

DOI:10.19751/j.cnki.61-1149/p.2022.02.018

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

张苏坤^{1,2,3}, 王辉^{1,2,3}, 冯绍平^{1,2,3,*}, 刘耀文^{1,2,3}, 李想^{1,2,3},
陈柯颖¹, 黄岚¹, 张怡静¹

(1. 河南省地质矿产勘查开发局第一地质矿产调查院, 河南 洛阳 471023; 2. 自然资源部贵金属分析与勘查技术重点实验室, 河南 洛阳 471023; 3. 河南省金银多金属成矿系列与深部预测重点实验室, 河南 洛阳 471023)

摘要:杨山萤石矿床萤石储量居河南省首位, 规模已达超大型, 为典型的热液萤石矿床。萤石矿物流体包裹体水中 $\delta^{18}\text{O}$ 介于 $-8.9\text{\textperthousand} \sim -5.5\text{\textperthousand}$, 平均值为 $-7.4\text{\textperthousand}$, δD 介于 $-88.6\text{\textperthousand} \sim -76.1\text{\textperthousand}$, 平均值为 $-83.27\text{\textperthousand}$; 石英矿物流体包裹体水中的 $\delta^{18}\text{O}$ 介于 $-3.8\text{\textperthousand} \sim -2.8\text{\textperthousand}$, 平均值为 $-3.3\text{\textperthousand}$, δD 介于 $-94.5\text{\textperthousand} \sim -94\text{\textperthousand}$, 平均值为 $-94.25\text{\textperthousand}$, 表现出明显的岩浆热液和大气降水混合特征, 与同区域马丢萤石矿、石门寨萤石矿床石英的 H、O 同位素特征虽有差异, 但基本一致。说明该区萤石矿床与燕山期花岗岩关系密切, 且成矿后期成矿流体中明显混入了大气降水; 围岩和矿石的稀土元素特征显示该矿床矿化蚀变过程中没有外来成分的加入, 成矿物质来源为幔源或下地壳, 且其沉淀时成矿流体为温度较低的还原环境。

关键词:杨山; 萤石矿; 氢氧同位素; 元素地球化学

中图分类号:P619.215 文献标志码:A 文章编号:1009-6248(2022)02-0209-08

Mineralization of Yangshan Fluorite Deposit in Luanchuan County, Henan Province: Constraints from H – O Isotopes and Element Geochemistry

ZHANG Sukun^{1,2,3}, WANG hui^{1,2,3}, FENG Shaoping^{1,2,3,*}, LIU Yaowen^{1,2,3}, LI Xiang^{1,2,3},
CHEN Keying¹, HUANG Lan¹, ZHANG Yijing¹

(1. No. 1 Institute of Geological and Mineral Resources Survey, Hennan Bureau of Geoexploration and Mineral Development, Luoyang 471023, Henan, China; 2. Key Laboratory of Precious Metals Analysis and Exploration Technology, MNR, Luoyang 471023, Henan, China; 3. Key Laboratory of Au – Ag – Polymetallic Deposit Series and Deep-seated Metallogenic Prognosis of Henan Province, Luoyang 471023, Henan, China)

Abstract: The Yangshan fluorite deposit has been found to be the first fluorite mineral reserve in Henan Province, and its scale has reached a super large scale. Its metallogenetic geological background and deposit geological characteristics show typical hydrothermal fluorite deposit characteristics. The results show that the $\delta^{18}\text{O}$ in the fluid inclusion water of the Yangshan fluorite deposit

收稿日期:2021-12-12;修回日期:2022-01-23;网络发表日期:2022-05-10;责任编辑:李辉

基金项目:河南省财政地质勘查项目“河南省栾川县官庄萤石矿普查”([2021]16 号);河南省地矿局地质科研类项目“河南省栾川县庙湾-竹园萤石矿成矿规律与找矿方向研究”([2018]03 号)联合资助。

作者简介:张苏坤(1988-),男,工程师,主要从事固体矿产勘查、地球化学及矿床学研究工作。E-mail: zhangsukun091128@vip.qq.com。

