

川西冕宁-德昌稀土矿带正长岩-碳酸岩杂岩体中锆石矿物学特征与矿化过程

郭东旭¹, 刘 琰¹, 陈 超², 姜 恒², 李自静¹, 李德良², 马 旺²

(1. 中国地质科学院 地质研究所, 北京 100037; 2. 中国地质大学 地球科学与资源学院, 北京 100083)

摘 要: 川西冕宁-德昌稀土成矿带不同矿床中各种产状的正长岩是主要的赋矿围岩, 运用各类显微图像、拉曼光谱、电子探针等测试方法分别选取其中新鲜(I类)、重结晶(II类)、受热液蚀变(III类)和受成矿流体蚀变(IV类)的锆石进行矿物学研究。I类和II类锆石特征相似, 透射图清晰, 含岩浆子晶矿物包裹体, 结晶程度好, 拉曼光谱半高宽较小; III类锆石透射图呈云雾状, 晶体结构由于受到破坏而呈筛状, 拉曼光谱半高宽较大, 含少量钼石包裹体, 低 Zr, 高 U、Th、Hf、Ce 含量; IV类锆石由于受到更强烈的蚀变, 结构破坏最强烈, 拉曼光谱半高宽最大, 包裹体大量出现, 锆石成分含有更多的 U、Th、Hf 以及 La、Ce、Nd、Sm。各矿床正长岩-碳酸岩杂岩体中的锆石, I类—III类—IV类经历的蚀变程度逐渐加深、结构破坏增强、钼石包裹体和 U、Th、Hf、Ce 含量不断增加, 反映了岩浆-伟晶岩-成矿过程中, 锆石经历了不同的蚀变过程, 同时也反映了稀土从岩浆到成矿不同阶段的蚀变矿化和富集。

关键词: 冕宁-德昌; 稀土矿带; 锆石矿物学特征; 正长岩-碳酸岩杂岩体; 稀土矿化

中图分类号: P578.94⁺1; P588.12⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2017)03-0343-17

Mineral characteristics of zircons in the syenite-carbonatite complex in the Mianning-Dechang REE ore belt, Sichuan Province, SW China: Indicative of REE mineralization

GUO Dong-xu¹, LIU Yan¹, CHEN Chao², JIANG Heng², LI Zi-jing¹, LI De-liang² and MA Wang²

(1. Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 2. School of Earth Science and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: All REE deposits in the Mianning-Dechang REE ore belt of western Sichuan Province are closely related to syenite-carbonatite complex in genesis. Despite the similar geological backgrounds, syenite-carbonatite complexes have various occurrences. Also, various types of zircons in these syenites rather than carbonatite exhibit the forms of fresh zircons (type I), recrystallization zircons (type II), hydrothermal fluid altered zircons (type III), and ore-forming fluids altered zircons (type IV). All these types of zircons were examined carefully by BSE images, CL images, Raman spectra, EMPA, and some other means. Type I and type II zircons have nearly identical crystal structures, chemical composition and BSE images, with edges of Type II zircons being recrystallized and having well-developed crystal structure because of their smaller full-widths at half-maximum FWHM; type III zircons have the murky transmissive images, destroyed sieve texture and more increased FWHM,

收稿日期: 2016-07-07; 接受日期: 2017-04-20

基金项目: 中国地质科学院基本科研业务费(YWF201509, YWF201705); 中国地质调查项目(1212011020000150011-03)

作者简介: 郭东旭(1991-), 矿物学、岩石学、矿床学专业, 在读硕士研究生, E-mail: gdx2016@163.com; 通讯作者: 刘 琰(1982-), 主要从事稀土和稀有金属矿床研究, E-mail: ly@cags.ac.cn。

some thorite inclusions and decreased Zr and relatively high content of U, Th, Hf, Ce; type IV zircons have experienced more serious alteration by ore-forming fluids with many thorite inclusions, more destroyed sieve texture and the most increased FWHM, and high concentrations of U, Th, Hf as well as La, Ce, Nd, Sm. Different zircons show various morphologies, inclusions, degrees of destroyed texture and isomorphous substitutions between U, Th, Hf, Ce and Zr, which, in turn, suggests the evolution from magmatic to hydrothermal processes in the formation of REE deposits.

Key words: Mianning-Dechang; REE belt; mineral characteristics of zircons; syenite-carbonatite complex; REE mineralization

Fund support: Research Funds for the Chinese Academy of Geological Sciences(YWF201509, YWF201705); Geological Survey Program of China Geological Survey(1212011020000150011-03)

锆石是各种成因岩石中常见的副矿物,封闭温度高,抗风化能力强,因具有较高的晶体结构稳定性,而能够结晶、保存在各种地质环境中(Lee *et al.*, 1997; Cherniak and Watson, 2000; 侯可军等, 2007; 李长民, 2009)。近年来,广大学者关注于锆石 U-Pb 定年、Hf 同位素示踪、结合背散射(BSE)图像或者阴极发光(CL)图像、主微量、Ti 含量温度计、氧同位素、锂同位素等相关信息,并据此研究变质效应、岩浆混合、岩石成因、地壳形成、沉积源区、矿床成因等(谢磊等, 2005; Zheng *et al.*, 2006; Yang J H *et al.*, 2007; Xia *et al.*, 2009, 2010; Chen *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2010; Xu *et al.*, 2012; Han *et al.*, 2013; Yang W B *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2013, 2014; Liu *et al.*, 2015a; Deng *et al.*, 2015; Shen *et al.*, 2015; Tian *et al.*, 2015),取得了巨大的进展,锆石的研究也发展成为一门新兴学科——锆石学。

川西冕宁-德昌稀土成矿带轻稀土氧化物储量超过 3 Mt,仅次于中国的白云鄂博和美国的芒廷帕斯稀土矿床,居世界第 3 位,该成矿带包括超大型的牦牛坪矿床、大型的大陆槽矿床、中型的本落寨矿床(含碛楼山、郑家梁子和方家堡矿体)和小型的里庄矿床以及一系列矿点和矿化点(李小渝, 2005; 田世洪等, 2008; 侯增谦等, 2008; Hou *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2015a)。前人对该成矿带进行了深入的研究,如岩石地球化学、成矿流体演化、流体包裹体等(牛贺才等, 1995, 1996; 阳正熙等, 2001; 王登红等, 2002; 许成等, 2002a, 2002b, 2004; 万德芳等, 2004; 李小渝, 2005; Xu *et al.*, 2004, 2008; 田世洪等, 2008; 侯增谦等, 2008; Hou *et al.*, 2009, 2015; Xie *et al.*, 2009, 2015; Liu *et al.*, 2015a, 2015b, 2015c)。该成矿带广泛发育与稀土成因相关的正长

岩-碳酸岩杂岩体,而正长岩占总体积的 90% 以上,其中发育大量的矿带和矿体。在以往的地质调查中发现,不同蚀变程度和不同产状的正长岩中,锆石形貌、结构也不尽相同,于是笔者推测,研究区正长岩中锆石的形貌、结构、化学成分与围岩蚀变程度密切相关,可能对稀土矿化情况具有一定的指示意义。本文通过锆石的透射图、CL 图、BSE 图、拉曼光谱和电子探针(EMP)测试,并结合矿床成矿特征及正长岩产状,来寻找不同蚀变程度下形成的不同类别锆石之间的差异,为研究区正长岩-碳酸岩杂岩体的围岩蚀变和矿化情况提供锆石的矿物学证据。

1 地质背景

1.1 区域地质

川西冕宁-德昌喜马拉雅期稀土成矿带位于扬子克拉通的西缘、印度-亚洲碰撞带东缘,由陆陆碰撞形成(侯增谦等, 2008),与新生代正长岩-碳酸岩杂岩体密切相关,受一系列新生代走滑断裂系统的控制(Yin and Harrison, 2000; Hou *et al.*, 2003)。扬子克拉通经历了复杂的构造演化过程:太古宙高级变质岩和元古宙变质沉积岩的基底、元古宙岩石圈的增生、古生代-中生代被动大陆边缘、新生代碰撞造山等(骆耀南等, 1998)。该地区新生代变形也历经多个阶段:55~40 Ma 的古新世-始新世转换压扭变形、40~38 Ma 的始新世-渐新世转换过渡变形、24~17 Ma 的早-中新世转换张扭变形、新近纪以来的东西向伸展构造,陆续出现了不同方向的走滑断裂系(Wang *et al.*, 2001; Hou *et al.*, 2003)。其中,西部组合为环绕东部构造的嘉黎和高黎贡走滑断裂;中部组合为北段的 SN 向展布、右行走滑的巴塘-丽江断裂及南段的 NW 向延伸、左行走滑的哀

牢山-红河断裂,两者构成东侧的扬子陆块与西侧的羌塘地体的边界断裂带;东部组合包括龙门山逆冲带和鲜水河、小江走滑断裂(侯增谦等,2008)。

印度-亚洲大陆碰撞带东缘喜马拉雅期岩浆活动颇为频繁,从西至东构成了一条由一系列新生代走滑断裂控制的半连续的钾质火成岩区(Guo *et al.*, 2005): ① 受一系列走滑断裂控制的、与新生代拉张盆地有关的、长达1000余公里的富碱斑岩区(Wang *et al.*, 2001; Hou *et al.*, 2003); ② 位于红河断裂东侧,面积约50 000 km²的钾质煌斑岩区(Guo *et al.*, 2005); ③ 以碰撞期间复活的雅砻江断裂和安宁河断裂为界、长达150 km的碳酸岩-碱性岩杂岩带(Hou *et al.*, 2006; 侯增谦等,2008)(图

1b)。这些岩浆活动出现在相对较短的时期内(40~24 Ma),并在35 Ma达到高峰(Hou *et al.*, 2006)。富碱斑岩带中的二长花岗斑岩与Cu-Mo成矿作用有关,形成玉龙斑岩铜矿带(Hou *et al.*, 2003)(图1a),而碳酸岩-碱性杂岩体与REE成矿作用有关,形成了川西冕宁-德昌REE成矿带(图1b)(侯增谦等,2006,2008; Hou *et al.*, 2006,2009,2015)。

1.2 各矿床矿床地质特征

1.2.1 大陆槽

大陆槽矿床位于元古宙石英闪长岩深成岩体中,该岩体在区域隆起过程中抬升,面积约70 km²。含有矿体的碳酸岩岩株和正长岩-碳酸岩杂岩体侵入到石英闪长岩岩体中(图2a),No.1、No.3矿体位

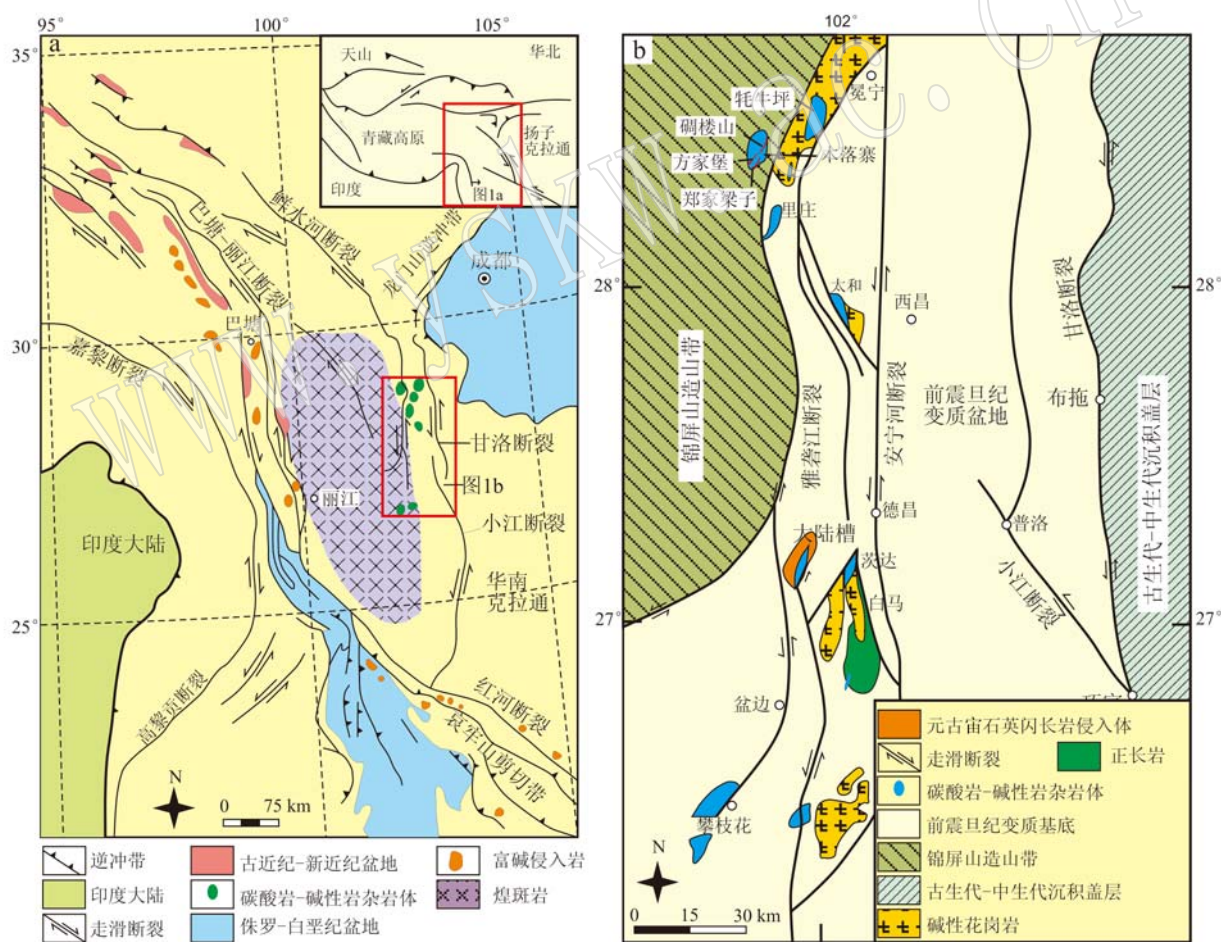


图1 西藏东部新生代构造地质图(a,据袁忠信等,1995;张玉泉等,1997; Chung *et al.*, 1998; Wang *et al.*, 2001; Guo *et al.*, 2005)和川西冕宁-德昌稀土成矿带地质简图(b,据袁忠信等,1995;侯增谦等,2008; Hou *et al.*, 2015; Liu and Hou, 2017)

