

湘西渣滓溪钨铋矿床白钨矿中稀土元素的不均匀分布及其地质意义

彭建堂^{1,2)}, 张东亮^{1,2)}, 胡瑞忠²⁾, 吴梦君³⁾, 柳小明⁴⁾, 漆亮²⁾, 虞有光⁵⁾

1) 中南大学地球科学与信息物理学院, 长沙, 410083;

2) 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳, 550002;

3) 湖南渣滓溪铋矿, 湖南安化, 413500; 4) 西北大学大陆动力学国家重点实验室, 西安, 710069;

5) 湖南省地矿局 418 队, 湖南娄底, 417000

内容摘要: 位于湘西雪峰山中段的渣滓溪钨铋矿床是我国典型的脉状充填型铋矿床。本文利用高精度的 LA-ICP-MS 对该矿床中白钨矿的稀土元素进行了原位分析。研究表明, 渣滓溪白钨矿中的稀土元素分布存在强烈的不均一性: 不同白钨矿颗粒、甚至同一颗粒不同部位, 其稀土元素含量和配分模式, 均可相差很大。该矿床白钨矿中的稀土元素配分模式大体可分为 MREE 富集型、MREE 亏损型和 REE 平坦型三种; 这三种配分模式既可独立存在、也可分布于同一薄片, 甚至于同一矿物颗粒中。上述 3 种 REE 配分模式在同一白钨矿颗粒中的存在, 可能揭示了成矿热液体系一个完整的动力学演化过程: 早期热液中 MREE 优先进入白钨矿晶体; 这种富 MREE 白钨矿的沉淀, 会明显改变成矿流体中的稀土元素组成, 形成一种贫 MREE 的流体; 这种经演化而贫 MREE 的流体导致晚期沉淀的白钨矿 MREE 亏损, 而 LREE 和 HREE 相对富集。本研究表明, 传统利用块样分析稀土元素的做法需谨慎小心, 以免得到一些错误的信息和结论。

关键词: 白钨矿; 稀土元素; 原位分析; LA-ICP-MS; 渣滓溪钨铋矿, 湖南

由于稀土元素(REE)的离子半径相近、化学性质相似, 在地质作用过程中, 稀土元素往往是作为一个整体进行运移, 且其地球化学行为具有一定的可预见性, 故稀土元素是地球化学上应用最为广泛的一组微量元素。过去 20 多年来, 稀土元素成为研究热液矿床的一种强有力的地球化学工具, 热液矿物的稀土元素组成和配分模式被广泛用于示踪成矿流体和矿质的来源, 以及研究矿床的成因(Möller et al., 1976; Giuliani et al., 1987; Möller, 1991; Bau and Möller, 1995; Subias and Fernández-Nieto, 1995; 曹俊臣, 1995; Ghaderi et al., 1999; 黄智龙等, 2001; 彭建堂等, 2002, 2005; Bau et al., 2003; Schwinn and Markl, 2005)。

传统固体地质样品中的稀土元素分析, 主要是采用 ICP-AES 或 ICP-MS 方法, 这些方法需要进行样品的溶解, 其过程耗时费力, 而且极易造成对样品的污染(柳小明等, 2002), 而采用 LA-ICP-MS(激光熔蚀—等离子体质谱)方法, 则可以克服上述缺陷(Sylvester and Ghaderi, 1997; Brugger et al.,

2000; Gagnon et al., 2003); 且 LA-ICP-MS 方法能有效判断固体地质样品中稀土元素的空间分布情况。

由于白钨矿是一种难溶的矿物, 而且其溶解产物很不稳定, 因此, 对其进行化学处理时较麻烦, 如利用酸溶方法处理样品时, 往往会生成钨酸, 覆盖在矿物颗粒表面, 使其难以彻底溶解; 而采用碱熔方法, 会导致金属离子强度很大, 并对 ICP-MS 仪器产生污染(彭建堂等, 2005)。因此, 利用 LA-ICP-MS 方法来测定白钨矿的稀土元素组成, 其优势比传统方法将更明显(Sylvester and Ghaderi, 1997)。

近年来, 国外利用 LA-ICP-MS 技术, 对白钨矿、石榴子石、萤石等矿物中的稀土元素组成进行了较多研究(Sylvester and Ghaderi, 1997; Prince et al., 2000; Ghaderi et al., 1999; Brugger et al., 2000; Gagnon et al., 2003; Smith et al., 2004)。国内漆亮(2000)和徐鸿志(2005)等率先利用 LA-ICP-MS 开展了稀土元素研究, 但测试对象限于富钨结壳; 尽管这类样品中稀土含量很高, 但其矿物结

注: 本文为国家自然科学基金资助项目(编号 41073036, 40673021, 40472053)的成果。

收稿日期: 2009-12-25; 改回日期: 2010-08-20; 责任编辑: 章雨旭。

作者简介: 彭建堂, 男, 1968 年生。博士、教授, 主要从事矿床地球化学研究。Email: jtpeng@126.com。

晶程度较差,很难真正做到对矿物颗粒进行稀土元素的原位分析。最近柳小明等(2007)和 Yuan 等(2008)对锆石中包括稀土元素在内的微量元素进行了精确测定。本文借助 LA-ICP-MS 对湘西渣滓溪钨铋矿床白钨矿中的稀土元素进行精确的定量分析,试图揭示该矿白钨矿中稀土元素的分布特征及其所蕴含的地质信息,以促进该方法在我国热液矿床中的推广应用。

1 矿床地质特征

渣滓溪钨铋矿床位于湘西雪峰山弧形构造带的中段,是我国产于前寒武纪地层中具有代表性的脉状充填型铋矿床(鲍肖和包觉敏,1996;彭建堂等,2008),其采矿历史悠久(始于1906年),是我国铋矿的重要产地。据统计,到1999年该矿累计探明的铋金属储量为11.27万吨,保有储量8.81万吨(朱训,1999);最近在该矿区的深部又发现了许多新的铋矿资源。另外,该矿的白钨矿资源也较丰富,据湖南418队(2004)的内部资料,该矿白钨矿的 WO_3 资源量(334)约16.5万吨,达到大型钨矿的规模。

渣滓溪矿区出露的地层主要为新元古界的板溪群五强溪组,该地层沉积韵律明显:下段主要为灰绿色的石英长石砂岩及浅变质砾岩、砂砾岩;上段为灰色、灰绿色的凝灰岩、凝灰质板岩、凝灰质粉砂岩和砂岩。矿区及其外围未见岩浆活动。该矿的铋矿体主要产于五强溪组的上段,赋矿围岩主要是凝灰质粉砂岩、凝灰质板岩。矿脉的总体走向为 NWW、倾向 NNE,倾角为 $52^\circ \sim 72^\circ$; 目前在该矿区已发现50多条铋矿脉(鲍肖和包觉敏,1996)。该矿的铋矿石类型主要为石英—辉铋矿型;矿物组合简单,金属矿物主要为辉铋矿,脉石矿物主要为石英和少量方解石。由于前人对该区铋矿床的地质特征已进行较多的论述(鲍振襄和鲍钰敏,1991;鲍肖和包觉敏,1996;何江等,1996),本文不再详述。

