#### doi: 10.12029/gc20220413

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.

Li Shanpo, Qiao Xinxin, Chen Junkui, Zheng Kai, Pan Xiaona, Wu Xiangke, Zhang Shaobo, Zhang Rongzhen, Gao Chuanbao. 2022. Metallogenic mechanism of alkalinesyenite in Dazhuang Nb-REE deposit, Fangcheng, Henan Province[J]. Geology in China, 49(4): 1224–1235(in Chinese with English abstract).

# 河南方城大庄铌-稀土矿床碱性正长岩成矿机理研究

李山坡1,乔欣欣2,陈俊魁1,郑凯2,潘小娜3,吴祥珂4,

张哨波1,张荣臻1,高传宝1

(1.河南省地质调查院河南省金属矿产成矿地质过程与资源利用重点实验室,河南郑州450001;2.河南省地质环境监测院河南省地质灾害防治重点实验室,河南郑州450016;3.河南省国土资源科学研究院,河南郑州450016;4.广西壮族自治区地质调查院,广西南宁530023)

提要:【研究目的】河南方城大庄是新探明的中型铌-稀土矿床(Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>资源量16245t;伴生TRE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>资源量30147t), 矿体主要赋存在碱性正长岩内。【研究方法】本文在野外地质调查基础上,对含矿碱性正长岩与无矿碱性正长岩开展 了岩石学、岩相学和地球化学的对比研究。【研究结果】研究结果表明,含矿与无矿碱性正长岩均富碱、富铝,为典型 的A型花岗岩,两类岩石的碱金属含量无明显差别,但(Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O)/CaO、FeO\*/MgO、K<sub>2</sub>O/MgO等参数明显不同。 含矿碱性正长岩高场强元素 Nb、Ta、Ce、U、Th、Zr、Y明显富集,Ba、Sr、P、Eu明显亏损;无矿碱性正长岩大离子亲石 元素 Rb、高场强元素 Nb、Ta、Y和Th元素明显富集,而Ba、U、Sr、P、Ti和重稀土元素明显亏损,但亏损程度低于含矿 碱性正长岩。【结论】方城大庄含矿碱性正长岩不是无矿碱性正长岩热液蚀变(钠长石化)的结果,二者应是同一岩浆 体系不同演化阶段溶体固结的产物,含矿碱性正长岩的分异演化程度明显高于无矿化的碱性正长岩。方城大庄稀 有稀土元素的富集与岩浆高演化、分异过程密切相关。这一研究可为区域找矿勘查提供一定的地质依据。

关键 词:铌-稀土矿;含矿与无矿碱性正长岩;岩浆演化;矿产勘查工程;方城大庄;河南

创 新 点:岩石学和地球化学对比研究显示大庄Nb-REE矿中含矿碱性正长岩具有比无矿岩体更高的演化程度,

表明成矿元素的富集与岩浆高分异演化密切相关,为找矿勘查提供了一定的岩石学证据。

中图分类号:P618.7;P588.12<sup>+</sup>2 文献标志码:A 文章编号:1000-3657(2022)04-1224-12

# Metallogenic mechanism of alkalinesyenite in Dazhuang Nb-REE deposit, Fangcheng, Henan Province

LI Shanpo<sup>1</sup>, QIAO Xinxin<sup>2</sup>, CHEN Junkui<sup>1</sup>, ZHENG Kai<sup>2</sup>, PAN Xiaona<sup>3</sup>, WU Xiangke<sup>4</sup>, ZHANG Shaobo<sup>1</sup>, ZHANG Rongzhen<sup>1</sup>, GAO Chuanbao<sup>1</sup>

(1. Henan Institute of Geological Survey /Henan key Laboratory of Metallogenic Geological Processes and Resource Utilization, Zhengzhou 450001, Henan, China; 2. Geological Environmental Monitoring Institute of Henan Province/ Key Laboratory of

收稿日期:2020-03-10;改回日期:2022-07-15

基金项目:河南省地质勘查基金项目(2017-22)和河南省自然资源厅科技攻关项目(2020-165-3)联合资助。

作者简介:李山坡,男,1982年生,硕士,高级工程师,主要从事矿床学研究;E-maill:lsp533@163.com。

通讯作者:陈俊魁,男,1976年生,硕士,高级工程师,主要从事地质矿产勘查工作;E-maill:609225520@qq.com。

Geohazard Prevention of Henan Province, Zhengzhou 450016, Henan, China; 3. Scientific Academy of Land and Resources of Henan, Zhengzhou 450003, Henan, China; 4. Guangxi Geological Survey, Nanning 530023, Guangxi, China)

Abstract: This paper is the result of mineral exploration engineering.

**[Objective]**Dazhuang deposit is a newly discovered medium-sized Nb-REE deposit (Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=16245t; Associated TRE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=30147 t) in Fangcheng, Henan Province and its ore body occurs within alkaline syenite. **[Methods]**In this paper, the authors compared the differences between ore-bearing and barren alkaline syenites in terms of petrology, petrography and geochemistry based on detailed field observation. **[Results]**The results show that both ore-bearing and barren alkaline syenites belong to typical A- type granite which is rich in alkaline and aluminium and there is no significant differences in alkali metal contents between them, whereas the ratios of (Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O)/CaO, FeO\*/MgO, K<sub>2</sub>O/MgO are obviously different. Moreover, the ore-bearing alkaline syenite has high contents of high field strength elements such as Nb, Ta, Ce, U, Th, Zr and Y, but is depleted in Ba, Sr, P and Eu. The barren alkaline syenite displays high content of large ion lithophile elements of Rb and some high field strength elements such as Nb, Ta, Y and is depleted in Ba, U, Sr, P, Ti and heavy rare earth elements however, its depleted degree is lower than that of ore-bearing alkaline syenite. **[Conclusions]**The comprehensive analysis implies that the ore-bearing alkaline syenite in Dazhuang deposit was not the product generated by hydrothermal alteration (albitization) of barren alkaline syenite, but formed from the same magmatic system at different evolution stages. The fractionation degree of the ore- bearing alkaline syenite is obviously higher than that of barren syenite and the enrichment of rare elements and rare earth elements in Fangcheng Dazhuang deposit is closely related to the high evolution process of A-type magma. These results may provide some petrological evidences for the REE prospecting in Fangcheng

district.

