

文章编号: 0379-1726(2005)02-0115-08

湘西沃溪金锑钨矿床中白钨矿的 稀土元素地球化学

彭建堂, 胡瑞忠, 赵军红, 符亚洲, 袁顺达

(中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002)

摘要: 对湘西沃溪金锑钨矿床进行了研究, 结果表明, 该矿床中白钨矿的稀土元素(REE)含量相对较高, 为 40.5 ~ 123.6 $\mu\text{g/g}$; 且有明显的空间变化趋势, 随矿区标高的增加而减少, 这可能与流体运移过程中流体的 REE 浓度不断降低有关。不同产状的白钨矿均以轻稀土元素(LREE)亏损、中稀土元素(MREE)和重稀土元素(HREE)富集为特征; 白钨矿样品的 REE 分布模式均存在着明显的 M 型四分组效应, 暗示白钨矿的形成与流体作用或水/岩反应有关。进一步的研究表明, 在沃溪白钨矿的沉淀过程中, 成矿流体中的 REE 发生了明显分异, 白钨矿对 HREE, 特别是 MREE, 具有明显的优先选择性; REE 这种分配行为主要是受晶体化学因素的控制, 与白钨矿晶体中 Ca 位置的大小密切相关, 而与成矿流体中 REE 相对浓度、REE 络合物的稳定性关系不大。

关键词: 白钨矿; 稀土元素; 四分组效应; 沃溪金锑钨矿床; 湖南省

中图分类号: P595

文献标识码: A

0 引言

沃溪金锑钨矿床位于湖南雪峰山金锑成矿带的中部, 是该带最大的金矿床。该矿由于发现早(1875年)、成矿元素组合独特(Au-Sb-W)、矿体倾斜延深长(> 2 300 m)而驰名中外, 吸引了大量的地质工作者。在以往的工作中, 人们侧重于对其地质特征和矿床成因^[1, 2]、流体包裹体^[3, 4]、稳定同位素^[5]、矿石显微构造与组构学^[6, 7]、构造成矿^[8-11]等方面的研究; 该矿的矿物学工作也相当深入, 金的赋存状态、黄铁矿、白云母、石英和辉锑矿等矿物的标型特征、矿物谱学、成因矿物学的研究均相当细致^[12-21]。最近, 该矿的成矿年代学研究也取得进展^[22]。另外, 前人亦对该矿进行了一些稀土元素地球化学研究^[23-25], 但研究对象多限于矿石和围岩, 对单个矿物很少涉及。前人对该矿附近的西安白钨矿矿床也进行过较系统的地球化学研究^[26], 但仅对少量围岩进行 REE 分析了。本文拟对沃溪金锑钨矿床中的白钨矿进行 REE 分析, 试图探讨 REE 在流体-白钨矿之间的分配及其制约因素。

1 矿床地质特征

湘西沃溪金锑钨矿床位于雪峰隆起带由 NE 转向 EW 的转折部位。区内地层主要是冷家溪群(Pt₂lj)和板溪群(Pt₃bn), 其中板溪群又分为马底驿组(Pt₃bnm)和五强溪组(Pt₃bnw), 是一套板岩、千枚岩, 局部夹细碧岩等火山碎屑物质。矿体仅赋存于马底驿组中段的紫红色含钙绢云母板岩中, 受层间破碎带控制。矿区及附近无岩浆岩出露。

按其产出形态, 该矿的矿体可分为层间脉、网脉和节理脉三类。其中层间脉为矿床中最主要的含矿脉体, 约占总储量的 70%^[1]。含矿的层间脉共 8 条, 走向近 EW 向, 倾向 N, 产状平缓且较稳定, 倾角为 20°~30°, 赋矿层位厚约 120~350 m。单层脉由多个含 Au、Sb、W 石英脉的扁豆体组成。无矿地段则由蚀变带、微细石英脉或层间断层泥连接。

按其矿物生成顺序, 沃溪矿床可划分出三个成矿阶段: 石英-白钨矿阶段、石英-金-硫化物阶段和石英-碳酸盐阶段。金属矿物主要为自然金、辉锑矿、白钨矿、黑钨矿、黄铁矿及少量毒砂、闪锌矿和

收稿日期: 2004-03-02; 改回日期: 2004-06-17; 接受日期: 2004-07-05

基金项目: 国家自然科学基金(40472053); 中国科学院“西部之光”人才培养计划项目;

中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX3-SW-125)

作者简介: 彭建堂(1968-), 男, 博士、研究员, 矿床地球化学专业。E-mail: jtpeng@mail.gyig.ac.cn

方铅矿等,非金属矿物以石英为主,其次为绢云母、方解石和绿泥石等。近矿围岩蚀变有退色化、硅化、黄铁矿化、碳酸盐化和绢云母化等。

白钨矿是该矿中一种常见的矿石矿物,主要以两种形式产出,一种呈浸染状、不规则状分布于石英中;另一种呈团块状产出,并常见晚期石英细脉穿插。白钨矿通常呈乳白色,油脂光泽,在紫外光照射下常发天蓝或淡蓝色荧光。据张振儒等^[19]的研究,沃溪白钨矿含 WO_3 78.31%、CaO 19.08%,晶体化学式为 $Ca_{0.99}W_{1.00}O_4$,与理论值比较(WO_3 80.6%、CaO 19.4%), WO_3 含量明显不足,CaO 含量也偏低,其原因是所含微量杂质元素所致;如我们分析的白钨矿样品中,Sr 的含量均大于 0.1%,最高可达 0.7%左右^[27]。本次研究所取的白钨矿样品均采自 4 号层状主矿脉的井下露头,除样品 W-87、W-77 为团块状白钨矿外,其余均为浸染状白钨矿样品,具体采样位置见表 1。

