维普资讯 http://www.cqvip.co

第24卷第2期 地 质 通 报 Vol.24,No.2
2005年2月 GEOLOGICAL BULLETIN OF CHINA Feb.,2005

·矿产资源·

桂西北南丹地区大厂超大型锡多金属矿床中发现高稀土元素方解石

王登红[1],李华芹[2],陈毓川[3],屈文俊[4],梁 婷[5],应立娟[1],韦可利[6],刘孟宏[6]
WANG Denghong[1], LI Huaqin[2], CHEN Yuchuan[3], QU Wenjun[4],
LIANG Ting[5], YING Lijuan[1], WEI Keli[6], LIU Menghong[6]

1. 中国地质科学院矿产资源研究所,北京 100037;
2. 中国地质调查局宜昌地质矿产研究所,湖北 宜昌 443003;
3. 中国地质科学院,北京 100037;4. 国家地质实验测试中心,北京 100037;
5. 长安大学,陕西 西安 710000;6. 广西南丹大厂锡矿,广西 南丹 547207
1. *Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing* 100037, *China*;
2. *Yichang Institute of Geology and Mineral Resources, Yichang* 443003, *Hubei, China*;
3. *Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing* 100037, *China*;
4. *National Research Center of Geoanalysis, Beijing* 100037, *China*;
5. *Chang'an University, Xi'an* 710000, *Shaanxi, China*; 6. *Dachang Tin Mine, Nandan* 547207, *Guangxi, China*

摘要:广西大厂锡多金属矿床是中国也是世界上最大的锡多金属矿床之一,其锡、锌、锑、砷、银、铟、镓等金属元素均达到大型超大型规模。通过对大厂矿区91号、92号和100号矿体中矿石内非金属矿物稀土元素的研究,发现91号和92号矿体中均存在高稀土元素含量的方解石,ΣREE的最高含量达940.42×10⁻⁶,平均799.2×10⁻⁶。高稀土元素含量方解石的存在,表明在大厂超大型矿床的形成过程中可能有幔源流体的参与。

关键词:广西大厂;锡多金属矿床;超大型矿床;方解石;稀土元素
中图分类号:P618.44;P578.6⁺1 **文献标识码**:A **文章编号**:1671-2552(2005)02-0176-05

Wang D H, Li H Q, Chen Y C, Qu W J, Liang T, Ying L J, Wei K L, Liu M H. Discovery of high-REE calcites in the Dachang superlarge tin-polymetallic ore deposit, Nandan, northwestern Guangxi. *Geological Bulletin of China*, 2005,24(2):176-180

Abstract:The Dachang tin-polymetallic ore deposit, Guangxi, is one of the largest tin deposits both in China and abroad, with its reserves of Sn, Zn, Sb, As, Ag, In and Ga reaching large or superlarge size. This paper reports the new results of studies on rare earth elements (REE) in nonmetallic minerals of the orebodies 91#, 92# and 100# orebody in the Dachang mining area. The authors find that there exist special calcites with high REE contents in the 91# and 92# orebodies. The REE content may reach a maximum of 940.42×10⁻⁶ with an average of 799.2 ×10⁻⁶. Generally, high REE contents of calcites have a genetic relationship with mantle-derived fluids. So, the existence of the special calcite with a high content of REE in the Dachang mining area suggests that mantle-derived fluids may have contributed to the formation of this deposit.

