

# 芙蓉锡矿方解石稀土元素地球化学 特征及其对成矿流体来源的指示

双 燕<sup>1,2</sup>, 毕献武<sup>1</sup>, 胡瑞忠<sup>1</sup>, 彭建堂<sup>1</sup>,  
李兆丽<sup>1,2</sup>, 李晓敏<sup>1</sup>, 袁顺达<sup>1,2</sup>, 齐有强<sup>1,2</sup>

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. 中国科学院研究生院, 北京 100039

**【摘要】** 方解石是芙蓉锡矿田重要的脉石矿物。根据芙蓉矿田白蜡水矿区和狗头岭矿区不同产状(云英岩型、蚀变岩体型和构造蚀变带-矽卡岩型)矿石中方解石稀土元素地球化学特征研究表明:两矿区成矿期热液方解石具有两种稀土模式,LREE(轻稀土元素)富集型和相对平坦型。其中,蚀变岩体型方解石所具有的相对平坦型稀土模式代表了LREE带出后残余热液的稀土模式特征,而云英岩型和构造蚀变带-矽卡岩型方解石的LREE富集型稀土模式与骑田岭新鲜花岗岩类似,表明成矿过程中没有LREE明显带出的迹象,残余热液继承了岩浆期后热液的特征。成矿流体来源于骑田岭花岗岩岩浆期后热液。

**【关键词】** 芙蓉锡矿;方解石;稀土元素;成矿流体  
中图分类号:P618.7 文献标识码:A  
文章编号:1001-6872(2006)02-0057-09

## 0 引 言

湖南芙蓉矿田位于著名的华南东西向钨锡成矿带中段北缘,是近年来发现的具有巨大找矿潜力的锡矿田。据有关专家预测,该矿田的锡资源量在200万吨以上,可望成为世界级的锡矿资源基地<sup>[1,2]</sup>。该矿床因伴生矿种多(以Sn,W为主,次为Mo,Bi,

Cu,Pb,Zn等)、锡矿化类型复杂、找矿潜力巨大而引起地学界的极大关注<sup>[3~7]</sup>。近年来,许多学者对该矿田开展了年代学、岩石学及流体包裹体的研究工作。研究表明芙蓉锡矿主成矿期为燕山早期<sup>[8~10]</sup>,稍晚于骑田岭岩体侵入时间,成岩与成矿具有密切的时空关系,成岩过程中有可能分异出成矿所需的流体<sup>[11~14]</sup>,成矿物质来源于深部,矿床属中-高温热液矿床<sup>[6,9,15~17]</sup>。

收稿日期:2006-01-19; 改回日期:2006-04-05

基金项目:中国科学院知识创新工程重要方向项目(编号:KZCX3-SW-125);国家自然科学基金项目(编号:40373020);中国科学院“西部之光”人才计划项目;中国科学院“百人计划”项目

作者简介:双 燕,女,25岁,博士生,矿床地球化学专业,研究方向:成矿流体地球化学。

尽管有关该矿田成因的研究取得了重要的研究进展,但有关其成矿流体来源的研究还相当薄弱,缺乏有关成矿流体来源的系统研究。芙蓉矿田可分白腊水、麻子坪、狗头岭、山门口等主要矿区,不同矿区的矿化类型存在差异,其中以白腊水和狗头岭矿区具有代表性。以往的研究工作主要集中在白腊水矿区,稀土元素(REE)地球化学性质相似,在地质作用过程中往往作为一个整体迁移,因而广泛用于矿床成矿流体来源与演化的示踪研究<sup>[18~24]</sup>。方解石是芙蓉锡矿田中常见的脉石矿物,广泛分布于各矿区成矿阶段晚期。拟通过对芙蓉矿田白腊水和狗头岭矿区不同矿化类型成矿阶段热液方解石 REE 地球化学特征的研究,探讨芙蓉矿田成矿流体的来源和演化机制。

### 1 区域地质概况

芙蓉锡多金属矿田位于南岭中段,处于炎陵—郴州—蓝山北东向基底构造岩浆岩带和郴州—邵阳北西向构造岩浆岩带的交汇部位。大地构造位置属扬子和华夏两板块的海西-印支期的拼接带与罗霄-

武夷隆起和粤北-东江凹陷带的过渡带的复合部位<sup>[25]</sup>。区域褶皱、断裂构造发育,以北东向为主导,次为东西向和南北向,其中区域性北东向断裂控制了锡矿带的分布,次级断裂控制了矿体的形态、产状和规模。

芙蓉锡多金属矿床位于骑田岭复式岩体的南部接触带(图 1),出露的地层简单,主要为石炭系的碳酸盐岩夹粉砂岩、砂岩和二叠系的碳酸盐岩及砂泥质、硅质岩石,其中石炭纪的石磴子组(C<sub>1s</sub>)、二叠纪的栖霞组(P<sub>1q</sub>)是主要赋矿层位。

骑田岭复式岩体分为东部的菜岭超单元和芙蓉超单元,以往研究表明它们分别为印支期和燕山期的产物<sup>[15,26,27]</sup>。但是,近年来刘义茂等<sup>[11]</sup>、朱金初等<sup>[12]</sup>、付建明等<sup>[13]</sup>和毛景文等<sup>[10]</sup>对骑田岭岩体进行的同位素定年结果表明,菜岭超单元和芙蓉超单元一样是在燕山早期侵位。岩性主要为中粒斑状角闪石黑云母二(钾)长花岗岩、细粒斑状黑云母钾(二)长花岗岩,同时还有花岗斑岩和细粒花岗岩脉侵入到岩体接触带和岩体内部。

