Dashigou – unikátní ložisko Mo a REE v centrální Číně

Dashigou – a unique Mo and REE deposit in Central China

Jindřich Kynický [1] – Cheng Xu [2] – Anton Chakhmouradian [3] – Hana Cihlářová [1]

[1] Mendelova univerzita v Brně, Zemědělská 3, 613 00 Brno; jindrak@email.cz
[2] Peking University, Beijing 100871, China
[3] University of Manitoba, Winnipeg R3T 2N2, Manitoba, Canada

Key words: *Mo, REE, carbonatites, Huanglongpu, Dashigou, China*

Abstract: The unique Dashigou Mo-REE deposit is the most significant part of the Huanglongpu carbonatite complex hosting the Dashigou, Yuantou, Shijiawan and Taoyuan molybdenum deposits. The complex lies in the Qinling orogenic belt forming the southern edge of the North China block. The individual ore bodies (up to 20 × 800 m in size) extend discontinuously over a total distance of about 6 km. Carbonatite dykes consist mostly of calcite, followed by less abundant or minor minerals like feldspar, barite, pyrite, galena, sphalerite, molybdenite, REE-fluoro-carbonates, monazite, xenotime, allanite and a wide range of other accessory minerals. The molybdenite, as an uncommon mineral for carbonatites, occurs in two main populations: PM1 – as primary magmatic disseminated grains in close association with REE minerals, and PM2 – forming secondary intergranular coatings and fracture fillings. The REE minerals are represented by 2 independent groups: G1 is enriched in light REE, whose relative proportions increase from parisite-(Ce) [(La/Nd)n = 1.1–2.0] to bastnäsite-(Ce) and monazite-(Ce) [(La/Nd)n = 1.7–2.2 and 2.3–4.5], and G2 enriched in heavy REE, of which relative proportions increase from xenotime [(La/Nd)n = 0.2–0.6] to allanite [(La/Nd)n = 0.7–1.0]. The wholerock compositions are characterized by the highest Mo and heavy REE concentrations so far reported for carbonatites or any rock type worldwide: up to 3800 ppm Mo, 1700 ppm HREE (Y+Gd…Lu) and (La/Yb)n = 1.0–2.6.

Studované ložisko Dashigou je součástí Qinlingské oblasti v centrální Číně, která hostí řadu celosvětově významných ložisek zlata, molybdenu, polymetalických rud a REE (Li et al. 2007, Mao et al. 2008, Xu et al. 2010). Ačkoliv má ložisko Dashigou parametry jen středně velkého ložiska, je unikátní studnicí objevů, a to zejména díky přítomnosti magmatického molybdenitu bohatého rheniem (Xu et al. 2010) v přímé asociaci s karbonáty (a nikoli tradičními silikáty) a minerály REE (zejména karbonáty a fosfáty). Tento fakt je ložiskově unikátní nejen v Číně (obr. 1), ale i v celoplanetárním měřítku a v současnosti má částečný ekvivalent pouze jako výskyt molybdenitu v karbonatitech jižního Mongolska (Kynický et al. 2009). Předkládaný příspěvek je prvním z nově připravované série článků zabývajících se genezí dílčích REE mineralizací na ložiscích skupiny Huanglongpu (Dashigou, Yuantou, Shijiawan a Taoyuan).

