

热液矿床中萤石的稀土元素地球化学及其地质意义

孙海瑞^{1,2}, 黄智龙¹, 周家喜¹, 冷成彪¹, 甘婷^{1,2}

(1. 中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 萤石是许多热液矿床中重要的脉石矿物, 其稀土元素含量及相关参数(如 Σ REE、LREE/HREE、Eu/Eu⁺、Ce/Ce*、Y/La、Tb/Ca - Tb/La 图解等)能为揭示成矿流体性质、来源与演化, 建立成矿模式, 评价区域成矿潜力等提供重要信息。然而, 随着微区分析技术的日趋成熟, 原位实测数据显示, 萤石中微量元素(包括稀土元素)的分配在显微尺度上可能具有不均一性, 致使依据萤石溶液法获得的稀土元素含量所反映地质信息的可靠性受到质疑。因此, 在应用萤石稀土元素地球化学探讨相关地质问题前, 有必要加强萤石微观结构的观察和配套的流体包裹体以及相关同位素组成分析。本文在综述萤石稀土元素地球化学研究基础上, 初步探讨了影响萤石稀土元素不均一分配的主要机制, 以期对萤石稀土元素在热液矿床成因研究中的应用提供借鉴。

关键词: 稀土元素; 不均一分配; 萤石; 热液矿床

中图分类号: P578.3⁺1; P595

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2014)01-0185-09

Rare earth elements geochemistry of fluorite in hydrothermal deposits and its geological significance

SUN Hai-rui^{1,2}, HUANG Zhi-long¹, ZHOU Jia-xi¹, LENG Cheng-biao¹ and GAN Ting^{1,2}

(1: State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Rare earth elements are important tracers in probing the source of ore-forming fluid and discussing the process of hydrothermal mineralization. As a calcic mineral, fluorite is one of the most important gangue or ore minerals present under various temperature conditions in many hydrothermal deposits. REE³⁺ tends to enter the crystal lattice of fluorite, attributed to the similarity of ion radius and crystallochemistry between Ca²⁺ and REE³⁺. In addition, fluorite is a significant medium in the study of hydrothermal deposits. The rare earth elements in the fluorite are susceptible to the source of fluid, the condition of leaching rocks during migration and evolution, the chemical composition, redox conditions and the form of transportation in the fluid. Besides, the rare earth elements content and relative geochemical parameters of fluorite, such as Σ REE, LREE/HREE ratio, Eu, Ce, Y anomaly, Ta/Ca - Ta/La diagram, Y/La ratio and mode of occurrence of REE²⁺ (except Eu²⁺), and other rare earth element geochemical characteristics could provide important geological information

收稿日期: 2013-01-13; 修订日期: 2013-07-18

基金项目: 中国科学院矿床地球化学国家重点实验室“十二五”项目群(SKLOGD-ZY125-02); 国家自然科学基金项目(41102055, 41102053); 山东黄金集团科研项目

作者简介: 孙海瑞(1987-), 男, 汉族, 博士研究生, 矿床地球化学专业, E-mail: HaiRuiSun@126.com; 通讯作者: 黄智龙, huangzhi-long@vip.gyig.ac.cn.

网络出版时间: 2013-11-19; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.1966.P.20131119.1104.003.html>

concerning the source, physico-chemical property and the evolutionary process of the hydrothermal fluid, and they could also provide message crucial for developing metallogenic model and making inferences about the metallogenic potential of the regions in which they occur. However, with the development of the microanalysis technology, the in-situ trace element analysis of fluorite implies that it is probable that the distribution of trace elements (including rare earth elements) of fluorite is inhomogeneous at the micro level, which might result in the questioning of applying rare earth elements, obtained by the solution method, of fluorite in the hydrothermal deposit to probing the geological information. Therefore, it is necessary to pay more attention to the comprehensive study of fluorite in microstructure, fluid inclusion and isotopic analysis before applying the rare earth element geochemistry to probing relevant geological issues. Thus, in this paper, the authors summarized recent status and progress in rare earth elements geochemistry of fluorite, and discussed the dominant mechanisms leading to inhomogeneity in rare earth elements distribution in fluorite tentatively, looking forward to providing more valuable reference for rational understanding of rare earth element geochemistry of fluorite in the hydrothermal deposit.

Key words: rare earth element; inhomogeneity; fluorite; hydrothermal deposit

稀土元素(REE)是示踪成矿流体来源和反演热液成矿作用过程的有效手段之一(Lottermoser, 1992; 周家喜等, 2010, 2012)。含钙矿物是稀土元素的重要载体,是探究热液成矿作用过程中稀土元素地球化学行为的重要介质(Möller and Morteani, 1983)。萤石可以形成于不同的温度环境,是重要的含钙矿物,也是许多矿床中重要的脉石(矿石)矿物(Schwinn and Markl, 2005; Badanina *et al.*, 2006; Smolyanskii and Bogomolov, 2011)。实验岩石学研究表明,萤石不仅能强烈富集稀土元素,而且可以继承热液流体的稀土元素配分形式(Sallet *et al.*, 2005),因此,萤石中稀土元素的含量及相关参数能为揭示成矿流体物质来源、性质与演化以及反演热液成矿作用过程提供重要信息(Bau and Moller, 1992; Smith *et al.*, 2000),并为成矿预测提供依据(Möller *et al.*, 1976; Eppinger and Closs, 1990)。然而,随着萤石微小色带的发现(Strong *et al.*, 1984)和微区分析技术的成熟,人们意识到萤石中微量元素在显微尺度上的分配可能存在不均一性,由此引发了对依据萤石溶液法测得稀土元素含量及相关参数所获得认识的质疑(Bosze and Rakovan, 2002; Gagnon *et al.*, 2003)。关于不均一性的形成机制,目前尚未统一(Paterson *et al.*, 1989; Fouke and Reeder, 1992; Pauette and Reeder, 1995; Watson and Liang, 1995)。本文在综述萤石稀土元素地球化学研究基础上,评述诱导萤石中稀土元素分配不均一性的主要因素,并给出应用萤石稀土元素合理揭示相应地质信息的条件或建议。

1 萤石稀土元素地球化学研究现状

萤石主要成分是 CaF_2 。由于 Ca^{2+} 与 REE^{3+} 离子半径相近,因此, REE^{3+} 易于以类质同像的方式进入萤石的晶格中(曹俊臣, 1997)。过去通过溶液法获得的萤石稀土元素数据为热液矿床的成因研究提供了重要信息,特别是在揭示成矿流体的性质、示踪成矿流体来源与演化、判别矿床成因类型和指示找矿方向等方面。