目前,在芙蓉矿田已发现不同类型的锡矿脉(体)50多条(个),这些矿脉大都成群成带分布,构

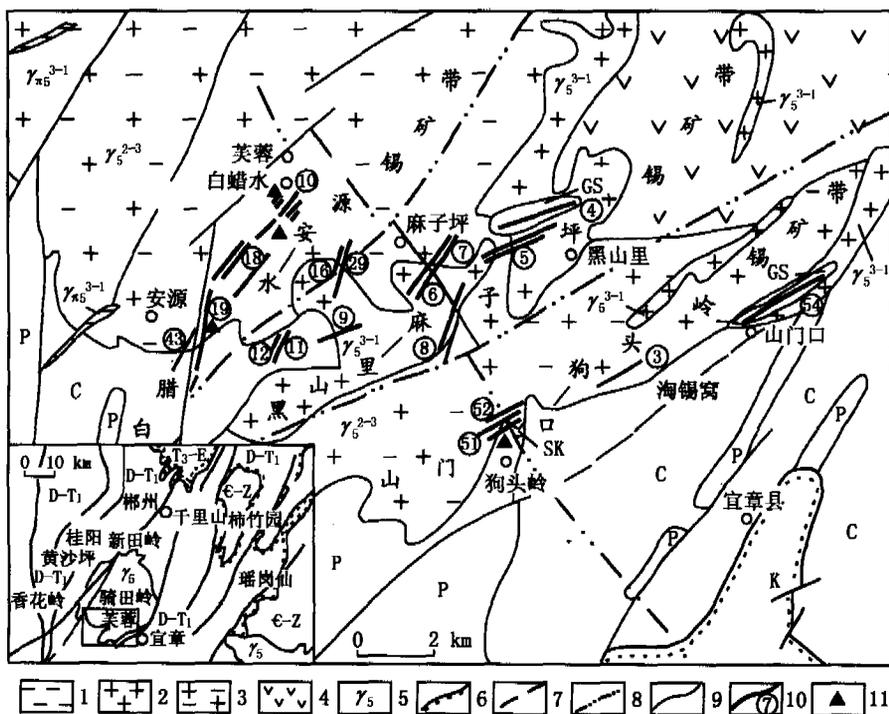


图 1 芙蓉矿田地质图(据湖南地质矿产局湘南地质勘察院,2002 修改)

K. 白垩纪地层; P. 二叠纪地层; C. 石炭纪地层; SK. 砂卡岩; GS. 云英岩; 1. 燕山晚期第一阶段花岗岩; 2. 燕山晚期第一阶段细、中粒少斑黑云母钾长花岗岩; 3. 燕山早期第三阶段中粒斑状角闪黑云母二(钾)长花岗岩; 4. 燕山早期中粒斑状角闪黑云母二长花岗岩; 5. 燕山期花岗岩; 6. 不整合界线; 7. 实、推测断层; 8. 航片解译断层; 9. 地质界线; 10. 矿体及编号; 11. 采样位置

Fig. 1 The geological map of Furong deposit(modified from geological Survey of South Hunan, Hunan Bureau of Geology and Mineral Resources, 2002)

成白腊水-安源、黑山里-麻子坪、山门口-狗头岭 3 个北东向锡矿带(图 1),可划分为白腊水、麻子坪、狗头岭、山门口等主要矿区,其中白腊水矿区资源潜力最大。矿区锡矿化类型复杂,根据成矿作用、热液蚀变和赋矿围岩特征,可分为蚀变岩体型、构造蚀变带型、矽卡岩型、斑岩型、云英岩型、石英脉型、冲积型等七类,构成了一个较完整的成矿系列,其中以构造蚀变带型、蚀变岩体型、矽卡岩型锡矿为主<sup>[2]</sup>。

## 2 矿区地质特征

白腊水矿区位于芙蓉矿田的中-西部,矿体主要赋存于中粒斑状角闪黑云母二(钾)长花岗岩与二叠系碳酸盐岩和砂页岩接触带。该矿区是芙蓉锡矿田中资源潜力最大、矿化类型最复杂矿区,90%以上的锡集中在该矿区<sup>[10]</sup>。目前该区已发现以矽卡岩型、构造蚀变带型、蚀变岩体型、斑岩型、云英岩型为主的各类锡矿脉 40 多条,其中构造蚀变带—矽卡岩型复合锡矿是区内的主要锡矿类型。区内岩石普遍发生蚀变,且蚀变强烈、种类多,有绿泥石化、绢云母化、云英岩化、硅化、钾化、萤石化、电气石化、角岩化、大理岩化和矽卡岩化等。

白腊水锡矿床由北向南矿脉规模逐渐变大,锡矿品位也逐渐升高<sup>[16]</sup>,矿石类型主要有块状-浸染状含锡石-磁铁矿矿石,脉状-浸染状含锡石-黄铁矿-磁铁矿矿石,浸染状方铅矿-闪锌矿矿石和细脉浸染状黄铁矿-黄铜矿矿石等。

狗头岭矿区位于芙蓉矿田的东南部,成矿围岩基本上是细中粒斑状角闪黑云母二(钾)长花岗岩,部分矿体产在花岗岩体与二叠系碳酸盐岩和砂页岩接触带。该矿区锡矿品位低,但具有巨大资源潜力,找矿空间广阔<sup>[7]</sup>。矿化类型主要为云英岩型、矽卡岩型和蚀变岩体型。

岩石蚀变类型主要有云英岩化、绿泥石化、绢云母化、硅化、矽卡岩化等。矿石类型有石英-锡石矿石、方铅矿-闪锌矿-锡石矿石和磁铁矿-锡石矿石等。

不同类型的矿床,矿物组合存在差异。云英岩型、蚀变岩体型和斑岩型锡矿矿物成分相对简单,金属矿物以锡石为主,有少量黄铜矿、方铅矿、闪锌矿等,非金属矿物有绿泥石、绢云母、长石、石英、方解石和萤石等;矽卡岩型和构造蚀变带型锡矿矿物组合相对较复杂,金属矿物除锡石外,还有磁铁矿、辉铋矿、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿、毒砂等,非金属矿物有透闪石、透辉石、石英、绿泥石、绢云母、方解石和

萤石等。

## 3 样品分析

样品采自芙蓉矿田白腊水矿区和狗头岭矿区成矿阶段热液方解石。方解石主要呈团块状、细脉状和脉状广泛分布在不同矿化类型的矿石中。云英岩型矿石中方解石呈团块状和片状分布,肉红色—白色,结晶颗粒较小,与浸染状方铅矿、黄铁矿共生;蚀变岩体型矿石中方解石呈脉状产出,乳白色,与细粒黄铁矿共生;构造蚀变带—矽卡岩型矿石中方解石呈团块状和细脉状分布,肉红色,与锡石、毒砂、黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿共生。

方解石和花岗岩的稀土元素分析采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)方法,在香港大学地球科学系 ICP-MS 分析室完成,分析误差小于 5%,具体分析方法及流程详见参考文献<sup>[28]</sup>。方解石的 Mg, Fe 和 Mn 化学分析在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 X 荧光分析室完成,分析误差小于 3%。由于 Ca 与稀土含量相差 5 个~6 个数量级,在计算 Yb/Ca 比值时直接采用 Ca 的理论值<sup>[29]</sup>。