Fig. 1 Cenozoic tectonic-geological map of eastern Tibet (a, modified after Yuan Zhongxin *et al.*, 1995; Zhang Yuquan *et al.*, 1997; Chung *et al.*, 1998; Wang *et al.*, 2001; Guo *et al.*, 2005) and sketch geological map of Mianning-Dechang REE ore belt, Sichuan Province (b, modified after Yuan Zhongxin *et al.*, 1995; Hou Zengqian *et al.*, 2008; Hou *et al.*, 2015; Liu and Hou, 2017)

于两个正长岩-碳酸岩杂岩体角砾岩筒中。No. 2 矿体被成矿后走滑断裂切断并产生走滑迁移, No. 1 和 No. 3 矿体为椭圆形, 长轴长 200~400 m, 短轴长 180~200 m。No. 1 和 No. 3 矿体中的角砾岩筒矿化深度达 450 m, 宽度 55~175 m 不等。No. 3 矿体中的矿化延伸到 180 m, 并且宽度在 14~58 m 之间(杨光明等, 1998^①)。No. 1 和 No. 3 矿体含有相似的矿物集合体和相似的矿石品位(施泽民等, 1996; Liu *et al.*, 2015b, 2015c)。

1.2.2 牦牛坪

前人对牦牛坪矿床的矿床地质特征进行了深入的研究(袁忠信等, 1995; 牛贺才等, 1996; 阳正熙等, 2001; 许成等, 2004; Xu *et al.*, 2008; Xie *et al.*, 2009; Liu and Hou, 2017)。牦牛坪矿床正长岩-碳酸岩杂岩体受哈哈走滑断裂的控制, 侵入到中生代花岗岩体和一个相关的流纹岩层序中(图 2c)。杂岩体是多相的, 有约 1 400 m 长、260~350 m 宽, 含有正长岩岩株、碳酸岩岩株和相关的花岗斑岩岩墙。矿床本身赋存在一个含有矿化的细叶脉、细脉、网状脉体系统中。在平面视图中, 这些脉体都呈“S”型, 并且以 NNE-SSW 方向延伸 2.65 km(图 2c), 证明了该地区矿化由右型走滑断裂中的脉体系统控制。典型的赋存矿化单元的细叶脉宽度 > 30 cm, 通常以杂岩体为中心群体出现(Liu and Hou, 2017)。牦牛坪矿床含有 3.17 Mt 的稀土氧化物(REO), 平均 REO 品位 2.95%^②。

1.2.3 里庄

里庄矿床是一个小型的 REE 矿床, 含有发育良好的区域性碳酸岩岩墙。里庄矿床的正长岩-碳酸岩杂岩体侵入在志留-三叠系变质碎屑岩和碳酸岩中, 该杂岩体地表出露长约 400 m, 宽约 100 m, 主要由 NNW 向碳酸岩岩株和正长岩岩体组成(图 2b)。矿床中的主要矿体与围岩的接触带平行延伸。矿体中主要的矿石矿物是氟碳铈矿, 它是在正长岩-碳酸岩杂岩体蚀变过程中形成的。在碳酸岩岩体中, 氟碳铈矿呈浸染状或不规则的层状矿化, 或在碳酸岩和围岩的接触带上呈条带状矿化。与牦牛坪矿床相比, 里庄矿床含有较少的脉状和网脉状矿化体系。

1.2.4 木落寨

木落寨矿床含 REO 115 075 t, 平均品位为

3.66%, 由碛楼山、郑家梁子、方家堡 3 个小矿体组成。该矿床位于冕宁-德昌稀土成矿带北部, 由雅砻江走滑断裂控制。矿区含有 4 个主要的岩石单元(图 2d): ① 正长岩是 REE 矿化的主要围岩, 在郑家梁子、碛楼山、方家堡区域长和宽都小于 700 m; ② 形成于新生代的花岗斑岩; ③ 变辉绿岩侵位于玄武岩和二叠纪灰岩, 同时又被新生代正长岩侵位, 正长岩和变辉绿岩裂隙的接触部位含 REE 矿物的脉体、细脉体; ④ 碱性花岗岩仅仅发现于整个区域的西南角, 周围分布着新生代的一些正长岩矿化, 主要赋存于正长岩与变辉绿岩之间, 或者变辉绿岩与大理岩之间的缝隙之中, 这里含有中生代花岗岩岩体和一个二叠纪-三叠纪大理岩和玄武岩、少量的灰岩和其他碎屑沉积的厚层序列(Liu and Hou, 2017)。

2 样品采集和分析方法

2.1 样品采集

锆石颗粒是从大陆槽、牦牛坪、里庄、碛楼山矿床的正长岩中分选出来的, 研究区的正长岩主要矿物为钾长石、斜长石、石英、白云母、方解石等, 其中发生矿化的正长岩可能含有少量的氟碳铈矿等稀土矿物。而新鲜正长岩一般离矿体或热液脉体较远, 呈灰白色中粗粒结构, 块状构造(图 3a、3b); 蚀变正长岩一般离矿体或热液脉体较近, 黄棕色, 深灰色、灰红色相间, 中粗粒结构, 块状构造或斑杂构造(图 3c、3d)。各矿床中新鲜正长岩一般位于离矿体几十米以外的位置, 从这些未经历蚀变、矿化和风化的正长岩样品中, 挑选新鲜锆石(I 类锆石); 大陆槽矿床 No. 1 和 No. 3 矿体经历了隐爆角砾岩化作用, 其正长岩含重结晶锆石(II 类锆石); 牦牛坪和碛楼山矿床中被重晶石-萤石-石英伟晶岩脉切穿的正长岩, 都受到了不同程度的蚀变, 从这些正长岩中挑选受热液流体蚀变的锆石(III 类锆石)。里庄矿床蚀变和矿化的正长岩位于矿体之上, 从这些正长岩中挑选受成矿流体蚀变的锆石(IV 类锆石)。各矿床锆石的编号依次为 DLC11-1、DLC11-2(大陆槽), MNP11-1-19(牦牛坪), LZ121(里庄), DLS116(碛楼山)。

2.2 分析方法

为了获取各类锆石的矿物学特征, 分别对这些

① 杨光明, 常 诚, 左大华, 等. 1998. 四川省德昌县大陆槽稀土矿床成矿条件研究(内部资料). 中国地质大学(武汉).

② 109 地质队. 2010. 四川省冕宁县牦牛坪稀土矿床勘查报告. 四川省地质矿产勘查开发局.

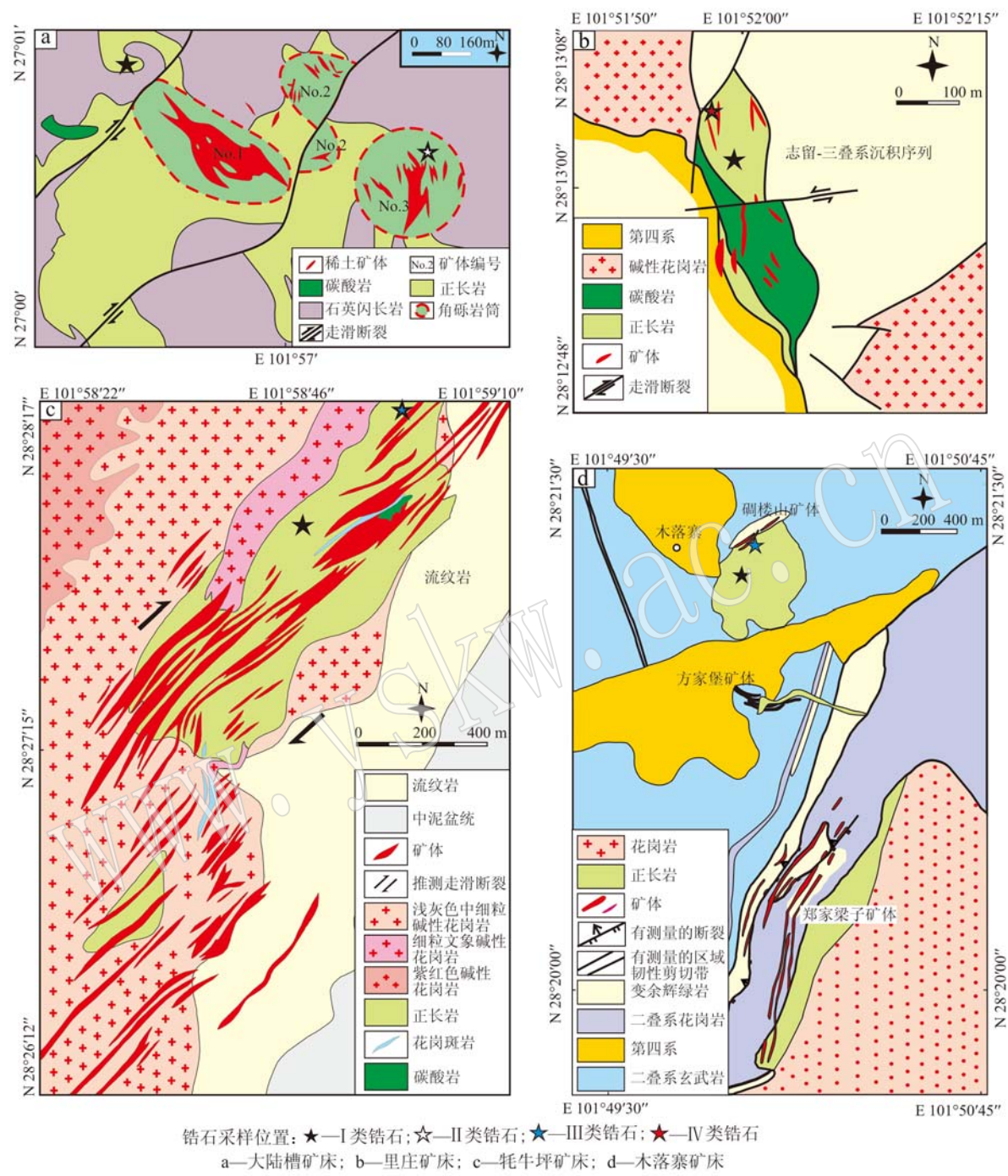


图 2 川西冕宁-德昌稀土成矿带各矿床矿区地质简图(a 据杨光明等^①, 1998; b 据 Hou *et al.*, 2009; c 据袁忠信等, 1995; d 据 Liu and Hou, 2017)

Fig. 2 Ore deposit geological maps of Mianning-Dechang REE ore belt, Sichuan Province (a modified after Yang Guangming *et al.*, 1998^①; b modified after Hou *et al.*, 2009; c modified after Yuan Zhongxin *et al.*, 1995; d modified after Liu and Hou, 2017)

锆石进行显微图像、主量元素、激光拉曼光谱的测试。锆石的分选和制靶是在河北省区域地质矿产调查研究所实验室进行, 锆石的 CL 图像和 BSE 图像在中国科学院地质与地球物理研究所完成。从岩石样品中挑选锆石颗粒都是依照传统程序, 包括岩石样品的粉碎、筛选、淘洗、干燥、磁化、电磁和重力液

① 杨光明, 常 诚, 左大华, 等. 1998. 四川省德昌县大陆槽稀土矿床成矿条件研究(内部资料). 中国地质大学(武汉).

