



引文格式: 马少兵, 裴秋明, 王亮, 等. 内蒙古喀喇沁旗大西沟萤石矿床成因: 来自稀土元素、流体包裹体和 H-O 同位素的制约[J]. 西北地质, 2024, 57(4): 50–65. DOI: 10.12401/j.nwg.2024049

Citation: MA Shaobing, PEI Qiuming, WANG Liang, et al. Genesis of the Daxigou Fluorite Deposit, Harqin Banner, Inner Mongolia, China: Constraints from Rare Earth Elements, Fluid Inclusions and H-O Isotopes[J]. Northwestern Geology, 2024, 57(4): 50–65. DOI: 10.12401/j.nwg.2024049

内蒙古喀喇沁旗大西沟萤石矿床成因: 来自稀土元素、 流体包裹体和 H-O 同位素的制约

马少兵¹, 裴秋明^{1,2,*}, 王亮³, 韩术合⁴, 梁翼^{1,2}, 孙清飞^{1,2}, 沈家乐¹

(1. 西南交通大学地球科学与工程学院, 四川 成都 611756; 2. 四川省环青藏高原交通廊道地质灾害生态化防治工程技术研究中心, 四川 成都 611756; 3. 中国地质调查局西安矿产资源调查中心, 陕西 西安 710100; 4. 赤峰市自然资源储备整理中心, 内蒙古 赤峰 024000)

摘要: 萤石是战略性矿产, 对于维护国家资源安全 and 经济稳定发展具有重要作用。内蒙古喀喇沁旗位于华北板块北缘, 是萤石矿的重要产区, 笔者对喀喇沁旗大西沟萤石矿床进行了稀土元素、流体包裹体和 H-O 同位素分析, 探究其成矿流体性质及矿床成因。大西沟早阶段萤石稀土元素含量高于晚阶段萤石, 早、晚阶段萤石具有相近的 Y/Ho 值, 指示其同源性, 在 Tb/Ca-Tb/La 图解中, 样品全部落入热液矿床范围内, 指示矿床为热液成因。早、晚阶段萤石均具有 Eu 的负异常和 Ce 的弱负异常, 说明其形成于还原环境。萤石中流体包裹体类型以富液相的气液两相包裹体为主, 均一温度集中于 160~190 °C, 盐度集中于 0.18%~2.57% NaCl_{eqv}, 密度集中于 0.88~0.94 g/cm³, 综合区域萤石矿床的 H-O 同位素数据, 单一型萤石矿床的 H-O 同位素组成具有明显的纬度效应, 指示成矿流体以大气降水为主。大西沟萤石矿床为中低温热液脉型矿床, 根据矿脉穿插关系, 推断大西沟萤石矿床形成于燕山晚期 (< 120 Ma), 晚侏罗世和早白垩世两期韧性构造变形形成的大量断层和裂隙为成矿流体运移和聚集提供通道, 水岩作用是萤石的主要沉淀机制。

关键词: 萤石矿床; 稀土元素; 流体包裹体; H-O 同位素; 热液脉型; 华北陆块北缘

中图分类号: P595; P611

文献标志码: A

文章编号: 1009-6248(2024)04-0050-16

Genesis of the Daxigou Fluorite Deposit, Harqin Banner, Inner Mongolia, China: Constraints from Rare Earth Elements, Fluid Inclusions and H-O Isotopes

MA Shaobing¹, PEI Qiuming^{1,2,*}, WANG Liang³, HAN Shuhe⁴, LIANG Yi^{1,2}, SUN Qingfei^{1,2}, SHEN Jiale¹

(1. Faculty of Geosciences and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 611756, Sichuan, China; 2. Sichuan Province Engineering Technology Research Center of Ecological Mitigation of Geohazards in Tibet Plateau Transportation Corridors, Chengdu 611756, Sichuan, China; 3. Xi'an Mineral Resources Survey Center, China Geological Survey, Xi'an 710100, Shaanxi, China; 4. Chifeng Natural Resources Reserve Collation Center, Chifeng 024000, Inner Mongolia, China)

收稿日期: 2024-04-17; 修回日期: 2024-05-16; 责任编辑: 贾晓丹

基金项目: 国家自然科学基金项目(42302104), 陕西省自然科学基金基础研究计划(2024JC-YBQN-0259)联合资助。

作者简介: 马少兵(2001-), 男, 硕士研究生, 地质资源与地质工程专业。E-mail: abingily@163.com。

* 通讯作者: 裴秋明(1989-), 男, 硕士生导师, 主要从事地质资源与地质工程领域的教学与科研工作。E-mail: pqm@swjtu.edu.cn。

Abstract: Fluorite is a strategic mineral that plays an important role in maintaining national resource security and stable economic development. The Harqin Banner in Inner Mongolia is located at the northern margin of the North China Craton, which is an important production area for fluorite ore. In this study, rare earth element (REE), fluid inclusion and H-O isotope analyses of the Daxigou fluorite deposit of the Harqin Banner were carried out to investigate the nature of its ore-forming fluids and the genesis of the deposit. The rare earth element content of the early-stage fluorite in Daxigou is higher than the late-stage fluorite, and the Y/Ho ratios of the early and late-stage fluorite are similar, indicating that the mineralizing fluids are homologous. In the Tb/La-Tb/Ca diagram, all the samples fall within the range of hydrothermal deposits, indicating that the deposits are hydrothermal in origin. The early- and late-stage fluorites exhibit negative Eu anomalies and weak negative Ce anomalies, indicative of their formation in a reducing environment. The fluid inclusions trapped in fluorite are dominated by liquid-rich gas-liquid two-phase inclusions, with the homogeneous temperatures concentrated at 160~190 °C, the salinities ranging from 0.18% to 2.57%NaCl_{eqv}, the densities concentrated at 0.88~0.94 g/cm³. The H-O isotope data from regional fluorite deposits indicated that the H-O isotope compositions of the independent fluorites show a significant latitudinal effect, which suggests the ore-forming fluids were dominated by meteoric precipitation. The fluorite deposit in Daxigou is a medium-low temperature hydrothermal vein type deposit. According to the crosscutting relationships, it is inferred that the Daxigou fluorite deposit formed during the late Yanshan period (<120 Ma), a large number of faults and fissures formed by ductile tectonic deformation during the two phases of the Late Jurassic and the Early Cretaceous provided a channel for the transport and aggregation of ore-forming fluids, and the fluid-rock interactions were the main reason for fluorite precipitation.

Keywords: fluorite deposit; rare earth elements; fluid inclusions; H-O isotopes; hydrothermal vein type; the northern margin of the North China Craton

萤石为自然界含氟量最高的矿物,是世界级稀缺资源,在冶金、化工、建材等传统领域及新能源、信息技术、新材料、高端制造等战略性新兴产业中均具有不可替代的重要支撑作用(陈军元等, 2021; Pei et al., 2022),被中国、美国、日本、澳大利亚、欧盟等多个国家和组织列为“战略性矿产”或“关键矿产”(王登红, 2019; 陈从喜等, 2024)。据美国地质调查局最新统计,中国萤石储量达 4900 万 t,占世界总储量的 18.85%,居世界第二位(USGS, 2023)。与此同时,中国也是最大的萤石生产国和消费国,2021 和 2022 年中国萤石产量均达到 570 万 t,居世界第一位(USGS, 2023),萤石的过度开采和粗放式生产造成了资源的严重浪费,中国萤石的资源优势逐渐丧失,存在巨大的资源隐患(王春连, 2022)。因此,为保障中国萤石资源安全,亟需加强对萤石矿的成矿规律研究和找矿勘查工作(陈军元等, 2021; Zou et al., 2022)。

随着浙江、福建等东南沿海传统萤石产区的长期过度开采和快速消耗,当地资源优势逐渐削弱,萤石相关产业在逐渐向中西部和北部转移(裴秋明, 2018)。

近年来,内蒙古地区的萤石找矿工作取得重大突破(孙月君等, 2018),其中白云鄂博、苏莫查干、东七—山和林西水头等达到了大型—超大型规模(许东青, 2009; 曹华文等, 2014; 张寿庭等, 2014; 裴秋明等, 2016; Pei et al., 2017, 2022; 刘思晗等, 2022; 刘天航等, 2024),成为了中国北方重要的萤石储备基地。内蒙古喀喇沁旗地区位于华北板块北缘,为中亚成矿域与环太平洋成矿域的叠加部位,成矿地质条件优越,金、铜、铁等多金属矿产资源丰富(张宇等, 2014; Wang et al., 2023),同时也是萤石等非金属矿产的新兴产地(张成信等, 2019; 金涛, 2021)。大西沟萤石矿床位于内蒙古赤峰市喀喇沁旗大西沟庙沟村,其历史悠久,开采始于 1938 年。据昭乌达盟矿产志,该矿床矿石储量达 130 万 t(王猷等, 1986)。前人对大西沟萤石矿床的矿床地质特征和矿石地球化学特征等方面开展了部分研究(姜振宁等, 2023),但是缺少对成矿流体性质和矿床成因的限定,整体而言,该区内萤石矿床勘查及研究程度较低,在一定程度上制约了对该区成矿作用的认识。笔者在对大西沟萤石矿床详细地质

调研的基础上,选择代表性样品进行了稀土元素、流体包裹体及 H-O 同位素研究,结合其他地区萤石矿床地质地球化学数据进行对比分析,综合探讨成矿流体性质、成矿物质来源及矿床成因,以期深化该区域萤石矿床成矿理论,为找矿勘查工作提供科学依据。

1 区域地质背景

内蒙古喀喇沁旗大地构造位置在华北克拉通北

缘,兴蒙造山带南侧(图 1a)。华北克拉通北缘自晚太古代以来经历了多期构造演化,受古亚洲洋和古太平洋构造域的复合影响,形成了复杂的构造格局(朱日祥等, 2012; Pei et al., 2018; 牛腾等, 2023)。

喀喇沁旗区域内广泛出露喀喇沁变质核杂岩,其核部主要由高级变质基底与侵位其中的晚古生代—中生代中酸性侵入岩、寒武纪海相盖层、早二叠世火山岩组成,其中高级变质基底为新太古代—古元古代建平杂岩(Liu et al., 2011; 林少泽等, 2014)(图 1b)。