* 通讯作者:冯绍平(1984-),男,高级工程师,主要从事固体矿产勘查工作。E-mail: 15896511935@163.com。

is between -8.9‰ and -5.5‰ , with an average of -7.4‰ ; δD is between -88.6‰ and -76.1‰ , with an average of -83.27‰ ; the $\delta^{18}\text{O}$ in the fluid inclusion water is between -3.8‰ and -2.8‰ , with an average of -3.3‰ , and δD is between -94.5‰ and -94.25‰ , showing obvious magmatic hydrothermal and hydrothermal characteristics. The mixing characteristics of gas and precipitation are different from the H and O isotopic characteristics of quartz in madui fluorite deposit and shimenzhai fluorite deposit in the same area, but basically consistent, suggesting that the fluorite deposit in this area is closely related to Yanshanian granite, and meteoric water is obviously mixed into the ore-forming fluid in the later stage of mineralization; the REE characteristics of wall rock and ore show that there is no external change in the mineralization and alteration process of the deposit. In addition, the ore-forming materials are derived from mantle or lower crust, and the ore-forming fluid is in a lower temperature reduction environment.

Keywords: Yangshan; fluorite deposit; H-O isotopes; element geochemistry

萤石(CaF_2)作为炼钢助溶剂和制造氢氟酸的原料,是国家战略性非金属矿产资源。中国萤石产量居全球第一位,储量居世界第三位(王吉平等,2015),主要分布于内蒙、河南等省份(段吉学等,2019),多为热液成因(宋忠宝等,2005)。杨山萤石矿累计查明萤石矿储量309.285万t,规模已达超大型,居河南省首位(周强,2017)。通过对杨山萤石矿床氢、氧同位素和稀土、微量元素特征的研究,可以确定其成矿流体特征和成矿物质来源,反演成矿作用过程,有效解释矿床成因,指导矿床深部及外围找矿勘查工作。

1 区域成矿地质背景

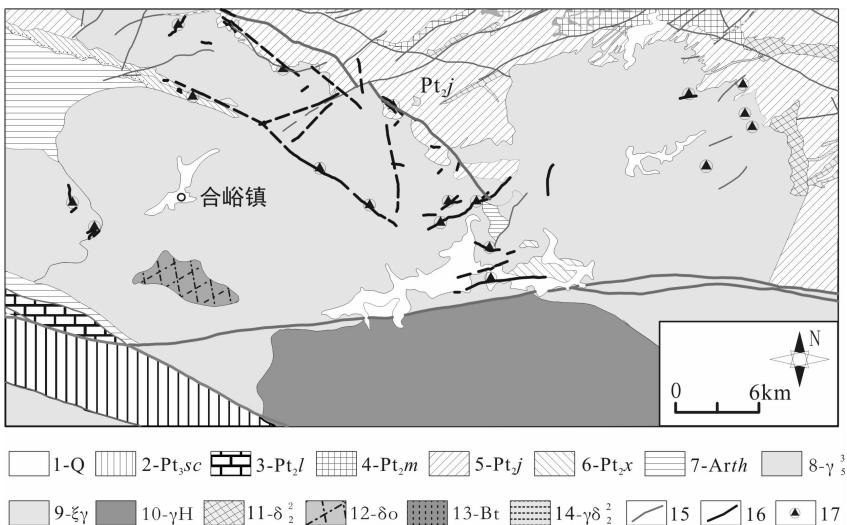
杨山萤石矿行政区划属河南省栾川县,大地构造位于华北克拉通南缘。区域地层主要为太古代太华群片麻岩类、中元古代熊耳群火山岩系及宽坪群石英片岩等(图1)。区域上东西向、北东向、北西向断裂发育,交织成网状,主要有马超营断裂、车村-鲁山断裂。区域岩浆活动强烈,表现为中元古代熊耳期的火山喷发(溢)及熊耳晚期、华力西期和燕山期的岩浆侵入。其中,燕山期合峪花岗岩体与区内萤石矿关系密切,岩性以斑状黑云母二长花岗岩为主,合峪岩体为4次侵入的复式岩体(李永峰等,2005),年龄为127~136 Ma。

2 矿床地质特征

矿区出露几乎全为燕山期合峪花岗岩,仅局部分

布少量第四系冲积物。合峪花岗岩体岩性主要为巨斑状黑云母二长花岗岩、中粒黑云母二长花岗岩。矿区范围断裂构造发育,按走向可分为北东、北西向2组,性质多为压扭性。其中,北西向F3断裂规模最大,长约2.7 km,宽度1.5~5.5 m,局部达15~25 m,倾角一般为 $60^\circ\sim70^\circ$,走向、倾向上均具舒缓波状和膨缩特征(图2、图3);构造内岩性以构造角砾岩、碎裂岩、萤石、糜棱岩为主。已发现萤石矿体全部赋存于断裂带中,边界清楚(图4b、图4c),形态多为脉状、透镜状(图4c);矿体厚度不同,与围岩的接触关系表现出不同特征,在厚度较大时,接触面粗糙,矿体中见有较多的花岗岩角砾(图4d),厚度较小时,与围岩接触面较平直,但此时萤石含量高,质较纯。产于F3断裂的Ⅲ₂矿体是矿区已发现的最大规模的矿体(图3),厚度1.2~6.3 m,平均厚3.3 m,其他矿体厚度1 m左右;各矿体品位多为20%~70%,平均约45%。