Key words: Nb-REE deposits; ore-bearing and non-mineral alkaline syenite; magmatic evolution; mineral exploration engineering; Dazhuang, Fangcheng; Henan

**Highlights:** Conclude that the ore enrichment mechanism is closely related to the high fractionation process of magmatic system. These results provide some petrological evidences for ore prospecting in Fangcheng district.

About the first author: LI Shanpo, male, born in 1982, master, senior engineer, engaged in the study of mineral deposits; E-mail: lsp533@163.com.

About the corresponding author: CHEN Junkui, male, born in 1976, master, senior engineer, engaged in geological and mineral resource survey and research; E- mail: 609225520@qq.com.

**Fund support**: Supported by geological exploration fund project of Henan Province(No.2017–22) and science and technology key project of Department of Natural Resources of Henan Province(No.2020–165–3).

# 1 引 言

稀土矿是中国的战略性矿种之一(王登红等, 2013),近年来,河南中西部稀有稀土矿床勘查进展 较大,相继发现了豫西太平镇稀土矿床(李靖辉, 2017)、方城大庄铌-稀土矿等多个稀土矿床。由河 南省地质科学研究所(河南省地质调查院)勘查的 方城大庄铌-稀土矿(双山岩体)达到中型规模,目 前控制矿体斜深200 m,仍未确定矿体边界,并且厚 度和品位均有增大的趋势。国内外一些学者从基 础地质方面对方城一带的碱性正长岩进行过有益 的探讨(包志伟等,2008;梁涛等,2012,2020;程兴 国等,2018),然而对该矿床系统的稀有稀土金属矿 物学、地球化学等研究还十分缺乏,铌-稀土等元素 富集与矿化的机制仍不清楚。这些问题在一定程 度上制约了对该区域成矿规律的认识。本文通过 对矿化与无矿化碱性正长岩的岩石学、矿物学及岩 石地球化学的系统研究,初步探讨方城大庄铌-稀 土矿床的成因机制。

## 2 区域地质背景

河南大庄矿床位于河南省方城县,地处华北陆 块南缘,栾川一维摩寺断裂北侧(图1)。区域出露 地层主要为中元古界宽坪岩群,熊耳群、官道口群、 新元古界栾川群、下古生界陶湾群及白垩系、新近 系和第四系等。区域断裂构造以北西一南东向为 主,南北向次之。区域构造演化经历了裂谷盆地阶 段、陆表海盆地阶段、陆内构造-岩浆阶段和断陷盆



#### 图1 大庄一带区域地质简图

1-第四系;2一华北陆块盖层;3一中秦岭盖层;4—南秦岭盖层;5一下古生界;6—中一新元古界;7—古元古界;8—太古界;9—花岗岩;10—超 镁铁岩;11—大庄矿区位置;12—主要断裂及编号;①洛南—栾川断裂;②瓦穴子—小罗沟断裂;③朱阳关—夏馆断裂;④商—丹断裂;⑤木家 垭—西峡断裂;⑥小陡岭—田关断裂;⑦尖坏寨—黄风垭断裂;⑧城口—房县断裂

#### Fig.1 Regional geological map of Dazhuang deposit

1-Quaternary; 2-Caprock of North China plate; 3-Caprock of mid-Qinling;4-Caprock of Southern Qinling; 5-Lower Paleozoic; 6-Meso-Neoproterozoic; 7-Paleoproterozoic; 8-Archaeozoic;9-Granite; 10-Ultramafic rock; 11-Mining area location of Dazhuang; 12-Main faults andits serial number: ①Luonan-Luanchuan fault; ②Wachangzi -Xiaoluogou fault; ③Zhuyangguan-Xiaguan fault; ④Shang-Dan fault; ⑤Mujiaya-Xixia fault; ⑥Xiaodouling -Tianguan fault;⑦Jianlouzhai-Huangfengya fault;⑧Chengkou-Fangxian fault

地阶段。中元古代早期,在华北古陆内部就产生了 规模巨大的三叉裂谷系,形成一套中基性一中酸性 火山喷发岩系,沿裂谷系的南部形成A型花岗岩 带。中元古代晚期一新元古代时期,位于华北陆块 南缘的两个陆表海盆地继续沉陷,区内形成了滨一 浅海相碎屑岩、碳酸盐岩建造。在华北陆块北侧形 成了碱性火山岩和(石英)正长(斑)岩系列岩石。 早古生代时期,在华北陆块南部边缘形成了具有活 动大陆边缘性质的海相碎屑岩夹碳酸盐岩建造,相 伴产生了与板内拉张环境相关的基性岩浆侵入活 动。自中三叠世末期,华北陆块与扬子板块完全对 接碰撞之后,本区处于南北统一的板内构造发展阶 段。早白垩世,区内由碰撞后持续的挤压环境逐渐 向拉张伸展环境转化,形成了一套铝质-偏铝质高 钾钙碱性和碱性花岗岩系列岩石。新生代时期,本 区表现为地壳的差异性升降运动,在北西向和北东 向断裂的交叉部位形成了新生代断陷盆地(河南省 地质矿产局,1989)。

### 3 矿床地质

### 3.1 岩石矿物学特征

大庄矿区主要出露岩性为双山碱性正长岩(图 2)。岩石类型主要为中细粒黑云母正长岩、中细粒 黑云角闪正长岩和中细粒角闪霞石正长岩(图3),



图2 大庄矿区地质简图

1-全新统冲积层;2-下更新统鲁山组;3-中细粒黑云母正长岩;4-中细粒黑云角闪正长岩;5-中细粒角闪霞石正长岩;6-片麻理产状; 7-构造蚀变岩;8-矿区边界;9-断层及编号;10-地质界线;11-低品位铌矿体及编号;12-工业铌矿体及编号

