

# 碳酸岩流体及其稀土成矿作用

范宏瑞<sup>1</sup>, 谢奕汉<sup>1</sup>, 王凯怡<sup>1</sup>, 杨学明<sup>2</sup>

(1. 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029;

2. 中国科学技术大学地球和空间科学系, 安徽合肥 230026)

**摘要:** 火成碳酸岩熔浆可侵入到大陆和洋壳构造环境, 多数大陆构造环境下的碳酸岩在时间和空间上与地壳减薄事件有关, 高温下它具有极强的搬运碱金属、大离子亲石元素和高场强元素的能力。碳酸岩中可能出现的原生包裹体有两相水溶液(气+液)包裹体、含子矿物多相水溶液包裹体、含 CO<sub>2</sub> 包裹体和 CO<sub>2</sub> + 盐水溶液混合多相包裹体以及硅酸盐玻璃质熔融包裹体等。碳酸岩型稀土矿床中赋存的流体包裹体类型也可分为气液相、含碳水溶液相和气-液-固多相包裹体, 包裹体中稀土子矿物的出现是该类矿床最显著的特征。富碱碳酸岩流体中 REE、Sr、Th 和 Fe 等都具有极高的溶解度, 水-岩反应和流体不混溶是造成成矿热液中 REE 及 Fe 等沉淀成矿的关键因素, REE 的迁移沉淀可延续到低温、低盐度的成矿晚阶段。

**关键词:** 碳酸岩 岩浆熔体 成矿流体 稀土矿床

**中图分类号:** P578.6 P611 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-2321(2001)04-0289-07

碳酸岩是由方解石、白云石、菱镁矿等碳酸盐矿物占 80% 以上所组成的火成岩, 在成因和空间上与超基性-碱性岩有密切联系, 通常构成超基性-碱性-碳酸岩杂岩体。由于火成碳酸岩本身往往就构成了具重要战略意义的稀土矿体, 如我国内蒙古白云鄂博火成碳酸岩墙群以及四川冕宁、湖北庙垭以及山东微山等地的碳酸岩<sup>[1]</sup>, 并且还带有特定的大地构造背景信息, 所以它一直受到国内外地质学家的重视。

## 1 火成碳酸岩及其碳酸岩流体组成

### 1.1 火成碳酸岩形成的大地构造背景

碳酸岩作为一种特殊类型的岩浆岩, 它可侵入到大陆和洋壳构造环境。对其来源目前仍有较大争议, 主要有 3 种成因观点 (1) 直接来源于地幔的部分熔融<sup>[2]</sup> (2) 碳酸岩-硅酸盐母体熔浆的结晶分异<sup>[3]</sup> (3) 碳酸岩-硅酸盐熔体的流体不混溶作用<sup>[4]</sup>。但如何确认母体熔浆以及岩浆在上升侵位过程中的

分异过程目前仍然并不清楚<sup>[5]</sup>。在 Sr-Nd 初始同位素图解上(图 1), 大洋碳酸岩位于海岛玄武岩区内, 而与大陆碳酸岩有着一定的区别。Schleicher<sup>[6]</sup> 等认为, 与海岛玄武岩相似, 来源于亏损软流圈地幔柱的碳酸岩浆在其上升过程中, 会与富集于岩石圈的物质发生不同程度的反应或混染。但大多数大洋背景下的碳酸岩受到富集于岩石圈物质的混染程度较小, 而大陆背景下的碳酸岩则发生了较强的与岩石圈的反应或混染作用, 表现为 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 的初始比值 (*I*<sub>Sr</sub>) 大于 0.703 和 ε(Nd) 小于 +4。

多数大陆构造环境下的碳酸岩在时间和空间上与地壳减薄事件密切相关。根据现有的同位素测试资料, 大陆背景下的碳酸岩 Nd、Sr 同位素组成一般落在两类地幔来源混合区, 即亏损(放射成因 Nd 和非放射成因 Sr)来源和富集(非放射成因 Nd 和放射成因 Sr)来源<sup>[7,8]</sup>。Hoernle 等<sup>[9]</sup> 曾推测大陆裂谷、地幔柱构造及碳酸岩侵位间有着某种成因联系, 并认为大陆背景的碳酸岩同位素组成可大致反映地壳减薄的程度。例如加拿大魁北克 Oka 碳酸岩侵入到已发生地壳强烈减薄的 St. Lawrence 裂谷系中, 其同位素特征 (*I*<sub>Sr</sub> = 0.703 31, ε(Nd) = +5.3)<sup>[10]</sup> 要比多数大陆背景下的碳酸岩要亏损得多。但 Smithies 等<sup>[7]</sup> 对纳米比亚 Marinkas Quellen 碳酸岩杂岩体研究后认为, 该杂岩体虽来源于亏损软流圈地幔柱的

收稿日期 2001-05-08, 修订日期 2001-07-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(49972036), 中国科学院重大资助项目(KZCX1-07)

