

四川牦牛坪稀土矿床成因研究 ——来自包裹体的证据*

秦朝建¹ 裘愉卓² 温汉捷¹ 许成¹

QIN ChaoJian¹, QIU YuZhuo², WEN HanJie¹ and XU Cheng¹

1. 中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002

2. 中国科学院广州地球化学研究所 成矿动力学重点实验室, 广州 510640

1. Key Lab of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China

2. Key Lab of Dynamics of Mineralization, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

2008-03-31 收稿, 2008-08-11 改回.

Qin CJ, Qiu YZ, Wen HJ and Xu C. 2008. Genesis of Maoniuping REE deposit, Sichuan; Evidence from inclusions. *Acta Petrologica Sinica*, 24(9):2155–2162

Abstract The Maoniuping REE deposit, Sichuan, is the second largest REE deposit in China. The wall rock is carbonatite-syenite complex and the main gangue is fluorite. A lot of inclusions were found in early stage fluorite, and at least six types of inclusions in aegiriteaugite barite type ore-bodies, (1) aqueous inclusions with bubble (V-L), (2) CO₂-bearing three phases inclusions (L-L-V), (3) daughter-bearing multi-phase inclusions, (4) multi-daughter inclusions, (5) solid inclusions, (6) primary detonated inclusions. The microthermometric study of fluid inclusion display that: for the aqueous inclusions (L-V): completed melting of the ice crystal is at -2.5 ~ -6.0°C with initial melting at -24.5 ~ -22.0°C, and the homogenization temperature (T_h) is from 146 to 142°C, and the fluid salinity is about 4.2% ~ 9.2% NaCl eq. The CO₂-bearing multi-phase inclusions (L-L-V): the CO₂ melting temperature is at -56.6°C with homogenization temperature at +25 ~ +30.3°C, melting temperature of clathrate at +2.1 ~ +10.0°C, the total homogenization temperature is at 230 ~ 265°C. The daughter mineral-bearing inclusions: the dissolution temperature of daughter minerals is at 260 ~ 285°C, and others are similar to those the aqueous inclusions (L-V) or the CO₂-bearing multi-phase inclusions (L-L-V) are. The multi daughter minerals inclusions (L-L-V-MS): the CO₂ is about 10vol% of the whole inclusions and the daughter minerals is about 30 vol% ~ 90vol%. The CO₂ melting temperature is at -65.0 ~ -58.0°C with homogenization temperature at +26.5 ~ +28.3°C, and the melting temperature of unknown clathrate at +26 ~ +31°C, the disappearance temperature of CO₂ into aqueous is at 220 ~ 276°C, and the daughter minerals disappear at 350 ~ 720°C. The microthermometric experiment and composition analysis indicate that the early mineralisation fluid is rich in H₂O, CO₂, H₂S and REE, and the late fluid is rich in H₂O and CO₂. Base on the geologic characteristic and study of mineral inclusion, we consider that low degree partial melting of mantle rock of source area produce the alkali carbonatite melt rich in REE, and dispart the fluid rich in REE, F, CO₂ and H₂O in the emplacement process. The REE transfer mainly in vapour phase in high temperature and formed deposit in pneumatolytic hydrothermal fluid stage.

Key words Fluorite; Fluid-melt inclusion; Carbonatite; REE Deposits; Maoniuping

摘要 四川牦牛坪稀土矿床是中国的第二大轻稀土矿床。碳酸岩—正长岩杂岩体是矿区主要的围岩, 萤石是主要的脉石矿物。在四川冕宁牦牛坪稀土矿床霓辉重晶石型矿体早期萤石中笔者发现了大量的流体—熔体包裹体, 对萤石矿物包裹体研究表明, 牦牛坪矿床的晚期萤石矿物中至少存在 6 种类型包裹体: (1) 气液包裹体 (V-L); (2) 含 CO₂ 三相包裹体 (L-L-V); (3) 含有少量子晶的多相包裹体 (L-V-D 或 L-L-V-D); (4) 流体—熔体包裹体或多子晶包裹体 (L-L-V-MS); (5) 固体包裹体 (S) 和 (6) 已经爆裂的高压包裹体等。各种类型的包裹体代表了不同的成岩阶段, 并存在成因上的内在联系。气液包裹体 (V-L) 初融温度为 -24.5 ~ -22.0°C, 冰点温度为 -2.5 ~ -6.0°C, 盐度为 4.2% ~ 9.2%, 均一温度集中在 142 ~ 146°C。

* 本文受国家基金项目 (40473026 和 40773021)、国家重点基础研究项目 (2007CB411402) 和中国科学院矿床地球化学国家重点实验室开放基金 (200302) 资助。

第一作者简介: 秦朝建, 男, 1974 年生, 硕士, 助理研究员, 现主要从事矿床地球化学研究工作, E-mail: qinchaojian@vip.gyig.ac.cn

含 CO_2 三相包裹体(L-L-V) $T_{m-\text{CO}_2}$ 为 -56.6°C , $T_{m-\text{clath}}$ 为 $+2.1 \sim +10.0^\circ\text{C}$, 盐度为 $0.1\% \sim 13.0\%$; $T_{h-\text{CO}_2}$ 为 $+25 \sim +30.3^\circ\text{C}$, 均一温度为 $230 \sim 265^\circ\text{C}$ 。含子晶的多相包裹体(L-V-D 或 L-L-V-D)子晶溶化温度在 $260 \sim 285^\circ\text{C}$ 之间, 与前两类包裹体具有明显的成因上联系。流体—熔体包裹体或多子晶包裹体(L-L-V-MS) CO_2 含量约为 $10\text{vol}\%$; 固相成分含量 $30\text{vol}\%$ 到 $90\text{vol}\%$, 为长板状或立方体子晶, 有些子晶呈圆形, 正高突起, 一轴负晶, 可能为稀土碳酸盐矿物; $T_{m-\text{CO}_2}$ 为 $-65.0 \sim -58.0^\circ\text{C}$, 初熔温度为 $-55.0 \sim -52.0^\circ\text{C}$, $T_{h-\text{CO}_2}$ 为 $+26.5 \sim +28.3^\circ\text{C}$, 气体水合物溶解温度为 $+26.0 \sim +31.0^\circ\text{C}$; CO_2 相在 $220 \sim 276^\circ\text{C}$ 均一到水溶液相。固体组分一般会出现 4 次明显的溶解过程, 即 $200 \sim 240^\circ\text{C}$ 、 $240 \sim 300^\circ\text{C}$ 、 $270 \sim 370^\circ\text{C}$ 和 $370 \sim 720^\circ\text{C}$ 四个阶段。包裹体的显微测温 and 拉曼成分分析结果显示早期流体中富含 H_2O 、 CO_2 、 H_2S 和 N_2 等挥发分, 并富含大量的重晶石、氟碳铈矿的子矿物, 晚期成矿流体中则以 H_2O 和 CO_2 为主。根据矿床地质特征和矿物包裹体的研究结果, 我们认为源区地幔岩石的低程度部分熔融形成富集稀土的碱性碳酸岩岩浆, 侵位过程中产生液态不混溶现象, 分异出携带大量高度富集 REE 的富 F 和 CO_2 的高温流体, 并主要以气相形式迁移稀土元素, 在气成热液阶段 REE 富集成矿。矿床的成矿作用是由碳酸岩岩浆气液流体的沸腾、充填和交代过程而实现的。萤石的形成经历了气相迁移、深部成岩、上升交代、侵位成岩的过程。萤石的形成与稀土矿化有密切的关系。

