

文章编号:1000-4734(2007)03-0400-06

白云鄂博碳酸岩脉的显微共聚焦 激光拉曼光谱分析

秦朝建¹, 裘愉卓^{1, 2}, 周国富¹, 王中刚¹, 张台荣³, 肖国望³

(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, 贵州 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, 广东 广州 510640;

3. 包钢集团 白云鄂博铁矿, 内蒙古 包头 014080)

摘要:白云鄂博矿区发育的脉状稀土碳酸岩, 由于其结晶迅速, 矿物颗粒细微, 其中的微小矿物的鉴定一直是一个难题。应用显微共聚焦激光拉曼光谱仪则能较好地解决这一问题。研究表明, 白云鄂博地区存在富稀土白云质岩浆碳酸岩脉, 早期阶段形成碱性长石和铁白云石, 无稀土矿化; 铁白云石常常出溶铁质而自身则形成方解石。霓石和方解石形成略晚, 常常与氟碳铈矿等稀土矿物共生, 出现强烈的稀土矿化; 而无解理的方解石则形成于更晚的岩浆期后热液阶段, 发育大量的流体包裹体, 并出现强烈的铈、稀土矿化。铈铁矿分布在氟碳铈矿中和赤铁矿边缘, 为热液交代作用的产物。早期结晶的矿物如碱性长石、铁白云石稀土矿化弱, 岩浆晚期分异出大量的流体相, 稀土元素和 Sr 等进入岩浆热液中, 并在热液结晶矿物中富集, 甚至在非平衡结晶的石英中产生强烈的稀土矿化。结合岩相学显微观察, 显微拉曼探针很好的揭示了这一地质过程。同时为白云鄂博矿床铈、稀土矿化的热液交代成因提供了依据。

关键词:显微共聚焦激光拉曼光谱; 碳酸岩脉; 稀土矿化; 白云鄂博

中图分类号: P581; P585.2; P588.15 **文献标识码:** A

作者简介:秦朝建, 男, 1974年生, 硕士, 助理研究员, 主要从事流体包裹体和矿床地球化学研究。

1 拉曼的基本原理

物质是由分子、原子或离子通过化学键结合在一起的, 并处于不断运动之中。化学键的弹性伸缩振动、旋转振动、对称振动以及化学键之间的相互作用等会引起入射光频率(或波长)发生变化, 称之为拉曼效应, 拉曼效应是在 1928 年由印度物理学家 Raman 发现的一种光的散射现象。当频率为 ν_0 的单色光入射时, 除了透射部分外, 有一部分光被散射。散射辐射可以分为两种, 一种是弹性散射(Rayleigh 散射), 它的频率与入射光线的频率相同, 另一种是频率发生变化的非弹性散射, 它的频率为 $\nu_R = \nu_0 \pm \nu_i$; 其中, ν_i 为化学键

振动对入射光波长(或频率)的改变值; $\nu_R = \nu_0 + \nu_i$ 为反 Stokes 线, $\nu_R = \nu_0 - \nu_i$ 为 Stokes 线。不同的化学键对入射光频率的改变也是不同的, 显微共聚焦激光拉曼光谱仪就是利用这一原理来鉴定物质的。其广泛应用于材料、矿物学、医疗、化工、食品、天文学等方面。其中在地质领域亦有广泛的应用, 如矿物鉴定、流体包裹体挥发分分析、子矿物的鉴定以及熔融包裹体的矿物成分鉴定等。与其他形式的分析相比, 显微激光拉曼分析具有无与伦比的优势: ①制样简单, 样品要求低, 普通光片、薄片、包裹体片等都可以直接测试, 且不用喷碳, 甚至手标本、矿物颗粒、液体和气体样品等都可以; ②可以直接确定矿物种类; ③原位微区分析, 要求的样品少; ④可视化操作, 还可以对透明矿物内部的微小矿物进行分析测试。缺点在于数据库矿物种类较少, 部分有机质或某些微量元素的存在会引起较强的荧光效应, 影响分析的灵敏度。

近年来, 显微共聚焦激光拉曼分析技术在各

收稿日期: 2007-07-3

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 40473026); 中国科学院矿床地球化学国家重点实验室开放研究基金(编号: 200302)

