

# 锡矿山热液方解石的 REE 分配模式及其制约因素

彭建堂 胡瑞忠 漆亮 赵军红 符亚洲

中国科学院地球化学研究所, 贵阳, 550002

**内容提要** 锡矿山锑矿床中成矿期热液成因方解石的 REE 分配模式表现出明显的 MREE、HREE 富集, LREE 亏损特征; 且早、晚两期方解石的 REE 分配模式有所不同, 晚期方解石 REE 分配曲线相对平缓, REE 系列元素之间的分馏不如早期方解石明显。初步研究表明, 早期方解石存在强烈的 REE 分馏作用, 暗示成矿早期可能有类似独居石的矿物生成; 方解石中 REE 分配行为与角闪石中的 REE 分配行为非常类似, 晶体化学因素对其 REE 分配模式起着重要的制约作用, REE 在方解石中的这种分配行为与溶液体系中 REE 络合物的稳定性无关; 方解石中 REE 最佳替代位置的离子半径大约为  $0.091 \pm 0.001$  nm, 明显小于理想的  $\text{Ca}^{2+}$ ; 这种最佳置换位置并非由  $\text{Ca}^{2+}$  自身, 而是由方解石晶体结构决定的。

**关键词** 热液成因方解石 稀土元素 元素分配的制约因素 锡矿山

由于稀土元素(REE)在地质作用过程中, 往往是作为一个整体进行运移, 且其地球化学行为具有一定的可预见性, 故 REE 在地质学上的应用非常广泛。人们对自然界和实验条件下, REE 在火成硅酸盐矿物与熔体之间的分配行为进行了广泛深入的研究, 并能用有关物理—化学模型对其进行有效地模拟和解释 (Green et al., 1985; Liu et al., 1992; Klein et al., 1997; Tiepolo et al., 1998)。但迄今为止, 人们对热液矿物—流体之间的 REE 分配行为仍知之不多。近年来, 越来越多的学者认为, 热液矿物中的 REE 模式并非受晶体化学因素的控制, 而是与热液体系中 REE 络合物稳定性密切相关 (Terakado et al., 1988; Wood, 1990a; Lottermoser, 1992; Haas et al., 1995)。锡矿山是世界上最大的锑矿床, 素有“世界锑都”的美称。笔者等在对该矿进行研究时, 发现其成矿期的热液方解石, 特别是成矿早期方解石的 REE 分配模式独特。进一步的研究显示, 该矿热液方解石的 REE 分配模式与热液体系中 REE 络合物稳定性关系不大, 而是受其晶体化学因素的控制, 并能用有关函数关系对其分配行为进行模拟。

## 1 矿床地质特征

锡矿山锑矿床位于湘中盆地中。矿区出露的地

层为下石炭统和中、上泥盆统, 岩性主要以碳酸盐岩为主, 夹少量粉砂岩及泥质岩。矿体主要赋存于泥盆系的余田桥组 ( $D_3s$ ) 中, 其次为棋梓桥组 ( $D_2q$ ) 中 (湛锡林等, 1983; 刘光模等, 1983; 刘焕品等, 1985)。

矿体形态简单, 主要呈层状、似层状产出, 但在矿区深部则往往呈不规则状。矿石的矿物共生组合简单, 金属矿物为辉锑矿, 脉石矿物主要为石英和方解石, 局部可见极少量的萤石、重晶石和受热液改造的沉积型黄铁矿 (刘光模等, 1983; 刘焕品等, 1985)。矿石类型主要为: 石英+辉锑矿型、石英+方解石+辉锑矿型、方解石+辉锑矿型。早期矿化主要形成石英+辉锑矿型矿石和少量方解石+辉锑矿型矿石; 晚期矿化则以方解石+辉锑矿型矿石为主。围岩蚀变主要为硅化, 次为碳酸盐化和少量萤石化、重晶石化。

在锡矿山, 方解石在数量上仅次于石英。按其野外地质特征、矿物共生组合, 方解石可划分为成矿期、成矿后两种 (刘焕品等, 1985; 文国璋等, 1993; 彭建堂等, 2001, 2002a)。成矿期方解石均呈脉状产出。成矿早期方解石常呈乳白色, 与板状、柱状辉锑矿共生; 少量呈肉红色, 与乳白色的方解石常常共生, 但肉红色方解石中未见辉锑矿产出。早期方解石数量较少, 仅见于北矿童家院。成矿晚期的方解石广

注: 本文为国家重点基础研究发展规划项目 (编号 G1999043200)、国家杰出青年科学基金项目 (编号 49925309) 和国家攀登计划预选项目 (编号 95-预-25) 的研究成果。

收稿日期: 2003-01-31; 改回日期: 2003-06-20; 责任编辑: 刘淑春。

作者简介: 彭建堂, 1968年生, 分别于1992年和1997年在中南工业大学 (现中南大学) 地质系获学士和博士学位。现为中国科学院地球化学研究所副研究员, 主要从事矿床学、矿床地球化学研究。通讯地址: 550002, 贵州贵阳市观水路73号; Email: jtpeng@ms. gyig. ac. cn。

泛发育,特别是在南矿飞水岩矿区的深部中段,呈白色一无色,或与针状、毛发状、放射状辉锑矿共生,或呈脉状充填于矿体附近的围岩中。成矿早期方解石的形成温度相对较高,其流体包裹体的均一温度为200~300℃,而成矿晚期方解石的形成温度通常为100~200℃(刘焕品等,1985)。成矿期后的方解石往往分布于晶洞中,无色透明,颗粒粗大。

## 2 样品的采集与分析

本次研究所用样品为成矿期热液方解石,均来自井下坑道,其中,成矿早期的方解石样品来自北矿的童家院矿区,成矿晚期的方解石样品来自南矿的飞水岩矿区。方解石的基本特征见表1。