渣滓溪的白钨矿主要呈细脉状产于岩石裂隙中,尤其是发育在含铋断裂两侧的裂隙中。矿区产出白钨矿的节理主要有2组,一组为 $20^\circ \sim 60^\circ / 60^\circ \sim 85^\circ$,属扭性破裂面的次级构造,发育于扭裂面的两侧;另一组为 $120^\circ \sim 170^\circ / 45^\circ \sim 65^\circ$,属层间断裂的次级构造,发育在层间滑动面的两侧。这些节理规模较小,宽一般为数毫米至2cm,最大可达4cm,长为数十厘米至数米。这些白钨矿细脉往往密集产出,构成规模较大的白钨矿化带;但这种矿化带通常局限在一定地层层位中,层控特征较明显。该区矿

脉中的白钨矿主要以两种形式产出,一种是呈浸染状、不规则状分布于石英中;另一种呈白钨矿细脉产出。白钨矿通常呈白色、米黄色,油脂光泽,在紫外光照射下,常发天蓝色荧光。

2 样品描述和测试分析

为了便于对比分析,本次对渣滓溪矿区不同中段、不同产状的白钨矿进行了较系统的采样分析,其具体采样位置及样品基本特征见表1。

表1 样品的采样位置及样品描述

Table 1 Sampling locations and sample description

样号	采样位置(标高)	样品描述
ZX-15	+185m 中段	层状白钨矿—辉铋矿脉体旁侧的白钨矿细脉
ZX-20	+185m 中段	白钨矿—辉铋矿型矿石
ZX-29	+110m 中段	板岩中的石英—白钨矿细脉
ZX-31	+110m 中段	9号铋矿脉上盘的白钨矿—辉铋矿脉体
ZX-24	+65m 中段	19号铋矿脉下盘砂质板岩中的白钨矿—辉铋矿脉体
ZX-1	-115m 中段	板岩中白钨矿脉体

先将挑选好的样品磨成薄片,供镜下观察和进行电子探针分析,以确定不同白钨矿样品中 CaO 的含量;在此基础上,利用 LA-ICP-MS 对白钨矿样品的微区进行稀土元素的原位测定。电子探针分析在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室进行,所使用的仪器为日本岛津公司 EPMA-1600 型电子探针,其工作电压为 25KV,束斑为 $10\mu\text{m}$,束流为 10nA,所得数据的分析误差小于 5%。LA-ICP-MS 测试分析在西北大学大陆动力学国家重点实验室进行,所使用的仪器为美国 Agilent 公司 Agilent 7500a 型 ICP-MS 和德国 Lambda Physik 公司 ComPex102 ArF 准分子激光器以及 MicroLas 公司 GeoLas200M 型光学系统。所使用的激光波长为 193 nm,本次使用的激光束斑直径为 $40\mu\text{m}$,单脉冲能量为 60 mJ,频率为 10 Hz,单次测量时间为 40s,背景测量时间为 30s,载气 He 的流速为 0.67 L/min。LA-ICP-MS 分析中所使用的标样为目前国内外通用的人工合成的硅酸盐玻璃 NIST610;实验过程中,每完成一个薄片的样品测定,就加测 1 次标样。所有样品稀土元素的含量计算均以 Ca 作为内标,标样 NIST 610 作为外标。本次实验过程中加测的标样(NIST 610)中的稀土元素含量,与其国外推荐值的相对误差均小于 4%(大多小于 2%)。考虑到标样推荐值自身存在的误差

表 2 渣滓溪白钨矿中稀土元素的原位分析结果 ($\mu\text{g/g}$) 及其特征参数
 Table 2 REE concentrations ($\mu\text{g/g}$) and its parameters for scheelite samples from the Zhazixi W—Sb deposit, Western Hunan