Fig.2 Simplified geological map of Dazhuang deposit

1-Holocene alluvium; 2-Lushan formation of lower Pleistocene; 3-Medium-fine biotite syenite;4-Medium-fine biotite hornblende syenite; 5-Medium-fine hornblende nepheline syenite; 6-Gneissose occurrence; 7-Structural altered rock; 8-Mine field border;9-Fault and its serial number; 10-Geological boundary; 11-Low grade niobium orebody and its serial number; 12-Industrial niobium orebody and its serial number

### 其次有少量钾长伟晶岩脉、霞石伟晶岩脉。

黑云母正长岩:岩石呈浅灰一灰白色,具中细 粒半自形粒状结构,弱片麻状一片麻状构造。主要 矿物由黑云母(7%~10%)、微斜长石(60%~70%)、 钠长石(10%~15%)组成,少量的磁铁矿、绿帘石、 钠长石,副矿物为榍石、石榴石、磁铁矿、烧绿石、褐 钇铌矿、萤石矿等。黑云母,半自形片状、鳞片状, 大小一般为0.20~0.80 mm;微斜长石,半自形一他 形粒状,粒径一般为0.30~4.25 mm;钠长石呈白色 半自形一他形粒状,大小一般为0.50~1 mm;绿帘 石,半自形粒状,常交代黑云母,分布零星;萤石,他 形粒状,大小一般0.10~0.30 mm,含量0.5%~2%, 零散分布。

黑云角闪正长岩:岩石呈灰白色,具中细粒半

自形粒状结构,弱片麻状一片麻状构造。主要矿物 由微斜长石(60%~78%)、黑云母(2%~12%)、钠铁 闪石(3%~16%)组成,含有少量的白云母、方柱石、 榍石、绿帘石等。微斜长石,半自形一他形粒状,粒 径一般为0.20~4.75 mm;霞石,他形粒状,大小一般 为0.20~0.60 mm,分布相对均匀;黑云母,半自形鳞 片状,大小一般为0.30~1.20 mm,含量2%~12%; 钠铁闪石呈半自形粒柱状,-N黄绿色一深蓝色,大 小一般为0.20~1 mm;白云母呈银白色鳞片状,大 小一般为0.15~0.50 mm。

角闪霞石正长岩:岩石呈灰白色,中细粒半自 形一自形结构、主要有微斜长石(60%~68%)、钠长 石(10%~15%)、霞石(6%~18%)、钠铁闪石(4%~ 24%)组成,次要矿物由黑云母、方柱石、方钠石、萤



图3 碱性正长岩样品野外照片

a一角闪霞石正长岩;b一黑云母正长岩;c—霞石正长伟晶岩;d—碱性正长岩中晶洞;e—角闪霞石正长岩中萤石;f—黑云母正长岩和角闪霞石 正长岩呈渐变过渡关系

Fig.3 Field and Microscope photographs of alkalinesyenite samples

a-Hornblende nepheline syenite; b-Biotite syenite; c-Nepheline syeuite pegmatite; d-Miarolitic inalkaline syenite; e-Fluorites in hornblende nepheline syenite; f-Biotite syenite and hornblende nepheline syenite tend to show gradational relationships

http://geochina.cgs.gov.cn 中国地质, 2022, 49(4)

1229

石等组成,副矿物为榍石、石榴石、磷灰石、磁铁矿、 绿帘石、烧绿石、褐钇铌矿等。微斜长石呈灰白色 半自形一自形粒状、板柱状或呈碎斑状,大小一般 为1~5mm,;钠长石呈白色半自形一他形粒状,大 小一般为0.60~1.20 mm;黑云母呈黑褐色鳞片状, 大小一般为0.20~1.20 mm,有绿帘石不均匀交代; 钠铁闪石呈半自形粒柱状,-N黄绿色-深蓝色,大 小一般为0.30~2 mm,有绿帘石不均匀交代;霞石 呈浅灰色他形粒状,大小一般为0.10~0.60 mm;方 柱石,半自形粒状,大小一般为0.40~1.20 mm;方钠 石,他形粒状,大小一般为0.10~0.50 mm; 萤石,多 呈紫红色半自形一他形粒状,大小一般为0.02~ 0.40 mm,含量0.5%~2%;榍石,半自形粒状、扁平 信封状,大小一般为0.10~1.20 mm;绿帘石呈半自 形粒状,常交代黑云母;烧绿石为等轴粒状,-N淡 鹅黄色,大小一般为0.02~0.35 mm,零星分布。

### 3.2 矿床地质特征

矿区内出露的碱性岩体各单元均有不同程度 的矿化现象,但是达到边界品位以上的矿体主要赋 存于中细粒角闪霞石正长岩和黑云母正长岩内,矿 体与围岩没有明显界限(图3)。矿区内岩石均有不 同程度的钠长石化、糜棱岩化及片麻理化等。

大庄铌矿床由17个矿体组成(图2),总体呈北 西一南东向带状展布。矿体出露长度80~466 m, 宽度17~300 m,主要呈囊状、不规则状、透镜体状, 矿体与岩体产状一致。矿体平均厚度6.69~54.96 m,Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>平均品位0.05%~0.1%,TRE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>平均品位 0.076%~0.151%,与围岩呈渐变过渡关系,没有明 显的界限。已经探获Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>资源量16245 t,伴生 TRE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>资源量30147 t。

### 3.3 含矿岩石矿物特征

矿石的结构主要有斑状变晶结构、变余碎斑结构、斑状结构、鳞片粒状变晶结构、他形粒状结构、 变余半自形粒状结构。含矿岩石中主要稀土矿物 有氟碳镧铈矿,主要含铌矿物为褐钇铌矿、烧绿石 (图4)。