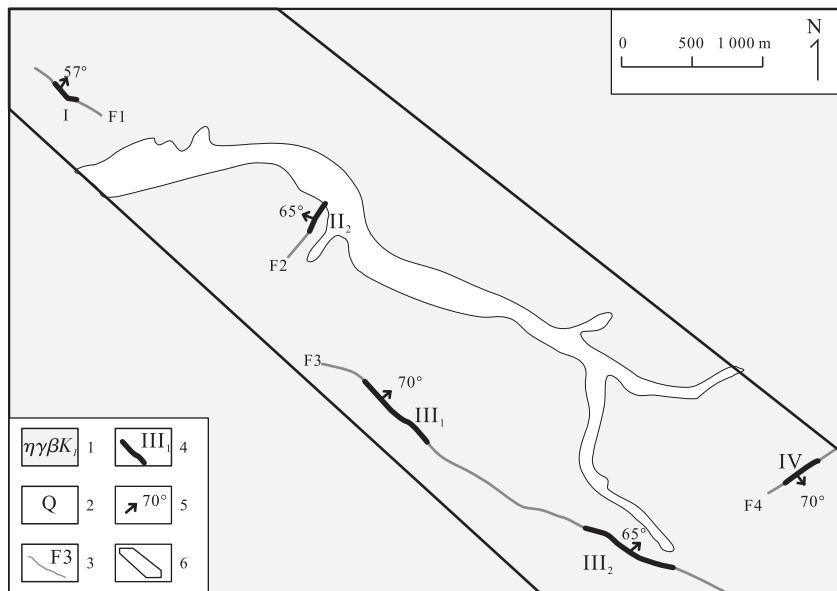
根据矿物组合特征,杨山萤石矿可分为萤石型、石英-萤石型、重晶石-萤石型和方解石-萤石型等几类矿石,其中,以萤石型、石英-萤石型为主。根据矿石结构构造可分为粗晶块状(图4e、图4f)、条带状(图4a)、角砾状(图4d)及浸染状等几类矿石;矿石主要结构有自形-半自形结构(图4g)、他形粒状结构,碎裂结构、充填结构(图4h、图4i);主要构造有块状构造、角砾状构造、条带状构造、团块状构造;矿物成分以萤石、石英为主,次为斜长石、玉髓、高岭石等,其中萤石多为紫色、淡绿色,淡紫色等;围岩蚀变仅限于构造破碎带及其上下盘围岩附近,具有明显低温热液蚀变特征,主要蚀变类型有硅化、绢云母化、高岭土化。



1. 第四系; 2. 宽坪群四岔沟组; 3. 熊耳群龙脖组; 4. 熊耳群马家河组; 5. 熊耳群鸡蛋坪组; 6. 熊耳群许山组; 7. 太华群片麻岩; 8. 燕山期花岗岩; 9. 燕山期钾长花岗岩; 10. 混合花岗岩; 11. 闪长岩; 12. 石英闪长岩; 13. 凝灰岩;
14. 花岗闪长岩; 15. 断层; 16. 萤石矿脉; 17. 萤石矿床

图1 豫西地区萤石矿资源分布简图(据邓红玲等,2017 修改)

Fig. 1 Distribution map of fluorite resources in western Henan province



- 1 早白垩世斑状粗粒黑云母二长花岗岩; 2. 第四系; 3. 断裂位置及编号; 4. 矿体位置及编号; 5. 倾向及倾角; 6. 研究区位置

图2 河南省栾川县杨山萤石矿床地质简图(据梁新辉等 2020)

Fig. 2 Geological map of Yangshan fluorite deposit in Luanchuan County, Henan province

3 样品采集与测试

本次研究针对矿区范围内规模最大的Ⅲ号矿脉,在PD1100、PD1062、PD1026三个平硐中对不同矿物共

生组合的萤石矿石进行了系统采样(图3)。样品首先经过粗选萤石、石英,将选出的样品一部分粉碎到30~60目(约0.42~0.61 mm),双目镜下人工挑选出纯净的石英、萤石单矿物,得到纯度为99%以上的单矿物样品,并将其研磨至200目(约74 μm),干燥后待用。

