

doi: 10.12029/gc20200309002

栗克坤,王春连,陈新立,王桂香,商朋强,张青松,刘增政,韩志坤,闫晓博,蒋济勇. 2023. 福建邵武地区萤石矿微量、稀土元素特征及对成矿物质指示[J]. 中国地质, 50(3): 806–817.

Li Kekun, Wang Chunlian, Chen Xinli, Wang Guixiang, Shang Pengqiang, Zhang Qingsong, Liu Zengzheng, Han Zhikun, Yan Xiaobo, Jiang Jiyong. 2023. Characteristics of trace and rare earth elements of fluorite ore in Shaowu area, Fujian Province and its indication to ore-forming materials[J]. Geology in China, 50(3): 806–817(in Chinese with English abstract).

福建邵武地区萤石矿微量、稀土元素特征 及对成矿物质指示

栗克坤¹,王春连²,陈新立¹,王桂香¹,商朋强³,张青松¹,
刘增政¹,韩志坤¹,闫晓博¹,蒋济勇¹

(1. 中化地质矿山总局河南地质局,河南 郑州 450000;2. 中国地质科学院矿产资源研究所,北京 100037;3. 中化地质矿山总局,北京 100013)

摘要:【研究目的】福建邵武地区是中国重要的萤石矿成矿远景区,该区氟化工企业众多,近年来萤石后续资源储备不足的问题愈发明显,开展区内萤石矿床地质、地球化学特征研究,探讨萤石矿床成因和成矿物质来源,指导区内萤石矿找矿工作,对保障该区萤石矿资源供应具有重要意义。【研究方法】通过典型萤石矿床萤石和围岩的稀土、微量元素地球化学研究,系统总结了研究区萤石矿床地质特征及分布规律。【研究结果】萤石和围岩的稀土元素特征均为轻稀土相对富集,重稀土相对亏损,萤石和围岩稀土配分曲线具有相似同步性。【结论】(1)综合研究区萤石矿地质、微量、稀土元素特征和La/Ho–Y/Ho、Tb/Ca–Tb/La关系图,结合前人在华南地区萤石气液包裹体氢氧同位素特征研究结果,认为福建省邵武地区萤石矿为沿断裂构造充填的中低温热液充填型萤石矿床;(2)成矿物质F和Ca元素来源于大气降水对围岩燕山早期黑云母正长花岗岩的淋滤和萃取。

关键词:萤石矿;稀土元素;物质来源;矿产勘查工程;邵武;福建

创 新 点:(1)总结了福建邵武地区萤石矿床成矿规律及成因类型;(2)开展区内典型矿床萤石与围岩微量、稀土元素特征对比研究,探讨分析萤石矿成矿物质来源。

中图分类号: P619.21⁵ 文献标志码:A 文章编号:1000-3657(2023)03-0806-12

Characteristics of trace and rare earth elements of fluorite ore in Shaowu area, Fujian Province and its indication to ore-forming materials

LI Kekun¹, WANG Chunlian², CHEN Xinli¹, WANG Guixiang¹, SHANG Pengqiang³,
ZHANG Qingsong¹, LIU Zengzheng¹, HAN Zhikun¹, YAN Xiaobo¹, JIANG Jiyong¹

(1. Sinochem Geology and Mineral Resources Bureau Henan Geological Exploration Institute, Zhengzhou 450000, Henan, China;
2. Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 3. China Chemical Geology and Mine Bureau, Beijing 100013, China)

收稿日期:2020-03-09;改回日期:2020-06-05

基金项目:中国地质调查局项目(DD20190816)和中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(KK2005)联合资助。

作者简介:栗克坤,男,1985年生,工程师,主要从事区域地质调查和矿产勘查工作;E-mail:1064936193@qq.com。

通讯作者:王春连,男,1983年生,博士,研究员,主要从事矿床学方面研究;E-mail:wangchunlian312@163.com。

Abstract: This paper is the result of mineral exploration engineering.

[Objective] Shaowu area in Fujian Province is an important fluorite mineralization prospect area in China. There are many fluorite chemical enterprises in this area. In recent years, the problem of insufficient reserves of fluorite follow-up resources has become increasingly obvious. We carry out research on the geological and geochemical characteristics of fluorite deposit, study the genesis of fluorite and the source of ore-forming materials to guide the prospecting of fluorite ore in this area, and ensure the supply of fluorite resources in this area. **[Methods]** This paper summarizes the geological characteristics and distribution of fluorite deposit in the study area systematically based on rare earth and trace elements of fluorite and surrounding rocks of typical fluorite deposits. **[Results]** The fluorite and surrounding rock are relatively enriched in LREE and relatively depleted in HREE with similar rare earth partition curve. **[Conclusions]** Based on the geology, trace and rare earth elements characteristics of fluorite ore and La/HO-Y/Ho and Tb/Ca-Tb/La relationship diagram, and combined with previous studies on hydrogen and oxygen isotope characteristics of fluorite gas-liquid inclusions in South China, it is concluded that the fluorite deposit in the Shaowu area of Fujian Province is a medium-low temperature hydrothermal filled fluorite deposit along fault structure; (2) The ore-forming materials (F and Ca elements) are derived from the leaching and extraction of early Yanshanian biotite syenite granite by fresh water.

Key words: fluorite deposit; REE; material source; mineral exploration engineering; Shaowu area, Fujian Province

Highlights: (1) The metallogenic regularity and genetic type of fluorite deposit in the Shaowu area of Fujian Province are summarized; (2) Comparative study on characteristics of trace and rare earth elements between fluorite and surrounding rock of typical deposits in the area was carried out. The source of ore-forming materials of fluorite ore is discussed and analyzed.

About the first author: LI Kekun, male, born in 1985, engineer, mainly engaged in regional geological survey and mineral exploration; E-mail: 1064936193@qq.com.

About the corresponding author: WANG Chunlian, male, born in 1983, doctor, researcher, mainly engaged in research on mineral deposits; E-mail: wangchunlian312@163.com.

Fund support: Supported by the project of China Geological Survey (No.DD20190816) and fundamental research funds for Central Public Welfare Research Institutes (No.KK2005).

1 引言

萤石,又称氟石,主要成分为 CaF_2 ,是工业上氟的主要来源,其产品广泛应用于氟化工、冶金、炼铝、玻璃、陶瓷及水泥工业间(张江海等,2014;孙玉梅,2015;王猛和黄俭合,2018)。随着现代工业的发展,萤石产品的应用范围不断扩大,各行业对萤石矿资源的需求快速增长,还可用于制作建筑和造船工业的焊剂、大功率的激光装置的部件、生产火箭燃料等。福建省邵武地区是闽北重要的萤石矿成矿远景区,成矿地质条件较好,找矿潜力大。区内地质矿产工作开展较早,许多地质专业队伍和科研院所区内开展过萤石地质找矿工作,关于区内萤石矿成因、形成机制及成矿规律研究较少。韩文彬和张文育(1985)认为中国东南部萤石矿床成矿物质主要来源于地幔或岩浆热液;李长江和蒋叙良(1991)认为中国东南部萤石矿床成矿物质主要来源于大气水对围岩的汲取;曹俊臣等(1995)认为华南地区萤石矿床成矿溶液主要由大气降水组成,但

不排除有岩浆水和变质水的混入。

微量元素和稀土元素的地球化学研究是一种有效示踪岩浆和成矿作用过程中物理化学条件变化、成矿流体演化和运移、流体的水岩反应等成矿作用和过程的方法(Bau, 1991, 1996;何高文等, 2011;王立强等, 2012;黄凡等, 2013;张建芳等, 2013;邹灏等, 2014)。开展萤石的稀土元素地球化学特征的研究,对揭示成矿物质来源、成矿流体的性质和矿床成因具有十分重要的意义(曹俊臣, 1997;许成等, 2001;彭建堂等, 2002;赵省民等, 2002;王国芝等, 2003;张兴阳等, 2004;Alvin et al., 2004)。本文在系统总结福建邵武地区萤石矿床地质特征及分布规律的基础上,通过分析典型萤石矿床萤石和围岩的稀土、微量元素地球化学特征,探讨萤石矿床成因、成矿物质来源与演化。

