黔西南晴隆锑矿萤石对成矿流体的地球化学限定*

Geochemical Constraint on Ore Fluid from Fluorite in Qinglong Antimony Deposit, South-Western Guizhou

王国芝[1,2] 胡瑞忠[1] 苏文超[2]

(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)

Wang Guozhi[1,2], Hu Ruizhong[1] and Su Wenchao[1]

(1 Open Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, CAS, Guiyang, 550002, Guizhou, China;
2 Chengdu College of Technology, Chengdu, 610059, Sichuan, China)

摘 要 对与辉锑矿共生萤石的稀土元素、Sr 同位素和有机地球化学的综合研究表明，成矿流体具有十分低的稀土总量、继承了盆地中海水的 Ce 负异常特征，属于盆地流体。Eu 的正负异常是成矿流体氧化还原条件的反映。从成矿早期至晚期，成矿流体由还原条件向氧化条件转化，由中稀土富集向轻稀土富集演化。萤石中沥青抽提物与相邻盆地区二叠系领好组中有机质抽提物在生物标志化合物的相似性，指示成矿流体来自于相邻的右江盆地，并由盆地向台地发生侧向迁移。成矿作用与盆地流体的流动密切相关。

关键词 萤石 地球化学 流体 流体流动

萤石常具有 3 种不同类型的成因：即岩浆成因、热液成因和沉积成因。不同成因和不同介质条件下所形成的的萤石常显示出不同的地球化学特征（曹俊臣，1995；牛贺才等，1995，1996；蔡华君等，1996；聂爱国，1998；许成等，2001）。这些特征可以帮助追踪成矿物质来源、确定成矿流体性质、揭示矿床的成因。本文选取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，从地球化学上对成矿流体的性质、成矿介质条件进行约束和限定，探讨可能的成矿过程。

1 矿床地质

晴隆锑矿位于贵州西南部。矿床产于右江盆地西侧的台地上，距离右江盆地约 50 余公里.。矿体呈透镜体状、扁豆体状、囊状沿二叠系茅口组顶部的古岩溶界面断续呈层分布，具有层控矿床的特征。辉锑矿与萤石紧密共生，并各自富集成独立的矿体。

与辉锑矿共生的萤石主要呈无色透明或浅绿色，局部见紫色、棕色、蔷薇色，立方体和八面体聚晶。具自形—他形晶粒结构及溶蚀结构、包含结构等，条带状、角砾状、晶族状块状构造。主要矿物组成为辉锑矿、石英和萤石，其它伴生矿物有少量黄铁矿、石膏、重晶石、自然硫和粘土矿物。Th/Ca-Th/La 图解判定表明萤石属于热液成因（蔡华君等，1996）。

萤石与辉锑矿属于同成矿期产物，具有两个明显的世代关系。第一世代的萤石又可分为两个阶段：早阶段以绿色立方体状萤石为主；晚阶段以无色立方体状萤石为主。第二世代萤石呈球状，以无色或棕色、紫色为主。

2 稀土元素地球化学特征

球粒陨石标准化后的稀土元素配分模式如图 1，2 所示。结果表明：萤石的稀土配分曲线相对平坦，轻重稀土分馏不明

* 受 G1999043200 资助
第一作者简介 王国芝，男，1964 年生，博士后，现从事矿床地质研究。

显，LREE/HREE：1.811~5.944，平均：3.937；$(La/Yb)_N$ 为 0.612～3.973, 平均：2.215；$(La/Sm)_N$: 0.494~3.650, 平均 1.736；$(Gd/Yb)_N$: 为 1.667~3.116，平均 2.187。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 0.470~0.745。

萤石中稀土总量低，仅为 6.110×10^{-6}~26.538×10^{-6}，平均含量为 15.819×10^{-6}。由于萤石中 REE 的含量可能受水热流体中 REE 浓度的控制（Alderton et al., 1980）。因而，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。

从成矿作用的早期到晚期，萤石的稀土总量由平均 $22.663\times10^{-6}\rightarrow18.684\times10^{-6}\rightarrow6.110\times10^{-6}$， 依次降低。同时，从成矿早期→中期，成矿流体的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.

