

黔西南晴隆锑矿区萤石的 稀土元素地球化学特征

王国芝^{1,2}, 胡瑞忠¹, 刘颖³,
孙国胜¹, 苏文超¹, 刘宏⁴

1. 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学开放实验室, 贵州 贵阳 550002;
2. 成都理工大学, 四川 成都 610059;
3. 国家海洋局第二海洋研究所, 浙江 杭州 310012;
4. 贵州晴隆锑矿, 贵州 兴义 562400

【摘要】 对与辉锑矿共生萤石的稀土元素地球化学特征研究表明, 所有萤石均具有 Ce 负异常, 其稀土配分模式存在 3 种类型: Eu 弱亏损型、Eu 正常型、Eu 富集型。从成矿早期至晚期, 萤石的稀土配分从 Eu 弱亏损型向富集型演化, 稀土总量逐渐降低, 并由中稀土富集向轻稀土富集演化。成矿流体可能主要属于盆地流体, 具有十分低的稀土总量, 在成矿作用过程中, 成矿流体由早期的还原条件转化为晚期的氧化条件, 由中稀土富集向轻稀土富集演化。

【关键词】 萤石; 流体; 稀土元素

中图分类号: P595; P619.21⁺5 文献标识码: A

文章编号: 1001-6872(2003)02-0062-04

萤石是一种含钙矿物, 在萤石结构中钙为 8 次配位, 它常被具有与之相似离子半径的稀土元素所置换, 造成从 La 到 Lu 的 15 种稀土元素在萤石中富集。萤石常具有三种不同类型的成因: 岩浆成因、热液成因和沉积成因。不同成因的萤石具有不同的稀土元素地球化学特征^[1~6], Eu 和 Ce 的价态常是成矿流体介质条件的反应^[1,3,5,7], 流体的组成特征也可以通过萤石来揭示^[1,8]。因而, 萤石稀土元素地球化学特征的研究, 无疑对揭示成矿物质来源、成矿流体的性质和矿床成因均具有十分重要的意义。以扬子地块西南部低温成矿域内晴隆锑矿中与辉锑矿共生的萤石作为研究对象, 讨论萤石稀土元素地球化学特征的指示意义。

1 地质概况

晴隆锑矿区位于贵州省西南部晴隆县城南部的大厂一带。在晴隆锑矿区, 萤石与辉锑矿密切共生, 并各自富集成矿体形成萤石矿和辉锑矿矿床。矿体形态和规模与辉锑矿相一致, 它们均呈透镜体状、扁豆体状、囊状沿二叠系茅口组顶部的古岩溶界面断续分布。

与辉锑矿共生的萤石呈无色透明或浅绿色, 局部呈紫色、棕色, 立方体状或草莓状为主。萤石具有两个明显的世代关系。第一世代萤石多呈绿色、淡绿色立方体状附着在致密的硅质蚀变岩之上, 后期由

收稿日期: 2002-09-20; 改回日期: 2003-03-13

基金项目: 国家 973 项目 (G1999043210); 国家杰出青年基金项目 (49925309)

作者简介: 王国芝, 男, 39 岁, 副教授 (博士), 构造地质学专业, 研究方向: 沉积盆地分析及地球化学。

于流体的再次注入,形成了梳状或粒状的二期石英充填于萤石矿物间。有时可见萤石的中心为绿色,向外颜色变浅呈无色。因而,第一世代的萤石又可分为两个阶段:早阶段为绿色萤石、晚阶段为无色萤石。第二世代萤石呈草莓状或立方体状,以无色或棕色、紫色为主,矿物间不存在二期石英的充填,表明该期萤石形成应晚于二期石英,相对地它们也应晚于第一世代萤石的结晶。依据上述地质事实,确定出萤石矿物的成生序次关系为:绿色立方体状萤石→无色立方体状萤石→草莓状无色、棕色或紫色萤石。

