

* 研究简讯 *

四川冕宁牦牛坪稀土矿床流体包裹体中发现含锶和轻稀土的子矿物*

徐九华 谢玉玲 李建平

北京科技大学资源工程学院, 北京 100083

侯增谦

中国地质科学院矿床地质研究所, 北京 100037

摘要 四川牦牛坪矿床为地质特征独特的大型稀土矿床。流体包裹体研究表明在萤石、石英、方解石中存在大量含子矿物的多相包裹体。扫描电子显微镜/能谱分析(SEM/EDS)查明,子矿物种类繁多,除常见的石盐、重晶石、石膏等子矿物外,还发现有含锶矿物(天青石、菱锶矿)、磷灰石和轻稀土矿物的子矿物。含锶子矿物和轻稀土子矿物的大量产出表明成矿流体为富 Sr、Ba、轻稀土的流体,而且与英碱正长岩有关。

关键词 冕宁稀土矿床 流体包裹体 含锶子矿物 稀土子矿物 扫描电子显微镜/能谱分析

四川冕宁牦牛坪矿床地质特征独特,是我国仅次于内蒙白云鄂博矿床的大型稀土矿床。矿床位于扬子地台西缘攀西裂谷带的北段,为喜山期形成的裂谷型稀土矿床。稀土矿脉(矿化脉)主要赋存于英碱正长岩、碱长花岗岩内。蒋明全^[1]将矿床成因类型归为碱性伟晶岩型和碳酸岩脉型,牛贺才等^[2,3]也认为主要矿体属霓辉重晶伟晶岩型和碳酸岩型,而袁忠信等^[4]确定稀土矿化的成因类型为中低温热液型。

稀土矿床的流体包裹体中子矿物的研究,近年来陆续有报道的文献。谢奕汉和范宏瑞等发现了白云鄂博矿床包裹体中稀土子矿物^[5,6]。Williams-Jones 等和 Samson 等报道了美国新墨西哥州 Gallinas 山区 REE 萤石矿化流体中重晶石、天青石和稀土子矿物^[7,8]。Buhn 等在纳米比亚 Kalkfeld 碳酸岩杂岩中发现黄菱锶铈矿($[\text{Na}, \text{Ca}]_3[\text{Sr}, \text{REE}, \text{Ba}]_3[\text{CO}_3]_5$)^[9,10]。牦牛坪稀土矿床存在较多的含子矿物包裹体,袁忠信等和牛贺才等鉴别出重晶石、石盐、钾盐等子矿物^[2-4]。本研究通过扫描电子显微镜/能谱分析,在流体包裹体中新发现了天青石、菱锶矿等锶矿物和石膏、磷灰石、轻稀土矿物等多种子矿物。

1 流体包裹体一般特征

牦牛坪稀土矿床的矿脉可分伟晶状氟碳铈矿-霓辉石-萤石-重晶石大脉、细-粗粒状氟碳铈矿-萤石-重晶石-方解石大脉、伟晶状氟碳铈矿-萤石-重晶石-方解石大脉等 5 类^[4]。矿化类型包括以方解石为主的块状、斑杂状稀土矿石;以萤石、重晶石为主的疏松状稀土矿石;及细脉状

2000-06-22 收稿,2000-12-06 收修改稿

* 国家攀登计划 95-预-39 项目和国家自然科学基金资助项目(批准号:49972031)

矿石等. 据相互穿插、溶蚀交代关系,热液矿化有 3 个阶段:(I)石英-硅酸盐阶段;(II)氟碳铈矿-萤石-重晶石-方解石阶段;(III)多金属硫化物阶段.

石英、萤石、方解石等脉石矿物主要形成于 I, II 阶段. 这些矿物中存在大量流体包裹体,按相态分类主要有:(1)气液两相(L+V)包裹体. 该类包裹体按产出状态有两种,即沿裂隙分布的次生包裹体(石英中常见)和孤立产出(或沿生长面成群分布)的原生包裹体,前者均一温度为 90~110℃,后者 215~370℃;(2)CO₂ 三相包裹体为原生包裹体,石英、萤石、方解石均有产出. CO₂ 部分均一温度 28.9℃左右. 包裹体均一温度 170~295℃;(3)含子矿物的多相包裹体,为原生包裹体(图 1). 主要见于萤石、方解石中,石英中也有发现(详见下文).