2 样品的选取与分析测试

在系统的野外和室内观察的基础上,将白钨矿碎至 40~60 目,利用重选的方法将其初步富集,然

后借助荧光灯,在双目镜下将杂质剔除,使白钨矿的纯度达到 99% 以上,最后将纯净的白钨矿碎至 200 目。

由于白钨矿在酸溶过程中生成的钨酸将覆盖在白钨矿颗粒表面,阻止白钨矿进一步溶解,故简单的酸溶方法难以使白钨矿彻底溶解;而采用碱熔方法对 ICP-MS 仪器的污染很大,因此,酸溶 + ICP-MS 分析方法难以准确测定白钨矿中的 REE 含量。为此,我们借鉴了张静(1991)的方法^[28],运用酸溶 + 碱熔的前处理技术,用 ICP-AES 法来测定白钨矿的 REE 含量。分析结果见表 1。REE 测试由湖北武汉综合岩矿测试中心完成,分析精度优于 10%。本次测试的 Sm、Nd 数据与我们以前利用同位素稀释法得到的 Sm、Nd 含量^[22] 相当吻合,表明本次的分析数据真实可靠。

3 分析结果与讨论

沃溪白钨矿的 REE 组成见表 1,其特征参数列于表 2。文中球粒陨石标准化的 REE 数据据 Boynton^[29]。由表 2 可知,该矿 REE 总量为 40.5~123.6 $\mu\text{g/g}$;从矿区浅部至深部,白钨矿的 REE 含

表 1 沃溪矿床白钨矿的稀土元素含量($\mu\text{g/g}$)

Table 1 REE compositions ($\mu\text{g/g}$) for scheelite samples from the Woxi Au-Sb-W deposit

| Sample | Location | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | Y |
|--------|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| W-87 | Level 7 | 0.45 | 1.35 | 0.18 | 0.75 | 0.96 | 0.91 | 5.33 | 1.18 | 6.13 | 0.87 | 1.94 | 0.25 | 1.45 | 0.18 | 24.3 |
| W-77 | Level 7 | 0.78 | 1.74 | 0.24 | 1.02 | 0.99 | 0.79 | 4.71 | 1.00 | 5.16 | 0.75 | 1.65 | 0.22 | 1.20 | 0.15 | 20.1 |
| W-67 | Level 7 | 0.44 | 2.88 | 0.38 | 1.36 | 2.55 | 2.01 | 10.2 | 1.59 | 7.20 | 0.93 | 2.08 | 0.28 | 1.52 | 0.17 | 28.7 |
| WX-18 | Level 9 | 0.84 | 3.75 | 0.66 | 2.76 | 2.42 | 2.25 | 5.84 | 1.04 | 5.36 | 0.83 | 2.07 | 0.29 | 1.80 | 0.24 | 25.6 |
| WX-19 | Level 9 | 0.82 | 2.41 | 0.51 | 2.97 | 2.85 | 2.40 | 8.34 | 1.54 | 8.47 | 1.34 | 3.36 | 0.47 | 2.91 | 0.37 | 38.0 |
| WX-20 | Level 10 | 0.75 | 3.68 | 0.77 | 3.89 | 5.68 | 4.83 | 18.4 | 2.96 | 14.6 | 2.34 | 5.30 | 0.72 | 3.54 | 0.43 | 55.8 |
| WX-21 | Level 10 | 0.70 | 4.74 | 1.02 | 4.96 | 5.81 | 4.59 | 18.8 | 3.17 | 16.6 | 2.50 | 5.11 | 0.61 | 2.68 | 0.31 | 49.9 |

注:由湖北武汉综合岩矿测试中心李素芝分析。

The analysis was conducted by Li Su-zhi, Wuhan Analysis Center of Rocks and Minerals, Hubei Province

表 2 沃溪矿床白钨矿的稀土元素参数

Table 2 REE parameters for scheelite samples from the Woxi Au-Sb-W deposit

| Sample | $\Sigma \text{REE} + \text{Y}$ | δCe | δEu | $(\text{La}/\text{Yb})_N$ | $(\text{La}/\text{Sm})_N$ | $(\text{Gd}/\text{Yb})_N$ | La/Sm | Yb/La | Tb/La |
|--------|--------------------------------|-------------------|-------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-------|-------|-------|
| W-87 | 46.3 | 1.14 | 0.97 | 0.21 | 0.29 | 0.44 | 0.47 | 3.22 | 2.62 |
| W-77 | 40.5 | 0.96 | 0.92 | 0.44 | 0.50 | 0.59 | 0.79 | 1.54 | 1.28 |
| W-67 | 62.3 | 1.57 | 1.04 | 0.20 | 0.11 | 1.05 | 0.17 | 3.45 | 3.61 |
| WX-18 | 55.8 | 1.14 | 1.75 | 0.31 | 0.22 | 0.99 | 0.35 | 2.14 | 1.24 |
| WX-19 | 76.8 | 0.87 | 1.39 | 0.19 | 0.18 | 0.70 | 0.29 | 3.55 | 1.88 |
| WX-20 | 123.6 | 1.04 | 1.31 | 0.14 | 0.08 | 1.05 | 0.13 | 4.72 | 3.95 |
| WX-21 | 121.4 | 1.10 | 1.22 | 0.18 | 0.08 | 1.48 | 0.12 | 3.83 | 4.53 |

量有增加的趋势,这与我们利用同位素稀释法得到 Sm、Nd 含量的空间变化趋势吻合^[22]。Sokolova *et al.*^[30]曾发现哈萨克斯坦北部金矿床存在类似现象,不同深度形成的热液金矿床,随着金-石英建造矿床深度的增大,白钨矿中的 Y 和 REE 含量亦明显增加;但对于单个具体矿床的不同中段,白钨矿的成分是稳定的。前人的研究^[3]表明,沃溪矿区的 4 号脉体,从深部到浅部,成矿温度大致按 7.3 °C/100 m 的速率递减,成矿流体的运移方向是从深部到浅部,因此白钨矿中 REE 含量的空间变化趋势,可能与流体运移过程中溶液 REE 总浓度的不断减少有关。

