

辽宁四道沟热液金矿床中石英的稀土元素的特征及意义*

范建国¹ 倪培¹ 苏文超² 漆亮² 田京辉¹

1. 南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京 210093;

2. 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学开放研究实验室, 贵阳 550002

State Key Laboratory for Mineral Deposit Research, Nanjing University, Nanjing 210093, China;

Open Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China.

2000-05-31 收稿, 2000-09-21 改回.

Fan Jianguo, Ni Pei, Su Wenchao, Qi Liang and Tian Jinghui. 2000. Characteristics and significance of rare earth elements in quartz of Sidaogou hydrothermal gold deposit, Liaoning. *Acta Petrologica Sinica*, 16(4):587~590

Abstract The rare earth elements in quartz and fluid inclusions from the Sidaogou Gold Deposit, Liaoning were determined by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS). The result shows that the REE pattern of quartz is similar to that of fluid inclusions. The REE in quartz are concentrated in fluid inclusions, and the REE pattern of the fluid inclusions shapes the REE pattern of the quartz in which it occurs. The primary inclusions are affinal to quartz, and the characteristics of REE in them should represent the characteristics of quartz-forming fluid. Whereas the formation of the secondary inclusions is later than the crystallizing of quartz, and the REE in them will give out the information of late stage hydrothermal solution. Careful examination of fluid inclusion in gold-bearing quartz vein of Sidaogou gold deposit reveals that the primary-pseudo secondary inclusions in quartz vein are dominant, therefore, the REE pattern of gold-bearing quartz veins represents the REE pattern of ore-forming fluid of Sidaogou gold deposit.

Key words ICP-MS, REE, Quartz, Fluid inclusions

摘要 本文用 ICP-MS 测定了辽宁四道沟金矿脉中石英及其中流体包裹体中的稀土元素含量,发现石英的稀土元素配分模式类似于其中流体包裹体的稀土元素配分模式,推断石英中的稀土元素主要赋存于流体包裹体中,流体包裹体中的稀土元素决定了石英的稀土元素配分模式。原生包裹体中的流体是和石英同源的,其稀土元素指示的是石英形成过程中流体的信息;而次生包裹体中的流体是石英形成后的流体活动产物,其稀土元素指示的是后期流体活动的信息。四道沟金矿含金石英脉中的流体包裹体以原生—假次生占绝对优势,因此石英脉中稀土元素的特征代表了该矿床成矿流体中稀土元素的特征。

关键词 ICP-MS; 稀土元素; 石英; 流体包裹体

中图法分类号 P618.51; P595

1 前言

ICP-MS 是目前分析稀土元素最灵敏的方法之一,在地质研究中有广泛的应用(刘湘生,1995; Frederick,1987)。近年,中外学者开始尝试用 ICP-MS 测定石英中流体包裹体中的稀土元素组成(苏文超等,1998; Ghazi *et al.*,1993)。但至今对石英中稀土元素的赋存状态尚未有清晰的认识。自然界的各种地质体中多有石英脉的产出,若能利用石英中稀土元

素的特征解释有关地质问题,将会有助于解释这些石英脉体的成因,拓展稀土元素在地质学中的应用范围。

一些学者(Norman and Landis, 1983; George *et al.*, 1987; Changkakoti and Gray, 1988)先后对 Rb、Sr、Sm、Nd 等微量元素在热液矿床的石英等矿物中的赋存状态进行过研究,其目的是揭示这些元素在矿物中的赋存状态。微量元素在石英中的赋存状态有几种可能性:(1) 流体包裹体中;(2) 富微量元素的矿物包裹体中;(3) 以类质同相的形式存在于矿物晶格中。Norman *et al.* (1983)认为石英中的 Sr 元

* 本文为国家自然科学基金(编号 49702023、49133130)资助项目。

第一作者简介: 范建国,男,1976年生,硕士生,从事矿床学研究。

素主要存在于流体包裹体水中和矿物包裹体中,测定流体包裹体水中的 Sr 同位素组成可以提高分析的精度。大部分研究者(George *et al.*, 1987; Changkakoti and Gray, 1988)认为 Rb、Sr、Sm、Nd 这些微量元素是赋存在矿物的流体包裹体中。Rossman *et al.* (1987)对采自不同环境、不同颜色及不同时代的六个天然和合成石英样品,用同位素稀释法和红外光谱法对石英晶体中 Rb、Sr、Sm、Nd 的含量及赋存状态做了进一步探讨,发现晶体中这些元素的含量与浊度的变化是正相关的。而浊度与晶体中流体包裹体的含量相关,这就证明了