Geologická charakteristika

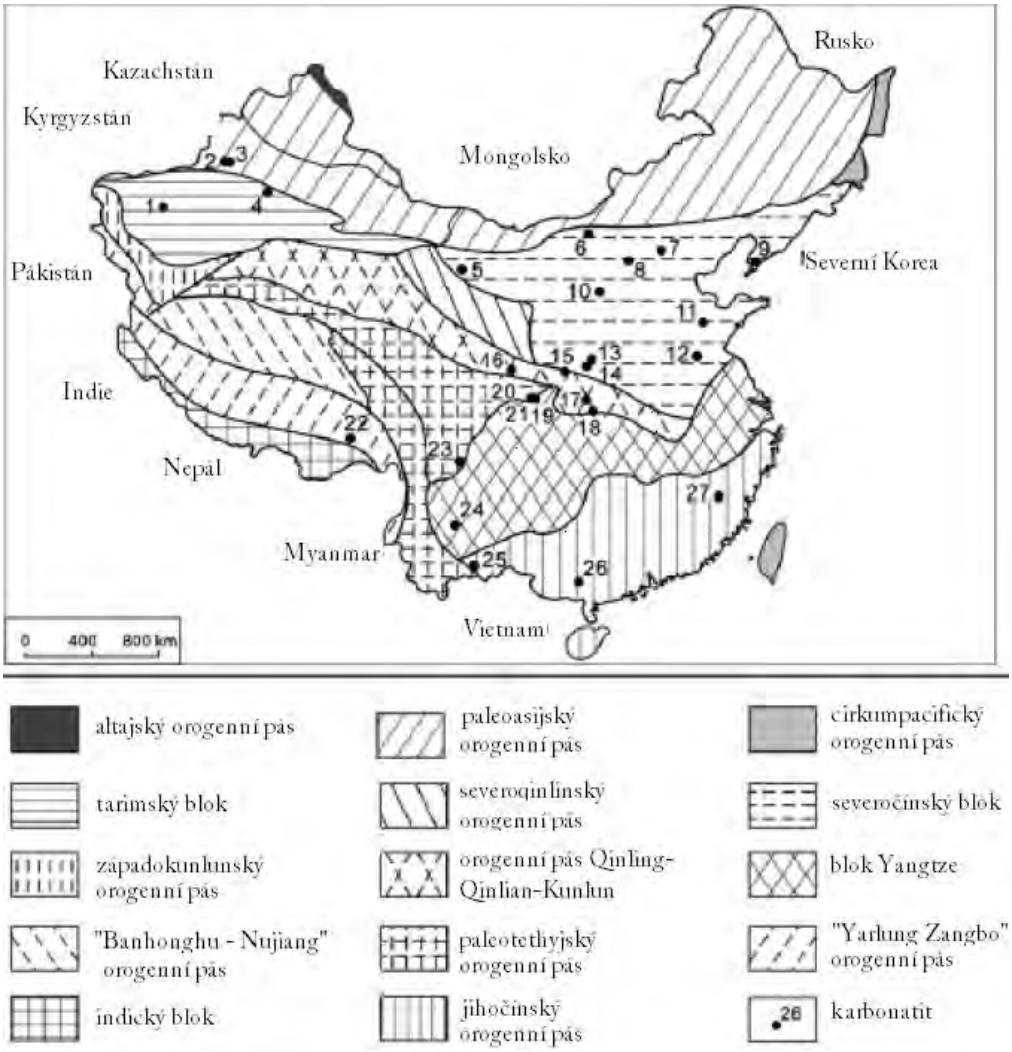
Vznik celé ložiskové oblasti Huanglongpu včetně ložiska Dashigou je spjat s karbonatitovým magmatismem a dlouhodobým vývojem rozsáhlých zlomových zón, jež oddělují severočínský kraton a sinlingský orogenní pás (obr. 2). Ložisko vystupuje na jižním okraji severočínského bloku a Severního Qinlingu, mezi nimiž tvoří hranici shangdanský šev. Oblast sestává z několika strukturních jednotek: archaických a proterozoických silně metamorfovaných hornin, které překrývají mladší sedimenty vnitrokontinentálních pánví. Vlastní ložisko Dashigou je nejvýznamnějším ložiskem skupiny Huanglongpu a nachází se přibližně 80 km východně od provinčního města Xi'an. Ložisko je v současnosti těženo tříetážovým lomem, kterým proráží více než 80 karbonatitových těles o mocnosti nad 0,5 m. Na ložisku Dashigou jsou předpokládány snadno dobyvatelné zásoby ca 12 . 10^4 tun při kovnatosti 0,075–0,125 % Mo. Stáří karbonatitů, na které je vázána molybdenitová mineralizace, je datováno na 206 Ma, zatímco ložiska vázaná v širším okolí na porfyrové rudy a granitické horniny mají stáří 100–120 Ma (Xu et al. 2010).

Hlavní ložiskové oblasti, v nichž jsou přítomny rozsáhlé roje žilných karbonatitových těles velkých mocností a bohatých Mo a REE, vystupují podél sv.-jz. směrem kontrolované zlomové zóny a jsou těžené i lomy Dashigou, Yuantou, Shijiawan a Taoyuan.