前人的研究表明,在沃溪矿区,矿石、围岩和含矿石英均呈 LREE 富集、HREE 亏损、模式曲线右倾的分布模式^[23-25]。而该矿的白钨矿明显不同,其 REE 表现出明显的 LREE 亏损、HREE 相对富集、MREE 最为富集的特征,其模式曲线表现为向上拱曲的形状(图 1),明显有别于华南与花岗岩有关钨矿床中钨矿物的分布模式^[31];这种向上拱曲的 REE 分布模式被认为是热液成因白钨矿的典型特征^[32]。尽管许多研究表明,REE 在白钨矿中的分布往往是不均一的,同一矿床不同白钨矿样品存在不同 REE 分布模式^[33,34],甚至在同一白钨矿晶体内部,也存在截然不同的 REE 分布模式^[32,34,35]。但本次研究并未发现这种现象,不管是浸染状白钨矿还是团块状白钨矿样品,均表现出相同的分布模式。值得注意的是,图 1 中白钨矿样品的 REE 分布模式均存在着明显的 M 型四分组效应,暗示该矿的白钨矿形成与流体作用或水/岩反应有关。这种四分组效应导致 REE 发生分馏而使白钨矿样品中的 Nd“贫化”,可能是该矿白钨矿 $\epsilon_{Nd}(t)$ 值异常低^[22]的主要原因。REE 的四分组效应广泛见于与花岗岩有关的稀有金

属矿床中^[36-38],最近国外在与花岗岩有关的铀矿床中也发现了这种现象^[39],但在与花岗岩无明显空间联系的中低温金属矿床中,目前国内外还鲜有报道。

除 W-67 样品有 Ce 正异常外,其余样品 Ce 异常不明显;但大部分样品存在 Eu 正异常(表 2),这可能与白钨矿中存在 Eu^{2+} 有关。因为 Ca 与 REE 在白钨矿中均为八次配位,而 $^{140}\text{Eu}^{2+}$ (1.25 Å) 和 $^{140}\text{Eu}^{3+}$ (1.066 Å) 均与 $^{140}\text{Ca}^{2+}$ (1.12 Å) 的离子半径相近^[40],因此, Eu^{2+} 、 Eu^{3+} 都可存在于白钨矿晶格中;且热力学计算也表明,在白钨矿沉淀的物理化学条件下, Eu 主要是以 Eu^{2+} 的形式存在^[32]。

3.1 REE 在白钨矿-流体之间的分配

Sr、Nd 同位素研究表明,沃溪成矿流体的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值为 0.747 ~ 0.750^[27],明显富放射成因 Sr,而白钨矿构筑的等时线对应的初始 ϵ_{Nd} 值异常低(-30.7)^[22],这暗示该矿沉淀白钨矿的成矿流体应为壳源,成矿流体的 REE 组成应接近壳源岩石的 LREE 富集型^[41]。前人对该矿矿石的 REE 组成研究也充分证实了这一点^[23,24]。

由于石英晶格不适合容纳 REE,因此石英中的 Sm、Nd 等 REE 主要存在于包裹体中^[42],故可近似地将成矿时沉淀的石英的 REE 含量代表成矿流体的 REE 组成。鉴于热液流体中 REE 的含量通常很低^[43-45],而前人测定的矿石 REE 含量普遍偏高^[23-25],我们推测这主要与矿石中混杂有围岩成分有关;不论是野外观察还是室内镜下观察,均可发现石英脉体中往往有围岩残余存在。因此,我们选择了文献[24]中 REE 含量较低的 No. 23、No. 4 石英样品的平均值来近似代表流体的 REE 组成(图 2)。

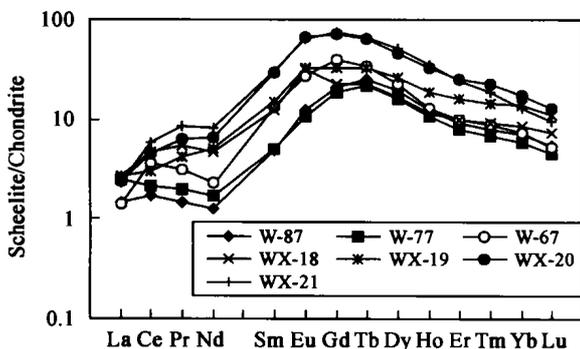


图 1 沃溪金锑钨矿床白钨矿的 REE 分布模式
Fig. 1 Chondrite-normalized REE patterns of scheelite samples from the Woxi Au-Sb-W deposit

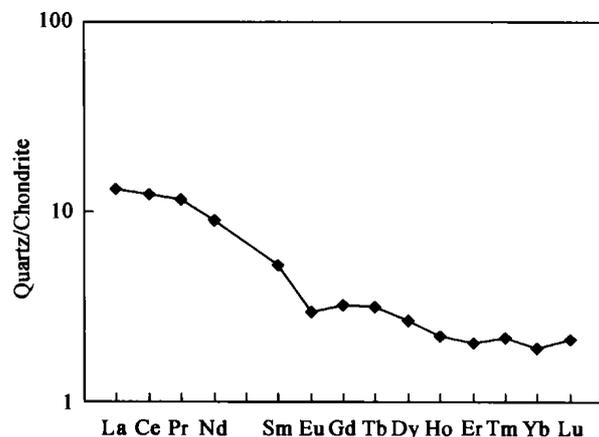


图 2 沃溪金锑钨矿床成矿流体的 REE 分布模式
Fig. 2 Inferred REE pattern of the ore-forming fluid for the Woxi Au-Sb-W deposit

很明显,在沃溪白钨矿沉淀过程中,REE 发生了明显的分馏(图 3):相对而言,白钨矿中的 LREE(La—Nd)亏损,而 MREE、HREE 明显富集,特别是 MREE (Sm—Ho) 的分配系数普遍偏高。特别值得关注的是,在所有 REE 中,元素 Eu 在流体 - 白钨矿之间的分配系数最大。前人的研究显示,沃溪矿区矿石均表现出明显的 Eu 负异常^[23-25],而白钨矿由于能容纳 Eu^{2+} 而表现出 Eu 正异常(表 2、图 1),这可能是导致元素 Eu 在白钨矿 - 流体之间的分配系数特别高的原因。鉴于推测的沃溪成矿流体的 REE 浓度比现代热水溶液仍高几个数量级(图 2),因此,我们亦采用现代热泉水的 REE 组成,来探讨 REE 在流体 - 白钨矿中的分配行为。考虑到沃溪矿床的形成温度和物化条件等因素^[3,4],我们选择土耳其 Anatolia 地区 Germencik 热泉水作为参照物,其 REE 分布模式见图 4。从图 5 中不难发现,我们模拟得到的白钨矿 - 热泉水之间的 REE 分配行为基本上与图 3 一致,LREE 分配系数相对较小,HREE 较高,MREE 最高;白钨矿对流体中的 MREE、HREE 具有优先选择性。