作者简介: 范宏瑞(1963-), 男, 副研究员, 地球化学和岩石学专业。

熔融并侵位于大陆构造环境,但其受到地壳或富集岩石圈地幔物质混染的程度却很小。

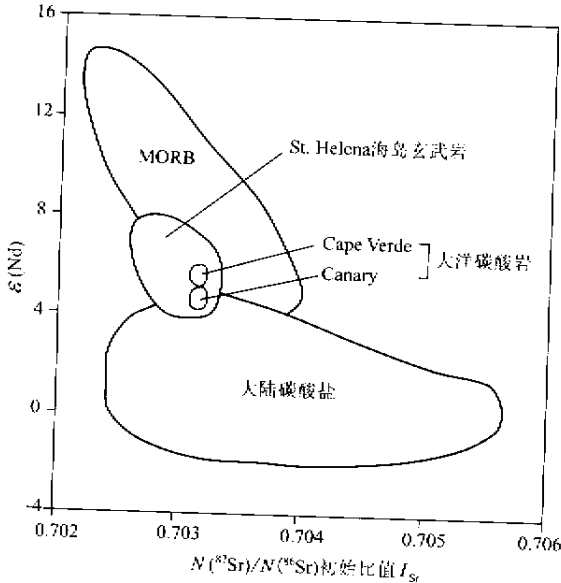


图1 碳酸岩的  $\epsilon(\text{Nd})$  和  $N(^{87}\text{Sr})/N(^{86}\text{Sr})$  初始比值  $I_{\text{Sr}}$  图解  
(据 Smithies 等<sup>[7]</sup>)

Fig.1  $\epsilon(\text{Nd})$  vs. initial  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  for carbonatites

## 1.2 碳酸岩流体的组成与演化

目前出露于地表的碳酸岩体(脉)主要由 Ca - Mg 质碳酸岩组成<sup>[11]</sup>,并富含 REE, Ba, Sr, F, P, Nb, Th, U 及少量的 Zr 和碱金属元素。在碳酸岩杂岩体周边常广泛发育强烈的 Na - K 交代(霓长岩化)<sup>[12, 13]</sup>作用。前人的实验工作<sup>[14, 15]</sup>已表明,多数 Ca 和 Mg 质碳酸岩(黑云碳酸岩/镁云碳酸岩)在其侵位和分异过程中由于去气作用,致使碱金属元素和挥发份发生了强烈地亏损<sup>[16]</sup>;但也有学者<sup>[17-19]</sup>认为初始的碳酸岩熔浆就可能是贫碱的,而与去气作用无关。

由交代地幔部分熔融形成的碳酸岩熔浆具有极强的搬运碱金属、大离子亲石元素和高场强元素的能力。碳酸岩流体中气液相成分(如  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  和卤素)含量相对较高,这意味着其粘度较低<sup>[20]</sup>,并在中低温条件下能以极快的速度迁移。由此,和其它具高度迁移性流体一样,碳酸岩熔浆在合适的条件下能够运移上升至地壳并形成具有重要经济意义的矿床,如 REE, Sr, Th, U, F 和 Fe 矿等。但在交代作用下,碳酸岩熔体中的碱金属和挥发组分极易逃逸,因而目前的碳酸岩全岩化学分析可能并不能完全代表碳酸岩熔浆的初始组成。只有同时捕获了富碱流体和碳酸岩熔体的包裹体才有可能代表原始的碳酸岩

熔体组成<sup>[21]</sup>,这也是目前碳酸岩中流体包裹体研究为什么受到强烈关注的原因。

碳酸岩熔融合成模拟实验<sup>[22]</sup>研究表明,控制碳酸岩熔浆结晶平衡的最重要因素是与其共存的流体相的组成。碳酸岩极易发生岩浆期后再平衡<sup>[23]</sup>,其早期岩浆特征大多遭受了不同程度的破坏<sup>[13]</sup>,要得到碳酸岩的原始成分只有从早期结晶矿物包裹体中来获取。根据前人的研究经验<sup>[4]</sup>,碳酸岩中的磷灰石是唯一能够经受住后期变化并可能保留有原生包裹体的矿物,因此,以往对碱性岩-碳酸岩杂岩体中矿物包裹体研究多集中在磷灰石上。Aspder<sup>[24]</sup>曾在瑞典 Aln<sup>9</sup> 与碳酸岩有关的霓霞岩中的磷灰石内找到原生结晶碳酸岩熔融包裹体, Ting<sup>[27]</sup>等也在乌干达 Sukulu 碳酸岩磷灰石中找到含碳酸岩熔浆的原生包裹体。对加拿大魁北克 Oka<sup>[25]</sup>和美国阿肯色 Magnet Cove<sup>[26]</sup>碳酸岩杂岩体中包裹体研究表明,碳酸岩熔浆可能与低密度的  $\text{CO}_2$  共存,但由于在 Magnet Cove 杂岩体中还赋生有大量的次生水溶液包裹体,它们明显形成于岩浆期后的再平衡作用,这给包裹体数据的解释增加了一定的难度。在肯尼亚数个碳酸岩体中发现的原生含碱(?)富碱包裹体可能代表了与碳酸岩和硅酸盐熔体共存的水溶液组成<sup>[28, 29]</sup>。但 Happl<sup>[30]</sup>在芬兰 Sokli 碳酸岩中发现的盐水-熔融包裹体和水溶液流体包裹体共生在一起,它们明显是在岩浆演化期被捕获的,利用包裹体资料进行热力学计算获得的数据与用其它方法估算的该杂岩体形成的温压条件并不一致。Andersen<sup>[4]</sup>在挪威 Fen 碳酸岩杂岩体磷灰石中找到了方解石 + 白云石 + 铁镁质硅酸盐玻璃包裹体和含  $\text{CO}_2$  水溶液包裹体。