## 4 结果和讨论

方解石稀土元素含量和特征参数见表 1,为了便于对比,表 1 中还列出了白腊水矿区和狗头岭矿区新鲜花岗岩和蚀变花岗岩的稀土组成特征。稀土元素配分模式见图 2 和图 3。REE 的球粒陨石标准化采用 Boynton(1984)数据。表 2 为方解石 Mg, Fe, Mn 含量分析结果和比值。

### 4.1 方解石稀土元素特征

由表 1 和图 2 可见,白腊水矿区云英岩型方解石稀土总量为  $95.9 \times 10^{-6}$ ,稀土配分模式为轻稀土(LREE)富集型( $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE} = 6.24$ ),  $(\text{La}/\text{Yb})_N$  为 6.88,中等至弱的负 Eu 异常( $\delta\text{Eu} = 0.521$ );蚀变岩体型方解石稀土总量为  $27.19 \times 10^{-6} \sim 133.4 \times 10^{-6}$ ,稀土配分模式为相对平坦型( $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}: 1.15 \sim 1.68$ ),  $(\text{La}/\text{Yb})_N$  为  $0.687 \sim 0.908$ ,中等负 Eu 异常( $\delta\text{Eu} = 0.611 \sim 0.658$ )。构造蚀变带—矽卡岩型矿石中方解石稀土总量为  $5.49 \times 10^{-6} \sim 14.6 \times 10^{-6}$ ,明显低于蚀变岩体型和云英岩型方解石稀土总量,但稀土配分模式与云英岩型方解石类似, $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE} = 2.58 \sim 6.49$ ,  $(\text{La}/\text{Yb})_N$  为  $2.47 \sim 9.42$ ,中等负 Eu-弱

表 1 芙蓉锡多金属矿床的热液方解石和花岗岩稀土元素组成  $\cdot w(B)/10^{-6}$   
Table 1 REE compositions of hydrothermal calcites and granites from Furong Tin-polymetallic deposit (in  $\times 10^{-6}$ )

样号	GTL-23	GIL-23	GTL-26	S-10-4	S-10-10	FL-1	TPK	WCP-1-1	WCP3-10	WCP-2-3	WCP-28	WCP-29	P-11	P-10	QGL2-12	QGL2-10	GTL-18	GTL-12	GTL-10	GTL-11		
矿化类型	云英岩型	云英岩型	蚀变岩体型	云英岩型	蚀变岩体型	蚀变岩体型	构造蚀变带-砂卡岩型															
采样点	狗头岭矿区										白蜡水矿区											
La	15.537	16.189	3.944	15.454	12.933	3.077	3.469	2.305	3.068	1.948	2.126	1.634	105.30	73.71	59.07	116.50	33.35	41.55	46.78	56.50		
Ce	33.127	33.841	7.698	37.592	30.030	7.301	5.678	3.624	4.742	2.538	2.538	2.013	251.3	140.5	121.7	271.3	69.56	91.06	92.43	113.2		
Pr	3.859	3.960	0.963	4.824	3.689	0.971	0.667	0.600	0.541	0.426	0.377	0.240	21.48	15.62	14.11	20.45	8.273	11.15	10.59	12.39		
Nd	13.729	13.992	4.074	19.222	15.444	3.628	2.166	2.278	1.884	1.210	1.195	0.535	72.92	54.19	50.44	63.20	28.39	39.57	34.66	40.25		
Sm	4.099	4.090	1.739	4.827	7.359	1.728	0.578	0.843	0.372	0.366	0.356	0.199	12.83	10.18	9.955	10.210	6.831	10.190	7.303	8.169		
Eu	0.409	0.477	0.303	0.760	1.809	0.356	0.122	0.200	0.091	0.127	0.088	0.065	1.839	1.420	1.621	1.472	0.177	0.252	0.283	0.380		
Gd	3.931	3.882	2.692	4.115	9.584	1.836	0.564	0.911	0.393	0.343	0.368	0.233	9.706	8.407	8.631	10.287	6.120	8.585	6.527	7.271		
Tb	0.807	0.762	0.672	0.634	2.605	0.437	0.088	0.171	0.061	0.054	0.059	0.037	1.559	1.321	1.394	1.574	1.231	1.580	1.195	1.267		
Dy	5.557	5.296	5.405	3.824	19.128	2.766	0.492	1.070	0.383	0.327	0.360	0.211	7.123	7.048	7.730	8.472	7.637	9.743	7.281	7.820		
Ho	1.200	1.075	1.187	0.734	3.756	0.534	0.097	0.219	0.081	0.069	0.078	0.046	1.444	1.428	1.538	1.632	1.703	2.050	1.568	1.700		
Er	4.082	3.490	3.634	1.976	10.732	1.659	0.291	0.615	0.259	0.197	0.237	0.119	4.396	4.271	4.451	4.638	5.514	6.585	5.092	5.518		
Tm	0.725	0.579	0.556	0.253	1.679	0.278	0.042	0.094	0.037	0.031	0.037	0.019	0.854	0.614	0.635	0.689	0.915	1.081	0.830	0.856		
Yb	5.967	4.233	3.590	1.515	12.688	2.284	0.314	0.629	0.283	0.214	0.308	0.117	4.268	3.976	4.318	4.839	6.375	7.550	5.823	5.960		
Lu	0.960	0.657	0.519	0.206	1.933	0.335	0.067	0.116	0.051	0.030	0.066	0.020	0.840	0.588	0.642	0.734	0.985	1.155	0.906	0.898		
Y	40.684	39.639	75.638	28.000	121.310	18.760	4.069	10.160	4.620	2.677	2.937	2.027	40.720	40.220	39.990	45.600	49.420	63.050	48.440	51.320		
$\Sigma$ REE	93.988	92.522	36.976	95.936	133.368	27.190	14.636	13.675	12.246	8.820	8.193	5.488	495.259	323.272	286.234	516.017	177.161	232.201	221.268	262.179		
LREE/HREE	3.046	3.632	1.026	6.237	1.147	1.684	6.485	2.575	6.912	4.416	5.971	4.416	15.737	10.691	8.756	14.691	4.812	5.058	6.572	7.379		
$\delta$ Eu	0.311	0.366	0.429	0.521	0.658	0.611	0.655	0.698	0.732	1.095	0.743	0.921	0.504	0.469	0.535	0.439	0.084	0.082	0.125	0.151		
$\delta$ Ce	1.030	1.017	0.951	1.048	1.046	1.017	0.898	0.742	0.886	0.919	0.682	0.774	1.272	0.997	1.015	1.338	1.009	1.018	1.000	1.030		
(La/Yb) <sub>N</sub>	1.756	2.579	0.741	6.877	0.687	0.908	7.448	2.471	7.315	6.137	4.654	9.416	16.634	12.499	9.223	16.231	3.527	3.710	5.416	6.391		
(La/Nd) <sub>N</sub>	2.190	2.239	1.874	1.556	1.621	1.642	3.100	1.958	3.153	3.116	3.443	5.911	2.795	2.633	2.267	3.568	2.274	2.027	2.612	2.717		
(La/Sm) <sub>N</sub>	2.384	2.490	1.427	2.014	1.106	1.120	3.775	1.720	5.188	3.348	3.757	5.165	5.163	4.555	3.732	7.177	3.071	2.565	4.029	4.351		
(Gd/Yb) <sub>N</sub>	0.532	0.740	0.605	2.192	0.610	0.649	1.450	1.168	1.120	1.294	0.964	1.608	1.835	1.706	1.613	1.715	0.775	0.918	0.905	0.985		