氟碳镧铈矿:呈黄色,他形粒状,粒径0.01~ 0.10 mm,玻璃光泽或油脂光泽,透明一半透明,解 理不完全,裂开发育,不平坦断口,性脆,单体解离 分布,正高突起,高级白干涉色。

褐钇铌矿:呈黄褐、黑褐色、褐色,他形粒状,粒

径0.01~0.10 mm,条痕浅黄一黄褐色,油脂光泽,中 等解理,单体解离分布,正高突起(图4c)。

### 3.4 热液蚀变

大庄碱性岩岩石新鲜,变形较强烈,发育糜棱 岩化,整体经历了低温热液蚀变作用。热液蚀变类 型主要为钠长石化、萤石化、绢云母化、绿帘石化和 绿泥石化。钠长石沿角闪石或微斜长石的解理呈 蠕虫状、浸染状交代,构成港湾状结构(图4a)。萤 石镶嵌于角闪石和正长石矿物间隙中(图4b);绢云 母和绿帘石沿微斜长石等矿物的解理呈网脉状和 浸染状交代,长石颗粒间充填白云母晶体。氧化生 成的赤铁矿和褐铁矿在岩石中普遍存在,赤铁矿呈 褐红色,针状,褐铁矿颜色不均匀,发育环带结构。 钠长石化和萤石化与铌矿较为密切,一般钠长石化 和萤石矿化较明显的岩石中,铌含量相对较高。

### 4 采样及分析测试

为研究方城大庄碱性正长岩的地球化学特征, 按岩石类型采集了相对新鲜的测试样品。在探槽 工程中采集了DZWJ-H2、DZWJ-H6、DZWJ-H18、 DZWJ-H64、DZWJ-H69、DZWJ-H75,在钻孔中采 集了DZWJ-H32、DZWJ-H35、DZWJ-H58、 DZWJ-H60(表1)。样品送自然资源部武汉矿产资 源监督检测中心进行主量、微量及稀土元素测试。 主量元素分析采用仪器为RIX2100型X射线荧光光 谱仪,样品分析精度优于5%;稀土元素和微量元素 分析采用仪器为Agilent7500a ICP-MS,分析精度 优于10%。

### 5 分析结果

### 5.1 主量元素化学特征

大庄碱性正长岩具有富碱、富铝的特征。含矿 碱性正长岩(普查报告中边界品位 0.05%以上,下 同)的 SiO<sub>2</sub> 含量 53.68% ~ 57.80%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量 20.03% ~ 22.61%, MnO 含量 0.26% ~ 0.51%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量 1.31% ~ 5.69%, 碱值为 10.92% ~ 13.43%, K<sub>2</sub>O/ Na<sub>2</sub>O为 0.26 ~ 2.51; 无矿(边界品位以下,下同)碱性 正长岩的 SiO<sub>2</sub> 含量 54.45% ~ 57.80%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量 19.17% ~ 21.32%, MnO 含量 0.18% ~ 0.31%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量 0.75% ~ 1.33%, 碱值为 11.82% ~ 12.45%, K<sub>2</sub>O/ Na<sub>2</sub>O为 1.79 ~ 2.17(表 1)。含矿与无矿碱性正长岩



#### 图4碱性正长岩样品镜下照片

a一角闪霞石正长岩中交代形成的钠长石;b一角闪霞石正长岩中后期萤石晶体充填分布于霞石晶体裂隙;c一褐钇铌矿的背散射电子图像; d—烧绿石的背散射电子图像

Fig.4 Microscope photographs of alkaline syenite samples

a-Albite formed by metasomatism in hornblende nepheline syenite; b-Fluorite crystal filling and distribution in nepheline crystal cracks in the middle and late period of hornblende nepheline syenite; c-Back-scattered electron images of fergusonite; d- Back-scattered electron images of pyrochlore

相比,二者碱金属含量差异不大,铝、钙、镁等金属 含量没有发生明显变化,某些矿物组成存在的差异 可能与结晶的物理化学条件不同有关(杨武斌, 2009);含矿碱性正长岩的MnO和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量明显增 加,可能与铌钽矿化有关。大庄碱性正长岩(含矿 与无矿)在K<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O图解中均在A型花岗岩区域 内,在(Ga/Al)×10<sup>4</sup>-(Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O)/CaO、(Ga/Al)× 10<sup>4</sup>-FeO/MgO、(Ga/Al)×10<sup>4</sup>-K<sub>2</sub>O/MgO图解上也均 落在A型花岗岩区域内(图5)。在Nb-Y-Ce和 Nb-Y-3Ga花岗岩构造环境判别图上均落入A1型 区内(包志伟等,2008)。

#### 5.2 微量元素地球化学特征

双山含矿碱性正长岩与无矿碱性正长岩具有 相似的稀土和微量元素组成,明显富集稀土元素及 Zr、Hf元素(表1),亏损大离子亲石元素Sr、Ba。稀 土元素分布模式呈海鸥型,显示为高演化岩浆的产物(图6)。

无矿碱性正长岩的稀土总量为 $745.29 \times 10^{-6} \sim 937.51 \times 10^{-6}$ , La<sub>N</sub>/Yb<sub>N</sub>为 $26.48 \sim 36.95$ ,  $\delta$ Eu为 $0.38 \sim 0.46$ (图6b)。原始地幔标准化的微量元素蛛网图显示, 在无矿碱性正长岩中轻稀土元素、大离子亲石元素 Rb、高场强元素 Nb、Ta、Y和Th元素明显富集, 而Ba、U、Sr、P、Ti和重稀土元素明显亏损(图7b); 分散性元素 Ga的含量较高, 其(Ga/Al)×10<sup>4</sup>值介于 $2.52 \sim 3.00$ , 大于一般的I和S型花岗岩(图5)。