2 地质概况

研究区位于欧亚大陆板块东南缘,濒临太平洋板块。区内大地构造单元属武夷—云开—台湾造

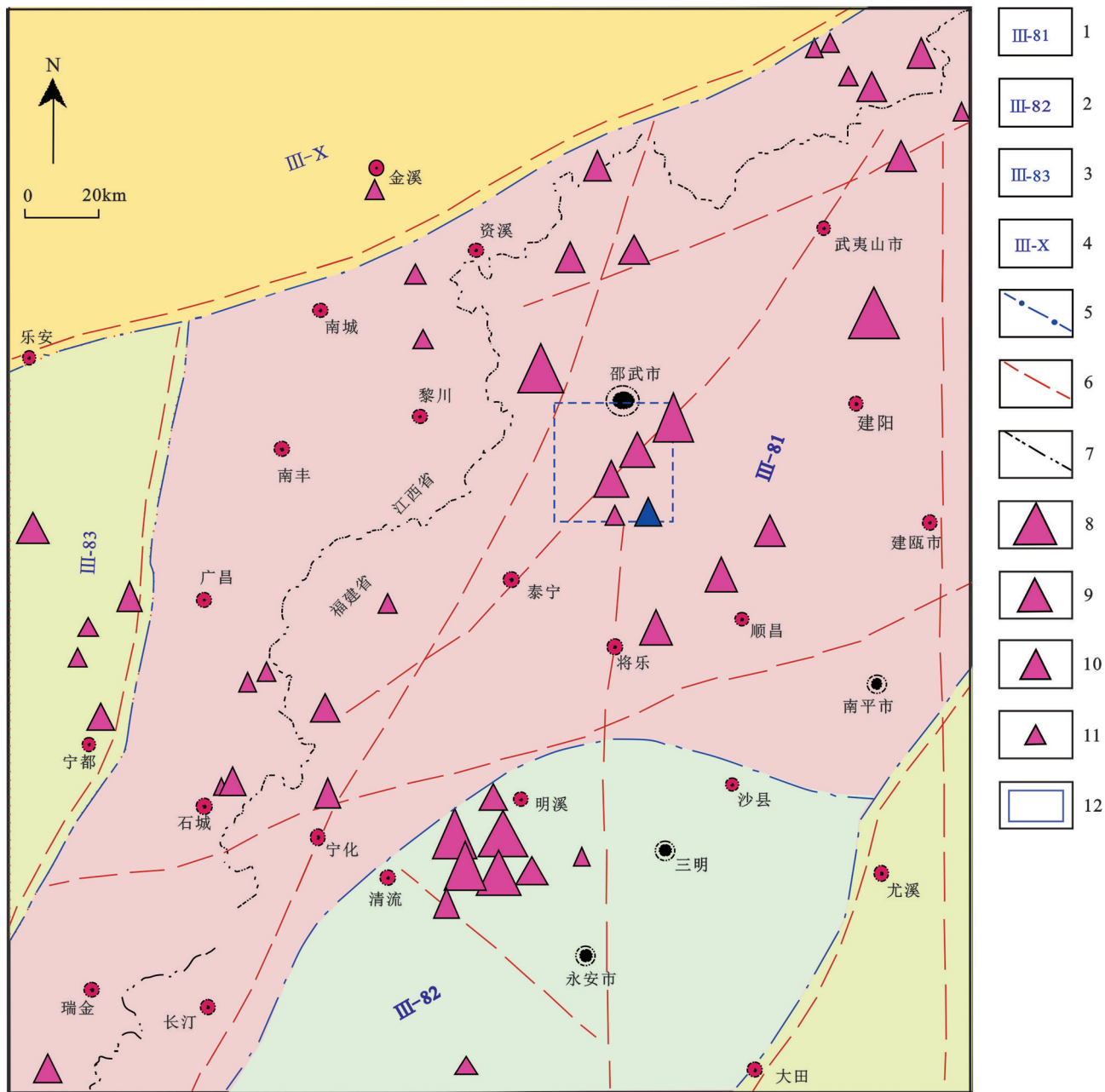


图1 福建邵武地区区域地质矿产简图

1—浙中—武夷隆起W-Sn-Mo-Au-Ag-Pb-Zn-Nb-Ta(叶腊石)萤石成矿带;2—永安—梅州—惠州Fe-Pb-Zn-Cu-Ag-Sb-REE-U-Cu-Au-Ag-Sb成矿带;3—南岭W-Sn-Mo-REE(Pb-Zn-Au)成矿带;4—钦杭东段南部Fe-W-Sn-Cu-Pb-Zn-Ag-Au-Mn-叶腊石-高岭石-石膏成矿带;5—三级成矿带分界线;6—区域性断裂构造;7—省界;8—大型萤石矿床;9—中型萤石矿床;10—小型萤石矿床;11—萤石矿点;12—研究区位置

Fig.1 Sketch map of regional geology and mineral resources in the Shaowu area, Fujian Province

1—W-Sn-Mo-Au-Ag-Pb-Zn-Nb-Ta (pyrophyllite) fluorite metallogenetic belt in the central Zhejiang-Wuyi uplift; 2—Yong'an-Meizhou-Huizhou Fe-Pb-Zn-Cu-Ag-Sb-REE-U-Cu-Au-Ag-Sb metallogenetic belt; 3—Nanling W-Sn-Mo-REE (Pb-Zn-Au) metallogenetic belt; 4—Fe-W-Sn-Cu-Pb-Zn-Ag-Au-Mn-Pyrophyllite-Kaolinite-Gypsum metallogenetic belt in the south of the East Qinhang section; 5—Dividing line of tertiary metallogenetic belt; 6—Regional fault structure; 7—Provincial boundaries; 8—Large fluorite deposit; 9—Medium fluorite deposit; 10—Small fluorite deposit; 11—Fluorite spot; 12—Location of study area

山系(V)、华夏陆块(V-3)(潘桂棠等,2009)、武夷古弧盆系(V-3-1)。成矿区划属滨太平洋成矿域(I-4),华南成矿省(II-16),浙中—武夷隆起萤石成矿带(III-81)(王吉平等,2015)(图1)。

区内出露地层有元古界大金山岩组(Pt_{1d}),太源片麻岩群(Pt_{2n})、下峰组(Pt_{3x})、西溪组(Zx)变质岩地层以及中生界梨山组(J_{1l})、长林组(J_{3c})沉积岩地层(图2)。