注:数据在香港大学地球科学系 ICP-MS 分析室完成,分析误差小于 5%; $\Sigma$ REE 不包括 Y;球粒陨石平均值采用 Boynton (1981) 数据

异常 ( $\delta$ Eu = 0.655 ~ 1.10)。狗头岭矿区云英岩型方解石稀土总量为  $92.5 \times 10^{-6} \sim 94.0 \times 10^{-6}$ , 稀土配分模式为 LREE 富集型 ( $\Sigma$ LREE/ $\Sigma$ HREE = 3.05 ~ 3.63), (La/Yb)<sub>N</sub> 为 1.77 ~ 2.60, 中等负 Eu 异常 ( $\delta$ Eu = 0.311 ~ 0.366), 蚀变岩体型方解石稀土总量为  $37.0 \times 10^{-6}$ , 稀土配分模式为相对平坦型 ( $\Sigma$ LREE/ $\Sigma$ HREE = 1.03), (La/Yb)<sub>N</sub> 为 0.741, 中等负 Eu 异常 ( $\delta$ Eu = 0.429)。两矿区花岗岩的稀土总量略有差异, 稀土模式均为 LREE 富集型 (图 3A, B)。其中, 白蜡水矿区中粗粒斑状角闪黑云母钾长(二长)花岗岩的稀土总量为  $286.2 \times 10^{-6} \sim 516.0 \times 10^{-6}$ ,  $\Sigma$ LREE/ $\Sigma$ HREE = 8.76 ~ 15.74, (La/Yb)<sub>N</sub> 为 9.22 ~ 16.63,  $\delta$ Eu = 0.439 ~ 0.535, 狗头岭矿区细中粒斑状角闪黑云母钾长(二长)花岗岩稀土总量为  $177.2 \times 10^{-6} \sim 262.2 \times 10^{-6}$ ,  $\Sigma$ LREE/ $\Sigma$ HREE = 4.81 ~ 7.39, (La/Yb)<sub>N</sub> 为 3.53 ~ 6.39,  $\delta$ Eu = 0.082 ~ 0.151。因此, 相对于白蜡水矿区花岗岩稀土模式的明显右倾型, 狗头岭矿区花岗岩稀土总量略低, 稀土模式为略右倾型。对比研究区新鲜花岗岩与蚀变花岗岩的稀土模式 (图 3C, D) 可以看出, 相对于新鲜花岗岩, 蚀变花岗岩具有较高的 LREE 含量。

#### 4.2 讨论

热液矿物的 REE 模式一般受其晶体结构和热液体系 REE 络合物稳定性的控制<sup>[30~32]</sup>。然而近年来, 越来越多的学者认为, 热液矿物中 REE 模式并非受晶体化学因素的控制, 而是与热液体系中 REE 络合物的稳定

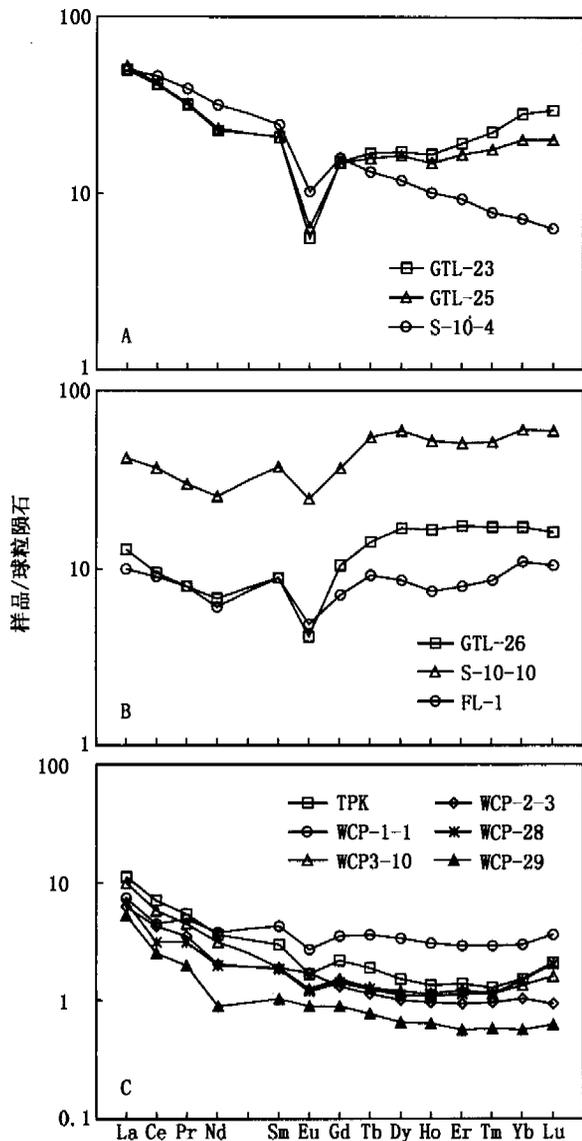


图 2 方解石 REE 配分模式(球粒陨石据 Boynton, 1984)  
 A. 云英岩型; B. 蚀变岩体型; C. 构造蚀变带-矽卡岩型  
 Fig. 2 Chondrite-normalized REE distribution patterns of calcite

性密切相关<sup>[19,33~35]</sup>。研究表明,溶液中的稀土元素主要是以络合物的形式存在的,且 REE 与  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  等形式的络合物的稳定性,随着 REE 原子序数的增大而增加<sup>[34~39]</sup>;稀土元素进入热液方解石主要是通过  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{REE}^{3+}$  之间的置换。由于 LREE<sup>3+</sup> 的离子半径比 HREE<sup>3+</sup> 的离子半径更接近于  $\text{Ca}^{2+}$ ,从而使 LREE 比 HREE 更容易置换晶格中的  $\text{Ca}^{2+}$  而进入方解石。稀土元素在方解石-流体中的分配系数是随着稀土元素的原子序数增加而减小的<sup>[34,39,40]</sup>。因此,从热液体系中沉淀出的方解石应该是富 LREE 的。