热液矿床石英中的 Rb、Sr、Sm、Nd 元素以绝对优势赋存于流体包裹体中。

正确认识石英中稀土元素的赋存状态是运用石英中的稀土元素特征解释地质问题的前提。石英中稀土元素是否也像其它微量元素一样赋存于流体包裹体中还是以其它形式存在?为了探讨这一问题,本文用 ICP-MS 对比研究了辽宁四道沟金矿矿脉中石英及其流体包裹体中的稀土元素并探讨了石英中稀土元素的特征及意义。

表 1 石英($\mu\text{g/g}$ 石英)及流体包裹体中稀土元素含量($\mu\text{g/ml}$ 流体包裹体水)

Table 1 Concentration of REE in quartz($\mu\text{g/g} \cdot \text{quartz}$) and fluid inclusions($\mu\text{g/ml} \cdot \text{H}_2\text{O}$)

样品	DD57		DD59		DD60	
	石英	流体包裹体	石英	流体包裹体	石英	流体包裹体
La	26.27	6.19	5.459	0.313	9.562	0.917
Ce	53.34	12.491	11.21	0.616	19.29	1.6
Pr	5.963	1.338	1.304	0.066	2.196	0.19
Nd	21.04	5.359	4.086	0.275	7.764	0.721
Sm	3.881	1.062	1.058	0.052	1.912	0.149
Eu	0.698	0.246	0.294	0.032	0.471	0.056
Gd	2.751	0.905	0.933	0.043	1.75	0.151
Tb	0.354	0.127	0.166	0.007	0.308	0.021
Dy	1.83	0.626	1.115	0.047	1.832	0.128
Ho	0.327	0.122	0.22	0.009	0.355	0.021
Er	0.886	0.353	0.726	0.026	0.98	0.059
Tm	0.14	0.043	0.105	0.004	0.142	0.008
Yb	0.899	0.269	0.73	0.028	0.982	0.048
Lu	0.15	0.04	0.106	0.006	0.135	0.011

表 2 压碎-淋滤法中淋滤液中和淋滤后残留石英中的稀土元素含量($\times 10^{-9}$)

Table 2 Concentration of REE in leachate and residual quartz($\times 10^{-9}$)

样品	Bingham-1		Bingham-2		Math-Ridge	
	淋滤出的 REE	残留石英的 REE	淋滤出的 REE	残留石英的 REE	淋滤出的 REE	残留石英的 REE
La	935	—	708	—	5.92	—
Ce	2050	92	1596	144	15.43	60.8
Nd	1115	—	876	27.4	13.9	1.67
Sm	222	0.94	169	—	4.53	—
Eu	49.0	—	39.2	0.28	2.57	0.58
Gd	18.5	0.92	14.6	0.56	7.36	1.17
Tb	23.5	—	19.4	—	1.4	—
Dy	101	0.7	85.2	1.02	9.9	1.36
Ho	17.6	—	13.02	0.06	1.81	0.26
Er	40.6	—	31.8	1.06	5.85	2.36
Tm	4.5	0.08	3.9	—	0.86	0.08
Yb	23.1	—	20.6	0.64	6.04	0.96
Lu	3.05	—	2.58	0.15	0.87	0.44

据 Ghazi *et al.* (1993),—为低于检测限。淋滤出的 REE 为压碎石英中的含量,残留石英的 REE 为淋滤 REE 后残留石英中的含量。

表 3 石英及流体包裹体中轻、中、重 REE 配分对比($\times 10^{-6}$)

Table 3 Concentration of LREE, MREE and HREE in quartz and fluid inclusions($\times 10^{-6}$)

	DD57			DD59			DD60		
	石英	流体	Q/FI	石英	流体	Q/FI	石英	流体	Q/FI
轻 REE	106.61	25.38	4.20	22.06	1.27	17.37	38.81	3.43	11.32
中 REE	9.84	3.09	3.19	3.79	0.19	19.93	6.63	0.53	12.60
重 REE	8.04	2.73	2.94	4.40	0.20	21.76	6.96	0.50	13.83

Q/FI 为石英中的轻、中或重 REE 和流体包裹体中的比值,轻 REE 为 La-Nd,中 REE 为 Sm-Ho,重 REE 为 Er-Lu。

2 实验方法

本文对比测定了同一石英样品的稀土元素含量及其中的流体包裹体水稀土元素含量。样品 DD57、DD59、DD60 采自辽宁四道沟金矿石英英脉。每一样品分为两份,一份碎至 0.25~0.5mm,挑纯石英单矿物 1~2g,通过高温爆裂(>500C)-淋滤流体包裹体法,用 ICP-MS 测定其所含水的稀土元素含量,具体测试方法如苏文超等(1998)所述;另一份碎至 200 目,用 ICP-MS 测定石英的稀土元素含量。两项测定均在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学开放研究实验室进行。