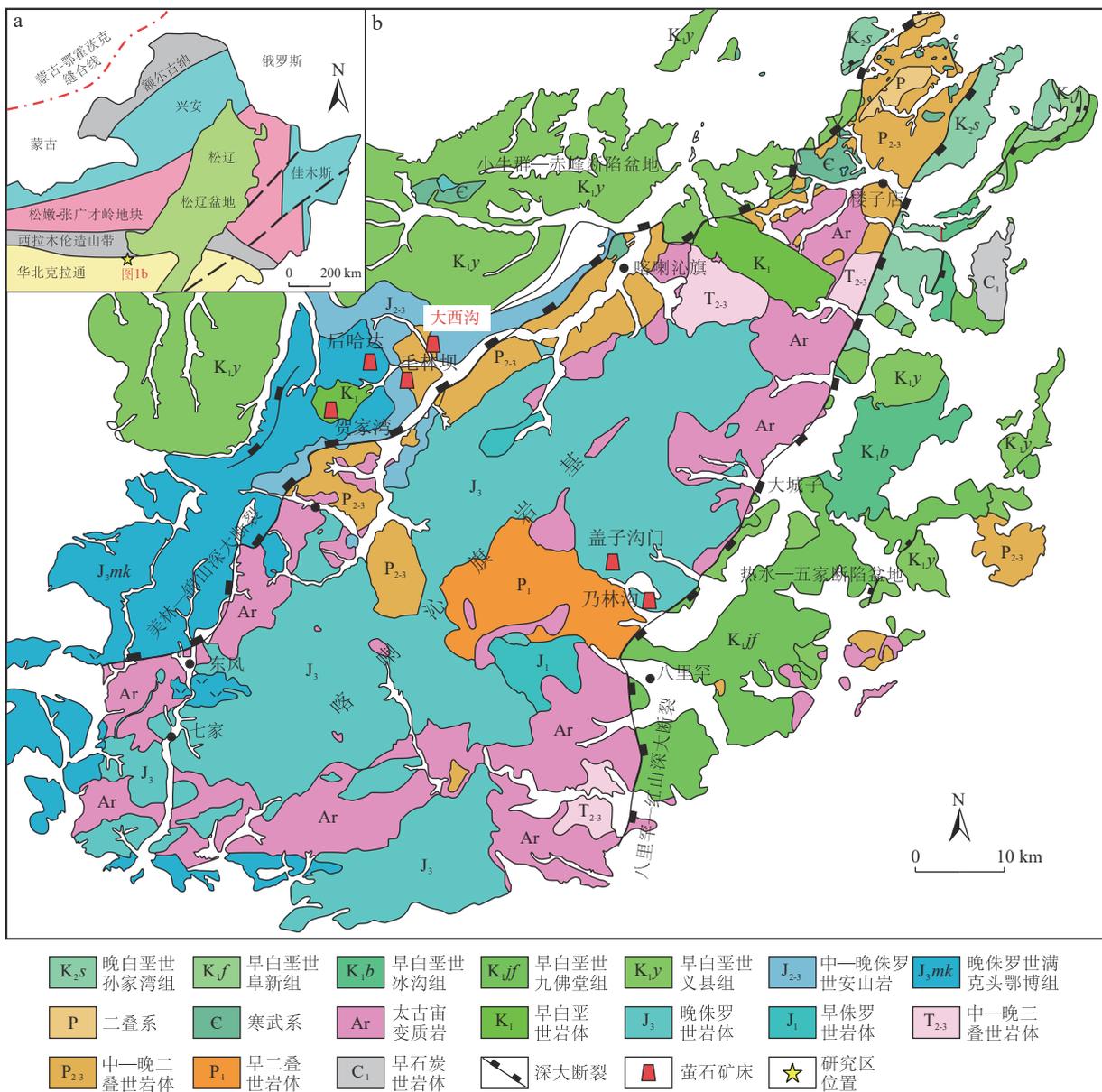


图1 华北克拉通北缘和兴蒙造山带大地构造分区(a)(据 Pei et al., 2017 修)及喀喇沁旗地区地质简图(b)(据张成信等, 2019 修)

Fig. 1 (a) Tectonic subdivisions of the northern margin of North China Craton and Xing-meng orogenic belt and (b) schematic geological map of the Harqin Banner, Inner Mongolia, China

区域侵入岩广泛出露, 主要为 NE 向展布的喀喇沁旗杂岩基, 区域外侧上叠晚侏罗世—早白垩世陆相断陷盆地。小牛群—赤峰断陷盆地位于核部杂岩北西侧, 地层岩性主要为下白垩统义县组火山岩, 热水—五家断陷盆地位于核部杂岩南东侧, 地层岩性主要为下白垩统九佛堂组火山岩和碎屑岩 (图 1b)。受到晚古生代古亚洲洋的俯冲与闭合影响, 研究区发生大规模抬升与剥蚀, 区域内古生代盖层大量缺失 (石开拓, 2022), 残留的寒武纪海相盖层主要分布于核部杂岩东北侧, 岩性为块状结晶灰岩、砂岩及板岩; 早二叠世火山岩主要分布于核部杂岩中部, 中—晚二叠世火山岩主要分布于核部杂岩北侧和东北侧 (图 1b)。

喀喇沁变质核杂岩主体形成时间为早白垩世 (135~110 Ma), 经历了晚侏罗世和早白垩世两个阶段伸展变形, 分别形成了两条 NE 向韧性剪切带和脆性正断层 (林少泽等, 2019)。在燕山中期, 喀喇沁旗地区构造体制由挤压转为伸展, 发育有一系列深大断裂, 主要为喀喇沁旗杂岩东西两侧北东向的美林—锦

山深大断裂和八里罕—红山深大断裂 (图 1b)。两条大型断裂构造控制喀喇沁杂岩基整体呈 NE 向透镜状展布 (王海涛, 2014), 同时对区域内岩浆活动、断陷盆地的形成、金矿床及萤石等矿床的分布起到重要控制作用 (林少泽等, 2019)。侏罗纪—白垩纪时期, 该区域进入碰撞后板内构造活动阶段, 火山活动强烈, 是主要的成矿期, 广泛发育的断裂构造为成矿流体的运移和富集提供了场所, 区域内萤石矿床主要受到中生代 NE 向、NW 向张扭性断裂及次生断裂控制, 集中形成于燕山晚期 (张成信等, 2019)。

2 矿床地质特征

大西沟萤石矿床位于内蒙古赤峰市喀喇沁旗王爺府镇西侧 (图 1b)。大西沟萤石矿床区域内出露地层主要为下白垩统义县组 (K_{1y}) 及第四系冲洪积物 (Q) (图 2a)。义县组主要出露于矿区北部、东部和西南角, 地层岩性主要为灰黑色流纹质复层凝灰岩、凝灰质砂

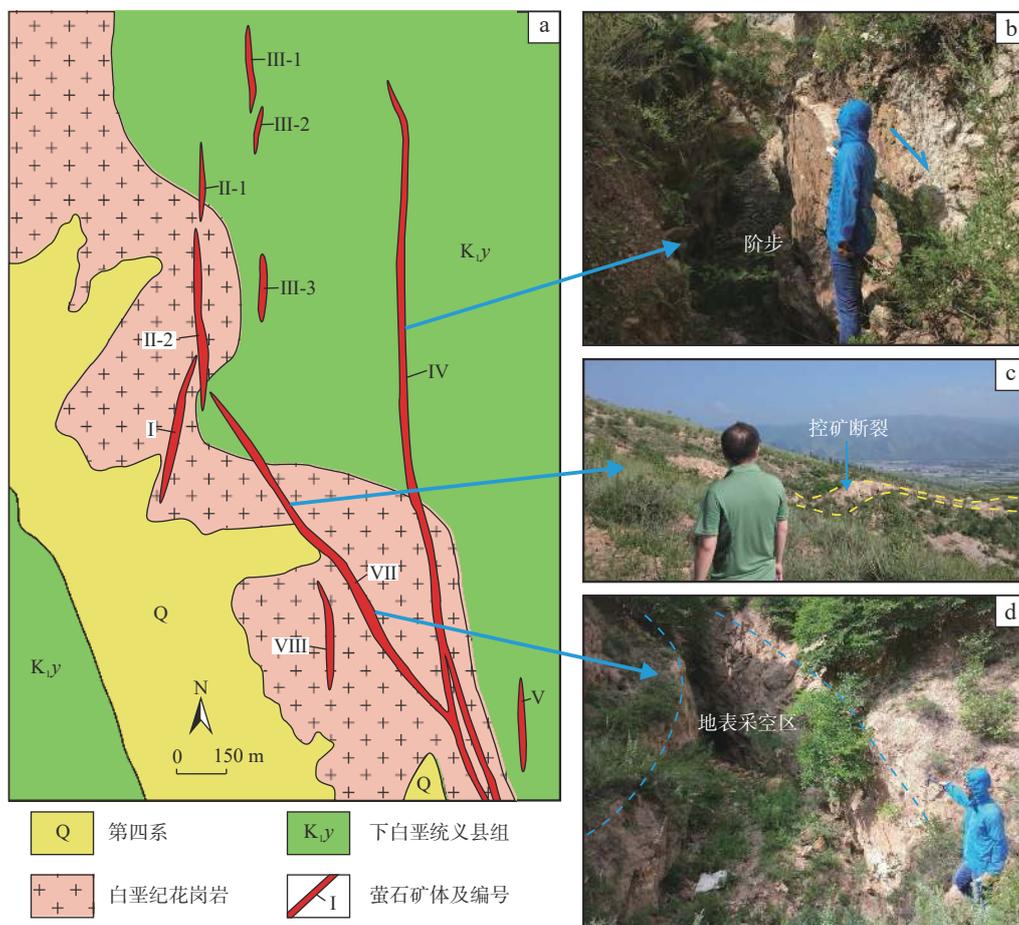


图2 大西沟萤石矿床地质简图(a) (据裴秋明, 2018 修) 及宏观控矿构造特征(b~d)

Fig. 2 (a) Schematic geologic map and (b~d) ore-controlling structures of the Daxigou fluorite deposit