方解石的稀土元素分析采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)方法,测试在Finnigan MAT公司Element型高分辨等离子质谱仪上进行,该仪器对REE检测下限为 $0. n \times 10^{-12} \sim n \times 10^{-12}$ ;分析数据

的相对误差小于10%,绝大多数小于5%;具体分析步骤和方法参见文献Qi等(2000)。测试分析在中国科学院矿床地球化学重点实验室完成。

## 3 结果与讨论

锡矿山成矿期热液成因方解石的稀土元素组成见表1,其REE分配模式见图1。文中REE的球粒陨石标准化采用Herrman(1970)的数据。

### 3.1 REE的配分模式特征

在许多热液矿床中,热液成因的方解石往往表现出LREE相对富集、HREE相对亏损、REE分配曲线向右倾的特征,如中国华南多金属矿床中的方解石(李荣清,1995)。但对锡矿山而言,其成矿期方解石的稀土元素分配模式明显不同于普通热液方解石:该矿方解石均表现为LREE相对亏损、MREE和HREE相对富集(表1),稀土元素的分配模式为向左倾的曲线(图1)。

表1 锡矿山锑矿床中热液方解石的稀土元素组成( $\times 10^{-6}$ )

Table 1 REE compositions ( $\times 10^{-6}$ ) of hydrothermal calcites from the Xikuangshan antimony deposit

样号	XN3-9	XN3-10	XN3-11	XN3-13	XN3-15	XS19W-13	XS19W-7	XS19W-8	XS19W-3	XS11-36
颜色	肉红色	乳白色				白色				白色一无色
产状	方解石	方解石+辉锑矿				方解石+辉锑矿				
阶段	成矿早期					成矿晚期				
La	0.037	0.065	0.049	0.069	0.044	0.310	0.328	0.380	0.130	0.262
Ce	0.184	0.252	0.253	0.413	0.199	0.586	1.42	1.94	0.841	1.22
Pr	0.038	0.048	0.04	0.062	0.042	0.144	0.276	0.396	0.197	0.219
Nd	0.299	0.339	0.292	0.438	0.292	0.992	2.04	2.69	1.47	1.39
Sm	0.801	0.956	0.455	0.737	0.792	0.607	1.34	1.82	0.844	0.716
Eu	0.598	0.774	0.390	0.498	0.577	0.212	0.459	0.621	0.336	0.296
Gd	3.73	4.94	2.08	2.78	4.28	1.10	2.69	3.59	1.55	1.30
Tb	0.763	1.10	0.445	0.648	1.19	0.183	0.519	0.673	0.308	0.326
Dy	5.09	7.19	2.88	4.05	8.71	1.25	3.53	4.89	1.98	2.23
Ho	0.959	1.30	0.497	0.723	1.72	0.286	0.692	0.959	0.402	0.521
Er	2.33	3.18	1.34	1.96	5.04	0.811	2.06	2.64	1.23	1.42
Tm	0.302	0.347	0.170	0.258	0.688	0.119	0.261	0.328	0.179	0.192
Yb	1.80	2.15	1.01	1.41	4.13	0.755	1.41	2.09	1.05	0.929
Lu	0.184	0.247	0.118	0.148	0.527	0.119	0.199	0.258	0.149	0.115
Y	33.07	45.07	19.59	24.30	50.18	8.92	22.86	30.46	13.49	17.39
$\Sigma$ REE+Y	50.17	67.95	29.61	38.49	78.40	16.51	40.08	53.73	24.14	28.54
LREE	0.56	0.70	0.63	0.98	0.58	2.03	4.06	5.40	2.64	3.10
MREE	11.93	16.26	6.75	9.44	17.26	3.74	9.23	12.55	5.42	5.39
HREE	4.62	5.92	2.64	3.77	10.38	1.82	3.93	5.32	2.60	2.66
$\delta$ Eu	1.02	1.02	1.19	1.08	0.89	0.84	0.82	0.82	0.997	1.04
$\delta$ Ce	0.91	0.89	1.11	1.20	0.87	0.57	0.91	0.92	0.87	0.99
(La/Yb) <sub>N</sub>	0.01	0.02	0.03	0.03	0.01	0.24	0.14	0.11	0.07	0.17
(La/Sm) <sub>N</sub>	0.03	0.04	0.07	0.06	0.03	0.32	0.15	0.13	0.10	0.23
(Gd/Yb) <sub>N</sub>	1.27	1.42	1.26	1.21	0.64	0.95	1.17	1.05	0.91	0.87
La/Sm	0.04	0.05	0.10	0.09	0.03	1.08	0.47	0.40	0.32	0.50
Yb/La	48.5	33.1	20.6	20.4	93.8	2.5	4.3	5.5	8.0	3.5
Tb/La	20.6	16.9	9.1	9.4	27.0	0.6	1.6	1.8	2.4	1.2

尽管锡矿山锑矿床中早、晚期热液成因方解石均表现出 MREE 和 HREE 相对富集、LREE 亏损的特征,但两者的 REE 特征参数(表1)和分配模式仍存在着较大差别。由图2可知,相对于晚期方解石,早期方解石的 La→Nd 明显偏低,Sm 稍低,但其 Eu→Lu 明显高于晚期方解石;早、晚期方解石的 Eu 略有不同;两者的 LREE、HREE 分配模式较相似,但 MREE 分配模式相差较明显。尽管早、晚两期方解石的成矿温度明显不同,但成矿流体的温度并不改变热液矿物中 REE 分配系数的内部关系(Graf, 1984, 1988)。因此,锡矿山热液方解石中 REE 元素的这种差异可能与成矿流体本身有关。笔者等的同位素研究(彭建堂等,2001,2002a,2002b)也显示,锡矿山成矿早、晚两期方解石是从 C、O、Sr 同位素组成截然不同的两种流体中沉淀出来的。

