

挥发分对稀土成矿的意义——以山东微山和薛庄碱性岩体为例¹

曾曦¹, 范宏瑞^{1,2}, 邹心宇¹, 朱昱升^{1,2}, 黄永树¹, 兰君³, 李晓春^{1,2*}

1.中国科学院地质与地球物理研究所岩石圈演化与环境演变全国重点实验室,北京 100029

2.中国科学院大学地球与行星科学学院,北京 100049

3.山东省地质矿产勘查开发局第五地质大队,山东泰安 271000

1.State Key Laboratory of Lithospheric and Environmental Coevolution, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

2.College of Earth and Planetary Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. Shandong No.5 Exploration Institute of Geology and Mineral Resources, Taian 271000, China

摘要:碱性岩-碳酸岩杂岩体贡献了全球逾半稀土资源,其源区性质与岩浆演化过程可导致成矿差异,但具体控制因素仍不清楚。本文选取华北克拉通东南缘同时代且相邻的微山(成矿)与薛庄(不成矿)碱性岩(-碳酸岩)体,对比其岩相学特征,全岩与长石、磷灰石的化学组成,以及 Sr-Nd 同位素特征。微山与薛庄正长岩的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{D}}$ 为 0.707297~0.709173; $\epsilon\text{Nd}_{\text{D}}$ 均约为 8.4,指示共同源于富集岩石圈地幔。微山岩体更富萤石、重晶石、磷灰石、方解石等挥发分矿物,其正长岩中 CaO、 P_2O_5 含量更低,而 Sr、Ba、Th、U 等流体活动元素更高;微山长石更贫 Ca,磷石 F 含量亦更高。微山和薛庄岩体虽源区一致,但微山更高的挥发份促进了更程度的岩浆演化,进而促成稀土成矿。

关键字:挥发分,稀土成矿,碱性岩-碳酸岩杂岩体,微山岩体,岩浆演化

中图分类号: P611

收稿日期: 2025-06-19

引言

稀土元素被喻为“工业维生素”,是我国为数不多、具有优势的战略性矿产资源。目前,全球范围内已发现 600 多处碱性岩-碳酸岩杂岩体(图 1),贡献了世界 51.4%以上的稀土资源(Orris and Grauch, 2002),代表性的矿床如中国白云鄂博(Li et al., 2024)、美国 Mt Pass 矿床(Castor, 2008)、澳大利亚的 Mt Weld 矿床(Chandler et al., 2024)。碱性岩与碳酸岩作为地球深部岩浆作用的特殊产物,二者常呈密切的共生关系,构成“碱性岩-碳酸岩杂岩体”(Goodenough et al., 2021)。碱性岩-碳酸岩杂岩体的成因较为复杂,实验岩石学和同位素组成表明,富 CO_2 的硅酸质熔体通常由碳酸盐化的地幔橄榄岩极低程度(<1%)部分熔融形成(Harmer and Gittins, 1998),而原始地幔的稀土含量只有 7.7ppm,地幔经过交代作用之后,稀土含量会升高几倍,交代的地幔低程度经过部分熔融能再富集 10 倍左右的稀土元素,形成富稀土的岩浆(范宏瑞等, 2020)。由于稀土元素具有不相容性,岩浆结晶时难以进入矿物晶格,而留在熔体中,因此岩浆长期持续的演化有利于稀土元素的晚期富集。富 CO_2 的

基金项目:本研究受国家自然科学基金面上项目《越南西北部新生代含矿与不含矿碱性岩-碳酸岩杂岩体对比研究:对稀土成矿关键控制因素的启示》项目资助(42072092)。

第一作者简介:曾曦(1998—),女,博士,主要研究方向为碱性岩-碳酸岩型稀土矿床成矿机制。E-mail: zengxi20@mails.ucas.ac.cn, ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-1047-8648>

通信作者简介:李晓春(1986—),男,研究员/博士生导师,主要研究方向为碳酸岩起源、岩浆-热液演化规律以及关键金属(稀土、铌等)的超常富集机制。E-mail:

lixch@mail.iggcas.ac.cn

硅酸质熔体的演化过程，目前有两种主流观点，其一，岩浆在上升过程中，体系的温度、压力及成分条件的变化导致硅酸盐-碳酸盐熔体发生不混溶作用，富 SiO_2 、碱金属的熔体形成碱性硅酸盐熔体，富 CO_2 的熔体形成碳酸盐熔体，前者结晶形成碱性硅酸盐岩（如霓辉石正长岩），后者结晶形成碳酸岩，两类岩体同时生成（Brooker and Kjarsgaard, 2011）；其二，碱性碳酸质熔体在上升就位过程中，经历分离结晶作用，优先结晶出富碱的硅酸盐矿物，形成碱性岩类，随着结晶作用的持续进行，残余熔体成分向富碳酸盐的方向演化，熔体随后结晶形成碳酸岩（Yaxley et al., 2022）。经历了长期演化的岩浆，稀土元素逐步富集在残余熔体中，直至最终演化出熔-流体成矿。研究碱性岩-碳酸岩的起源和演化过程对于理解其稀土成矿具有关键意义。

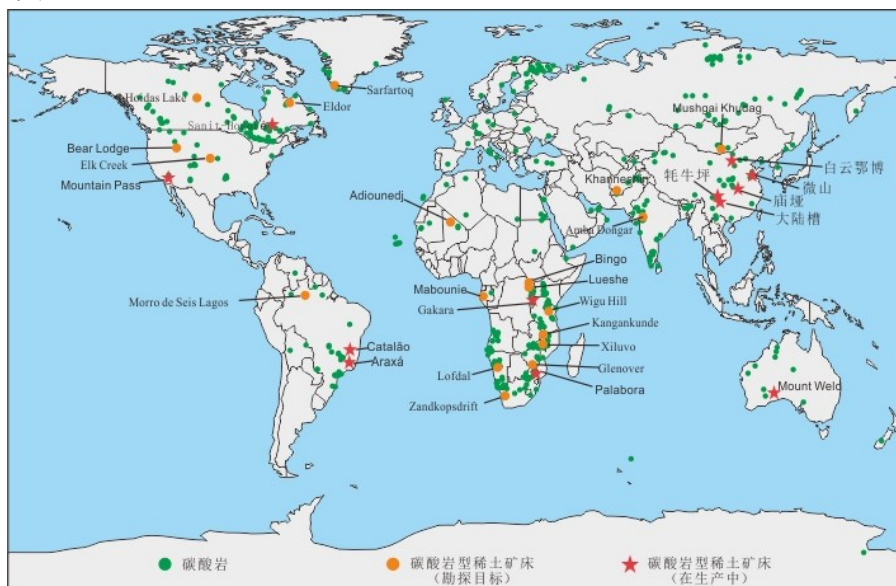


图1 全球主要碳酸岩型稀土矿床分布简图(修改自 Woolley and Kjarsgaard, 2008)

然而，并非所有碱性岩-碳酸岩杂岩体都成矿，仅有约 10% 的岩体形成了具有经济价值的稀土矿床（Simandl and Paradis, 2018）。前人多认为差异性成矿主要受控于源区性质和岩浆演化过程。其一，源区稀土丰度差异可影响成矿：尽管碱性岩-碳酸岩杂岩体的母岩浆普遍来源于交代富集地幔，但其初始稀土含量受交代作用强度制约（Hou et al., 2015）。例如，俯冲沉积物释放的 CO_2 -REE 流体交代地幔后，低程度部分熔融即可产生富稀土的碳酸岩熔体和碱性岩岩浆，且交代越强，初始稀土含量越高（Nelson et al., 1988; Hou et al., 2015）。其二，岩浆演化过程差异亦控制稀土富集：稀土在造岩矿物中多为不相容元素，结晶分异常促使其在残余熔体中富集，但也受结晶的熔体中结晶的矿物种类所影响。例如，在高温（约 $1050\text{--}1250^\circ\text{C}$ ）和地壳压力（约 $0.1\text{--}1\text{ GPa}$ ）下，杂岩体的母岩浆上升过程中长石、霓石等矿物的分离结晶，会带走熔体中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ，使残余熔体中的稀土元素相对富集（Woolley and Kjarsgaard, 2008; Le Bas, 2008），该过程有利于稀土元素进一步富集。此外，磷灰石等含稀土矿物的结晶则可能导致稀土进入矿物相而在残余熔体中贫化。值得注意的是，岩浆中挥发份的含量也是重要的影响因素。实验岩石学表明，水、二氧化碳与氟等挥发分在碱性岩和碳酸岩熔体不混溶过程或者结晶分异过程中起到了相当关键的作用；例如， H_2O 的加入可以显著促进稀土元素向碳酸质熔体中的富集，导致稀土元素在含水碳酸岩熔体中的分配系数显著增加（Martin et al., 2013）； H_2O 、F 和 Cl 等挥发分的加入，同样可以影响稀土元素在碳酸岩熔体和矿物中的分配（Veksler et al., 2012）。另一方面， H_2O 和 F 等挥发组分的加入会降低碳酸岩岩浆固相线温度（可低至 650°C 以下），延长熔体演化时间，促进稀土元素在进一步富集（Guzmics et al., 2011; Durand et al., 2015）。尽管如此，源区稀土的丰度、演化程度及挥发分含量在多大程度上分别主控成矿仍存在争议。传统研究多聚焦于单一成矿岩体，而缺少与邻

近不成矿岩体的对比。相比之下，同时代且邻近的成矿和非成矿岩体对比研究能够在较好控制变量的前提下揭示关键差异，从而更有效地约束稀土成矿的主控因素。

华北鲁西地块分布有大量中生代碱性岩（-碳酸岩）杂岩体，但其成矿性差异显著。微山稀土矿床是典型的碱性岩（-碳酸岩）型矿床，也是中国第三大轻稀土资源地，资源量约占全国总量的 8%（冯玺平, 2020）。薛庄碱性岩体与微山杂岩体与空间上仅相距数公里，时代上均为约 120 Ma，岩性特征亦高度相似（蓝廷广，2011），却没有成矿，为开展对比研究提供了理想对象。本文通过岩相学、全岩主微量元素、长石与磷灰石成分及 Sr-Nd 同位素的系统对比，探讨微山与薛庄岩体在源区特征和岩浆演化过程上的差异，旨在揭示碱性岩（-碳酸岩）型稀土矿的成矿机理，并为区域找矿勘查提供理论依据。