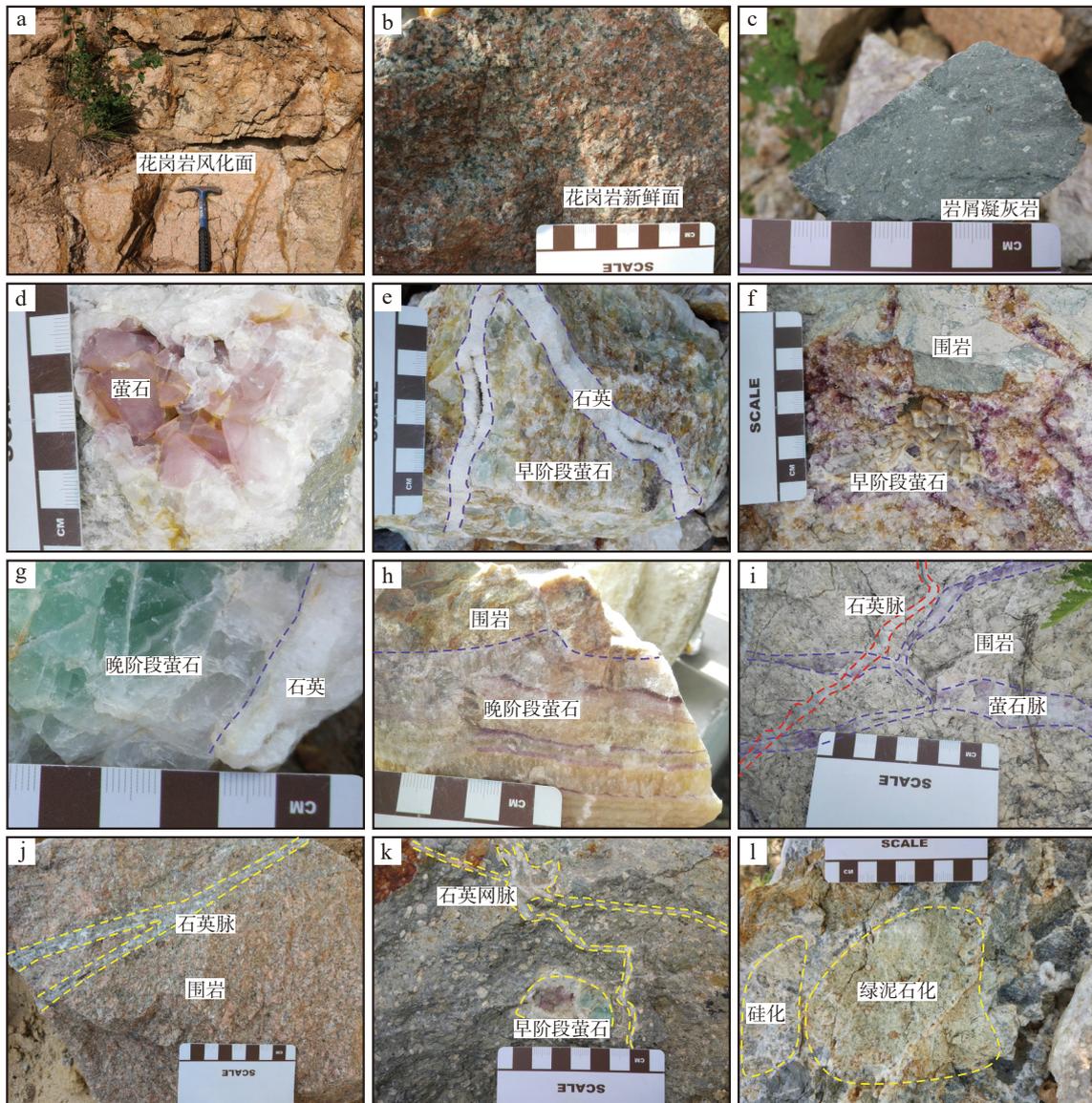
砾岩和深灰色安山岩。第四系主要在矿区西南部出露,成分为砂砾石、亚砂土和黄土等组成的松散堆积物。

区内断裂构造发育,主要分为3组,均为控矿构造:①近SN向,主体走向 $340^{\circ}\sim 10^{\circ}$,为矿区主要控矿构造,控制区内多数矿体的产状和规模,地表露头处可观测到断层水平错动形成的阶步(图2b),为成矿流体运移和成矿提供空间;②NW向,主体走向 $320^{\circ}\sim 340^{\circ}$,在区内规模较大,延伸稳定(图2c),以张扭性为主,Ⅶ号矿体主要受控于该组断裂,地表露头处可观察到矿体存在明显膨缩变化(图2d);③近

EW向,主体走向为 $280^{\circ}\sim 290^{\circ}$,规模较小,可见小规模矿体充填于该组断裂中。

区域内岩浆活动强烈,矿区中部广泛出露白垩纪花岗岩(赤峰市国土资源局等,2018),呈NW-SE向延伸贯穿整个矿区(图2a)。花岗岩风化面呈黄褐色(图3a),新鲜面为肉红色(图3b),具花岗结构,块状构造。主要矿物成分为钾长石、石英、斜长石和黑云母,次为绢云母、钠长石和高岭土等。

矿体主要呈脉状产出,赋围岩为白垩纪花岗岩(图3a、图3b)和义县组火山-沉积岩(图3c),矿体主



a.花岗岩风化面; b.花岗岩新鲜面; c.灰黑色岩屑凝灰岩; d.浅紫色立方体萤石; e.早阶段萤石呈角砾状被晚期石英包裹; f.早阶段紫色团块状萤石; g.致密块状绿色萤石; h.纯条带状萤石; i.近矿围岩中萤石及石英细脉; j.石英脉交代围岩; k.石英脉中可见萤石晶体; l.硅化和绿泥石化

图3 大西沟萤石矿床野外露头及手标本照片

Fig. 3 Photographs of outcrops and hand specimens from the Daxigou fluorite deposit

要赋存于断裂破碎带中。矿区共有 I、II-1、II-2、III-1、III-2、III-3、IV、V、VII、VII 等 10 条矿体(图 2a), 除 VII 号矿体走向为 NW 向外, 其余走向均为近 SN 向。其中 IV 号矿体规模最大, 沿走向出露 2 250 m, 厚度为 0.25~3.5 m, 倾向向东, 倾角 55°~61°, 矿石平均品位为 72%, 矿体北部围岩为深灰色安山岩, 南部围岩为中细粒花岗岩。VII 号矿体规模次之, 矿体长度约 1 350 m, 倾向 50°, 倾角 55°, 平均厚度为 0.70 m, 萤石平均品位为 61%, 赋矿围岩主要为中细粒花岗岩, 北西端为流纹质复屑凝灰岩。其余矿体的规模均较小, 沿矿体走向延伸 163~267 m, 厚度变化较大。

大西沟萤石矿床中矿物组成相对较简单, 矿石矿物为萤石, 脉石矿物主要为石英和方解石, 含少量蛋白石、黄铁矿和重晶石等。萤石是透明矿物, 且颜色多样, 常见紫色、淡紫色(图 3d)、黄褐色、白色和浅绿色, 粒径较大, 多数介于 0.1~10 mm, 部分可达 2 cm。根据矿脉空间穿插和胶结包裹关系, 将主成矿期划分为早晚两个成矿阶段。早阶段矿石主要为紫色半自形或他形角砾状(图 3e)、团块状(图 3f), 矿石组分以 SiO₂ 为主, CaF₂ 次之; 晚阶段矿石主要为淡紫色和绿色自形或半自形块状(图 3g)、条带状(图 3h), 矿石组分以 CaF₂ 为主, SiO₂ 次之, 品位较高。萤石和石英密切共生, 早期萤石常被石英胶结角砾化(图 3e), 在近矿围岩中常见网脉状的石英和萤石(图 3i)。

矿区内围岩蚀变发育, 蚀变类型包括硅化、高岭土化、绿泥石化、绢云母化和局部黄铁矿化。其中, 硅化是最主要的蚀变类型, 表现为石英细脉或网脉充填交代围岩(图 3j), 石英脉中含萤石成分, 局部见萤石晶体(图 3k), 主要沿矿体分布, 蚀变范围与矿体规模正相关, 自矿体向外硅化逐渐变弱, 蚀变宽度约 1.5~3.5 m。区内高岭土化和绿泥石化较发育, 局部可见蚀变叠加现象(图 3l)。

3 样品采集及分析方法

本研究样品采自大西沟萤石矿床, 挑选不同位置、不同阶段代表性萤石样品 8 件(早阶段萤石 6 件, 晚阶段萤石 2 件), 白垩纪花岗岩样品 6 件。制备了各类薄片和包裹体片共 30 张, 用于镜下鉴定及流体包裹体实验。萤石单矿物分选由河北廊坊诚信地质服务有限公司完成, 用于稀土元素和 H-O 同位素分析。

流体包裹体岩相学及显微测温实验在西南交通

大学地质资源与地质工程实验中心流体包裹体实验室完成, 实验仪器为 Linkam THMSG600 冷热台。测温范围为-196~+600 °C, 在测温实验中, 升温 and 降温速率均设定为 2~30 °C/min, 在相变点附近, 速率控制为 0.1 °C/min, 并对部分样品进行重复检验以保证实验结果的准确性。

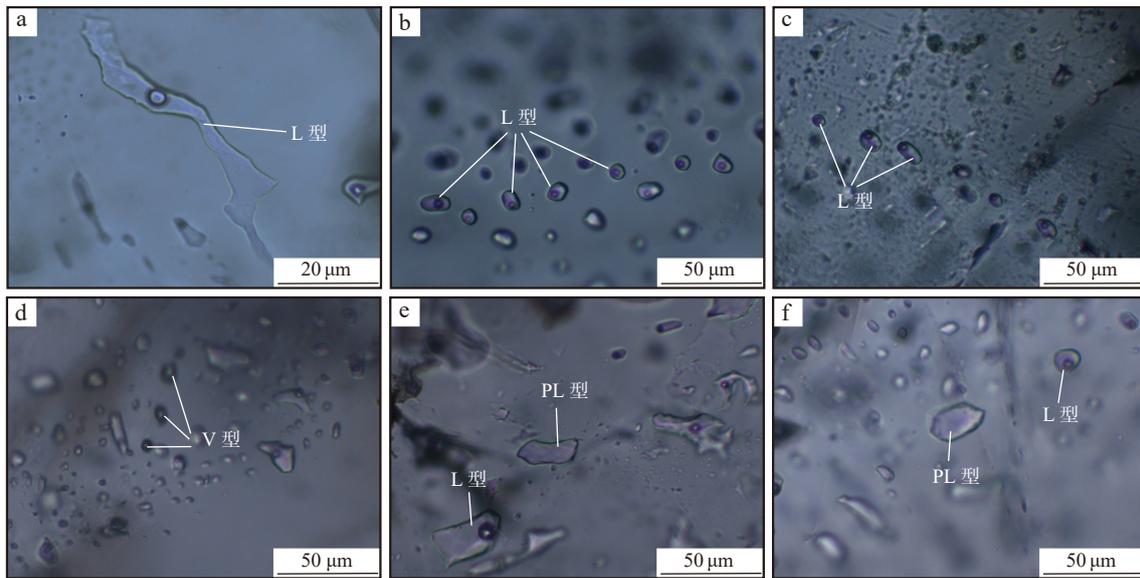
微量元素测试在核工业北京地质研究院分析测试研究中心完成, 所使用的检测仪器为 Element XR 等离子体质谱仪(ICP-MS), 实验温度 21.5 °C, 相对湿度 23.4%, 测试方法和依据为 GB/T 14506.30-2010《硅酸盐岩石化学分析方法 第 30 部分: 44 个元素量测定》。具体实验操作步骤参考曹华文等(2014)。