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	REE+Y	Sm/Nd	Ce/*Ce	Eu/*Eu	(La/Yb) _N	(La/Sm) _N	(Gd/Yb) _N
ZX-15.1	1.57	3.32	0.49	2.51	1.03	0.42	1.64	0.31	2.03	0.40	0.96	0.12	0.81	0.09	14.0	29.73	0.41	0.91	0.96	1.31	0.96	1.63
ZX-15.2	8.64	12.0	1.02	3.14	0.54	0.15	0.66	0.16	1.31	0.34	1.08	0.21	1.83	0.25	23.0	54.35	0.17	0.97	0.74	3.18	10.1	0.29
ZX-15.3	1.19	2.08	0.27	1.27	0.52	0.26	0.81	0.16	1.11	0.20	0.56	0.09	0.65	0.07	9.90	19.16	0.41	0.89	1.22	1.23	1.45	1.00
ZX-15.4	2.14	5.28	0.83	4.37	1.72	0.72	2.75	0.51	3.12	0.57	1.29	0.16	1.04	0.10	18.7	43.31	0.39	0.96	0.99	1.39	0.78	2.13
ZX-15.5	3.56	4.12	0.32	1.08	0.29	0.17	0.46	0.11	0.86	0.20	0.65	0.12	1.06	0.12	15.7	28.80	0.27	0.93	1.42	2.26	7.80	0.35
ZX-15.6	2.26	5.17	0.82	4.83	2.03	0.76	3.07	0.55	3.32	0.59	1.37	0.18	1.21	0.11	21.2	47.42	0.42	0.92	0.91	1.26	0.70	2.05
ZX-15.7	15.0	25.5	2.33	8.96	3.06	1.17	4.20	0.83	5.10	1.01	2.78	0.40	2.53	0.24	45.8	118.9	0.34	1.04	0.98	4.00	3.09	1.34
ZX-15.8	2.49	3.51	0.30	1.06	0.26	0.10	0.38	0.07	0.63	0.14	0.40	0.08	0.56	0.07	9.20	19.26	0.25	0.97	0.99	3.01	5.98	0.55
ZX-15.9	3.56	10.8	2.06	12.6	5.96	2.34	9.41	1.79	10.7	1.78	3.94	0.43	2.15	0.22	43.3	111.0	0.47	0.96	0.94	1.12	0.38	3.53
ZX-15.10	1.58	3.90	0.66	4.04	2.03	0.77	2.71	0.54	3.04	0.50	1.12	0.15	0.79	0.09	15.1	37.01	0.50	0.92	0.98	1.34	0.49	2.75
ZX-15.11	1.44	2.44	0.26	1.03	0.35	0.13	0.50	0.11	0.82	0.17	0.52	0.09	0.74	0.08	10.1	18.77	0.34	0.95	0.91	1.32	2.60	0.55
ZX-20.1	1.50	3.64	0.46	1.72	0.39	0.20	1.92	0.18	1.50	0.34	0.93	0.13	0.87	0.10	14.0	27.90	0.22	1.05	0.70	1.17	2.45	1.78
ZX-20.2	4.94	9.05	0.90	3.38	0.87	0.35	1.28	0.32	2.64	0.63	1.98	0.33	2.37	0.30	35.6	64.95	0.26	1.03	0.98	1.41	3.58	0.44
ZX-20.3	2.64	7.24	1.05	4.56	1.35	0.57	2.32	0.52	3.74	0.76	1.84	0.23	1.38	0.15	23.5	51.86	0.30	1.05	0.96	1.29	1.23	1.36
ZX-20.4	2.69	8.23	1.22	6.43	2.26	0.83	3.27	0.68	4.89	0.98	2.37	0.32	1.97	0.23	30.9	67.22	0.36	1.09	0.91	0.92	0.75	1.34
ZX-20.5	2.07	3.91	0.40	1.62	0.41	0.18	0.76	0.19	1.48	0.32	0.96	0.16	1.12	0.14	16.4	30.12	0.25	1.03	0.94	1.25	3.18	0.54
ZX-20.6	2.27	4.68	0.56	3.21	0.59	0.33	0.96	0.23	1.76	0.39	1.13	0.17	1.22	0.15	18.2	35.87	0.18	1.00	1.30	1.25	2.41	0.63
ZX-20.7	2.55	5.88	0.67	2.95	0.81	0.33	1.39	0.30	2.21	0.47	1.26	0.19	1.44	0.17	21.5	42.13	0.28	1.08	0.94	1.19	1.99	0.78
ZX-20.8	3.14	6.93	0.68	2.96	1.17	0.44	1.61	0.34	2.43	0.59	1.87	0.36	3.04	0.33	35.8	61.66	0.40	1.14	0.95	0.70	1.67	0.43
ZX-20.9	1.33	2.25	0.54	0.68	0.16	0.06	0.26	0.08	0.52	0.14	0.43	0.07	0.62	0.09	8.77	16.00	0.23	0.64	0.89	1.45	5.32	0.34
ZX-29.1	1.38	3.26	0.55	3.29	1.53	0.65	2.30	0.43	2.69	0.46	1.12	0.15	0.85	0.09	14.5	33.28	0.47	0.90	1.04	1.10	0.57	2.19
ZX-29.2	6.12	13.8	1.95	9.43	3.53	1.71	6.29	1.46	10.5	1.98	4.90	0.64	3.75	0.39	64.4	130.9	0.37	0.97	1.09	1.10	1.09	1.35
ZX-29.3	4.07	6.02	0.88	2.81	1.25	0.57	1.90	0.38	2.39	0.44	1.20	0.20	1.58	0.18	22.0	45.83	0.45	0.77	1.10	1.74	2.05	0.97
ZX-29.4	2.65	8.45	1.09	5.59	2.13	0.93	3.23	0.75	4.90	0.96	2.43	0.34	1.94	0.22	35.0	70.62	0.38	1.20	1.06	0.92	0.78	1.34
ZX-29.5	2.30	4.27	0.46	1.61	0.53	0.24	0.82	0.20	1.64	0.36	1.05	0.18	1.19	0.13	19.2	34.16	0.33	1.00	1.10	1.30	2.75	0.56
ZX-29.6	3.60	5.78	0.52	1.64	0.30	0.21	0.71	0.17	1.47	0.35	1.20	0.21	1.70	0.19	22.9	40.91	0.18	1.02	1.34	1.43	7.62	0.34
ZX-29.7	1.85	4.37	0.64	3.47	1.50	0.66	2.27	0.46	3.11	0.59	1.35	0.20	1.24	0.12	20.1	41.94	0.43	0.97	1.08	1.01	0.78	1.48
ZX-29.8	2.89	8.54	1.38	7.77	3.58	1.53	5.25	1.00	5.91	1.02	2.31	0.28	1.64	0.18	31.9	75.20	0.46	1.03	1.05	1.19	0.51	2.58
ZX-29.9	2.20	4.42	0.81	2.04	0.56	0.28	0.96	0.21	1.72	0.35	1.07	0.16	1.31	0.15	21.4	44.97	0.27	0.25	1.16	1.13	2.47	0.59
ZX-31.1	0.60	1.00	0.15	1.10	0.61	0.25	0.91	0.16	0.98	0.16	0.35	0.05	0.45	0.06	5.48	12.30	0.55	0.80	1.02	0.89	0.62	1.63
ZX-31.2	3.28	5.05	0.74	5.11	2.76	1.18	4.12	0.77	4.47	0.74	1.61	0.21	1.65	0.20	24.3	56.17	0.54	0.78	1.05	1.34	0.75	2.01
ZX-31.3	1.26	2.45	0.18	0.66	0.30	0.14	0.37	0.08	0.65	0.15	0.53	0.11	1.04	0.14	13.3	21.42	0.46	1.22	1.28	0.82	2.65	0.29
ZX-31.4	2.97	12.0	2.10	12.0	5.23	2.36	7.86	1.54	10.5	1.90	4.70	0.61	3.59	0.35	58.8	126.5	0.44	1.12	1.10	0.56	0.36	1.77

(续表 2)

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	REE+Y	Sm/Nd	Ce/*Ce	Eu/*Eu	(La/Yb) _N	(La/Sm) _N	(Ce/Yb) _N
ZX-31.5	0.94	3.71	0.74	5.45	3.10	1.23	4.11	0.76	4.14	0.68	1.56	0.20	1.35	0.15	19.8	47.95	0.57	1.07	1.03	0.47	0.19	2.45
ZX-31.6	1.06	2.46	0.39	2.35	0.96	0.46	1.39	0.27	1.9	0.39	1.05	0.16	1.10	0.10	15.3	29.38	0.41	0.92	1.18	0.65	0.70	1.02
ZX-31.7	1.06	1.68	0.25	1.38	0.67	0.29	0.92	0.18	1.16	0.25	0.62	0.10	0.68	0.08	10.1	19.41	0.48	0.78	1.10	1.05	1.00	1.08
ZX-31.8	2.05	6.48	1.19	7.63	3.54	1.64	5.55	1.10	7.18	1.33	3.08	0.39	2.14	0.22	38.9	82.44	0.46	1.00	1.11	0.65	0.36	2.09
ZX-31.9	2.25	9.3	2.24	15.4	8.36	4.05	12.8	2.61	15.9	2.67	5.33	0.51	2.36	0.22	52.9	136.9	0.54	1.00	1.17	0.64	0.17	4.39
ZX-24.1	1.39	1.67	0.21	1.12	0.37	0.23	0.66	0.14	0.76	0.15	0.36	0.06	0.40	0.06	5.66	13.23	0.33	0.75	1.38	2.32	2.35	1.32
ZX-24.2	1.68	2.62	0.26	1.03	0.34	0.22	0.54	0.11	0.87	0.19	0.66	0.11	1.05	0.13	13.2	22.9	0.33	0.95	1.52	1.08	3.11	0.42
ZX-24.3	0.81	2.31	0.39	2.13	1.07	0.51	1.5	0.31	1.87	0.34	0.78	0.10	0.58	0.06	10.7	23.47	0.50	1.00	1.21	0.94	0.48	2.09
ZX-24.4	2.91	6.00	0.77	3.95	1.75	1.09	2.77	0.59	3.91	0.62	1.49	0.19	1.17	0.12	21.1	48.44	0.44	0.96	1.48	1.68	1.05	1.92
ZX-24.5	2.03	4.95	0.88	5.43	2.96	1.28	4.02	0.77	4.49	0.76	1.8	0.24	1.45	0.13	24.8	55.96	0.54	0.89	1.11	0.94	0.43	2.24
ZX-24.6	2.62	13.5	2.58	15.4	7.04	3.60	10.5	2.00	12.0	2.05	4.42	0.48	2.41	0.20	48.8	127.5	0.46	1.25	1.26	0.73	0.23	3.51
ZX-24.7	4.36	14.4	1.73	6.82	2.36	1.38	3.78	0.87	6.58	1.41	4.11	0.62	4.01	0.36	65.6	118.4	0.35	1.26	1.39	0.74	1.16	0.76
ZX-1.1	1.85	5.25	0.82	4.17	1.63	1.14	2.45	0.50	3.35	0.62	1.51	0.19	1.16	0.12	25.1	49.83	0.39	1.03	1.71	1.08	0.71	1.70
ZX-1.2	0.86	1.52	0.14	0.48	0.11	0.09	0.15	0.04	0.24	0.06	0.24	0.04	0.41	0.05	6.70	11.13	0.22	1.06	2.06	1.43	5.05	0.30
ZX-1.3	1.35	4.22	0.63	3.21	1.13	0.91	2.01	0.39	2.56	0.50	1.26	0.18	1.02	0.11	22.0	41.49	0.35	1.10	1.82	0.90	0.75	1.60
ZX-1.4	2.06	6.23	0.98	4.86	1.90	1.33	2.9	0.61	3.92	0.75	1.86	0.25	1.51	0.15	33.4	62.67	0.39	1.05	1.69	0.92	0.68	1.55
ZX-1.5	1.06	3.28	0.50	2.63	1.04	0.66	1.48	0.33	2.15	0.39	0.93	0.12	0.78	0.09	17.1	32.52	0.40	1.09	1.60	0.92	0.64	1.53
ZX-1.6	0.99	3.06	0.48	2.75	1.11	0.72	1.62	0.34	2.16	0.40	0.98	0.11	0.70	0.08	16.1	31.55	0.40	1.07	1.60	0.95	0.56	1.86
ZX-1.7	2.07	6.43	1.08	5.91	2.46	1.67	3.95	0.78	4.97	0.89	2.13	0.25	1.59	0.17	34.9	69.25	0.42	1.03	1.61	0.88	0.53	2.00
ZX-1.8	5.97	6.99	0.56	1.78	0.42	0.42	0.64	0.15	1.00	0.25	0.82	0.16	1.20	0.15	24.3	44.78	0.24	0.92	2.41	3.35	8.92	0.43
ZX-1.9	1.38	3.24	0.60	3.97	1.75	1.02	2.62	0.42	2.39	0.42	0.76	0.08	0.37	0.03	10.7	29.72	0.44	0.86	1.42	2.52	0.50	5.73
ZX-1.10	2.05	5.24	0.73	3.57	1.35	0.95	1.88	0.40	2.54	0.50	1.27	0.16	1.11	0.12	22.5	44.40	0.38	1.03	1.78	1.24	0.96	1.36