令人奇怪的是,早期方解石的分配曲线在“Nd”处有一拐点,Sm 元素忽然急剧升高(图1a)。同位素研究表明(彭建堂等,2002a),早期热液方解石的

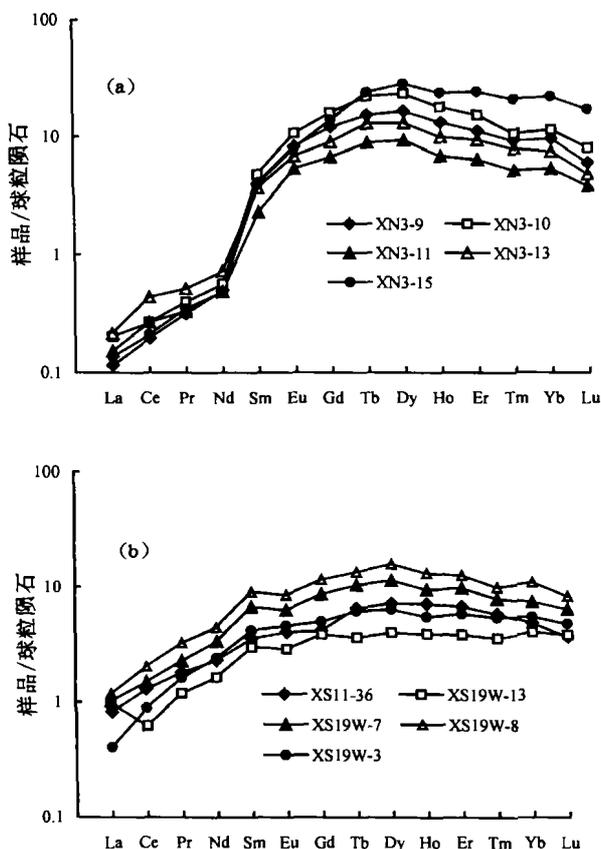


图 1 锡矿山锑矿床成矿早期(a)、晚期方解石(b)的 REE 分配模式图

Fig. 1 REE distribution patterns of early hydrothermal calcites (a) and late calcites (b) from the Xikuangshan antimony deposit

$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ 值为0.941~8.42,通常大于1,也证实了早期方解石确实存在 REE 强烈的分馏作用。热液矿物中的 REE 发生了如此强烈的分馏作用,实属罕见,目前国内外还很少见到这方面的文献报道。Chesley 等(1991)在研究英国西南部的 South Crofty 锡矿时,也曾发现早、晚期萤石的 REE 分配曲线存在交叉,他们将此现象解释为在热液体系中,存在一种类似独居石的富 LREE 的矿物,与萤石同时发生沉淀。如果在锡矿山矿区,成矿早期的热液体系中存在类似的富 LREE 矿物优先或与方解石同时沉淀,则该矿物将优先捕获流体中的 LREE,从而导致方解石中 LREE 严重亏损。但锡矿山锑矿床中矿物组合简单,迄今为止,尚未见有独居石产出的报道。

### 3.2 REE 分配模式的制约因素

热液矿物中 REE 的分配模式,一方面可能与溶液中 REE 络合物稳定性有关(Mineyev, 1963),另一方面可能受晶体化学因素的制约(Morgan et al., 1980)。但目前越来越多的学者对溶液与矿物之间 REE 分配的结晶学上的控制产生了怀疑(Exley, 1980; Fryer et al., 1980; Terakado et al., 1988),认为晶体化学因素对热液矿物中的 REE 分配没有影响或对其影响非常有限(Lottermoser, 1992);相反,他们认为,热液矿物的 REE 相对含量主要受热流体中 REE 相对丰度的控制,其 REE 配分模式主要受流体中 REE 络合物稳定性的制约(Lottermoser, 1992; Wood, 1990a; Haas et al., 1995)。

由于:① 溶液中的稀土元素主要是以络合物的形式存在的,且 REE 与  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  等形成的络合物稳定性,随着 REE 原子序数的增大而增加,即

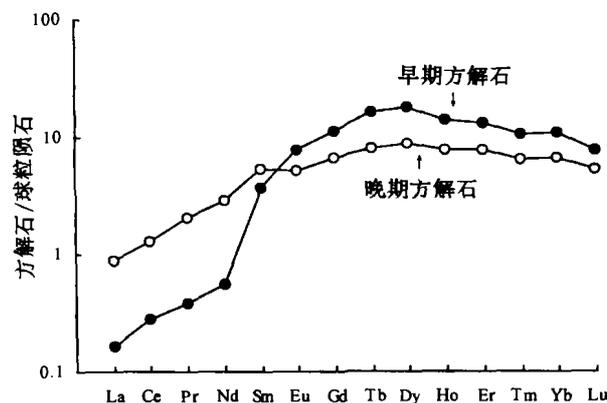


图 2 锡矿山锑矿床成矿期热液方解石的 REE 分配模式  
Fig. 2 REE distribution patterns of hydrothermal calcites from the Xikuangshan antimony deposit