Petrograficko-mineralogická charakteristika karbonatitů Dashigou

Studované karbonatity ložiska Dashigou mají širokou škálu struktur a mikrostruktur (obr. 3a–j), nicméně tento příspěvek přináší bližší charakteristiku pouze ložiskově nejdůležitějších kalcitových karbonatitů, které jsou ve všech případech růžovo-oranžové barvy (obr. 3a–f) s extrémně vysokým obsahem sulfidů i REE minerálů (obr. 3g–j). Tyto karbonatity obvykle dosahují délky 10–100 m (výjimečně až 800 m) a jejich maximální mocnost se pohybuje od 1 m do 20 m. Nejmohutnější ložisková tělesa jsou zpravidla výrazně zonální a nápadně připomínají karbonatitové pegmatity popisované z ložisek Okorushu v Namibii nebo Vuorijrvi a Selybjavr Kolského poloostrova.

Těžené kalcitové karbonatity mají dvě strukturně a pozičně odlišné populace molybdenitu (PM1 a PM2). Skupina



Obr. 1. Schematická geologická mapa Číny a pozice ložiska Shaxiongdong, jakož i dalších ložisek REE (upraveno podle Zhuming a Woolley 2006, Xu et al. 2010). 1 –Wajiltag; 2 – Keqikeguole; 3 – Yilanlik; 4 – Yuli; 5 – Taohualashan; 6 – Bayan Obo; 7 – Fanshan; 8 – Datong; 9 – Southern Liaoning; 10 – Zijinshan; 11 – Central Shandong Province; 12 – Weishan; 13 – Huayangchuan; 14 – Huanglongpu; 15 – Dashigou; 16 – Lixian; 17 – Miaoya; 18 – Shaxiongdong; 19 – Pinghe; 20 – Shuimo; 21 – Lijiahe; 22 – Namjagbarwa; 23 – Maoniuping; 24 – Central Yunnan Province; 25 – Jijie; 26 – Mashan; 27 – Yangdun.

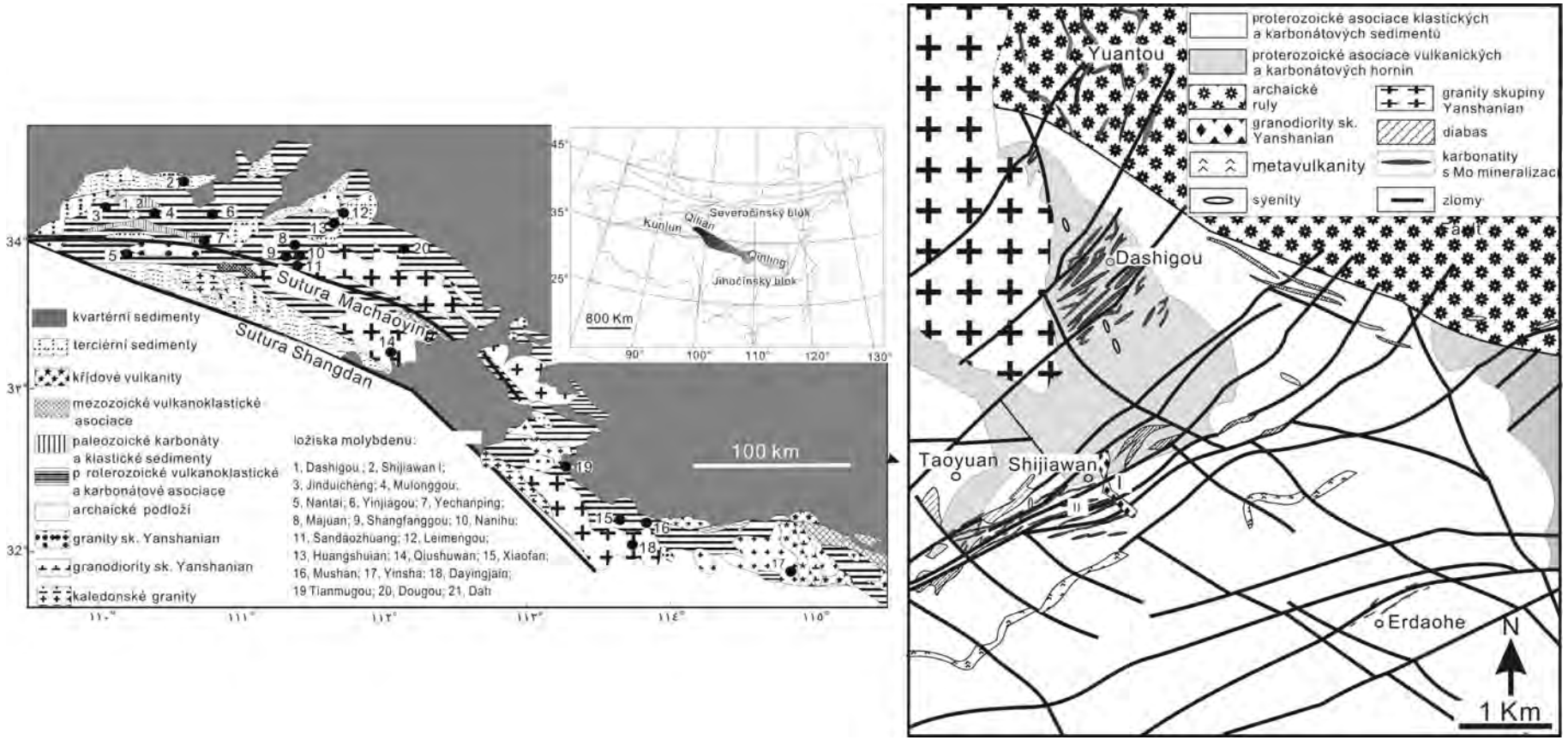
PM1 obsahuje starší molybdenit obohacený Re (0,21 až 0,43 hmot. % Re, viz Xu et al. 2010) v úzké genetické asociaci s monazitem a fluorkarbonáty (obr. 3g). PM1 je typická velkými individuálními zrny molybdenitu, jakož i hnízdovitými polohami doprovázenými ostatními sulfidy (zejména galenitem a pyritem) a minerály REE. PM2 tvoří naopak nezřídka i monominerální jemnozrnné agregáty a filmy, popř. prožilky v hrubozrnných kalcitových karbonatitech (karbonatitové brekcie, čočky, žíly a žilníky; obr. 3h–j). Roztroušený molybdenit PM2 je rovněž přítomen podél trhlin v alterovaných rulách, blízko kontaktu s karbonatitovými žílami.