注: 稀土元素球粒陨石标准化采用 Boynton(1984)的数据。

(5%~10%),故本次测试数据的分析误差仍以 10% 来计。

3 测试结果和讨论

从表 2 可知,本次测试的不同样品、同一样品中不同微区,其白钨矿的稀土元素总量变化较大,如样品 ZX-24 的(REE+Y 变化范围为 13.2~128 μg/g,样品 ZX-31 的变化范围为 12.3~137 μg/g,其变化幅度均超过一个数量级;即使对于呈微细脉(< 2mm)产出的样品 ZX-29,其稀土总量变化也很大(33.3~131 μg/g)。对于单个稀土元素也是如此,如样品 ZX-31 中 Nd 含量为 0.66~15.4 μg/g,Sm 为 0.30~8.36 μg/g,Sm/Nd 变化范围为 0.41~0.57;样品 ZX-15 的 Nd 含量为 1.03~12.6 μg/g,Sm 为 0.26~5.96 μg/g,Sm/Nd 为 0.17~0.50。值得指出的是,尽管渣滓溪矿床中白钨矿的 Sm/Nd 比值变化较大(0.17~0.57),但这些值均普遍小于邻区的沃溪金铋钨矿床,后者白钨矿的 Sm/Nd 比值通常大于 1.0,部分比值甚至达到 2.0 以上(彭建堂等,2003,2005;彭渤等,2006)。

在邻近的沃溪金铋钨矿床中,白钨矿表现出明显的 LREE 亏损、HREE 相对富集、MREE 最为富集的特征,其分配曲线均为向上拱曲的形状(彭建堂等,2005);而渣滓溪钨铋矿床中白钨矿明显要复杂得多。总体而言,渣滓溪白钨矿中的稀土元素配分模式大体可分为 MREE 富集型、MREE 亏损型和 REE 平坦型三种;同一白钨矿样品中,甚至同一矿物颗粒内部,往往可以存在多种稀土配分模式。

本次测试的样品,除样品 ZX-29 以外,其他样品均存在两种或

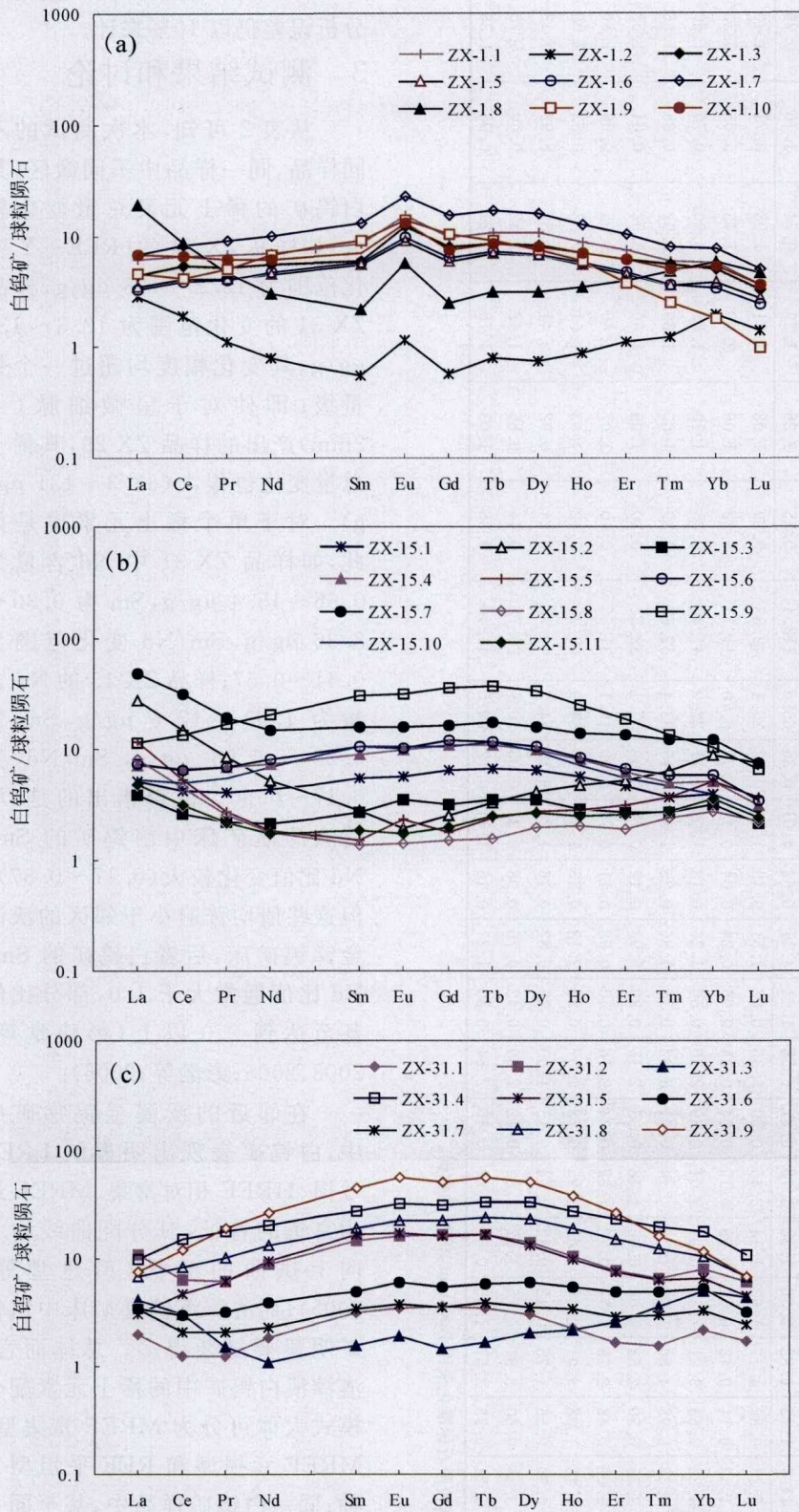


图1 渣滓溪钨锡矿床白钨矿的稀土元素配分模式图

Fig. 1 Chondrite-normalized REE distribution patterns of scheelites from the Zhazixi W-Sb deposit

