

文章编号:1672-9250(2007)01-0051-06

广西凭祥英安岩中方解石稀土元素地球化学研究

顾尚义^{1,2},万国江³,毛健全¹

(1. 贵州大学资源与环境工程学院, 贵州 贵阳 550003; 2. 喀斯特环境与地质灾害防治教育部重点实验室, 贵州 贵阳 550003; 3. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002)

摘要:通过对广西凭祥英安岩中方解石的稀土元素含量的测定,结果表明方解石具有与英安岩相似的稀土含量、轻稀土富集、无铈异常和具有明显的铈负异常等特点。结合英安岩的矿物组成和蚀变特征及其方解石的碳氧同位素组成,推测方解石是英安岩蚀变的产物,其稀土元素主要来源于英安岩,英安岩中黑云母蚀变形成绿泥石及方解石优先结合轻稀土是方解石相对英安岩富集轻稀土的主要原因,而方解石相对英安岩较弱的铈负异常主要是英安岩中斜长石优先蚀变的结果。

关键词:英安岩;方解石;稀土元素;地球化学;凭祥

中图分类号:P59

文献标识码:A

由于其独特的地球化学性质,稀土元素(REE)通常被用来解决不同的地质问题。例如,利用稀土元素来研究大陆地壳的形成和演化^[1],示踪海水和地下水的地球化学过程^[2-3]。研究表明,地下水中REE的特征可以从其流经的岩石中获得。此外,对REE的研究还有助于我们了解放射性核素(如Am³⁺和Cm³⁺)的长期地球化学行为。最近的研究表明,许多结晶岩地区的地下水含有过量的Ca离子,只从斜长石风化是不能解释的^[4],究其原因则是与结晶岩中方解石的优先溶解有关^[5]。按其成因,方解石在结晶岩中可以是与硅酸盐矿物共生的,也可以是变质作用形成的(如片麻岩和片岩)和热液蚀变形成,还可能是地下水充填结晶岩中的裂隙形成的。虽然许多作者对含方解石的结晶岩溶解过程中Ca的释放过程及其对流域Ca的贡献作了大量卓有成效的工作,但迄今为止,对其中方解石的微量元素尤其是稀土元素特征所作的研究还不多见。本文拟通过对广西凭祥英安岩中裂隙充填方解石中稀土元素地球化学特征的研究,对其产生的原因进行

初步分析。

1 地质背景

广西凭祥地处我国西南边陲,位于环太平洋火山岩带与地中海—喜马拉雅火山岩带复合部位。早三叠世时期,由于海底的拉张作用,在凭祥地区形成了一套海相酸性、中酸性火山岩,在区内被称为北泗组(T₁b),分布面积为421 km²,最大厚度达2 022 m。根据岩浆的喷发特征,区内北泗组火山岩的喷发可以划分为三个旋回^[6]。第一旋回为中酸性熔岩与角砾凝灰岩,第二旋回喷发强度较第一旋回强烈,为中酸性熔岩夹数层凝灰角砾岩、凝灰熔岩,第三旋回火山活动显著减弱,成分为酸性熔岩。

2 采样与分析方法

根据野外多次踏勘,选择凭祥市夏石镇西北约2 km的叫弄菊芭公山上的早三叠世北泗组英安岩作为研究对象。共采集英安岩样品9件,编号从JN-1到JN-9。每件样品质量约为2 kg,现场用聚乙烯塑料袋密封后带回室内进行分析。

野外采集的英安岩样品带回室内后,部分制光薄片进行光学显微镜的观察。由于方解石在英安岩中呈薄脉状(脉宽约0.05~1 mm)和填充英安岩基质孔隙(孔隙大小0.1~0.3 mm)而成(图1)。单矿物挑选

收稿日期:2006-07-01;修回日期:2006-10-23

第一作者简介:顾尚义(1970—),男,博士,副教授,研究方向为环境地球化学、矿床地球化学。

较为困难,因此本文采用化学淋滤法研究方解石中的稀土元素。目前常用的化学淋滤试剂为 1.0 mol/L HCl,但考虑到 HCl 在溶解碳酸盐矿物的同时还会对岩石中的绿泥石产生溶解作用,而采用 1 mol/L NH_4OAc (pH=5.0)能有效溶解方解石而不破坏绿泥石晶格,因此本文采用 NH_4OAc 法进行英安岩的化学淋滤实验,然后分析淋滤液的稀土元素含量。

