



引文格式: 刘天航, 唐卫东, 高永宝, 等. 内蒙古北山花石头山萤石矿床成因: 萤石微量、稀土和 H-O 同位素制约[J]. 西北地质, 2024, 57(4): 66-79. DOI: 10.12401/j.nwg.2024044

Citation: LIU Tianhang, TANG Weidong, GAO Yongbao, et al. Genesis of the Huashitoushan Fluorite Deposit, Beishan, Inner Mongolia: Constraints from Trace Elements, REE and H-O Isotope Geochemistry of Fluorite[J]. Northwestern Geology, 2024, 57(4): 66-79. DOI: 10.12401/j.nwg.2024044

## 内蒙古北山花石头山萤石矿床成因: 萤石微量、 稀土和 H-O 同位素制约

刘天航<sup>1</sup>, 唐卫东<sup>1</sup>, 高永宝<sup>1,2</sup>, 魏立勇<sup>1,\*</sup>, 何佳乐<sup>1</sup>, 范堡程<sup>1,2</sup>, 张羽<sup>1</sup>, 董梦杰<sup>1</sup>

(1. 中国地质调查局金矿勘查技术创新中心, 中国地质调查局西安矿产资源调查中心, 陕西 西安 710100; 2. 中国地质调查局西安地质调查中心, 陕西 西安 710119)

**摘要:** 花石头山萤石矿是北山成矿带东段新发现的具有中-大型潜在资源的萤石矿床, 矿体位于梭梭井黑云母二长花岗岩外接触带, 受 NE 向、近 SN 向断裂构造控制, 赋矿围岩主要为西双鹰山组石英砂岩和粉砂岩夹灰岩透镜体。笔者在对花石头山萤石矿床地质特征研究基础上, 开展萤石微量、稀土和 H-O 同位素地球化学特征研究。结果显示, 9 件萤石样品均表现出 MREE 相对 LREE 和 HREE 强烈富集, 标准配分曲线呈“倒 V”型。Eu 的正异常 (1.11~1.25) 和 Ce 的负异常 (0.90~0.95) 指示成矿流体来源相同且为较低温度的弱氧化环境。此外, 萤石样品的 La/Ho-Y/Ho 特征也表明形成这些萤石的成矿流体可能为同期同源的富 F 流体。5 件萤石中的  $\delta D_{V-SMOW}$  和  $\delta^{18}O_{V-SMOW}$  值分别为  $-109.7\text{‰} \sim -99.4\text{‰}$  (平均值为  $-104.3\text{‰}$ ) 和  $-3.1\text{‰} \sim -1.9\text{‰}$  (平均值为  $-2.3\text{‰}$ ), 表明成矿流体为岩浆水和大气降水的混合热液。Tb/La-Tb/Ca 特征进一步表明花石头山萤石矿床是岩浆热液作用的产物。此外, 全部萤石样品中仅 Sb 元素相对围岩 (西双鹰山组、北山地区和地壳) 表现为不同程度富集, 其余元素均呈不同程度亏损。两件黑云母二长花岗岩的稀土标准配分曲线呈右倾型, LREE 相对 HREE 强烈富集。结合矿床地质特征, 认为花石头山萤石矿床形成于中低温弱氧化还原环境, 成矿流体为岩浆水和大气降水的混合热液, 成矿物质 F 主要来源于黑云母二长花岗岩, Ca 主要来源于西双鹰山组, 成因类型为中低温热液充填型矿床。

**关键词:** 萤石矿床; 微量元素; 稀土元素; H-O 同位素; 内蒙古

中图分类号: P619.21+5

文献标志码: A

文章编号: 1009-6248(2024)04-0066-14

### Genesis of the Huashitoushan Fluorite Deposit, Beishan, Inner Mongolia: Constraints from Trace Elements, REE and H-O Isotope Geochemistry of Fluorite

LIU Tianhang<sup>1</sup>, TANG Weidong<sup>1</sup>, GAO Yongbao<sup>1,2</sup>, WEI Liyong<sup>1,\*</sup>, HE Jiale<sup>1</sup>, FAN Baocheng<sup>1,2</sup>,  
ZHANG Yu<sup>1</sup>, DONG Mengjie<sup>1</sup>

(1. Technology Innovation Center for Gold Ore Exploration of China Geological Survey, Xi'an Center of Mineral Resources Survey, China

收稿日期: 2024-02-05; 修回日期: 2024-04-25; 责任编辑: 曹佰迪

基金项目: 陕西省自然科学基金基础研究计划 (2023-JC-QN-0362) 和中国地质调查局项目 (DD20211552, DD20243052) 联合资助。

作者简介: 刘天航 (1989-), 男, 硕士, 工程师, 主要从事矿产地质调查及矿床地球化学研究工作。E-mail: 412407885@qq.com。

\* 通讯作者: 魏立勇 (1981-), 男, 正高级工程师, 主要从事区域成矿及矿产调查评价工作。E-mail: 23760911@qq.com。

Geological Survey, Xi'an 710100, Shaanxi, China; 2. Xi'an Center of China Geological Survey, Xi'an 710119, Shaanxi, China)

**Abstract:** The Huashitoushan fluorite deposit is a newly discovered fluorite deposit with medium-large potential resources in the eastern part of the Beishan metallogenic belt. The orebodies are located in the outer contact zone of the Suosuoqing biotite monzogranite and are controlled by NE and NS faulted structure. The host rock is mainly quartz sandstone and siltstone with limestone lens of Xishuangyingshan Formation. On the basis of studying the geological characteristics of the Huashitoushan fluorite deposit, carry out the studies of trace element, REE and H-O isotope geochemistry. The results show that 9 fluorite samples showed strong enrichment of MREE relative to LREE and HREE, and the standard partition curve showed an "inverted V" shape. Positive Eu anomaly (1.11~1.25) and negative Ce anomaly (0.90~0.95) indicate a weakly oxidizing environment with the same source of ore-forming fluids and lower temperature. In addition, the characteristics of La/Ho-Y/Ho of the fluorite samples indicate that the ore-forming fluid may be a contemporaneous and homologous F-rich fluid. The  $\delta D_{V-SMOW}$  values of the 5 fluorites ranged between  $-109.7\%$  and  $-99.4\%$  (average value is  $-104.3\%$ ), while the  $\delta^{18}O_{V-SMOW}$  values ranged between  $-3.1\%$  and  $-1.9\%$  (average value is  $-2.3\%$ ), which indicating that the ore-forming fluid is a mixed hydrothermal solution of atmospheric water and magmatic water. The characteristics of Tb/La-Tb/Ca also indicates that the Huashitoushan fluorite deposit is magmatic hydrothermal. Moreover, only Sb in all fluorite samples is enriched compared to wall rock(Xishuangyingshan Formation, Beishan Orogenic Belt and Crustal), while other elements are depleted, which indicating that the fluorite deposit belongs to the category of medium-low temperature deposits. The REE standard distribution curves of two biotite monzogranites show a right inclination, and LREE is strongly enriched relative to HREE. Combined with the geological characteristics of the deposit, it is believed that the Huashitoushan fluorite deposit was formed in a weakly oxidizing environment with lower temperature. The ore-forming fluid is a mixed hydrothermal solution of magmatic water and atmospheric water, the ore-forming material F is mainly derived from biotite monzogranite, and the Ca mainly comes from the Xishuangyingshan Formation. Therefore, it can be inferred that the Huashitoushan fluorite deposit is a medium-low-temperature hydrothermal, structure filling type deposit.

**Keywords:** fluorite deposit; trace elements; REE; H-O isotopes; Inner Mongolia

萤石主要成分为  $CaF_2$ , 在所有矿物中其氟含量最高, 是工业上氟元素的主要来源。随着科学技术快速发展, 中、高端含氟材料在新材料、新能源、新医药、新一代信息技术和航空航天等领域的应用与日俱增, 已成为新兴产业领域的关键原材料, 也是中国对冲外部风险的重要战略性非金属矿产资源(刘艳飞等, 2019; Zou et al., 2020; 许海等, 2021; 陈军元等, 2021; Yang et al., 2022)。近几年, 欧美等西方国家相继将萤石列为重点保障的关键矿产(王自国等, 2020)。随着世界经济和战略新兴产业快速发展, 世界各国对于萤石矿产资源的需求量日益增长。立足国内保障萤石资源安全已成为中国的战略需求, 因此对国内萤石矿床的深入研究及寻找意义重大(戴开明等, 2021; 高永宝等, 2023)。

近几年来, 北山成矿带东段除已知的东七一山、交叉沟、沙红山南和神螺山萤石矿床外, 相继新发现

金蟾岭、豆角梁、黑石山东、花石头山等中-小型萤石矿床(点), 显示该区萤石较大找矿潜力(张振亮等, 2022)。其中, 花石头山萤石矿床位于东七一山大型萤石矿床东南部成矿有利区, 为中国地质调查局西安矿产资源调查中心项目在该区开展 1:5 万矿产地质调查评价时新发现。后期引领地方企业对其开展商业性勘查, 最新勘查工作显示该矿床已达到中型规模, 其潜在资源具大型规模。该萤石矿床的发现不仅增强了区内萤石找矿信心而且扩大了区域萤石资源潜力。前人仅对东七一山萤石矿开展过相关工作, 研究表明, 矿床成矿流体以岩浆热液为主, 成矿物质 F 主要来源于深部碱长花岗岩大岩体, Ca 主要来源于大理岩地层, 矿床成矿时代为燕山晚期, 成因类型为岩浆热液型(刘天航等, 2023)。区内关于萤石矿床的研究工作相对较少, 大多数工作仅停留在找矿勘查和勘探阶段, 对矿床的地球化学特征研究程度较低, 且关于