1.1 成矿物理化学条件的反映

萤石中轻、重稀土元素分异特征、 Y/Ho 比值、 Ce 和 Eu 异常特征等与热液体系的温压条件、 pH 和 Eh 值及流体组分密切相关(Kempe *et al.*, 2002; Schwinn and Markl, 2005),因此,这些参数特征能反映出成矿流体的相关信息。

一般认为,在低 pH 值和较少络合阴离子存在的条件下, REE 分异($\text{La}/\text{Lu} > 1$) 主要与吸附作用有关,在含有碳酸根、碳酸氢根或者卤素作为络合阴离子的碱性流体中,稀土元素的分异($\text{La}/\text{Lu} < 1$) 主要受络合反应的控制,并产生与前者相反的分馏效果(Bau, 1991; Lottermoser, 1992)。Baumhalde 萤石矿床位于德国的 Schwarzwald 地区,是研究热液过程稀土元素分异因素的理想地区(Schwinn *et al.*, 2003)。该矿床中可见早期萤石被后期萤石交代现象,后期萤石在阴极发光(CL)照射下呈亮白色或浅灰色,具有明显的结晶序列(图 1),其稀土元素具有从早期(GS71Fl-3) $\text{La}/\text{Lu} > 1$ 演化为晚期(GS71Fl-

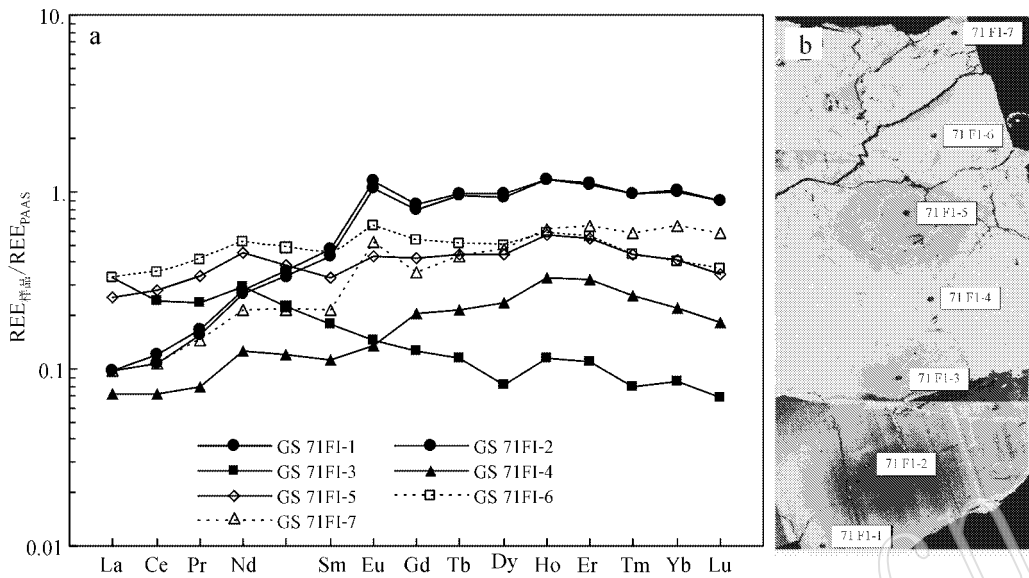


图 1 Baumhalde 矿床中萤石 (GS71) 的稀土元素配分图解 (a) 和阴极发光图像 (b) (据 Schwinn and Markl, 2005 修改)
Fig. 1 Post-Archaeon Australian Shale-normalized REE patterns (a) and cathodoluminescence images (b) of fluorite, sample GS71, Baumhalde deposit (modified after Schwinn and Markl, 2005)

7) $La/Lu < 1$ (图 1) 的特征 (Schwinn and Markl, 2005)。Möller (1991) 通过理想络合作用的计算研究认为, 在流体 90% 结晶的情况下, 萤石的稀土元素配分形式向 LREE 强烈亏损而 HREE 轻微亏损的方向演化。这种特征与样品 GS 71 的变化趋势相似, 说明后期结晶的萤石形成于封闭体系中, 并主要受络合作用影响。此外, 在该地区内华力西运动后的萤石矿化热液流体均具有较高的盐度, 进一步说明在高盐度流体中稀土元素的分配行为主要受络合作用的影响, 而吸附作用居于次要地位 (Schwinn and Markl, 2005)。Buhn 等 (2003) 对具有连续生长序列特征萤石的研究发现, 萤石从早期到晚期 LREE 含量逐渐降低, HREE 含量则相对富集 (图 2b、2c); Y 作为类稀土元素, 相对于 Ho 和其它 HREE 来讲, 逐渐亏损, Y/Ho 比值逐渐降低 (图 2d)。这种演化趋势与流体中受主导作用络合阴离子的转变有密切联系, 在 $CaCO_3 + 2 F^- + H^+ = CaF_2 + HCO_3^-$ 反应作用下, 流体中的 F^- 逐渐降低而 HCO_3^- 逐渐升高, 从而使流体发生中和, 并导致碳酸盐超过氟化物成为流体中的主要络合物 (Buhn *et al.*, 2003)。在热液体系中, 相对于氟化物来讲, 碳酸盐对 Ho 的络合能力更强, 从而导致后期流体 Y/Ho 比值降低 (Bau, 1996)。萤石从早期到晚期 Th/U 比值逐渐降低的趋势进一步说明, 相对于氟化物来讲, 流体中碳酸盐