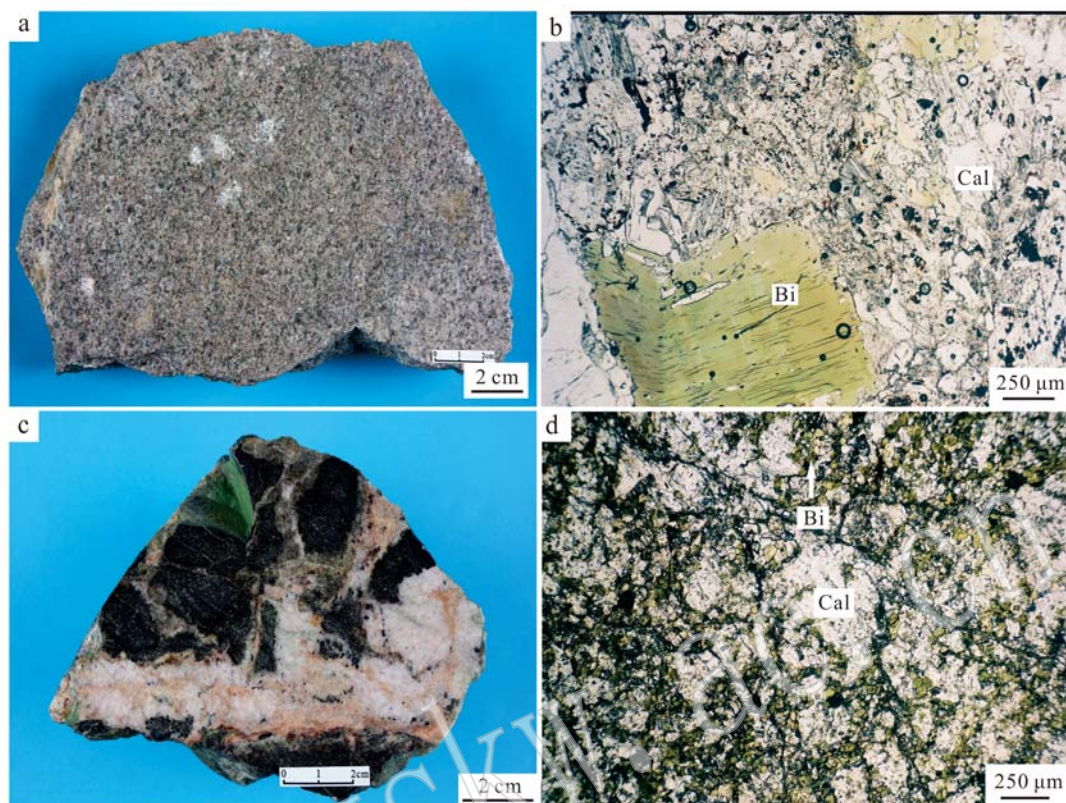


图 3 里庄矿床典型新鲜和蚀变正长岩手标本、镜下照片

Fig. 3 Typical photos of fresh and altered syenite samples

a—新鲜正长岩; b—新鲜正长岩显微照片(—); c—蚀变正长岩样品; d—蚀变正长岩显微照片(—); Cal—方解石; Bi—黑云母
a—fresh syenite; b—fresh syenite on microscopic (—); c—altered syenite; d—altered syenite on microscopic (—); Cal—calcite; Bi—biotite

相分离、在双目显微镜下手工挑选。锆石颗粒封闭在直径为 2.5 cm 的环氧树脂的圆盘上,然后同时用透射光和反射光线照射,用光学显微镜和 CL 图像处理系统获取图像。CL 图像显示的是锆石表面部分微量元素(如 U、Y、Dy 和 Tb 等)的含量和/或晶格缺陷的差异(吴元保等,2004)。CL 图像是在 HITACHI S3000-N 电子显微扫描设备上进行的,该设备包括罗宾逊背散射电子探测器和 Gatan ChromaCL 图像处理系统。

样品的主量元素组成是在中国地质科学院矿产资源研究所用 JXA-8230 电子探针分析获得。硅酸盐和氧化物在 15 kV 的操作环境下进行,20 mA 的电流,5 μm 的波长。

拉曼光谱测试在中国珠宝玉石首饰行业协会激光拉曼光谱实验室进行,测试仪器为英国的 RENISHAW Raman 1000 型激光拉曼光谱仪,激发光源波长 514.5 nm,分辨率为 4 cm^{-1} ,激光功率 30~40 mW,扫描时间 20 s,扫描两次。在透射图像、CL、

BSE 图像的观测基础上,分别对 4 类锆石进行原位拉曼光谱测试,锆石拉曼光谱半高宽的校正详见 Irmer(1985)。

3 分析结果

3.1 锆石形貌

大陆槽、牦牛坪、里庄、碉楼山各矿床 I 类锆石,通常无色,大多为柱状,在透射图像中透明,并显示了发育良好的 {101} 椎体和 {100} 柱体(图 4a),某些具有较大的长宽比;在 CL 和 BSE 图像中显示明显的岩浆环带(图 4b~4c, 图 5a~5d);某些 I 类锆石含有磷灰石等岩浆子晶矿物(图 5m)。大陆槽矿床的 II 类锆石多以岩浆锆石的再生边形式出现。透射图像中透明度和 I 类锆石类似(图 4d);在 CL 图像中,重结晶边非常宽大,核部较暗,边部的重结晶部分较亮(图 4e, 图 5e、5f);BSE 图像中核部与边部的区别并不是特别明显(图 4f, 图 5n),可能是因为它们

的组成差别不大。

牦牛坪和碛楼山矿床的Ⅲ类锆石,在透射图像下呈云雾状(图4g);在CL图像中颜色偏暗(图4h,图5g~5j);在BSE图像中显示筛状结构,含有较少的包裹体(图4i)。里庄矿床的Ⅳ类锆石,大多数在

透射图像中具有强烈的云雾状(图4j);整个锆石在CL图像中颜色较暗(图4k,图5k、5l),某些锆石的边缘也含有轻度的岩浆震荡环带(图5k、5l);在BSE图像中显示筛状结构,含有较多的钼石包裹体(图4l,图5p)。

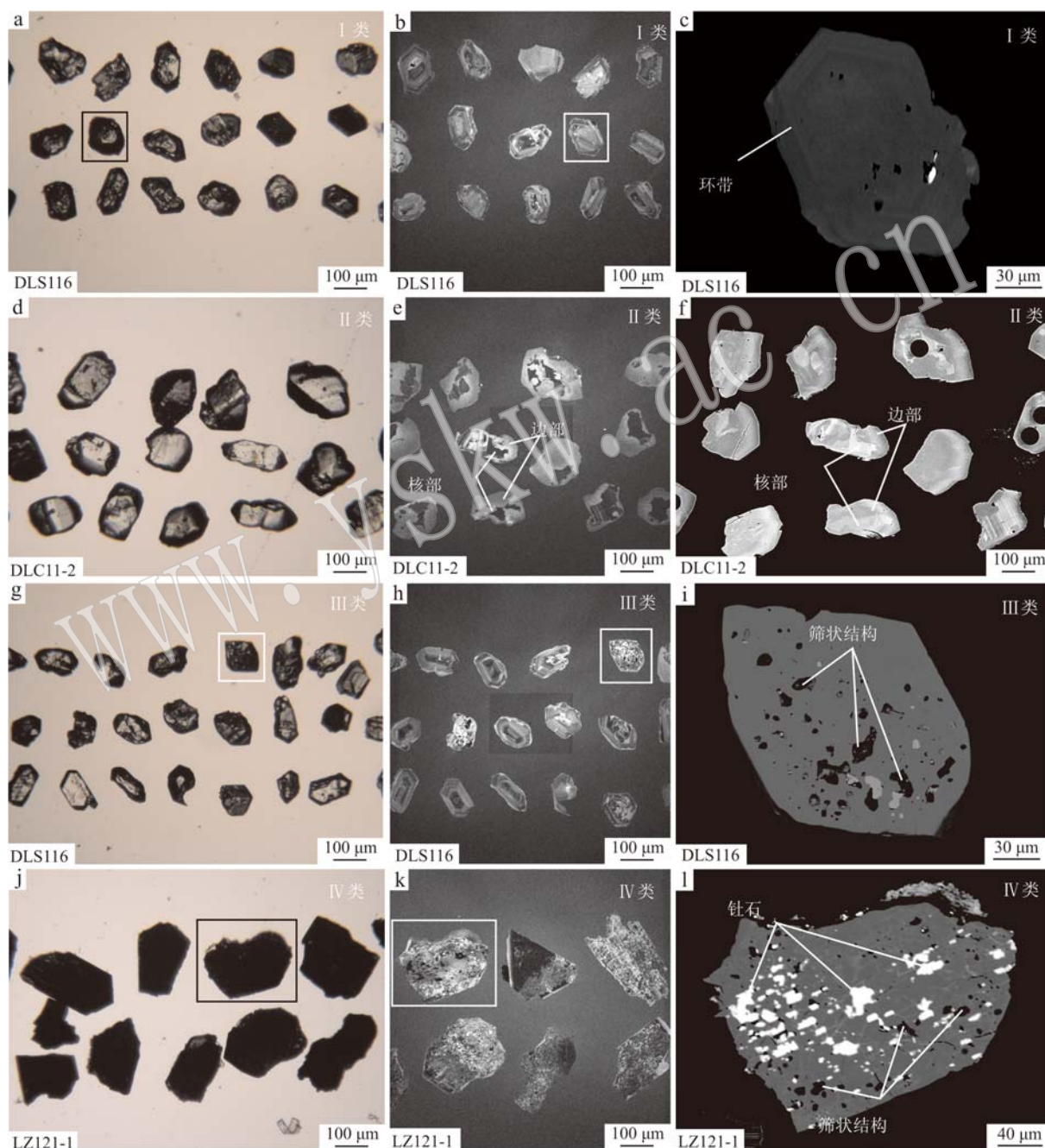


图4 各类锆石透射图(a、d、g、j)、CL(b、e、h、k)、BSE(c、f、i、l)图对比

Fig. 4 Various types of zircons on transmissive images (a, d, g, j), cathodoluminescence (b, e, h, k) and backscattered electron images (c, f, i, l)