矿床成矿时代和成因机制等方面的研究明显不足。笔者在对花石头山萤石矿床地质特征详细调查的基础上,通过开展萤石微量、稀土元素地球化学特征及H-O同位素分析,探讨萤石矿床成矿物质来源及成因,为在北山地区寻找类似成因的萤石矿床提供理论依据。

## 1 区域地质概况

研究区大地构造位置为北山造山带之公婆泉早古生代岩浆弧,该岩浆弧北部以石板井-小黄山深大断裂为界,南部以白云山-月牙山-洗肠井蛇绿混杂岩带为界,呈近EW向展布于内蒙古北山地区的公婆泉、石板井及东七一山一带(辛后田等,2020)。

区内出露地层主要有:长城系古铜井群、蓟县-青白口系、下寒武统、奥陶系和下白垩统。受月牙山-洗肠井早古生代蛇绿构造混杂岩影响,区内构造主要以NW向、NE向及近EW向脆韧性剪切带和断裂构造为主。区内岩浆岩分布广泛,岩石类型较为复杂。加里东早期以辉绿岩、辉长岩、闪长岩等中基性岩为主,呈小的岩基、岩株产出,与月牙山-洗肠井蛇绿构造混杂岩带岛弧有关,晚期为大规模侵入的鹰嘴红山黑云母二长花岗岩;华力西期以石英闪长岩和梭梭井黑云母二长花岗岩为主;印支期和燕山期侵入岩在区内出露规模较小。

区内与萤石成矿相关的岩浆岩主要有碱长花岗岩、黑云二长花岗岩、正长花岗岩和二长花岗岩等,这些岩浆岩建造具富碱和高酸特点,副矿物组合中常见萤石、黄玉、金红石等。区内NW向构造控制着金、铜、铁、萤石等矿床(点)的分布,而次级的NE向、近EW向和近SN向构造控制着矿体的空间展布形态。其中,NE向、近SN向和近EW向断裂构造是区内萤石矿主要控矿构造,而NE向和近SN向张性构造是萤石矿最为有利的成矿构造。

## 2 矿床地质特征

### 2.1 矿区地质特征

花石头山萤石矿床位于梭梭井黑云母二长花岗岩外接触带1~1.5 km范围内的断裂构造系统中,矿区大面积被第四系砂砾石所覆盖(图1b)。矿区出露地层主要为上寒武统—下奥陶统西双鹰山组和下白

垩统赤金堡组,西双鹰山组岩性主要为黄绿色细粒石英砂岩、长石砂岩夹硅质岩和粉砂岩夹灰岩透镜体,赤金堡组岩性主要为褐红色中-厚层状砾岩、砂岩和薄层状粉砂质泥岩。其中,西双鹰山组石英砂岩和粉砂岩夹灰岩透镜体为萤石矿主要赋矿岩性。矿区发育有两组断裂:一组为NE向压扭性断裂,具左行走滑特征;一组为近SN向张性断裂。矿区西南部出露中粗粒似斑状黑云母二长花岗岩,为晚二叠纪梭梭井复式岩体的一部分,岩石呈肉红色,中粗粒似斑状结构,主要矿物组成为斜长石、钾长石、石英和黑云母。岩体内岩脉较发育,多沿岩体内NE向、NW向节理和裂隙面贯入,主要有辉长岩脉和闪长玢岩脉。

### 2.2 矿体特征

通过大比例尺地质填图,在花石头山地区共发现受NE向和近SN向断裂构造控制萤石矿化蚀变带6条(I、II、III、IV、V、VI),以地表槽探工程控制共圈定出萤石矿体5条。物探和填图成果显示,矿区北侧及覆盖区仍有较大找矿空间。

I号矿化蚀变带经5条槽探工程控制,圈定出萤石矿体3条(I-1、I-2、I-3);V号矿化蚀变带经4条槽探工程控制,圈定出萤石矿体1条(V-1);VI号矿化蚀变带经4条槽探工程控制,圈定出萤石矿体1条(VI-1),主矿体为I-1、V-1和VI-1号矿体(图1c)。

I-1号矿体长约为657 m,真厚度为0.71~1.74 m,平均厚为1.35 m,主要呈脉状、透镜状产出。ZK04钻孔控制矿体斜深约为16 m,产状为 $143^{\circ}\angle 60^{\circ}\sim 85^{\circ}$ , $\text{CaF}_2$ 品位为16.52%~60.64%,平均品位为36.37%。

I-2号矿体长约为100 m,厚为0.79 m,主要呈透镜状产出, $\text{CaF}_2$ 品位为15.64%。I-3号矿体由1条槽探工程控制,长约为100 m,厚为0.87 m, $\text{CaF}_2$ 品位为35.84%。

V-1号矿体长约为398 m,真厚度为0.76~1.69 m,平均厚为1.06 m,主要呈脉状产出。HZK02钻孔控制矿体斜深约为45 m,产状为 $90^{\circ}\sim 114^{\circ}\angle 71^{\circ}\sim 86^{\circ}$ , $\text{CaF}_2$ 品位为21.24%~46.39%,平均品位为30.88%。

VI-1号矿体长约为500 m,真厚度为0.74~1.08 m,平均厚为0.92 m,主要呈脉状产出。ZK05钻孔控制矿体斜深约为46 m(图2),产状为 $108^{\circ}\sim 139^{\circ}\angle 51^{\circ}\sim 70^{\circ}$ , $\text{CaF}_2$ 品位为20.21%~53.58%,平均品位为32.62%。

综合分析花石头山地区钻孔见矿情况,认为花石头山萤石矿I、V和VI号矿体在50 m以浅延伸稳定且有变缓变厚、变富的趋势,I和V号构造蚀变带在

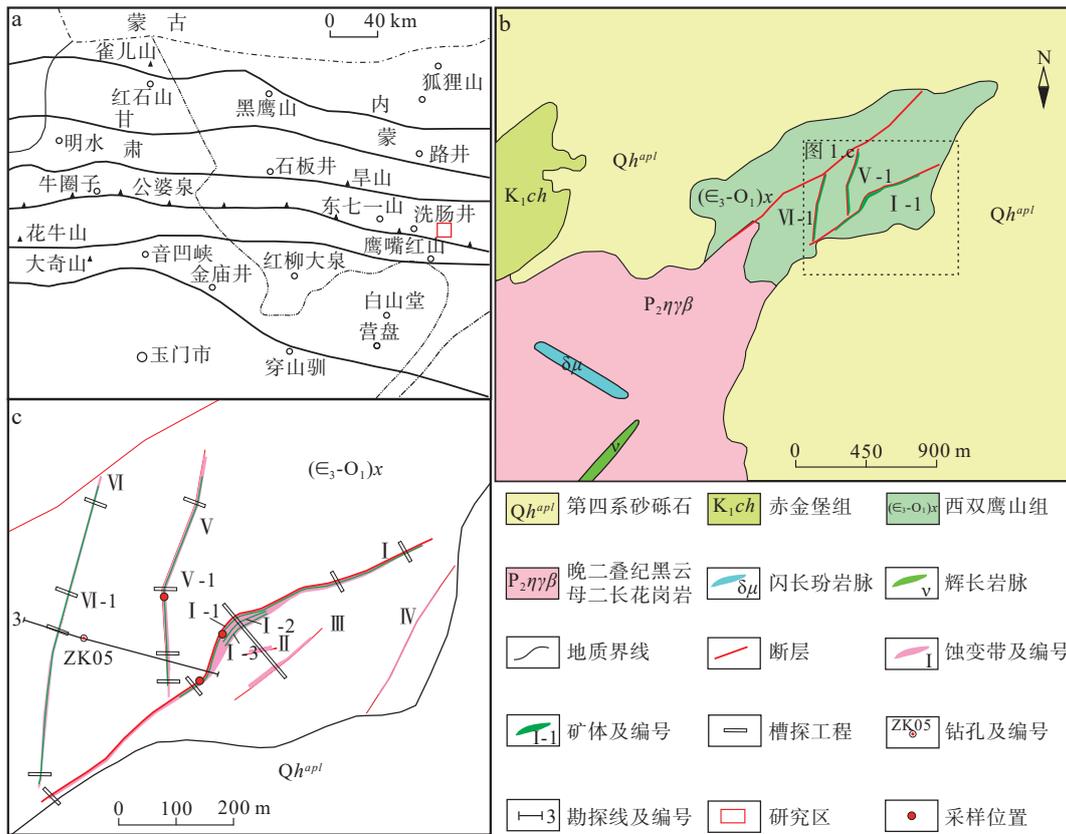


图1 北山地区构造简图与研究区位置(a)(据张善明等修, 2014)、花石头山萤石矿床地质图(b)和萤石构造蚀变带及矿体地质简图(c)

Fig. 1 (a) Schematic tectonic map of Beishan Orogenic Belt and the location of the study area, (b) geological map of the Huashitoushan fluorite deposit and (c) geological sketch map of fluorite mineralized alteration zone and orebody