个方面得到广泛的应用,在地质矿产资源领域,主要应用于矿物鉴定、流体包裹体分析以及熔融包裹体子矿物鉴定等方面^[1-5]。本文拟应用显微共聚焦激光拉曼探针从矿物岩石学角度对脉状碳酸岩的岩石成因以及蚀变过程进行探讨。

2 碳酸岩脉地质产状和矿物组合

本文选择白云鄂博铁铌稀土矿床宽沟北尖山附近的一条脉状碳酸岩为研究对象,结合岩矿鉴定工作,利用显微共聚焦激光拉曼光谱仪对岩脉的矿物和包裹体进行研究,以揭示碱性碳酸岩岩浆结晶过程以及铌、稀土矿化之间的关系。

碳酸岩脉产于石英岩、石英砾岩中,呈脉状切层产出;主要矿物为铁白云石、方解石,还有少量的磷灰石、氟碳铈矿、赤铁矿、铌铁矿、碱性长石等,脉体中有细石英脉、长石脉等穿插。围岩接触带有强烈的钠闪石化、钠辉石化和钠长石化等。

3 岩相学特征和拉曼探针分析

3.1 铁白云石

铁白云石一般为圆形、椭圆形矿物集合体,集合体边缘部分常常出现交代的特征,颗粒间常常有网脉充填状的赤铁矿,内部有许多细小的不透明物质,为出溶的赤铁矿。边缘常常发生蚀变和交代作用析出铁质而形成方解石,析出的铁质则形成赤铁矿,如图1所示。显微拉曼探针分析很好揭示了这一蚀变过程。其中析出铁质部分拉曼光谱峰值为 1091cm^{-1} ,介于铁白云石(1094cm^{-1})和方解石(1086cm^{-1})之间,尽管析出部分铁质,仍

然部分保留了铁白云石的特征,而右侧透明矿物则是完全交代的产物,其荧光效应明显强于铁白云石和不完全交代的铁白云石。铁白云石中没有发现流体包裹体,说明铁白云石形成时是贫流体的,属于早期碳酸岩岩浆结晶的产物。

稀土元素常常会产生荧光效应,含量是影响矿物的荧光强弱的关键因素,稀土含量高、矿化强烈,其荧光效应就强。解理发育的方解石荧光效应明显强于铁白云石,而无解理方解石拉曼荧光效应明显强于解理发育的方解石,反映了从铁白云石-解理方解石-无解理方解石稀土矿化逐渐增强的趋势,从矿物含有的稀土子矿物的多寡亦可以看出后者的稀土矿化十分强烈。

3.2 方解石

岩脉中含有大量的方解石矿物,按照晶形、解理等大致可以分为两种,一种晶体解理十分明显,自形-半自形晶,另一种无解理,他型,呈充填状。

解理发育的方解石中有少量微小矿物,主要为氟碳铈矿,其晶形较好,为方解石形成时捕虏的早期结晶的氟碳铈矿;还有少量的为独居石和磷灰石(图2)。

无解理的方解石为他型,呈充填状分布于铁白云石附近或解理发育的方解石中间,常伴生有赤铁矿,并发育有较多的流体包裹体,气液比一般在10%~50%之间,仅在一个较大的包裹体中发现有少量的 CO_2 ,此类方解石的形成与碳酸岩岩浆晚期热液作用有关,并且伴随着强烈的稀土矿化,方解石中有较多的氟碳铈矿和磷灰石子矿物(图3)。

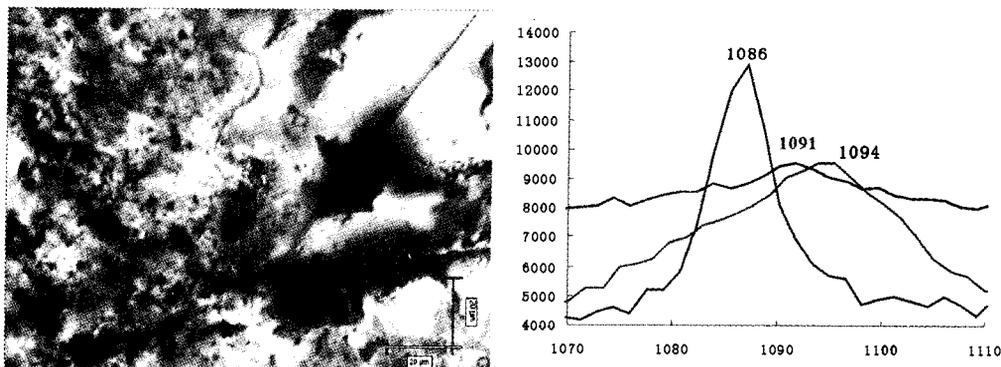


图1 铁白云石-赤铁矿-方解石相互关系及其拉曼光谱特征

Fig.1. Relationship between ankerite, hematite and calcite, and their Laser Raman spectra.

