

<http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/index.aspx>

# 白云鄂博铁矿矿物包裹体成分的研究 和热液交代作用的模拟实验

曾贻善 王凤珍 何宗丽

刘国平 王成强 郝吉成

(北京大学地质系)

用真空烧爆、水浸取法测定了白云鄂博铁矿主、东矿的萤石、赤铁矿、磁铁矿、钠辉石、白云石等矿物的包裹体成分(钾、钠、钙、镁、氟、氯、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、和 $\text{SiCO}_2$ 及pH)。成分数据的聚类分析表明,氧化铁矿物一部分与沉积成因的白云岩有关,而另一部分与热液交代产物(萤石、钠辉石)有关。300℃和 $5 \times 10^7 \text{Pa}$ 时,酸性Na-F-Cl溶液在“静态-动态”交替条件下与赤铁矿-白云岩反应的结果是形成萤石-赤铁矿-钠(铁)硅酸盐组合。流动反应有利于交代作用的进行和铁在热液中运移。

## 前 言

白云鄂博铌稀土-铁矿床自被发现以来,许多地质学者对其进行了研究,积累了丰富的资料。该矿床地质情况复杂,具有多种地质作用的特征,对其成因至今仍无一致的认识。早期提出的是“特种高温热液成矿说”<sup>[1]</sup>,以后陆续又提出“碳酸岩浆侵入说”、“含稀有金属的碳酸岩浆火山沉积说”、“多成因说”等等<sup>[2]</sup>。不过为较多的人所接受的是“沉积变质热液改造说”。这种认识的基本点是:矿床的主体是沉积形成的,后来受到区域变质作用和酸性岩浆气液活动的叠加和影响<sup>[2]</sup>。

该矿床产于主要由白云岩、板岩和石英岩组成的白云鄂博群中。重结晶的白云岩是主要的含矿岩石,矿体产状与围岩基本一致。矿区范围内岩浆活动频繁。矿床分为四个矿段,主矿和东矿是主要的矿化地段,热液交代作用十分发育。

矿床中产出的矿物种类繁多,主要的工业矿物有赤铁矿和磁铁矿、萤石以及各种含铌和稀土元素的矿物。按照矿物共生组合、结构构造,可将矿石划分为不同的矿石类型。在主矿和东矿产出的铌稀土铁矿石有块状矿石、条带状矿石、钠辉石(霓石)型矿石、萤石型矿石、白云石型矿石、钠闪石型矿石和云母型矿石等。各种矿石类型均含有数量不等的紫色萤石。

萤石、钠辉石等“氟-钠热液交代”的产物在东矿和主矿十分常见。钠辉石,还有钠长石多在东矿;萤石在主矿较为发育,而钠闪石比较普遍。此外,在矿体上盘与板岩接触处发

1) 详见中国科学院地球化学研究所,1983,白云鄂博矿床地球化学(未刊稿)。

本文1985年11月收到,1986年2月改回,李国容编辑。

育黑云母化。地质研究表明,该矿床中热液活动可分为两期。早期是主要的热液活动期,与矿床形成有关,大量产出的萤石和钠辉石就是这一期热液活动的产物;晚期是脉体充填期,形成萤石、钠辉石、钠闪石、钠长石、石英、重晶石和硫化物的脉。

持各种成因观点的地质学者均认为在白云鄂博主矿和东矿十分发育的热液交代现象——“氟-钠交代”与矿床的形成有关,但对于热液交代作用的具体认识分歧很大。原因是对于热液的来源、热液的成分及演化等问题研究得还不够深入。本研究试图通过测定矿物包裹体的成分并结合高温、高压模拟实验,探讨白云鄂博主矿和东矿铁矿形成过程中热液交代所起的作用以及热液的性质和演化。

## 一、矿物包裹体成分的研究

白云鄂博矿床内的萤石当中,包裹体十分发育。包裹体类型复杂。有纯液体包裹体、气相百分数不同的气-液包裹体和以气体为主的包裹体(后两类居多),且其中有时可见子矿物。包裹体形态多为不规则状,通常为微米到十几微米大小。中国科学院地球化学研究所报道了在该矿床沿剖面线采集的透明矿物(萤石、白云石、石英和重晶石等)中包裹体的研究结果<sup>1)</sup>,除对包裹体进行形态描述、分类之外,还测定了包裹体的均一温度、盐度、化学成分和同位素组成等,并据白云石包裹体的研究论述了矿床围岩白云岩的沉积起因。

众所周知,矿物包裹体是主矿物形成过程之中或形成之后捕获的成矿介质。根据包裹体的形成机制,可以设想,同一期热液活动当中形成的矿物之包裹体成分应有一定的成因联系。基于这一认识,作者着重研究了白云鄂博主矿和东矿的萤石、赤铁矿、磁铁矿、钠辉石和白云石等矿物包裹体的成分,并据此探讨主要热液活动期的热液成分特点及其与铁矿化的关系。

### 1. 矿物包裹体盐成分的测定

本研究采用真空烧爆矿物包裹体、然后用水浸取、分析测定浸取液成分的方法,研究矿物包裹体的盐成分。

(1) **样品制备** 48个矿物样品分别采自主矿(31)和东矿(17)矿体当中不同产状的各类矿石和近矿围岩。其中包括萤石(23)、赤铁矿(13)、磁铁矿(3)、白云石(5)、钠辉石(2)、石英(1)和重晶石(1),各矿物样品的地质产状见表1。所采样品洗净、干燥后,破碎到20—40目,在双目镜下挑选,纯度达95%以上。挑出的单矿物用去离子水反复洗涤后,于50—60℃时在真空烘箱中干燥、备用。各单矿物样品均事先测定爆裂温度,其结果也列于表1之中。