稀土配分可以分为 3 种类型：即 Eu 亏损型、正常型、Eu 富集型。从早期到晚期，Eu 从亏损型逐渐向富集型演化，δEu 相应地增大。第一世代早阶段萤石属于 Eu 亏损型，均具有 Eu 负异常(图 1)，δEu 为 0.726~0.834。晚阶段的萤石属于无亏损型，Eu 无明显的异常（图 2 中 5～9 号样），δEu 为 0.719~0.889。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 为 4.469（图 2 中 10 号样）。萤石稀土配分模式由 Eu 亏损型→正常型→Eu 富集型演变，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 Eu^{2+}，粒子半径增大，Eu^{2+}不易取代 Ca^{2+}进入萤石晶格中，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+}进入萤石中，萤石相应地由前期的负 Eu 异常向正 Eu 异常演化。

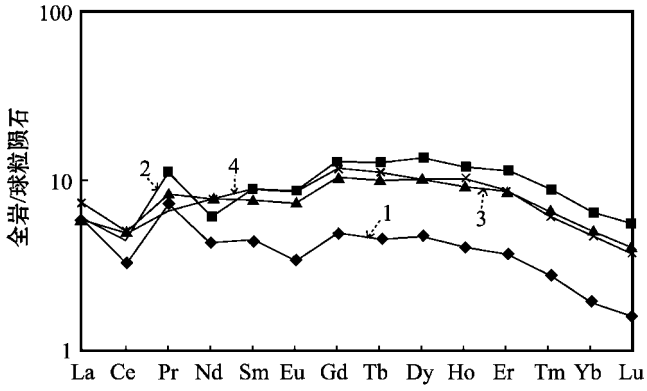


图 1　萤石的稀土元素配分模式

1～4—第一世代早期萤石

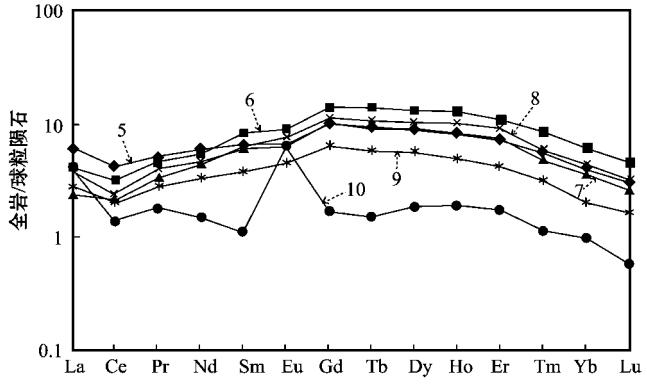


图 2　萤石的稀土元素配分模式

5～9—第一世代早期萤石； 10—第二世代萤石

Ce 不随氧化还原条件的改变而出现与 Eu 呈同步反向消长，始终保持 Ce 负异常，暗示着原始成矿流体具有 Ce 亏损的特征。海水具有 Ce 相对于其它元素相对亏损和负 Ce 异常的特征（Wang et al., 1980; Elderfield et al.,1990;Shimizu et al.,1997）。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层中海水的 Ce 负异常特征。

3　Sr 同位素地球化学特征

两个萤石的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 为 0.70829 和 0.71038，矿床围岩灰岩的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 为 0.70733（涂光炽等，1987）。两个萤石样品与围岩的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 差值分别为 0.00096 和 0.00305。前者 $^{87}Sr/^{86}S$ 与围岩比较接近，说明成矿流体与围岩间水岩作用强烈，二者间基本上达到了 Sr 同位素平衡。后一萤石的 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 明显地高于围岩，是由于成矿流体与围岩间尚未达到锶同位素平衡，由此也暗示出成矿流体并非直接来源于围岩，而属于异地来源的外来流体。

4　有机地球化学特征

萤石-方解石团块中常充填有沥青，萤石中普遍含有丰富的盐水包裹体和约 5%的有机包裹体（叶造君等，1997）。它们主要是气态烃包裹体和沥青，此外还有少量气液两相烃包裹体、含气态烃包裹体和含液态烃包裹体。烃类是盆地流体的重要特征，大量沥青和烃类包裹体的存在，也说明成矿流体为盆地流体，这与前面的论述相吻合。可运移烃的存在，暗示着成矿

