

黑山热液型矿床稀土元素的地球化学行为*

庞奖励 孙根年 陈 林

(陕西师范大学地理系, 西安 710062)

P595
P111

摘要 通过对岩石、矿石的稀土组成研究, 揭示含矿热液稀土总量为 $2.484 \sim 11.778 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、富集轻稀土型分布模式及铈、铈负异常。 δ_{Eu} 和 δ_{Ce} 表明从早到晚热液体系向氧化程度增加的方向演化。稀土可能主要以 $(\text{RE}(\text{CO}_3)_3\text{F})^{4-}$, $(\text{RE}(\text{CO}_3)_2\text{F}_2)^{-}$, $(\text{RE}(\text{F}, \text{Cl})_2)^{+}$, $(\text{RE}(\text{CO}_3)_3)^{1-}$, $(\text{RE}(\text{CO}_3)_4)^{5-}$ 络离子形式进行迁移。

关键词: 稀土, 黑山地区, 地球化学, 热液型矿床

矿床

小秦岭金矿富集区南缘的黑山地区分布有大量岩浆热液型矿床。本课题研究了这些矿床的稀土组成, 探讨热液中稀土的地球化学行为, 为本地区积累一些地球化学资料。

1 区域地质背景

黑山地区位于陕西省洛南县境内, 大地构造属于华北地台南缘。区内主要出露元古代巡检司组白云岩、龙家园组白云岩和燕山期岩浆岩三部分。巡检司组由白云岩、硅质白云岩、硅质条带白云岩组成, 局部夹绢云母板岩、粉砂质岩。龙家园组主要由白云岩和隧石条带白云岩, 及夹粉砂质板岩等组成。这两套地层在岩性特征和空间分布上基本一致, 是稳定环境下形成的一套碳酸盐岩。中生代, 燕山期岩浆-构造强烈活动, 沿北东向断裂侵入许多岩体, 其中周家沟二长石英闪长岩侵入于白云岩中(图1)。岩浆活动晚期分异出的含矿热液在高温阶段形成了矽卡岩型铜矿床, 在低温热液阶段形成了金矿床。其中铁铜矿床产于周家沟二长石英闪长岩接触带部位, 受接触带构造所控制, 主要由磁铁矿、黄铜矿、黄铁矿、方铅矿、闪锌矿、自然金、镁橄榄石、透辉石、方解石、白云石、硅镁石等典型的高温矿物组成。金矿床产于岩体周围的白云岩中, 矿脉形态受断裂产状所控制, 是典型的石英-方解石型脉状金矿床。主要由黄铁矿、方铅矿、闪锌矿、自然金、石英、方解石和白云石等典型低温矿物组成。

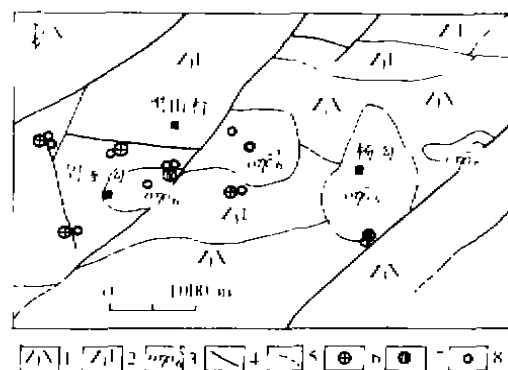


图1 黑山地区区域地质图

1. 巡检司组白云岩; 2. 龙家园组白云岩; 3. 二长石英闪长岩; 4. 断层; 5. 地质界线; 6. 金矿体; 7. 铁-铜矿体; 8. 稀土样品

* “八五”攀登计划 A30 资助项目

庞奖励: 男, 35 岁, 博士, 副教授

2 稀土元素组成特征

2.1 稀土样品的采集与分析

样品分别取自周家沟二长石英闪长岩、铁-铜铁矿体和金矿脉。稀土含量由地质矿产部武汉综合岩矿测试中心采用 ICP-AES 法测定(分析精度 2%~4%, 分析结果见表 1)。球粒陨石标准化数据采用 Boynton 推荐的数据计算^[1]。