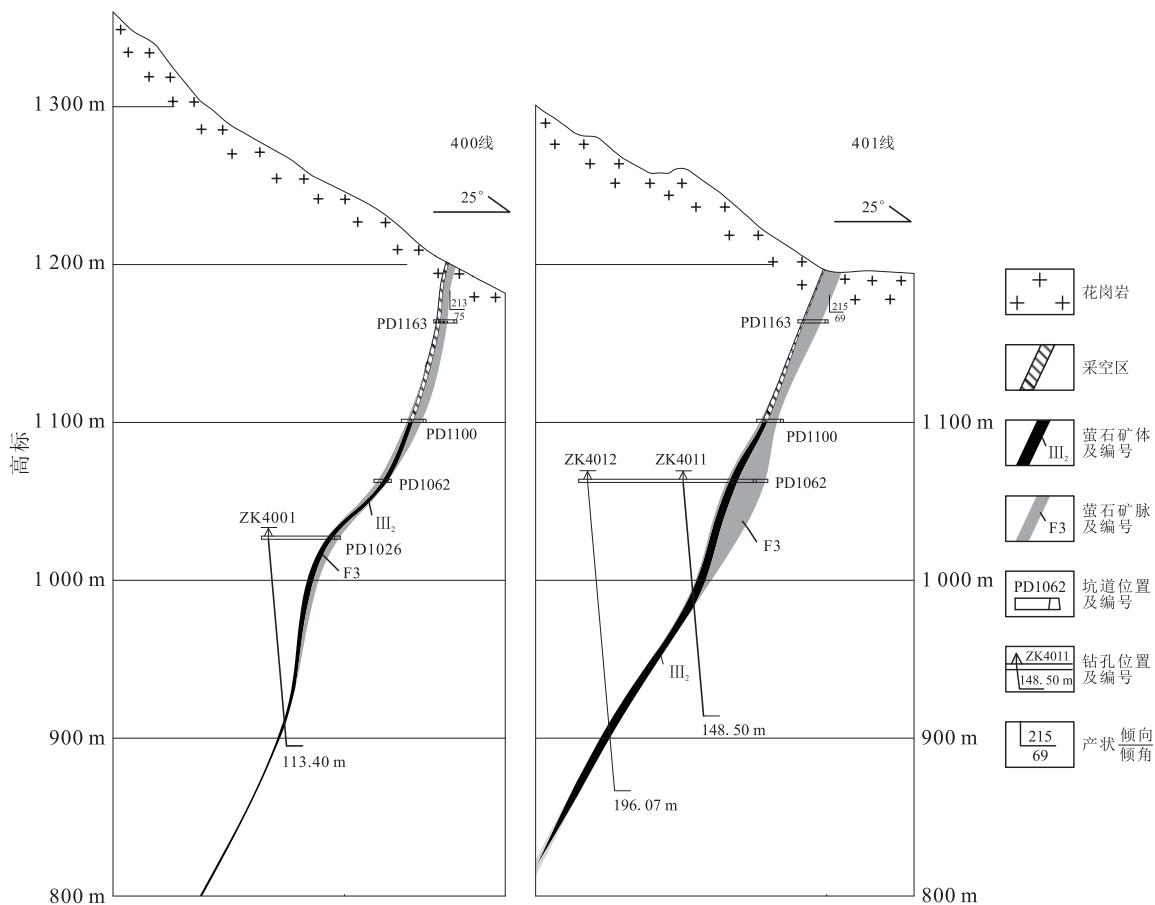


图3 杨山萤石矿第400、401线勘探线剖面示意图(据河南省洛阳丰瑞氟业有限公司,2017修编)

Fig. 3 Profile of exploration line 400 and 401 in Yangshan fluorite deposit

萤石、石英的流体包裹体氢同位素测试流程:首先对石英单矿物样品进行清洗,去除吸附水和次生包裹体,再通过加热爆裂法(400°C)提取原生流体包裹体中的 H_2O ,使之与 Zn 充分反应制取 H_2 ,供质谱测试;萤石、石英的流体包裹体氧同位素:采用 BrF_5 法提取矿物氧(Clayton and Mayeda, 1963),测试流程如下:取适量样品,于 $550\sim700^{\circ}\text{C}$ 与纯 BrF_5 恒温反应而获得氧气,用组合冷阱分离出 SiF_4 、 BrF_3 等杂质组分,获得纯净的 O_2 ,将纯化后的 O_2 在 700°C 铂催化作用下与碳棒逐级反应,逐一收集反应生成的 CO_2 气体,供质谱测试。