准确称取 1.0000 g 过 200 目筛的样品,置于 50 mL 聚丙烯离心管中。加入 10 mL pH=5.0 的 1 mol/L NH_4OAc (用 HOAc 调节 pH 值),恒温震荡 6 h,离心,上清液倒入 50 mL 容量瓶中。再分别用 10 mL 相同的提取液和去离子水提取一次,所有清液混合,定容至 50 mL。用 AAS 分析淋滤液中的 Ca 离子浓度,ICP-MS 分析 REE 浓度。同样准确称取 1.0000 g 过 200 目筛的样品,用 HNO_3 -HF- HClO_4 进行密闭溶样,混酸分解后,分析全岩的 REE 含量。稀土元素分析采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)方法,测试在 Finnigan MAT 公司 Element 型高分辨等离子质谱仪上进行,该仪器对 REE 检测下限为 $0. n \times 10^{-12} \sim n \times 10^{-12}$,测试过程

中用标样(GBPG-1 和 AMH-1)进行质量控制,分析相对误差小于 10%。测试在中国科学院矿床地球化学重点实验室完成。

3 结果与讨论

3.1 英安岩特征及方解石产状

英安岩呈灰绿色、红棕色,斑状结构,斑晶主要为斜长石、石英,少量黑云母。斜长石呈自形至半自形的板状,聚片双晶发育,核心及富钙的部位蚀变成高岭石、绢云母及方解石(少量)。石英一般自形程度较高,边缘有熔蚀港湾。黑云母虽已蚀变成棕黄色的水黑云母和进一步的蚀变产物绿泥石,但其极完全解理特征及消光特性仍然保留。在绿泥石矿物边缘及中心部位常见黑色的钛铁矿产出,说明黑云母蚀变过程中钛并没有迁移太远。绿泥石周围有时见自形程度很高的磷灰石。此外,绿泥石还交代斜长石中的钠长石沿解理方向产出。在绿泥石颗粒中分布有少量半自形至他形的黄铁矿。方解石在英安岩中主要呈细脉状切穿岩石(图 1A),少数胶结长英质基质产出(图 1B)。

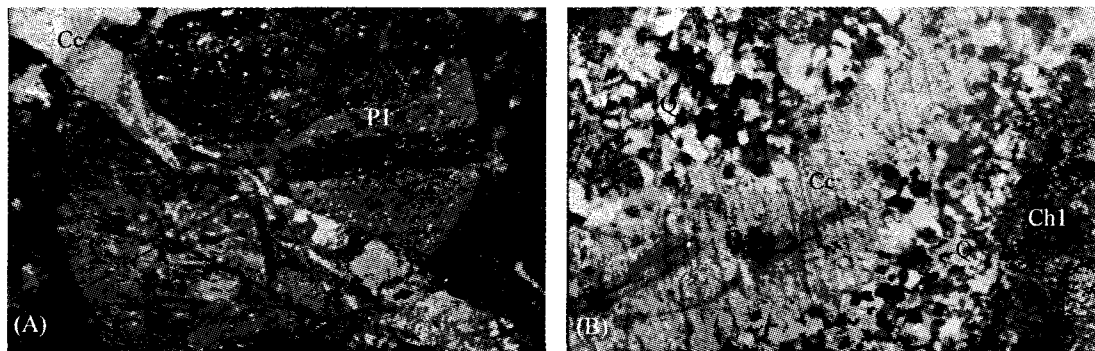


图 1 凭祥英安岩中方解石的产出状态

Fig. 1. Calcite occurrence in dacite of Pingxiang.

A. 裂隙充填方解石(Cc)切穿斜长石(Pl)斑晶,正交偏光,线条长度为 0.1 mm;

B. 方解石(Cc)充填于石英(Q)与绿泥石(Chl)构成的孔隙中,正交偏光,线条长度为 0.1 mm

3.2 分析结果

9 件样品全岩 REE、化学淋滤液中 Ca 和 REE 分析结果分别列于表 1 和表 2 中。全岩与化学淋滤液中 REE 经球粒陨石标准化后的配分曲线见图 2 和图 3。球粒陨石稀土元素值采用推荐的球粒陨石平均值^[7]。

从表 1 和图 2 可以看出,广西凭祥市凭祥英安岩稀土总量为 $193.91 \times 10^{-6} \sim 349.70 \times 10^{-6}$,平均为 251.86×10^{-6} ;在稀土元素配分曲线图上表现为曲线为右倾型, $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 为 5.60~9.46,平均为 6.90;无

