

文章编号 : 0379 - 1726(2005)05 - 0428 - 15

湖南沃溪金 - 锑 - 钨矿床成因的 稀土元素地球化学证据

顾雪祥^{1, 2}, 刘建明³, Oskar Schulz⁴, Franz Vavtar⁴, 付绍洪²

(1. 中国地质大学 地球科学与资源学院, 北京 100083; 2. 中国科学院 地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002; 3. 中国科学院 地质与地球物理研究所, 北京 100029; 4. 茵斯布鲁克大学 矿物与岩石研究所, A-6020 茵斯布鲁克, 奥地利)

摘 要 : 沃溪金 - 锑 - 钨矿床的稀土元素地球化学组成良好地反映了成矿作用的条件和过程 , 并为示踪矿床成因提供了有用的信息。以流体包裹体为代表的成矿溶液 , 以较高的稀土总量、显著的轻稀土富集和缺乏明显的铈异常为特征 , 代表了一种通过在碎屑沉积物柱中循环而萃取矿质的演化的海水热液。矿石相对于成矿流体 (母液) 富集重稀土而轻微亏损铈 , 反映了矿石沉淀过程中来自于海水的稀土元素掺合。同一矿层内由下往上 , 重稀土相对富集的程度逐渐增大而稀土总量则逐渐降低 , 表明随着热液化学沉淀作用的进行 , 海水掺合的影响逐渐增强。矿石的稀土元素组成 , 无论在分布模式还是在轻重稀土之间的分馏程度上 , 均与其他许多 Sedex 型多金属矿床十分相似 , 暗示了这些矿床具有相似的成因机制。稀土元素地球化学特征支持矿床同生沉积成因的观点。

关键词 : 稀土元素 ; 地球化学 ; 矿床成因论 ; 金 - 锑 - 钨矿床 ; 沃溪 ; 湖南省

中图分类号 : P595 ; P611 文献标识码 : A

0 引 言

湖南沃溪矿床是扬子地台南缘江南元古宙造山带内产出的为数众多的 Au-Sb-W 建造矿床的典型代表。长期以来 , 有关该矿床的成因可谓众说纷纭 , 莫衷一是 , 概括起来有岩浆热液成因^[1~3]、变质热液成因^[4~6]、变质水和大气降水混合热液成因^[7~9]、沉积 - (变质) 改造成因^[10~17]、同生沉积成因^[18]或海底喷气 (热泉) 沉积成因^[19, 20]、层控 - 构造动力再造成因^[21, 22]等观点。笔者曾根据沃溪矿床的矿石组构学特征以及微量元素和同位素特征 , 提出了矿床系新元古代弧后拉张环境下同生热水沉积成因 (Sedex) 的观点^[23~25] , 并探讨了赋矿浊积岩系盆地的大地构造背景^[26]。

稀土元素地球化学在研究火成岩和变质岩的成因^[27~29]、判别沉积岩物源和沉积盆地构造背景^[30~36]以及解释热液体系中的水 - 岩反应机理^[37~44]和金属矿床的成因^[45~55]等方面 , 业已得到广泛的应用。为了进一步探讨沃溪矿床的成因 , 我们对该矿床的

各类围岩、矿石、矿物以及矿物中流体包裹体的稀土元素组成进行了系统分析。本文的研究将表明 , 稀土元素地球化学良好地反映了热液成矿作用的条件和过程 , 因而是示踪矿床成因的有效地球化学手段。

1 矿床地质概况

矿床位于扬子地台南缘江南元古宙造山带西段雪峰山弧形隆起带中段向北西凸出的转折部位。矿区出露的地层自下而上有中元古界冷家溪群 (Pt₂lj) 、新元古界板溪群 (Pt₃bx) 以及上白垩统 (K₂) 陆相红色砂砾岩 (图 1a)。其中 , 板溪群马底驿组 (Pt₃m) 和五强溪组 (Pt₃w) 是矿区内出露的主要地层 , 两者以横贯全区的沃溪逆断层为界 , 以北为五强溪组 , 以南为马底驿组。迄今所发现的矿体均位于断层以南马底驿组地层的中上部。矿区自西向东划分为红岩溪、鱼儿山、栗家溪、十六棚公和上沃溪 5 个矿段。

作为矿体直接围岩的马底驿组地层为一套浅变

收稿日期 : 2005 - 02 - 02 ; 改回日期 : 2005 - 05 - 14 ; 接受日期 : 2005 - 06 - 11
基金项目 : 国家自然科学基金 (49872038) ; 奥地利国家科学基金 (P12026-GEO) ; 中国科学院百人计划项目 ; 科技部基础研究重大项目 (G1999043210)
作者简介 : 顾雪祥 (1964 -) , 男 , 博士、教授 , 矿物学、岩石学、矿床学和地球化学专业。 E-mail : xuexiang_gu@ 263. net

中,见有数层整合产出的无矿石英和碳酸盐(铁白云石+方解石±白云石)。这些无矿的石英-碳酸盐层厚仅为数毫米至数厘米,但顺层可追溯至数百米远,其内部常发育许多不对称的、多数轴面倾向北西的小揉皱,但紧邻其上下的围岩却无变形现象,层理平直、清晰,这是一种典型的软变形构造^[23, 24]。

脉状-网脉状矿化占总储量的 25% 强,产于层状矿体下盘 3~10 m 范围内的板岩中。矿化以数十至上百条与层状矿体高角度相交、少数近于平行的白钨矿-含金石英细脉为特征,细脉带形态呈透镜状或楔状,一般走向长 20~60 m,倾向延深 40~120 m。单条细脉呈平整的板状,厚 0.5~5 cm,延伸 1~5 m,脉间距 5~50 cm。

矿石中的金属矿物主要有辉锑矿、白钨矿、黄铁矿和自然金,其次为毒砂、黑钨矿、闪锌矿和方铅矿,微量矿物包括黝铜矿、黄铜矿、车轮矿、块硫锑铅矿、辉砷镍矿和方锑金矿。脉石矿物以石英占绝对优势,次为方解石、白云石、铁白云石、菱铁矿、绢云母、绿泥石、重晶石、电气石和磷灰石等。次生矿物包括针铁矿、纤铁矿、锑华、方锑矿、黄锑矿、孔雀石、蓝铜矿和铜蓝等,仅偶见于矿体上部的局部地段。

作为重要找矿标志的围岩蚀变,在层状矿体的上下盘呈基本整合的层状产出,厚 0.2~2 m,局部可达 10 m。通常,下盘蚀变的强度和厚度略大于上盘,蚀变带与围岩之间为渐变过渡关系。与未蚀变的紫红色板岩相比,蚀变岩石呈黄白色、灰白色或浅肉红色,因而也被称为褪色化蚀变。蚀变矿物呈弥散状或斑点状,局部沿微裂隙充填产出,矿物组合包括石英、绢云母、绿泥石、黄铁矿和碳酸盐(铁白云石±白云石),有时含少量浸染状的电气石和重晶石。蚀变带岩石保留了清晰的层理构造。对围岩蚀变与层状矿体和细脉状矿化的空间关系研究结果表明,矿床中整合产出的层状蚀变体与矿化体一样,也是同生沉积(化学和机械的混合沉积)作用的产物^[23~25]。

有关研究区赋矿浊积岩系在新元古代沉积时期的构造背景,笔者通过对浊积岩元素地球化学组成的系统研究,结合区域地层对比和构造分析,认为中元古界冷家溪群和新元古界板溪群地层代表了一套活动大陆边缘弧后盆地的产物^[26]。新元古界板溪群沉积时期板块俯冲系统的古海沟位置,大致沿现今的安化-溆浦-黔阳断裂带呈 NE-SW 向展布,向北西依次出现岛弧(梵净山-大雍岛弧带和四堡-益阳岛弧带)、弧后盆地-陆棚-滨海-扬子古陆,向南

东则为华南海;在大约 0.8 Ga 左右的晋宁(雪峰)期,在华南海的洋壳俯冲殆尽后,扬子陆块最终与华夏陆块碰撞对接,形成江南元古宙造山带。

2 分析方法及结果

2.1 样品的采集与分析方法

本研究中的所有样品均采自沃溪矿区井下 9 至 28 中段的坑道新鲜工作面上。用于稀土分析的样品包括:(1)新鲜的、未蚀变的紫红色板岩;(2)矿体两侧蚀变带中的灰白色、黄白色板岩;(3)层状矿体中的层纹状、条带状含金石英-白钨矿-辉锑矿矿石,矿物构成的比例大致是:石英 45%~50%,辉锑矿~40%,白钨矿 5%~10%,黄铁矿+粘土矿物<1%;(4)层纹状、条带状矿石中的石英和粘土条带;(5)层纹状矿石中含石英内的流体包裹体。大量的包裹体薄片观察表明,用作稀土分析的石英中的流体包裹体绝大多数(>95%)为负晶形的原生气液(气相<5%)包裹体,因而其成分大致代表了原始成矿流体的成分。

稀土元素组成采用中国科学院地球化学研究所的 Finnigan MAT ELEMENT 型 ICP-MS 测定,分析方法据 Balaram *et al.*^[56]、Yoshida *et al.*^[57] 和苏文超等^[58] 利用 GSR-3 和 JG-2 标样测定的分析误差小于 5%~10%。

2.2 结果

稀土元素的含量、特征比值和球粒陨石标准化后的分布模式示于表 1 和图 2。为了对比的方便,矿石、石英和粘土条带以及石英中流体包裹体相对于未蚀变新鲜板岩标准化后的稀土元素分布模式示于图 3。

