# 白云鄂博稀土氟碳酸盐矿物的共面网定向附生结构

杨学明 ④ 张培善㈣ 陶克捷㈣ 杨晓勇 ④ 陈双喜
邹明龙 ④ M. J. Le Bas R. N. Wilson R. Branson
L. S. Campbell T. C. Williams P. Henderson

( 中国科学技术大学地球与空间科学系, 合肥 230026; ④第三世界科学院中国科学技术大学地球科学和天文学高级研究中心, 合肥 230026; ㈣中国科学院地质研究所, 北京 100029; 安徽省地质研究所, 合肥 230006; Department of Geology, University of Leicester, Leicester LE1 7RH, UK; The Natural History Museum, London SW7 5BD, UK)

摘要 首次在白云鄂博碳酸岩岩墙中发现了氟碳铈矿和氟碳钙铈矿等稀土氟碳酸盐矿物, 并运用偏光显微镜、阴极发光、扫描电子显微镜和电子探针等手段对其进行了观察和分析. 研究表明, 氟碳铈矿很少呈单一均匀晶体存在, 多含有氟碳钙铈矿微细客晶, 沿(001)面网与其构成规则的共面网定向附生结构(epitaxy). 氟碳钙铈矿也含有氟碳铈矿微细客晶, 它们形成规则的面衍生结构. 这种面衍生结构是矿物因结晶介质的化学成分变化所引起的, 是从碳酸岩浆中直接结晶过程中所形成的.

关键词 氟碳铈矿 氟碳钙铈矿 共面网定向附生结构 碳酸岩 白云鄂博

稀土氟碳酸盐系列矿物因其重要的经济价值、多样的地质产状、复杂的晶体结构和连生关系而倍受矿物学家的关注[1~5]. 白云鄂博超大型 REE_Nb_Fe 矿床是世界上最大的稀土矿床, 其稀土元素主要赋存在氟碳铈矿和独居石中[2,3,6]. 因此, 研究它们的地质产状和矿物学特征不仅可以为矿山开采、工业选矿和加工利用提供重要依据, 而且为探讨矿床成因提供关键线索. 文献[7]指出在白云鄂博地区存在碳酸岩岩墙, 并且指出其地球化学特征与赋矿 H8 白云石大理岩非常相似. Yuan 等人[8]也论证了赋矿白云岩具有碳酸岩的矿物学和地球化学特点. 然而, 在已发表的有关白云鄂博碳酸岩岩墙的文献中, 还没有关于稀土氟碳酸盐矿物的报道. 自从 1988 年 8 月以来, 我们对白云鄂博碳酸岩岩墙进行了系统的研究, 采集了 300 余件样品, 磨制了 100 余块两面光薄片, 运用偏光显微镜、阴极发光、扫描电子显微镜和电子探针等手段进行观察和分析, 首次在碳酸岩岩墙中发现了氟碳铈矿和氟碳钙铈矿等稀土氟碳酸盐矿物. 本文就矿物的化学成分、稀土配分和共面网定向附生结构作了研究.

## 1 碳酸岩岩墙的地质特征

研究的碳酸岩岩墙位于白云鄂博矿床东矿北东约 3 km 的都拉哈拉, 斜切白云鄂博群底部 H1 粗粒石英砂岩和砾岩以及 H2 的细粒石英岩. 岩墙的走向约 40°, 倾向北西, 倾角 85°~89°; 岩墙地表露头长约 60 m, 宽度 1.1~1.5 m. 岩墙与 H1 和 H2 围岩界线分明, 在其两侧的接触带形成以钠铁闪石_镁质钠闪石、钠长石、金云母为特征的宽约 10~20 cm 的霓长岩带. 这些以碱质为特征的矿物有时沿围岩中的裂隙及节理分布, 离开接触带可达 20~30 m 之遥.

