之间发生了极度分馏。此外，不同样品的稀土元素含量相差近 14 倍，预示碳酸岩岩墙内 REE 分布非常不均匀。这与岩石薄片观察所发现的氟碳铈矿等稀土矿物局部高度集中^[2]（可达体积 15%~20%）的结果相吻合。此外，方解石虽然富含 Sr 和 Mn，表现为典型的火成碳酸岩的特征，但其 REE 含量多在电子探针的检测限以下^[1]，预示 REE 主要赋存在氟碳铈矿等稀土矿物之中。

霓长岩及霓长岩化石英砂岩的 REE 分布型式明显不同于碳酸岩，其 REE 含量较低，出现明显的负 Eu 异常，为向右缓倾的型式（图 1），但其 LREE 与正常沉积石英砂岩相比有所增高，Eu 异常有所减小，HREE 保持相对平缓。这些特征是碳酸岩岩墙的侵入及其对围岩进行 Na 质交代作用形成霓长岩的直接反映。

2.2 微量元素

利用 XRF 分析了 7 个碳酸岩样品和 4 个霓长岩全岩样品的主要元素（熔片法）和微量元素（压片法）含量。以原始地幔进行标准化的碳酸岩微量元素蜘蛛图解表明，碳酸岩富含 Ba, Th, LREE 和 Sr，变化多端的 Nb 和 P，以及较低的 Rb, K 和 Ti（图 2），Zr 虽含量较低，但异常并不显著。这种微量元素蜘蛛图与常见的细粒方解石碳酸岩完全一致。值得指出

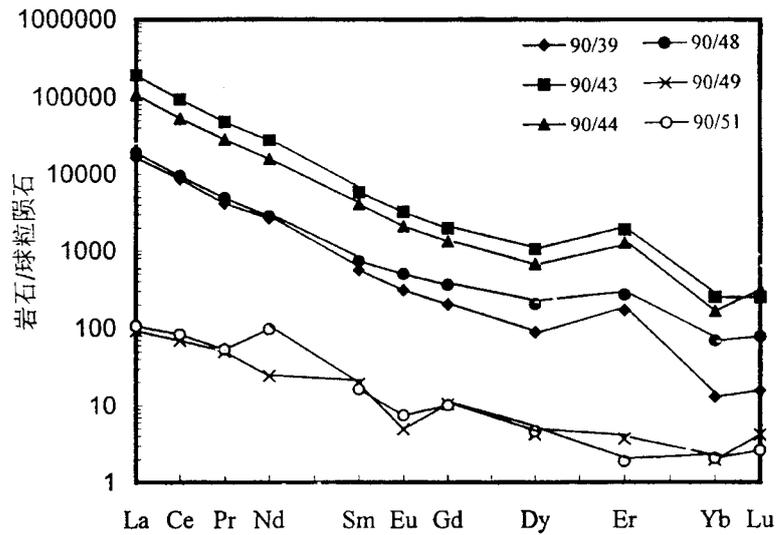


图 1 白云鄂博碳酸岩岩墙代表性样品的球粒陨石标准化 REE 分布型式图解
(球粒陨石标准化数据引自 Boynton, 1984)