1. 区域地质背景

微山正长岩杂岩体和薛庄正长岩体均位于华北克拉通东南缘的鲁西地块（图 2），紧邻秦岭造山带(Xu et al., 2004; Ying et al., 2006)。华北克拉通作为地球上历史最为悠久的地质单元之一，记录了从太古宙至新生代的漫长地质历史。它由古老的变质基底和较年轻的沉积盖层构成，其中太古宙晚期形成的 TTG 片麻岩和花岗-绿岩带尤为关键，它们见证了克拉通的早期形成和演化(Chen et al., 2018)。在漫长的地质时期中，华北克拉通经历了多期构造活动的叠加，这些活动不仅塑造了克拉通的骨架，还在克拉通内部引发了广泛的岩浆作用(Zhu et al., 2021)。这些岩浆作用包括了酸性和基性岩浆的侵入，形成了众多的岩浆岩，进一步丰富了克拉通的岩石组合。在中生代，华北克拉通遭受了显著的破坏和减薄，这一变化可能与当时全球性的超大陆裂解和古太平洋板块的俯冲作用息息相关(Zhu et al., 2012)。这些构造事件不仅改变了克拉通的地质结构，也影响了矿产资源的分布和富集。岩浆活动和变质作用为矿产资源的生成提供了必要的物质基础和热力学条件，从而在华北克拉通内形成了丰富的有色金属、贵金属和稀土矿床。

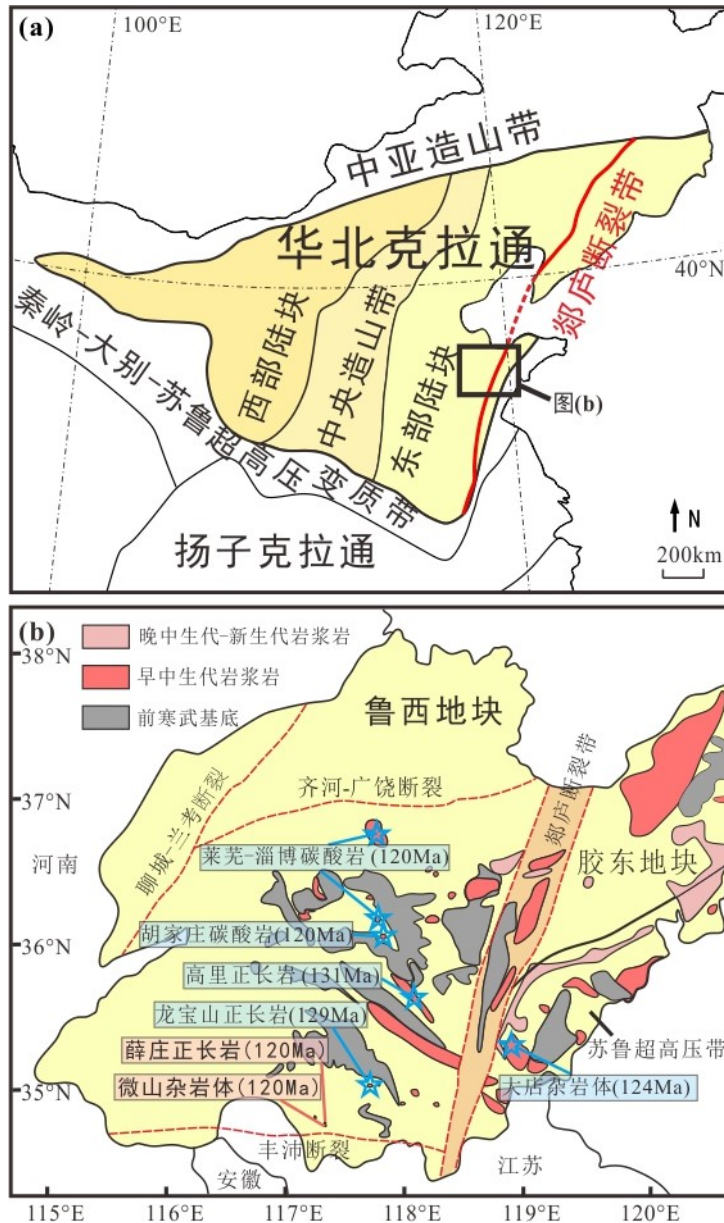


图 2 (a)华北克拉通简化构造图,显示主要构造单元及其边界。(修改自 Huang et al , 2024)(b)鲁西地块地质简图,其中标识了中、新生代岩浆岩的分布范围及微山和薛庄的地理位置。(修改自 Zeng et al , 2022)

微山和薛庄岩体位于山东省济宁市微山县(图 3a)。该地区主要出露第四系地层,局部可见新太古代泰山岩群片麻岩及片麻状中粒花岗闪长岩(蓝廷广, 2011)。区域断裂构造复杂,主要包括 NW 向、NE 向、SN 向和 EW 向的断裂。其中,微山和薛庄岩体分布主要受控于 NW 向和 NE 向断裂(图 3b)(宋文磊等, 2013)。区域侵入岩较为发育,以新太古代片麻状中粒花岗闪长岩和片麻状中粗粒二长花岗岩为主,局部发育中生代正长岩类和碱长花岗岩,古生代侵入岩较少,多以岩墙或岩脉状产出(孔庆友等,2006)。区域内岩浆活动主要形成了中生代的正长岩类(如石英正长岩和霓辉石英正长岩)及碱性花岗岩,构成了碱性杂岩体(冯玺平, 2020)。

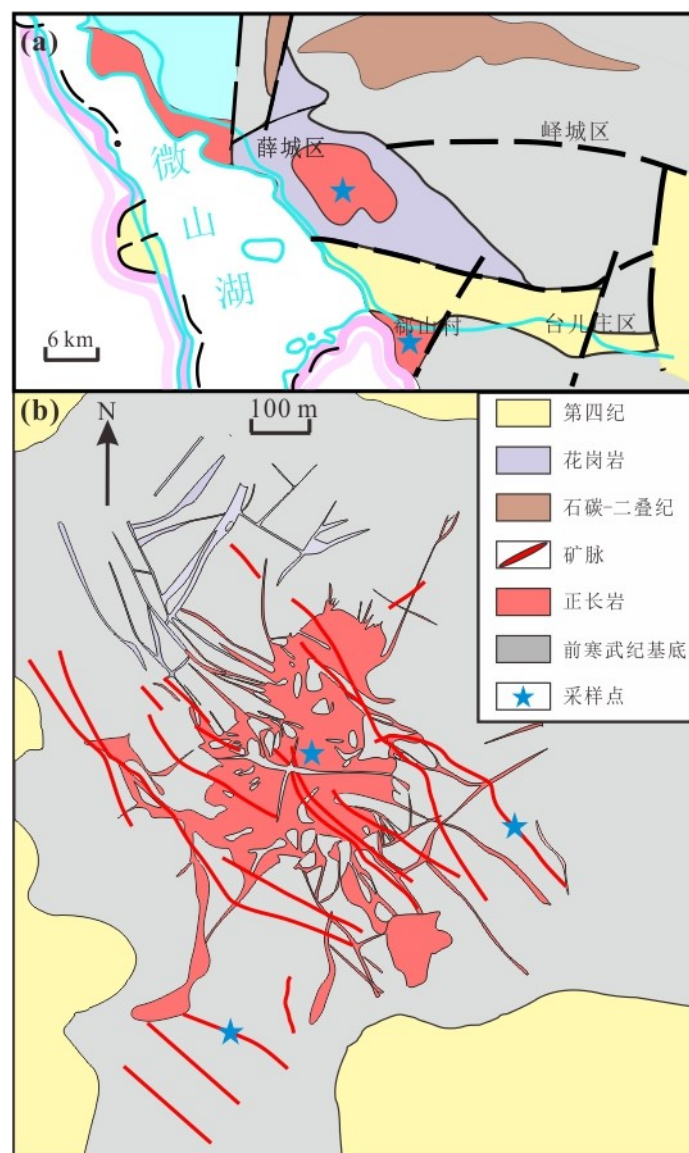


图3 微山、薛庄正长岩地质简图，蓝色星标标出了采样地点。（修改自孔庆友等，2006）

微山岩体位于山东省济宁市微山县韩庄镇郝山村（图3a），由多种岩石类型组成，包括含霓辉石的似斑状石英正长岩、碱性花岗岩、碳酸岩脉等，构成一个典型的碱性岩-碳酸岩杂岩体，碳酸岩以岩脉形式产出，切穿碱性岩体，指示碳酸岩形成时期晚于碱性岩(Wang et al., 2019)。碱性硅酸岩中占比最多，且与稀土成矿最为相关的岩石类型为含霓辉石的似斑状石英正长岩（图4a; 4c; 4d; 4f; 4h），主要矿物为钾长石、钠长石、石英，其次是霓辉石、云母、磷灰石，副矿物有锆石、榍石等，岩石在一定程度上都发育蚀变现象。岩石为似斑状结构，长石斑晶主要呈自形产出（35%占比），少数呈现他形（20%占比），晶体自形程度与改造强度负相关。基质中，长石以他形为主（30%占比），石英为不规则状，填充在长石颗粒中（10%占比）。霓辉石为粒状，他形，为与围岩接触发生碱性交代作用形成（1%占比）。云母为片状，自形-半自形（1%占比），部分发生了蚀变。磷灰石为粒状，自形-他形（1%占比）。此外，岩体中还发育浸染状或网脉状热液矿物（2%占比），如萤石、重晶石、天青石、方解石、黄铁矿等，以及独立稀土矿物氟碳铈矿和氟碳钙铈矿（蓝廷广，2011）。