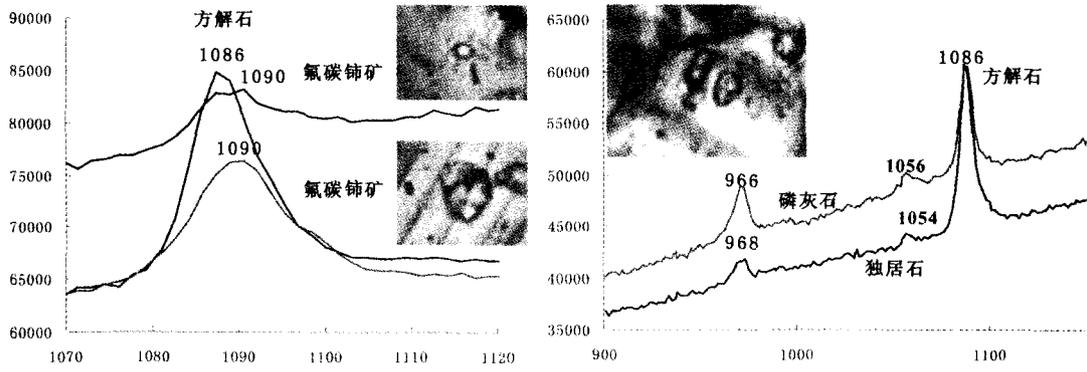


图2 解理发育的方解石中共生矿物的拉曼探针分析
Fig.2. Laser Raman spectra of coexisting minerals in calcite.

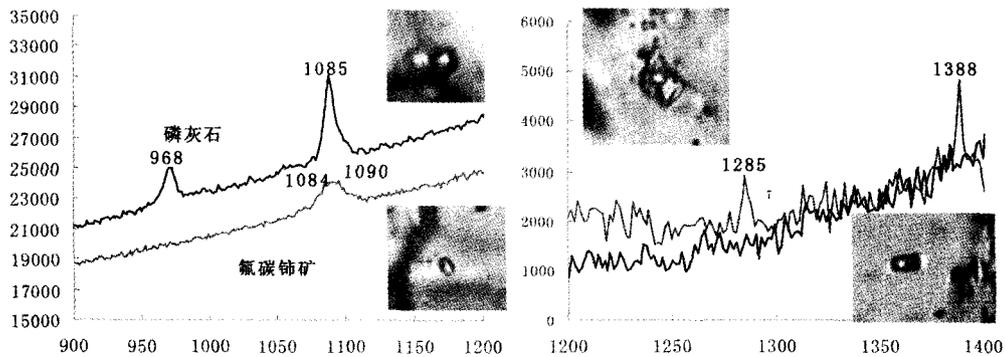


图3 无解理方解石中的磷灰石和氟碳铈矿子矿物以及含CO₂包裹体的拉曼光谱鉴定

Fig. 3. Laser Raman spectra of apatite, bastnaesite daughter minerals and CO₂-bearing fluid inclusions in calcite with no cleavage.

3.3 氟碳铈矿

氟碳铈矿是岩脉中含量较多的一类稀土矿物,为圆形、椭圆形,多数为聚集在一起,连晶生长,或以细小的捕虏矿物形式存在于石英和其他碳酸盐矿物中,其特征的拉曼谱峰是 1090 cm⁻¹,以此来区分方解石、白云石、铁白云石等碳酸盐矿物,并以此来鉴别微小矿物。

3.4 石英

石英颗粒较小,一般为 100 μm 左右,透明度较好,无解理,常常会与无解理的方解石相混淆。从其分布和其他特征来看,可以分为两类,一类是与方解石共生的石英,晶形与周围的方解石较为一致,其中含有的捕虏矿物多数为氟碳铈矿,还有少量的磷灰石(图4),说明此类石英的形成与稀