含矿碱性正长岩中稀土元素总量为657.13× 10<sup>-6</sup>~1595.87×10<sup>-6</sup>(表1),其波动范围较大,显示在 矿床中稀土元素矿化不均匀的特征,与野外地质现 象具有一致性。La<sub>N</sub>/Yb<sub>N</sub>为15.53~35.62, *d*Eu为 0.28~0.37,其亏损程度大于无矿碱性正长岩(图 表1大庄碱性正长岩主量元素(%)与微量元素(10<sup>-6</sup>)含量

Table1 The major (%) and trace elements $(10^{-6})$ contents of the Dazhuang alkaline syenite											
	含矿碱性正长岩							无矿碱性正长岩			
	DZWJ-H2	DZWJ-H6	DZWJ-H18	DZWJ-H50	DZWJ-H64	DZWJ-H69	DZWJ-H75	DZWJ-H32	DZWJ-H35	DZWJ-H58	DZWJ-H60
나, //	角闪霞石	黑云母	黑云母	角闪霞石	角闪霞石	角闪霞石	角闪霞石	角闪霞石	黑云母	黑云母	黑云母
石住	正长岩	正长岩	正长岩	正长岩	正长岩	正长岩	正长岩	正长岩	正长岩	正长岩	正长岩
SiO <sub>2</sub>	53.68	55.94	57.68	57.73	57.8	55.59	55.28	54.45	57.2	57.8	57.75
TiO <sub>2</sub>	0.48	0.73	0.4	0.61	0.36	0.44	0.34	0.67	0.54	0.54	0.49
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.61	20.93	20.83	20.78	20.06	20.03	20.99	19.17	21.15	20.57	21.32
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.69	3.69	3	1.45	4.86	1.31	1.48	0.75	1.18	1.33	1.07
FeO	0.45	0.88	1.18	1.6	0.58	2.75	2.47	3.28	1.58	1.58	1.88
MnO	0.4	0.51	0.38	0.26	0.48	0.34	0.26	0.31	0.2	0.18	0.18
MgO	1.12	0.2	0.61	0.68	0.57	0.69	0.92	1.11	0.84	0.6	0.92
CaO	0.78	2.23	0.83	1.64	1.81	2.68	1.99	3.53	1.96	1.84	1.21
Na <sub>2</sub> O	3.11	10.66	3.76	4.66	5.17	5.32	2.85	3.73	4.13	4.24	4.46
K <sub>2</sub> O	7.81	2.77	8.79	7.74	5.78	7.88	9.76	8.09	8.25	8.22	7.98
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.02	0.02	0.02	0.05	0.03	0.02	0.01	0.07	0.04	0.05	0.04
CO <sub>2</sub>	0.15	0.15	0.37	1.08	0.09	0.86	1.29	3.24	1.32	1.42	0.84
$H_2O^+$	3.04	0.83	1.52	1.56	1.75	1.41	1.72	1.36	1.45	1.39	1.64
DIO	3.35	0.68	1.74	2.31	1.91	2.25	2.95	4.08	2.45	2.41	2.03
DI	77.03	87.93	85.67	86.45	80.01	83.1	82.96	76.49	85.07	85.97	85.75
Sc	2.42	1.63	1.98	2.1	2.26	2.32	2.08	4.58	2.16	2.17	2.27
Li	81.1	14.2	95.8	65.1	34.9	62.7	80.7	54.9	114.3	44.1	53.0
Be	6.95	7.53	7.03	9.2	5.84	9.52	9.87	5.48	9.26	6.43	6.45
Со	2.1	0.44	0.45	0.45	0.7	0.46	0.43	3.66	0.37	0.61	0.30
Ni	5.87	1.60	1.60	1.29	3.37	1.68	1.45	5.63	1.22	1.55	0.99
Cu	10.38	8.02	5.67	5.76	6.00	4.65	3.53	7.67	5.64	6.80	4.54
Zn	284	327	269	132	205	206	110	130	167	137	133
Ga	53.3	45.3	39.2	29.1	38.5	37.2	43.2	30.2	31.4	27.9	28.5
Ge	1.96	1.95	1.49	1.13	1.69	1.53	1.43	1.39	1.40	1.29	1.15
Rb	361	79.5	359	270	157	240	479	232	308	217	236
Zr	3821	3716	3285	789	3845	2193	1603	640	599	667	627
Nb	891	887	756	316	872	635	459	243	240	235	213
Cs	5.07	1.06	5.47	6.35	2.12	4.22	6.32	3.70	4.50	4.80	5.26
Hf	90.5	117	76.7	20.3	106	53.9	35.3	15.5	15.2	16.7	15.9
Pb	27.8	22.5	56.7	26.9	26.9	39.1	13.7	19.8	23.9	20.8	13.9
Th	54.5	68.6	54.6	25.9	61.2	29.6	35.0	23.9	20.7	19.2	18.0
U	16.0	11.2	12.8	4.59	8.54	4.94	11.4	5.67	2.91	2.80	3.14
Ba	444	20.6	117	165	451	160	178	1053	143	145	138
Cr	20.3	12.7	12.2	10.2	15.7	11.3	11.9	17.0	9.02	8.20	9.18
Sr	195	155	213	184	205	182	151	305	203	151	151
V	13.73	5.65	4.23	6.58	5.72	4.63	4.10	26.8	4.89	10.8	4.52
La	469	591	498	271	416	257	194	190	231	193	192
Ce	686	831	749	500	612	407	296	355	423	344	341
Pr	81.1	78.5	80.5	57.7	60.7	43.1	28.3	40.2	49.6	38.9	37.7
Nd	234	215	234	187	166	124	79	130	161	126	120
Sm	31.4	27.8	29.2	25.5	21.7	17.3	11.3	17.7	21.4	17.2	16.1
Eu	3.15	2.84	2.64	2.79	2.07	1.53	1.21	2.40	2.41	2.22	2.25
Gd	26.0	28.4	26.0	19.1	19.6	16.0	11.7	14.1	16.1	13.3	13.2
Tb	4.06	3.54	4.10	2.71	3.01	2.58	1.91	2.05	2.28	1.94	1.79
Dy	22.8	19.0	24.0	14.6	17.1	16.2	11.7	10.8	14.3	10.0	9.32
Но	4.70	3.72	4.99	2.74	3.69	3.45	2.54	2.06	2.35	1.90	1.75
Er	14.5	11.6	15.7	7.66	12.7	11.3	8.43	5.86	6.52	5.14	4.64
Tm	2.30	1.86	2.53	1.12	2.20	1.91	1.34	0.83	0.95	0.73	0.67
Yb	14.6	11.9	15.9	6.68	14.9	11.9	8.26	5.14	5.40	4.35	3.74
Lu	2.00	1.69	2.15	0.90	2.22	1.58	1.14	0.71	0.73	0.57	0.50
Y	136	114	143	76.6	114	105	74.9	56.6	64.0	50.8	45.9
总和	1731.76	1941.42	1831.73	1176.47	1468.29	1021.8	732.07	833.11	1001.53	810.18	791.23
$Nb_2O_5$	0.13	0.12	0.11	0.05	0.12	0.09	0.07	0.04	0.04	0.04	0.04
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