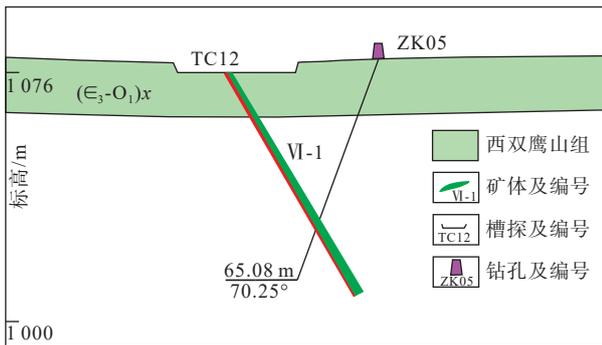


图2 花石头山萤石矿 3 号勘探线剖面示意图

Fig. 2 Profile of exploration line 3 in the Huashitoushan fluorite deposit

150 m 以浅延伸稳定且有变缓变厚趋势, 矿化强度减弱。

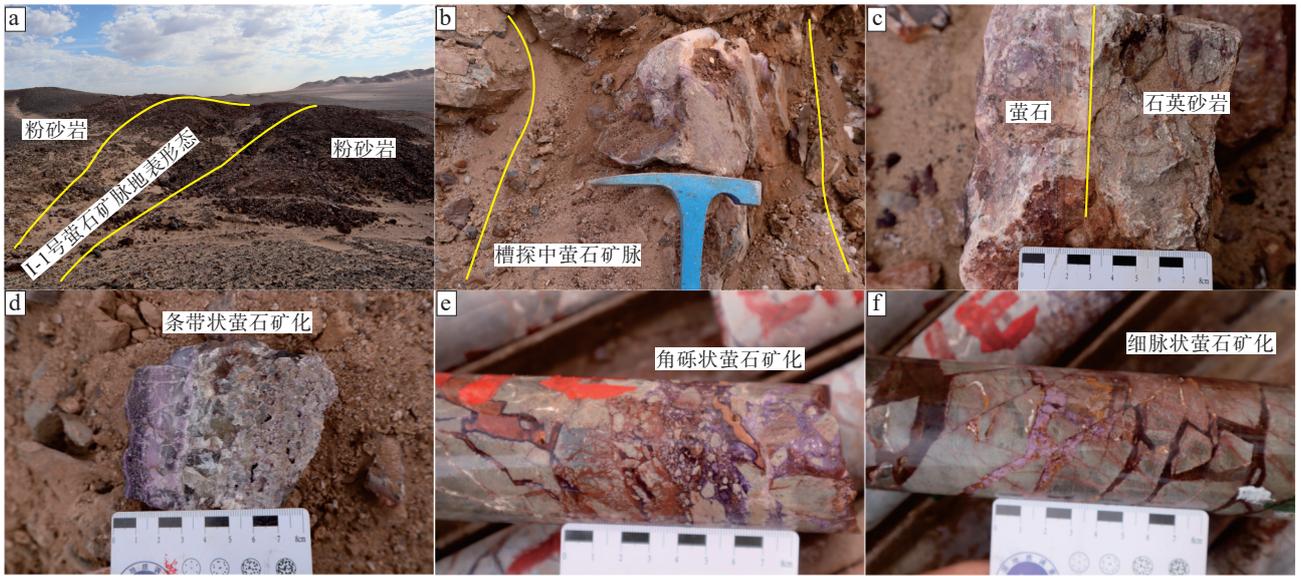
矿石矿物主要为萤石, 脉石矿物有石英、长石等。矿石结构主要为半自形-自形粒状结构, 其中粗粒状萤石多呈紫色、浅绿色、无色, 细粒状萤石多呈浅紫色、深紫色; 矿石构造主要有角砾状、块状、条带状、

细脉状、浸染状(图 3)。

近矿围岩蚀变主要为硅化, 次生蚀变见赤铁矿化、褐铁矿化和石膏化(图 4)。萤石矿体底板蚀变整体较弱, 且分布范围小, 约为 1 m; 顶板蚀变强烈且分布范围较大, 宽度约为 1~5 m。硅化主要为石英、石髓, 白色、灰白色, 细粒、隐晶质结构, 集合体呈脉状、团块状构造, 多与萤石密切共生。赤铁矿, 红褐色, 多呈细脉状、粉末状, 多沿石英砂岩、萤石裂隙面发育。褐铁矿化主要为铁的氢氧化物, 黄褐色-红褐色, 呈细脉状、粉末状与萤石矿脉密切共生, 或沿石英砂岩、粉砂岩节理面、裂隙面发育。石膏, 白色、无色透明, 多呈纤维状集合体, 解理极完全, 硬度小于指甲, 多呈层状。

### 3 样品特征及分析方法

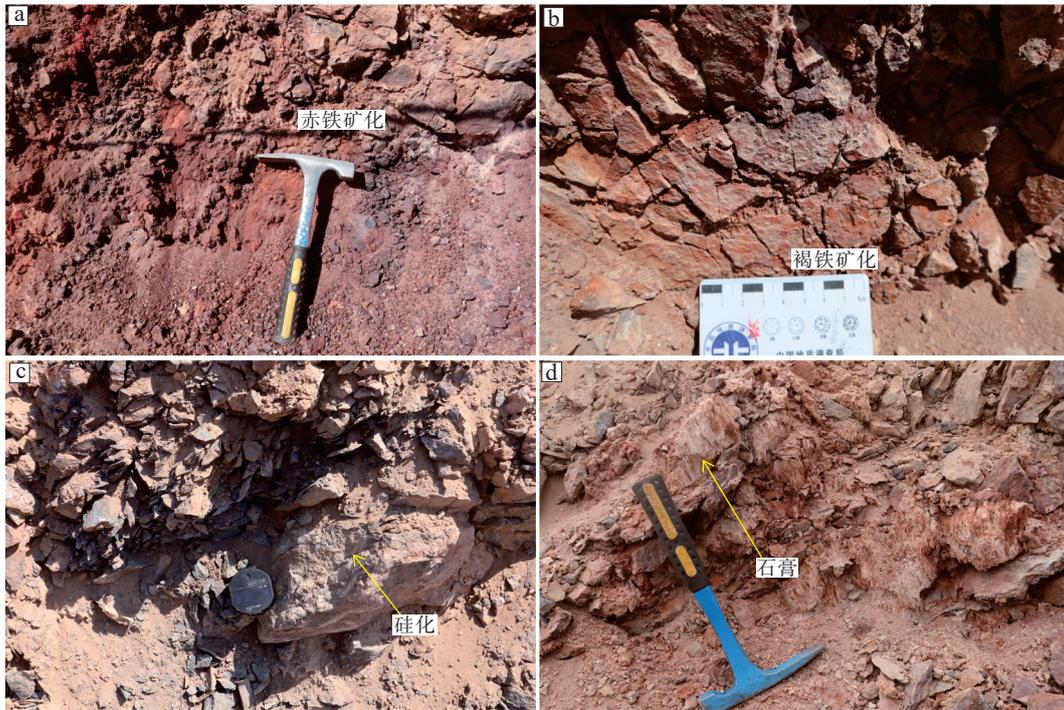
本次研究的 14 件样品采自花石头山萤石矿床 I 和 V 号矿体, 能够代表矿床矿石特征。萤石样品颜色以紫色和无色为主, 样品详细特征见表 1。萤石单矿



a. I-1号萤石矿脉地表展布形态；b.地表槽探工程中萤石矿脉形态；c.地表槽探中块状构造萤石矿石；d.地表槽探中条带状构造萤石矿石；e.钻孔中角砾状构造萤石矿石；f.钻孔中细脉状构造萤石矿石

图3 花石头山萤石矿脉及矿石特征

Fig. 3 Characteristic of veins and ores in the Huashitoushan fluorite deposit



a.矿体上盘围岩中次生赤铁矿；b.次生蚀变褐铁矿；c.近矿围岩中硅化石英细脉；d.槽探中次生蚀变石膏

图4 花石头山萤石矿围岩蚀变特征

Fig. 4 Alteration characteristic of the surrounding rock in the Huashitoushan fluorite deposit

物分选在西安兆年矿物测试技术有限公司完成,纯度大于99%。

9件萤石单矿物的微量和稀土元素分析在北京核工业研究院分析测试研究中心完成,分析方法为ICP-

MS外标法直接测定,测试仪器为ELEMENT XR等离子体质谱仪,检测下限为 $n \times 10^{-13} \sim n \times 10^{-12}$ ,检测误差小于10%,实验温度22.5℃,实验相对湿度20%。

5件萤石流体包裹体的H-O同位素分析在西北

表1 花石头山萤石矿床样品特征一览表

Tab. 1 The feature of samples selected from the Huashitoushan fluorite deposit

样品位置	样品编号	样品特征	目标矿物	分析项目
I号矿体	WXHTC01-1	紫色块状萤石矿石	中粒紫色萤石	微量、稀土
	WXHTC01-2	紫色块状萤石矿石	中粒紫色萤石	
	WXHTC02-1	紫色块状萤石矿石	中粒紫色萤石	
	WXHTC02-2	紫色-无色条带状萤石矿石	细粒紫色萤石	
	WXHTC02-3	紫色-无色条带状萤石矿石	细粒紫色萤石	
	WXHTC06-3	紫色块状萤石矿石	中粒紫色萤石	
V号矿体	WXHTC06-4	紫色块状萤石矿石	中粒紫色萤石	微量、稀土
	WXHTC06-5	紫色-无色条带状萤石矿石	细粒无色萤石	
	WXHTC06-6	紫色-无色条带状萤石矿石	细粒无色萤石	
I号矿体	HS01	紫色块状萤石矿石	中粒紫色萤石	H-O同位素
	HS02	紫色块状萤石矿石	中粒紫色萤石	
	HS03	紫色块状萤石矿石	中粒紫色萤石	
	HS04	浅紫-无色条带状萤石矿石	细粒无色萤石	
	HS05	浅紫-无色条带状萤石矿石	细粒无色萤石	

大学大陆动力学国家重点实验室完成,采用的仪器为253plu稳定气体同位素质谱仪,分析结果以SMOW为标准。O同位素分析采用BrF<sub>5</sub>法,H同位素采用爆裂法取水锌还原法,二者分析精度分别为±0.2‰和±1‰。

