四川冕宁木落稀土矿床稀土矿物中富 CO_2 和 H_2 流体包裹体研究^{*}

CO₂ and H₂-rich fluid inclusions in the Muluo REE deposit, Mianning County, west Sichuan Province

谢玉玲¹,田世洪^{2,3},徐九华¹,衣龙升¹,尹淑苹¹

(1 北京科技大学土木与环境工程学院,北京 100083; 2 中国地质科学院矿产资源研究所,北京 100037; 3 国土资源部同 位素地质重点实验室,北京 100037)

XIE YuLing¹, TIAN ShiHong^{2, 3}, XU JiuHua¹, YI LongSheng¹ and YIN ShuPing¹

(1 Civil & Environmental Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2 Institute of Mineral Resource, CAGS, Beijing 100037, China; 3 Key Laboratory on Isotope Geology, Ministry of Land and Resources, Beijing 100037, China)

摘 要 木落稀土矿床位于四川省冕宁县境内,其成矿与喜山期岩浆碳酸岩有关。通过对矿床中主要稀土矿物氟碳铈矿中流体包裹体的岩相学、包裹体显微测温分析和包裹体成分的 LRM 分析等,对成矿流体的特征、演化及稀土矿化过程进行了讨论,结果表明与稀土成矿有关的流体为富 CO₂和 SO₄ 的中高温、高压超临界流体。 温度、压力降低和流体不混溶是造成稀土矿物沉淀的主要机制。

关键词 四川冕宁;木落稀土矿床;富CO2和H2流体包裹体;临界流体;稀土成矿

木落寨稀土矿床位于四川冕宁县西南 60 km,是冕宁一德昌稀土成矿带的重要组成之一。冕宁一德昌 稀土矿带是中国重要的稀土成矿带之一,也是中国 3 大稀土生产基地之一,带内已发现 5 个稀土矿床,它 们是牦牛坪、大陆槽、李庄、麦地和木洛稀土矿床。该稀土矿带位于杨子地台西缘,印度亚洲大陆碰撞带 东缘。矿床虽产于二叠纪已经闭合的古攀西裂谷中,但稀土成矿与喜山期稀土碳酸岩碱性岩杂岩体密切相 关。与世界上大多数稀土矿床产于大陆裂谷环境不同,该成矿带产于陆内造山环境,由于其特殊的成矿环 境和独特的矿床地质特征,因此引起学者的关注。对带内的稀土碳酸岩岩石学、岩石化学、矿床地质特征、 成岩成矿年龄、成矿流体特征等前人进行了大量的工作(施泽民,1993;袁忠信等,1993;1995;牛贺才 等,1994;1995;1996;1997;杨光明,1998[•];许成等,2001;2002;2003;2004;杨正熙等,2000; 2001; 骆耀南和俞如龙,2001;蒲广平,2001;王登红,2002;2005;徐九华等,2004),但主要集中在 牦牛坪稀土矿床和大陆槽稀土矿床。木落稀土矿床所处地理位置海拔高(在4000 m 左右),山高谷深,工 作难度大,矿床地质工作相对薄弱。田世洪等(2005;2006)对该矿床的碳酸岩和英碱正长岩的岩石学、 岩石化学和稳定同位素进行了初步的工作。对矿床的成矿流体,特别是稀土矿物中的富 CO₂流体尚未见报 道。本次主要以稀土矿物中包裹体为研究对象,从包裹体岩相学、显微测温分析、包裹体成分的激光拉曼 显微探针(LRM)分析等方面开展工作,对与矿化有关的成矿流体特征、演化及稀土矿物的沉淀机制进行了 讨论。

^{*}本文得到自然科学基金(编号:40573035)和国家重点基础研究发展规划项目(编号:2002CG412610)的联合资助

第一作者简介 谢玉玲,女,1963 年生,教授,博士生导师,主要从事地质流体与成矿方面研究工作。E-mail: yulingxie@263.net ●杨光明,常 诚, 左大华,刘学良.1998. 四川省德昌县 DL 稀土矿床成矿条件研究.1~89.