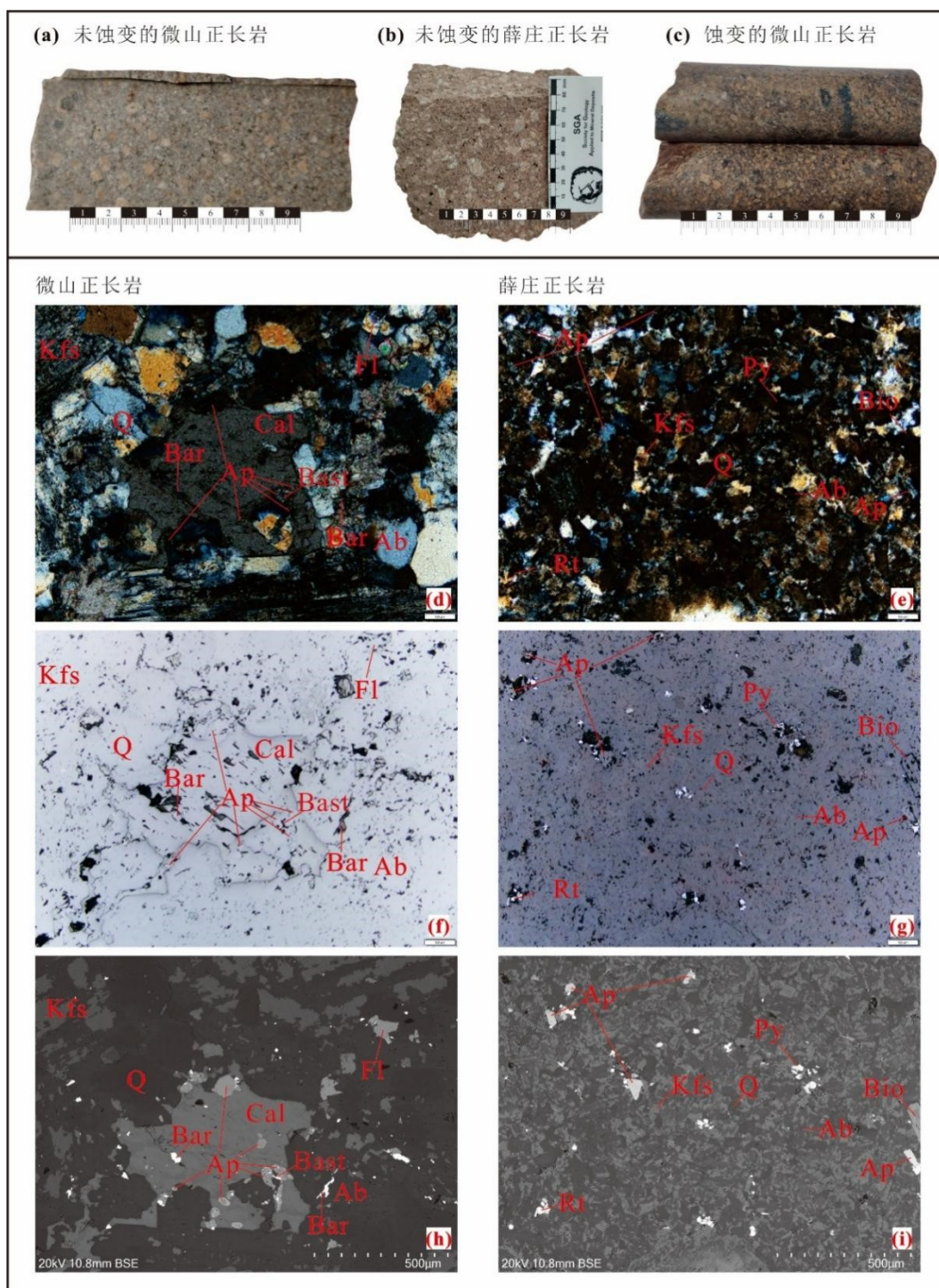


图 4 (a~c) 采自微山和薛庄正长岩的手标本样品。(a) 采自钻孔的未蚀变微山正长岩样品；(b) 采自地表的未蚀变薛庄正长岩样品；(c) 采自钻孔的、受到后期热液矿物叠加的蚀变微山正长岩样品。(d~i) 微山和薛庄正长岩样品的透反射光显微照片和背散射电子(BSE) 图像。矿物缩写：Ab-钠长石；Ap-磷灰石；Bar-重晶石；Bast-氟碳铈矿；Bio-黑云母；Fl-萤石；Kfs-钾长石；Rt-金红石；Py-黄铁矿；Q-石英。

薛庄正长岩杂岩体邻近微山稀土矿区，位于薛城西的薛庄地区(图 3a)，主要以岩株产出，呈椭圆状侵位于寒武纪灰岩-白云岩中(蓝廷广，2011)。薛庄正长岩杂岩体主要为似斑状石英正长斑岩(图 4b; 4e; 4g; 4i)，主要矿物为钾长石、钠长石、石英，次要矿物为云母，副矿物为榍石、磷灰石、锆石等，发育一定程度的蚀变。斑晶主要为钾长石和钠长石，以自

形为主（35%占比），少数呈现他形（10%占比）。基质主要为长石和石英，基质中长石为隐晶质（40%占比）；基质中石英为他形（10%占比）。云母为片状，自形-半自形（1%占比），部分发生了蚀变。榍石为隐晶质（1%占比）。磷灰石为粒状，自形-他形（1%占比），锆石为粒状，自形（小于1%占比）。后期热液矿物包括少量萤石、重晶石、黄铁矿等（1%占比）。

2. 研究样品和分析方法

本文所用的正长岩样品的采样位置、岩性见表1。为了进行详细的对比研究，采用了全岩主微量元素、Sr-Nd 同位素分析和磷灰石电子探针分析方法。

表1 山东微山和薛庄样品简介

采样地点	样号	岩性
微山	21WSK12	未蚀变的正长岩
	22WSK12	强烈蚀变的正长岩
	22WSK41	轻度蚀变的正长岩
	22WSK55	未蚀变的正长岩
	22WSK54	未蚀变的正长岩
	22WSK58	未蚀变的正长岩
薛庄	21XZ01	未蚀变的正长岩
	21XZ02	未蚀变的正长岩
	21XZ03	未蚀变的正长岩
	21XZ04	未蚀变的正长岩

1.全岩主微量元素分析方法

全岩化学前处理与主微量元素测定在南京聚谱检测科技有限公司完成。样品处理包括酸法消解和碱熔消解两种方法。酸法消解中，40 毫克的全岩粉末与浓硝酸和氢氟酸混合后，在 195℃下加热 3 天以确保完全消解，随后蒸干并加入内标和硝酸，再次密封后加热过夜。消解液被转移并称重，一部分稀释后用于 Agilent 7700x ICP-MS 测定微量元素，另一部分稀释后用于 Agilent 5110 ICP-OES 测定除 Si 以外的主量元素（即 Na Mg Al P K Ca Ti Mn Fe）。碱熔消解则是将 30 毫克粉末与氢氧化钠混合，在 650℃下加热，熔融物经盐酸中和后，稀释用于 Agilent 5110 ICP-OES 测定 Si 元素。质控盲样包括 GSR、GSD 和 USGS 岩石类标物，其实测值与 GeoReM 数据库进行对比以确保准确性(Jochum and Nohl,2008)。

2.全岩 Sr-Nd 同位素分析方法

Sr-Nd 同位素化学前处理与质谱测定在南京聚谱检测科技有限公司完成。岩石粉末与浓硝酸和氢氟酸混合，密封后在 195℃下加热 3 天以完全消解，然后将消解液蒸干并转化为 1.5mol/L HCl 介质。样品溶液通过 Biorad AG50W-X8 阳离子交换柱进行分离，先淋洗出高场强元素，随后去除基体元素和 Rb，Sr 组分和总稀土组分分别用不同浓度的 HCl 淋洗并收集。Sr 组分可能含有杂质，进一步用 Sr 特效树脂提纯，而总稀土组分则通过 LN 交换柱分离出轻稀土（La、Ce、Pr）和 Nd。Sr-Nd 组分蒸干后，用稀硝酸溶解并稀释，用 Agilent 7700x 四极杆型 ICP-MS 测定元素含量，用 Nu Plasma II MC-ICP-MS 上测定 Sr-Nd 同位素比值。测试过程中，采用 ⁸⁶Sr/⁸⁸Sr=0.1194 内部校正仪器质量分馏，Sr 同位素国际标准物质 NIST SRM 987 作为外标校正仪器漂移；采用 ¹⁴⁶Nd/¹⁴⁴Nd=0.7219 内部校正仪器质量分馏，Nd 同位素国际标准物质 JNdi-1 作为外标校正仪器漂移。质控盲样包括 USGS 地球化学标准岩石粉末，经过以上化学前处理与质谱测定，它们的 Sr-Nd 同位素结果在误差范围内与文献报道值吻合 (Weis et al., 2006)。

3.单矿物电子探针分析方法

磷灰石和长石原位主量元素定量分析在武汉上谱分析科技有限责任公司利用电子探针分析完成。仪器型号为日本电子生产的 JXA-8230。分析测试的统一条件设定为：加速电压 15kV，束流 10nA，束斑直径 3 μ m；所有测试元素的峰值采集时间均为 10s，背景采集时间均为 5.0s。其中长石的具体测试参数及校正标样选择为：Ca 元素采用 PETJ 晶体，校正标样为 (MgCr)CaSi₂O₆；Ti 元素采用 PETJ 晶体，校正标样为 TiO₂；Ba 元素采用 PETJ 晶体，校正标样为 BaSO₄；Al 元素采用 TAP 晶体，校正标样为 Mg₃Al₂Si₃O₁₂；Si 元素采用 TAP 晶体，校正标样为 SiO₂；Cr 元素采用 LIFH 晶体，校正标样为单质 Cr；Mn 元素采用 LIFH 晶体，校正标样为 MnSiO₃；Fe 元素采用 LIFH 晶体，校正标样为 Fe₂O₃；Na 元素采用 TAP 晶体，校正标样为 NaAlSi₃O₈；Mg 元素采用 TAP 晶体，校正标样为 (MgFe)₂SiO₄；K 元素采用 PETH 晶体，校正标样为 KAlSi₃O₈。磷灰石的具体测试参数及校正标样选择为：Ca 元素采用 PETJ 晶体，校正标样为 Ca₅(PO₄)₃F；Ba 元素采用 PETJ 晶体，校正标样为 BaSO₄；Ti 元素采用 PETJ 晶体，校正标样为 TiO₂；La 元素采用 PETJ 晶体，校正标样为独居石；Ce 元素采用 PETJ 晶体，校正标样为独居石；Na 元素采用 TAP 晶体，校正标样为 NaAlSi₂O₆；Mg 元素采用 TAP 晶体，校正标样为 (MgFe)₂SiO₄；Al 元素采用 TAP 晶体，校正标样为 Mg₃Al₂Si₃O₁₂；Si 元素采用 TAP 晶体，校正标样为 SiO₂；Sr 元素采用 TAP 晶体，校正标样为 SrSO₄；Nd 元素采用 LIFH 晶体，校正标样为独居石 (Monazite)；Mn 元素采用 LIFH 晶体，校正标样为 MnSiO₃；Fe 元素采用 LIFH 晶体，校正标样为 Fe₂O₃；F 元素采用 LDE1 晶体，校正标样为杜兰戈磷灰石 (Durango)；As 元素采用 TAP 晶体，校正标样为 FeAsS；Cl 元素采用 PETH 晶体，校正标样为 Na₄BeAlSi₄O₁₂Cl；S 元素采用 PETH 晶体，校正标样为 BaSO₄；P 元素采用 PETH 晶体，校正标样为 Ca₅(PO₄)₃F；Y 元素采用 PETH 晶体，校正标样为 Y₃Al₅O₁₂。

