

锡矿山铋矿床热液方解石的 Sm-Nd 同位素定年

彭建堂^① 胡瑞忠^① 林源贤^② 赵军红^①

(^①中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550002; ^②国土资源部天津地质矿产研究所, 天津 300170. E-mail: jtpeng@chinese.com)

摘要 通过对热液成因方解石 Sm-Nd 同位素体系的研究, 对湘中锡矿山超大型铋矿床的形成时代进行了精确限定. 研究表明, 锡矿山铋矿床形成于晚侏罗世~早白垩世, 早、晚两期的成矿作用时间分别是 (155.5 ± 1.1) 和 (124.1 ± 3.7) Ma. 对该矿床成矿时代的精确厘定, 有助于揭示该区元素 Sb 的超常富集机制, 为深入认识其矿床成因和成矿机理奠定了基础.

关键词 成矿时代 Sm-Nd 同位素体系 热液方解石 锡矿山铋矿床

位于湘中地区的锡矿山铋矿床是世界上最大的铋矿床, 其铋的金属储量约为 211 万吨^[1], 超过国外铋矿的总储量(200 万吨), 素有“世界铋都”的美称. 尽管前人对该矿进行了大量研究, 但对其矿床成因仍争议很大, 最重要的原因在于对该矿床的形成时间缺乏年代学数据的制约. 对于锡矿山铋矿床的形成时代, 前人一般认为是燕山晚期^[2, 3]. 但最近有人相继提出, 该矿应形成于泥盆纪^[4]或晚白垩世~老第三纪^[5]. 这种形成时代的不确定性, 严重地制约着对该矿床成因和元素超常富集机理的认识.

由于 Sm, Nd 的化学性质很相近, 母体衰变形成的子体易在矿物晶格中保存下来, 故 Sm-Nd 同位素体系容易保持封闭, 具有较强的抗风化、抗蚀变能力. 因此, Sm-Nd 同位素体系是矿床精确定年的一种有效手段. 近年来, 有人利用白钨矿^[6~9]、萤石^[10~13]、电气石^[8, 14]等富 REE 的含 Ca 矿物进行了 Sm-Nd 同位素定年研究. 方解石中的 REE 主要以置换晶格中 Ca^{2+} 的形式存在, 且 REE 在该矿物中的扩散速率低^[15]. 因此, 方解石矿物也应具有 Sm-Nd 同位素定年的潜力. 但由于方解石中 REE 含量通常较低, 且一般为 LREE 富集型, 因此国内外很少有人对其进行 Sm-Nd 同位素研究.

方解石是锡矿山铋矿床中非常重要的脉石矿物. 已有研究表明, 该铋矿床中方解石的稀土元素组成较独特, 成矿期的方解石均表现出 MREE 和 HREE 相对富集、LREE 相对亏损、REE 分配曲线向左倾的特点¹⁾; 且其 Sm/Nd 值变化较大, 这为我们利用方解石进行 Sm-Nd 同位素定年研究创造了条件. 对

于湘中地区而言, 锡矿山铋矿床形成之后, 该区未经历强烈的构造-岩浆事件, 故矿床中的热液方解石自形成后, 其 Sm-Nd 同位素体系应处于封闭状态, 保存了成矿作用的初始信息. 因此, 对锡矿山铋矿床中方解石 Sm-Nd 同位素体系的系统研究, 有助于对该超大型铋矿床形成时间的精确厘定. Hu 等人^[16]对该矿的方解石和辉铋矿曾尝试过 Sm-Nd 同位素定年, 但该研究存在着明显的不足和缺陷: 一是将早、晚两期方解石样品混在一起进行数据处理, 未能区分早、晚两期成矿作用. 二是该批样品中大部分 Nd 同位素数据变化太小, 在 $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ - $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 图解中难以有效地拉开, 从而限制了其等时线的精度.

1 地质特征

锡矿山铋矿床位于湘中盆地, 主要赋存于盆地内泥盆系的余田桥组(D_{3s})和棋梓桥组(D_{2q})地层中. 矿体形态简单, 主要呈层状、似层状产出, 但在矿区深部则呈不规则状. 矿石的矿物共生组合简单, 金属矿物为辉铋矿, 脉石矿物主要为石英和方解石. 矿石类型主要为: 石英+辉铋矿型、石英+方解石+辉铋矿型和方解石+辉铋矿型. 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.