3.2 白钨矿中 REE 分配的制约因素

在沃溪热液成矿系统中,为什么 REE 在白钨矿沉淀过程中会发生分馏,导致 LREE、MREE、HREE 发生明显的分异?是何种因素在控制白钨矿中的 REE 分配行为?这是值得探讨的问题。

大量研究表明,REE 在矿物 - 流体之间的分配取决于 REE 对矿物中某个或某些特定位置的亲和

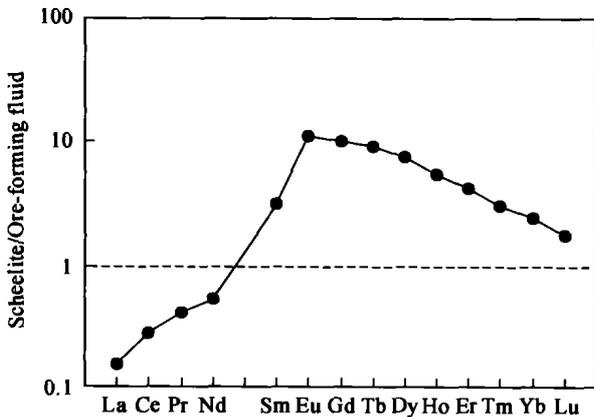


图 3 沃溪矿床白钨矿 - 流体之间的 REE 分配
Fig. 3 REE distribution between the scheelite and the ore-forming hydrothermal fluid
定性模拟,白钨矿的 REE 含量为平均值。
Qualitative modeling. The REE content of scheelite is the average value of the Woxi Au-Sb-W deposit.

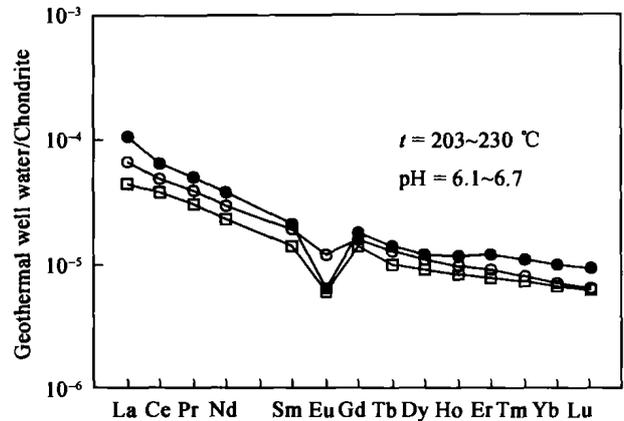


图 4 土耳其 Germencik 热泉水的 REE 分布模式
Fig. 4 Chondrite-normalized REE patterns of geothermal well water from Germencik, Turkey
数据来自文献[45]。Original data from Müller *et al.*^[45].

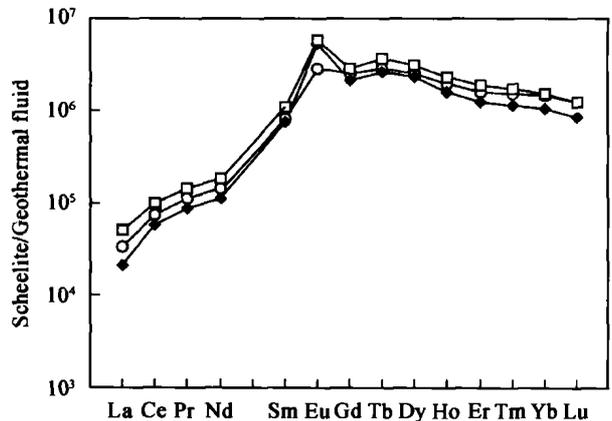


图 5 REE 在沃溪白钨矿 - 流体之间分配行为的模拟
Fig. 5 Inferred REE distribution between the scheelite and the geothermal fluid from Germencik, Turkey
白钨矿的 REE 含量为平均值。
The REE content of scheelite is the average value of the Woxi Au-Sb-W deposit.

力 (affinity) 和 REE 对流体中其络合物的亲和力。Charderi *et al.* 认为,对于白钨矿而言,矿物中 Ca 位置的大小,以及 REE 进入该位置时其电价补偿机制的性质,对白钨矿中的 REE 分配起着制约作用,而热液流体中 REE 络合物种类的性质只起次要作用^[34]。如果白钨矿中 REE 分布模式仅仅只受 REE 置换位置大小的控制,则从以下方程中可计算出该位置的大小^[32]:

$$\ln C_{\text{scheelite}} = A (r_{\text{REE}} - r_{\text{site}})^2 + (B - \ln C_{\text{fluid}})$$

$$y = mx + b$$

式中: $C_{\text{scheelite}}$ 、 C_{fluid} 分别表示白钨矿、流体中某特定 REE 丰度的球粒陨石标准化值; r_{site} 表示白钨矿中 REE 替换位置的离子半径, r_{REE} 表示某稀土元素的

半径; A 、 B 为经验常数。

利用上述方法,我们绘制了白钨矿 REE 标准化值 - 相对离子半径 $(r_{\text{REE}} - r_{\text{Ca}})^2$ 的图解,不难发现,15 个稀土元素中 La、Ce、Lu、Yb、Tm、Er、Sm、Y 和 Ho 等 9 个元素能拟合成一直线,但其他元素,特别是 Nd 远离拟合线(图 6)。这暗示沃溪白钨矿中的 REE 分配主要是受晶体中 Ca 位置大小的制约,与热液体系中 REE 的相对浓度和络合物稳定性关系不大;其置换位置的最佳离子半径在 Gd 附近,大约为 1.046 Å(图 6)。在 REE 标准化值与离子半径的图解中(图 7),也不难发现,白钨矿表现为类似抛物线的曲线,表明 REE 在白钨矿中的分配行为与其离子半径密切相关,受晶体化学因素控制明显。至于图 6 和图 7 中部分 REE 如 Nd 的“规则”现象,

