

# 稀土元素在矿床 研究中的应用

地质出版社

715  
3

# 稀土元素在矿床研究中的应用

李文达 译

地质出版社

## 内 容 提 要

本译文集包括“稀土元素地球化学研究是认识热液矿床的一条途径”、“解释痕量元素浓度与矿物形成方式关系的一种新方法”、“稀土元素是火山岩中块状硫化物矿床形成的示踪剂”、“含矿岩浆作用中稀土元素的演化”以及“白钨矿交代黑钨矿时钨族元素和钽的行为”等23篇文章,这是译者集中收集的80年代以来国际上有关稀土元素在矿床研究中应用方面的文章。内容丰富,观点新颖。读者可以从中了解到稀土元素的研究对于解决矿床一些基本问题的意义。

## 稀土元素在矿床研究中的应用

李文达 译

责任编辑 沈文彬

地质出版社 出版

(北京西四)

地质出版社印刷厂印刷

(北京海淀区学院路29号)

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本:  $787 \times 1092^{1/16}$  印张: 13 字数: 303,000

1987年6月北京第一版·1987年6月北京第一次印刷

印数: 1—1,805册 国内定价: 3.10元

统一书号: 13038·新438

## 译者序

稀土元素在地质学上的应用较成熟的是在岩浆岩及岩浆的起源和演化方面，特别是对地幔岩、大洋玄武岩、陆壳基性超基性岩方面。至于对中性和酸性岩（安山岩与花岗岩），由于可能物质来源的多源性与结晶途径的不同，因而解释起来较为困难。稀土元素地球化学在矿床成因和热液演化方面的研究，七十年代才逐渐开始，目前还处于实验和探索阶段。

稀土元素在矿床研究中的应用，主要是把它们作为成矿过程中热液和成矿物质来龙去脉的示踪剂：诸如成矿物质的搬运方式、不同成矿阶段热液的性质、热液搬运的途径，围岩蚀变，以及含矿与不含矿火山岩的经济评价等，都可以用稀土元素在岩石和矿物中的丰度和行为来加以推断。值得注意的是已经开始了稀土元素在矿床勘察方面应用的研究，而且在某些文章中已经可以看到这方面的应用前景，正如《稀土元素地球化学》一书的编者 Paul Henderson (1984) 所说的：“在将来，看来很明显，稀土元素地球化学应用在解释交代作用、矿石形成作用、岩石蚀变以及海洋和淡水中矿物的自生作用的过程方面，很可能产生有用的结果”。

我国对稀土元素在矿床研究中的应用方面几乎还是空白。这里选译的文章目的是向读者介绍当前稀土元素地球化学在矿床研究中应用的几个方面。在选译的23篇文章中有70年代后期的4篇（1976—1979），其余都是80年代出现的文献，借此读者基本上可以了解到国外研究现状。

需要说明的是，稀土元素在矿床研究中的应用毕竟还处于探索阶段，各种方法的适应性和普遍意义还有待于实践证明。译者无意要大家机械搬用。我们可以根据我国矿床的具体特点，进行自己的探索，特别是有关矿床勘察方面的探索，这是具有现实经济意义的。

译文中的几个常用术语，有的可能与某些译者的译法有出入，为了便于读者比较，特作如下说明：（1）常见译文中的“稀土模式”一词，原文多数是指稀土元素丰度用球粒陨石相应元素标准化后投绘的曲线（pattern），本译文集中一般均沿用“模式”一词，遵从已为多数人接受的习惯；（2）本文集中对 distribution, partition 及 fractionation 分别译为“分布”，“分离”及“分馏”；（3）译文集中有的用 REE，有的用镧族元素，均根据原文而定；（4）稀土元素丰度数据的表示方法各篇文章中不完全相同。

译者

## 目 录

|                                                             |                                                       |
|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| 稀土元素地球化学研究是认识热液矿床的一条途径                                      |                                                       |
| .....R. P. Taylor及B. J. Fryer (1)                           |                                                       |
| 解释痕量元素浓度与矿物形成方式关系的一种新方法                                     |                                                       |
| .....P. Möller, P. Dalski, F. Schley, J. Luck及W. Szacki (6) |                                                       |
| 稀土元素是火山岩中块状硫化物矿床形成的示踪剂                                      | J. L. Graf, Jr. (14)                                  |
| 密西西比河谷型矿化作用对密苏里西南维布伦姆·特伦德碳酸盐岩石及矿物                           |                                                       |
| REE模式的影响                                                    | Joseph L. Graf, Jr. (37)                              |
| 含矿岩浆作用中稀土元素的演化 (以沙赫塔明斯克钼矿床为例)                               |                                                       |
| .....B. A. Кузнецов (54)                                    |                                                       |
| 白钨矿交代黑钨矿时钽族元素和钇的行为                                          |                                                       |
| .....П. В. Покровский及В. В. Червяковская (58)               |                                                       |
| 瑞典诺特拉斯克镍硫化物矿化的成因与早元古代基性侵入体有关的稀土元素                           |                                                       |
| 证据                                                          | N. Arvanitidis (61)                                   |
| 土耳其东南部阿夫尼克 (宾格尔) 地区的富磷灰石铁矿床                                 | C. Helvacı (68)                                       |
| 花岗岩蚀变过程中稀土元素的活动性: 英格兰西南的证据                                  |                                                       |
| .....D. H. M. Alderton, J. A. Pearce 及 P. J. Potts (87)     |                                                       |
| 在几种热液矿物中稀土元素的分布: 结晶控制的证据                                    |                                                       |
| .....J. W. Morgan及G. A. Wandless (101)                      |                                                       |
| 根据方解石中稀土元素和同位素分布推断德国西哈尔茨 Pb—Zn 矿脉含矿溶                        |                                                       |
| 液的起源                                                        | P. Möller, G. Morteani, J. Hoefs 及 P. P. Parekh (109) |
| 磁铁矿中稀土及其他痕量元素的分布                                            | H. H. Schock (120)                                    |
| Tb/Ca—Tb/La丰度比率在萤石成因问题上的应用                                  |                                                       |
| .....P. Möller, P. P. Parekh 及 H. J. Schneider (130)        |                                                       |
| 意大利萨丁萤石矿床的钇、镧及锰的地球化学                                        |                                                       |
| .....M. Barbieri, L. Tolomeo 及 M. Voltaggio (135)           |                                                       |
| 蒙古中部Chulut Tsagan Del 交代矿床萤石中的稀土元素                          |                                                       |
| .....J. Lenk, P. Rajlich及F. Reichmann (140)                 |                                                       |
| 含矿溶液的地球化学专属性与稀土元素的关系                                        |                                                       |
| .....A. A. Ганзеев, Ю. П. Сомсков, С. М. Ляпунов (145)      |                                                       |
| 与铀矿化有关的稀土元素活动性                                              | S. M. McLennan 及 S. R. Taylor (149)                   |
| 论菱镁矿的形成作用                                                   | G. Morteani, F. Schley 及 P. Möller (154)              |
| 含铁建造中的稀土元素                                                  | B. J. Fryer (161)                                     |
| 热液和水生铁锰矿床: 它们形成一个连续体吗? ——稀土元素的证据                            |                                                       |
| .....A. J. Fleet (169)                                      |                                                       |