REE 络合物的稳定性从 La → Lu 逐渐增加 (Dumonceau et al., 1978; Cantrell et al., 1987; Wood, 1990b; Lee et al., 1993; Haas et al., 1995; Zhong et al., 1995)。② REE 主要是以置换晶格中 Ca<sup>2+</sup> 的形式进入方解石的, 而 LREE 如 La<sup>3+</sup> (6次配位的离子半径为 0.103 nm) 比 HREE 如 Lu<sup>3+</sup> (6次配位的离子半径为 0.086 nm) 更容易替代 Ca<sup>2+</sup> (离子半径为 0.1 nm)。故稀土元素在方解石—流体中的分配系数  $K_D^{REE-Ca}$  是随着稀土元素的原子序数增加而减小的 (Wood, 1990b; Zhong et al., 1995; Rimstidt et al., 1998)。因此, 从理论上来说, 流体中的 LREE 相对 HREE 而言, 容易从流体中沉淀出来, 也易于进入方解石晶格中, 方解石应富 LREE、贫 HREE。但锡矿山是一个例外。因此, 笔者等认为, 在锡矿山热液成矿体系中, 这种 REE 络合物稳定性对热液方解石中的 REE 配分模式影响很小。

众所周知, 估计晶体学因素对矿物中 REE 分配的制约作用, 一个非常有效的方法就是绘制分配系数和有效离子半径之间的关系图。该图最早由 Onuma 等 (1968) 提出并用于硅酸盐矿物辉石, 随后 Jensen (1973) 将其扩展到许多岩浆岩硅酸盐矿物。Guichard 等 (1979) 首次将其应用于热液矿物, 探讨了结晶学因素对重晶石中 REE 分配的影响。Morgan 等 (1980) 对 Onuma 图解及其衍生图解在热液矿物中的应用进行了进一步的探索, 探讨了无水石膏、重晶石和菱铁矿等热液矿物中 REE 的分配行为。笔者拟采用类似的方法, 来探讨晶体化学因素对锡矿山热液方解石中 REE 分配的制约作用。

目前已有的研究表明, 现代热水溶液的 REE 分配模式均为 LREE 富集型 (Michard, 1989; Klinkhammer et al., 1994)。因此, 对于产于陆壳中的热液矿床, 成矿流体的 REE 配分模式应更接近于壳源岩石的 LREE 富集型, 而不是球粒陨石的平坦型 (Morgan et al., 1980)。故我们可将陆壳岩石丰度 (Wedpohl, 1995) 作为标准, 对热液矿物的 REE 进行标准化。由于我们的研究只涉及 REE 系列中各元素之间的分配系数  $D_{REE}$  的相对大小, 而不必考虑其绝对大小, 因此, 我们可将这种标准化值近似地视为 REE 在矿物—流体之间的“分配系数”  $D_{REE}$ 。仿照 Onuma 图解及其衍生图解 (Onuma et al., 1968; Möller, 1988), 我们分别构筑了 REE 的“分配系数”和其离子半径 ( $\gamma_{REE^{3+}}$ )、相对离子半径平方 ( $\gamma_{REE^{3+}} - \gamma_{Ca^{2+}}$ )<sup>2</sup>、相对离子体积 ( $\gamma_{REE^{3+}}$ )<sup>3</sup> - ( $\gamma_{Ca^{2+}}$ )<sup>3</sup> 的关系图 (图3~5)。事实上, 如果利用球粒陨石或原始地幔的

丰度值对其进行标准化, 亦可得出类似的曲线。REE<sup>3+</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 离子半径 (6次配位) 采用 Shannon (1976) 的数据。

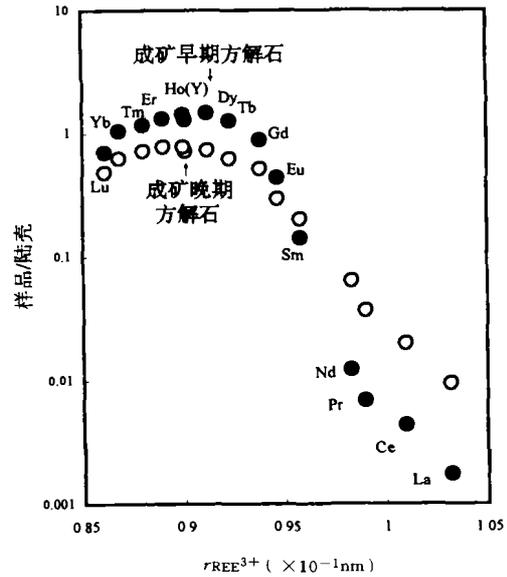


图3 锡矿山热液方解石的 REE 标准化值与离子半径关系图

Fig. 3 The crustal-normalized REE patterns vs the REE ionic radius for the hydrothermal calcites from the Xikuangshan deposit

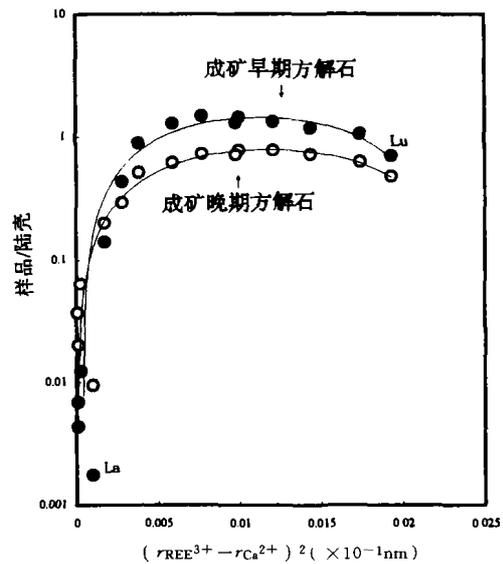


图4 锡矿山热液方解石 REE 标准化值-相对离子半径关系图

Fig. 4 The crustal-normalized REE patterns vs the relative ionic radius for the hydrothermal calcites from the Xikuangshan deposit

