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*

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 CO_2 和 SO_4 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。矿床虽产于一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4000m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 1 m 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 CO_2 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 CO_2 水溶液包裹体。室温下由水溶液相和液相 CO_2 组成, CO_2 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 CO_2 包裹体为典型特征。
- (2) ADC 类: 含子矿物的富 CO_2 包裹体。室温下由水溶液相、一个或多个子矿物相和液相 CO_2 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 CO_2 包裹体。室温下由单一的液相 CO_2 或液相 CO_2 和气相 CO_2 组成。加热后均一为液相 CO_2 。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 CO_2 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 CO_2 体系相图(Angus et al., 1976)推算的 CO_2 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 CO_2 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 CO_2 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、 CO_2 相和子矿物相进行激光拉曼探针分析。结果表明, CO_2 相(气泡相)除在 1 282 和 1 386 显示明显的 CO_2 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 CO_2 外还含一定量的 H_2 ,据 1386 和 4150 的峰高比,估计 H_2 的含量远低于 CO_2 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 SO_4^{2-} 。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(1 002 cm⁻¹),硫酸盐子矿物的发现与水溶液相中检出 SO_4^{2-} 吻合,表明流体属 SO_4 - CO_2 -H $_2$ O 体系,因此不能用传统的 H_2 O-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^+ 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 和稀土元素,主要阴离子为 SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} 。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 H_2O , CO_2 。流体中主要阴离子为 SO_4^{2-} ,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 CO_2 和 SO_4^{2-} 的超临界流体,与一般热液矿床的 Cl-Na- H_2O - CO_2 体系不同,而是一个多组分、富含稀土的 H_2O - SO_4 - CO_2 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 CO_2 充填度变化较大,显示了非均一捕获的特征,表明存在 CO_2 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 CO_2 和 SO_4 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—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 計 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, 浦广平, 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).