可能与 REE 的四分组效应有关。

4 结 论

(1) 沃溪白钨矿的 REE 含量相对较高,且其 Σ REE 有明显的空间变化趋势,随标高的增加而减少;所有白钨矿的 REE 分布模式均以 LREE 亏损、MREE 和 HREE 富集为特征,其分布曲线中部向上拱曲。

(2) 沃溪白钨矿中存在 REE 的 M 型四分组效应,表明该矿的白钨矿成因与流体作用或水/岩反应有关。

(3) 在沃溪白钨矿形成过程中,REE 发生明显的分异;HREE,特别是 MREE 优先富集于白钨矿中,其中元素 Eu 在流体 - 白钨矿之间的分配系数最大。

(4) REE 在沃溪白钨矿中的分配行为与流体中 REE 相对浓度、REE 络合物的稳定性关系不大,而主要与白钨矿晶体中 Ca 位置的大小密切相关,受晶体化学因素控制非常明显,并受到 REE 四分组效应的影响。

野外工作得到湘西金矿的大力支持;室内的稀土元素测试分析得到湖北武汉综合岩矿测试中心的帮助;成文过程中承蒙赵振华研究员和陈江峰教授的热情赐教,在此一并致以诚挚的谢意!

参考文献(References):

- [1] 罗献林, 易诗军, 梁金城. 论湘西沃溪金锑钨矿床的成因 [J]. 地质与勘探, 1984, 20(7): 1~10.
Luo Xian-lin, Yi Shi-jun, Liang Jin-cheng. Ore genesis of the Woxi Au-Sb deposit, western Hunan [J]. Geol Prospect, 1984, 20(7): 1~10 (in Chinese).
- [2] 李健炎. 沃溪金锑钨矿床的地质特征 [J]. 地质与勘探, 1989, 25(12): 1~7.
Li Jian-yan. Geological features of the Woxi Au-Sb-W ore deposit [J]. Geol Prospect, 1989, 25(12): 1~7 (in Chinese with English abstract).
- [3] 丁碧英, 杨燕征, 廖凤先. 湘西金矿矿物包裹体及矿床成因探讨 [J]. 中南矿冶学院学报, 1981, 12(2): 114~120.
Ding Bi-ying, Yang Yan-zheng, Liao Feng-xian. The fluid inclusion study and metallogeny review on gold deposits in western Hunan district [J]. J Central-South Inst Mining Metall, 1981, 12(2): 114~120 (in Chinese with English abstract).
- [4] 牛贺才, 马东升. 湘西江南型金矿床流体包裹体的研究 [J]. 矿物学报, 1991, 11(4): 386~394.
Niu He-cai, Ma Dong-sheng. Fluid inclusions studies of Jiangnan-

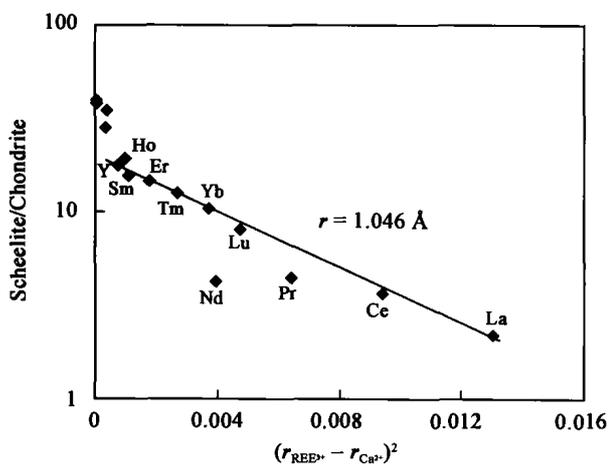


图 6 沃溪白钨矿 REE 标准化值 - 相对离子半径 $(r_{\text{REE}} - r_{\text{Ca}})^2$ 图解

Fig. 6 Chondrite-normalized REE pattern vs. relative ionic radius $(r_{\text{REE}} - r_{\text{Ca}})^2$ for hydrothermal scheelite from the Woxi deposit

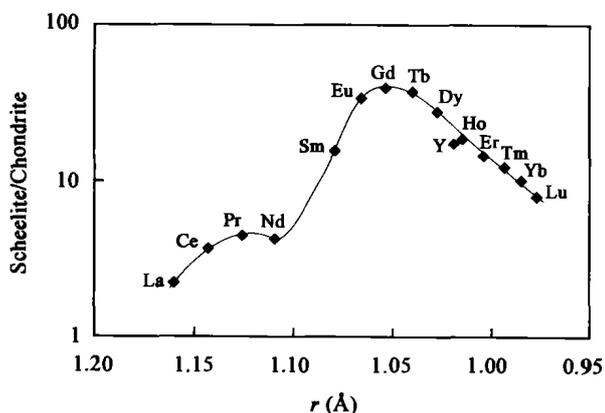


图 7 沃溪白钨矿 REE 标准化值 - 离子半径 r 图解

Fig. 7 Chondrite-normalized REE pattern vs. REE ionic radius r for scheelite from the Woxi deposit