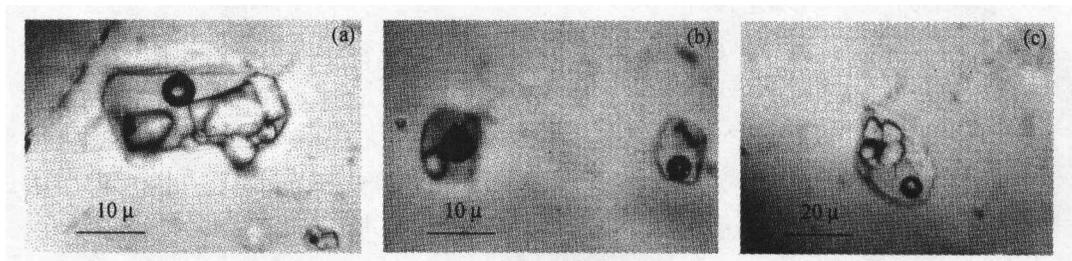


图 1 萤石中多相子矿物包裹体特征

(a) 萤石中含子矿物的多相包裹体;(b)萤石中含子矿物的 CO₂ 包裹体;(c)同 a

2 子矿物成分研究

扫描电子显微镜(SEM/EDS)是研究包裹体子矿物的一种有效方法^[5,6]. 根据光学显微镜研究,挑选富含子矿物的样品进行样品制备. 对于萤石和方解石,挑选具有平整解理面的颗粒;对于石英,挑选具平整断面的颗粒,进行喷碳制样. 然后置于扫描电子显微镜载物台上进行耐心寻找和观察.

2.1 石英包裹体中的子矿物

脉石英主要形成于 I 阶段,含多相包裹体的数量不及萤石中的,且多小于 10 μm. 它们常与气液两相包裹体共生. 单个包裹体内子矿物一般为 1 个,偶见 2 个. 我们测得有些子矿物溶化温度(T_m)为 95~120℃,袁忠信等报道为 116~180℃^[4],估计这些子矿物为石盐或钾盐. 另还有一些高温难溶的子矿物,牛贺才等测得它们的均一温度为 454~520℃^[3]. 我们运用 SEM/EDS 测定了子矿物成分,发现不少子矿物具有很高的 Sr 含量,且无或很少有 S,估计为菱锶矿. 此外有轻稀土矿物(估计为氟碳铈矿)(图 2)、锰方解石等子矿物.

2.2 萤石包裹体中子矿物

萤石在牦牛坪矿床的矿石中普遍产出,呈团块状、细脉状分布,主要有浅绿色和紫色两种,形成于 II 阶段. 萤石内部常含有较多的多相子矿物包裹体. 包裹体尺寸远比石英中的大,由小于 5~60 μm 不等. 形状不规则或呈负晶形,孤立或三五成群产出. 单个包裹体内子矿物可多达 5,6 个,大小可由小于 1~20 μm. 有时见含子矿物的 CO₂ 多相包裹体. 正交偏光下,子矿物多呈非均质消光现象. 牛贺才等认为该类包裹体为流体-熔融包裹体,获得一些子矿物的溶化温度为 494~502℃^[2,3],并用激光 Raman 光谱测定子矿物成分为重晶石. 我们的均一法测温也表明存在与牛贺才等描述的同样现象,多数包裹体的气泡在 100~170℃消失,至 150~