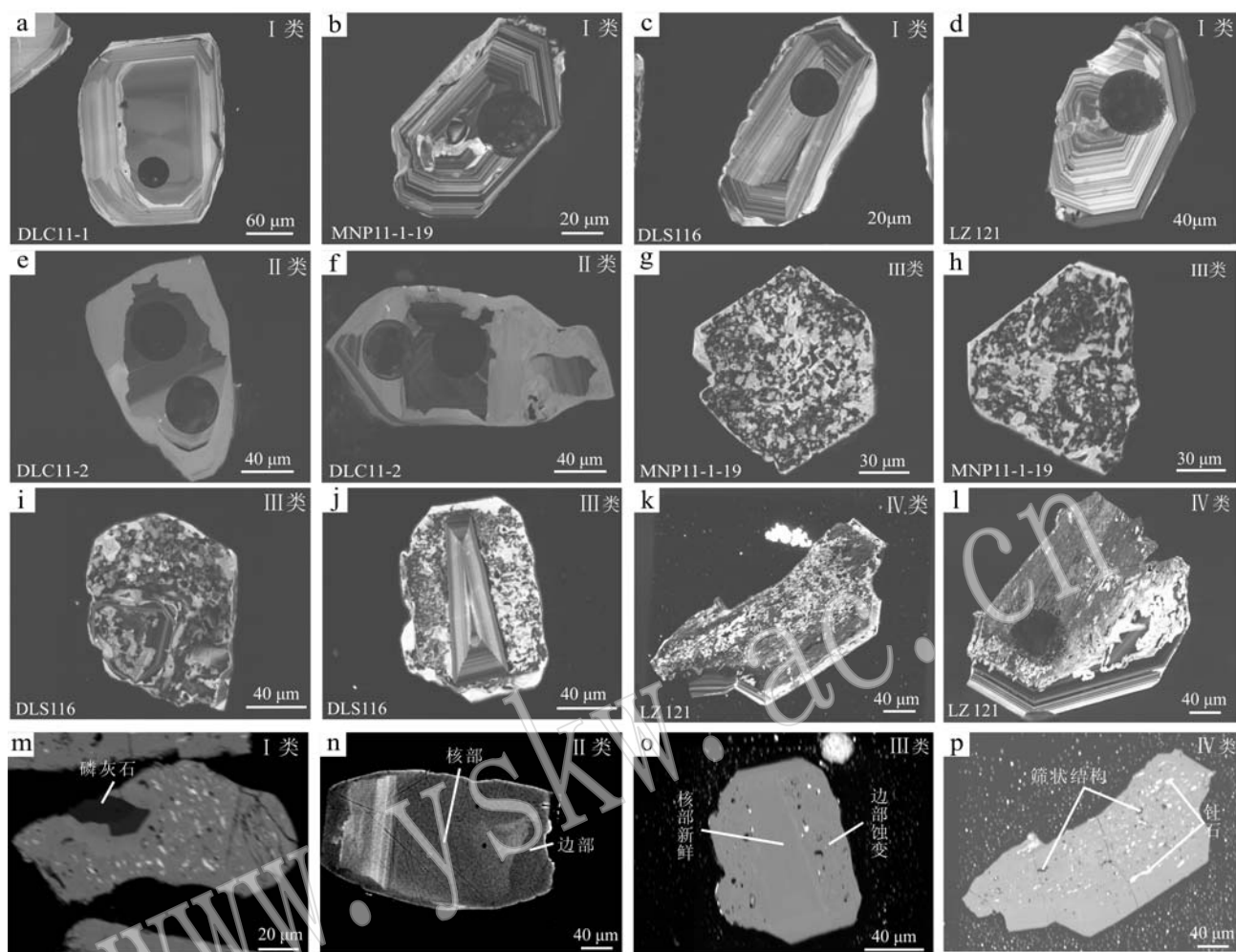


图5 大陆槽(DLC)、牦牛坪(MNP)、里庄(LZ)、碛楼山(DLS)矿床正长岩中不同类别锆石典型 CL 图像(a~l) 和 BSE 图像(m~p)

Fig. 5 Cathodoluminescence images (a~l) and backscattered electron images (m~p) of various zircon grains in syenite from the Dalucao (DLC), Maoniuping (MNP), Lizhuang (LZ), Diaoloushan (DLS) deposit

a, b, c, d—Ⅰ类锆石含岩浆环带; m—含岩浆子晶矿物磷灰石; e, f, n—Ⅱ类锆石典型的核部-边部结构, 重结晶边很大; g, h, i, j, o—Ⅲ类锆石蚀变, 筛状结构; k, l, p—Ⅳ类锆石筛状结构, 含有大量的钍包裹体

a, b, c, d—type I zircon with oscillatory zoning; m—daughter-mineral inclusion in magma; e, f, n—type II zircons with cores and recrystallized rims; g, h, i, j, o—type III zircons altered by hydrothermal fluid with sieve texture; k, l, p—type IV zircons with sieve texture and numerous thorium inclusions

3.2 锆石的结构特征

如果经历了不完全晶化或者蚀变作用, 锆石晶体结构、远程有序都可能会发生改变, 声子谱频率可能会发生弛豫, 硅氧四面体的键长、键角变得不规则, 拉曼光谱的半高宽会相应增大 (Lyons *et al.*, 1984; Xu *et al.*, 2012)。实验分析, 研究区不同类别锆石的对称旋转振动、反对称伸缩振动和拉曼光谱半高宽相关数据都可能存在不同程度的差异。其中, 各类锆石半高宽的差别在典型拉曼光谱图中最明显(图6)。

3.3 锆石的化学成分

研究区正长岩中各类锆石的主量元素测试如表1。Ⅰ类和Ⅱ类锆石的成分相差不大, 一般具有较高的 ZrO_2 、较低的 UO_2 、 ThO_2 、 HfO_2 、 Ce_2O_3 (UO_2 含量, Ⅰ类 0~1.27%, Ⅱ类 0~0.2%; ThO_2 含量, Ⅰ类 0~0.67%, Ⅱ类 0~0.12%; ZrO_2 含量, Ⅰ类 62.85%~66.47%, Ⅱ类 65.41%~67.39%); 相比较而言, Ⅲ类和Ⅳ类锆石 UO_2 、 ThO_2 、 HfO_2 、 Ce_2O_3 含量升高, ZrO_2 元素含量降低 (UO_2 含量 Ⅲ类 0.13%~2.30%, Ⅳ类 1.23%~2.73%; ThO_2 含量 Ⅲ类

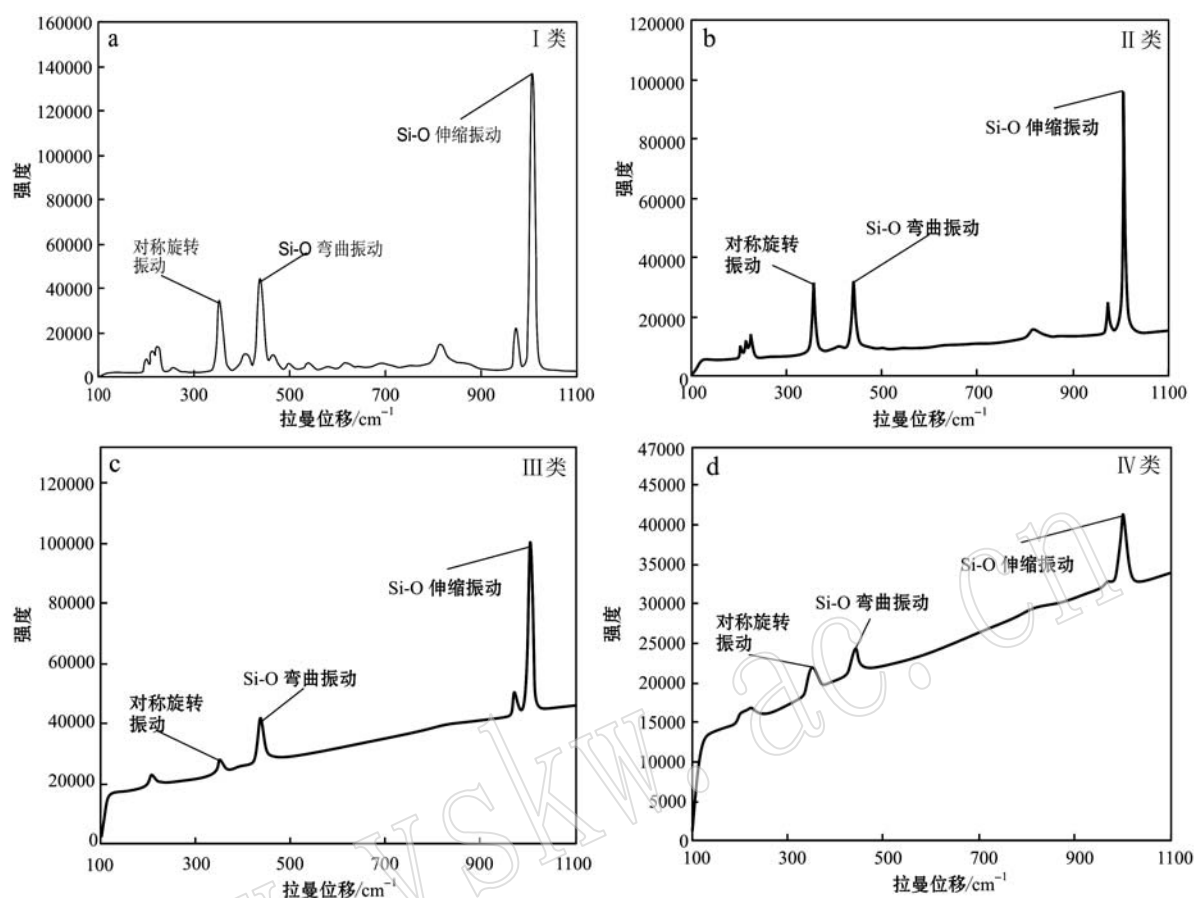


图6 典型锆石激光拉曼光谱图

Fig. 6 Raman spectral map for typical zircons

0.04%~0.44%, IV类 0.47%~8.26%; HfO₂ 含量, III类 0.56%~2.02%, IV类 0.83%~1.27%); IV类锆石比III类锆石的矿化特征更明显(IV类 Ce₂O₃ 含量 0.09%~0.70%)。同时综合对比稀土元素的氧化物, 与I类锆石相比, La₂O₃、Nd₂O₃、Sm₂O₃ 在III类锆石、IV类锆石中含量较高(表1)。

4 讨论

4.1 成矿带锆石类质同像程度

类质同像的晶体化学条件是: 类质同像元素对应具有近似的成键轨道和相近的电负性; 离子键化合物要求离子的电价相同或能够平衡, 而且离子半径近似; 共价键及原子键化合物要求成键轨道相似及轨道能(可用电离势代表)相近(戚长谋等, 1987)。赵利青(1996)指出, Zr元素的类质同像可以是 U、Th、Hf、Ce、Ti、Nb、Ta、TR、Sn、Fe、Ca、Y。

根据表1 计算得出川西冕宁-德昌稀土成矿带中各类锆石的化学式为(以 O=4 为标准):

I 类 锆 石 (Zr_{0.955~0.987} Hf_{0.003~0.010} U_{0~0.008} Th_{0~0.004} Ti_{0~0.004} Fe_{0~0.003} Ca_{0~0.002} Mn_{0~0.002} Ce_{0~0.002} Y_{0~0.002} La_{0~0.002} Yb_{0~0.002} Mg_{0~0.001} Na_{0~0.001})_{0.958~1.030} [(Si_{0.996~1.024} Al_{0~0.030} P_{0~0.002})_{0.996~1.056}O₄](n=31)

II 类 锆 石 (Zr_{0.957~0.975} Hf_{0.003~0.007} Ti_{0~0.004} Mn_{0~0.002} Ce_{0~0.002} Yb_{0~0.002} U_{0~0.001} Ca_{0~0.001} Fe_{0~0.001} Th_{0~0.001})_{0.960~0.996} (Si_{1.016~1.029}O₄)(n=5)

III 类 锆 石 (Zr_{0.945~0.985} Hf_{0.005~0.018} Al_{0~0.016} U_{0.001~0.015} Ti_{0~0.005} Th_{0~0.003} Mn_{0~0.003} Fe_{0~0.002} Y_{0~0.002} Ce_{0~0.002} Sm_{0~0.002} Mg_{0~0.001} Ca_{0~0.001})_{0.950~1.055} [(Si_{0.997~1.013}Al_{0~0.016})_{0.997~1.029}O₄](n=10)

IV 类 锆 石 (Zr_{0.863~0.957} Th_{0.003~0.058} Fe_{0~0.031} U_{0.008~0.019} Ca_{0~0.019} Hf_{0.008~0.012} Ce_{0.002~0.008} Y_{0~0.006}