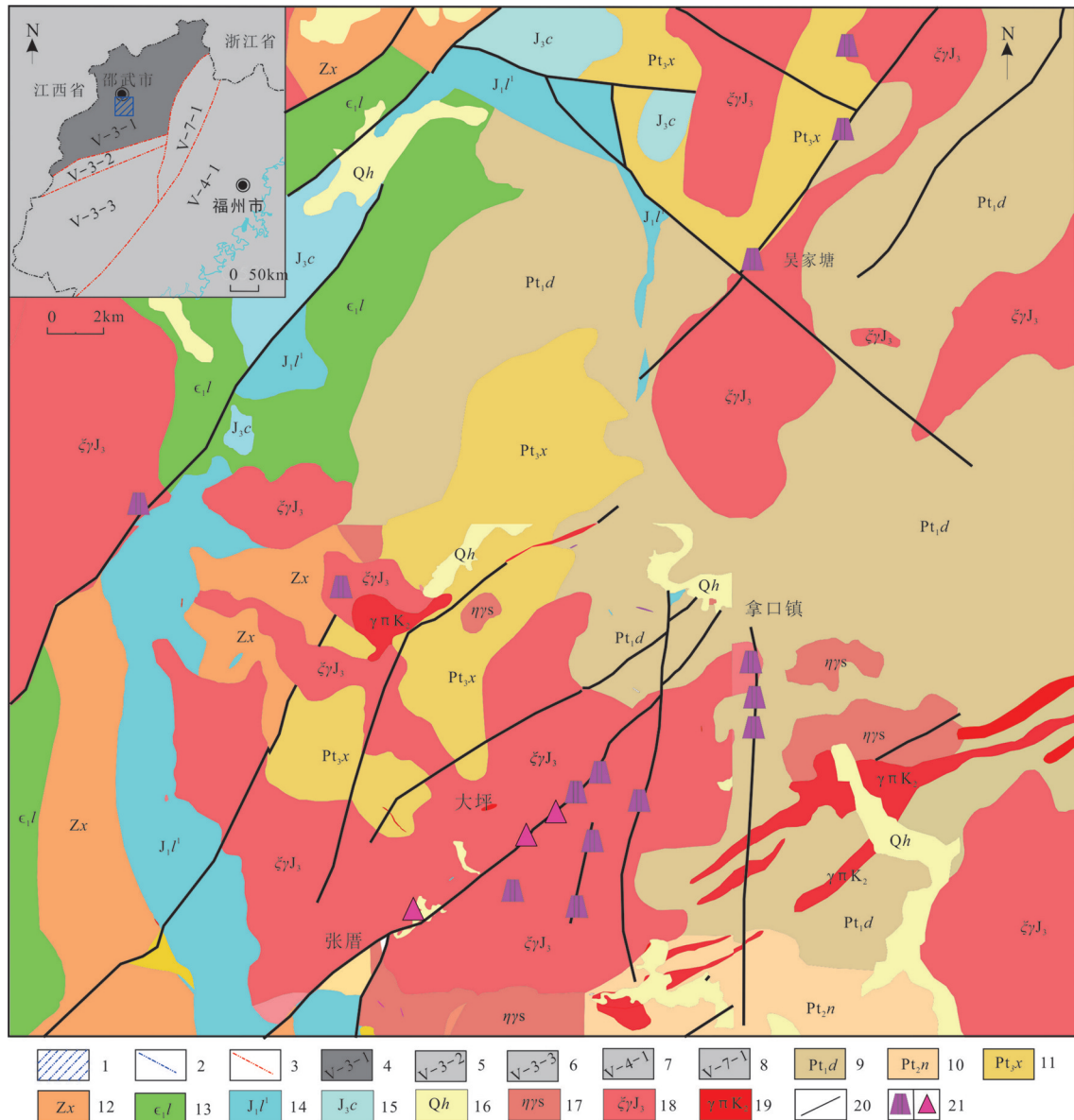


图2 福建邵武地区地质矿产简图

1—研究区位置;2—省界;3—构造单元界线;4—武夷古弧盆系;5—南平—宁化裂谷;6—桃溪古弧后盆系;7—闽东沿海岩浆弧;8—松溪—尤溪蛇绿混杂岩带;9—大金山岩组;10—太源片麻岩群;11—下峰组;12—西溪组;13—林田组;14—梨山组;15—长林组;16—第四系;17—志留纪花岗岩体;18—晚侏罗世花岗岩体;19—晚侏罗世花岗斑岩体;20—断裂构造;21—萤石矿床(点)/本次样品采集矿床(点)

Fig.2 Geological minerals sketch in the Shaowu area, Fujian Province

1—Location of study area; 2—Provincial boundaries; 3—Tectonic unit boundary; 4—Wuyi ancient basin system; 5—Nanping—Ninghua rift; 6—Taoxi ancient arc basin system; 7—Magma arc in the east coast of Fujian Province; 8—Songxi—Youxi ophiolitic melange belt; 9—Dajinshan Formation; 10—Taiyuan gneiss group; 11—Xiafeng Formation; 12—Xixi Formation; 13—Lintian Formation; 14—Lishan Formation; 15—Changlin Formation; 16—Quaternary; 17—Silurian granite; 18—Late Jurassic granite; 19—Late Jurassic granitic porphyry; 20—Fracture structure; 21—Fluorite deposit (point)/deposit (point) of this sample collection

区内构造主要为断裂。以北东向及北西向断裂为主,北北东向、近南北向次之,北东向断裂规模大、数量多、矿化蚀变强烈,具有多期多次、先压扭后引张的特点,为研究区萤石矿的主要控矿构造。

区内早古生代及中生代侵入岩发育。加里东期岩浆岩为志留纪二云正长花岗岩、二长花岗岩,呈较大的岩基、岩株、岩瘤分布。燕山早期岩浆活动强烈,受北东向构造控制,呈北东向岩基分布,主要为晚侏罗世黑云母正长花岗岩、含黑云母正长花岗岩。

3 矿床地质特征

研究区萤石矿床(点)众多,南山下、大坪、黄山井、黄土岭、张厝、蜡烛山、胡焦坑、俞厝墩等萤石矿床(点)10多个,其中大型1个,中型3个,其他为小型或萤石矿点。

3.1 矿体特征

研究区萤石矿体形态简单,呈脉状、透镜状、扁豆状赋存于北东向断裂构造破碎带中,少量赋存于近南北向次级断裂中。矿体沿走向和倾向呈舒缓波状变化,具有膨大狭缩、分支复合现象,规模较大的萤石矿床赋矿构造破碎带宽大,具有多个矿体平行分布的特征。

研究区萤石矿体严格受断裂控制,并与其赋矿

断裂产状一致,走向、倾向上均具有波状变化特点。矿体走向主要为北东向,个别为近南北向。

矿体倾向主要为南东向、北西向。矿体倾角较大,一般 $50^{\circ}\sim 80^{\circ}$,局部近于直立。单个矿体而言,由于区内矿体基本上为陡倾矿体,部分矿体在走向和倾向延伸方向上局部出现产状翻转的现象。

研究区萤石矿体地表出露长度78~890 m不等,一般200~450 m。矿体倾向垂直延伸几十米至300 m,一般150~250 m,平均200 m左右。矿体地表出露厚度0.65~5.09 m,一般1~3.5 m,多数具有深部100~200 m矿体膨大的特征,个别矿体局部厚度可达十几米,200 m之后矿体厚度逐渐缩小尖灭,个别延伸深度超过300 m。

3.2 矿石特征

研究区萤石的颜色繁多,有白色、浅绿色、翠绿色、深绿色、墨绿色、浅紫色、紫色、深紫色、无色等。萤石多数为半透明,少数为透明或不透明。

矿石主要结构有半自形粒状结构、他形粒状结构、碎斑结构、碎裂结构等,次要的结构有交代熔蚀结构、自形晶结构等(图3a、b)。

矿石主要有致密块状构造、角砾状构造(图3c)、条带状构造(图3d),次要构造有皮壳状、网脉状(图3e)、环状、放射状、蜂窝状、炉渣状(图3f)和包含构造等。

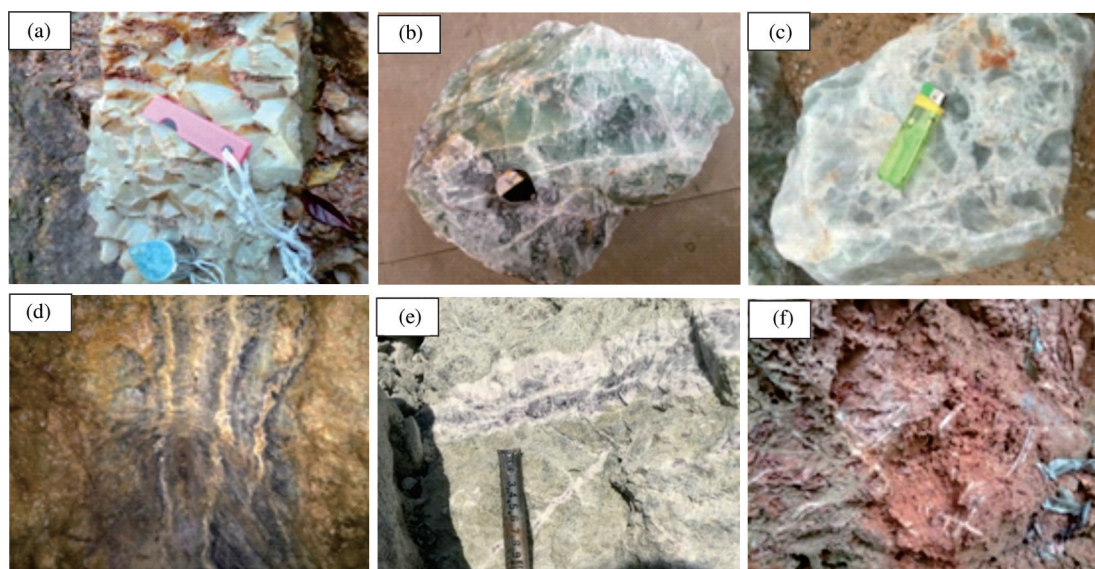


图3 福建邵武地区典型萤石矿石结构、构造

a—自形结构;b—半自形—他形粒状结构;c—角砾状构造;d—条带状构造;e—网脉状构造;f—炉渣状构造

Fig.3 Typical fluorite ore texture and structure in the Shaowu area, Fujian Province