表 1 稀土元素分析数据 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

矿名	岩石				金矿石					铁-铜矿体		
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7	8
La	50.235	47.335	49.684	50.983	1.389	1.961	1.270	1.378	2.527	0.388	0.498	0.423
Ce	102.312	93.847	93.602	97.044	2.001	2.454	1.998	2.114	2.224	0.770	0.801	0.776
Pr	10.430	9.826	9.071	9.988	0.328	0.313	0.296	0.333	0.319	0.114	0.102	0.117
Nd	44.503	40.602	40.020	42.031	1.698	1.256	1.248	1.395	1.771	0.397	0.360	0.371
Sm	7.281	7.102	6.350	7.011	0.440	0.349	0.323	0.401	0.462	0.106	0.093	0.101
Eu	1.923	1.907	1.744	1.832	0.101	0.089	0.083	0.100	0.105	0.013	0.014	0.017
Gd	5.773	5.449	4.966	5.547	0.430	0.354	0.361	0.411	0.388	0.057	0.055	0.061
Tb	0.820	0.839	0.751	0.818	0.081	0.061	0.058	0.063	0.077	0.010	0.011	0.011
Dy	4.765	4.253	3.889	4.375	0.499	0.364	0.309	0.403	0.421	0.065	0.065	0.064
Ho	0.912	0.831	0.744	0.852	0.105	0.063	0.064	0.075	0.091	0.017	0.017	0.018
Er	2.623	2.214	2.060	2.301	0.335	0.204	0.199	0.212	0.301	0.046	0.044	0.044
Tm	0.400	0.330	0.323	0.382	0.046	0.024	0.024	0.027	0.039	0.007	0.008	0.007
Yb	2.443	1.878	1.883	1.975	0.290	0.167	0.163	0.204	0.241	0.051	0.053	0.051
Lu	0.356	0.288	0.271	0.297	0.040	0.024	0.022	0.031	0.039	0.008	0.009	0.009
Σ	25.327	20.864	18.939	21.334	2.729	1.961	2.789	1.854	2.773	0.435	0.446	0.457
ΣRE	260.103	237.565	234.297	246.770	10.512	9.644	9.207	9.001	11.778	2.484	2.596	2.527
LRE/HRE	11.98	12.47	13.47	12.62	3.26	5.09	4.35	4.01	4.64	6.86	7.13	6.81
$N_{\text{Gd/Yb}}$	1.48	1.97	1.76	1.83	1.23	1.61	1.57	1.36	1.41	0.86	0.92	0.95
$N_{\text{La/Yb}}$	13.86	16.99	17.79	17.40	3.23	7.92	5.25	4.55	7.07	5.13	6.33	5.59
$N_{\text{La/Sm}}$	4.34	4.19	4.92	4.57	1.99	3.53	2.47	2.16	3.44	2.30	3.37	2.63
δ_{Ce}	1.08	1.05	1.06	1.04	0.71	0.75	0.78	0.75	0.60	0.88	0.86	0.84
δ_{Eu}	0.91	0.94	0.95	0.90	0.71	0.77	0.74	0.75	0.76	0.51	0.60	0.66

* LRE/HRE = $\Sigma(\text{La} \sim \text{Eu}) / \Sigma(\text{Gd} \sim \text{Lu})$, $\delta_{\text{Eu}} = N_{\text{Eu}} / (N_{\text{Sm}} \cdot N_{\text{Gd}})^{1/2}$, $\delta_{\text{Ce}} = N_{\text{Ce}} / (N_{\text{La}} \cdot N_{\text{Pr}})^{1/2}$