2 萤石的成因

大厂萤石矿床属于层控矿床^[9],Th/Ca-Th/La

图解判定表明萤石属于热液成因^[10],成矿流体的均一温度为 130°~195°,并主要集中于 150°~180°^[10,11],盐度 $w_{NaCl}/\%$ 为 6.5~7.2^[9]或 10~12,属于低稍偏中等盐度的热卤水^[11]。成矿过程为地下热卤水与二叠系矿源层发生水岩反应,将其中的 F 活化迁移至溶液中,含 F 的热水溶液再与含钙矿物反应生成 CaF₂ 进而沉淀^[9]。

3 稀土元素地球化学特征

萤石样品经过化学前处理后,利用 ICP-MS 对样品进行稀土元素含量测定,分析结果及相关特征参数如表 1 所列,其中 4 号样与 9 号样为同一萤石标本的内核和外壳分析结果。球粒陨石标准化的萤

表 1 萤石的稀土元素含量、 $w_{ij}/10^{-6}$ 及其特征参数
Table 1 REE compositions and characteristic parameters of fluorite (in $[\times 10^{-6}]$)

| 矿物世代 样品序号 | 第一世代 | | | | | | | | | 第二世代 | | |
|----------------------|------------------|------------------|------------------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|-------------------|-------------------|--------|
| | 早期 | | | | 晚期 | | | | | 10 ^[8] | 11 ^[8] | 12 |
| | 1 ^[3] | 2 ^[3] | 3 ^[3] | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | | | |
| La | 1.858 | 1.771 | 2.346 | 2.288 | 1.888 | 1.296 | 0.740 | 1.087 | 0.886 | 0.717 | 0.669 | 1.261 |
| Ce | 2.652 | 3.607 | 3.908 | 4.046 | 3.470 | 2.544 | 1.724 | 1.955 | 1.602 | 1.580 | 1.251 | 1.120 |
| Pr | 0.889 | 1.736 | 1.044 | 0.821 | 0.626 | 0.577 | 0.408 | 0.497 | 0.339 | 0.357 | 0.222 | 0.224 |
| Nd | 2.609 | 3.692 | 4.767 | 1.772 | 3.597 | 3.291 | 2.698 | 2.882 | 1.978 | 1.992 | 1.514 | 0.903 |
| Sm | 0.887 | 1.772 | 1.510 | 1.772 | 1.301 | 1.651 | 1.248 | 1.20 | 0.732 | 0.689 | 0.646 | 0.217 |
| Eu | 0.254 | 0.644 | 0.553 | 0.652 | 0.502 | 0.681 | 0.574 | 0.470 | 0.337 | 0.391 | 0.408 | 0.463 |
| Gd | 1.286 | 3.370 | 2.784 | 3.154 | 2.683 | 3.717 | 2.981 | 3.049 | 1.699 | 1.437 | 1.460 | 0.442 |
| Tb | 0.222 | 0.620 | 0.489 | 0.544 | 0.465 | 0.688 | 0.534 | 0.512 | 0.284 | 0.334 | 0.300 | 0.074 |
| Dy | 1.548 | 4.449 | 3.449 | 3.326 | 2.986 | 4.392 | 3.406 | 3.406 | 1.870 | 1.891 | 1.607 | 0.614 |
| Ho | 0.302 | 0.883 | 0.682 | 0.755 | 0.623 | 0.972 | 0.684 | 0.770 | 0.369 | 0.381 | 0.330 | 0.143 |
| Er | 0.792 | 2.461 | 1.833 | 1.898 | 1.594 | 2.425 | 1.662 | 2.000 | 0.919 | 0.805 | 0.855 | 0.377 |
| Tm | 0.094 | 0.298 | 0.219 | 0.207 | 0.188 | 0.292 | 0.167 | 0.196 | 0.105 | 0.100 | 0.068 | 0.038 |
| Yb | 0.409 | 1.407 | 1.102 | 1.038 | 0.865 | 1.378 | 0.815 | 0.975 | 0.440 | 0.343 | 0.356 | 0.214 |
| Lu | 0.054 | 0.188 | 0.133 | 0.124 | 0.105 | 0.161 | 0.089 | 0.109 | 0.057 | 0.028 | 0.066 | 0.020 |
| ΣREE | 13.886 | 26.538 | 24.849 | 25.400 | 6.110 | 20.893 | 24.065 | 17.730 | 19.110 | 11.045 | 9.752 | 11.167 |
| LREE | 8.018 | 10.446 | 12.065 | 11.930 | 9.581 | 7.708 | 5.570 | 6.421 | 4.805 | 4.646 | 3.656 | 3.508 |
| MREE | 4.499 | 11.738 | 9.497 | 10.203 | 8.560 | 12.101 | 9.427 | 9.412 | 5.291 | 5.123 | 4.751 | 1.953 |
| HREE | 1.349 | 4.354 | 3.287 | 3.267 | 2.752 | 4.256 | 2.733 | 3.280 | 1.521 | 1.276 | 1.345 | 0.649 |
| LREE/HREE | 5.944 | 2.399 | 3.671 | 3.652 | 3.482 | 1.811 | 2.038 | 1.958 | 3.159 | 3.641 | 2.718 | 5.405 |
| (La/Sm) _N | 1.318 | 0.629 | 0.958 | 0.812 | 0.913 | 0.494 | 0.373 | 0.569 | 0.761 | 0.658 | 0.651 | 3.650 |
| (Gd/Yb) _N | 2.537 | 1.933 | 2.039 | 2.452 | 2.503 | 2.177 | 2.951 | 2.523 | 3.116 | 3.381 | 3.309 | 1.667 |
| (La/Yb) _N | 3.063 | 0.849 | 1.435 | 1.486 | 1.472 | 0.634 | 0.612 | 0.752 | 1.358 | 1.409 | 1.267 | 3.973 |
| δEu | 0.726 | 0.793 | 0.807 | 0.834 | 0.802 | 0.812 | 0.872 | 0.719 | 0.889 | 1.172 | 1.240 | 4.469 |
| δCe | 0.491 | 0.525 | 0.600 | 0.709 | 0.705 | 0.707 | 0.745 | 0.638 | 0.703 | 0.746 | 0.778 | 0.470 |