更占优势 (Buhn *et al.*, 2003)。萤石轻、重稀土元素的分异以及 Y/Ho 比值的变化对于揭示流体的化学组成和改变可以提供重要的信息。

萤石的 Ce 和 Eu 异常以及除 Eu^{2+} 外其它 REE^{2+} 可以指示流体的温度和氧化还原条件 (Bau and Möller, 1992; Bau and Dulski, 1995; Kempe *et al.*, 2002; Sasmaz *et al.*, 2005)。一般认为, Ce 异常形成的前提是流体中 $Ce(III)$ 被氧化成 $Ce(IV)$, 形成 $Ce(IV)$ 的化合物, 在稀土元素的活化、迁移和固着过程中, $Ce(IV)$ 具有不同于相邻稀土元素的地球化学行为, 从而导致其与相邻稀土元素的分馏 (Bau *et al.*, 2003)。Bau and Möller (1992) 认为在高温环境 ($>200 \sim 250^\circ C$) 中大量 Eu 以 $Eu(II)$ 的形式存在。 $Eu(II)$ 具有较大的离子半径, 不利于对 Ca^{2+} 的置换替代, 从而造成 Eu 与其它稀土元素的去耦, 导致萤石 Eu 负异常。英格兰 Pennine 南、北矿区均发育密西西比河谷型 (MVT) 贱金属和萤石矿床, Bau 等 (2003) 对南、北矿区萤石矿床中的萤石进行了系统对比研究, 发现南部矿区 Blue John 萤石与该区萤石 REY (REE + Y) 整体特征相近, 可以代表整个南部矿区 REY 特征, 矿区萤石具有低 REY 含量、Ce 负异常并缺少 Eu 异常的特征 (图 3), 北部矿区则相反, 萤石表现出较高的 REY 含量、无 Ce 异常和强烈的 Eu 正异常 (图 3)。造成这种差异性的原因 Bau 等 (2003) 认为是南

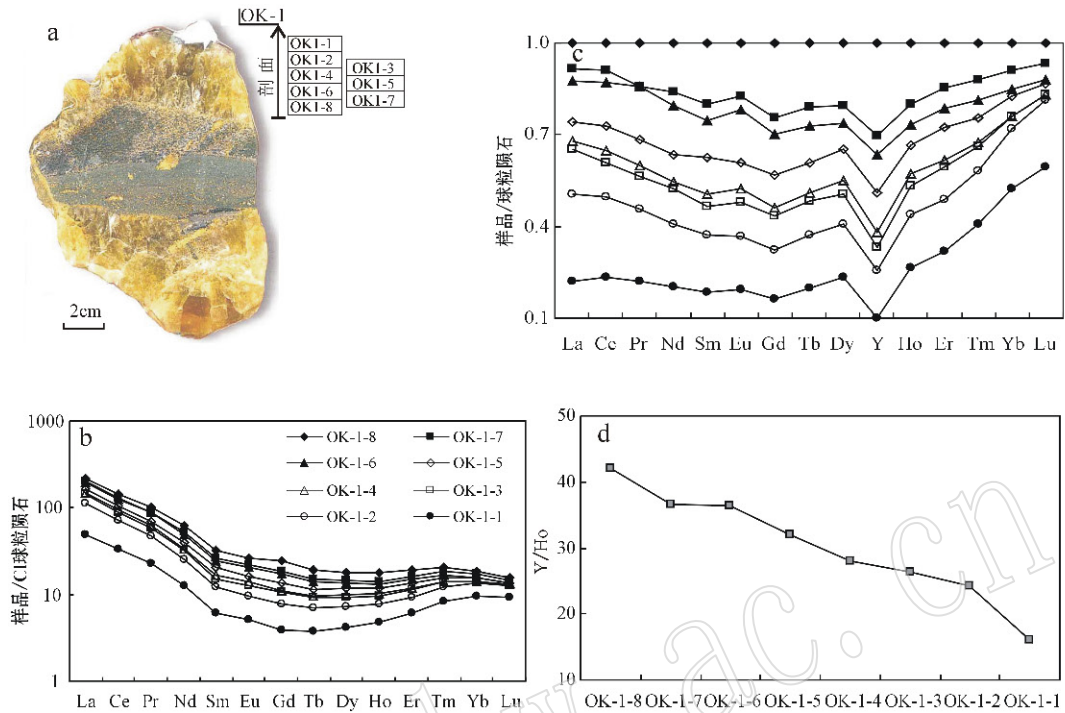


图 2 Okorusu 萤石矿床萤石(OK1)的剖面(a)、稀土元素配分图解(b,c)和 Y/Ho 比值(d)(据 Buhn *et al.*, 2003 修改)
Fig. 2 Profile of sample OK1 from the Okorusu fluorite deposit (a), the rare earth element distribution (b, c) and the Y/Ho ratio diagram (d) of sample OK1(modified after Buhn *et al.*, 2003)

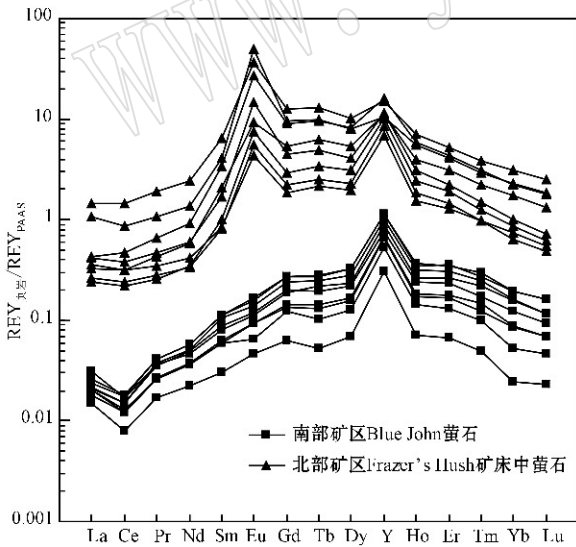


图 3 英格兰 Pennine 南部矿区 Blue John 萤石和北部矿区 Frazer's Hush 矿床中萤石的 REY(REE + Y)标准化配分图解(据 Bau *et al.*, 2003 修改)

Fig. 3 Post-Archaeon Australian Shale-normalized REY (REE + Y) patterns of Blue John fluorite from South Pennine Orefield, England, and fluorite samples from Frazer's Hush Mine, North Pennine Orefield, England (modified after Bau *et al.*, 2003)

部矿区萤石矿化流体没有经历 200℃ 以上的演化,而北部矿区具有 200℃ 以上的经历,并推测北部矿区流体的来源深度可能大于南部矿区。Kempe 等(2002)对德国、哈萨卡斯坦以及蒙古国阿尔泰地区 Sn-W 矿床中的萤石进行电子顺磁共振(EPR)、吸收光谱系统研究,发现了二价稀土元素 Sm^{2+} 、 Yb^{2+} 、 Tm^{2+} 、 Ho^{2+} ,并指出 Sm^{2+} 、 Yb^{2+} 、 Tm^{2+} 、 Ho^{2+} 的存在机制是 $\text{REE}^{3+} + \text{Fe}^{2+} = \text{REE}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$,其中, Fe^{3+} 的存在说明萤石结晶时流体为还原环境。