(2) **水浸取液的获取** 将10g单矿物样品置于干燥的石英玻璃管内,在真空中、高于爆裂温度50—100℃的条件下保温半小时,烧爆矿物中的包裹体,然后冷却石英玻璃管,在隔绝空气的条件下加入50mL去离子水(pH—6.5),并振荡石英玻璃管进行浸取。澄清之后,打开阀门,倾析清液、贮存于塑料瓶中,依次进行各种组分的分析测定。

1) 中国科学院地球化学研究所,1983,白云鄂博矿床地球化学(未刊稿)。

表 1 白云鄂博主矿和东矿不同矿物的包裹体水浸取液成分测定结果  
 Table 1 Results of determination of the composition of leaching solutions of inclusions in different minerals in the main and the eastern mine of the Bayan Obo iron deposits

代号	样品号	矿物	包裹体水浸取液化学特征										阳离子 阴离子 (电荷数比)	地质产状简况		
			组分浓度 (ppm)												pH	爆裂温度 (°C)
			K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	ΣCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> **						
1	82L-Z-6	Hm	1.92	0.57	4.2	0.72	6.60	2.12	1.1	5.31	4.17	359	0.70	条带状萤石赤铁矿矿石		
2	82L-Z-6	Fl	0.08	0.24	3.3	0.22	2.60	0.66	2.0	1.08	7.11	127	0.92	块状赤铁矿矿石, 含萤石		
3	82L-Z-8	Fl	0.30	0.88	5.7	0.14	4.80	2.10	1.0	0.94	7.02	170,300	0.99			
4	82L-Z-8	Hm	0.57	1.39	7.9	0.70	0.80	0.10	15.0	14.51	6.25	342	0.98	块状赤铁矿矿石, 含萤石		
5	82L-Z-19	Fl	0.15	0.39	3.4	0.01	3.00	0.90	1.7	1.42	6.68	225	0.81			
6	82L-Z-19	Hm	0.28	0.97	1.2	0.19	2.00	0.94	0.0	5.42	5.38	365	0.66	闪锌矿-方铅矿-黄铁矿-钠辉石-萤石-重晶石脉		
7	82L-Z-21	Fl	0.22	0.87	10.9	0.43	5.40	2.56	6.6	3.01	6.96	270	1.16			
8	82Z-Z-18	Hm	0.24	0.57	8.1	3.80	1.60	1.46	25.5	1.77	6.65	420	1.03	含萤石的赤铁矿富矿石		
9	82Z-Z-18	Hm	0.33	0.85	9.2	7.36	2.30	0.84	42.5	2.88	6.67	452	0.97			
10	82Z-Z-18	Fl	0.56	0.50	6.7	1.27	2.00	0.98	20.1	0.83	6.83	220,378	0.79	产于矿体下盘白云岩中的萤石和赤铁矿		
11	82L-F-3	Fl	0.14	0.36	3.9	0.39	3.00	0.26	3.1	4.27	6.09	171,383	0.88			
12	82L-F-3	Hm	0.13	0.28	3.6	0.55	3.00	0.66	1.4	2.61	5.33	353	1.02	矿化白云岩中的深紫色萤石		
13	82L-Z-4	Fl	0.17	0.39	7.9	0.22	5.00	0.84	7.0	0.93	7.05	100,280	0.95			
14	82L-Z-12	Fl	0.22	0.44	4.0	0.12	3.60	0.44	1.1	2.54	6.40	127	0.92	含磷灰石, 稀土元素矿物的条带状萤石赤铁矿		
15	82L-Z-18	Fl	0.10	0.37	4.4	0.11	3.70	0.70	1.5	1.81	6.46	256,317	0.93			
16	82L-Z-18	Ac	0.25	2.10	1.9	0.06	1.40	0.26	3.2	0.98	6.31	256,322	1.21	块状萤石中的萤石和钠辉石细脉		
17	82Z-Z-23	Fl	0.11	0.24	9.5	0.17	3.50	0.20	10.8	1.10	6.99	141	1.12			
18	82Z-Z-23	Br	0.06	0.16	1.9	0.40	0.70	1.30	2.7	1.57	6.81	88,180	0.90	方铅矿-黄铁矿-萤石-钠辉石-钠闪石-重晶石脉		
19	82L-F-2	Fl	0.32	1.04	4.9	0.07	4.10	1.60	2.9	0.61	6.81	140	0.91			
20	82L-E-2	Qz	0.12	0.39	4.6	0.18	2.00	1.00	2.0	0.63	6.65	224,308	1.43	块状萤石, 含萤石和少量钠辉石		
21	82L-E-14	Fl	0.17	1.04	7.2	0.34	4.60	4.60	2.5	1.09	7.09	141	0.99			
22	82L-E-9	Fl	0.25	2.08	4.3	1.05	7.00	0.70	4.1	0.68	6.09	123	0.81	矿体边部的白云岩中的萤石团块		
23	82L-E-15	Fl	0.06	0.30	4.9	0.30	4.30	0.20	4.3	2.09	6.70	325	0.81			