关键词 萤石; 流体—熔体包裹体; 碳酸岩; 稀土矿床; 牦牛坪

中图法分类号 P588.15; P618.7

四川冕宁稀土矿床位于四川冕宁, 是一个与碱性正长质岩浆有关的内生矿床, 也是近年来发现的仅次于我国内蒙古白云鄂博和美国加州芒特帕斯(Mountain Pass)矿床的世界第三大稀土矿床(裘愉卓等, 2003)。该矿床类型独特, 其矿石易采易选, 而且含有多种伴生有用组分, 具有规模大, 埋藏浅, 矿物结晶粗的特点。稀土(REE_2O_3)贮量预计超过 1500 万吨, 重晶石、天青石、萤石、Pb、Mo、Ag 和 Th 具有潜在的开采价值。现有资料显示, 原生矿石的 REE_2O_3 含量为 2.7% 至 3.9%, 次生矿石(包括风化和氧化)10.0% 至 13.6%。副矿物贮量丰富, 其中 Pb 33 万吨, Ag 174 吨, 重晶石 378 万吨, 萤石 240 万吨(四川省地质矿产局, 1991; Xu *et al.*, 2003)。

根据矿体地质产状和矿物组合, 可将矿床划分为霓辉重晶伟晶岩型、正长岩—碳酸岩型和细脉型三种矿体。正长岩—碳酸岩型矿体分布较广, 碳酸岩脉多呈小岩株状产出, 其矿物组成为伟晶状方解石、霓辉石、萤石和重晶石; 矿石矿物为氟碳铈矿。F、 CO_2 不仅能与三价 REE 形成较强的络合物, 也是形成氟碳铈矿的主要化学成分。萤石作为矿床主要的脉石矿物, 具有一定的可比性, 对矿床的发现具有指示作用, 萤石的地球化学在勘探隐藏矿床方面具有重要的价值。因此研究萤石与碳酸岩—正长岩地球化学特征, 对探讨 REE 成矿流体的来源及演化具有重要的理论意义和实际价值。我们对在空间和时间上与稀土成矿密切共生的正长岩—碳酸岩杂岩体萤石包裹体进行详细的研究, 对于揭示该矿床主成矿期稀土矿化和流体演化具有重要的意义。

1 地质背景

牦牛坪稀土矿床位于攀西裂谷北部, 北东向南河断裂带和锦屏山断裂带将该区划分为东部裂谷区、中部过渡区和西部地槽褶皱区三个各具特色的大地构造单元, 牦牛坪稀土矿床位于中部过渡带(袁忠信等, 1995)。矿区出露地层仅有中泥盆统(D_2)的泥砂碎屑岩、碳酸盐岩和第四纪(Q)的洪积、

坡积物, 构造以北东向断裂为主。区内岩浆岩分布广泛, 有燕山期侵入的花岗岩(冕西花岗岩), 喜山期的正长岩, 还有少量的玄武岩和流纹岩(袁忠信等, 1995)。碳酸岩呈脉状沿正长岩岩体膨大部位的中心侵入, 产状总体与北东向断裂一致, 主脉两侧有细脉侵入正长岩, 岩脉边缘发育霓长岩化和钠铁闪石化。(图 1)。脉宽 $90\text{m} \sim 200\text{m}$, 沿倾向延伸 400m 未尖灭。岩脉主要由方解石组成($>90\%$), 次要矿物为黑云母、霓石、霓辉石、钠铁闪石和正长石等($<10\%$), 常见副矿物有磷灰石和榍石等($<1\%$)。碳酸岩与其围岩正长岩在成因上具有密切的共生关系(许成等, 2002), 和碱性基性伟晶岩墙以及基性岩脉和含霓石花岗岩斑岩脉在时间和空间以及成因上也互有联系, 构成碳酸岩杂岩体。

该区西侧与盐源—木里推覆体相邻, 东侧以安宁河深大断裂带为界, 区内发育一系列北北东向断裂带和紧闭褶皱。目前区内已发现的 5 个稀土矿床(点), 空间上与哈哈断裂有关。

牦牛坪地区冕西花岗岩体在本区大面积出露, 根据 K-Ar 法年龄测定, 其侵位年龄为 $110 \sim 132\text{Ma}$, 锆石 U-Pb 年龄值(146Ma)稍高(丛柏林, 1988; 四川省地质矿产局, 1991)。碳酸岩脉中镁钠铁闪石 K-Ar 年龄为 $31.7 \pm 0.7\text{Ma}$ (蒲广平, 2001), 与区内正长岩年代(K-Ar 稀释法年龄为 $27.8 \pm 0.5 \sim 40.3 \pm 0.7\text{Ma}$)相近(李兴唐和黄鼎成, 1987)。

2 矿物中的流体包裹体研究

2.1 样品特征和包裹体片制备

萤石是牦牛坪稀土矿床中最重要脉石矿物之一, 每种矿石类型中均有分布, 颜色多种多样, 颗粒大小悬殊。重晶石伟晶岩型矿石中的萤石主要呈断续条带产出, 颜色主要为深紫色、紫色、浅紫色、浅绿色和无色, 粒度多在 $1\text{mm} \sim 10\text{mm}$; 方解石伟晶岩型矿石中的萤石主要沿方解石和重晶石颗粒间不均匀充填分布, 形态极不规则, 颜色主要为紫色、