综合前人的工作成果,碳酸岩中可能出现的原生包裹体有相对简单的水溶液(气+液)包裹体、含子矿物(包括石盐)多相水溶液包裹体、含  $\text{CO}_2$  包裹体和  $\text{CO}_2$  与盐水溶液混合多相包裹体以及硅酸盐玻璃质熔融包裹体等。Morogan 等<sup>[21]</sup>利用流体包裹体、矿物化学及实验资料,对瑞典 Långarsholmen 环状碳酸岩杂岩体的岩浆-热液演化作了成功模拟(图2)。由于在该杂岩体的铝-透辉石中找到大量椭圆形似碳酸岩玻璃(熔融)包裹体, Morogan 等<sup>[21]</sup>认为该杂岩体的初始熔浆约在 500MPa 和大于 1200°C (磷灰石形成温度)下曾发生过碳酸岩和铁镁硅酸盐熔浆的不混溶作用,分离出碳酸岩质(C)和辉石质(P)熔浆(图2),并经历了不同的上升和侵位过程。

碳酸岩质(黑云碳酸岩)岩浆在上升过程中温度迅速

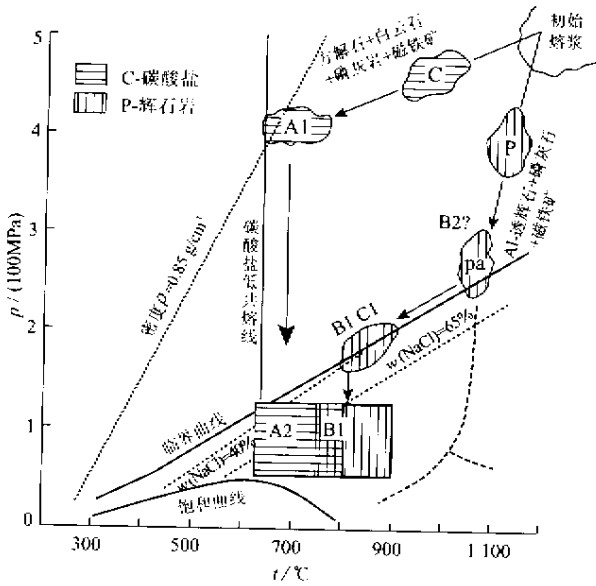


图2 瑞典 Långsjöholm 环状碳酸岩杂岩体岩浆演化图 (据 Morogan 和 Lindblom<sup>[21]</sup>, 详细讨论请参考原文)  
Fig. 2 Schematic magmatic evolution of the Långsjöholm ring complex, Sweden

降低, 约在 400 MPa 和 750°C 时与含 CO<sub>2</sub> 流体(A1 包裹体)共存, CO<sub>2</sub> 流体(A1 包裹体)在结晶磷灰石中被捕获, 而部分结晶的黑云碳酸岩随后又快速上升至浅地表, 在高盐含碳流体条件下, 磷灰石发生重结晶, 并捕获有高盐含 CO<sub>2</sub> 的包裹体(A2), 铁质硅酸盐岩浆侵位时温度的降低则相对较慢, 早期的岩浆流体为含 CO<sub>2</sub> 盐卤水, 并被捕获于透辉石和磷灰石中(B2 包裹体)。随着水分压的增大, 约在 200 MPa 和 1 000°C 时, 辉石被 Fe-韭闪石交代(pa), 消耗了熔体中的水, 形成中-高盐度(NaCl 质量分数大约为 40%)残余流体。随 NaCl 着温度和压力的进一步降低, 中-高盐度热液又分离成高盐度(B1 包裹体, 盐度约为 65%)和低盐度(C1 包裹体, 盐度约为 7%)流体。

## 2 与碳酸岩有关的稀土矿床成矿流体特征

火成碳酸岩的生成与碱性岩浆活动密切相关, 至于它们之间的联系, 有学者认为前者是后者分异的产物<sup>[1, 31]</sup>。由于稀土类矿物的高度富集, 部分碳酸岩体(脉或岩筒)本身往往就是稀土矿体<sup>[32]</sup>。碳酸岩杂岩体(脉)的围岩较复杂, 可以是白云岩(我国

内蒙古白云鄂博<sup>[33]</sup>)、石英岩(纳米比亚 Kalkfeld<sup>[34]</sup>)、砂岩(美国新墨西哥 Gallinas 山地区<sup>[35]</sup>)、正长岩(我国四川冕宁<sup>[36]</sup>)或是片麻岩(我国山东微山<sup>[36]</sup>)等。

目前国内外对稀土矿床成矿流体研究实例和资料虽然不如贵、贱金属矿床那样多, 但由于稀土矿床中流体包裹体类型多样、期次复杂, 其测试手段和研究内容完全代表了当今包裹体研究的最高水平。像所有的金属矿床成矿流体特征一样, 与碳酸岩有关的稀土矿床中赋存的流体包裹体类型也可分为气液相(L-V)、含碳水溶液相(A-C)和气液固(L-V-S)多相包裹体, 但成矿期捕获的流体包裹体其组成可以变化很大, 有学者<sup>[34]</sup>认为它代表了 H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub> 和固相这 3 个端员组分(图 3 中的 CF、AB 和 CRM)不同程度的混合成分。