24	82Z-Z-1	Fl	0.21	0.82	8.0	0.76	4.70	0.51	4.8	10.85	6.59	220, 322	1.04	矿体下盘的白云岩, 内有萤石团块及细脉
25	82Z-Z-1	DI	0.30	0.73	5.17	1.42	0.70	0.94	20.2	2.82	7.83	180	0.75	
26	82Z-Z-3	Fl	0.11	0.41	7.9	0.37	5.00	0.76	4.6	3.23	6.88	60, 315	1.05	矿体附近含萤石团块的白云岩
27	82Z-Z-5	Fl	0.10	0.34	7.5	0.42	4.20	1.14	7.0	0.88	7.30	213	1.01	
28	82Z-Z-10	Fl	0.25	0.71	6.9	1.31	5.10	0.84	10.5	1.24	6.60	171, 256	0.90	白云岩中的紫色萤石
29	83W-Z-3	Hm	0.22	0.42	2.67	0.23	2.65	0.40	0.0	1.02	5.78	272, 333	1.09	
30	83W-Z-3	Hm	0.17	0.24	2.43	0.22	2.25	1.00	0.0	1.43	5.38	300	0.95	粗粒重结晶的赤铁矿
31	83W-E-21	Hm	0.12	0.33	2.14	0.33	1.85	0.06	1.0	1.84	6.69	318, 378	1.07	
32	83C-E-13	Fl	0.14	0.32	5.43	0.31	2.45	0.54	2.5	0.58	7.38	128, 258	1.52	含萤石的赤铁矿
33	83W-E-33	Ac	0.01	1.56	0.71	0.07	1.30	0.26	1.0	1.04	5.92	306, 343	1.00	
34	83W-E-33	Mt	0.19	0.50	1.36	0.26	0.70	0.80	1.0	2.79	5.26	343	1.04	含萤石团块的赤铁矿
35	83Z-Z-1	Mt	0.25	0.36	6.78	0.77	0.70	0.24	20.8	2.34	7.86	318	0.78	
36	83W-Z-11	Fl	0.80	3.12	4.95	0.21	3.70	5.70	2.5	3.51	6.13	154	0.93	钠辉石型磁铁矿矿石
37	83W-Z-11	Hm	0.24	0.77	1.77	0.20	0.40	1.80	3.5	1.40	7.01	185	0.87	
38	83Z-Z-7	Hm	0.42	0.96	2.21	0.45	2.10	3.04	0.0	1.01	6.90	306, 396	0.97	含萤石、钠辉石的宽条带构造的磁铁矿石
39	83W-Z-4	Hm	0.14	0.25	2.14	0.20	1.70	0.60	1.0	1.19	6.66	313	0.97	
40	83Z-Z-6	Fl	0.36	1.12	5.86	0.15	3.92	1.72	4.7	1.25	7.50	309	0.85	透镜状块体细粒赤铁矿
41	83Z-Z-6	Hm	0.22	0.42	3.77	0.18	2.40	2.10	2.0	1.34	7.08	320, 379	0.93	
42	83W-E-13	Mt	0.22	0.85	2.14	1.24	1.36	0.50	5.8	2.59	7.36	303	1.03	产于白云岩中的萤石和赤铁矿条带
43	83W-E-13	DI	0.35	1.12	5.07	1.60	0.20	1.24	25.6	1.30	7.73	170, 278	0.69	
44	83W-E-38	Fl	0.65	2.56	13.72	0.28	7.90	4.08	2.5	0.97	7.44	110	1.40	结晶粗大的白云岩中的磁铁矿
45	83Z-E-2	Fl	0.51	2.19	6.24	0.51	3.20	1.72	1.5	18.21	5.98	70, 205	1.05	
46	83Z-E-2	DI	0.08	0.09	5.36	0.90	0.10	0.00	14.3	0.80	7.40	318	1.03	白云岩中的条带和团块状萤石
47	83Z-E-6	DI	0.08	0.28	2.86	1.09	0.09	0.38	20.2	0.63	7.68	203	0.51	
48	83Z-Z-4	DI	0.03	0.12	2.71	0.74	0.05	0.00	14.3	1.19	7.56	276	0.59	矿体下盘的白云岩, 有埋点状萤石、黄铁矿、赤铁矿

注: 矿物代号: Hm 赤铁矿, Mt 磁铁矿, Fl 萤石, DI 白云石, Ac 钠辉石, Br 重晶石, Qz 石英。

\* 二氧化碳气敏电极测定极限为 2.5ppm 表中所列 < 2.5ppm 值为外推值。

\*\* SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 由北京环保所用 Dionex-16 离子色谱仪测定。