中



图5大庄碱性正长岩(Ga/Al)-(Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O)/CaO、(Ga/Al)-FeO/MgO、(Ga/Al)-K<sub>2</sub>O/MgO图解 (据Whalen et al., 1987; 方块代表含矿碱性正长岩,三角代表无矿碱 性正长岩) Fig.5 (Ga/Al)vs.(Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O)/CaO,(Ga/Al) vs. FeO/MgO,

(Ga/A1) vs. K<sub>2</sub>O/MgO diagrams for the Dazhuang alkaline syenite

(after Whalen et al., 1987; Square for ore-bearing alkalinesyenite, triangle for non-mineral alkaline syenite)

6a)。稀土元素地球化学特征表明,虽然含矿碱性正 长岩和无矿碱性正长岩均为高演化岩浆固结的产 物,但含矿碱性正长岩演化程度明显高于无矿碱性 正长岩。原始地幔标准化的微量元素蛛网图显示, 在含矿碱性正长岩中轻稀土元素明显富集,重稀土 亏损。高场强元素 Nb、Ta、Ce、U、Th、Zr、Y 明显富 集,Ba、Sr、P、Eu明显亏损(图7),且亏损程度大于无 矿碱性正长岩;分散性元素Ga在矿化碱性正长岩中 富集程度明显增加,其(Ga/Al)×10<sup>4</sup>值介于2.64~ 4.54(图 5),显示了 A 型花岗岩的特征(Whalen et al., 1987;付建明等, 2005)。在含矿与无矿碱性正 长岩中,铀的含量分别为4.59×10<sup>-6</sup>~15.98×10<sup>-6</sup>、 2.80×10<sup>-6</sup>~5.67×10<sup>-6</sup>, 钍的含量分别为25.88×10<sup>-6</sup>~ 68.63×10<sup>-6</sup>、18.02×10<sup>-6</sup>~23.98×10<sup>-6</sup>,铀和钍的含量 在两类岩石中差别不大,揭示两类岩石的成因具有 密切联系。

# 6 讨 论

### 6.1 含矿与无矿碱性正长岩的关系

一系类的岩石地球化学特征,则表明方城大庄 碱性正长岩可能形成于非造山构造环境,与加厚地 壳-岩石圈拆沉作用所引起的地幔上涌有关。含矿 碱性正长岩与无矿碱性正长岩的锆石 Nd-Pb 同位 素  $\varepsilon_{Nd}(t) = -0.69 \sim -4.87$ ; <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb=16.186 ~ 17.760, <sup>207</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb=15.164 ~ 15.524, <sup>208</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb=23.395 ~ 37.612 和锆石 Hf同位素组成与区内基性岩类特征相似(朱 煜翔,2019),表明初始岩浆形成于富集岩石圈地幔的 部分熔融,暗示它们是同源幔源岩浆演化的产物。

已有的研究成果认为方城碱性正长岩稀有稀土 元素富集与钠长石化有密切关系,本文的研究显示, 虽然在含矿碱性正长岩中交代成因的钠长石含量明 显增多(图3e),但是岩相学证据并不支持含矿碱性正 长岩是由无矿碱性热液蚀变(钠长石化)作用的产物, 首先,若含矿碱性正长岩是无矿碱性正长岩钠长石化 作用的产物,那么在含矿碱性正长岩中钠长石的结晶 颗粒应明显增大,显微镜下研究显示,两类岩石的钠 长石矿物粒径基本保持不变。其次,大庄矿区含矿碱 性正长岩和无矿碱性正长岩高于无矿碱性正长岩,如 果前者是后者的钠长石化的产物,那么无矿碱性正长 岩应高于含矿碱性正长岩。



(after Sun and McDonough, 1989; Sample code are same as table1)

岩石地球化学特征也揭示两类岩石具有明显 的差异,含矿碱性正长岩和无矿碱性正长岩的 Ga/ Al 不同,且(Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O)/CaO、FeO/MgO 及 K<sub>2</sub>O/ MgO 也有明显的差异,在(Ga/Al)×10<sup>4</sup>-(K<sub>2</sub>O+ Na<sub>2</sub>O)/CaO、(Ga/Al)×10<sup>4</sup>-FeO/MgO 以及(Ga/Al)× 10<sup>4</sup>-K<sub>2</sub>O/MgO 图解上它们明显的分成两个区(图 5)。在δEu-δCe 图解上,含矿碱性正长岩δCe 的变 化与δEu变化无明显的关联性;而无矿碱性正长岩 δCe 随着 δEu 的增大而增大,二者表现不同的变化 规律(图 8a)。在SiO<sub>2</sub>-δEu 图解上,含矿与无矿碱性 正长岩也表现出不同的变化特征(图 8b)。在LaLa/Sm图解上,含矿碱性正长岩La/Sm值变化范围 较大,与La的变化呈正相关性;无矿碱性正长岩La/ Sm值变化范围较小,与La含量变化无相关性(图 8c)。上述研究结果均表明矿化碱性正长岩不可能 是无矿化碱性正长岩热液蚀变(钠长石化)的结果。