芙蓉矿田白蜡水矿区和狗头岭矿区不同产状热液成因方解石的稀土元素特征表明,两矿区成矿期热液方解石具有两种稀土模式:LREE 富集型和相

对平坦型。其中,不同矿区 LREE 富集型方解石的稀土特征存在一定差异,即白蜡水矿区为明显的右倾型,而狗头岭矿区为略右倾型,各矿区相对平坦型方解石的稀土模式类似。结合方解石产状不难发现,LREE 富集型方解石表现为云英岩型和构造蚀变带-矽卡岩型,方解石多呈斑团状和细脉状,而相对平坦型方解石的产状为蚀变岩体型,呈脉状产出。

与各矿区新鲜花岗岩全岩的稀土特征对比(表 1 和图 4)可以发现,尽管不同矿区 LREE 富集型方解石的稀土模式存在差异,但它们的稀土模式和特征参数与本区花岗岩具明显的相似性,继承了各区花岗岩的稀土元素特征,表明两矿区 LREE 富集型方解石的 REE 配分模式受岩浆分异流体性质的控制。 $\text{Yb/Ca-Yb/La}$  图是判断方解石的形成和演化的有效工具<sup>[29,41]</sup>。在  $\text{Yb/Ca-Yb/La}$  图上(图 5),各矿区方解石主要投影在热液成因区,接近岩浆成因,也显示花岗岩岩浆热液对方解石的稀土来源具有重要意义。白蜡水矿区从蚀变岩体型矿石和云英岩型矿石到构造蚀变带-矽卡岩型矿石,方解石的稀土总量明显降低,说明晚期残余热液在从储矿裂隙向围岩扩散时,热液中的稀土含量逐渐减少。

Bau 等在对德国 Tannenboden 矿床和 Beihilfe 矿床中萤石和方解石的 REE 地球化学过程进行研究后指出,同源脉石矿物的  $\text{Y/Ho-La/Ho}$  大体呈水平分布<sup>[42]</sup>。芙蓉矿田白蜡水矿区和狗头岭矿区不同产状方解石虽然 REE 含量、特征参数和配分模式存在差异,但它们在  $\text{Y/Ho-La/Ho}$  图解(图 6)上总体呈水平分布,表明其同源性。在图 7 上矿区 LREE 富集型方解石和相对平坦型方解石的 REE 地球化学具连续变化的特征,可能显示它们为同源不同阶段的产物。由图 3 可见,相对于新鲜花岗岩,蚀变花岗岩 LREE 明显增加,表明蚀变过程中 LREE 明显带出。因此,蚀变岩体型方解石所具有的相对平坦型稀土模式代表了 LREE 带出后残余热液的稀土模式特征,而云英岩型和构造蚀变带-矽卡岩型方解石的 REE 组成与骑田岭新鲜花岗岩类似,表明成矿过程中没有 LREE 明显带出的迹象,残余热液继承了岩浆期后热液的特征。由此认为,形成 LREE 富集型方解石和相对平坦型方解石的热液均来源于骑田岭花岗岩岩浆期后热液,两者并非不同阶段的产物,REE 变异图解显示的不同产状方解石的同源不同阶段的特征是由于岩浆流体参与成矿作用过程中流体组成和性质改变造成的。已有资料表明,富 Mn 是岩浆期后热液的特征之一<sup>[43,44]</sup>。因为  $\text{Mn}^{2+}$  不太容易进入造岩矿物,也不易进入硫化物,所以它趋于在