a—Anhedral texture; b—Subhedral-anhedral granular texture; c—Breccia structure; d—Banded structure; e—Net-vein structure; f—Slag structure

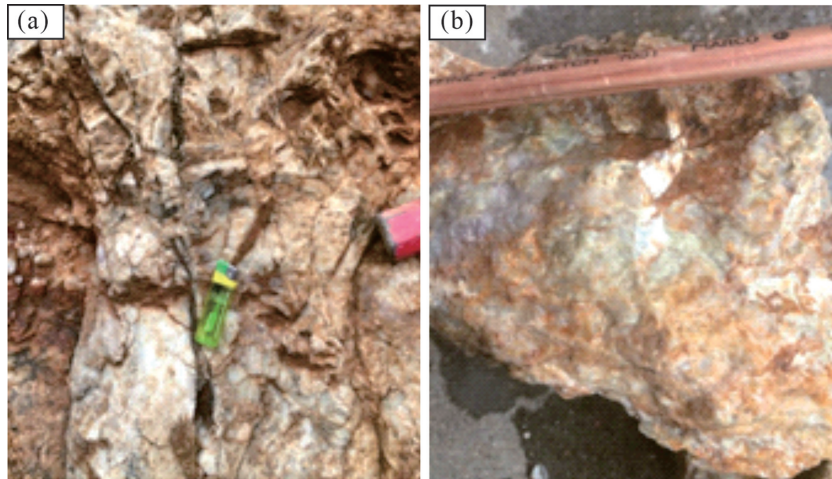


图4 福建邵武地区萤石矿围岩蚀变

a—硅化;b—绢云母化、高岭土化

Fig. 4 Wall rock alteration of fluorite deposit in the Shaowu area, Fujian Province

a—Silicification; b—Sericitization and kaolinization

3.3 围岩蚀变

研究区萤石矿围岩主要为燕山早期(黑云母)正长花岗岩,局部可见元古宙黑云斜长石英片岩、黑云斜长变粒岩。围岩蚀变主要发育一套中—低温热液蚀变矿物组合,以硅化、绢云母化为主,叶高岭土化、腊石化、绿泥石化次之(图4)。硅化、绢云母化与区内萤石矿化关系密切,一般硅化、绢云母化强烈部位矿体厚度大、矿石品位高。由矿体向两侧围岩硅化、绢云母化等蚀变强度由强变弱。

4 样品采集与分析

本次研究工作对区内南山下、大坪、张厝、新坪4个典型萤石矿床中的萤石矿石进行了稀土元素、微量元素样品采集,并对4个萤石矿围岩进行了稀土元素样品采集进行测试研究,单个样重1 kg左右。样品单矿物分选由河南化地工程检测技术有限公司完成,分选后萤石纯度大于99%。微量元素和稀土元素样品均采用ICP-MS法进行测试分析,测试在Element型高分辨等离子质谱仪上进行,分析结果的相对误差小于10%,多数小于3%。样品测试由国土资源部郑州矿产资源利用评价中心实验室完成。

测试结果见表1和表2。本文采用(Boynnton, 1984)推荐的球粒陨石REE数据作为标准化数值。

表1 福建邵武地区典型萤石矿微量元素分析结果(10^{-6})Table 1 Trace elements analysis results of typical fluorite deposits in the Shaowu area, Fujian Province(10^{-6})

分析项目	XP-WL1	DP-WL1	ZC-WL1	NSX-WL1	地壳平均值
Li	211	34.5	99.4	49.6	21
Be	2.12	0.5	0.9	1.1	1.3
Sc	0.73	0.37	0.76	0.32	18
Cs	1.55	0.18	2.21	1.36	1.4
Th	0.85	0.34	2.22	0.23	5.8
Sr	35.1	85.4	33.2	66.7	480
Ba	134	1018	24.5	32.2	390
Cd	0	0.03	0.03	0.02	0.2
V	3.34	0.83	4.28	26.2	140
Co	0.8	0.22	0.53	0.3	25
Cr	5.94	11.8	8.93	10.7	110
Ni	3.1	1.38	2	1.89	89
Rb	8.24	0.95	28.1	13.5	78
U	0.36	0.08	0.5	0.1	1.7
Ga	1.56	0.68	2.8	3.96	18
Cu	26.3	1.81	26.9	2.89	63
W	0.87	0	0.36	0.16	1.1
Mo	2.84	0.18	0.46	0.31	1.3
Sb	1.95	7.86	0.6	0.55	60

注:萤石微量元素地壳平均值采用(孙海瑞等,2014)。

5 微量元素地球化学特征

从表2看,萤石样品中的Li、Sr、Ba、Rb、Cu、V含量相对较高,Li含量为 $34.55 \times 10^{-6} \sim 211.00 \times 10^{-6}$,平均 108.23×10^{-6} ;Sr含量为 $33.20 \times 10^{-6} \sim 85.41 \times 10^{-6}$,平均

表2 福建邵武地区典型萤石床稀土元素分析结果(10^{-6})Table 2 Rare earth elements analysis results of typical fluorite deposits in the Shaowu area, Fujian Province(10^{-6})

分析项目	XP-XTF1	DP-XTF1	ZC-XTF1	NSX-XTF1	XP-XTF2	DP-XTF2	ZC-XTF2	NSX-XTF2
La	3.1	8	7.1	9.7	103	24.7	53.8	21.4
Ce	7.7	15.8	15.5	18.7	90.9	60.5	133	28.1
Pr	0.97	1.87	2.02	2.45	18.9	6.43	12.1	3.72
Nd	4.83	8.62	10.8	8.13	80.5	29.3	52.8	15.2
Sm	1.69	2.18	2.97	2.11	14.9	7.05	9.84	2.6
Eu	0.28	0.26	0.36	1.18	1.4	0.25	0.87	0.39
Gd	2.17	2.37	3.86	2.6	10.4	5.02	5.62	1.93
Tb	0.51	0.51	0.78	0.57	1.36	0.67	0.64	0.62
Dy	3.61	3.79	5.57	2.96	7.66	4.63	3.16	1.43
Ho	0.75	0.77	1.1	0.74	1.36	0.68	0.48	0.43
Er	2.24	2.38	3.03	2.14	3.53	1.99	1.48	0.8
Tm	0.36	0.34	0.36	0.31	0.51	0.28	0.16	0.13
Yb	2.27	2.33	2.15	1.41	3.25	1.99	1.2	0.82
Lu	0.33	0.32	0.24	0.26	0.47	0.29	0.16	0.11
Y	45.7	43.3	115	30.7	52.8	21.4	16.6	9.41
REE	76.51	92.79	170.88	84.01	390.94	165.18	291.91	87.09
LREE	18.57	36.68	38.79	42.32	309.6	128.23	262.41	71.41
HREE	57.94	56.11	132.09	41.69	81.34	36.95	29.5	15.68
LREE/HREE	0.32	0.65	0.29	1.02	3.81	3.47	8.9	4.55
(La/Sm) _N	1.16	2.28	1.5	2.89	4.32	2.19	3.41	5.14
(La/Yb) _N	0.94	2.32	2.26	4.69	21.53	8.43	30.46	17.73
δ Eu	0.45	0.35	0.32	1.54	0.33	0.12	0.33	0.51