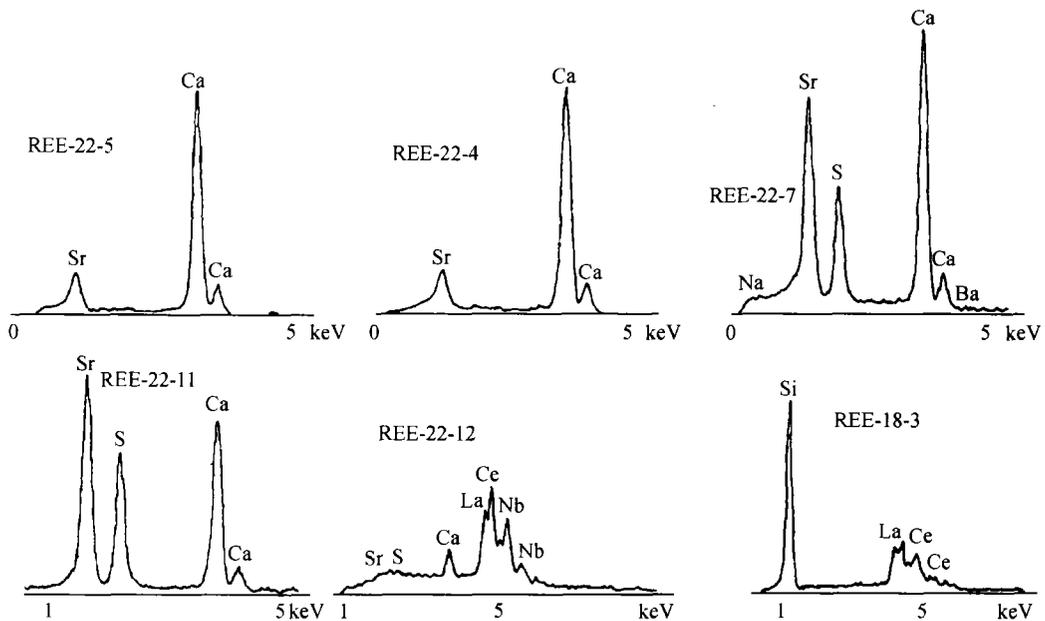


图2 牦牛坪稀土矿床流体包裹体中部分分子矿物的SEM/EDS能谱图

REE-22-5、REE-22-4 - 方解石包裹体中菱锶子矿物(Sr高S低,高Ca背景值);REE-22-7、REE-22-11-方解石包裹体中天青石子矿物(Sr、S高,高Ca背景值);REE-22-12-方解石包裹体中轻稀土子矿物;REE-18-3-石英(高Si背景值)包裹体中轻稀土子矿物

370℃又重现且逐渐变大。遗憾的是这些包裹体在大于400℃甚至625℃时未等子矿物溶化就产生破裂,仅获得少数数据。我们测得均一温度(气泡先消失,子矿物后溶化)范围为420~535℃。其中有2个包裹体的气泡在85℃就消失,而子矿物在420℃全部溶化,但455℃又出现气泡并扩大至490℃破裂。经SEM/EDS分析得出的元素谱线图成分特征(图2)、子矿物晶形(图3)和寄主矿物成分特点,可确定子矿物主要有石膏(CaSO_4),磷灰石($\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3$)和La-Ce-Nd轻稀土矿物。

2.3 方解石包裹体中的子矿物

方解石也为稀土矿石中主要的脉石矿物,主要形成于Ⅱ阶段。方解石中包裹体较小,一般小于5 μm,但数量较多。测定了几个较大的包裹体,其均一特征与萤石相似,气泡在100~320℃消失,但有1个包裹体的气泡在350℃又出现,至460℃又消失,而子矿物在615℃仍未溶化。经SEM/EDS分析查明方解石中也有大量含子矿物多相包裹体,子矿物大小仅几μm。含锶矿物为主要的子矿物,有两种类型:针状的显示很高的Sr含量(图2),但S极低,估计为菱锶矿;粗柱状的显示很高的Sr和S含量,应为天青石。其他子矿物还有重晶石,La-Ce-Nd轻稀土矿物。

3 讨论

牦牛坪稀土矿床的成因有几种不同的认识。早期认为该矿床属伟晶岩型矿床^[1],或与特殊岩浆-盐熔体有关的热液矿床^[2,3]。袁忠信等^[4]通过详细研究认为形成矿床的流体不是形

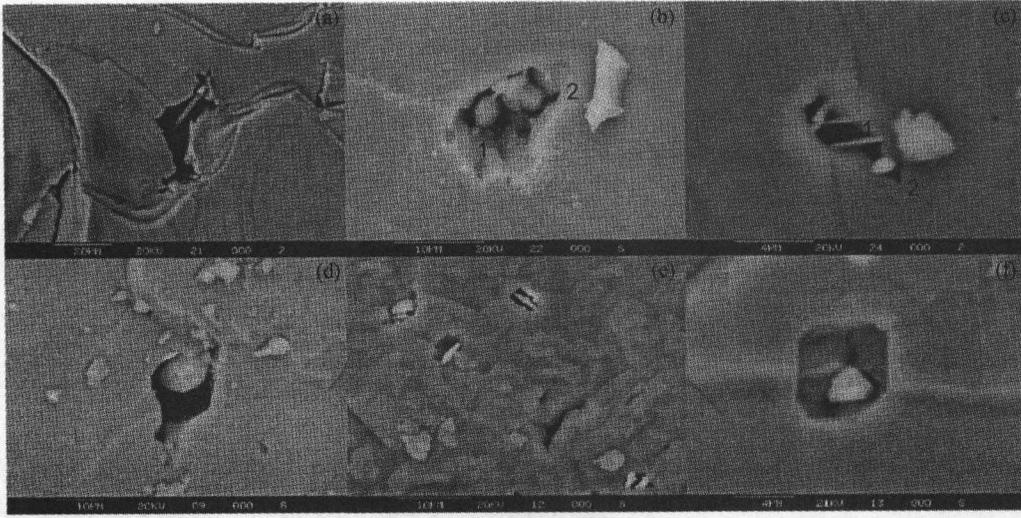


图 3 牦牛坪稀土矿床流体包裹体子矿物扫描电子显微镜照片

(a) 萤石包裹体中针状的石膏子矿物(REE-13-3);(b)萤石包裹体中的磷灰石子矿物(1: REE-13-6,2: REE-13-10);
(c)方解石包裹体中针状菱铈矿(1: REE-22-4, REE-22-5)和粗柱状天青石(2: REE-22-7)子矿物;(d)石英包裹体
中锰方解石(REE-18-4);(e)方解石中 4 个包裹体内共 6 颗板条状的 La-Ce-Nd 稀土子矿物;(f)方解石包裹体中粗
柱状天青石子矿物(REE-22-11)(SEM/EDS 仪器:扫描电子显微镜 S-250MK3,能谱仪 AN10000;分辨率 50A)

成伟晶岩的那种熔体-流体,而是典型的气水热液,并提出与稀土成矿有关的英碱正长岩是地幔上升热熔融地壳岩石而形成的.由英碱正长岩分异出的含矿热液与深源热液混合构成了流体成矿系统.