与Cu-Zn块状硫化物矿化有关的火山岩中的稀土元素——初步研究报告

.....I. H. Campbell, P. Coad, J. M. Franklin

M. P. Gorton, S. D. Scott, J. Sowa及P. C. Thurston(180)

纽芬兰巴肯地区火山岩中的稀土元素.....D. F. Strong (184)

用稀土元素地球化学对太古代长英质火山岩的经济评价.....P. C. Thurston(192)

# 稀土元素地球化学研究是认识热液矿床的一条途径

R. P. Taylor及B. J. Fryer<sup>①</sup>

## 摘 要

稀土族元素在斑岩矿床和热液铀矿床中的习性曾从测定稀土元素热液体系变化示踪能力的角度被研究过。尤其是着重在促成稀土元素络合化的阴离子种属的性质和有关的金属运移的鉴别方面研究过。所观察到的变化成功地说明了稀土元素行为对区别流体中主要阴离子种属的能力。这些结果与已有实验资料和地质证据是一致的。

## 引 言

稀土族元素的成员(原子序数自57到71)显示连贯的地球化学特性,主要是由于它们的三价阳离子的半径有很小但却系统性的差别(图1),只有铈( $Ce^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$ )和铕( $Eu^{3+}$ ,  $Eu^{2+}$ )除了自然界三价阳离子以外还显示不同的氧化状态。由于这一族元素的行为的可预言性,稀土元素(REE)已经变成有力的并广泛用作火成岩、变质岩和沉积岩岩石成因的指示剂。

然而遗憾的是,它们在热液矿床方面的应用却是有限的。Graf (1977) 研究了新布伦瑞克地区的巴塞斯特古生代块状硫化物矿床的REE地球化学; Kerrich 和 Fryer (1979) 把REE和氧同位素结合在一起,研究了安大略地区的Timins太古代热液金矿床; Möller 等(1979)研究了德国西哈尔茨的铅锌矿脉中方解石的稀土地球化学; McLennan及Taylor (1979) 用REE地球化学来解释北部地区的Pine Creek地槽中铀矿床的成因。所有这些研究都可以说明REE分布在解释热液矿床成因各方面的潜在用途。

本文目的是在进一步阐述这

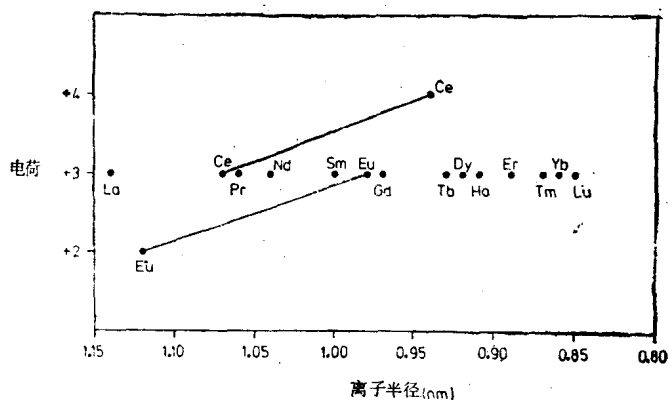


图1 REE的电荷与离子半径关系图

① 加拿大纽芬兰纪念大学地质系。

些应用：①在斑岩矿床中，我们可以得到一个岩浆-热液和天水-热液流体互相作用的实例；②在热液铀矿床中，碳酸根阴离子 ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) 的活动可能是矿液运移和 REE 络合化的主要控制因素。

## 实验技术

本研究中所报道的 REE 分析数据是用 Fryer (1977) 的薄膜 X-光分馏技术 (X-ray fractionation Technique) 测定的。所有元素的精确性和准确性是  $\pm 5$  到  $10\%$  或  $0.1\text{ppm}$ ，无论哪个都偏大一点。数据按 Taylor 与 Gorton (1977) 球粒陨石数值标准化来投绘。

## 斑岩矿系

这些热液矿床不仅包括那些开采的铜与钼的斑岩矿床而且包括了以锡 (Sillitoe 等, 1975) 及钨 (Parrish 及 Tully, 1978) 矿化为主的斑岩矿床。最近的研究 (Taylor 和 Fryer 在印刷中) 曾突出了叠加在这些体系中的蚀变重要性，这些体系既有岩浆的又有天水来源的热水流体存在 (Sheppard, 1977; Ford 及 Green, 1977)。特别是钾质组合上重叠了绢英 (phyllitic) 组合以及有关的原矿的改造，可以产生最初由岩浆流体沉积下来的金属的再富集，如铜 (Jacobs 和 Parry, 1974; Brimhall, 1979)。