萤石 H-O 同位素分析在核工业北京地质研究院分析测试研究中心完成, 使用仪器为 Finnigan MAT-253 型质谱仪。O 同位素分析方法采用 BrF₅ 法 (Clayton et al., 1972); H 同位素分析采用爆裂法取水、锌法制氢, 爆裂温度为 550 °C。H 同位素分析精度为±2‰, O 同位素分析精度为±0.2‰, 分析结果以 SMOW 为标准。具体测试流程参考文献 Cao 等(2017)。

4 分析结果

4.1 流体包裹体

萤石中赋存有大量流体包裹体, 且在萤石矿床中作为矿石矿物, 能够直观反映成矿流体的特点, 是进行流体包裹体研究的理想矿物。不同阶段萤石中流体包裹体分布均匀且边界清晰, 多为孤立状或成群分布的原生和假次生包裹体(图 4a~图 4c)。按照包裹体的产状和相态特征, 可以分为富液相包裹体(L 型)、富气相包裹体(V 型)和纯液相包裹体(PL 型), 各类包裹体岩相学特征如下: ①富液相包裹体: 气液比在 5%~40%, 多集中在 5%~20%, 长轴大小多为 5~55 μm, 包裹体形态多为椭圆形、三角形或四边形, 少数为不规则状(图 4a), 所占比例高达 90% 以上, 在加热后大多均一到液相。②富气相包裹体: 气液比大于 50%, 长轴大小 3~40 μm, 包裹体形态为长条形、四边形或不规则状(图 4d), 数量较少, 多呈孤立状, 加热后多均一到气相, 部分包裹体在加热过程中发生爆裂。③纯液相包裹体: 全部由液态物质充填, 粒径较小, 多为 1~10 μm, 形态为三角形、四边形或不规则状(图 4e、图 4f)。早阶段萤石中包裹体类型主要为富液相包裹体, 形态变化较大, 包括椭圆形、四边形和不规



a.早阶段不规则形状 L 型包裹体; b.早阶段椭圆形 L 型包裹体群; c.晚阶段椭圆形 L 型包裹体, 呈线状排列;
d.早阶段 V 型包裹体; e.晚阶段不规则状 L 型+PL 型包裹体; f.晚阶段近椭圆形 L 型+PL 型包裹体群

图4 大西沟萤石矿床中流体包裹体岩相学特征

Fig. 4 Petrographic characteristics of fluid inclusions in the Daxigou fluorite deposit

则状等,包裹体长轴长度为3~65 μm,集中分布在10~25 μm,含少量富气相包裹体,呈孤立状赋存于石英中;晚阶段萤石中包裹体类型主要为富液相包裹体,形态多为椭圆形或近椭圆形,长轴长度为5~40 μm,集中分布在10~20 μm,含少量纯液相包裹体,呈包裹体群赋存于萤石中(图4f)。

流体包裹体测温对象主要为富液相包裹体(L型)及少量富气相包裹体(V型),测定包裹体的均一温度和冰点温度后,根据 Bodnar 的 H₂O-NaCl 体系盐度-冰点公式和卢焕章的密度计算公式计算盐度和密度(Bodnar, 1993; 卢焕章等, 2004)。大西沟矿床萤石中流体包裹体测温数据见表1,均一温度和盐度频数分布直方图见图5。

早阶段萤石和晚阶段萤石的均一温度、盐度和密度均相近:早阶段萤石和晚阶段萤石的均一温度

均集中在160~190 °C;早阶段萤石的盐度为0.18%~4.34 %NaCl_{eqv},集中于0.18%~2.57 %NaCl_{eqv},略高于晚阶段萤石(0.18%~2.41 %NaCl_{eqv},主要集中于0.18%~0.53 %NaCl_{eqv}),整体变化范围均较窄;早阶段萤石和晚阶段萤石的密度均较低,分别为0.88~0.94 g/cm³和0.88~0.93 g/cm³,说明大西沟萤石矿床早阶段和晚阶段成矿流体的成矿物质组分和物理化学性质基本一致。

4.2 稀土元素特征

大西沟矿床萤石样品和赋矿围岩的稀土元素(含Y元素)分析结果见表2。根据 McDonough 等(1995)提供的球粒陨石标准进行标准化后绘制稀土配分模式图(图6)。

大西沟矿床萤石中稀土元素含量变化较大,早阶段萤石∑REE(56.29×10⁻⁶~147.79×10⁻⁶)明显高于晚阶

表1 大西沟萤石矿床萤石流体包裹体显微测温结果

Tab. 1 Microthermometric results of fluid inclusions from the Daxigou fluorite deposit

包裹体类型	测试点数(个)	长轴长度(μm) (集中分布)	气相比比例(%) (集中分布)	均一温度(°C) (集中分布)	盐度(wt%NaCl _{eqv}) (集中分布)	密度(g/cm ³) (平均值)
早阶段萤石包裹体	36	3~65	5~85	145~200	0.18~4.34	0.88~0.94
		10~25	5~15	160~190	0.18~2.57	0.91
晚阶段萤石包裹体	40	5~40	5~30	153~200	0.18~2.41	0.88~0.93
		10~20	5~15	160~190	0.18~0.53	0.90

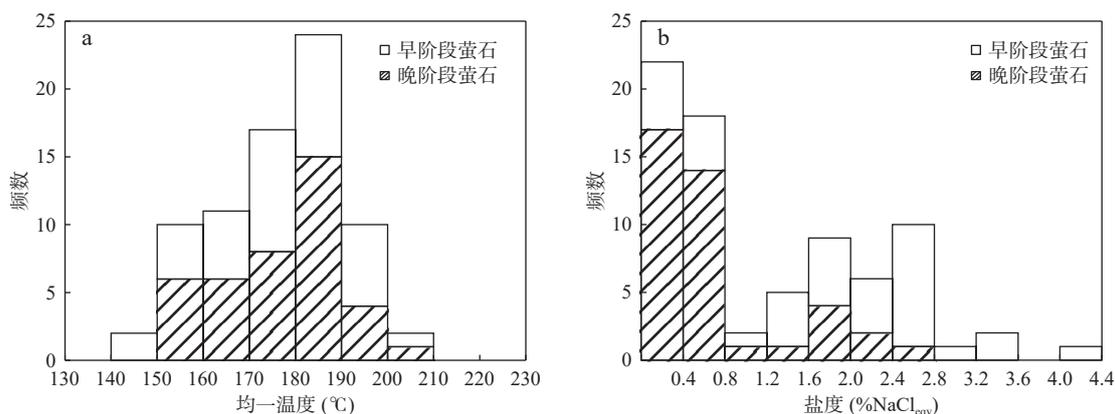


图 5 大西沟萤石矿床萤石中流体包裹体均一温度(a)和盐度(b)直方图

Fig. 5 (a) Histogram of homogenization temperatures and (b) salinities of fluid inclusions in fluorites from the Daxigou fluorite deposit

表 2 大西沟萤石矿床萤石及白垩纪花岗岩稀土元素分析结果(10⁻⁶)

Tab. 2 Rare earth element analysis results of fluorites and Cretaceous granites from the Daxigou fluorite deposit (10⁻⁶)

样品编号	早阶段萤石						晚阶段萤石		白垩纪花岗岩					
	F01	F03	F05	F07	F09	F11	F13	F15	G1	G2	G3	G4	G5	G6
La	6.60	12.60	6.10	11.00	27.60	5.83	1.13	1.17	48.80	42.60	37.10	37.70	33.80	46.40
Ce	15.90	24.20	14.20	23.10	60.20	12.00	2.04	2.27	87.70	78.00	68.70	66.40	61.20	81.80
Pr	2.31	3.27	2.25	3.32	7.99	1.63	0.34	0.33	10.00	8.72	7.15	7.16	7.14	9.41
Nd	11.60	13.90	10.80	15.20	29.10	7.36	1.54	1.65	36.50	31.70	28.20	28.50	26.00	34.60
Sm	4.97	4.12	4.82	5.07	5.49	2.71	0.82	0.85	6.11	6.11	5.08	5.04	4.68	6.44
Eu	0.85	0.78	0.63	1.49	0.62	0.64	0.22	0.22	1.26	0.54	0.50	0.53	0.47	0.55
Gd	7.98	5.56	7.83	7.42	5.29	4.23	1.55	1.64	4.44	4.87	4.28	4.23	3.87	5.33
Tb	1.72	1.15	1.71	1.73	0.91	1.08	0.40	0.41	0.72	0.92	0.81	0.81	0.71	0.98
Dy	9.36	7.06	9.19	12.40	5.09	7.54	2.87	3.01	3.41	4.58	4.56	4.29	3.76	5.44
Ho	1.78	1.38	1.71	2.53	0.84	1.52	0.57	0.61	0.68	0.97	0.96	0.89	0.78	1.16
Er	4.54	3.54	4.32	7.74	2.19	4.78	1.68	1.77	1.77	2.78	2.79	2.61	2.23	3.30
Tm	0.58	0.58	0.55	1.27	0.31	0.84	0.27	0.30	0.31	0.53	0.50	0.49	0.43	0.60
Yb	3.57	3.30	2.79	7.51	1.87	5.40	1.50	1.62	1.89	3.51	3.44	3.38	2.76	3.97
Lu	0.42	0.44	0.38	1.04	0.29	0.73	0.27	0.28	0.25	0.46	0.48	0.47	0.37	0.55
Y	164.00	78.50	177.00	191.00	38.90	97.20	30.10	31.00	19.00	29.20	34.00	26.70	23.50	36.10
ΣREE	72.18	81.87	67.29	100.82	147.79	56.29	15.19	16.12	203.83	186.29	164.56	162.51	148.19	200.54
LREE	42.23	58.87	38.80	59.18	131.00	30.17	6.09	6.49	190.37	167.67	146.73	145.33	133.29	179.20
HREE	29.95	23.00	28.49	41.64	16.79	26.12	9.10	9.63	13.46	18.61	17.83	17.18	14.91	21.33
LREE/HREE	1.41	2.56	1.36	1.42	7.80	1.16	0.67	0.67	14.14	9.01	8.23	8.46	8.94	8.40
(La/Yb) _N	1.26	2.59	1.49	1.00	10.03	0.73	0.51	0.49	17.54	8.24	7.33	7.58	8.32	7.94
δEu	0.41	0.50	0.31	0.74	0.35	0.57	0.59	0.56	0.70	0.29	0.32	0.34	0.32	0.28
δCe	0.98	0.89	0.93	0.92	0.97	0.93	0.79	0.87	0.91	0.93	0.96	0.92	0.91	0.90

