

# 四川牦牛坪稀土矿床成矿流体来源与演化初探 ——萤石稀土地球化学的证据

许 成, 黄智龙, 漆 亮, 肖化云, 李文博, 刘丛强

(中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550002)

[摘 要] 萤石是四川牦牛坪稀土矿最重要的脉石矿物之一。根据稀土含量、有关参数及配分模式, 矿区萤石可分为 LREE 富集型、LREE 平坦型和 LREE 亏损型 3 种, 不同类型萤石之间以及每种类型萤石的稀土地球化学特征具有连续变化规律。分析结果表明: 矿区 3 种类型的萤石为同源不同阶段形成的产物; 矿床成矿流体主要来源于本区正长岩—碳酸岩岩浆演化分异的相对富集 LREE 的流体; 矿床成矿过程中较少再有相对富集 LREE 的流体参与; 成矿环境由相对氧化向相对还原变化。

[关键词] 萤石 稀土地球化学 成矿流体 牦牛坪稀土矿

[中图分类号] P618.7 [文献标识码] A [文章编号] 0495-5331(2001)05-0024-05

四川牦牛坪稀土矿床在我国为仅次于内蒙白云鄂博矿床的大型稀土矿床, 萤石是该矿床重要脉石矿物之一, 研究这种矿物对深入探讨矿床的成因, 尤其是成矿流体的来源及演化, 具有重要意义。本文系统分析了四川牦牛坪稀土矿萤石的稀土元素含量, 结合袁忠信等<sup>[1]</sup>和牛贺才等<sup>[2]</sup>的分析资料, 总结了矿区萤石的稀土元素地球化学特征, 初步探讨了成矿流体的来源及演化。

## 1 地质概况及萤石的基本地质特征

牦牛坪稀土矿床位于攀西裂谷带的北段, 矿区出露地层仅有中泥盆纪(D<sub>2</sub>)的泥砂碎屑岩、碳酸盐岩和第四纪(Q)的洪积、坡积物, 构造以北东向断裂为主, 区内岩浆岩分布广泛, 有燕山期侵入的花岗岩(冕西花岗岩), 还有喜山期的正长岩和碳酸岩以及少量时代不明的玄武岩和流纹岩, 其中喜山期的正长岩和碳酸岩与稀土矿化时空密切相关。矿床的矿石类型主要为重晶石伟晶岩型和方解石伟晶岩型, 少量为细网脉型, 矿石矿物主要为氟碳铈矿, 脉石矿物以萤石、重晶石、方解石、石英、云母和霓辉石为主。

萤石是牦牛坪稀土矿中最重要的脉石矿物之一, 每种矿石类型中均有分布, 颜色多种多样, 颗粒大小悬殊。重晶石伟晶岩型矿石中的萤石主要呈断续条带产出, 少数呈网状微脉分布于其它矿物颗粒之间, 颜色主要为深紫色、紫色、浅紫色、浅绿色和无色, 粒度多在 1 mm ~ 10 mm; 方解石伟晶岩型矿石中的萤石主要沿方解石和重晶石颗粒间不均匀充填分

布, 形态极不规则, 有时集中呈团块状分布, 颜色主要为紫色、浅紫色、浅绿色和无色, 粒度变化较大, 多在 1 mm ~ 20 mm; 细网脉型矿石中萤石相对较少, 主要呈细脉状与重晶石和霓辉石—霓辉石脉体相伴分布, 颜色主要为紫色、浅紫色和无色, 粒度多在 0.5 mm ~ 5 mm。此外, 在远离矿体的地区还有呈伟晶状产出的萤石, 颜色主要为绿色、浅绿色和无色, 粒度一般大于 5 mm。

## 2 萤石稀土元素含量及配分模式

本次工作分析了牦牛坪矿床不同矿石类型中不同颜色的萤石的稀土含量, 为便于对比, 分析样品中还选择了 3 件远离矿体不同颜色的萤石。稀土含量测试在中国科学院地球化学研究所 ICP-MS 分析室完成, 分析方法及流程与 Qi 等<sup>[3]</sup>介绍的基本相同, 只是萤石稀土含量分析过程中熔融温度略低。