(a) 样品 ZX-1, 采自-115m 中段板岩中白钨矿脉体; (b) 样品 ZX-15, 采自+185m 中段层状白钨矿-辉钨矿脉体旁侧的白钨矿细脉; (c) 样品 ZX-31, 采自+110m 中段9号钨矿脉上盘的白钨矿-辉钨矿脉体
 (a) sample ZX-1, from a scheelite vein in slate, -115m level; (b) sample ZX-15, from a scheelite veinlet nearby a bedded scheelite-antimonite vein, +185m level; (c) sample ZX-31, from scheelite-antimonite vein, +110m level

富集型(1、4、6、9 和 10 号点)、MREE 亏损型(2、5、8 和 11 号点)和 MREE 平坦型(3 和 7 号点)三种配分模式(图 1b); 样品 ZX-31 中 3 号点为 MREE 亏损型, 6、7 号点的配分模式几乎为一平坦的直线, 而其他点均显示为 MREE 富集型(图 1c)。

前人已有的研究表明, 白钨矿的阴极发光图像往往与其 REE 含量和配分模式密切相关(Uspensky et al., 1998; Brugger et al., 2000)。笔者对渣滓溪矿区白钨矿的研究也发现, 该矿区不同白钨矿样品、甚至同一样品的不同部位, 其阴极发光图像, 可以差别很大(图 2~4), 这也从侧面佐证了 REE 在渣滓溪矿区白钨矿中分布的不均匀性。

前人已有的研究表明, 白钨矿中稀土元素主要是以类质同像的形式存在, 稀土元素

两种以上的稀土元素配分模式, 如样品 ZX-1 中 2、8 号点表现为 MREE 亏损型, 而其它点均呈现为 MREE 弱富集型(图 1a); ZX-15 同时存在 MREE

置换白钨矿中的 Ca 进入白钨矿晶格中; 笔者在电子显微镜下亦未发现渣滓溪的白钨矿中存在稀土矿物或富 REE 的包体, 因此, 该区白钨矿中稀土元素

应主要以类质同像存在于白钨矿的晶格中。正如前所述,渣滓溪矿区的白钨矿通常呈细脉产出,一般仅为数毫米宽,在如此细的脉体中白钨矿的稀土元素含量和配分模式变化如此之大,甚至在同一矿物颗粒内部也是如此,表明该矿白钨矿的沉淀过程中,其沉淀的溶液环境是不断变化的,反应其热液体系可能处于一种不断变化的水动力学条件下(Brugger et al., 2000)。已有的 Nd 同位素研究成果也显示,渣滓溪矿区沉淀白钨矿的成矿流体并非均一的,其来源或流经途径可能不尽相同(彭建堂等,2008)。

Brugger et al. (2000)在西澳大利亚脉型金矿

中,也发现 MREE 富集型和 MREE 亏损型两种稀土配分模式同时出现在同一白钨矿颗粒中,并将这种现象解释为白钨矿的形成过程中,伴有氟磷灰石 (fluorapatite) 等强烈富 MREE 的矿物优先发生沉淀。但在渣滓溪钨锡矿区,并没有氟磷灰石等富 MREE 的矿物产出,白钨矿往往是单独出现或与石英、辉钨矿共生。众所周知,石英和辉钨矿等矿物对稀土元素是没有选择性的,故这些矿物的沉淀并不会改变流体中不同稀土元素之间的相对浓度,即这些矿物的沉淀不会改变溶液中稀土元素的配分模式。因此,在渣滓溪热液成矿体系中,早期沉淀的富

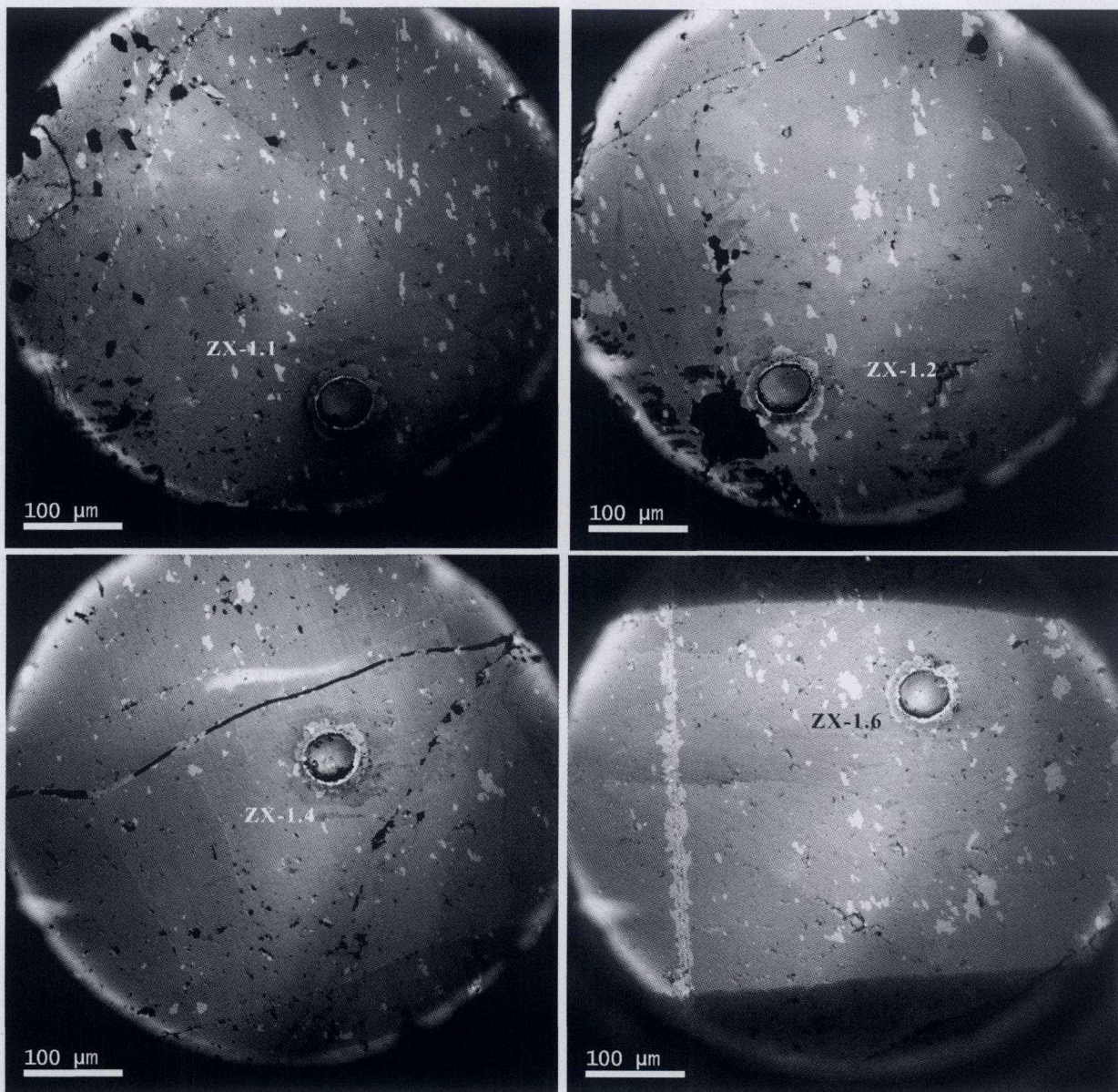


图 2 渣滓溪钨锡矿床白钨矿样品 ZX-1 的阴极发光图像(图中坑均为激光烧蚀坑,下同)
Fig. 2 Cathodoluminescence images of scheelite ZX-1 collected from the Zhazixi W—Sb deposit