1.2 成矿流体来源与演化的示踪

萤石 REE 含量和 LREE/HREE 比值可以指示成矿流体迁移和演化过程中淋滤岩石的类型(Fleischer, 1969; Sanchez *et al.*, 2010),从而为成矿流体来源和迁移路径的判别提供重要信息。Fleischer (1969)指出萤石矿床的围岩为伟晶岩时,萤石表现出重稀土元素富集的特征,围岩为碱性岩时,表现出轻稀土元素富集的特征;在稀土元素含量上,围岩为沉积岩时(大理岩除外),萤石常表现为低稀土元素含量,围岩为火山岩时则表现出较高的稀土元素含量。曹俊臣(1997)将中国的萤石矿床按赋矿围岩岩性特征分为 3 类:酸-中酸性岩浆岩(主要指各类花岗

岩)及其接触带的矿床、火山岩及次火山岩中的矿床以及各类沉积岩中的矿床;围岩不同时,萤石的稀土元素含量和 LREE/HREE 比值具有规律性的变化:从花岗岩-火山岩、次火山岩-各类沉积岩,稀土元素含量逐渐降低, LREE/HREE 比值逐渐升高(图 4)。

萤石稀土元素特征的改变可以指示流体演化趋势。Bilal 和 Becker(1979)认为萤石稀土元素地球化学特征受热液中稀土元素络合形式的影响:如在 F 含量较高的条件下($F > 10^{-3}M$),稀土元素主要以双 F 的形式络合,稳定常数从 La 到 Lu 逐渐升高,而在 F 含量较低的条件下($F < 10^{-3}M$),稀土元素主要以单 F 的形式络合,稳定常数在 Tb 达到极值。Eppinger and Closs(1990)认为元素 Y 一般在早期萤石

中富集,在后期萤石中亏损,此外,在封闭系统中早期萤石的结晶会导致晚期萤石的中稀土元素富集。Strong 等(1984)对加拿大纽芬兰 St. Lawrence 地区具有明显流体演化序列特征萤石的研究发现,从早期 4 到晚期 1,萤石的 ΣREE 呈现逐渐降低的趋势,稀土元素标准化极值从 3、4 带的 Yb 变为 1、2 带的 Dy,并且 Y 异常呈现从早期到晚期增强的趋势(图 5)。这些变化特征与 Eppinger 和 Closs(1990)所述的流体演化趋势则相反,这可能与该区萤石结晶的多阶段性有关,是多阶段具有不同 F 含量流体结晶的结果(Strong *et al.*, 1984),此外,萤石 Y 和 Ho 的分异也可以提供关于流体组分演化的信息,其比值可以用来指示流体的运移距离(Bau and Dulski, 1995)。

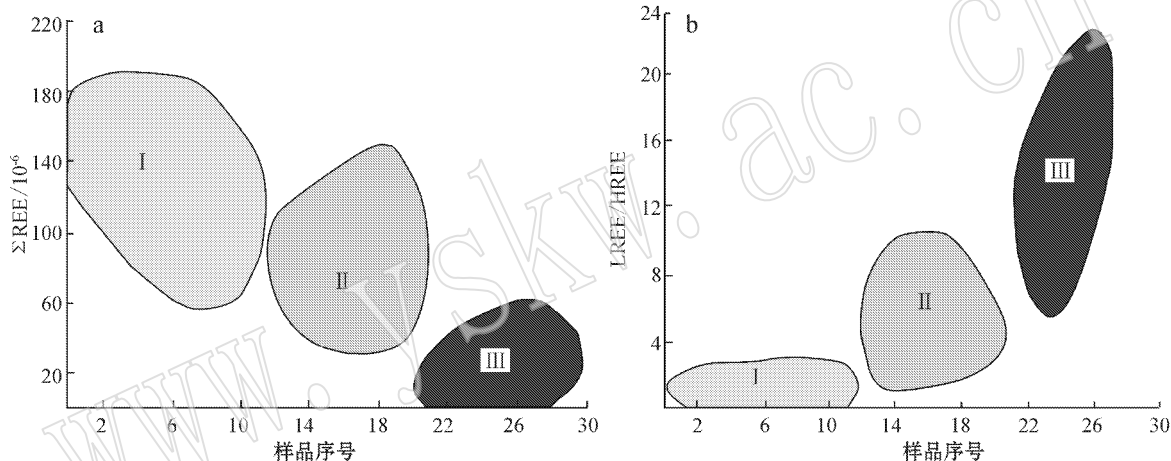


图 4 各类岩石中萤石稀土元素含量(a)及轻、重稀土元素比值(b)据曹俊臣,1997修改)

Fig. 4 Content of REE elements (a) and ratio of LREE/HREE (b) of fluorite in three kinds of rocks (modified after Cao Junchen, 1997)

I—花岗岩中萤石; II—火山岩中萤石; III—沉积岩中萤石

I—fluorite in granite; II—fluorite in volcanics; III—fluorite in sedimentary rock

1.3 矿床成因类型的判别

萤石 Tb/Ca - Tb/La 图解和 Y/La 原子数比值常作为矿床成因类型的判别标志(Möller *et al.*, 1976; Möller and Morteani, 1983; Bau and Dulski, 1995),并在热液矿床研究中得到了广泛的应用。Möller 等(1976)通过对大量萤石矿床的统计研究发现,萤石的 Tb/Ca - Tb/La 图解可以有效地区分伟晶岩型、热液型以及沉积型萤石矿床(图 6),也可以应用于存在萤石共生的其它金属和非金属矿床中,其纵坐标(Tb/Ca 比值)代表萤石形成的地球化学环境,横坐标(Tb/La 比值)表示稀土元素的分异程度。内蒙古七一山萤石矿床矿化呈脉状、网脉状等分布于似斑状花岗岩岩体的周围,与侵入体关系密切,赵省民等(2002)研究发现,萤石在 Tb/Ca - Tb/La