108.23×10^{-6} ; Ba 含量为 $24.50 \times 10^{-6} \sim 1018.49 \times 10^{-6}$, 平均 108.23×10^{-6} ; Rb 含量为 $0.95 \times 10^{-6} \sim 28.1 \times 10^{-6}$, 平均 108.23×10^{-6} ; Cu 含量为 $1.81 \times 10^{-6} \sim 26.90 \times 10^{-6}$, 平均 108.23×10^{-6} ; V 含量为 $0.83 \times 10^{-6} \sim 26.20 \times 10^{-6}$, 平均 108.23×10^{-6} ; 其他微量元素的含量相对较低。

区内萤石微量元素含量除 Li 外均低于地壳平均值。研究表明(张兴阳等, 2006; 张成信等, 2019), Cu、Pb、Zn 等金属元素可反映深部岩浆来源特征, 岩浆期后热液富集金属元素。研究区萤石中的 Cu 含量均较低, 最高为 26.90×10^{-6} , 说明该区萤石矿成矿流体为岩浆期后热液(张兴阳等, 2006)成因的可能性小。

6 稀土元素地球化学特征

6.1 萤石稀土元素特征

萤石的稀土元素总量 Σ REE 为 $76.51 \times 10^{-6} \sim 170.88 \times 10^{-6}$, 平均值为 106.05×10^{-6} 。萤石中轻稀土元素总量与重稀土元素总量比值 Σ LREE/ Σ HREE 为 0.32~1.02, 平均 0.57; (La/Yb)_N 比值为 0.94~4.69,

平均为 2.55, 说明配分曲线比较平缓。(La/Sm)_N 比值为 1.16~2.89, 平均为 1.96, 说明轻稀土相对富集; δ Eu 为 0.32~1.54, 平均 0.67; δ Ce 为 0.94~1.05, 平均 1.00。

6.2 围岩稀土元素特征

围岩的 Σ REE 为 $87.09 \times 10^{-6} \sim 390.94 \times 10^{-6}$, 均值为 233.78×10^{-6} , 围岩稀土总量均高于萤石。围岩中 Σ LREE/ Σ HREE 比值为 3.47~8.90, 平均为 5.18; (La/Yb)_N 比值为 8.43~30.46, 平均为 19.54, 说明配分曲线呈较陡的右倾斜。(La/Sm)_N 比值为 2.19~5.14, 平均为 3.76, 说明轻稀土相对富集; δ Eu 为 0.12~0.51, 平均 0.32; δ Ce 为 0.49~1.27, 平均 0.92。

7 讨 论

7.1 微量与稀土元素特征

研究区 4 个典型萤石矿床中萤石的 REE 配分模式变化的趋势是相同的。萤石与围岩(黑云母正长花岗岩)整体趋势也是一致的(图 5), 萤石稀土配分曲线与围岩具有相似同步性。因此认为研究区萤

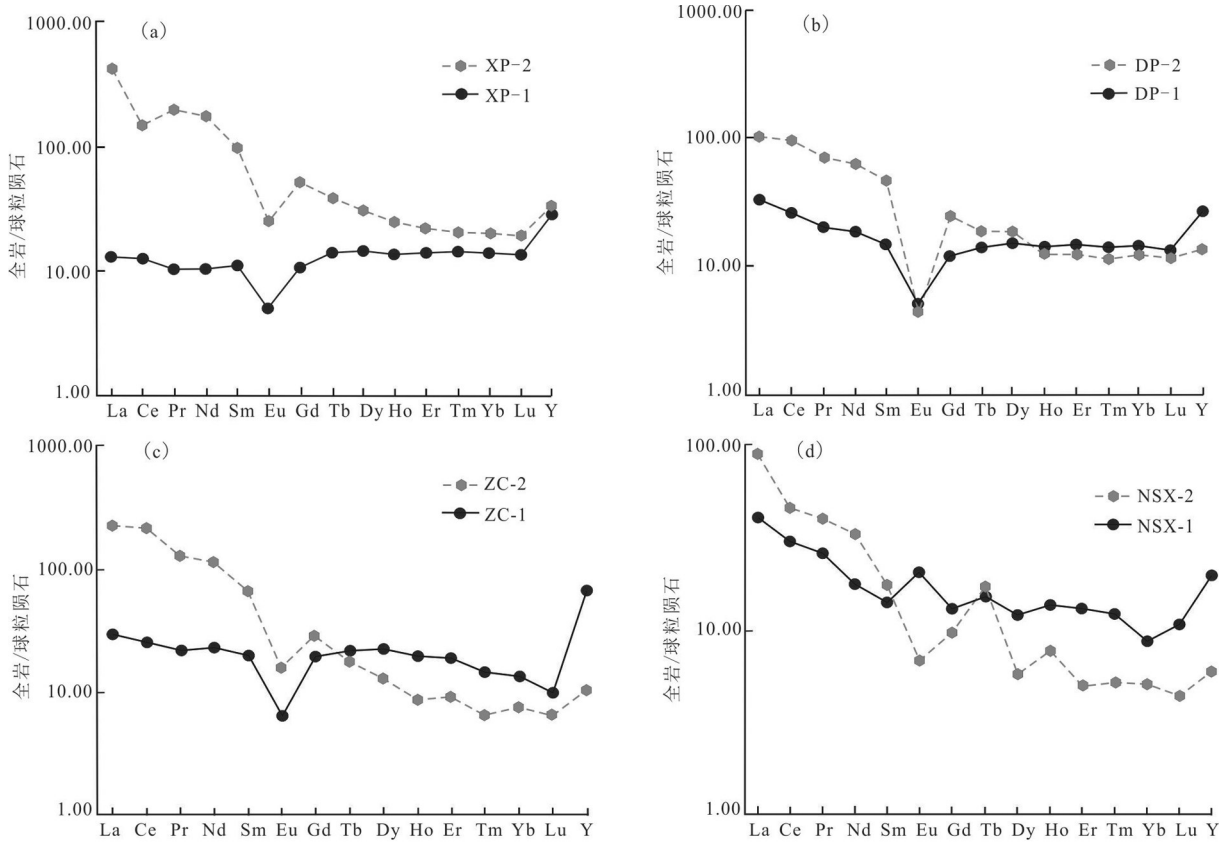


图5 福建邵武地区萤石矿及围岩球粒陨石标准化稀土元素配分曲线

Fig.5 Chondrite-normalized REE distribution patterns of fluorites deposits and ore-bearing surrounding rocks in the Shaowu area, Fujian Province

石矿中萤石的成矿物质来源是相同的,且萤石和围岩的物源具有相似性(Alvin et al., 2004)。

Sm 和 Nd 化学性质十分相似,不易分离,故 Sm/Nd 比值能较好地反映出源区的特征(刘英俊和曹励明,1987)。研究区萤石的 Sm/Nd 比值为 0.25~0.35,平均为 0.28;赋矿围岩的 Sm/Nd 比值为 0.17~0.24,平均为 0.20。有 Sm/Nd 比值的数据可知,萤石与赋矿围岩的 Sm/Nd 比值差别不大,说明萤石的成矿物质应该与赋矿围岩有关。

萤石矿 4 个样品中 $\Sigma \text{LREE}/\Sigma \text{HREE}$ 比值有 3 个小于 1,1 个约等于 1; $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 比值为 1.16~2.89,平均 1.96。萤石的稀土配分曲线多呈平缓曲线或平缓的右倾斜曲线,为轻稀土相对富集型。3 个样品的萤石 Eu 为中等亏损,在配分曲线上显示 Eu 负异常,但萤石的 Eu 负异常小于围岩;1 个样品的萤石 Eu 呈正异常。这种与围岩相比,个别萤石矿 Eu 呈正异常的现象,可能是由于 Eu 在遭受氧化性的地下水淋滤、萃取时,易由 Eu^{2+} 变为 Eu^{3+} ,易置换萤石中