表 1 大陆槽、牦牛坪、里庄、碉楼山矿床正长岩中锆石的化学成分

Table 1 Chemical components of zircons in syenite from the Dalucao, Maoniuping, Lizhuang, Diaoloushan deposit																				
点位	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂	P ₂ O ₅	CaO	HfO ₂	FeO	MnO	TiO ₂	Yb ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	UO ₂	ThO ₂	总计
大陆槽矿床 I 类锆石																				
DLC11-1-1-1-01	0.02	0.00	0.00	33.20	66.13	0.00	0.00	0.73	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.02	0.05	0.00	0.00	0.10	0.12	100.43
DLC11-1-1-1-02	0.00	0.00	0.00	33.22	65.11	0.00	0.00	0.75	0.00	0.01	0.00	0.03	0.00	0.09	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	99.23
DLC11-1-1-1-03	0.00	0.00	0.01	33.40	66.19	0.00	0.00	0.43	0.01	0.04	0.00	0.06	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.10	0.15	100.45
DLC11-1-1-1-04	0.00	0.01	0.00	33.15	64.87	0.04	0.02	0.68	0.06	0.04	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.01	0.00	0.09	0.20	99.20
DLC11-1-1-1-05	0.00	0.00	0.00	33.26	64.54	0.00	0.00	0.64	0.00	0.06	0.00	0.02	0.00	0.05	0.01	0.00	0.00	0.12	0.10	98.80
DLC11-2-01	0.00	0.00	0.00	32.86	66.07	0.00	0.00	0.74	0.01	0.03	0.13	0.00	0.01	0.07	0.04	0.05	0.00	0.12	0.04	100.17
DLC11-2-05	0.03	0.02	0.00	33.00	66.04	0.00	0.03	0.77	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.18	100.24
DLC11-2-07	0.00	0.00	0.00	32.93	66.25	0.00	0.00	0.50	0.00	0.00	0.05	0.03	0.00	0.14	0.04	0.00	0.00	0.20	0.32	100.46
DLC11-2-09	0.02	0.01	0.00	32.47	65.02	0.00	0.00	0.31	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.10	0.00	0.00	0.00	0.35	0.39	98.74
DLC11-2-11	0.00	0.01	0.00	33.05	65.37	0.00	0.00	0.67	0.00	0.03	0.04	0.00	0.00	0.04	0.01	0.03	0.00	0.11	0.24	99.60
牦牛坪矿床 I 类锆石																				
MNP-11-1-19-02-1	0.04	0.00	0.00	31.75	63.96	0.00	0.00	0.45	0.00	0.07	0.17	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.13	0.25	0.51	97.34
MNP-11-1-19-02-2	0.01	0.01	0.00	32.70	64.36	0.01	0.01	0.54	0.00	0.02	0.00	0.00	0.05	0.02	0.01	0.00	0.09	0.22	0.67	98.72
MNP-11-1-19-03-1	0.01	0.00	0.01	33.21	65.32	0.00	0.00	0.94	0.00	0.02	0.13	0.03	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.16	0.14	100.00
MNP-11-1-19-03-2	0.01	0.00	0.01	33.04	64.84	0.00	0.03	0.80	0.00	0.00	0.03	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.25	0.23	99.29
MNP-11-1-19-05-1	0.00	0.02	0.01	33.39	65.25	0.00	0.02	0.98	0.04	0.00	0.00	0.06	0.00	0.10	0.00	0.01	0.00	0.32	0.36	100.56
MNP-11-1-19-05-2	0.00	0.01	0.00	32.43	65.76	0.00	0.02	0.76	0.01	0.00	0.00	0.05	0.03	0.09	0.03	0.00	0.01	0.54	0.56	100.30
里庄矿床 I 类锆石																				
LZ121-01-1	0.01	0.02	0.00	32.80	62.85	0.00	0.00	1.07	0.00	0.01	0.02	0.02	0.00	0.13	0.00	0.03	0.05	1.27	0.24	98.52
LZ121-01-2	0.00	0.01	0.00	32.96	65.07	0.00	0.00	1.17	0.01	0.02	0.00	0.11	0.00	0.03	0.01	0.05	0.00	0.78	0.11	100.33
LZ121-22-1	0.01	0.00	0.00	33.18	64.84	0.00	0.00	0.62	0.00	0.00	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.14	99.03
LZ121-22-2	0.03	0.02	0.00	33.46	65.87	0.00	0.00	0.70	0.00	0.07	0.04	0.04	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.07	100.32
LZ121-24-1	0.02	0.01	0.02	33.20	66.19	0.00	0.03	0.48	0.03	0.00	0.04	0.00	0.02	0.08	0.00	0.03	0.00	0.00	0.03	100.18
LZ121-24-2	0.00	0.00	0.00	32.99	66.47	0.00	0.02	0.57	0.00	0.04	0.00	0.06	0.13	0.06	0.00	0.00	0.00	0.12	0.15	100.61
LZ121-06-1	0.03	0.00	0.82	31.98	62.95	0.00	0.06	1.05	0.00	0.02	0.07	0.00	0.00	0.04	0.06	0.00	0.03	1.27	0.12	98.50
碉楼山矿床 I 类锆石																				
DLS-116-01	0.03	0.02	0.00	32.93	64.88	0.03	0.00	0.67	0.02	0.00	0.10	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.16	0.13	99.13
DLS-116-02	0.02	0.00	0.01	33.18	66.26	0.03	0.00	0.70	0.02	0.06	0.07	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.25	0.15	100.78
DLS-116-07	0.00	0.00	0.00	33.27	64.12	0.00	0.01	0.88	0.00	0.00	0.00	0.10	0.02	0.12	0.00	0.00	0.00	0.37	0.33	99.22
DLS-116-08	0.00	0.00	0.00	32.91	63.87	0.00	0.00	0.70	0.01	0.03	0.00	0.09	0.05	0.00	0.00	0.00	0.02	0.28	0.31	98.28
DLS-116-09	0.02	0.00	0.02	33.08	65.73	0.06	0.03	0.83	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.04	0.00	0.21	0.21	100.33
DLS-116-10	0.00	0.00	0.02	33.07	64.83	0.00	0.00	0.75	0.00	0.09	0.04	0.01	0.00	0.01	0.04	0.00	0.00	0.48	0.60	99.94

续表 1

Continued Table 1

点位	N ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂	P ₂ O ₅	CaO	HfO ₂	FeO	MnO	TiO ₂	Yb ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	UO ₂	ThO ₂	总计
DLS-116-13	0.00	0.02	0.12	32.41	63.38	0.00	0.01	0.37	0.13	0.00	0.10	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00	0.03	0.96	0.60	98.22
DLS-116-14	0.00	0.00	0.03	31.72	64.16	0.00	0.00	0.38	0.00	0.01	0.06	0.00	0.06	0.02	0.00	0.03	0.13	1.11	0.51	98.43
大陆槽矿床Ⅱ类锆石																				
DLC11-2-02	0.00	0.01	0.02	34.51	67.39	0.00	0.02	0.35	0.00	0.00	0.11	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.01	101.49
DLC11-2-06	0.02	0.00	0.00	33.24	65.41	0.00	0.00	0.35	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.09	0.00	0.00	0.00	0.20	0.12	99.70
DLC11-2-08	0.01	0.01	0.01	35.13	66.95	0.00	0.03	0.79	0.03	0.04	0.17	0.00	0.00	0.01	0.09	0.04	0.00	0.02	0.00	101.27
DLC11-2-10	0.00	0.00	0.00	34.24	66.36	0.00	0.02	0.61	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.03	0.00	0.03	0.02	100.00
DLC11-2-12	0.01	0.00	0.00	34.54	66.75	0.00	0.00	0.67	0.05	0.06	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.58
牦牛坪矿床Ⅲ类锆石																				
MNP-11-1-19-01-1	0.02	0.00	0.00	32.13	62.84	0.00	0.00	1.93	0.00	0.00	0.12	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.01	0.73	0.04	97.90
MNP-11-1-19-01-2	0.03	0.01	0.00	31.92	64.08	0.00	0.01	1.82	0.00	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.21	0.07	98.27
MNP-11-1-19-04-1	0.03	0.00	0.00	32.52	63.97	0.03	0.01	1.95	0.00	0.03	0.03	0.03	0.00	0.04	0.06	0.00	0.00	0.53	0.06	99.29
MNP-11-1-19-04-2	0.00	0.00	0.00	32.70	62.49	0.00	0.02	2.02	0.00	0.00	0.23	0.04	0.02	0.00	0.00	0.02	0.07	2.30	0.23	100.14
碉楼山矿床Ⅲ类锆石																				
DLS-116-03	0.00	0.01	0.47	32.52	65.54	0.00	0.01	0.56	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.12	0.03	0.10	0.00	0.13	0.18	99.73
DLS-116-04	0.03	0.01	0.01	32.77	66.11	0.00	0.01	0.69	0.02	0.00	0.06	0.08	0.00	0.01	0.01	0.02	0.00	0.29	0.44	100.56
DLS-116-05	0.03	0.01	0.00	33.17	65.51	0.00	0.02	0.82	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.21	0.05	99.89
DLS-116-06	0.00	0.02	0.00	33.30	66.37	0.00	0.00	0.96	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.04	0.04	0.11	0.00	0.57	0.11	101.55
DLS-116-11	0.01	0.00	0.01	32.90	66.19	0.00	0.00	0.81	0.06	0.00	0.04	0.00	0.00	0.04	0.04	0.00	0.00	0.38	0.10	100.58
DLS-116-12	0.02	0.00	0.01	33.03	65.66	0.00	0.01	0.97	0.00	0.06	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.22	0.06	100.03
里庄矿床Ⅳ类锆石																				
LZ121-06-2	0.01	0.00	0.01	32.68	63.32	0.00	0.01	1.05	0.16	0.00	0.18	0.03	0.00	0.17	0.06	0.02	0.06	1.50	0.52	99.78
LZ121-02-1	0.01	0.00	0.02	32.00	59.50	0.00	0.00	1.26	0.00	0.00	0.05	0.08	0.00	0.49	0.16	0.06	0.00	1.30	1.91	96.82
LZ121-02-2	0.05	0.01	0.10	31.83	59.35	0.00	0.08	1.24	0.06	0.04	0.11	0.00	0.00	0.70	0.12	0.00	0.00	1.23	2.56	97.48
LZ121-03-1	0.00	0.01	0.10	28.74	53.74	2.26	0.55	0.83	0.13	0.02	0.00	0.00	0.19	0.62	0.16	0.04	0.15	2.73	8.26	98.53
LZ121-03-2	0.01	0.02	0.11	30.37	57.32	1.08	0.35	1.10	0.17	0.00	0.06	0.00	0.11	0.69	0.23	0.06	0.03	2.48	5.17	99.36
LZ121-04-1	0.03	0.00	0.01	32.88	61.62	0.00	0.01	0.95	0.10	0.03	0.01	0.00	0.10	0.18	0.00	0.06	0.00	1.31	0.98	98.27
LZ121-04-2	0.02	0.00	0.26	30.40	56.41	0.12	0.12	0.96	1.11	0.00	0.07	0.03	0.60	0.29	0.11	0.12	0.00	1.45	2.88	94.35
LZ121-05-1	0.00	0.01	0.00	32.93	63.17	0.00	0.00	1.27	0.00	0.00	0.09	0.05	0.00	0.09	0.00	0.03	0.35	1.78	0.47	100.24
LZ121-05-2	0.12	0.00	0.00	32.26	62.57	0.03	0.25	0.95	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.15	0.01	0.00	0.00	1.23	1.02	98.63

$\text{Ti}_{0-0.004} \text{La}_{0-0.002} \text{Nd}_{0-0.002} \text{Sm}_{0-0.002} \text{Na}_{0-0.002} \text{Mg}_{0-0.001}$
 $\text{Mn}_{0-0.001} \text{Na}_{0-0.001})_{0.884-1.125} [(\text{Si}_{0.947-1.030} \text{P}_{0-0.062}$
 $\text{Al}_{0-0.010})_{0.947-1.102} \text{O}_4](n=9)$

通过这些化学式可以发现,Ⅰ类和Ⅱ类锆石在化学组成上差别不大,而从Ⅰ类—Ⅲ类—Ⅳ类对比中,Zr 元素含量有下降趋势,笔者推测可能被类质同像替代。成矿带锆石的组分相当复杂,这里仅考虑与热液流体相关的离子,即 Zr^{4+} 、 U^{4+} 、 Th^{4+} 、 Hf^{4+} 、 Ce^{3+} (其他的成分含量较低,暂时不予考虑)。在这种情况下,锆石的晶体化学式为 $(\text{Zr}, \text{U}, \text{Th}, \text{Hf}, \text{Ce})\text{SiO}_4$ 。式中的 4 种阳离子都可以形成独立的端员晶相,即 ZrSiO_4 、 U-SiO_4 、 ThSiO_4 和 HfSiO_4 ,而且同具锆石结构; Ce^{3+} 阳离子不能形成独立的端员晶相,但是可以与其他离子结合,从而使化合物电价得以平衡。

Zr^{4+} 与 U^{4+} 、 Th^{4+} 、 Hf^{4+} 、 Ce^{3+} 离子都属于亲石元素,化学键类型都属于共价键, Zr^{4+} 与 U^{4+} 、 Th^{4+} 、 Hf^{4+} 、 Ce^{3+} 离子半径相近(离子半径 Zr^{4+} 0.80 Å、 U^{4+} 0.70 Å、 Th^{4+} 0.95 Å、 Hf^{4+} 0.81 Å、 Ce^{3+} 1.11 Å,张德会等,2013),并且赵利青(1996)中指出,类质同像常发生于元素周期表中相邻元素间,同族元素间上下置换法则和异价类质同像右斜对角线法则具

有较为普遍的意义。因此,锆石中 Zr 与 U、Th、Hf、Ce 元素的离子之间是可以发生类质同像的。

在川西冕宁-德昌稀土成矿带上, ZrO_2 和 SiO_2 含量呈正相关(图 7a),而 ZrO_2 与 UO_2 、 ThO_2 、 HfO_2 、 Ce_2O_3 、 $\text{UO}_2 + \text{ThO}_2 + \text{HfO}_2 + \text{Ce}_2\text{O}_3$ 含量呈负相关(图 7b~7f)。其中值得注意的是,Ⅰ类和Ⅱ类锆石都没有受到蚀变,结晶程度相似,甚至Ⅱ类锆石结晶程度比Ⅰ类锆石更好,所以会出现图 7a 中Ⅱ类锆石的投点在最上方、图 7b~7f 中Ⅱ类锆石的投点在最下方的情况。根据晶体化学特点,随着锆石结构破坏程度增加, ZrSiO_4 含量会减少,即 ZrO_2 含量减少(图 7b~7f),随之 SiO_2 含量也降低(图 7a)。Ⅰ类—Ⅲ类—Ⅳ类锆石,Zr 与 U、Th、Hf、Ce 元素之间的类质同像程度加剧。