Křemen tvoří mladší žíly a prožilky s monazitem a pyritem, často však vystupuje i samostatně nebo koroduje vývojově starší kalcit. Primární živce tvoří automorfní krystaly, a to zejména v menších zonálních žilkách a prožilcích, zatímco v nejmocnějších žílách byly pozorovány pouze v podobě hypautomorfních zrn o velikosti do 20 cm v průměru. Ancylit tvoří v karbonatitech jemné jehlice zejména na extenzních puklinách a v častých dutinách. Na ložisku byl nově dokumentován fluorit pouze v asociaci s xenotimem a allanitem.

Multistadiovou krystalizaci velmi komplexního systému je možné doložit na příkladě dvou generací a populací karbonátů, fosfátů i silikátů REE (G1 a G2). Na řadě žil bylo možné již makroskopicky oddělit dvě samostatné skupiny mineralizace karbonátů, fosfátů i silikátů REE, a to na základě přítomnosti a stavby konkrétních akumulací molybdenitu s danými minerály REE. Na straně jedné (G1) byly přítomny primární hrubě krystalické akumulace molybdenitu doprovázené velmi hrubozrnným monazitem, parisitem a bastnäsitem první generace, na straně druhé (G2) hrubozrnný molybdenit doprovázený lokálně hrubozrnným xenotimem a allanitem, vyplňujícím trhliny v akumulacích G1 i v matečné hornině, ojediněle doprovázený i drobnými krystaly galenitu o velikosti do 1 mm.