Ca^{2+} 造成的(丁振举等,2003;秦燕等,2019;吴建亮等,2019)。与富钙斜长石对 Eu 有较强选择性富集类似(王中刚等,1989)。

研究区 4 个典型萤石矿床稀土元素总量及分配特征与华南低温热液萤石矿床(曹俊臣等,1995)(大气降水成因)早期—中期成矿萤石的稀土元素特征一致,推测研究区萤石矿为大气降水成因。

研究区萤石稀土含量下降时,其轻稀土部分比重稀土部分下降的更为明显,杨金文等(1988)研究认为黑云母花岗岩中黑云母稀土配分曲线与花岗岩类似,表明研究区萤石中的稀土元素可能主要来源于黑云母正长花岗岩中被破坏的黑云母,进一步表明萤石矿成矿溶液主要来源于对围岩(黑云母正长花岗岩)的淋滤和萃取,具有大气降水热液成因特征。

研究区 4 个萤石矿围岩稀土元素总量分别为 291.91×10^{-6} 、 165.18×10^{-6} 、 87.09×10^{-6} 、 390.94×10^{-6} ,萤石矿稀土元素总量分别为 170.88×10^{-6} 、 $92.79 \times$

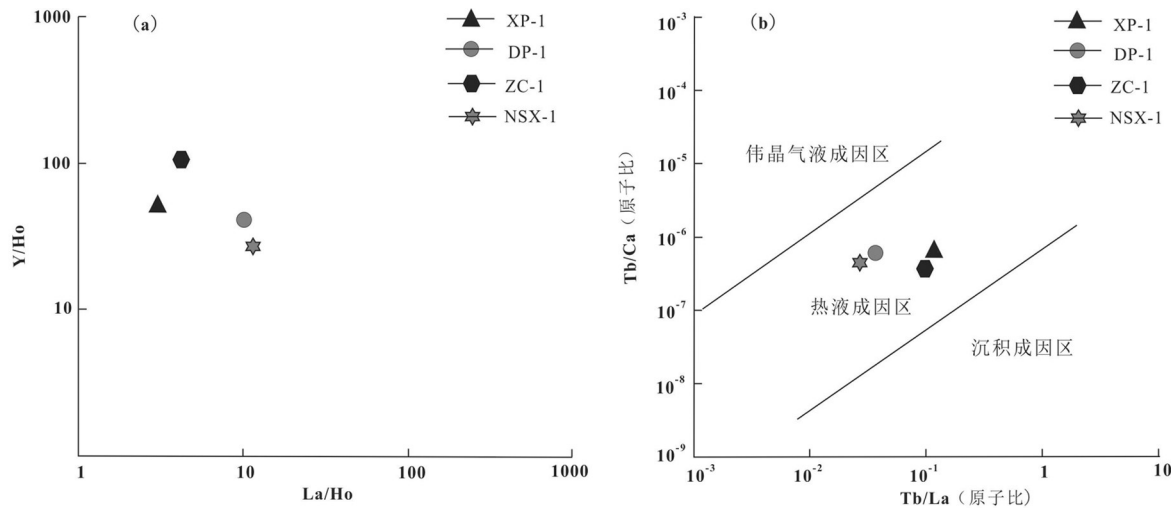


图6 (a)福建邵武地区萤石矿石La/Ho-Y/Ho图解;(b)Tb/Ca-Tb/La成因判别图解
Fig.6 (a)La/Ho-Y/Ho diagram; (b)Tb/Ca-Tb/La diagram of fluorite ores in the Shaowu area, Fujian Province

10^{-6} 、 84.01×10^{-6} 、 76.51×10^{-6} ,早期成矿的绿色萤石稀土总量接近或略低于围岩,后期成矿的紫色萤石稀土总量远小于围岩,这与前人得出的热液成因萤石愈到晚期含稀土量愈少,绿色萤石稀土总量较紫色萤石稀土总量略高的结论相吻合。

7.2 稀土元素图解

7.2.1 La/Ho-Y/Ho 关系图

Bau and Dulski (1995)在研究了德国和英国数个矿床中萤石的Y元素与其他REE的关系后,总结出了La/Ho-Y/Ho关系图,并指出Y、Ho的分馏现象并不取决于流体来源,而是取决于流体的组成及其物理化学性质。同源同期形成的萤石中Y/Ho与La/Ho之间的值具有相似性,其两者比值应趋近一直线。从图6a可见,研究区萤石矿石在Y/Ho-La/Ho图中未呈水平分布,说明区内萤石矿成矿流体具有不同的物理化学性质,且成矿期次有差异。

7.2.2 Tb/Ca-Tb/La 关系图

Tb/Ca-Tb/La关系图是Moller et al. (1976)在对全球150多个萤石样品测试数据分析的基础上,以Tb/Ca、Tb/La的原子数之比(下同)为参数而作出的萤石矿床成因判别图,并划分出了伟晶岩气液成因区、热液成因区和沉积成因区3个成因区,其纵坐标(Tb/Ca比值)代表萤石形成的地球化学环境,横坐标(Tb/La比值)表示稀土元素的分馏程度(赵省民等,2002)。通过该图解能有效地判别出萤石的成因类型,以及成矿流体是否与围岩发生了水岩反应

(Schneider et al., 1975; Moller et al., 1976)。将研究区萤石矿石的相关数据投入该图,全部落入热液成因的区域内(图6b),表明本区萤石矿系热液成因的产物。

7.3 成矿物质来源

综合研究区矿床地质、微量、稀土元素地球化学特征,研究区萤石的成矿作用与岩浆期后热液无明显联系,因而REE及成矿物质(如Ca、F等)应主要是流体循环与岩石相互作用,通过水岩反应获得的,溶液淋滤燕山早期黑云母正长花岗岩,使岩体释放REE及成矿物质进入溶液。因此这种溶液的组成也应是矿源层REE组成的反映(Graf, 1977),而能反映溶液REE组成的萤石矿物的REE组成也应与这种矿源层的REE相同(似),REE的来源在一定程度上间接地反映了溶液中其他物质的来源。本区赋矿围岩燕山早期黑云母正长花岗岩的组成对成矿物质的影响是显而易见的,这可从研究区萤石矿与围岩的稀土元素配分曲线具有很好的相似同步性得到证实。

成矿主要物质之一的F元素可能主要是由大气降水对燕山早期黑云母正长花岗岩淋滤萃取,经过水/岩反应将成矿元素汇聚到成矿热流体场。而F可能以 SiF_6^{2-} 、 NaF^0 、 HF^0 、 MgF^+ 、 FeF_2^+ 、 AlF_2^+ 络合物的形式赋存于运移的热液中,这可从成矿过程中围岩普遍发生硅化、绢云母化和高岭土化等蚀变中得到证实。

花岗岩中的斜长石可能是区内萤石矿Ca的主要来源。含氟络合物成矿流体运移过程中与花岗

岩发生反应,花岗岩中的斜长石发生绢云母化,同时析出斜长石中的 Ca^{2+} ,这从研究区内的燕山早期黑云母正长花岗岩 CaO 含量普遍高于近矿围岩蚀变花岗岩得到证实(陈新立等,2017)。

综上所述,笔者认为福建省邵武地区萤石矿体多呈脉状产出,其形态、产状和规模受构造的控制,显示出构造对成矿热液的输导控制和容矿作用且矿体与围岩界线清晰。在 Tb/La-Tb/Ca 图(图6b),所采集的矿石样品都落入热液成因的区域内。

综合研究区典型萤石矿床(点)矿床地质、微量、稀土元素地球化学特征,表明研究区萤石矿床成矿热液中的水主要来源于大气降水,成矿物质F和Ca主要来源于热液对围岩(黑云母正长花岗岩)的淋滤和萃取。