铈异常, δCe 为 1.01~1.04,具有明显的负铈异常, δEu 为 0.43~0.58,平均为 0.48。这些特征表明研究区英安岩为较为典型的壳型花岗岩浆形成^[7]。

从表 2 和图 3 可以看出,与英安岩的稀土配分曲线相似,化学淋滤液的稀土元素也显示出右倾的特点, $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 为 9.42~27.82,平均为 17.33;无铈异常, δCe 为 0.98~1.07,具有明显的负铈异常, δEu 为 0.46~0.72,平均为 0.62。将化学淋滤液的稀土含量换算成方解石稀土含量后,方解石的稀土总量为 $284.88 \times 10^{-6} \sim 468.40 \times 10^{-6}$,平均为 361.85×10^{-6} 。

表 1 凭祥英安岩全岩 REE 含量

Table 1. REE concentrations of bulk dacite rocks of Pingxiang

μg/g

样号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
JN-1	49.47	99.59	11.34	43.26	9.62	1.62	9.51	1.52	9.45	1.81	5.33	0.74	4.89	0.67
JN-2	45.56	97.47	11.16	44.06	9.92	1.75	9.86	1.54	9.56	1.85	5.25	0.79	4.88	0.67
JN-3	44.60	89.00	9.87	38.50	8.46	1.27	8.33	1.34	8.42	1.63	4.73	0.75	4.47	0.64
JN-4	75.85	148.19	15.88	58.48	11.82	1.66	10.93	1.70	10.32	2.02	5.84	0.87	5.41	0.72
JN-5	48.36	97.46	11.14	44.06	9.99	1.53	9.76	1.56	9.72	1.87	5.58	0.83	5.35	0.75
JN-6	42.86	88.03	10.19	40.01	9.03	1.40	9.29	1.49	9.58	1.81	5.22	0.71	4.65	0.64
JN-7	38.90	77.53	8.69	34.24	7.56	1.05	7.26	1.12	7.29	1.42	4.13	0.58	3.65	0.48
JN-8	44.61	89.70	10.24	40.31	8.96	1.69	8.93	1.31	7.79	1.36	4.08	0.57	3.90	0.53
JN-9	58.28	121.39	13.73	55.74	12.74	1.80	12.88	2.12	13.25	2.59	7.57	1.09	7.02	0.97

表 2 凭祥英安岩化学淋溶液中 Ca 和 REE 含量

Table 2. REE concentrations of chemical leachate for dacite of Pingxiang

μg/mL

样号	Ca	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
JN-1	13 050	5.21	9.82	1.06	4.59	1.04	0.21	0.99	0.14	0.70	0.12	0.27	0.04	0.23	0.03
JN-2	22 650	5.39	11.36	1.21	4.95	1.30	0.30	1.32	0.21	1.09	0.18	0.40	0.05	0.31	0.04
JN-3	12 100	2.79	5.18	0.57	2.57	0.60	0.14	0.68	0.11	0.57	0.09	0.23	0.03	0.20	0.02
JN-4	24 650	8.04	16.41	1.92	7.51	1.84	0.29	1.81	0.26	1.17	0.17	0.34	0.04	0.26	0.04
JN-5	16 300	5.50	11.28	1.36	5.79	1.56	0.22	1.45	0.21	0.92	0.14	0.30	0.04	0.25	0.03
JN-6	25 900	8.06	15.70	1.81	7.58	1.95	0.34	1.91	0.29	1.27	0.18	0.41	0.05	0.27	0.04
JN-7	17 450	4.42	8.74	1.04	4.12	0.95	0.22	0.94	0.13	0.61	0.09	0.19	0.02	0.16	0.02
JN-8	91 350	22.47	44.84	5.22	21.26	4.82	1.09	4.45	0.53	2.29	0.33	0.77	0.10	0.54	0.08
JN-9	24 200	6.44	12.77	1.52	6.72	1.71	0.40	1.85	0.27	1.17	0.17	0.38	0.05	0.26	0.03