测试单位:中国科学院地球化学研究所,测试者:冯家毅

石稀土元素配分模式如图 1,2 和 3 所示。

分析结果表明:萤石中稀土总量低,仅为 $6.110 \times 10^{-6} \sim 26.538 \times 10^{-6}$,平均为 17.545×10^{-6} 。由于萤石中 REE 的含量可能受水热流体中 REE 浓度的控制^[7]。因而,从研究区萤石所具有的低稀土总量,暗示着成矿流体中稀土含量较低。萤石的稀土配分曲线相对平坦,轻重稀土分馏不明显 LREE/HREE: 1.811~5.944,平均: 3.323; (La/Yb)_N: 0.612~3.973,平均: 1.526; (La/Sm)_N: 0.494~3.655,平均 0.982; (Gd/Yb)_N: 1.667~3.381,平均 2.549。中稀土相对富集,约占稀土总量的 31.96%~53.17%。均具有 Ce 负异常,δCe 为 0.470~

0.778,平均 0.657。

在稀土配分曲线上, Eu 的变化最明显(图 1,2,3)。按照 Eu 的相对变化强弱,将稀土配分分为三种类型:Eu 弱亏损型、正常型、Eu 富集型。第一世代早阶段萤石属于弱 Eu 亏损型,均具有 Eu 弱负异常,δEu 为 0.726~0.834,平均为 0.790(表 1 和图 1)。晚阶段的萤石属于无亏损型, Eu 无明显的异常,δEu 为 0.719~0.889,平均为 0.819(表 1 和图 2)。第二世代的萤石属于 Eu 富集型, Eu 显示出强烈的正异常特征,δEu 平均为 2.294(表 1 和图 3)。总之,从早期到晚期, Eu 从弱亏损型逐渐向富集型演化, δEu 相应地增大。

