

文章编号: 1000-4734(2001)03-0557-03

四川牦牛坪稀土矿床萤石 REE
配分模式的影响因素

许成 黄智龙 漆亮 李文博 刘丛强

(中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学开放研究实验室, 贵州 贵阳 550002)

摘要:四川牦牛坪稀土矿床萤石 REE 配分模式表现出明显变化的特征, 本文从稀土离子半径和温度两个方面分析了影响矿区萤石配分模式的原因。结果表明: 矿区萤石中 LREE 的配分模式主要受温度影响, 而 MREE、HREE 主要受离子半径控制。

关键词: 萤石; REE 配分模式; 离子半径; 温度

中图分类号: P578.3⁺1; P599

文献标识码: A

作者简介: 许成, 男, 1977年生, 硕士研究生, 从事矿床地球化学研究。

萤石是四川牦牛坪稀土矿床的主要脉石矿物之一, 在各种矿石类型中均有分布, 颜色多种多样。许成等^[1]根据 REE 含量和配分模式将该区萤石分为三种类型: LREE 富集型、LREE 平坦型和 LREE 亏损型, 从 LREE 富集型→LREE 平坦型→LREE 亏损型, LREE 逐渐降低, MREE、HREE 逐渐增加, $(La/Sm)_N$ 逐渐降低, $(Gd/Yb)_N$ 变化不明显; 矿区三种稀土类型的萤石是同源不同阶段的产物, LREE 富集型形成于相对早期, LREE 平坦型为中期, LREE 亏损型为相对晚期。影响萤石 REE 配分模式的因素很多, 本文主要从离子半径和温度二方面分析影响四川牦牛坪稀土矿床中萤石的配分模式。

1 离子半径

由于钙离子半径与三价 REE 离子相近^[2], 因此, 萤石中 REE 一般以八次配位取代钙离子^[3], Onuma 等^[4]研究表明, 如果 REE 的配分模式受离子半径的影响, $\ln D$ 与 $(r_{REE} - r_0)^2$ 将成明显的线性关系, 即:

$$\ln D = A(r_{REE} - r_0)^2 + B$$

式中, D 是总配分系数, r_{REE} 、 r_0 分别为 REE 和取代主量元素的离子半径, A 受晶体压缩率和泊松比控制, B 是常数。

该模式在解释许多热液矿物 REE 配分模式

中得到成功的应用^[5,6]。四川牦牛坪稀土矿床三种类型萤石的 REE 配分模式无明显 Eu、Ce 异常 (δEu 平均值分别为 0.87, 0.88 和 0.89; δCe 平均值分别为 0.89, 0.93 和 1.02), 表明 Eu、Ce 离子以三价为主, 与其它稀土离子价态相同, 半径相似, 可作为整体研究对象。从图 1 中可见, 三种类型萤石的 MREE (Sm ~ Ho, 按前苏联的划分)、HREE (Er ~ Lu) 表现出较一致的线性关系, 说明其配分模式主要受半径控制; 而 LREE (La ~ Nd) 上下波动, 说明其配分模式受离子半径影响不明显。

Goldchmid^[7]的研究表明, 微量元素在矿物中的分配存在一定规律, 如果具有相同电荷微量元素的离子半径与主相阳离子半径相似, 半径相对小的将优先进入晶格。对于萤石, LREE 的离子半径略大于钙离子, 而 MREE、HREE 离子半径小于钙离子半径, 因此 MREE、HREE 更倾向受半径的影响优先进入晶格, 同样支持上述结论。

2 成矿温度

Colson^[8]通过对斜方辉石中 REE 总配分系数影响因素的研究, 建立了 REE 置换斜方辉石的理论化学平衡式, 并推导了 REE 总分配系数 (D) 与温度的和主相成分的理论公式。矿物中不等价电荷阳离子的置换要求有电荷补偿, 以达到电价平衡。Burt^[3]的研究显示, 萤石中 REE^{3+} 对 Ca^{2+} 的置换将有 Na^+ 等作为电荷补偿, 主要为

收稿日期: 2001-02-05

基金项目: 国家攀登计划项目 (批准号: 95-预-39)

