



引文格式: 沈金祥, 张建芳, 曹华文, 等. 浙江缙云县吾山萤石矿床成因: 来自稀土元素、流体包裹体、红外光谱的制约[J]. 西北地质, 2024, 57(4): 37-49. DOI: 10.12401/j.nwg.2024052

Citation: SHEN Jinxiang, ZHANG Jianfang, CAO Huawen, et al. Genesis of Wushan Fluorite Deposit in Jinyun County, Zhejiang Province: Constraints from Fluorite Rare Earth Elements, Fluid Inclusions and Infrared Spectroscopy[J]. Northwestern Geology, 2024, 57(4): 37-49. DOI: 10.12401/j.nwg.2024052

浙江缙云县吾山萤石矿床成因: 来自稀土元素、 流体包裹体、红外光谱的制约

沈金祥¹, 张建芳², 曹华文¹, 喻黎明¹, 方乙³, 邹灏^{1,4,*}

(1. 成都理工大学地球科学学院, 四川 成都 610059; 2. 浙江省地质院, 浙江 杭州 310007; 3. 西南石油大学地球科学与技术学院, 四川 成都 610500; 4. 油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 四川 成都 610059)

摘要: 吾山萤石矿床位于华夏板块北东端, 浙江萤石矿集区中部。矿床产于下白垩统馆头组与燕山晚期花岗岩接触带中, 矿体受 NW 向断裂控制, 发育条带状萤石。在野外地质调查的基础上, 对不同颜色萤石的稀土元素、流体包裹体及红外光谱开展研究。研究表明, 不同颜色萤石的稀土元素含量、成矿温度呈现规律性的变化。从绿色萤石到紫色萤石再到黄色萤石, 具有 δEu 值增大, ΣREE 值减小, LREE/HREE 值增大, 成矿温度逐渐降低的特征。结合矿床地质特征, 认为 3 种颜色萤石结晶成矿过程为温度变化范围较大的还原环境, 萤石形成顺序为绿色萤石先结晶, 紫色萤石次之, 黄色萤石最后形成。Tb/Ca-Tb/La、La/Ho-Y/Ho 图解和包裹体测温显示, 区内不同颜色萤石为同一流体来源在同一成矿期次不同阶段成矿。条带状萤石的形成是成矿热液周期性脉动上涌的结果。研究区萤石矿床的成矿流体属于中-低温、低盐度、低密度含 F 热液, 吾山萤石矿床属于中-低温热液裂隙填充型萤石矿床。

关键词: 稀土元素; 流体包裹体; 红外光谱; 矿床成因; 吾山萤石矿床

中图分类号: P611; P595

文献标志码: A

文章编号: 1009-6248(2024)04-0037-13

Genesis of Wushan Fluorite Deposit in Jinyun County, Zhejiang Province: Constraints from Fluorite Rare Earth Elements, Fluid Inclusions and Infrared Spectroscopy

SHEN Jinxiang¹, ZHANG Jianfang², CAO Huawen¹, YU Liming¹, FANG Yi³, ZOU Hao^{1,4,*}

(1. School of Geosciences, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, Sichuan, China; 2. Zhejiang Institute of Geosciences, Hangzhou 310007, Zhejiang, China; 3. School of Geoscience and Technology, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, Sichuan, China; 4. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, Sichuan, China)

Abstract: The Wushan fluorite deposit is located at the northeast end of the Cathaysia Block, in the central part

收稿日期: 2024-03-28; 修回日期: 2024-05-22; 责任编辑: 吕鹏瑞

基金项目: 国家自然科学基金(42272129), 成都理工大学珠峰科学研究计划(80000-2021ZF11414), 四川省自然科学基金杰出青年科学基金(23NSFJQ0162), 四川省自然资源科研项目(KJ-2023-011), 浙江省级基础性公益性战略性地质资金项目([省资]2023019)联合资助。

作者简介: 沈金祥(1999-), 男, 硕士研究生, 矿物学、岩石学、矿床学专业。E-mail: ShenJX1220@foxmail.com。

* 通讯作者: 邹灏(1986-), 博士, 教授, 博士生导师, 从事矿物学、岩石学、矿床学等教学与科研。E-mail: zouhao@cdut.edu.cn。

of the fluorite mining area in Zhejiang Province. The deposit is located in the contact zone between the Guantou Formation of the Cretaceous and the Yanshan granite. The distribution of the ore body is controlled by north-west trending faults, and banded fluorite is developed. Based on geological surveys, research was conducted on rare earth elements, fluid inclusions, and infrared spectra of fluorite with different colors. The research results indicate that the rare earth element content and mineralization temperature of fluorite with different colors shows regular changes. From green fluorite to purple fluorite and then to yellow fluorite, δEu increases, the $\sum\text{REE}$ decreases, the LREE/HREE ratio increases and mineralization temperature decrease. Based on the geological characteristics of the deposit, this study suggests that the crystallization and mineralization process of the three colors of fluorite is a reducing environment with a large temperature range. The formation sequence of fluorite is that green fluorite is formed first, followed by purple fluorite, and yellow fluorite is formed latest. The Tb/Ca-Tb/La and La/Ho-Y/Ho diagrams and inclusion temperature measurements show that different colored fluorites in the area are formed from the same fluid source at different stages of the same mineralization period. The formation of banded fluorite is the result of periodic pulsation and upwelling of ore-forming hydrothermal fluids. Overall, the ore-forming fluid of the fluorite deposit in the study area belongs to medium low temperature, low salinity, and low-density F-containing hydrothermal fluids. In summary, the Wushan fluorite deposit belongs to the medium to low temperature hydrothermal fissure filling type fluorite deposit

Keywords: rare earth elements; fluid inclusions; infrared spectroscopy; genesis of deposits; Wushan fluorite deposit

萤石(CaF_2)是工业上唯一一种可以提炼大量 F 元素的矿物,作为氟化学工业的基本原料,除被应用于冶金、水泥、玻璃等传统行业外,在新能源、新材料、国防、半导体和医疗等领域中的应用也愈加广泛(王吉平等, 2015; Yu et al., 2022; Zou et al., 2022; 栗克坤等, 2023; 赵辛敏等, 2023)。中国萤石产出与消费量已连续多年居全球首位,拥有数个重要的矿化区域,如中国东南部的浙江省(U.S. Geological Survey, 2019),该地区拥有大于 630 个萤石矿床(点)(曹俊臣, 1994, 1995; Fang et al., 2020; Chen et al., 2021; Yang et al., 2022)。缙云吾山萤石矿床则是位于钦杭成矿带的东南侧的一处大型矿床(方乙等, 2017),前人研究报告中仅有李欣宇等(2016)对该矿床进行流体包裹体显微测温研究,认为该地区成矿流体具有中-低温、低盐度、低密度的特点,但是对吾山萤石矿床的地球化学特征、成矿物质来源、矿床成因等缺乏深入研究,进而限制了对成矿机理和区域成矿规律的深入了解。因此,加强对缙云吾山萤石矿床成因的研究,不仅有助于解释浙东南地区萤石矿的成矿规律,而且对于该地区未来萤石矿的勘探和开采活动具有实际的指导意义。

稀土元素特征在研究成矿流体和成矿过程方面具有显著价值,其能够反映成矿流体的物理化学条件、成矿流体演化以及成矿物质来源(Bau et al., 1992; Bau, 1996; 邹灏等, 2014; 张苏坤等, 2022; 栗克坤等, 2023;

冯李强等, 2023)。萤石作为一种富 Ca 矿物,其 Ca^{2+} (1.06 Å) 的离子半径与 REE^{3+} (1.06-0.848 Å) 相似,使得稀土元素(REE)能够以类质同象的方式进入萤石晶格。通过分析萤石的稀土元素特征可以有效地探究萤石成矿过程、成矿流体的性质及演化(Deng et al., 2014; 曹华文等, 2014; Fang et al., 2020)。流体包裹体是指矿物形成或生长过程中被封闭在矿物晶体结构中的残余成矿流体,是研究成矿流体温度、压力、成分的直接窗口(Constantopoulos, 1988; 邹灏等, 2014; 方乙等, 2017; Yu et al., 2022; 苏静等, 2023; 张建芳等, 2024)。由于不同成矿温度下形成的萤石晶体内部化学键有所差别,在红外光谱中形成的吸收峰值也有所差异。因此,红外光谱可以反映萤石的生长过程、成矿温度等特征。在此基础上,笔者在以往地质勘查工作的基础上,分析缙云吾山萤石矿床中萤石的稀土元素、流体包裹体、红外光谱特征,探讨成矿物质来源、成矿流体特征及矿床成因,以期为研究区内萤石矿找矿勘查提供科学依据。