## 4 分析结果

### 4.1 微量元素地球化学特征

花石头山萤石矿床萤石样品的微量元素含量见表2。全部萤石样品中的微量元素除Ba和Sr含量大于 $25.00 \times 10^{-6}$ ,其余均小于 $25.00 \times 10^{-6}$ 。与地壳元素丰度(黎彤,1976)相比,萤石样品中微量元素(除稀土元素外)含量普遍较低,全部样品的Bi和Sb含量高于地壳元素丰度,个别样品的Ba、Mo、W含量也高于地壳元素丰度。样品中Bi、Co、Cr、Rb、Mo、Ni、Cu、Pb、Zn的含量均远小于西双鹰山组平均值。9件萤石样品中的Ba和Sr含量分别为 $3.80 \times 10^{-6} \sim 1122.00 \times 10^{-6}$ 和 $116.00 \times 10^{-6} \sim 183.00 \times 10^{-6}$ (平均 $158.67 \times 10^{-6}$ ),其中,Ba的含量变化范围较大,Sr的含量较为稳定。

### 4.2 稀土元素地球化学特征

花石头山萤石矿床萤石和白云母二长花岗岩的稀土元素分析结果及特征参数见表3。所有萤石样品

的 $\Sigma\text{REE}$ (不含Y)含量介于 $23.09 \times 10^{-6} \sim 56.26 \times 10^{-6}$ (均值为 $39.68 \times 10^{-6}$ );Y元素含量介于 $21.30 \times 10^{-6} \sim 71.60 \times 10^{-6}$ (均值为 $44.22 \times 10^{-6}$ ),Y元素含量与其对应样品的总稀土元素含量接近,Y/ $\Sigma\text{REE}$ 值近似等于1。所有萤石样品的 $\Sigma\text{LREE}$ 含量为 $13.65 \times 10^{-6} \sim 29.99 \times 10^{-6}$ (均值为 $23.06 \times 10^{-6}$ ), $\Sigma\text{HREE}$ 含量介于 $10.97 \times 10^{-6} \sim 26.27 \times 10^{-6}$ (均值为 $16.62 \times 10^{-6}$ ), $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 值变化范围相当小(1.14~1.78,均值为1.42),且 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 值主要介于0.86~1.61(均值为1.21),表明萤石中LREE比HREE略微富集。白云母二长花岗岩 $\Sigma\text{REE}$ 值(不含Y)为 $155.44 \times 10^{-6} \sim 161.29 \times 10^{-6}$ (均值为 $158.37 \times 10^{-6}$ ); $\Sigma\text{LREE}$ 值为 $128.87 \times 10^{-6} \sim 133.96 \times 10^{-6}$ (均值为 $131.42 \times 10^{-6}$ ), $\Sigma\text{HREE}$ 值为 $26.57 \times 10^{-6} \sim 27.33 \times 10^{-6}$ (均值为 $26.95 \times 10^{-6}$ ), $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 值为4.85~4.9(均值为4.88),且 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 值为4.57~4.63(均值为4.60),表明白云母二长花岗岩中LREE非常富集。稀土元素标准配分图(图5)显示,所有萤石样品均表现出MREE相对LREE和HREE强烈富集,标准配分曲线呈“倒V”型;而白云母二长花岗岩表现出LREE相对HREE强烈富集,标准配分曲线呈“右倾”型。此外,萤石的 $\delta\text{Eu}$ 值为1.11~1.25,平均为1.17,呈弱的正异常,而 $\delta\text{Ce}$ 值为0.90~0.95,平均为0.92,呈弱的负异常;而白云母二长花岗岩 $\delta\text{Eu}$ 值为0.84~0.86,平均为0.85,呈负

表2 花石头山萤石矿床萤石和围岩的微量元素含量( $10^{-6}$ )Tab. 2 Trace element compositions ( $10^{-6}$ ) of fluorite and wall rock from Huashitoushan fluorite deposit

样品	WXHTC06-3	WXHTC06-4	WXHTC06-5	WXHTC06-6	WXHTC01-1	WXHTC01-2	WXHTC02-1	WXHTC02-2	WXHTC02-3	西双 鹰山组 (平均 值)	北山 地区 平均 值)	地壳 平均 值)
Li	8.3	0.945	5.23	4.42	1.24	6.75	0.243	0.985	0.167			21
Ba	85	13.1	45.9	228	57.9	59.7	15.5	1 122	3.8	752	568	390
Be	0.662	0.491	0.235	0.398	0.304	0.283	0.29	0.425	0.405			1.3
Bi	0.025	0.009	0.009	0.008	0.011	0.01	0.014	0.02	0.004	0.186	0.69	0.004
Cd	0.01	0.012	0.005	0.002	0.014	0.007	0.009	0.003	0.003			0.2
Co	1.51	1.78	1.41	1.74	1.72	1.16	1.37	1.68	1.49	10.3	9.43	25
Cr	0.916	0.17	0.218	0.613	0.28	0.201	0.024	0.53	0.07	447	44.94	110
Cs	0.845	0.138	0.433	0.505	0.151	0.65	0.062	0.243	0.073			1.4
Cu	1.9	1.18	3	1.72	1.04	0.959	0.263	1.42	0.4	89.4	18.21	63
Ga	0.256	0.183	0.201	0.281	0.109	0.28	0.059	0.307	0.081			18
Mo	0.214	0.265	1.5	0.209	0.551	0.394	0.185	0.165	0.108	1.25	0.76	1.3
Ni	24.3	24.9	24.5	24.3	22.7	22.2	22.4	21.3	21.6	34.7	23.38	89
Pb	1.15	0.272	4.19	0.332	0.732	1.18	1.56	1.39	0.243	15.6	17.57	12
Rb	1.34	0.294	0.461	0.678	0.185	0.484	0.113	0.703	0.101	91.6	86.48	78
Sb	1.94	0.442	2.51	1.01	2.16	3.29	0.609	0.914	1.13	0.553	0.52	0.6
Sc	1.88	2.2	1.05	1.78	1.56	1.08	1.4	1.63	2.02			18
Sr	183	166	167	176	142	116	145	176	157	64.7	275.3	480
Th	1.59	1.37	0.284	1.15	0.958	0.872	1.33	0.813	1.3	13.68	12.53	5.8
Tl	0.068	0.01	0.009	0.015	0.041	0.021	0.003	0.015	0.005			0.4
U	0.704	0.22	0.069	0.189	0.306	0.105	0.002	0.255	0.361	3	1.77	1.7
V	1.48	1.01	1.04	1.51	2.49	1.33	0.937	2.14	1.06	64.9	60.5	140
W	0.697	0.508	0.215	0.424	0.475	0.336	0.52	1.68	0.667	1.295	1.09	1.1
Zn	0.665	0.248	3.21	0.587	1.01	0.816	0.729	1.07	0.272	54.1	52.34	94

注：西双鹰山组和北山地区数据来源于陕西省地质调查中心(2012)。

异常,而 $\delta\text{Ce}$ 值为1.02~1.02,平均为1.02,呈弱的正异常。总体看,不同颜色萤石稀土标准配分曲线变化趋势一致,而黑云母二长花岗岩较萤石富集LREE,两者的HREE变化趋势基本一致。

#### 4.3 H、O同位素特征

萤石矿物中不含H和O,因此萤石矿物包裹体的H-O同位素组成可近似视为成矿流体的H-O同位素组成(杨世文等,2022;张苏坤等,2022)。花石头山萤石矿床I号矿体萤石的H-O同位素测试结果见表4,萤石中的 $\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}$ 值介于-109.7‰~-99.4‰,平均值为-104.3‰;萤石中的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值介于-3.1‰~-1.9‰,平均值为-2.3‰。

## 5 讨论

### 5.1 微量元素

花石头山萤石矿床矿物组合主要为萤石、石英和长石,不含硫化物。因此,萤石的微量元素特征可以代表成矿流体中的元素地球化学信息(金少荣等,2018)。在萤石微量元素相对地壳元素平均丰度的富集程度图(图6)上,仅Bi和Sb具有一定程度富集,其余元素均不同程度亏损,且Cd、Cr、Ga、Rb强烈亏损。此外,萤石中微量元素含量与西双鹰山组微量元素平均值、北山地区微量元素含量相比,仅低温Sb元素同

表3 花石头山萤石矿床萤石和黑云母二长花岗岩的稀土元素含量(10<sup>-6</sup>)及其特征值

Tab. 3 REE compositions (10<sup>-6</sup>) and characteristic values of fluorite and biotite monzogranite from Huashitoushan fluorite deposit

