

扫描电镜-能谱在单个包裹体物质组成研究中的应用*

单强 牛贺才

中国科学院广州地球化学研究所, 广州, 510640

Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

2000-05-23 收稿, 2000-11-10 改回。

Shan Qiang and Niu Hecai. 2000. Studying of the composition of the single fluid inclusion using scanning electron microscopy and energy dispersive analysis. *Acta Petrologica Sinica*, 16(4):711~714

Abstract Scanning electron microscopy combined with energy dispersive analysis has been used to detect the composition of single fluid-melt inclusion in fluorite formed in early-stage Mianning REE deposit of Sichuan, China, The energy dispersive spectra show that the cations are dominated by Na, Ca, K, Ba, and anions by SO_4 , F, Cl. Significantly, high contents of LREEs, La, Ce, Nd have been observed in the fluid inclusion, of which the content of the ore-forming element Ce is the highest. These results further prove that the Mianning REE deposit in Sichuan is a hydrothermal deposit genetically related to salt-melt.

Key words Scanning electron microscopy-energy dispersive spectromicroscopy, Fluid-inclusion, REE deposit

摘要 利用扫描电镜-能谱对四川冕宁稀土矿床早期萤石的单个流体-熔融包裹体中的成分进行了分析,发现包裹体内流体相阳离子以 Na、Ca、K、Ba 为主,阴离子以 SO_4 、F、Cl 为主,有意义的是在包裹体中发现了 La、Ce、Nd 等稀土元素,其中矿化元素铈的含量最高。研究结果进一步证明四川冕宁稀土矿床是一个与盐熔体有关的热液矿床。

关键词 扫描电镜-能谱; 流体-熔融包裹体; 稀土矿床

中图法分类号 P611.13; P618.7; P575.4

流体包裹体作为成岩成矿时的流体存在矿物中的遗迹化石,得到许多学者的重视,其物质组成反映了成岩成矿时介质的环境。为了探究流体组成,人们采用了多种方法对包裹体组成进行了研究。如通过冷冻法、群包裹体分析技术对流体组份进行了定性描述(Campbell *et al.*, 1995)。近年来,随着一些先进的分析技术及方法的应用,使我们能够采用更为准确的方法来测定包裹体内的一些相的组成。如 X 射线衍射分析,激光拉曼光谱分析、扫描电镜-能谱分析(Anthony *et al.*, 1984, Farrow *et al.*, 1994, Ferenc Molnár *et al.*, 1999)等方法,特别是激光拉曼技术对气相和固相的测定使包裹体组成的研究达到了一个新的水平,这种方法能使人们有可能确定出包裹体个体之间的差别。但激光拉曼光谱仅能测定包裹体中的气相组成及液相中的 SO_4^{2-} 、 HS^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} ,而对于 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 F^- 等离子含量无法测定。而这些组份对于解译成岩成矿环境、成岩成矿演化过程则十分重要。扫描电镜-能谱分析为我们分析单

个包裹体物质组成创造了良好的契机。首先扫描电镜的形貌分析使我们能够寻找到部分打开的包裹体,这为分析单个包裹体物质组成研究奠定了基础;其次利用能谱可以直接分析打开的包裹体,从而确定单个包裹体的物质组成。

1 地质背景

四川冕宁地区稀土矿床位于四川省冕宁县境内,大地构造位置处于攀西裂谷北段,是一个与碱性正长岩质岩浆有关的大型内生稀土矿床,目前产量已占全国总产量的三分之一左右。根据矿体自然产状和矿物组合,可将矿床划分成霓辉重晶伟晶岩、伟晶状碳酸岩及网脉状三种类型的矿体,其中以霓辉重晶伟晶岩型、伟晶状碳酸岩型矿体最为重要。矿床的矿石矿物以氟碳铈矿为主,脉石矿物以霓石、霓辉石、微斜长石、方解石、石英、重晶石及萤石为主。