Key words:Dachang, Guangxi; tin-polymetallic ore deposit; superlarge deposit; calcite; rare earth elements (REE)

收稿日期:2004-06-25;**修订日期**:2004-12-03
基金项目:中国地质调查局地质调查项目《中国成矿体系与区域成矿评价》、国家科技攻关项目《中国西部优势矿产资源潜力评价技术及示范研究》(2003BA612A-01)和国家重点基础研究发展规划973项目(编号G1999043201,G1999043203)的成果。
作者简介:王登红(1967-),男,博士,研究员,从事与矿产资源有关的研究。E-mail:wangdenghong@vip.sina.com

维普资讯 http://www.cqvip.com

广西大厂是中国也是世界上最大的锡多金属矿区之一，其中长坡-铜坑矿区的91号矿体和92号矿体及龙头山的100号矿体均可达到大型超大型锡矿的规模，研究成果很多[1,2]，但仍然有不少新的发现。本文报道近年来发现的一个新现象，即大厂矿区存在高稀土含量的方解石，方解石中稀土元素(ΣREE)的含量可达940.42×10⁻⁶。一般认为，接近于1000×10⁻⁶稀土元素含量的方解石出现在幔源岩石或矿床中[3,4]，因此，大厂矿区高稀土方解石的存在对于探讨该超大型矿床的成因具有重要意义。

1　地质概况

大厂锡多金属矿田位于广西西北部、云贵高原的南缘，跨越南丹、河池两县(市)。矿田由3个矿带组成：西部(西带)大厂背斜轴部分布有长坡-铜坑、巴里-龙头山2个锡多金属矿区和老长坡银多金属矿床；中部(中带)在丹池主背斜(又称笼箱盖背斜)西翼和向斜中有拉么中型矽卡岩型铜多金属矿床和茶山脉状锑(钨)矿床；东部(东带)笼箱盖背斜东翼冲断裂旁侧则展布有大型大福楼锡多金属矿床和中型亢马锡多金属矿床[5,6]。此外，还有大燕、拉尼-毛毛冲脉状钨矿床和邻近的砂锡矿床。主背斜轴和纵向断裂均为北北西向，横向断裂呈北东向，局部地段发育有南北向断裂构造，有岩脉、矿脉充填。深部隐伏有黑云母花岗岩，岩体顶部具岩脊、岩突，上部有岩脉、岩床，其侵入时代属燕山晚期[3]。矿区出露地层有下泥盆统至下三叠统。主要赋矿层位为泥盆系，而锡的成矿已延伸至中石炭统灰岩中。最近的同位素年代学研究充分表明其形成于燕山晚期[7~9]。大厂地区的锡矿床规模巨大，以锡为主，还伴有大量的锌、铅、锑、铜、银、钨等金属矿产和铟、镓、镉、硒等稀散元素及硫、砷非金属矿产，可供综合利用。

2　样品特点和分析结果

2002年在对大厂矿区考察时，采集了91号、92号和100号矿体的样品，并进行了矿物分离，主要进行了系统的同位素年代学研究[7,8]。在对其中少量样品进行中子活化分析时(核工业部原子能研究院2003年测试)，发现91号沿层交代矿体中的方解石和穿切91号层状矿体的505中段201号脉状矿体中的方解石均出现很高的稀土元素含量，其中455-91-12号样品Ce达224×10⁻⁶，505-201号样品方解石含Ce也达到188×10⁻⁶。为了进一步验证上述分析结果的可靠性，对505-201号样品在中国地质调查局宜昌地质矿产研究所同位素实验室进行了稀土元素含量测定，并补充了一些样品。其中，DC-100号样品采自100号矿体的块状矿石，主要为锡石-闪锌矿-脆硫锑铅矿-毒砂-方解石组合；455-92-8号样品采自长坡455中段92号矿体的块状矿石，主要为锡石-黄铁矿-闪锌矿-方解石组合；455-91和455-91-12号样品均采自长坡455中段91号矿体的块状矿石，矿物组合也主要为锡石-闪锌矿-方解石；505-201和210-8号样品均采自长坡505中段大脉带的201号辉锑锡铅矿-方解石脉；455-10号样品采自长坡455中段细脉带的10号锡石-硫盐矿物-方解石矿脉。所有用于测试的方解石样品均是从块状矿石样品中分离出来的单矿物，白色半透明—无色透明，不带粉红色，呈粒状颗粒或板片状晶体，粒度0.5~2 mm。