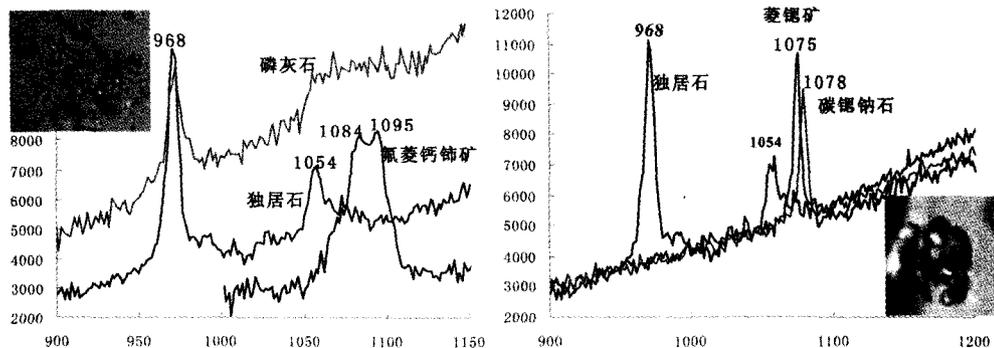


图4 与解理发育的方解石共生的晚期石英中的子矿物拉曼探针分析

Fig.4. Laser Raman spectra of daughter minerals in late-stage quartz associated with calcite with cleavages.

土矿化有密切的关系。另一类石英多与铁白云石共生(图5),介于铁白云石或方解石之间,呈充填状,发育有较多的流体包裹体,形态不规则,为明显的晚期热液作用的产物。

3.5 赤铁矿

赤铁矿不透明,主要为浸染状,充填于方解石、铁白云石之间,晶形较差,如图6中左图,其周

围多为铁白云石矿物,其形成晚于主要造岩矿物。有些赤铁矿为交代作用的产物。铁白云石也容易析出铁质,形成出溶的赤铁矿,颗粒细小的,500倍镜头难以观察。后期交代作用使铁白云石析出铁质,自身形成方解石,赤铁矿则分布在铁白云石与方解石之间。拉曼光谱分析明显的显示出这一过程。也有自形晶赤铁矿,如图6中右图,可以看出是沿着两个晶核生长的。

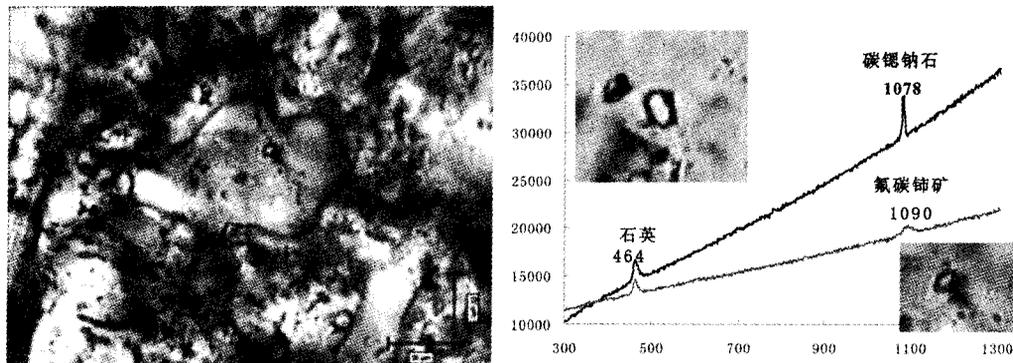


图5 铁白云石中间呈充填状分布的晚期石英及其碳锶钠石和氟碳铈矿子矿物拉曼光谱特征

Fig.5. Late-stage quartz within ankerites and the Laser Raman spectra of daughter minerals in late-stage quartz.