3. 分析结果

1. 全岩主量元素特征

微山正长岩的 SiO₂ 含量为 59.6~69.5wt.%, 平均值为 66.4wt.%；CaO 含量为 0.2~7.8 wt.%, 平均值为 2.6wt.%。SiO₂ 和 CaO 的含量呈负相关，而 CaO 和全岩烧失量呈正相关，表明 SiO₂ 含量低的样品为后期方解石 (CaCO₃) 的加入导致，因此 SiO₂ 和 CaO 的含量变化较大与后期热液蚀变有着密切关系。因此后文讨论排除了 Ca 含量和烧失量高的样品。TF₂O₃ 含量为 1.4~3.2 wt.%, 平均值为 1.9wt.%。Al₂O₃ 含量为 13.0~16.5 wt.%, 平均值为 15.0wt.%。MgO 含量大约为 0.2 wt.%。K₂O 含量为 2.9~4.9wt.%, 平均值为 4.3 wt.%。Na₂O 含量 5.7~7.0 wt.%, 平均值为 6.2wt.%。MnO 含量大约为 0.1 wt.%, P₂O₅ 含量大约为 0.1wt.%。TiO₂ 含量大约为 0.2 wt.%。在 R1-R2 分类命名图解中，大部分微山正长岩样品位于石英正长岩的范围内。有一个样品 (22WSK12) 位于二长岩范围，这个样品中热液矿物如热液方解石明显多余其余位于石英正长岩范围内的样品，且 CaO 的含量 (7.79 wt.%) 和烧失量 (6.57 wt.%) 明显高于其余样品，表明经历了严重的后期蚀变改造。有一个样品 (22WSK41) 位于正长岩范围内，其 CaO 的含量 (2.63 wt.%)，也明显高于其余位于石英正长岩范围内的样品，因此该样品也在一定程度上受到了后期蚀变。在 A/KNC-A/NK 图解中，样品主要落在过碱质和准铝质交界处，样品整体富 K、Na。在 SiO₂-A.R 图解中样品都落入碱性岩区 (除受到强烈蚀变的 22WSK12 样品)。样品在 SiO₂-K₂O 图解中位于钾玄岩-高钾钙碱性范围 (图 5)。

薛庄正长岩的 SiO₂ 含量为 67.8~68.2 wt.%, 平均值为 68.0wt.%，CaO 含量为 0.8~1.3wt.%, 平均值为 1.1 wt.%，其 SiO₂ 含量普遍高于微山正长岩，CaO 含量低于微山正长岩。TF₂O₃ 含量大约为 2.5 wt.%。Al₂O₃ 含量为 15.4~15.6 wt.%, 平均值为 15.5 wt.%。MgO 含量大约为 0.8 wt.%。Mg、Fe 含量明显高于微山正长岩。K₂O 含量为 4.8~4.9 wt.%, 平均值为 4.8wt.%，Na₂O 含量 5.5~5.6 wt.%, 平均值为 5.6 wt.%。和微山正长岩相比，K 含量普遍偏高，而 Na 含量普遍偏低。MnO 含量大约为 0.1 wt.%, P₂O₅ 含量大约为 0.2 wt.%。TiO₂ 含量大约 0.3 wt.%。

薛庄正长岩在 R1-R2 分类命名图解中位于石英正长岩的范围内，在 A/KNC-A/NK 图解符合准铝质特征，样品整体富 K、Na。在 SiO_2 -A.R 图解中样品均都落入碱性岩区。在 SiO_2 - K_2O 图解中位于钾玄岩范围（图 5）。

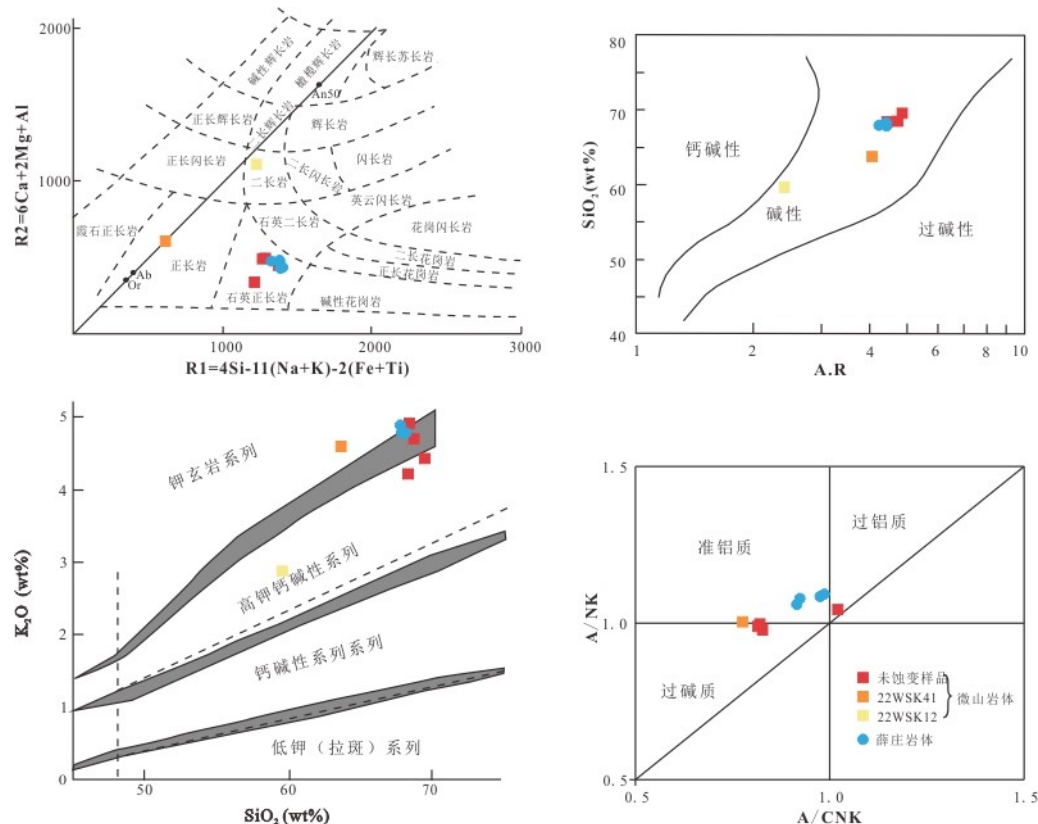


图 5 微山和薛庄正长岩主量元素特征。

2.全岩微量元素特征

微山正长岩富集稀土元素，总体稀土元素含量较高（ $\sum\text{REE}=720\text{ ppm}\sim 4978\text{ ppm}$ ），其中未蚀变的样品稀土平均含量为 1360 ppm ，蚀变样品（22WSK12）的稀土平均含量为 4978 ppm ，明显高于未蚀变的样品。正长岩的球粒陨石标准化稀土分布模式均为右倾型，轻重稀土分异明显，未蚀变的样品中 $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}=125\sim 273$ ，蚀变的样品中 $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}=318$ ，轻重稀土分异程度更高，总体上无 Ce 异常，轻微负 Eu 异常（ $\delta\text{Eu}=0.9\sim 1.0$ ）。除受后期改造强烈的样品外（22WSK12），均富集大离子亲石元素（Ba、Th、U），亏损高场强元素（Nb、P、Hf、Ti）。未蚀变的样品中 Sr 含量平均值为 1836 ppm ，Nd 含量平均值为 188 ppm ，与地壳的 Sr、Nd 含量（ $\text{Sr}=320\text{ ppm}$ ， $\text{Nd}=20\text{ ppm}$ ）相比，明显更富集（图 6），而蚀变样品（22WSK12）中 Sr 和 Nd 含量均高于未蚀变的样品（Sr 含量为 4883 ppm ，Nd 含量为 643 ppm ）。蚀变样品由于受到后期风化改造的影响，不能反映原始岩浆的特征，因此在后续讨论中仅讨论未蚀变的样品。

薛庄正长岩相比微山正长岩总体稀土元素含量低（ $\sum\text{REE}=494\text{ ppm}\sim 588\text{ ppm}$ ），平均值为 557 ppm 。球粒陨石化稀土分布模式为右倾型，轻重稀土分异明显，但分馏程度弱于微山正长岩（ $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}=72\sim 88$ ），总体上无 Ce 异常，轻微负 Eu 异常（ $\delta\text{Eu}=0.8\sim 0.9$ ），富集大离子亲石元素（Ba、Th、U），亏损高场强元素（Nb、P、Hf、Ti），Sr 含量平均值为 1320 ppm ，Nd 含量平均值为 88 ppm ，均低于微山正长岩（图 6）。

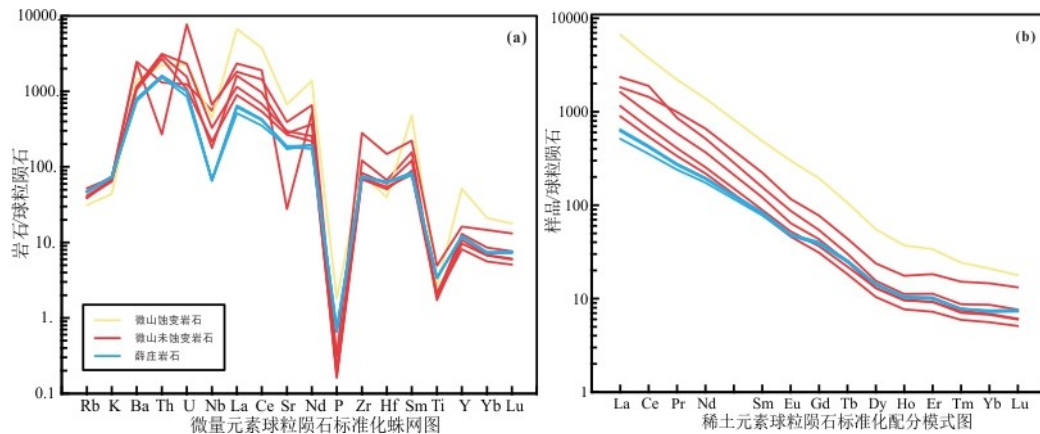


图 6 微山和薛庄正长岩微量元素 (a)、稀土元素 (b) 特征。其中稀土元素使用球粒陨石标准化，微量元素使用原始地幔标准化。

3. 全岩 Sr-Nd 同位素成分特征

微山正长岩的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(t=120\text{Ma})}$ 为 0.707297~0.708403, $\varepsilon\text{Nd}_{(t=120\text{Ma})}$ 为 -8.6~-8.1, 平均值为 -8.4。薛庄正长岩的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(t=120\text{Ma})}$ 为 0.709070~0.709173, $\varepsilon\text{Nd}_{(t=120\text{Ma})}$ 为 -8.6~-8.1, 平均值为 -8.3。薛庄和微山的 Nd 同位素组成非常一致，暗示二者可能就具有相似的物质源区。而薛庄的 Sr 同位素组成比微山正长岩更加富集，且微山正长岩不同样品之间，也存在 Sr 同位素明显更富集样品 (图 7)。

