

松辽盆地中生代火山岩中的 氟碳钙铈矿特征及成因意义

赵海玲^{1,2,3}, 王 成^{3,4}, 刘振文^{3,4}
刘 杰⁴, 洪淑新⁴, 陈 令⁵, 随 鑫³

- (1. 中国地质大学 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083;
2. 中国地质大学 岩石圈构造、深部过程及探测技术教育部重点实验室, 北京, 100083;
3. 中国地质大学(北京) 地球科学资源学院, 北京, 100083;
4. 大庆油田有限责任公司 勘探开发研究院, 黑龙江 大庆 163712;
5. 华北油田物探研究院, 河北 任丘 062552)

摘 要: 在松辽盆地深层发育的中生代酸性火山岩中首次发现氟碳钙铈矿。氟碳钙铈矿的寄主岩为球粒流纹岩、流纹岩、流纹质熔结凝灰岩、流纹质凝灰岩, 其寄主岩分布深度为 2 930~3 830 m, 形成时代为早白垩世晚期。氟碳钙铈矿常与石英、碳酸盐、钠铁闪石、钠长石、绿泥石、绿帘石、粘土矿物等次生矿物共生, 并与天然气储层有着一种内在的联系。氟碳钙铈矿是岩浆后期热液和大气降水多阶段、多次作用萃取的产物, 这种相互作用是多元体系参与并经历了多阶段演化, 氟碳钙铈矿形成于富 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 的流体及还原环境。松辽盆地周边地区广泛发育的中生代火山岩与松辽盆地深层中生代火山岩十分相似, 松辽盆地周边地区是否存在一个巨大的氟碳钙铈矿潜在资源, 值得注意。

关键词: 松辽盆地; 中生代火山岩; 氟碳钙铈矿; 成因

doi: 10.3969/j.issn.1001-1412.2009.03.002

中图分类号: P578.6; P618.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-1412(2009)03-0189-05

0 引言

松辽盆地中生代构造活动强烈, 岩浆活动频繁, 深部中生代火山岩十分发育, 而且松辽盆地周边地区广泛发育的中生代火山岩与松辽盆地深层中生代火山岩十分相似, 是环太平洋火山作用的一部分^[1,2]。

松辽盆地是中国最大的陆相油气盆地, 随着火山岩油气藏的不断发现, 近年来我们在松辽盆地北部的徐家围子地区开展了油气储层的研究中, 在研究火山岩储层时, 在酸性火山岩中发现了氟碳钙铈矿。在松辽盆地火山岩中发现氟碳钙铈矿尚属首次, 而且截至目前尚未见到松辽盆地发现氟碳钙铈矿的报道。松辽盆地北部深层广泛发育的中生代火山岩岩石类型繁多, 基性、中性、酸性火山岩均有产

出, 其中酸性火山岩最为发育。在松辽盆地火山岩中氟碳钙铈矿分布广泛, 几乎在各种类型酸性火山岩中均有分布。由于氟碳钙铈矿与深层火山岩中天然气储层相伴生, 因此氟碳钙铈矿的发现不仅对松辽盆地寻找与天然气储层相伴生的稀土元素矿床有重要意义, 而且对松辽盆地周边地区寻找氟碳钙铈矿稀土元素潜在资源有重要的借鉴意义。本文仅就氟碳钙铈矿的寄主岩岩石学特征、氟碳钙铈矿的矿物学特征及成因进行讨论, 为松辽盆地及周边地区寻找氟碳钙铈矿提供岩石学及矿物学依据。

1 松辽盆地中生代火山岩类型及分布

中生代火山岩广泛发育在松辽盆地深层, 火山岩岩石类型主要有玄武岩、安山玄武岩、玄武安山

收稿日期: 2008-08-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(编号: 40672088)资助。

作者简介: 赵海玲(1946-), 女, 河北乐亭人, 教授, 博士, 矿物学、岩石学、矿床学专业。通信地址: 北京市海淀区学院路 29 号, 中国地质大学地学院岩石室; 邮政编码: 100083; E-mail: hlzhao@cugb.edu.cn

岩、安山岩、粗安岩、粗面岩、英安岩、球粒流纹岩、流纹岩、珍珠岩、凝灰岩、流纹质熔结凝灰岩、流纹质凝灰熔岩、火山角砾岩、集块岩,其中以球粒流纹岩、流纹岩、流纹质熔结凝灰岩、流纹质凝灰岩等酸性火山岩最为发育,这些酸性火山岩主要发育在升平、兴城地区的深层。