样品 90/39, 90/43, 90/44, 90/48 为碳酸岩; 样品 90/49, 90/51 为霓长岩

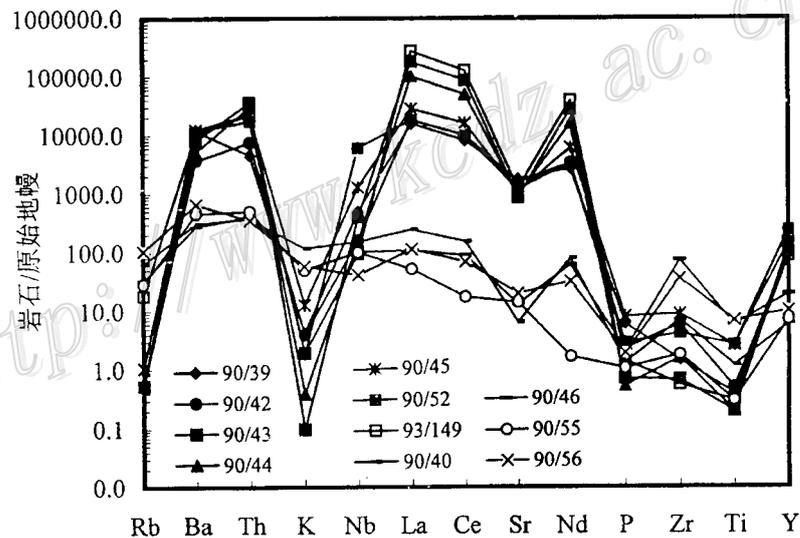


图 2 白云鄂博碳酸岩岩墙代表性样品的原始地幔标准化微量元素蜘蛛图解
(原始地幔标准化数据引自 Wood 等, 1979)

样品 90/39, 90/42, 90/43, 90/44, 90/45, 90/52, 93/149 为碳酸岩; 样品 90/40, 90/46, 90/55, 90/56 为霓长岩

的是, 它们与白云鄂博超大型 REE-Nb-Fe 矿床的细粒赋矿白云石大理岩 (H₈) 的微量元素蜘蛛图^[9,11]几乎重叠。这种相似性暗示着碳酸岩与赋矿白云石大理岩可能存在成因联系, 说明它们的物源特征具有相似性。全岩 Sm-Nd 同位素测年结果表明^[4], 碳酸岩岩墙形成年

龄 $t_{2\sigma} = (1223 \pm 65) \times 10^6$ a, $I_{Nd} = 0.510926 \pm 35(2\sigma)$, $\epsilon_{Nd}(t) = -2.63 \pm 0.68$ 。这个年龄在误差范围内与白云鄂博稀土矿的 Sm-Nd 等时年龄是一致的, 它们的初始 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值也十分接近^[9]。

与未蚀变的石英砂岩相比, 霓长岩的 SiO_2 含量降低、 Na_2O 和 Fe_2O_3 显著升高, 说明霓长岩化作用带入了 Na 和 Fe, 带出了 Si。此外, 霓长岩的微量元素蜘蛛图解显示了较高的 Rb, K 和 Zr, 保留了一般沉积石英砂岩的特征, 但是 Ba, La, Ce, Nd, Sr 明显呈现富集(图 2), 这是碳酸岩岩墙引起的围岩霓长岩化作用所叠加上去的特征。从形成时间上来看, 霓长岩与碳酸岩是同时的, 或者略晚一些^[26]。所以, 文献 [4] 用霓长岩和碳酸岩作为全岩 Sm-Nd 同位素测年样品所获得的测年结果应该是可靠的。

3 碳酸岩的稀土元素富集机制

都拉哈拉富 REE 碳酸岩业已达到 REE 富矿的品位。REE 主要赋存在氟碳铈矿和氟碳钙铈矿等稀土矿物之中; 岩石结构分析表明, 它们与方解石呈相嵌接触关系, 说明它们是从碳酸岩浆直接结晶而成的原生矿物^[2]。这种岩石结构关系在 Mountain Pass 富稀土元素碳酸岩中也有发现^[10]。值得指出的是, 碳酸岩中氟碳铈矿和氟碳钙铈矿的稀土元素配分型式与白云鄂博矿床的赋矿白云石大理岩中的这类矿物十分相似^[2]。碳酸岩的微量元素蜘蛛图解和形成时代亦与赋矿白云石大理岩和稀土矿石几乎相同。这些地球化学特征说明了碳酸岩的形成与白云鄂博矿床的成因可能存在着某种内在的联系。此外, 已经获得的 O、C 和 Sr 研究成果^[11]支持这种推论。需要讨论的问题是: ① 究竟是什么机制促使碳酸岩的 REE 达到如此极度富集呢? ② 为何富 REE 碳酸岩是钙质的, 而赋矿白云石大理岩是镁质? 即为什么它们的微量元素(包括 REE)相似, 但是主要元素相异呢?