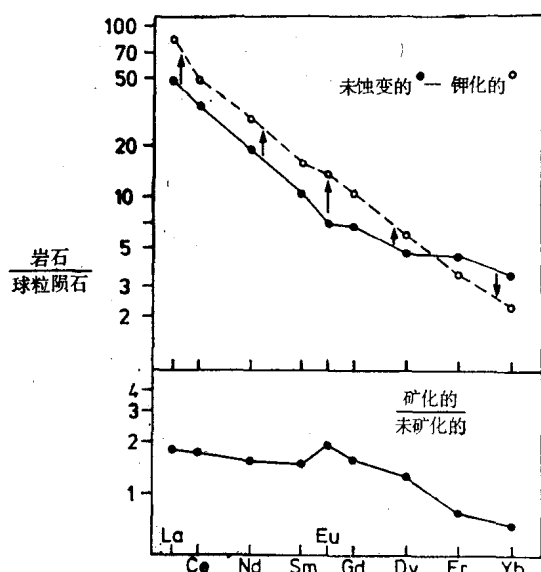


图 2 上图——土耳其北部 Bakircay 的未蚀变和钾化蚀变花岗闪长斑岩的球粒陨石标准化 REE 分布  
下图——矿化钾质蚀变花岗闪长斑岩与未矿化花岗闪长斑岩之间的 REE 比率

低  $f_{\text{O}_2}$  环境中呈二价性状 (Flynn 及 Burnham, 1977; Kerrich 及 Fryer, 1979)。

在后来的天水-水热溶液进入已有的钾质蚀变-矿化中时 (当岩浆流体体系下降时，天水流体体系就增加)，青盘岩化的和绢英岩化叠加就出现了。伴随这一过渡的是降低温度

在这方面，REE 的分布有效地控制了由以岩浆流体为主到天水流体为主的体系的流体变化条件。钾质蚀变是由钙碱性岩浆在后退沸腾时排出的热液流体产生的 (Burnham, 1967)。流体包裹体研究 (Roedder, 1971; Eastoe, 1978) 表明这些流体是在接近岩浆温度 (500 到  $700^\circ\text{C}$ ) 时沸腾的，而且高度含盐 ( $>45\text{wt}\% \text{NaCl}$  相当量)。伴有花岗闪长斑岩钾质蚀变的 REE 丰度的变化 (图 2) 和这些条件一致，而且与所获得的氯化物蒸汽和硅酸盐熔浆之间 REE 实验数据一致 (Flynn 及 Burnham, 1977)，这里分配系数按下列次序递减： $K_{\text{P}^{\text{Eu}^{2+}}} > K_{\text{P}^{\text{Er}^{3+}}} > K_{\text{P}^{\text{Gd}^{3+}}} > K_{\text{P}^{\text{Yb}^{3+}}}$ 。轻稀土和中间稀土富集而重稀土亏损 (图 2)。除了 Eu 之外，矿化与未矿化的 REE 丰度之比由 La 到 Yb 下降。在这类水热流体中已知 Eu 是富集的，这主要是由于它在

和pH, 和升高流体/岩石比率 (Sheppard等, 1971; Gustafson及Hunt, 1975; Sheppard, 1977; Ford与Green, 1977) 在青盘岩化叠加地区, 伴随先前矿物成分的破坏, 所有REE发生中度的淋滤 (图3)。随着强烈的青盘岩蚀变继续形成的绿帘石和方解石, 新的四面体位置变得可用了, 重稀土 (即Dy到Yb) 就从流体中沉淀下来, 这些改变反映了所有REE在这些条件下的活动性。

天水-热液系的继续发展产生了随之而来的绢英质叠加在所有先前存在的组合上。围岩蚀变的证据 (Field等, 1971) 说明了pH的进一步降低 (<3.5) 和流体/岩石比率增加。这些条件和产生的蚀变矿物 (即石英-绢云母-黄铁矿) 导致所有REE的逐渐淋滤 (图3) 和蚀变强度增加, 尤其是最轻和最重稀土和Eu的淋滤。在低pH的条件下, 最轻的REE和 $\text{Eu}^{2+}$ 一起是最易溶的。在简单的氯化物溶液中, 中间到最重的REE是逐渐变成较不易溶的。从这一行为 (图3) 观察到的偏离——重稀土淋滤伴随最轻稀土的移去, 表明在水热流体中存在活跃的如 $\text{F}^-$ 或 $\text{CO}_3^{2-}$ 这样一类阴离子, 最重的稀土优先和它们形成络合物。

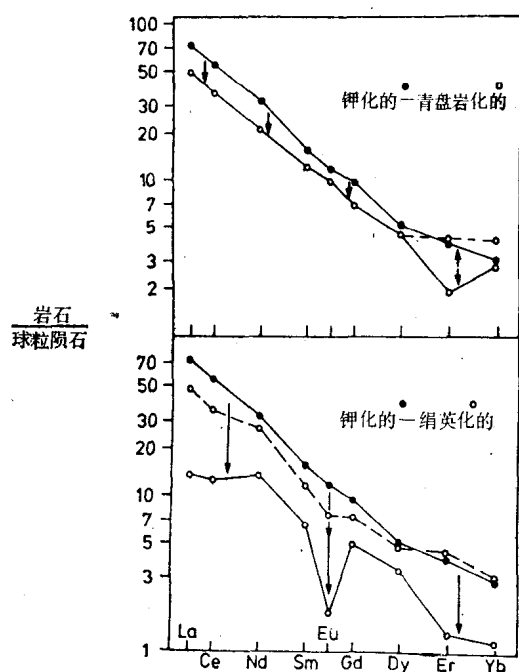


图3 上图——Bakircay花岗闪长斑岩钾化蚀变并具青盘岩化印记的球粒陨石标准化REE分布;

下图——绢英质叠加在早期钾化和钾化-青盘岩化组合的球粒陨石标准化REE分布

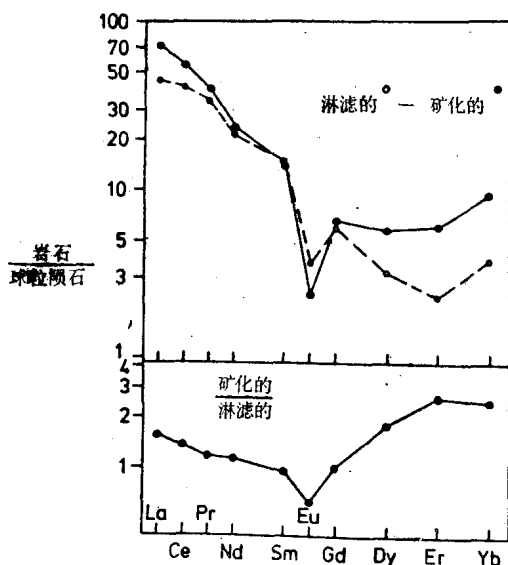


图4 上图——科罗拉多克莱梅克斯强绢英化蚀变斑岩围岩和邻近强矿化的辉钼矿脉的球粒陨石标准化REE分布;