质谱测试在核工业北京地质研究院分析测试研究中心完成。石英氧同位素采用Delta V Advantage型质谱测试仪,石英流体包裹体氢同位素和萤石流体包裹体中氧同位素采用MAT253型质谱仪测试,测试精度为 $\pm 3\text{\textperthousand}$ 。

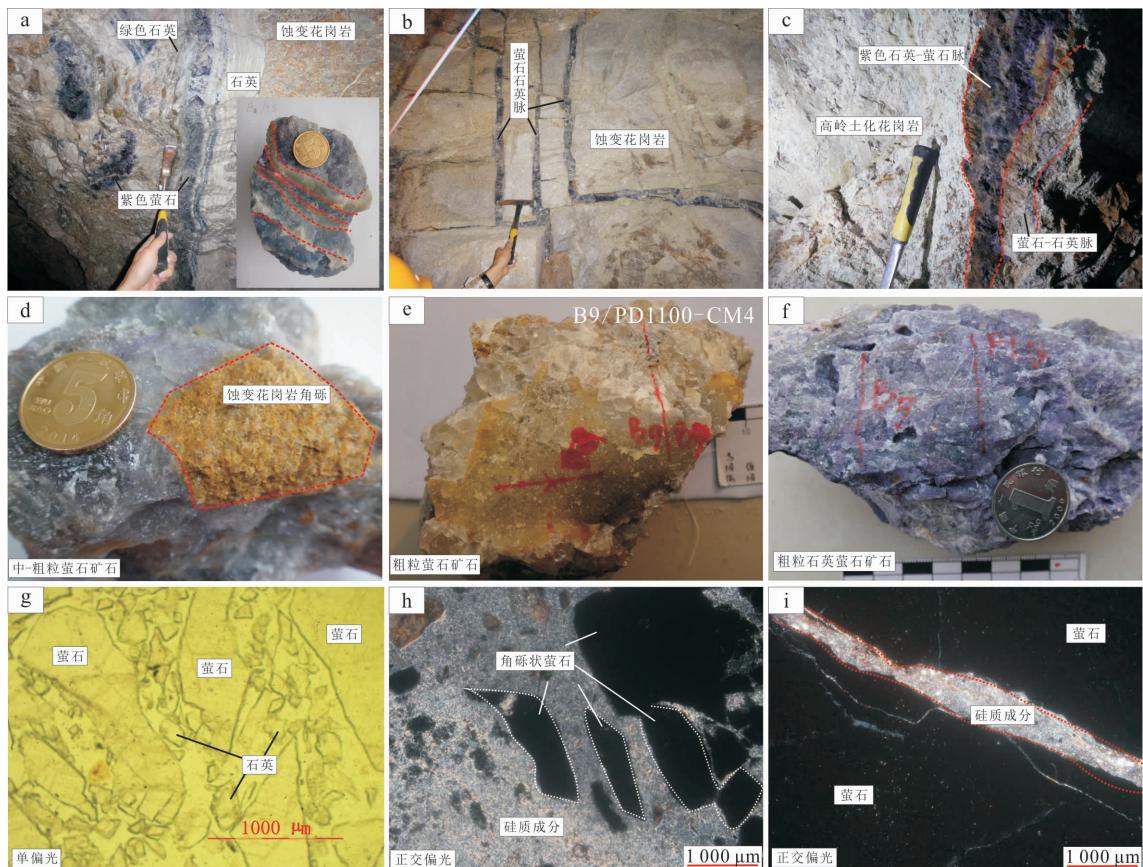
稀土元素分析数据来自席晓凤等(2018)、冯绍

平等(2020)已发表的数据;其测试仪器为电感耦合等离子质谱仪(X SERIES 2),测试单位为自然资源部郑州矿产资源利用评价中心和河南省地矿局第一地质矿产调查院实验室,测试流程先经过清洗、破碎、混匀、缩分、粉碎至200目(约 $74\mu\text{m}$)进行分析测试。微量元素分析数据来自梁新辉等(2020)已发表的数据;其测试仪器为光栅光谱仪(WPG-100、80080)、双道原子荧光光度计(XDY-3),测试单位为河南省地质矿产勘查开发局第一地质矿产调查院实验室完成。

