

# 白云鄂博超大型稀土-铌-铁矿床成矿过程中的流体不混溶作用\*

## Fluid unmixing/immiscibility as an ore-forming process in the superlarge REE-Nb-Fe deposit, Inner Mongolian, China

范宏瑞, 胡芳芳, 杨奎锋, 刘爽, 王凯怡

(中国科学院地质与地球物理研究所矿产资源研究重点实验室, 北京 100029)

FAN HongRui, HU FangFang, YANG KuiFeng, LIU Shuang and WANG KaiYi

(Key Laboratory of Mineral Resources, Institute of Geology and Geophysics, CAS, Beijing 100029, China)

**摘要** 白云鄂博超大型 REE-Nb-Fe 矿床赋存在白云岩内, 矿体由磁铁矿、稀土氟碳酸盐、萤石、霓石、角闪石、方解石和重晶石等矿物组成。在白云鄂博矿床矿石和脉石矿物中赋存有两/三相富 CO<sub>2</sub>、三相高盐卤水和两相水溶液包裹体 3 大类型。显微测温表明富 CO<sub>2</sub> 包裹体内还有近于纯的 CO<sub>2</sub>, 成矿流体为 H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl-(F-REE) 体系。高盐卤水包裹体和富 CO<sub>2</sub> 包裹体共生且具有近似的完全均一温度, 表明初始热液发生了流体不混溶作用。流体包裹体中出现稀土子矿物, 表明初始成矿流体含有很高的稀土元素, 这也许是形成白云鄂博超大型稀土矿床的原因。

**关键词** 流体包裹体; 流体不混溶; REE 矿化; 白云鄂博

白云鄂博超大型 REE-Nb-Fe 矿床位于内蒙古自治区包头市北 150 km, 处于华北克拉通北缘, 其已探明的稀土储量约占全世界稀土总量的 70% 以上。Smith 等 (2000) 曾对白云鄂博矿床的流体包裹体进行了研究, 笔者 (Fan et al., 2004) 也在该矿床流体包裹体中识别出了稀土子矿物 (可能为氟碳铈矿和氟碳铈钨矿)。本文将利用流体包裹体研究结果, 探讨流体不混溶作用在稀土成矿过程中的作用。

## 1 地质背景

白云鄂博矿床由主矿、东矿和西矿组成, 主矿和东矿北侧 3 km 的宽沟背斜构成了矿区主要的构造格架, 其轴向近东西, 轴长大于 8 km, 向西倾伏。背斜两翼由中元古界白云鄂博群 (H1-H9) 组成, 早元古界基底杂岩和白云鄂博群的下部岩性段主要出露在宽沟背斜轴部的东端 (图 1)。白云鄂博群 H1-H7 和 H9 岩性段主要由石英岩、长石石英砂岩和板岩组成, 而 H8 则为白云岩, 它也是 REE-Nb-Fe 矿体的围岩。对 H8 白云岩的成因目前还没有统一的认识, 有沉积成因说 (Chao et al., 1997) 及碳酸岩浆成因说 (Hao et al., 2002; Yang et al., 2003) 等观点。白云鄂博主、东矿碱质热液交代作用十分强烈, 发育了一套以霓石、钠闪石为代表的碱性矿物组合, 矿体呈纺锤形, 上盘主要为钾长石板岩、黑色板岩、黑云母板岩和少量白云岩, 下盘主要为白云岩。矿石类型主要有萤石型矿石、白云石型矿石、块状铁矿石、霓石型矿石、钠闪石型矿石等。矿区主要稀土矿物有独居石、氟碳铈矿、黄河矿、氟碳铈钨矿、氟碳钙铈矿、氟碳钨铈矿、褐帘石、易解石、铈磷灰石等。该矿床成矿过程极其复杂, 曾有人从变质期、主成矿期到海西期花岗岩浆侵位, 将矿床划分成 11 个成矿阶段 (Chao et al., 1997)。Wang 等 (1994) 对矿区独居石进行 Th-Pb 年代学测试表明,