本次流体包裹体研究发现较多的含铈矿物(菱铈矿、天青石)和轻稀土矿物子矿物.包裹体加热过程的各种现象反映了成矿流体为超临界流体-盐熔体特征.那些大于 500℃仍不溶的“子矿物”,可能是流体-熔融包裹体,也可能是成矿流体中早期形成的矿物微粒掉进正在形成的包裹体腔,尔后被封存保留下来的.不管子矿物是流体包裹体被封存后因温度下降而结晶出来的真正的子矿物,还是被捕获的流体已含有早先晶出的矿物微粒(假“子矿物”),都说明成矿流体富含 Sr, Ba 和轻稀土.矿床地球化学特征表明矿区英碱正长岩相对于其他岩类具有很高的轻稀土和 Sr, Ba 元素含量^[4].其中 Σ LREE 的质量分数为 $(304.7 \sim 3681.0) \times 10^{-6}$,LREE/HREE 为 14.3 ~ 56.3,均高于矿区其他岩类一个数量级.Sr 的质量分数为 $(728 \sim 4691) \times 10^{-6}$,Ba 的质量分数为 $(614 \sim 3942) \times 10^{-6}$,也高出其他岩类近一个数量级.因此,富 Sr、Ba 和 LREE 的成矿流体与英碱正长岩有密切的成因联系.由微量元素的地球化学行为可知^[11],热液中 Sr 和 Ba 主要来源于赋矿围岩(在本区为英碱正长岩),它们的带出与 K 的活动性有关.但是按矿区地质资料和岩石密度计算英碱正长岩体重量约 5.8 亿吨,LREE, Sr 和 Ba 的平均含量分别约 1.2、1.3 和 1.6 百万吨,热液交代难以带出足够的成矿元素形成大型稀土矿床.因此,热液交代作用是有限的.根据矿区构造特征^[1]、稳定同位素特征^[4],作者同意深部存在富稀土、Sr 和 Ba 的母体岩浆源的观点.富稀土成矿流体和英碱正长岩具同源的特征,它们是深部母体岩浆-流体不混溶分异的产物.富稀土成矿流体的矿化定位稍晚于英碱正长岩的侵入,因而在空间上表现为稀土矿脉穿插英碱正长岩体.

致谢 本文扫描电子显微镜分析得到北京科技大学材料学院电子显微镜室裘宝琴的帮助,特致谢忱.

参 考 文 献

- 1 蒋明全. 牦牛坪稀土矿床地质构造特征及其控矿意义. 矿床地质, 1992, 11(4): 351
- 2 牛贺才, 等. 萤石中流体-熔体包裹体研究. 地质论评, 1995, 41(1): 28
- 3 牛贺才, 等. 四川冕宁稀土矿床的矿物包裹体研究. 地球化学, 1996, 25, 560
- 4 袁忠信, 等. 四川冕宁牦牛坪稀土矿床. 北京: 地震出版社. 1995
- 5 谢奕汉, 等. 白云鄂博矿床流体包裹体中稀土矿物的发现. 科学通报, 1995, 40: 1870
- 6 范宏瑞, 等. 扫描电镜下流体包裹体中子矿物的鉴定. 地质科技情报, 1998, 17(增刊): 111
- 7 Williams-Jones A E, et al. Hydrothermal REE-Fluorite Mineralization in the Gallinas Mountains. Papunen H, ed. New Mexico: USA, 1997. 687
- 8 Samson I M, et al. Genesis of the gallinas mountains REE-fluorite deposits, New Mexico: Evidence from mineral paragenesis and fluid inclusions (abst.). GAC/MAC Annual Meeting, 1997
- 9 Buhn B. et al. Composition of nature, volatile-rich Na-Ca-REE-Sr carbonatitic fluids trapped in fluid inclusions. Geochim Cosmochim Acta, 1999, 63: 3781
- 10 Buhn B, et al. Burbankite, a (Sr, REE, Na, Ca)-carbonite in fluid inclusions from carbonate-derived fluids: Identification and characterization using laser Raman spectroscopy, SEM-EDX and synchrotron micro-XRF analysis. Am Mineral, 1999, 84: 1117
- 11 刘英俊, 等. 元素地球化学导论. 北京: 地质出版社, 1987