1 区域地质

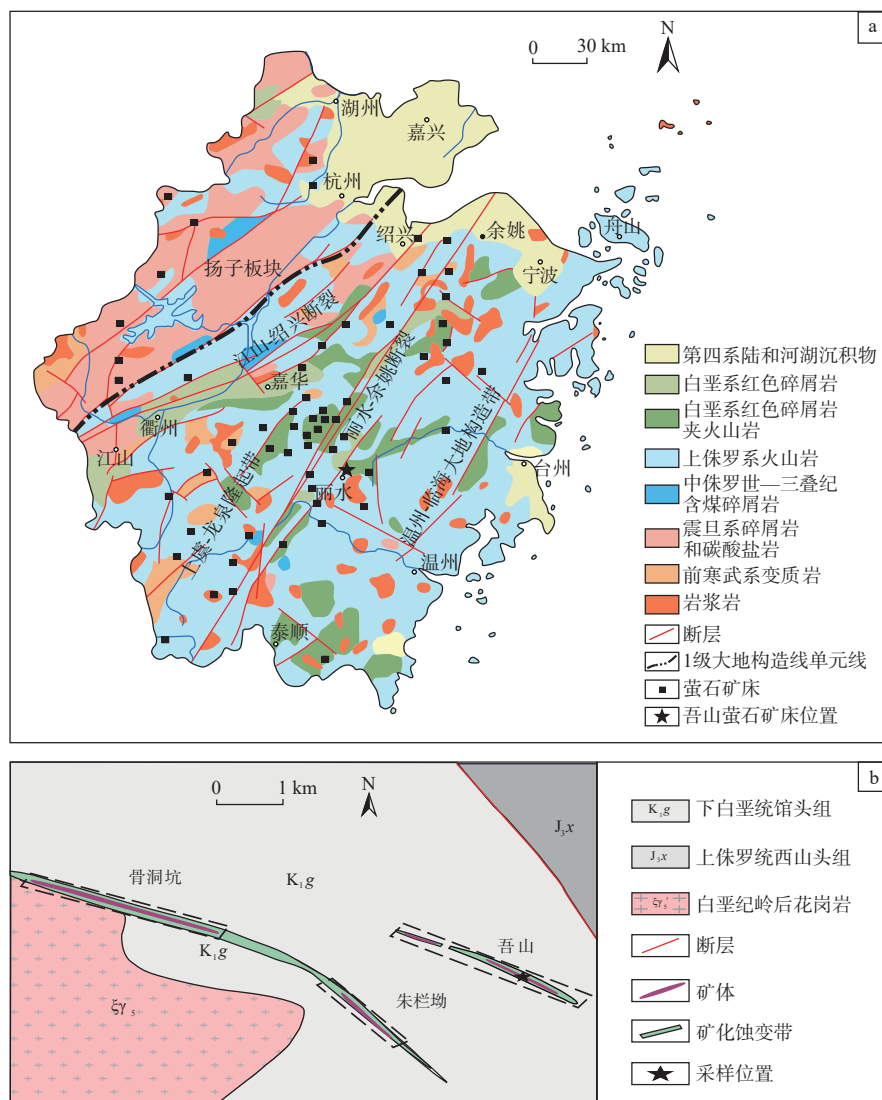
浙江省地处环西太平洋火山岩带中段,是中国东部中生代重要的构造-岩浆活动带,以绍兴-江山深断裂为界横跨扬子板块和华夏板块(方乙等, 2017; 范

天一等, 2023; 赵钰等, 2023)。浙江省在整个地质历史发展时期经历了多旋回的构造-岩浆-沉积活动, 尤其是中生代强烈的岩浆-火山活动, 白垩纪持续的拉张-裂陷作用、富F的变质岩和中生代岩石及燕山期中酸性岩体等诸多因素耦合, 形成了浙江省丰富的萤石矿产资源。特别是燕山期大规模的火山喷发与岩浆侵入活动, 造成了浙江省萤石矿床集中产出的爆发期(叶锡芳, 2014; 曾湘怡, 2019)。浙江省萤石矿主要以火山后期热液填充型为主, 按照矿床与岩浆岩产状的空间关系可将浙江萤石矿床分为产于中生代火山岩区和产于燕山期花岗岩区两类。约80%的萤石矿分布在位于华夏板块北东侧的丽水-余姚断裂附近, 缙云吾山萤石矿床即位于丽水-余姚断裂南西端的温州-临海

构造带中(徐旂章等, 2014; Fang et al., 2020)(图1a)。研究区及所在区域出露地层主要为位于东北部的下白垩统馆头组, 包括流纹岩和火山碎屑凝灰岩层, 西南部出露燕山期钾长花岗岩(俞国华, 1986)(图1b)。区内构造活动主要以断裂为主, 属鹤溪-奉化大断裂和淳安-温州大断裂的低级别伴生-派生断裂系统。断裂走向分NW向、NE向; 断裂性质以正断层为主, 次级构造断裂主要为剪切性断层及压扭性断层。萤石矿体主要受NW向和NE向断裂控制(方乙等, 2017)。

2 矿床地质特征

矿区出露地层主要为下白垩统馆头组, 该地层与



a.浙江省简化地质图; b.吾山萤石矿床地质示意图; 底图据 Fang et al., 2020 修改

图1 吾山萤石矿床大地构造位置及矿区地质图

Fig. 1 Tectonic location and geological map of Wushan fluorite deposit

燕山期钾长花岗岩呈侵入接触关系。矿区岩浆活动频繁,为西太平洋活动带的组成部分,主要为燕山期钾长花岗岩及其后期分异呈脉状产出的辉绿岩,钾长花岗岩体与吾山萤石矿在空间分布上关系密切(Fang et al., 2020)。

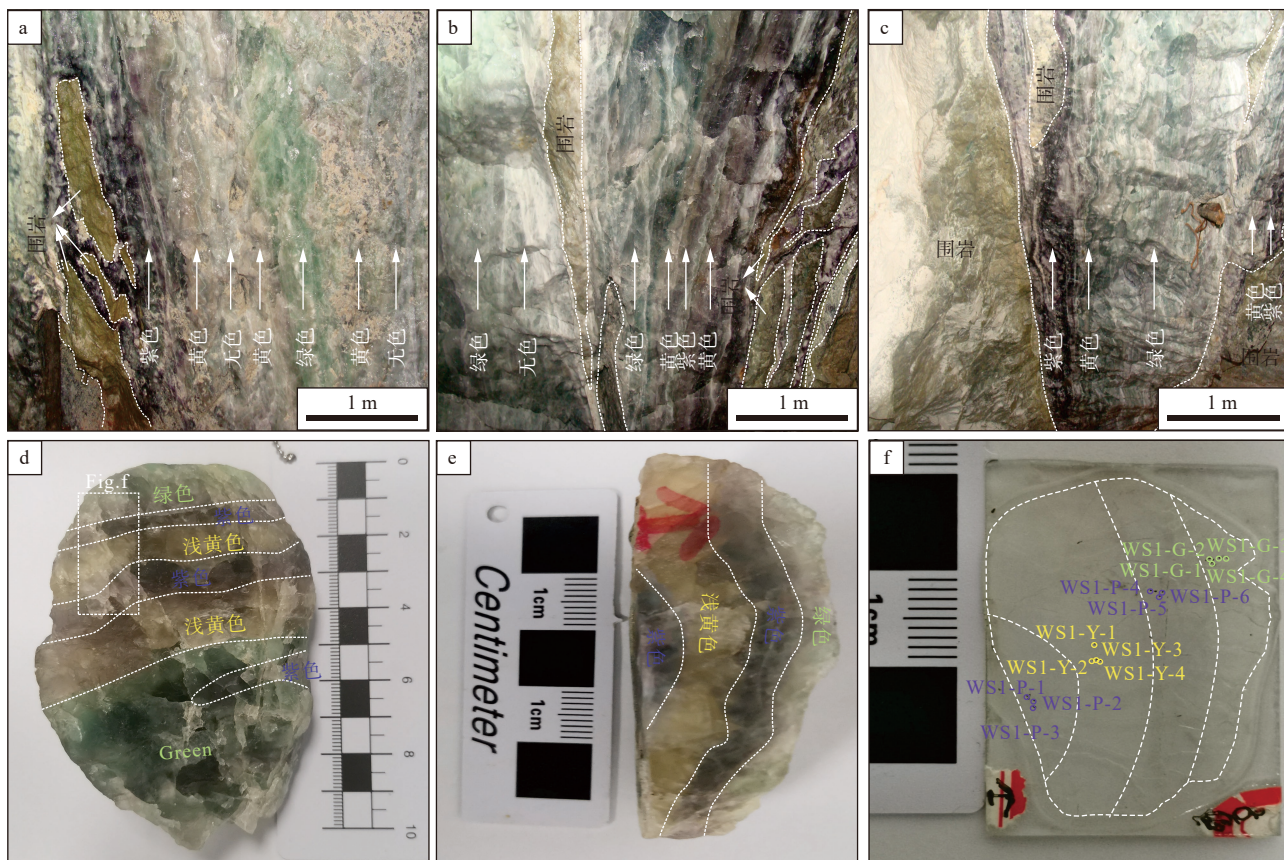
矿区控矿构造为 NW-SE 向断裂构造,长约为 6 km,宽为 2~8 m,局部可达 30 m,与花岗岩接触面大致呈平行方向展布。断层中矿化带为 NE 倾向,倾角为 70°~80°,构造破碎带断面呈舒缓波状,连续性较好。破碎带由萤石矿脉、石英脉、构造角砾、硅质角砾等组成。断裂性质具有以扭为主兼具压性的力学特征。吾山萤石矿体位于沿断裂发育的拉张带中,沿 NW 向展布,矿体呈透镜状、层状、似层状产出(图 2)。单个萤石矿体大小不一,在空间上呈现叠片状产出,长为 100~200 m,宽为 1~2 m,延深为 30~80 m,整体矿化带长达 3 km,宽度大小不等,最宽处可达 30 m,一般为 2~10 m。萤石矿体 CaF_2 含量一般为 10%~20%,最丰富的矿化带 CaF_2 含量达 30%。