表 1 为 34 件样品的稀土含量及特征参数的统计结果。值得注意的是, 本文在描述和讨论稀土地球化学特征过程中按前苏联学者的分类方案将稀土元素划分为 LREE(轻稀土, La ~ Nd)、MREE(中稀土, Sm ~ Ho)和 HREE(重稀土, Er ~ Lu)<sup>[4]</sup>。虽然本次分析和收集的萤石样品具有广泛的代表性, 但选自矿区相同矿石类型、相同产状和相同颜色萤石的稀土地球化学特征具有较明显的差别。因此, 本文根据稀土配分模式(图 1, 由于数据太多, 图中只绘出范围及均值)及有关参数(表 1)将矿区萤石分成 3 种类型, 即 LREE 富集型、LREE 平坦型和 LREE 亏损

[收稿日期] 2000-09-25; [修订日期] 2001-03-10 [责任编辑] 余大良。

[基金项目] 国家攀登计划预选项目资助(批准号: 95-预-39)。

型。从表 1 和图 1 中可见, 不同类型萤石的稀土地球化学具有较明显的区别。

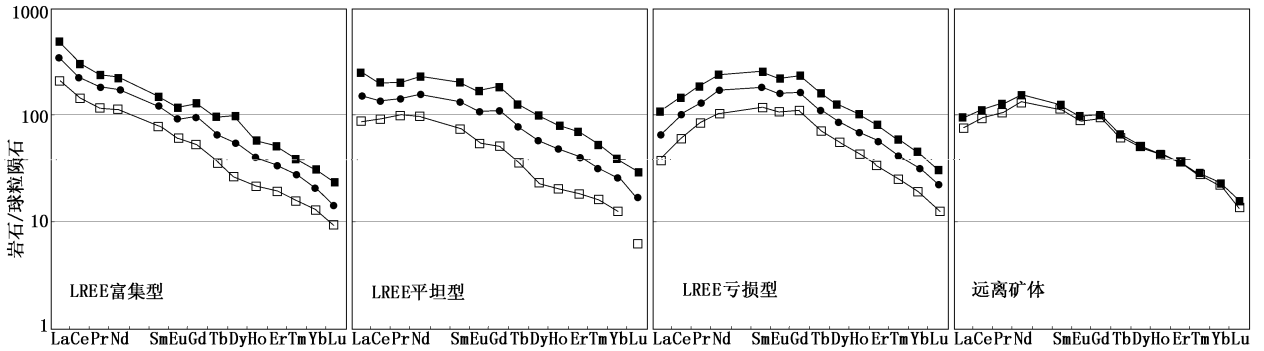


图 1 萤石稀土配分模式(球粒陨石据文献<sup>[9]</sup>)

(实心方块线为最高值稀土模式, 空心方块线为最低值稀土模式, 实心圆点线为平均值稀土模式)