4.2 锆石矿物学特征与围岩蚀变、REE 矿化的关系

虽然成矿带正长岩-碳酸岩杂岩体位于相似的地质背景中,但是正长岩-碳酸岩杂岩体有不同的产状,并经历了不同的蚀变和矿化程度,因此其中的锆石也同时具有不同的形貌特征。

从锆石的形貌、结构、电子探针数据分析,大陆槽、牦牛坪、里庄、碉楼山矿区正长岩中Ⅰ类锆石,拉

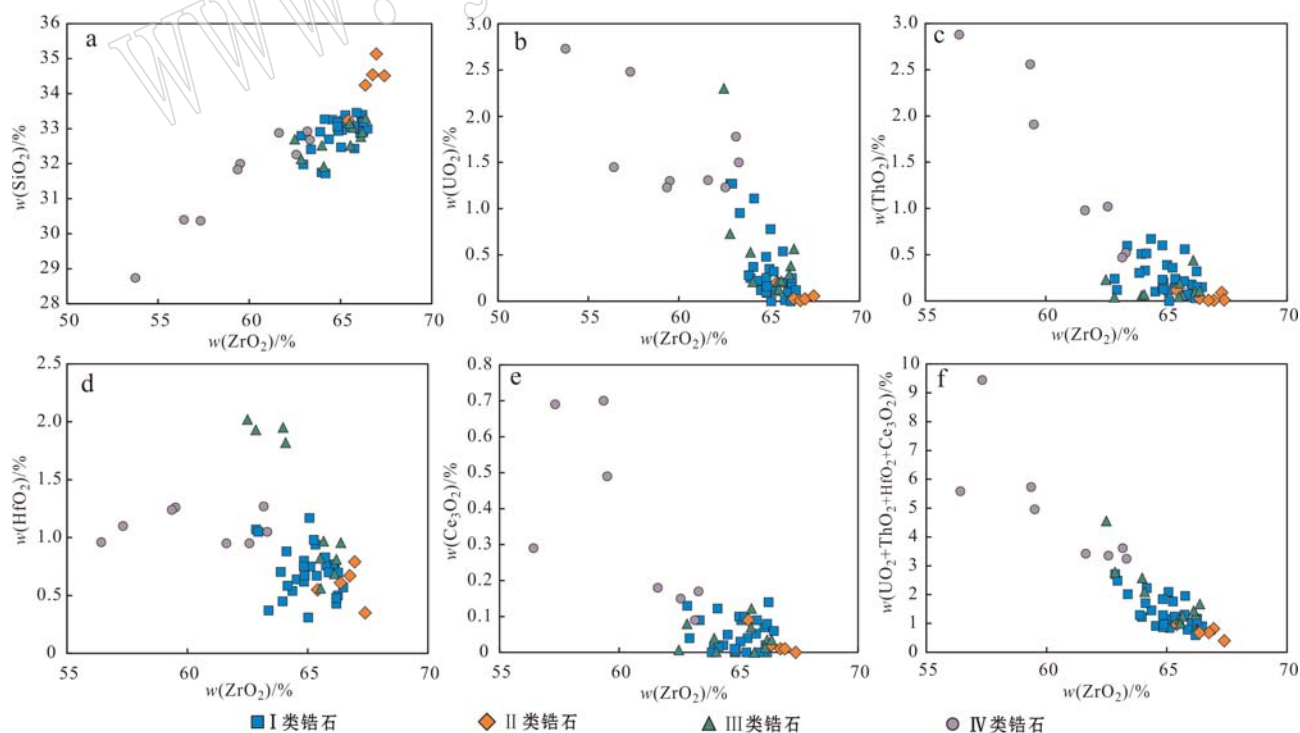


图 7 冕宁-德昌成矿带各类锆石氧化物投图

Fig. 7 ZrO_2 plotted against other oxides in Mianning-Dechang REE belt

曼光谱具有较小的半高宽(图 6), 锆石结构并没有被破坏, 并且含有磷灰石(图 5 m)等岩浆子晶矿物包裹体以及云母、长石等造岩矿物包裹体, 说明这类锆石属于岩浆锆石, 并没有蚀变。其中, 牦牛坪矿床中的锆石具有紧密的岩浆环带, 与正长岩-碳酸岩杂岩体形成于较低的温度和较深的环境相对应。

Ⅱ类锆石大多以岩浆锆石的再生边形式出现, 在拉曼光谱中具有较小的半高宽(图 6), 其结构基本无破坏, 结晶度较好(表 2); 电子探针显示具有较高的 SiO_2 (33.24% ~ 35.13%) 和 ZrO_2 (65.41% ~ 67.39%) 含量, 较低的 UO_2 (0~0.20%) 含量(表 1)。因此, Ⅱ类锆石也基本没有蚀变, 但是经历了高温环境和重结晶作用, 与其周围出现的多期次隐爆角砾岩筒的活动有关。

Ⅲ类锆石筛状结构、含包裹体较少, 拉曼光谱中具有更大的半高宽(图 6), 晶体结构遭受一定的破坏; 具有较低的 ZrO_2 、较高的 UO_2 (0.13% ~ 2.30%) 和 HfO_2 (0.56% ~ 2.02%) 含量(表 1), 这类锆石在热液作用中发生了 Zr 与 U、Th、Hf、Ce 的类质同像替代(Burakov *et al.*, 2002); 并且与粗粒重晶石-萤石-石英共生的正长岩基本没有发生 REE 矿化; 同时, La_2O_3 、 Ce_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 在Ⅲ类锆石中的含量基本与Ⅰ类锆石、Ⅱ类锆石中的含量相差不大。与这类锆石及其所在的围岩经历了热液蚀变作用、矿化轻微或无矿化相对应。

Ⅳ类锆石筛状结构、含更多包裹体, 拉曼光谱中具有最大的半高宽(图 6), 晶体结构破坏很严重(表 2); 具有较高的 UO_2 (1.23% ~ 2.73%)、 ThO_2 (0.47% ~ 8.26%)、 HfO_2 (0.83% ~ 1.27%)、 Ce_2O_3 (0.09% ~ 0.70%) 含量和较低的 ZrO_2 (53.74% ~

63.32%) 含量(表 1), U、Th、Hf、Ce 以类质同像形式交代 Zr 元素(Burakov *et al.*, 2002); 与浸染状碳酸岩接触的正长岩发生了 REE 矿化; 同时, 综合对比稀土元素的氧化物, La_2O_3 、 Ce_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 在Ⅰ类锆石、Ⅱ类锆石、Ⅲ类锆石中的含量基本相差不大, 而在Ⅳ类锆石中含量较高, 与Ⅳ类锆石及其所在的正长岩经历了强烈的围岩蚀变和成矿流体作用相对应。

根据成矿样式、矿体构造、流体包裹体数据等的综合分析, Hou 等(2009)提出“三层楼”矿化模式(图 8)。流体沸腾阶段不仅形成了矿化角砾岩筒和热液角砾矿石, 而且也是 REE 成矿作用主要阶段(大陆槽矿床)(图 8a)。大陆槽Ⅰ类锆石岩浆环带较宽, 说明其形成于较高的温度; Ⅱ类锆石具有核部-边部结构, 拉曼光谱显示其结构并没有受到破坏, 基本上没有受到流体作用, 但是经历了高温和重结晶作用, 指示角砾岩筒型矿体特点。

在深度较浅的位置, 体系比较封闭, 但受到多期热液活动的影响, 热液体系持续时间因晚期加入大气降水而得到进一步延长。转换张扭变形机制下形成的破碎带和网络状裂隙为成矿流体的释放和充填提供了场所, 从而形成复杂的矿脉体系(牦牛坪矿床和碛楼山矿床)(图 8b)(Hou *et al.*, 2009)。牦牛坪Ⅰ类锆石岩浆环带较窄, 说明其形成的温度较低、深度较深; 牦牛坪矿床轻度蚀变的锆石, 有 U、Th、Hf 与 Zr 元素的类质同像替代, 同时与粗粒重晶石-萤石-石英共生的正长岩发生蚀变作用。指示其经历了热液流体作用, 矿化类型为脉状填充型矿化。

里庄矿床Ⅰ类锆石具有较窄的岩浆环带, 说明其形成深度更深, 形成于更低的温度; 里庄Ⅳ类锆

表 2 冕宁-德昌稀土成矿带正长岩中各类锆石的特点总结
Table 2 The characteristics of zircons in syenite from Mianning-Dechang REE belt

锆石类别	Ⅰ类锆石	Ⅱ类锆石	Ⅲ类锆石	Ⅳ类锆石
形貌	透射图中无色透明, 大多为柱状, 具有发育良好的 {101} 锥体和 {100} 柱体	透射图中无色透明, CL 图核部-边部结构中, 核部暗, 边缘亮	透射图呈云雾状, CL 图中颜色偏暗	透射图云雾状强烈, 在 CL 图像中颜色较暗
结晶度	晶型较好, 结晶度高	结晶度高	结晶度较低	结晶度最低
拉曼光谱特点	较小的半高宽	较小的半高宽	较大的半高宽	最大的半高宽
结构	具有岩浆环带, 结构完好, 基本不含包裹体, 部分含磷灰石等岩浆子晶包裹体	结构基本完好, 基本不含包裹体, 具有核部-边部结构	筛状结构, 结构较差, 遭到破坏, 含有一定的包裹体	筛状结构, 结构最差, 破坏很严重, 含较多的锆石包裹体
化学成分	较高的 Si、Zr 元素含量	较高的 Si、Zr 元素含量	较高的 U、Th、Hf 含量	较高的 U、Th、Hf、Ce 以及 La、Nd、Sm 含量, 较低的 Zr 元素含量
受蚀变情况	无	无	热液流体为主	成矿流体为主

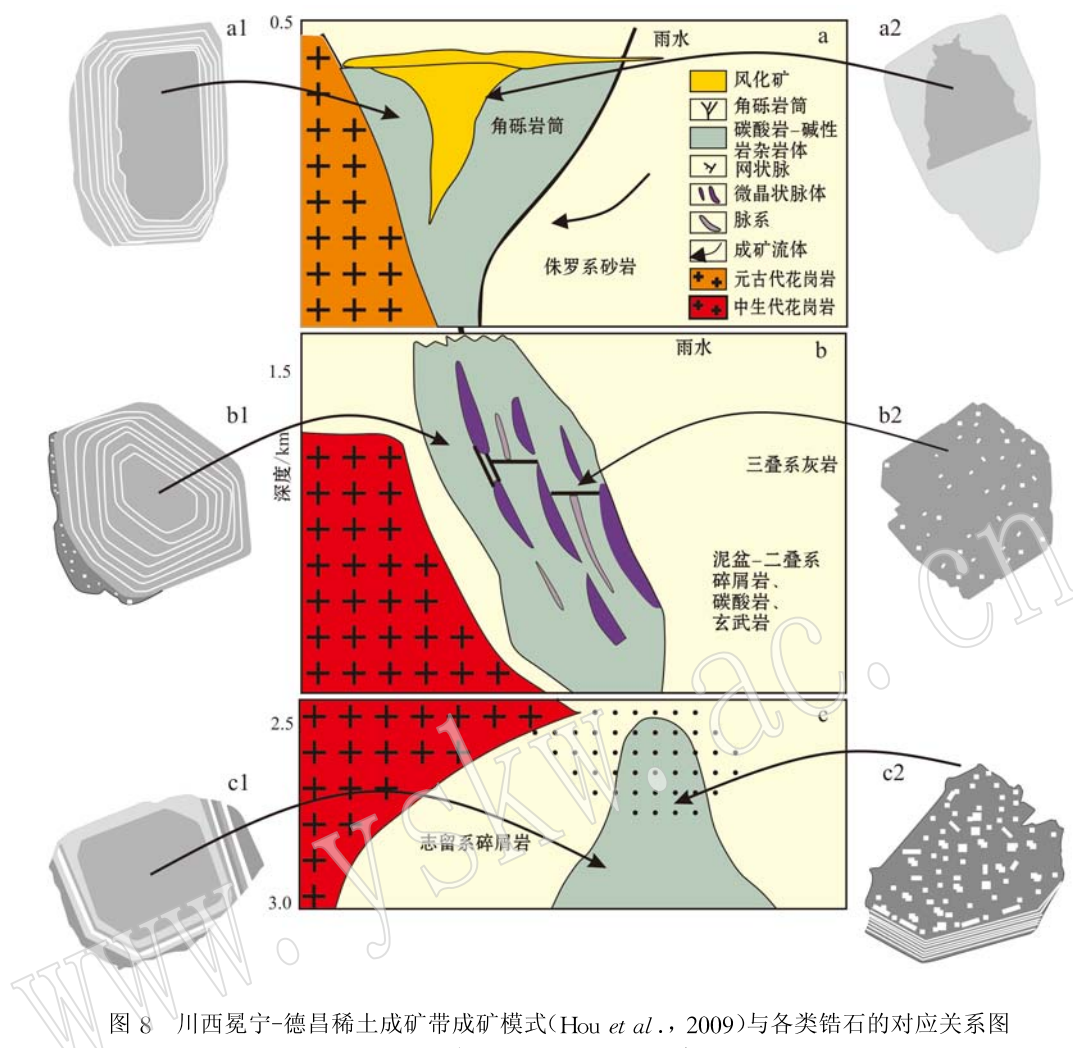


图 8 川西冕宁-德昌稀土成矿带成矿模式(Hou *et al.*, 2009)与各类锆石的对应关系图

Fig. 8 The relationship between metallogenetic model (after Hou *et al.*, 2009) and different types of zircons in Mianning-Dechang REE ore belt, western Sichuan Province