CaNaYF₆、CaNaCeF₆ 两种类型,在上述基础上,可以推导出:



$$K = \frac{a(\text{CaREENaF}_6) \times a(\text{Ca}_L^{2+})^2}{a(\text{CaF}_2)^3 \times a(\text{REE}_L^{3+}) \times a(\text{Na}_L^+)} \quad (1)$$

$$a(\text{CaF}_2) = X(\text{En}) \quad (2)$$

$$a(\text{CaREENaF}_6) = \gamma X(\text{En}) \frac{c(\text{REE}_S^{3+})}{c(\text{Ca}_S^{2+}) + c(\text{REE}_S^{3+})} \quad (3)$$

式中 $X(\text{En})$ 是萤石摩尔分数; γ 为离子平均活度系数; S 表示固相萤石中的离子; L 表示熔融状态; a 为活度; c 为浓度。萤石稀土元素总配分系数 D 为:

$$D = \frac{c(\text{REE}_S^{3+})}{c(\text{Ca}_S^{2+}) + c(\text{REE}_S^{3+})} / a(\text{REE}_L^{3+}) \quad (4)$$

根据一般热力学平衡常数:

$$\ln K = \Delta S/R - \Delta H/RT \quad (5)$$

由式(1)、(2)、(3)、(4)和(5)可得:

$$\ln D = \Delta S/R - \Delta H/RT + \ln[X(\text{En})^2 \cdot a(\text{Na}_L^+)] - 2 \cdot \ln a(\text{Ca}_L^{2+}) - \ln \gamma \quad (6)$$

从式(6)中可见,萤石 REE 总配分系数与成矿温度之间存在相关关系。由于四川牦牛坪稀土矿床中萤石的结构较单一,成分相对稳定,三种类型萤石的 Na⁺ 含量与 REE 无明显相关性,因此可以认为其 REE 总配分系数与温度存在正相关性。

牛贺才^[9]测得牦牛坪稀土矿床中早期萤石包裹体均一温度为 454~519.5℃,袁忠信等^[10]测得该区萤石包裹体均一温度为 328~376℃(其测定样品主要为作者^[1]划分的中、晚期萤石),说明矿区不同类型萤石的形成温度存在明显差异;在 Tb/Ca-Tb/La 图^[11]中,该区萤石^[1]从早期到晚期具有从伟晶(气成)区逐渐向热液区过渡的特征(图 2),显示明显的温度差异。这些均说明矿区萤石 REE 配分模式的变化与温度有密切联系。

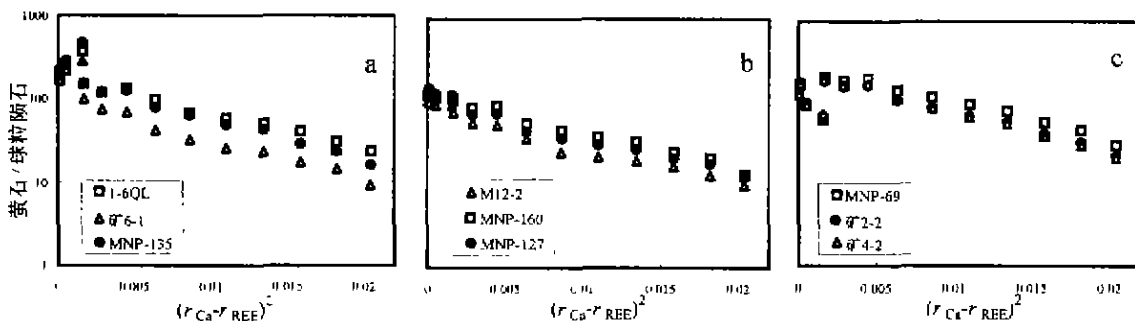


图 1 牦牛坪稀土矿床萤石 REE 含量^[1]与 $(r_{\text{REE}} - r_0)^2$ 关系图

Fig. 1. REE contents of fluorite in the Maoniuping RE deposit vs. $(r_{\text{REE}} - r_0)^2$.

a. LREE 型 b. LREE 平坦型 c. LREE 亏损型

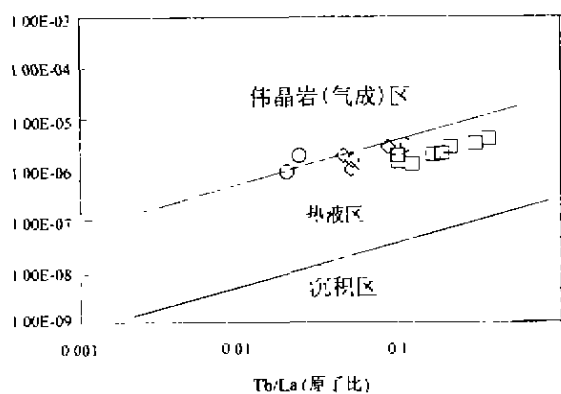


图 2 牦牛坪稀土矿床萤石 Tb/Ca-Tb/La 图

Fig. 2. Tb/Ca-Tb/La diagram of fluorite in the Maoniuping RE deposit.