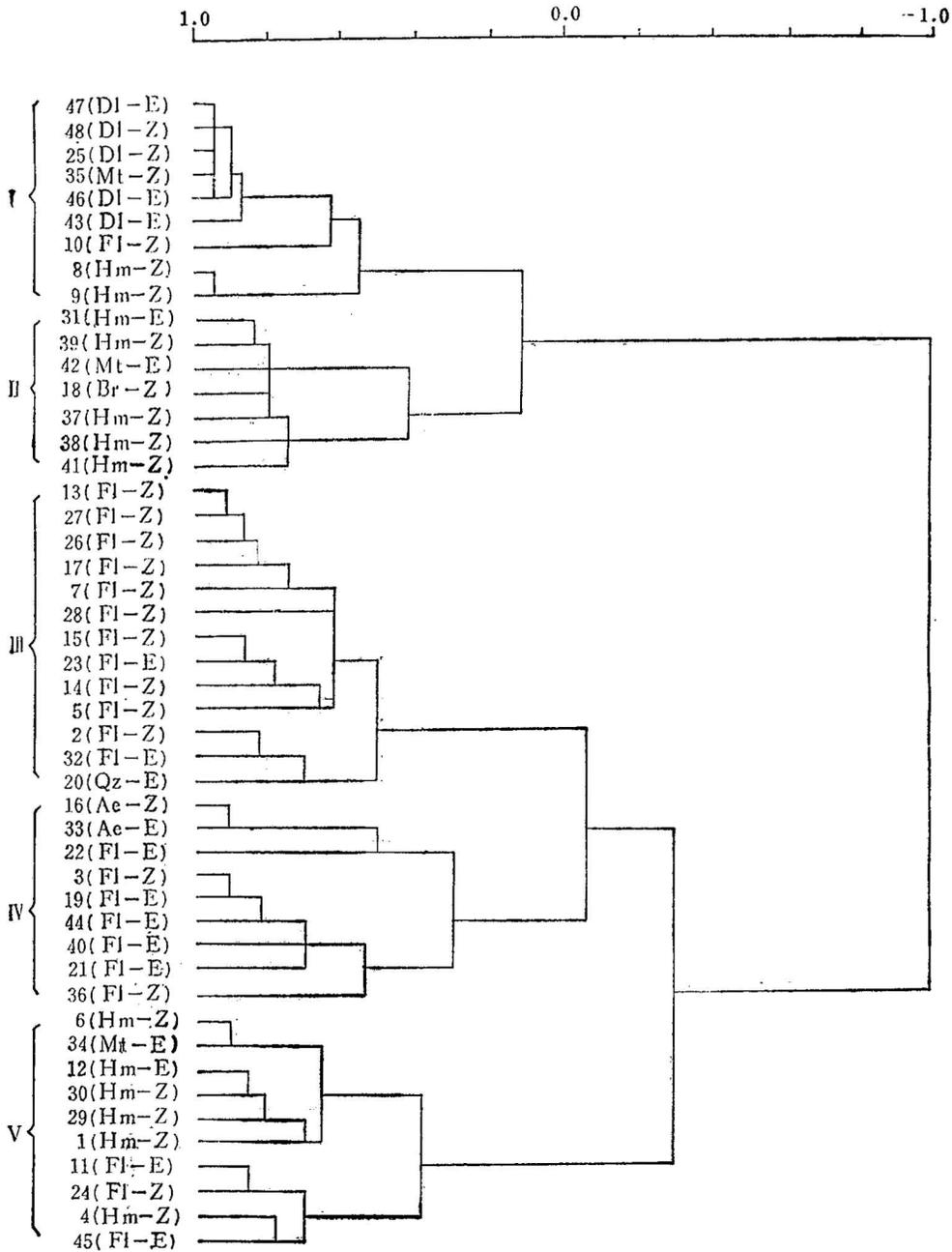


图 1 Q型聚类分析谱系图

Fig. 1. Dendrogram of Q-mode cluster analysis

罗马数字为亚类号,阿拉伯数字为矿物样品号(同表 1);括号中左边:矿物代号(见表 1),  
右边:Z为主矿,E为东矿

(3) 浸取液成分的测定 浸取液中的钾和钠的含量用火焰光度法测定;钙和镁用原子吸收光谱法;氟和氯用比色法; $\Sigma\text{CO}_2$  用气敏电极法; $\text{SO}_4^{2-}$ 用离子色谱法;pH 值由 pH

计测量。各种组分含量的测定结果见表 1。

(4) 矿物包裹体水浸取液的成分特点 多数样品浸取液的阳离子电荷数和与阴离子电荷数和之比值近于 1 (表 1), 这意味着本研究当中所分析的 8 种离子基本上反映了矿物包裹体的盐成分。

各种矿物的包裹体浸取液中均含有氟、氯、镁、钾、钠、钙和  $\text{SO}_4^{2-}$ , 而且多数样品中的  $\text{Cl}/\text{F}$  值小于 1, 而  $\text{Na}^+/\text{K}^+$ ,  $\text{F}^-/\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$  和  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  值大于 1, 这反映该矿床矿物包裹体的成分特点。

## 2. 矿物包裹体成分数据的统计分析

为了利用矿物包裹体盐成分的资料探讨各种矿物之间的成因联系, 将所得成分数据换算成原子(分子)数后, 进行了 Q 型和 R 型聚类分析。

(1) Q 型聚类分析 首先以相关系数对 432 个成分数据进行 Q 型聚类分析, 对萤石、赤铁矿、磁铁矿、钠辉石和白云石等矿物分群。由 Q 型聚类分析谱系图(图 1)可知: 相关系数小于 -0.29 时, 全部样品可分为两大类。一类包括了全部白云石和大部分的赤铁矿、磁铁矿及个别的萤石等; 另一类是绝大部分萤石、钠辉石和一部分赤铁矿及磁铁矿等。如果相关系数介于 -0.29 和 0.11 之间, 可将第一类再分成两个亚类, 一为白云石和少数氧化铁矿物和萤石 (I 亚类), 另一为赤铁矿和磁铁矿 (II 亚类); 而相关系数在 -0.29 和 -0.03 之间时, 可将第二类分成两部分, 一部分是赤铁矿、磁铁矿和萤石 (V 亚类)。另一部分是萤石和钠辉石等, 这一部分矿物可以再分成两个组 (按相关系数在 -0.03 和 0.11 之间), 一组主要是主矿的萤石 (III 亚类), 而另一组包括主矿和东矿的萤石和钠辉石 (IV 类)。按 Q 型聚类分析区分的五个亚类的矿物包裹体成分各有特点(表 2), 主要表现在浸取液的  $\Sigma\text{CO}_2/\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-/\text{F}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$  和  $\text{F}^-/\text{SO}_4^{2-}$  值上, 特别是各亚类矿物的包裹体浸取液的 pH 值不同。作者认为, 包裹体水浸取液的 pH 值是溶液中存在的各种离子综合作用的结果, 与元素比值相比, 其意义可能更为重要些。II 和 V 亚类中的氧化铁矿物的浸取液 pH 值差异明显, 前者近于 7.0, 而后者略高于 5.0; III, IV 和 V 亚类中萤石之 pH 值大体上相同, 略低于 7.0, 而白云石浸取液的 pH 值稍高于 7.0。

(2) R 型聚类分析 用相似系数对 9 个组分进行 R 型聚类分析, 结果表示于图 2。在

表 2 各亚类中不同矿物包裹体浸取液的化学特征

Table 2 Chemical characteristics of leaching solutions of inclusions in various minerals from different subgroups