矿床中的蚀变板岩与未蚀变板岩在稀土元素的含量、特征比值以及球粒陨石标准化分布模式等方面没有明显区别(表 1,图 2a,图 2b),并与区域上的马底驿组板岩^[26] 以及典型的后太古宙页岩(如 PAAS 或 NASC)和上陆壳^[31] 相似,以轻稀土富集[(La/Yb)_N = 5.6~7.7, LREE/HREE = 5.8~8.7]、显著的铕负异常(Eu/Eu* = 0.62~0.81)和重稀土平坦[(Gd/Yb)_N = 1.1~1.5]为特征。所有样品均无铈异常(Ce/Ce* 约为 1)。

条带状矿石除 1 个样品(WX20-5-1)的稀土总量较高(201 μg/g)外,其他样品的稀土总量较低,一

表 1 沃溪矿床中岩石、矿石和石英流体包裹体的稀土元素含量(μg/g)及特征值
Table 1 REE contents (μg/g) of rocks, ores, and fluid inclusions in quartz from the Woxi deposit

样号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE	Eu/Eu*	Ce/Ce*	(Nd/Yb) _N	(La/Yb) _N	(La/Sm) _N	(Gd/Yb) _N	LREE/HREE
未蚀变板岩																						
WX20-9	39	82	9.61	34	6.63	1.34	5.52	0.87	5.43	0.86	3.09	0.47	3.43	0.52	194	0.68	0.99	3.49	7.74	3.73	1.30	8.53
WX20-2	34	71	8.21	29	5.60	1.18	4.70	0.75	4.69	0.73	2.82	0.46	3.35	0.53	167	0.70	1.00	3.05	6.80	3.79	1.14	8.20
WX20-1	37	76	9.06	32	6.35	1.30	5.16	0.72	5.09	0.77	2.82	0.46	3.28	0.50	181	0.69	0.98	3.41	7.57	3.64	1.28	8.55
WX28-1	44	92	10.8	37	7.59	1.60	6.58	1.00	6.74	1.02	3.80	0.57	3.98	0.60	218	0.69	0.99	3.24	7.53	3.67	1.34	7.90
蚀变板岩																						
WX9-4	20	41	4.73	17.6	4.27	1.15	4.40	0.68	4.16	0.60	2.18	0.31	2.34	0.38	104	0.81	0.98	2.62	5.75	2.94	1.52	5.81
WX20-8	39	81	9.51	34	6.56	1.33	5.17	0.77	5.25	0.84	3.06	0.46	3.52	0.49	192	0.70	0.99	3.39	7.52	3.77	1.19	8.74
WX20-4	30	60	7.11	25	5.00	1.04	3.86	0.53	3.61	0.58	2.30	0.37	2.99	0.46	143	0.72	0.97	2.93	6.68	3.71	1.05	8.64
WX20-3	34	70	8.36	30	5.68	1.28	4.88	0.74	4.68	0.74	2.67	0.43	3.08	0.49	167	0.74	0.98	3.37	7.36	3.72	1.28	8.33
WX24-11	23	49	5.61	20	4.31	0.84	3.90	0.64	4.12	0.63	2.38	0.36	2.78	0.42	118	0.62	1.01	2.54	5.57	3.34	1.14	6.68
WX28-2	34	70	8.19	30	6.02	1.26	5.02	0.73	5.21	0.77	2.77	0.43	3.27	0.48	167	0.70	0.99	3.15	6.95	3.51	1.24	7.89
WX28-3	30	64	7.39	27	5.41	1.27	4.42	0.67	4.72	0.70	2.63	0.41	3.06	0.46	153	0.80	1.01	3.06	6.70	3.52	1.17	7.87
WX28-10	36	75	8.77	30	5.78	1.31	5.26	0.81	5.22	0.81	2.82	0.42	3.30	0.49	176	0.73	1.00	3.16	7.28	3.88	1.29	8.11
条带状含金石英-白钨矿-辉钼矿矿石																						
WX20-7	2.56	5.16	0.60	2.12	0.54	0.26	0.88	0.14	1.02	0.12	0.42	0.06	0.38	0.08	14.3	1.14	0.98	1.95	4.56	2.98	1.87	3.55
WX20-6	17.3	34	3.95	14.4	2.87	0.57	2.26	0.34	2.29	0.35	1.29	0.21	1.54	0.24	82	0.68	0.96	3.25	7.61	3.80	1.19	8.53
WX20-5-2	2.76	5.38	0.62	2.1	0.62	0.22	0.78	0.11	0.70	0.10	0.33	0.05	0.35	0.06	14.2	0.98	0.97	2.14	5.31	2.82	1.81	4.67
WX20-5-1	40	85	10.0	36	7.07	1.44	5.62	0.84	5.53	0.86	3.22	0.52	3.70	0.55	201	0.70	0.99	3.40	7.37	3.59	1.23	8.56
WX24-2	1.06	1.95	0.21	0.62	0.10	0.02	0.07	0.01	0.07	0.01	0.05	0.01	0.08	0.01	4.25	0.63	0.98	2.87	9.55	6.48	0.70	13.0
WX24-4	2.91	6.08	0.69	2.23	0.42	0.07	0.25	0.03	0.20	0.03	0.13	0.02	0.17	0.04	13.3	0.67	1.01	4.49	11.4	4.34	1.18	14.0
WX28-4	0.98	1.83	0.19	0.67	0.15	0.04	0.14	0.02	0.09	0.02	0.05	0.01	0.07	0.02	4.28	0.78	0.98	3.60	10.2	4.05	1.71	9.47
层状矿体中的含金石英条带																						
WX28-8	1.39	2.79	0.35	1.22	0.25	0.05	0.15	0.02	0.15	0.03	0.08	0.02	0.14	0.02	6.63	0.71	0.94	3.10	6.84	3.51	0.89	10.0
WX28-9	5.70	11.8	1.36	4.83	0.98	0.20	0.74	0.09	0.70	0.11	0.50	0.10	0.75	0.12	28	0.72	0.99	2.26	5.16	3.68	0.81	7.92
层状矿体中的粘土条带																						
WX24-3	61	134	16.2	58	9.34	1.37	4.26	0.56	4.31	0.80	3.37	0.59	4.84	0.84	300	0.66	1.00	4.17	8.54	4.12	0.71	14.2
WX24-5	38	81	9.29	33	6.46	1.21	4.55	0.61	3.64	0.55	2.08	0.33	2.41	0.36	183	0.68	1.01	4.82	10.5	3.66	1.53	11.5
条带状矿石中石英的流体包裹体																						
WX9-13	0.73	2.29	0.20			0.13	0.03	0.05	0.01	0.04	0.01	0.01	0.00	0.01	3.50	1.18	1.42	25	49	3.57	4.30	27
WX9-22	1.64	4.29	0.41	1.17	0.36	0.08	0.24	0.03	0.13	0.01	0.03	0.00	0.04	0.01	8.43	0.83	1.24	10.2	28	2.83	4.80	16.2
WX18-9	33	62	8.48	24	4.21	0.94	2.49	0.25	0.82	0.06	0.14	0.01	0.09	0.01	136	0.88	0.87	95	248	4.88	23	34

注：ΣREE 为元素 La—Lu 含量总和，Eu/Eu* = Eu_N/(ΣREE × Gd_N)^{1/2}，Ce/Ce* = Ce_N/(La_N × Pr_N)^{1/2}，LREE/HREE = Σ(La—Sm)/Σ(Gd—Lu)^[31]，球粒陨石标准化值据 Taylor et al.^[31]。