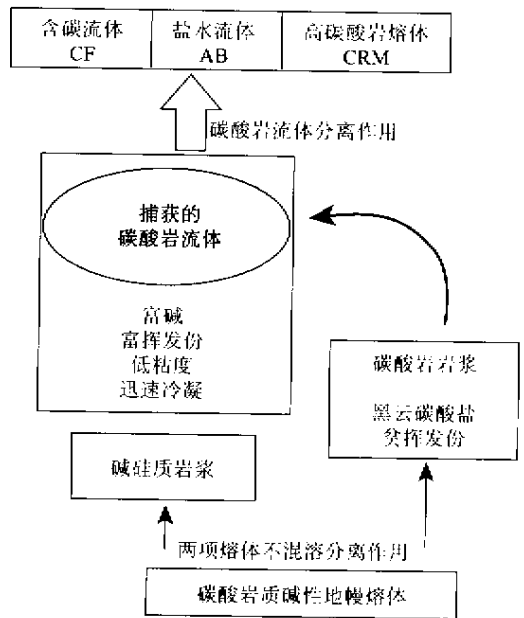


图3 纳米比亚 Kalkfeld 地区碳酸岩热液演化示意图<sup>[34]</sup> (据 Bühn 和 Rankir<sup>[34]</sup>等)  
Fig. 3 Possible fluid evolution stages of carbonatite complex in Kalkfeld, Namibia

### 2.1 水溶液相

盐水是稀土矿床包裹体中最重要组分, 由于成矿热液中溶解了 Na、K、Ca、Mg 等成分, 利用流体包裹体冷冻回温过程中获得的共结温度(初熔温度)和冰点来确定盐类体系类型及含盐度就显得格外重要。根据我们的初步研究, 白云鄂博矿床溶解性盐类矿物有 NaCl、CaCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>、FeCl<sub>2</sub>(?)等, 水溶液包裹体的总盐度(w(NaCl))在 5% ~ 16% 之间。Bühn

等<sup>[34]</sup>将纳米比亚 Kalkfeld 稀土矿床样品手工打开, 由于水的蒸发, 包裹体溶液中盐类结晶, 并在包裹体壁上形成了一层薄薄的盐盖。他们利用扫描电镜和能谱仪 (SEM-EDS) 对盐盖进行测试, 获得的定性结果表明, 流体包裹体中的阳离子个数  $\text{Na} > \text{K} > \text{Ca}$ 。

## 2.2 含碳相

碳酸岩型稀土矿床中盐水溶液包裹体和固相 (子矿物) 包裹体中都含有不同程度的含碳相, 根据冷冻法获得的  $\text{CO}_2$  三相点数据<sup>[37]</sup>, 成矿流体一般为较纯的  $\text{CO}_2$  并有少量的  $\text{CH}_4$ <sup>[34, 35, 38]</sup>。虽然激光拉曼光谱仪是单个包裹体成分分析的有效方法, 但由于这类矿床包裹体的主要寄主矿物 (如白云鄂博为独居石、磷灰石、萤石和氟碳铈矿) 在激光束下都有较强的荧光, 需要借助傅里叶转换红外光谱仪来完成测试工作。

白云鄂博矿床白云岩型稀土 (铁) 矿石、钠辉石型稀土 (铁) 矿石、萤石-石英脉以及晶洞石英中都赋存含  $\text{CO}_2$  的包裹体。 $\text{CO}_2$  包裹体冷冻回温后,  $\text{CO}_2$  的熔化温度为  $(-57.0 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ , 表明包裹体中  $\text{CO}_2$  的成分较纯,  $\text{CO}_2$  的部分均一温度为  $25.6 \sim 27.8^\circ\text{C}$ , 而完全均一温度则为  $250 \sim 320^\circ\text{C}$ 。

## 2.3 固相

相对来说, 稀土矿床包裹体中的固相最为复杂也最难确定其名称。目前最为有效的方法是利用显微镜和扫描电镜下矿物晶体的习性<sup>[39]</sup>, 配合能谱仪和激光拉曼光谱仪进行鉴定。Bühn 等<sup>[34]</sup>在纳米比亚 Kalkfeld 稀土矿床中还鉴定出苏打石、冰晶石、长石、萤石和 Fe-Cu-As 硫化物等子矿物。由于稀土类矿物成分复杂, 激光拉曼光谱仪中附带的矿物数据库一般也没有这类矿物谱线资料, 这给包裹体中稀土子矿物的定名带来了一定的困难。Bühn 等<sup>[41]</sup>在研究在纳米比亚 Kalkfeld 稀土矿床时, 获得的一子矿物的拉曼峰为  $1\,078\text{ cm}^{-1}$ , 它和其它碳酸岩类矿物峰非常不同, 经对伦敦大英博物馆馆藏的俄罗斯科拉半岛 Khibina 碳酸岩杂岩样品取样进行拉曼光谱测试对比, 并利用能散 X 射线分析验证, 证实该子矿物为黄碳锶钠石 ( $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ce})_6(\text{CO}_3)_5$ ), 这表明这类矿床成矿热液中是富含稀土的。

室温 ( $20^\circ\text{C}$ ) 下, 白云鄂博矿床含子矿物的流体包裹体一般为三相或四相, 即固体子矿物、水溶液、液态  $\text{CO}_2$  和 (或) 气态  $\text{CO}_2$ 。子矿物种类也比较多, 除常见的石盐、钾盐外, 还有很多细小的需要利用扫描