亚类	矿物(样品数)	元素比值(离子数比)							pH
		$\text{Na}^+/\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$	$\text{CO}_3^{2-}/\text{F}^-$	$\text{F}^-/\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-/\text{F}^-$	$\text{F}^-/\text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$	
I	白云石 (5)	4.82	11.96	70.36	0.72	1.27	0.72	2.31	7.64
II	赤铁矿、磁铁矿 (6)	4.49	2.97	1.08	6.00	0.68	4.51	5.43	6.94
III	萤石 (12)	5.26	9.58	1.51	14.77	0.11	12.52	30.76	6.88
IV	萤石 (7)	7.68	2.65	0.79	28.17	0.34	4.31	21.38	6.89
V	赤铁矿、磁铁矿 (7)	3.47	3.80	1.28	5.23	0.22	5.69	5.01	5.36
	萤石 (3)	6.10	4.47	0.36	2.21	0.13	6.25	6.62	6.22

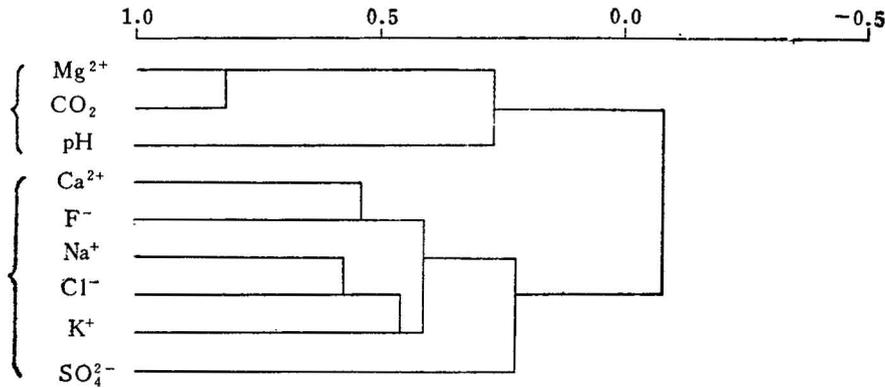


图 2 R 型聚类分析谱系图

Fig. 2 Dendrogram of R-mode cluster analysis

R 型聚类分析谱系图上,如果在相关系数小于 0.22 处分类,可将九个组分变量分成两组。一组是  $Mg^{2+}$ ,  $\Sigma CO_2$  和  $H^+(pH)$ ,  $Mg^{2+}$  和  $CO_2$  显然是与白云岩有关的组分;另一组是  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$  和  $SO_4^{2-}$  等,这可能代表着热水溶液的组成。由上述可以推测,与成矿有关的所谓氟-钠交代作用的热液是含  $Na^+-K^+-Ca^{2+}-F^- -Cl^- -SO_4^{2-}$  的溶液。

### 3. 讨论

Q 型聚类分析表明, I 和 II 亚类中的赤铁矿和磁铁矿与白云岩有关(白云岩的沉积成因已为同位素研究<sup>[3]</sup>和包裹体成分研究<sup>[1]</sup>所证实),而 V 亚类中的赤铁矿和磁铁矿与萤石和钠辉石有关。这一结果与地质研究得出的白云鄂博铁矿床中的氧化铁矿物一部分与白云岩一起沉积形成,而另一部分与氟-钠热液交代作用(表现为大量萤石和钠辉石的产出)有关的认识一致。不过,要说明的是聚类分析综合考虑了矿物包裹体 9 种组分的相关关系,对样品进行分组,所得的结果是统计性的,代表着一种趋势。利用矿物包裹体成分的关系探讨它们的成因联系是一种尝试,应当用更多的地质实例进一步验证。

依据矿物包裹体成分的聚类分析结果还可以推测白云鄂博铁矿床形成过程中成矿热液的演化特点。当富含钾、钠(钙)、氟、氯和  $SO_4^{2-}$  的含矿热液与白云岩相互作用时,热液中的铁将沉淀,产生赤铁矿或磁铁矿,而且这热液也可以使原已存在于碳酸盐岩石中的铁或贫矿层中的氧化铁矿物转变成较富的铁矿石。同时,热液中的氟与围岩中的钙结合而成萤石。其中的钠,也许还有铁将与岩石中的硅、镁和铁结合成钠(铁)硅酸盐矿物,如钠辉石等。随着交代反应进行,白云岩中的钙、镁和  $CO_2$  不断进入溶液,热液中原有的氟和钠将渐渐减少,故其 pH 值也将逐渐增高。

白云石及与其有关的赤铁矿和磁铁矿(I 和 II 亚类)包裹体成分的特点可能反映这些矿物原始沉积介质的化学特征,矿物包裹体浸取液的 pH 值较高与文献[2]提出的白云鄂博矿床形成于高盐度或高碱度的封闭一半封闭海盆地的推论符合。

1) 中国科学院地球化学研究所, 1983, 白云鄂博矿床地球化学(未刊稿)。

由 Q 型聚类分析可知, I 亚类当中有个别的萤石(图 1), 考虑到样品采集的某些局限(如细纹理状的萤石, 因无法挑选单矿物而未进行研究), 也不排除白云鄂博铁矿床中有沉积成因萤石存在的可能。

## 二、热液交代作用的模拟实验

为了研究白云鄂博铁矿形成中的氟-钠热液交代作用, 探讨含钠、氟和氯的热液运移的可能性和这种热液与白云岩反应对形成氧化铁矿物的影响, 进行了相应的模拟实验。

### 1. 实验方法及实验条件的选择

在  $300^{\circ}\text{C}$  (据矿物包裹体爆裂温度测定和氧化铁矿物氧同位素研究<sup>[4]</sup>结果确定),  $(50 \pm 1) \cdot 10^6 \text{Pa}$  时, 用流动反应装置(参阅文献[5])进行实验。用分析纯  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaF}$  和  $\text{NaHF}_2$  配制含钠、氟和氯 ( $\text{Cl}^-/\text{F}^- = 1:1$ , 离子比) 的酸性溶液 ( $\text{pH} = 4.72$ )。以天然赤铁矿和纯净的白云岩(采自白云鄂博铁矿)为固相原料, 其粒径为  $0.5\text{--}1.0\text{mm}$ 。用赤铁矿作为实验中铁的来源或代表原已形成的含铁矿层, 样品的配置如图 3 所示。