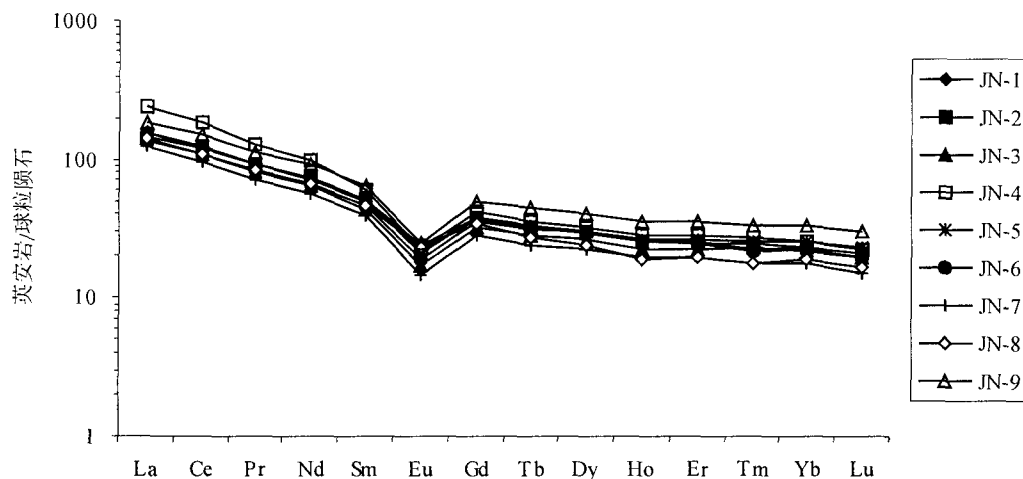


图 2 凭祥英安岩球粒陨石标准化后的稀土元素配分曲线图

Fig. 2. Chondrite-normalized REE distribution patterns of dacite of Pingxiang.

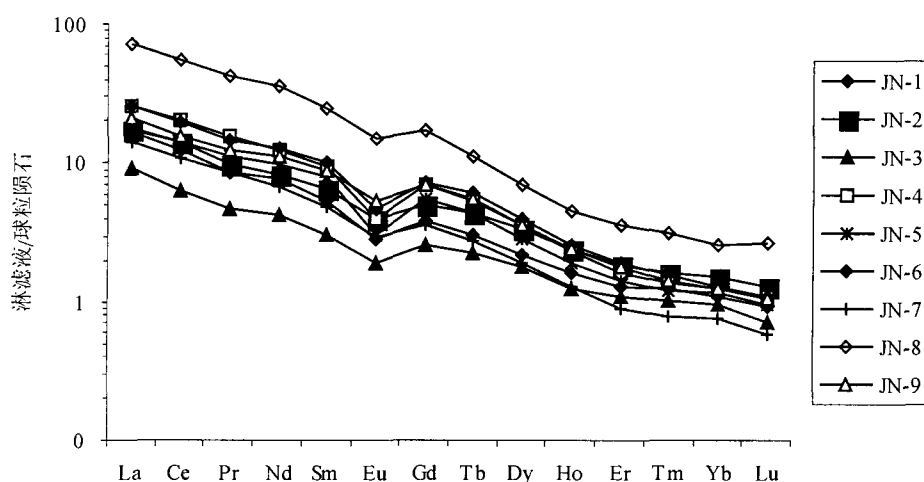


图3 凭祥英安岩化学淋滤液球粒陨石标准化后的稀土元素配分曲线图

Fig. 3. Chondrite-normalized REE distribution patterns of chemical leachate for dacite of Pingxiang.

3.3 方解石的成因及其中稀土元素的来源

目前的研究表明,酸性岩浆岩中的方解石有以下三种成因类型:一是岩浆成因,如 Mast 等^[8]、Jacobson 等^[9]和 White 等^[10-11]均发现在花岗质岩石中存在一些浸染状的方解石,属于岩浆成因;二是热液成因,如各类热液矿床中经常见有方解石;三是地下水流经岩浆岩裂隙时沉淀而成^[12]。由于岩浆成因的方解石呈浸染状,且含量很低(最多仅千分之几),与凭祥英安岩中方解石的产状(图1)和含量(表2)不一致,因此凭祥英安岩中的方解石不可能是岩浆来源的。此外,凭祥英安岩中方解石的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 在0‰左右,表明方解石中的碳和氧来源于海水,而与地下水成因的方解石碳氧同位素组成差别较大^[12]。结合凭祥英安岩的产状(海底喷发)及其中方解石的碳氧同位素特征,方解石为海相喷发的酸性岩浆经海水蚀变形成。

从图2和图3可以看出,凭祥英安岩与化学淋滤液的稀土配分模式较为相近,即稀土配分曲线均为右倾型,无铈异常,具中等程度的铕负异常,这与海水中明显的负铈异常形成鲜明的对比。因此,凭祥英安岩方解石中的稀土元素主要来源于英安岩。