吾山萤石矿床中萤石颜色主要为(浅)绿色,次为

(浅)紫色、(浅)黄色、无色等,反映出成矿流体中地球化学特征随时间的细微变化。脉石矿物主要有方解石、石英和重晶石。金属矿物为黄铁矿。由矿体的中心向周围矿石的自形程度逐渐降低,具体而言,矿体中部萤石颗粒相对较粗,呈立方体和八面体晶型,矿体两侧呈现细粒半自形-他形结构。矿体中部以块状、条带状构造为主,矿体两侧以角砾状、脉状构造为主,且矿体中部萤石颜色多为绿色或者紫色,而矿体两侧多为黄色、紫色萤石。矿石矿物组合类型主要为石英-萤石-绢云母和石英-萤石-黄铁矿,其中前者主要分布在矿体中部,后者主要分布在矿体两侧。矿床围岩蚀变主要为硅化,次为碳酸盐化、黄铁矿化、绢云母化、绿泥石化等。其中,硅化形成的硅质顶盖是萤石矿找矿的重要标志。

3 样品和测试分析方法

本次研究实地采集萤石样品 4 件,分别编号 WS1(条带状萤石),WS2(绿色块状萤石),WS3(紫色



a、b、c. 层状多色萤石; d、e. 带状萤石手标本; f. 部分探针片打点位置

图2 吾山萤石矿床的野外、手标本和部分探针片打点位置照片

Fig. 2 Field and sample photos of Wushan fluorite deposit

块状萤石), WS3(黄色块状萤石), 样品 WS1 和 WS2 取样位置为矿体中部, 样品 WS3 和 WS4 取样位置为矿体两侧, 样品采集坐标为 120°19'10"E, 28°33'2"N。

3.1 LA-ICP-MS 分析

本次实验在光学显微镜下制备了厚度约为 60 μm 的 4 张探针片进行激光剥蚀电感耦合等离子体质谱 (LA-ICP-MS) 分析原位微量元素含量, 分别编号为 WS1(条带)、WS2(绿)、WS3(紫)、WS4(黄)。探针片制备在河北省欣航测绘院岩矿实验测试中心完成。萤石微量元素分析在合肥工业大学矿床与勘探中心原位矿物地球化学实验室完成, 使用 LA-ICP-MS 分析探针片, 测定萤石微量元素成分。用于原位 LA-ICP-MS 元素分析的激光剥蚀系统采用 7500a 四极杆 ICP-MS (Agilent, 美国) 与 Photon Machines Analyte HE 193-nm ArF 准分子激光器, 配备了 SQUID 信号平滑装置。采用 55 μm 激光光斑直径、10 Hz 脉冲频率和 8 J/cm² 测量能量密度对萤石表面进行分析。在激光剥蚀的过程中, 氦气被用作载气, 而氩气则作为补偿气体, 在进入质谱仪前通过一个 T 型接头将这两种气体混合用来细致调节质谱仪的灵敏度。每个时间分辨分析数据均包括 30 s 的空白信号和 45 s 的样品信号, 以确保数据的可靠性和准确性 (Hammerli et al., 2014; Golpira et al., 2017)。测试程序的详细描述参照 Mao 等 (2015)。

3.2 流体包裹体显微测温

流体包裹体显微测温在成都理工大学构造成矿成藏国土资源部重点实验室流体包裹体实验室完成。实验仪器包括 Linkam MDSG 600 型冷热台和 ZEISS 的偏光镜。冷热台温度测温区间为 -196 ~ 600 $^{\circ}\text{C}$, 加热冻结速率一般为 3 ~ 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 但在接近相变温度时, 加热冻结速率则降低至 0.2 ~ 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。降温过程中, 温度 < 30 $^{\circ}\text{C}$ 时, 测量精度为 ± 0.1 $^{\circ}\text{C}$; 在 30 ~ 300 $^{\circ}\text{C}$ 时测量精度为 ± 1 $^{\circ}\text{C}$; 加热期间, 温度 > 300 $^{\circ}\text{C}$ 时, 测量精度为 ± 5 $^{\circ}\text{C}$; 最后一块冰融化升温速率为 0.1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 完全均一升温速率为 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (卢焕章等, 2004; 周慧等, 2013; 付乐兵等, 2015)。

3.3 红外光谱分析

红外光谱分析在成都理工大学材料与化学化工学院进行, 实验步骤参考曾湘怡 (2019), 使用仪器型号为 Tensor 27 型的傅里叶红外光谱仪, 采用透射法测试, 将不同颜色的萤石研磨为 200 目的粉末, 每个样品取样 20 mg 并混合 0.2 g 溴化钾粉末研磨, 将研磨均匀粉末装入压片模具中, 在 10 MPa 下保持 1 min 作用,

压片后进行透射法红外测试。本次测试的扫描范围为 4 000 ~ 400 cm^{-1} , 扫描次数为 8 次, 分辨率为 8 cm^{-1} 。

4 结果

4.1 稀土元素含量

吾山萤石矿床的萤石矿样品稀土元素测试结果见表 1。吾山萤石矿床中不同颜色萤石的稀土元素含量及其配分模式有所不同 (图 3b、图 4)。绿色萤石的 ΣREE 含量为 $98.45 \times 10^{-6} \sim 270.15 \times 10^{-6}$, 平均值为 156.39×10^{-6} ; LREE/HREE 值为 0.59 ~ 1.19, 平均值为 0.90; (La/Yb)_N 值为 0.27 ~ 0.82, 平均值为 0.52。紫色萤石 ΣREE 含量为 $48.37 \times 10^{-6} \sim 186.44 \times 10^{-6}$, 平均值为 133.26×10^{-6} ; LREE/HREE 值为 0.87 ~ 2.08, 平均值为 1.23; (La/Yb)_N 值为 0.33 ~ 0.36, 平均值为 0.60。黄色萤石 ΣREE 含量为 $5.15 \times 10^{-6} \sim 32.89 \times 10^{-6}$, 平均值为 18.47×10^{-6} ; LREE/HREE 值为 0.83 ~ 3.36, 平均值为 1.78; (La/Yb)_N 值为 0.38 ~ 3.18, 平均值为 1.35。不同颜色萤石的微量元素配分曲线图 (图 3a) 整体趋势相近, 显示出相对富集高场强元素 U 以及大离子亲石元素 Rb, 而亏损高场强元素 Nb、Zr、Ti、以及大离子亲石元素 Ba。

4.2 流体包裹体显微测温

根据流体包裹体在室温下的相行为和填充程度, 吾山萤石样品中只有气液两相包裹体。在室温下, 包裹体形状为不规则形和椭圆形, 气液比为 10% ~ 30%, 加热状态下液相均一 (图 5b ~ 图 5d)。流体包裹体测温结果显示, 3 种萤石气液流体包裹体的均一温度为 64 ~ 370.1 $^{\circ}\text{C}$, 集中在 100 ~ 180 $^{\circ}\text{C}$; 盐度为 0.18 ~ 4.03 wt% NaCl_{eqv}, 集中在 1 ~ 2 wt% NaCl_{eqv} (图 5a), 密度为 0.58 ~ 0.98 g/cm³, 平均值为 0.78 g/cm³ (图 5a)。盐度根据 NaCl-H₂O 包裹体体系的盐度计算公式计算 (卢焕章, 2004)。此外, 笔者发现绿色萤石和紫色萤石的包裹体测温明显高于黄色萤石。