实验以“静态-动态”反应交替的方式进行。开始时先在  $5 \times 10^7 \text{Pa}$  压力下将溶液和固相一起加热到  $300^{\circ}\text{C}$ , 反应 24 小时后, 开始取样, 在恒温、恒压下使反应溶液缓慢地从阀门流出(流速约  $0.4\text{mL}/\text{min}$ )。每次共取 4 个样品, 第一个样品(约  $5\text{mL}$ ) 相当处于冷却器中的溶液, 流出后弃去; 第二个样品 ( $10\text{mL}$ ) 随后流出, 这样品大致相当反应一天后的溶液(低流速可避免新泵入的反应溶液与已反应的溶液混合, 而且不影响恒温条件), 这一样品称之为“静态”反应样品; 接着取第三和第四个样品(各约  $20\text{mL}$ ), 这些是流动条件下溶液与固相相互作用得到的溶液样品, 称为“动态”反应样品。取样完毕后, 关闭阀门, 使反应容器保持在  $300^{\circ}\text{C}$  和  $5 \times 10^7 \text{Pa}$  条件下继续反应。此后, 每天定时取样一次, 反应共持续 7 天。

用 ICP 等离子光谱计测定反应溶液样品的成分(钙、镁、硅、铝和铁), 用离子选择电极测定其中的氟含量, 其余组分的测定与前述相同。实验开始和结束时均对泵入反应容器的溶液进行取样、分析。反应后的固相在双目镜和岩石显微镜(制成薄片)以及扫描电镜

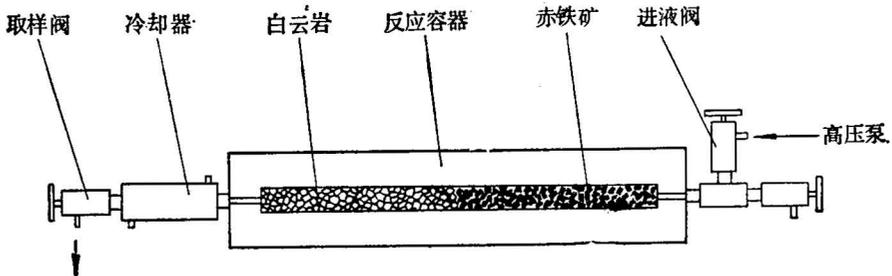


图 3 流动反应设备和样品配置示意图

Fig. 3 Schematic drawing of the flow-through equipment and Sample arrangement

下进行观察,并用 X-射线衍射分析进行固相鉴定。

## 2. 溶液化学成分的变化

反应溶液的分析结果列于表 3, 为了便于对比,表中只列出第二(“静态”)和第四(“动态”)样品的数据,用以对比“静态”和“动态”反应条件下各种组分的行为。总体上看,热液交代反应进行得相当快,反应后溶液成分变化很大。现将各组分的行为分述如下:

(1) **碱金属** 反应后溶液中的钠含量下降,由原始溶液中的 4200ppm 降到 3800ppm (“静态”反应)和 3500ppm (“动态”反应)左右。但岩石中的钾却转入溶液,由原始溶液的 14ppm 升高到约 130ppm (“静态”反应)和约 80ppm (“动态”反应),溶液中钠和钾的含量在 3—4 天后基本稳定。值得注意的是“动态”反应样品中的钠和钾含量均低于“静态”反应样品,差值约 300ppm (钠)和约 45ppm (钾)。这说明流动反应有利于溶液中的钠转入固相(形成蚀变矿物)和把钾留在固相之中,即不利于钾从岩石转入溶液。

表 3 300°C,  $5 \times 10^7$ Pa 时 Na-F-Cl 溶液与赤铁矿-白云岩反应后的成分变化  
Table 3 Variation in composition of the solution after the reaction of Na-F-Cl solution with hematite-dolomite at 300°C and  $5 \times 10^7$ Pa

样品号	反应溶液的成分 (ppm)										pH
	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Si <sup>4+</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	ΣCO <sub>2</sub>	
“静态”反应样品 (反应 1 天)											
2-1	137	4280	0	0	0	0	217	397	2250	1870	8.76
2-2	131	3540	0	0	0	0.17	152	340	2250	1740	9.32
2-3	122	3840	0	0	0.88	0.99	213	367	2250	1870	9.21
2-4	124	3800	0	0	0	0	126	397	2420	1870	8.46
2-5	127	3770	0	0	0	0	84	429	2170	1680	9.15
2-6	127	3770	0	0	0	0	47	447	2200	1450	8.47
“动态”反应样品(流速—0.4mL/min, 反应 1 小时)											
4-1	86	3790	0.78	3.76	3.40	7.88	131	524	2170	1770	9.14
4-2	77	3640	0	1.51	1.41	4.28	96	568	2210	1770	8.56
4-3	86	3500	0	2.12	2.21	5.12	85	591	2040	1650	9.10
4-4	77	3560	0	0.03	0.16	1.78	68	638	2040	1540	9.12
4-5	77	3560	0.26	1.37	1.56	3.66	57	665	1940	1540	8.92
4-6	78	3450	0.70	1.43	1.93	3.87	44	665	2230	1400	9.12
原 始 溶 液											
	14	4200						1990	3420	—	4.72

(2) **碱土金属** “静态”样品中的钙和镁低于原子吸收光谱法测定极限,可是“动态”样品中却含有微量钙 (<1ppm) 和镁(约 1.5ppm)。流动反应条件下钙和镁的行为与钠相反。

(3) **铁、铝和硅** 反应过程中,仅个别“静态”样品含微量 (<1ppm) 铝和铁,但“动态”样品中的铝可达 1—3ppm,铁含量更高(可达数 ppm)。反应使相当数量的硅从岩石