* 本课题由国家自然科学基金委(合同批准号 49873012)和国家攀登预选计划(95-预-39-01-04)资助。

第一作者简介:单强,男,1967年生,助研,从事实验地球化学的研究工作。

2 研究方法

该分析在中国科学院广州地球化学研究所广东省矿物物理研究与材料开发重点实验室进行。使用的仪器是分析扫描电镜;其中扫描电镜是 Hitach S-3500N 和能谱分析仪是 Oxford-link 300,扫描用的是 Si-Li 探头。实验条件是:工作距离 20.4mm,放大倍数 $\times 1.2k$,加速电压 25kV,发射电流 120mA。

在四川冕宁稀土矿床中存在着大量的富含晶体的流体包裹体,激光拉曼研究显示,包裹体中晶体矿物主要是重晶石,气相色谱分析显示气相组成则以 CO_2 为主。测温显示,萤石中富含晶体的流体包裹体捕获温度在 493.7~502.3,故将其称为流体-熔融包裹体。(牛贺才等,1995)由于研究者已确认在主矿物萤石中存在着大量的个体较大的流体-熔融包裹体(见图 1a),因此从统计学角度出发,可以认为在剖开萤石每一个解理面时,均应找到一个或几个被打开的流体-熔融包裹体。鉴于这样一想法,研究者用刀片将萤石解理面剖开,

立即用碳层将新剖开的萤石解理面覆盖,制成扫描电镜样品。将样品固定扫描电镜上,用低倍镜扫描,直至找到打开的包裹体,并对包裹体进行照相,以便确定研究的是否包裹体。由此可见,在研究过程中,寻找包裹体是解决问题的关键,通过图像判断和对比,研究者找到了含子晶的流体-熔融包裹体(见图 1b)。从图像上看它是一个较大的凹坑,内有两个较大的晶体,从晶形初步判断可能是重晶石,同时在其周围有许多毛发状物质,这种毛发状物质要么是包裹体形成后,在包裹体壁上结晶形成的细小晶体;要么是包裹体被打开后,由液相挥发在包裹体壁上形成的无机质沉淀物。无论这种毛发状物质是如何形成的,它们都代表成矿时流体的物质组成,这种无机质是我们研究的重点。需要特别说明该稀土矿床萤石中富含晶体的这类包裹体个体较一般的包裹体大的多,是一般的包裹体大小的几倍甚至几十倍,而能谱探头的半径小,一次能谱分析不可能覆盖整个包裹体,又由于包裹体内毛发状物质组成不均一,因此在包裹体不同的位置可以获得不同的能谱图(见图 2),这三个能谱图分别是同一个包裹体不同位置的分析结果。