碳酸岩的岩性虽然较为均一, 但是常见有围岩的捕虏体和捕虏晶, 如石英砂岩、石英岩和霓长岩、钠铁闪石等. 岩石呈细粒结构, 有时为似斑状结构. 因受后期构造的影响, 岩石发生了强烈变形, 组成矿物多呈定向排列, 大的方解石斑晶的解理缝发生弯曲, 出现波状消光. 组

成岩石的主要矿物是方解石, 呈自形_半自形, 粒径为 0.2~ 0.4 mm, 大的斑晶可达 5~ 7 mm; 颗粒之间多保留 120°的三连晶关系, 为典型的细粒火成碳酸岩结构, 所以可把岩石称为细粒方解石碳酸岩(alvikite). 次要矿物为氟碳铈矿和氟碳钙铈矿, 多呈自形 半自形粒状, 粒径为 0.01~ 0.07 mm, 但是大者可达 0.3~ 0.5 mm (图 1(a)), 往往许多细小颗粒组成粒状集合体, 与方解石呈相嵌接触关系, 说明它们是从碳酸岩浆直接结晶而成的原生矿物; 镜下多呈浅褐色_淡黄色, 多色性微弱, 正高突起, 高级干涉色. 此外, 岩石还含有钠铁闪石_镁质钠闪石、磷灰石、磁铁矿、独居石、褐帘石、石英、萤石和重晶石等.

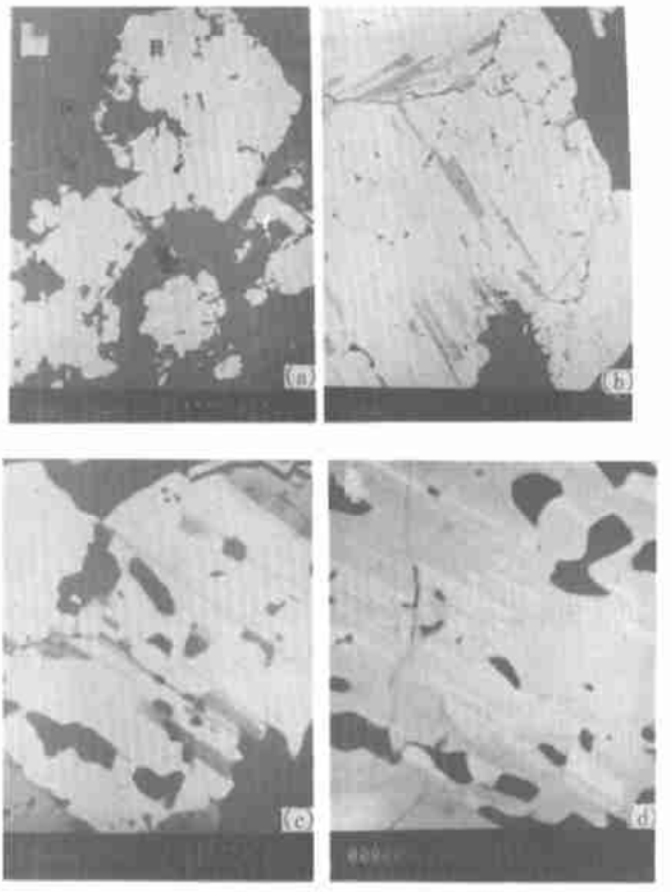


图 1 白云鄂博碳酸岩岩墙中的稀土氟碳酸盐矿物的 SEM 背散射电子图像

(a) 垂直氟碳铈矿 c 轴的具有完好六边形切面, B 为氟碳铈矿, C 是方解石, 薄片样品号 93/149; (b) 氟碳铈矿主晶(灰白色) 中含有氟碳钙铈矿微细客晶条纹(灰色), 这些条纹细密且规则沿(0001) 分布, 切面方向近于平行 c 轴, 薄片样品号 93/149; (c) 氟碳铈矿主晶(灰白色) 中含有氟碳钙铈矿客晶条纹(灰色), 氟碳钙铈矿条纹规则沿(0001) 分布, 薄片样品号 93/149; (d) 氟碳钙铈矿主晶(灰色) 中含有氟碳铈矿客晶条纹(灰白色), 氟碳钙铈矿条纹规则沿(0001) 分布, 薄片切面方向近于平行 c 轴, 样品号 90/43