按野外地质特征和矿物共生组合, 该铋矿床的方解石可分为成矿期和成矿期后两类. 成矿期形成的方解石呈脉状产出, 又分成矿早期和成矿晚期两种. 成矿早期的方解石常呈乳白色, 与板状、柱状辉铋矿共生, 数量较少, 仅见于北矿的童家院矿区. 成矿晚期的方解石广泛发育, 呈白色~无色, 与针状、毛

1) 彭建堂, 胡瑞忠, 漆亮, 等. 锡矿山热液方解石的独特 REE 分配模式及其制约因素

发状、放射状辉锑矿共生。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 样品的采集与测试分析

本次研究用的样品为成矿期的方解石，均采自井下坑道。其中，成矿早期的方解石样品采自童家院矿区，成矿晚期的方解石样品采自飞水岩矿区。方解石样品的基本特征见表 1。

在系统的野外和室内显微镜下观察的基础上，将方解石碎至 40~60 目，然后在双目显微镜下将杂质剔除，使方解石的纯度达到 99% 以上，最后将纯净的方解石碎至 200 目。样品的 Sm, Nd 同位素分析在国土资源部天津地质矿产研究所同位素分析室完成。

Sm, Nd 分析采用双流程法，即 Sm, Nd 定量与 Nd 同位素比值测定分别在两个流程中完成。利用同位素稀释法确定 Sm, Nd 含量，对 IC 流程提纯的样品单独进行 Nd 同位素比值测定。样品采用 HF + HClO₄ 法溶样，ID 流程用样量为 0.15 g 左右，IC 流程的用样量为 1.0 g 左右。Nd 的纯化采用 HDEHP 反色层法，以确保没有 ¹⁴⁴Sm 对 ¹⁴⁴Nd 的干扰。

Sm, Nd 的同位素稀释法定量测定和 Nd 同位素比值测定均在 MAT-261 型热电离子质谱仪上进行，所有数据均以 ¹⁴⁶Nd/¹⁴⁴Nd = 0.7219 作为同位素校正因子

进行校正。国家一级 Sm-Nd 法标准岩石样的测定结果为 Sm = 3.017 μg/g, Nd = 10.066 μg/g, ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd = 0.512739 ± 5; 国际标准岩石样品 BCR-1 的测定结果为 Sm = 6.571 μg/g, Nd = 28.753 μg/g, ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd = 0.512644 ± 5。JMC Nd 标准质谱样的测试结果为 ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd = 0.511132 ± 5。全流程 Sm, Nd 的本底空白分别为 3.0 × 10⁻¹¹ 和 5.4 × 10⁻¹¹ g。Sm, Nd 含量的分析误差优于 0.5%，¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd 的分析误差(2σ)为 ± 0.5%。

3 结果与讨论

成矿早、晚两期方解石的 Sm, Nd 含量及其同位素组成见表 1。从表 1 不难发现，早、晚两期方解石的特征明显有别：晚期方解石的 Nd 含量远高于早期方解石，而早期方解石的 ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd 和 ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd 值均明显高于晚期方解石。值得指出的是，早期方解石样品的 ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd 值为 0.9411~8.4197，明显高于普通地质样品的测定值。

尽管锡矿山锑矿床中成矿早、晚两期方解石都与辉锑矿共生，REE 分配模式都表现出 MREE 和 HREE 富集、LREE 亏损的特征，但其 REE 分配曲线和特征参数相差较大¹⁾。由图 1 可知，相对于晚期方解石，早期方解石的 LREE 明显偏低，Sm 相对于 Nd 急剧增加，但其 MREE 和 HREE 明显高于晚期方解石；两者