3 稀土元素测定结果及讨论

实验数据如表 1 所示。

通过气相色谱测定流体包裹体中的水含量,得到的流体包裹体中稀土元素含量是流体中稀土元素浓度,用 $\mu\text{g}/\text{mLH}_2\text{O}$ 表示,而石英中稀土元素浓度表示的是 $\mu\text{g}/\text{g}$ 石英。同时由于高温爆裂可能没有完全打开流体包裹体,以及淋滤法提取稀土元素的有效性,使测得的流体包裹体中稀土元素含量是低于石英中稀土元素含量,两者的稀土元素绝对含量不好作比较,可以对比二者的稀土元素配分模式得到些信息。Ghazi 等(1993)用压碎-淋滤法测了淋滤液中和淋滤后残留石英中的稀土元素含量(表 2),发现残留石英中的稀土元素含量普遍很低,这说明了石英中的稀土元素绝大部分赋存在流体包裹体中。如果是这样的话,石英和流体包裹体中的稀土元素配分模式应该是一致的,石英晶体的稀土元素配分模式就是其中流体包裹体的稀土元素配分模式,因为即使测的是石英中稀土元素浓度,最终测的还是流体包裹体中稀土元素成分。在表 3 中,同一样品的石英与流体包裹体中轻、中及重 REE 的比值是接近的,是符合这种观点的。在图 1 中,三个样的石英与流体包裹体稀土元素配分模式是大体一致的,其中 DD57 和 DD60 的石英与流体包裹体的稀土元素模式图是非常一致的,而 DD59 样的石英与流体包裹体的稀土元素模式图仅在 Eu 处有差别,流体包裹体中 Eu 为正常,而石英的 Eu 为微弱的负异常,具体的原因尚需作进一步的

研究。此外,在图 2 的 LREE-MREE-HREE 三角图上上述对应样品的石英-流体包裹体分布位置非常接近甚至重叠,进

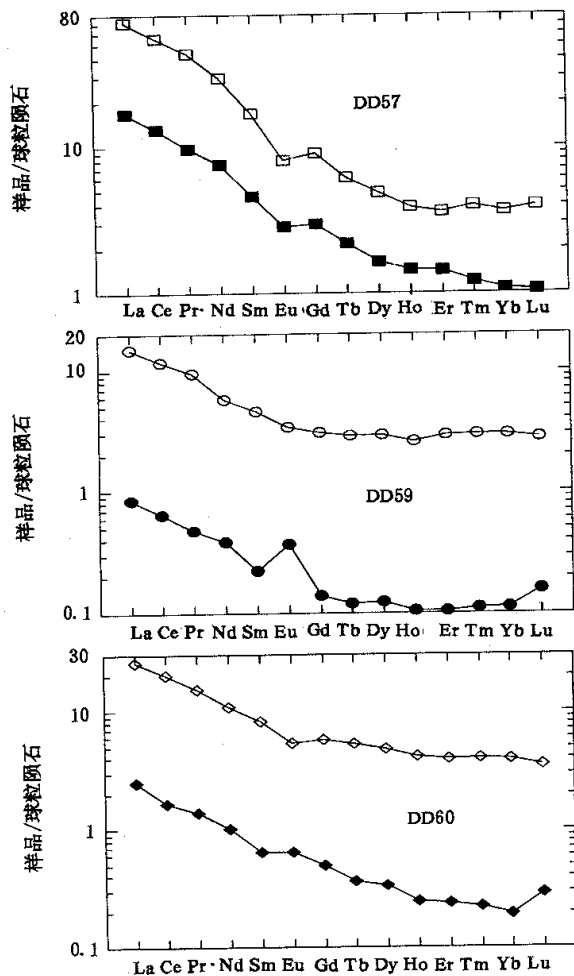


图 1 石英与流体包裹体稀土模式图对比
未填充的图例代表的是石英中的 REE,填充的图例代表的是流体包裹体中的 REE
Fig. 1 Comparison of the REE models between quartz and fluid inclusions