样品号	WXHTC06-3	WXHTC06-4	WXHTC06-5	WXHTC06-6	WXHTC01-1	WXHTC01-2	WXHTC02-1	WXHTC02-2	WXHTC02-3	SSJ02	SSJ03
La	4	3.58	1.73	2.95	2.92	2.69	3.2	3.55	3.49	25.4	23.8
Ce	9.1	8.59	4.28	7	6.62	5.82	7.79	8.25	8.85	59.4	56.4
Pr	1.34	1.38	0.71	1.14	1.04	0.892	1.29	1.3	1.5	7.67	7.45
Nd	7.16	7.97	4.03	6.35	5.77	4.82	7.57	7.39	8.84	32.1	31.8
Sm	2.91	3.99	2.01	3.2	2.81	2.12	3.63	3.81	5.09	7.27	7.25
Eu	1.25	1.81	0.889	1.43	1.26	0.994	1.6	1.63	2.22	2.12	2.17
Gd	3.75	5.59	2.53	4.31	3.82	2.81	5.01	5.12	7.3	8.22	8.18
Tb	0.851	1.26	0.582	0.959	0.884	0.659	1.16	1.09	1.63	1.25	1.25
Dy	4.63	6.87	3.07	5.12	4.83	3.61	6.29	5.65	8.52	7.41	7.14
Ho	0.888	1.26	0.581	0.961	0.929	0.672	1.18	1.05	1.57	1.47	1.42
Er	2.17	2.98	1.32	2.26	2.22	1.62	2.84	2.45	3.7	4.17	4.02
Tm	0.304	0.392	0.173	0.308	0.31	0.229	0.37	0.318	0.488	0.57	0.54
Yb	1.68	2.13	1.05	1.67	1.67	1.21	2.09	1.85	2.73	3.70	3.51
Lu	0.22	0.27	0.135	0.205	0.212	0.158	0.269	0.233	0.329	0.54	0.51
Y	38.1	59.5	21.3	44.5	41.1	28.8	52.2	40.9	71.6	36.3	34.8
ΣREE	40.25	48.07	23.09	37.86	35.30	28.30	44.289	43.691	56.26	161.29	155.44
LREE	25.76	27.32	13.65	22.07	20.42	17.34	25.08	25.93	29.99	133.96	128.87
HREE	14.49	20.75	9.44	15.79	14.88	10.97	19.21	17.76	26.27	27.33	26.57
LREE/HREE	1.78	1.32	1.45	1.40	1.37	1.58	1.31	1.46	1.14	4.90	4.85
(La/Yb) <sub>N</sub>	1.61	1.13	1.11	1.19	1.18	1.50	1.03	1.29	0.86	4.63	4.57
δEu	1.16	1.17	1.21	1.18	1.18	1.25	1.15	1.13	1.11	0.84	0.86
δCe	0.95	0.93	0.93	0.92	0.91	0.90	0.92	0.92	0.93	1.02	1.02
La/Ho	4.50	2.84	2.98	3.07	3.14	4.00	2.71	3.38	2.22		
Y/Ho	42.91	47.22	36.66	46.31	44.24	42.86	44.24	38.95	45.61		
n(Tb)/n(La)	0.21	0.35	0.34	0.33	0.30	0.24	0.36	0.31	0.47		
n(Tb)/n(Ca)	0.000 001 658	0.000 001 658	0.000 001 658	0.000 001 658	0.000 001 658	0.000 001 658	0.000 001 658	0.000 001 658	0.000 001 658	0.000 001 658	0.000 001 658

注: 计算Tb/Ca原子数比时, n(Ca)采用CaF<sub>2</sub>中Ca的理论值(51.3328%)。

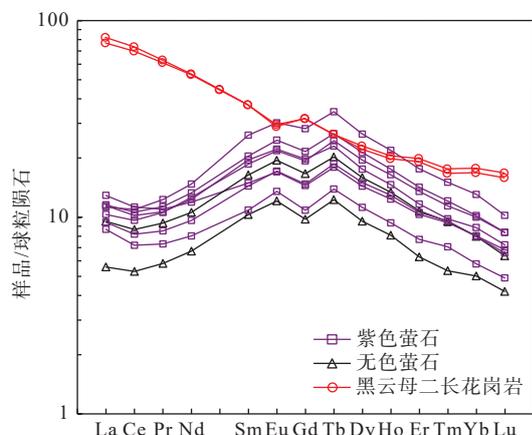


图5 花石头山萤石矿床稀土元素配分模式图 (球粒陨石据 Boynton, 1984)

Fig. 5 Normalized REE patterns of fluorites from the Huashitoushan fluorite deposit

表4 花石头山萤石矿床 H-O 同位素测试结果

Tab. 4 H and O isotopic compositions of the Huashitoushan fluorite deposit

样品编号	测试矿物	δD <sub>V-SMOW</sub> ‰	δ <sup>18</sup> O <sub>V-SMOW</sub> ‰
HS01	紫色萤石	-99.4	-2.1
HS02	紫色萤石	-103.1	-1.9
HS03	紫色萤石	-105.3	-2.0
HS04	无色萤石	-103.8	-2.3
HS05	无色萤石	-109.7	-3.1

时具有一定程度富集, 其余元素均不同程度亏损。萤石中其他微量元素的亏损可能有以下3个因素(黄从俊等, 2015; 张遵遵等, 2018): ①不易进入萤石晶格, 如 Zr、Hf、Ta、Nb 等元素取代 Ca<sup>2+</sup> 以类质同象进入萤石晶格能力较弱。②原始成矿流体中这些元素含量

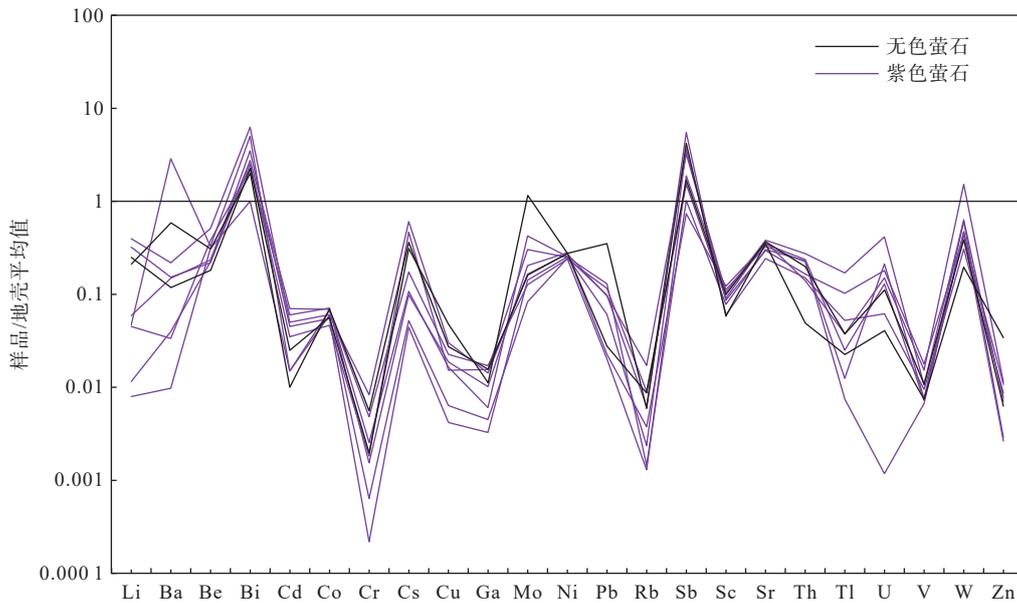


图6 花石头山萤石矿床萤石中微量元素相对地壳平均丰度的富集特征(地壳平均数据引自黎彤, 1976)

Fig. 6 Enrichment characteristics of trace elements in fluorites from the Huashitoushan fluorite deposit relative to crust abundance

相对较低,演化过程中没有过多的外来元素加入。③与萤石共生的矿物结晶且富集这些元素,如金红石(富集 Zr、Hf、Ta、Nb 和 Ti),独居石(富集 Th 和 U)。花石头山萤石矿床与萤石共生的矿物主要为石英和少量长石,其结晶对降低萤石中这些微量含量影响较小。因此,萤石中这些微量元素亏损应该主要受前两个因素制约。这在一定程度说明形成萤石的成矿流体本身就富集低温 Sb 元素,其成矿温度应为中低温。此外,不同颜色萤石样品微量元素富集和亏损特征一致,显示这些样品具有同源性。

## 5.2 稀土元素

稀土元素作为地质地球化学过程中的示踪剂,能够反映物理化学条件变化、成矿流体运移、演化以及流体的水岩反应等成矿作用过程,在示踪岩浆来源演化和成矿作用等方面起着非常有效的作用(Bau et al., 1995; 邹灏等, 2014; 张青松等, 2021; 游超等, 2022)。由于萤石矿物中  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{REE}^{3+}$  半径接近,  $\text{REE}^{3+}$  常以类质同象的方式进入并保存在萤石晶格中,而不同地质环境下发育的萤石差异较大,因此研究萤石稀土元素具有重大的地质意义(Souissi et al., 2010; Mondillo et al., 2016)。

### 5.2.1 La/Ho-Y/Ho 关系图

Bau 等(1995)通过对德国和英国大量萤石矿床中萤石的 Y 和 REE 元素特征对比研究,认为:①在萤石沉淀过程中, Y 和 REE 密切相关,热液脉状萤石的非

球粒陨石 Y/Ho 值可高达 200。②相同物源条件下形成的萤石中 Y、La 和 Ho 3 种元素存在一定的相关性。③Y-Ho 分馏现象与流体来源无关,而是取决于流体组成及物理化学性质(刘天航等, 2023)。流体来源相同的萤石中 Y/Ho、La/Ho 两者之间的比值相似且趋近一直线,不同流体来源结晶的萤石 Y/Ho、La/Ho 值呈负相关;而重结晶的萤石中 Y/Ho 变化较小,La/Ho 变化范围较宽(张遵遵等, 2018; 代晓光等, 2021)。有研究认为富 F 体系中 Y 元素含量较 Ho 元素相对富集且 Y/Ho 值通常大于 28(Veksler et al., 2005)。阿尔金卡尔恰尔一带萤石矿床的萤石样品在 La/Ho-Y/Ho 关系图中呈水平直线展布,且萤石样品 Y/Ho 值(68~105)均远大于 28(赵辛敏等, 2023)。花石头山萤石矿床 9 件萤石样品的 Y/Ho 值变化范围很小,其值介于 36.66~47.22; La/Ho 值介于 2.22~4.50。萤石样品在 La/Ho-Y/Ho 关系图解中呈近水平分布(图 7),与阿尔金一带萤石矿床的 Y/Ho 特征相似,表明形成这些萤石的成矿流体可能为同期同源的富 F 流体。从萤石稀土元素标准配分曲线变化趋势一致性也可以间接说明形成这些萤石的成矿流体来源相同。

### 5.2.2 Tb/La-Tb/Ca 关系图

Tb/La-Tb/Ca 图解不仅被应用于萤石矿床成因类型判别,也被应用于萤石作为副矿物的其他金属矿床成因类型判定,包括热液成因、伟晶岩(气液)成因、和沉积成因(刘天航等, 2023)。该图解能够判断成矿