4.3 红外光谱

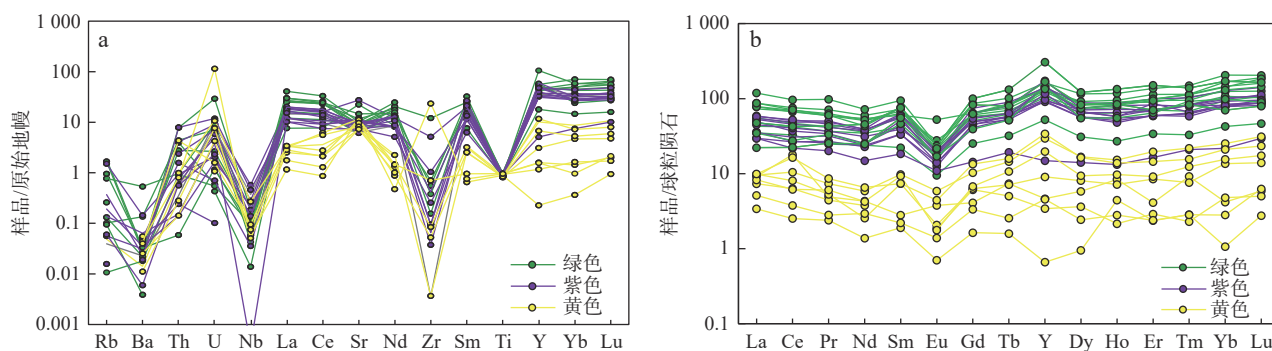
3 种萤石样品的红外光谱的峰值位置和强度几乎相同 (图 6)。所有萤石都在 1 110 cm^{-1} 附近存在特征吸收峰, 这与矿物光谱中记录的萤石在 1 080 cm^{-1} 处的特征吸收峰值一致 (Ge et al., 2022)。萤石中含有一定的以包裹体的形式分子水或羟基水, 所有萤石中 3 443 cm^{-1} 附近的宽吸收带和 2 932 cm^{-1} 和 2 859 cm^{-1} 附近的吸收峰都是由 O-H 拉伸振动引起的 (Mielczars-

表 1 吾山萤石矿床 3 种颜色萤石微量元素(10⁻⁶)分析结果

Tab. 1 Analysis results of REE (10⁻⁶) of the three colours of fluorite in Wushan deposit

样品编号	萤石颜色	Rb	Ba	Th	U	Nb	Sr	Zr	Ti	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
WS1-G-01	绿色萤石	0.038	0.042	0.051	0.12	0.13	227	11.8	1.083	8.53	16.6	2.43	11.1	5.15	0.73	9.37	1.96	14.4	3.10	9.70	1.64	14.3	2.21
WS1-G-02	绿色萤石	0.088	0.45	0.013	0.082	0.000 3	223	0.74	1.054	7.02	16.3	2.57	10.7	5.09	0.81	9.20	2.19	14.3	2.89	9.88	1.59	13.8	2.24
WS1-G-03	绿色萤石	0.24	0.17	0.065	0.10	0.096	235	4.80	1.074	8.20	18.8	3.02	11.2	7.79	1.03	10.1	2.17	18.0	4.05	11.8	2.09	17.5	2.75
WS1-G-04	绿色萤石	0.036	0.22	0.35	0.19	0.41	579	58.0	1.154	13.1	28.7	4.02	16.6	8.89	1.61	12.5	2.61	18.3	4.28	11.1	2.12	18.3	2.61
WS2-G-05	绿色萤石	0.49	3.76	0.083	0.20	0.076	195	135	1.098	20.6	46.2	6.76	27.9	11.0	1.09	13.2	3.20	23.3	5.37	18.8	2.91	28.3	4.81
WS2-G-06	绿色萤石	0.060	0.027	—	0.024	0.066	215	—	1.184	28.2	59.1	9.30	33.6	14.5	1.40	17.7	3.80	29.4	6.65	22.6	3.81	34.9	5.20
WS2-G-07	绿色萤石	0.17	—	—	0.009 1	0.009 9	194	1.75	1.082	17.3	41.5	5.63	23.9	9.74	0.90	13.4	2.81	21.4	5.05	16.1	2.92	24.7	4.07
WS2-G-08	绿色萤石	1.17	0.23	0.005 0	0.026	0.051	165	—	1.145	18.5	42.6	5.99	24.2	10.5	1.15	11.9	2.38	19.0	4.70	16.5	2.87	24.2	4.68
WS2-G-09	绿色萤石	0.41	—	0.048	0.15	0.27	133	—	1.284	8.22	16.8	3.17	11.6	7.07	0.99	8.06	1.93	13.9	3.13	10.7	2.35	16.8	2.26
WS2-G-10	绿色萤石	0.006 8	0.13	0.078	0.012	0.070	130	—	1.111	11.3	26.1	4.06	21.3	11.6	1.36	20.6	4.92	30.8	7.58	24.9	3.54	29.0	4.18
WS2-G-11	绿色萤石	0.61	0.23	0.67	0.62	0.13	473	7.93	1.113	5.26	13.7	2.42	11.6	8.49	1.26	17.0	3.00	21.0	4.76	11.7	2.12	11.9	2.02
WS2-G-12	绿色萤石	10.1	25.8	3.50	16.1	6.32	0.96	10.4	2.31	16.1	3.66	11.6	1.73	15.9	2.71	0.025	0.16	0.030	0.21	0.039	2.19	0.040	1.131
WS1-P-01	紫色萤石	0.084	0.15	0.34	0.012	—	181	—	1.062	8.31	20.1	2.35	11.2	3.39	0.55	5.18	1.20	7.86	1.54	5.62	0.84	7.23	1.18
WS1-P-02	紫色萤石	0.065	0.95	0.37	0.15	0.031	247	4.29	1.287	18.4	40.8	5.63	25.2	9.18	3.05	13.1	3.06	21.0	5.01	14.9	2.68	21.1	3.20
WS1-P-03	紫色萤石	1.07	0.20	0.24	0.056	0.097	311	6.23	1.281	20.6	43.5	5.72	20.1	11.7	1.24	12.8	3.03	18.8	4.59	15.6	2.43	22.2	3.63
WS1-P-04	紫色萤石	—	0.13	0.67	0.25	0.33	156	2.88	1.147	8.53	16.6	2.43	11.1	5.15	0.73	9.37	1.96	14.4	3.10	9.70	1.64	14.3	2.21
WS1-P-05	紫色萤石	—	0.29	0.021	0.002 1	—	130	1.06	1.087	7.02	16.3	2.57	10.7	5.09	0.81	9.20	2.19	14.3	2.89	9.88	1.59	13.8	2.24
WS1-P-06	紫色萤石	0.010	—	0.20	0.15	0.20	201	—	1.257	8.20	18.8	3.02	11.2	7.79	1.03	10.1	2.17	18.0	4.05	11.8	2.09	17.5	2.75
WS3-P-07	紫色萤石	0.96	1.01	0.080	0.043	0.099	178	—	1.184	13.1	28.7	4.02	16.6	8.89	1.61	12.5	2.61	18.3	4.28	11.1	2.12	18.3	2.61
WS3-P-08	紫色萤石	—	—	0.048	0.049	—	157	0.42	1.119	20.6	46.2	6.76	27.9	11.0	1.09	13.2	3.20	23.3	5.37	18.8	2.91	28.3	4.81
WS3-P-09	紫色萤石	0.12	0.25	0.012	0.035	0.16	190	—	1.167	28.2	59.1	9.30	33.6	14.5	1.40	17.7	3.80	29.4	6.65	22.6	3.81	34.9	5.20
WS3-P-10	紫色萤石	—	0.36	0.13	0.015	0.026	167	1.07	1.152	17.3	41.5	5.63	23.9	9.74	0.90	13.4	2.81	21.4	5.05	16.1	2.92	24.7	4.07
WS1-Y-01	黄色萤石	—	0.31	0.069	2.42	0.041	256	264	1.162	0.80	1.54	0.23	0.64	0.29	0.041	0.34	0.060	0.24	0.25	0.39	0.073	0.18	0.070
WS1-Y-02	黄色萤石	—	—	0.085	0.23	0.19	244	7.94	1.254	2.18	11.0	0.47	2.01	0.43	0.22	0.84	0.27	1.48	0.47	0.68	0.23	0.71	0.15
WS1-Y-03	黄色萤石	—	0.078	0.024	0.16	0.037	237	—	1.210	1.74	3.86	0.42	1.76	—	0.11	1.26	0.19	0.92	0.12	0.48	0.058	0.81	0.13
WS1-Y-04	黄色萤石	—	0.39	—	0.22	—	205	0.59	1.093	2.33	4.93	0.50	1.19	1.12	0.12	1.30	0.27	2.05	0.41	1.40	0.19	2.31	0.35
WS4-Y-05	黄色萤石	0.031	0.100	0.054	0.049	0.079	163	—	1.212	2.27	6.42	0.70	2.74	1.49	0.34	2.12	0.54	4.26	0.86	3.25	0.56	4.29	0.79
WS4-Y-06	黄色萤石	—	0.18	0.012	0.089	0.054	155	0.95	1.102	1.96	3.78	0.57	1.98	1.43	0.10	1.39	0.40	2.38	0.55	1.51	0.32	2.63	0.44
WS4-Y-07	黄色萤石	—	0.28	0.37	0.033	0.068	173	0.041	1.098	2.35	10.0	0.82	3.06	1.13	0.26	2.76	0.59	4.15	0.78	2.40	0.40	3.58	0.59
WS4-Y-08	黄色萤石	—	—	—	0.023	—	154	—	1.244	1.22	2.30	0.27	1.37	0.34	0.081	0.69	0.095	0.62	0.16	0.40	0.072	0.48	0.16

注：“—”为低于检测限。



原始地幔标准化参考 Taylor(1982); 球粒陨石标准化值参考 Sun 等(1989)

图3 吾山3种颜色萤石微量元素蛛网图和稀土元素配分模式图

Fig. 3 Spider web diagram of trace elements and pattern diagram of REE distribution map of three colors of fluorite in wushan.