前人对松辽盆地深层火山岩的定年做过很多工作。于文卿等^[3]认为火山岩形成于晚侏罗-早白垩世;Wang, P. J 等^[4]的研究表明松辽盆地深层火山岩主要形成于 113~ 136 Ma;章凤奇等^[5]对升平、兴城地区的流纹岩、英安岩、流纹质熔结凝灰岩、流纹质凝灰岩的锆石采用 SHRIMP 定年,火山岩年龄值为 111~ 115 Ma,形成于早白垩世晚期,大多集中在 111~ 113 Ma 之间,位于早白垩世晚期阿普第阶(Aptian)与阿尔布阶(Albian)界线((112.0 ± 1.0) Ma)附近,而且酸性火山岩和中酸性火山岩是同一时代火山作用产物。

松辽盆地周边地区广泛发育中生代火山岩^[1,2,6],将松辽盆地深层中生代火山岩与周边地区广泛发育的中生代火山岩进行对比(表 1),可看出它们之间具有可对比性。例如辽盆地深层中生代火山岩与大兴安岭北部火山岩的岩石类型、形成时代以及发育特征^[6,7]十分相似。

表 1 松辽盆地内部与周边相同时代地层对比表
Table 1 Comparison of the same geological time strata in song liao basin and surrounding areas

时代	松辽盆地	大兴安岭北部	大兴安岭中南部	辽西
早白垩世	营城组	伊力克得组	梅勒图组	
	沙河子组	上库力组		
晚侏罗世	火石岭组	木端组	白音高老组	义县组
		塔木兰沟组	马尼吐组	
			满克头鄂博组	

2 氟碳钙铈矿寄主岩的岩石学特征

氟碳钙铈矿的寄主岩主要为球粒流纹岩、流纹岩、流纹质熔结凝灰岩、流纹质凝灰岩。氟碳钙铈矿广泛分布在这些火山岩中,分布深度大约在 2 930~ 3 830 m 范围内。

2.1 寄主岩岩石学特征

(1)球粒流纹岩:具有常见的流纹构造,斑状结构;基质具球粒结构,岩石常见气孔、杏仁、裂缝,气孔中常有石英、钠长石、菱铁矿、方解石及铁质氧化

物充填物。局部地区发育钠铁闪石、绿帘石、绿泥石,球粒结构发育的岩石常具脱玻化孔,有些脱玻化孔已被石英等矿物充填。

(2)流纹质熔结凝灰岩:具熔结凝灰结构,流状构造;岩石由火山灰、晶屑、塑变岩屑及玻屑组成。常见菱铁矿充填气孔成为杏仁体;局部微裂隙发育,但常被菱铁矿、钠长石、方解石充填;岩石常具碳酸盐化,可见碳酸盐交代长石假象。有些地区钠铁闪石发育,局部地区发育绿帘石;孔隙主要为气孔、火山灰溶蚀孔、长石晶屑内的溶孔及发育的微裂缝。

(3)流纹质凝灰岩:具凝灰结构;局部岩石具碳酸盐化,可见碳酸盐交代长石假象,以及石英、菱铁矿、方解石、钠长石等次生矿物;孔隙主要为火山灰的溶蚀孔洞、长石晶屑内的溶孔和早期菱铁矿发生的溶蚀孔,局部见微裂缝。

氟碳钙铈矿在球粒流纹岩、流纹岩、流纹质熔结凝灰岩、流纹质凝灰岩中常作为次生矿物出现,充填于气孔或零星分布于岩石的孔隙中。

2.2 次生矿物组合特征

氟碳钙铈矿的寄主岩(球粒流纹岩、流纹岩、流纹质熔结凝灰岩、流纹质凝灰岩)中次生矿物十分发育,类型繁多。除氟碳钙铈矿外,还有石英、菱铁矿、方解石、钠长石、绿泥石、绿帘石、钠铁闪石、粘土矿物以及萤石等。氟碳钙铈矿与这些次生矿物共生。其中石英、菱铁矿、方解石分布广泛,呈面状分布,在各种岩石类型中均有发育,只要有氟碳钙铈矿的岩石都可看到石英和碳酸盐。氟碳钙铈矿为富含稀土元素的氟碳酸盐矿物,是碳酸盐矿床中重要的一类,因此常与方解石、菱铁矿等碳酸盐矿物共生。