电镜来鉴定的子矿物。根据子矿物的晶形和特征元素的扫描电镜能谱线, 可以确定的子矿物种类有石盐、钾盐、方解石、重晶石、稀土矿物、磁铁矿、钠辉石等<sup>[40]</sup>。在电镜能谱扫描时, 包裹体寄主元素石英完全没有稀土矿物元素谱线显示, 因而可以排除包裹体内的稀土子矿物来自主矿物粉尘的污染。包裹体中六边形状的稀土子矿物 (富碳铈矿?) 一般都在  $407 \sim 428^\circ\text{C}$  范围内熔化, 很有意思的是稀土及其它子矿物在降温后又重结晶出现。显微测温分析和扫描电镜研究表明白云鄂博矿床包裹体中稀土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。白云鄂博矿床的成矿流体为高盐度、富含  $\text{CO}_2$  和稀土的热液。这种流体既可以交代围岩白云岩形成稀土矿床也可以充填围岩裂隙形成脉状稀土矿体。

## 3 富含稀土的碳酸岩流体演化与成矿作用

根据前人的实验资料<sup>[42-44]</sup>, 含稀土  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{Cl}-\text{F}$  流体在高温下具有较强的搬运大离子亲石元素和高场强元素的能力。实际上, 刚从碳酸岩岩浆中分离出来的富气、富碱、富碳流体应称之为“熔体”, 其密度 Wolff<sup>[45]</sup> 认为小于  $2.0\text{ g/cm}^3$ 。Norton 等<sup>[46]</sup> 发现, 如果熔体中溶解的卤素扩大 3 倍, 碳酸岩熔浆的粘度将减小 3 个数量级。可以预期, 该极低粘度的碳酸岩熔体沿断裂和先成脉体等构造薄弱部位可迅速上升至浅地表<sup>[47]</sup>。至于被捕获在稀土矿床中的碳酸岩流体, 有学者认为它代表了由碳酸岩母熔浆发生熔体-流体不混溶作用后的液相端员<sup>[48]</sup>, 并得到了实验结果的验证<sup>[15, 49]</sup>。但也有学者认为它就是初始的富碱碳酸岩熔体及其气相组分<sup>[34]</sup>, 而不同成分的 (盐水溶液相、富碳相和固相) 包裹体则是该碳酸岩熔体分异后再由“卡脖子”或不均匀捕获而形成的。

根据 Bühn 等<sup>[34]</sup> 的研究, 富碱碳酸岩流体中  $\Sigma\text{REE}$  和 Sr 的溶解量都可以超过 3% (质量分数) 以上, Th, U 和 Ba 的质量分数也可分别达到  $1\,600 \times 10^{-6}$ ,  $130 \times 10^{-6}$  和  $8\,000 \times 10^{-6}$ 。我国白云鄂博矿为一超大型 Fe-REE-Nb 矿床, 其稀土储量占到了全世界稀土储量的 70%, 要达到如此高的稀土元素巨量“堆积”, 显然流体的搬运富集功不可没。在高温

热液中铁主要是以 Fe-Cl 络合物的形式迁移的<sup>[50, 51]</sup>。鉴于白云鄂博矿床中有条带状铁建造、霓石化蚀变以及原生和次生萤石化蚀变<sup>[52]</sup>, 推测热液的初始 pH 较低, 氧逸度也被赤铁矿-磁铁矿矿物缓冲对缓冲。根据前人实验数据<sup>[51]</sup>, 白云鄂博高盐热液中的初始 Fe 的溶解度较高, 可以达到 1% ~ 1.5% (质量分数)。

从有限的高温实验<sup>[53]</sup>和低温热力学推导<sup>[44, 54]</sup>数据来看, 低 pH 值有助于 REE 络合物的稳定。高温条件下, REE 可以和氯、碳酸根特别是氟形成络合物, 白云鄂博矿床中萤石等氟化物矿物较多则表明成矿热液的 F 的初始浓度极高, 也间接预示着热液中 REE 元素的溶解度很高。稀土矿床中有大量的成矿期捕获的富 CO<sub>2</sub> 包裹体, 这表明 REE 矿物是从富 CO<sub>2</sub> 流体中形成的, 但这又和 REE 在富 CO<sub>2</sub> 流体中溶解度较低的结果<sup>[55, 56]</sup>相矛盾。

运移 REE 的酸性流体与碳酸盐围岩反应可造成热液的 pH 升高, 引起 REE 矿物和 Fe 氧化物的沉淀<sup>[34, 38]</sup>; 另一方面, 萤石、F-磷灰石和 REE-氟碳酸盐矿物的沉淀降低了流体中 F 的浓度及其缓冲能力, 更加剧了 REE 矿物的沉淀<sup>[57, 58]</sup>, 流体中 CO<sub>2</sub> 含量的增加也降低了其它溶解性组分 (如方解石等) 的溶解度<sup>[59]</sup>, 这也许是白云鄂博矿床方解石型白云岩<sup>[60]</sup>形成的原因。流体中发生的水溶液相-含碳相不混溶或热液沸腾也造成 Fe 氧化物的沉淀<sup>[51]</sup>。

尽管在成矿晚阶段时流体的温度和盐度已较低, 但其中的 REE 仍是活动性组分<sup>[34, 35]</sup>。在白云鄂博矿床中该阶段形成的 Ca-REE 氟碳酸盐沉淀在萤石的裂隙中或晶洞内, 而黄河矿 (BaCa(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>F) 就与脉状和晶洞状重晶石共生在一起<sup>[61]</sup>, Williams-Jones 等<sup>[58]</sup>认为 Ca-REE 氟碳酸盐与萤石是典型的低温矿物组合。因此, 高盐度、富含 CO<sub>2</sub> 和稀土的成矿热液在白云鄂博矿床的形成过程中起着极其重要的作用。