注: $\delta Eu = 2 \times w(Eu)_N / [w(Sm)_N + w(Gd)_N]$, $\delta Ce = 2 \times w(Ce)_N / [w(La)_N + w(Pr)_N]$ 。

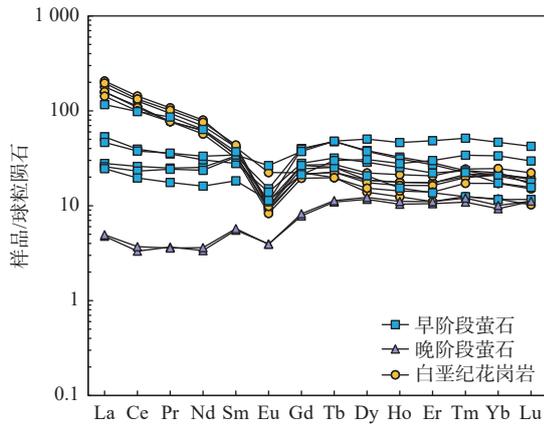


图6 大西沟萤石矿床萤石和白垩纪花岗岩稀土元素球粒陨石标准化配分模式图

Fig. 6 Standardized distribution patterns of rare earth elements in fluorites and Cretaceous granite from the Daxigou fluorite deposit

段萤石 Σ REE ($15.19 \times 10^{-6} \sim 16.12 \times 10^{-6}$)。早阶段和晚阶段萤石的球粒陨石标准化稀土配分模式也存在较大差异。早阶段萤石稀土配分曲线除 F09 样品为右倾型(LREE/HREE 值为 7.80)外,其余均为平坦型,轻重稀土分馏不明显, LREE/HREE 值为 1.16~2.56。晚阶段萤石稀土配分曲线为左倾型, LREE/HREE 值均为 0.67, 表现为轻稀土亏损,重稀土富集。早阶段和晚阶段萤石均具有明显的 Eu 负异常, δ Eu 值为 0.31~0.74。早阶段萤石的 Ce 异常不明显, δ Ce 值为 0.89~0.98; 晚阶段萤石具有 Ce 的弱负异常, δ Ce 值在 0.79~0.87。

白垩纪花岗岩的稀土元素含量为 $148.19 \times 10^{-6} \sim 203.83 \times 10^{-6}$, 略高于萤石中稀土元素含量, 稀土配分模式为右倾型, LREE/HREE 值为 8.23~14.14, 具有明显的轻稀土富集,重稀土亏损特征。白垩纪花岗岩的 δ Eu 值为 0.28~0.70, δ Ce 值为 0.90~0.96, 同样具有明显的 Eu 负异常和较弱的 Ce 负异常。

4.3 H-O 同位素特征

本次共测试了 5 个早阶段萤石(DXG-F01、DXG-F03、DXG-F05、DXG-F09 和 DXG-F11)和两个晚阶段萤石(DXG-F13 和 DXG-F15)中的 H-O 同位素组成, 分析结果见表 3。此外, 表格中还整理了中国东部地区代表性单一型萤石矿床和共伴生型萤石矿床中的 H-O 同位素数据。

萤石(CaF_2)中不含有 H、O 元素, 且矿物本身不存在同位素交换问题, 因此实验测得的流体包裹体中的 δ D 和 $\delta^{18}\text{O}$ 就代表了成矿流体中真实的 δ D 和 $\delta^{18}\text{O}$

含量(张寿庭等, 2014; 黄振男等, 2023)。实验测得萤石矿物流体包裹体中的 δ D 介于 $-105.2 \sim -94.5\%$, 平均值为 -99.7% , $\delta^{18}\text{O}$ 值介于 $-8.4 \sim -6.9\%$, 平均值为 -7.5% 。早阶段萤石和晚阶段萤石的 H-O 同位素组成无明显差异, 说明大西沟萤石矿床成矿流体的来源具有一致性。

5 讨论

5.1 稀土元素指示意义

稀土元素中 Eu 具有 +2、+3 两个价态, Ce 具有 +3、+4 两个价态, 二者易受外界环境变化呈现不同价态, 表现为相对其他稀土元素的含量异常, 可以用来指示成矿流体温度、pH 值、氧化还原条件等(Bau et al., 1992; 徐阳东等, 2023; 周虎等, 2024)。在还原条件下, Eu^{3+} 被还原为 Eu^{2+} , 由于 Eu^{2+} 离子半径(1.33 Å)大于 Ca^{2+} (1.2 Å), 难以进入萤石晶格中置换出 Ca^{2+} , 促使 Eu 相对于其他稀土元素具有明显亏损(曹俊臣, 1995)。在氧化条件下, Ce^{3+} 被氧化为 Ce^{4+} , Ce^{4+} 的溶解度较小且易被氢氧化物吸附脱离流体, 造成 Ce 亏损, 导致沉淀的矿物具有 Ce 负异常(Bau et al., 1992)。曹俊臣(1995)对华南低温热液脉状萤石矿床的研究中发现, 萤石中 δ Ce 为 0.80~0.99, 具有弱负异常或无异常, 认为具有明显 Eu 负异常, 而 Ce 无异常或具有弱负异常的萤石是在较还原环境中形成的。大西沟萤石矿床中萤石的 Eu 负异常明显(δ Eu 为 0.31~0.74), Ce 负异常较弱(δ Ce 为 0.79~0.98), 指示大西沟萤石矿床成矿流体更可能为还原环境(张青松等, 2024), 且形成温度较低, 与流体包裹体的分析结果一致。

大西沟萤石矿床中, 早阶段和晚阶段萤石的稀土元素含量及配分模式存在差异(图 6)。随着热液成矿作用从早到晚, 萤石中的稀土元素总量在逐渐降低, 且相对更加富集重稀土(曹俊臣, 1994a; 金松等, 2022)。这种变化趋势在热液脉型萤石矿床中表现出相似的规律(张寿庭等, 2014; Assadzadeh et al., 2017; Pei et al., 2019)。在矿质沉淀初期, 成矿流体体系中 REE 更加富集, 早期萤石结晶消耗了流体中 REE, 导致晚期结晶萤石中 REE 含量相对较低(Assadzadeh et al., 2017)。萤石中 REE 分馏则可能与吸附-解附作用和络合作用有关(金松等, 2022): 在成矿早期, 流体中配位体较少, REE 迁移主要以吸附-解附作用为主, 轻稀土元素吸附作用弱, 更易从源岩中迁出, 成矿流体中更加富集

表3 大西沟萤石矿床及中国东部代表性单一型和共伴生型萤石矿床 H-O 同位素组成表

Tab. 3 H-O isotope compositions of the Daxigou fluorite deposit and representative independent and combined fluorite deposits in eastern China

矿床类型	矿床名称	样品编号	测试矿物	δD (‰)	$\delta^{18}O_{H_2O}$ (‰)	数据来源	矿床类型	矿床名称	样品编号	测试矿物	δD (‰)	$\delta^{18}O_{H_2O}$ (‰)	数据来源
内蒙古喀喇沁旗大西沟萤石矿		DXG-F01		-94.5	-6.9	本研究	单一型	内蒙古喀喇沁旗大西沟萤石矿	ST-11		-135.7	-2.4	张寿庭等, 2014
		DXG-F03		-101.9	-7.1				ST-12	萤石	-128.3	0	
		DXG-F05		-105.2	-7.2				ST-13		-120.5	-2.8	
		DXG-F09	萤石	-98.6	-8.2				XQ1-2		-136.2	-7.51	Pei et al., 2019
		DXG-F11		-100.3	-8.4				XQ2-2	石英	-131.6	-6.31	
		DXG-F13		-102	-7.5				XQ3-2		-139.4	-7.11	
		DXG-F15		-95.4	-7.3				XF1-2		-118	-6	
桂东北地区黄关萤石矿		HG-7		-34.7	-6.9	黄振男等, 2023	单一型	桂东北地区黄关萤石矿	XF2-2		-116	-3.6	Pei et al., 2019
		HG-8		-44	-9.8				XF3-2		-120.6	-5.3	
		HG-10	萤石	-40	-7.9				XF4-2		-115.5	-5.9	
		HG-14		-50.4	-7.4				XF5-2	萤石	-121.6	-4.9	
		HG-15		-46	-7.3				XF6-2		-119.8	-4.2	
		HG-16		-41.1	-5.5				XF7-2		-102	-2.6	
单一型	河南省栾川县杨山萤石矿	F112-CM4	石英	-94	-3.8	张苏坤等, 2022	单一型	河南省栾川县杨山萤石矿	XF8-2		-120.8	-5	王书凤等, 1988
		QF17-YM1		-94.5	-2.8				XF9-2		-121.9	-4.5	
		F12-CM1		-80	-7.1				514-1	钾长石	-73.1	2.55	
		F16-CM4		-83.1	-5.5				583-33		-70.2	3.6	
		F112-CM4		-83.6	-8.4				514-4		-52.9	6.5	
		F14-YM1	萤石	-88.6	-8.8				490-131		-56.6	6.6	
		F16-YM1		-87.3	-6.9				490-128	石英	-70.8	4.8	
		F14		-86.6	-8.9				490-94-15		-54.4	-6.45	
		F11-PD1		-76.1	-6.9				490-94-16		-69.7	-7.14	
		F12-PD1		-82.7	-6.7				490-94-17		-65.3	-7.48	
浙江缙云骨洞坑萤石矿		G01		-57.8	-2	Fang et al., 2020	共伴生型	W-Sn-Mo-Bi-萤石矿	柿-14		-52	-8.7	吴胜华, 2016
		G02		-60	-2.5				10cs-8		-83	-8.2	
		G03	萤石	-64.3	-4.4				12cs-12	石英	-77	5.1	
		G04		-54.2	-6.8				12cs-45		-65	-4.2	
		G05		-50.1	-7.6				12hsl-5		-83	2.8	
		G06		-55.5	-6.4				12cs-20	石榴子石	-97	9.4	
		内蒙古林西地区马岱沟、七一、五间房萤石矿		MDG-1					-111.1	-10.8	宋开瑞, 2019	单一型	
MDG-2				-114.1	-10.2	YK1-7		-59.9	6.2				
QY-1	萤石			-115.1	-9.4	YK1-11	石英	-56.2	6.7				
QY-2				-119.5	-11.2	HSP-28-1		-54.8	7.2				
WJF-1				-143.9	-13.3	HSP-28-2		-59.9	7				
WJF-2				-145.3	-13.2								