4 结果与讨论

4.1 氢氧同位素特征及意义

萤石矿物流体包裹体水中的 $\delta^{18}\text{O}$ 介于 $-8.9\text{\textperthousand}$ ~ $-5.5\text{\textperthousand}$,平均值为 $-7.4\text{\textperthousand}$, δD 介于 $-88.6\text{\textperthousand}$ ~ $-76.1\text{\textperthousand}$,平均值为 $-83.27\text{\textperthousand}$ (表1)。由于萤石(CaF_2)不含 $\text{H}、\text{O}$ 元素,矿物本身不存在同位素交



a. 条带状石英-萤石矿石;b. 花岗岩中萤石细脉;c. 萤石矿化分带;d. 中-粗粒萤石矿石;e. 中-粗粒萤石矿石;f. 粗粒石英萤石矿石;g. 粗粒萤石矿石镜下显微照片;h. 碎裂结构;i. 充填结构

图4 杨山萤石矿床矿石结构构造照片

Fig. 4 Photos of ore texture and structure of Yangshan fluorite deposit

表1 杨山萤石矿床萤石、石英的H-O同位素组成表

Tab. 1 H-O isotopic composition of fluorite and quartz in Yangshan fluorite deposit

序号	样品编号	测试矿物	δD_{V-SMOW}	$\delta^{18}O_{水 V-SMOW}$	$\delta^{18}O_{石英 V-PDB}$	$\delta^{18}O_{石英 V-SMOW}$
1	F112/YS1100-CM4	石英	-94	-3.8	-20.3	10
2	QF17/YS1062-YM1	石英	-94.5	-2.8	-19.3	11
3	F12/YS1100-CM1	萤石	-80	-7.1		
4	F16/YS1100-CM4	萤石	-83.1	-5.5		
5	F112/YS1100-CM4	萤石	-83.6	-8.4		
6	F14/YS1062-YM1	萤石	-88.6	-8.8		
7	F16/YS1062-YM1	萤石	-87.3	-6.9		
8	F14/YS1026	萤石	-86.6	-8.9		
9	F11/BS-PD1	萤石	-76.1	-6.9		
10	F12/BS-PD1	萤石	-82.7	-6.7		

注: $\delta^{18}O_{水 V-SMOW} = \delta^{18}O_{石英 V-SMOW} - 1000 \ln \alpha_{石英 - 水}$, $1000 \ln \alpha_{石英 - 水} = 3.38 \times 10^6 T^{-2} - 3.4$ (Clayton et al., 1972)。

换问题,实验测得流体包裹体中水的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{18}\text{D}$ 代表了成矿流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{18}\text{D}$ 真实含量(索连忠等,2020);石英矿物流体包裹体水中的 $\delta^{18}\text{O}$ 介于 $-3.8\text{\%}\sim-2.8\text{\%}$,平均值为 -3.3\% , δD 介于 $-94.5\text{\%}\sim-94\text{\%}$,平均值为 -94.25\% 。

氢、氧同位素数据对于判别成矿流体的来源和性质具有一定指示作用。将杨山矿区萤石和石英的氢氧同位素进行 $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 投图(图5),数据投影点较为集中,基本落于雨水线和原生岩浆水之间,与收集到同区域的马丢萤石矿、石门寨萤石矿床石英的氢、氧同位素数据特征虽有差异,但特征一致(刘冰塑,2016;Zhao et al., 2019)。该区萤石矿床多处在燕山期花岗岩(合峪岩体)断裂构造带中,与燕山期花岗岩关系密切,故其成矿流体应以岩浆水和大气降水混合流体为主。其佐证了邓红玲等(2017)、梁新辉等(2020)曾对杨山萤石矿石进行全岩化学成分分析,结果显示矿石主要成分为 CaF_2 和 SiO_2 ,其中 CaF_2 含量多大于60%, SiO_2 与 CaF_2 含量呈明显的负相关,显示出热液脉状矿床特征。赵玉等(2016)对相邻的马丢萤石矿床进行过流体包裹体研究后,得出马丢萤石矿床的成矿流体属低温、低盐度、低密度的 $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 体系流体低温热液矿床;萤石的成矿温度较低,与成矿相关的岩体应在矿体深部(叶锡芳,2014)。