图解上,除一件样品落在伟晶岩区外,其余样品均落入热液成因的区域内,进一步证明该矿床与岩浆热液有成因联系。苏莫查干敖包矿床是迄今为止在全球范围内找到的最大规模单一萤石矿床(聂凤军等 2007),关于其成因一直存在争议,许东青等(2009)通过萤石稀土元素地球化学研究发现,不同期次萤石在 Tb/Ca - Tb/La 图解上均显示热液成因特征。其成矿年龄(与萤石共生的蚀变矿物绢云母和伊利石样品的 K-Ar 同位素年龄值分别为 141.5 ± 1.2 Ma 和 137.6 ± 1.1 Ma)与区域花岗岩类岩浆活动时间(138 ± 4 Ma)有一致性,进一步证明与岩浆热液活动有关(许东青, 2009)。Bau 和 Dulski (1995)将稀土元素进一步扩展为 REY(REE + Y), Y 的地球化学行为与 HREE 相近,因此,可以将 Y/La

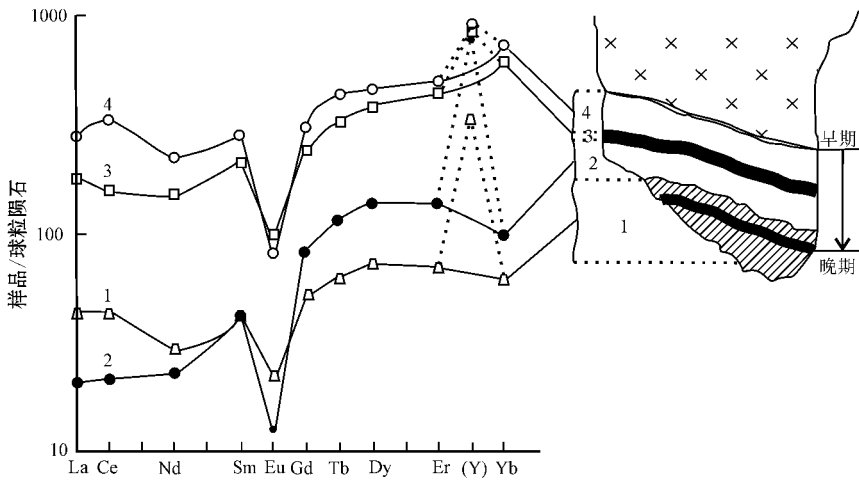


图 5 具有明显结晶序列特征萤石的稀土元素标准化配分图解和含量变化特征(据 Strong 等, 1984)

Fig. 5 Variation of rare earth element patterns and abundances in successive periods of crystallization (after Strong *et al.*, 1984)

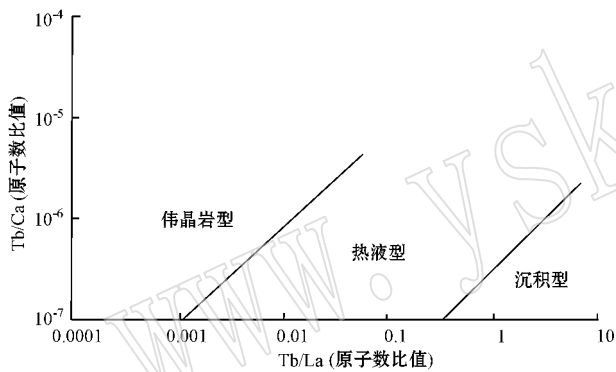


图 6 3 种不同成因类型萤石矿床中萤石的 Tb/Ca - Tb/La 比值关系(据 Möller *et al.*, 1976)

Fig. 6 Tb/Ca - Tb/La relationship in fluorspars of three different genetic groups (after Möller *et al.*, 1976)

比值等价于 $(\text{HREE} + \text{Y})/\text{LREE}$ 或者 Tb/La 比值, 用于评价稀土元素分异的程度 (Barbieri *et al.*, 1983; Bau and Dulski, 1995)。Barbieri 等 (1983) 通过对西班牙 Sardinia 岛内热液萤石、围岩以及世界其它地区不同围岩中萤石的 Y/La 比值对比研究, 发现该区内萤石中的稀土元素含量变化较大, 而不同围岩 Y/La 比值基本一致, 这种特征为西班牙 Sardinia 地区萤石矿床成因研究提供了进一步的证据。

1.4 指示找矿方向

萤石稀土元素及 Y 的含量、 $(\text{Tb}/\text{Yb})_n$ 和 $(\text{La}/\text{Yb})_n$ 比及 δEu 和 δCe 等也是重要的找矿标志。以墨西哥中南部萤石矿化为例, Sierra Cuchillo 地区发育大量方解石-石英-萤石脉, Eppinger 和 Closs (1990) 研究发现该区 Chavez 远景区与 Black Range

地区 Chlorid 矿区浅层低温 Au-Ag 脉具有相似的地质特征, 两区萤石在 Eu 异常特征以及 Y、Be、Ti、U 和 Sr 含量上具有很大的相似性, 据此认为在 Chavez 远景区贫矿脉的一定深度可能发现与 Chlorid 矿区相似的贵金属矿化。在墨西哥西南地区, Hill 等 (2000) 研究发现该区不同类型矿床 (或远景区) 内萤石的 REE、Sc、Sr 的含量, Sc/Eu_n 、 $(\text{Tb}/\text{Yb})_n$ 、 $(\text{La}/\text{Yb})_n$ 以及 Eu、Ce 异常可以有效指示低盐度低温热液贵金属矿化的存在, 并且通过上述地球化学信息和流体包裹体的研究结果, 预测研究区内两个萤石矿化地区可能存在低盐度贵金属矿化。

2 稀土元素的不均一性

Strong 等 (1984) 对加拿大纽芬兰 St. Lawrence 萤石矿床中萤石的研究发现, 萤石颜色变化指示萤石存在生长环带, 不同环带间稀土元素含量特征具有明显的变化。这从宏观上表明同一矿区内不同世代萤石之间存在稀土元素分配上的差异。从微观上 Bosze 和 Rakovan (2002) 通过阴极发光 (CL) 照射, 发现萤石晶体存在不同扇区, 对不同扇区稀土元素含量开展同步辐射 X 射线荧光显微分析 (SXRFMA) 发现萤石晶体不同扇区间稀土元素含量存在不一致性, 这种不一致性导致 Tb/Ca - Tb/La 图的成因类型判别出现差错。Gagnon 等 (2003) 通过 LA-ICP-MS 对 4 个萤石-稀土矿床中的萤石进行微区分析研究, 发现萤石内稀土元素组成具有不均