2.2 二长石英闪长岩中的稀土

样品取自燕山期周家沟二长石英闪长岩, 岩石原始矿物和结构保持完好。岩石稀土总量为 234.297~260.103 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 具富集轻稀土型分布模式(LRE/HRE = 11.98~13.47, $N_{\text{La/Yb}} = 13.86 \sim 17.79$, 图 2(a)), 轻稀土分馏程度($N_{\text{La/Sm}} = 4.19 \sim 4.92$)高于重稀土($N_{\text{Gd/Yb}} = 1.48 \sim 1.97$)。铈呈弱的负异常($\delta_{\text{Ce}} = 0.91 \sim 0.95$), 而铈出现很弱的正异常($\delta_{\text{Ce}} = 1.05 \sim 1.08$)。

2.3 铁-铜矿石的稀土元素

铁-铜矿石中稀土总量为 2.484~2.596 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 远低于岩石而稍低于金矿石。明显具富集轻稀土型分布模式(LRE/HRE = 6.81~7.13)。轻稀土分馏程度明显高于重稀土($N_{\text{La/Sm}} : N_{\text{Gd/Yb}} = (2.30 \sim 3.37) : (0.86 \sim 0.95)$, $N_{\text{La/Yb}} = 5.13 \sim 6.33$, 图 2(b)), 说明铁铜矿石的稀土组成比较均匀。具有较明显的铈负异常和弱的铈负异常, $\delta_{\text{Eu}} = 0.51 \sim 0.66$,

$\delta_{Ce} = 0.84 \sim 0.88$ 。

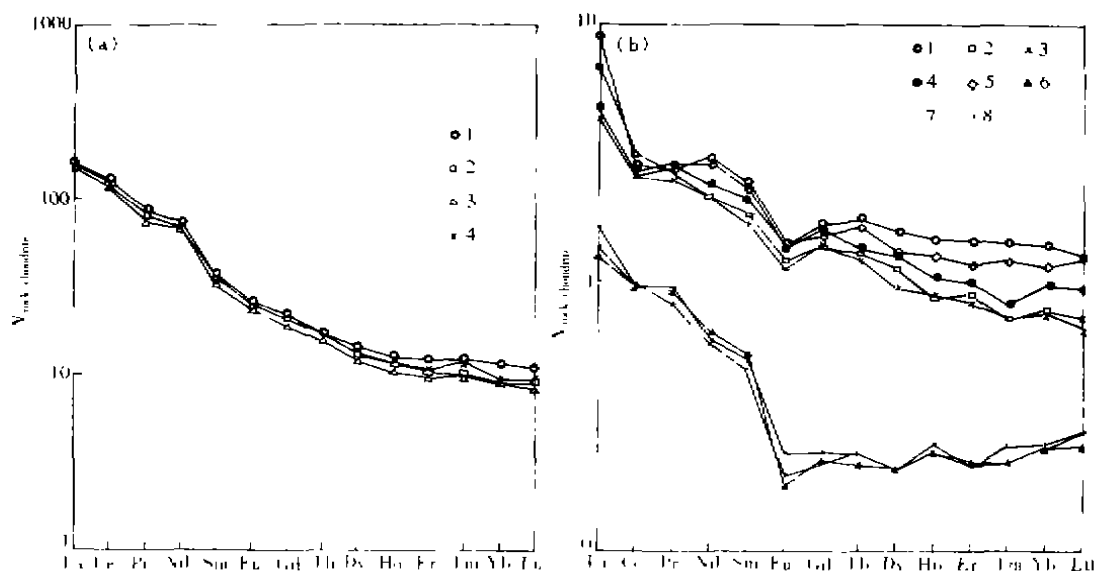


图2 石英闪长岩(a)和矿石(b)中稀土元素分布模式(样号同表1)

2.4 金矿石中稀土元素

金矿石的稀土总量为 $9.001 \sim 11.778 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 远低于岩石。具富集轻稀土型分布模式 ($\text{LRE}/\text{HRE} = 3.26 \sim 5.09$, $N_{\text{La/Yb}} = 3.23 \sim 7.92$, 图2(b))。轻稀土和重稀土分异程度差异不明显 ($N_{\text{La/Sm}} : N_{\text{Gd/Yb}} = (1.99 \sim 3.53) : (1.23 \sim 1.61)$), 出现了明显的铈负异常和铈负异常。与铁铜矿石比较, 铈负异常程度进一步增加, $\delta_{\text{Ce}}(\text{金矿石}) : \delta_{\text{Ce}}(\text{铁铜矿石}) = (0.60 \sim 0.78) : (0.84 \sim 0.88)$; 而铈异常强度则有所减弱, $\delta_{\text{Eu}}(\text{金矿石}) : \delta_{\text{Eu}}(\text{铁铜矿石}) = (0.71 \sim 0.77) : (0.51 \sim 0.66)$ 。