MREE 的矿物也很可能就是白钨矿本身,因为白钨矿的晶体结构有利于 MREE 的富集(Ghaderi et al., 1999; Brugger et al., 2000; 彭建堂等, 2005)。众所周知,在自然界的热液体系中,热液流体中稀土元素含量通常较低(Michard and Albarède, 1986; Michard, 1989; Möller et al., 2004);因此,如果早期沉淀的白钨矿,相对于 LREE 和 HREE,强烈富集 MREE 的话,这种富 MREE 的白钨矿形成将显著改变热液流体中的稀土元素组成,使成矿热液变成一种 MREE 亏损、而 LREE 和 HREE 相对富集的溶液,并导致随后沉淀的白钨矿表现为 REE 平坦

型甚至是 MREE 亏损型。渣滓溪钨锡矿床中,不同稀土元素配分模式在同一样品、甚至同一矿物颗粒内部出现(如 ZX-15 和 ZX-31),可能正是反映了这样一个完整的热液体系演化过程。前人的模拟研究也证实,在一个以低 REE 含量为特征的热液成矿系统中,像白钨矿这种富 REE 矿物的沉淀将导致热液体系中 REE 发生强烈分馏作用,这种矿物的 REE 配分模式对热液体系动力学条件的变化是非常敏感的(Brugger et al., 2000)。

在以往的研究中,人们习惯于利用热液矿床中整块岩石或矿石样品进行稀土元素分析,来示踪成

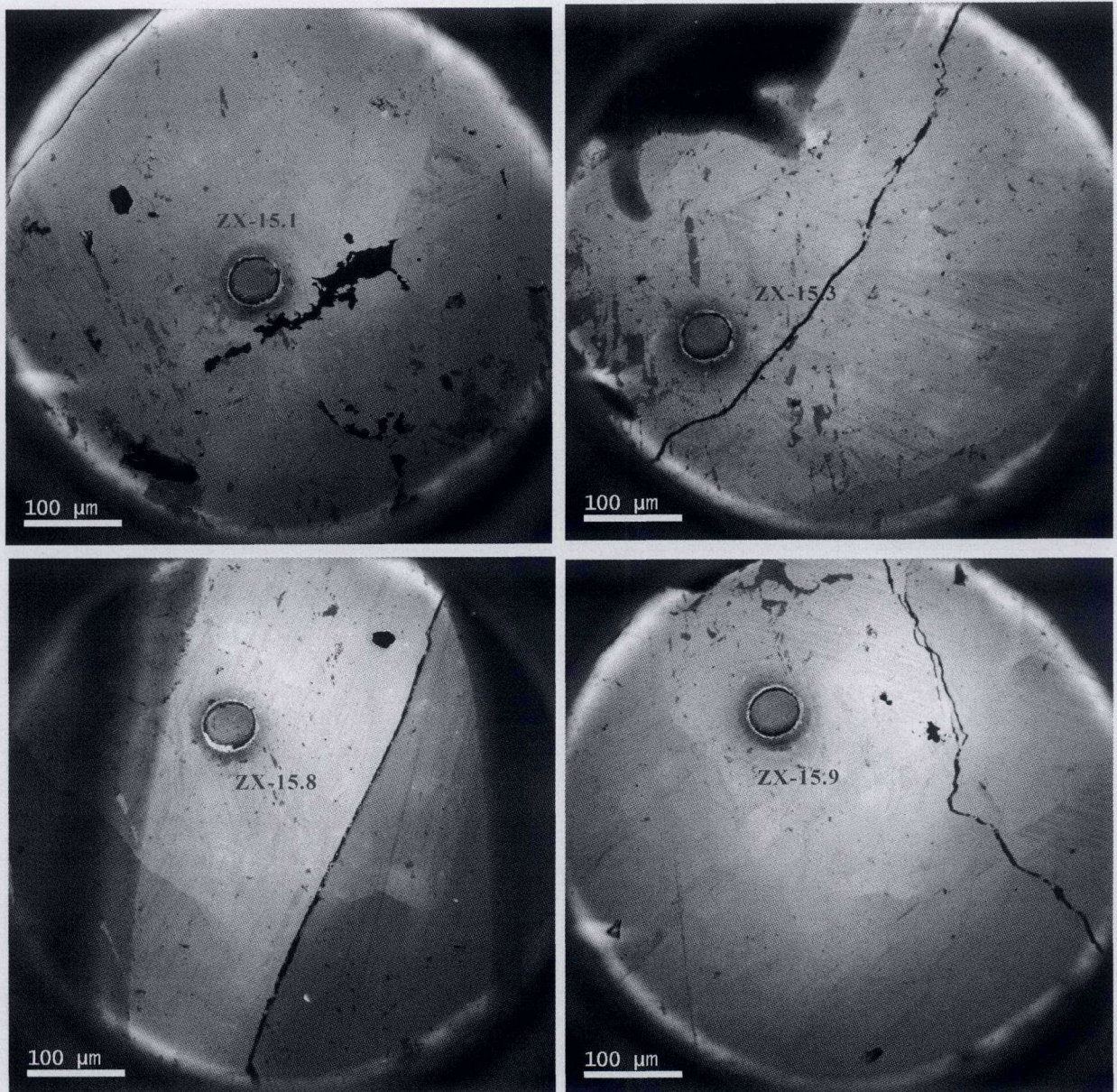


图 3 渣滓溪钨锡矿床白钨矿样品 ZX-15 的阴极发光图像

Fig. 3 Cathodoluminescence images of scheelite ZX-15 collected from the Zhazixi W—Sb deposit

矿物质来源和研究矿床成因。根据本次研究的成果,对于含有白钨矿等富 REE 的矿石或岩石,这种传统的做法需慎重。因为这些岩石或矿石中的不同矿物、甚至相同矿物的稀土元素配分模式均有可能不同,而采用块样分析(bulk analysis)的方法无疑会抹杀这些有价值的地球化学信息,而只能得到一个混合平均值,而这个平均值很可能会给出一些错误的信息;即使利用挑选好的单矿物来进行稀土元素溶样分析也需十分小心,因为一些矿物在矿物颗粒尺度的 REE 分布也很可能是不均匀的。

4 结论

(1)渣滓溪白钨矿中的稀土元素分布是不均匀的,不同白钨矿颗粒、甚至相同白钨矿颗粒的不同部位,其稀土元素含量和配分模式可以相差很大。

(2)渣滓溪白钨矿中稀土元素配分模式主要有 MREE 富集型、MREE 亏损型和 REE 平坦型三种,这 3 种配分模式既可独立存在,也可同时存在同一样品、甚至同一白钨矿颗粒中。