一性,并导致 Tb/Ca - Tb/La 判别图解所指示的矿床成因信息与矿床的实际成因类型间存在矛盾。

造成萤石稀土元素分布不均一性的原因可能有以下几方面：① 结晶过程中矿物晶体周围流体(或熔体)介质的不均一性(Paterson *et al.*, 1989); ② 不同晶面之间生长速率的差异性(Watson and Liang, 1995); ③ 不同晶面生长机制的差异性(Fouke and Reeder, 1992); ④ 各向异性矿物中不同

晶面结构之间的不同(Paquette and Reeder, 1995); ⑤ 晶体内不同扇形区对稀土元素亲和性影响(Bosze and Rakovan, 2002)等等。美国新墨西哥州 Hansonburg 和纽约 Long Lake 两个热液矿床的萤石发育明显的扇形区(图 7), Bosze 和 Rakovan(2002)对其进行系统研究发现萤石晶体内不同扇形区相同稀土元素的分配系数和元素含量均不同(表 1), 稀土元素在不同扇形区内的亲和性有很大差异。

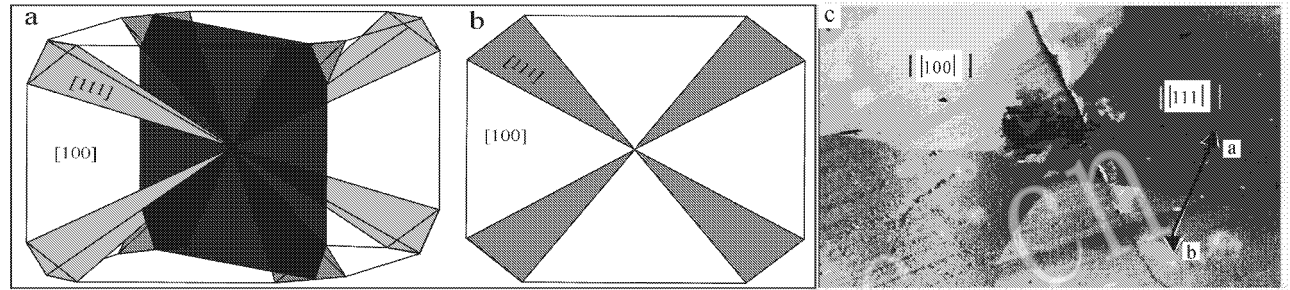


图 7 立方体-八面体萤石的晶体内部形态图解(a, b)和 CL 图像(c)(据 Bosze and Rakovan 2002)

Fig. 7 Schematic diagram of a cubo-octahedral fluorite crystal showing the internal morphology of the crystal (a, b) and cathodoluminescence image(c)(modified after Bosze and Rakovan, 2002)

a—[111] 为灰色,是八面体扇形区,[100]为白色,是立方体部分;b—a 中可见带颜色部分,即切穿晶体的 [110];c—立方体-八面体 [110] 截面的阴极发光图像,深色区域是 [111] 浅色区域是 [100],箭头表示垂直于 [111] 和 [100] 的 SXRfMA(同步辐射 X 射线荧光微区分析)线扫描位置

a—the octahedral sectors, [111], are shaded gray, the cube sectors, [100], are white; b—[110] slice through the crystal as illustrated by the tinted section in a; c—cathodoluminescence image taken of a [110] section of a cubo-octahedral fluorite crystal, similar to the section illustrated in (b), the regions with dark (blue) luminescence are the [111], and the light (blue) regions are the [100], the arrow represents the position of a SXRfMA line scan taken perpendicular to the [111] and [100] boundary

表 1 Long Lake 萤石矿床中萤石内 [111] 和 [100] 带稀土元素的平均含量、标准偏差和分配系数(据 Bosze 和 Rakovan, 2002)
Table 1 Mean concentration, standard deviation and distribution coefficients for partitioning of the REE between the [111] and [100] in Long Lake fluorites (after Bosze and Rakovan 2002)

稀土元素	[111] 平均含量	[100] 平均含量	[111] 标准偏差	[100] 标准偏差	95% C [111] ^b	95% C [100] ^b	平均 K _d ^c	K _d ^d
Ce	24.2	6.9	6.2	4.1	20.2~28.1	4.4~9.3	3.5	2.2~6.3
Nd	69.4	12.2	5.9	4.2	65.7~73.2	9.0~15.4	5.7	4.3~8.1
Gd	24.0	10.8	1.2	1.2	23.2~24.8	9.9~11.6	2.2	2.0~2.5
Dy	28.8	20.2	2.1	1.0	27.5~30.2	19.3~21.1	1.4	1.3~1.6
Ho	22.4	14.8	1.2	0.9	21.8~23.1	14.1~15.5	1.5	1.4~1.6
Er	20.4	12.1	1.6	1.3	20.2~21.4	11.9~13.3	1.7	1.5~1.8
Tm	19.3	13.9	1.5	2.1	18.5~20.1	12.3~15.8	1.4	1.2~1.6

注: ^a 2 σ [111] 带内含量的变化区间; ^b 2 σ [100] 带内含量的变化区间; ^c 代表平均 K_d[111]/[100]; ^d 代表 2 σ 晶内 K_d 的变化区间。

萤石流体包裹体成分分析表明个别包裹体中稀土元素含量可高达 $n \times 10^{-5} \sim n \times 10^{-4}$, 如 Ce $\approx 420 \times 10^{-6}$, Y $\approx 50 \times 10^{-6}$ (Gagnon *et al.*, 2004); 萤石受后期热液影响易于溶解和重结晶, 会对萤石的稀土元素分布特征造成很大影响; 另外萤石常含有稀土矿物的微粒包体, 这种包体矿物分布也可能导致萤石稀土元素分布的不均一性(Chesley *et al.*, 1991; Bau and Dulski, 1995) 此外, 萤石中细小乃至