一步表明了样品石英中稀土元素与流体包裹体中稀土元素特征的一致性。

镜下观察显示,所研究的石英样品中未见到任何矿物包裹体及其它形式存在的杂质组份。同时从晶体化学的角度来看,稀土元素的离子半径大多数在 10nm 以上,最小也在 8.4nm,而 Si^{IV} 的离子半径为 3.4nm (刘英俊和王鹤年, 1987),稀土元素是不可能以类质同相的形式存在于石英晶格中的。结合石英及流体包裹体中稀土元素特征可以认为石英中稀土元素只能存在于流体中。石英沉淀或流体交代过程中,石英晶体本身不会赋存稀土元素,不会对流体中的稀土元素产生影响。

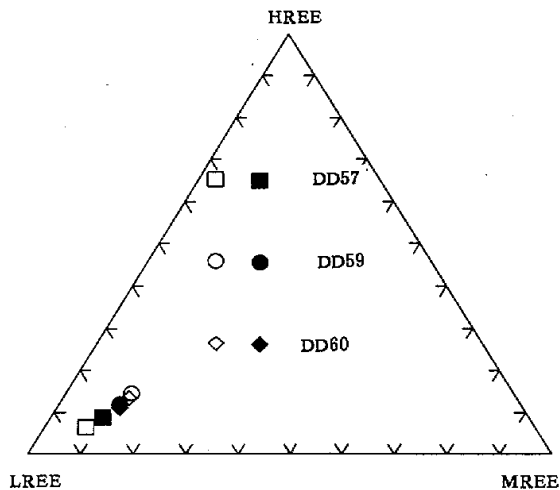


图 2 LREE-MREE-HREE 三角图

未填充的图例代表的是石英中的 REE,填充的图例代表的是流体包裹体中的 REE

Fig. 2 The ternary diagram of LREE, MREE and HREE

石英中稀土元素与石英的关系可以通过流体包裹体在石英中的赋存状态判断,原生包裹体中的流体是和石英同源的,其稀土元素指示的就可能是组成石英的 SiO_2 的源区及其运移、沉淀的信息;而次生包裹体中的流体是石英形成后的流体活动产物,其稀土元素指示的是后期流体的信息,与石英就没什么直接的联系。在对石英中包裹体进行详细岩相学观察研究之后,可以对石英及流体包裹体中稀土元素的特征及来源赋予特定的地质含义。镜下观察也表明,尽管所用样品中原生-假次生和次生包裹体都有,但以成矿期的原生-假次生包裹体为主,测得的流体包裹体中稀土元素含量是它们的混合值,但应更接近成矿流体的稀土元素含量。

4 结论

(1) 四道沟金矿床中石英的稀土元素主要赋存于流体包裹体中。

(2) 四道沟金矿床中石英的流体包裹体的稀土元素决定了石英的稀土元素配分模式。

(3) 四道沟金矿含金石英脉中的稀土元素特征代表了该矿床成矿流体的稀土元素特征。

References

- Changkakoti A, Gray J. 1988. Determination of radiogenic isotope (Rb/Sr, Sm/Nd and Pb/Pb) in fluid inclusion water: an example from the Bluebell Pb-Zn deposit, British Columbia, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52:961~967
- Ghazi AM, Vanko DA, Roedder E and Seeley RC. 1993. Determination of rare earth elements in fluid inclusions by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57:4513~4516
- Norman DI and Landis GP. 1983. Source of mineralizing components in hydrothermal ore fluids as evidenced by $^{87}Sr/^{86}Sr$ and stable isotope data from the Pasto Bueno deposit, Peru. *Economic Geology*, 78:451~465
- Frederick EL. 1987. Determination of the rare-earth elements in geological materials by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Anal. Chem.*, 59:1150~1157
- Rossmann GR, Weis D and Wasserburg GJ. 1987. Rb, Sr, Nd and Sm concentrations in quartz. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51:2325~2329
- Liu Yingjun and Wang Henian. 1987. *Geochemistry*. Beijing: Science Press. 134~135(in Chinese)
- Liu Xiangsheng. 1995. Current status and prospect for the determination of rare earth elements by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 23(10):1218~1224(in Chinese with English abstract)
- Su Wenchao, Qi Liang, Hu Ruizhong and Zhang Guoping. 1998. Determination of the rare earth elements in fluid inclusions by ICP-MS. *Chinese Science Bulletin*, 43(10):1094~1098(in Chinese)

附中文参考文献

- 刘湘生. 1995. 电感耦合等离子体质谱法测定稀土元素的状况与展望. *分析化学*, 23(10):1218~1224
- 刘英俊, 王鹤年. 1987. *地球化学*. 北京: 科学出版社, 134~135
- 苏文超, 漆亮, 胡瑞忠, 张国平. 1998. 流体包裹体中稀土元素的 ICP-MS 分析研究. *科学通报*, 43(10):1094~1098