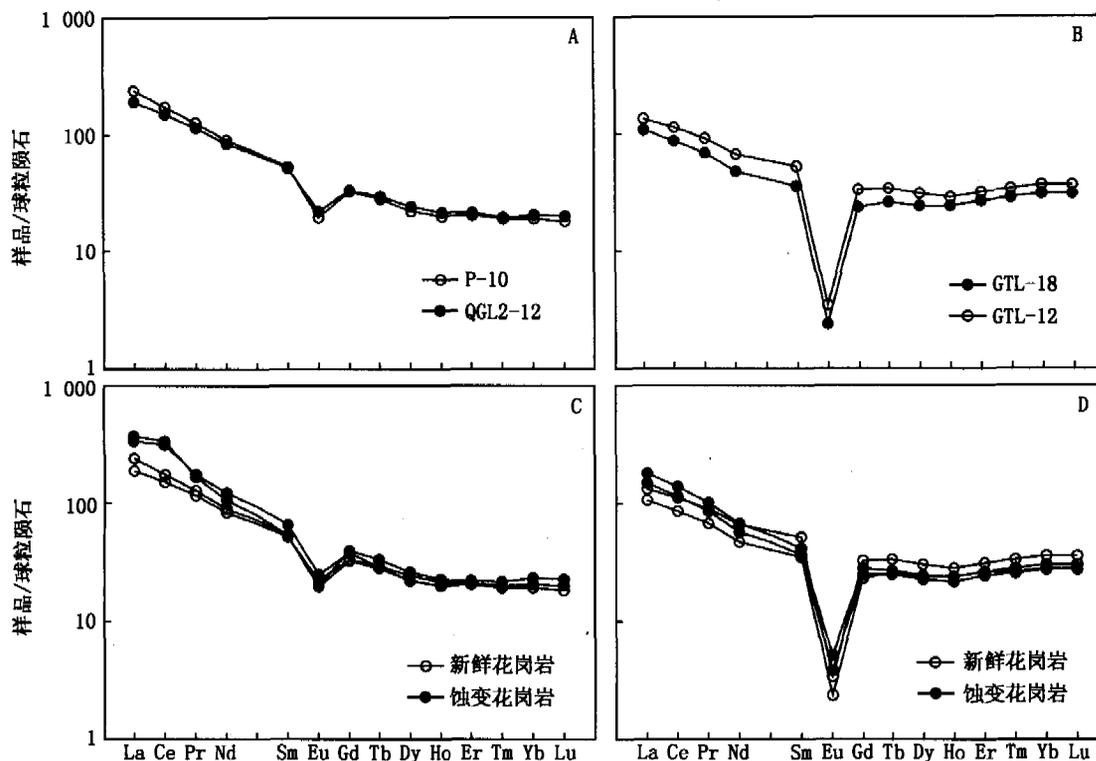


图 3 花岗岩 REE 配分模式

A. 白蜡水矿区新鲜花岗岩; B. 狗头岭矿区新鲜花岗岩; C. 白蜡水矿区新鲜花岗岩与蚀变花岗岩对比; D. 狗头岭矿区新鲜花岗岩与蚀变花岗岩对比

Fig. 3 Chondrite-normalized REE distribution patterns of granite

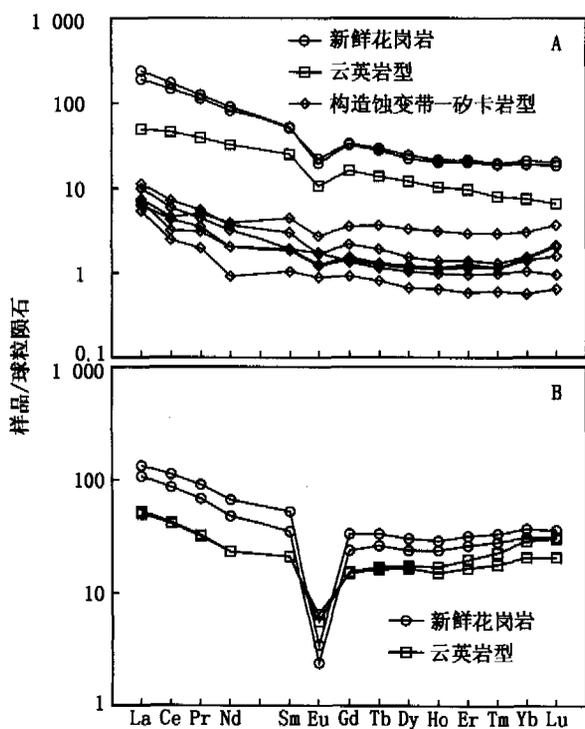


图 4 花岗岩与方解石稀土配分模式对比

A. 白蜡水矿区; B. 狗头岭矿区

Fig. 4 Contrast of chondrite-normalized REE distribution patterns between granites and calcite

残余热液中富集,直到碳酸盐沉淀时才与  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  等一起晶出。另外,成矿热液的相对高温条件,也有利于 Mn, Fe 等进入方解石<sup>[43]</sup>。由方解石 Mg, Fe, Mn 三元素含量分析结果和比值(表 2)可见,从岩体向围岩方向,不同产状方解石 Mg, Fe, Mn 含量呈降低的趋势,即蚀变岩型和云英岩型方解石高于构造蚀变带-砂卡岩型。具相对平坦型稀土模式的蚀变岩型方解石 Mn 含量最高,其次是 LREE 富集型的云英岩型方解石,构造蚀变带-砂卡岩型方解石最低。相对 Mn 含量, Mg 和 Fe 含量变化相对较小。结合研究区 Sn 矿化与骑田岭岩体具有密切的时间和空间关系,云英岩型和蚀变岩型矿石中方解石 Mg, Fe, Mn 含量较高,表明形成方解石的热液为岩浆期后热液。前已述及,方解石中 Mg, Fe, Mn 含量变化受方解石形成的物理化学条件的影响,因此,研究区具相对平坦型稀土模式的蚀变岩型方解石形成温度高于 LREE 富集型的云英岩型方解石。而分布于岩体与围岩接触带的构造蚀变带-砂卡岩型方解石 Mg, Fe, Mn 含量相对较低,可能与晚期残余热液在从储矿裂隙向围岩扩散时导致温度降低和大量含镁、铁和锰的砂卡岩矿物先晶出有关。因此,方解石的 Mn, Mg, Fe 含量变化特征,一方面进一步说明本区成矿作用与岩浆热液活动密切相关,另一方面暗示不同产状方解石的 REE 组成特征

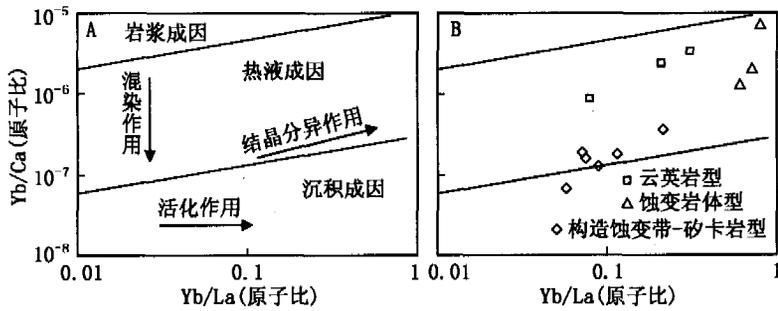


图 5 方解石的 Yb/Ca-Yb/La 图(据 Möller *et al.*,1983)  
A. 方解石 Yb/Ca-Yb/La 底图; B. 芙蓉矿田方解石的 Yb/Ca-Yb/La 图  
Fig. 5 Yb/Ca-Yb/La diagram of calcite

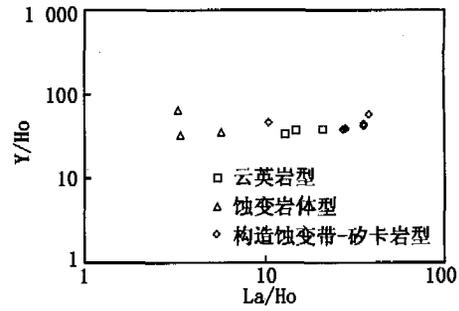


图 6 方解石的 Y/Ho-La/Ho 图  
Fig. 6 Y/Ho-La/Ho diagram of calcite

的差异与其形成的物理化学条件变化有关。

方解石一般是晚期热液的产物。方解石广泛分布于芙蓉矿田各矿区成矿阶段晚期,呈团块状、细脉状和脉状广泛分布在不同矿化类型的矿石中,方解石的稀土元素地球化学特征和变化规律可反映成矿流体的来源和演化等方面的重要信息。上述研究区方解石的 REE 组成特征和 Mg, Fe, Mn 含量的研究表明,骑田岭花岗岩形成过程中岩浆期后热液应是芙蓉矿田成矿流体的重要来源。

### 5 几点认识

- 5.1 芙蓉矿田不同矿区不同产状成矿期热液方解石的稀土元素地球化学特征表明,它们具有同源性,成矿流体来源于骑田岭岩体岩浆结晶期后分异出的岩浆热液。
- 5.2 芙蓉矿田成矿期热液方解石具有两种稀土模式:LREE 富集型和相对平坦型。研究表明形成