轻稀土;成矿中晚期,早期萤石的重结晶或富F物源的活化迁移使流体中Ca/配位体约为1,REE迁移以络合作用为主,而HREE能够形成更加稳定的络合物,导致晚阶段重结晶形成的萤石中更富集重稀土;同时,晚阶段萤石结晶导致流体中配位体减少,配合物(HREE)F²⁺解体,也导致晚阶段萤石中REE含量较低(曹华文等,2014;Pei et al.,2017)。大西沟矿床中萤石与主要赋矿围岩(白垩纪花岗岩)的稀土配分曲线存在差异,说明白垩纪花岗岩可能不是主要的成矿物质源,但早阶段样品与花岗岩的稀土组成特征具有一定的相似性,暗示了水岩反应的发生(曹俊臣,1994b)。

Y和Ho具有相似的电价和离子半径,Y-Ho分馏与流体的组成和物理化学性质密切相关,热液体系中

萤石的Y/Ho值可以有效约束流体过程(Bau et al.,1995;曹华文等,2014;Pei et al.,2019)。Y和Ho的稀土分配系数存在显著差异,在富含F的成矿流体中,Y比Ho更加富集,Y/Ho值通常大于28(Veksler et al.,2005;赵辛敏等,2023)。同源同期形成的萤石La/Ho和Y/Ho值均相近,同源不同期形成的萤石La/Ho和Y/Ho值存在负相关关系,较大的La/Ho值变化和接近的Y/Ho值指示萤石中发生了重结晶作用(Bau et al.,1995;Jiang et al.,2023)。大西沟萤石的Y/Ho值大于28(46.42~103.51),成矿流体中富含F。早阶段和晚阶段萤石的Y/Ho值变化范围较小,在Y/Ho-La/Ho图解中呈较窄的水平分布(图7a),具有重结晶趋势,说明二者是同源的。

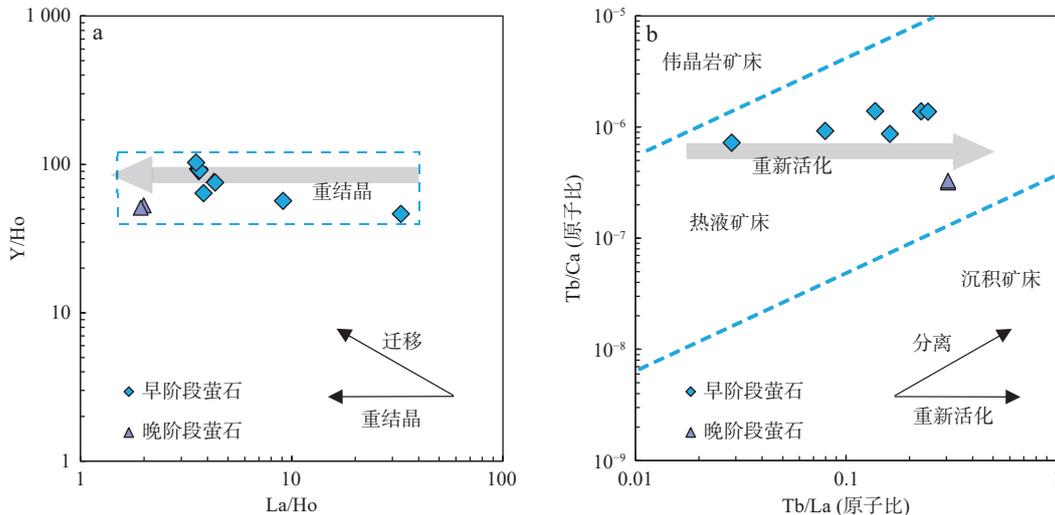


图7 大西沟萤石矿床中萤石的Y/Ho-La/Ho图解(a)和Tb/Ca-Tb/La图解(b)(底图据Möller et al.,1976)

Fig. 7 (a) Y/Ho-La/Ho and (b) Tb/Ca-Tb/La diagrams of fluorites in the Daxigou fluorite deposit

萤石的Tb/Ca-Tb/La图解能够作为判别标志有效区分伟晶岩型、热液型和沉积型萤石矿床(Möller et al.,1976)。Tb/La(原子数比)从小到大指示稀土元素的分馏程度和结晶先后顺序(Constantopoulos,1988)。大西沟萤石矿床样品全部位于热液矿床区域(图7b),指示其为热液成因。早阶段和晚阶段萤石在图解中具有明显分区,表现出大西沟萤石矿床多阶段成矿的特征(Liu et al.,2023)。

5.2 成矿流体性质

大西沟矿床的包裹体类型主要为富液相的气液两相包裹体(占比90%以上),包裹体长轴集中在5~55 μm,相比多为5%~20%。早阶段和晚阶段萤石中流体包裹体的均一温度、盐度和密度整体变化范围均较窄,分别为160~190 °C、0.18%~2.57 %NaCl_{eqv}、

0.88~0.94 g/cm³,具有中低温、低盐度、低密度的特征。大西沟萤石矿床中萤石的H-O同位素变化范围较小,δD介于-105.2~-94.5‰,δ¹⁸O值介于-8.4~-6.9‰,在成矿流体氢氧同位素图解中全部位于大气降水线右侧(图8),远离岩浆水和变质水区域,说明成矿流体以大气降水为主(马腾霄等,2023)。笔者分别统计了单一型萤石矿床和共伴生型萤石矿床的H-O同位素数据(表3)。统计数据显示,共伴生型萤石矿床与单一型萤石矿床的H-O同位素组成差异明显。共伴生型萤石矿床H-O同位素位于岩浆水区域或介于大气降水与岩浆水之间,指示与金属共伴生的萤石矿床的成矿流体组成以岩浆期后热液为主或为大气降水与岩浆水的混合热液。而对于单一型萤石矿床而言,笔者基于中国东部地区9个单一型萤石矿床数据,发现

其 H-O 同位素均落于大气降水线右侧或附近, δD 值具有明显的纬度效应(图 8), 即随着纬度增加, δD 值逐渐下降, 这与前人的研究结果是一致的(曹俊臣, 1994a; Pei et al., 2022), 指示大气降水为单一型萤石矿床成矿流体的重要来源。

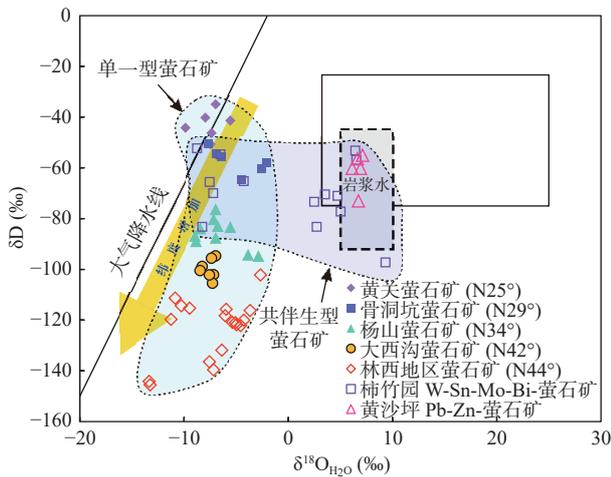


图 8 大西沟萤石矿床及代表性单一型和共伴生型萤石矿床成矿流体 H-O 同位素图解(底图据 Taylor, 1974)

Fig. 8 Hydrogen and oxygen isotope diagrams of ore-forming fluids in the Daxigou fluorite deposit and representative single and associated fluorite deposits

结合该矿床中萤石的稀土元素和成矿流体特征, 认为大西沟萤石矿床的成矿流体主要为中低温、低盐度和低密度的 NaCl-H₂O 流体体系, 成矿流体来源以大气降水为主。

5.3 成矿过程

萤石矿床含矿流体中萤石结晶主要与流体混合、温压条件变化和水岩反应有关(Richardson et al., 1979a, 1979b; Deloule, 1982; Constantopoulos, 1988)。大西沟萤石矿床中萤石包裹体的均一温度和盐度均较集中, 可以排除两种及以上不同化学成分流体混合导致萤石沉淀。成矿流体温度集中于 160~190 °C, 形成温度较低, 温度降低对萤石沉淀的影响较小, 相比之下, 压力降低对萤石沉淀的作用更小(Richardson et al., 1979b), 不能作为影响区域萤石结晶的主要因素。根据前文分析, 水岩作用可能是导致萤石沉淀的主要机制。

位于研究区北部的林西地区萤石矿床与喀喇沁旗地区萤石矿的成矿地质背景相似, 具有相近的矿体产出特征和 H-O 同位素范围(张寿庭等, 2014; Pei et al., 2017; 张成信等, 2019), 矿床成因类型一致。林西

地区萤石矿成矿年龄为 136.5~132 Ma, 对应时代为早白垩世, 岩石成矿经历了复杂的热液过程, 矿床类型为受断裂控制的热液脉型矿床(Pei et al., 2022)。大西沟萤石矿床矿脉切穿义县组火山-沉积岩, 义县组火山喷发年龄为 130~120 Ma(苏楠等, 2022), 可以推断大西沟萤石矿床成矿时代应为燕山晚期。