1 矿区地质概况

木落稀土矿床位于四川省凉山彝族自治州冕宁县境内,大地构造位置上处于扬子地台西缘的二叠纪已 经闭合的攀西古裂谷中段(骆耀南,1985)。稀土成矿为喜山期,与区内喜山期碳酸岩碱性杂岩体有关。 矿区出露地层主要为二叠系峨眉山统玄武岩、阳新统灰岩和三叠系。峨眉山统多已遭到变质而成为变质玄 武岩或绿片岩,阳新统变质成大理岩。矿区出露岩浆岩主要有英碱正长岩、碱性花岗岩、碱性花岗斑岩、 变质辉绿岩和英碱正长岩(田世洪等,2006)。稀土矿体产于英碱正长岩中或英碱正长岩与二叠系地层接 触部位,呈 NE~NNE向的脉状产出,从厚不足1m到10余m不等。矿石矿物主要为氟碳铈矿,常见结晶 粗大的氟碳铈矿晶体与重晶石、萤石等共生,萤石、方解石和重晶石为矿区主要脉石矿物,其次还有霓辉 石、金云母、石英以及微斜长石等。

2 包裹体岩相学及显微测温分析

显微镜下观察发现,氟碳铈矿中发育大量流体包裹体,其大小从几个到数十个微米不等,形状以负晶形状、多边形状、拉长状和不规则状为主。富含 CO₂是其共同特征。根据包裹体在室温下的相态特征及加热过程中的相变特征,可将其分为3类(图1),它们是:

(1) AC 类: 富 CO₂水溶液包裹体。室温下由水溶液相和液相 CO₂组成, CO₂充填度一般在 20%~50%, 加热后多均一为临界相(AC-2), 少数均一为液相(AC-1)。氟碳铈矿中以富含临界均一的富 CO₂包裹体 为典型特征。

(2) ADC 类: 含子矿物的富 CO₂包裹体。室温下由水溶液相、一个或多个子矿物相和液相 CO₂组成, 常与 AC 和 C 类包裹体共存。该类多裹体在加热后多爆裂,或大于 500℃(大于此温度氟碳铈矿发生氧化) 未均一,故此次未获得该类包裹体的均一温度数据。

(3) C 类: 纯 CO₂包裹体。室温下由单一的液相 CO₂或液相 CO₂和气相 CO₂组成。加热后均一为液相 CO₂。与 AC 和 ADC 类包裹体共存。

上述3类包裹体常紧密共存,呈簇状或呈串状组成包裹体群,显示了非均一捕获的特征。

显微测温分析表明, AC 类包裹体均一温度变化于 232~390℃, ADC 类包裹体由于多在加执后多爆裂, 或大于 500℃(大于此温度氟碳铈矿发生氧化而破坏)未均一,故此次未获得该类包裹体的均一温度数据; C 类包裹体 CO₂相的部分均一温度主要在-18.6~-21.8℃,有两个较高者分别为 28.6℃和 23.6℃,据低温低压 时 CO₂体系相图(Angus et al., 1976)推算的 CO₂密度为 0.657~1.040 g/cm³,多大于 1 g/cm³。其中只有两 个包裹体的数据较小,分别为 0.656 和 0.740 g/cm³,可能是由于后期的轻微泄漏所至。根据纯 CO₂ 包裹 体的密度(不包括两个小于 1 的)和与其共生的 AC 类包裹体均一温度,据高温高压时 CO₂体系 *T-V-P* 相 图(Juza et al0., 1965; Kennedy et al., 1966; Shmonov, 1974)估算的捕获压力应在 250~380 MPa。

3 包裹体成分的 LRM 分析

流体包裹体成分的 LRM 分析在中国地质科学院矿产资源研究所进行,测试仪器为 Renishaw-2000 型显微共焦激光拉曼光谱仪,光源为 Spectra-Physics 氩离子激光器,波长 514 nm,激光功率 20 mW。实验中分别对 3 类包裹体中的水溶液相、CO₂ 相和子矿物相进行激光拉曼探针分析。结果表明,CO₂相(气泡相)除在 1 282 和 1 386 显示明显的 CO₂峰值外,在 4 149~4 151 cm⁻¹有一明显峰值,而主矿物、水溶液相和子矿物相在此处均无峰值显示,表明气泡除 CO₂外还含一定量的 H₂,据 1386 和 4150 的峰高比,估计H₂的含量远低于 CO₂含量。