转入溶液,不过随着时间延长,溶液中的硅含量下降(表 3),“静态”样品中硅的量略高于“动态”样品。总之,硅与钠的行为相似,而铁、铝的情况与钠不同。

(4) **氟和氯** 反应一开始,溶液中的氟含量即从原来的 1990ppm 急剧下降到 < 400 ppm (“静态”)和 520ppm 左右(“动态”)。显然,这与萤石的大量形成有关;随着反应进行,溶液中的氟含量略有回升,这与新的 Na-F-Cl 溶液不断泵入有关。“静态”样品中的氟比“动态”样品中的氟约低 100—150ppm,这说明“动态”条件有利于氟保留在溶液中,它与钙、镁、铁和铝的行为相似。

反应之后,溶液中的氯含量有所降低,而且“静态”和“动态”样品中的氯含量相近,氯含量降低的原因尚不清楚。

(5) **二氧化碳 ( $\Sigma\text{CO}_2$ )** 酸性的 Na-F-Cl 溶液与赤铁矿-白云岩反应后,有大量(高达 1500—1800ppm)二氧化碳转入溶液,但“动态”样品中的二氧化碳略低些。

(6) **溶液 pH 值** 反应一开始,溶液的 pH 值即由原始的酸性值(4.72)迅速升高到碱性值(9 左右),且保持基本不变。

从上述各组分在“静态”和“动态”条件下的行为对比可知,流动反应有利于钙、镁、铁、铝和氟处于溶液相中,即处于运移状态,而钠和硅则趋向于进入固相。

### 3. 固相的变化

反应之后,样品管内的固相有明显变化。双目镜下可见原赤铁矿部分大量生成无色的萤石晶粒,赤铁矿也已重结晶;原来灰白色的白云岩颗粒表面上有许多细粉状赤铁矿或褐色铁染物,也形成不少萤石,但数量比赤铁矿部分少些。在显微镜下可看到赤铁矿在白云岩颗粒的边缘或裂隙中沉淀(图 4)。在扫描电镜下可见新形成的萤石立方体晶体(图 5-A),还见有一种常成双晶的板状晶体,据其形态和成分(钙、镁、硅、铁,少量铝和钠——X-射线散射能谱分析)推测是钠辉石或钠长石(图 5-B),萤石和这种晶体均生长在成蜂巢结构的片状蒙皂石层的上方(图 5-A,B)。

### 4. 模拟实验结果的讨论

由上述交代作用模拟实验结果可知:

(1) Na-F-Cl 酸性热液在一定的温度压力下(例如 300℃,  $5 \times 10^7\text{Pa}$ )可以运移相当数量的铁,而且在流动条件下运移能力更强。这种含铁的热液与白云岩反应可使其中的铁沉淀形成氧化铁矿物。

(2) Na-F-Cl 热液与白云岩反应形成大量萤石。但实验产物中萤石的分布表明,萤石不一定在钙源(白云岩)处就地形成。实际上,白云岩部分的萤石量比赤铁矿部分的萤

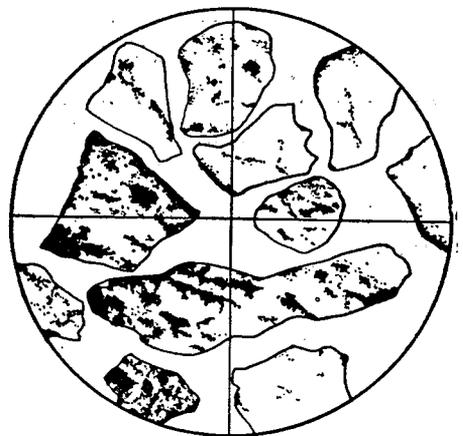
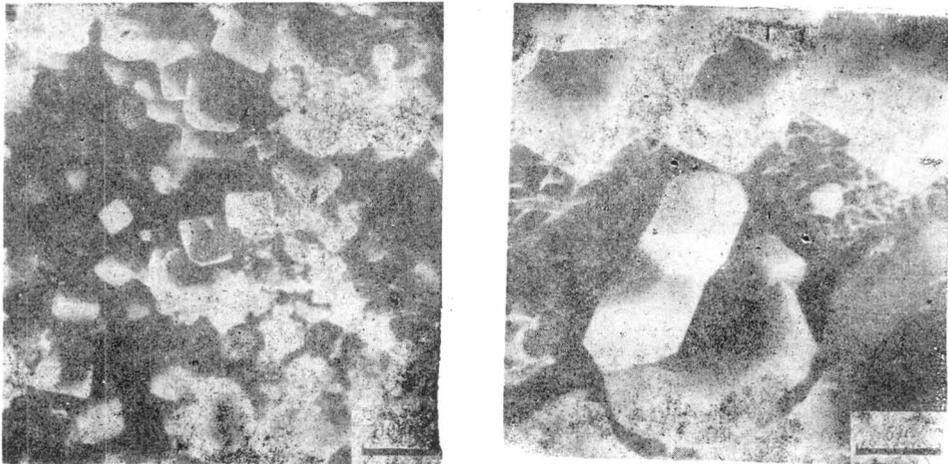


图 4 沿白云岩颗粒边缘和裂隙沉淀的细粒赤铁矿  
单偏光,  $\times 40$

Fig. 4 Fine hematite grains precipitated along the margins and fissures of dolomite grains (Plane light  $\times 40$ )

(A)(比例尺为 $10\mu$ )

(B)

图 5 赤铁矿颗粒表面的蒙皂石层上生长的立方体萤石晶体 (A) 和钠(铁)硅酸盐板状晶体 (B)

Fig. 5 Fluorite cubes (A) and Na(Fe)-silicate laths (B) growing on the smectite layer at the hematite grain surface

石量还要少些,这与白云鄂博铁矿中大量产出萤石型矿石(萤石-赤铁矿组合)的情况符合,也与前述反应后溶液中组分的行为一致。流动条件下,反应后溶液中的氟和钙(特别是氟)含量较高,即有利于氟和钙运移。