古生代期间, 华北克拉通和蒙古板块碰撞前, 燕山构造带处于板块边缘的构造环境。在晚古生代—早中生代, 古亚洲洋闭合, 华北克拉通与蒙古地块拼合, 板块挤压在区域内形成大量褶皱带和近 EW 向断裂(宋鸿林, 1999; 郑亚东等, 2000)。中生代时期, 燕山构造带进入板内变形期, 发育 NNE-NE 向构造, 早白垩世构造应力由挤压变为拉伸, 发生大规模地壳减薄和软流圈上涌, 区域内广泛发育裂谷和火山碎屑岩层(郑亚东等, 2000), 同时提供了大量成矿元素氟。晚侏罗世和早白垩世两期韧性构造变形形成的断层和裂隙可作为以大气降水为主的流体运移通道, 正断层为大气降水的深循环加热提供条件, 地幔热和燕山运动晚期大量的岩浆活动为流体运移提供重要的动力和热源(Pei et al., 2022)。大气降水的淋滤和热液流体对围岩的循环交代萃取使得流体中 Ca 和 F 元素不断富集, 水岩作用导致流体 pH 升高, CaF₂ 溶解度降低, 最终在断裂构造中有利的聚集成矿部位冷凝、结晶、沉淀形成萤石矿。

6 结论

(1) 大西沟萤石矿赋矿围岩为义县组火山岩和白垩纪花岗岩, 矿体主要呈脉状产出, 赋存于断裂破碎带中。大西沟萤石矿床的矿物组合较简单, 主要为萤石、石英和方解石。

(2) 研究区早、晚阶段萤石的 Y/Ho 值接近, 二者是同源的, 在 Tb/Ca-Tb/La 图中位于热液矿床范围内, 指示其热液成因。萤石具有 Eu 的负异常和 Ce 的弱负异常, 指示成矿流体更可能为还原环境。

(3) 研究区萤石中流体包裹体以富液相的气液两相包裹体为主, 成矿流体具有中低温(集中于 160~190 °C)、低盐度(集中于 0.18%~2.57% NaCl_{eqv})、低密度(0.88~0.94 g/cm³)的特征, 结合萤石 H-O 同位素组成, 指示成矿流体来源以大气降水为主。

(4) 大西沟萤石矿床为中低温热液脉型矿床, 水岩反应是萤石沉淀的关键因素, 晚侏罗世和早白垩世

两期韧性构造变形形成大量断层和裂隙,为成矿流体运移聚集成矿提供空间,大气降水和热液流体循环不断萃取围岩中的Ca,流体pH的升高促进萤石沉淀,最终在构造有利部位富集成矿。

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.热液脉型萤石矿床萤石气液包裹体氢、氧同位素特征[J].地质与勘探,1994a,30(4):28-29.
- CAO Junchen. Hydrogen and oxygen isotope characteristics of fluorite gas-liquid inclusions in hydrothermal vein fluorite deposits [J]. *Geology and Prospecting*, 1994a, 30(4): 28-29.
- 曹俊臣.中国与花岗岩有关的萤石矿床地质特征及成矿作用[J].地质与勘探,1994b,30(5):1-6+13.
- CAO Junchen. Geological characteristics and ore-forming processes of fluorite deposits associated with granite in China[J]. *Geology and Prospecting*, 1994b, 30(5): 1-6+13.
- 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,1995,24(3):225-234.
- CAO Junchen. REE geochemical characteristics of epithermal vein fluorite deposits in south China[J]. *Geochimica*, 1995, 24(3): 225-234.
- 陈从喜,张雅丽,孙春强,等.战略性矿产概念和矿种目录的国际比较研究[J].中南大学学报(社会科学版),2024,30(1):87-98.
- CHEN Congxi, ZHANG Yali, SUN Chunqiang, et al. International comparative study on the concept and list of strategic minerals[J]. *Journal of Central South University (Social Sciences)*, 2024, 30(1): 87-98.
- 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.
- 赤峰市国土资源局,内蒙古赤峰地质矿产勘查开发院.赤峰市矿产志[M].北京:科学出版社,2018.
- Chifeng Municipal Bureau of Land and Resources, Chifeng Institute of Geological and Mineral Exploration and Development. *Geology of mineral resources of Chifeng* [M]. Beijing: Science Press, 2018.
- 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.
- 黄振男,方贵聪,李根,等.桂东北黄关萤石矿床稀土元素和氢氧同位素特征[J].地质科学,2023,58(3):910-923.
- HUANG Zhennan, FANG Guicong, LI Gen, et al. Characteristics of the REE and H-O isotopes in Huangguan fluorite deposit at the Northeast Guangxi, southern China[J]. *Chinese Journal of Geology*, 2023, 58(3): 910-923.
- 姜振宁,张杨,张诚信.内蒙古喀喇沁旗大西沟萤石矿床地质特征及找矿方向[J].化工矿产地质,2023,45(3):217-222.
- JIANG Zhenning, ZHANG Yang, ZHANG Chengxin. Geological characteristics and prospecting direction of Daxigou fluorite deposit in Karaqin Banner Area, Inner Mongolia[J]. *Geology of Chemical Minerals*, 2023, 45(3): 217-222.
- 金松,王春连,高立湧,等.闽北羊角尾萤石矿成因:来自稀土、微量元素地球化学的证据[J].地球学报,2022,43(3):371-382.
- JIN Song, WANG Chunlian, GAO Liyong, et al. Evidence from REE and trace element geochemistry for genesis of Yangjiaowei fluorite deposit in northern Fujian[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2022, 43(3): 371-382.
- 金涛.高密度电法在内蒙古喀喇沁旗毛林坝萤石矿找矿中的应用[J].地质学刊,2021,45(3):311-315.
- JIN Tao. Application of high density electrical method in the ore prospecting of Maolinba fluorite deposit, Karaqin Banner, Inner Mongolia[J]. *Journal of Geology*, 2021, 45(3): 311-315.
- 林少泽,朱光,赵田,等.燕山地区喀喇沁变质核杂岩的构造特征与发育机制[J].科学通报,2014,59(32):3174-3189.
- LIN Shaoze, ZHU Guang, ZHAO Tian, et al. Structural characteristics and formation mechanism of the Kalaqin metamorphic core complex in the Yanshan area, China[J]. *China Science Bulletin*, 2014, 59(32): 3174-3189.
- 林少泽,王飞,谢成龙,等.华北克拉通北缘喀喇沁变质核杂岩早白垩世构造演化过程与形成模式[J].大地构造与成矿学,2019,43(1):1-16.
- LIN Shaoze, WANG Fei, XIE Chenglong, et al. Early cretaceous structural evolution and formation model of the Kalaqin metamorphic core complex in the northern margin of the north China craton[J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 2019, 43(1): 1-16.
- 刘思晗,王春连,刘殿鹤,等.白云鄂博西矿区伴生型萤石矿床的稀土元素地球化学特征及其指示意义[J].岩石矿物学杂志,2022,41(5):903-915.
- LIU Sihan, WANG Chunlian, LIU Dianhe, et al. REE geochemical characteristics of associated fluorite deposit in the west mine of

- Bayan Obo and its indicative significance[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2022, 41(5): 903–915.
- 刘天航, 高永宝, 刘家军, 等. 内蒙古东七—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*, 2024, 1–19.
- LIU Tianhang, GAO Yongbao, LIU Jiajun, et al. Characteristics of trace and rare earth elements in Dongqiyan fluorite deposit, Inner Mongolia: Indication of ore-forming material sources [J/OL]. *Geology in China*, 2024, 1–19.
- 卢焕章, 范宏瑞, 倪培, 等. 流体包裹体 [M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- LU Huanzhang, FAN Hongrui, NI Pei, et al. Fluid inclusions[M]. Beijing: Science Press, 2004.
- 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.
- 牛腾, 倪志耀, 孟宝航, 等. 冀北康保芦家营巨斑状花岗岩: 华北克拉通北缘中段 1.3~1.2 Ga B. P. 伸展-裂解事件的地质记录 [J]. *成都理工大学学报(自然科学版)*, 2023, 50(4): 486–503.
- NIU Teng, NI Zhiyao, MENG Baohang, et al. The Lujiaying megaporphyritic granite in Kangbao area, North Hebei: A geological record of extension and breakup event at 1.3~1.2 Ga B. P. in the central segment of northern margin of North China Craton [J]. *Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition)*, 2023, 50(4): 486–503.
- 裴秋明, 张寿庭, 曹华文, 等. 内蒙古林西地区小北沟萤石矿床地质特征及找矿潜力分析 [J]. *桂林理工大学学报*, 2016, 36(3): 426–434.
- PEI Qiuming, ZHANG Shouting, CAO Huawen, et al. Features and potential analysis of Xiaobeigou fluorite deposit in Linxi, Inner Mongolia [J]. *Journal of Guilin University of Technology*, 2016, 36(3): 426–434.
- 裴秋明. 大兴安岭南段萤石矿成矿规律及隐伏—半隐伏矿体预测 [D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2018.
- PEI Qiuming. A study on metallogenetic regularity and prognosis of concealed ore body in southern Great Xing'an Range, Northeastern China [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2018.
- 石开拓. 华北克拉通北缘赤峰—朝阳成矿带西段脉金矿床成矿作用及成矿预测 [D]. 长春: 吉林大学, 2022.
- SHI Kaituo. Metallogenesis and metallogenetic prediction of lode gold deposits in the western Chifeng-Chaoyang gold belt, northern North China Craton [D]. Changchun: Jilin University, 2022.
- 宋鸿林. 燕山式板内造山带基本特征与动力学探讨 [J]. *地学前缘*, 1999, 6(4): 309–316.
- SONG Honglin. Characteristics of Yanshan type intraplate orogenic belts and a discussion on its dynamics [J]. *Earth Science Frontiers*, 1999, 6(4): 309–316.
- 宋开瑞. 内蒙古林西地区萤石矿与银多金属矿成矿关系及找矿意义 [D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2019.
- SONG Kairui. Metallogenic relationship and prospecting significance between fluorite deposits and lead-zinc-silver polymetallic deposits in the Linxi area, Inner Mongolia [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2019.
- 苏楠, 朱光. 辽西地区白垩纪地层序列与年代学框架 [J]. *大地构造与成矿学*, 2022, 46(5): 993–1021.
- SU Nan, ZHU Guang. Stratigraphical sequences and chronological framework of cretaceous in the western Liaoning region [J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 2022, 46(5): 993–1021.
- 孙月君, 赖波, 刘和军, 等. 内蒙古自治区萤石矿资源潜力评价 [M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 2018.
- SUN Yuejun, LAI Bo, LIU Hejun, et al. Evaluation of the fluorite mineral resources potential in Inner Mongolia [M]. Wuhan: China University of Geosciences Press, 2018.
- 王春连, 王九一, 游超, 等. 战略性非金属矿产厘定、关键应用和供需形势研究 [J]. *地球学报*, 2022, 43(3): 267–278.
- WANG Chunlian, WANG Jiuyi, YOU Chao, et al. A study on strategic non-metallic mineral definition, key applications, and supply and demand situation [J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2022, 43(3): 267–278.
- 王登红. 关键矿产的研究意义、矿种厘定、资源属性、找矿进展、存在问题及主攻方向 [J]. *地质学报*, 2019, 93(6): 1189–1209.
- WANG Denghong. Study on critical mineral resources: significance of research, determination of types, attributes of resources, progress of prospecting, problems of utilization, and direction of exploitation [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2019, 93(6): 1189–1209.
- 王海涛. 喀喇沁杂岩基年代学、岩石地球化学及构造演化 [D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2014.
- WANG Haitao. Kalaqin complex batholiths geochronology, geochemistry and tectonic evolution [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2014.
- 王书凤, 张绮玲. 柿竹园矿床地质概论 [M]. 北京: 中国地质出版社, 1988.
- WANG Shufeng, ZHANG Qiling. Geological survey of Shizhuyuan deposit [M]. Beijing: Science Press, 1988.
- 王猷, 陈绍起. 昭乌达盟矿产志 [R]. 呼和浩特: 内蒙古自治区第二区域地质调查队, 1986.
- 吴胜华. 湖南柿竹园花岗岩体远接触带 Pb-Zn-Ag 矿脉成矿机