\*本文为国家自然科学基金项目(编号: 40472057 和 40421202)资助成果

第一作者简介 范宏瑞, 男, 1963 年生, 研究员, 主要从事矿床地球化学研究。

稀土矿化的时间从 555 Ma 到大约 400 Ma。中外学者在其工作的基础上提出了多种成因假说：① 特种高温热液交代说；② 中元古沉积成因说；③ 沉积变质热液交代说；④ 岩浆碳酸岩说；⑤ 海底火山沉积说；⑥ 后生热液交代说，等等。



图1 白云鄂博矿区地质简图(据 Fan et al., 2004 改绘)

## 2 样品描述和分析方法

从白云鄂博主、东矿矿体共采集了 42 件萤石、稀土碳酸盐、方解石及石英样品进行流体包裹体测试分析。先将这些样品磨制成厚度约为 0.2 mm 双面抛光的薄片做矿相学和流体包裹体观察，然后选择有代表性的包裹体进行显微测温和激光拉曼探针分析。流体包裹体显微测温分析是在中国科学院地质与地球物理研究所流体包裹体实验室 Linkam THMS 600 型冷热台上进行的，并利用美国 FLUID INC 公司提供的人工合成流体包裹体标准样品对冷热台进行了温度标定，该冷热台在 -120~-70℃ 温度区间的测定精度为 ±0.5℃、-70~+100℃ 区间为 ±0.2℃、100~500℃ 区间为 ±2℃。流体包裹体测试过程中，升温速率一般为 0.2~5℃/min，含 CO<sub>2</sub> 包裹体在其相转变温度（如固态 CO<sub>2</sub> 和笼合物熔化温度）附近升温速率降低为 0.2℃/min，水溶液包裹体在其冰点和均一温度附近的升温速率为 0.2~0.5℃/min，以准确记录它们的相转变温度。利用 MacFlincon 程序 (Brown and Hagemann, 1995) 提供的笼合物计算程序对测试结果进行了数据处理。水溶液流体包裹体的盐度是根据包裹体冷冻回温后得到的最后一块冰融化的温度（冰点），再利用 Bodnar (1993) 的方程计算获得。单个包裹体的激光拉曼探针分析在中国科学院地质与地球物理研究所流体包裹体实验室 Renishaw 公司生产的 RM-2000 型激光拉曼探针仪上完成，使用 Ar<sup>+</sup> 激光器，波长 514 nm，所测光谱的计数时间为 10 秒，每 1 cm<sup>-1</sup> (波数) 计数一次，100~4000 cm<sup>-1</sup> 全波段一次取峰，激光束斑大小约为 1 μm，光谱分辨率 2 cm<sup>-1</sup>。

## 3 流体包裹体

在白云鄂博矿床矿石和脉石矿物中赋存有大量富碳(CO<sub>2</sub>)和水溶液相流体包裹体(Smith et al. 2000; Fan et al. 2004)，根据室温及冷冻回温过程中的相态变化，可将流体包裹体划分为两/三相富 CO<sub>2</sub>、三相高盐卤水和两相水溶液包裹体 3 大类型。

### 3.1 富 CO<sub>2</sub> 包裹体

富 CO<sub>2</sub> 包裹体(图 2a)室温下呈两到三相,一般<20 μm,以孤立状或线状分布萤石和石英中,为原生或假次生包裹体。富 CO<sub>2</sub> 包裹体完全被冷冻后回温,发生的第一个相变化为固态 CO<sub>2</sub> 的融化,其温度区间为-57.0~-56.6℃,接近纯 CO<sub>2</sub> 的三相点温度(-56.6℃),表明包裹体内含碳相近于纯 CO<sub>2</sub>,激光拉曼光谱测试表明,除水峰外,包裹体只出现 1 386 cm<sup>-1</sup> 和 1 285 cm<sup>-1</sup> 尖锐峰,没有其它组分(CH<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub>) 峰出现;下一个相变化为笼合物的融化,温度( $t_{m,cl}$ )为 4.1~8.5℃,对应的流体包裹体的盐度  $w(\text{NaCl}_{eq})$  为 3.0%~10.3%;包裹体内液相 CO<sub>2</sub> 和气相 CO<sub>2</sub> 部分均一至液相( $t_{hCO_2}$ ),温度为 20.2~29.5℃;继续升温过程中,一半以上的富 CO<sub>2</sub> 包裹体在达到均一温度之前就发生爆裂,从气液比例较低这类包裹体中获得的完全均一温度(均一至液相)为 250℃至 320℃。