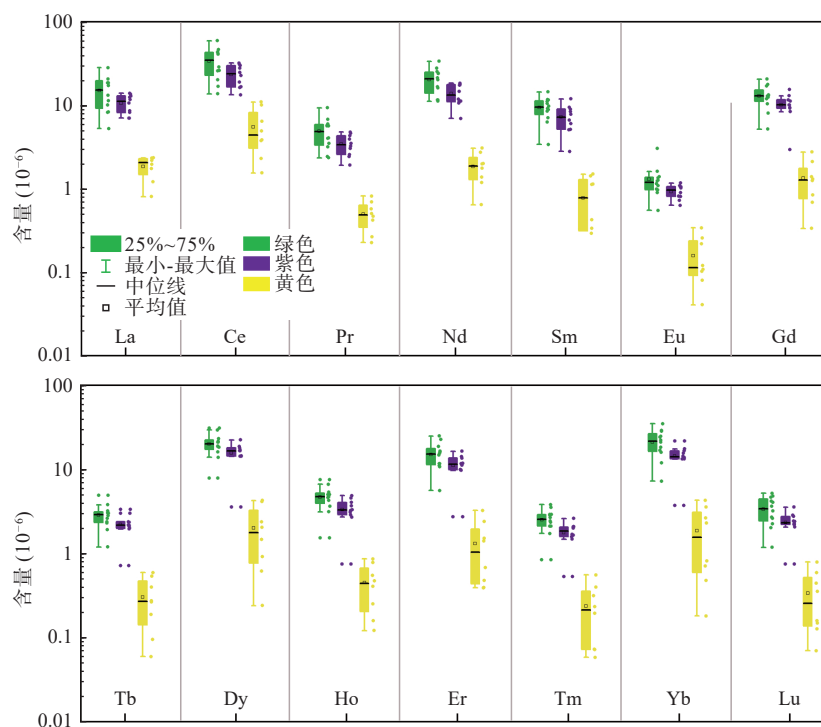


图4 吾山3种颜色萤石稀土元素含量箱状图

Fig. 4 Box plot of REE content of three colors fluorite in wushan

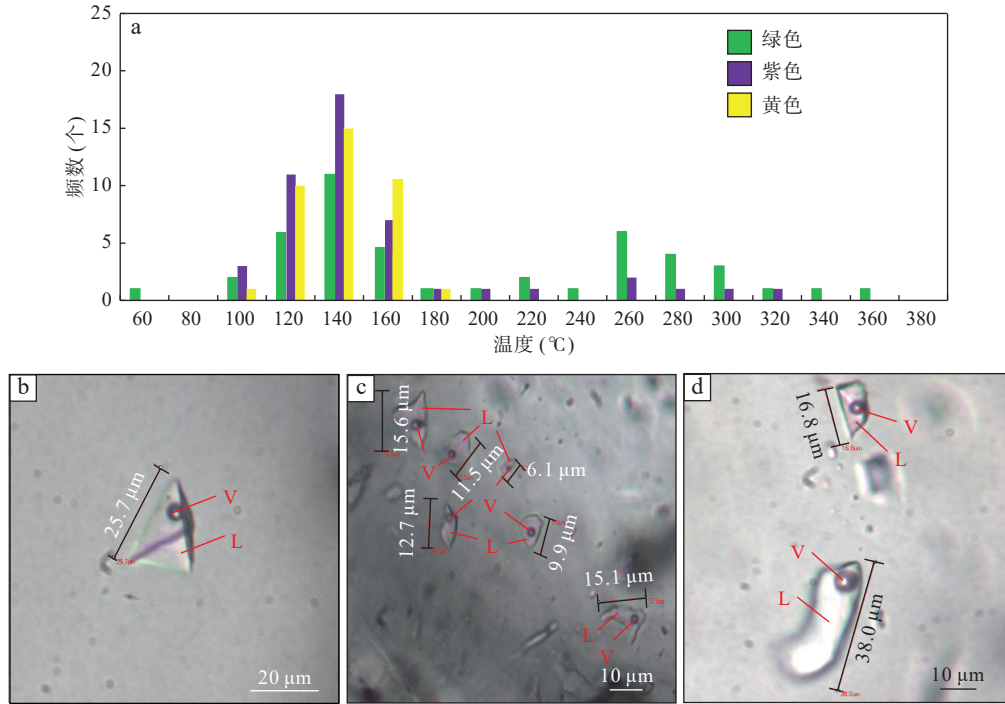
ki et al., 2002)。1465 cm^{-1} 和 1640 cm^{-1} 的吸收峰均是由游离 CO_3^{2-} 的伸缩振动造成(Ge et al., 2022)。值得一提的是, 吾山萤石矿床3种颜色萤石在 2932 cm^{-1} 和 2859 cm^{-1} 附近的吸收峰出现绿色萤石吸收峰最强, 紫色萤石次之, 黄色萤石最弱的特征。Singh(2013)对天然萤石红外光谱实验发现当天然萤石被加热时, 其位于 3443 cm^{-1} 的 O-H 键吸收峰强度会减弱, 而 2932 cm^{-1} 和 2859 cm^{-1} 的吸收峰会变得更加狭窄和对称。此外, 河南嵩县竹园沟萤石和浙江武义萤石也出现萤石形成温度越高, 该吸收峰越狭窄和对称的现象(曾湘怡, 2019; 刘宁, 2021)。该现象是因为 O-H 拉伸振动频率

通常随着 H 键合强度的增加而降低, 而随着温度的升高, 强 H 消失, 吸收峰会变得更加狭窄和对称(Pater-son, 1982)。这一现象也可以推测吾山萤石矿床绿色萤石形成温度最高, 紫色萤石次之, 黄色萤石形成温度最低, 这与流体包裹体显微测温对应。

5 讨论

5.1 稀土元素的成因指示意义

萤石中 Eu 和 Ce 的地球化学行为与成矿流体的 pH、Eh、流体成分、温度和压力密切相关, 这些特征



a. 流体包裹体均一温度范围直方图；b、c、d. 不规则形状的流体包裹体

图5 吾山萤石矿床萤石中的流体包裹体及流体包裹体显微测温图像

Fig. 5 Fluid inclusions and temperature measurement of fluid inclusions in fluorite from Wushan fluorite deposit

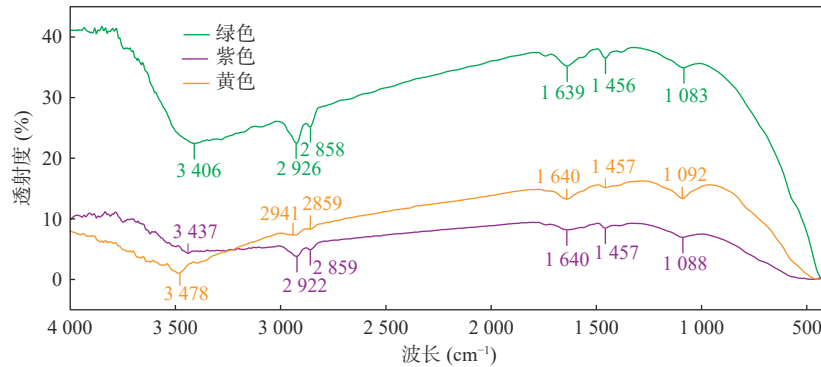


图6 吾山萤石矿床中3种颜色萤石样品的红外光谱图

Fig. 6 Infrared spectra of the three colors fluorite samples from Wushan fluorite deposit

可用于指示成矿流体的氧化还原条件和温度(Bau et al., 1992; 曹华文等, 2014)。在温度超过 250 °C 和还原条件下, Eu^{2+} 在流体中成为主要形态, 其较大的离子半径(1.33 Å)使得它难以替换萤石中的 Ca^{2+} , 导致萤石中出现 Eu 负异常。相反, 在温度低于 250 °C 和氧化环境中, Eu 主要以 Eu^{3+} 存在, 较容易替换 Ca^{2+} , 导致萤石中出现 Eu 正异常(Bau et al., 1992; Bau, 1996)。吾山萤石整体呈现 Eu 负异常, 其中绿色、紫色和黄色的 δEu 平均值分别为 0.33、0.41 和 0.51, 呈现逐渐增大的趋势。萤石的流体包裹体显微测温 and 红外光谱显示, 3 种颜色萤石成矿温度呈现绿色、紫色到黄色依