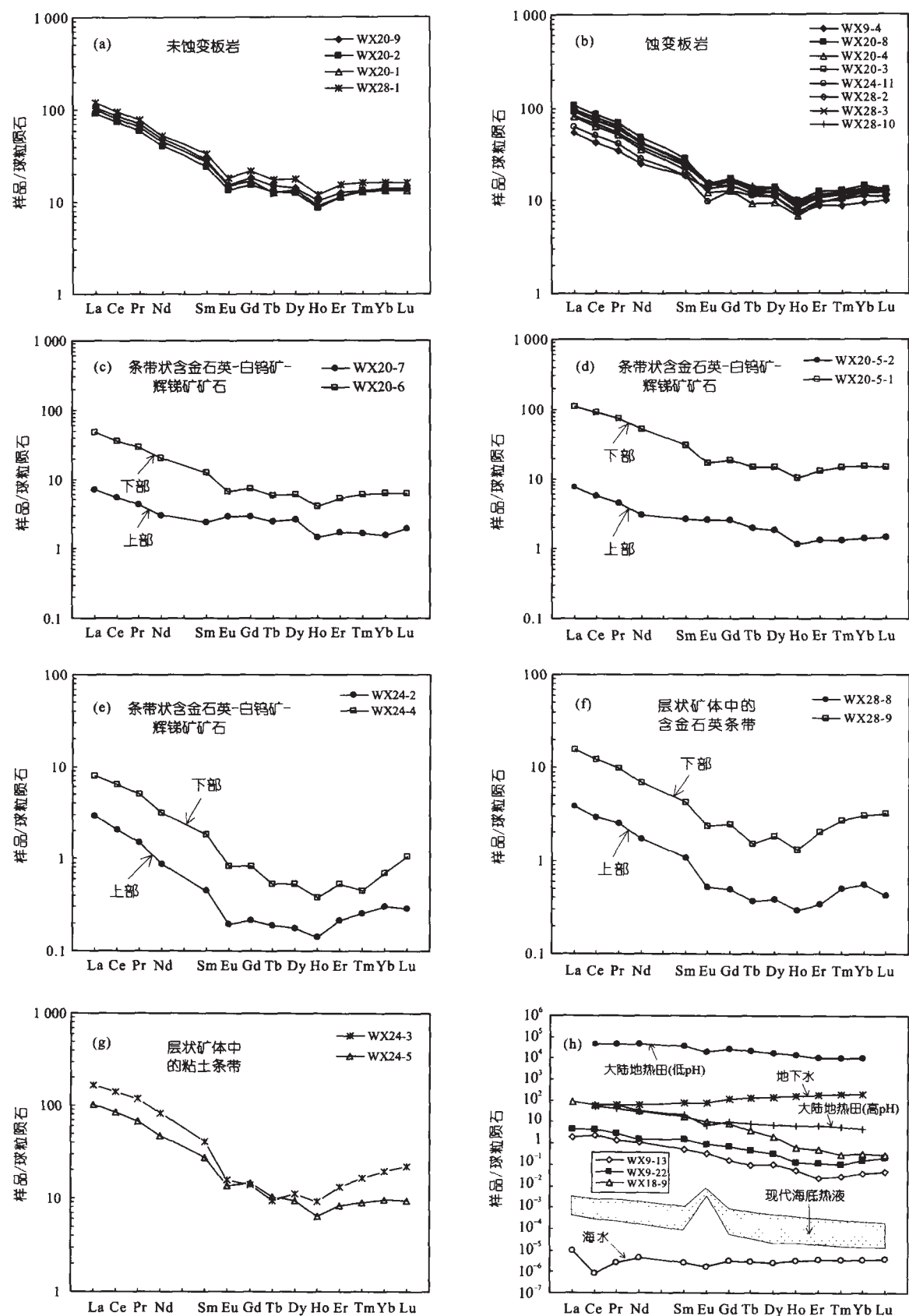


图2 沃溪矿床中岩石 (a, b) 矿石 (c—e) 矿物条带 (f, g) 以及流体包裹体 (h) 的稀土元素球粒陨石标准化分布模式

Fig. 2 Chondrite-normalized REE patterns for rocks (a, b), ores (c—e), quartz and clay bands (f, g), and fluid inclusions (h) from the Woxi deposit
图 h 中太平洋现代海底热液的稀土元素分布范围据 Douville *et al.* [59], 大陆地热田和地下水的稀土元素分布模式据 McLennan [33]; 海水的稀土元素分布模式据 Elderfield *et al.* [60]; 用于标准化的球粒陨石稀土元素含量据 Taylor *et al.* [31].

般变化于 $4 \sim 82 \mu\text{g/g}$ 之间, Eu/Eu^* ($0.63 \sim 1.14$, 一般 < 1)、 $(\text{Nd}/\text{Yb})_N$ ($2.0 \sim 4.5$)、 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ ($4.6 \sim 11.4$)、 $(\text{La}/\text{Sm})_N$ ($2.8 \sim 6.5$) 和 LREE/HREE ($3 \sim 14$) 等特征参数变化范围较宽 (表 1, 图 2c—2e)。样品 WX24-2 和 WX24-4 的球粒陨石标准化分布模式略呈“U”字形, 并轻微富集重稀土 (图 2e)。在同一矿层内, 下部矿石的稀土总量以及 $(\text{Nd}/\text{Yb})_N$ 、 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 和 LREE/HREE 比值相对于上部矿石较高 (图 2c—2e, 表 1)。在相对于未蚀变板岩的标准化分布

模式图上, 条带状矿石呈相对平坦的分布型式 (图 3a)。

层状矿体中两个含金石英条带样品的稀土总量介于 $6 \sim 28 \mu\text{g/g}$ 之间, 其分布模式与条带状矿石相似。两个粘土条带样品的稀土总量高 ($\Sigma \text{REE} = 183 \sim 300 \mu\text{g/g}$), 分布模式特征与赋矿板岩极为相似 (图 2g, 图 3b), 显示陆源碎屑沉积成因。

条带状矿石中含金石英的流体包裹体稀土分布模式相似, 稀土总量变化范围大 ($\Sigma \text{REE} = 3.5 \sim 136 \mu\text{g/g}$), 轻稀土富集 [$(\text{La}/\text{Yb})_N = 28 \sim 248$, $\text{LREE}/\text{HREE} = 16 \sim 34$], 铈异常不显著 ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.83 \sim 1.18$), 铈异常不明显或显弱的正异常 ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0.87 \sim 1.42$, 表 1, 图 2h)。在相对于板岩的稀土元素标准化分布模式图上, 流体包裹体显示轻稀土相对平坦、重稀土强烈亏损的特征 (图 3c)。

3 讨论

大量研究表明, 浅变质的陆源碎屑沉积物和化学沉积物的稀土元素组成主要受来源区的控制, 在缺乏部分熔融和高水/岩比值的深变质作用条件下, 沉积物的稀土元素特征将不受成岩和变质作用的影响^[31, 32, 49 ~ 54]。沃溪矿床中无论是蚀变还是未蚀变的板岩, 其稀土元素分布模式特征与上陆壳和典型的后太古宙页岩 (如 PAAS 或 NASC)^[31] 极为相似 (图 2a, 图 2b), 表明沉积后的成岩和变质-变形过程并未使稀土元素组成发生改变。因此, 这套浅变质沉积岩及其所赋存的矿石的稀土元素地球化学特征, 良好地保留了指示矿床成因的某些有用信息。

3.1 关于含矿流体的起源

越来越多的资料表明, 活动于各种构造背景 (如扩张的洋中脊、洋壳或陆壳基底上的弧后盆地、板内海底火山、陆内裂谷、洋岛及陆缘岛弧等) 的现代海底热液, 以稀土总量较低 (一般为 10^{-9} 级) 轻稀土富集和高的铈正异常 (Eu/Eu^* 可高达 30) 为显著特征^[38, 59, 61 ~ 68]。与现代海底热液相比, 沃溪矿床中条带状含金石英内的流体包裹体所代表的成矿流体的稀土总量高且变化范围宽 ($3.5 \sim 136 \mu\text{g/g}$)。除铈异常不显著外, 其稀土元素分布模式与现代海底热液极为相似, 但明显区别于地下水和大陆地热田的热液流体 (图 2h)。Klinkhammer *et al.*^[38] 指出, 现代洋中脊热液稀土分布模式形成的主要机理, 是洋中脊玄武岩中斜长石 (显著富集铈) 在溶解和重结晶过程

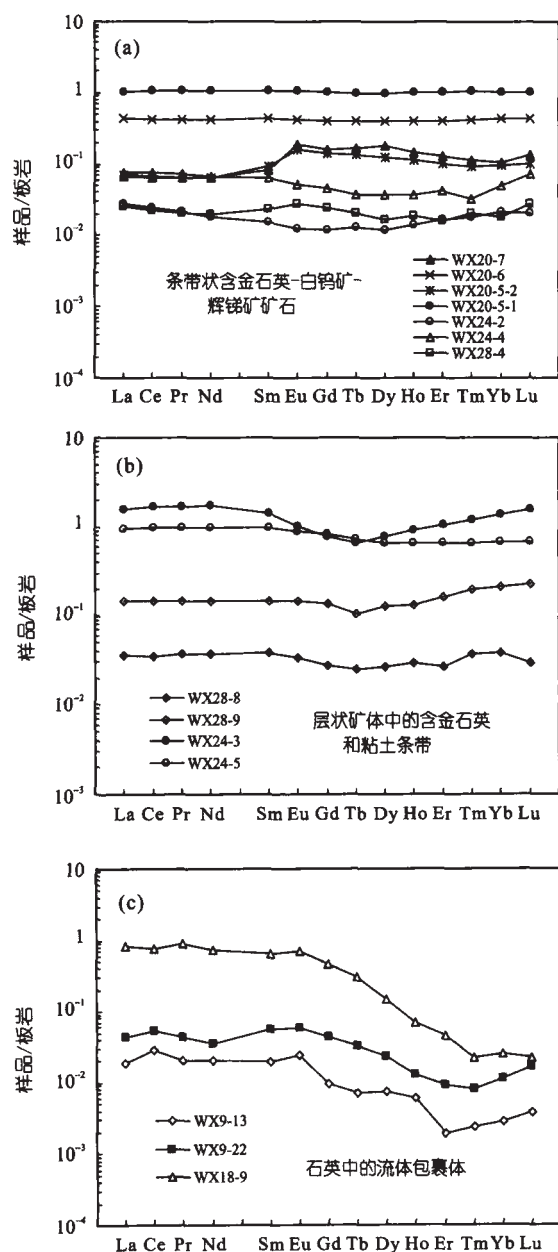


图 3 沃溪矿床中矿石 (a)、矿物条带 (b) 和流体包裹体 (c) 相对于未蚀变板岩平均组成的稀土元素标准化分布模式
Fig. 3 Average unaltered slate-normalized REE patterns for ores (a), quartz and clay bands (b), and fluid inclusions (c) from the Woxi deposit

中的离子交换作用。Graf^[69]认为,与火山岩有关的块状硫化物矿石中高的铕正异常是长石受浓集卤水蚀变的结果,即长石的优先蚀变使溶液富集铕。鉴于沃溪矿床中并没有迹象表明成矿与海底火山活动有关,在矿床形成过程中可供热液循环的主要是在弧后盆地内沉积的细碎屑岩,斜长石在岩石中的构成不足 5%^[23],因而成矿流体缺乏特征的铕正异常是不足为奇的。