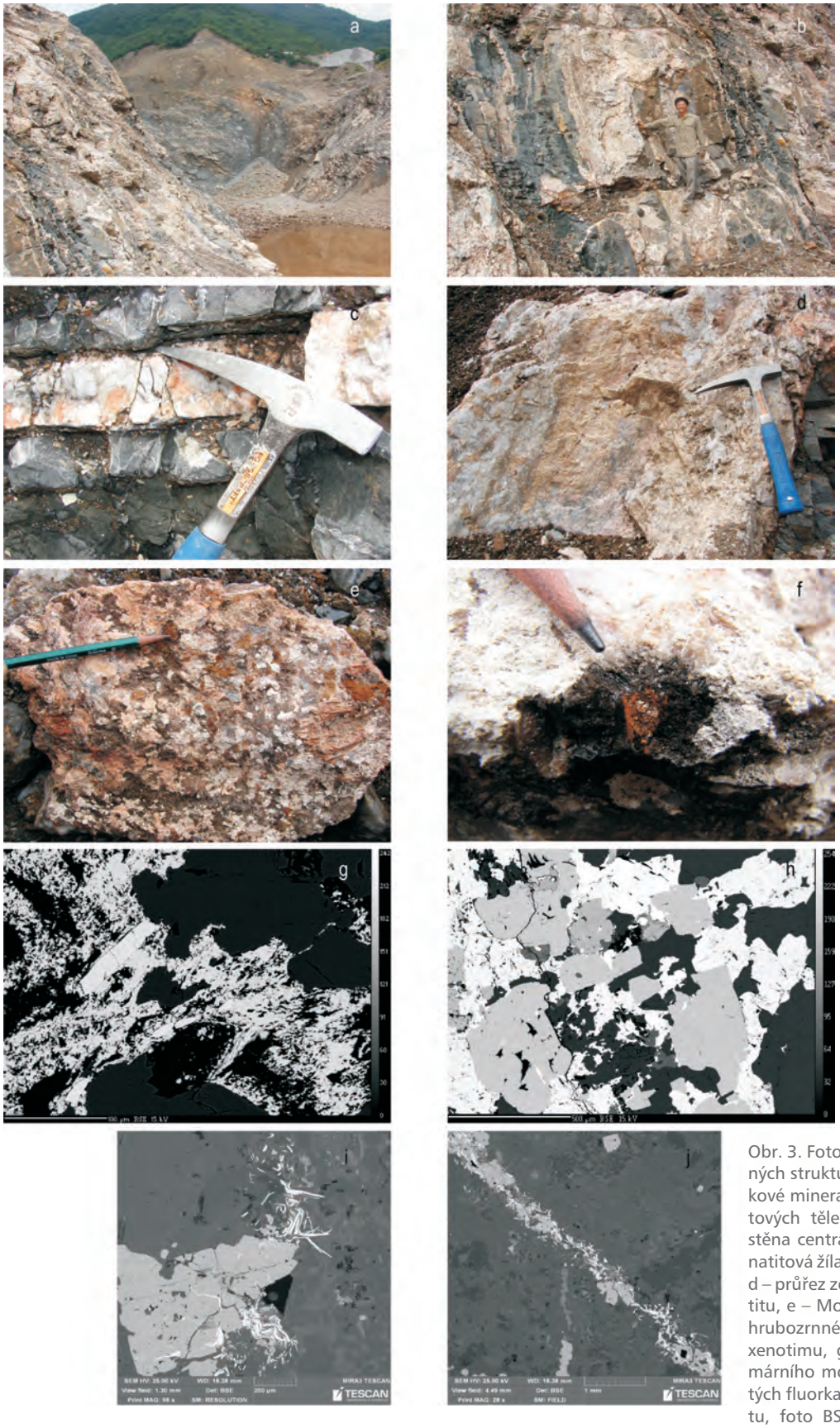
Chemická charakteristika ložiskově významných minerálů REE a karbonatitů

Studium chemismu bylo provedeno na souboru vzorků reprezentativních karbonatitů a přítomných REE minerálů (tab. 1 a 2). Z výsledků chemických analýz je zřejmé, že REE minerály skupiny G1 mají vysoké obsahy LREE



Obr. 2. Schematická geologická mapa Číny a pozice studované oblasti pásma Qinling a geologická mapka znázorňující širší okolí ložiska Dashigou (upraveno podle Xu et al. 2010).

 ISSN 0514-8057, ISBN 978-80-7075-769-7



Obr. 3. Fotografie ložiska, výchozů, studovaných struktur a mikrostruktur hornin a ložiskové mineralizace. a, b – žilný roj karbonatitových těles na ložisku Dashigou (severní stěna centrálního lomu), c – drobná karbonatitová žíla s hrubozrnnou REE mineralizací, d – průřez zonálním žilným tělesem karbonatitu, e – Mo-HREE mineralizace s dominancí hrubozrnného xenotimu a allanitu, f – detail xenotimu, g – asociace hrubozrnného primárního molybdenitu (PM1) a jemněji zrnitých fluorkarbonátů a monazitu v karbonatitu, foto BSE; h, i, j – asociace allanitu a xenotimu s jemnozrnným monazitem (PM2), foto BSE.