表 1 锡矿山锑矿床成矿期方解石的 Sm 和 Nd 同位素组成

样号	颜色	产状 ^{a)}	Sm/μg · g ⁻¹	Nd/μg · g ⁻¹	¹⁴⁷ Sm/ ¹⁴⁴ Nd	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd(2σ)	
成矿 早期	XN3-9	肉红色	Cc	0.6699	0.2505	1.6167	0.513287(24)
	XN3-10	乳 白 色	Cc + Stb	0.8539	0.1986	2.5994	0.514287(26)
	XN3-11			4.430	0.3181	8.4197	0.520207(25)
	XN3-13			0.6331	0.4067	0.9411	0.512598(22)
	XN3-15			0.7250	0.2407	1.8210	0.513495(24)
成矿 晚期	XS11-2	白色		0.3733	0.8538	0.2643	0.511923(26)
	XS11-5	白色~无色		0.7013	0.7046	0.6017	0.512198(09)
	XS11-36	白色		0.7906	1.558	0.3068	0.511958(24)
	XS19W-1	白色~无色	Cc + Stb	0.5334	3.623	0.0890	0.511782(08)
	XS19E-2			0.4020	0.7706	0.3154	0.511966(11)
	XS19W-3	白色		0.9139	1.528	0.3616	0.512005(10)
	XS19W-7		1.321	1.951	0.4094	0.512044(18)	
	XS19W-13		Cc + Q + Stb	0.5709	0.9952	0.3468	0.511988(22)

a) Cc: 方解石; Q: 石英; Stb: 辉锑矿。测试单位: 国土资源部天津地质矿产研究所同位素研究室; 分析者: 林源贤

1) 见 789 页脚注

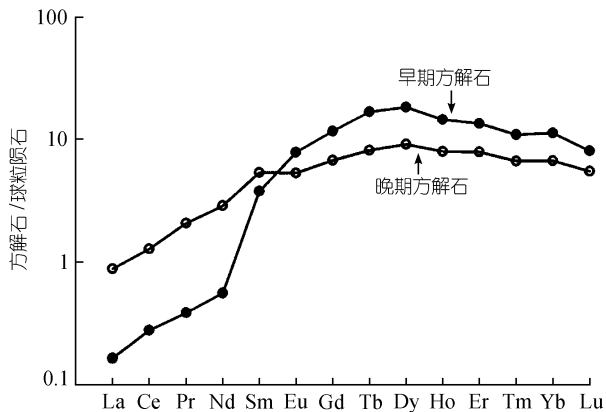


图 1 锡矿山锑矿床成矿期热液方解石的 REE 分配模式

的 LREE 和 HREE 分配模式较相似, 但 MREE 分配模式相差较明显. 特别值得注意的是, 早、晚两期方解石的形成温度不同, C, O, Sr 同位素组成明显有别^[17], 其微量元素组成相差甚远, 与其共生的辉锑矿的 Pb 同位素组成也明显不同(彭建堂, 未刊资料). 因此, 早、晚期方解石很可能是沉淀于两种不同性质的流体中. 故我们对上述两期方解石分别进行了数据处理.

在 $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ - $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 图解中, 早、晚两期方解石分别表现出良好的线性关系(图 2, 3). 这种线性关系或代表等时线或表示由两个 $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值不同端元构成的混合线. 由于在 $1/\text{Nd}$ - $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 图解中, 早、晚两期方解石均未表现出线性分布特征, 因此, 在 $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ - $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 图解中的两条直线并非混合线, 而应具有等时意义. 我们利用 ISOPLLOT 软件包, 求得早期方解石构筑的等时线 $t=(155.5 \pm 1.1)$ Ma, $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i$ 为 0.511642 ± 19 ; 晚期方解石构筑的等时线 $t=(124.1 \pm 3.7)$ Ma, $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i$ 为 0.511709 ± 9 . 因此, 锡矿山锑矿床存在两次大规模的成矿作用, 它们分别相当于晚侏罗世和早白垩世. 值得指出的是, 我们本次确定的成矿早期的年龄数据与 Hu 等人^[16]的年龄数据(156.29 ± 4.63) Ma 较为吻合. 本次所获取的两条等时线对应的初始 ϵ_{Nd} 值均很低, 分别为 -15.5 和 -15.0 , 与成矿时围岩(D₂₋₃)的 $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ 值相差较远, 而与下伏基底

溪群(Pt_{3b})的相应值^[18]较接近, 暗示该矿的成矿流体中的 Nd 可能来自下伏的元古界基底, 成矿流体来自或流经基底, 这与我们 Sr 同位素的研究成果^[19]相吻合.