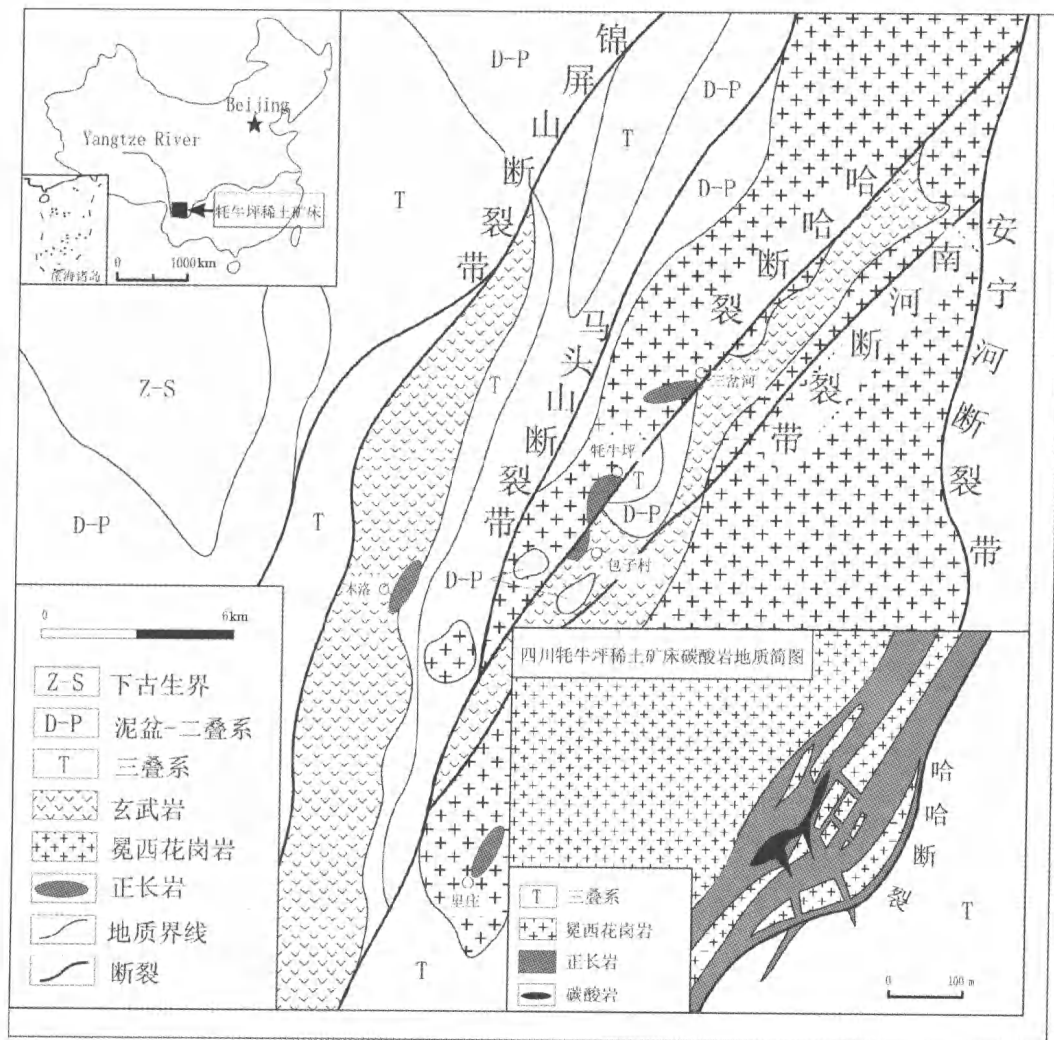


图1 四川冕宁牦牛坪稀土矿床地质简图
Fig. 1 Generalized map of Maoniuping REE deposit, Mianning, Sichuan

浅紫色、浅绿色和无色，粒度变化较大，多在1mm~20mm；细网脉型矿石中萤石主要呈细脉状，粒度为0.5mm~5mm，呈紫色、浅紫色或无色，风化后呈黑色粉末。在远离矿体的地区还有呈伟晶状产出的萤石，颜色主要为绿色、浅绿色和无色，粒度一般大于5mm。

对牦牛坪稀土矿床正长岩—碳酸岩型矿石中的方解石、萤石等矿物共制备了二十余片包裹体片，双面抛光，厚度约300μm。首先在单偏光显微镜下做岩相学观察，然后选择表面光滑洁净、包裹体发育的包裹体片，先后用酒精、丙酮浸泡，洗净表面树脂，以备用于包裹体显微测温工作。

2.2 矿物流体包裹体岩相学特征以及包裹体显微测温研究

利用配备5×、20×和50×物镜的ZEISS显微镜，对方解石和萤石中的包裹体进行岩相学观察；并利用中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室的由英国Linkam公司生产的THMSG600型冷热台和TS1500型热台对

流体包裹体和流体—熔体包裹体进行显微测温研究；采用人工合成的矿物流体包裹体进行校正，在-56.6℃标准参考温度下(CO₂的三相点)其精度为±0.1℃，在0℃条件下(冰的熔点)为±0.1℃；在374.1℃条件下(水的临界点)为±0.2℃；在573℃条件下(α石英和β石英的转化点)为±3℃。冷热台加热速度在相转化点的温度附近为0.5℃/min。

方解石中流体包裹体数量较少，个体较小，均在5μm以下，难以开展相关的研究工作，因此本研究主要针对萤石主矿物开展包裹体研究工作。萤石中包裹体较为发育，个体较大，常常大于10μm，但是分布不均匀，在局部区域聚集呈群分布。包裹体类型较为多样，除大量的流体包裹体外，还发育有大量的熔体包裹体和流体—熔体包裹体，根据包裹体特征大致可以分为以下几类：(1)气液包裹体(V-L)(图2d)；(2)含CO₂三相包裹体(L-L-V)(图2c)；(3)含有少量子晶的多相包裹体(L-V-D或L-L-V-D)(图2e)；(4)流体—熔体包裹体或多子晶包裹体(L-L-V-MS)(图2g-1)；(5)固体包裹