## 2 样品分析

我们在从碳酸岩岩墙采集到的 93/149, CD13, 90/39, 90/42, 90/43, 90/44, 90/45 和 90/52 等样品中都找到了氟碳铈矿和氟碳钙铈矿. 样品制备成大小为 2.8 cm × 4.6 cm 的光薄片. 首先在扫描电子显微镜(SEM) 下观察稀土氟碳酸盐矿物的形态、交生关系、物相主要成分特点, 然后选取理想的颗粒再上电子探针(EMPA) 进行成分测试. 扫描电子显微镜的观察和分析在 Leicester 大学地质系的 Hitachi S_520(带能谱定性分析) 机器上进行, 工作电压为 20 kV, 电流为 18 mA. 样品的化学成分分析在伦敦自然历史博物馆的 Cameca SX50 电子探针上完成的. Ca, Sr, Y, Ba, La, Ce, Th 和 U 由 PET 测试. F 由 PCl 分析; Pr, Nd, Sm 和 Gd 由 LIF 测试; Na, Mg, Al 和 Si 由 TAP 测试. 实验条件为 15.0 kV 和 20 nA. 电子束直径采用 1 μm 和 5 μm 分别分析含有氟碳钙铈矿微细客晶的氟碳铈矿颗粒和颗粒较大的成分较为均匀的稀土氟碳酸盐矿物. 采用的标样包括天然矿物、人工合成玻璃和金属. 稀土元素的分析精度多优于 0.10% ($REE_2O_3$wt%); BaO 和 SrO 优于 0.05%; $ThO_2$ 和 $UO_2$ 优于 0.1% . 原始分析数据采用 PAP 程序进行校正.

## 3 结果与讨论

SEM 观察表明, 氟碳铈矿很少呈单一均匀晶体存在, 多含有氟碳钙铈矿微细客晶, 与其构成规则的共面网定向附生结构(epitaxy), 简称为面衍生结构; 它们的连生结晶方向平行(0001) 面网. 这种面衍生结构在平行 c 轴的晶体切面上非常清晰(图 1(b)、(c) 和(d)); 也观察到了垂

直氟碳铈矿 c 轴的具有完好六边形切面(图 1(a)),在该切面上晶体成分较为均匀,它与方解石呈相嵌关系,反映它们是同时结晶作用的产物. 同样,氟碳钙铈矿也含有氟碳铈矿微细客晶,它们形成规则的面衍生结构. 这些面衍生结构的成因问题值得深入研究,可能有三种成因方式:(1)因结晶介质的成分变化所引起的;(2)矿物结晶形成之后因为温度的缓慢变化而发生出溶所形成的;(3)因后期热液交代而成. 从这些矿物的寄主碳酸岩岩石的细粒结构和地质产状,可以判断岩石的冷却速率很快,从而排除了矿物面衍生结构是因为温度的变化而发生出溶所形成的可能性. 偏光显微镜和 SEM 观察均表明矿物颗粒虽然受到后期热液的溶蚀,但是并没有影响其中的客晶条纹的规则分布,说明面衍生结构是矿物因结晶介质的化学成分变化所引起的,是从碳酸岩浆中直接结晶过程中所形成,因此排除了面衍生构造是后期热液交代成因的可能性.

EMPA 定量分析证实了 SEM 观察的结果,表明不仅氟碳铈矿中可出现共面网定向附生的氟碳钙铈矿微细条纹(表 1,图 1(b)、(c)),而且以氟碳钙铈矿为主晶的也存在氟碳铈矿细条纹(表 1,图 1(d)). 它们都具有典型的轻稀土强富集型配分型式,且 Ce> La> Nd; SrO 含量较高,通常 $ThO_2$> $UO_2$(个别测点除外),具有典型的碳酸岩型氟碳铈矿和氟碳钙铈矿的化学成分和稀土配分型式的特征,与 Mountain Pass 和 Karonge 碳酸岩中的同类矿物[9, 10]非常相似. 值得注意的是,它们的稀土配分型式与白云鄂博赋矿白云石大理岩和矿床中的这些矿物[2, 3]也能相对比.