如本研究所展示的那样,热液中稀土总量变化范围很宽的现象也常见于洋中脊附近的地热系统。Klinkhammer *et al.*^[38]曾报道,尽管来自不同构造环境的海底热液具有十分相似的稀土分布模式,但稀土元素的总量却相差很大(高达 2 个数量级),即使在同一地热田内的不同喷口之间以及同一喷口内不同时段喷出的海底热液之间,稀土元素的总量均有着很大的差别。通常,热液系统中稀土元素含量的高低取决于:(1)源岩的稀土含量;(2)溶液的物理化学条件,包括温度、pH 值以及可供稀土元素络合的配位体的浓度;(3)水/岩比值的大小和水-岩反应持续的时间。Michard^[64]对取自不同地质环境的热液样品的分析表明,稀土元素总量随着 pH 值的降低而增高。例如,美国新墨西哥州 Valles Caldera 地热田中 pH 值为 2.5 的酸性热液的稀土总量较同一地热体中 pH 值为 7.1 的中性热液高出 3 个数量级^[64]。此外,热液系统的稀土总量随温度的升高和水/岩比值的降低而增高^[41]。

沃溪矿床成矿溶液的稀土总量显著高于现代海底热液(表 1,图 2h)。对该矿床中条带状石英和白钨矿的流体包裹体研究表明,包裹体均一温度变化于 100 ~ 260 °C 之间(一般 < 200 °C),盐度介于 3% ~ 9% (NaCl),成矿溶液属中性至碱性的 (pH = 6.4 ~ 8.1)中等还原性 ($f_{O_2} = -36 \sim -42$)流体^[5,9,23]。显然,沃溪矿床的成矿溶液并非是对稀土元素有强烈溶解作用的高温、酸性流体。尽管如 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 和 F^- 等配位体对稀土元素有较强的络合作用^[70~74],但这种络合作用似乎也并非是导致沃溪矿床中稀土元素大量进入成矿流体的主要机制,因为在沃溪矿床这种典型的低至中等温度、近中性至碱性的中等还原性溶液中, CO_3^{2-} 和/或 SO_4^{2-} 是最主要的络合剂且重稀土将优先络合进入溶液^[37,38,54,59,71,75],即成矿溶液应具有重稀土富集型而不是本文所显示的轻稀土富集型的分布模式(图 2h)。因此,可能的解释是,沃溪成矿流体中较高的稀土总量取决于这些元素在源岩中较高的可活动性、相对较低的水/岩比值和/或

较长的渗滤循环时间。石英流体包裹体中类似高且变化范围较宽的稀土总量,在黔西南的烂泥沟和丫他卡林型金矿床 ($3 \sim 84 \mu g/g$)^[58] 以及四川岷村黑矿型 Ag 多金属矿床 ($5 \sim 149 \mu g/g$)^[76] 中也见有报道。

值得注意的是,一个流体包裹体 (WX9-13) 和两个条带状矿石 (WX20-7, WX20-5-2) 样品显示微弱的铕正异常 (Eu/Eu^* 分别为 1.18 和 1.14) 或无异常 ($Eu/Eu^* = 0.98$; 表 1),这尽管不能完全排除少量类似于现代洋底具很高铕正异常的热液流体加入的可能性,但笔者认为这更可能是受成矿流体物理化学条件的影响。Sverjensky^[77]认为,水溶液中 Eu^{2+} 和 Eu^{3+} 的相对稳定性以及铕正异常或负异常的出现与温度、其次与 f_{O_2} 关系密切。 Eu^{2+} 通常在高温 (大于 250 °C) 强还原条件下更为稳定,而以 Eu^{3+} 为主的溶液则指示了低温 (~ 25 °C) 和相对氧化的条件;在大约为 100 ~ 200 °C 的中等温度和中等还原条件下,溶液中 Eu^{2+} 和 Eu^{3+} 均占有相当的份额^[77]。因此,在类似于本矿床的中等温度 (100 ~ 260 °C,一般小于 200 °C) 和中等还原条件 ($f_{O_2} = -36 \sim -42$) 的溶液中, Eu^{2+} 可能会占有一定的份额,从而在个别样品中出现微弱的铕正异常或无异常。

综上所述,笔者认为沃溪矿床成矿流体的稀土元素组成特征支持矿床同生沉积成因的观点^[24,25]。成矿流体来自演化的海水 (evolved seawater),通过在下伏沉积柱中的循环获取矿质,并进而沿弥散的、与裂隙有关的网状通道向上排泄到海底。与现代海底的各种含金属热液相比,沃溪成矿流体由于水岩反应体系中缺乏长石类矿物而无明显的铕异常,其较高的稀土总量则反映了多种因素的综合影响,包括源岩中稀土元素较高的活动性、循环反应体系较低的水/岩比值以及较长的渗滤循环时间等。

3.2 对矿石成因的制约

鉴于迄今为止的稀土元素分馏实验研究主要仍集中于高温高压下的岩浆体系,因而有关热液体系中水溶液与矿物之间稀土元素的分馏行为尚不甚清楚,但热液矿物沉淀过程中稀土元素的分馏程度可能主要反映在铕的异常以及轻重稀土之间的相对比例两方面^[78,79]。

对现代海底不同地热系统 (如大西洋中脊^[40]、东太平洋隆^[42,80]、红海^[81]等) 的研究表明,热水化学沉积物 (喷流岩,包括富金属硫化物软泥) 总体上继承了母液 (parent fluids) 的稀土元素分布特征 (即轻

稀土富集且具高的铈正异常(图 4a, 图 4b), 但随热液与海水的混合程度、沉积物在海水中的暴露时间以及水底氧化作用(subaqueous oxidation)程度的不同而表现出一定的差异^[51, 82, 83]。与此相对照, 远离热液活动区的现代海底正常水成含金属的(hydrogenous metalliferous) Fe-Mn 沉积物除相对富集 Ce (在氧化条件下以 CeO_2 形式优先从海水中析出) 以外, 其稀土分布模式总体与海水相似, 即通常贫

LREE 和 Eu, 但富 HREE (图 4c, 图 4d)^[83-87], 表明其中的稀土组分主要来自海水。对古代块状硫化物矿床的大量研究表明, 以轻稀土富集和铈正异常显著为特征的稀土分布模式也常见于这些矿床的矿石及其共生的喷流岩中^[49-52, 54, 69], 但可能随成矿流体的化学组成以及温度、 E_h (f_{O_2}) 值和 pH 值等物理化学条件的不同而表现出更为复杂的变化^[49, 52, 54, 88]。Lottermoser^[49] 和 Parr^[52] 通过对与澳大利亚 Broken-

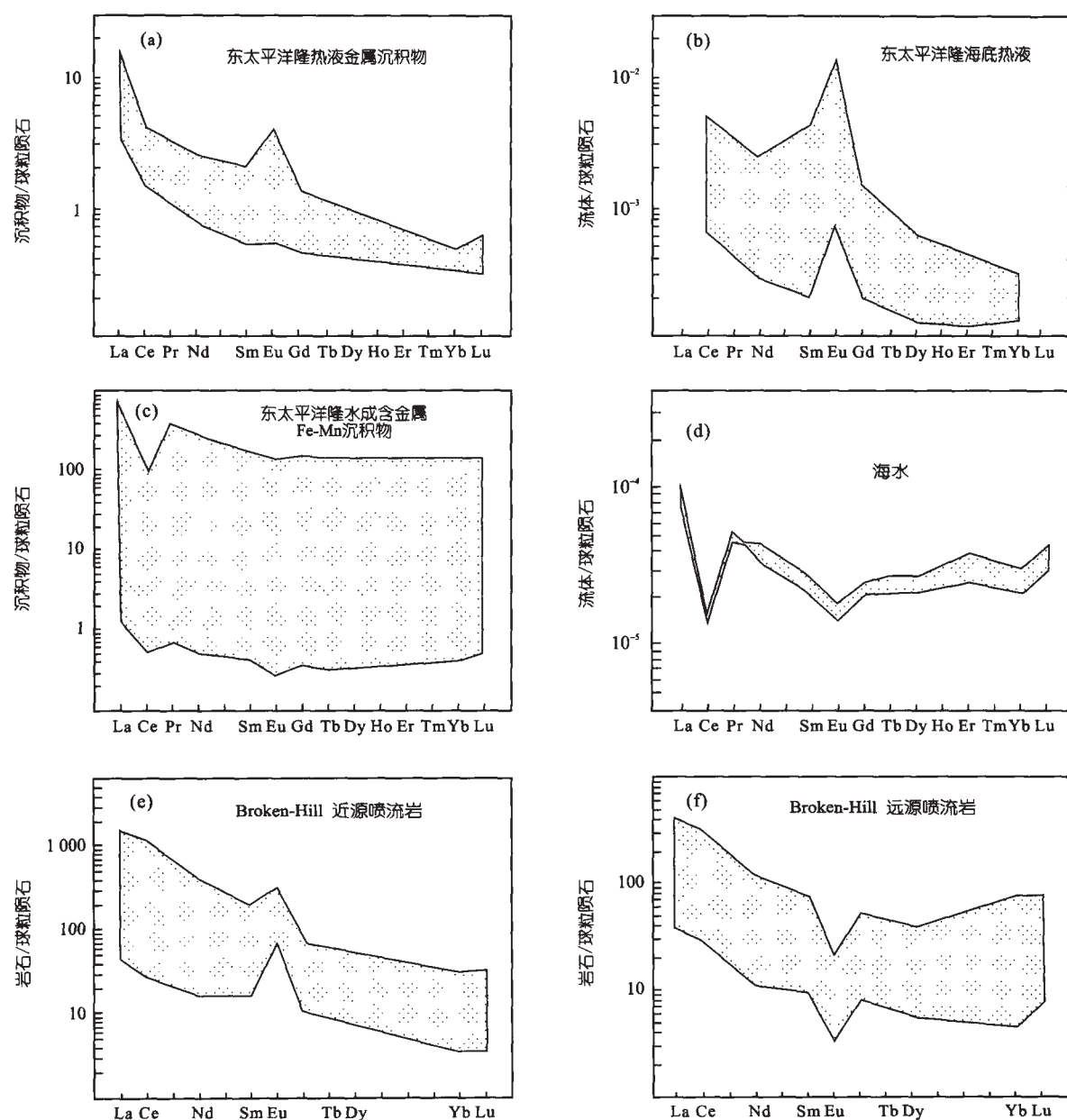


图 4 东太平洋隆热液金属沉积物 (a) 与热液 (b), 水成含金属 Fe-Mn 沉积物 (c) 与海水 (d) 以及澳大利亚 Broken-Hill 块状硫化物矿床中近源 (e) 与远源喷流岩 (f) 的稀土元素球粒陨石标准化分布模式