Tabulka 1. Chemické složení souboru reprezentativních REE minerálů (průměrné hodnoty sedmi analýz)

	G1	G2			
	parisit-(Ce)	bastnäsit-(Ce)	monazit-(Ce)	allanit-(Y)	xenotim-(Y)
CaO	10,5	0,26	0,29	14,60	0,46
SrO	0,21	BD	0,05	0,18	0,14
MgO	BD	BD	BD	0,09	BD
Fe_2O_3	BD	BD	BD	0,15	BD
FeO	BD	BD	BD	BD	0,12
MnO	BD	BD	BD	0,71	0,05
Y_2O_3	1,13	0,35	0,32	18,33	44,51
La_2O_3	13,29	20,11	20,28	6,85	0,09
Ce_2O_3	25,69	35,95	33,72	14,63	0,13
Pr_2O_3	3,43	3,58	2,89	1,80	0,08
Nd_2O_3	11,66	11,4	8,78	7,52	0,15
Sm_2O_3	2,05	1,49	1,04	1,74	0,25
Gd_2O_3	1,1	0,45	0,35	2,75	1,82
Dy_2O_3	0,41	0,14	0,11	2,28	6,06
Er_2O_3	BD	BD	BD	1,57	3,85
Yb_2O_3	BD	BD	BD	0,32	3,46
Ho_2O_3	BD	BD	BD	BD	1,09
Lu_2O_3	BD	BD	BD	BD	0,60
SiO_2	0,16	0,13	0,52	18,67	0,09
SO_3	BD	BD	0,31	BD	0,04
ThO_2	0,05	0,09	0,83	0,28	0,07
UO_2	BD	BD	BD	0,03	0,12
PbO	BD	BD	BD	BD	0,33
P_2O_5	BD	BD	29,35	1,10	36,53
F	5,99	7,43	0,69	3,27	BD
$*CO_2$	24,24	20,26	nd	nd	nd
$*H_2O$	2,13	0,67	nd	nd	nd
F=O	-2,52	-3,09	nd	nd	nd
celkem	99,52	99,22	99,53	96,85	100,04

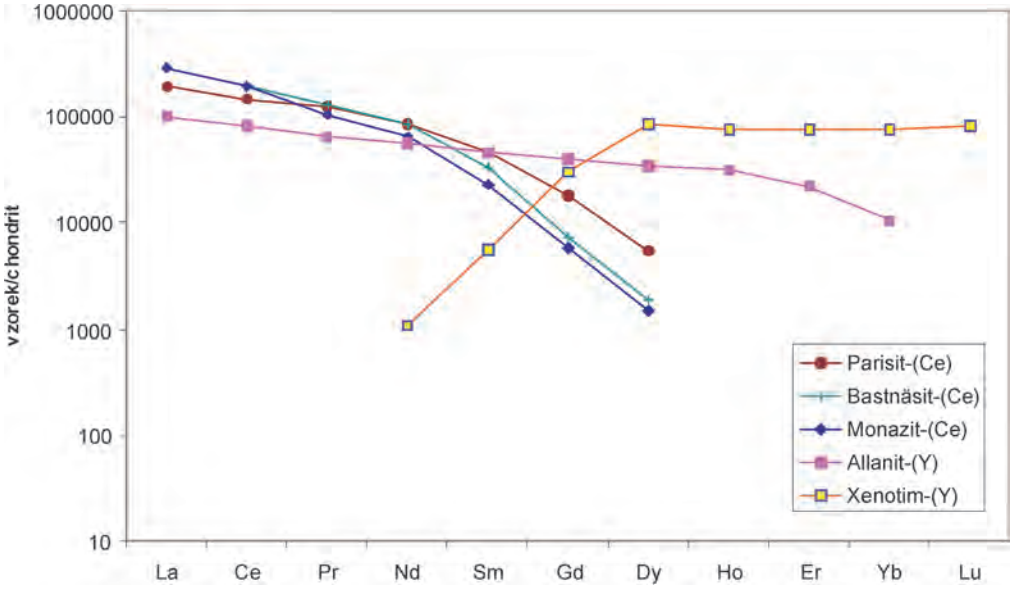
$*CO_2$ a $*H_2O$ – počítány ze stechiometrie
BD – pod detekčním limitem použité mikrosondy