众所周知, Sb 在地壳中的丰度很低, 仅 $0.3 \mu\text{g/g}$ ^[20]. 为什么在锡矿山不足 18 km^2 的地方, 元素 Sb 能发生如此高强度的富集, 形成如此巨大的矿石堆积呢? 这是一个目前基础理论研究中亟待解决的关键问题. 已知的事实是: (1) 湘中地区的元古界基底为一富 Sb 的基底^[21], 该区的幔源岩石中 Sb 含量很高²⁾, 具备提供巨量 Sb 的潜力; (2) 矿床中成矿早、晚两期方解石的地质特征、形成温度和地球化学特征(同位素、

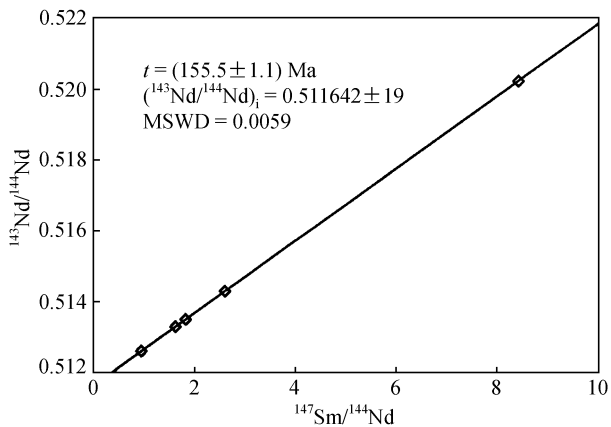


图 2 成矿早期热液方解石的 Sm-Nd 等时线图解

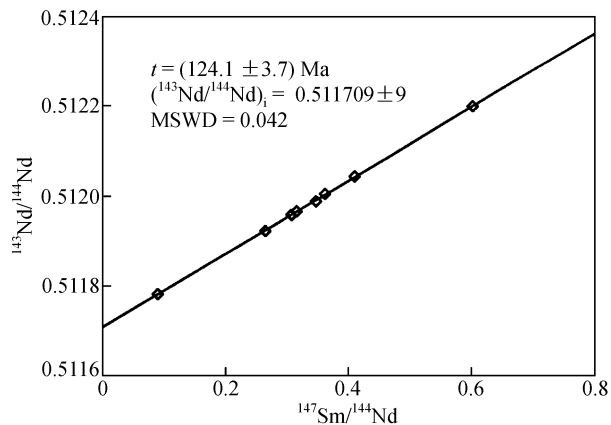


图 3 成矿晚期热液方解石的 Sm-Nd 等时线图解

1) 彭建堂, 胡瑞忠, 邹利君, 等. 湘中锡矿山锑矿床成矿物质来源的同位素示踪. 矿物学报(待刊)
2) 彭建堂. 锑的大规模成矿与超常富集机制. 中国科学院地球化学研究所博士后研究报告. 2000

微量元素)均有明显差异^{[17] 1)}; (3) 我们的研究揭示, 湘中锡矿山地区至少经历了两期大规模的水/岩作用^[19]. 结合本文的定年研究结果, 我们可以认为, 湘中锡矿山地区不足 18 km² 的地方 Sb 之所以能发生高强度的富集, 可能是因为有分别发生于(155.5 ± 1.1) 和(124.1 ± 3.7) Ma, 且相对独立的两次大规模流体与矿源岩相互作用, 并在同一地区先后大规模成矿的结果.

4 结论

(i) 对 REE 含量较高、MREE 和 HREE 相对富集、LREE 相对亏损、自形成后保持 Sm-Nd 封闭状态的方解石, 可以用 Sm-Nd 法进行同位素精确定年.

(ii) 锡矿山锑矿床的成矿作用有早、晚两期, 分别发生于距今(155.5 ± 1.1) 和(124.1 ± 3.7) Ma, 相当于晚侏罗世和早白垩世.

(iii) 锡矿山地区 Sb 之所以能发生高强度的富集, 可能是因为有分别发生于(155.5 ± 1.1) 和(124.1 ± 3.7) Ma, 且相对独立的两次大规模流体与矿源岩相互作用, 并在同一地区先后大规模成矿的结果.