在松辽盆地深层火山岩中一个有意义的现象是球粒流纹岩、流纹岩、流纹质熔结凝灰岩、流纹质凝灰岩不仅是氟碳钙铈矿的寄主岩,而且是天然气的主要储层。天然气主要储存在这些酸性火山岩的气孔、脱玻化孔、矿物溶蚀孔、火山灰溶蚀孔、裂缝及微裂缝等孔隙中。因此氟碳钙铈矿与天然气储层有着一种内在的联系,这两种不同性质的资源(能源、稀土矿产资源)可以共生在一起,然而由于氟碳钙铈矿的存在又减少了天然气的储集空间,它们之间既相互依存、又相互排斥。它们的共生除取决于有丰富的天然气和氟碳钙铈矿的来源外,还取决于寄主岩为它们提供了储集的空间。天然气和氟碳钙铈矿与寄主岩(火山岩)的关系有所不同:天然气并不是由火山作用形成的,因此火山岩不是天然气的烃源岩;而氟碳钙铈矿则与火山作用具有成因关系,火山岩

和氟碳钙铈矿都是火山- 岩浆活动的产物, 并具有同期、同源、同空间、不同阶段的特点。

3 氟碳钙铈矿的矿物学特征

氟碳钙铈矿 (Parisite) 是富含稀土元素的氟碳酸盐矿物, 一般晶体化学式为 $(\text{Ce}, \text{La})_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$, 是重要的稀土工业矿物之一。松辽盆地中的氟碳钙铈矿晶体较小, 在薄片为零星分布。

薄片呈浅褐色, 多呈不规则状(图 1), 高正突起, {0001} 解理完全、干涉色为高级白, 一轴晶正光性是常见碳酸盐矿物的主要区别。

由电子探针分析结果(表 2) 可以看出, 本区氟碳钙铈矿除含有 Ce_2O_3 , Nd_2O_3 , La_2O_3 , CaO 等主要组分外, 还含有少量的 MgO , SiO_2 , Al_2O_3 , FeO 和微量的 TiO_2 等。通常氟碳钙铈矿含有少量的 MgO , SiO_2 , SrO , Al_2O_3 , FeO , ThO_2 , 以及微量的 TiO_2 ,

Nb_2O_5 , MnO 等, 稀土配分以铈族为主, Ce 被 La , Nd , Sm 等稀土元素的替代量可达 1: 1 或超过此值^[8,9]。与一般氟碳钙铈矿比较, 本区的氟碳钙铈矿富含 Nd , Nd 以类质同象进入矿物晶格替代 Ce 和 La 。



图 1 流纹质熔结凝灰岩中的氟碳钙铈矿,
Fig. 1 Parisite occurs in rhyolitic ignimbrite
(-), $\times 10$

表 2 氟碳钙铈矿电子探针分析结果
Table 2 Electronic probe analysis of parisite

SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	MnO	K_2O	Na_2O	TiO_2	La_2O_3	Ce_2O_3	Nd_2O_3	Nb_2O_5
0.2	0.08	16.98	0.02	0.12	0	0	0	0.21	8.43	20.05	12.03	0

分析单位: 中国地质大学(北京)测试中心在 EPM A- 1600 型电子探针仪上完成; 量的单位: $w_B/\%$ 。

4 形成环境及成因

稀土元素在地壳中的平均丰度为 165.35×10^{-6} (黎彤, 1976), 虽然稀土元素在地壳中的丰度值比铜、铅、锌等金属元素还要高, 但其分布十分分散。稀土矿产在世界上分布极不均匀, 主要集中在中国、美国、印度、前苏联、南非、澳大利亚、加拿大、埃及等少数国家, 我国内蒙古的白云鄂博铁矿床中含有丰富的稀土氟碳酸盐矿物。在目前可开采的稀土矿床并不多, 适合选冶条件的工业矿物仅有 10 余种, 氟碳铈矿是其中之一。

P. Henderson 指出^[10], REE 几乎全部产于碱性岩、碳酸盐和砂矿床中。在岩浆岩中稀土矿物以硅酸盐及氧化物为主, 主要产于花岗岩、花岗伟晶岩、碱性花岗岩中, 还见于霞石正长岩, 钠长石化碱性正长岩中。在热液矿床及风化壳矿床中以氟碳酸盐、磷酸盐为主。一般情况下氟碳钙铈矿产于伟晶岩及