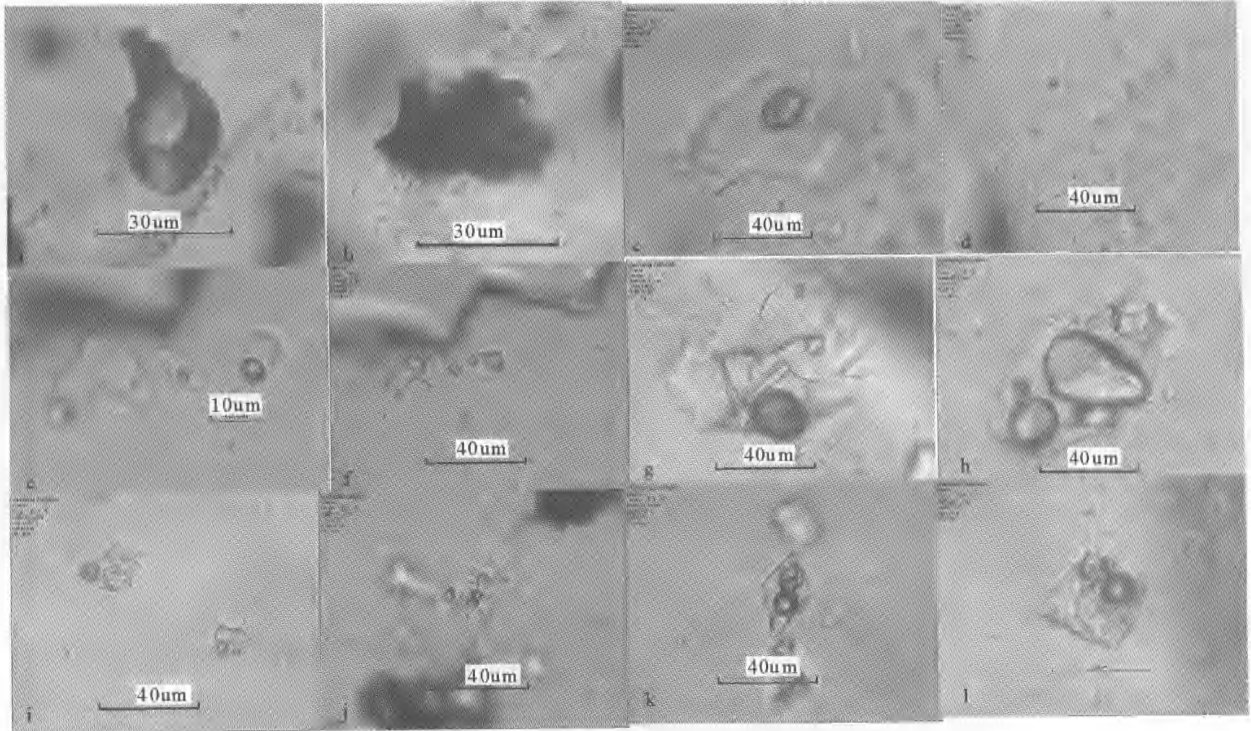


图2 萤石中各种类型的包裹体

a-萤石中固体矿物包裹体(稀土碳酸盐); b-萤石中爆裂包裹体, 次生流体包裹体沿断裂面分布; c-萤石中孤立分布的气液包裹体; d-萤石中面状分布的气液包裹体; e-含有少量子晶的包裹体, f-在加热到子晶溶解完(229.2℃)的瞬间, 产生一个新的相态(右图包裹体中的椭圆形相态), V-V-L 甚至是 V-V-L-S 共存的现象; g-l-含有各种类型子晶的流体-熔体包裹体

Fig. 2 Six types of inclusions in fluorite

a-Solid mineral-bearing(REE-carbonate) inclusion in fluorite; b-De-tonated primary inclusions and the secondary inclusions distributed along rupture in fluorite; c-Isolated aqueous inclusions in fluorite; d-Swarm of aqueous inclusions in fluorite; e-Daughter minerals-bearing inclusions in fluorite and f-Sudden appearance of new phase(maybe gas) when heating at 229.2℃; g-l-Different kinds of daughter minerals-bearing fluid-melt inclusions

体(S)(图2a)和(6)已经爆裂的高压包裹体等(图2b)。

对其中的流体包裹体和部分流体-熔体包裹体进行了显微测温研究(显微测温结果见表1):

(1)气液包裹体(V-L): 一般由水溶液相和气泡组成, 一般为 $3\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$, 气相较暗, 气液比一般为5%~10%左右, 呈群分布, 具有晚期成因特征。初融温度为 $-24.5 \sim -22.0^\circ\text{C}$, 冰点温度为 $-2.5 \sim -6.0^\circ\text{C}$, 对应的盐度为4.2%~9.2%, 均一温度集中在 $142 \sim 146^\circ\text{C}$ 。

(2)含 CO_2 三相包裹体(L-L-V): 由水溶液相、液相 CO_2 和气泡组成, 其中 CO_2 含量为10%左右, 多沿微裂隙分布呈面状或线状分布。 $T_{\text{m-}\text{CO}_2}$ 为 -56.6°C , 初融温度为 $-26.5 \sim -22.0^\circ\text{C}$, $T_{\text{m-clathr}}$ 为 $+2.1 \sim +10.0^\circ\text{C}$, 对应的盐度为0.1%~13.0%; $T_{\text{h-}\text{CO}_2}$ 为 $+25 \sim +30.3^\circ\text{C}$, 计算出二氧化碳密度为 $0.703 \sim 0.575\text{g}/\text{cm}^3$; 均一温度为 $230 \sim 265^\circ\text{C}$ 之间, 主要集中在 $260 \pm 1^\circ\text{C}$ 。这类包裹体一般沿微裂隙分布呈面状或线状分布。

(3)含有少量子晶的多相包裹体(L-V-D 或 L-L-V-D), 其流体相特征、各相比例与气液包裹体(L-V)或含 CO_2 三相包裹体(L-L-V)类似, 唯一的区别是含有一个或多个子晶, 子

晶个体较小, 一般 $<5\%$, 为圆粒状、长板状、立方体等较为规则形态。含子晶的气液包裹体(L-V-D)初融温度为 $-26.2 \sim -22.8^\circ\text{C}$ 、冰点温度为 $-2.8 \sim -6.4^\circ\text{C}$, 对应的盐度为4.7%~9.8%, 气泡消失温度为 $144 \sim 146^\circ\text{C}$; 而含子晶的三相包裹体(L-L-V-D), $T_{\text{m-}\text{CO}_2}$ 为 -56.6°C , $T_{\text{m-clathr}}$ 为 $+3.4 \sim +9.5^\circ\text{C}$, 对应的盐度为1.0%~11.3%; $T_{\text{h-}\text{CO}_2}$ 为 $+25.5 \sim +30.0^\circ\text{C}$, 计算出二氧化碳密度为 $0.70 \sim 0.58\text{g}/\text{cm}^3$; 均一温度为 $255 \sim 265^\circ\text{C}$ 。子晶消失温度在 $260 \sim 285^\circ\text{C}$ 之间。包裹体分布、形态、流体相比例等与前两种类型包裹体相似, 它们具有明显的成因上的同生性和生长的连续性。

(4)流体-熔体包裹体或多子晶包裹体(L-L-V-MS): 这类包裹体个体较大, 孤立分布。液相主要为盐水溶液和液体 CO_2 , 其中 CO_2 含量约为10%左右; 固相的含量有很大的差异, 从30%到90%, 从子晶形态和光性来看, 至少存在三种以上的子晶成分, 一类是长板状子晶, 第二类是立方体、近于立方体的子晶, 第三类子晶呈圆形, 正高突起, 一轴负晶, 初步定为稀土碳酸盐矿物。显微测温显示, $T_{\text{m-}\text{CO}_2}$ 为 $-65.0 \sim -58.0^\circ\text{C}$, 反映出气体成分较为复杂, 除了含有 CO_2 之外, 还可能含有 CH_4 、 N_2 等其它挥发分。初熔温度为 -55.0

表1 包裹体类型及显微测温结果(°C)

Table 1 Types of inclusions and microthermometric data(°C)

| 包裹体类型 | T_{m-CO_2} | T_{h-CO_2} | $T_{m-clathrate}$ | T_i | T_{m-ice} | T_h | T_{h-s} |
|----------|---------------|---------------|-------------------|---------------|-------------|-----------|-----------|
| L-V | | | | -24.5 ~ -22.0 | -2.5 ~ -6.0 | 142 ~ 146 | |
| L-L-V | -56.6 | +25 ~ +30.3 | +2.1 ~ +10.0 | | | 230 ~ 265 | |
| L-V-D | | | | -26.2 ~ -22.8 | -2.8 ~ -6.4 | 144 ~ 146 | 260 ~ 285 |
| L-L-V-D | -56.6 | +25.5 ~ +30.0 | +3.4 ~ +9.5 | | | 255 ~ 265 | 260 ~ 285 |
| L-L-V-MS | -65.0 ~ -58.0 | +26.5 ~ +28.3 | +26.0 ~ +31.0 | -55.0 ~ -52.0 | | 220 ~ 276 | 350 ~ 720 |