Fig. 4 Chondrite-normalized REE patterns for hydrothermal metalliferous sediments (a) and fluids (b), hydrogenous metalliferous Fe-Mn sediments (c) and seawater (d) from the East Pacific Rise and the proximal (e) and distal exhalites (f) from the Australian Broken-Hill massive sulfide deposit

据 Lottermoser^[49], Parr^[52] 资料综合。

Hill 型块状硫化物矿化有关的各类喷流岩稀土元素组成的系统研究,发现硫化物矿床近源的喷流岩 (proximal exhalites) 与东太平洋隆现代海底热液和热液化学沉积物的稀土分布特征相似,即轻稀土富集且钕正异常显著 (图 4e);而远源的喷流岩 (distal exhalites) 虽同样富集 LREE,但却具钕的负异常 (图 4f),反映了随着远离热液矿化中心,温度渐为降低、 f_{O_2} 升高、海水的混合程度以及陆源碎屑组分掺合程度的增强。

与成矿流体相比,沃溪矿床中的层纹状、条带状矿石显著富集重稀土 [较低的 $(Nd/Yb)_N$ 、 $(La/Yb)_N$ 和 LREE/HREE 比值,表 1],钕异常相似或钕轻微亏损 ($Eu/Eu^* = 0.63 \sim 1.14$; 表 1,图 5a)。热水沉积物相对于母液的重稀土富集和钕亏损现象,也发现于大西洋中脊 [40] 和东太平洋隆 [42, 80] 的现代海底热液成矿系统中,这要么被归因于沉淀过程中受结晶学控制的化学沉积物与母液之间的稀土元素分馏作用 (离子半径较小的重稀土优先进入硫化物晶格中) [40, 80, 89, 90],要么被认为是由于海水 (以重稀土富集和钕亏损为特征) 与喷发热液的不同比例混合所致 [40, 42, 91, 92]。German *et al.* [42] 最近对东太平洋隆 (21°N) OBS “黑烟囱”附近热液沉积物的稀土元素地球化学研究表明,尽管这种化学沉积物总体上继承了热液 (母液) 的稀土分布特征,但钕正异常值 ($Eu/Eu^* = 2.6 \sim 13.3$) 显著小于热液 ($Eu/Eu^* = 30.8$),且由沉积物柱底部往上,重稀土渐趋富集 [$(Nd/Yb)_N$ 值渐为降低],反映了海水的混合程度渐为增强。

由于沃溪矿床的石英-白钨矿-辉钨矿矿石与矿石中的石英单矿物条带具有十分相似的稀土元素分布模式 (图 2,图 3,图 5),反映了矿石中的稀土分布并不受矿物比例的影响;更鉴于硫化物中的稀土总量通常较低,难以对矿石的总体稀土元素分布特征产生显著影响 [40],因此,沃溪矿床中矿石相对于成矿流体的重稀土富集和钕亏损现象,可能并非受结晶学所控制。笔者认为,这种现象很可能反映了矿物沉淀过程中来自海水的稀土元素掺合。这一结论也与同一矿层中上部与下部矿石之间稀土元素配分特征的规律性差异相一致。同一矿层内由下往上,重稀土相对富集的程度逐渐增大 [$(Nd/Yb)_N$ 、 $(La/Yb)_N$ 和 LREE/HREE 比值降低],而稀土总量则渐为降低 (图 2c—2e,表 1),表明随着化学沉淀作用的进行,海水掺合的影响逐渐增强。但是,矿床中所有的矿石样品均未出现铈的异常,这可能暗示了

由海水掺合而引起的氧化作用并没有达到足以使 Ce^{3+} 氧化为 CeO_2 形式而从溶液中大量析出的程度 [92~94]。

沃溪矿床中的条带状矿石与 Sedex 型的大厂锡多金属矿床和加拿大 Sullivan 铅锌矿床中喷流岩稀土元素分布模式的对比示于图 6。大厂锡多金属矿床中的喷流岩 (包括条带状-层纹状电气石岩、富含硫化物的硅质岩和钾长石岩) 具中等但变化较宽的稀土总量 ($61 \sim 111 \mu g/g$),其轻稀土富集 [$(La/Yb)_N = 6.2 \sim 18.5$, LREE/HREE = $5 \sim 14$] 和钕负异常 ($Eu/Eu^* = 0.20 \sim 0.68$) 的程度以及球粒陨石标准化曲线的形态 [95],均可与沃溪矿床的条带状含金石英-白钨矿-辉钨矿矿石相类比 (图 6)。Sullivan 矿床中的富电气石热水沉积岩的稀土总量 ($58 \mu g/g$) 以及轻稀土富集 [$(La/Yb)_N = 6.9$, LREE/HREE = 7.6] 和钕负异常 ($Eu/Eu^* = 0.66$) 等特征 [95],也与沃溪矿床的条带状矿石相似。此外,澳大利亚 Broken-Hill 主矿体外的远源喷流岩 [49]、南秦岭某些块状硫化物矿床中的富钠长石喷流岩 [96] 以及澳大利亚 Broken-Hill 型的 Pinnacles 碱金属硫化物矿床中的

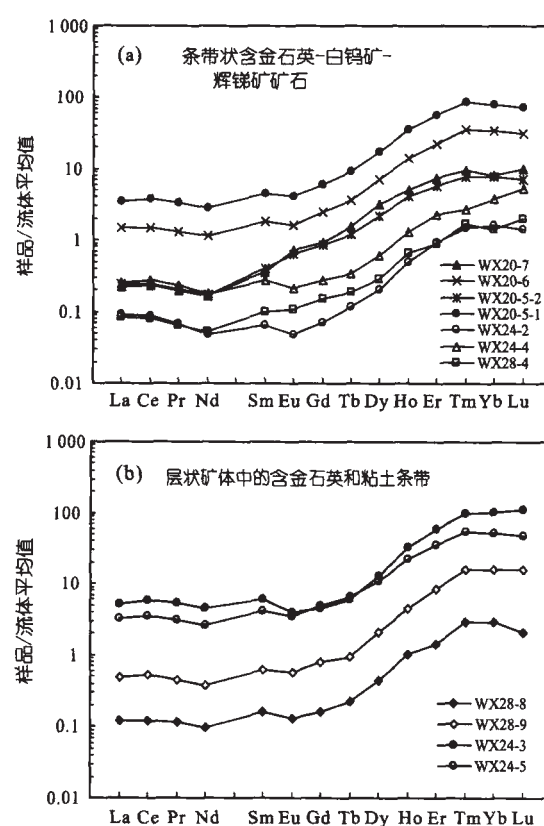


图 5 沃溪矿床中条带状矿石 (a) 以及含金石英和粘土条带 (b) 相对于成矿流体平均组成的稀土元素标准化曲线

Fig. 5 Average fluid-normalized REE patterns for banded ores (a) and quartz and clay bands (b)

下盘喷流岩^[52]等,也与沃溪矿床的矿石稀土分布特征极为相似。无疑,这些矿床之间矿石稀土元素分布模式的广泛相似性暗示它们具有相似的成因机制,即它们可能均是海底热液同生化学沉积作用的产物。

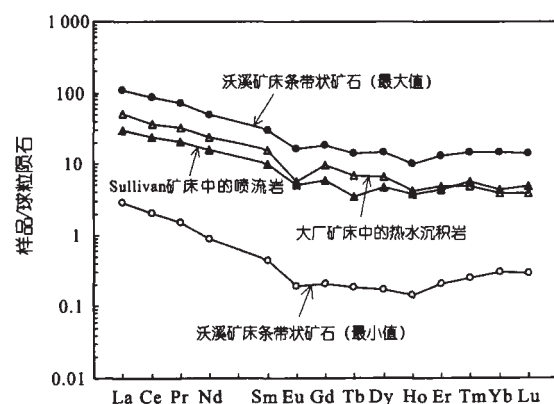


图6 沃溪矿床的矿石稀土元素球粒陨石标准化分布模式与 Sullivan 铅锌矿床以及大厂锡多金属矿床中典型喷流岩的对比

Fig. 6 Comparison of chondrite-normalized REE patterns of the banded ores at Woxi with the typical exhalites from the Sullivan Pb-Zn deposit and the Dachang Sn-polymetallic ore deposit

Sullivan 铅锌矿床和大厂锡多金属矿床中典型喷流岩的稀土元素分布模式据韩发等^[95],用于标准化的球粒陨石稀土元素含量据 Taylor *et al.*^[31]。

4 结 论

沃溪金-锑-钨建造矿床的浅变质沉积岩及其所赋存矿石的稀土元素地球化学特征,并未受到沉积后的地质作用改造,因而为示踪矿床成因提供了有用的信息。以较高的稀土总量、显著的轻稀土富集和缺乏明显的铈异常为特征的成矿流体,代表了一种通过在碎屑沉积物柱中循环而萃取矿质的演化的海水热液。

正如在许多现代海底热液成矿系统中所见到的那样,矿石相对于成矿流体(母液)富集重稀土而轻微亏损 Eu,这可能反映了矿石沉淀过程中来自海水的稀土元素掺合。同一矿层内由下往上,重稀土相对富集的程度逐渐增大而稀土总量则渐为降低,表明随着热液化学沉淀作用的进行,海水掺合的影响逐渐增强。

矿石的稀土元素组成,无论在分布模式还是在轻重稀土之间的分馏程度上,均与其他许多 Sedex

型多金属矿床十分相似,暗示了这些矿床具有相似的成因机制。这一结论也支持了笔者基于其他地质和地球化学证据所提出的矿床同生沉积成因的模式^[23~25]。

野外工作中得到湘西金矿彭炳根总工程师、张克荣副总工程师以及雷鸣波、罗禄锦、高元宏、刘正庚、刘开友、杨仁双、梁巨宏、陈中平和袁寿松等同志的热情帮助;审稿人和编辑部提出了宝贵的建设性意见,谨致谢忱!