表 1 白云鄂博碳酸岩墙中的稀土氟碳酸盐矿物的 EMPA 定量分析结果

| 样品号 | 93/149 | | | 93/149 | | | 90/43 | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 颗粒编号 | 3 | | | 4 | | | 1 | | | | |
| 测点位置 | 边部 | 中间 | 核心 | 中间 | 中间 | 中间 | 边部 | 边部 | 中间 | 中间 | 中间 |
| 矿物 | B | B | B | P | P | B | B | P | P | P | B |
| $SiO_2$ | 0.15 | 0.25 | 0.11 | 0.12 | 0.10 | 0.16 | 0.12 | 0.14 | 0.14 | 0.17 | 0.14 |
| $ThO_2$ | 0.18 | 0.22 | 0.18 | 0.63 | 0.42 | 0.22 | 0.26 | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 |
| $UO_2$ | < 0.10 | < 0.10 | 0.12 | < 0.10 | 0.18 | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | 0.16 | < 0.10 | < 0.10 |
| $Al_2O_3$ | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 |
| $Y_2O_3$ | < 0.05 | < 0.05 | < 0.05 | 0.13 | < 0.05 | < 0.05 | 0.82 | 0.25 | 0.85 | 0.71 | 0.53 |
| $La_2O_3$ | 24.01 | 25.52 | 25.30 | 19.92 | 21.20 | 26.54 | 24.80 | 18.81 | 18.09 | 18.18 | 23.96 |
| $Ce_2O_3$ | 34.43 | 35.47 | 35.20 | 29.06 | 30.89 | 36.13 | 36.14 | 31.43 | 30.84 | 29.39 | 36.83 |
| $Pr_2O_3$ | 3.62 | 3.46 | 3.58 | 3.17 | 3.36 | 3.59 | 2.90 | 2.63 | 2.69 | 2.27 | 2.95 |
| $Nd_2O_3$ | 7.56 | 7.18 | 7.04 | 6.97 | 7.01 | 7.15 | 8.00 | 7.83 | 8.01 | 6.94 | 8.33 |
| $Sm_2O_3$ | 0.67 | 0.55 | 0.60 | 0.64 | 0.59 | 0.58 | 0.74 | 0.72 | 0.83 | 0.70 | 0.79 |
| $Gd_2O_3$ | 0.19 | < 0.105 | < 0.105 | < 0.105 | < 0.105 | < 0.105 | 0.17 | 0.43 | 0.49 | 0.39 | 0.29 |
| MgO | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 |
| CaO | 3.38 | 1.44 | 2.18 | 9.92 | 8.19 | 0.62 | 0.18 | 9.86 | 9.88 | 12.3 | 0.10 |
| SrO | 0.37 | < 0.05 | 0.16 | 0.51 | 0.33 | < 0.05 | 0.16 | 0.70 | 0.87 | 0.77 | < 0.05 |
| BaO | 0.12 | 0.14 | 0.25 | 0.14 | < 0.05 | 0.12 | 0.10 | 0.08 | 0.10 | 0.07 | 0.11 |
| $Na_2O$ | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 | < 0.10 |
| $CO_2$[a)] | 21.96 | 21.57 | 21.77 | 21.95 | 21.98 | 21.67 | 21.44 | 22.45 | 22.51 | 22.63 | 21.31 |
| F | 7.76 | 7.89 | 7.79 | 6.37 | 6.53 | 8.36 | 7.89 | 7.85 | 7.73 | 5.90 | 8.26 |
| 总量 | 104.40 | 103.69 | 104.28 | 99.53 | 100.77 | 105.14 | 103.72 | 103.72 | 103.18 | 100.49 | 103.61 |
| $-O=F_2$ | 3.26 | 3.31 | 3.27 | 2.68 | 2.74 | 3.51 | 3.31 | 3.30 | 3.25 | 2.48 | 3.47 |
| 总量 | 101.14 | 100.38 | 101.01 | 96.85 | 98.03 | 101.63 | 100.41 | 99.90 | 99.94 | 98.02 | 100.14 |