表 1 牦牛坪稀土矿床中萤石的稀土地球化学特征对比表

类 型 数值特征	LREE 富集型(6 件样品)		LREE 平坦型(15 件样品)		LREE 亏损型(10 件样品)		远离矿体(3 件样品)	
	范 围	均 值	范 围	均 值	范 围	均 值	范 围	均 值
La	66.07~150.25	107.96	27.48~75.69	46.29	11.73~33.24	22.88	23.43~29.54	26.51
Ce	114.90~237.85	178.11	72.43~162.81	108.24	47.58~117.71	81.21	75.03~90.12	82.52
Pr	14.10~28.62	21.72	12.21~24.09	17.09	10.22~22.30	15.99	13.30~15.67	14.46
Nd	68.10~128.60	102.27	57.78~136.90	94.67	62.39~138.78	104.13	81.17~94.53	87.50
Sm	15.08~29.82	23.91	14.30~38.67	25.81	22.88~48.85	35.74	23.11~25.27	24.30
Eu	4.49~8.62	6.86	4.04~12.67	7.89	7.82~16.31	11.429	6.85~7.46	7.20
Gd	13.58~33.88	25.05	13.51~47.35	28.96	28.95~60.92	42.4	25.93~28.09	27.24
Tb	1.61~4.55	3.08	1.70~5.88	3.63	3.32~7.51	5.14	3.02~3.29	3.17
Dy	8.48~31.76	17.59	7.83~32.59	18.71	17.79~40.27	27.62	16.99~18.23	17.86
Ho	1.59~4.13	2.92	1.54~5.74	3.55	3.04~7.26	4.91	3.21~3.39	3.32
Er	4.05~10.49	7.29	4.02~14.67	8.71	7.32~17.18	12.02	8.15~8.35	8.39
Tm	0.51~1.31	0.86	0.54~1.71	1.05	0.81~1.92	1.37	0.93~1.02	0.98
Yb	2.72~6.40	4.27	2.73~8.17	5.60	4.05~9.59	6.81	4.83~5.15	5.01
Lu	0.31~0.79	0.46	0.22~0.97	0.56	0.43~1.03	0.74	0.47~0.55	0.51
Y	126.01~353.05	228.72	145.10~475.11	283.49	211.06~526.69	357.43	248.19~271.55	260.74
ΣREE	464.36~973.72	731.08	365.55~925.56	654.23	465.62~990.15	729.86	534.60~602.21	569.72
LREE	276.13~544.07	410.07	169.90~399.49	266.28	131.92~312.03	224.21	192.93~229.86	210.99
MREE	44.83~108.43	79.40	42.92~142.90	88.55	86.24~181.123	127.30	79.11~85.73	83.10
HREE	7.60~18.99	12.89	7.62~25.32	15.91	12.61~29.69	20.93	14.38~15.23	14.89
LREE(%)	77.69~85.53	81.68	62.47~77.51	7.11	53.26~70.45	60.0	67.36~69.52	68.24
MREE(%)	12.55~18.93	15.73	19.09~32.10	23.62	25.65~39.40	34.30	25.93~27.62	26.94
HREE(%)	1.92~3.41	2.59	2.92~6.39	4.27	3.90~8.25	5.70	4.56~5.02	4.83
Sm/Nd	0.20~0.26	0.23	0.22~0.36	0.27	0.28~0.39	0.35	0.27~0.28	0.28
δEu	0.83~0.96	0.87	0.84~0.96	0.88	0.86~0.92	0.89	0.86~0.86	0.86
δCe	0.84~0.98	0.89	0.83~1.08	0.93	0.99~1.08	1.03	1.01~1.02	1.01
(La/Nd) <sub>n</sub>	1.61~2.30	2.02	0.68~1.46	0.94	0.29~0.60	0.41	0.29~0.31	0.30
(La/Sm) <sub>n</sub>	1.99~3.37	2.85	0.75~1.84	1.16	0.25~0.69	0.41	0.64~0.74	0.69
(La/Yb) <sub>n</sub>	10.91~22.41	17.64	3.54~10.49	5.95	1.17~4.47	2.43	3.2~3.87	3.54
(Gd/Yb) <sub>n</sub>	4.03~5.67	4.70	2.36~7.05	4.29	3.89~5.77	4.43	4.33~4.40	4.38

注: 由于篇幅所限未列原始单个样品数据; 统计的 34 件样品中 20 件为本文分析, 其余 14 件分别据袁忠信等<sup>[1]</sup>和牛贺才等<sup>[2]</sup>。

1) 3 种类型萤石的稀土含量范围均较宽, 其 ΣREE(加 Y 的含量) 差别不太明显, 但从 LREE 富集型→LREE 平坦型→LREE 亏损型, LREE 逐渐降低, MREE 和 HREE 均逐渐增加, 3 种稀土所占比例更清楚地显示上述特征。

2) 3 种类型萤石的稀土配分模式分别为 LREE 富集型、LREE 平坦型和 LREE 亏损型(中稀土富集

型); 不同类型萤石的轻稀土之间的变化较为明显, 重稀土元素之间的变化相对稳定, 如从 LREE 富集型→LREE 平坦型→LREE 亏损型, (La/Sm)<sub>n</sub> 逐渐降低(平均值分别为 2.85、1.16 和 0.41), 而(Gd/Yb)<sub>n</sub> 变化不太明显(平均值分别为 4.70、4.29 和 4.43)。

3) 3 种类型萤石稀土配分模式均有弱的铕负异常, 但变化不明显(Eu 平均值分别为 0.87、0.88 和

0.89); 从 LREE 富集型→LREE 平坦型→LREE 亏损型, 稀土配分模式的铈异常由弱负到弱正 (Ce 平均值分别为 0.89、0.93 和 1.03)。