(3)不同稀土元素配分模式同时存在于同一白

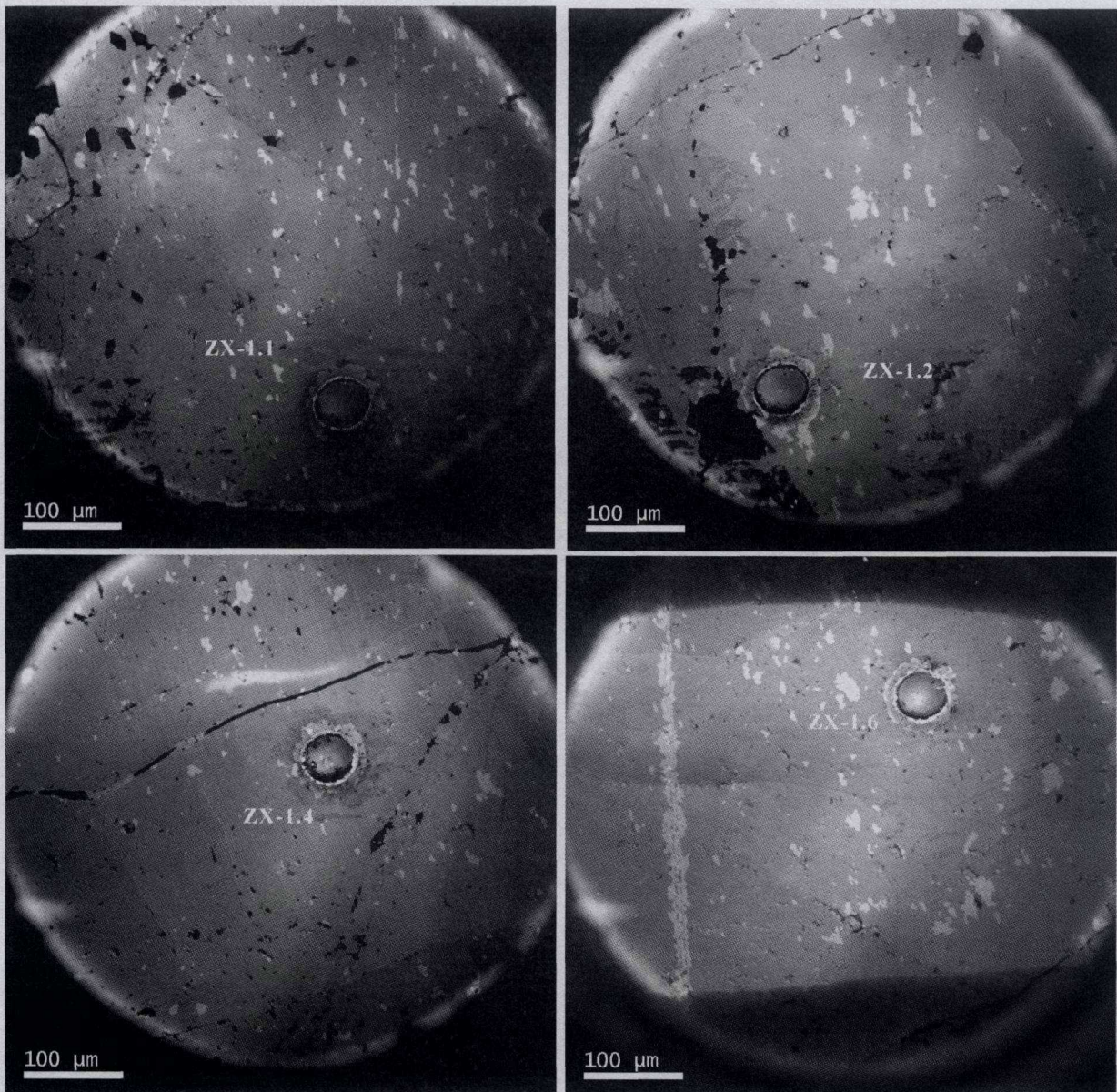


图 4 渣滓溪钨铋矿床白钨矿样品 ZX-24 的阴极发光图像

Fig. 4 Cathodoluminescence images of scheelite ZX-24 collected from the Zhazixi W—Sb deposit

钨矿颗粒中,反应白钨矿的结晶过程中,其形成的溶液环境是不断变化的。

(4)传统利用岩石或矿石块样进行稀土元素分析的做法需谨慎,该方法有可能抹杀地质样品中所包含的一些有用信息,甚至可能导致得出一些错误的结论。

致谢:本研究的野外工作得到湖南渣滓溪钨矿地测科刘纯工程师和湖南地矿局418队贺文华高工的热情帮助,室内电子探针分析得到矿床地球化学国家重点实验室周国富研究员、郑文勤高工和刘世荣研究员的大力支持,在此一并致以诚挚的谢意!