Tabulka 2. Chemické složení reprezentativních karbonatitů

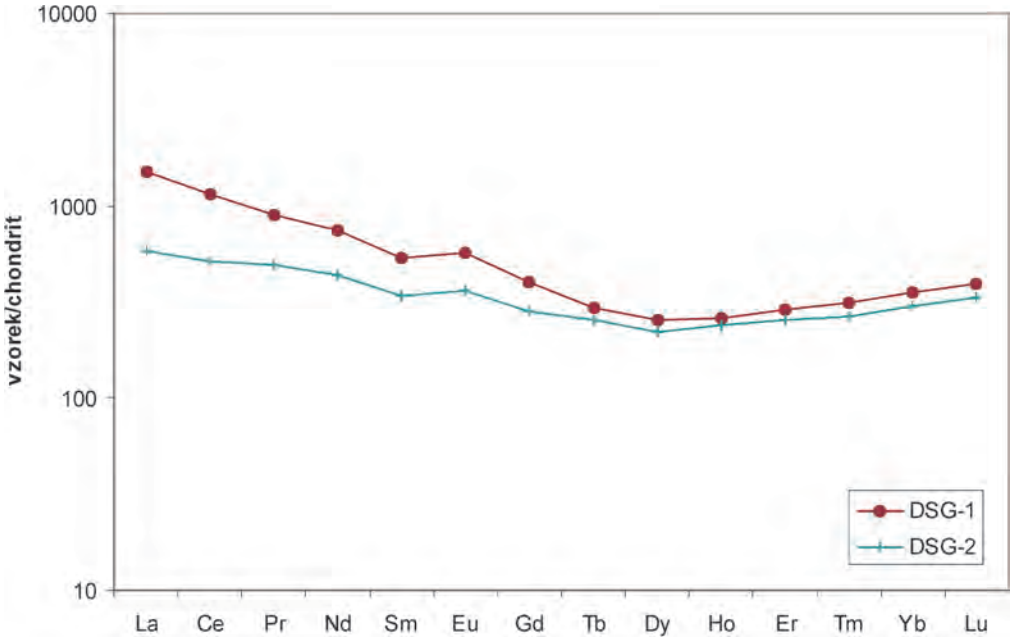
	DSG-1	DSG-2
SiO_2	2,20	1,93
TiO_2	0,09	0,10
CaO	50,69	51,51
Na_2O	0,45	0,42
K_2O	0,23	0,18
Al_2O_3	2,79	2,66
FeO_{tot}	0,78	0,63
MnO	0,64	0,50
MgO	0,60	0,46
P_2O_5	0,09	0,04
ztráta sušením < 110 °C	0,49	0,38
ztráta žíháním 110–900 °C	37,68	38,67
celkem	96,71	97,47

Tabulka 2 – pokračování

La	1506,45	577,42
Ce	1136,14	518,56
Pr	898,36	491,80
Nd	741,67	433,33
Sm	533,33	338,46
Eu	572,24	360,41
Gd	400,39	282,63
Tb	295,36	253,16
Dy	253,23	218,63
Ho	259,05	239,55
Er	287,14	254,29
Tm	313,38	265,43
Yb	350,72	303,35
Lu	390,25	335,03



Obr. 4. Distribuce REE ve vybraných minerálech, normalizace chondritem (podle Boynton 1984).



Obr. 5. Distribuce REE v reprezentativních karbonatitech, normalizace chondritem (podle Boynton 1984).

a nízký poměr La/Nd, který stoupá v pořadí od parisitu-(Ce) [prům. (La/Nd)n = 1,7 (1,1–2,0)] k bastnäsitu-(Ce) [prům. (La/Nd)n = 2 (1,7–2,2)] a monazitu-(Ce) [prům. (La/Nd)n = 3,5 (2,3–4,5)]. Jedinou významnou výjimkou jsou primární monazity z asociace s xenotimem, které dosahují až o 30 % nižších obsahů LREE (snížené hodnoty zejména La, Ce a Nd). Značná podobnost trendů křivek REE (obr. 4) a vzestupný poměr (La/Nd)n je dokladem výrazné závislosti chemismu minerální asociace G1 na frakcionaci zdrojového magmatu a jen v menší míře na předpokládaných pozdně magmatických fluidech.

Naopak REE minerály skupiny G2 mají relativně nízké obsahy LREE oproti hlavním HREE a Y, a to i přesto, že mají jen dvojnásobně až trojnásobně nižší poměr La/Nd, který stoupá od xenotimu-(Y) [prům. (La/Nd)n = 0,5 (0,2–0,6)] k allanitu-(Y) [prům. (La/Nd)n = 0,9 (0,7–1,0)].