岩相学、矿物学及地球化学研究结果均显示, 大庄矿化与无矿化碱性正长岩应是同源岩浆经不 同程度演化的产物。在岩浆体系中,分异指数DI及 Eu的亏损程度是指示岩浆分异、演化程度的重要地 球化学参数,随着岩浆分异作用的增强,Eu的亏损程 度也相应增大。方城大庄含矿碱性正长岩Eu的亏损



图 7 含矿(a)与无矿碱性正长岩(b)原始地幔标准化微量元素蛛网图 (据 Sun and McDonough, 1989; 样号同表1) Fig.7 Spidergram of ore-bearing (a) and non-mineral(b) alkaline syenite

(after Sun and McDonough, 1989; Sample code are same as table1)

http://geochina.cgs.gov.cn 中国地质, 2022, 49(4)





Fig.8 δEu vs. δCe, SiO<sub>2</sub>/% vs. δEu, La /10<sup>-6</sup> vs. La/Sm diagrams for Dazhuang alkaline syenite
(afterYANG Wubin, 1989; square for ore-bearing alkaline syenite, triangle for non-mineral alkaline syenite)

程度明显大于无矿碱性正长岩;含矿的角闪霞石正长岩、黑云母正长岩的平均分异指数分别为81.91、 86.80;无矿的平均分异指数分别为76.49、85.59,含矿的碱性正长岩明显大于无矿的,揭示矿化碱性正长岩的分异、演化程度高于无矿碱性正长岩。

一系列的研究成果揭示方城大庄矿化与无矿 化碱性正长岩是同一岩浆体系不同演化阶段的熔 体固结的产物,含矿碱性正长岩的分异演化程度明 显高于无矿化的碱性正长岩。

### 6.2 稀有稀土矿床成因机制

质

岩石学、岩相学及地球化学特征显示,大庄稀 有稀土矿床的形成与高演化岩浆密切相关。有学 者(Bakker and Elburg, 2006)认为伟晶岩和晶洞的 出现是岩浆体系进入到岩浆-热液过渡阶段的岩相 学标志,在大庄矿区可见少量晶洞及伟晶岩脉(图 3c、d),说明含矿碱性正长岩的形成与岩浆-热液阶 段有关。杨武斌等(2009)研究巴尔哲超大型稀有 稀土矿时提出,富含稀土碳酸盐矿物的流体包裹体 说明碱性花岗质岩浆演化到岩浆-热液过渡体系内 稀土元素已经达到足以形成独立稀土矿物的富集 程度。在方城大庄含矿碱性正长岩中可以见到氟 碳铈矿,说明岩浆演化到岩浆-热液过渡阶段时,稀 有稀土元素已高度富集。

方城碱性杂岩体中普遍存在萤石、黑云母、角 闪石和烧绿石等富氟矿物(图3),说明热液流体中 存在大量的F,暗示碱性正长岩的原始岩浆可能富 含挥发分;含有交代成因的钠长石显然与体系富含 流体有关,是自热液蚀变交代作用的产物。

综上所述,方城大庄稀有稀土元素的富集不是 岩浆活动晚期流体-岩石反应的产物,而是碱性正 长岩高演化、分异的产物,其稀有稀土元素的富集、 成矿与岩浆演化过程有密切关系。

# 7 结 论

(1)岩石学、矿物学及岩石地球化学特征显示, 方城大庄含矿与无矿碱性正长岩是A型岩浆不同 演化阶段溶体固结的产物,且前者的演化分异程度 明显高于后者。

(2)方城大庄稀有稀土矿床的形成不是岩浆活动 晚期热液蚀变(钠长石化)交代作用的产物,而是岩 浆-热液过渡期形成的富含挥发分溶体固结的产物, 稀有稀土元素的富集与岩浆演化过程有密切关系。

**致谢:**防灾科技学院李真真副教授、河南理工 大学高迪博士、河南省地质调查院裴玉华高级工程 师在成文过程中给予了建设性意见和建议;审稿专 家及编辑部老师对论文提出了宝贵的修改意见,在 此一并致以诚挚的谢意!

#### References

Bakker R J, Elburg M A. 2006. A magmatic-hydrothermal transition

in Arkaroola(northern Flinders Ranges, South Australia): From diopside– titanitepegmatites to hematite– quartz growth[J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 152: 541–569.