(3) 反应之后“动态”样品中的硅和钠的含量比“静态”样品低,即流动反应有利于钠和硅转入固相,形成矿床中常见的钠蚀变矿物——钠硅酸盐或钠铁硅酸盐。实验还指出,反应后溶液总含有相当数量的钾,特别是“动态”样品中还含有一些镁、铝、铁和硅等组分,这为矿体上盘局部发育的黑云母化提供了所需的物质。

(4) 酸性的 Na-F-Cl 热液与赤铁矿-白云岩反应之后,由于溶液中的氟与岩石中的钙结合成萤石,同时相当多的二氧化碳转入溶液,形成  $\text{HCO}_3^-$ , 消耗溶液中的  $\text{H}^+$ , 所以反应后溶液 pH 值迅速升高,  $\text{Cl}^-/\text{F}^-$  和  $\Sigma\text{CO}_2/\text{F}^-$  值也增高。这与前述根据矿物包裹体成分对含矿热液演化做的推断吻合。

## 结 论

1. 白云鄂博铁矿床(主矿和东矿)存在两种氧化铁矿物。一种与沉积成因的白云岩有关,另一种与萤石和钠辉石有关,后者是  $\text{Na-K-Ca-F-Cl-SO}_4^{2-}$  热液活动的产物。

2. 酸性的 Na-F-Cl 热液可以运移相当数量的铁,而且这种含矿热液与白云岩反应时沉淀氧化铁矿物和形成蚀变矿物组合——萤石-钠(铁)硅酸盐。

本研究为白云鄂博铁矿的“沉积变质热液改造成因说”提供了实验证据,并强调指出,热液交代作用对矿床(特别是主矿和东矿)的形成十分重要。

本文由魏菊英审阅并提出了修改意见;作者在野外地质工作中得到白云鄂博铁矿的

热情帮助；中国地质科学院宜昌地质矿产研究所刘家齐对矿物包裹体研究提出了宝贵意见并代为校核部分样品成分的测定结果；包裹体成分数据的聚类分析由地质部北京计算中心刘如英完成；整个工作还得到我系臧启家、徐振帮、邵宏祥、苗国钧等同志的协助；图件由徐筠清绘。作者谨对上述同志表示衷心的感谢。

### 参 考 文 献

- [1] 李毓英, 1959, 白云鄂博铁矿地质与勘探。第 179 页, 地质出版社。
- [2] 涂光炽, 1980, 白云鄂博矿床和石碌矿床。中国科学(B), 第 10 期, 第 983—989 页。
- [3] 魏菊英和上官志冠, 1983, 白云鄂博铁矿床中白云岩的氧碳同位素组成及其成因。岩石学研究, 第二辑, 第 14—21 页。
- [4] 魏菊英和上官志冠, 1983, 内蒙白云鄂博铁矿床中磁铁矿和赤铁矿的氧同位素组成。地质科学, 第 3 期, 第 217—224 页。
- [5] Хитаров, Н. И. и Лебедев, Е. Б., 1962, установка для исследования геохимических процессов, протекающих при повышенных температурах и давлениях. в сб. «Эксер. исслед. в области глубинных процессов» Изд. АН СССР, М. стр. 163—168.

## STUDY ON COMPOSITION OF INCLUSIONS IN MINERALS AND SIMULATION EXPERIMENT ON HYDROTHERMAL METASOMATIC PROCESS OF THE BAYAN OBO IRON DEPOSIT

Zeng Yishan, Wang Fengzhen, He Zongli, Liu Guoping, Wang Chengqiang and Hao Jicheng

*(Department of Geology, Peking University)*

### Abstract

On the basis of the mechanism of formation of mineral inclusions, it may be assumed that a certain relation exists between the compositions of fluid inclusions in various minerals formed at the same stage of hydrothermal activity. In order to study the genetic relationships in between different minerals in the Bayan Obo iron deposit, the compositions ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^+$ ,  $Mg^+$ ,  $F^+$ ,  $Cl^+$ ,  $\Sigma CO_2$ ,  $SO_4^{2-}$  and pH) of inclusions in fluorite (23), hematite (13), magnetite (3), sodium pyroxene (2) and dolomite (5) from the main mine and the eastern mine were determined by using the vacuum decrepitation and leaching methods, and cluster analyses of the data on the compositions were made. The Q-mode cluster analysis indicates that some iron oxide minerals in the deposit are related to dolomite of sedimentary origin, while others are related to fluorite and sodium pyroxene—products of hydrothermal activity. The R-mode cluster analysis shows that the components of the leaching solution may be divided into two groups: one includes  $\Sigma CO_2$ ,  $Mg^{2+}$  and  $H^+$  (pH), which are obviously associated with dolomite; the other comprises  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^+$ ,  $F^+$ ,  $Cl^-$  and  $SO_4^{2-}$ , which may possibly represent the composition of hydrothermal solutions.

The reaction of the Na-F-Cl solution (pH 4.72) with hematite-dolomite at  $300^\circ C$  and  $5 \times 10^7$  Pa and under alternately “static and dynamic” conditions produced large amounts of hematite and fluorite and small amounts of smectite and Na (Fe)-silicates, and the hematite-fluorite assemblage accords with the actual geological conditions in the deposit. From a comparison between the compositions of “static” and “dynamic” solution samples, it may be known that the flow reaction facilitates the migration of Fe, F, Ca and other components as well as Na-metasomatism (Na and Si are fixed in a solid phase).

The study of the compositions of mineral inclusions and simulation experiments on hydrothermal metasomatism have provided new evidence for the hypothesis of metamorphosed-sedimentary and hydrothermal-remoulding origin of the Bayan Obo deposit, and pointed out emphatically that hydrothermal metasomatism plays an important role in the formation of the minerals deposit, particularly in the main and the eastern mine.