注：L-V 为气液包裹体；L-L-V 为含 CO₂ 三相包裹体；L-V-D 为含子晶的气液包裹体；L-L-V-D 含子晶、CO₂ 三相包裹体；L-L-V-MS 为流体-熔体包裹体或多子晶包裹体。 T_{m-CO_2} 为 CO₂ 三相点温度； $T_{m-clathrate}$ 为笼形水合物熔化温度； T_{h-CO_2} 为 CO₂ 部分均一温度； T_i 为初融温度， T_{m-ice} 为冰点温度； T_{h-s} 为子晶或固体溶化温度

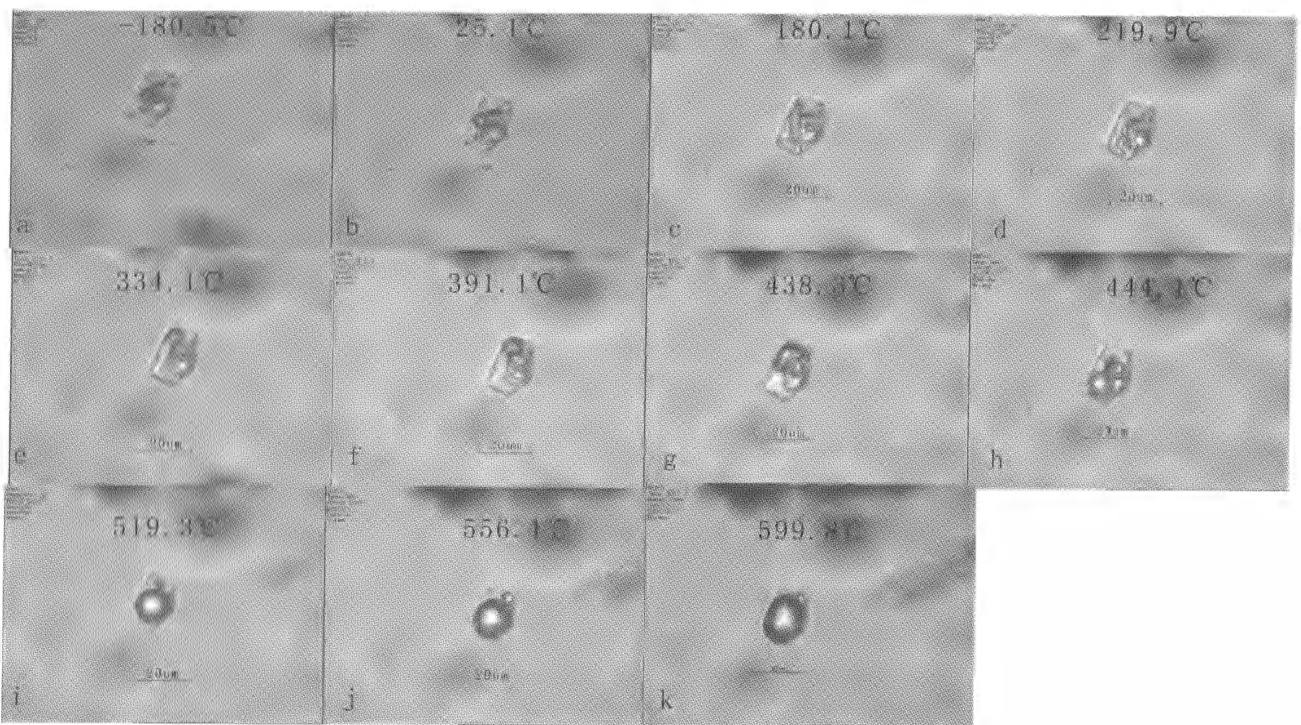


图3 流体—熔体包裹体在加热过程中的相态变化

Fig.3 Phase change of fluid-melt inclusion in different temperature

~ -52.0°C, 属于 K-Ca-CO₂-H₂O 体系, T_{h-CO_2} 为 +26.5 ~ +28.3°C, 在超过 +11°C 时, CO₂ 仍不能恢复原状, 推测为尚未融化的气体水合物, 气体水合物溶解温度为 +26.0 ~ +31.0°C; CO₂ 相在 220 ~ 276°C 消失(均一到水溶液相)。固体组分一般会出现 4 次明显的溶解过程, 即 200 ~ 240°C、240 ~ 300°C、270 ~ 370°C 和 370 ~ 720°C 四个阶段。其中 200 ~ 240°C 之间溶解的子晶为一般可溶性盐类如 KCl、NaCl、CaCl₂ 等, 其余为稀土碳酸盐类子晶的溶解过程。这类包裹体显然具有高温流体的性质。在对流体—熔体包裹体加热过程中有意思的是, 在气相消失的瞬间都会出现一个暗绿色的气相, 以后子晶矿物的溶解过程明显加快, 直至固相全部溶解, 这个过程中暗绿色气相逐渐扩大, 直至达到全部均一, 加热过程见图 3, 均一温度在 363 ~ 600°C, 有些包裹体的均

一温度在 650 ~ 700°C 以上, 与碳酸岩的固相线温度(650°C)吻合。有些流体—熔体包裹体中会有少量固相成分在 514 ~ 650°C 之间没有明显的溶解, 而在 650 ~ 720°C 之间溶解, 推测可能为较为难溶的熔体组分。

(5) 固体包裹体(S), 其成分多为碳酸盐类、硫酸盐类矿物和萤石等。

(6) 高压爆裂包裹体: 这类包裹体形成于深部, 形成压力很大, 在岩体上升的过程中, 由于外部压力迅速减小, 高压包裹体爆裂, 其流体组分就沿着岩石破碎作用形成的微裂隙爆裂、充填、裂隙愈合而形成“新的”次生包裹体。这类包裹体都已发生爆裂, 其原始组成已经无法完全恢复, 但可以从其周围的泄漏物质形成的包裹体判断其组成。周围包裹体

主要含有 N_2 和 CO_2 等气相成分,还有大量的固体成分,推测原始包裹体其为高密度、高盐度的超临界流体—熔体包裹体。

2.3 包裹体成分分析

2.3.1 群体成分分析

对牦牛坪矿床流体包裹体气相成分分析表明,除水蒸气以外,萤石流体包裹体中富含二氧化碳(20mol% ~ 70mol%),还有少量 CO 、 CH_4 等还原性气体组分;而气相色谱分析发现包裹体中还有大量的有机质,其中丙烷 58.2mol%,正丁烷 12.5mol%,还有少量的异丁烷等(阳正熙等,2001),反映了碱性碳酸岩岩浆结晶晚期,由于二氧化碳(碳酸根离子)消耗殆尽,而形成的较强的还原性成岩环境。这些都是与显微测温的结果是一致的。而氟碳铈矿、石英以及方解石包裹体中的挥发分,除水蒸气以外,都以二氧化碳为主,含量达 98.8mol% ~ 99.8mol%,其余的为少量的甲烷、丙烷、正丁烷和氮气等。