#### 参考文献:

- [ 1 ] 张培善, 陶克捷, 杨主明, 等. 中国稀土矿物学[ M ]. 北京: 科学出版社, 1998. 180-201.
- [ 2 ] GITTINS J. The origin and evolution of carbonatite magma[ A ]. BELL K. *Carbonatites: Genesis and Evolution*[ M ]. London: Unwin Hyman, 1989. 580-600.
- [ 3 ] WYLLIE P J. Discussion of recent papers on carbonated peridotite, bearing on mantle metasomatism and magmatism[ J ]. *Earth Planet Sci Lett*, 1987, 82: 391-397.
- [ 4 ] ANDERSON T. Magmatic fluids in the Fen carbonatite complex, SE Norway: evidence of mid-crustal fractionation from solid and fluid inclusions in apatite[ J ]. *Contrib Mineral Petrol*, 1986, 93: 491-503.
- [ 5 ] MOROGAN V, LINDBLOM S. Volatiles associated with the alkaline-carbonatite magmatism at Aln<sup>9</sup>, Sweden: a study of fluid and solid inclusions in minerals from the Langarsholmen ring complex[ J ]. *Contrib Mineral Petrol*, 1995, 122: 262-274.
- [ 6 ] SCHLEICHER H, KELLER J, KRAMM U. Isotope studies on alkaline volcanic and carbonatites from the Kaiserstuhl, Federal Republic of Germany[ J ]. *Lithos*, 1990, 26: 21-35.
- [ 7 ] SMITHIES R H, MARSH J S. The Marinkas Quellen carbonatite complex, Southern Namibia: carbonatite magmatism with an uncontaminated depleted mantle signature in a continental setting[ J ]. *Chemical Geology*, 1998, 148: 201-212.
- [ 8 ] TILTON G R, BELL K. Sr-Nd-Pb isotope relationship in late Archean carbonatites and alkaline complexes: applications to the geochemical evolution of Archean mantle[ J ]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58: 3145-3154.
- [ 9 ] HOENLE K A, TILTON G R. Sr-Nd-Pb isotope data for Fuerteventura (Canary Islands) basal complex and subaerial volcanics: applications to magma genesis and evolution[ J ]. *Mineral Petrogr Mitt*, 1991, 71: 3-18.
- [ 10 ] BELL K, BLENKINSOP J. Archean depleted mantle-evidence from Nd and Sr initial isotope ratios of carbonatites[ J ]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, 51: 291-298.
- [ 11 ] WOOLLEY A R, KEMPE D R C. Carbonatite: nomenclature, average chemical compositions, and element distribution[ A ]. BELL K. *Carbonatites: Genesis and Evolution*[ M ]. London: Unwin Hyman, 1989. 1-14.
- [ 12 ] MOROGAN V. Ijolite vs carbonatite as sources of fertilization[ J ]. *Terra Nova*, 1994, 6: 166-176.
- [ 13 ] 杨学明, 杨晓勇, 范宏瑞, 等. 霓长岩岩石学特征及其地质意义评述[ J ]. *地质论评*, 2000, 46: 481-490.
- [ 14 ] FREESTONE I C, HAMILTON D L. The role of liquid immiscibility in the genesis of carbonatites: an experimental study[ J ]. *Contrib Mineral Petrol*, 1980, 73: 105-117.
- [ 15 ] BROOKER R A, HAMILTON D L. Three-liquid immiscibility and the origin of carbonatites[ J ]. *Nature*, 1990, 346: 459-462.
- [ 16 ] Le BAS M J. Diversification of carbonatite[ A ]. BELL K. *Carbonatites: Genesis and Evolution*[ M ]. London: Unwin Hyman, 1989. 428-447.
- [ 17 ] SWEENEY R J. Carbonatite melt compositions in the Earth's mantle[ J ]. *Earth Planet Sci Lett*, 1994, 128: 259-270.
- [ 18 ] STOPPA F, CUNDARI A. A new Italian carbonatite occurrence at Cupello (Rieti) and its genetic significance[ J ]. *Contrib Mineral Petrol*, 1995, 122: 275-288.
- [ 19 ] WYLLIE P J, LEE W J. Model system controls on conditions for formation of magnesiocarbonatite and calciocarbonatite magmas from the mantle[ J ]. *J Petrol*, 1998, 39: 1885-1893.
- [ 20 ] WOLFF J A. Physical properties of carbonatite magmas inferred from