下图——矿化脉和相邻绢英质蚀变围岩之间的REE比率

从斑岩铜矿床各种蚀变组合采来的黑云母地球化学的研究 (Jacob 及Parry, 1974, 1979; Taylor, 在准备中) 已表明黑云母是连续地和变化着的产生围岩蚀变的水热流体-再取得平衡的。绢英质蚀变组合中残余黑云母表明在这些斑岩系中任一黑云母都有最高含量的氟 (高达1.81wt%), 并且可以提供产生绢英质蚀变的水热流体中 $\text{F}^-$ 的活度的间接证据 (和 $\text{F}^-$ 络合作用的重要性)。同样在绢英质组合中方解石的存在证明在这些流体中 $\text{CO}_3^{2-}$ 的存在。

在这类极端条件下, 斑岩环境中的重要金属 (Cu, Mo, Sn, W) 应当看作是活动的,

对铜 (Brimhall, 1979) 和对钨 (Horner, 1979) 都已经有过报道。活化的金属的再沉积 (由于 pH、流体/岩石比率及阴离子活度的改变) 应当伴有先前被淋滤的稀土元素的沉积, 这将是较轻和最重 REE 的富集。这种图式可以在科罗拉多克莱梅克斯斑岩钼矿床浓重矿化了的样品中观察到 (图4)。和淋滤围岩相比, 脉状矿化的面积表明轻稀土的中度的富集和重稀土的强烈富集, 证明可能存在的  $F^-$  和  $CO_3^{2-}$  络合作用在金属运移中的重要性。

## 水热铀矿化

铀在水热流体中的运移和沉积被认为主要是由于  $CO_3^{2-}$  的络合作用所产生 (Naumov, 1959)。因此这类体系对证明流体条件的 REE 地球化学的应用实验是理想的。最近 McLennan 与 Taylor (1979) 曾证明在低温热液体系中, 重稀土和 U 运移和矿石沉积作用时, 它们之间, 有明显的相关关系。由于  $CO_3^{2-}$  络合物的破坏 (通过碳酸盐的沉淀作用降低了  $CO_3^{2-}$ ), 铀的沉积作用伴随着极端的重稀土富集 (图5)。特别是矿化样品, 在 Tb-Dy 地区具有最大的相对 REE 丰度, 似乎最重的稀土元素 (Er 和 Yb) 部分仍与  $CO_3^{2-}$  成为络合物留在流体中, 而不大量沉积下来。在这些矿石中轻稀土元素的强烈亏损说明  $CO_3^{2-}$  是有关铀运移的唯一重要的阴离子, 这一观察是有流体包裹体证据 (McLennan 及 Taylor, 1979) 证明的。

和这种低温环境比较, 拉布拉多 Aillik 群中与长英质火山活动有关的铀矿化, 看来是代表一种碳酸盐络合作用的较高温的实例 (Gandhi, 1978; Bailey, 1979)。在这一环境中, 别的阴离子种属可能涉及轻稀土和重稀土同时相对富集, 在矿化带中却可看到, 同时在一起的是总稀土丰度的大量增加 (图6)。矿带中标准的脉石矿物包含热液形成的钠长

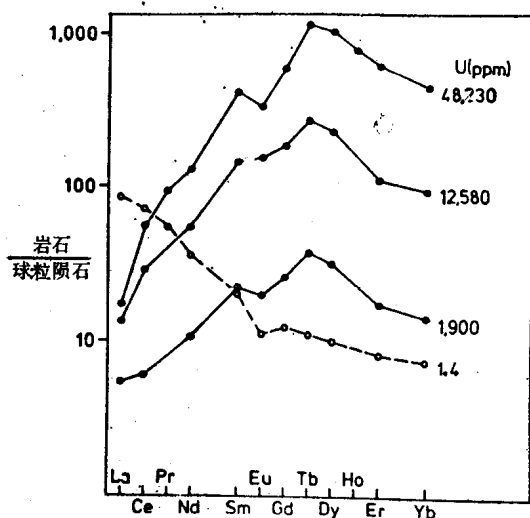


图5 澳大利亚下元古代 Pine Creek 地槽变沉积岩中铀矿化 (0) 及未矿化页岩 (0) 中的球粒陨石标准化 REE 分布。

数据引自 McLennan 及 Taylor (1979)

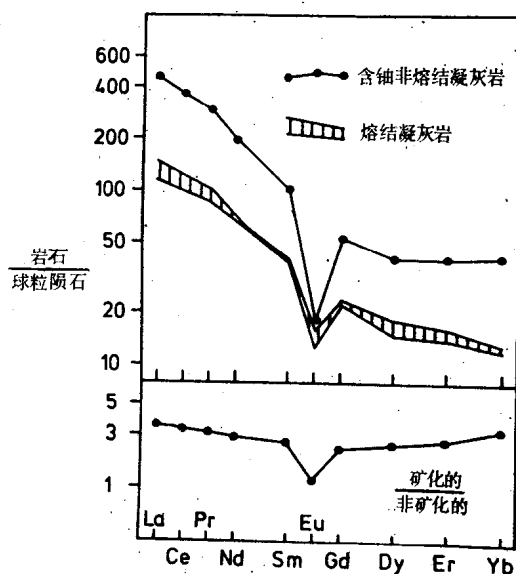


图6 上图——拉布拉多 Aillik 群火山岩热液铀矿化带和相邻未矿化围岩中球粒陨石标准化 REE 的分布。

下图——矿化与未矿化长英质火山岩之间的 REE 比率

石、钠闪石、霓辉石和方解石 (Bailey, 1979), 从而指示这种流体可能具有岩浆来源。这是由 Zr、Nb、Y 及 Zn 这类元素的沉积作用和铀与钠的交代作用一起证明了的。特别是 Zr 与 Nb 在低温碱性条件下是不活动的。