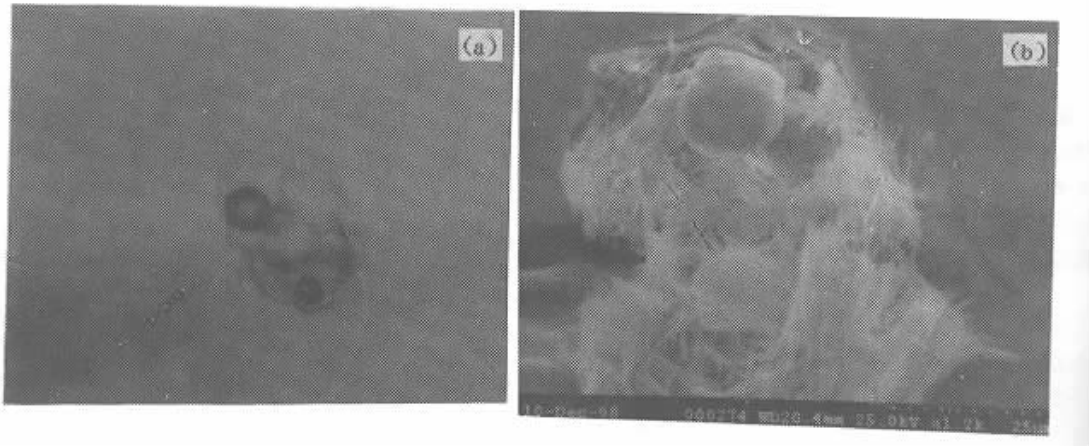


图 1 冕宁稀土矿床萤石中含子晶体的流体-熔融包裹体照片

a. 萤石中流体-熔融包裹体显微镜下照片(25 \times 10); b. 萤石中流体-熔融包裹体扫描电镜下照片

Fig. 1 Photographs of fluid-melt inclusions in fluorite from Mianning REE deposit

a. Photomicrographs of fluid-melt inclusions in fluorite; b. SEM photographs of fluid-melt inclusions in fluorite

3 讨论

由能谱图上我们可以看出萤石流体包裹体中主要含有常量金属元素 K、Na、Ca、Ba、Al 等,非金属元素有 S、O、F、Cl、Si。特别有意义的是在包裹体的残留物中发现了 La、Ce、Nd 等稀土元素。

而同一个矿床石英流体包裹体液相成分分析结果则显示,流体中阳离子以 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 为主,而阴离子则以 HCO_3^- 、 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 为主,两者对比可以发现有一定差

别。首先表现在阳离子方面:在萤石包裹体中存在着 Ba^{2+} 离子,这主要与萤石包裹体中富含重晶石有关,激光拉曼研究显示,萤石包裹体中存在着大量重晶石晶体,而在石英包裹体中则没有发现重晶石,故尔萤石的包裹体应含有相当数量的 Ba^{2+} ;其次表现在阴离子方面,由于研究中使用了碳膜。故不可能测定出含碳份,但石英包裹体中液相成份分析显示石英捕获的流体中硫的含量明显较 F^- 、 Cl^- 低,而扫描-能谱分析则显示,在图 2b、2c 中硫的峰较明显,而且 S 的峰比 F^- 、 Cl^- 的峰要强一些,这反映了在萤石形成时其流体中阴离子以 S 为主,不同于早期石英形成时以 F^- 、 Cl^- 为主。