次递减的趋势, 且绿色和紫色萤石成矿温度在 250 °C 上下都有分布, 而黄色萤石成矿温度普遍在 250 °C 以下, 故指示萤石 Eu 负异常受温度和氧化还原条件的共同影响。吾山 3 种颜色萤石在结晶时都处于还原环境, 因此呈现出明显的负 δEu 异常, 而由于成矿温度的逐渐降低, 从而呈现出从绿色、紫色到黄色萤石中 δEu 值逐渐增大的趋势。Ce 元素价态受酸碱度和氧逸度控制, 其中酸碱度占主导地位(曹华文等, 2014)。吾山萤石除去 WS4-Y-2 和 WS4-Y-7 两个样品之外, δCe 值为 0.88~1.09, 平均值为 0.95, 变化范围较小, 表现出较好的一致性, 说明成矿流体具有同源性。

Y、Ho 元素的半径和电位相似, 同期结晶的矿物中 Y/Ho 与 La/Ho 值具有相似性, 不同期次的矿物会呈现负相关性, 而重结晶的矿物中 La/Ho 值变化较大, Y/Ho 值保持不变 (Bau et al., 1995; 曹华文等, 2014)。吾山萤石矿床 3 种颜色萤石表现出几乎水平的分布 (图 7), 表明其具有同源同期的形成的特征。但是 La/Ho 值变化范围较为宽泛, 反映了萤石形成过程中有重结晶的参与。绿色和紫色萤石的 La/Ho 值相对集中, 表明其重结晶程度较高, 整体具有从黄色萤石到绿色和紫色重结晶的趋势。根据 Veksler 等 (2005) 的研究, 在含有较高 F 含量的成矿热液中, Y 相对于 Ho 有显著的富集, Y/Ho 值通常超过 28。区内萤石 Y/Ho 值接近且明显大于 28, 这表明吾山萤石矿床中成矿流体为富 F 流体。

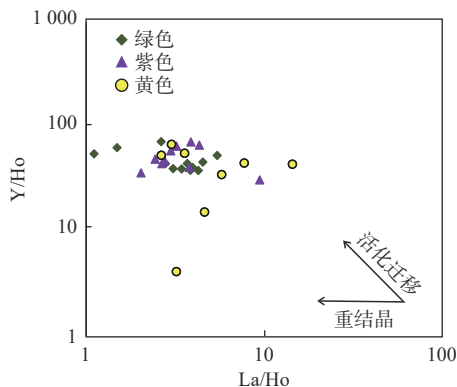


图7 吾山萤石矿床 3 种颜色萤石 La/Ho-Y/Ho 关系图
(底图据 Bau et al., 1995)

Fig. 7 La/Ho-Y/Ho relationship diagram of three colors fluorite in the Wushan fluorite deposit

热液中 REE 的含量决定了萤石的 REE 含量和 REE 络合物的稳定性, 流体中的物质来源和 REE 络合物的稳定性决定了萤石的 REE 分配模式 (Möller et al., 1976; Bau et al., 1992; Migdisov et al., 2013; 邹灏等, 2014)。氟络合物在萤石中稀土元素的分配起主导作用, 稳定性较弱的氟络合物更容易进入萤石晶体 (Bau et al., 1995; Möller et al., 1998)。氟络合物主要受成矿流体温度控制, 当温度大于 250 °C 时, LREEF²⁺比 HREEF²⁺更加稳定, 萤石从富氟流体中沉淀时, HREE 会优先进入萤石晶格 (Migdisov et al., 2013)。随着温度降至 250 °C 以下, 络合物的稳定性则会随着离子半径增强而增强, LREE 络合物稳定性不如 HREE 络合物从而更早分解 (Möller et al., 1998), 导致萤石富 LREE 而贫 HREE。

在吾山萤石矿床中, 绿色和紫色萤石中 Σ REE 含量相差不大, 稀土元素配分曲线分布模式平坦, 表明绿

色和紫色萤石中成矿流体的组成和来源是一致的。黄色萤石 Σ REE 含量较少且变化相对波动可能是成矿晚阶段稀土元素不足导致。此外, 3 种颜色萤石 LREE/HREE 值呈现绿色萤石 (0.90) > 紫色萤石 (1.23) > 黄色萤石 (1.78) 的结果, 表明吾山萤石富集重稀土元素现象呈现从绿色萤石到紫色萤石再到黄色萤石递减的规律。前文提到绿色萤石形成温度最高, 紫色萤石次之, 黄色萤石形成温度最低, 不难发现吾山 3 种颜色萤石稀土元素富集规律与温度相关。早阶段由于成矿温度较高, 流体中会相对富含 HREE³⁺, 这使得形成的绿色萤石相对于其他萤石呈现出富集重稀土的现象; 随着成矿温度的降低, F 与稀土元素的络合物稳定性则会随着离子半径增大而增强, 流体中 LREE³⁺较 HREE³⁺逐渐增多, 从而使形成的紫色和黄色萤石中富含更多的 LREE³⁺。吾山萤石矿床中发育了许多条带状萤石 (图 2)。笔者认为, 这种条带状萤石是在温度和成矿溶液组分不连续变化的过程中生长的, 在此过程中伴随着多次的周期性的成矿热液上涌, 并且一次上涌会先形成绿色萤石, 再到紫色萤石, 最后是黄色萤石, 直到成矿热液的过冷却度和饱和度不能满足其继续生长的条件后停滞。过了一段时间后, 当成矿热液再次上涌时, 会在已生长的黄色萤石条带上接着再次生长, 周次反复, 从而形成吾山萤石矿床中的条带状萤石。此外, 前文提到黄色萤石有向绿色和紫色重结晶的趋势, 这反映了黄色萤石在形成之后经历了物理化学条件和溶液成分的改变, 这可能是多次的热液上涌的结果。

5.2 成矿流体特征与成矿物质来源

研究区萤石矿成矿流体温度为 64~370.1 °C, 集中在 100~180 °C; 盐度为 0.18~4.03 wt%NaCl_{eqv}, 集中在 1~2 wt%NaCl_{eqv}; 密度为 0.58~0.98 g/cm³。这些表明吾山萤石成矿流体应属中-低温、低盐度、低密度的 NaCl-H₂O 体系流体。根据研究区周边已发表的 H-O 同位素研究表明, 与吾山萤石矿床相邻的骨洞坑、杨家、江马洞、虞山头、后树萤石矿床 H-O 同位素数据的投点普遍位于大气降水线的下方并接近该线, 表明大气降水对于吾山萤石矿床的形成具有显著影响 (张理刚, 1985; 李长江等, 1989; 曹俊臣, 1995; Fang et al., 2020)。综上所述, 研究区成矿流体可能为还原环境下大气降水成因的中-低温、低盐度、低密度含 F 热液。

萤石主要由 F 和 Ca 组成, 成矿有就地取材特征 (曹俊臣, 1995)。研究区内围岩主要为下白垩统馆头组 and 燕山期花岗岩。前人对区域上萤石矿和燕山期花

岗岩的稀土元素特征对比发现,二者稀土配分曲线相似,说明成矿物质来源可能与燕山期花岗岩有关(Fang et al., 2020)。徐旂章等(1991)测得下白垩统馆头组平均 F 含量为 0.09%, 而研究区花岗岩 F 含量为 0.11%, 说明研究区 F 的来源可能是来自大气降水对燕山期花岗岩的不断淋滤和萃取。此外,浙江省多个萤石矿床如骨洞坑、虞山头萤石矿床 $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$ 与燕山期花岗岩相似(李长江等, 1989; 韩文斌等, 1991; Fang et al., 2020), 可能指示了吾山萤石的 Ca 来自于燕山期花岗岩。

5.3 矿床成因与成矿模式

Tb/Ca-Tb/La 图解能有效判别萤石等含钙矿物的成因类型(Möller et al., 1976; Deng et al., 2014)。其横坐标 Tb/La 体现 REE 的分馏程度和结晶的先后顺序, 而纵坐标 Tb/Ca 反映了成矿流体在含钙岩石上的交代过程以及流体对 REE 的吸附(Constantopoulos, 1988; Fang et al., 2020)。从不同颜色萤石样品 Tb/Ca-Tb/La 图解(图 8)可以看出, Tb/Ca 值显示出黄色萤石相比于绿色和紫色萤石具有较少的 REE, 这也与稀土模式配分图对应。此外, 所有萤石样品的数据点均投在 Tb/Ca-Tb/La 图解的热液成因区, 表明吾山萤石矿床形成是热液成因的产物。综上所述, 浙江缙云吾山萤石矿床属于中-低温热液裂隙填充型萤石矿床。

本研究认为, 吾山萤石矿床的形成与可能与古太

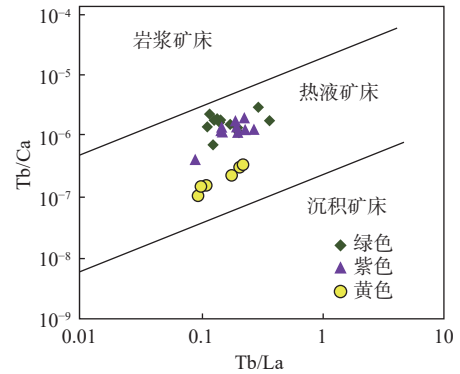


图8 吾山萤石矿床 3 种颜色萤石 Tb/Ca-Tb/La 关系图
(底图据 Möller et al., 1976)