碱性花岗岩和碱性正长岩有关的热液矿床中^[11], 氟碳钙铈矿在地表氧化带中相当稳定, 但也可被风化或氟碳铈矿^[8,9]; 由于氟碳钙铈矿为氟碳酸盐矿物, 因此总与碳酸盐矿物共生在一起, 主要出现在与酸性火山岩有成因关系的热液矿床中。我国内蒙古铁矿床的稀土氟碳酸盐矿物中, 氟碳钙铈矿的分布仅次于氟碳铈矿和黄河矿, 多呈脉状广布于磁铁矿体和霓石岩里, 与萤石、钛易解石、重晶石、石英、黄河矿、霓石等共生。

松辽盆地的氟碳钙铈矿产于酸性火山岩中, 与酸性火山岩的形成、演化密切相关。中生代以来, 地壳运动十分活跃, 在聚敛板块接合部位幔源物质上涌、陆壳增生、壳幔物质发生显著交换, 在这种背景下形成了大量酸性火山岩。上地幔局部熔融产生玄武岩岩浆, 幔源的玄武岩岩浆侵入下地壳, 即发生 underplating, 它是太古宙以来大陆地壳垂向增生、壳- 幔物质交换和酸性岩浆生成的重要形式^[12,13]。在流纹质火山岩形成时, 发生壳- 幔相互作用, LREE 被萃取进入岩浆, 在流纹质岩浆喷出地表后,

后期热液进一步萃取地壳中的 LREE。另一个重要问题是陆壳的热流体系亦是地球圈层间物质-能量交换反应的产物,是联系地下深部地质过程和流体活动的桥梁。该区产生富含氟碳钙铈矿流体主要为大气降水和岩浆水的混合,它是大气降水在地表深部循环的结果。另一方面,流体的混合作用对于氟碳钙铈矿沉淀具有重要意义。因此,氟碳钙铈矿的形成是岩浆后期热液和大气降水多阶段萃取作用的产物,这种相互作用有多元体系参与并经历了多阶段演化。

Williams Jones 等指出^[13], Ca, LREE 氟碳酸盐的相对稳定性主要取决于溶液中 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 的活度,以及形成时的温度、压力条件。氟碳钙铈矿理想成分中 CaO 和 Ce_2O_3 的质量分数分别为 10.42% 和 60.97%, $\text{CaO}/\text{Ce}_2\text{O}_3$ (质量比) 值为 0.171; 本区的氟碳钙铈矿成分中 CaO 和 Ce_2O_3 的质量分数分别为 16.98% 和 40.51%, $\text{CaO}/\text{Ce}_2\text{O}_3$ (质量比) 值为 0.424, 与氟碳钙铈矿理想成分相比具有较高的 $w(\text{CaO})$ 和 $\text{CaO}/\text{REE}_2\text{O}_3$ 比值,表明溶液中的 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 活度较高,有利于氟碳钙铈矿的形成。

在地球化学上,稀土元素主要为正 3 价态, Eu 和 Yb 有正 2 价态, Ce 和 Tb 有正 4 价态^[10], 在氟碳钙铈矿中 Ce 呈正 3 价态, 因此氟碳钙铈矿形成于一种还原环境,这与天然气的形成环境相一致。上述说明氟碳钙铈矿形成于流体中富 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 的还原环境。

松辽盆地周边地区广泛发育的中生代火山岩与松辽盆地深层中生代火山岩具有可对比性,在岩石类型、形成时代以及发育特征十分相似。是否存在一个巨大的 REE 潜在资源,值得关注。

5 结论

松辽盆地深层广泛发育中生代火山岩,火山岩岩石类型从基性、中性、酸性岩均有分布,其中以酸性火山岩为主。氟碳钙铈矿广泛分布在球粒流纹岩、流纹岩、流纹质熔结凝灰岩、流纹质凝灰中,分布深度大约在 2 930~3 830 m 范围内。形成时代为

早白垩世晚期。氟碳钙铈矿常与石英、碳酸盐、钠铁闪石、钠长石、绿泥石、绿帘石、粘土矿物等次生矿物共生,并与天然气储层伴生。氟碳钙铈矿是岩浆后期热液和大气降水多阶段萃取的产物,氟碳钙铈矿形成于富 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 的流体及还原环境。松辽盆地周边地区广泛发育的中生代火山岩与松辽盆地深层中生代火山岩十分相似,是否存在一个巨大的氟碳钙铈矿潜在资源,值得注意。