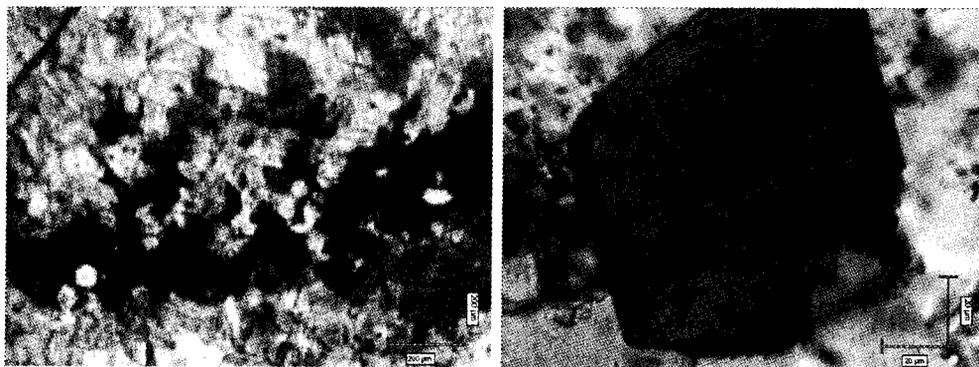


图6 网脉充填状分布的赤铁矿和赤铁矿晶体

Fig.6. Disseminated hematite and single hematite crystal.

3.6 铈铁矿

铈铁矿多生长在铁白云石和氟碳铈矿中,为岩浆结晶早期高温作用的产物。有些铈铁矿亦可以生长在赤铁矿边缘,为后期热液作用的产物。

3.7 硅酸盐矿物

碱性长石晶形较为规则,透明,无解理,中部较暗,为各类形态不规则的包裹体,边缘部分包裹体少而透明,粒径一般小于300 μm(图7),经过拉

曼探针鉴定为碱性岩浆早期形成的高温碱性长石(拉曼峰为514,476,282 cm^{-1})。长石附近的透明矿物,无拉曼信号,正交偏光下完全消光,亦无拉曼信号,可能为岩浆侵入,急速冷却形成的非晶质体。

霓石是碳酸岩杂岩体中常见的矿物,一般为针状或针状集合体,暗绿色(图7)。霓石一般产在铁白云石附近的解理方解石中,也有产在铁白云石中间,或者无解理的方解石矿物颗粒之间。霓石的形成与铁白云石略晚或同期,基本与解理

方解石同期,而早于无解理方解石形成,在无解理方解石中发现有气液包裹体。

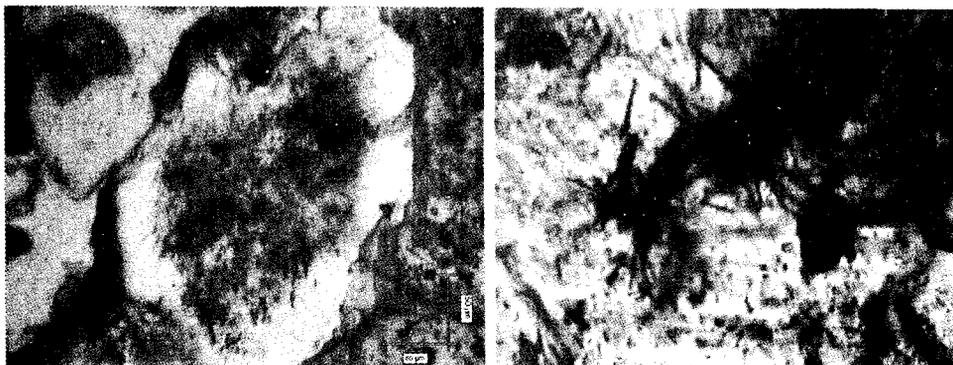


图 7 高温碱性长石和针状霓石

Fig. 7. High-temperature alkali feldspar and acicular aegirine.

4 讨论和结论

白云鄂博碳酸岩脉多为侵入形成,从岩浆侵入到完全结晶经历时间较短,矿物颗粒细小,岩矿鉴定较为困难,显微共聚焦拉曼探针分析技术有效地解决了这一问题。

铁白云石是碳酸岩岩浆阶段结晶形成的,其中没有发现流体包裹体,说明结晶时尚未分异出流体。其内部常出现出溶的铁质,边缘则容易受到交代和蚀变,形成方解石。解理发育的方解石结晶略晚于铁白云石,仅发现有较少的流体包裹体,说明方解石的结晶过程是伴随着岩浆分异出流体的过程。而氟碳铈矿捕虏晶的发现则表明,氟碳铈矿比具解理方解石略早或同期形成。无解理方解石的形成明显晚于铁白云石和解理发育的方解石。石英明显地表现出晚期充填结晶的特点,与晚期无解理的方解石是热液阶段结晶的结