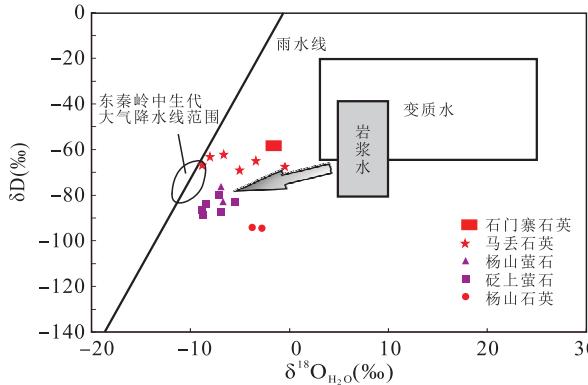


图5 杨山萤石矿床 $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 图解(据 Taylor, 1974)

Fig. 5 $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ diagram of Yangshan fluorite deposit
(After Taylor, 1974)

4.2 稀土含量特征及意义

稀土、微量元素是成岩、成矿作用研究良好的地球化学指示剂。杨山萤石矿矿石稀土总量: ΣREE 为 $39.8\times10^{-6}\sim130.3\times10^{-6}$ (席晓风等,2018;冯绍平等2020),平均值为 90.11×10^{-6} ;根据颜色及矿石构

造不同,萤石矿石表现出不同的稀土总量, $\Sigma\text{REE}_{\text{浅紫色}}<\Sigma\text{REE}_{\text{紫色}}<\Sigma\text{REE}_{\text{绿色}}<\Sigma\text{REE}_{\text{条带状}}<\Sigma\text{REE}_{\text{白色}}$;LREE/HREE值为0.57~2.21,均值为1.17,(La/Yb)_N为0.25~1.31,均值为0.46,为轻重稀土含量相近的平缓左倾模式。萤石矿石中 ΣREE 差异较小,说明矿化蚀变过程中没有外来成分加入,其成矿物质来源较为一致(魏东等,2009)。席晓风等(2018)、冯绍平等(2020)对杨山萤石矿主要围岩和脉体进行了稀土元素特征研究,发现杨山萤石矿围岩稀土总量高于或低于矿石稀土总量,且呈现出平缓右倾的配分模式,不同围岩(脉体)之间稀土元素特征差异较大。其中,方解石脉、蚀变花岗岩、蚀变硅质岩的稀土元素配分曲线与萤石矿石的稀土元素配分曲线特征更为接近。冯绍平等(2020)认为,杨山萤石矿萤石的弱Eu负异常和不明显Ce负异常,指示沉淀时成矿流体为温度较低的还原环境。 $\text{Y}/\text{Ho}-\text{La}/\text{Ho}$ 关系图、 $\text{Tb}/\text{Ca}-\text{Tb}/\text{La}$ 图和 $\text{La}+\text{Y}-\text{Y}/\text{La}$ 图解则暗示杨山萤石矿床各类萤石矿石具有较为一致的流体来源,是与花岗岩侵入有着密切关系的岩浆热液型萤石矿床(图6)。

4.3 微量元素特征及意义

梁新辉等(2020)曾对杨山萤石矿矿石和围岩做过系统的微量元素测试分析,通过梳理后发现,杨山萤石矿矿石的微量元素含量特征可分为3类:①低于地壳含量的元素,包括Sc、V、Cr、Co、Ni、Zr、Nb、Cd、Hf、Ta 10 种。②高于地壳含量的元素,包括Li、Be、Ga、Rb、Cs、Ba、Tl、Th、U 9 种。③与地壳含量相当的元素,仅有Sr元素。通过相关性分析,认为Ni元素与 CaF_2 相关性最高(表2),可作为判定萤石矿异常区的指示元素,揭示成矿物质来源中有幔源或下地壳组分的加入。根据 Sr/Ba、Rb/Sr、Nb/Ta、Zr/Hf 等微量元素含量值判断矿床成矿过程中没有发生大规模的渗入性流体流动,而在后期有大气降水的加入。

5 结论

(1) 氢氧同位素显示杨山萤石矿成矿流体应以岩浆水和大气降水混合流体为主,属低温、低盐度、低密度的 $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 体系流体。