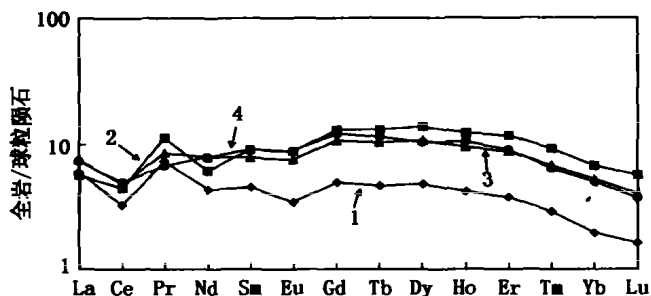


图1 萤石的稀土元素配分模式(序号同表1)

Fig. 1 REE distribution patterns of fluorite

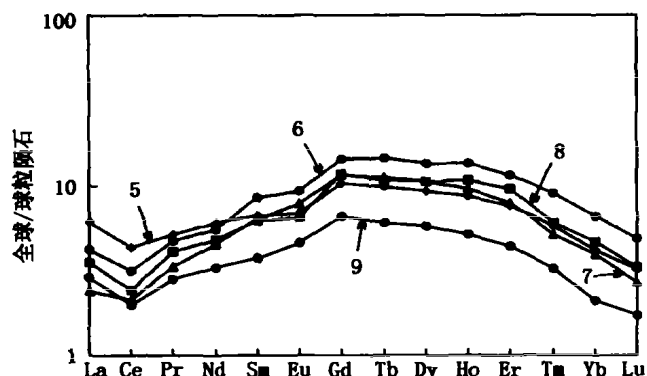


图2 萤石的稀土元素配分模式(序号同表1)

Fig. 2 REE distribution patterns of fluorite

随着成矿作用由早到晚,萤石的稀土总量降低。

从第一世代→第二世代萤石,稀土总量由平均 $22.663 \times 10^{-6} \rightarrow 18.684 \times 10^{-6} \rightarrow 10.655 \times 10^{-6}$ 。这种变化规律,表明成矿流体中稀土元素配合物不断解体进入萤石中,成矿流体中稀土离子逐渐减少,从而使早结晶的萤石比晚结晶的萤石具有更多的稀土总量。同时,从成矿早期→中期,成矿流体中稀土向中稀土富集方向演化,到了成矿晚期,转而向轻稀土富集方向演化(图4),从而使 LREE/HREE 和 $(La/Yb)_N$ 分别由成矿早中期平均 3.916 降低为 2.489 和由 1.708 降低为 0.963;到了成矿晚期则分别升高为 3.922 和 2.216。

4 讨论

Eu 和 Ce 是变价元素,在氧化条件下, Ce^{3+} 变成 Ce^{4+} , 粒子半径减小, Ce^{4+} 易于进入矿物晶格中。在还原条件下, Eu^{3+} 变成 Eu^{2+} , 粒子半径增大, Eu^{2+} 不易进入矿物晶格中^[12]。因而, Eu 和 Ce 的价态变化能很好的反映成矿流体的氧化还原条件。

从成矿早期至晚期,萤石稀土配分模式由 Eu 弱亏损型→正常型→Eu 富集型演变,可能是成矿流体由早期的还原条件向晚期的氧化条件转换的反映。成矿早期,在强烈的还原条件下, Eu^{3+} 变成