○ LREE 富集型 ◇ LREE 平坦型 □ LREE 亏损型

根据 Henderson^[12]提出的总分配系数公式: $D_{tr}/C_r = (C_{tr}^S/C_{cr}^S) / (C_{tr}^L/C_{cr}^L)$ [式中 C 、 S 、 L 分别代表浓度、固相(晶体)和液体(熔体), tr 为微量元素, cr 为被置换的主量元素], D 越高,固相中的微量元素含量相对越高。矿区早期萤石 LREE 含量为 77.69%~85.53%,中期 LREE 含量为 62.47%~77.51%,晚期为 53.26%~70.45%。随着温度的降低,萤石的 LREE 含量逐渐减少,说明矿区萤石 LREE 的配分模式受温度影响较大。而 MREE、HREE 含量均值分别从 15.73%、2.59% 增加到 32.60%、5.53%,与公式 6 矛盾,说明 MREE、HREE 受温度影响较小。

参 考 文 献

- [1] 许成,黄智龙,漆亮,等. 四川牦牛坪稀土矿床成矿流体来源与演化初探-萤石稀土元素地球化学的证据[J]. 地质与勘探, 2001(待刊).
- [2] Boynton W V. Cosmochemistry of the rare earth elements: meteorite studies [J]. *Dev. Geochem.*, 1984, 2:63~114.
- [3] Shannon R D. Revised effective ionic and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides [J]. *Acta Cryst.*, 1976, A32:751~767.
- [4] Burt D M. Compositional and phase relations among REE mineral [J]. *Rev. Mineral.*, 1989, 21:258~307.
- [5] Onuma H, Higuchi H, and Waki H. Trace element partitioning between two pyroxenes and the host lava [J]. *Earth Planet Sci. Lett.*, 1968, 5:47~51.
- [6] Morgan J W and Wandless G A. Rare earth element distribution in some hydrothermal minerals: evidence for crystallographic control [J]. *Geochem. Cosmochim. Acta.*, 1980, 44: 973~980.
- [7] Ghaderi M and Palin J M. REE systematics in scheelite from hydrothermal gold deposits in the Kalgoorlie-Norseman region, western Australia [J]. *Econ. Geol.*, 1999, 94:423~438.
- [8] Goldschmidt V M. The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks [J]. *J. Chem. Soc.*, 1937, 10:655~672.
- [9] Colson K O and McKay G A. Temperature and compositional dependence of trace element partitioning: olivine/melt and orthopyroxene/clinopyroxene [J]. *Geochem. Cosmochim. Acta.*, 1988, 52:539~553.
- [10] 牛贺才,林传仙. 萤石中流体-熔融包裹体研究[J]. 地质论评, 1995, 41(1):28~33.
- [11] 袁忠信,施泽民,白鸽,等. 四川冕宁牦牛坪稀土矿床[J]. 北京:地质出版社,1995.
- [12] Moller P, Parekh P P and Schneider H J. The application of Fl/Ce-Tl/La abundance ratios to problems of fluorite genesis [J]. *Mineral Deposita.*, 1976, 11:111~116.
- [13] Henderson L M and Krausk F C. The fraction precipitation of barium and radium chromate [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1927, 49:739~749.

FACTORS AFFECTING THE REE PATTERNS OF FLUORITES IN MAONIUPING RE DEPOSIT, SICHUAN PROVINCE

Xu Cheng Huang Zhilong Qi Liang Li Wenbo Liu Congqiang

(Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002)

Abstract: The REE patterns of fluorites show obvious variations in the Maoniuping RE deposit, Sichuan Province. This paper discusses the factors affecting the REE patterns of fluorites from RE ionic radius and temperature. The results show that the LREE patterns are affected by temperature, and the MREE and HREE patterns are controlled by ionic radius.

Key words: fluorite; REE pattern; ionic radius; temperature