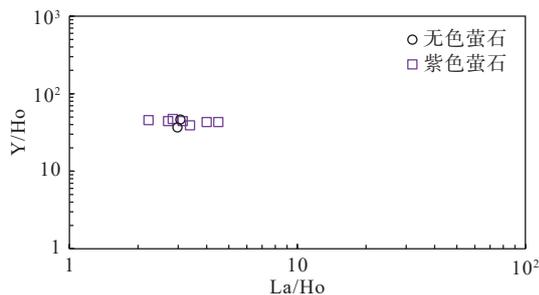


图7 花石头山萤石矿床萤石的 La/Ho-Y/Ho 图解  
(底图据 Bau et al., 1995)

Fig. 7 La/Ho-Y/Ho diagram of fluorite from the Huashitoushan fluorite deposit

流体与围岩是否发生水岩反应,其中 Tb/Ca 值的变化反映成矿流体对围岩 Ca 的混染作用和稀土元素在流体中的吸附作用, Tb/La 值的变化反映稀土元素的分馏作用及萤石形成的先后顺序(Möller et al., 1976; 黄鸿新等, 2018; 董文超等, 2020)。花石头山萤石样品均落在 Tb/La-Tb/Ca 图解的热液成因区(图 8),初步表明花石头山萤石矿床是岩浆热液作用的产物。花石头山萤石矿床萤石样品的 Tb/La-Tb/Ca 特征与阿尔金卡尔恰尔一带萤石矿床萤石样品的 Tb/La-Tb/Ca 特征也比较相似。

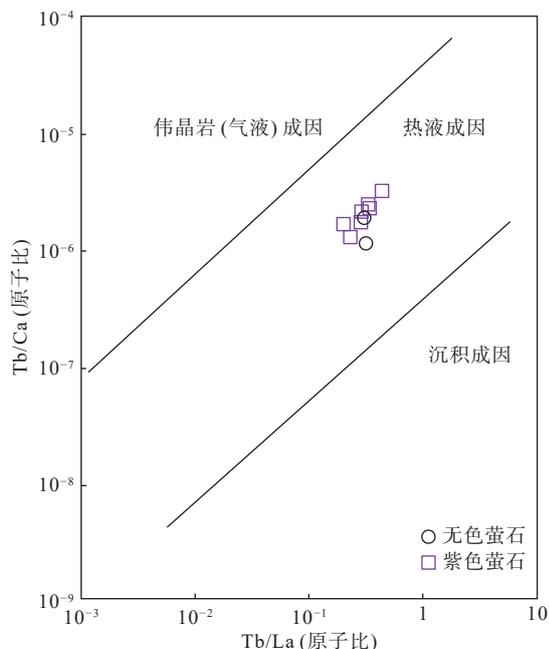


图8 花石头山萤石矿床萤石的 Tb/La-Tb/Ca 图解  
(底图据 Möller et al., 1976)

Fig. 8 Tb/La-Tb/Ca diagram of fluorite from the Huashitoushan fluorite deposit

### 5.2.3 $\delta\text{Eu}$ 和 $\delta\text{Ce}$

Eu 和 Ce 异常可以指示萤石成矿流体温度和氧化还原条件。在成矿流体中,  $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$  的氧化还原电位主要受温度控制(Williams et al., 2000; Schwinn et al., 2005), 而  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  的氧化还原电位受酸碱度和氧逸度控制, 酸碱度占主导地位(Elderfield et al., 1987)。Ce 元素与 Eu 元素化学性质相反, 在氧逸度较高的条件下,  $\text{Ce}^{3+}$  较易被氧化成  $\text{Ce}^{4+}$ , 不易取代  $\text{Ca}^{2+}$  进入萤石, 而在氧化条件下, Eu 元素则主要以  $\text{Eu}^{3+}$  形式存在, 可大量进入萤石(张遵遵等, 2018)。Eu 的正异常一般指示成矿流体为氧化环境, 而其负异常代表还原环境。Ce 的负异常只在氧化条件下出现, 由于氧化条件下以  $\text{Ce}^{4+}$  存在, 而其在流体中溶解度小, 容易被氢氧化物吸附脱离流体, 从而形成一种 Ce 亏损的流体, 造成结晶物质 Ce 负异常(李根等, 2023)。

花石头山萤石矿床 9 件萤石的  $\delta\text{Eu}$  值为 1.11~1.25, 平均值为 1.17, 表现为弱的 Eu 正异常, 指示形成萤石的成矿流体为氧化环境。而 9 件萤石的  $\delta\text{Ce}$  值介于 0.90~0.95, 平均为 0.92, 呈弱的 Ce 负异常, 进一步表明成矿流体为低氧逸度的弱氧化环境。Eu 正异常一般指示成矿流体在萤石结晶沉淀之前经历过高温状态( $>250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), 负异常通常指示其低温( $200\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ )过程(Bau et al., 1992)。在温度较低( $<200\text{ }^{\circ}\text{C}$ )的氧化环境中,  $\text{Eu}^{3+}$  居多, 且能够进入萤石( $\text{CaF}_2$ )主矿物晶格发生离子置换, 增加矿物中的 Eu 含量, 形成 Eu 正异常(曹华文等, 2014)。因此, 花石头山萤石矿床弱的 Eu 正异常和弱的 Ce 负异常进一步指示成矿流体为较低温度的弱氧化环境, 在萤石结晶沉淀前经历了高温过程。

### 5.3 H-O 同位素

成矿流体主要由水组成, 不同来源和成因的水具有明显不同的 H-O 同位素组成, 因此研究成矿流体中水的 H-O 同位素组成可以有效判断其来源和性质, 分析矿床成因(顾雪祥等, 2019; 马腾霄等, 2023)。

在花石头山萤石矿 H-O 同位素图解(图 9)中, 5 件萤石包裹体的  $\delta\text{D}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  数据较为集中且均落在大气降水线和岩浆水之间, 收集到的苏莫查干敖包和卡尔恰尔萤石矿床 H-O 同位素数据也基本落在二者之间, 但存在一定的差异。苏莫查干敖包萤石矿床氢氧同位素组成特征指示: 早期成矿流体为残余岩浆水和大气降水的混合物, 晚期成矿流体为大气降水(许东青等, 2009; )。卡尔恰尔萤石矿床 H-O 同位素组成特

征反映其成矿流体为岩浆水和大气降水的混合热液(吴益平等, 2022)。对比发现, 花石头山萤石矿床 H-O 同位素组成较苏莫查干敖包萤石矿床 H-O 同位素组成远离大气降水线而更靠近岩浆水, 与卡尔恰尔较为类似。总体而言, 花石头山萤石矿床的成矿流体应为岩浆水和大气降水的混合热液。

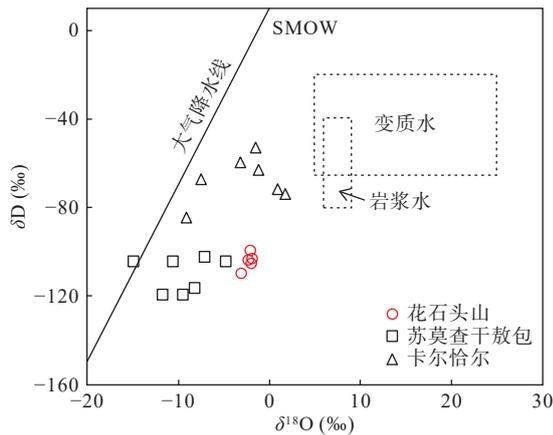


图9 花石头山萤石矿  $\delta D_{V-SMOW}, \delta^{18}O_{H_2O}$  图解  
(底图据杨世文等改, 2022)

Fig. 9  $\delta D_{V-SMOW}, \delta^{18}O_{H_2O}$  diagram of fluorite from the Huashitoshan fluorite deposit

#### 5.4 成矿物质来源

萤石单矿物的稀土元素配分模式、稀土元素含量、比值及相关参数等能够一定程度上反映成矿流体性质和成矿物质来源等信息(Ismail et al., 2015; Pei et al., 2017)。花石头山萤石矿床所有萤石样品 HREE 曲线特征与黑云母二长花岗岩的 HREE 曲线特征非常相似, 表明萤石矿成矿物质来源与黑云母二长花岗岩之间存在密切的关系。Sr 与 Ca 具有相似的离子半径, 二者地球化学特征相似, 且 Sr 常与萤石中的 Ca 发生类质同像。Sr 可以作为萤石中 Ca 来源的示踪物, 因此萤石微量元素中 Sr 的含量是至关重要的(许东青等, 2009; 曾昭法, 2013; 代晓光等, 2021)。所有萤石样品中 Sr 的含量介于  $116 \times 10^{-6} \sim 183 \times 10^{-6}$  (平均值为  $158.7 \times 10^{-6}$ ), 大于西双鹰山组平均值 ( $64.7 \times 10^{-6}$ ) 小于地壳值 ( $480 \times 10^{-6}$ ) 和北山地区平均值 ( $275.3 \times 10^{-6}$ ), 说明萤石相对背景值具贫 Sr 特征, 相对赋矿地层西双鹰山组具有富 Sr 的特征, 萤石中 Sr 可能来源于流体对西双鹰山组围岩的萃取。

花石头山萤石矿床产在梭梭井黑云母二长花岗岩外接触带 1~1.5 km 范围内, 萤石矿脉明显受 NE 向、近 SN 向断裂构造控制。矿区地层中 F 元素含量介于  $156 \times 10^{-6} \sim 959 \times 10^{-6}$ , 平均值为  $482 \times 10^{-6}$  (陕西省地质调