方解石样品的稀土元素测试首先是在原子能研究院用中子活化法完成的，该方法分析稀土元素含量一般可以达到很高的精度，但只能给出La、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb和Lu的含量。为此，又在宜昌地质矿产研究所进行了稀土元素的ICP-MS法分析，并同时测定了各方解石样品的Sm、Nd同位素组成。在测定方解石的Sm、Nd同位素组成时，用同位素稀释法再一次测定Sm和Nd的含量。结果见表1和表2。

3　讨　论

3.1　方解石中稀土元素的含量

虽然3次在不同的实验室采用不同的方法所得到的同一样品的测试结果有所不同，但总体上都显示了高的稀土元素含量(表1)，最高者接近于1000×10⁻⁶。如此高的稀土元素含量，在大厂矿区以往的资料中均无记录，属首次发现。如505-201号样品的方解石，中子活化法测得的Sm、Nd含量分别为11.1×10⁻⁶和小于38.4×10⁻⁶，ICP-MS测得的Sm、Nd含量为16.1×10⁻⁶、96.3×10⁻⁶，同位素稀释法测得Sm、Nd含量为12.72×10⁻⁶、87.9×10⁻⁶。这一结果一方面表明方解石中的确存在较高的稀土元素含量，另一方面又表明稀土元素在方解石中的分布可能是不均匀的，不排除存在微细粒或超微细粒（肉眼甚至低倍显微镜都可能无法识别)稀土矿物的可能性。

除100号矿体的1个样品外，91号矿体、92号矿

维普资讯 http://www.cqvip.com

表1 大厂锡多金属矿区方解石的稀土元素含量

Table 1 REE content of calcites from Dachang

样号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE
DC-100	2.01	2.8	0.76	4.27	1.84	0.65	2.06	0.41	3.63	0.66	2.6	0.44	3.27	0.49	20.4	46.29
455-92-8	121	317	45.1	224	29.9	3.36	20.8	2.96	14.5	3.42	10.9	1.78	11.3	2.29	120	928.31
455-91	94.2	248	39.8	188	29.8	3.06	22.3	3.33	17.4	4.17	14.6	2.15	14.3	2.78	144	827.89
505-201(2)	167	214	23.2	96.3	16.1	15.6	9.9	1.58	6.1	0.72	1.51	0.25	0.9	0.15	18.9	572.21
455-10	136	345	47.1	224	29.6	3.24	19.5	2.7	11.9	2.81	9.22	1.63	9.66	1.96	96.1	940.42
201-8	121	237	35.3	166	36.2	10.1	26	3.97	19.8	2.7	5.68	0.86	2.73	0.3	59.6	727.24
455-91-12	93.1	224		80.2	19.7	2.94		1.75						2.7		
505-201(1)	139	188		<38.4	11.1	16.3		1.17						<0.64		

注：表中最下部2行为中子活化分析结果，其余为ICP-MS分析结果；稀土元素含量10^{-6}

表2 大厂锡多金属矿区方解石的稀土元素参数和Sm、Nd同位素组成

Table 2 REE parameters and Sm and Nd isotopic compositions of calcites from Dachang

样号	LREE/HREE	Eu/Sm	La/Sm	Yb/La	La/Yb	$Sm/10^{-6}$	$Nd/10^{-6}$	$^{147}Sm/^{144}Nd$
DC-100	0.363074	0.353261	0.717857	1.626866	0.614679	1.366	3.664	0.2256
455-92-8	3.939133	0.112375	0.381703	0.093388	10.70796	25.97	204	0.0770
455-91	2.679021	0.102685	0.379839	0.151805	6.587413	23.92	164.1	0.0882
505-201	13.30167	0.968944	0.780374	0.005389	185.5556	12.72	87.9	0.0876
455-10	5.048495	0.109459	0.394203	0.071029	14.07867	21.57	186.4	0.0700
201-8	4.978625	0.279006	0.510549	0.022562	44.32234	30.65	146.8	0.1263
455-91-12		0.149239	0.415996			19.59	131.5	0.0901
505-201(1)		1.472072	0.739834					