参考文献 (References):

- [1] 徐克勤. 矿床成因论[M]. 北京:地质出版社, 1965. 1~434.
Xu Ke-qin. On Genesis of Ore Deposits [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1965. 1~434 (in Chinese).
- [2] 张振儒. 金矿研究 [M]. 长沙:中南工业大学出版社, 1989. 1~190.
Zhang Zhen-ru. Research on Gold Deposits [M]. Changsha: Press of China Industrial University, 1989. 1~190 (in Chinese).
- [3] 毛景文, 李红艳. 江南古陆某些金矿床成因讨论 [J]. 地球化学, 1997, 26(5): 71~81.
Mao Jing-wen, Li Hong-yan. Research on genesis of the gold deposits in the Jiangnan terrain[J]. Geochimica, 1997, 26(5): 71~81 (in Chinese with English abstract).
- [4] 罗献林, 易诗军, 梁金城. 论湘西沃溪金锑矿床的成因 [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).
- [5] 中国人民武装警察部队黄金指挥部. 湖南省沃溪式层控金矿地质[M]. 北京:地震出版社, 1996. 1~313.
The Gold Headquarter of the Chinese People's Armed Police Force. Geology of the Woxi-Type Stratabound Gold Deposits in Hunan Province [M]. Beijing: Seismological Press, 1996. 1~313 (in Chinese).
- [6] 包正相. 湘西层控白钨矿床地质特征及其成矿作用 [J]. 矿床地质, 1987, 6(4): 33~41.
Bao Zheng-xiang. Geological features and mineralization of stratabound scheelite deposits in western Hunan [J]. Mineral Deposits, 1987, 6(4): 33~41 (in Chinese with English abstract).
- [7] 杨燮. 湖南沃溪金-锑-钨矿床成矿物质来源及成矿元素的共生机制 [J]. 成都地质学院学报, 1992, 19(2): 20~28.
Yang Xie. Source of ore materials and paragenesis of ore building elements in Woxi Au-Sb-W deposit, Hunan [J]. J Chengdu Coll Geol, 1992, 19(2): 20~28 (in Chinese with English abstract).
- [8] 牛贺才, 马东升. 湘西层控金矿床成因机制的研究 [J]. 矿床地质, 1992, 11(1): 65~75.
Niu He-cai, Ma Dong-sheng. Metallogenesis of stratabound gold deposits in west Hunan[J]. Mineral Deposits, 1992, 11(1):

65 ~ 75 (in Chinese with English abstract).

[9] 刘英俊,孙承轅,马东升. 江南金矿及其成矿地球化学背景 [M]. 南京: 南京大学出版社, 1993. 1 ~ 260.

Liu Ying-jun, Sun Cheng-yuan, Ma Dong-sheng. Jiangnan-Type Gold Deposits and Their Ore-Forming Geochemical Background [M]. Nanjing: Nanjing University Press, 1993. 1 ~ 260 (in Chinese).

[10] 梁金城, 石锦, 易诗军. 湘西沃溪金矿床层状石英脉的显微构造与组构探讨 [J]. 桂林冶金地质学院学报, 1981, 1(3): 41 ~ 52.

Liang Jin-cheng, Shi Jin, Yi Shi-jun. A preliminary discussion on micro-textures and fabrics of quartz layers in the Woxi gold deposits in Hunan[J]. Bull Guilin Coll Metall Geol, 1981, 1(3): 41 ~ 52 (in Chinese with English abstract).

[11] 肖启明, 李典奎. 湖南锑矿成因探讨 [J]. 矿床地质, 1984, 3(3): 13 ~ 24.

Xiao Qi-ming, Li Dian-kui. Discussion on the genesis of antimony deposits in Hunan [J]. Mineral Deposits, 1984, 3(3): 13 ~ 24 (in Chinese with English abstract).

[12] 涂光炽. 中国层控矿床地球化学 (第二卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1987. 1 ~ 299.

Tu Guang-chi. Geochemistry of Stratabound Ore Deposits in China (vol. 2) [M]. Beijing: Science Press, 1987. 1 ~ 299 (in Chinese).

[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, Zhang Zhen-ru. A genetio-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] 李键炎. 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).

[15] 鲍振襄. 湘西西部层控锑矿床 [J]. 矿床地质, 1989, 8(4): 49 ~ 60.

Bao Zhen-xiang. Stratabound antimony deposits in western Hunan [J]. Mineral Deposits, 1989, 8(4): 49 ~ 60 (in Chinese with English abstract).

[16] 鲍振襄. 湘西锑锑砷金矿床中金的成矿地质特征与找矿标志 [J]. 矿产与地质, 1990, 4(3): 18 ~ 25.

Bao Zhen-xiang. Minerogenetic geological features and exploratory indicators of gold in W-Sb-As-Au ore deposits of West Hunan Province [J]. Mineral Resour Geol, 1990, 4(3): 18 ~ 25 (in Chinese with English abstract).

[17] 鲍振襄, 何谷先. 湘西沃溪钨锑金矿床地质地球化学特征 [J]. 湖南地质, 1991, 10(3): 207 ~ 216.

Bao Zhen-xiang, He Gu-xian. Geologic and geochemical features of Woxi W-Sb-Au ore deposit in western Hunan [J]. Hunan Geol, 1991, 10(3): 207 ~ 216 (in Chinese with English abstract).

[18] 孟宪民, 谢家荣. 矿床分类与成矿作用 [M]. 北京: 科学出版社, 1963. 1 ~ 72.

Meng Xian-min, Xie Jia-rong. Classification and Metallogenesis of Ore Deposits [M]. Beijing: Science Press, 1963. 1 ~ 72 (in Chinese with English abstract).

[19] 张理刚. 湘西雪峰山隆起区钨锑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 geology of the tungsten-antimony-gold deposits in the Xuefeng uplift region, west Hunan [J]. Geol Prospect, 1985, 21(11): 24 ~ 28 (in Chinese).

[20] 张理刚. 钨矿床同位素地球化学 [A]. 于津生, 李耀崧. 中国同位素地球化学研究 [C]. 北京: 科学出版社, 1997. 241 ~ 266.

Zhang Li-gang. Isotopic geochemistry of tungsten deposits [A]. Yu Jin-sheng, Li Yao-song. Studies on Isotopic Geochemistry in China [C]. Beijing: Science Press, 1997. 241 ~ 266 (in Chinese).

[21] 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).

[22] 彭渤. 湘西沃溪金矿田断层构造成矿机理初探 [J]. 大地构造与成矿学, 1992, 16(2): 176 ~ 177.

Peng Bo. Approach for mechanism of fault tectonic metallogenesis in Woxi gold deposit, western Hunan [J]. Geotectonica et Metallogenia, 1992, 16(2): 176 ~ 177 (in Chinese).

[23] Gu X X, Liu J M, Schulz O, Vavtar F, Zheng M H. Jungproterozoische submarine Primäranreicherung und metamorphogene Weiterentwicklung der stratiformen W-Sb-Au-Erzlagerstätten vom "Typ Woxi " in Hunan (Süd-China) [M]. Vienna: Archiv für Lagerstätten der Geologische Bundersanstalt 23, 2002. 1 ~ 204.

[24] 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).

[25] 顾雪祥, 刘建明, Schulz O, Vavtar F, 郑明华. 湖南沃溪钨 - 锑 - 金建造矿床同生成因的微量元素和硫同位素证据 [J]. 地质科学, 2004, 39(3): 415, 424 ~ 439.

Gu Xue-xiang, Liu Jian-ming, Schulz O, Vavtar F, Zheng Ming-hua. Syngenetic origin of the Woxi W-Sb-Au deposit in Hunan: Evidence from trace elements and sulfur isotopes [J]. Chinese J Geol, 2004, 39(3): 415, 424 ~ 439 (in Chinese with English abstract).

[26] 顾雪祥, 刘建明, Schulz O, Vavtar F, 郑明华. 江南造山带雪峰隆起区元古宙浊积岩沉积构造背景的地球化学制约 [J]. 地球化学, 2003, 32(5): 406 ~ 426.