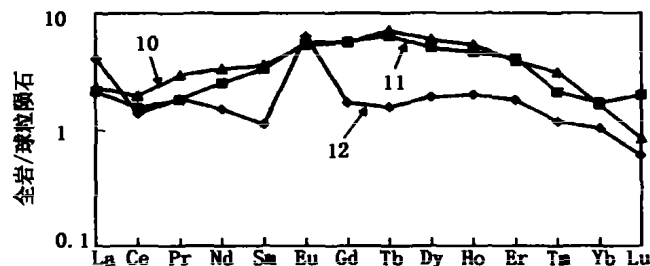


图3 第二世代萤石稀土元素配分模式(序号同表1)

Fig. 3 REE distribution patterns of fluorite from the second stage

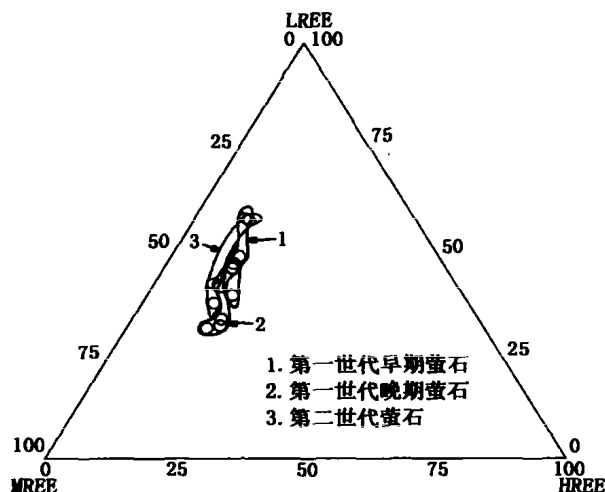


图4 萤石稀土组成三角图

Fig. 4 The REE ternary diagram of fluorite

Eu^{2+} , 粒子半径增大, Eu^{2+} 不易取代 Ca^{2+} 进入萤石矿物,从而使早期结晶的萤石具有 Eu 负异常。随着成矿作用的进行,成矿环境由还原条件向氧化环境转变,早期未进入萤石晶格而保存于流体中的 Eu^{2+} 转变为 Eu^{3+} , 取代 Ca^{2+} 进入萤石矿物,萤石相应地由前期的负 Eu 异常向和正 Eu 异常演化。

研究区所有萤石均显示出 Ce 负异常。对于萤石中的 Ce 负异常,有文献[8]将其解释为:在氧逸度较高的条件下, Ce^{3+} 被氧化成 Ce^{4+} , Ce^{4+} 溶解度很小,易于被氢氧化物吸附而脱离溶液体系,使整个溶液体系亏损 Ce,从而导致从溶液中沉淀出来的矿物显示富 Ce 异常。与广西茶山铈矿区热液成因萤石明显不同的是^[5], Ce 并不随氧化还原条件的改变而出现与 Eu 呈同步反向消长演化的规律,而始终保持 Ce 负异常。从前面的论述可知,研究区萤石中的 Eu 具有从弱亏损向 Eu 正常和正 Eu 异常演化的特征。这种特征反映的是成矿流体由还原环境向氧化环境演变,那么萤石应显示出与 Eu 异常相对应的演变规律,即由 Ce 正异常向负异常演变。但所有萤石均不具有这种特征,它说明有两种可能:1)由 Eu 的演变规律所推论的成矿流体由还原环境向氧

化环境演变这一结论是错误的;2)可能原始成矿流体本身就具有 Ce 亏损的特征。第一和第二世代萤石的 δCe 平均分别为 0.654 和 0.665,基本保持恒定。直接对与之有成因联系的同类 Au,As,Sb,Hg 低温矿床保存于石英包裹体中的流体所进行的稀土元素分析表明^[13],成矿流体具有 Ce 负异常特征。这一事实表明,前一种可能可以被排出,原始成矿流体本身就具有 Ce 亏损。海水具有 Ce 相对于其它元素相对亏损和负 Ce 异常的特征^[14,15],由于矿源层和赋矿围岩均为海相地层,因而,成矿流体可能主要来源于地层水,即属于盆地流体,它们继承了保存于地層中海水的 Ce 负异常特征。