- type gold deposits in western Hunan Province [J]. *Acta Mineral Sinica*, 1991, 11(4): 386~394 (in Chinese with English abstract).
- [5] 张理刚. 湘西雪峰山隆起区钨锡金矿床稳定同位素地质学[J]. *地质与勘探*, 1985, 21(11): 24~28.
Zhang Li-gang. Stable isotope geological study on W-Sb-Au deposit in upwarped district, Xuefengshan, western Hunan [J]. *Geol Prospect*, 1985, 21(11): 24~28 (in Chinese).
- [6] 梁金城, 李石锦, 易诗军. 湘西沃溪金锑钨矿床层状石英脉的显微构造与组构初探[J]. *桂林冶金地质学院学报*, 1981, 1(3): 41~52.
Liang Jin-cheng, Li Shi-jin, Yi Shi-jun. Microscopic structures and fabrics for the bedded quartz veins from the Woxi gold deposit, western Hunan [J]. *J Guilin Coll Geol*, 1981, 1(3): 41~52 (in Chinese with English abstract).
- [7] 顾雪祥, Schulz O, Vavtar F, 刘建明, 郑明华. 湖南沃溪钨-锑-金矿床的矿石组构学特征及其成因意义[J]. *矿床地质*, 2003, 22(2): 107~120.
Gu Xue-xiang, Schulz O, Vavtar F, Liu Jian-ming, Zheng Ming-hua. Ore fabric characteristics of Woxi W-Sb-Au deposit in Hunan and their genetic significance [J]. *Mineral Deposits*, 2003, 22(2): 107~120 (in Chinese with English abstract).
- [8] 刘亚军. 湘西沃溪金锑钨矿床褶皱构造及其控矿规律与动力学成矿作用[J]. *矿床地质*, 1992, 11(2): 134~141.
Liu Ya-jun. Fold structure of the Woxi gold-antimony-tungsten deposit in West Hunan and its ore-controlling regularity as well as dynamic ore-forming process [J]. *Mineral Deposits*, 1992, 11(2): 134~141 (in Chinese with English abstract).
- [9] 彭渤. 湘西沃溪金矿田断层构造成矿机理初探[J]. *黄金*, 1992, 13(11): 6~11.
Peng Bo. Initial study on the mechanism of fault tectonic metallogenesis in Woxi Gold Deposit, western Hunan [J]. *Gold*, 1992, 13(11): 6~11 (in Chinese with English abstract).
- [10] 郭定良, 吴玺虹. 湘西金矿构造分析[J]. *大地构造与成矿学*, 2002, 26(3): 276~278.
Guo Ding-liang, Wu Qian-hong. Tectono-metallogenic analysis of the Xiangxi gold deposit, Hunan Province [J]. *Geotect Metallogen*, 2002, 26(3): 276~278 (in Chinese with English abstract).
- [11] 汪劲草, 夏斌, 雷鸣波, 谭碧富. 伸展型脆-韧性剪切带对沃溪钨锡金矿床的构造控制[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2003, 33(2): 135~140.
Wang Jin-cai, Xia Bin, Lei Ming-bo, Tan Bi-fu. Structural control of the extensional brittle-ductile shear zone on Woxi W-Sb-Au deposit in western Hunan Province [J]. *J Jilin Univ (Earth Sci ed)*, 2003, 33(2): 135~140 (in Chinese with English abstract).
- [12] 张振儒, 李健炎, 黄曙灿. 湖南桃源沃溪金、锑、钨矿床金的赋存状态[J]. *中南矿冶学院学报*, 1978, 9(1): 58~71.
Zhang Zhen-ru, Li Jian-yan, Huang Shu-can. The Au occurrences in the Woxi Au-Sb-W deposit, Taoyuan County, Hunan Province [J]. *J Central-South Inst Mining Metall*, 1978, 9(1): 58~71 (in Chinese with English abstract).
- [13] 梁博益, 张振儒. 湘西沃溪金锑钨矿床成因矿物学研究[J]. *地质与勘探*, 1988, 24(8): 25~30.
Liang Bo-yi and Zhang Zhen-ru. A geneto-mineralogical study of main minerals from the Woxi Au-Sb-W deposit, western Hunan [J]. *Geol Prospect*, 1988, 24(8): 25~30 (in Chinese with English abstract).
- [14] 王学明, 陈梦熊. 湘西金矿黄铁矿的谱学研究及其意义探讨[J]. *湖南地质*, 1990, 9(4): 51~56.
Wang Xue-ming, Chen Meng-xiong. Studies on the spectroscopy of pyrite from western Hunan gold deposit and discussion about its significance [J]. *Hunan Geol*, 1990, 9(4): 51~56 (in Chinese with English abstract).
- [15] 王学明, 张振儒. 湘西金矿黄铁矿的穆斯堡尔谱研究[J]. *桂林冶金地质学院学报*, 1992, 12(2): 179~183.
Wang Xue-ming, Zhang Zhen-ru. The study on Mössbauer spectra on pyrite from the gold deposit in western Hunan [J]. *J Guilin Coll Geol*, 1992, 12(2): 179~183 (in Chinese with English abstract).
- [16] 邵靖邦, 王濮, 陈代璋. 湘西沃溪金锑钨矿床黄铁矿矿物学研究[J]. *湖南地质*, 1996, 15(3): 151~158.
Shao Jing-bang, Wang Pu, Chen Dai-zhang. Mineralogical studies on pyrites in Woxi Au-Sb-W deposit, western Hunan [J]. *Hunan Geol*, 1996, 15(3): 151~158 (in Chinese with English abstract).
- [17] 邵靖邦, 王濮, 陈代璋. 湘西沃溪金锑钨矿床中白云母的矿物学研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 1996, 15(3): 269~279.
Shao Jing-bang, Wang Pu, Chen Dai-zhang. Mineralogy of muscovite from the Woxi Au-Sb-W deposit, western Hunan Province [J]. *Acta Petrol Mineral*, 1996, 15(3): 269~279 (in Chinese with English abstract).
- [18] 邵靖邦, 樊江, 王濮, 翁玲宝, 陈代璋. 湘西沃溪金锑钨矿床中石英的矿物学研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 1997, 16(1): 63~74.
Shao Jing-bang, Fan Jiang, Wang Pu, Wen Ling-bao, Chen Dai-zhang. Studies on quartz from the Woxi Au-Sb-W deposit, western Hunan [J]. *Acta Petrol Mineral*, 1997, 16(1): 63~74 (in Chinese with English abstract).
- [19] 张振儒, 杨思学, 陈梦熊. 湖南沃溪金锑钨矿床的矿物学研究[A]. 中国人民武装警察部队黄金指挥部. 湖南省沃溪式金矿地质[C]. 北京: 地震出版社, 1996. 216~232.
Zhang Zhen-ru, Yang Si-xue, Chen Meng-xiong. Mineralogical studies on the Woxi Au-Sb-W deposit, Hunan [A]. The Gold Headquarter of the Chinese People's Armed Police Force. *Geology of Woxi-type Stratabound Gold Deposit in Hunan Province* [C]. Beijing: Seismological Press, 1996. 216~232 (in Chinese with English abstract).
- [20] 彭渤, Piestrzynski A, 陈广浩. 湘西沃溪钨锡金矿床超纯自然金[J]. *大地构造与成矿*, 2000, 24(1): 51~56.
Peng Bo, Piestrzynski A, Chen Guang-hao. Super-pure native gold in W-Sb-Au ores from the Woxi deposit in western Hunan Province, China [J]. *Geotect Metallogen*, 2000, 24(1): 51~56 (in Chinese with English abstract).
- [21] 彭渤, 陈广浩, Piestrzynski A. 湘西沃溪钨锡金矿床辉钨矿矿物学特征及其矿床成因指示[J]. *矿物学报*, 2003, 23(1): 82~90.
Peng Bo, Chen Guang-hao, Piestrzynski A. Ore mineralogy of