Gu Xue-xiang, Liu Jian-ming, Schulz O, Vavtar F, Zheng Ming-hua. Geochemical constraints on the tectonic setting of the Pro-

- terozoic turbidites in the Xuefeng Uplift region of the Jiangnan orogenic belt[J]. *Geochimica*, 2003, 32(5): 406 ~ 426 (in Chinese with English abstract).
- [27] Haskin L A. Petrogenetic modelling — Use of rare earth elements [A]. Henderson P. *Rare Earth Element Geochemistry* (Developments in Geochemistry 2) [C]. Amsterdam: Elsevier, 1984. 115 ~ 152.
- [28] McKay G A. Partitioning of rare earth elements between major silicate minerals and basaltic melts [A]. Lipin B R, McKay G A. *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements* (Reviews in Mineralogy Vol. 21) [C]. Washington D C: The Mineralogical Society of America, 1989. 45 ~ 74.
- [29] Grauch R I. Rare earth elements in upper mantle rocks [A]. Lipin B R, McKay G A. *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements* (Reviews in Mineralogy Vol. 21) [C]. Washington D C: The Mineralogical Society of America, 1989. 147 ~ 167.
- [30] Bhatia M R. Rare earth element geochemistry of Australian Paleozoic graywackes and mudrocks: Provenance and tectonic control [J]. *Sediment Geol*, 1985, 45(1-2): 97 ~ 113.
- [31] Taylor S R, McLennan S M. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution* [M]. Oxford: Blackwell, 1985. 1 ~ 312.
- [32] Taylor S R, McLennan S M. The geochemical evolution of the continental crust [J]. *Rev Geophys*, 1995, 33(2): 241 ~ 265.
- [33] McLennan S M. Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes [A]. Lipin B R, McKay G A. *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements* (Reviews in Mineralogy Vol. 21) [C]. Washington D C: The Mineralogical Society of America, 1989. 169 ~ 200.
- [34] McLennan S M, Hemming S, McDaniel D K, Hanson G N. Geochemical approaches to sedimentation, provenance, and tectonics [A]. Johnson M J, Basu A. *Processes Controlling the Composition of Clastic Sediments* [C]. Washington D C: GSA Spec Paper 284, 1993. 21 ~ 39.
- [35] McLennan S M, Hemming S R, Taylor S R, Eriksson K A. Early Proterozoic crustal evolution: Geochemical and Nd-Pb isotopic evidence from metasedimentary rocks, southwestern North America [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59(6): 1 153 ~ 1 177.
- [36] Gu X X. Geochemical characteristics of the Triassic Tethys-turbidites in the northwestern Sichuan, China: Implications for provenance and interpretation of the tectonic setting [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58(21): 4 615 ~ 4 631.
- [37] Bau M. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium [J]. *Chem Geol*, 1991, 93(3-4): 219 ~ 230.
- [38] Klinkhammer G P, Elderfield H, Edmond J M, Mitra A. Geochemical implications of rare earth element patterns in hydrothermal fluids from mid-ocean ridges [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58(23): 5 105 ~ 5 113.
- [39] Mills R A, Elderfield H. Hydrothermal activity and the geochemistry of metalliferous sediment [A]. Humphris S E, Zierenberg R A, Mullineaux L S, Thomson R E. *Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biological, and Geological Interactions* [C]. Washington D C: AGU Geophysical Monograph 91, 1995. 392 ~ 407.
- [40] Mills R A, Elderfield H. Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG Mound, 26°N Mid-Atlantic Ridge [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59(17): 3 511 ~ 3 524.
- [41] van Middlesworth P E, Wood S A. The aqueous geochemistry of the rare earth elements yttrium. Part 7. REE, Th and U contents in thermal springs associated with the Idaho batholith [J]. *Appl Geochem*, 1998, 13(7): 861 ~ 884.
- [42] German C R, Hergt J, Palmer M R, Edmond J M. Geochemistry of a hydrothermal sediment core from the OBS vent-field, 21°N East Pacific Rise [J]. *Chem Geol*, 1999, 155(1-2): 65 ~ 75.
- [43] Savelli C, Marani M, Gamberi F. Geochemistry of metalliferous, hydrothermal deposits in the Aeolian arc (Tyrrhenian Sea) [J]. *J Volcanol Geotherm Res*, 1999, 88(4): 305 ~ 323.
- [44] Sherrell R P, Field M P, Ravizza G. Uptake and fractionation of rare earth elements on hydrothermal plume particles at 9°45'N, East Pacific Rise [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, 63(11-12): 1 709 ~ 1 722.
- [45] Schade J, Cornell D H, Theart H F J. Rare earth element and isotopic evidence for the genesis of the Prieska massive sulfide deposit, South Africa [J]. *Econ Geol*, 1989, 84(1): 49 ~ 63.
- [46] Oreskes N, Einaudi M T. origin of rare earth element-enriched hematite breccias at the Olympic Dam Cu-U-Au-Ag deposit, Roxby Downs, South Australia [J]. *Econ Geol*, 1990, 85(1): 1 ~ 28.
- [47] Eppinger R G, Closs L G. Variation of trace elements and rare earth elements in fluorite: A possible tool for exploration [J]. *Econ Geol*, 1990, 85(8): 1 896 ~ 1 907.
- [48] Vander A J, Andre L. Trace elements (REE) and isotopes (O, C, Sr) to characterize the metasomatic fluid sources: Evidence from the skarn deposit (Fe, W, Cu) of Traversella (Ivrea, Italy) [J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1991, 106: 325 ~ 339.
- [49] Lottermoser B G. Rare earth element study of exhalites within the Willyama Supergroup, Broken Hill Block, Australia [J]. *Mineralium Deposita*, 1989, 24: 92 ~ 99.
- [50] Lottermoser B G. Rare-earth element behaviour associated with strata-bound scheelite mineralisation (Broken Hill, Australia) [J]. *Chem Geol*, 1989, 78(2): 119 ~ 134.
- [51] Lottermoser B G. Rare earth elements and hydrothermal ore formation processes [J]. *Ore Geol Rev*, 1992, 7(1): 25 ~ 41.
- [52] Parr J M. Rare-earth element distribution in exhalites associated with Broken Hill-type mineralisation at the Pinnacles deposit, New South Wales, Australia [J]. *Chem Geol*, 1992, 100(1-2): 73 ~ 91.
- [53] Siddaiah S N, Hanson G N, Rajamani V. Rare earth element evidence for syngenetic origin of an Archean stratiform gold sulfide deposit, Kolar schist belt, South India [J]. *Econ Geol*, 1994, 89(7): 1 552 ~ 1 566.
- [54] Bierlein F P. Rare-earth element geochemistry of clastic and chemical metasedimentary rocks associated with hydrothermal sul-