由离子色谱测得的流体包裹体液中主要含有流体成分则主要是以 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 F^- 、 Cl^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 等为主, HCO_3^- 的存在反映了形成碳酸盐的富含 CO_2 、有利于形成稀土碳酸盐矿物的特点,而少量 SO_4^{2-} 的存在则印证了流体—熔体包裹体中可能含有硫酸盐晶体的观点(牛贺才和林传仙,1995;牛贺才等,1996;徐九华等,2001;Xie *et al.*, 2006)。

2.3.2 稀有气体同位素特征

包裹体对稀有气体具有较好的保密性,包裹体的氦同位素比值可以反映其形成时流体的稀有气体组成特征。分析结果显示牦牛坪稀土矿床矿物包裹体 4He 含量为 $0.06 \sim 2.50 \times 10^{-6} cm^3 STP/s$,其 Rc/Ra 为 $0.19 \sim 1.52$, $^{40}Ar/^{36}Ar$ 为 $454 \pm 6 \sim 531 \pm 13$ (牛贺才等,2002),明显不同于地壳成因的流体的稀有气体同位素组成特征($0.01 \sim 0.05Ra$),而是介于典型地幔($6 \sim 9Ra$)和地壳流体稀有气体组成之间,并接近典型地幔成因的稀有气体同位素组成,萤石 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比值则在 $0.7060 \sim 0.7062$ 之间(许成等,2003),结合包裹体测温数据,在 $^3He/^4He$ 与 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 相关图上,其投影点落在富集地幔 EM(田世洪等,2006),因此,萤石的形成与富集地幔有关。富集地幔明显富集大离子亲石元素、稀有和稀土元素,随着时间的演化逐步富集放射成因的 4He ,可以使其具有较低的 $^3He/^4He$ 比值,从而使得 Ra 比值更接近地壳值。考虑到上述因素,相信在牦牛坪矿床形成过程中地幔流体发挥了重要作用。 H 、 O 同位素也具有岩浆水的特征(Niu *et al.*, 1997)。

2.3.3 包裹体成分原位分析

原位分析包括电子探针、能谱扫描、激光拉曼探针等针对单个包裹体的成分(主要是对其中的固体成分)进行分析的方法,这种方法更能体现流体包裹体的特征,并可以避免群体包裹体分析带来的混染等缺陷,尤其是对固体成分有较

好的应用效果。

对打开的流体—熔体包裹体能谱扫描(单强和牛贺才,2000)结果表明,主要含有 K 、 Na 、 Ca 、 Ba 、 Al 等金属元素,非金属为 S 、 O 、 F 、 Cl 、 Si 等,表明含有铝硅酸盐,说明萤石的形成确实与碱性岩浆有关;特别有意义的是在包裹体的残留物中发现了含量较高的 La 、 Ce 、 Nd 、等稀土元素(徐九华等,2001),电子探针打开的流体—熔体包裹体分析(牛贺才等,2002)表明还含有 Sm 、 Pr 等稀土元素,说明萤石的形成确实与稀土矿化有密切关系。石英包裹体爆裂后用电子探针分析其表面残留物,主要以 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 为主,可能还含有少量的铝硅酸盐(阳正熙等,2001)。

激光拉曼光谱仪在分析包裹体挥发分方面具有很大的优势,既能够微区原位分析而又不破坏包裹体。近年来在包裹体研究中得到大量的应用。显微测温结果表明流体包裹体中可能存在 CO_2 ,群体成分分析也检测到 CO_2 组分(阳正熙等,2001),前人应用激光拉曼光谱仪对包裹体挥发分进行研究,除了 H_2O 之外,并没有发现其他挥发分,认为是由于 CO_2 含量较少,压力较低的缘故(牛贺才等,1996),显然,这与包裹体的岩相学特征显微测温结果相悖的。笔者认为主要是由于萤石的激光拉曼特征谱线较为复杂,且信号极强,气体拉曼信号的叠加效应也很弱,而牦牛坪矿床的萤石具有强烈的荧光效应,基本不适合做激光拉曼探针分析。包裹体岩相学特征和显微测温结果显示流体包裹体中可能含有 CO_2 ,为此,笔者利用激光拉曼光谱仪对流体包裹体反复进行测试,发现在流体包裹体气相中确实存在 CO_2 的拉曼特征峰($1283cm^{-1}$),由于萤石在 $1395cm^{-1}$ 附近有极强的拉曼峰, CO_2 的 $1386cm^{-1}$ 附近的特征拉曼峰被掩盖(见图4)。含有子晶矿物的流体包裹体中不仅含有 CO_2 ,还含有数量相当的 N_2 ($2330cm^{-1}$ 附近)和 H_2S ($2607cm^{-1}$ 附近)(见图5);拉曼分析没有发现 CH_4 ,引起水合物熔化温度偏高($+14 \sim +31^\circ C$)的因素很有可能是 H_2S 水合物。

H_2 是较为特殊的气体成分,常存在于极端还原的环境下(Horn *et al.*, 1989),由于气体分子小,极易从矿物晶格间

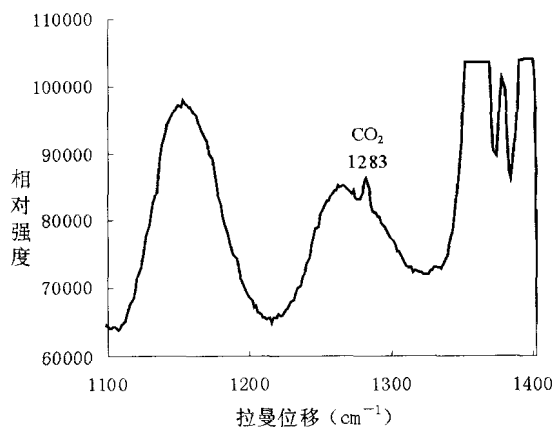


图4 包裹体挥发分的激光拉曼光谱分析

Fig. 4 Laser Raman spectrum of volatile in fluid inclusions

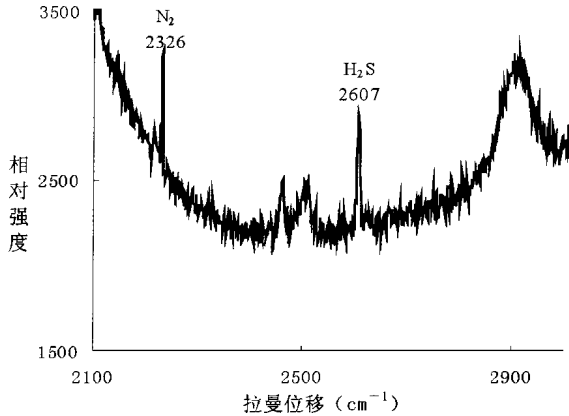


图5 流体—熔体包裹体挥发分的激光拉曼光谱分析
Fig. 5 Laser Raman spectrum of volatile in fluid-melt inclusions