3 讨论

不同矿石的稀土曲线形态相似, 稀土参数分布在基本相同的范围内(见表2); 在 $\Sigma\text{La} \sim \text{Nd} - \Sigma\text{Sm} \sim \text{Ho} - \Sigma\text{Er} \sim \text{Lu}$ 三角图中(图3), 铁铜矿石和金矿石落在近于相同的区域内。表明稀土在矿石中分布较均匀, 没有在某矿物或矿石中明显富集或者贫化的趋势。故可以认为矿石热液中稀土总量非常低、富集轻稀土和有一定的铈和铈负异常。这与前人的某些结论一致^[2-4]。

从岩石到矿石, 稀土总量从 $234.297 \sim 260.103 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 剧变到 $2.484 \sim 11.778 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 而从铁铜矿到金矿石, 稀土总量却由 $2.484 \sim 2.596 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 上升到 $9.001 \sim 11.778 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。从铁铜矿石到金矿石,

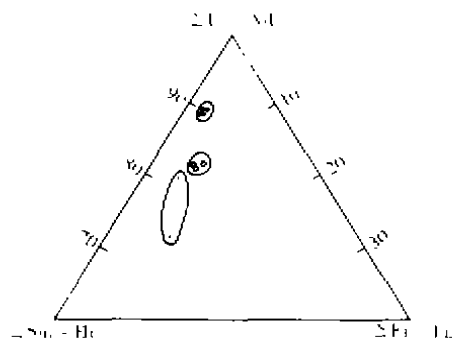


图3 $\Sigma\text{La} \sim \text{Nd} - \Sigma\text{Sm} \sim \text{Ho} - \Sigma\text{Er} \sim \text{Lu}$ 图
● 岩石; ○ 金矿石; ⊙ 铁-铜矿石

$N_{\text{La/Yb}}$ 从 0.86 ~ 0.95 变化为 1.23 ~ 1.61; LRE/HRE 比从 6.81 ~ 7.31 变化为 3.26 ~ 5.09; δ_{Ce} 降低, δ_{Eu} 增加; 在 $\Sigma\text{La} \sim \text{Nd} - \Sigma\text{Sm} \sim \text{Ho} - \Sigma\text{Er} \sim \text{Lu}$ 三角图中, 显示从岩石 \rightarrow 铁铜矿石 \rightarrow 金矿石投影点向图下方演化的趋势, 表明稀土向 La ~ Nd 组元素富集程度相对降低和 Sm ~ Ho 组元素富集程度相对升高的方向演化。即岩石相对富集 La ~ Nd 组稀土, 铁铜矿石比金矿石相对富集 La ~ Nd 组元素。

表 2 稀土元素分异参数

矿石	岩石	金矿石	铁-铜矿石
$\Sigma\text{RE}/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	260.103 ~ 234.297	9.001 ~ 11.778	2.484 ~ 2.596
LRE/HRE	1.98 ~ 13.47	3.26 ~ 5.09	6.81 ~ 7.13
$N_{\text{La/Yb}}$	1.49 ~ 1.97	1.23 ~ 1.61	0.86 ~ 0.95
$N_{\text{La/Sm}}$	13.86 ~ 17.79	3.23 ~ 7.92	5.13 ~ 6.33
$N_{\text{La/Sm}}$	4.19 ~ 4.92	1.99 ~ 3.53	2.30 ~ 3.37
δ_{Ce}	1.04 ~ 1.08	0.60 ~ 0.78	0.84 ~ 0.88
δ_{Eu}	0.90 ~ 0.95	0.71 ~ 0.77	0.51 ~ 0.66