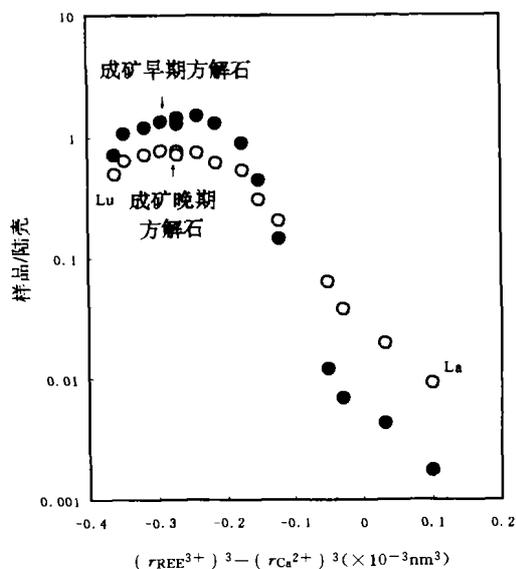


图 5 锡矿山热液方解石 REE 标准化值与其离子体积差关系图

Fig. 5 The crustal-normalized REE patterns vs the relative ionic volume for the hydrothermal calcites from the Xikuangshan deposit

不难发现,方解石 REE 标准化值与上述 3 个参数之间均呈良好的函数关系,表现为类似抛物线的曲线。在 Onuma 图解中,锡矿山热液方解石所表现出的趋势特征(图 3),明显不同于 Rimstidt 等(1998)根据前人实验数据(Zhong et al., 1995)所绘制的 REE 分配系数的理论曲线(图 6),这暗示在锡矿山的成矿过程中,成矿流体中的 HREE 并没有显示出优先络合的趋势,与我们前面所得的结论相吻合。锡矿山方解石中 REE 所显示出来的这种函数关系(图 3~5),非常类似于角闪石、普通辉石中 REE 的分布特征(Green et al., 1985; Möller, 1988; Liu et al., 1992; Klein et al., 1997; Tiepolo et al., 1998; Bottazzi et al., 1999)。微量元素在角闪石结构中的占位主要受元素分配系数和离子半径、离子电价之间关系的控制,角闪石中的 REE 分配主要受矿物晶体结构的制约,其最佳置换位置的离子半径有利于 MREE、HREE 的优先置换(Klein et al., 1997; Tiepolo et al., 1998; Bottazzi et al., 1999)。众所周知,Onuma 图解中抛物线的最高点代表给定晶体结构位置的阳离子最佳离子半径,其峰的宽度表示晶格位置容纳非理想阳离子的能力(Jensen, 1973)。从图 3~5 中不难发现,方解石中 REE<sup>3+</sup> 最佳置换的位置,其最佳位置半径与 Ho<sup>3+</sup>、Dy<sup>3+</sup> 接近,约为 0.091

±0.001 nm,而与理想的 Ca<sup>2+</sup> 大小(0.1 nm)相差较大;且其均存在一个较宽的峰(Tb→Er),暗示它容纳外来阳离子的能力较强。可能正是由于方解石晶格中最佳位置的离子半径为 0.091±0.001 nm,与 HREE、MREE 离子半径相似,且该位置容纳能力较强,故 MREE、HREE 明显具有优先选择性,其“分配系数”明显偏高。方解石中 REE 离子最佳置换的阳离子半径为 0.091±0.001 nm,而与理想的 Ca<sup>2+</sup> (0.1 nm)大小相差较大,这可能与晶体中的应变有关(Nagasawa, 1966; Beattie, 1994; Blundy et al., 1994)。从图 5 可知,REE 系列中元素的“分配系数” D<sub>REE</sub> 最大值对应的 Δr<sup>3</sup> < 0,也表明邻近的离子向替换离子方向发生了移动,从而使邻近晶格发生扰动(Möller, 1988)。

尽管 Morgan 等(1980)的研究表明,用 Nagasawa(1966)的简单弹性晶格模型(simple elastic lattice model)能较好地解释无水石膏、重晶石和菱铁矿等热液矿物中 REE 的分配行为。Ghaderi 等(1999)也发现,该模型能较好地解释热液矿床中白钨矿的 REE 分配,但该物理模型显然不适合于本研究中的热液方解石,因为在 lgD vs (γ<sub>REE<sup>3+</sup></sub> - γ<sub>Ca<sup>2+</sup></sub>)<sup>2</sup> 图解中,锡矿山的方解石并没有表现出线性分布特征,而是表现出类似抛物线的曲线(图 4)。利用最小二乘

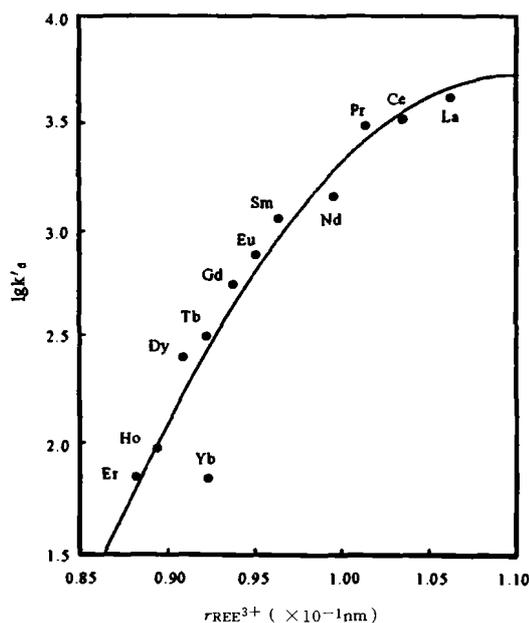


图 6 稀土元素在方解石-流体中的分配系数关系图(据 Rimstidt 等,1998)