a—大陆槽矿床成矿模式; a1—大陆槽矿床新鲜锆石; a2—大陆槽矿床重结晶锆石; b—牦牛坪和碉楼山矿床成矿模式; b1—牦牛坪和碉楼山矿床新鲜锆石; b2—牦牛坪和碉楼山矿床蚀变锆石; c—里庄矿床成矿模式; c1—里庄矿床的新鲜锆石; c2—里庄矿床的蚀变锆石
a—metallogenetic model of Dalucao deposit; a1—fresh zircon in Dalucao deposit; a2—recrystallization zircons in Dalucao deposit; b—metallogenetic model of Maoniuping and Diaoloushan deposit; b1—fresh zircon in Maoniuping and Diaoloushan deposit; b2—altered zircon in Maoniuping and Diaoloushan deposit; c—metallogenetic model of Lizhuang deposit; c1—fresh zircon in Lizhuang deposit; c2—altered zircon in Lizhuang deposit

石结构遭到强烈的破坏, U、Th、Hf、Ce 元素与 Zr 元素类质同像程度强烈, 并且蚀变正长岩直接发生了矿化。从各矿床中的 I 类锆石, 到牦牛坪和碉楼山矿床受热液蚀变的 III 类锆石, 再到里庄矿床受成矿流体作用的 IV 类锆石, Zr 元素含量的降低, U、Th、Hf 的升高以及 La、Ce、Nd、Sm 元素不同程度的富集, 再加上锆石钛石包裹体含量逐渐增加和结构依次强烈破坏, 反映了矿床蚀变和矿化程度经历的岩浆-伟晶岩-矿化的不同阶段。

4.3 正长岩是 REE 主要来源之一

在以往的研究过程中, 一些专家学者认为, 四川冕宁-德昌成矿带 REE 矿化与碳酸岩密切相关, 碳

酸岩是主要的物质来源之一 (Xu *et al.*, 2004, 2008)。地质调查过程中发现, 在川西冕宁-德昌稀土成矿带上, 正长岩不仅是 REE 的主要赋矿围岩, 同时也是 REE 主要物质来源之一。主要原因如下: ① 新鲜正长岩中的 REE 含量较高, 各矿床新鲜正长岩中的 REE 含量, 大陆槽 $182 \times 10^{-6} \sim 846 \times 10^{-6}$, 牦牛坪 $606 \times 10^{-6} \sim 2\,233 \times 10^{-6}$, 里庄 $135 \times 10^{-6} \sim 144 \times 10^{-6}$ (Hou *et al.*, 2006, 2015; Liu *et al.*, 2015b, 2015c; Liu and Hou, 2017)。而蚀变后的正长岩, 其 REE 总含量更高, 大陆槽 $797 \times 10^{-6} \sim 1\,070 \times 10^{-6}$ (去除一个异常值 216×10^{-6}), 牦牛坪 $1\,070 \times 10^{-6} \sim 1\,454 \times 10^{-6}$, 里庄 $1\,540 \times 10^{-6}$ (刘

琰, 2012; Liu and Hou, 2017); ② 从各矿床蚀变正长岩粉晶衍射的情况看, 牦牛坪的氟碳铈矿含量 0~13%, 里庄氟碳铈矿含量 2% (Liu and Hou, 2017 中表 4), 表明某些蚀变正长岩也可能有轻微矿化, 含有一定量的氟碳铈矿; ③ 在以往的地质调查中发现, 该地区发育大量的正长岩-碳酸岩杂岩体, 而正长岩占总体积的 90% 以上; ④ 大陆槽、牦牛坪、里庄、碉楼山矿体叠加在正长岩之上, 有的矿脉切穿正长岩围岩; ⑤ 与成矿带上正长岩中 I 类锆石的稀土元素的氧化物 La_2O_3 、 Ce_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 相比, III 类锆石、IV 类锆石中的这些氧化物都有不同程度的富集, 其中里庄矿床 IV 类锆石这些 REE 氧化物富集程度最高 (4 类 REE 氧化物含量依次为 0~0.19%、0.09%~0.70%、0~0.23%、0~0.12%), 表明重结晶和蚀变、矿化的正长岩中 REE 氧化物含量较高; ⑥ 不同矿区的正长岩因为经历了不同程度的热液流体和成矿流体作用, 受到了不同程度的围岩蚀变和 REE 矿化, 主要围岩蚀变类型为黑云母化。

5 结论

(1) 川西冕宁-德昌稀土成矿带上各矿床的正长岩-碳酸岩杂岩体中的锆石, I 类和 II 类锆石透射图清晰, 含岩浆子晶矿物包裹体, 结晶程度好; III 类锆石透射图呈云雾状, 晶体具筛状结构, 含少量钛石包裹体, 低 Zr, 高 U、Th、Hf、Ce 含量; IV 类锆石结构破坏最强烈, 包裹体大量出现, 锆石成分含有更多的 U、Th、Hf 以及 La、Ce、Nd、Sm。

(2) 研究区各矿床新鲜锆石岩浆环带的疏密、重结晶锆石的出现, 可能与锆石的成因温度和深度的差别有关。

(3) I 类锆石和 II 类锆石没有蚀变作用; III 类锆石主要位于牦牛坪和碉楼山矿床发生微弱蚀变的正长岩中, 与无矿伟晶岩接触; IV 类锆石来自里庄矿床的成矿正长岩, 直接受到蚀变矿化。I 类—III 类—IV 类锆石的蚀变程度不断加深, 晶体结构遭到逐渐破坏, 钛石包裹体含量逐渐增加, U、Th、Hf 的升高以及 La、Ce、Nd、Sm 元素不同程度的富集, 反映了从无矿到有矿的变化过程。

(4) 本次研究中锆石的各种流体和矿化蚀变, 再次确认正长岩也是 REE 矿化主要物质来源之一。正长岩中出现的黑云母化是主要的矿化蚀变类型, 并且主要矿体和矿脉赋存在正长岩中也证实了这一点。

References

- Burakov B E, Hanchar J M, Zamoryanskaya M V, *et al.* 2002. Synthesis and investigation of Pu-doped single crystal zircon, (Zr, Pu) SiO_4 [J]. *Radiochim Acta*, 90(2): 95~97.
- Chen R X, Zheng Y F and Xie L W. 2010. Metamorphic growth and recrystallization of zircon: Distinction by simultaneous in-situ analysis of trace elements, U-Th-Pb and Lu-Hf isotopes in zircons from eclogite-facies rocks in the Sulu orogen[J]. *Lithos*, 144: 132~154.
- Cherniak D J and Watson E B. 2000. Pb diffusion in zircon[J]. *Chemical Geology*, 172(1): 5~24.
- Chung S L, Lo C H, Lee T Y, *et al.* 1998. Diachronous uplift of the Tibetan plateau starting 40 Myr ago[J]. *Nature*, 394(6 695): 769~773.
- Deng Xiaodong, Li Jianwei and Wen Guang. 2015. U-Pb geochronology of hydrothermal zircons from the Early Cretaceous[J]. *Economic Geology*, 110(8): 2 159~2 180.
- Guo Z T, Hertogen J, Liu J Q, *et al.* 2005. Potassic magmatism in western Sichuan and Yunnan provinces, SE Tibet, China: Petrological and geochemical constraints on petrogenesis[J]. *Journal of Petrology*, 46(1): 33~78.
- Han Yigui, Zhang Shihong, Pirajno F, *et al.* 2013. U-Pb and Re-Os isotopic systematics and zircon $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ ratios in the Shiyagou Mo deposit in eastern Qinling, central China: Insights into the oxidation state of granitoids and Mo(Au) mineralization[J]. *Ore Geology Reviews*, 55(15): 29~47.
- Hou Kejun, Li Yanhe, Zou Tianmen, *et al.* 2007. Laser ablation-MC-ICP-MS technique for Hf isotopic microanalysis of zircon and its geological applications[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 23(10): 2 595~2 604(in Chinese).
- Hou Z Q, Liu Y, Tian S H, *et al.* 2015. Formation of carbonatite-related giant rare-earth-element deposits by the recycling of marine sediments[J]. *Scientific Reports*, 5: 10 231.
- Hou Z Q, Ma H W, Zaw K, *et al.* 2003. The Himalayan Yulong porphyry copper belt: Product by large-scale strike-slip faulting in Eastern Tibet[J]. *Economic Geology*, 98(1): 125~145.
- Hou Zengqian, Pan Guitang, Wang Anjian, *et al.* 2006. Metallogenesis in Tibetan collisional orogenic belt: II. Mineralization in late-collisional transformation setting[J]. *Mineral Deposits*, 25(5): 521~543(in Chinese).
- Hou Zengqian, Tian Shihong, Xie Yuling, *et al.* 2008. Mianning-Dechang Himalayan REE belt associated with carbonatite-alkalic complex in eastern Indo-Asian collision zone, southwest China: Geological characteristics of REE deposits and a possible metallogenic model[J]. *Mineral Deposits*, 27(2): 145~176(in Chinese).
- Hou Z Q, Tian S H, Xie Y L, *et al.* 2009. The Himalayan Mianning-Dechang REE belt associated with carbonatite-alkaline complexes, eastern Indo-Asian collision zone, SW China[J]. *Ore Geology Reviews*, 36(1~3): 65~89.
- Hou Z Q, Tian S H, Yuan Z X, *et al.* 2006. The Himalayan collision zone carbonatites in western Sichuan, SW China: Petrogenesis, mantle source and tectonic implication[J]. *Earth and Planetary Sci-*