4) 虽然 3 种类型萤石的稀土含量、有关参数及配分模式均有较明显的差别, 但在 LREE 富集型与 LREE 平坦型之间和 LREE 平坦型与 LREE 亏损型之间均存在部分过渡类型的萤石, 表现在 LREE、MREE 和 HREE 的含量范围有重叠部分, 每种类型萤石的稀土元素含量及有关参数也表现出有规律的变化, 其变化特征与不同类型萤石的稀土地球化学变化特征相似, 说明矿区萤石的稀土地球化学具有连续变化特征。

5) 矿区远离矿体的萤石的稀土含量、有关稀土参数及配分模式与矿石中的 LREE 亏损型萤石相似, 表明两者具有相似的成因。

### 3 讨论

#### 3.1 3 种类型萤石的成因联系

牛贺才等<sup>[6]</sup>在牦牛坪稀土矿早期萤石中发现了熔融包裹体, 测定其均一温度为 451.8℃~502.3℃, 据此认为这种萤石是从富含萤石等组分的盐熔体中结晶出来的, 为岩浆成因产物。虽然袁忠信等<sup>[11]</sup>在研究过程中没有明确提出牦牛坪稀土矿中萤石的成因, 但从所测定该区萤石中含子晶多相包裹体的均一温度为 360℃~410℃(有相当部分含子晶多相包裹体加热至 500 没有均一, 袁忠信等<sup>[11]</sup>认为是非均匀捕获造成)、气-液-CO<sub>2</sub> 3 相包裹体的均一温度为 328℃~376℃和 360℃~410℃来看, 本区萤石形成于相对高温环境, 且形成过程其温度具有从高到低的变化特征; 另外, 袁忠信等<sup>[11]</sup>测定矿区 1 件萤石样品的 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值为 0.70637±5, 与地幔岩石 <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 比值相近, 从另一角度证实本区萤石可能是岩浆成因产物。由于资料所限, 本文无法深入探讨矿区萤石的成因, 从稀土地球化学特征分析, 本区萤石可能为同源不同阶段形成产物, 主要证据如下:

1) Bau 等<sup>[7]</sup>在研究德国 Tannenboden 矿床和 Beihilfe 矿床中萤石的稀土地球化学过程中指出, 萤石在 Y/Ho~La/Ho 呈水平分布反映其形成流体的同源性, 从图 2 上可见, 本区 3 种类型萤石呈水平分布, 暗示形成本区 3 种类型萤石的流体是同源的; 前已述及, 矿区 3 种类型萤石的稀土地球化学具有连续变化特征, 也是其同源流体的反映。

2) Moller 等<sup>[8]</sup>系统研究了萤石形成过程中稀土

变化特征, 发现早阶段形成的萤石相对富集 LREE, 而晚阶段形成的萤石则相对富集 HREE, 早期萤石其 Tb/La 相对低于晚期萤石; Chesley<sup>[9]</sup>也发现萤石形成过程中稀土具有分馏现象, 相对早期形成的萤石其 LREE 含量高、Sm/Nd 低, 晚期形成的萤石 LREE 含量低、Sm/Nd 高; Constantopoulos<sup>[10]</sup>在研究美国爱达荷州中南部萤石矿床过程中, 利用 Tb/La 说明了萤石成矿时间上的差异, 认为早期形成的萤石相对富 La、贫 Tb, Tb/La 低, 晚期形成的萤石相对贫 La、富 Tb, Tb/La 高; McLennan<sup>[11]</sup>和 Bau 等<sup>[7]</sup>的研究