- stibnite ore-veins and its genetic implications for the W-Sb-Au ore deposit at Woxi, western Hunan, China [J]. *Acta Mineral Sinica*, 2003, 23(1): 82~90 (in Chinese with English abstract).
- [22] 彭建堂, 胡瑞忠, 赵军红, 符亚洲, 林源贤. 湘西沃溪 Au-Sb-W 矿床中白钨矿 Sm-Nd 和石英 Ar-Ar 定年[J]. *科学通报*, 2003, 48(18): 1976~1981.
- Peng Jian-tang, Hu Rui-zhong, Zhao Jun-hong, Fu Ya-zhou, Lin Yuan-xian. Scheelite Sm-Nd dating and quartz Ar-Ar dating from Woxi Au-Sb-W deposit, western Hunan [J]. *Chinese Bull Sci*, 2003, 48(23): 2640~2646.
- [23] 马启波. 中国热液型金矿床含金建造及成矿作用与找矿方向 [M]. 北京: 科学出版社, 1994. 58~62.
- Ma Qi-bo. Au-bearing Formations in Chinese Hydrothermal Gold Deposits, Its Mineralization and Its Ore Prospecting [M]. Beijing: Science Press, 1994. 58~62 (in Chinese with English abstract).
- [24] 刘正庚, 余景明, 刘升友, 曾德斌, 雷鸣波, 滕雁. 湖南沃溪金锑钨矿床稀土元素特征研究[J]. *矿床地质*, 2000, 19(3): 270~280.
- Liu Zheng-geng, Yu Jing-ming, Liu Sheng-you, Zeng De-bin, Lei Ming-bo, Teng Yan. REE characteristics of the Woxi gold-antimony-tungsten deposit, Hunan Province [J]. *Mineral Deposits*, 2000, 19(3): 270~280 (in Chinese with English abstract).
- [25] Gu X X, Schulz O, Vavtar F, Liu J M. Rare earth element geochemical constraints on the genesis of the Woxi W-Sb-Au deposit, South China [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2002, 66(S1): A295.
- [26] 万嘉敏. 湘西西安白钨矿床的地球化学研究[J]. *地球化学*, 1986, 15(2): 183~192.
- Wan Jia-min. Geochemical studies of the Xi'an tungsten deposit, West Hunan [J]. *Geochimica*, 1986, 15(2): 183~192 (in Chinese with English abstract).
- [27] 彭建堂, 胡瑞忠, 赵军红, 符亚洲. 湘西沃溪 Au-Sb-W 矿床中富放射成因铈的成矿流体及其指示意义[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2003, 22(3): 193~196.
- Peng Jian-tang, Hu Rui-zhong, Zhao Jun-hong, Fu Ya-zhou. The ore-forming fluid with a marked radiogenic ^{87}Sr signature from the Woxi Au-Sb-W deposit and its significant implication [J]. *Bull Mineral Petrol Geochem*, 2003, 22(3): 193~196 (in Chinese with English abstract).
- [28] 张静. ICP-AES 测定白钨矿中的十五种元素 [J]. *岩矿测试*, 1991, 10(1): 41~43.
- Zhang Jing. Determination of fifteen elements on scheelite by ICP-AES [J]. *Rock Mineral Anal*, 1991, 10(1): 41~43 (in Chinese with English abstract).
- [29] Boynton W V. Cosmochemistry of the rare earth elements: Meteorite studies [A]. Henderson P. *Rare Earth Element Geochemistry: Development in Geochemistry* [C]. Amsterdam: Elsevier, 1984. 63~107.
- [30] Sokolova N F, Spiridonov E M, Nazmova G N, Shalayev Yu S. Chemical typomorphism of scheelite from plutogenic hydrothermal gold deposits of various depth facies [J]. *Geologiya i Razvedka*, 1997, (4): 43~47 (in Russian).
- [31] 张玉学, 刘义茂, 高思登, 何其光. 钨矿物的稀土地球化学特征——矿床成因类型的判别标志 [J]. *地球化学*, 1990, 19(1): 11~20.
- Zhang Yu-xue, Liu Yi-mao, Gao Si-deng, He Qi-guang. REE geochemical characteristics of tungsten minerals as a discriminant indicator of the genetic type of ore deposits [J]. *Geochimica*, 1990, 19(1): 11~20 (in Chinese with English abstract).
- [32] Brugger J, Lahaye Y, Costa S, Lambert D, Bateman R. Inhomogeneous distribution of REE in scheelite and dynamics of Archean hydrothermal systems (Mt. Charlotte and Drysdale gold deposits, Western Australia) [J]. *Contrib Mineral Petrol*, 2000, 139(3): 251~264.
- [33] Raimbault L, Baumer A, Dubru M, Benkerrow C, Croze V, Zahm A. REE fractionation between scheelite and apatite in hydrothermal condition [J]. *Am Mineral*, 1993, 78(11/12): 1275~1285.
- [34] Gharderi M, Palin J M, Campbell I H, Sylvester P J. Rare earth element systematics in scheelite from hydrothermal gold deposits in the Kalgoorlie-Norseman region, Western Australia [J]. *Econ Geol*, 1999, 94(3): 423~438.
- [35] Sylvester P J, Ghaderi M. Trace element analysis of scheelite by excimer laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (ELA-ICP-MS) using a synthetic silicate glass standard [J]. *Chem Geol*, 1997, 141(1-2): 49~65.
- [36] Masuda A, Kawakami O, Dohmoto Y, Takenaka T. Lanthanide tetrad effects in nature: Two mutually opposite type, W and M [J]. *Geochem J*, 1987, 21(3): 119~124.
- [37] 赵振华, 增田彰正, 夏巴尼 M B. 稀有金属花岗岩的稀土元素四分组效应[J]. *地球化学*, 1992, 21(3): 221~233.
- Zhao Zhen-hua, Masuda A, Shabani M B. Tetrad effects of rare-earth elements in rare-metal granites [J]. *Geochimica*, 1992, 21(3): 221~233 (in Chinese with English abstract).
- [38] 赵振华, 熊小林, 韩小东. 花岗岩稀土元素四分组效应形成机理探讨——以千里山和巴尔哲花岗岩为例[J]. *中国科学(D 辑)*, 1999, 29(4): 331~338.
- Zhao Zhenhua, Xiong Xiaolin, Han Xiaodong. Forming mechanism of tetrad effects of rare-earth elements in granites — Taking Qianlishan and Barze granites as examples [J]. *Sci China (D)*, 1999, 29(4): 331~338 (in Chinese).
- [39] Takahashi Y, Yoshida H, Sato N, Hama K, Yusa Y, Shimizu H. W- and M-type tetrad effects in REE patterns for water-rock systems in the Tono uranium deposit, central Japan [J]. *Chem Geol*, 2002, 184(3-4): 311~335.
- [40] Shannon R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halide and chalcogenides [J]. *Acta Crystallogr A*, 1976, 32(5): 751~767.
- [41] Morgan J W, Wandless G A. Rare earth element distribution in some hydrothermal minerals: Evidence for crystallographic control [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1980, 44(7): 973~980.
- [42] Rossman G R, Weis D, Wasserburg G J. Rb, Sr, Nd and Sm concentrations in quartz [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, 51(9): 2325~2329.
- [43] Michard A, Albarède F. The REE content of some hydrothermal fluids [J]. *Chem Geol*, 1986, 55(1-2): 51~60.
- [44] Michard A. Rare earth element systematics in hydrothermal fluids