所有 REE 的绝对丰度在矿带中比起在相邻的未矿化流纹质火山岩富集了 2.5 到 3.5 倍 (Eu 除外)。相对说轻重稀土二者比起中间稀土来都有富集。最重稀土元素的富集可用上面讨论过的碳酸盐的络合作用来解释。但是对于与轻稀土络合化的第二种阴离子种属的出现, 需要解释和它们相伴的富集作用。最可能这一种属的候补者是  $\text{Cl}^-$ , 在斑岩环境中当岩浆热液流体引起蚀变时可以看到它使轻稀土元素富集 (图2)。有利的证据来自过碱性岩石的钠质交代作用, 这里①石英流体包裹体中食盐子矿物的存在表明水热流体具有超过 26wt% NaCl 的盐度, 及②可以看到轻稀土和重稀土以及 Zr, Nb, Y 与 Zn 的相似的富集。

## 讨 论

REE 地球化学在水热系中的应用虽然还处于幼年时期, 但是初步结果说明在解释这些体系历史尤其是结合流体包裹体和稳定同位素研究时它会成为一种有力的工具。在阐明叠加关系的复杂性时和提供体系中引起金属运移的阴离子种属 ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  等) 的基本数据方面, 正如上面叙述的, 它将有助于提高对整个水热矿床系列 (Spectrum) 中成矿金属时-空分布的认识。

特别有意义的是认识到引起斑岩系绢英质蚀变 (以及泥质蚀变) 的天水-水热流体可以使所有 REE 强烈淋滤和活化。这就产生对这样一种规模的由这种绢英质流体引起的 Cu、Mo、Sn 和 W 这类成矿金属活化和富集概念的支持, 而这一概念将证明对这类矿床的经济地质是非常重要的。因此, 如果这些金属通过岩浆作用最初被引进到这一体系中, 那么绢英质叠加到较早的钾质蚀变上应当表明原矿的深成改造 (hypogene reworking) 和成矿金属的自然富集的 (natural beneficiatian)。可能性在这一方面由侵入体释放的热驱动的天水-热液对流体系的规模和长期性对任一种这类金属的经济的富集都将起重要的控制作用。

译自 Metallization Associated with Acid Magmatism,  
Edited by A. M. Evans, 1982, p. 357-365

参考文献 (略)

# 解释痕量元素浓度与矿物形成方式 关系的一种新方法

P. Möller, P. Dalski, F. Schley J. Luck及W. Szacki<sup>①</sup>

## 摘 要

多元素分析的有效性提供了痕量元素的无数资料。这些资料一般完成了岩石化学分析,虽然它们的变化超过许多数量级,但却常作为平均值来报道。可以表明,矿石中痕量元素的变化是和矿石形成过程中的基本作用有关的。本文将Ca-矿物(萤石、方解石、磷灰石、磷块岩等)中镧族元素的分馏作用、闪锌矿中的亲铜元素及锡石中的Ga, Sc, W及Fe作为例子进行讨论。把资料绘制成变化图解(分馏指数对化学环境指数)以有助于解释矿物形成作用的方式。

本文也讨论了根据痕量和微量元素分馏作用所获得的与水热溶液可能起源有关的信息。

## 引 言

地球化学的研究对象之一是利用反映在矿物中微量和痕量元素绝对浓度及相互关系上的成因信息。过去常常认为这两种定性的不同类型的信息可以作为解释矿物形成作用方式的一种科学工具。本文报道了从三种情况研究中所获得的结果,其目的在于增加辨认矿物形成方式的标志。任何矿床成因的初期的和成熟的认识对它们的勘察都将是有价值的。

## 分析资料的处理

假定痕量和微量元素的非线性对比关系是自然界最常见的,最合适的是提出一个可能的定律(law)。由于痕量和微量元素代替了主要元素,我们可以提出下列关系:

$$\frac{a}{A} = \beta \left( \frac{b}{A} \right)^{\alpha} \quad (1a)$$

$$\ln \left( \frac{a}{A} \right) = \beta' + \alpha \ln \left( \frac{b}{A} \right) \quad (1b)$$

a, b = 两种微量或痕量元素的浓度,

A = 主要元素浓度,

$\alpha$  = 分馏因子,

$\beta$  = 比例常数。

① 作者为联邦德国柏林Hahn-Meitner研究所成员。

由于包括一种化学上代表被分析矿物的主要元素,那么获得可靠结果的或然率就增加了。假如一种矿物呈外壳状包围在另一种不含主要元素而且不含太多的a和b的矿物上,那么,a/A与b/A的比率就很象那些从一种纯矿物所得到的比率一样。这些信息比起对a和/或b的浓度标准的绝对信息来要更有代表性。假设 $a=1$ ,方程1a和1b是和线性相关相同的。

考虑到涉及成矿作用的全部过程,如溶液的生成、溶液与围岩的反应、溶液的结晶作用、及原生矿石矿物的活化和蚀变,考虑到这些过程可能是在改变着的P、T条件下以及在不同的化学环境中进行的,为了(至少是)对某些问题评价必须找出一组地球化学参数。我们提出原子比率a/A及a/b相应地作为溶液的化学和分馏指数。

## 例1 钙矿物中的稀土元素

### 稀土元素的分馏作用

在所有含Ca矿物(及另一些矿物)中存在的痕量元素是从La到Lu的15种稀土元素(REE)。由于这一系列元素的每两个顺序元素之间系统的物理化学差异,系列端员间的相对浓度标准(level)的转换是最明显的。当然在萤石或方解石中观察到的REE最后的分馏是由于矿物形成作用同阶段有关的所有地球化学过程引起的REE转换的总效应。

在含水溶液中,REE与配位基如 $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ 络离子及有机化合物,与 $\text{Cl}^-$ 离子络合化似乎可以忽略(Peppard等,1962)。Bilal及Koss(1980a, b)及Koss(1980)证明REE的氢氧及氟-氢氧-络合物的稳定常数是从Ce经过Yb增加,而氟-络合物显示常温下在接近Tb时有最大的稳定度。虽然关于REE络合物在高温时的稳定度还知道得很少,但是仍然可以肯定它们的行为趋势与在常温时的情况相同。