果。

高温碱性长石的发现表明岩脉是碱性碳酸岩岩浆侵入围岩形成的,而非碳酸岩岩浆同化石英形成的交代型长石。霓石可以在岩浆早期结晶的铁白云石和解理发育的方解石中出现,结晶于岩浆早期阶段;又可以存在于晚期方解石之间,为热液型霓石。铌铁矿多在赤铁矿边缘出现,亦发现在氟碳铈矿矿物中,铌矿化多发生在后期热液蚀变阶段。

从碱性碳酸岩岩浆结晶过程来看,早期岩浆结晶的矿物组合,如碱性长石、铁白云石中稀土矿化弱。岩浆作用晚期分异出大量的流体相,稀土元素和 Sr 等进入岩浆热液中,形成强烈的稀土矿化,并在热液结晶的矿物组合中富集。结合岩相学显微观察,显微拉曼探针很好地揭示了这一地质过程。

参 考 文 献:

- [1] Kerkhof A M, Touret J L R, Maijer C, et al. Retrograde methane-dominated fluid inclusions from high-temperature granulites of Rogaland, southwestern Norway [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1991, 55: 2533-2544.
- [2] Böhn B, Rankin A H, Radtke M, et al. Burbankite, a (Sr, REE, Na, Ca) -carbonate in fluid inclusions from carbonatite-derived fluids: Identification and characterization using Laser Raman spectroscopy, SEM-EDX, and synchrotron micro-XRF analysis [J]. *American Mineralogist*, 1999, 84: 1117-1125.
- [3] Burke E A J. Raman microspectrometry of fluid inclusions [J]. *Lithos*, 2001, 55: 139-158.
- [4] 范宏瑞,陶克捷,谢奕汉,等.白云鄂博 REE-Fe-Nb 矿床稀土氟碳酸盐矿物激光拉曼光谱特征及流体包裹体内稀土子矿物的鉴定 [J]. *岩石学报*, 2003, 19(1): 169-172.
- [5] Qin C J, Qiu Y Z, Zhou G F, et al. Fluid Inclusion Study of Carbonatite Dykes/Veins and Ore-hosted Dolostone at the Bayan Obo Ore Deposit [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2007, 23 (1): 161-168.

LASER RAMAN SPECTROSCOPIC ANALYSIS OF BAYAN OBO CARBONATITE DYKES AND ITS PETROGENETIC SIGNIFICANCE

QIN Chao-jian¹, QIU Yu-zhuo^{1,2}, ZHOU Guo-fu¹, WANG Zhong-gang¹,
ZHANG Tai-rong³, XIAO Guo-wang³

(1. *The State Key Lab of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China*; 2. *The Key Lab of Dynamics of Mineralization, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China*; 3. *Bayan Obo Iron Mine, Baotou Steel-Iron Group, Baotou 014080, China*)

Abstract: Laser Raman spectroscopy is an approach for mineral identification and composition determination based on the chemical bond and composition of determined objects. In the Bayan Obo district, several decades of carbonatite dykes were developed. The identification of mineral species for micro-sized grains is usually difficult because of their very small grain size formed in rapid crystallization unless the electron microprobe analyzer is used. Laser Raman spectroscopy is also a powerful tool for this purpose. The investigation showed that there are REE-rich magmatic carbonatite dykes in the ore district. During the early magmatic crystallization stage, alkali feldspar and ankerite dolomite were formed with no REE mineralization. Ankerite dolomite is often converted to calcite due to the exsolution of ferric matter. Aegirine and calcite were formed later and are frequently associated with REE minerals such as bastnaesite. Calcite with no cleavage was formed in the post-magmatic hydrothermal stage and a large amount of fluid inclusions are found within it, associated with strong REE mineralization. Niobite is distributed within bastnaesite and also at the margin of hematite as a hydrothermal metasomatic product. REE mineralization was weak during the early magmatic stage when alkali feldspar and ankerite dolomite crystallized, tending to become strong in the late magmatic hydrothermal stage while a large amount of fluid phase was differentiated. REE and Sr entered into magmatic fluids to form strong REE mineralization. In combination with petrographic observations, Laser Raman spectroscopy can well reveal this geological process, and provides some evidence for the magmatic hydrothermal metasomatic origin of the Bayan Obo Nb-REE-Fe deposit.

Key words: Laser Raman co-focal microspectrometry; carbonatite dyke; REE mineralization; Bayan Obo