a) $CO_2$ 为理论计算值; B 为氟碳铈矿; P 为氟碳钙铈矿

致谢 作者衷心感谢包头稀土钢铁公司矿山研究所的张士运,王文志和郝平海,矿山办的黄声光和白云鄂博矿

山的吴占江等同志在野外工作中所给予的帮助. Miyawaki 博士向作者提供了稀土氟碳酸盐矿物的晶体结构研究资料. 本文是中国科学院和英国皇家学会的合作项目的部分成果,并得到英国皇家学会和英国文化委员会的研究基金(Fellowship)及中国科学院留学经费择优支持回国工作基金和中国科学技术大学青年科学基金的资助.

## 参 考 文 献

1 Donnay G, Donnay J D H. The crystallography of basnasite, parisite, rontgenite and synchysite. Am Mineral, 1953, 38(8): 932~ 963
2 张培善,陶克捷. 白云鄂博矿物学. 北京:科学出版社, 1986. 97~ 119
3 Zhang Peishan, Yang Zhuming, Tao Kejie, et al. Mineralogy and Geology of Rare Earth Elements in China. Beijing: Science Press, 1995. 1~ 209
4 Ni Y, Hughes J M. The atomic arrangement of bastnasite_(Ce), $Ce(CO_3)F$, and structural elements of synchysite_(Ce), rontgenite_(Ce), and parisite_(Ce). Am Mineral, 1993, 78: 415~ 418
5 Wang L B, Ni Y, Hughes J M, et al. The atomic arrangement of synchysite_(Ce), $CeCa(CO_3)F_2$. Can Mineral, 1994, 32: 865~ 871
6 中国科学院地球化学研究所. 白云鄂博矿床地球化学. 北京:科学出版社, 1988
7 Le Bas M J, Keller J, Tao K, et al. Carbonatite dykes at Bayan Obo, Inner Mongolia, China. Mineral Petrol, 1992, 46(2): 195~ 228
8 Yuan Z, Bai G, Wu C, et al. Geological features and genesis of the Bayan Obo REE ore deposit, Inner Mongolia, China. Applied Geochem, 1992, 7(4): 429~ 442
9 Meyer R J. Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, 8th ed. Berlin: Springer_Verlag, 1984. 89~ 149
10 Mariano A N. Economic geology of rare earth elements. Reviews in Mineralogy, 1989, 21: 309~ 334

(1997-04-03 收稿, 1997-07-02 收修改稿)

# 内蒙古狼山炭窑口一带钾质细碧岩的发现

彭润民
(中国地质大学,北京 100083; 化学工业部化学矿产地质研究院,涿州 072754)

摘要 根据炭窑口一带狼山群二组中的钠(钾)长绿片岩夹层呈绿色、外观致密、具有变余中空骸晶与变余(聚)斑结构及变余杏仁构造、其 $K_2O$= 4.23%~ 5.93%> $Na_2O$= 2.15%~ 3.14% ($K_2O$+ $Na_2O$= 6.51%~ 8.08%)、多种岩石化学图解结果一致表明其是正变质岩及其 Sm_Nd 等时线年龄为 1824 Ma(相应 $T_{DM}$= 2 006~ 2 132 Ma)等特征,确认其原岩是钾质细碧岩. 结合在东升庙、霍各乞、甲生盘矿床已找到的变质火山岩(凝灰岩)夹层和狼山~ 渣尔泰山裂陷槽含矿建造的总体特征,可为深入研究该裂陷槽在中元古代的地壳活动与演变、同沉积期火山作用与成矿的关系等提供新信息与新思路.

关键词 钾质细碧岩 中元古界 狼山群二组 炭窑口矿床 狼山南侧 内蒙古

中元古界狼山群(有的研究者将它归为渣尔泰群[1])是华北地台北缘西段狼山地区重要的含矿建造,内产东升庙、炭窑口、霍各乞三个超大型[2]、大型 Cu-Pb-Zn 硫化物矿床(图 1)[3]. 近年已先后在霍各乞与东升庙矿区及外围确认有同沉积期的变质火山岩夹层[4,5],这为进一