研究表明, REE 碳酸岩中的方解石富含 Sr 和 Mn, 且 Sr 与 Mn 呈反相关关系, 反映碳酸岩经历了分离结晶作用^[1,5]。图 1 和图 2 以及利用全岩的 $\text{La}/\text{Sr}-\text{La}/\text{Nd}$ 和 $\text{Ba}/\text{Sr}-\text{La}/\text{Sr}$ 等所作的图解也说明了碳酸岩发生了分离结晶作用。可以推测, 大量方解石的结晶分离致使残余岩浆中 REE 高度富集。REE 的这种富集过程与 Mountain Pass 碳酸岩十分相似。实验研究结果证实, Mountain Pass 碳酸岩的分离结晶作用的进行能够促使残余岩浆中 REE 富集于氟碳铈矿之中; 在 100 MPa 和 550 °C 条件下, 氟碳铈矿直接从残余碳酸岩浆结晶出来, 导致从残余岩浆的 REE (La) 含量高达 13.17%^[12]。Wyllie 等 (1996) 指出碳酸岩 REE 的高度富集过程应该发生在地壳环境中, 但是这种源于地幔的碳酸岩岩浆的 REE 初始浓度不能太低, 否则 REE 进入主要碳酸盐矿物和其他矿物, 没有机会形成 REE 矿物^[12]。如果碳酸岩岩浆的 REE 浓度高于这个最低水平, 那么排除形成 REE 碳酸岩的最主要的因素是在碳酸岩岩浆的结晶过程中, 有结晶温度较高的含 REE 矿物(例如, 磷灰石、独居石、钙钛矿等)从岩浆中结晶分离, 带出了相当数量的 REE。这样的结果必然不能形成 REE 碳酸岩, 而是形成常见的磷灰石-磁铁矿型碳酸岩^[12,13]。

由于在白云鄂博地区没有出露与碳酸岩共生的硅酸不饱和的碱性岩石, 所以我们很难判断都拉哈拉碳酸岩是源于地幔软流圈的低程度部分熔融作用的霞石质岩浆经地壳环境下的液态不混溶作用 (immiscibility) 所形成的可能性, 尽管目前也不能排除这种机制的存在。在中元古代, 白云鄂博处于华北地台北缘的裂谷环境中, 在引张下陷的过程中还接受了海相沉

积^[14]。这种构造背景显然不同于东非大陆型裂谷^[13]。因此,在火成碳酸岩的岩石组合上可能出现了差异。即使在地壳环境中发生了我们无法观察的液态不混溶作用,REE 也不会从熔离出的碳酸岩熔体中得到有意义的富集^[12]。这样,可以设想碳酸岩浆直接形成于岩石圈地幔极低程度的部分熔融作用。扣除以分离结晶作用造成的 REE 高度富集的影响,假定样品 90/39 (见图 1 和 2) 代表原始的碳酸岩浆,那么产生这种岩浆必须要求地幔源区是一种已经富集的地幔。大量高温高压实验研究表明,在压力为 2.1~3.1 GPa 和温度为 930~1080 ℃ 的上地幔条件下,地幔二辉橄榄岩的部分熔融作用能够产生碳酸岩熔体^[15~18]。利用高压下测定的微量元素在碳酸岩熔体与单斜辉石、橄榄石^[19]、石榴石、角闪石^[20]之间的分配系数数据,按照批式部分熔融作用模型^[21]和高温高压实验确定的矿物组合^[15~18]合理设定残留矿物相,进行模拟计算。结果表明,比原始地幔^[22]富集 10~20 倍的富集地幔按 1% 的低程度部分熔融作用,可以形成 REE 浓度高约 1000×10^{-6} 的初始碳酸岩熔体。残留矿物相中的石榴石要求不低于 20%。这种 REE 已经初步富集的碳酸岩熔体再经历地壳环境中的分离结晶作用就能够达到观察到的碳酸岩的 REE 浓度水平。