- phide mineralisation in the Olary Block, South Australia [J]. Chem Geol, 1995, 122(1-4): 77~98.
- [55] Davies J F, Prevec S A, Whitehead R E, Jackson S E. Variations in REE and Sr-isotope chemistry of carbonate gangue, Castellanos Zn-Pb deposit, Cuba [J]. Chem Geol, 1998, 144(1-2): 99~119.
- [56] Balaram V, Anjaiah K V, Reddy M R P. Comparative study on the trace and rare earth element analysis of an Indian polymetallic nodule reference sample by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Analyst, 1995, 120: 1 401~1 406.
- [57] Yoshida S, Muramatsu Y, Taga Mi Uchida. Determination of major and trace elements in Japanese rock reference samples by ICP-MS [J]. Int J Environ Anal Chem, 1996, 63: 195.
- [58] 苏文超, 漆亮, 胡瑞忠, 周国平. 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. Su Wenchao, Qi Liang, Hu Ruizhong, Zhou Guoping. Analysis of rare earth elements in fluid inclusions by inductively coupled plasma-mass spectrometry(ICP-MS) [J]. Chinese Sci Bull, 1998, 43(22): 1 922~1 927.
- [59] Douville E, Bienvenu P, Charlou J L, Donval J P, Fouquet Y, Appriou P, Gamo T. Yttrium and rare earth elements in fluids from various deep-sea hydrothermal systems [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1999, 63(5): 627~643.
- [60] Elderfield H, Greaves M J. The rare earth elements in seawater [J]. Nature, 1982, 296: 214~219.
- [61] Michard A, Albarède F, Michard G, Minster J F, Charlon J L. Rare-earth elements and uranium in high-temperature solutions from East Pacific Rise hydrothermal vent field (13°N) [J]. Nature, 1983, 303(5920): 795~797.
- [62] Michard A, Albarède F. The REE content of some hydrothermal fluids [J]. Chem Geol, 1986, 55(1-2): 51~60.
- [63] Campbell A C, Palmer M R, Klinkhammer, G P, Bowers T S, Edmond J M, Lawrence J R, Casey J F, Thompson G, Humphris S, Rona P A, Karson J A. Chemistry of hot springs on the Mid-Atlantic Ridge [J]. Nature, 1988, 335(6190): 524~519.
- [64] Michard A. Rare earth element systematics in hydrothermal fluids [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1989, 53(3): 745~750.
- [65] Fouquet Y, von Stackelberg U, Charlou J C, Erzinger J, Herzig P M, Muehe R, Wiedicke M. Metallogenesis in back-arc environments: The Lau Basin example [J]. Econ Geol, 1993, 88(8): 2 150~2 177.
- [66] Mitra A, Elderfield H, Greaves M J. Rare earth elements in submarine hydrothermal fluids and plumes from the Mid-Atlantic Ridge [J]. Mar Chem, 1994, 46(3): 217~235.
- [67] James R H, Elderfield H, Palmer M R. The chemistry of hydrothermal fluids from the Broken Spur site, 29°N Mid-Atlantic Ridge [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1995, 59(4): 651~659.
- [68] Bau M, Dulski P. Comparing yttrium and rare earths in hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic Ridge: Implications for Y and REE behaviour during near-vent mixing and for the Y/Ho ratio of Proterozoic seawater [J]. Chem Geol, 1999, 155(1-2): 77~90.
- [69] Graf J L Jr. Rare earth elements as hydrothermal tracers during the formation of massive sulfide deposits in volcanic rocks [J]. Econ Geol, 1977, 72: 527~548.
- [70] Wood S A. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium: 1. Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters [J]. Chem Geol, 1999, 82: 159~186.
- [71] Wood S A. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium: 2. Theoretical predictions of speciation in hydrothermal solutions to 350°C at saturation water vapor pressure [J]. Chem Geol, 1999, 88(1-2): 99~125.
- [72] Ménager M T, Menet C, Petit J C, Cathelineau M, Come B. Dispersion of U, Th and REE by water-rock interaction around an intragranitic U-vein, Jalerys Mine, Morvan, France [J]. Appl Geochem, 1992, (Suppl issue 1): 239~252.
- [73] Haas J R, Shock E L, Sassani D C. Rare earth elements in hydrothermal systems: Estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1995, 59(21): 4 329~4 350.
- [74] Gammons C H, Wood S A, Williams-Jones A E. The aqueous geochemistry of the rare earth elements and yttrium: VI. Stability of neodymium chloride complexes from 25 to 300 °C [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1996, 60(23): 4 615~4 630.
- [75] Brookins D G. Aqueous geochemistry of rare earth elements [J]. Rev Mineral Geochem, 1989, 21: 201~225.
- [76] 别风雷, 侯增谦, 李胜荣, 苏文超, 徐九华. 川西呷村超大黑矿型矿床成矿流体稀土元素组成 [J]. 岩石学报, 2000, 16(4): 575~580. Bie Feng-lei, Hou Zeng-qian, Li Sheng-rong, Su Wen-chao, Xu Jiu-hua. Composition characteristics of rare earth elements in metallogenetic fluid of the Gacun superlarge "Kuroko"-type deposit [J]. Acta Petrol Sinica, 2000, 16(4): 575~580 (in Chinese with English abstract).
- [77] Sverjensky D A. Europium redox equilibria in aqueous solution [J]. Earth Planet Sci Lett, 1984, 67(1): 70~78.
- [78] Cullers R L, Graf J L. Rare earth elements in igneous rocks of the continental crust: Intermediate and silicic rocks-ore petrogenesis [A]. Henderson P. Rare Earth Element Geochemistry (Developments in Geochemistry 2) [C]. Amsterdam: Elsevier, 1984. 275~316.
- [79] 彭建堂, 胡瑞忠, 赵军红, 符亚洲, 袁顺达. 湘西沃溪金锑钨矿床中白钨矿的稀土元素地球化学 [J]. 地球化学, 2005, 34(2): 115~122. Peng Jian-tang, Hu Rui-zhong, Zhao Jun-hong, Fu Ya-zhou, Yuan Shun-da. Rare earth element (REE) geochemistry for scheelite from the Woxi Au-Sb-W deposit, western Hunan [J]. Geochimica, 2005, 34(2): 115~122 (in Chinese with English abstract).
- [80] Alt J C. The chemistry and sulfur isotope composition of massive sulfide and associated deposits on Green Seamount, Eastern Pacific

[J]. Econ Geol, 1988, 83: 1 026 ~ 1 033.

[81] Courtois C, Treuil M. Distribution des terres rares et de quelques éléments en trace dans les sédiments récents des fosses de la Mer Rouge [J]. Chem Geol, 1977, 20(1): 57 ~ 72.

[82] Bonatti E, Honnorez-Guerstein M B, Honnorez J, Stern C. Hydrothermal pyrite concretions from the Romanche Trench (equatorial Atlantic): Metallogenesis in oceanic fracture zones[J]. Earth Planet Sci Lett, 1976, 32(1): 1 ~ 10.

[83] Marchig V, Erzinger J, Heinze P M. Sediment in the black smoker area of the East Pacific Rise (18. 5°S) [J]. Earth Planet Sci Lett, 1986, 79(1 - 2): 93 ~ 106.

[84] Bender M, Broecker W, Gornitz V, Middel U, Kay R, Sun S S, Biscaye P. Geochemistry of three cores from the East Pacific Rise [J]. Earth Planet Sci Lett, 1971, 12(4): 425 ~ 433.

[85] Piper D Z, Graef P A. Gold and rare-earth elements in sediments from the East Pacific Rise [J]. Mar Geol, 1974, 17(5): 287 ~ 297.

[86] Dymond J, Corliss J B, Heath G R. History of metalliferous sedimentation at Deep Sea Drilling site 319 in the South Eastern Pacific [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1977, 41(6): 741 ~ 753.

[87] Colley H, Walsh J N. Genesis of Fe-Mn deposits of southwest Viti Levu, Fiji [J]. Inst Min Metall Trans (Sec B), 1987, 96: 201 ~ 212.

[88] Whitford D L, Korsch M J, Porritt P M, Craven S J. Rare-earth element mobility around the volcanogenic polymetallic massive sulfide deposit at Que River, Tasmania, Australia [J]. Chem Geol, 1988, 68(1 - 2): 105 ~ 119.

[89] Guichard F, Church T M, Treuil M, Jaffrezic H. Rare earths in barites: Distribution and effects on aqueous partitioning [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1979, 43(7): 983 ~ 997.

[90] 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.

[91] German C R, Klinkhammer G P, Edmond J M, Mitra A, Elderfield H. Hydrothermal scavenging of rare earth elements in the ocean [J]. Nature, 1990, 345(6275): 516 ~ 518.

[92] German C R, Ludford E M, Palmer M R, O'Brien J D, Patching J W, Floch'lay G, Appriou P, Barriga F, Miranda M, Fouquet Y. Bougault H. Hydrothermal plumes on the Mid-Atlantic Ridge (Azores): Particle geochemistry and mineralogy — MARFLUX/ATJ[J]. Terra Nova, 1997, 9(Suppl): 539.

[93] Buat-Menard P, Chesselet R. Variable influence of the atmospheric flux on the trace metal chemistry of oceanic suspended matter [J]. Earth Planet Sci Lett, 1979, 42(3): 399 ~ 411.

[94] Fleet A J. Aqueous and sedimentary geochemistry of the rare earth elements [A]. Henderson P. Rare Earth Element Geochemistry (Developments in Geochemistry 2) [C]. Amsterdam: Elsevier, 1984. 343 ~ 373.

[95] 韩发, Hutchinson R W. 大厂锡 - 多金属矿床热液喷气沉积成因的证据——容矿岩石的微量元素及稀土元素地球化学 [J]. 矿床地质, 1989, 8(3): 33 ~ 42.

Han Fa, Hutchinson R W. Evidence for hydrothermal exhalative sedimentary origin of the Dachang tin-polymetallic deposit — Geochemistry of rare earth elements and trace elements of the host rocks [J]. Mineral Deposits, 1989, 8(3): 33 ~ 42 (in Chinese with English abstract).

[96] 薛春纪, 马国良, 隗合明, 曾章仁. 南秦岭主要类型热水沉积岩的 REE 地球化学 [J]. 西安地质学院学报, 1996, 18(3): 21 ~ 28.

Xue Chun-ji, Ma Guo-liang, Wei He-ming, Zeng Zhang-ren. REE geochemistry of main types of hydrothermal sedimentary rocks in South Qinling [J]. J Xi'an Coll Geol, 1996, 18(3): 21 ~ 28 (in Chinese with English abstract).

REE geochemical evidence for the genesis of the Woxi Au-Sb-W deposit, Hunan Province

GU Xue-xiang^{1,2}, LIU Jian-ming³, Oskar Schulz⁴, Franz Vavtar⁴, FU Shao-hong²

1. *College of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;*

2. *Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;*

3. *Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China;*

4. *Institute of Mineralogy and Petrography, University of Innsbruck, A-6020 Innsbruck, Austria*

Abstract: The REE geochemical compositions of the Woxi Au-Sb-W deposit well reflect the conditions and processes of the hydrothermal mineralization and provide some useful information for tracing the genesis of the deposit. The ore-forming hydrothermal fluids, as demonstrated by fluid inclusions, are characterized by relatively high total REE contents, marked LREE enrichment and no significant Eu-anomalies. They were most probably derived from evolved seawater that acquired ore-forming materials by circulating in the clastic sediment pile. The bulk ores are enriched in HREE and slightly depleted in Eu relative to their parent fluids, indicating the influence of seawater. Within a single ore layer, the degree of HREE enrichment tends to increase upward, while the total REE contents decrease, reflecting greater influence and dilution of seawater with time. There is a broad similarity in chondrite-normalized REE patterns and the amount of REE fractionation of the ores in this study and exhalites from many other Sedex-type polymetallic ore deposits, suggesting a similar genesis for these deposits. The REE geochemistry supports a syngenetic model for the Woxi deposit.

Key words: REE; geochemistry; ore genesis; Au-Sb-W deposit; Woxi; Hunan Province

Received February 2, 2005; **revised** May 14, 2005; **accepted** June 11, 2005; **published** September, 2005

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (49872038); National Science Foundation of Austria (P12026-GEO); One Hundred Talents Program of Chinese Academy of Sciences; National Basic Research Program of China (G1999043210)

About the first author: GU Xue-xiang (1964 –), male, PhD and Professor, engaged in the research on mineralogy, petrology, geochemistry.
E-mail: xuexiang_gu@263.net, Tel: +86-13611042892