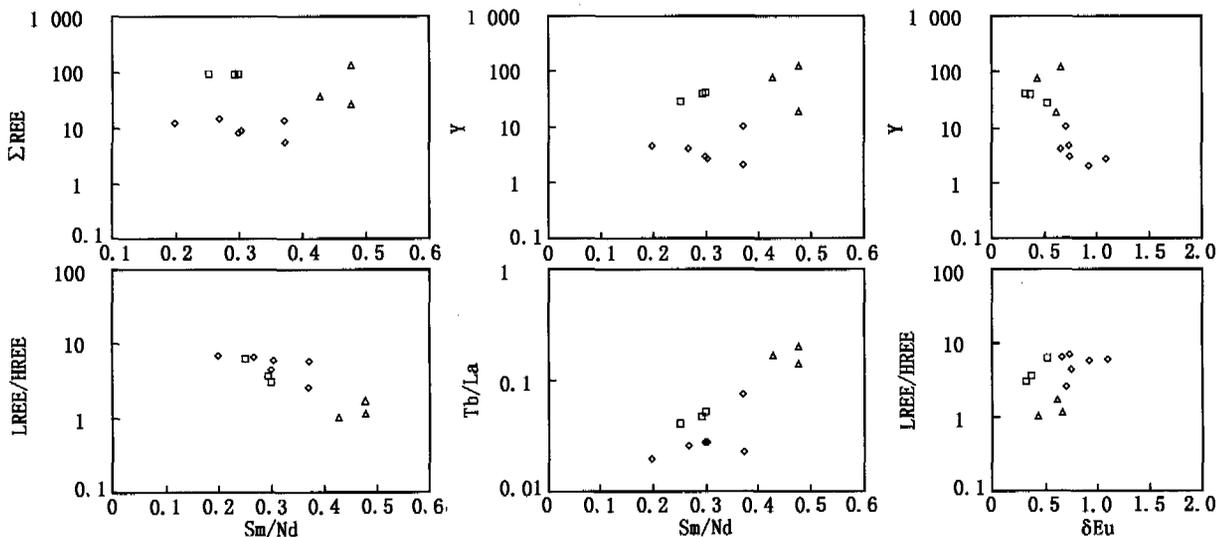


图 7 方解石 REE 变异图

Fig. 7 Variation diagram of REE in calcite

表 2 芙蓉锡多金属矿床的热液方解石 Mg, Fe, Mn 质量分数 · w(B)/%

Table 2 Mg, Fe, Mn compositions of hydrothermal calcites from Furong polymetallic deposit (in percentage)

样号	GTL-23	GTL-25	GTL-26	S-10-10	FL-1	TPK	WCP-1-1	WCP3-10	WCP-28	WCP-2-3
矿化类型	云英岩型		蚀变岩体型			构造蚀变带-矽卡岩型				
Mg	0.350	0.272	0.259	0.084	0.018	0.024	0.024	0.042	0.006	0.036
Fe	1.49	0.672	0.364	0.329	0.126	0.084	0.105	0.070	0.126	0.056
Mn	1.43	1.27	3.83	2.97	1.96	0.613	0.323	0.412	0.680	0.420
Mg+Fe+Mn	3.27	2.21	4.46	3.39	2.10	0.721	0.452	0.524	0.812	0.512
Mn/Mg	4.08	4.67	14.8	35.2	108.1	25.4	13.4	9.76	112.7	11.6
Mn/Fe	0.959	1.89	10.5	9.04	15.5	7.30	3.08	5.90	5.40	7.50

注:数据在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 X 荧光分析室完成,分析误差小于 3%

LREE 富集型方解石和相对平坦型方解石的热液均来自于骑田岭花岗岩的岩浆热液,REE 变异图解显示的不同产状方解石的同源不同阶段的特征是由于岩浆热液参与成矿作用过程中流体组成和性质改变造成的。

致谢 野外工作中得到湖南省地矿局湘南地质勘察院的大力支持,室内分析测试得到香港大学地球科学系周美夫教授和漆亮博士以及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冯彩霞博士的悉心指导,对此一并表示衷心的感谢。