3.4 方解石中稀土元素分布特点的解释

前已述及,凭祥英安岩中的稀土元素含量达 $284.88 \times 10^{-6} \sim 468.40 \times 10^{-6}$,平均为 361.85×10^{-6} ,远高于一般热液方解石与碳酸盐岩的稀土元素含量,后者的稀土元素含量一般低于 $100 \times$

10^{-6} ^[7,13]。而凭祥英安岩中方解石的稀土总量与英安岩稀土总量却相近,说明英安岩蚀变过程中,稀土元素在蚀变流体中迁移的距离不远,然后进入方解石中。

方解石中稀土元素的存在形式有两种,一是稀土元素以异价类质同像的形式交代方解石中的 Ca^{+2} ^[14],二是以独立矿物的形式存在。扫描电镜分析表明,研究的方解石中并无独立稀土矿物。而凭祥英安岩化学淋滤液中的Ca浓度与稀土元素含量具有很高的相关性(相关系数 R^2 从0.93~0.98),图4给出了La与Ca和Lu与Ca的相关关系。因此,凭祥英安岩方解石中稀土元素主要是呈固溶体形式交代其中的钙离子,或者以2个三价REE交代3个二价Ca离子^[15],或者是以三价REE与一价Na离子交代两个二价Ca离子^[14]。

虽然六次配位的三价稀土元素的离子半径为 $0.861 \sim 1.032 \text{ \AA}$ ^[16],与六次配位的 Ca^{2+} 的离子半径(1.00 \AA)相近,能够在方解石晶格中交代 Ca^{2+} ,但由于镧系收缩效应的影响,稀土元素在方解石与共存的溶液中的分配系数从La到Lu呈系统性的降低^[14],从而会导致方解石中的稀土元素要比溶液中相对富集轻稀土。另外,英安岩中黑云母和斜长石被绿泥石交代后,使得绿泥石相对富集重稀土^[7],也会造成蚀变流体相对富集轻稀土。以上这两个原因就是英安岩中的方解石虽然保留了英安岩稀土配分曲线右倾的特点,但斜率更高(轻稀土更富集)的原因。

由于凭祥英安岩中斜长石蚀变强烈,而斜长石是强烈富集Eu的造岩矿物^[7],因此我们可以推测,

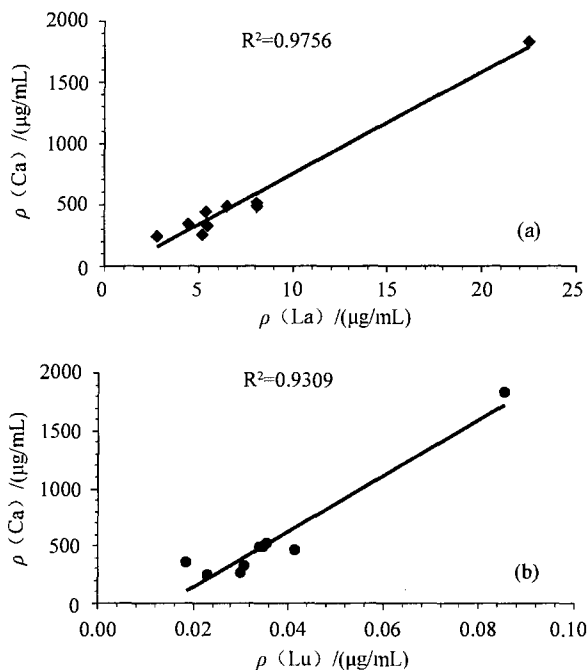


图 4 凭祥英安岩化学淋滤液中的 La 与 Ca 浓度及 Lu 与 Ca 浓度的相关关系图

Fig. 4. Plots of La contents vs. Ca contents and Lu contents vs. Ca contents in chemical leachate for dacite of Pingxiang.