逃逸而难以保存在包裹体中。谢玉玲等(2006)曾对临近的木落稀土矿物包裹体拉曼研究中发现 4150cm^{-1} 附近有明显的峰,认为是 H_2 所引起,本次研究的牦牛坪稀土矿床各种矿物包裹体中均未发现 H_2 。

在 2900cm^{-1} 附近有微弱的比较宽泛的拉曼显示(图5),在有机包裹体分析中常常作为饱和烃类的特征。而对萤石单矿物的拉曼分析中也发现在 2900cm^{-1} 附近有同样的拉曼显示,为萤石的拉曼特征谱线之一。因此,这一拉曼特征谱线是否由烃类组分引起,仍然值得商榷。

对于矿物的测试表明,其成分较为复杂,六边形的子矿物具有高折射率、高突起的特点,在 1084.5cm^{-1} 附近有拉曼谱线显示,可能为六方晶系的碳酸盐类稀土矿物;有些在 1041cm^{-1} 附近有较为尖锐的峰,为重碳酸盐矿物特征拉曼峰,有些在 998cm^{-1} 附近亦出现拉曼峰,估计为钡的硫酸盐矿物引起的。

3 讨论

岩石矿物中包裹体代表了成岩成矿时的各种信息,而对这些包裹体的研究则为岩石的来源、形成和演化提供了微观证据。

牦牛坪稀土矿床不同矿物中至少存在6种不同类型的包裹体,它们分别代表了不同的成岩时期,而它们之间存在明显的内在成因上的联系。在岩浆阶段,由于岩浆不混溶作用形成的岩浆液滴冷却形成各种类型的固体包裹体(熔融包裹体)。在岩浆晚期,逐渐分异出富含挥发分的岩浆流体,而稀土成分则主要是在气相条件下富集、迁移的,被捕获后形成各种各样的流体—熔体包裹体。从岩浆演化到岩浆热液的早期阶段,分异出的流体富含还原性挥发分(CO_2 、 N_2 、 H_2S 等)和金属离子(稀土),流体以高盐度为特征;到了晚期,随着流体的不断演化,则转变为以 H_2O 、 CO_2 水为主,以低盐度为特征,因此出现从流体—熔体包裹体到含子晶包裹体最后

到流体包裹体的逐步演化的现象。显微激光拉曼探针分析显示,含有稀土矿物的流体包裹体中富含 CO_2 、 N_2 和 H_2S 等挥发分,而含有少量子晶矿物的流体包裹体仅含有少量的 CO_2 、 N_2 和 H_2S ,较为晚期的流体包裹体仅含有少量的 CO_2 ,有理由认为 CO_2 在稀土的富集过程中起到了巨大的作用,而 H_2S 则可能参与了稀土元素形成络合物迁移。

由于形成于深部环境,形成的固体包裹体和流体—熔体包裹体仍然得以保存。随着地质构造运动导致已经固结的岩体抬升,地层岩石压力的迅速降低导致形成于高温高压条件下的流体—熔体包裹体爆裂,其中的挥发分在周围重新被捕获,形成数目众多的“卫星”包裹体,这些次生的包裹体则代表了构造运动导致的岩石再次侵位时的地质和地球物理特征。因此,这些“卫星”包裹体相对于流体—熔体包裹体来说是次生的,而这些次生包裹体与已爆裂的包裹体之间具有直接的、成因上的联系。有意思的是,我们在对流体—熔体包裹体加热—冷却的过程中,观察到了流体—熔体包裹体爆裂、渗漏形成次生包裹体的现象。在加热过程中流体—熔体包裹体内部产生很高的内压,压力迫使包裹体体积增大,在降温过程中萤石微裂隙愈合,部分流体组分残留在愈合的微裂隙中形成“卫星”包裹体。这些包裹体可以形成片状、面状分布或呈线状分布,并有距离原始包裹体越远次生包裹体越小的特点。这一现象说明,这些次生包裹体确实是由于流体—熔体包裹体的内压增大,导致挥发分渗漏而形成的。

4 结论

根据包裹体的微观特征和流体成分性质,我们可以得出如下结论:

(1) 牦牛坪稀土矿床发育有各种类型的包裹体,各种类型的包裹体之间具有岩石成因上的共同性和成岩过程的连续性。经历了从岩浆—高温热液—低温热液的演化过程。

(2) 流体—熔体包裹体是在高温高压环境下形成的,爆裂的流体—熔体包裹体则反映了岩石形成后经历了抬升隆起、压力减小过程。爆裂流体—熔体包裹体周围的流体包裹体则反映了侵位后的温度、压力环境。

(3) 稀土组分是在高温条件下主要以气相形式富集和迁移的,某些富含 CO_2 、 H_2S 甚至 CH_4 的特殊性质的流体,可以溶解大量的稀土组分,是溶解、富集、携带稀土运移和沉淀成矿的物质。温度降低将使稀土大量沉淀,从 500°C 降低到 270°C 左右时,绝大部分稀土已经结晶沉淀,稀土的活化富集、运移主要是在中高温阶段,与碳酸岩有关的稀土矿床常常与岩浆高温热液有关。