当研究REE在萤石、方解石、磷灰石/磷块岩(Möller等,1976a, b; Möller及Parekh, 1976; Parekh及Möller, 1977; Möller及Morteani, 出版中)、白云石及菱镁矿(Morteani等,1980)中的分馏作用时,数据点的某些趋势在 $\ln(a/A)$ 对 $\ln(a/b)$ 的图解中可以重复地观察到。根据岩石学观察和地球化学考虑,可以区分出三种方式的矿物形成作用。限于篇幅,下面只讨论REE在萤石中的分馏作用。

### 原始结晶作用

如果在一种动力(开放)系中萤石是从REE不全部为氟化物离子络合化的溶液中结晶时,那么,从每一容量溶液中的第一种沉淀物就富于轻REE而贫于重REE的。每一容量溶液接近结晶作用末了时,REE的分馏作用是互补性(Complementary)的。由于这一分馏作用,图1中两种比率都将增大(Möller等,1976a; Möller及Morteani, 出版中)。这类情况被认为是原始结晶作用的显示。

### 次生结晶作用

如果原生萤石被活化,那么从 $[\text{Ca}^{2+}] \approx [\text{F}^-]$ 的溶液中将结晶出次生萤石,由于被 $\text{F}^-$ 离子络合化,所有重REE在迁移时都将留在溶液中,只有轻REE有机会和围岩矿物进行离子交换。作为这一行为的结果,只有Tb/La比率增加(图1),大部分有经济价值的萤石矿床(沉积的和热液的)都具有典型的活化特点(Möller等,1976a; Möller及Morteani, 在印刷中)

### 含萤石溶液与碳酸盐及/或粘土矿物的相互作用

由于石灰岩及有关岩石中REE浓度的低标准,含萤石溶液与这类岩石的相互反应,导致从这类溶液结晶的萤石中REE/Ca比率的变化。REE/Ca比率的降低取决于被同化石灰岩的数量(Möller等,1976a; Möller及Morteani,在出版中)。

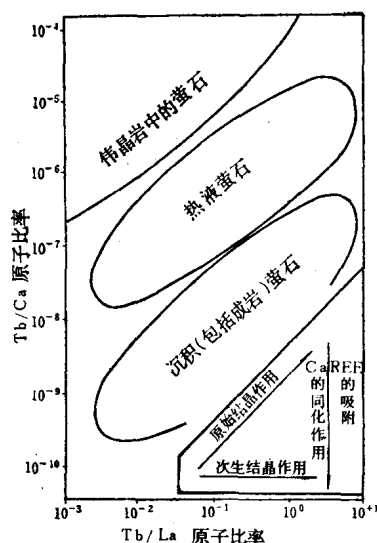


图1 萤石的Tb/Ca—Tb/La变化略图,表示伟晶岩的、热液的和沉积成因场。

根据Schneider等(1975), Möller等(1976), Gundlach等(1976), Huber(1976)及未出版资料编成,右下角的箭头表示在变化图解中常见到的数据点的排列。原始的和次生的结晶作用以及和围岩的相互作用的各个例子是由Möller和Morteani提供的。S. W = 海水

含萤石溶液与富粘土沉积物的相互作用使得溶液中REE浓度大大降低。这里粘土矿物的作用就如一阳离子交换器(Cation exchanger)。由于这一结果,REE/Ca比率再次降低(图1),这一效应可以在阿尔卑斯Pb-Zn矿床的萤石中很清楚的看到(Hein等,在出版中)

把全世界各种产状和矿床中萤石的REE分布的分析结果投绘在Tb/Ca—Tb/La变化图解上,Möller等(1976a)及Möller与Morteani(在出版中)发现,这些数据可以分成三个清楚的场(图1)。在这一图解中,被认为含有高度活化物质或具有从这样的溶液,即和富Ca<sup>2+</sup>围岩起反应的溶液中结晶的萤石样品的结果已略去。这些场的地球化学解释可从两方面得到:

(1) 每一样品用附有反映岩石描述的符号投绘在变化图解中,大约80%的样品落在成因上相当于图1所示的场内。

(2) 在伟晶岩、热液及海洋环境中REE标准的地球化学考虑如图1所绘的,按所在的场来解释(详见Möller及Morteani,在印刷中)。

图1表明不论比率Tb/Ca还是比率Tb/La单独都不能用来说明形成条件的特点。每一比率的一个已知值可以在两种或三种不同条件下产生。只有两个比率一起采用才能变成一组有用的预示萤石成因的地球化学标志。

### Ce和Eu异常

和三价REE的系统分馏作用不同的是由于氧化状态改变引起的那些元素。在静海相岩相中Eu<sup>3+</sup>很容易还原为Eu<sup>2+</sup>,而在出现高氧逸度时Ce<sup>3+</sup>就氧化成Ce<sup>4+</sup>。由于伴随着离子半径的明显改变,而产生显著的分馏作用,这就是通常所谓的“异常”。

负的Ce异常可以在变质作用过程中由具有高氧逸度的沉积物产生的溶液中观察到。Cl<sup>4+</sup>很容易被吸附在任一种氢氧化物如褐铁矿上。和结晶作用地点的Eh条件无关,从这样一种溶液中形成的钙矿物将具有负的Ce异常。