有意义的是,稀土碳酸岩的微量元素蜘蛛图(图 2)与白云鄂博超大型稀土-铈-铁矿床的细粒赋矿白云石大理岩(H8_f)的微量元素蜘蛛图^[2,3]几乎重叠,REE 型式也十分相似,暗示它们之间可能存在成因联系。研究表明,白云鄂博赋矿粗粒大理岩体是一个碳酸岩侵入体,随后由于构造作用和糜棱岩化作用促使粗粒白云石大理岩发生细粒化,形成较细粒的白云石大理岩,成矿热液导致其发生重结晶作用;稀土-铈-铁成矿作用不是后生的,而是和碳酸岩岩浆活动有关^[9,11]。虽然回答第二问题目前还存在困难,但是白云岩化作用的可能模式是由于碳酸岩浆的侵入作用,引起本区对流的热液体系重新调整,导致镁从白云鄂博群沉积岩,特别是页岩,活化转移到碳酸岩体之中致使其发生白云岩化作用。而碳酸岩岩墙由于产生的热量太小,以至不能形成一定规模的对流热液体系,所以它们多数没有发生白云岩化作用。如果这种模式成立,那么在赋矿粗粒大理岩体必然存在钙质碳酸岩的残留体。事实上,在野外很难找到这种残留体。事实上,在野外很难找到这种残留体。另一种可能性是,赋矿粗粒白云石大理岩是原生白云质碳酸岩浆冷却结晶作用而形成,是和钙质碳酸岩岩墙同源岩浆不同阶段的产物。这种推测的直接依据是切割赋矿粗粒白云石大理岩上覆 H9 板岩的另外一条细粒碳酸岩岩墙也是钙质的,没有发生白云岩化作用;它与白云石大理岩的微量元素和碳以及氧同位素地球化学特点是一致的^[11]。

地幔流体的微量元素蜘蛛图与常见的碳酸岩也是相似的,是引起地幔交代作用的重要介质之一^[23]。假设这种地幔流体交代沉积石灰岩或者白云岩而形成了赋矿白云石大理岩,使其具有碳酸岩的岩石地球化学特征,那么大理岩的矿物共生组合和矿物生成顺序应该遵从交代关系。事实上,文献[24, 25]描述的岩石结构和矿物生成顺序与矿化碳酸岩是一致的,赤铁矿形成于磁铁矿之后,而不是如文献[6]所描述的赤铁矿经地幔流体交代反应形成了磁铁矿。因此,白云鄂博 REE 矿床属于地幔流体交代成因的可能性还需要进一步研究。

作者衷心感谢包头稀土钢铁公司矿山研究所的张士运、王文志和郝平海、矿山办的黄声光和白云鄂博矿山的吴占江等同志在野外工作所给予的帮助。感谢 Leicester 大学地质系的 Nick Marsh 和 Robert Kelly 在样品的 XRF 分析和 Emma Mansley 在样品的 ICP 分析工作中所给予的热情帮助。本文是中国科学院和英国皇家学会的合作项目的部分成果,并得到英国皇家学会和英国文化委员会的研究基金(Fellowship)的资助。