## 参考文献

- [1] 陈民苏,刘星辉.郴州芙蓉锡矿田成矿模式及资源总量预测[J].湖南地质,2000,19(1):43-48.
- [2] 黄革非,曾钦旺,魏绍六,等.湖南骑田岭芙蓉矿田锡矿地质特征及控矿因素初步分析[J].中国地质,2001,28(10):30-34.
- [3] 蔡锦辉,毛晓冬,蔡明海,等.湘南骑田岭白蜡水锡矿床成矿地质特征[J].华南地质与矿产,2002(2):54-59.
- [4] 魏绍六,曾钦旺,许以明,等.湖南骑田岭地区锡矿床特征及找矿前景[J].中国地质,2002,29(1):67-75.
- [5] 胡志科,龚述清,刘阳生.骑田岭北部地区锡多金属成矿特征及找矿潜力分析[J].华南地质与矿产,2003,(1):49-55.
- [6] 徐惠长,龚述清,唐分配,等.骑田岭岩体及其包体的地球化学特征和成矿意义[J].华南地质与矿产,2002,(1):51-56.
- [7] 许以明,侯茂松,廖兴钰,等.郴州芙蓉矿田锡矿类型及找矿远景[J].湖南地质,2000,19(2):95-100.
- [8] 蔡锦辉,韦昌山,孙明慧.湖南骑田岭白蜡水锡矿床成矿年龄讨论[J].地球学报,2004,25(2):235-238.
- [9] 王登红,陈毓川,李华芹,等.湖南芙蓉锡矿的地质地球化学特征及找矿意义[J].地质通报,2003,22(1):50-56.
- [10] 毛景文,李晓风,Berndlehmann,等.湖南芙蓉锡矿和有关花岗岩的<sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar 年龄及其地球化学动力学意义[J].矿床地质,2004,23(2):164-175.
- [11] 刘义茂,许继峰,戴模,等.骑田岭花岗岩<sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar 同位素年龄及其地质意义[J].中国科学(D辑),2002,32(增刊):41-48.
- [12] 朱金初,黄革非,张佩华,等.湖南骑田岭岩体菜岭超单元侵位年龄和物质来源研究[J].地质论评,2003,49(3):245-252.
- [13] 付建民,马昌前,等.湖南骑田岭岩体东缘菜岭岩体的铅石 SHRIMP 定年及其意义[J].中国地质,2004,31(1):96-100.
- [14] 汪雄武,王晓地,刘家齐,等.湖南骑田岭花岗岩与锡成矿的关系[J].地质科技情报,2004,23(2):1-12.
- [15] 郑基俭,贾宝华.骑田岭岩体的基本特征及其与锡多金属成矿作用关系[J].华南地质与矿产,2001,(4):50-57.
- [16] 蔡锦辉,韦昌山,等.骑田岭白蜡水锡矿床成因探讨[J].大地构造与成矿学,2004,28(1):45-52.
- [17] 李桃叶,刘家齐,等.湘南骑田岭芙蓉锡矿田流体包裹体特征和成分[J].华南地质与矿产,2005,(3):44-49.
- [18] 王中刚,于学元,赵振华,等.稀土元素地球化学[M].北京:科学出版社,1989.
- [19] Lottermoser B G. Rare earth elements and hydrothermal ore formation processes[J].Ore Geol Rev,1992,7:25-41.
- [20] 黄智龙,陈进,韩润生,等.云南会泽铅锌矿床脉石矿物方解石 REE 地球化学特征[J].矿物学报,2001,21(4):659-666.
- [21] 彭建堂,胡瑞忠,漆亮,等.锡矿山热液方解石的 REE 分配模式及其制约因素[J].地质论评,2004,50(1):25-32.
- [22] 毕献武,胡瑞忠,D. H. Cornell. 富碱侵入岩与金成矿关系:云南省姚安金矿床成矿流体形成演化的微量元素和同位素证据[J].地球化学,2001,30(3):264-272.
- [23] 毕献武,胡瑞忠,彭建堂,等.黄铁矿微量元素地球化学特征及其对成矿流体性质的指示[J].矿物岩石地球化学通报,2004,23(1):1-4.
- [24] 王国芝,胡瑞忠,刘颖,等.黔西南晴隆锡矿区萤石的稀土元素地球化学特征[J].矿物岩石,2003,23(2):62-65.
- [25] 史明魁,熊成云,等.湘桂粤赣地区有色金属隐伏矿床综合预测[M].北京:地质出版社,1993.
- [26] 刘明.骑田岭花岗岩各单元特征及物质来源与成岩方式初步探讨[J].湖南地质,1991,10(4):295-299.
- [27] 黄革非.骑田岭复式岩体侵位时代讨论[J].地质与勘探,1992,28(11):7-11.
- [28] Qi L, Hu J, Gregoire D C. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Talanta, 2000,51:507-513.
- [29] I. Subías, C. Fernández-Nieto. Hydrothermal events in the Valle de Tena (Spanish Western Pyrenees) as evidenced by fluid inclusions and trace-element distribution from fluorite deposits[J]. Chemical Geology, 1995, 124: 267-282.
- [30] Mineyev D A. Geochemical differentiation of rare-earth elements[J]. Geochem, 1963, 12: 129-149.
- [31] Morgan J W, Wandless G A. Rare earth element distribution in some hydrothermal minerals: Evidence for crystallographic control[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1980, 44: 973-980.
- [32] Michard A. Rare earth element systematics in hydrothermal fluids[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1989, 53: 745-750.
- [33] Terakado Y, Masuda A. The coprecipitation of rare-earth elements with calcite and aragonite[J]. Chem Geol, 1988, 69: 103-110.
- [34] Wood S A. 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[J]. Chem Geol, 1990a, 82: 159-186.
- [35] Haas J R, Shock E L, Sassani D C. 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[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1995, 59: 4329-4350.
- [36] Dumonceau J, Bigot S, Treuil M, et al. Détermination des constantes de formation des tetracarboxylates lanthanides(IV)[J]. C R Acad Sci Paris, Sér. C, 1978, 287: 325-327.
- [37] Cantrell K J, Byrne R H. Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1987, 51: 597-605.
- [38] Lee J H, Byrne R H. Complexation of trivalent rare earth elements (Ce, Eu, Gd, Tb, Yb) by carbonate ions[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1993, 57: 295-302.

- [39] Zhong S, Mucci A. Partitioning of rare earth elements (REEs) between calcite and seawater solutions at 25 °C and 1 atm, and high dissolved REE concentration [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 443-453.
- [40] Rimstidt J D, Balog A, Webb J. Distribution of trace elements between carbonate minerals and aqueous solutions [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1998, 62: 1 851-1 863.
- [41] Müller P, Morteani G. 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, In: S. S. Augusthitis (Editor). *The Significance of Trace Elements in Solving Petrogenetic Problems and Controversies* [M]. Theophrastus, Athens. 1983, 747-791.
- [42] Bau M, Dulski P. Comparative study of yttrium and rare earth-element behaviors in fluorine-rich hydrothermal fluids [J]. *Contrib Mineral petrol*, 1995, 119: 213-223.
- [43] 李荣清. 湘南多金属矿床方解石中镁铁锰含量特征及其意义 [J]. *湖南地质*, 1995, 14(2): 99-105.
- [44] 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.

## REE GEOCHEMISTRY OF HYDROTHERMAL CALCITE FROM TIN-POLYMETALLIC DEPOSIT AND ITS INDICATION OF SOURCE OF HYDROTHERMAL ORE-FORMING FLUID

SHUANG Yan<sup>1,2</sup>, BI Xian-wu<sup>1</sup>, HU Rui-zhong<sup>1</sup>, PENG Jian-tang<sup>1</sup>,  
LI Zhao-li<sup>1,2</sup>, LI Xiao-min<sup>1</sup>, YUAN Shun-da<sup>1,2</sup>, QI You-qiang<sup>1,2</sup>

{ 1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry,  
Chinese Academy of Science, Guiyang 550002, China;  
2. Graduate School of Chinese Academy of Science, Beijing 100039, China }

**Abstract:** Calcite is the dominant gangue mineral in the Furong tin-polymetallic deposit. The calcites associated with greisen type ore, altered rock type ore and skarn type ore from Bailashui and Goutouling mineral district, are characterized by two types of REE distribution patterns, LREE-enriched pattern and flat REE pattern. LREE-enriched pattern of calcites accompanying greisen type ore and skarn type ore are very similar to those of Qitianling granite. It implied that this REE behavior of calcite inherited from the characteristics of LREE-enriched magmatic hydrothermal fluid derived from the Qitianling granite pluton. The calcites associated with altered rock type ore with flat REE distribution patterns indicate LREE of the hydrothermal fluid extracted during the alteration or mineralization process. Therefore, the data of calcites suggest a magmatic source for the ore-forming hydrothermal fluid.

**Key words:** Furong tin-polymetallic deposit; calcite; rare earth element; ore-forming hydrothermal fluid