样号	t(Ma)	$\varepsilon_{Nd}(0)$	$\varepsilon_{Nd}(t)$	$f_{Sm/Nd}$	T_{DM}	T_{2DM}	$(^{143}Nd/^{144}Nd)_i$	$^{143}Nd/^{144}Nd(\pm2\sigma)$
DC-100	95	-128.7	-13.2	0.15		1970	0.511838	0.511978 ± 0.000006
455-92-8	95	-138.3	-12.4	-0.61	1362	1902	0.511881	0.511929 ± 0.000009
455-91	95	-126.8	-11.4	-0.55	1412	1820	0.511933	0.511988 ± 0.000007
505-201	95	-125.2	-11.2	-0.55	1395	1806	0.511942	0.511996 ± 0.000006
455-10	95	-134.0	-11.9	-0.64	1272	1860	0.511907	0.511951 ± 0.000007
201-8	95	-114.9	-10.6	-0.36	1918	1761	0.511971	0.512049 ± 0.000006
455-91-12	95	-135.0	-12.2	-0.54	1485	1888	0.511890	0.511946 ± 0.000009

体、细脉带和大脉带的不同产状方解石均出现较高的稀土元素含量。其中，以长坡455中段10号锡石-硫化物-方解石脉中的方解石含稀土元素最高，可达940.42×10^{-6}，其次是92号矿体（$\Sigma REE=928.31\times10^{-6}$）和91号矿体（$\Sigma REE=827.89\times10^{-6}$），最低的是长坡455中段的201号辉锑锡铅矿-方解石脉，但也达到725.24×10^{-6}~572.21×10^{-6}。可见，无论是91号矿体、92号矿体，还是细脉带或大脉带的矿体，都出现了富含稀土元素的方解石。

100号矿体的一个样品却与众不同，其稀土元素含量只有46.29×10^{-6}，与一般的灰岩接近，也与容矿围岩接近（大厂矿区外围罗富剖面中晚泥盆世扁豆灰岩的ΣREE含量为71.46×10^{-6}），表明该方解石的成因与91号、92号等矿体中的方解石有所不同。

3.2 大厂方解石与其他矿区的对比

一般而言，只有岩浆成因的碳酸岩和稀土元素矿床中的方解石稀土元素含量可达1000×10^{-6}以上，如四川牦牛坪稀土矿床中的方解石含ΣREE可超过3000×10^{-6}[3,10,11]；南非Spitskop方解石-白云石碳酸岩中的斑晶方解石含稀土元素也不高，但晶间裂隙中的细粒方解石却强烈地富集稀土元素，甚至大于5000×10^{-6}[4]；幔源煌斑岩中方解石的ΣREE也可达1000×10^{-6}以上。对于沉积成因的石灰岩而言，ΣREE的含量很少超过100×10^{-6}[12]，如俄罗斯地台石灰岩的ΣREE平均含量为46.5×10^{-6}，中国桂北地区石灰岩的ΣREE平均36.8×10^{-6}[3]。多金属矿床除了在湖南