参 考 文 献

- 1 杨学明, 杨晓勇, 邹明龙等. 白云鄂博碳酸盐矿物的成因矿物学研究. 岩石矿物学杂志, 1997, 16 (增刊): 50~54.
- 2 杨学明, 张培善, 陶克捷等. 白云鄂博稀土氟碳酸盐矿物的共面网定向附生结构. 科学通报, 1998, 43 (2): 209~212.
- 3 陶克捷, 杨志明, 杨学明. 白云鄂博火成碳酸岩岩墙(脉)与稀土、铈矿化关系研究. 北京: 中国科学院地质研究所科研报告. 1996, 1~73.
- 4 张宗清, 唐索寒, 王进辉等. 白云鄂博稀土矿床形成年龄的新数据. 地球学报, 1994, (1~2): 85~94.
- 5 杨学明, 杨晓勇, 张培善等. 白云鄂博碳酸盐矿物的矿物化学成分标型特征. 高校地质学报, 1998, 4 (1): 34~42.
- 6 曹荣龙, 朱寿华, 王俊文. 白云鄂博铁-稀土矿床的物质来源和成因理论问题. 中国科学(B辑), 1994, 24 (12): 1298~1307.
- 7 Yuan Z, Bai G, Wu C, et al. Geological features and genesis of the Bayan Obo REE ore deposit, Inner Mongolia, China. Applied Geochem., 1992, 7: 429~442.
- 8 Le Bas M J, Keller J, Tao K, et al. Carbonatite dykes at Bayan Obo, Inner Mongolia, China. Mineral. Petrol. 1992, 46: 195~228.
- 9 Le Bas M J, Yang X M, Zhang P S, et al. Geochemical characteristics of the Fe-REE carbonatitic complex at Bayan Obo, Inner Mongolia, China. ABSTRACT of 30th IGC, 1996, 2: 390, Beijing, 4~14.
- 10 Mariano A N. Economic geology of rare earth elements. Reviews in Mineralogy, 1989, 21: 309~334.
- 11 Le Bas M J, Spiro B and Yang Xueming. Oxygen, carbon and strontium isotope study of the carbonatitic dolomite host of the Bayan Obo Fe-Nb-REE deposit, Inner Mongolia, N China. Mineralogical Magazine, 1997, 61: 531~541.
- 12 Wyllie P J, Jones A P, Deng J. Rare earth elements in carbonate-rich melts from mantle to crust. In: Jones A P, Wall F, Williams C T, ed. Rare Earth Minerals: Chemistry, origin and ore deposits. London: Chapman & Hall, 1996.
- 13 Le Bas M J. Carbonatite-Nephelinite Volcanism. London: Wiley, 1977.
- 14 Drew L J, Meng Q. and Sun W. The Bayan Obo iron-rare-earth-niobium deposit, Inner Mongolia, China. Lithos, 1990, 26: 46~65.
- 15 Bailey D K. Carbonatite magmas. J Geol Soc London, 1993, 150: 637~651.
- 16 Yaxley G M, Green D H. Experimental reconstruction of sodic dolomitic carbonatite melts from metasomatised lithosphere. Contrib Mineral Petrol, 1996, 124: 359~369.
- 17 Sweeney R J. Carbonatite melt compositions in the earth's mantle. Earth Planet Sci Lett, 1994, 128: 259~270.
- 18 Wallace M E, Green D H. An experimental determination of primary carbonatite composition. Nature, 1988, 335: 343~346.
- 19 Brenen J M, Watson. Partitioning of trace elements between carbonate melt and clinopyroxene and olivine at mantle P-T conditions. Geochim Cosmochim Acta, 1991, 55: 2203~2214.
- 20 Sweeney R J, Green D H, Sie S H. Trace and minor element partitioning between garnet and amphibole and carbonatite melt. Earth Planet Sci Lett, 1992, 113: 1~14.
- 21 Yang Xueming, Zhang Peishan. Geochemical characteristics of rare earth elements in Guposhan granite complex and their petrogenetic implication. Journal of Rare Earths, 1991, 9: 60~65.
- 22 McDonough W F, Sun S-s. The composition of the Earth. Chem Geol, 1995, 120: 223~253.
- 23 Rosenbaum J M, Zindler A, Rubenstone J L. Mantle fluids: evidence from fluid inclusions. Geochim. Cosmochim. Acta, 1996, 60 (17): 3229~3252.
- 24 Chao E C T, Back J M, Minkin J A, et al. Host-rock controlled epigenetic, hydrothermal and metasomatic origin of the Bayan Obo REE-Fe-Nb ore deposit, Inner Mongolia, P. R. C. Applied Geochem., 1992, 7: 443~458.
- 25 Chao E C T, Tasumoto M, Minkin J A, et al. Multiple lines of evidence for establishing the mineral paragenetic sequence of the Bayan Obo rare earth ore deposit of Inner Mongolia, China. In: Y T Maurice, ed. Proceedings of International Association on the Genesis of Ore Deposits, 8th Symposium volume. Stuttgart: E Schweizerbart, 1993. 53~73.
- 26 Yang Xueming, Zhang Peishao, Tao kejie, et al. Rb-Sr dating. On fenites from Bayan Obo of Inner Mongolia, China. Scientia Geologica Sinica, 1994, 3: 457~467.