- [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1989, 53(3): 745 ~ 750.
- [45] Möller P, Dulski P, Savascin Y, Conrad M. Rare earth elements, yttrium and Pb isotope ratios in thermal spring and well waters of

West Anatolia, Turkey: A hydrochemical study of their origin [J].
Chem Geol, 2004, 206(1-2): 97 ~ 118.

Rare earth element (REE) geochemistry for scheelite from the Woxi Au-Sb-W deposit, western Hunan

PENG Jian-tang, HU Rui-zhong, ZHAO Jun-hong, FU Ya-zhou, YUAN Shun-da
 (Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: Hunan is an important Au-, Sb- and W-producer in China. The gold, antimony, tungsten deposits are widespread in western Hunan, and the Woxi Au-Sb-W deposit is the largest in this region. The Woxi deposit was found in 1875 and began to mine in 1895. Due to the characteristic element association and a lasting mining history, the Woxi deposit is famous and attracts a lot of geologists. In spite of previous detailed researches on geological feature, ore genesis, fluid inclusion, stable isotope, ore fabric, ore-controlling tectonic and mineralogy, few attempts have made to study the widespread mineral scheelite in this deposit. The objectives of this contribution are to investigate the rare earth elements of scheelites in the Woxi Au-Sb-W deposit, and attempt to provide some constraints on the REE distribution behavior between scheelite and ore-forming fluid in this deposit. All samples were decomposed through the acid dissolution + alkaline fusion digestion, and analyzed by the ICP-AES method at the Wuhan Analysis Center of Rocks and Minerals, Hubei Province. It is revealed that scheelite samples from this deposit contain considerable concentrations of rare earth elements, with the total REE contents in the range of 40.5 to 123.6 $\mu\text{g/g}$, and there exists an obvious spatial tendency for REE concentrations in scheelite, i. e. the total REE contents decrease with an increasing elevation in the Woxi mining district, which may be ascribed to a decrease in the total REE concentrations of the ore-forming fluid during transport. All scheelite samples are characterized by MREE- and HREE-enriched, LREE-depleted pattern; the M-type tetrad effect, upward convex curve in REE pattern is observed in all samples, which reveals that fluid effect or water-rock interactions is responsible for scheelite precipitation in the mining district. There exists an obvious fractionation for rare earth elements during scheelite precipitation in the Woxi Au-Sb-W deposit, HREE, especially MREE preferentially incorporate into scheelite lattices by substitution Ca^{2+} . Among all rare earth elements, the distribution coefficient of the element europium between scheelite and the ore-forming fluid is the largest in this deposit. These preferences in scheelite for HREE and MREE are not associated with the REE relative concentrations or REE complex stability in hydrothermal solutions, rather than with the crystallographic factors, especially the Ca-site size in scheelite crystal. The optimum ion radius of substitution site for REE in the scheelite from the Woxi deposit is about 1.046 Å, obviously smaller than the theoretical value of the ideal Ca^{2+} ion (1.12 Å).

Key words: scheelite; rare earth element; tetrad effect; Woxi Au-Sb-W deposit; Hunan Province

Received March 2, 2004; revised June 17, 2004; accepted July 5, 2004; published March, 2005

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (40472053); "Light of West China" Program; Project of major orientations of the Knowledge Innovation Program, CAS (KZCX3-SW-125)

About the first author: PENG Jian-tang (1968 -), male, Ph D, Research Fellow, engaged in the research on deposit geochemistry, E-mail: jtpeng@mail.gyig.ac.cn, Tel: +86-851-5895405