产生Eu异常的条件要复杂得多。在自然界,长石是表现正Eu异常的最普通的矿物。任何从长石分解而来的溶液因此都具有Eu过剩的尖峰信号。决定于矿化作用环境的Eh条件,Ca矿物将显出没有异常,正异常或负异常。如果Eu还原为Eu<sup>2+</sup>(滞海相环境),它将与不跟随其他三价离子和Ca<sup>2+</sup>一起沉淀,结果产生负Eu异常。Eu<sup>2+</sup>大小的相似性导致矿物中除Ca<sup>2+</sup>以外,像Sr<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>及Ba<sup>2+</sup>的同结构位置型的交代作用。(Graf, 1977; Guich-

ard等, 1979)。正Eu异常可以在和云英岩共生的钙矿物中典型地观察到。

前面关于异常原因的简短讨论说明在有利的场合, 出现或不出现异常以及两种异常联合出现, 可以提供关于含矿溶液起源和钙矿物结晶时的Eh条件的有用信息。

借助于萤石的REE分布模式中的这类异常, Lehmann (1979) 得以证明一个花岗岩侵入体的一侧存在一个热液对流系(图2)。哈尔茨山(德国) Pb-Zn矿床中夹在硫化物矿石中的方解石层, 方解石没有Eu的负异常, 表明碳酸盐是从一种与硫化物来源不同的溶液中结晶出来的(Möller等, 1979a), 这些溶液应当产生于两个不同的来源。

#### 关于含萤石水热溶液的起源

如果只考虑原生热液萤石, 那么在Tb/Ca—Tb/La变化图解中的分馏作用场将比图1中画的稍为窄一些。记住这些萤石是从不同来源[同生水, 变质水和岩浆水(Skinner, 1979)]的水热流体中结晶的, 可能提出的问题是为什么在一定的REE分馏作用中REE含量就如看到的那样均一。

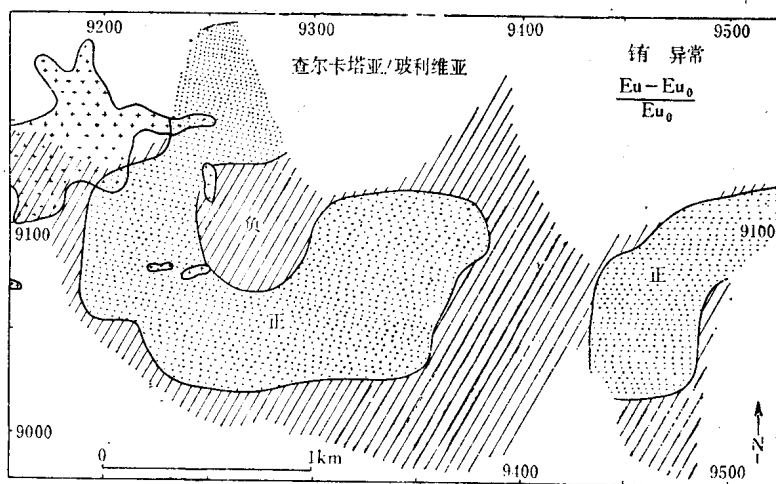


图2 Chacaltaya侵入体之东地区略图, 表示萤石样品REE分布模式中正异常和负异常Eu的分布区。

花岗岩类侵入体的一侧清楚表现出似环状构造, 正异常区标志着上升水热溶液; 负异常区记载了活化萤石的分布区(Lehmann, 1979)。十=花岗岩侵入体

考虑到岩浆分异作用, 水热溶液应当期望F<sup>-</sup>和REE离子含量的变化是很大的。这一变化反应在这一事实上: 某些伟晶岩含有大量的REE矿物和/或萤石; 而另一些就不。伟晶岩的残余流体(最高温的水热溶液)的REE含量应当反映伟晶岩中含REE矿物数量和种类的沉淀作用。从残余流体中结晶的热液Ca矿物应当带有一些这种岩石化学关系的个别的痕迹。

另一方面, 沉积岩和变质岩以及中性到酸性岩作为平均数来说显出近乎相同的REE模式(Herrmann, 1970)。因为变质岩类型代表了上部地壳的大部分岩石, 它们可以作为REE的一个均一来源。REE可以在可变温度的蚀变过程(变质作用)中从造岩矿物中释放出来。这类流体来源的强烈指示可以从方解石中看到的REE分馏作用推导出来, 这些方解石是沿变质梯度从裂隙中来的(Lausch, 等, 1974; Möller等, 1979a; Möller及Morteani, 在印刷中)。矿床中萤石和方解石常显示负Ce异常, 从而说明了变质溶液(侧

分泌)的结晶作用。

## 例2 闪锌矿中的Ge和Ga

当研究硫化物矿石中痕量元素分馏作用时我们从各种Pb-Zn矿床中的闪锌矿开始。从任何元素El在El/Zn-El/Pb图解的投绘中,选择了那些化学上与Zn的关系最密切的元素,在一定的矿床内,Ge/Zn比率变化不很大,而与Ga, Cd, Fe, Mn, Cu, Co, Ni的比率在一些矿床中变化非常大,而在另一些中又很小。

从成因上考虑,我们认为Ga/Zn-Ga/Ge变化图解是当前最好的一种。曾研究了三个Pb-Zn矿分区:

(a) 西哈尔茨山古生代板岩和灰瓦岩中的Pb-Zn脉状矿化被认为是从水热溶液中形成的。在老的文献中(Erdmannsdörfer, 1922; Hesemann, 1930; Schneiderhöhn, 1941; Wilke, 1952; Oelsner等, 1958),附近的Brocken和Oker深成岩体曾被认为是金属的来源。但是,Möller等(1979a)证明硫化物不是从岩浆溶液中结晶的。硫和铅同位素资料(Nielsen, 1968; Wedepohl等, 1978)表明S和Pb都是沉积来源的。

所有属于三个不同矿石世代的分析样品聚集在一个相当小的场中(图3)。

(b) 奥地利东阿尔卑斯中三叠世Pb-Zn矿床曾被Schneider(1954)描述为沉积的。这是由与硫化物矿石矿化作用同时沉淀的萤石中的REE分馏作用的结果证实了的(Schneider, 等1975, 1977; Hein等, 在印刷中)。由于碳酸盐沉积物贫Zn和Pb,作者肯定金属是从Ladinian海底火山岩,尤其是它们中的凝灰岩来的。在PbS中存在Tl被作为这一认识的有力指示(Voskresenskaya及Karpova, 1958, McGoldrich等, 1979)。与哈尔茨地区相反,那里我们可以肯定(Möller等, 1979a)活化——至少在条带状矿石中——是可以忽略的,而阿尔卑斯矿床则在成岩作用中可能有过活化。所以,它们可以被看作多半是次生建造。