- molten salt data, and application to extraction patterns from carbonatite-silicate magma chambers[ J ]. *Geological Magazine* , 1994 , 131 : 145-153.
- [ 21 ] MOROGAN V , LINDBLOM S. Volatiles associated with the alkaline carbonatite magmatism at Aln<sup>9</sup> , Sweden : a study of fluid and solid inclusions in minerals from the Ingårsholmen ring complex[ J ]. *Contrib Mineral Petrol* , 1995 , 122 : 262-274.
- [ 22 ] WYLLIE P J. Experimental studies of carbonatite problems : The origin and differentiation of carbonatite magmas[ A ]. TUTTLE O F , GITTINS. *Carbonatites*[ M ]. New York : Interscience , 1966 . 311-352.
- [ 23 ] ANDERSEN T , O 'REILLY S Y , GRIFFIN W L. The trapped fluid phase in upper mantle xenoliths from Victoria , Australia : implication for mantle metasomatism[ J ]. *Contrib Mineral Petrol* , 1984 , 88 : 72-85.
- [ 24 ] ASPDEN J A. The mineralogy of primary inclusions in apatite extracted from Aln ijolite[ J ]. *Lithos* , 1980 , 13 : 263-268.
- [ 25 ] SANSON I , LIU W , WILLIAMS J A E. The nature of orthomagmatic hydrothermal fluids in the Oka carbonatite , Quebec , Canada : evidence from fluid inclusions[ J ]. *Geochim Cosmochim Acta* , 1995 , 59 : 1963-1977.
- [ 26 ] NESBITT B E , KELLY W C. Magmatic and hydrothermal inclusions in carbonatite of the Magnet Cove complex , Arkansas[ J ]. *Contrib Mineral Petrol* , 1977 , 63 : 271-294.
- [ 27 ] TING W , RANKIN A H , WOOLLEY A R. Petrogenetic significance of solid carbonate inclusions in apatite of the Sukulu carbonatite , Uganda[ J ]. *Lithos* , 1994 , 31 : 177-187.
- [ 28 ] RANKIN A H , LE BAS M J. Liquid immiscibility between silicate and carbonate melts in naturally occurring ijolite magma[ J ]. *Nature* , 1974 , 250 : 206-209.
- [ 29 ] RANKIN A H. Fluid inclusion studies in apatite from carbonatites of the Wasaki of Western Kenya[ J ]. *Lithos* , 1975 , 8 : 123-136.
- [ 30 ] HAAPALA I. Fluid inclusions in apatite of the Sokli carbonatite , Finland-A preliminary report[ J ]. *Geology* , 1980 , 32 : 83-87.
- [ 31 ] Le BAS M J. Nephelinites and carbonatites[ A ]. FITTON J G , UPTON B G T. *Alkaline Igneous Rocks*[ M ]. *Geological Society Special Publication*( London ) , 30 : 53-80.
- [ 32 ] M<sup>9</sup> LLER P , MORTEANI G , SCHLEY F. Discussion of REE distribution patterns of carbonatites and alkalic rocks[ J ]. *Lithos* , 1980 , 13 : 171-179.
- [ 33 ] 曹荣龙, 朱寿华, 王俊文. 白云鄂博铁-稀土矿床的物质来源和成因理论问题[ J ]. *中国科学( B )* , 1994 , 24 : 1298-1307.
- [ 34 ] BüHN B , RANKIN A H. Composition of natural , volatile-rich Na-Ca-REE-Sr carbonatitic fluids trapped in fluid inclusions[ J ]. *Geochim Cosmochim Acta* , 1999 , 63 : 3781-3797.
- [ 35 ] WILLIAMS J A , SAMSON L M , OLIVO G R. The Genesis of hydrothermal fluorite-REE deposits in the Gallinas Mountains , New Mexico[ J ]. *Economic Geology* , 2000 , 95 : 327-342.
- [ 36 ] 牛贺才, 单强, 林茂青. 四川冕宁稀土矿床的矿物包裹体研究[ J ]. *地球化学* , 1995 , 25 : 560-567.
- [ 37 ] Ver den KERKHOF A , THIÉRY R. Carbonic inclusion[ J ]. *Lithos* , 2001 , 55 : 49-68.
- [ 38 ] SMITH M P , HENDERSON P. Preliminary fluid inclusion constraints on fluid evolution in the Bayan Obo Fe-REE-Nb deposit , Inner Mongolia , China[ J ]. *Economic Geology* , 2000 , 95 : 1371-1388
- [ 39 ] 范宏瑞, 谢奕汉, 王英兰. 扫描电镜下流体包裹体中子矿物的鉴定[ J ]. *地质科技情报* , 1998 , 17( 增刊 ) : 111-117.
- [ 40 ] 谢奕汉, 王英兰, 张汝藩. 白云鄂博矿床流体包裹体中稀土矿物的发现[ J ]. *科学通报* , 1995 , 40 : 1870-1872.
- [ 41 ] BüHN B , RANKIN A H , RADTKE M , et al. Burbankite , a ( Sr , REE , Na , Ca )-carbonate in fluid inclusions from carbonate-derived fluids : identification and characterization using Laser Raman spectroscopy , SEM-EDX , and synchrotron micro-XRF analysis[ J ]. *American Mineralogist* , 1999 , 84 : 1117-1125.
- [ 42 ] CANTRELL K J , BYRNE R H. Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions[ J ]. *Geochim Cosmochim Acta* , 1987 , 51 : 597-605.
- [ 43 ] BRENNAN J M , SHAW H F , RYERSON F J , et al. Mineral-aqueous fluid partitioning of trace elements at 900 °C and 2.0 GPa : constraints on the trace element chemistry of mantle and deep crustal fluids[ J ]. *Geochim Cosmochim Acta* , 1995 , 59 : 3331-3350.
- [ 44 ] WOOD S A. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium 2. Theoretical predictions of speciation in hydrothermal solutions to 350°C at saturation water vapor pressure[ J ]. *Chem Geol* , 1990 , 88 : 99-125.
- [ 45 ] WOLFF J A. Physical properties of carbonatite magmas inferred from molten salt data , and application to extraction patterns from carbonatite silicate magma chambers[ J ]. *Geol Mag* , 1994 , 131 : 145-153.
- [ 46 ] NORTON G , PINKERTON H. Rheological properties of natrocarbonatite lavas from Oldoinyo Lengai , Tanzania[ J ]. *Eur J Mineral* , 1997 , 9 : 351-364.
- [ 47 ] TREIMAN A H , SCHEDL A. Properties of carbonatite magma and processes in carbonatite magma chambers[ J ]. *J Geol* , 1983 , 91 : 437-447.
- [ 48 ] ROEDDER E. Fluid Inclusions[ J ]. *Reviews in Mineralogy* , 1984 , 12 : 1-644.
- [ 49 ] MITCHELL R H. Carbonate-carbonate immiscibility , neighborite and potassium iron sulphide in Oldoinyo Lengai natrocarbonatite[ J ]. *Min Mag* , 1997 , 61 : 779-789.
- [ 50 ] CHOU I-M , EUGSTER H P. Solubility of magnetite in supercritical chloride solution[ J ]. *American J Science* , 1977 , 277 : 1296-1314.
- [ 51 ] KWAK T A P , BROWN W M , ABEYSINGHE P B , etc. Fe solubilities in very saline hydrothermal fluids : their relation to zoning in some ore deposits[ J ]. *Economic Geology* , 1986 , 81 : 447-465.
- [ 52 ] 白鸽, 袁忠信, 吴澄宇, 等. 白云鄂博矿床地质特征和成因论议[ M ]. 北京 : 地质出版社 , 1996.
- [ 53 ] AYERS J C , WATSON E B. Solubility of apatite , monazite , zircon and rutile in supercritical aqueous fluids with implications for subduction zone geochemistry[ J ]. *Royal Society of London Philosophical Transaction A* , 1991 , 335 : 365-375.
- [ 54 ] HAAS J R , SHOCK E L , SASSANI D C. Rare earth elements in hydrothermal systems : estimates of standard partial model thermodynam-