致谢 野外工作得到湖南锡矿山矿务局的大力支持; 室内研究和论文撰写过程中, 承蒙袁愉卓研究员、陈江峰教授、张乾研究员等提供宝贵建议, 在此一并致以诚挚的谢意. 本工作受国家重点基础研究发展规划项目(G1999043210)、国家自然科学基金(批准号: 49925309)和国家攀登计划预选项目(95-预-25)资助.

参 考 文 献

- Laznicka P. Quantitative relationships among giant deposits of metals. *Econ Geol*, 1999, 94: 455~474
- 刘光模, 侯厚明. 锡矿山矿田地质特征. *矿床地质*, 1983, 2(3): 43~49
- 涂光炽. 中国层控矿床地球化学(第一卷). 北京: 科学出版社, 1984. 129~188
- 张国林, 姚金炎, 谷湘平. 中国锑矿床类型及时空分布规律. *矿产与地质*, 1998, 12(5): 306~311
- 金景福, 陶琰, 赖万春, 等. 湘中锡矿山式锑矿成矿规律及找矿方向. 成都: 四川科学技术出版社, 1999. 72~73
- Bell K, Anglin C D, Franklin J M. Sm-Nd and Rb-Sr isotope systematics of scheelites: Possible implications for the age and genesis of vein-hosted gold deposits. *Geology*, 1989, 17: 500~504
- Kent A J R, Campbell I H, McCulloch M T. Sm-Nd systematics of hydrothermal scheelite from the Mount Charlotte Mine, Kalgoorlie, Western Australia: An isotopic link between gold mineralization and komatiites. *Econ Geol*, 1995, 90: 2329~2335
- Anglin C D, Jonasson I R, Franklin J M. Sm-Nd dating of scheelite and tourmaline: Implications for the genesis of Archean gold deposits, Val d'Or, Canada. *Econ Geol*, 1996, 91: 1372~1382
- Eichhorn R, Höll R, Jagoutz E, et al. Dating scheelite stages: A strontium, Neodymium, lead approach from the Felbertal tungsten deposit, Central Alps, Austria. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61: 5005~5022
- 李志昌, 万建华, 杜国民. 萤石 Sm-Nd 等时线. *地质地球化学*, 1987, 15(9): 67~68
- Halliday A N, Shepherd T J, Dicken A P, et al. Sm-Nd evidence for the age and origin of a MVT ore deposit. *Nature*, 1990, 344: 54~56
- Chesley J T, Halliday A N, Scrivener R C. Samarium-Neodymium direct dating of fluorite mineralization. *Science*, 1991, 252: 949~951
- Chesley J T, Halliday A N, Kyser T K, et al. Direct dating of MVT mineralization: Use of Sm-Nd in fluorite. *Econ Geol*, 1994, 89: 1192~1199
- Jiang S Y, Slack J F, Palmer M R. Sm-Nd dating of the giant Sullivan Pb-Zn-Ag deposit, British Columbia. *Geology*, 2000, 28: 751~754
- Cherniak D J. REE diffusion in calcite. *Earth Planet Sci Lett*, 1998, 160: 273~287
- Hu X, Pei R, Su Z. Sm-Nd dating for antimony mineralization in the Xikuangshan deposit, Hunan, China. *Resource Geology*, 1996, 46(4): 227~231
- 彭建堂, 胡瑞忠. 湘中锡矿山超大型锑矿床的 C、O 同位素体系. *地质论评*, 2001, 47(1): 34~41
- 朱炳泉. 地球科学中同位素体系理论与应用. 北京: 科学出版社, 1997. 178~179
- 彭建堂, 胡瑞忠, 邓海琳, 等. 锡矿山锑矿床的 Sr 同位素地球化学. *地球化学*, 2001, 30(3): 248~256
- Wedpohl K H. The composition of the continental crust. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59(7): 1217~1232
- 马东升. 华南中、低温成矿元素组合和流体性质的区域分布规律. *矿床地质*, 1999, 18(4): 347~357

(2001-12-12 收稿, 2002-03-13 收修改稿)

1) 见 791 页脚注 1)