流体曾经历过运移。

运用生物标志化合物追踪烃类流体的来源、运移轨迹已经是一种十分成熟的方法（Hostad et al.,1997;Wang et al., 1997）。将萤石中沥青抽提物与右江盆地区二叠系领好组中有机质抽提物的对比研究表明，不论是反映物源的类异戊二希烷烃的碳数分布还是主峰碳、萜类的三降霍烷值（Tm/Ts）、以及甾烷的热演化参数都很近似（表 1），表明其矿源及烃源层主要是来自于盆地区领好组为主的火山碎屑岩及细碎屑岩盆地相区，成矿流体来自于右江盆地。这一结论也与前述的锶同位素研究结果相互印证。现今矿床位于右江盆地西侧约 50 余公里，说明来自于右江盆地的成矿流体至少侧向运移了 50 余公里成矿作用与流体的流动密切相关。

表 1 盆地相区生油岩及台地相区矿石中有机质抽提物生物标志物

有机质类型	抽提物含量 (%)	正烷碳数及分布	主峰碳	OEP	烷基环已烷碳数及分布	主峰碳数	类异戊二烯烷烃碳数及分布	主峰碳	Pr/Ph	Tm/Ts	五环三萜烷 22R/22S+22R αβ-C_{31}	甾烷 20S/20S+20R αβ-C_{27}	αααα-C_{28}/αααα-C_{29}	αααα-C_{27}/αααα-C_{28}
主成矿期萤石中的沥青	>0.01	C_{16}~C_{35} 双峰	C_{17}~C_{18} C_{25}~C_{29}	0.8117	单峰	C_{24}	单峰	C_{20}	0.50 ~0.61	2.712	0.403	≈0.52	0.4438	0.6012
盆地相区岭好组火山碎屑沉积岩中干酪根	0.0047 ~ 0.0057	C_{14}~C_{32} 双峰	C_{17} C_{25}~C_{30}	弱奇碳 优势	单峰	C_{17}	单峰	C_{19}	1.02 ~ 1.16	2.174	0.447	≈0.54	0.4242	0.4118

注：据叶造军等，1997

5 结论

（1）成矿流体属于异地来源的盆地流体，它具有较低的稀土含量。成矿流体在早中期向中稀土富集方向演化，成矿晚期，由中稀土富集向轻稀土富集演化。

（2）盆地流体向台地的流动，导致了成矿作用的发生。成矿流体的侧向运移距离至少达到 50 Km。

（3）从成矿早期至晚期，成矿流体的介质条件经历了由还原向氧化条件的转化。

参 考 文 献

蔡华君，张宝贵，李院生. 1996. 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，(2)：103～106.

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[J].地球化学，24（3）：225～233.

聂爱国. 1998. 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, 18（2）：250～253.

牛贺才，林传仙. 1995.四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，24（3）：287～293.

牛贺才，陈繁荣，林茂青. 1996. 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, 16（4）：382～388.

涂光炽，等. 1987. 中国层控矿床地球化学[M].北京：科学出版社.224～259.

许成，黄智龙，漆亮，等. 2001. 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，21（3）：556～559.

叶造军，施继锡，胡瑞忠. 1997. 贵州大厂锑矿有机质与有机成矿作用[J].矿物学报, 17 （3）：310～315.

Alderton D.H.M., Pearce J.A., Potts P.J. 1980. 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，87～100.

Elderfield H., Goddard R V., Sholkovitz E R. 1990. The rare earth elements in rivers,estuaries and coastal sea and their significance to the composition of ocean water[J]. Geochimica Acta, 54:971～991.

Hostad I, Larter S R. 1997. Petroleum migration, alteration,and remigration within Troll Field, Norwegian North Sea[J]. AAPG Bulletin, 81(2):222～248.

Shimizu H., Masuda A. 1977. Cerium in chert as an indication of marine environment of its formation[J]. Nature, 266:346～348.

Wang H D, Philp R P. 1997. Geochemical study of potential source rocks and crude oils in the Anadarko Basin, Oklahoma[J]. AAPG Bulletin, 81(2):249～275.