参考文献

- [1] 曹俊臣. 华南低温热液脉状萤石矿床稀土元素地球化学特征[J]. 地球化学, 1995, 24(3): 225-233.
- [2] 牛贺才, 林传仙. 四川冕宁稀土矿床脉石矿物的微量及稀土元素地球化学特征[J]. 地球化学, 1995, 24(3): 287-293.
- [3] 蔡华君, 张宝贵, 李院生. 辉锑矿萤石矿床中萤石的稀土元素地球化学[J]. 地质地球化学, 1996, (2): 103-106.
- [4] 牛贺才, 陈繁荣, 林茂青. 岩浆成因重晶石、萤石的稀土元素地球化学特征[J]. 矿物学报, 1996, 16(4): 382-388.
- [5] 聂爱国. 广西茶山锑矿区萤石成因的稀土元素地球化学研究[J]. 矿物学报, 1998, 18(2): 250-253.
- [6] 许成, 黄智龙, 漆亮, 李文博, 刘丛强. 四川牦牛坪稀土矿床萤石 REE 配分模式的影响因素[J]. 矿物学报, 2001, 21(3): 556-559.
- [7] 彭建堂, 胡瑞忠, 漆亮, 蒋国豪. 晴隆锑矿床中萤石的稀土元素特征及其指示意义[J]. 地质科学, 2002, 37(3): 277-287.
- [8] Alderton D H M, Pearce J A, Potts P J. 花岗岩在蚀变过程中稀土元素在矿床研究中的应用(李文达译)[M]. 北京: 地质出版社, 1980. 87-100.
- [9] 涂光炽, 等. 中国层控矿床地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1987, 224-259.
- [10] 蔡华君, 张宝贵, 李院生. 滇黔桂三角地区锑矿床流体包裹体研究[J]. 矿物学报, 1997, 17(4): 427-434.
- [11] 叶造君. 贵州大厂锑矿流体包裹体与稳定同位素[J]. 地质地球化学, 1996, (5): 18-20.
- [12] 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.
- [13] 苏文超, 漆亮, 胡瑞忠, 张国平. 流体包裹体中稀土元素的 ICP-MS 分析研究[J]. 科学通报, 1998, 43(10): 1 094-1 098.
- [14] Shimizu H, Masuda A. Cerium in chert as an indication of marine environment of its formation[J]. Nature, 1977, 266: 346-348.
- [15] Elderfield H, Goddard R V, Sholkovitz E R. The rare earth elements in rivers, estuaries and coastal sea and their significance to the composition of ocean water[J]. Geochimica Acta, 1990, 54: 971-991.

REE GEOCHEMICAL CHARACTERISTIC FROM FLUORITE IN QINGLONG ANTIMONY DEPOSIT, SOUTH-WESTERN GUIZHOU

WANG Guo-zhi^{1,2}, HU Rui-zhong¹, LIU Ying³,
SHEN Guo-sheng¹, SU Wen-chao¹, LIU Hong⁴

1. Open Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, CAS, Guiyang 550002, China;
2. Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China;
3. The Second Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Hangzhou 310012, China;
4. Qinglong Antimony Deposit of Guizhou, Xingyi 562400, China

Abstract: Based on the study of REE geochemistry of fluorite coexisted with antimony, negative Ce anomaly and three types of the REE distribution patterns such as negative, normal and positive Eu anomaly for fluorite were recognized. Total REE content decreased gradually and the REE evolved from enriched MREE to enriched LREE as the REE distribution pattern evolved from depleted Eu to enriched Eu from early to final mineralisation stage. The ore fluid was from basin fluid and changed from reduced condition to oxidized condition during mineralization.

Key words: fluorite; fluid; REE geochemistry

ISSN 1001-6872(2003)02-0062-04; CODEN: KUYAE2

Synopsis of the first author: Wang Guozhi, 39 years old, an associate professor of structural geology. Now he is engaged in the research of sedimentary basins and geochemistry.