Fig. 8 Tb/Ca-Tb/La relationship diagram of three colors fluorite in the Wushan fluorite deposit

平洋板块的交错俯冲有关(He et al., 2012; Li et al., 2017; Fang et al., 2020)。燕山期区域构造-岩浆活动为吾山矿床提供了有利的控矿构造, 其形成的断裂系统为成矿热液上涌、迁移、赋存提供了构造基础, 并从燕山期花岗岩中淋滤汲取出 Ca^{2+} 、F 等成矿组分。在地下深部随着温度、压力的不断升高, 增大, 含矿流体沿断裂上升运移, 再次过程进一步从燕山期花岗岩中萃取成矿物质, 形成了中-低温、低盐度、低密度含矿热液。在此上升过程中伴随着降温、减压等物理条件的明显改变, 导致萤石沉淀, 形成萤石矿(图 9)。

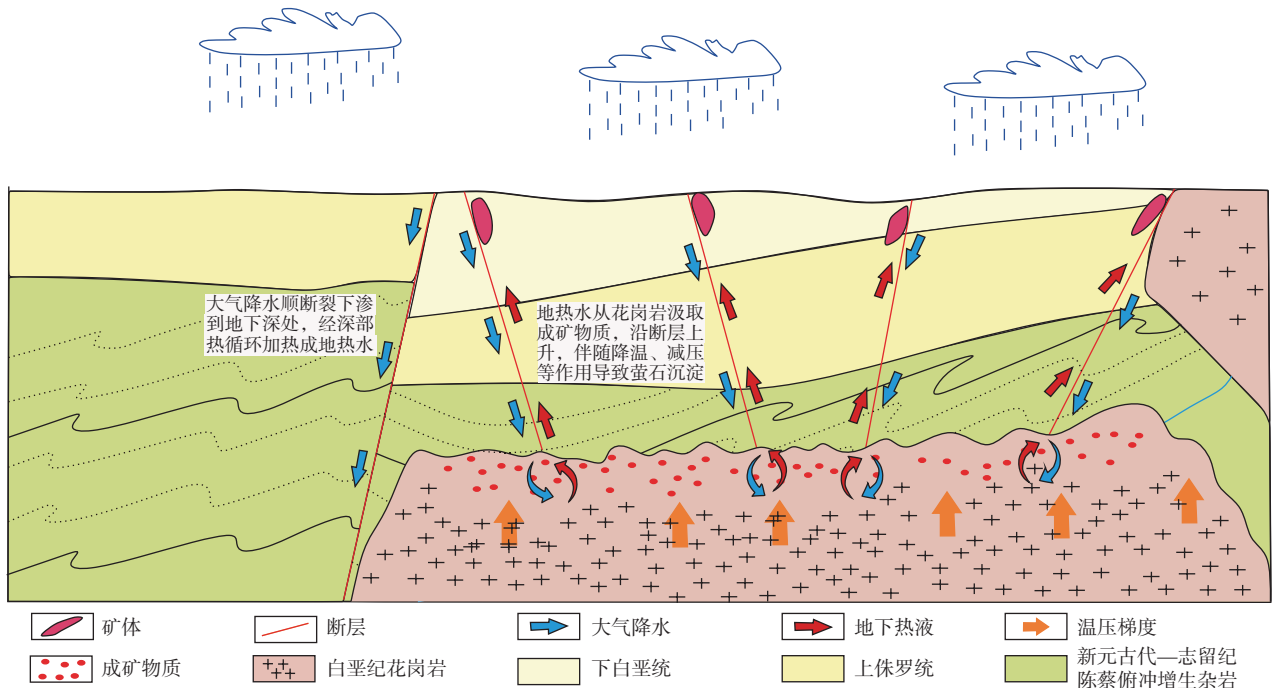


图9 吾山萤石矿床成矿模式图(据 Fang et al., 2020 修改)

Fig. 9 Metallogenic model of the Wushan fluorite deposit

6 结论

(1) 缙云县吾山萤石矿床产于下白垩统馆头组地层与燕山晚期花岗岩的接触带中, 矿体受 NW 向断裂控制, 发育条带状萤石。

(2) 吾山萤石整体呈现出 δEu 负异常, δCe 无明显变化, 指示萤石结晶成矿过程时属于温度变化范围较大的还原环境。从绿色萤石到紫色萤石再到黄色萤石, ΣREE 值减小, LREE/HREE 值增大, 指示早阶段绿色萤石先形成, 紫色萤石次之, 黄色萤石最后形成。吾山萤石条带状萤石的形成是成矿热液周期性上涌的结果。

(3) 吾山 3 种颜色萤石可能为同一流体来源在同一成矿期次不同阶段成矿。流体包裹体显微测温显示成矿均一温度主要在 $100\sim 180\text{ }^{\circ}\text{C}$, 盐度主要为 $1\sim 2\text{ wt\%NaCl}_{\text{eq}}$, 密度平均值为 0.78 g/cm^3 。因此, 成矿流体属于中-低温、低盐度、低密度含 F 热液。吾山萤石矿床属于中-低温热液裂隙填充型萤石矿床。

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. 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, 1994, 30(5): 1-6.
- CAO Junchen. Geological feature and mineralization of fluorite deposit related to granite in China[J]. *Geology and Prospecting*, 1994, 30(5): 1-6.
- 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 vein fluorite deposits in south China[J]. *Geochimica*, 1995(3): 225-234.
- 范天一, 秦亚, 冯佐海, 等. 桂北地区龙胜韧性剪切带的应变特征及构造意义[J]. 成都理工大学学报(自然科学版), 2023, 50(5): 613-628.
- FAN Tianyi, QIN Ya, FENG Zuohai, et al. The strain characteristics and tectonic significance of the Longsheng ductile shear zone in Northern Guangxi, China[J]. *Journal of Chengdu University of Technology (Natural Science Edition)*, 2023, 50(5): 613-628.
- 方乙, 钟祥, 白甜甜. 浙江缙云骨洞坑萤石矿床成矿流体特征[J]. 2017, 39(3): 13-22.
- FANG Yi, ZHONG Xiang, BAI Tiantian. Ore-forming Fluids Characteristics of Fluorite Deposits in Gudongkeng. Jinyun County, Zhejiang Province[J]. *Journal of Southwest Petroleum University (Natural Science Edition)*, 2017, 39(3): 13-22.
- 付乐兵, 魏俊浩, 张道涵, 等. 单个流体包裹体成分 LA-ICP-MS 分析与矿床学应用进展[J]. 中南大学学报, 2015, 46(10): 3833-3840.
- FU Lebing, WEI Junhao, ZHANG Daohan, et al. A review of LA-ICPMS analysis for individual fluid inclusions and its applications in ore deposits[J]. *Journal of Central South University*, 2015, 46(10): 3833-3840.
- 韩文斌, 马承安. 萤石矿床地质及地球化学特征-以浙江武义矿田为例[M]. 北京: 地质出版社, 1991.
- HAN Wenbin, MA Chenan. *Geology and Geochemical Characteristics of Fluorite Deposits With Wuyi Orefield in Zhejiang Province as Example*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1991.
- 冯李强, 顾雪祥, 章永梅, 等. 山东蓬莱石家金矿床含金黄铁矿微量元素地球化学特征及其对成矿流体的约束[J]. 西北地质, 2023, 56(5): 262-277.
- FENG Liqiang, GU Xuexiang, ZHANG Yongmei, et al. Trace Element Geochemical Characteristics of Gold-Bearing Pyrite from the Shijia Gold Deposit in Penglai, Shandong Province and Its Constraints on Ore-Forming Fluids[J]. *Northwestern Geology*, 2023, 56(5): 262-277.
- 李欣宇, 邹灏, 张强, 等. 浙江缙云盆地吾山萤石矿床流体包裹体研究[J]. 资源环境与地质空间信息技术新进展学术讨论会, 2016, 25(6): 569-571.
- LI Xinyu, ZOU Hao, ZHANG Qiang, et al. Research on fluid inclusions in Wushan fluorite deposit in Jinyun Basin, Zhejiang Province[J]. *Academic Symposium on New Advances in Resource Environment and Geospatial Information Technology*, 2016, 25(6): 569-571.
- 李长江, 蒋叙良. 浙江武义-东阳地区萤石矿床的锶同位素地球化学研究[J]. 矿床地质, 1989, 8(3): 10.
- LI Changjiang, JIANG Xuliang. Strontium Isotopic Geochemistry of Fluorite Deposits in Dongyang-Wuyi Area, Zhejiang Province[J]. *Mineral Deposits*, 1989, 8(3): 10.
- 栗克坤, 王春连, 陈新立, 等. 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, 2023, 50(03): 806-817.
- LI Kekun, WANG Chunlian, CHEN Xinli, et al. Characteristics of trace and rare earth elements and direction for ore-forming materials in Shaowu area, Fujian Province[J]. *Geology in China*, 2021, 50(03): 806-817.
- 刘宁. 河南嵩县竹园沟萤石矿的宝石矿物学特征研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2021.