- ic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures [ J ]. *Geochim Cosmochim Acta* ,1995 , 59 : 4329-4350.
- [ 55 ] MEEN J K , EGGLEER D H , AYERS J C. Experimental evidence for very low solubilities of rare-earth elements in CO<sub>2</sub>-rich fluids at mantle conditions [ J ]. *Nature* , 1989 , 340 : 301-302.
- [ 56 ] WEBSTER J D , HOLLOWAY J R , HERVIG R L. Partitioning of lithophile trace elements between H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> fluids and topaz rhyolite melt [ J ]. *Economic Geology* , 1989 , 84 : 116-134.
- [ 57 ] GIERŃ. Formation of rare earth minerals in hydrothermal systems [ J ]. WALL A P , WILLIAMS C T. *Rare Earth Minerals : Chemistry , Origin and Ore Deposits* [ M ]. London : Chapman and Hall , 1996 . 105-150.
- [ 58 ] WILLIAMS JONES A E , WOOD S A. A preliminary petrogenetic grid for REE fluorocarbonates and associated minerals [ J ]. *Geochim Cosmochim Acta* , 1992 , 56 : 725-738.
- [ 59 ] FEIN J B , WALTHER J V. Calcite solubility in supercritical CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O fluid [ J ]. *Geochim Cosmochim Acta* , 1987 , 51 : 1665-1673.
- [ 60 ] 陶克捷, 杨主明, 张培善, 等. 白云鄂博矿区周围火成碳酸岩岩墙地质特征 [ J ]. 地质科学, 1998, 33 : 73-83.
- [ 61 ] 中国科学院地球化学研究所. 白云鄂博矿床地球化学 [ M ]. 北京 : 科学出版社, 1988. 1-546.

## CARBONATITIC FLUIDS AND REE MINERALIZATION

FAN Hong-ru<sup>1</sup> , XIE Yi-han<sup>1</sup> , WANG Kai-yi<sup>1</sup> , YANG Xue-ming<sup>2</sup>

( 1. *Institute of Geology and Geophysics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100029 , China ;*

2. *Department of Earth and Space Science , University of Science and Technology of China , Hefei 230026 , China )*

**Abstract :** Igneous carbonatites can intrude into both continental and oceanic tectonic settings. Most carbonatites in continental settings are associated in space and time with events of crustal thinning. The carbonated alkaline melt shows the high capability of transporting large-ion-lithophile and high-field-strength elements at high temperatures. Primary fluid inclusions in carbonatite complex generally comprise liquid-vapour , daughter mineral-bearing aqueous , CO<sub>2</sub>-bearing , CO<sub>2</sub> + daughter mineral-bearing solid , and silicate melting inclusions. Fluid inclusions in REE deposits can also be distinguished into liquid-vapour , aqueous-carbonic and aqueous liquid-vapour-solid inclusions. REE minerals identified as daughter inclusions are the special feature in this type of deposit. Alkali-carbonatite fluids are capable of transporting huge amounts of REE , Sr , Th and Fe. The interaction of the fluids with carbonate host rocks and the fluid immiscibility are the key factors in the precipitation of both REE minerals and Fe oxides. The transport and precipitation of REE can last to the late stage of fluid influx despite of low temperatures and salinities.

**Key words :** carbonatite ; magmatic melt ; ore-forming fluid ; REE deposits