纳米级稀土矿物颗粒也可能是影响萤石稀土元素不均一性的重要因素。上述研究表明, 在显微尺度上, 上述几个因素均也可能影响萤石中稀土元素的分布。

3 认识与建议

通过对溶液法萤石稀土元素地球化学研究现状的综述, 不难发现热液矿床中萤石的稀土元素含量及

相关参数不仅能为揭示成矿流体信息、示踪成矿流体来源与演化、反演成矿作用过程和判别矿床成因类型等提供重要的信息,还能为区域找矿指明方向,是重要的地球化学找矿指标。但随着萤石晶体显微尺度上稀土元素分配不均一性的发现,传统溶液法获得的萤石稀土元素含量数据所反映出地质信息的可靠性受到质疑。尽管萤石中稀土元素不均一分配的主控因素还在探索中,但笔者建议谨慎使用由溶液法获得的萤石稀土元素数据,即便是原位微区分析获得的稀土元素数据,也建议结合其它地质-地球化学资料进行合理解释。此外,笔者推测其它矿物晶体中微量元素(包括稀土元素)的分配也可能存在不均一性,因此,在应用不管是溶液法还是原位分析获得的单矿物微量元素数据探讨地质问题时,建议开展详细的显微组构观察和流体包裹体及同位素等配套的地球化学分析,并结合宏观地质特征。

致谢 感谢匿名审稿人对本文的耐心审核和编辑部人员对本稿件的细心编排。

References

Badanina E V, Trumbull R B, Dulski P, *et al.* 2006. The Behavior of Rare-Earth and lithophile trace elements in Rare-Metal Granites: A study of fluorite, melt inclusions and host rocks from the Khangilay Complex, Transbaikalia, Russia [J]. *The Canadian Mineralogist*, 44: 667~692.

Barbieri M, Tolomeo L, and Voltaggio M. 1983. Yttrium, Lanthanum and Manganese Geochemistry in Fluorite Deposits from Sardinia (Italy) [J]. *Chemical Geology*, 40: 43~50.

Bau M, 1991. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium [J]. *Chemical Geology*, 93: 219~230.

Bau M, and Moller P. 1992. Rare-Earth Element Fractionation in Metamorphogenic Hydrothermal Calcite, Magnesite and Siderite [J]. *Miner. Petrol.*, 4: 231~246.

Bau M and Dulski P. 1995. Comparative-Study of Yttrium and Rare-Earth Element Behaviors in Fluorine-Rich Hydrothermal Fluid [J]. *Contrib. Mineral. Petr.*, 119: 213~223.

Bau M. 1996. Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: Evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect [J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 123: 323~333.

Bau M, Romer R, Lüders V, *et al.* 2003. Tracing element sources of hydrothermal mineral deposits: REE and Y distribution and Sr-Nd-Pb isotopes in fluorite from MVT deposits in the Pennine Orefield, England [J]. *Mineralium Deposita*, 38: 992~1 008.

Bil H J, Sierro J and Lacroix R. 1967. Origin of Coloration in Some Fluorites [J]. *American Mineralogist*, 52(7~8): 1 003~1 008.

Bilal B A and Becker P. 1979. Complex formation of trace elements in geochemical systems-II. Stability of rare earths fluoro complexes in fluorite bearing model system at various ionic strengths [J]. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 41: 1 607~1 608.

Bosze S and Rakovan J. 2002. Surface-structure-controlled sectoral zoning of the rare earth elements in fluorite from Long Lake, New York, and Bingham, New Mexico, USA [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 66: 997~1 009.

Buhn B, Schneider J, Dulski P, *et al.* 2003. Fluid-rock interaction during progressive migration of carbonatitic fluids, derived from small-scale trace element and Sr, Pb isotope distribution in hydrothermal fluorite [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 67: 4 577~4 595.

Cao Junchen. 1997. REE geochemistry of fluorite deposit in China and physical characteristics of fluorite [J]. *Geology and Exploration*, 33(2): 18~23 (in Chinese).

Chesley J T, Halliday A N and Scrivener R C. 1991. Samarium-Neodymium Direct Dating of Fluorite Mineralization [J]. *Science*, 252: 949~951.

Dill H G, Hansen B T and Weber B. 2011. REE contents, REE minerals and Sm/Nd isotopes of granite- and unconformity-related fluorite mineralization at the western edge of the Bohemian Massif: With special reference to the Nabburg-Wolsendorf District, SE Germany [J]. *Ore Geology Reviews*, 40: 132~148.

Eppinger R G and Closs L G. 1990. Variation of Trace-Elements and Rare-Earth Elements in Fluorite—a Possible Tool for Exploration [J]. *Econ. Geol. Bull. Soc.*, 85: 1 896~1 907.

Fleischer M. 1969. The lanthanide elements in fluorite [J]. *Indian Mineralogist*, 10: 36~39.

Fouke B W and Reeder R J. 1992. Surface Structural Controls on Dolomite Composition—Evidence from Sectoral Zoning [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 56: 4 015~4 024.

Gagnon J E, Samson I M, Fryer B J, *et al.* 2003. Compositional heterogeneity in fluorite and the genesis of fluorite deposits: Insights from LA-ICP-MS analysis [J]. *Can. Mineral.*, 41: 365~382.

Gagnon J E, Samson I M, Fryer B J, *et al.* 2004. The composition and origin of hydrothermal fluids in a NYF-type granitic pegmatite, South Platte District, Colorado: Evidence from LA-ICP-MS analysis of fluorite- and quartz-hosted fluid inclusions [J]. *Can. Mineral.*, 42: 1 331~1 355.

Hill G T, Campbell A R and Kyle P R. 2000. Geochemistry of southwestern New Mexico fluorite occurrences implications for precious metals exploration in fluorite-bearing systems [J]. *J. Geochem. Explor.*, 68: 1~20.

Kempe U, Plotze M, Brachmann A, *et al.* 2002. Stabilisation of divalent rare earth elements in natural fluorite [J]. *Miner. Petrol.*, 76: 213~234.

Lottermoser B G. 1992. Rare earth elements and hydrothermal ore formation processes [J]. *Ore Geology Reviews*, 7: 25~41.

McPhie J, Kamenetsky V, Allen S, *et al.* 2012. The fluorine link between a supergiant ore deposit and a silicic large igneous province: Reply [J]. *Geology*, 40: 276.

Möller P, Parekh P P and Schneider H J. 1976. The application of Tb/Ca-Tb/La abundance ratios to problems of fluorspar genesis [J].