水溶液相的 LRM 谱图在 981~983 cm⁻¹均显示有明显的峰值,表明其中含较高的 SO₄²⁻。子矿物的 LRM 谱图表明,其中的子矿物相以硫酸盐矿物为主,包括芒硝(993~994 cm⁻¹)、天青石(997 cm⁻¹)、石膏(1002 cm⁻¹),硫酸盐子矿物的发现与水溶液相中检出 SO₄²⁻吻合,表明流体属 SO₄-CO₂-H₂O 体系,因此不能用传 统的 H₂O-NaCl(KCl)体系进行盐度估算。结合矿石矿物组合、包裹体显微测温结果及包裹体成分的 LRM 分析,笔者认为成矿流体中阳离子主要为 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺和稀土元素,主要阴离子为 SO₄²⁻和 CO₃²⁻。与牦牛坪稀土矿床流体包裹体的研究结果一致(Xie et al., 2005)。



图 1 氟碳铈矿中流体包裹体的显微镜下照片 a. 纯 CO₂ (C 类) 和富 CO₂流体包裹体 (AC 类); b. 富 CO₂流体包裹体 (AC 类); c. 含子矿物多相包裹体 (ADC 类); d. 含子矿物的富 CO₂流体包裹体 (ADC 类)

4 结论和讨论

从包裹体岩相学、显微测温分析及包裹体成分的 LRM 分析结果可以看出,与稀土成矿有关的流体 中挥发分组成主要为 H₂O, CO₂。流体中主要阴离子为 SO₄²,而主要的阳离子是 Ca、Sr、Ba、Na 和 K。 与稀土成矿有关的流体为中高温、高压、富 CO₂和 SO₄²的超临界流体,与一般热液矿床的 Cl-Na-H₂O-CO₂ 体系不同,而是一个多组分、富含稀土的 H₂O-SO₄-CO₂ 体系。从包裹体岩相学可以看出,AC、ADC、C 类包裹体共存,组成同期包裹体群,且 AC 类包裹体 CO₂充填度变化较大,显示了非均一捕获的特征,表 明存在 CO₂相和高盐度度水溶液相的相分离过程。大多数 AC 类(AC-2)包裹体呈临界均一,表明成矿流 体为富 CO₂和 SO₄的超临界流体,超临界流体具的极为特殊的性质,其高溶解度、高渗透性早已被广大学 者认识到,这种超临界流体具有较强的迁移稀土元素的能力。温度、压力降低和相分离可能是造成稀土矿 物沉淀主要机制。 **致** 谢 野外工作期间,得到四川省地质勘查与开发局 109 地质队李小渝高级工程师和冕宁县委、县 政府、冕宁县国土资源局等的大力支持,在此表示衷心感谢!

参考文献

骆耀南. 1995. 中国攀枝花一西昌古裂谷带. 见: 张云湘主编. 中国攀西裂谷文集. 北京: 地质出版社. 1~25.

骆耀南, 俞如龙. 2001. 龙门山一锦屏山陆内造山带喜马拉雅期构造-岩浆作用主要特征及其动力学模式. 见: 陈毓川, 王登红, 主编. 喜马拉雅期内生成矿作用研究. 北京: 地震出版社. 88~95.

牛贺才,林传仙.1994.论四川冕宁牦牛坪稀土矿床成因,矿床地质,13:345~353.

牛贺才,林传仙. 1995. 萤石中流体-熔融包裹体研究. 地质论评, 41(1): 28~33.

牛贺才,林传仙.1995.四川冕宁牦牛坪稀土矿床脉石矿物的微量和稀土元素地球化学特征.地球化学,24(3):287~293.

牛贺才, 陈繁荣, 林茂青. 1996. 岩浆成因重晶石、萤石的稀土元素地球化学特征. 矿物学报, 16(4): 382~388.