8 结 论

(1)研究区萤石矿严格受断裂控制,北东向断裂构造为研究区内主要控矿构造。萤石矿体产状与赋矿断裂产状一致,矿体形态呈脉状、透镜状,走向、倾向上具有波状变化的特征。围岩主要为燕山早期(黑云母)正长花岗岩。围岩蚀变为以硅化、绢云母化为主,次为高岭土化、叶腊石化、绿泥石化的中低温热液蚀变。

(2)研究区萤石矿中围岩的稀土总量、轻稀土含量高于矿石,重稀土含量与矿石的接近。萤石和围岩的稀土元素特征均为轻稀土相对富集型;矿石稀土元素配分曲线呈平缓微右倾,围岩稀土元素配分曲线呈较陡右倾。矿石和围岩稀土配分曲线具有相似同步性。

(3)综合矿床地质特征及其 La/Ho-Y/Ho 、 Tb/Ca-Tb/La 关系图,说明福建省邵武地区萤石矿为沿断裂构造充填的中低温热液充填型萤石矿床。成矿物质F和Ca元素来源于大气降水对燕山早期黑云母正长花岗岩的淋滤和萃取。

References

Alvin M P, Dunphy J M, Groves D I. 2004. Nature and genesis of a carbonatite-associated fluorite deposit at Speewah, East Kimberley region, Western Australia [J]. *Mineralogy and Petrology*, 80:127-153.

Bau M. 1991. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the

oxidation state of Europium [J]. *Chemical Geology*, 93: 219-230.

Bau M, Dulski P. 1995. Comparative study of Yttrium and rare-earth element behaviors in fluorine-rich hydrothermal fluids[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 119: 213-223.

Bau M. 1996. Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: Evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 123: 323-333.

Boynton W V. 1984. Cosmochemistry of the rare earth elements: Meteorites studies [J]. *Developments in Geochemistry*, 2: 63-114.

Cao Junchen. 1995. REE geochemical characteristics of epithermal vein fluorite deposits in south china [J]. *Geochimica*, 24(3): 225-234(in Chinese with English abstract).

Cao Juncheng. 1997. Geochemistry of REE of fluorite deposit and physical properties of fluorite mineral in China [J]. *Geology and Prospecting*, 33(2): 18-23(in Chinese with English abstract)

Chen Xinli, Wang Wuxian, Liu Zengzheng, Li Kekun. 2017. Geochemical characteristics and genesis of rare earth elements in flavelite deposits[J]. *World Nonferrous Metals*, (4): 159-164(in Chinese with English abstract).

Ding Zhenju, Yao Shuzhen, Liu Congqiang, Zhou Zonggui, Yang Mingguo. 2003. The characteristics of exhalation-sedimentary deposit of Donggouba polymetal deposit: Evidence from ore's REE composition[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 19(4): 792-798(in Chinese with English abstract).

Graf J L. 1977. Rare earth elements as hydrothermal tracers during the formation of massive sulfide deposits in volcanic rocks[J]. *Economic Geology*, 72: 527-548.

Han Wenbin, Zhang Wenyu. 1985. The relationship between fluorite mineralization and subvolcanic rocks in Wuyi Dongyang area, Zhejiang Province [J]. *Zhejiang Geology*, 1(2): 28-36.

He Gaowen, Sun Xiaoming, Yang Shengxiong, Zhu Kechao, Song Chengbing. 2011. A comparison of REE geochemistry between polymetallic nodules and cobalt-rich crusts in the Pacific Ocean [J]. *Geology in China*, 38(2): 462-472(in Chinese with English abstract).

Huang Fan, Wang Denghong, Chen Yunchuang, Wang Chenghui, Tang Juxing, Chen Zhenghui, Wang Liqiang, Liu Shanbao, Li Jiankang, Li Chao, Zhang Changqing, Ying Lijuan Wang Yonglei, Li Lixing. 2013. REE characteristics of molybdenites from endogenous molybdenum deposits China [J]. *Geology in China*, 40(1): 287-301 (in Chinese with English abstract).

Li Changjiang, Jiang Xuliang. 1991. The minerogenetic model of two types of fluorite deposits in southeastern China [J]. *Acta Geologica Sinica*, (3): 263-274(in Chinese with English abstract).

Liu Yingjun, Cao Liming. 1987. *Element Geochemistry Introduction*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 194-205 (in Chinese with English abstract).

Moller P, Parekh P P, Schneider H J. 1976. The application of Tb/Ca -

- Tb/La bundance ratios to problems of fluorspar genesis[J]. Mineralium Deposita, 11(1): 111–116.
- Peng Jiantang, Hu Ruizhong, Qi Liang, Jiang Guohao. 2002. REE geochemistry of fluorite from the Qinglong antimony deposit and its geological implications [J]. Chinese Journal of Geology, 37(3): 277–287(in Chinese with English abstract).
- Pan Guitang, Xiao Qinghui, Lu Songnian, Den Jinfu, Feng Yimin, Zhang Kexin, Zhang Zhiyong, Wang Fangguo, Xing Guangfu, Hao GuoJie, Feng Yanfang. 2009. Subdivision of tectonic units in China [J]. Geology in China, 36(1): 1–28 (in Chinese with English abstract).
- Qin Yan, Wang Denghong, Sheng Jifu, Wang Yan. 2019. A review of research achievements on REE geochemistry of tungsten deposits in China[J]. Geology in China, 46(6): 1300–1311 (in Chinese with English abstract).
- Sun Yumei. 2015. Suggestion and the dynamic analysis of exploitation and utilization of fluorite resources in Inner Mongolia [J]. Geological Survey of China, 2(3):10–13(in Chinese with English abstract).
- Sun Hairui, Huang Zhilong, Zhou Jiayi, Leng Chengbiao, Gan Ting. 2014. Rare earth elements geochemistry of fluorite in hydrothermal deposits and its geological significance [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 33(1): 185–193(in Chinese with English abstract).
- Schneider H J, Moller P, Parekh P P. 1975. Rare earth element distribution in fluorites and carbonate sediments of the east Alpine mid Triassic sequences in the Nordliche Kalkalpen[J]. Mineralium Deposita, 10: 330–344.
- Wang Meng, Huang Jianhe. 2018. Application of integrated geophysical prospecting in fluorite orebody exploration [J]. Geology of China, 30(S1): 118–124(in Chinese with English abstract).
- Wang Liqiang, Cheng Wenbin, Luo Maocheng, Xiang Haoyu. 2012. A study of metallic sulfides, quartz REE composition characteristics and genesis of the Mengya'a lead–zinc deposit[J]. Geology in China, 39(3): 740–749(in Chinese with English abstract).
- Wang Guozhi, Hu Ruizhong, Liu Ying, Sun Guosheng, Su Wenchao, Liu Hong. 2003. REE geochemical characteristic from fluorite in Qinglong antimony deposit, south–western Guizhou [J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 23(2): 62–65(in Chinese with English abstract).
- Wang Jiping, Shang Pengqiang, Xiong Xianxiao, Yang Huiyan, Tang Rao. 2015. Metallogenic regularities of fluorite deposits in China [J]. Geology in China, 42(1): 18–32(in Chinese with English abstract).
- Wu Jianliang, Yin Xianke, Wang Bo, Liu Wen, Lei Chuanyang, Li Wei, Zhang Wei. 2019. Geochemistry and geochronotry of intermediate–basic dikes in Awengcuo area of north Tibet and intraplate extensional structures[J]. Geology in China, 46(6): 1356–1371 (in Chinese with English abstract).
- Wang Zhonggang, Yu Xueyuan, Zhao Zhenhua. 1989. REE Chemistry[M]. Beijing: Science Press, 83–93(in Chinese with English abstract).
- Xu Cheng, Huang Zhinglong, Qi Liang, Li Wenbo, Liu Congqiang. 2001. Factors affecting the REE patterns of fluorites in Maoniuping REE deposit, Sichuan Province [J]. Acta Mineralogica Sinica, 21(3):556–559(in Chinese with English abstract).
- Yang Jinwen, Wang Liankui, Zhang Shaoli, Xu Wenxin. 1988. REE characteristics of micas from petrogeno mineralization series granites in South China[J]. Acta Petrologica Sinica, 8(4): 336–343 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Jianghai, Su Yang, Wu Ligang. 2014. Geological characteristics and prospecting methods of fluorite deposit in Fujian Province [J]. West–China Exploration Engineering, 26(6): 154–157(in Chinese with English abstract).
- Zhang Jianfang, Xie Huaisheng, Xu Xingmiao, Gong Ruijun. 2013. Geological and geochemical characteristics and tectonic and prospecting significance of the Shanxi–Guangshan intrusions in Lizhu area, Zhejiang Province [J]. Geology in China, 40(2): 403–413(in Chinese with English abstract).
- Zou Hao, Fang Yi, Chen Hemaoy, Xiao Guang, Xu Zhan Zhang. 2014. REE geochemistry and genesis of the Xiachen fluorite deposit in Tiantai basin, Zhejiang Province[J]. Geology in China, 41(4): 1375–1386(in Chinese with English abstract).
- Zhao Shengmin, Nie Fengjun, Jiang Sihong, Bai Daming. 2002. REE geochemistry and genesis of Dongqiyishan fluorite deposit, Inner Mongolia[J]. Mineral Deposits, 21(3): 311–316(in Chinese with English abstract).
- Zhang Xingyang, Gu Jiayu, Luo Ping. 2004. Fluorite origin and petroleum reservoir in Well TZ–45 in Tarim basin [J]. Xinjiang Petroleum Geology, 25(5): 479–482(in Chinese with English abstract).
- Zhang Xingyang, Gu Jiayu, Luo Ping, Zhu Rukai, Luo Zhong. 2006. Genesis of the fluorite in the Ordovician and its significance to the petroleum geology of Tarim basin[J]. Acta Petrologica Sinica, 22(8): 2220–2228(in Chinese with English abstract).
- Zhang Chengxin, Shang Pengqiang, Jiao Sen, Wei Longfei, Zhao Han, Jiang Zhenning, Cao Guangyuan, Dai Xiaoguang, Wang Yanchao. 2019. Geological characteristics and genesis analysis of fluorite deposits in Harqin Banner area of Inner Mongolia[J]. Geological Survey of China, 6(6): 79–87(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 曹俊臣. 1995. 华南低温热液脉状萤石矿床稀土元素地球化学特征[J]. 地球化学, 24(3): 225–234.
- 曹俊臣. 1997. 中国萤石矿床稀土元素地球化学及萤石的矿物物理特征[J]. 地质与勘探, 33(2): 18–23.
- 陈新立, 王无限, 刘增政, 栗克坤. 2017. 福建省光泽县寨里–司前地区萤石矿床稀土元素地球化学特征及成因分析[J]. 世界有色金属,