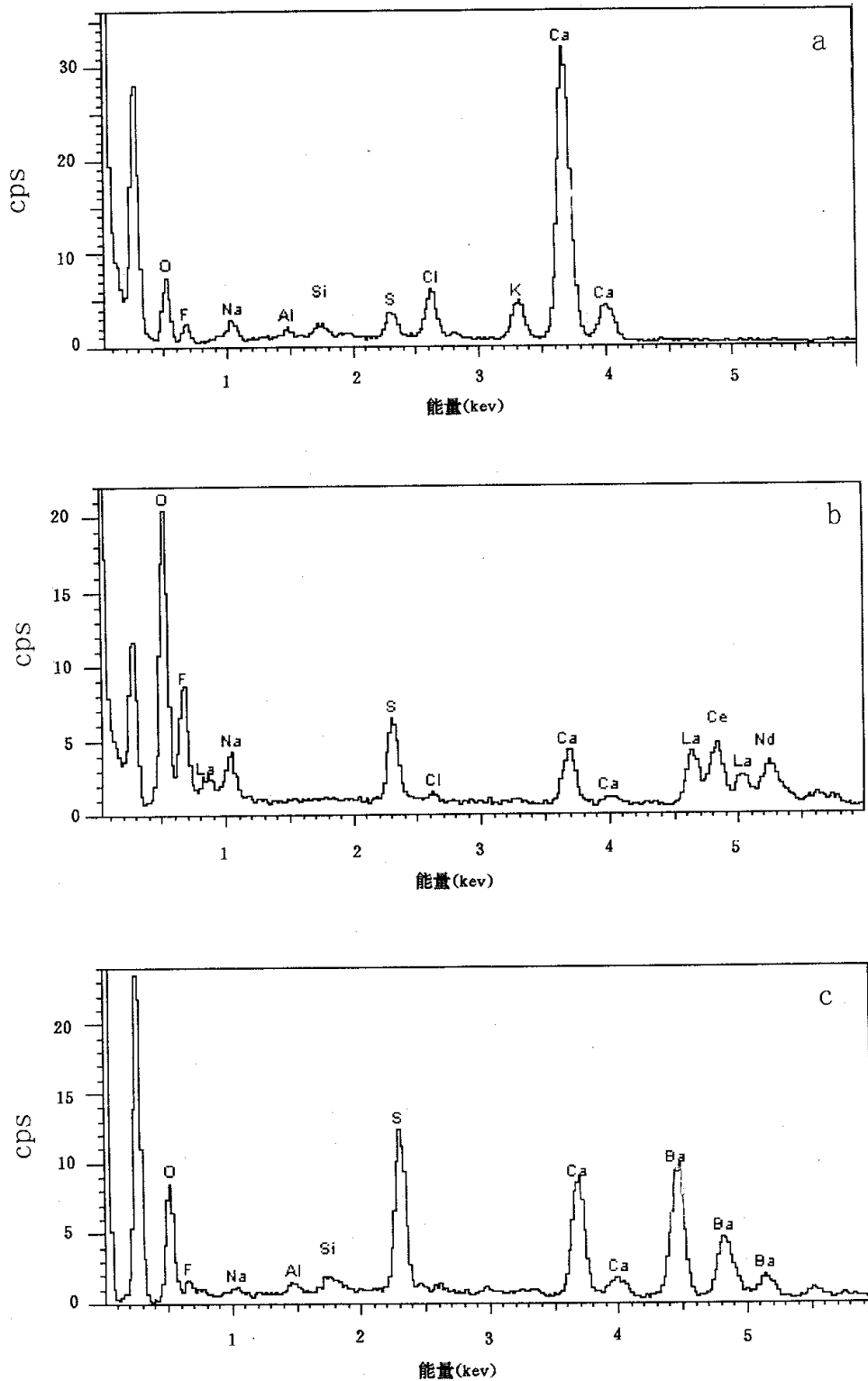


图 2 冕宁稀土矿床萤石中流体-熔融包裹体的能谱图

Fig. 2 Energy dispersive spectra of fluid-melt inclusions in fluorite from Mianning REE deposit

冕宁矿床矿物共生组合研究显示,早期萤石形成以后,形成了大量的重晶石,这与扫描电镜能谱分析结果是一致的。这个地质事实同时也证明液相中硫的存在形式应为 SO_4^{2-} 。在图 2c 中同时出现了 Al、Si、O、K、Ca、Na 的峰,这些元素组合在一定程度上显示,在流体-熔融包裹体的液相中含有硅酸盐相物质。显而易见这种流体与硅酸盐有成因联系,这从微观角度论证了作者关于冕辉重晶伟晶岩脉与区内霓石英正长岩有内在联系的观点在图 2c 中还可以看到 S、O、Ba 峰均较强,说明在流体-熔融包裹体中存在着 BaSO_4 , 由于在流体-熔融包裹体中固体相主要是重晶石(牛贺才等, 1995, 1997)。因此,发现 BaSO_4 应在情理之中。在图 2b 中出

现了稀土元素 La、Ce、Nd 的峰,且以 Ce 最强。由于稀土元素在自然界中丰度很低,一般在 10^{-6} 数量级左右,对一般地质体而言能谱分析很难检测到稀土元素。本次分析中 La、Ce、Nd 的出现说明在冕宁稀土矿床早期萤石的流体-熔融包裹体的中稀土元素含量相当高,而且检测出的稀土元素组合与矿化元素组合相当吻合,均以轻稀土铈为主。从而进一步证实四川冕宁稀土矿床确实是一个与盐熔体有关的热液矿床。