维普资讯 http://www.cqvip.c

南部柿竹园矿区东坡铅锌矿田黄铁黄铜矿脉中的个别方解石ΣREE含量可达364.03×10⁻⁶[13]、云南会泽铅锌矿团块状方解石个别可达357.141×10⁻⁶[14]以外，一般也少见大于100×10⁻⁶者。总体上，岩浆成因方解石的ΣREE含量通常大于100×10⁻⁶，而正常沉积成因者小于100×10⁻⁶。热液成因方解石的ΣREE含量变化较大，但一般也不超过100×10⁻⁶。另外，岩浆碳酸岩中方解石的La/Yb比值一般大于100，而热液方解石的La/Yb比值常小于100[15]。密西西比河谷型铅锌矿中无论是碳酸盐岩还是晶洞方解石，其ΣREE(中子活化分析)含量不超过50×10⁻⁶[16]。Möller等[15]指出德国西哈尔茨地区铅锌矿中方解石ΣREE含量高者(Ce>100×10⁻⁶)属于岩浆水成因[15]。可见，大厂高稀土元素方解石的存在可能意味着岩浆流体参与了成矿，目前矿石中出现的方解石不全是从泥盆系中被交代出来重新结晶形成的。

3.3 方解石稀土元素的特点

总体上，大厂矿区除100号矿体个别方解石样品出现轻稀土元素亏损、负Ce异常外，其他矿区的方解石均以轻稀土富集为特征，但不同的矿体又有所不同，其中长坡505中段的201号辉锑锡铅矿-方解石脉出现Eu的正异常，91号、92号矿体中的方解石则出现Eu的负异常(图1)。稀土元素配分曲线显示100号矿体与91号、92号矿体具有不同的特点，100号矿体的方解石虽然在稀土总量上与灰岩相似，但其La/Yb<1，又明显不同于一般的沉积岩，也不同于大厂矿区的各类沉积岩[3]，而类似于洋中脊玄武岩或上地幔玄武岩(图2)；相反，91号和92号矿体中的方解石具有碱性玄武岩或花岗岩的特征，辉锑锡铅矿-方解石脉则与金伯利岩相似。但是，不同矿区方解石的$^{143}Nd/^{144}Nd$值却相对均一，变化于0.511838~0.511971(表2)。这表明，大厂锡多金属矿床的成矿流体可能来自于相同的源区(由He同位素资料显示可能来自于地幔[17])，但经历了复杂的各不相同的演化过程(图3)。根据同位素年代学研究[7]，大厂锡矿形成于95 Ma前后，以此年龄推算成矿时流体的$\varepsilon_{Nd}(t)$值变化于-13.2与-10.6之间，T_{2DM}变化于1761~1970 Ma之间。因此，源区可能存在再循环的元古宙地壳物质。

4 结　论

大厂锡多金属矿床是一个典型的超大型矿床，除了Fe、Zn、Pb等金属元素的大量聚集之外，Sn、Sb、In等地壳丰度低于或接近于1×10⁻⁶的稀有金属也大量富集乃至于大规模成矿。其成矿机制甚为特殊，目前虽然已经积累了不少资料，但还不足以揭示该超大型矿床成矿的全部秘密。本次工作中高稀土元素方解石的发现，为研究其成因又提供了新的线索。本