- ence Letters, 244(1~2): 234~250.
- Irmer G. 1985. Zum einfluß der apparatefunktion auf die Bestimmung von Streuquerschnitten und Lebensdauern aus optischen Phononenspektren [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 33: 501~506.
- Lee J, Williams I and Ellis D. 1997. Pb, U and Th diffusion in nature zircon[J]. Nature, 390(13): 159~162.
- Li Changmin. 2009. A review on the minerageny and Situ microanalytical dating techniques of zircons[J]. Geological Survey and Research, 32(3): 161~174(in Chinese).
- Li Xiaoyu. 2005. Geological characteristics of Dalucao REE deposit in Dechang County, Sichuan Province[J]. Mineral Deposits, 24(2): 151~160(in Chinese).
- Liu Yan. 2012. Genesis for Rare Earth Element Deposit from the Mianning-Dechang Giant REE Belt, West Sichuan Province[D]. Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences (in Chinese).
- Liu Y, Chen Z Y, Yang Z S, *et al.* 2015b. Mineralogical and geochemical studies of brecciated ores in the Dalucao REE deposit, Sichuan Province, southwestern China[J]. Ore Geology Reviews, 70: 613~636.
- Liu Y and 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.
- Liu Y, Hou Z Q, Tian S H, *et al.* 2015a. Zircon U-Pb ages of the Mianning-Dechang syenites, Sichuan Province, southwestern China: Constraints on the giant REE mineralization belt and its regional geological setting[J]. Ore Geology Reviews, 64(8): 554~568.
- Liu Y, Zhu Z, Chen C, *et al.* 2015c. Geochemical and mineralogical characteristics of weathered ore in the Dalucao REE deposit, Mianning-Dechang REE Belt, western Sichuan Province, southwestern China[J]. Ore Geology Reviews, 71: 437~456.
- Luo Yaonan, Yu Rulong, Hou Liwei, *et al.* 1998. Longmenshan-Jinpingshan Intracontinental Orogenic Belt [M]. Chengdu: Sichuan Science and Technology Publishing House, 1~171(in Chinese).
- Lyons K B, Sturge M D and Greenblatte M. 1984. Low-frequency Raman spectrum of ZrSiO_4 V^{4+} An impurity-induced dynamical distortion[J]. Physical Review B, 30(4): 2 127~2 132.
- Niu Hecai and Lin Chuanxian. 1995. The study of melt-fluid in floorites [J]. Geological Review, 41(2): 28~33(in Chinese).
- Niu Hecai, Shan Qiang and Lin Maoqing. 1996. A study of inclusions in minerals from Mianning REE deposit in Sichuan Province[J]. Geochimica, 25(6): 559~567(in Chinese).
- Qi Changmou, Zou Zulong and Li Henian. 1987. Introduction to Geochemistry[M]. Beijing: Geological Publishing House, 43~46(in Chinese).
- Shi Zemin and Li Xiaoyu. 1996. Geologic features and ore-forming conditions of alkali complex-hosted ore deposits of REE in Himalayan epoch in Panzhihua-Xichang region[J]. Acta Geologica Sichuan, 16(1): 54~59(in Chinese).
- Shen Ping, Hattori K, Pan Hongdi, *et al.* 2015. Oxidation condition and metal fertility of granitic magmas: zircon trace-element data from porphyry Cu deposits in the Central Asian Orogenic Belt[J]. Economic Geology, 110(7): 1 861~1 878.
- Tian Shihong, Hou Zengqian, Yang Zhushen, *et al.* 2008. Geochronology of REE deposits from the Mianning-Dechang REE belt: Constraints on the duration of hydrothermal activities and a tectonic model for the carbon-atite-alkalic complexes in Sichuan, S W China [J]. Mineral Deposits, 27(2): 177~187(in Chinese).
- Tian S H, Hou Z Q, Su A N, *et al.* 2015. The anomalous lithium isotopic signature of Himalayan collisional zone carbonatites in western Sichuan, SW China: Enriched mantle source and petrogenesis[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 159: 42~60.
- Wan Defang and Tian Shihong. 2004. Stable isotope evidence of deep source ore-forming fluid in the Dalucao REE deposit of the Panxi rift [J]. Journal of Earth, 25(2): 161~164(in Chinese).
- Wang Denghong, Yang Jianmin, Yan Shenghao, *et al.* 2002. Dynamic of the REE mineralization in Maoniuping area, Sichuan Province: Isotopic geochemistry of carbonatites[J]. Journal of Chengdu University of Technology, 29(5): 539~544(in Chinese).
- Wang J H, Yin A, Harrison T M, *et al.* 2001. A tectonic model for Cenozoic igneous activities in the eastern Indo-Ilsian collision zone [J]. Earth and Planetary Science Letters, 188(1~2): 123~133.
- Wang X L, Coble M A, Valley J W, *et al.* 2014. Influence of radiation damage on Late Jurassic zircon from southern China: Evidence from in situ measurements of oxygen isotopes, laser Raman, U-Pb ages, and trace elements[J]. Chemical Geology, 389: 122~136.
- Wang X L, Zhou J C, Wan Y S, *et al.* 2013. Magmatic evolution and crustal recycling for Neoproterozoic strongly peraluminous granitoids from southern China: Hf and O isotopes in zircon[J]. Earth and Planetary Science Letters, 366(2): 71~82.
- Wu Yuanbao and Zheng Yongfei. 2004. The mineral genesis study of zircons: Constrains for the express of U-Pb agas[J]. Chinese Science Bulletin, 49(16): 1 589~1 604(in Chinese).
- Xia Qiongxia, Zheng Yongfei, Hu Zhaochu, *et al.* 2010. Trace elements in zircon and coexisting minerals from low-T/UHP metagranite in the Dabie orogen: Implications for action of supercritical fluid during continental subduction-zone metamorphism[J]. Lithos, 114(3): 385~412.
- Xia Qiongxia, Zheng Yongfei, Yuan Honglin, *et al.* 2009. Contrasting Lu-Hf and U-Th-Pb isotope systematics between metamorphic growth and recrystallization of zircon from eclogite-facies metagranites in the Dabie orogen, China[J]. Lithos, 112(3~4): 477~496.
- Xie Lei, Wang Rucheng, Chen Xiaoming, *et al.* 2005. Rich-Th zircons in alkaline granite: studying for mineralogy and petrology[J]. Chinese Science Bulletin, 50(10): 1 016~1 023(in Chinese).
- Xie Y L, Hou Z Q, Yi S P, *et al.* 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(1~3): 90~105.
- Xie Yuling, Li Yingxu, Hou Zengqian, *et al.* 2015. A model for carbonatite hosted REE mineralisation—the Mianning-Dechang REE belt, Western Sichuan Province, China[J]. Ore Geology Reviews, 70: 595~612.

- Xu C, Campbell I H, Kynicky J, *et al.* 2008. Comparison of the Daluxiang and Maoniuping carbonatitic REE deposits with Bayan Obo REE deposits, China[J]. *Lithos*, 106(1~2): 12~24.
- Xu Cheng, Huang Zhilong, Liu Congqiang, *et al.* 2002b. Geochemistry of carbonate rocks in Maoniuping REE deposit, Sichuan Province[J]. *Science China(Earth Sciences)*, 32(8): 635~643(in Chinese).
- Xu Cheng, Huang Zhilong, Liu Congqiang, *et al.* 2004. Pb isotopic geochemistry of carbonatites in Maoniuping REE deposit, Sichuan Province, China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 20(3): 495~500(in Chinese).
- Xu Cheng, Huang Zhilong and Qi Liang. 2002a. REE and isotopic geochemistry of fluorites in the Maoniuping rare-earth deposit, Sichuan Province[J]. *Geochemistry*, 32(2): 180~190(in Chinese).
- Xu C, Huang Z L, Liu C Q, *et al.* 2004. Genesis of the carbonatite-syenite complex and REE deposit at Maoniuping, Sichuan Province, China: evidence from Pb isotope geochemistry[J]. *Geochemical Journal*, 38(1): 67~76.
- Xu X S, Zhang M, Zhu K Y, *et al.* 2012. Reverse age zonation of zircon formed by metamictisation and hydrothermal fluid leaching[J]. *Lithos*, 150(10): 256~267.
- Yang J H, Wu F Y, Wilde S A, *et al.* 2007. Tracing magma mixing in granite: In situ U-Pb dating and Hf-isotope analysis of zircons[J]. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 153(2): 177~190.
- Yang W B, Niu H C, Shan Q, *et al.* 2013. Geochemistry of magmatic and hydrothermal zircon from the highly evolved Baerzhe alkaline granite: implications for Zr-REE-Nb mineralization[J]. *Mineralium Deposita*, 49(4): 451~470.
- Yang Zhengxi, Anthony E, Williams J, *et al.* 2001. A fluid inclusion study of Maoniuping REE deposit, Sichuan, China[J]. *Journal of Mineral Petrology*, 21(2): 26~33(in Chinese).
- Yin A and Harrison T M. 2000. Geologic evolution of the Himalayan Tibetan orogeny[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 28(28): 211~280.
- Yuan Zhongxin, Shi Zemin, Bai Ge, *et al.* 1995. The Maoniuping Rare Earth Ore Deposit, Mianning County, Sichuan Province[M]. Beijing: Seismological Press, 1~150(in Chinese).
- Zhang Dehui, Zhao Lunshan, Zhang Benren, *et al.* 2013. Geochemistry [M]. Beijing: Geological Publishing House, 127~131(in Chinese).
- Zhang G B, Ellis D J, Christy A G, *et al.* 2010. Zr-in-rutile thermometry in Hp/UHP eclogites from Western China[J]. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 160(3): 427~439.
- Zhang Y Q and Xie Y W. 1997. Geochronology of alkali-rich intrusions and Nd, Sr isotopic characteristics in Ailaoshan-Jinsha River[J]. *Science in China*, 27(4): 289~293.
- Zhao Liqing. 1996. Brief table of isomorphic replacement [J]. *Gold Geology*, 2(4): 40~43(in Chinese).
- Zheng Y F, Zhao Z F, Wu Y B, *et al.* 2006. Zircons U-Pb age, Hf and O isotope constraints on protolith orogin of ultrahigh-pressure eclogite and gneiss in the Dabie orogeny[J]. *Chemical Geology*, 231(1~2): 135~158.
- 的分析方法及地质应用[J]. *岩石学报*, 23(10): 2 595~2 604.
- 侯增谦, 潘桂棠, 王安建, 等. 2006. 青藏高原碰撞造山带: II. 晚碰撞转换成矿作用[J]. *矿床地质*, 25(5): 521~543.
- 侯增谦, 田世洪, 谢玉玲, 等. 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.
- 李长民. 2009. 锆石成因矿物学与锆石微区定年综述[J]. *地质调查与研究*, 32(3): 161~174.
- 李小渝. 2005. 川西德昌大陆槽稀土矿床地质特征[J]. *矿床地质*, 24(2): 151~160.
- 刘 琰. 2012. 川西冕宁-德昌稀土成矿带霓辉正长岩和碳酸岩演化与稀土矿床成因[D]. 中国地质科学院地质研究所.
- 骆耀南, 俞如龙, 侯立玮, 等. 1998. 龙门山-锦屏山陆内造山带[M]. 成都: 川西科学技术出版社, 1~171.
- 牛贺才, 林传仙. 1995. 萤石中流体-熔融包裹体的研究[J]. *地质论评*, 41(2): 28~33.
- 牛贺才, 单 强, 林茂青. 1996. 四川冕宁稀土矿床包裹体研究[J]. *地球化学*, 6(25): 559~567.
- 戚长谋, 邹祖荣, 李鹤年. 1987. 地球化学通论[M]. 北京: 地质出版社, 43~46.
- 施泽民, 李小渝. 1996. 攀西地区喜马拉雅期碱性杂岩的稀土成矿条件及资源特点[J]. *四川地质学报*, 16(1): 54~59.
- 田世洪, 侯增谦, 杨竹森, 等. 2008. 川西冕宁-德昌 REE 成矿带成矿年代学研究: 热液系统维系时限和构造控矿模型约束[J]. *矿床地质*, 27(2): 177~187.
- 万德芳, 田世洪. 2004. 攀西大陆槽稀土矿床深源成矿流体的稳定同位素证据[J]. *地球学报*, 25(2): 161~164.
- 王登红, 杨建民, 闫升好, 等. 2002. 川西牦牛坪碳酸岩的同位素地球化学及其成矿动力学[J]. *成都理工学院学报*, 29(5): 539~544.
- 吴元保, 郑永飞. 2004. 锆石成因矿物学研究及其对 U-Pb 年龄解释的制约[J]. *科学通报*, 49(16): 1 589~1 604.
- 谢 磊, 王汝成, 陈小明, 等. 2005. 碱性 A 型花岗岩中的富钽锆石: 矿物学研究及岩石学意义[J]. *科学通报*, 50(10): 1 016~1 023.
- 许 成, 黄智龙, 刘丛强, 等. 2002b. 四川牦牛坪稀土矿床碳酸岩地球化学[J]. *中国科学(D 辑: 地球科学)*, 32(8): 635~643.
- 许 成, 黄智龙, 刘丛强, 等. 2004. 牦牛坪稀土矿床碳酸岩 Pb 同位素地球化学[J]. *岩石学报*, 20(3): 495~500.
- 许 成, 黄智龙, 漆 亮, 等. 2002a. 四川牦牛坪稀土矿床萤石稀土元素、同位素地球化学[J]. *地球化学*, 32(2): 180~190.
- 阳正熙, Anthony E, Williams J, 等. 2001. 川西牦牛坪稀土矿床矿物流体包裹体研究[J]. *矿物岩石*, 21(2): 26~33.
- 袁忠信, 施泽民, 白 鸽, 等. 1995. 川西冕宁牦牛坪轻稀土矿床[M]. 北京: 地震出版社, 1~150.
- 张德会, 赵伦山, 张本仁, 等. 2013. 地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 127~131.
- 张玉泉, 谢应雯. 1997. 哀牢山-金沙江富碱侵入岩年代学和 Nd, Sr 同位素特征[J]. *中国科学(D 辑)*, 27(4): 289~293.
- 赵利青. 1996. 元素的类质同像置换简表[J]. *黄金地质*, 2(4): 40~43.

附中文参考文献

侯可军, 李延河, 邹天人, 等. 2007. LA-MC-ICP-MS 锆石 Hf 同位素