在群包裹体分析时,我们曾发现在流体-熔融包裹体的液相中存在着阴离子 CO_3^{2-} (见表 1),但由于在研究中采用 C 膜覆盖,因此无法获得有关 CO_3^{2-} 的信息。如果改变膜的介质(如采用金膜)可能会获得更加全面的信息。

表 1 矿床石英中包裹体液相成分(mol/L)

Table 1 Liquid compositions (mol/L) of inclusions in quartz from the Mianning deposit

样号	矿物	矿体	产状	pH	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	P ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	盐度(%)
3-1	石英	伟晶岩	自形	6.76	0.083	0.634	0.033	0.015	0.140	0.076	0.358	0.109	4.6
3-2	石英	伟晶岩	块状	6.62	0.190	1.459	0.100	0.025	0.323	0.116	0.408	0.329	10.9
1-3	石英	伟晶岩	块状	6.98	0.264	1.749	0.226	0.020	0.148	1.646	0.348	0.675	14.1
1-11	石英	伟晶岩	块状	7.14	0.341	1.760	0.109	0.012	0.508	0.089	0.405	0.087	6.8
3-4	石英	碳酸岩	块状	6.72	0.500	2.11	1.33	0.99	1.90	0.213	0.476	0.248	17.9

4 结论

以往对流体包裹体成分的分析主要是对其液相和气相成分的分析,采用的是群包裹体分析技术,无法对单个包裹体进行分析,无法真正揭示流体演化规律。而通过分析扫描电镜使我们能够对单个流体包裹体中的物质组成进行分析、鉴定,进而确定包裹体中物质组成的类型及其演化规律,从而使我们能够对成矿溶液有更全面的认识。

通过我们对冕宁稀土矿床单个流体-熔融包裹体中物质组成的初步研究,可以得出以下两点认识:

(1) 本矿床的流体-熔融包裹体中大量出现的重晶石子矿物,反映成矿流体是从岩浆热液中结晶出的盐熔体,如此高的盐度说明矿床与岩浆热液有关。

(2) 流体-熔融包裹体中稀土元素的发现,直接证实矿床的成矿物质来自岩浆。由此可见,扫描电镜-能谱对于具有较好解理矿物中单个包裹体的物质组成分析是十分有效的。尽管这种结果是定性、半定量的,但足以揭示成岩成矿过程中流体的演化规律。

References

Campbell AR, Banks DA, Phillips RS and Yardley BWD. 1995.

Geochemistry of Th-U-REE mineralizing fluids, Capitan Mountains, New Mexico. *Economic Geology*, 90:1271~1287

Anthony EY, Reynolds TJ and Beane RE. 1984. Identification of daughter minerals in fluid inclusions using scanning electron microscopy and energy dispersive analysis. *American Mineralogist*, 69:1053~1057

Fallow CEG, Watkinson DH and Jones PC. 1994. Fluid inclusion in sulfides from North and South Range Cu-Ni-PGE deposits, Sudbury Structure, Ontario. *Economic Geology*, 89:647~655

Ferenc Molnár, Watkinson DH and Everest JO. 1999. Fluid-inclusion characteristics of hydrothermal Cu-Ni-PGE veins in granitic and metavolcanic rocks at the contact of the Little Stobie deposit, Sudbury, Canada. *Chemical Geology*, 154:279~301

Niu Hecai and Lin Chuanxian. 1994. The genesis of the Mianning REE deposit, Sichuan Province. *Mineral Deposits*, 13:345~353

Niu Hecai and Lin Chuanxian. 1995. The study on the fluid-melt inclusions in fluorite. *Geological Review*, 141:28~33

附中文参考文献

牛贺才,单强. 1997. 岩浆-热液过渡阶段流体性质的研究——以四川冕宁矿床为例. *南京大学学报*, 33:21~27

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