- (4): 159-164.
- 丁振举,姚书振,刘丛强,周宗桂,杨明国. 2003. 东沟坝多金属矿床喷流沉积成矿特征的稀土元素地球化学示踪[J]. 岩石学报, 19(4): 792-798.
- 韩文彬,张文育. 1985. 浙江武义—东阳一带萤石矿化与次火山岩的成生关系[J]. 浙江地质, 1(2): 28-36.
- 何高文,孙晓明,杨胜雄,朱克超,宋成兵. 2011. 太平洋多金属结核和富钴结壳稀土元素地球化学对比及其地质意义[J]. 中国地质, 38(2): 462-472.
- 黄凡,王登红,陈毓川,王成辉,唐菊兴,陈郑辉,王立强,刘善宝,李健康,李超,张长青,应立娟,王永磊,李立兴. 2013. 中国铅矿中辉钼矿的稀土元素地球学及其应用[J]. 中国地质, 40(1): 287-301.
- 李长江,蒋叙良. 1991. 中国东南部两类萤石矿床的成矿模式[J]. 地质学报, (3): 263-274.
- 刘英俊,曹励明. 1987. 元素地球化学导论[M]. 北京: 地质出版社. 194-205.
- 彭建堂,胡瑞忠,漆亮,蒋国豪. 2002. 晴隆梯矿床中萤石的稀土元素特征及其指示意义[J]. 地质科学, 37(3): 277-287.
- 潘桂棠,肖庆辉,陆松年,邓晋福,冯益民,张克信,张智勇,王方国,邢光福,郝国杰,冯艳芳. 2009. 中国大地构造单元划分[J]. 中国地质, 6(1): 1-28.
- 秦燕,王登红,盛继福,王岩. 2019. 中国不同类型钨矿床稀土元素地球化学研究成果综述[J]. 中国地质, 46(6): 1300-1311.
- 孙玉梅. 2015. 内蒙古萤石矿资源开发利用动态分析与建议[J]. 中国地质调查, 2(3): 10-13.
- 孙海瑞,黄智龙,周家喜,冷成彪,甘婷. 2014. 热液矿床中萤石的稀土元素地球化学及其地质意义[J]. 岩石矿物学杂志, 33(1): 185-193.
- 王猛,黄俭合. 2018. 综合物探方法在萤石矿勘查中的应用[J]. 中国煤炭地质, 30(S1): 118-124.
- 王立强,程文斌,罗茂澄,向浩予. 2012. 西藏蒙亚啊铅锌矿床金属硫化物、石英稀土元素组成特征及其成因研究[J]. 中国地质, 39(3): 740-749.
- 王国芝,胡瑞忠,刘颖,孙国胜,苏文超,刘宏. 2003. 黔西南晴隆梯矿区萤石的稀土元素地球化学特征[J]. 矿物岩石, 23(2): 62-65.
- 王吉平,商朋强,熊先孝,杨辉艳,唐尧. 2015. 中国萤石矿成矿规律[J]. 中国地质, 42(1): 18-32.
- 吴建亮,尹显科,王波,刘文,雷传扬,李威,张伟. 2019. 藏北阿翁错地区中基性脉岩年代学、地球化学特征及其板内伸展构造作用[J]. 中国地质, 46(6): 1356-1371.
- 王中刚,于学元,赵振华. 1989. 稀土元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社. 90-225.
- 许成,黄智龙,漆亮,李文博,刘丛强. 2001. 四川牦牛坪稀土矿床萤石REE配分模式的影响因素[J]. 矿物学报, 21(3): 556-559.
- 杨金文,王联魁,张绍立,徐文欣. 1988. 华南花岗岩成因演化的云母稀土元素特征[J]. 矿物学报, 8(4): 336-343.
- 张江海,苏阳,吴立岗. 2014. 福建某地萤石矿地质特征及找矿方法初探[J]. 西部探矿工程, 26(6): 154-157.
- 张建芳,解怀生,许兴苗,龚瑞君. 2013. 浙江漓渚地区栅溪—广山岩体地质地球化学特征、构造及找矿意义[J]. 中国地质, 40(2): 403-413.
- 邹灏,方乙,陈合毛,肖广,徐旃章. 2014. 浙江天台盆地陈萤石矿稀土元素地球化学特征及成因[J]. 中国地质, 41(4): 1375-1386.
- 赵省民,聂凤军,江思宏,白大明. 2002. 内蒙古东七一山萤石矿床的稀土元素地球化学特征及成因[J]. 矿床地质, 21(3): 311-316.
- 张兴阳,顾家裕,罗平. 2004. 塔中45井萤石成因与油气成藏[J]. 新疆石油地质, 25(5): 479-482.
- 张兴阳,顾家裕,罗平,朱如凯,罗忠. 2006. 塔里木盆地奥陶系萤石成因及油气地质意义[J]. 岩石学报, 22(8): 2220-2228.
- 张成信,商朋强,焦森,魏龙飞,赵寒,姜振宁,曹光远,代晓光,王艳超. 2019. 内蒙古喀喇沁旗地区萤石矿床地质特征及成因探讨[J]. 中国地质调查, 6(6): 79-87.