(4) 牦牛坪碳酸岩稀土矿床属于典型的与碱性碳酸岩有关的稀土矿床。牦牛坪稀土矿床明显具有地幔来源和岩浆成因的特征,其萤石的形成与稀土矿化有密切的关系。

References

- Bureau of Geology and Mineral Resources of Sichuan Province. 1991. Regional Geology of Sichuan Province. Beijing: Geological Publishing House, 216-413 (in Chinese with English abstract)
- Cong BL. 1988. Formation and Evolution of the Pan-Xi Rift. Beijing: Science Press, 175-413 (in Chinese)
- Horn EE, Mecelduff B and Stumpf EF. 1989. Fluid inclusions in chromites from Troodos ophiolite, Cyprus. The 28th IGC. Washington, 52:485-490
- Li XT and Huang DC. 1987. Regional geology and structure and their evolution of the Pan-Xi Rift. In: Zhang YX and Liu BG (eds.). Paper Collection on the Pan-Xi Rift, China (2). Beijing: Geological Publishing House, 102-120 (in Chinese)
- Niu HC and Lin CX. 1995. Study on fluid-melt inclusions in fluorite. Geological Review, 41:28-33 (in Chinese with English abstract)
- Niu HC, Shan Q and Lin MQ. 1996. A study on inclusions in minerals from Mianning REE deposit in Sichuan Province. Geochimica, 25: 559-567 (in Chinese with English abstract)
- Niu HC, Shan Q and Lin MQ. 1997. Fluid-melt and fluid inclusions in Mianning REE Deposit, Sichuan, Southwest China. Chinese Journal of Geochemistry, 16:257-261
- Niu HC, Shan Q, Chen XM and Zhang HY. 2002. LREE ore deposits in Pan-Xi Rift and its relationship with the mantle process. Science in China (Series D), 32 (supp.): 33-40 (in Chinese)
- Pu GP. 2001. REE ore-forming evolution and the characteristics of Himalayan mineralization. In: Cheng YC and Wang DH (eds.). Study on Himalayan Endogenic Mineralization. Beijing: Geological Publishing House, 104-116 (in Chinese)
- Qiu YZ, Gao JY, Wang YX, Zhang Q, Qin CJ and Wen HJ. 2003. The sudden and violent formation of superlarge Pb and REE ore deposits. In: Zhao ZH, Tu GZ et al. (eds.). Superlarge Ore Deposits in China (II). Beijing: Science Press, 99-100 (in Chinese)
- Shan Q and Niu HC. 2000. Studying of the composition of the single fluid inclusion using scanning and energy dispersive analysis. Acta Petrologica Sinica, 16: 711-714 (in Chinese with English abstract)
- Tian SH, Ding TP and Yuan ZX. 2006. Mantle fluids in the Maoniuping LREE deposit, Sichuan Province: Evidence of Pb-Sr-Nd, He-Ar isotopes and REE. Acta Geologica Sinica, 80: 1035-1044 (in Chinese with English abstract)
- Xie YL, Tian SH, Xu JH, Yi LS and Yin SP. 2006. CO₂ and H₂-rich fluid inclusions in the Muluo REE deposit, Mianning County, west Sichuan Province. Mineral Deposits, 25 (supp.): 197-200 (in Chinese)
- Xie YL, Hou ZQ, Xu JH, Yuan ZX, Bai G and Li XY. 2006. Discovery of Cu-Zn, Cu-Sn intermetallic minerals and its significance for genesis of the Mianning-Dechang REE Metallogenic Belt, Sichuan Province, China. Science in China (Series D), 49: 597-603
- Xu C, Huang ZL, Liu CQ, Qi L, Li WB and Guan T. 2002. Geochemistry of carbonatites in Maoniuping REE deposit, Sichuan Province. Science in China (Series D), 32: 635-646 (in Chinese)
- Xu C, Huang ZL, Liu CQ et al. 2003. Sources of ore-forming fluids in the Maoniuping REE deposit, Sichuan Province, China: Evidence from REE, radiogenic Sr, Nd, and stable isotopes. International Geological Review, 45: 635-645
- Xu C, Huang ZL, Liu CQ, Qi L, Li WB and Guan T. 2003. Indicator of fluorite Sr and Nd isotope to mantle derived ore forming fluids in Maoniuping REE deposit, Sichuan Province, China. Earth Science—Journal of China University of Geosciences, 28: 41-46 (in Chinese with English abstract)
- Xu JH, Xie YL, Li JP and Hou ZQ. 2001. Sr-, LREE-bearing minerals in fluid inclusion from Maoniuping REE deposits, Mianning, Sichuan Province. Progress in Natural Science, 11: 543-547 (in Chinese)
- Yang ZX, Williams-Jones AE and Pu GP. 2001. A fluid inclusion study of Maoniuping REE deposit, Sichuan, China. Journal of Mineralogy and Petrology, 21:26-33 (in Chinese with English abstract)
- Yuan ZX, Shi ZM, Bai G, Wu CY, Chi RA and Li XY. 1995. Maoniuping REE Deposits, Mianning, Sichuan Province. Beijing: Geological Publishing House, 1-10 (in Chinese)

附中文参考文献

- 丛柏林. 1988. 攀西裂谷的形成与演化. 北京: 科学出版社, 175-413
- 李兴唐, 黄鼎成. 1987. 攀西裂谷区域地质构造与演化. 见: 张云湘, 刘秉光主编. 中国攀西裂谷文集(2). 北京: 地质出版社, 102-120
- 牛贺才, 林传仙. 1995. 萤石中流体-熔体包裹体的研究. 地质论评, 41:28-33
- 牛贺才, 单强, 林茂青. 1996. 四川牦牛坪稀土矿床包裹体研究. 地球化学, 14:559-567
- 牛贺才, 单强, 陈小明, 张海洋. 2002. 攀西裂谷带轻稀土矿床与地幔过程的关系. 中国科学(D辑), 32(增刊):33-40
- 蒲广平. 2001. 攀西地区稀土成矿历史演化与喜马拉雅期成矿基本特征. 见: 陈毓川, 王登红编. 喜马拉雅期内生成矿作用研究. 北京: 地质出版社, 104-116
- 裘瑜卓, 高计元, 王一先, 张乾, 秦朝建, 温汉捷. 2003. 铅和稀土暴发性超大型矿床的形成. 见: 赵振华, 涂光炽等编著. 中国超大型矿床(II). 北京: 科学出版社, 99-100
- 单强, 牛贺才. 2000. 扫描电镜-能谱在单个包裹体物质组成研究中的应用. 岩石学报, 16(4):711-714
- 四川省地质矿产局. 1991. 四川省区域地质志. 北京: 地质出版社, 216-413
- 田世洪, 丁梯平, 袁忠信. 2006. 四川牦牛坪轻稀土矿床地幔流体特征——铅铍钕和氦氩同位素及稀土元素证据. 地质学报, 80: 1035-1044
- 谢玉玲, 田世洪, 徐九华, 衣龙升, 尹淑苹. 2006. 四川冕宁木落稀土矿床稀土矿物中富CO₂和H₂流体包裹体研究. 矿床地质(第八届全国矿床会议论文集), 25(增刊):197-200
- 许成, 黄智龙, 刘丛强, 漆亮, 李文博, 管涛. 2002. 四川牦牛坪轻稀土矿床碳酸岩地球化学. 中国科学(D辑), 32(8):635-643
- 许成, 黄智龙, 刘丛强, 漆亮, 李文博, 管涛. 2003. 四川牦牛坪稀土矿床萤石 Sr, Nd 同位素对地幔流体的指示意义. 地球科学, 28:41-46
- 徐九华, 谢玉玲, 李建平, 候增谦. 2001. 四川冕宁牦牛坪稀土矿床流体包裹体中发现含铍和轻稀土的子矿物. 自然科学进展, 11: 543-547
- 阳正熙, Williams-Jones AE, 蒲广平. 2001. 四川牦牛坪稀土矿床矿床流体包裹体研究. 矿物岩石, 21(2):26-33
- 袁忠信, 施泽民, 白鹤, 吴澄宇, 池汝安, 李小渝. 1995. 四川冕宁牦牛坪稀土矿床. 北京: 地质出版社, 1-10