- LIU Ning. The Study on Gemological and Mineralogical Characteristics of Fluorite in Zhuyuangou Deposit, Song County, Henan [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2021.
- 卢焕章, 范宏瑞, 倪培. 流体包裹体 [M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- LU Huangzhang, FANG Hongrui, NI Pei. Fluid inclusions[M]. Beijing: Science Press, 2004.
- 王吉平, 商朋强, 熊先孝, 等. 中国萤石矿床成矿规律 [J]. 中国地质, 2015, 42(1): 18–32.
- WANG Jiping, SHANG Pengqiang, XIONG Xianxiao, et al. Metallogenic regularities of fluorite deposits in China[J]. *Geology in China*, 2015, 42(1): 18–32.
- 苏静, 顾雪祥, 彭义伟, 等. 新疆西天山阿尔恰勒 Pb–Zn–Cu 矿床成因来自流体包裹体和同位素的证据 [J]. 西北地质, 2023, 56(1): 81–98.
- SU Jing, GU Xuexiang, PENG Yiwei, et al. Genesis of the Arqiale Pb–Zn–Cu Deposit in the Western Tianshan, Xinjiang: Evidence from Fluid Inclusions and Isotopes[J]. *Northwestern Geology*, 2023, 56(1): 81–98.
- 徐旂章, 吴志俊. 浙江省萤石成矿规律与成矿预测 [M]. 成都: 四川科学技术出版社, 1991.
- XU Zhangzhang, WU Zhijun. Metallogenic Law and Prediction of Fluorite in Zhejiang Province[M]. Chengdu: Sichuan Science and Technology Press, 1991.
- 徐旂章, 张寿庭. 浙江省萤石矿时空演化序列与典型萤石矿田的剖析及评价 [M]. 北京: 地质出版社, 2014.
- XU Zhangzhang, ZHANG Shouting. Analysis and evaluation of the spatiotemporal evolution sequence of fluorite deposits and typical fluorite fields in Zhejiang Province[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2014.
- 叶锡芳. 浙江萤石矿床成矿规律与成矿模式 [J]. 西北地质, 2014, 47(1): 208–220.
- YE Xifang. Mineralization and Metallogenic Model of Fluorite Deposits in the Zhejiang Area[J]. *Northwestern Geology*, 2014, 47(1): 208–220.
- 俞国华. 浙江省岩石地层 [M]. 北京: 中国地质大学出版社, 1986.
- YU Guanghua. Rock Stratigraphy in Zhejiang Province[M]. Beijing: China University of Geosciences Press, 1986.
- 曾湘怡. 浙江武义萤石的宝石矿物学特征研究 [D]. 北京: 中国地质大学 (北京), 2019.
- ZENG Xianyi. A Study on the Gemological Mineralogical Characteristics of Fluorite in Wuyi, Zhejiang Province[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2019.
- 张理刚. 稳定同位素在地质科学中的应用: 金属活化热液成矿作用及找矿 [M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 1985.
- ZHANG Ligang. The Application of Stable Isotopes in Geological Sciences: Metal-activated Hydrothermal Mineralization and Prospecting[M]. Xi'an: Shaanxi Science and Technology Press, 1985.
- 张建芳, 陈浩然, 伍江涵, 等. 萤石矿床成因研究方法与发展趋势 [J]. 西北地质, 2024, 57(4): 98–113.
- ZHANG Jianfang, CHEN Haoran, WU Jianghan, et al. Review on the Progress of Genetic Research Methods of Fluorite Deposits[J]. *Northwestern Geology*, 2024, 57(4): 98–113.
- 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.
- 赵钰, 董树义, 陈琤, 等. 广东乳源地区棋梓桥组-天子岭组碳酸盐岩地球化学特征及其古环境意义 [J]. 成都理工大学学报 (自然科学版), 2023, 50(1): 65–78.
- ZHAO Yu, DONG Shuyi, CHEN Hui, et al. Geochemical characteristics and paleoenvironmental significance of Qiziqiao-Tianzilong Formation carbonate rocks in Ruyuan area, Guangdong, China[J]. *Journal of Chengdu University of Technology (Natural Science Edition)*, 2023, 50(1): 65–78.
- 赵辛敏, 高永宝, 燕洲泉, 等. 阿尔金卡卡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.
- 周慧, 郝爱华, 熊益学, 等. 流体包裹体的研究进展 [J]. 矿物学报, 2013, 33(5): 92–100.
- ZHOU Hui, XI Aihua, XIONG Yixue, et al. Progress in the Research on Fluid Inclusions[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2013, 33(5): 92–100.
- 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 Hemao, 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.
- 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, 199: 213–223.
- Bau M, Moeller P. Rare-earth element fractionation in metamorphogenic hydrothermal calcite, magnesite and siderite [J]. *Mineralogy and Petrology*, 1992, 4: 231–246.
- Bau M. 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*, 1996, 123: 323–333.
- Chen J, Liu Y, Yan L, et al. Research on development trend of strategic nonmetallic minerals such as graphite and fluorite [J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 2021, 42(2): 287–296.

- Constantopoulos J. Fluid inclusions and rare earth element geochemistry of fluorite from south-central Idaho[J]. *Economic Geology*, 1988, 83(3): 626–636.
- Deng X H, Chen Y J, Yao J M, et al. Fluorite REE-Y (REY) geochemistry of the CA. 850Ma Tumen molybdenite-fluorite deposit, eastern Qinling, China: Constraints on ore genesis[J]. *Ore Geology Reviews*, 2014, 63(2): 532–543.
- Fang Y, Zou H, Leon B, 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.
- Ge X, Guo Q, Wang Q, et al. Mineralogical Characteristics and Luminescent Properties of Natural Fluorite with Three Different Colors[J]. *Materials*, 2022, 15(6): 1983–1983.
- Geological Survey, U. S. Mineral commodity summaries 2019[M]. U. S. Geological Survey, 2019: 60–61.
- Golpira E A, Iain M S, Joel E G. 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.
- Hammerli J, Kemp A I S, Spandler C. Neodymium isotope equilibration during crustal metamorphism revealed by in situ microanalysis of REE-rich accessory minerals[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2014, 392: 133–142.
- He Z Y, Xu X S. Petrogenesis of the Late Yanshanian mantle-derived intrusions in southeastern China: response to the geodynamics of paleo-Pacific plate subduction[J]. *Chemical Geology*, 2012, 328: 208–221.
- Li Z X, Li X H. Formation of the 1300-km-wide intracontinental orogen and postorogenic magmatic province in Mesozoic South China: a flat-slab subduction model[J]. *Geology*, 2017, 35: 179–182.
- Mao M, Simandl G J, Spence J, et al. Fluorite trace-element chemistry and its potential as an indicator mineral: Evaluation of LA-ICP-MS method[J]. *Geological Survey of Denmark and Greenland Bulletin*, 2015: 251–264.
- Mielczarski E, Mielczarski J A, Cases J M, et al. Influence of solution conditions and mineral surface structure on the formation of oleate adsorption layers on fluorite[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, 205(1/2): 73–73.
- Migdisov A A, Williams-jones A E, Wagner T. An experimental study of the solubility and speciation of the Rare Earth Elements (III) in fluoride- and chloride-bearing aqueous solutions at temperatures up to 300 °C[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 73(23): 7087–7109.
- Moller P, Bau M, Dulski P. REE and Y fractionation in fluorite and their bearing on fluorite formation[J]. *Proceedings of the 9th Quadrennial IAGOD Symp*, Schweizerbart, Stuttgart, 1998: 575–592.
- 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(1): 111–116.
- Paterson M S. The determination of hydroxyl by infrared absorption in quartz, silicate glasses and similar materials[J]. *Bull Mineral*, 1982, 105(1): 20–29.
- Singh R K. FTIR spectroscopy of natural fluorite from Ambadongar, Gujarat[J]. *Journal of the Geological Society of India*, 2013, 81(2): 215–218.
- Sun S, McDonough W F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes [J]. Geological Society, London, Special Publications, 1989, 42(1): 313–345.
- Taylor R P. Rare earth element geochemistry as an aid to interpreting hydrothermal ore deposits[J]. *Metallization associated with acid magmatism*, 1982: 357–365.
- Veksler I V, Dorfman A M, Kamenetsky M. 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.
- Yang S W, Feng C Y, Lou F S. Origin of the Tongda fluorite deposit related to the Palaeo-Pacific Plate subduction in southern Jiangxi Province, China: New evidence from geochronology, geochemistry, fluid inclusion, and H-O isotope compositions[J]. *Geological Journal*, 2022, 57(1): 238–253.
- Yu L M, Zou H, Santosh M, et al. The link between Paleo-Tethys subduction and regional metallogeny in the SW Yangtze Block: New evidence from the Zubu carbonate-hosted F-Pb-Zn deposit[J]. *Ore Geology Reviews*, 2022, 144: 104809.
- Zou H, Li M, M. 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.