Fig. 6 A graph of  $K'_d$  for REE cations in calcite vs their effective ionic radius (after Rimstidt et al., 1998)

法对该图中的曲线进行拟合,可得到以下方程:

早期方解石:  $\lg D = -12033x^2 + 272.07x - 0.1047 (r=0.976)$

晚期方解石:  $\lg D = -5678.6x^2 + 134.28x - 0.0052 (r=0.988)$

式中  $D$  表示 REE 陆壳标准化值,  $x$  表示相对离子半径的平方  $(\gamma_{\text{REE}^{3+}} - \gamma_{\text{Ca}^{2+}})^2$ 。

对  $\lg D - \gamma_{\text{REE}^{3+}}$  和  $\lg D - (\gamma_{\text{REE}^{3+}})^3 - (\gamma_{\text{Ca}^{2+}})^3$  图解, 我们也可采取类似的方法, 用以下方程进行拟合:

$$\lg D = ax^2 + bx + c$$

$D$  表示 REE 陆壳标准化值,  $x$  分别表示离子半径、相对离子体积。

尽管我们从上述函数关系式中可推知, 方解石中 REE 的分配系数与离子半径、相对离子半径和相对离子体积关系密切, 但上述拟合方程的确切物理含义, 目前仍不太清楚, 有待于今后进一步探讨。

#### 4 结论

(1) 锡矿山成矿期的热液方解石的 REE 配分模式均表现出 LREE 相对亏损、MREE 和 HREE 相对富集, 分配曲线向左倾的特点。且早、晚两期方解石的 REE 组成及参数特征明显有别, 早期方解石的 REE 发生强烈分馏作用, LREE 与 MREE、HREE 之间存在突变现象。

(2) 方解石这种独特的 REE 分配模式暗示其主要是受晶体化学因素的制约, 而与溶液中 REE 络合物的稳定性无关。REE 在方解石-流体中分配行为与其离子半径、相对离子半径、相对离子体积关系密切, 并且这种关系能用相关的函数方程进行拟合。

(3) 方解石中最佳替代位置的离子半径大约为  $0.091 \pm 0.001$  nm, 与 HREE、MREE 的离子半径接近, 而明显小于理想  $\text{Ca}^{2+}$  的半径; 这种可能由方解石晶体结构决定的最佳置换位置, 有利于 MREE、HREE 对  $\text{Ca}^{2+}$  的优先置换。

致谢: 野外工作得到湖南锡矿山矿务局的大力支持; 成文过程中, 承蒙裘愉卓、王中刚两研究员和毕献武博士、邓海琳博士提出了宝贵建议, 在此一并致以诚挚的谢意!

#### 参 考 文 献

- 谌锡林, 蒋云杭, 李世永, 廖洪震. 1983. 湖南锡矿山锡矿成因探讨. 地质论评, 29(5): 486~492.
- 李荣清. 1995. 湘南多金属成矿区方解石的稀土元素分布特征及其成因意义. 矿物岩石, 15(4): 72~78.
- 刘光模, 简厚明. 1983. 锡矿山矿田地质特征. 矿床地质, 2(3): 43~

49.

- 刘焕品, 张水龄, 胡文清. 1985. 湖南省锡矿山锡矿床的成因探讨. 湖南地质, 4(1): 28~39.
- 彭建堂, 胡瑞忠. 2001. 湘中锡矿山超大型锡矿床的 C、O 同位素体系. 地质论评, 47(1): 34~41.
- 彭建堂, 胡瑞忠, 林源贤, 赵军红. 2002a. 锡矿山锡矿床热液方解石的 Sm-Nd 同位素定年. 科学通报, 47(10): 789~792.
- 彭建堂, 胡瑞忠, 邹利群, 刘建雄. 2002b. 湘中锡矿山锡矿床成矿物质来源的同位素示踪. 矿物学报, 22(2): 156~159.
- 文国璋, 吴强, 刘汉元, 谢国柱, 雷秀柳. 1993. 锡矿山超大型锡矿床控矿规律及形成机理初步研究. 地质与勘探, 29(7): 20~27.

#### References

- Beattie P. 1994. What determines the values of mineral/melt partition coefficients? Mineral Mag., 58A: 101~102.
- Blundy J D, Wood B J. 1994. Prediction of crystal-melt partition coefficients from elastic moduli. Nature, 372: 452~454.
- Bottazzi P, Tiepolo M, Vannucci R, Zanetti A, Brumm R, Foley S F, Oberti R. 1999. Distinct site preferences for heavy and light REE in amphibole and the prediction of Amph/LDREE Contrib. Mineral. Petrol., 137: 36~45.
- Cantrell K J, Byrne R H. 1987. Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions. Geochim. Cosmochim. Acta, 51: 597~605.
- Chen Xilin, Jiang Yunhang, Li Shiyong, Liao Hongzhen. 1983. A preliminary study on the origin of the Xikuangshan antimony deposit in Hunan. Geological Review, 29(5): 486~492 (in Chinese with English abstract).
- Chesley J T, Halliday A N, Scrivener R C. 1991. Samarium-Neodymium direct dating of fluorite mineralization. Science, 252: 949~951.
- Dumonceanu J, Bigot S, Treuil M, Faucher J, Fromage F. 1978. Détermination des constantes de formation des tetracarboxylates lanthanides(III). C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C., 287: 325~327.
- Exley R A. 1980. Microprobe studies of REE-rich accessory minerals: implications for Skye granite petrogenesis and REE mobility in hydrothermal systems. Earth Planet. Sci. Lett., 48: 97~110.
- Fryer B J, Taylor R P. 1980. Rare-earth element distributions in unanimites; implications for ore genesis. Chem. Geol., 63: 101~108.
- Ghaderi M, Palin J M, Campbell I H, Sylvester P J. 1999. Rare earth element systematics in scheelite from hydrothermal gold deposits in the Kalgoorlie-Norseman region, Western Australia. Econ. Geol., 94: 423~438.
- Graf J L. 1984. Effects of Mississippi Valley—Type mineralization on REE patterns of carbonate rocks and minerals, Viburnum Trend, southeast Missouri. J. Geol., 92(3): 307~324.
- Graf J L. 1988. Partitioning behavior of rare earth elements between calcite and aqueous solutions at temperatures and salinities similar to those ore fluids in Mississippi Valley—Type ore deposits. Geol. Soc. Amer. Annu. Meeting Prog. Abstr. Denver, A95~A96 (abstr.).
- Green T H, Pearson N J. 1985. Experimental determination of REE partition coefficients between amphibole and basaltic to andesitic liquids at high pressure. Geochim. Cosmochim. Acta, 49: 1465~1468.
- Guichard F, Church T M, Treuil M, Jaffreze H. 1979. Rare earths in barites: distribution and effects on aqueous partitioning.