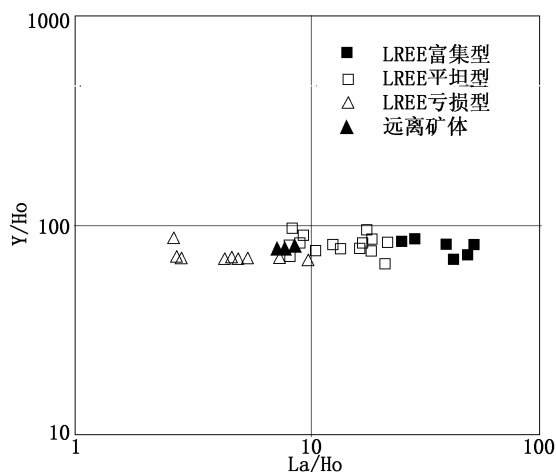


图 2 萤石的 Y/Ho~La/Ho 图

结果均表明, F 与稀土易形成络合物迁移, 但不同稀土元素与 F 形成络合物的稳定性有所差异, 从 LREE→MREE→HREE(包括 Y) 稳定程度逐渐增加, 在萤石形成过程中, 伴随 F 含量的减少, 流体中 LREE 相对减少, 而 MREE 和 HREE 相对增加, 因此, 早期形成的萤石 LREE 相对较高, 而晚期形成的萤石 MREE 和 HREE 相对较高。从表 1 中可见, 本区萤石从 LREE 富集型→LREE 平坦型→LREE 亏损型, LREE 逐渐减少, MREE、HREE、Sm/Nd 和 Tb/La 逐渐增加, 表明 3 种类型的萤石为不同阶段形成的产物, 即 LREE 富集型萤石为相对早阶段形成产物, LREE 平坦型形成于中阶段, 而 LREE 亏损型形成于晚阶段产物。从 3 种类型萤石的稀土地球化学特征具有连续变化特征看, 本区萤石形成的早、中、晚阶段是一种连续过程, 是同一体系经历不同阶段的产物。

#### 3.2 成矿流体的来源及演化

牦牛坪稀土矿床成矿与碱性岩(正长岩-碳酸岩)岩浆活动有关, 成矿流体主要来源于碱性岩已被广大地质工作者所接受<sup>[1, 12~14]</sup>, 稳定同位素地球

化学资料<sup>[1]</sup>显示成矿流体中存在部分大气降水。萤石是牦牛坪稀土矿床中的重要脉石之一, 该区萤石除产在不同类型的矿石中外, 还有远离矿体呈伟晶状产出的, 说明本区萤石的形成过程贯穿了稀土矿床的形成过程。因此, 萤石的地球化学变化特征记录了矿床成矿流体的来源及演化等方面的重要信息。从图 3 中可见, 矿区早期萤石(LREE 富集型)配分模式与区内正长岩和碳酸岩相似, 与玄武岩、流纹岩和花岗岩明显不同; 正长岩的 $(La/Nd)_n$ : 3.80~4.80、 $(Gd/Yb)_n$ : 3.45~7.93、 $\delta Eu$ : 0.86~1.01, 碳酸岩的 $(La/Nd)_n$ : 2.09~2.68、 $(Gd/Yb)_n$ : 2.53~4.18、 $\delta Eu$ : 0.79~0.82, 均与早期萤石相应稀土参数(表 1)相近, 而玄武岩、流纹岩和花岗岩的 $(La/Nd)_n$ 、 $(Gd/Yb)_n$ 和  $\delta Eu$  分别为 1.56~2.23、3.08~3.65、2.27~2.81、1.29~1.61、0.60~1.00、0.79~

1.16 和 0.78~0.93、0.25~0.48、0.16~0.24, 与早期萤石相应稀土参数(表 1)有较大差别; 加上正长岩、碳酸岩成岩与稀土成矿时代基本一致, 均为喜山期<sup>[1]</sup>, 虽然玄武岩和流纹岩的成岩时代不明, 但花岗岩成矿时代为 78 Ma~114 Ma<sup>[15]</sup> 远早于萤石。以上特征均表明牦牛坪稀土矿床成矿与正长岩—碳酸岩(碱性岩)岩浆活动有关、成矿流体主要来源于正长岩—碳酸岩岩浆。Wendlandt 等<sup>[16]</sup> 的实验结果表明, 正长岩—碳酸岩岩浆演化过程中能分异出极富 LREE 流体, 也支持上述推论。至于成矿流体中是否有其它流体混入, 仅根据萤石稀土地球化学特征很难确定, 但从本区萤石形成过程中(从 LREE 富集型→LREE 平坦型→LREE 亏损型)LREE 含量和 $(La/Nd)_n$  逐渐降低、 $(Gd/Yb)_n$  变化不明显(表 1)看, 成矿过程中较少再有相对富集 LREE 的流体参与。