牛贺才, 单 强, 林茂青. 1996. 四川冕宁稀土矿床包裹体研究. 地球化学, 25(6): 559~567.

牛贺才,单 强,陈小明,等.2002.攀西裂谷带轻稀土矿床与地幔过程关系..中国科学(D辑), 32(增刊): 33~40.

蒲广平. 1993. 牦牛坪稀土矿床成矿模式及找矿方向探讨. 四川地质学报, 13: 46~57.

- 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, 主编. 喜马拉雅期内生成矿作用研究. 北京: 地震出版 社, 104~116.
- 施泽民. 1993. 牦牛坪喜马拉雅山期稀土矿床的厘定及其意义. 四川地质学报, 13(3): 247~254.

田世洪, 张桂兰, 侯增谦, 等. 2005. 四川冕宁木落寨稀土矿床稳定同位素研究及其意义. 矿床地质, 24(6): 647~655.

田世洪, 袁忠信, 张桂兰, 等. 2006. 四川木落寨稀土矿床与成矿有关的花岗岩问题及其意义. 岩石矿物学杂志, 25(2): 110~118

王登红, 陈毓川, 徐 珏, 等. 2005. 中国新生代成矿作用(上). 北京: 地质出版社. 350~351.

- 王登红,杨建民,闫升好,等.2002.四川牦牛坪碳酸岩的同位素地球化学及其成矿动力学.成都理工学院学报,29(5):539~544.
- 许 成,黄智龙,漆 亮,等.2001.四川牦牛坪稀土矿床成矿流体来源与演化初探-萤石稀土元素地球化学的证据.地质与勘探,37(5):24~28.
- 许 成,黄智龙,刘丛强,等.2002.四川牦牛坪稀土矿床碳酸岩地球化学.中国科学(D辑),(8):635~646.
- 许 成,黄智龙,刘丛强,等. 2003. 四川牦牛坪稀土矿床萤石 Sr、Nd 同位素对地幔成矿流体的指示意义. 地球科学-中国地质大学学报, 28 (1): 41~46.
- 徐九华,谢玉玲,李建平,等. 2001.四川牦牛坪稀土矿床流体包裹体中含锶和轻稀土的子矿物.自然科学进展,11(5):543~547.
- 阳正熙, Anthony E Williams-Jones, 蒲广平, 2000. 四川冕宁牦牛坪稀土矿床地质特征. 矿物岩石, 20(2): 28~34.
- 阳正熙, Anthony E Williams-Jones, 蒲广平. 2001. 四川牦牛坪稀土矿床矿物流体包裹体研究. 矿物岩石, 21(2): 26~33.
- 袁忠信, 施泽民. 1993. 四川冕宁牦牛坪碱性花岗岩锆石铀-铅同位素年龄及其地质意义. 矿床地质, 12(2): 189~192.

袁忠信, 施泽民, 白 鸽, 等. 1995. 四川冕宁牦牛坪稀土矿床. 北京: 地质出版社. 1~150.

Augus S, Amstrong B, de Reuck K M, et al. 1976. International thermodynamic tables of the fluid state, Carbon Dioxide. Oxford: Pergamon Press. 1~385.

- Juza J, Kmonicek V and Sifner O. 1965. Measurments of the specific volume of carbon dioxide in the range of 700~4000bars and 50 to 475 °C. Physica, 31: 1734~1744.
- Kennedy G C and Holser W T. 1966. Pressure-volume- temperature and phase relations of water and carbon dioxide. In: Clark S P Jr,. Handbook of Physical Constants. Geol Soc Amer Mem, 97: 371~384.
- Shmonov V M and Shmulovich K I. 1974. Molar volumes and equation of state of CO₂ at 100~1000 and 1000~10000 bars. Doklady Academy of Science, 217: 206~257.
- Xie Y L, Xu J H, Chen W, et al. 2005. Characteristics of carbonatite fluid in the Maoniuping REE deposit, Mianning, China. In: Mineral deposit research: meeting the global challenge. Springer. 2: 1097~1100(8th SGA meeting).