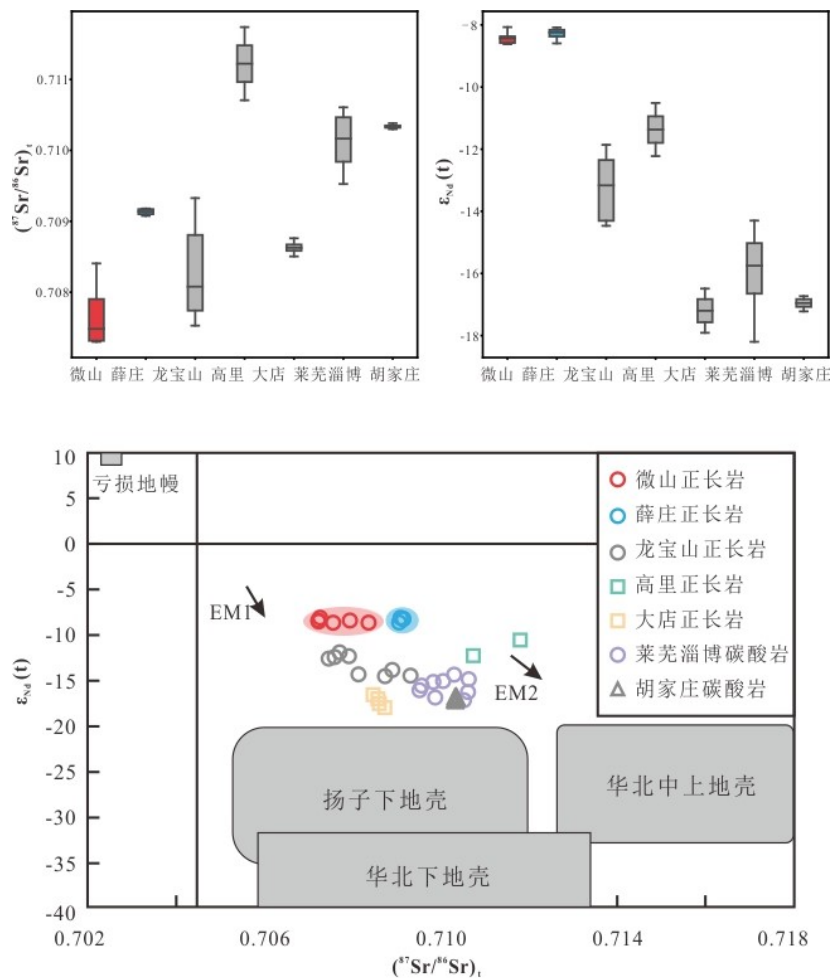


图 7 微山和薛庄正长岩及华北克拉通周边正长岩、碳酸岩全岩 Sr 同位素和 Nd 同位素组成

(蓝廷广, 2011; Ying et al., 2004; Huang et al., 2024)。华北下地壳和中上地壳以及扬子下地壳范围引自蓝廷广 (2011)。

4. 磷灰石主量元素成分特征

微山岩体中磷灰石 CaO 的含量为 46.4~55.1wt.%, P_2O_5 为 38.6~41.8 wt.%, 整体 P_2O_5 的变化范围不大。F 含量为 2.5~3.4 wt.%, 平均值为 3.0 wt.% (图 8); Cl 含量低于检测限; SO_3 含量为 0.2~0.6 wt.%, 平均值 0.3 wt.%。磷灰石整体具有高 F 低 Cl 的特征, 属于氟磷灰石。SrO 的含量为 0.4~4.9 wt.%, 平均值为 1.4 wt.%, 稀土元素 ($La_2O_3+Ce_2O_3+Nd_2O_3$) 含量为 0.3~4.6 wt.%, 平均值为 1.8 wt.%。

薛庄岩体中磷灰石 CaO 的含量为 53.2~54.6wt.%, P_2O_5 为 39.9~41.7 wt.%, CaO 和 P_2O_5 含量变化范围不大。F 含量为 2.4~3.4 wt.%, 平均值为 2.8wt.%, 略低于微山岩体 (图 8), Cl 含量低于检测限, SO_3 含量为 0.3~1.2 wt.%, 平均值 0.8 wt.%, 磷灰石整体具有高 F 低 Cl 的特征, 符合氟磷灰石特征。SrO 的含量 <0.7wt.%, 平均值为 0.3 wt.%, 稀土元素 ($La_2O_3+Ce_2O_3+Nd_2O_3$) 含量为 0.6~2.4 wt.%, 平均值为 1.3 wt.%。薛庄正长岩中磷灰石稀土元素含量和 Sr 元素含量均明显低于微山正长岩, 这与全岩成分特征一致。

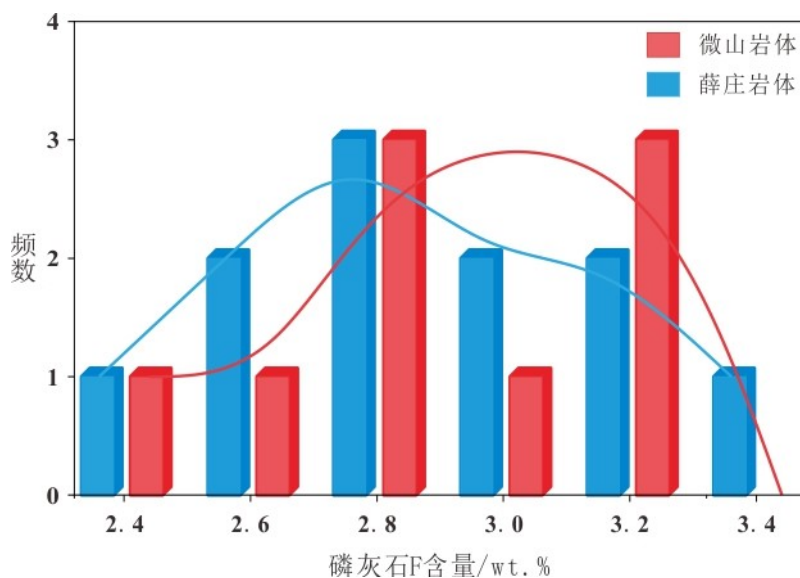


图 8 微山和薛庄正长岩岩体磷灰石 F 含量直方图分布图解。

5. 长石主量元素成分特征

微山岩体和薛庄岩体均发育钾长石、钠长石、透长石三类长石, 两类岩体中同种长石的主量成分特征基本一致, 但是薛庄岩体的 CaO 含量明显高于微山岩体, 具体比较如下:

(1) 钾长石

微山岩体: K_2O 含量 11.5~16.5 wt.%, 平均值 15.5 wt.%; Na_2O 含量 0.2~3.4wt.%, 平均值 0.8 wt.%; 薛庄岩体: K_2O 含量 12.6~17.0 wt.%, 平均值为 14.6 wt.%; Na_2O 含量为 0.2~2.8 wt.%, 平均值 1.6 wt.%. 两个岩体的 CaO 含量均为 0.

(2) 钠长石

微山岩体: K_2O 含量 0.1~0.3 wt.%, 平均值为 0.2 wt.%, ; Na_2O 含量 10.7~11.9 wt.%, 平均值 11.1 wt.%; CaO 含量 0~0.9 wt.%, 平均值为 0.4 wt.%; 薛庄岩体: K_2O 含量 0.1~0.6 wt.%, 平均值 0.3 wt.%; Na_2O 含量为 10.2~11.3 wt.%, 平均值 10.8 wt.%; CaO 含量 0.3~1.3 wt.%, 平均值为 0.7 wt.%

(3) 透长石

微山岩体: K_2O 含量 3.1~4.4 wt.%, 平均值 3.7 wt.%; Na_2O 含量为 7.8~9.3 wt.%, 平均值 8.5 wt.%; CaO 含量 0.2~0.7 wt.%, 平均值为 0.5 wt.%. 薛庄岩体: K_2O 含量 1.3~8.8 wt.%,

平均值 3.9 wt.%; Na_2O 含量为 5.6~9.5 wt.%, 平均值 8.1 wt.%, CaO 含量 0.3~3.6 wt.%, 平均值为 1.5 wt.%。

4. 讨论

1. 源区性质和演化程度对稀土差异性富集的影响

源区的性质是控制稀土成矿最根本的因素之一。 Sr-Nd 同位素是常用的示踪岩浆源区的手段。尤其是 Nd 同位素, 其半衰期极长 (约 1060 亿年), 在地壳中的丰度较低, 且 Sm-Nd 之间在部分熔融与结晶分异中的分馏效应较小, 使 Nd 同位素比值在地质时间尺度上保持稳定。因此, 本研究采用 Sr-Nd 同位素来追溯杂岩体的源区特征。分析结果显示, 薛庄与微山正长岩的 Sr-Nd 同位素组成基本一致, 表明二者可能来源于富集程度接近的岩石圈地幔 (图 7)。但薛庄正长岩表现出更高的放射性成因 Sr 含量, 或与岩浆上升过程中经历的地壳混染有关。此外, 对比鲁西其他中生代碱性岩-碳酸岩 (如龙宝山、高里、莒南大店、莱芜-淄博及胡家庄; 蓝廷广, 2011; Ying et al., 2004; Huang et al., 2024), 薛庄和微山正长岩的 Sr-Nd 同位素组成与鲁西其他中生代碱性岩-碳酸岩总体相近, 暗示他们均来自富集程度接近的岩石圈地幔 (图 7)。但其他岩体普遍具有更高的 Sr 和更低的 Nd 同位素组成, 反映了其源区特征与微山、薛庄存在一定差异 (图 7)。值得注意的是, 尽管这些杂岩体同样来源于岩石圈地幔, 但大多数并未形成稀土矿床, 仅微山地区发育稀土矿床, 说明稀土成矿除源区性质外, 还受控于其他因素。