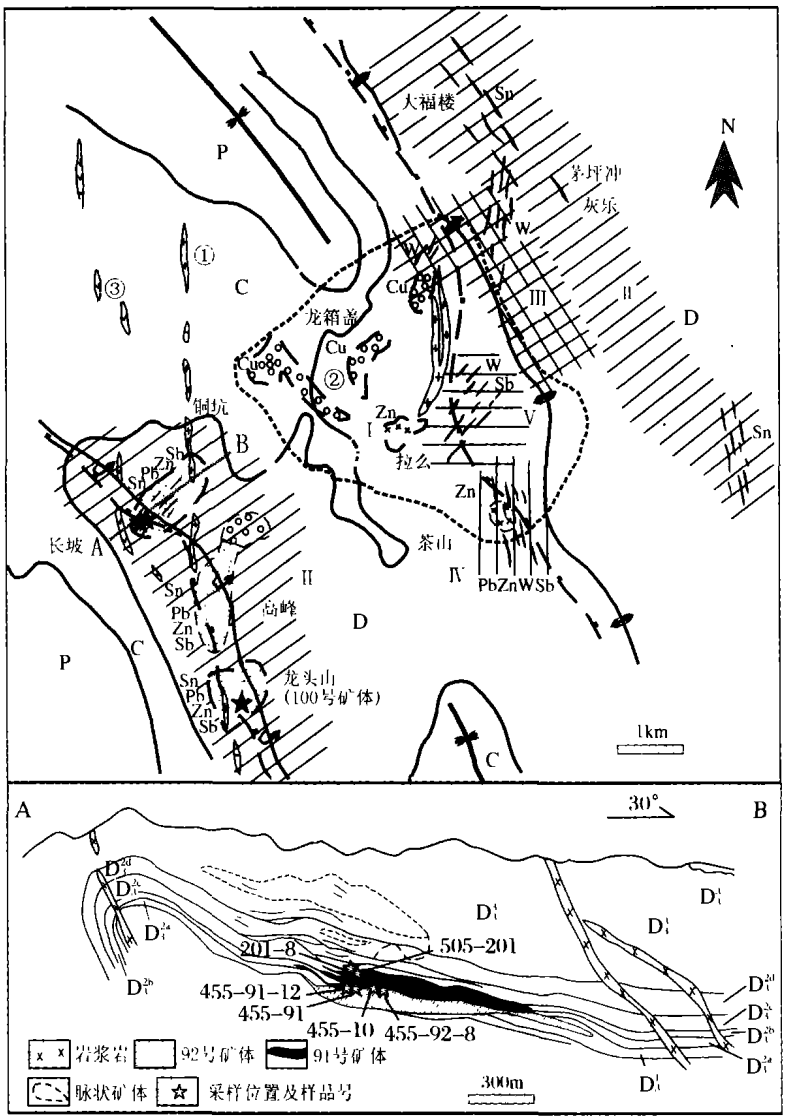


图1　大厂锡多金属矿区地质图及采样位置(据参考文献[2]略修改)

Fig.1　Geological map of the Dachang tin-polymetallic ore district, showing the distribution of samples

P—二叠系；C—石炭系；D—泥盆系；Ⅰ—锌铜矿带；Ⅱ—锡石-硫化物多金属矿带；Ⅲ—白钨矿-萤石矿带；Ⅳ—硫化物多金属和钨锑矿带；Ⅴ—钨锑矿带；①花岗斑岩；②龙箱盖黑云母花岗岩；③玢岩脉

维普资讯 http://www.cqvip.com

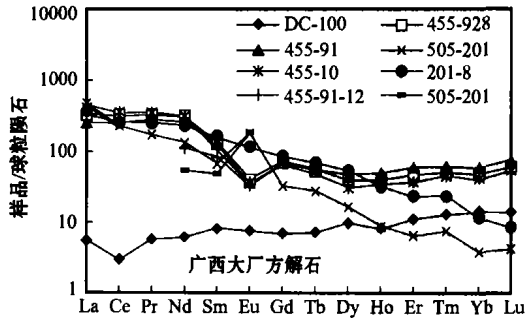


图2 大厂锡多金属矿中方解石的稀土元素配分曲线

Fig.2 REE distribution patterns of calcites from the Dachang tin-polymetallic ore deposit