- Bao Zhiwei, Wang Qiang, Bai Guodian, Zhao Zhenhua, Song Yaowu, Liu Xiaoming. 2008. The age of Neoproterozoic alkaline syenite formation in Fangcheng, Eastern Qinling and its dynamic significance[J]. Chinese Science Bulletin, 53(6): 684–694 (in Chinese).
- Cheng Xingguo, Chen Xin, Yan Hongpu, Song Nana, Ning Yong. 2018. An integrated ore–prospecting method and model in search for Shuangshan alkali syenite Nb deposit in Fangcheng County, Henan Province[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 42 (2):247–252 (in Chinese with English abstract).
- Fu Jianming, Ma Changqian, Xie Caifu, Zhang Yeming, Peng Songbai. 2005. Ascertainment of the Jinjiling aluminous A- type granite, Hunan Province and its tectonic settings[J]. Geochimica, (3):215– 226 (in Chinese with English abstract).
- Li Jinghui, Chen Huakai, Zhang Hongwei, Zhang Yunhai, Zhang Tonglin, Wen Guodong, Zhang Panpan. 2017. Mineralization characteristics and ore genesis of the light rare earth deposit in Taiping Town, western Henan [J]. Geology in China, 44(2): 288– 300 (in Chinese with English abstract).
- Liang Tao, Lu Ren, Bai Fengjun, Zhang Xiaoyong, Cheng Lijuan Cheng Jingliang, Wang Mingguo. 2012. Spatial distribution features of Ag, Ag– Pb, Au, Mo and Pb deposits (mineralization spots) in Xiong' er Mountain, western Henan Province, and their implication for prospecting[J]. Mineral Deposits, 31(3): 590–600 (in Chinese with English abstract).
- Ling Tao, Lu Ren, Liu Xiaoli, Li Dong. 2021. Report on the zircon U– Pb age (130.8 Ma) of Wugou granite in the Fangcheng County, southern margin of the North China Carton [J]. Geology in China, 48(2): 671–673(in Chinese).
- Niu Hecai, San Qiang, Luo Yong, Yang Wubin, Yu Xueyuan. 2008. Study on the crystal-rich fluid inclusions from the Baerzhe superlarge rare elements and REE deposit[J]. Acta Petrologica Sinica, 24 (9): 2149–2154(in Chinese with English abstract).
- Qiu Zhili, Liang Dongyun, Wang Yanfen, Sun Yuan, Li Liufen. 2014. Zircon REE, trace element characteristics and U-Pb chronology in the Baerzhe alkaline granite: Implications to the petrological genesis and mineralization[J]. Acta Petrologica Sinica, 30(6):1757– 1768(in Chinese with English abstract).
- Sun S S, McDonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes[C]//Saunders A D, Norry M J(eds.). Magmatismin the Ocean Basin Geological Society London Special Publication, 42: 313–345.
- Wang Denghong, Wang Ruijiang, Li Jiankang, Zhao Zhi, YuYang, Dai Jingjing, Chen Zhenghui, Li Dexian, Qu Wenjun, Deng Maochun, Fu Xiaofang, Sun Yan, Zheng Guodong. 2013. The progress in the

strategic research and survey of rare earth, rare metal and rare– scattered elements mineral resources[J]. Geology in China, 40(2): 361–370(in Chinese with English abstract).

- Wang Fenlian, Zhao Taiping, Chen Wei. 2012. Advances in study of Nb- Ta ore deposits in Panxi area and tentative discussion on genesis of these ore deposits[J]. Mineral Deposits,31(2):293-308 (in Chinese with English abstract).
- Whalen J B, Currie K L, Chappell B W. 1987. A- type granites: Geochemical characteristics, discrimination and petrogenesis[J]. Contrib. Mineral. Petrol., 95: 407–419.
- Yang Wubin, Niu Hecai, Shan Qiang, Luo Yong, Yu Xueyuan, Qiu Yuzhuo. 2009. Ore- forming mechanism of the Baerzhe superlarge rare and rare earth elements deposit[J].Acta Petrologica Sinica, 25(11): 2924–2932 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Zhenhua, Xiong Xiaolin, Wang Qiang, QiaoYulou. 2008. Some aspects on geochemistry of Nb and Ta[J]. Geochimica, (4): 304– 320 (in Chinese with English abstract).

#### 中文参考文献

- 包志伟, 王强, 白国典. 2008. 东秦岭方城新元古代碱性正长岩形成时代及其动力学意义[J].科学通报, 53(6): 684-694.
- 程兴国,陈新,闫红圃,宋纳纳,宁勇.2018.河南省方城县双山碱性 正长岩型铌矿综合找矿方法及找矿模型[J].物探与化探,42(2): 247-252.
- 付建明,马昌前,谢才富,张业明,彭松柏.2005.湖南金鸡岭铝质A型 花岗岩的厘定及构造环境分析[J].地球化学, (3):215-226.
- 李靖辉,陈化凯,张宏伟,张云海,张同林,温国栋,张盼盼.2017.豫 西太平镇轻稀土矿床矿化特征及矿床成因[J].中国地质,44(2): 288-300.
- 梁涛, 卢仁, 白凤军, 张晓永, 陈丽娟, 成静亮, 王明国. 2012. 豫西熊 耳山 Ag、Ag-Pb、Au、Mo及 Pb 矿床(点)的空间分布特征及找矿 启示[J]. 矿床地质, 31(3): 590-600.
- 梁涛,卢仁,刘小丽,李栋. 2021. 华北克拉通南缘方城县吴沟花岗岩 锆石U-Pb年龄报道[J].中国地质, 48(2):671-673.
- 丘志力,梁冬云,王艳芬,孙媛,李榴芬.2014.巴尔哲碱性花岗岩锆 石稀土微量元素、U-Pb年龄及其成岩成矿指示[J].岩石学报,30 (6):1757-1768.
- 牛贺才,单强,罗勇,杨武斌,于学元.2008.巴尔哲超大型稀有稀土 矿床富晶体的流体包裹体初步研究[J].岩石学报,24:2149-2154.
- 王登红, 王瑞江, 李建康, 赵芝, 于扬, 代晶晶, 陈郑辉, 李德先, 屈文 俊, 邓茂春, 付小方, 孙艳, 郑国栋. 2013. 中国三稀矿产资源战略 调查研究进展综述[J]. 中国地质, 40(2): 361-370.
- 王汾连,赵太平,陈伟. 2012. 铌钽矿研究进展和攀西地区铌钽矿成 因初探[J].矿床地质, 31(2): 293-308.
- 杨武斌,牛贺才,单强,罗勇,于学元,裘愉卓.2009.巴尔哲超大型稀 有稀土矿床成矿机制研究[J].岩石学报,25(11):2924-2932.
- 赵振华, 熊小林, 王强, 乔玉楼. 2008. 铌与钽的某些地球化学问题[J].地球化学, (4): 304-320.