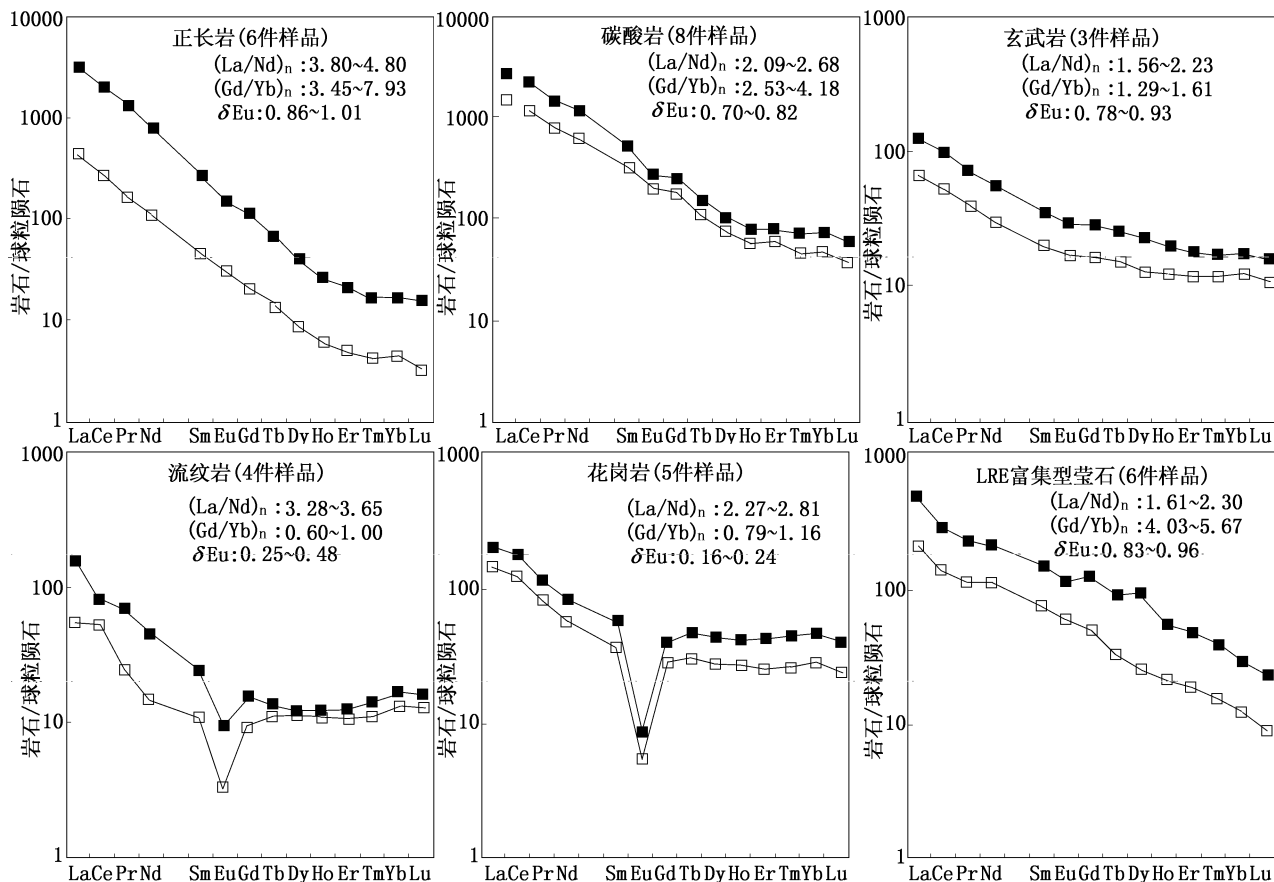


图 3 牦牛坪稀土矿床矿区岩石稀土配分模式(球粒陨石据文献[5])

(实心方块线为最高值稀土模式 空心方块线为最低值稀土模式)

牦牛坪稀土矿床中萤石的形成过程记录了成矿流体的演化过程, 从早阶段到晚阶段形成的萤石其明显特征是: (1)LREE 含量逐渐降低; (2)MREE 和 HREE 逐渐升高; (3)Ce 总体略有升高。特征(1)表

明成矿流体中 LREE 越来越低, 这与牦牛坪稀土矿的矿石矿物以富集 LREE 的氟碳铈矿为主相吻合, 同时也暗示本区成矿过程中较少再有相对富集 LREE 的流体参与。特征(2)与成矿流体中 F 的演