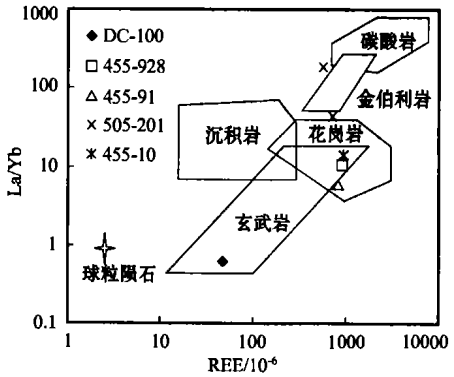


图3 大厂方解石的REE-La/Yb图解

Fig.3 REE-La/Yb diagram of calcites from Dachang

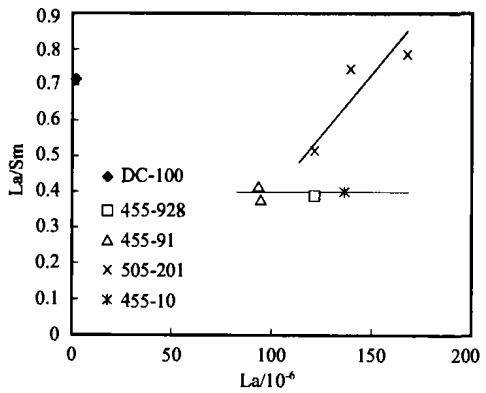


图4 大厂方解石的La-La/Sm图解

Fig.4 La-La/Sm diagram of calcites from Dachang

研究初步证实了91号、92号、大脉带和细脉带的矿体中均出现了富含稀土元素的方解石，且其稀土元素地球化学资料显示了岩浆流体(是否属于幔源流体还有待于研究)参与成矿的特征，同时也为寻找深部矿体提供了新的思路。

参考文献：

[1]涂光炽.广西大厂矿床成因并兼论锡石硫化物矿床形成条件[A].见：锡矿地质讨论会论文集[C].北京：地质出版社，1987.105-109.

[2]陈毓川，黄民智，徐珏，等.大厂锡矿地质[M].北京：地质出版社，1993.361.

[3]袁忠信，施泽民，白鸽，等.四川冕宁牦牛坪稀土矿床[M].北京：地震出版社，1995.1-150.

[4]Ionov D, Harmer R E. Trace element distribution in calcite-dolomite carbonatites from Spitskop: inferences for differentiation of carbonatite magmas and the origin of carbonates in mantle xenoliths[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2002,198(3-4):495-510.

[5]陈毓川.一个锡石多金属矿带中闪锌矿的成矿期与成矿特征[J].地质论评，1964,(1):111-128.

[6]陈毓川.广西某矿带矿床原生带状分布[J].地质论评，1965,(1):29-41.

[7]王登红，陈毓川，陈文，等.广西南丹大厂超大型锡多金属矿床的成矿时代[J].地质学报，2004,78(1):132-137.

[8]Wang Denghong, Chen Yuchuan, Chen Wen, et al. Dating of the Dachang superlarge-tin-polymetallic deposit in Guangxi and its implication for the genesis of the No.100 orebody[J]. Acta Geologica Sinica, 2004,78(2):452-458.

[9]陈毓川，王登红.广西大厂层状花岗质岩石地质、地球化学特征及成因初探[J].地质论评，1996,42(6):523-530.

[10]王登红，杨建民，闫升好，等.四川牦牛坪碳酸岩的同位素地球化学及其成矿动力学[J].成都理工学院学报，2002,39(5):539-544.

[11]Wang Denghong, Yang Jianmin, Yan Shenghao, et al. A special orogenic-type rare earth element deposit in Maoniuping, Sichuan, China: geology and geochemistry[J]. Resource Geology, 2001,51(3):177-188.

[12]陈德潜，陈刚.实用稀土元素地球化学[M].北京：冶金工业出版社，1990.

[13]李荣清.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[J].矿物岩石，1995,15(4):72-78.

[14]黄智龙，李文博，陈进，等.云南会泽超大型铅锌矿床构造带方解石稀土元素地球化学[J].矿床地质，2003,22(2):199-207.

[15]Möller P, Morteani G, Schley F. Discussion of REE distribution patterns of carbonatites and alkalic rocks[J]. Lithos,1980, 13(2):171-179.

[16]Graf J L. Effects of Mississippi valley-type mineralization on REE patterns of carbonate rocks and minerals, Viburnum Trend, Southeast Missouri[J]. J. Geology,1984,92(3):307-324.

[17]王登红，于金杰，杨建民，等.中国新生代成矿作用的惰性气体同位素研究与动力学背景[J].矿床地质，2002,21(2):179-186.