除了源区条件外, 岩浆演化过程对稀土富集亦至关重要, 且稀土元素的富集与成矿通常与岩浆的高度演化密切相关 (Yang et al., 2019)。矿物组合、全岩成分特征、长石成分特征都可以用于指示岩体的演化程度。微山正长岩与薛庄正长岩相似的矿物组合 (如钾长石、钠长石、霓辉石) 指示二者为演化程度相近的碱性岩。此外, 两个岩体普遍缺乏辉石、黑云母、磁铁矿和磷灰石等低演化阶段的常见矿物, 并在化学组成上表现为高 Si 、高碱、低 Ca 、 Mg 和 Fe 都特征, 表明其岩浆均具有较高的演化程度。然而, 薛庄正长岩较微山正长岩含有略高的 CaO 和 P_2O_5 (图 9a), 这与磷灰石和辉石的结晶有关, 因此指示了微山稍高的演化程度。此外, 在长石的三元图解中 (图 9b), 薛庄岩体长石更靠近代表低演化程度的 CaO 端元, 暗示其演化程度略低于微山。此外, 微山正长岩含有更高的 Th 、 U 和 REE 等强不相容元素, 同时 Co 、 Ni 、 V 等相容元素含量较低, 这表明其岩浆经历了更程度的演化。结合微山岩体发育碳酸岩的特征, 可推断其岩浆演化程度高于薛庄。由于稀土元素在高度演化岩体中易富集, 这一更高的演化程度可能是导致微山与薛庄成矿差异的重要因素。

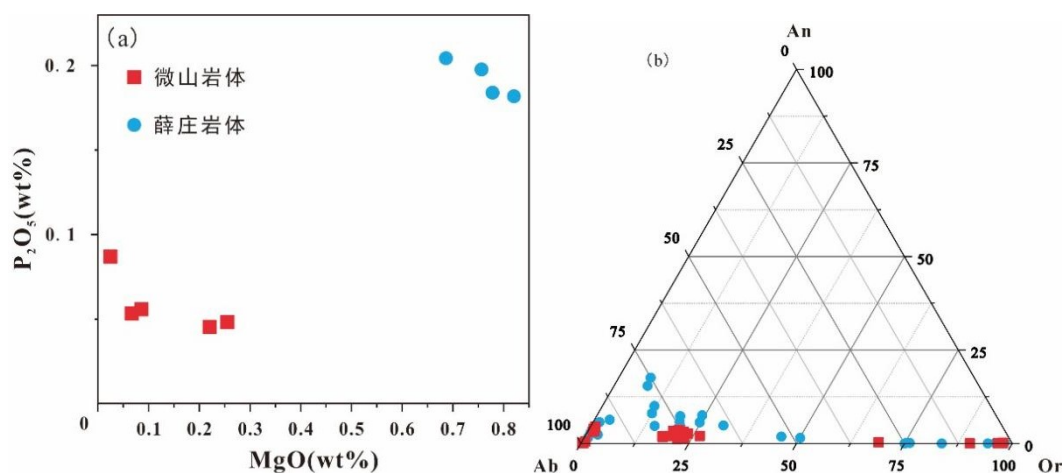


图 9 (a) 微山和薛庄正长岩全岩 $\text{MgO-P}_2\text{O}_5$ 图。(b) 微山和薛庄正长岩长石三元图解。

2. 挥发份导致岩浆高度演化和稀土富集

如上所述, 岩相学和地球化学证据表明, 微山岩体的演化程度高于薛庄。本研究认为挥

发份是引起两个岩体演化程度差异的主要因素，证据如下：（1）微山岩体富含萤石、重晶石、天青石和磷灰石等富挥发分矿物，而薛庄正长岩中此类富挥发份矿物的含量明显较低，表明微山岩体的岩浆可能相对更富 F、 SO_4^{2-} 等挥发份。这一结论与微山岩体中 Sr、Ba 的富集相一致（图 10），而这些元素的富集对应重晶石和天青石的富集，进一步暗示微山岩浆中含有更多的 SO_4^{2-} 等挥发组分。（2）微山磷灰石的氟含量（平均值为 3.0wt.%）略高于薛庄磷灰石的氟含量（2.8wt.%，图 8）（3）微山 Sr、Ba、Th、U、REE 这类流体活动性元素含量明显更高（图 10），也指示微山正长岩更加富含挥发分。前人研究认为，岩浆中挥发分（F、 H_2O 等）的加入可显著降低熔体固相线温度，从而延长岩浆的演化时间，并可导致岩浆演化程度增加（Guzmics et al., 2011; Jago and Gittins, 1991; Weidendorfer et al., 2017）。微山正长岩岩浆中更多的挥发份利于促进更高层次的演化。

挥发份可以影响岩浆演化的序列，进而控制稀土在其演化过程中的富集与分散。在贫挥发份的情况下，磷灰石和辉石往往会在岩浆演化的早期阶段结晶，并从岩浆中分离。由于稀土元素在辉石和磷灰石中具有良好的相容性，这些矿物的分离结晶能够降低残余岩浆中的稀土元素（Bühn, 2008; Dowman et al., 2017）。以山东济宁胡家庄地区为例，磷灰石的大量结晶导致了稀土元素的分散和稀释，这一过程限制了稀土元素的富集潜力，这也是胡家庄碳酸岩杂岩体未能形成具有经济价值的稀土矿化的关键原因（Huang et al., 2024）。此外，高程度演化的体系中，高含量的挥发份（如 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 等）易与稀土元素形成稳定络合物，从而提升稀土元素在体系中的溶解度，并促使其在晚期熔体中进一步富集（Yuan et al., 2023）。

更关键的是，微山岩体岩浆更富集挥发份 CO_2 ，这导致杂岩体从碱性岩演化到碳酸岩。关于碱性岩与碳酸岩的成因关系，已有研究提出，富 CO_2 的碱性硅酸盐岩浆可通过液态不混溶作用形成碳酸岩熔体（Brooker and Kjarsgaard, 2011）。然而，微山碳酸岩以脉体形式穿切正长岩，这种晚于正长岩的现象排除了液态不混溶作为主要成因机制的可能性，因为液态不混溶形成的碳酸岩与碱性岩应具有同时性。因此，我们认为微山碳酸岩更可能起源于富 CO_2 的碱性熔体在持续分离结晶过程中的演化：随着硅酸盐矿物不断结晶分离，残余熔体中碳酸盐组分逐渐富集，最终形成碳酸岩熔体。在这一过程中，稀土元素伴随岩浆演化不断富集；同时，由于稀土元素在方解石晶格中的分配系数普遍较低（ <1 ），其结晶作用进一步促进了稀土在残余熔体中的富集，最终导致晚期形成富稀土的碳酸岩（Guzmics et al., 2011）。

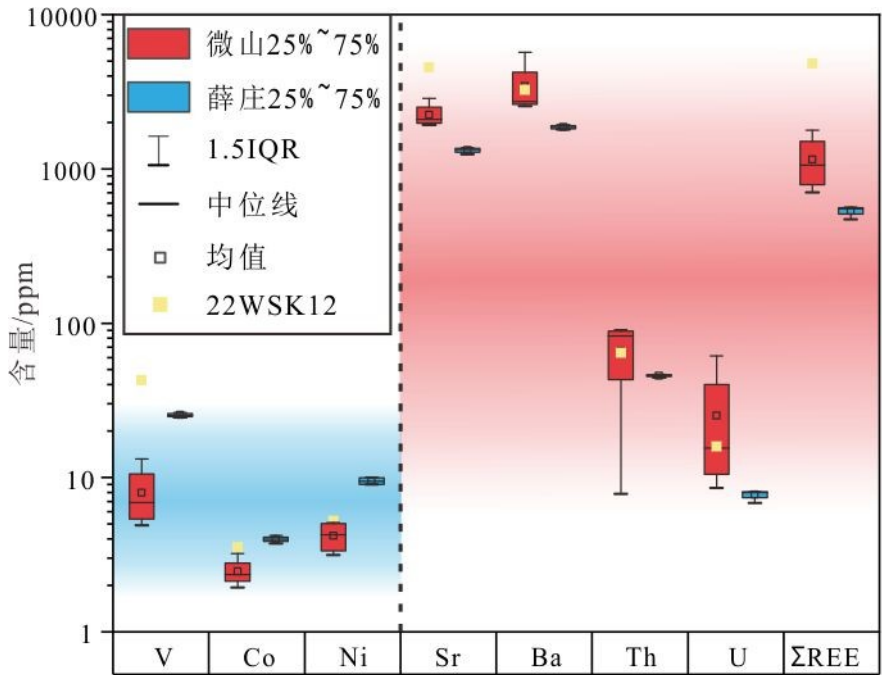


图 10 微山和薛庄正长岩全岩主微量元素箱线图。红色方框代表未蚀变的微山正长岩体数据，蓝色方框代表未蚀变的薛庄正长岩体数据，粉色正方形代表蚀变的微山正长岩数据。

3.碱性岩-碳酸岩杂岩体成岩成矿模式

微山碱性岩（-碳酸岩）杂岩体中稀土的富集成矿是一个复杂的多阶段过程，涉及多种地质作用的共同影响（图 11）。在早中生代，华北克拉通破坏的高峰期，太平洋板块的西向俯冲导致了大洋板块的脱水交代作用，使得上覆岩石圈地幔减薄并与上涌的软流圈地幔物质反应，诱发了岩石圈富集地幔的部分熔融，形成了富含二氧化碳的碱性硅酸盐岩浆(Wu et al., 2005; Zhu et al., 2012)。这些岩浆都能够携带可观的稀土元素，为成矿提供物质基础。因此，从源区上看，微山和薛庄的稀土元素并不存在显著差异。由于存在丰富的挥发分，微山地区的岩浆粘度更低，更有利于通过络合作用增加稀土元素在岩浆-热液中的溶解度，实现富集和迁移，并且能让岩浆充分演化，从碱性岩阶段演化至碳酸岩阶段，促使稀土元素在晚期富集。相比之下，薛庄杂岩体由于缺乏挥发分，未能分异出富含挥发份的熔流体，导致稀土元素在碱性岩浆演化过程中逐步被稀释分散。因此，挥发分的差异最终引发了微山和薛庄熔体演化过程中稀土元素富集程度的差异。这种差异，最终使得在岩浆冷却过程中，更加富挥发分、富集稀土的熔体形成了微山稀土矿床，而贫挥发分、贫稀土的熔体形成了不成矿的岩体（如薛庄岩体）。这一过程揭示了挥发分在稀土元素迁移、沉淀和成矿中的重要作用，以及它们在形成具有经济价值的稀土矿床中的关键性。