参 考 文 献 / References

- 鲍肖,包觉敏. 1996. 渣滓溪钨矿床地质特征. 湖南冶金, (4): 34~38.
- 鲍振襄, 鲍钰敏. 1991. 渣滓溪钨矿带地质特征及成矿条件探讨. 湖南地质, 10(1): 25~32.
- 曹俊臣. 1995. 华南低温热液脉状萤石矿床稀土元素地球化学特征. 地球化学, 24(3): 225~234.
- 何江, 马东升, 刘英俊. 1996. 江南古陆边缘渣滓溪钨矿带成矿作用地球化学. 矿床地质, 15(1): 41~52.
- 黄智龙, 陈进, 韩润生, 李文博, 高德荣, 赵德顺, 刘丛强. 2001. 云南会泽铅锌矿床脉石矿物方解石 REE 地球化学. 矿物学报, 21(4): 659~666.
- 柳小明, 高山, 袁洪林, Hattendorfer B, Günther D, 陈亮, 胡圣红. 2002. 193nm LA-ICPMS 对国际标样参考物质中 42 种主量和微量元素的分析. 岩石学报, 18(3): 408~418.
- 柳小明, 高山, 第五春容, 袁洪林, 胡兆初. 2007. 单颗粒锆石的 20 μ m 小斑束原位微区 LA-ICP-MS U-Pb 年龄和微量元素的同时测定. 科学通报, 52(2): 228~235.
- 彭渤, Robert Frei, 涂湘林. 2006. 湘西沃溪 W-Sb-Au 矿床白钨矿 Nd-Sr-Pb 同位素对成矿流体的示踪. 地质学报, 80(4): 561~570.
- 彭建堂, 胡瑞忠, 漆亮, 蒋国豪. 2002. 晴隆钨矿床中萤石的稀土元素特征及其指示意义. 地质科学, 37(3): 277~287.
- 彭建堂, 胡瑞忠, 赵军红, 符亚洲, 林源贤. 2003. 湘西沃溪 Au-Sb-W 矿床中白钨矿 Sm-Nd 和石英 Ar-Ar 定年. 科学通报, 48(18): 1976~1981.
- 彭建堂, 胡瑞忠, 赵军红, 符亚洲, 袁顺达. 2005. 湘西沃溪金钨矿床中白钨矿的稀土元素地球化学. 地球化学, 34(2): 115~122.
- 彭建堂, 张东亮, 胡瑞忠, 吴梦君, 林源贤. 2008. 湘西渣滓溪钨矿床白钨矿的 Sm-Nd 和 Sr 同位素地球化学. 地质学报, 82(11): 1514~1521.
- 漆亮, 胡静, 许东禹. 2000. 激光熔蚀—等离子体质谱法测定锰结壳中的稀土及微量元素. 分析实验室, 19(4): 56~59.
- 徐鸿志, 胡圣红, 胡兆初, 柳小明, 袁洪林, 王晓红. 2005. 193nm ArF 准分子激光剥蚀—等离子质谱测定富锆结壳中的稀土元素. 分析科学学报, 21(2): 119~122.
- 朱训. 1999. 中国矿情(V.2 金属矿产). 北京: 科学出版社, 448~449.
- Bau M and Møller P. 1995. Comparative study of yttrium and rare-earth element behavior in fluorite-rich hydrothermal fluids. Contributions to Mineralogy and Petrology. 119: 213~223.
- Bau M, Romer R L, Lüders V, Dulski P. 2003. Tracing element sources of hydrothermal mineral deposits; REE and Y distribution and Sr-Nd-Pb isotopes in fluorite from MVT deposits in the Pennine orefield, England. Mineralium Deposita, 38: 992~1008.
- Boynton W V. 1984. Cosmochemistry of the rare earth elements: Meteorite studies. In: Henderson P. ed. Rare Earth Element Geochemistry. Amsterdam: Elsevier, 63~114.
- Brugger J, Lahaye Y, Costa S, Lambert D and Bateman R. 2000. Inhomogeneous distribution of REE in scheelite and dynamics of Archean hydrothermal systems (Mt. Charlotte and Drysdale gold deposits, Western Australia). Contributions to Mineralogy and Petrology, 139: 251~264.
- Gagnon J E, Samson I M, Fryer B J, Williams-Jones A E. 2003. Compositional heterogeneity in fluorite and the genesis of fluorite deposits: Insights from LA-ICP-MS analysis. Canadian Mineralogist, 41: 365~382.
- Ghaderi M, Palim J M, Campbell I H and Sylvester P J. 1999. Rare earth element systematics in scheelite from hydrothermal gold deposits in the Kalgoorlie-Norseman region, Western Australia. Economic Geology, 94: 423~438.
- Giuliani G, Cheilletz A, Mechiche M. 1987. Behaviour of REE during thermal metamorphism and hydrothermal infiltration associated with skarn vein-type tungsten ore bodies in central Morocco. Chemical Geology, 64: 279~294.
- Michard A and Albarède F. 1986. The REE content of some hydrothermal fluids. Chemical Geology, 55: 51~60.
- Michard A. 1989. Rare earth element systematics in hydrothermal fluids. Geochimica et Cosmochimica Acta, 53: 745~750.
- Möller P, Dulski P, Savascin Y and Conrad M. 2004. Rare earth elements, yttrium and Pb isotope ratios in thermal spring and well water of West Anatolia, Turkey: a hydrochemical study of their origin. Chemical Geology, 206: 97~118.
- Möller P, Parekh P P and Schneider H J. 1976. The application of Tb/Ca—Tb/La abundance ratios to problems of fluorite genesis. Mineralium Deposita, 11: 111~116.
- Möller P. 1991. REE fractionation in hydrothermal fluorite and calcite. In: Pagel M, Leroy J L. eds. Source, Transport and Deposition of Metals. Balkema, Rotterdam, 91~94.
- Prince C I, Kosler J, Vance D, Günther D. 2000. Comparison of laser ablation ICP-MS and isotope dilution REE analyses—implications for Sm-Nd garnet geochronology. Chemical Geology, 168: 255~274.
- Schwinn G and Markl G. 2005. REE systematics in hydrothermal fluorite. Chemical Geology, 216: 225~248.
- Smith M P, Henderson P, Jeffries T E R, Long J, Williams C T. 2004. The rare earth elements and uranium in garnets from the Beinn an Dubhaich Aureole, Skye, Scotland, UK: Constraints on processes in a dynamic hydrothermal system. Journal of Petrology, 45: 457~484.
- Subias I and Fernández-Nieto C. 1995. Hydrothermal events in the Valle de Tena (Spanish Western Pyrenees) as evidenced by fluid inclusions and trace-element distribution from fluorite deposits. Chemical Geology, 124: 267~282.
- Sylvester P J, Ghaderi M. 1997. Trace element analysis of scheelite by excimer laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (ELA-ICP-MS) using a synthetic silicate glass standard. Chemical Geology, 141: 49~65.
- Uspensky E, Brugger J, Graesser S. 1998. REE geochemistry systematics of scheelite from the Alps using luminescence spectroscopy: from global regularities to facies control.

Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt., 78:33~56.

Yuan Honglin, Gao Shan, Dai Mengning, Zong Chunlei, Günther D, Fontaine G H, Liu Xiaoming, Diwu Chunrong. 2008. Simultaneous determinations of U-Pb age, Hf isotopes and trace

element compositions of zircon by excimer laser-ablation quadrupole and multiple-collector ICP-MS. *Chemical Geology*, 247:100~118.

Inhomogeneous Distribution of Rare Earth Elements (REEs) in Scheelite from the Zhazixi W—Sb Deposit, Western Hunan and Its Geological Implications

PENG Jiantang^{1,2)}, ZHANG Dongliang^{1,2)}, HU Ruizhong²⁾, WU Mengjun³⁾, LIU Xiaoming⁴⁾,
 QI Liang²⁾, YU Youguang⁵⁾

1) *School of Geosciences and Info-physics, Central South University, Changsha, 410083;*

2) *State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, 550002;*

3) *Zhazixi Antimony Mine, Anhua County, Hunan, 413500;*

4) *State Key Laboratory of Continental Dynamics, Northwest University, Xi'an, 710069;*

5) *No. 418 Geological Team, Hunan Bureau of Geology & Mineral Resources, Loudi, Hunan, 417000*

Abstract: The Zhazixi W—Sb deposit, located in the Xuefeng Range, western Hunan, is a typical one of the vein-filled hydrothermal deposits. Scheelite is a widespread mineral in this hydrothermal deposit. In the present contribution, the REE in-situ analyses have been performed by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) on scheelite samples collected from the Zhazixi mining district. It is revealed there is obvious REE inhomogeneity among the scheelite samples analyzed in this study. REE concentrations and chondrite-normalized patterns can change abruptly among different scheelite grains in the same thin section, even in different part of the same grain. The chondrite-normalized REE distribution patterns of scheelite from the Zhazixi deposit can be classified into the MREE-enriched type, MREE-depleted type and REE-flat type; these three REE patterns can exist independently or co-exist in certain scheelite sample. Even in the same scheelite mineral grain in some thin sections, the above three REE patterns can simultaneously appear, probably revealing a complete dynamic evolution process that reflects this scheelite formed as follows: MREE in the early ore-forming fluid are incorporated into scheelite, the precipitation of this MREE-rich scheelite will significantly alter the composition of hydrothermal fluid and produce a MREE-depleted fluid, which results in the subsequent formation of MREE-flat and MREE-depleted scheelite. Therefore, LA-ICP-MS method may be a potential tool to identify the dynamic process of ore-forming hydrothermal fluids. In addition, cautions have been taken for traditional REE analyses of bulk samples, lest some mistaken information or conclusions should be obtained.

Key words: scheelite; rare earth elements; in-situ analysis; LA-ICP-MS; Zhazixi W—Sb deposit; Hunan