查中心, 2012); 北山地区所有岩石 F 元素含量平均值为  $502 \times 10^{-6}$  (陕西省地质调查中心, 2012); 地壳 F 元素丰度为  $450 \times 10^{-6}$  (黎彤, 1976); 显然地层为萤石成矿提供 F 的可能性很小。梭梭井岩体明显富集 F 元素, 特别是中粒似斑状黑云母二长花岗岩的 F 含量达  $1522 \times 10^{-6}$  (陕西省地质调查中心, 2012), 为地壳 F 元素丰度的 3 倍多, 比南岭地区燕山早期花岗岩的 F 含量 (0.15%) 略高(方贵聪等, 2020)。

萤石主要由 F 和 Ca 组成, 成矿有就地取材特征(曹俊臣, 1995)。据此认为, 花石头山萤石矿床 F 可能主要来源于中粗粒似斑状黑云母二长花岗岩, Ca 可能主要来源于西双鹰山组。

综上所述, 花石头山萤石矿体多呈脉状、透镜状产出, 其形态、规模和产状主要受 NE 向、近 SN 向断裂构造控制, 断裂构造既是成矿热液运输通道也是容矿空间。结合矿床萤石微量、稀土元素地球化学特征及 H-O 同位素组成特征, 认为花石头山萤石矿床成矿流体主要为较低温度的弱氧化环境的岩浆水和大气降水混合热液, 成矿物质 F 主要来源于黑云母二长花岗岩, 而 Ca 主要来源于西双鹰山组, 成因类型为中低温热液充填型矿床。

## 6 结论

(1) 所有萤石样品均表现出 MREE 相对 LREE 和 HREE 强烈富集, Eu 为弱的正异常, Ce 为弱的负异常, 标准配分曲线呈“倒 V”型, 指示成矿流体来源相同且为较低温度的弱氧化环境。H-O 同位素组成指示成矿流体为岩浆水和大气降水的混合热液。

(2) 萤石中微量元素与围岩(西双鹰山组、北山地区和地壳)微量元素相比, 仅低温 Sb 元素同时表现为不同程度富集, 其余元素均呈不同程度亏损, 结合稀土元素特征, 进一步表明该萤石矿属中低温矿床范畴。萤石相对背景值具贫 Sr 特征, 相对赋矿地层西双鹰山组具有富 Sr 的特征, 指示萤石中 Sr 可能来源于流体对西双鹰山组围岩的萃取。

(3) 结合矿床野外地质特征, 认为成矿物质 F 主要来源于黑云母二长花岗岩, 而 Ca 主要来源于西双鹰山组地层, 成因类型为中低温热液充填型矿床。

## 参考文献(References):

曹华文, 张寿庭, 高永璋, 等. 内蒙古林西萤石矿床稀土元素地

- 球化学特征及其指示意义[J]. 地球化学, 2014, 43(2): 131-140.
- CAO Huawen, ZHANG Shouting, GAO Yongzhang, et al. REE geochemistry of fluorite from Linxi fluorite deposit and its geological implications, Inner Mongolia Autonomous Region[J]. *Geochimica*, 2014, 43(2): 131-140.
- 曹俊臣. 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, 1995(3): 225-234.
- CAO Junchen. REE Geochemical characteristics of Epithermal Vientiane Fluorite Deposits In South China[J]. *Geochimica*, 1995(3): 225-234.
- 陈军元, 刘艳飞, 颜玲亚, 等. 石墨, 萤石等战略非金属矿产发展趋势研究[J]. 地球学报, 2021, 42(2): 287-296.
- CHEN Junyuan, LIU Yanfei, YAN Lingya, et al. Research on Development Trend of Strategic Nonmetallic Minerals such as Graphite and Fluorite[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2021, 42(2): 287-296.
- 代晓光, 商朋强, 张成信, 等. 冀北招素沟萤石矿地球化学特征及矿床成因探讨[J]. 岩石矿物学杂志, 2021, 40(1): 27-38.
- DAI Xiaoguang, SHANG Pengqiang, ZHANG Chengxin, et al. Geochemical characteristics and genesis of the Zhaosugou fluorite deposit, northern Hebei Province[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2021, 40(1): 27-38.
- 戴开明, 车长波, 王福良. 萤石资源勘查开发利用管理的建议[J]. 中国矿业, 2021, 30(9): 32-35.
- DAI Kaiming, CHE Zhangbo, WANG Fuliang. Suggestions on exploration, development and utilization management of fluorite resources[J]. *China Mining Magazine*, 2021, 30(9): 32-35.
- 董文超, 庞绪成, 司媛媛, 等. 河南嵩县车村萤石矿床稀土元素特征及地质意义[J]. 中国稀土学报, 2020, 38(5): 706-714.
- DONG Wenchao, PANG Xucheng, SI Yuanyuan, et al. REE Geological Characteristics of Checun Fluorite Deposit in Song County, Henan Province[J]. *Journal of The Chinese Society of Rare Earths*, 2020, 38(5): 706-714.
- 方贵聪, 王登红, 陈毓川, 等. 南岭萤石矿床成矿规律及成因[J]. 地质学报, 2020, 94(1): 161-178.
- FANG Guicong, WANG Denghong, CHEN Yuchuan, et al. Metallogenic regularities and genesis of the fluorite deposits in Nanling region[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2020, 94(1): 161-178.
- 高永宝, 赵辛敏, 王博, 等. 阿尔金山西段卡尔恰尔-库木塔什超大型萤石矿带矿床地质、控矿花岗岩特征及找矿远景[J]. 中国地质, 2023, 50(3): 704-729.
- GAO Yongbao, ZHAO Xinmin, WANG Bo, et al. Geological characteristics of fluorite deposits and ore-controlling granites, and prospecting potential of the super-large Kaerqiaer-Kumutashi fluorite mineralization belt in West Altyn-Tagh, China[J]. *Geology in China*, 2023, 50(3): 704-729.
- 顾雪祥, 李葆华, 章永梅, 等. 矿床学研究方法及应用[M]. 北京: 地质出版社, 2019, 499-526.
- GU Xuexiang, LI Baohua, ZHANG Yongmei, et al. Research Methods and Applications of Mineral Depositology[M]. Beijing: Geology Press, 2019, 499-526.
- 黄从俊, 李泽琴. 拉拉 IOCG 矿床萤石的微量元素地球化学特征及指示意义[J]. 地球科学与进展, 2015, 30(9): 1063-1073.
- HUANG Congjun, LI Zeqin. Trace elements geochemistry of fluorite and its implications in the Lala IOCG deposit[J]. *Advances in Earth Science*, 2015, 30(9): 1063-1073.
- 黄鸿新, 罗平, 常斯敏, 等. 江西篁碧萤石矿床萤石稀土元素特征与成矿物质来源探讨[J]. 矿产与地质, 2018, 32(4): 641-654.
- HUANG Hongxin, LUO Ping, CHANG Simin, et al. Characteristics of rare earth elements and the source of mineralization of fluorite deposit in Huangbi, Jiangxi Province[J]. *Mineral Resources And Geology*, 2018, 32(4): 641-654.
- 金少荣, 陈军, 代德荣, 等. 黔西南高岭萤石矿床微量和稀土元素地球化学特征[J]. 矿物学报, 2018, 38(6): 684-692.
- JIN Shaorong, CHEN Jun, DAI Derong, et al. Geochemical Characteristics of Trace Elements and REE in the Gaoling Fluorite Deposit, Southwest Guizhou, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2018, 38(6): 684-692.
- 李根, 方贵聪, 冯佐海, 等. 桂东北胡家田萤石矿床稀土元素地球化学特征及其指示意义[J]. 桂林理工大学学报, 2023, 43(1): 52-60.
- LI Gen, FANG Guicong, FENG Zuohai, et al. Geochemical characteristics of rare earth elements and their implications for Hujia-tian fluorite deposit in northeast Guangxi[J]. *Journal of Guilin University of Technology*, 2023, 43(1): 52-60.
- 黎彤. 化学元素的地球丰度[J]. 地球化学, 1976, 3(1): 167-174.
- LI Tong. Chemical Element Abundances In The Earth And It's Major Shells[J]. *Geochimica*, 1976, 3(1): 167-174.
- 刘天航, 高永宝, 刘家军, 等. 内蒙古东七-一山萤石矿微量、稀土元素特征及对成矿物质来源的指示[J/OL]. 中国地质, 2023: 1-19.
- LIU Tianhang, GAO Yongbao, LIU Jiajun, et al. Characteristics of trace and rare earth elements in Dongqi-yishan fluorite deposit, Inner Mongolia: Indication of ore-forming material sources[J/OL]. *Geology in China*, 2023: 1-19.
- 刘艳飞, 颜玲亚, 柳群义, 等. 我国重要非金属矿产评价研究及重点勘查建议[J]. 中国矿业, 2019, 28(10): 85-91.
- LIU Yanfei, YAN Lingya, LIU Qunyi, et al. Evaluation study on the important non-metallic minerals in China and suggestions for key exploration[J]. *China Mining Magazine*, 2019, 28(10): 85-91.
- 马腾霄, 和源, 朱利东, 等. 川中地区下寒武统沧浪铺组下段碳氧同位素特征及其地质意义[J]. 成都理工大学学报(自然