- 理[D].北京:中国地质大学(北京),2016.
- WU Shenghua. The metallogenic mechanism of distal contact Pb-Zn-Ag veins in Shizhuyuan ore district, Hunan Province, China[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2016.
- 徐阳东, 祁连素, 尹廷龙, 等. 贵州晴隆冬瓜林萤石矿床微量和稀土元素地球化学特征[J]. 矿物学报, 2023, 43(6): 853-860.
- XU Yangdong, QI Liansu, YIN Tinglong, et al. Geochemical characteristics of trace elements and rare earth elements (REE) of the Donggualin fluorite deposit in Qinglong City, Guizhou Province [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2023, 43(6): 853-860.
- 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[D].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[D]. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences, 2009.
- 张成信, 商朋强, 焦森, 等. 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, 2019, 6(6): 79-87.
- ZHANG Chengxin, SHANG Pengqiang, JIAO Shen, et al. Geological characteristics and genesis analysis of fluorite deposits in Harqin Banner area of Inner Mongolia[J]. *Geological Survey of China*, 2019, 6(6): 79-87.
- 张青松, 夏明哲, 王春连, 等. 河南省方城县莫沟萤石矿床地质特征及成因[J]. 物探与化探, 2024, 48(1): 15-23.
- ZHANG Qingsong, XIA Mingzhe, WANG Chunlian, et al. Geological characteristics and origin of the Mogou fluorite deposit in Fangcheng County, Henan Province[J]. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 2024, 48(1): 15-23.
- 张寿庭, 曹华文, 郑璐, 等. 内蒙古林西水头萤石矿床成矿流体特征及成矿过程[J]. 地学前缘, 2014, 21(5): 31-40.
- ZHANG Shouting, CAO Huawen, ZHENG Luo, et al. Characteristics of ore-forming fluids and mineralization processes of the Shuitou fluorite deposit in Linxi, Inner Mongolia autonomous region[J]. *Earth Science Frontiers*, 2014, 21(5): 31-40.
- 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.
- 张宇, 李永刚, 李飞, 等. 内蒙古喀喇沁旗安家营子金矿红化蚀变的特征及其实质[J]. 岩石学报, 2014, 30(2): 576-588.
- ZHANG Yu, LI Yonggang, LI Fei, et al. Characteristic and essence of rubefication in wall rock alteration of Anjiayingzi gold deposit in Harqin banner, Inner Mongolia[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2014, 30(2): 576-588.
- 赵辛敏, 高永宝, 燕洲泉, 等. 阿尔金卡尔哈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.
- 郑亚东, Davis G. A., 王琮, 等. 燕山带中生代主要构造事件与板块构造背景问题[J]. 地质学报, 2000, 74(4): 289-302.
- ZHENG Yadong, DAVIS G A, WANG Cong, et al. Major Mesozoic tectonic events in the Yanshan Belt and the plate tectonic setting[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2000, 74(4): 289-302.
- 周虎, 付于真, 胡潜伟, 等. 琼东南盆地潜山晚三叠世辉绿岩的年代学、地球化学及其构造环境[J/OL]. 成都理工大学学报(自然科学版), 2024, 1-22.
- ZHOU Hu, FU Yuzhen, HU Qianwei, et al. Geochronology, geochemistry and tectonic setting of Late Triassic diabase in buried hill, Qiongdongnan Basin[J/OL]. *Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition)*, 2024, 1-22.
- 朱日祥, 徐义刚, 朱光, 等. 华北克拉通破坏[J]. 中国科学: 地球科学, 2012, 42(8): 1135-1159.
- ZHU Rixiang, XU Yigang, ZHU Guang, et al. Destruction of the North China Craton[J]. *Scientia sinica(Terrae)*, 2012, 42(8): 1135-1159.
- Assadzadeh G E, Samson I M, Gagnon J E. The trace element chemistry and cathodoluminescence characteristics of fluorite in the Mount Pleasant Sn-W-Mo deposits: Insights into fluid character and implications for exploration[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2017, 172: 1-19.
- Bau M, Möller P. Rare earth element fractionation in metamorphogenic hydrothermal calcite, magnesite and siderite[J]. *Mineralogy and Petrology*, 1992, 45: 231-246.
- Bau M, Dulski P. Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviours in fluorine-rich hydrothermal fluids[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1995, 119: 213-223.
- Bodnar R J. Revised equation and table for determining the freezing point depression of H₂O-NaCl solutions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57: 683-684.
- Cao H W, Pei Q M, Zhang S T, et al. Geology, geochemistry and genesis of the Eocene Lailishan Sn deposit in the Sanjiang region, SW China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2017, 137: 220-240.
- Clayton R N, O'neil J R, Mayeda T K. Oxygen isotope exchange between quartz and water[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1972, 77: 3057-3067.
- Constantopoulos J. Fluid inclusions and rare earth element geochemistry of fluorite from south-central Idaho[J]. *Economic Geology*,

- 1988, 83: 626–636.
- Deloule E. The genesis of fluorite hydrothermal deposits at Montroc and Le Burc, the Tarn, as deduced from fluid inclusion analysis[J]. *Economic Geology*, 1982, 77(8): 1867–1874.
- Fang Y, Zou H, Bagas L, et al. Fluorite deposits in the Zhejiang Province, southeast China: The possible role of extension during the late stages in the subduction of the Paleo-Pacific oceanic plate, as indicated by the Gudongkeng fluorite deposit[J]. *Ore Geology Reviews*, 2020, 117: 103276.
- Jiang B, Wang D H, Pu X L, et al. Genesis of the newly discovered Pb–Zn vein of the Sucha giant fluorite deposit in Inner Mongolia: Constraints from LA-ICP-MS trace element of pyrite and sphalerite[J]. *Applied Geochemistry*, 2023, 158: 105801.
- Liu D H, Wang C L, Zhang X H, et al. Implications for the contribution of Pacific plate subduction to fluorite mineralization in southeast China: Evidence from Nanzhou large fluorite deposit, Fujian province[J]. *Ore Geology Reviews*, 2023, 156: 105385.
- Liu S W, Santosh M, Wang W, et al. Zircon U–Pb chronology of the Jianping complex: implications for the precambrian crustal evolution history of the northern margin of North China craton[J]. *Gondwana Research*, 2011, 20(1): 48–63.
- McDonough W F, Sun S S. The composition of the Earth[J]. *Chemical Geology*, 1995, 120: 223–253.
- Möller P, Parekh P P, Schneider H J. The application of Tb/Ca–Tb/La abundance ratios to problems of fluorite genesis[J]. *Mineralium Deposita*, 1976, 11: 111–116.
- Pei Q M, Zhang S T, Hayashi K I, et al. Permo–Triassic granitoids of the Xing’an–Mongolia segment of the Central Asian Orogenic Belt, Northeast China: age, composition, and tectonic implications[J]. *International Geology Review*, 2018, 60(9): 1172–1194.
- Pei Q M, Zhang S T, 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.
- Pei Q M, Zhang S T, Hayashi K I, et al. Nature and Genesis of the Xiaobeigou Fluorite Deposit, Inner Mongolia, Northeast China: Evidence from Fluid Inclusions and Stable Isotopes[J]. *Resource Geology*, 2019, 69: 148–166.
- Pei Q M, Li C H, Zhang S T, et al. Vein-type fluorite mineralization of the Linxi district in the Great Xing’an Range, Northeast China: Insights from geochronology, mineral geochemistry, fluid inclusion and stable isotope systematics[J]. *Ore Geology Reviews*, 2022, 142: 104708.
- Richardson C K, Holland H D. Fluorite deposition in hydrothermal systems[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1979a, 43(8): 1327–1335.
- Richardson C K, Holland H D. The solubility of fluorite in hydrothermal solutions, an experimental study[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1979b, 43(8): 1313–1325.
- Taylor H P. The application of the oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition[J]. *Economic Geology*, 1974, 69: 843–883.
- U. S. Geological Survey (USGS). Mineral Commodity Summaries 2023[R]. U. S. Geological Survey, 2023, 1–210. <https://pubs.er.usgs.gov/publication/mcs2023>.
- 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: 2847–2860.
- Wang Y B, Cai J Q, Liu L, et al. A Permian intermediate-sulfidation epithermal Pb–Zn–Ag deposit in the northern margin of North China Craton[J]. *Ore Geology Reviews*, 2023, 158: 105492.
- Zou H, Pei Q M, Li X Y, et al. Application of field-portable geophysical and geochemical methods for tracing the Mesozoic–Cenozoic vein-type fluorite deposits in shallow overburden areas: A case from the Wuliji’Oboo deposit, Inner Mongolia, NE China [J]. *Ore Geology Reviews*, 2022, 142: 104685.