凭祥英安岩发生蚀变后,蚀变溶液中 Eu 相比其它稀土元素而言要多,这可能是方解石中铕负异常程度(δEu 平均为 0.62)要比英安岩中(δEu 平均为 0.48)弱一些的主要原因。

4 结 论

(1)凭祥英安岩中方解石是酸性岩浆喷发后海水蚀变的产物;

(2)凭祥英安岩中方解石的稀土元素主要来源于英安岩本身,并有一定程度的富集,英安岩蚀变过程中稀土元素在蚀变流体中迁移并不远;

(3)黑云母蚀变为绿泥石与稀土元素在方解石中的分配变化是造成方解石相对英安岩更富集轻稀土的原因;

(4)方解石中铕负异常较英安岩弱可能是斜长石的强烈蚀变作用造成。

参 考 文 献

- [1] Condie K C. Chemical composition and evolution of the upper continental crust: contrasting results from surface samples and shales[J]. *Chemical Geology*, 1993, 104: 1-37
- [2] Gruau G, Diaa A, Olivie -Lauqueta G, et al. Controls on the distribution of rare earth elements in shallow groundwaters [J]. *Water Research*, 2004, 38: 3576-3586
- [3] Liu Y, Miah M R U, Schmitt R A. Cerium: A chemical tracer for paleo-oceanic redox conditions[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1988, 52: 1361-1371
- [4] Stauffer R E. Granite weathering and the sensitivity of alpine lakes to acid deposition[J]. *Limnol. Oceanogr.*, 1990, 35: 1112-1134
- [5] Blum J D, Gazis C A, Jacobson, A. D, et al. Carbonate versus silicate weathering in the Raikhot watershed within the High Himalayan Crystalline series[J]. *Geology*, 1998, 164: 411-414
- [6] 广西壮族自治区地质矿产局. 广西壮族自治区区域地质志[M]. 北京:地质出版社, 1985:340-350
- [7] 王中刚,于学元,赵振华,等. 稀土元素地球化学[M]. 北京:科学出版社, 1989:88-93
- [8] Mast M A, Drever J I, Barron J. Chemical weathering in the Loch Vale watershed, Rocky Mountain National Park, Colorado[J]. *Water Resources Res.*, 1990, 26: 2971-2978.
- [9] Jacobson A D, Blum J D. Ca/Sr and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ geochemistry of disseminated calcite in Himalayan silicate rocks from Nanga Parat: Influence on river-water chemistry[J]. *Geology*, 2000, 28: 463-466
- [10] White A F, Bullen T D, Vivit D V, et al. The role of disseminated calcite in the chemical weathering of granitoid rocks [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1991a, 63: 1939-1953
- [11] White A F, Schulz M S, Lowenstern J B, et al. The ubiquitous nature of accessory calcite in granitoid rocks: Implications for weathering, solute evolution, and petrogenesis[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69:1455-1471

- [12] Gehör S, Karhu J, et al. Fracture calcites at Olkiluoto; Evidence from quaternary infills for Palaeohydrogeology[?]. Posiva Report, 2002: 1-119
- [13] 王登红,李华芹,陈毓川,等. 桂西北南丹地区大厂超大型锡多金属矿床中发现高稀土元素方解石[J]. 地质通报, 2005, 25:176-180
- [14] Zhong S, Mucci A. Partition of rare earth elements (REEs) between calcite and seawater solutions at 25 °C and 1 atm, and high dissolved REE concentrations[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, 59: 443-453
- [15] Stipp S L S, Lakshatanov L Z, Christensen J T, et al. Eu^{3+} uptake by calcite: preliminary results from coprecipitation experiments and observations with surface-sensitive techniques[J]. *J. Contam. Hydrol.*, 2003, 61: 33-43
- [16] Shannon R D. Revised ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. *Acta Crystallogr.*, 1976, A32: 751-767

RARE EARTH ELEMENTS GEOCHEMISTRY IN CALCITE IN DACITE OF PINGXIANG, GUANGXI

GU Shang-yi¹, WAN Guo-jiang², MAO Jian-quan¹

(1. Guizhou University, Guiyang 550003, China; 2. Key Laboratory of Karst Environment and Geohazard Prevention (Guizhou University), Ministry of Education, Guiyang 550003, China; 3. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract

Rare earth elements (REE) in calcite in dacite of Pingxiang, Guangxi, were analyzed. The results showed that both dacite and calcite have some similar characteristics, such as similar REE concentrations, LREE enrichment, no Ce anomaly, and obvious negative Eu anomaly. Combined mineralogy and alteration of dacite with carbon and oxygen isotopes of calcite, it is inferred that calcite in dacite is altered from dacite reaction with oceanic water and REE is mainly derived from dacite. The reason of more LREE enriched in calcite than dacite is that biotite altered to chlorite and that LREE are preferred to be accommodated in calcite. The relatively weak Eu negative anomaly in calcite is mainly attributed to feldspar alteration in dacite of Pingxiang.

Key words: dacite; calcite; rare earth element; geochemistry; Pingxiang