- 科学版), 2023, 50(2): 187-199.
- MA Tengxiao, HE Yuan, ZHU Lidong, et al. Carbon and oxygen isotope characteristics of Lower Cambrian Canglangpu Formation in central Sichuan and their geological significance[J]. Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition), 2023, 50(2): 187-199.
- 吴益平, 张连昌, 周月斌, 等. 阿尔金卡尔恰尔超大型萤石矿床成矿流体特征及形成机制探讨[J]. 地质科学, 2022, 57(2): 495-509.
- WU Yiping, ZHANG Lianchang, ZHOU Yuebin, et al. Study on fluid characteristics and metallogenic mechanism of the super-large Kalqiar fluorite deposit in Altyn Tagh area[J]. Chinese Journal of Geology, 2022, 57(2): 495-509.
- 王自国, 朱培元. 中央企业萤石矿战略布局思考[J]. 中国矿业, 2020, 29(6): 8-11.
- WANG Ziguang, ZHU Peiyuan. Strategic layout of fluorite mine in state-owned enterprises[J]. China Mining Magazine, 2020, 29(6): 8-11.
- 辛后田, 牛文超, 田健, 等. 内蒙古北山造山带时空结构与古亚洲洋演化[J]. 地质通报, 2020, 39(9): 1297-1316.
- XIN Houtian, NIU Wenchao, TIAN Jian, et al. Spatio-temporal structure of Beishan orogenic belt and evolution of PaleoAsian Ocean, Inner Mongolia[J]. Geological Bulletin of China, 2020, 39(9): 1297-1316.
- 许东青. 内蒙古苏莫查干敖包超大型萤石矿化区形成环境、地质特征及成矿机理研究[M]. 北京: 中国地质科学院, 2009.
- XU Dongqing. Geological Setting, features and Origin of the Sumochagan Obo Super-large Fluorite Mineralized District[M]. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences, 2009.
- 许海, 刘海涛, 贾元琴, 等. 关于中国萤石矿产业发展的思考[J]. 四川有色金属, 2021, 3(2): 2-5.
- XU Hai, LIU Haitao, JIA Yuanqin, et al. Reflection on the Development of Fluorite Industry in China[J]. Sichuan Nonferrous Metals, 2021, 3(2): 2-5.
- 杨世文, 丰成友, 楼法生, 等. 赣南隆坪萤石矿床成矿流体特征及成矿模式[J]. 地质学报, 2022, 96(11): 3886-3900.
- YANG Shiwen, FENG Chengyou, LOU Fasheng, et al. Characteristics of ore-forming fluids and ore-forming model of the Longping fluorite deposit in southern Jiangxi Province[J]. Acta Geologica Sinica, 2022, 96(11): 3886-3900.
- 游超, 王春连, 刘殿鹤, 等. 江西宁都坎田萤石矿床稀土元素地球化学特征及其指示意义[J]. 地球学报, 2022, 43(3): 359-370.
- YOU Chao, WANG Chunlian, LIU Dianhe, et al. REE Geochemistry of Fluorite from Kantian Fluorite Deposit and Its Geological Implications in Ningdu Area, Jiangxi Province[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2022, 43(3): 359-370.
- 曾昭法, 曹华文, 高峰, 等. 内蒙古林西地区萤石矿床流体包裹体研究[J]. 地球化学, 2013, 42(1): 73-81.
- ZENG Shaofa, CAO Huawen, GAO Feng, et al. Fluid inclusion study of fluorite deposits in Linxi region, Inner Mongolia[J]. Geochimica, 2013, 42(1): 73-81.
- 张青松, 王春连, 栗克坤, 等. 闽北大坪萤石矿构造蚀变, 岩石地球化学特征与矿床成因探讨[J]. 岩石矿物学杂志, 2021, 40(6): 1131-1140.
- ZHANG Qingsong, WANG Chunlian, LI Kekun, et al. Discussion on structural alteration, rock geochemistry characteristics and genesis of Daping fluorite deposit in northern Fujian[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2021, 40(6): 1131-1140.
- 张善明, 王庭院, 张华, 等. 内蒙古东七一山钨锡多金属矿成矿特征与控矿因素分析[J]. 地质与勘探, 2014, 50(6): 1038-1049.
- ZHANG Shanming, WANG Tingyuan, ZHANG Hua, et al. Ore-controlling factors and geological features of the W-Sn polymetallic ore deposits in East Qiyi Shan, Inner Mongolia[J]. Geology and Exploration, 2014, 50(6): 1038-1049.
- 张苏坤, 王辉, 冯绍平, 等. 河南省栾川县杨山萤石矿成矿作用: 来自氢氧同位素和元素地球化学的约束[J]. 西北地质, 2022, 55(2): 209-216.
- ZHANG Sukun, WANG Hui, FENG Shaoping, et al. Mineralization of Yangshan Fluorite Deposit in Luanchuan County, Henan Province: Constraints from H-O Isotopes and Element Geochemistry[J]. Northwestern Geology, 2022, 55(2): 209-216.
- 张振亮, 冯选洁, 赵国斌, 等. 东天山—北山地区中生代内生矿床成矿规律[J]. 西北地质, 2022, 55(4): 280-299.
- ZHANG Zhenliang, FENG Xuanjie, ZHAO Guobin, et al. The Metallogenic Rule of Mesozoic Hypogene Deposits in the Eastern Tianshan-Beishan Area[J]. Northwestern Geology, 2022, 55(4): 280-299.
- 张遵遵, 龚银杰, 陈立波, 等. 黔东南沿河大竹园萤石矿床成矿物质来源探讨: 地球化学制约[J]. 地球化学, 2018, 47(3): 295-305.
- ZHANG Zunzun, GONG Yinjie, CHEN Libo, et al. Geochemical evidence of the source of ore-forming materials from Dazhuyuan fluorite deposit in northeastern Guizhou[J]. Geochimica, 2018, 47(3): 295-305.
- 赵辛敏, 高永宝, 燕洲泉, 等. 阿尔金卡尔恰尔超大型萤石矿带成因: 来自年代学, 稀土元素和 Sr-Nd 同位素的约束[J]. 西北地质, 2023, 56(1): 31-47.
- ZHAO Xinmin, GAO Yongbao, YAN Zhouquan et al. Genesis of Kalqiaer Super-large Fluorite Zone in Altyn Tagh Area: Chronology, Rare Earth Elements and Sr-Nd Isotopes Constraints[J]. Northwestern Geology, 2023, 56(1): 31-47.
- 邹灏, 方乙, 陈合毛, 等. 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, 2014, 41(4): 1375-1386.
- ZOU Hao, FANG Yi, CHEN Hemaoy, et al. REE geochemistry and

- genesis of the Xiachen fluorite deposit in Tiantai basin, Zhejiang Province[J]. *Geology in China*, 2014, 41(4): 1375–1386.
- 陕西省地质调查中心. 内蒙古自治区阿拉善盟二龙包等四幅 1:5 万矿产调查成果报告[R]. 陕西省地质调查中心, 2012.
- Bau M, Möller P. Rare Earth Element Fractionation in Metamorphogenic Hydrothermal Calcite, Magnesite and Siderite[J]. *Mineralogy & Petrology*, 1992, 45: 231–246.
- Bau Michael, Dulski Peter. Comparative Study of Yttrium and Rare-Earth Element Behaviours in Fluorine-Rich Hydrothermal Fluids[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1995, 119(2): 213–223.
- Boynton W V. Cosmochemistry of the Rare Earth Elements: Meteorite Studies[M]. *Developments in Geochemistry*, 1984, 63-114.
- Elderfield H, Sholkovitz, ER. Rare Earth Elements in the Pore Waters of Reducing Nearshore Sediments[J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 1987, 82(3-4): 280–288.
- Ismail I, Baioumy H, Ouyang H, et al. Origin of fluorite mineralizations in the Nuba Mountains, Sudan and their rare earth element geochemistry[J]. *J Afr Earth Sci*, 2015, 112: 276–286.
- Möller P, Parekh P P, Schneider H J. The Application of Tb/Ca-Tb/La Abundance Ratios to Problems of Fluorspar Genesis[J]. *Mineralium Deposita*, 1976, 11: 111–116.
- Mondillo N, Boni M, Balassone G, et al. Rare Earth Elements (REE)-Minerals in the Silius Fluorite Vein System (Sardinia, Italy)[J]. *Ore Geology Reviews*, 2016, 74: 211–224.
- Pei Qiuming, Zhang Shouting, Santosh M, et al. Geochronology, geochemistry, fluid inclusion and C, O and Hf isotope compositions of the Shuitou fluorite deposit, Inner Mongolia, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 83: 174–190.
- Schwinn G, Markl G. REE Systematics in Hydrothermal Fluorite[J]. *Chemical Geology*, 2005, 216(3-4): 225–248.
- Souissi F, Souissi R, Dandurand J L. The Mississippi Valley-type Fluorite Ore at Jebel Stah (Zaghouan District, North-Eastern Tunisia): Contribution of REE and Sr Isotope Geochemistries to the Genetic Model[J]. *Ore Geology Reviews*, 2010, 37(1): 15–30.
- Veksler I V, Dorfman A M, Kamenetsky M, et al. Partitioning of lanthanides and Y between immiscible silicate and fluoride melts, fluorite and cryolite and the origin of the lanthanide tetrad effect in igneous rocks[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(11): 2847–2860.
- Williams-Jones A E, Samson I M, Olivo G R. The Genesis of Hydrothermal Fluorite-REE Deposits in the Gallinas Mountains, New Mexico[J]. *Economic Geology*, 2000, 95: 327–341.
- Yang Shiwen, Feng Chengyou, Lou Fasheng, et al. Origin of the Tongda fluorite deposit related to the paleo-pacific plate subduction in southern Jiangxi Province, China: new evidence from fluid geochronology, geochemistry, fluid inclusion, and H-O isotope compositions[J]. *Geological Journal*, 2022, 57: 238–253.
- Zou Hao, Li Min, Leon Ragas, et al. Fluid composition and evolution of the Langxi Ba-F deposit, Yangtze Block, China: new insight from LA-ICP-MS study of individual fluid inclusion[J]. *Ore Geology Reviews*, 2020, 107: 103702.
- Zou Hao, Li Min, Santosh M, et al. Fault-controlled carbonate-hosted barite-fluorite mineral systems: the Shuanghe deposit, Yangtze Block, South China[J]. *Gondwana Research*, 2022, 101: 26–43.