- Geochim. Cosmochim. Acta, 43:983~997.
- Haas J R, Shock E L, Sassani D C. 1995. 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. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 4329~4350.
- Herrman A G. 1970. Yttrium and Lanthanides. In: Wedepohl K H, eds. *Handbook of Geochemistry*, Springer-Verlag, II/2, 39.
- Jensen B B. 1973. Patterns of trace element partitioning. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37:2227~2242.
- Klein M, Stosch H G, Seck H A. 1997. Partitioning of high field-strength and rare-earth elements between amphibole and quartz-dioritic to tonalitic melts; an experimental study. *Chem. Geol.*, 138:257~271.
- Klinkhammer G P, Elderfield H, Mitra A. 1994. Geochemical implications of rare earth element patterns in hydrothermal fluids from mid-ocean ridges. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58:5105~5113.
- Lee J H, Byrne R H. 1993. Complexation of trivalent rare earth elements (Ce, Eu, Gd, Tb, Yb) by carbonate ions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57:295~302.
- Li Rongqing. 1995. REE distribution feature for calcites from polymetallic deposits in South Hunan and its genetic implications. *J. Mineralogy and Petrology*, 15 (4): 72~78 (in Chinese with English abstract).
- Liu C Q, Masuda A, Shimizu H, Xie G H. 1992. Evidence for pressure dependence of the peak position in the REE mineral/melt partition patterns of clinopyroxene. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56:1523~1530.
- Liu Guangmo, Jian Houming. 1983. Geological characteristics of the Xikuangshan antimony ore field. *Mineral Deposits*, 2(3):43~49 (in Chinese with English abstract).
- Liu Huanpin, Zhang Yonglin, Hu Wenqing. 1985. A study on the origin of the Xikuangshan Sb deposit, Hunan. *Hunan Geology*, 4 (1):28~39 (in Chinese).
- Lottermoser B G. 1992. Rare earth elements and hydrothermal ore formation processes. *Ore Geol. Rev.*, 7:25~41.
- Michard A. 1989. Rare earth element systematics in hydrothermal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53:745~750.
- Mineyev D A. 1963. Geochemical differentiation of rare-earth elements. *Geochem.*, 12:1129~1149.
- Möller P. 1988. The dependence of partition coefficients on differences of ionic volumes in crystal-melt systems. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 99:62~69.
- Morgan J W, Wandless G A. 1980. Rare earth element distribution in some hydrothermal minerals: Evidence for crystallographic control. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44:973~980.
- Nagasawa H. 1966. Trace element partition coefficient in ionic crystals. *Science*, 152:767~769.
- Onuma N, Higuchi H, Nagasawa H. 1968. Trace element partition between two pyroxenes and the host lava. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 5:47~51.
- Peng Jiantang, Hu Ruizhong. 2001. Carbon and oxygen isotope systematics in the Xikuangshan giant antimony deposit, Central Hunan. *Geological Reviews*, 47 (1): 34~41 (in Chinese with English abstract).
- Peng Jiantang, Hu Ruizhong, Lin Yuanxian, Zhao Junhong. 2002a. Sm-Nd isotope dating of hydrothermal calcites from the Xikuangshan antimony deposit, Central Hunan. *Chinese Bulletin of Sciences*, 47(13):1134~1137.
- Peng Jiantang, Hu Ruizhong, Zou Liqun, Liu Jianxiong. 2002b. Isotope tracing of ore-forming materials for the Xikuangshan antimony deposit, Central Hunan. *Acta Mineralogica Sinica*, 22 (2):156~159 (in Chinese with English abstract).
- Qi Liang, Grégoire D C. 2000. Determination of trace elements in twenty-six Chinese geochemistry reference materials by Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry. *Geostandards Newsletters*, 24(1):51~63.
- Rimstidt J D, Balog A, Webb J. 1998. Distribution of trace elements between carbonate minerals and aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62:1851~1863.
- Shannon R D. 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halide and chalcogenides. *Acta Cryst.*, A33:751~767.
- Terakado Y, Masuda A. 1988. The coprecipitation of rare-earth elements with calcite and aragonite. *Chem. Geol.*, 69:103~110.
- Tiepolo M, Vannucci R, Zanetti A, et al. 1998. Fine-scale structural control of REE site-preference; the case of amphibole. *Mineral Mag.*, 62A:1517~1518.
- Wedepohl K H. 1995. The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59(7): 1217~1232.
- Wen Guozhang, Wu Qiang, Liu Hanyuan, Xie Guozhu, Lei Xiuliu. 1993. Preliminary study on ore controlling regularities and metallogenic mechanism of the Xikuangshan superlarge Sb deposit. *Geology and Prospecting*, 29(7):20~27 (in Chinese with English abstract).
- Wood S A. 1990a. 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. *Chem. Geol.*, 82:159~186.
- Wood S A. 1990b. The aqueous geochemistry of rare earth elements and yttrium. 2: Theoretical prediction of speciation in hydrothermal solutions to 350°C at saturation vapor pressure. *Chem. Geol.*, 88:99~125.
- Zhong S, Mucci A. 1995. Partitioning of rare earth elements (REEs) between calcite and seawater solutions at 25°C and 1 atm, and high dissolved REE concentration. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 443~453.