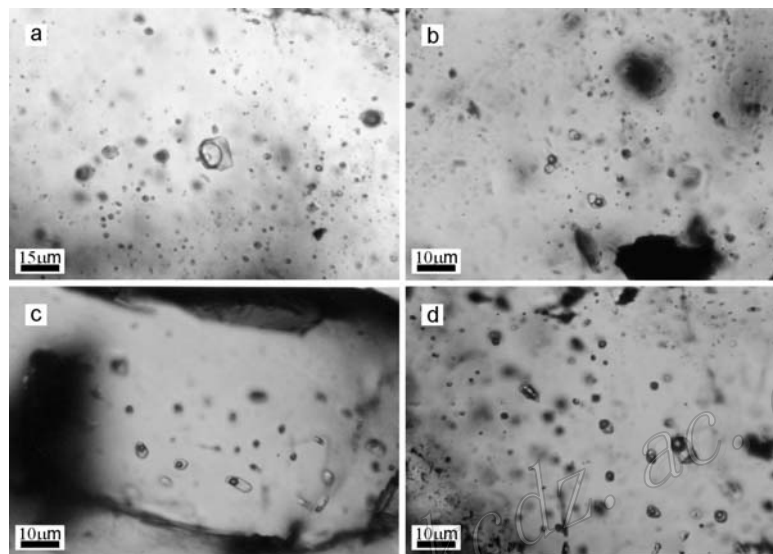


图 2 白云鄂博矿床中的典型流体包裹体

- a. 萤石中原生富 CO<sub>2</sub> 三相包裹体; b. 萤石中原生含子矿物的高盐卤水包裹体; c. 稀土碳酸盐中呈定向分布的富液相包裹体;  
d. 萤石中呈共生状的高盐卤水包裹体和富 CO<sub>2</sub> 包裹体

### 3.2 高盐卤水包裹体

高盐卤水包裹体(图 2b)在矿区样品中普遍出现,并主要赋存在萤石中,其他矿物(石英、稀土碳酸盐)中也赋存这类流体包裹体,但一般较少,包裹体呈孤立状、原生。升温过程中,部分包裹体在达到完全均一之前就发生爆裂。包裹体内呈六边形或不规则形的子矿物总是加温过程中最后融化。在测温过程中,六边形子矿物在 420~480℃ 区间完全融化,这也是这类包裹体的完全均一温度,降温后,一个或一个以上的六边形子矿物在 400~320℃ 重新结晶。这表明包裹体中六边形子矿物并不是以固相状态被偶然捕获的,而是从被包裹体捕获的流体中结晶出来的,因此,它们是真正的子矿物。如果包裹体内有立方体状子矿物(石盐)的话,它在 224~352℃ 融化,据此获得的包裹体盐度  $w(\text{NaCl}_{eq})$  为 33%~42t%。笔者(Fan et al., 2004)曾利用扫描电镜及能谱在这类包裹体中识别出了石盐、钾盐、稀土矿物、重晶石、辉石等子矿物。利用子矿物的激光拉曼谱峰特征,可以确定包裹体内六边形子矿物可能为氟碳铈矿和氟碳铈钡矿(Fan et al., 2004)。说明初始成矿热液中极富含稀土元素。含白云鄂博矿床流体包裹体内稀土碳酸盐子矿物的出现表明,成矿流体中具有极高的稀土含量。

### 3.3 富液相包裹体

富液相包裹体(图 2c)赋存在萤石、石英和稀土碳酸盐矿物中,最大者可至 20 μm。原生富液相包裹体主要赋存于切穿条带状 REE 和 Fe 矿化的晚期粗颗粒萤石内,它与晚期成矿流体有关。稀土碳酸盐和石英中的流体包裹体主要以线状分布、次生包裹体形式出现。冷冻回温过程中,包裹体内没有发现有笼合物