化有关(见前文)。特征(3)可能与成矿过程中氧化还原变化有关, Ce 在成矿流体中通常主要为  $Ce^{3+}$ , 在相对氧化条件下部分变化  $Ce^{4+}$  与其它稀土元素分离, 因而在相对氧化条件下形成的萤石其 Ce 相对较小, 相对还原条件下形成的萤石其 Ce 相对较大, 可见, 本区成矿环境有一个由相对氧化向相对还原的变化过程。

## [ 参考文献 ]

- [ 1 ] 袁忠信, 施泽民, 白鸽, 等. 四川冕宁牦牛坪稀土矿床[ M ]. 北京: 地质出版社, 1995.
- [ 2 ] 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.
- [ 3 ] Qi L, Hu J, Gregoire D C. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry[ J ]. Talanta, 2000, 51: 507~513.
- [ 4 ] 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.
- [ 5 ] Boynton W V. Cosmochemistry of the rare earth elements: meteorite studies[ J ]. Dev Geochem, 1984 (2): 63~114.
- [ 6 ] 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.
- [ 7 ] Bau M, Dulski P. Comparative study of yttrium and rare-earth ele-

ment behaviors in fluorine-rich hydrothermal fluids[ J ]. Contrib Mineral Petrol, 1995, 119: 213~223.

- [ 8 ] Moller P, Parekh P P, Schneider H J. The application of Tb/Ca-Th/La abundance ratios to problems of fluorite genesis[ J ]. Mineral Deposita, 1976 (11): 111~116.
- [ 9 ] Chesley J T. Samarium-Neodymium Direct of Fluorite[ J ]. Science, 1991, 252: 949~951.
- [ 10 ] Constantopoulos J. Fluid inclusions and rare earth element geochemistry of fluorite from south-central Idaho[ J ]. Chem Geol, 1988, 88: 626~626.
- [ 11 ] McLennan S M, Taylor S R. Rare earth element mobility associated with uranium mineralization[ J ]. Nature, 1979, 282: 247~250.
- [ 12 ] 陈从德, 蒲广平. 牦牛坪稀土矿床地质特征及其成因探讨[ J ]. 地质与勘探, 1991, (5): 18~23.
- [ 13 ] 蒲广平. 牦牛坪稀土矿床成矿模式及找矿方向探讨[ J ]. 四川地质学报, 1993, 13(1): 46~57.
- [ 14 ] 牛贺才, 林传仙. 论四川冕宁稀土矿床的成因[ J ]. 矿床地质, 1995, 13(4): 345~353.
- [ 15 ] 蒲广平. 四川西南牦牛坪碱性伟晶岩-火成碳酸盐杂岩体的发现[ J ]. 地质论评, 1988, 34(1): 86~92.
- [ 16 ] Wendlandt R F, Hamon W J. Rare earth partitioning between immiscible carbonate and silicate liquids and  $CO_2$  vapor: result and implications for the formation of light rare earth-enriched rocks[ J ]. Contrib Mineral Petrol, 1979, 69: 409~419.

## SOURCE AND EVOLUTION OF ORE-FORMING FLUIDS OF MAONIUPING RARE-EARTH DEPOSIT—EVIDENCE FROM REE GEOCHEMISTRY OF FLUORITES

XU Cheng, HUANG Zhi-long, QI Liang, XIAO Hua-yun, LI Wen-bo, LIU Cong-qiang

**Abstract:** Fluorite is an important vein mineral in Maoniuping rare-earth deposit in Sichuan Province. According to REE content, REE parameters and partition patterns, fluorites in the orefield can be classified into LRE-rich, LRE-plane and LRE-loss model. The REE geochemical features of fluorites in orefield show that three model fluorites are products of different ore-forming stage, but of the same source. Ore-forming fluids were differentiated from syenites (the age of lithogenesis is Himalaya). During ore-forming process, ore-forming fluids were little mixed with rich-LRE fluids and ore-forming environment changed from relatively oxidation to reduction.

**Key words:** Fluorites, REE geochemistry, ore-forming fluids, Maoniuping rare-earth deposit



## [ 第一作者简介 ]

许成(1977年—),男,1999年毕业于中国地质大学,获学士学位,现就读于中国科学院地球化学研究所,从事矿床地球化学研究。

通讯地址:贵州省贵阳市观水路 中国科学院地球化学研究所矿床地化开放室 邮政编码:550002