Statisticky prokazatelná rozkolísanost i celkově odlišný průběhu křivek REE (obr. 4) je pravděpodobně dokladem výrazné závislosti chemismu konkrétních HREE-Y minerálů na mladších autometasomatických fluidech, jakož i odlišné krystalové struktuře allanitu a xenotimu a jen v menší míře na chemismu vývojově starších LREE minerálů skupiny G1, které zejména xenotim ojediněle obrůstá v asociaci s ancylitem, zatímco allanit se daného procesu účastní zcela okrajově a minerály skupiny G1 neobrůstá ani v jejich těsné blízkosti. K alteracím minerálů skupiny G1 minerály G2 nedocházelo, respektive tyto mladší procesy nebyly doposud na ložisku zaznamenány.

Pro studované karbonatity je typický celkově zvýšený obsah Sr a Ba, mají anomálně nízké obsahy Nb a Ta a naopak extrémně vysoké obsahy HREE [až 1700 ppm HREE (Y + Gd…Lu) a (La/Yb)n = 1,0–2,6] a Mo (až 3800 ppm Mo).

Studované karbonatity mají výrazně zvýšené obsahy všech REE (zejména pak HREE), a to i o 2–3 řády vyšší v porovnání s průměrným chondritem Boyntona (1984; obr. 5). Vysoké obsahy Mo a REE, jakož i plochý trend průběhu normalizovaných křivek REE naznačují, že ve vývoji karbonatitů a REE mineralizace ložiska Dashigou sehrály kritickou roli v mnoha ohledech unikátní diferenciace karbonatitového magmatu plášťového původu, zatímco autometasomatické a hydrotermálně metasomatické procesy dosahují minimálního významu.

Závěr

Unikátní karbonatitové ložisko Dashigou je tvořeno karbonatity a brekciemi, které jsou mimořádně bohaté na Mo a REE mineralizaci. Řada karbonatitů má velmi výrazně vyvinuté megaskopické stavby s všudypřítomným molybdenitovým, popř. molybdenit-galenitovým a pyritovým zrudněním. Kromě unikátní sulfidické mineralizace doprovázející syngenetický kalcit jsou v dané primární asociaci minerálů přítomny i ložiskově významné akumulace xenotimu, monazitu, bastnäsitu a parisitu. Tři největší karbonatitová ložiska Mo a REE (Dashigou, Shijiawan a Taoyuan) zaujímají plochu více než 5 km^2 a mají značný význam již v současnosti, kdy zaměstnávají přes 5000 lidí s perspektivou těžby na příštích minimálně 15–20 let.

Poděkování. Na tomto místě bychom rádi poděkovali zejména editorům a recenzentům za odbornou pomoc a připomínky vedoucí ke zkvalitnění článku. Příspěvek byl podpořen granty Chinese National Science Foundation (40973040 a 40773021).

Literatura

BOYNTON, W. V. (1984): Cosmochemistry of the rare earth elements: meteoritic studies.In: HENDERSON, P., ed.: Rare Earth Elements Geochemistry, 63–114. – Elsevier, Amsterdam.

KYNICKÝ, J. – XU, CHENG – KRMÍČKOVÁ, M. – KRMÍČEK, L. (2009): Observations of molybdenite in carbonatites of Lugiin Gol massif in Mongolia, part I: Implications to origin of carbonatites. In: KYNICKÝ, J. – SAMEC, P. – KÁŇOVÁ, H. – CIHLÁŘOVÁ, H., – BARTOŠOVÁ, R. – BRTNICKÝ, M.: Mongolia 2009, 99-105. – Mendel. univ., Brno. ISBN 978-80-7375-360-3.

LI, N. – CHEN, Y. J. – ZHANG, H. – ZHAO, T. P. – DENG, X. H. – WANG, Y. – NI, Z.Y. (2007): Molybdenum deposits in East Qinling. – Earth Sci. Frontiers 14, 186–198.

MAO, J. W. – XIE, G. Q. – BIERLEIN, F. – QU, W. J. – DU, A. D. – YE, H. S. – PIRAJNO, F. – LI, H. M. – GUO, B. J. – YANG, Z. Q. (2008): Tectonic implications from Re-Os dating of Mesozoic molybdenum deposits in the East Qinling-Dabie orogenic belt. – Geochim. Cosmochim. Acta 72, 4607–4626.

XU, CHENG – KYNICKÝ, J. – CHAKHMOURADIAN, A.R. – LIANG QI. – WENLEI SONG (2010): A unique Mo deposit associated with carbonatites in the Qinling orogenic belt, central China. – Lithos 118, 50–60.

ZHUMING, YA. –WOOLLEY, A. (2006): Carbonatites in China: A review. – J. Asian Earth Sci. 27(5), 559–575.