在岩浆演化过程中, 稀土随矿物脱离岩浆而大量进入岩体, 当岩浆演化到热液阶段时, 稀土含量急剧减少, 这时沉淀的矿石中稀土总量很低。由于长石常常富集铈^[2], 而石英闪长岩含有大量长石, 结晶时能从岩浆中带出较多的铈, 使岩浆演化到热液阶段铈的含量变得更低, 导致热液中出现比岩石更强的铈负异常。同样, 热液中铈负异常亦可能是由于岩体中富铈矿物(如独居石、符山石、磷灰石、榍石、绿帘石等)较多之故。从铁铜矿石到金矿石, 稀土总量的增加可能与 RE^{3+} 络离子的稳定性有关。在 300 °C 以上, RE^{3+} 络离子较稳定, 容易迁移, 轻、重稀土络离子的溶解度差异较小, 当低于 250 °C 时, RE^{3+} 络离子不稳定, 轻、重稀土络离子的溶解度差异趋于增大^[2,3,5]。当热液温度较高时, 大部分 RE^{3+} 络离子稳定存在, 只有部分 RE^{3+} 络离子发生分解并随高温矿物一起沉淀下来, 故铁铜矿石的稀土总量较低, 且稀土的分异程度相对较低。当热液温度降低时, RE^{3+} 络离子变得不稳定而分解, 并随其它矿物一起沉淀下来, 使低温阶段形成的金矿石稀土总量反而比铁铜矿石高, 且稀土的分馏程度增大。

研究表明氧逸度与体系的 $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 浓度比呈正相关^[6,7]。热液的 δ_{Eu} 大小可以反映体系的相对氧化还原程度, 当氧逸度值降低, δ_{Eu} 降低; 相反, 氧逸度增加, δ_{Eu} 增大。从铁-铜矿石到金矿石, δ_{Eu} 从 0.51 ~ 0.66 变为 0.71 ~ 0.77, 反映热液中的 $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 比降低, 有更多的 Eu^{3+} 迁移, 说明热液向氧化程度相对增加的方向演化。低温环境下, Ce^{4+} 极易水解而在原地停留下来^[2], 说明铈负异常与铈负异常出现的条件正好相反, 即 Ce^{4+} 出现氧化程度较高的环境下, Eu^{2+} 出现的环境的氧化程度比 Eu^{3+} 更低。从铁-铜矿石到金矿石, δ_{Ce} 从 0.84 ~ 0.88 变为 0.60 ~ 0.78, 反映热液中 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 比增加, 有更多的 Ce^{4+} 迁移, 说明热液体系的氧化程度增加。显然, δ_{Eu} 、 δ_{Ce} 的变化反映了热液从岩体向周围运移过程中, 温度逐渐降低, 而体系的氧化程度逐渐地增加, 矿石从铁-铜矿石转化为金矿石。

在富含碳酸的热液中, $(\text{RE}(\text{CO}_3)_3)^{3-}$ 、 $(\text{RE}(\text{CO}_3)_4)^{5-}$ 可稳存在, 当热液中含一定 F^- 时, $(\text{RE}(\text{CO}_3)_3\text{F})^{4-}$ 、 $(\text{RE}(\text{CO}_3)_2\text{F}_2)^{-}$ 、 $(\text{RE}(\text{F}, \text{Cl})_2)^{+}$ 等络离子能稳定存在, 且轻稀土所形成的络离子更稳定^[2,5,7]。因此, 含矿热液在从早向晚期的演化过程中, 高温时期稀土可

能以 $(\text{RE}(\text{CO}_3)_3\text{F})^{4-}$, $(\text{RE}(\text{CO}_3)_3\text{F}_2)^{-}$, $(\text{RE}(\text{F}, \text{Cl})_2)^{+}$, $(\text{RE}(\text{CO}_3)_3)^{3-}$, $(\text{RE}(\text{CO}_3)_4)^{5-}$ 形式迁移; 当演化到低温时, 因 F^{-} 在高温阶段随矿物结晶而脱离热液体系, 导致热液中 F^{-} 含量很低, 这时稀土可能以 $(\text{RE}(\text{CO}_3)_3)^{3-}$, $(\text{RE}(\text{CO}_3)_4)^{5-}$ 形式迁移和搬运。