参考文献:

- [1] 赵海玲, 邓晋福, 陈发景, 等. 松辽盆地东南缘中生代火山岩及其盆地形成的构造背景[J]. 地球科学——中国地质大学学报, 1996, 21(6): 615-620.
- [2] 赵海玲, 邓晋福, 陈发景, 等. 东北地区中生代火山岩岩石学特征与盆地形成[J]. 现代地质, 1998, 12(3): 56-62.
- [3] 于文卿, 孙希, 于恩君, 等. 松辽盆地白垩纪地层时代划分[J]. 铀矿地质, 1999, 15(5): 266.
- [4] Wang P J, Liu W Z, Wang S X, *et al.* ⁴⁰Ar/³⁹Ar and K-Ar dating on the volcanic rocks in the Songliao basin NE China: constraints on stratigraphy and basin dynamics[J]. International Journal of Earth Sciences, 2002, 91: 331-340.
- [5] 章凤奇, 庞彦明, 杨树锋, 等. 松辽盆地北部断陷区营城组火山岩锆石 SHRIMP 年代学、地球化学及其意义[J]. 地质学报, 2007, 81(9): 1248-1259.
- [6] 尹志刚, 张跃龙, 杨小平, 等. 大兴安岭北部中生代火山岩特征及岩浆演化[J]. 世界地质, 2006, 25(2): 120-128.
- [7] 赵国龙, 杨桂林, 傅嘉友, 等. 大兴安岭中南部中生代火山岩[M]. 北京: 北京科技出版社, 1989.
- [8] Povarennykh A S. Crystal Chemical Classification of Minerals[M]. 1972.
- [9] Palache C, Berman H, Frondel C. Dana's System of Mineralogy. (7th. Edition) Vol. 1-3[M]. John Wiley and Sons, 1962.
- [10] Henderson P. Rare Earth Element Geochemistry[M]. Elsevier Science Publishers B. V., 1984.
- [11] 北京大学岩矿教研室. 光性矿物学[M]. 北京: 地质出版社, 1979.
- [12] Huppert H E, Sparks R S. The Generation of Granitic Magma by Intrusion of Basalt into Continental Crust[J]. J. Petr., 1988, 29: 579-624.
- [13] Williams Jones A E, Wood S A. A preliminary petrogenetic grid for REE fluorocarbonates and associated minerals[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1992, 56: 725.

THE CHARACTERISTICS AND GENETIC SIGNIFICANCE OF PARISITE IN MESOZOIC VOLCANIC ROCKS OF SONGLIAO BASIN

ZHAO Hai-ling^{1,2,3}, WANG Cheng^{3,4}, LIU Zhen-wen^{3,4},

LIU Jie⁴, HONG Shu-xin⁴, CHEN Ling⁵, SUI Xin³

(1. State Key laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. Key Laboratory of Lithosphere Tectonics and Lithoprob ing Technology of Ministry of Education, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 3. School of the geosciences and resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 4. Exploration and Development Research Institute, Daqing Co. Ltd. PetroChina, Daqing 163712, Heilongjiang, China; 5. Geophysical Prospecting Research Institute, Petro China Huabei oilfield, Renqiu, 062552, H ebei, China)

Abstract: In Songliao basin occur Mesozoic basic, intermediate and acidic volcanic rocks and parasite is first discovered in the acidic volcanic rock. Parasite is hosted in the granular rhyolite, rhyolite and rhyolitic ignimbrite. The host rocks were formed in Late Early Cretaceous Epoch buried to depth of 2 930-3 824m. Parasite is associated with secondary minerals, such as quartz, carbonate minerals, arfvedsonite, albite, chlorite, epidote and clay minerals and has intrinsic relation with reservoir. It is resulted from multi-stage and multi-times extraction from late magmatic hydrothermal fluid and meteoric water that is rich in Ca^{2+} and CO_2^{2-} under reduced environment. Characteristics of extensive Mesozoic volcanic rocks in surrounding areas of the basin are quite similar to that the volcanic rocks buried in the basin thus attention should be paid to parasite mineral resources in the surrounding volcanic rocks.

Key Words: Songliao Basin; Mesozoic volcanic rock; Parasite; genesis