所有各个矿床的样品都投在一个狭斜的场内(图3),这个场看来是从哈尔茨山所有样品聚集的场开始的。分馏作用的方向可由这一事实来说明:最下部的某些点是典型的闪锌矿。

(c) 意大利Sardegna的Monte Narba建造的Pb-Zn矿床包括黑页岩中的整合脉状透镜体,和奥陶纪砂岩中的一些不整合的a-c裂隙脉。比起哈尔茨山的原生结晶的那些来大部分样品投在较高Ga/Zn比率区(图3中加斜线的场),而另一些则表现了活化的所有特点

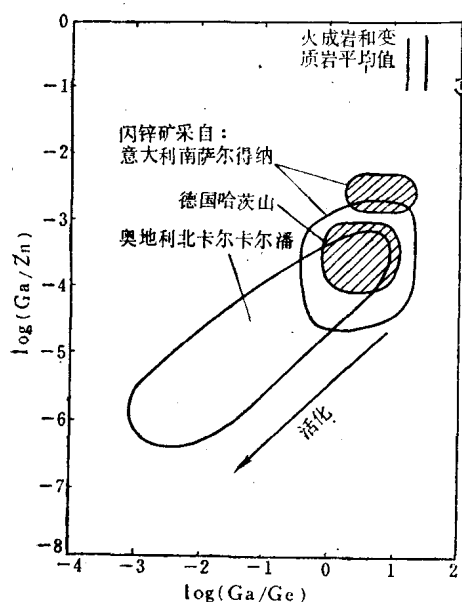


图3 闪锌矿的Ga/Zn-Ga/Ge变化图解。加斜线的场表示原始成因,未加斜线场区为次生成因。为了比较,图中也放上火成岩和变质岩的位置,箭头表示观察到的活化时的Ga/Ge分馏作用。火成岩和变质岩的平均值引自Rösler和Lange(1972)的资料

(图3中未加斜线的场)。

虽然这些Pb-Zn成矿区的矿床是在不同沉积岩中呈夹层的,它们在图3中的资料点的排列却显出惊人的一致性。这一结果似乎是根据这样一个事实:含矿溶液中Ga/Zn和Ga/Ge比率应当是十分相似的,至少是开始的时候。在后来的活化中,ZnS中Ga的含量就减少了。

沉积岩中Ga/Ge的原子比率变化于12和20之间,而Al/Si原子比率变化于1和0.01间(Rösler及Lange, 1972)。沉积物的矿物成分对于Ga/Ge比率没有多大控制作用。中性到酸性岩石的Ga/Ge比率具有与沉积物相同的范围。沉积物和中性到酸性岩石中Zn的平均值具有相同的数量级。只有黑色页岩中有Zn和Pb富集报道过(Vine及Tourtelat, 1970)。Hanor (1979)的总结研究,说明沉积物中Pb和Zn的两个潜在来源是有机部分和无机相。比较原生闪锌矿Ga/Zn比率和火成岩与沉积岩中的比率,Zn的相对富集就变得很清楚。如果Zn是变质作用时从粘土、云母、辉石及闪石中和沉积物的有机部分释放出来的话,那么图3中Ga/Ge比率的跳跃是可以解释的。

### 例3 锡石中W和Ta

当研究巴西地盾(前寒武纪)的Sn-W矿床,以及玻利维亚锡的成矿区14个志留纪到第三纪矿床,和南非、中非、东南亚和欧洲的各种矿床的锡石中的痕量及微量元素时,曾经发现,一些元素如W、Ga、Sc、Ti、Zr、Hf、Ta、Nb显出某些特征性的趋向。Ta和Nb的浓度在一定的成矿区内似乎从寒武纪时代到更近时期是降低的。各个矿床浓度的平均值表明在每一成矿区内有随着时间增高的趋势。Ga与Se的行为看来有些和W相似。Ti、Zr和Hf在大部分矿床中广泛的散布在至少两个数量级中。而且,还观察到Hf/Zr比率从伟晶岩的锡石到热液锡石降低。当绘制W/Sn—W/Ta变化图解时,看到在许多矿床中W/Sn原子比率很少超过 $5 \times 10^{-3}$ 。比较每一矿床中的资料,发现某些锡石样品具有较低的W/Sn比率,而大部分样品沿W/Sn和W/Ta增加趋势散布。在W/Sn比率的极限处在W/Ta增加方向可以看到广泛分散;这是单独由于Ta的进一步增加造成的。在 $W/Sn \approx 5 \times 10^{-3}$ 以下的场中,集中了所有采自含Sn伟晶岩、含Sn花岗岩、长英岩、石英岩及它们的重砂的那些样品。这些岩体有一共同的非常富于二氧化硅的特点。观察到的上部极限和 $WO_3$ 在 $SnO_2$ 晶格中的溶解度没有关系。因此可得出结论,从次火山矿床来的锡石的W/Sn比率具有比那些来自高 $SiO_2$ 岩石的锡石大得多的W/Sn值。

可以认为 $SnO_2$ 中的W/Sn比率是受相应流体相中各种含W阴离子种属的活度控制的。伟晶岩、花岗岩和长英岩中 $SnO_2$ 是从富含 $H_4SiO_4$ 的熔浆结晶出来的(图4中场I)。二氧化硅饱和溶液当沿着热液梯度冷却时可以形成亲水的胶体溶液(图4中场II)。由于 $SnO_2$ 和 $WO_3$ 表现一种形成胶体系的强烈趋势(Boydell, 1928; Gundlach及Thormann, 1960; Doucet, 1964), Sn及W的搬运可能是受富含二氧化硅胶体溶液驾驭的,在这里各种胶质是彼此稳定的。这样一种机理可以用来解释锡石与黑钨矿在石英岩和与岩基伴生的长英岩中的局部富集,就如在玻利维亚“席状”矿床(Schneider及Lehmann, 1977)和在南非布什维尔德(Crocker及Martini, 1976)所观察到的。黑钨矿在水热溶液中的溶解度被认为是随它们的化学成分而变化的,例如,白钨矿的溶解度强烈地取决于 $Cl^-$ 的浓度和温度