4 结 论

岩石的稀土总量远远高于矿石, 且缺少明显铈、铈异常。含矿热液的稀土总量非常低 ($2.484 \sim 11.778 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$), 具富集轻稀土型分布模式及明显的铈、铈负异常。矿石的 δ_{Eu} , δ_{Ce} 表明含矿热液向温度降低方向演化, 体系环境的氧化程度向增加的方向演化, 矿石类型从铁-铜矿石转化为金矿石。热液温度较高时, 稀土可能以 $(\text{RE}(\text{CO}_3)_3\text{F})^{4-}$, $(\text{RE}(\text{CO}_3)_3\text{F}_2)^{-}$, $(\text{RE}(\text{F}, \text{Cl})_2)^{+}$, $(\text{RE}(\text{CO}_3)_3)^{3-}$ 及 $(\text{RE}(\text{CO}_3)_4)^{5-}$ 迁移; 当演化到晚期低温阶段时, 可能以 $(\text{RE}(\text{CO}_3)_3)^{3-}$, $(\text{RE}(\text{CO}_3)_4)^{5-}$ 迁移和搬运。

参考文献

1. Boynton W. V. Cosmochemistry of the rare earth elements. *Meteoritestudies*, In: Henderson P, ed. *Rare Earth Element Geochemistry*. Amsterdam: Elsevier, 1984. 63.
2. 王中纲, 于学元, 等. 稀土元素地球化学. 北京: 科学出版社, 1989. 467.
3. Hupf S. Behaviour of rare earth elements in geothermal systems of New Zealand. *J. Geochim. Explor.* 1993, 47: 333.
4. Michard A. The rare earth element systematics in hydrothermal fluid. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1989, 53: 745.
5. Humphris S. E. The mobility of rare earth elements in the crust. In: Henderson P, ed. *Rare Earth Element Geochemistry*. Amsterdam: Elsevier, 1984. 317.
6. 赵振华. 铂地球化学特征的控制因素. *南京大学学报(地球科学)*, 1993, 15(3): 271.
7. Carroll K. J., Byrne R. H. Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1987, 51: 597.

Geochemical Behaviours of RE Elements in Hydrothermal Ore Deposit in Heishan Area, Shaanxi Province

Pang Jiangli, Sun Gennian, Chen Lin (Department of Geography, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

The study on REE in hydrothermal ore deposit in Heishan area indicates that the REE concentration in rock with very weak negative Ce and Eu anomaly is far higher than those in ore. The REE pattern in ore is characterized by very low REE concentration. The enrichment in LREE and distinctive negative Eu and Ce anomaly are typical. δ_{Eu} and δ_{Ce} values vary from $0.71 \sim 0.77$ to $0.51 \sim 0.6$ and $0.60 \sim 0.78$ to $0.84 \sim 0.88$, respectively, as shown in samples from Fe-Cu ore to Au ore. Different δ_{Eu} and δ_{Ce} values reveal that temperature gradually decreases and oxygen fugacity gradually increases, when ore-bearing hydrothermal solution evolves from early to late stage. It is likely that REE solution was mainly transported in the forms of $(\text{RE}(\text{CO}_3)_3\text{F})^{4-}$, $(\text{RE}(\text{CO}_3)_3\text{F}_2)^{-}$, $(\text{RE}(\text{F}, \text{Cl})_2)^{+}$, $(\text{RE}(\text{CO}_3)_3)^{3-}$ and $(\text{RE}(\text{CO}_3)_4)^{5-}$ complexes.

Keywords: Rare earths, Hydrothermal ore deposit, Heishan, Geochemistry

收稿日期: 19970829; 修订日期: 19971029