## REE Distribution Pattern for the Hydrothermal Calcites from the Xikuangshan Antimony Deposit and Its Constraining Factors

PENG Jiantang, HU Ruizhong, QI Liang, ZHAO Junhong, FU Yazhou  
*Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, Guizhou, 550002*

### Abstract

The chondrite-normalized REE patterns for the syn-sulfide calcites from the Xikuangshan antimony deposit are unique, being MREE- and HREE-enriched and LREE-depleted. Moreover, there are differences in the

REE patterns between the early-stage and late-stage hydrothermal calcites. Compared with the late-stage calcite, the LREE concentrations for the early-stage calcite are obviously lower, and the MREE and HREE contents are relatively higher than the former. There is an abrupt increase between the LREE and MREE for the early calcite, which may result from the coeval precipitation of some LREE-enriched minerals analogous to monazite. The REE distribution behavior in the hydrothermal calcites is similar to that in some igneous minerals such as hornblende. This distribution behavior is predominately constrained by crystallographic factors rather than the stability of REE complex in hydrothermal solutions. The optimum ion radius of substitutional site for the REEs in the hydrothermal calcites from the Xikuangshan deposit is about  $0.091 \pm 0.001$  nm obviously smaller than the theoretical value of the ideal  $\text{Ca}^{2+}$  ion. This optimum site in the hydrothermal calcites is determined by the crystal structure of calcites rather than by the  $\text{Ca}^{2+}$  ion in calcites.

**Key words:** hydrothermal calcite; REE; constraining factor of element distribution; Xikuangshan antimony deposit

2002年度与地质学有关的主要期刊影响因子和总被引频次表

①	刊名	影响因子	①	刊名	影响因子	①	刊名	影响因子	①	刊名	影响因子
2	冰川冻土	2.426	86	古地学报	0.759	223	古脊椎动物学报	0.517	392	大地构造与成矿学	0.371
3	地理学报	2.301	87	沉积学报	0.751	230	工程地质学报	0.506	402	地震	0.367
4	地质学报	2.133	100	科学通报	0.706	238	物探化探计算技术	0.5	406	现代地质	0.364
9	中国科学 D	1.453	106	石油学报	0.691	246	自然科学进展	0.492	406	岩土力学	0.364
20	岩石学报	1.197	108	地质科学	0.689	250	中国岩溶	0.486	421	微体古生物学报	0.359
36	第四纪研究	0.958	114	岩矿测试	0.678	262	海洋地质与第四纪地质	0.479	441	物探与化探	0.349
40	地学前缘	0.938	116	地震学报	0.673	262	地球学报	0.479	441	中南工业大学学报	0.349
50	地球物理学报	0.894	149	高校地质学报	0.624	302	青岛海洋大学学报	0.443	456	西北地质	0.343
54	岩石力学与工程学报	0.873	151	石油地球物理勘探	0.618	309	国土资源遥感	0.438	473	北京大学学报	0.332
55	地球化学	0.871	152	石油勘探与开发	0.614	310	岩石矿物学杂志	0.437	496	水文地质工程地质	0.323
68	地质论评	0.821	174	岩土工程学报	0.577	320	中国地震	0.429	496	地质科技情报	0.323
79	地层学杂志	0.78	191	石油实验地质	0.552	336	非金属矿	0.418	523	南京大学学报	0.313
80	地球科学进展	0.771	216	地震地质	0.525	337	古生物学报	0.417			
81	矿床地质	0.769	218	石油与天然气地质	0.519	356	吉林大学学报地球科学版	0.403			

①	刊名	总被引频次	①	刊名	总被引频次	①	刊名	总被引频次	①	刊名	总被引频次
2	科学通报	3321	156	第四纪研究	642	279	石油与天然气地质	424	400	石油实验地质	323
40	地理学报	1204	157	地球化学	640	305	矿床地质	392	411	煤炭学报	317
55	地球物理学报	1051	159	地学前缘	634	311	自然科学进展	386	417	水文地质工程地质	314
60	中国科学 D	1020	160	地震学报	632	323	海洋地质与第四纪地质	376	425	地层学杂志	311
70	地质学报	935	162	沉积学报	622	335	石油地球物理勘探	370	431	岩矿测试	308
80	岩土工程学报	914	205	地质科学	518	338	南京大学学报	369	448	中南工业大学学报	298
90	地质论评	850	234	地球科学进展	473	375	同济大学学报	337	473	兰州大学学报	283
129	岩石学报	711	238	中山大学学报	468	381	地震地质	333	497	地质科技情报	273
136	石油勘探与开发	696	244	青岛海洋大学学报	462	396	北京大学学报	324	500	新疆石油地质	272
138	石油学报	692	253	古生物学报	450	400	地球学报	323	502	现代地质	271
145	冰川冻土	674	258	地球科学	445	400	石油大学学报	323			

注:① 本栏数字为在1534种科技期刊中的总排序。据科学技术部中国科学技术信息研究所2003年10月编《中国科技期刊引证报告(2003年版)》所载资料编辑整理。