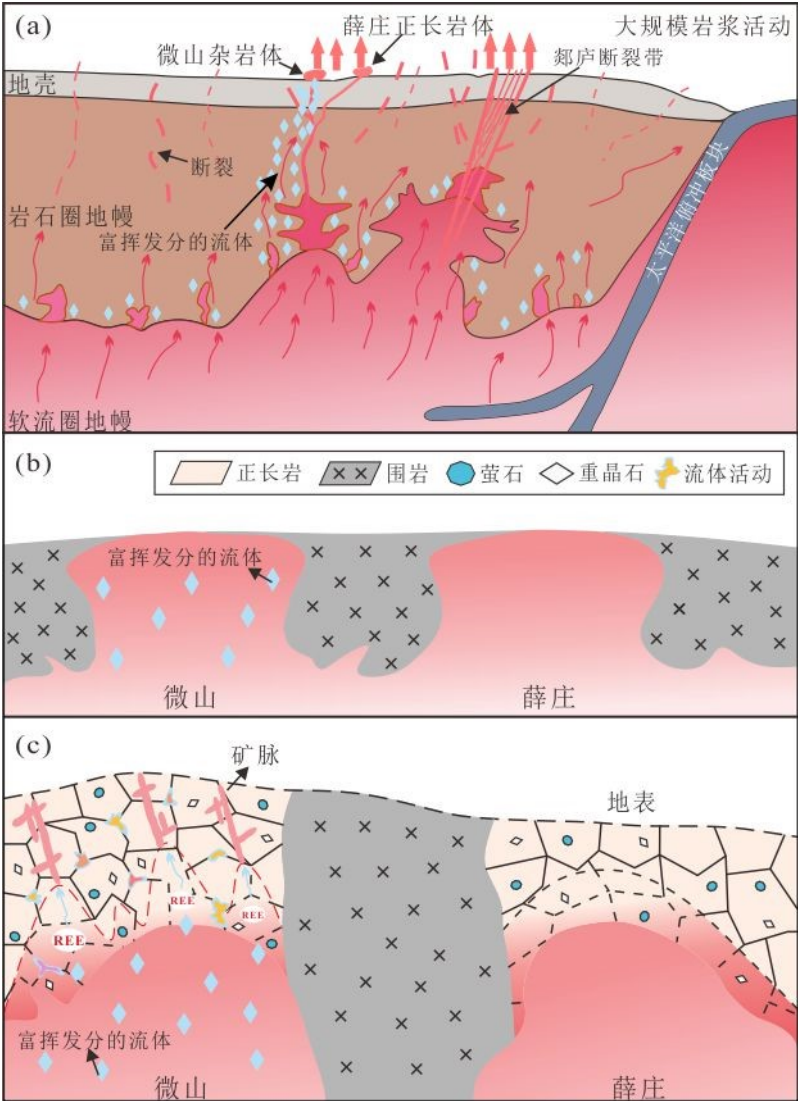


图 11 微山和薛庄正长岩体成因模式图（未绘制成比例尺）（a）太平洋板块向西俯冲引发岩石圈减薄，促进地幔上升。（b）熔体携带稀土元素沿着深部断裂上升，侵入基底岩石。（c）由于微山存在丰富的挥发分，因此在微山形成正长岩体的同时稀土元素在晚期富集成矿，形成稀土矿脉，而薛庄岩体未分异出富含挥发份的熔流体，稀土元素在演化过程中逐渐被稀释，因而未成矿。

5. 结论

本文对比了鲁西中生代相邻的微山和薛庄碱性岩（-碳酸岩）杂岩体，从岩相学、岩石-矿物化学组成及 Sr-Nd 同位素等方面，探讨了碱性岩-（碳酸岩）控制稀土成矿差异的原因，主要结论如下：两者具有相近的 Sr-Nd 同位素组成（ $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{t}}$ 为 0.707297~0.709173； $\epsilon\text{Nd}_{\text{t}} \approx +8.4$ ），表明均源自富集程度相近的岩石圈地幔。矿物组合、全岩主微量元素和长石成分特征显示，两者均为高演化程度的岩体。相较而言，微山岩体富含萤石、重晶石、磷灰石、方解石等挥发分矿物，表现出更高的 Ca、P、Th、U 和 REE 含量、更低的相容元素（Co、Ni、V）含量，以及长石中更低的 Ca 含量，指示其演化程度高于薛庄岩体。与此同时，微山岩体更丰富的挥发分矿物、更高的流体活动元素（Sr、Ba、Th、U）含量以及磷灰石中更高的 F 含量，均表明其岩浆相对更富挥发分。微山更高的挥发分含量促进了岩浆的高度演化，驱动其由碱性岩向碳酸岩的转化过程，最终促使稀土元素在晚期熔体中富集并成矿。

6. 致谢

感谢中国科学院地球化学研究所的苏建辉博士后和中国科学院地质与地球物理研究所的王振宇、黄龙、王硕、刘天宇、李文以及黄新硕同学在本论文撰写过程中所给予的指导和帮助。本研究受国家自然科学基金面上项目，42072092，《越南西北部新生代含矿与不含矿碱性岩-碳酸岩杂岩体对比研究：对稀土成矿关键控制因素的启示》项目资助。

参考文献

- Brooker, R.A., Kjarsgaard, B.A., 2011. Silicate-Carbonate Liquid Immiscibility and Phase Relations in the System $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-CO}_2$ at 0.1–2.5 GPa with Applications to Carbonatite Genesis. *Journal of Petrology*, 52:1281-1305.
- Bühn, B., 2008. The Role of the Volatile Phase for REE and Y Fractionation in Low-Silica Carbonate Magmas: Implications from Natural Carbonatites, Namibia. *Mineralogy and Petrology*, 92:453-470.
- Castor, S.B., 2008. The Mountain Pass Rare-Earth Carbonatite and Associated Ultrapotassic Rocks, California. *Canadian Mineralogist*, 46: 779-806.
- Chandler, R., Bhat, G., Mavrogenes, J., et al., 2024. The Primary Geology of the Paleoproterozoic Mt Weld Carbonatite Complex, Western Australia. *Journal of Petrology*, 65(2): egae007.
- Chen, S., Li, X.P., Kong, F.M., et al., 2018. Metamorphic Evolution and Zircon U-Pb Ages of the Nanshankou Mafic High Pressure Granulites from the Jiaobei Terrane, North China Craton. *Journal of Earth Science*, 29(5): 1219-1235
- Dowman, E., Wall, F., Treloar, P.J., et al., 2017. Rare-Earth Mobility as a Result of Multiple Phases of Fluid Activity in Fenite Around the Chilwa Island Carbonatite, Malawi. *Mineralogical Magazine*, 81(6): 1367-1395.
- Durand, C., Baumgartner, L.P., Marquer, D., et al., 2015. Low Melting Temperature for Calcite at 1000 Bars on the Join $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ -Some Geological Implications. *Terra Nova*, 27(5): 364-369.
- Fan, H.R., Niu, H.C., Li, X.C., et al., 2020. The Types, Ore Genesis and Resource Perspective of

- Endogenic REE Deposits in China. *Chinese Science Bulletin*, 65(33): 3778-3793.(in Chinese with English abstract)
- Feng, X.P., 2020. Geological Characteristics and Metallogenic Prediction of the Weishan Rare Earth Deposit in Shandong Province(Dissertation).China University of Geosciences, Beijing. (in Chinese with English abstract)
- Guzmics, T., Mitchell, R.H., Szabó, C. ,et al., 2011. Carbonatite Melt Inclusions in Coexisting Magnetite, Apatite and Monticellite in Kerimasi Calciocarbonatite, Tanzania: Melt Evolution and Petrogenesis. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 161(2): 177-196.
- Harmer, R.E., Gittins, J., 1998. The Case for Primary, Mantle-Derived Carbonatite Magma. *Journal of Petrology*, 39(11-12): 1895-1903.
- Hou, Z.Q., Liu, Y., Tian, S.H., 2015. Formation of Carbonatite-Related Giant Rare-Earth-Element Deposits by the Recycling of Marine Sediments. *Scientific Reports*, 5: 10231.
- Huang, L., Li, X.C., Su, J.X., et al., 2024. Genesis of the Hujiashuang Apatite-Rich Carbonatite Complex in North China and Its Implication for the REE Fertility of the Carbonatite System. *Journal of Asian Earth Sciences*, 267: 106149.
- Jago, B.C., Gittins, J., 1991. The Role of Fluorine in Carbonatite Magma Evolution. *Nature*, 349(6304): 56-58.
- Jochum, K.P., Nohl, U., 2008. Reference Materials in Geochemistry and Environmental Research and the GeoReM Database. *Chemical Geology*, 253: 50-53.
- Goodenough, K.M., Deady, E A., Beard, C.D., et al., 2021. Carbonatites and Alkaline Igneous Rocks in Post-Collisional Settings: Storehouses of Rare Earth Elements. *Journal of Earth Science*, 32(6): 1332-1358.
- Kong, Q.Y., Zhang, T.Z., Yu, X.F., 2006. Shandong Deposits. Shandong Science and Technology Press, Jinan, 1-902. (in Chinese with English abstract)
- Lan, T.G., 2011. Mesozoic Alkaline Rocks and Related Deposits in the Southeastern North China Craton(Dissertation). Chinese Academy of Sciences, Beijing. (in Chinese with English abstract)
- Le Bas, M.J., 2008. Fenites associated with carbonatites. *The Canadian Mineralogist*, 46(4), 915-932.
- Li, X.C., Fan, H.R., Su, J.H., et al., 2024. Giant REE Accumulation Related to Voluminous, Highly Evolved Carbonatite: A Micro-Analytical Study of Carbonate Minerals from the Bayan Obo Deposit, China. *Economic Geology*, 119: 273-393.
- Martin, L. H., Schmidt, M. W., Mattsson, H. B., et al., 2013. Element Partitioning Between Immiscible Carbonatite and Silicate Melts for Dry and H₂O-Bearing Systems at 1-3 GPa. *Journal of Petrology*, 54(11): 2301-2338.
- Nelson, D.R., Chivas, A R., Chappell, B.W., McCulloch, et al., 1988. Geochemical and Isotopic Systematics in Carbonatites and Implications for the Evolution of Ocean-Island Sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52: 1-17.
- Orris, G.J., Grauch, R.I., 2002. Rare Earth Element Mines, Deposits and Occurrences. US Department of the Interior, US Geological Survey, USA: 189.
- Simandl, G. J., Paradis, S., 2018. Carbonatites: Related Ore Deposits, Resources, Footprint, and Exploration Methods. *Applied Earth Science*, 127(4): 123-152.
- Song, W.L., Xu, C., Wang, L.J., et al., 2013. Research Progress on the Metallogenesis of Endogenetic Rare-Earth Deposits Related to Carbonatite-Alkaline Complex. *Acta*

Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 49(4): 725-740. (in Chinese with English abstract)

- Veksler, I.V., Dorfman, A.M., Dulski, P., et al., 2012. Partitioning of Elements Between Silicate Melt and Immiscible Fluoride, Chloride, Carbonate, Phosphate and Sulfate Melts, with Implications to the Origin of Natrocarbonatite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 79: 20-40.
- Wang, C., Liu, J.C., Zhang, H.D., et al., 2019. Geochronology and Mineralogy of the Weishan Carbonatite in Shandong Province, Eastern China. *Geoscience Frontiers*, 10(2): 769-785.
- Weidendorfer, D., Schmidt, M.W., & Mattsson, H.B., 2017. A Common Origin of Carbonatite Magmas. *Geology*, 45(6): 507-510.
- Weis, D., Kieffer, B., Maerschalk, C., et al., 2006. High-Precision Isotopic Characterization of USGS Reference Materials by TIMS and MC-ICP-MS. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 7(8)
- Woolley, A.R., Kjarsgaard, A., 2008. Carbonatite Occurrences of the World: Map and Database. *Geological Survey of Canada Open File*, 5796: 1-22.
- Wu, F.Y., Lin, J.Q., Wilde, S.A., et al., 2005. Nature and Significance of the Early Cretaceous Giant Igneous Event in Eastern China. *Earth and Planetary Science Letters*, 233(1-2): 103-119.
- Xu, Y.G., Huang, X.L., Ma, J.L., et al., 2004. Crust-Mantle Interaction During the Tectono-Thermal Reactivation of the North China Craton: Constraints from SHRIMP Zircon U-Pb Chronology and Geochemistry of Mesozoic Plutons from Western Shandong. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 147: 750-767.
- Yang, K.F., Fan, H.R., Pirajno, F., et al., 2019. The Bayan Obo (China) Giant REE Accumulation Conundrum Elucidated by Intense Magmatic Differentiation of Carbonatite. *Geology*, 47:1198-1202.
- Yaxley, G.M., Anenburg, M., Tappe, S., et al., 2022. Carbonatites: Classification, Sources, Evolution, and Emplacement. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 50(1): 261-293.
- Ying, J.F., Zhou, X.H., Zhang, H.F., 2004. Geochemical and Isotopic Investigation of the Laiwu-Zibo Carbonatites from Western Shandong Province, China, and Implications. *Lithos*, 75(3-4): 413-426.
- Ying, J.F., Zhou, X.H., Zhang, H.F., 2006. The Geochemical Variations of Mid-Cretaceous Lavas Across Western Shandong Province, China and Their Tectonic Implications. *International Journal of Earth Sciences*, 95: 68-79.
- Yuan, X.Y., Zhong, R.C., Xiong, X., et al., 2023. Transition from Carbonatitic Magmas to Hydrothermal Brines: Continuous Dilution or Fluid Exsolution? *Science Advances*, 9(29).
- Zeng, X., Li, X.C., Fan, H.R., et al., 2022. Generation of REE-Rich Syenite-(Carbonatite) Complex Through Lithosphere-Asthenosphere Interaction: An In-Situ Sr-Nd-O Isotopic Study of the Mesozoic Weishan Pluton, Northern China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 230: 105191.
- Zhu, R.X., Sun, W.D., 2021. The Big Mantle Wedge and Decratonic Gold Deposits. *Science China Earth Sciences*, 64: 1451-1462.
- Zhu, R.X., Yang, J.H., Wu, F.Y., 2012. Timing of Destruction of the North China Craton. *Lithos*, 149: 51-60.

附中文参考文献

- 范宏瑞, 牛贺才, 李晓春, 等, 2020. 中国内生稀土矿床类型, 成矿规律与资源展望. 科学通报, 65(33): 3778-3793.
- 冯玺平, 2020. 山东省微山稀土矿床地质特征与成矿预测 (硕士学位论文). 北京: 中国地质大学.
- 孔庆友, 张天祯, 于学峰, 2006. 山东矿床. 济南: 山东科学技术出版社: 1-902.
- 蓝廷广, 2011. 华北克拉通东南缘中生代碱性岩及相关典型矿床研究 (博士学位论文). 北京: 中国科学院.
- 宋文磊, 许成, 王林均, 等, 2013. 与碳酸岩-碱性杂岩体相关的内生稀土矿床成矿作用研究进展. 北京大学学报(自然科学版), 49(4): 725-740.

图说明

图 1 全球主要碳酸岩型稀土矿床分布简图(修改自 Woolley and Kjarsgaard, 2008)

图 2 (a) 华北克拉通简化构造图, 显示主要构造单元及其边界。(修改自 Huang et al, 2024)
(b) 鲁西地块地质简图, 其中标识了中、新生代岩浆岩的分布范围及微山和薛庄的地理位置。(修改自 Zeng et al, 2022)

图 3 微山、薛庄正长岩地质简图, 蓝色星标标出了采样地点。(修改自孔庆友等, 2006)

图 4 (a~c) 采自微山和薛庄正长岩的手标本样品。(a) 采自钻孔的未蚀变微山正长岩样品;
(b) 采自地表的未蚀变薛庄正长岩样品;(c) 采自钻孔的、受到后期热液矿物叠加的蚀变微山正长岩样品。(d~i) 微山和薛庄正长岩样品的透反射光显微照片和背散射电子(BSE)图像。矿物缩写: Ab-钠长石; Ap-磷灰石; Bar-重晶石; Bast-氟碳铈矿; Bio-黑云母; Fl-萤石; Kfs-钾长石; Rt-金红石; Py-黄铁矿; Q-石英。

图 5 微山和薛庄正长岩主量元素特征。

图 6 微山和薛庄正长岩微量元素 (a)、稀土元素 (b) 特征。其中稀土元素使用球粒陨石标准化, 微量元素使用原始地幔标准化。

图 7 微山和薛庄正长岩及华北克拉通周边正长岩、碳酸岩全岩 Sr 同位素和 Nd 同位素组成 (蓝廷广, 2011; Ying et al., 2004; Huang et al., 2024)。华北下地壳和中上地壳以及扬子下地壳范围引自蓝廷广 (2011)。

图 8 微山和薛庄正长岩岩体磷灰石 F 含量直方图分布图解。

图 9 (a) 微山和薛庄正长岩全岩 MgO-P₂O₅ 图。(b) 微山和薛庄正长岩长石三元图解。

图 10 微山和薛庄正长岩全岩主微量元素箱线图。红色方框代表未蚀变的微山正长岩体数据, 蓝色方框代表未蚀变的薛庄正长岩体数据, 粉色正方形代表蚀变的微山正长岩数据。

图 11 微山和薛庄正长岩体成因模式图 (未绘制成比例尺)(a) 太平洋板块向西俯冲引发岩

石圈减薄，促进地幔上升。(b) 熔体携带稀土元素沿着深部断裂上升，侵入基底岩石。(c) 由于微山存在丰富的挥发分，因此在微山形成正长岩体的同时稀土元素在晚期富集成矿，形成稀土矿脉，而薛庄岩体未分异出富含挥发份的熔流体，稀土元素在演化过程中逐渐被稀释，因而未成矿。

Fig.1 Simplified global distribution map of major carbonatite-types of rare earth element (REE) deposits (modified after Woolley and Kjarsgaard, 2008).

Fig.2 (a) Simplified tectonic map of the North China Craton, showing the major tectonic units and their boundaries. (modified after Huang et al., 2024). (b) Simplified geological map of the Shandong province in the eastern North China Craton, showing the distribution of Mesozoic-Cenozoic magmatic rocks and locations of Weishan and Xuezhuang (modified after Zeng et al., 2022).

Fig.3 Detailed geological map of the Weishan and Xuezhuang complex. Blue stars indicate sampling locations (modified after Kong et al., 2006).

Fig.4 (a–c) Hand specimens of syenites from Weishan and Xuezhuang: (a) A unaltered syenite sample in Weishan from drill core; (b) A unaltered syenite sample in Xuezhuang from surface outcrop; (c) A altered syenite in Weishan from drill core with overprinted hydrothermal minerals. (d–i) Transmitted/reflected light photomicrographs and backscattered electron (BSE) images of Weishan and Xuezhuang syenites. Mineral abbreviations: Ab—albite; Ap—apatite; Bar—barite; Bast—bastnäsite; Bio—biotite; Fl—fluorite; Kfs—K-feldspar; Rt—rutile; Py—pyrite; Q—quartz.

Fig.5 Major element characteristics of Weishan and Xuezhuang syenites.

Fig.6 Primitive mantle-normalized trace element spider diagrams(a) and chondrite-normalized REE patterns(b) for Weishan and Xuezhuang syenites.

Fig.7 Whole-rock Sr and Nd isotopic compositions of Weishan/Xuezhuang syenites and adjacent syenites/carbonatites in the North China Craton (Lan, 2011; Ying et al., 2004; Huang et al., 2024). Ranges for lower crust (LC), middle-upper crust (MUC) of North China Craton (NCC), and lower crust of Yangtze Craton (YC) are from Lan(2011).

Fig.8 Histograms showing F content distribution in apatite from Weishan and Xuezhuang syenites.

Fig.9 (a) MgO vs. P₂O₅ diagram for Weishan and Xuezhuang syenites. (b) Ternary feldspar classification diagram for Weishan and Xuezhuang syenites.

Fig. 10 Box plots of whole-rock major and trace elements for Weishan and Xuezhuang syenites. Red boxes: unaltered Weishan syenite; blue boxes: unaltered Xuezhuang syenite; pink squares: altered Weishan syenite.

Fig. 11 Genetic model for Weishan and Xuezhuang syenites (not to scale). (a) Western subduction

of the Pacific Plate triggers lithospheric thinning and mantle upwelling. (b) REE-bearing melts ascend via deep faults and intrude basement rocks. (c) At Weishan, abundant volatiles facilitate REE enrichment in late-stage fluids, forming REE veins. At Xuezhuang, volatile-deficient melts undergo REE dilution during evolution and thus fail to form mineralization.