的形成,表明其中含有的  $\text{CO}_2$  含量较低 ( $<2.7\%$ )。这类包裹体的冰点为  $-3.4\sim-11.2^\circ\text{C}$ , 对应盐度  $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$  为  $5.6\%\sim 15.2\%$ 。均一温度为  $153\sim 325^\circ\text{C}$ 。

## 4 讨论与结论

白云鄂博矿区的稀土矿化主要与萤石和磁铁矿/赤铁矿化有关,结合上述流体包裹体资料,该矿床成矿流体至少为  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ - (F-REE) 体系。部分流体包裹体具有较高的均一温度及盐度表明,初始成矿流体为高盐岩浆/碳酸岩浆热液 (Smith and Henderson, 2000)。高盐卤水包裹体中出现稀土子矿物,这表明初始成矿流体还含有较高的稀土元素,这也许是形成该超大型稀土矿床的原因 (Fan et al., 2004)。在矿区样品中,可以发现高盐卤水包裹体和富  $\text{CO}_2$  包裹体共生的现象 (图 2d), 它们具有近似的完全均一温度,这表明它们是从沸腾流体中被捕获的,初始富含 REE 的  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$  发生了流体不混溶作用。

与碳酸岩浆有关的流体为碱性氯化物—碱性含碳卤水及液相含碳热液 (Samson et al., 1995), 这与上述白云鄂博成矿流体性质十分类似。高盐卤水包裹体中含有不同数目及不同联系的固相矿物,从现有资料来看,还不能断定这一高盐卤水是否可完全代表初始热液,即是来自于碳酸岩浆热液还是流体与围岩发生强烈水/岩反应造成的。

## 参 考 文 献

- 郝梓国, 王希斌, 李震, 肖国望, 张台荣. 2002. 白云鄂博碳酸岩型REE-Nb-Fe矿床——一个罕见的中元古代破火山机构成岩成矿实例. 地质学报, 76: 525~540.
- Bodnar R J. 1993. Revised equation and stable for determining the freezing point depression of  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$  solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57: 83~684.
- Brown P E and Hagemann S G. 1995. MacFlincor and its application to fluids in Archaean lode-gold deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 943~3952.
- Chao E C T, Back J M, Minkin J A, Tatsumoto M, Wang J, Conrad J E, MaKee E H, Hou Z, Meng Q and Huang S. 1997. The sedimentary carbonate-hosted giant Bayan Obo REE-Fe-Nb ore deposit of Inner Mongolia, China: A cornerstone example for giant polymetallic ore deposits of hydrothermal origin. *U. S. Geol. Survey Bulletin*, 143: 65.
- Fan H R, Xie Y H, Wang K Y, Tao K J and Wilde S A. 2004. REE daughter minerals trapped in fluid inclusions in the giant Bayan Obo REE-Nb-Fe deposit, Inner Mongolia, China. *Int Geol. Rev.*, 6: 38~645.
- Samson I M, Liu W and Williams-Jones AE. 1995. The nature of orthomagmatic hydrothermal fluids in the Oka carbonatite, Quebec, Canada: Evidence from fluid inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 1963~1977.
- Smith M P and Henderson P. 2000. Preliminary fluid inclusion constraints on fluid evolution in the Bayan Obo Fe-REE-Nb deposit, Inner Mongolia, China. *Econ. Geol.*, 95: 1371~1388.
- Wang J, Tatsumoto M, Li X, Premo W R and Chao E C T. 1994. A precise  $^{232}\text{Th}-^{208}\text{Pb}$  chronology of fine grained monazite: age of the Bayan Obo REE-Fe-Nb ore deposit, China. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 3155~3169.
- Yang X M, Yang X Y, Zheng Y F and Le Bas M J. 2003. A rare earth element-rich carbonatite dyke at Bayan Obo, Inner Mongolia, North China. *Miner. Petrol.*, 78: 93~111.