- Mineralium Deposita, 11: 111~116.
- Möller P and Morteani G. 1983. On the geochemical fractionation of rare earth elements during the formation of Ca-minerals and its application to problems of the genesis of ore deposits [A]. Augustithis S S. The significance of trace elements in solving petrogenetic problems and controversies [C]. Athens: Theophrastus Publications.
- Möller P. 1991. REE fractionation in hydrothermal fluorite and calcite. source, transport and deposition of metals [J]. Balkema, Rotterdam. 91~94.
- Nie Fengjun, Xu Dongqing, Jiang Sihong, et al. 2007. Geological features and origin of Sumoqagan Obo superlarge independent fluorite deposit, Inner Mongolia [J]. Mineral Deposits, 27(1): 1~13 (in Chinese with English abstract).
- Pauette J and Reeder R J. 1995. Relationship between Surface-Structure, Growth-Mechanism, and Trace-Element Incorporation in Calcite [J]. Geochim Cosmochim Acta, 59: 735~749.
- Paterson B A, Stephens W E and Herd D A. 1989. Zoning in Granitoid Accessory Minerals as Revealed by Backscattered Electron Imagery [J]. Mineral. Mag., 53: 55~61.
- Sallet R, Moritz and Fontignie D. 2005. The use of vein fluorite as probe for paleofluid REE and Sr-Nd isotope geochemistry: The Santa Catarina Fluorite District, Southern Brazil [J]. Chemical Geology, 223: 227~248.
- Sasmaz A, Yavuz F, Sagioglu A, et al. 2005. Geochemical patterns of the Akdagmadeni (Yozgat, Central Turkey) fluorite deposits and implication [J]. J. Asian Earth Sci., 24: 469~479.
- Schwinn G, Markl G, Baldorj B, et al. 2003. Comparative geochemical study of different hydrothermal vein deposits of the Schwarzwald (Germany) and implications for ore-forming processes [J]. EGS-AGU-EUG Joint Assembly, 1: 1059.
- Schwinn G and Markl G. 2005. REE systematics in hydrothermal fluorite [J]. Chemical Geology, 216: 225~248.
- Sanchez V, Cardellach E, Corbella M, et al. 2010. Variability in fluid sources in the fluorite deposits from Asturias (N Spain): Further evidences from REE, radiogenic (Sr, Sm, Nd) and stable (S, C, O) isotope data [J]. Ore Geology Reviews, 37: 87~100.
- Smith M P, Henderson P and Campbell L S. 2000. Fractionation of the REE during hydrothermal processes: Constraints from the Bayan Obo Fe-REE-Nb deposit, Inner Mongolia, China [J]. Geochim Cosmochim Acta, 64: 3141~3160.
- Smolyanskii P L and Bogomolov E S. 2011. Structural-Morphological and REE Geochemical Control of the Correctness of Sm-Nd Dating for Fluorite Formation in the Garsonui Deposit, Eastern Transbaikalia [J]. Petrology, 19: 297~302.
- Strong D F, Fryer B J and Kerrich R. 1984. Genesis of the St-Lawrence Fluorspar Deposits as Indicated by Fluid Inclusion, Rare-Earth Element, and Isotopic Data [J]. Econ. Geol., 79: 1142~1158.
- Watson E B and Liang Y. 1995. A simple model for sector zoning in slowly grown crystals; implications for growth rate and lattice diffusion, with emphasis on accessory minerals in crustal rocks [J]. American Mineralogist, 80: 1179~1187.
- Wood S A. 1990. The Aqueous Geochemistry of the Rare-Earth Elements and Yttrium. 2. Theoretical Predictions of Speciation in Hydrothermal Solutions to 350-Degrees-C at Saturation Water-Vapor Pressur [J]. Chemical Geology, 88: 99~125.
- Veksler I V, Dorfman A M, Kamenetsky M, et al. 2005. Partitioning of lanthanides and Y between immiscible silicate and fluoride melts, fluorite and cryolite and the origin of the lanthanide tetrad effect in igneous rocks [J]. Geochim Cosmochim Acta, 69: 2847~2860.
- Xu Dongqing. 2009. Geological Setting, Features and Origin of the Sumoqagan Obo Super-large Fluorite Mineralized District [D]. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences (in Chinese with English abstract).
- Xu Dongqing, Nie Fengjun, Qian Mingping, et al. 2009. REE geochemistry and genesis of Sumoqagan Obo superlarge fluorite deposit [J]. Mineral Deposits, 28(1): 29~41 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Xingmin, Nie Fengjun, Jiang Sihong, et al. 2002. REE geochemistry and genesis of Dongqiyishan fluorite deposit, Inner Mongolia [J]. Mineral Deposits, 21(3): 311~317 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Jiaxi, Huang Zhilong, Zhou Guofu, et al. 2010. Sources of the Ore Metals of the Tianqiao Pb-Zn Deposit in Northwestern Guizhou Province: Constraints from S, Pb Isotope and REE Geochemistry [J]. Geological Review, 56(4): 513~524 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Jiaxi, Huang Zhilong, Zhou Guofu, et al. 2012. C, O isotope and REE geochemistry of the hydrothermal calcites from the Tianqiao Pb-Zn ore deposit in NW Guizhou Province, China [J]. Geotectonica et Metallogenia, 36(1): 93~101 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 曹俊臣, 1997. 中国萤石矿床稀土元素地球化学及萤石的矿物物理特征 [J]. 地质与勘探, 33(2): 18~23.
- 聂凤军, 许东青, 江思宏, 等. 2007. 内蒙古苏莫查干敖包特大型萤石矿床地质特征及成因 [J]. 矿床地质, 27(1): 1~13.
- 许东青. 2009. 内蒙古苏莫查干敖包超大型萤石矿化区形成环境、地质特征及成矿机理研究 [D]. 北京: 中国地质科学院.
- 许东青, 聂凤军, 钱明平, 等. 2009. 苏莫查干敖包超大型萤石矿床的稀土元素地球化学特征及其成因意义 [J]. 矿床地质, 28(1): 29~41.
- 赵省民, 聂凤军, 江思宏, 等. 2002. 内蒙古东七-山萤石矿床的稀土元素地球化学特征及成因 [J]. 矿床地质, 21(3): 311~317.
- 周家喜, 黄智龙, 周国富, 等. 2010. 黔西北赫章天桥铅锌矿床成矿物质来源: S-Pb 同位素和 REE 制约 [J]. 地质论评, 56(4): 513~524.
- 周家喜, 黄智龙, 周国富, 等. 2012. 黔西北天桥铅锌矿床热液方解石 C-O 同位素和 REE 地球化学 [J]. 大地构造与成矿学, 36(1): 93~101.