(2) 杨山萤石矿矿石稀土配分曲线为轻重稀土含量相近的平缓左倾模式;不同颜色的萤石矿石稀土总量差异较小,但总体呈现渐变特征,说明矿化蚀

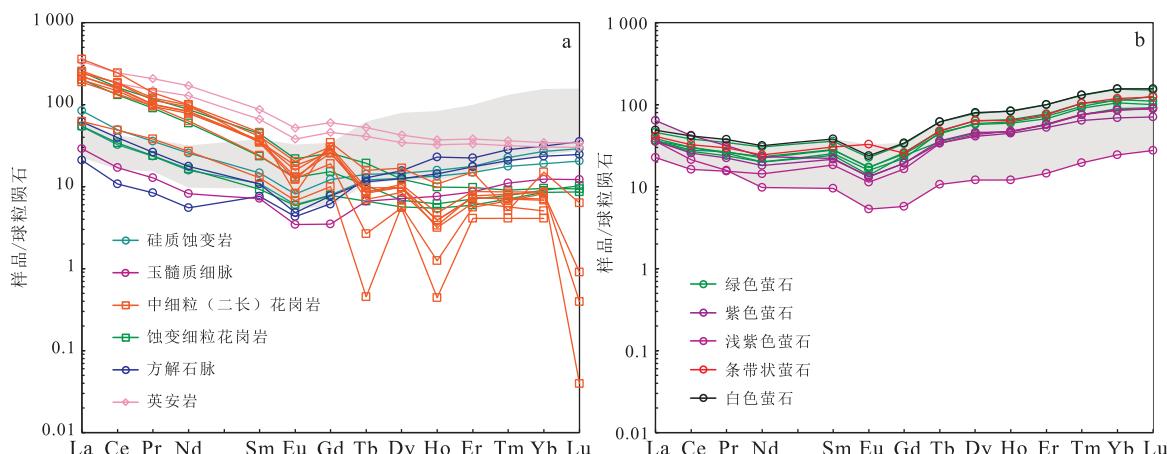


图 6 杨山萤石矿岩、矿石稀土元素配分模式图(数据来源于席晓凤等,2018;冯绍平等 2020)

Fig. 6 REE distribution pattern of Yangshan fluorite ore and ore

表 2 杨山萤石矿床矿石微量元素相关系数表

Tab. 2 Phase relationship table of trace elements in Yangshan fluorite deposit

	CaF ₂	Be	Sc	V	Cr	Ni	Cu	Zn	W	Zr	Nb	Mo	Cs	Tl	Pb	Ba	Rb
CaF ₂	1.00																
Be	-0.69	1.00															
Sc	-0.37	0.02	1.00														
V	-0.41	0.69	0.03	1.00													
Cr	-0.64	0.52	0.31	0.07	1.00												
Ni	0.77	-0.55	-0.27	-0.56	-0.18	1.00											
Cu	-0.28	0.02	0.85	0.00	0.41	-0.05	1.00										
Zn	-0.58	0.39	0.69	0.47	0.23	-0.65	0.54	1.00									
W	-0.53	0.42	0.63	0.43	0.44	-0.50	0.58	0.57	1.00								
Zr	-0.57	0.19	0.91	0.14	0.40	-0.54	0.74	0.76	0.68	1.00							
Nb	-0.59	0.34	0.29	0.31	0.27	-0.73	0.09	0.47	0.43	0.61	1.00						
Mo	-0.64	0.43	0.62	0.11	0.91	-0.23	0.63	0.44	0.61	0.64	0.29	1.00					
Cs	-0.67	0.66	0.26	0.61	0.42	-0.69	0.21	0.51	0.81	0.43	0.46	0.42	1.00				
Tl	-0.69	0.44	0.41	0.36	0.35	-0.81	0.23	0.67	0.54	0.69	0.86	0.39	0.63	1.00			
Pb	-0.81	0.53	0.33	0.21	0.48	-0.72	0.21	0.49	0.31	0.59	0.66	0.47	0.41	0.76	1.00		
Ba	-0.58	0.40	0.45	0.51	0.31	-0.64	0.28	0.57	0.61	0.63	0.83	0.46	0.50	0.67	0.48	1.00	
Rb	-0.67	0.38	0.40	0.31	0.35	-0.79	0.23	0.62	0.57	0.69	0.88	0.38	0.64	0.99	0.71	0.70	1.00

变过程中没有外来成分的加入。

(3)杨山萤石矿各类矿石具有一致的流体来源,为与花岗岩侵入有密切关系的岩浆热液型萤石矿床;弱 Eu 负异常和不明显 Ce 负异常指示成矿流体沉淀时为温度较低的还原环境;矿石微量元素特征显示成矿物质来源中有幔源或下地壳组分的加入,且成矿过程中虽没有发生大规模的渗入性流体,但后期大气降水混入特征明显。

参考文献(References):

- 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., The classification of fluorite deposits in China[J]. Geology in China, 2015, 42(1):18-32.

段吉学,刘江.综合物化探在内蒙萤石多金属矿普查中的应用研究[J].西北地质,2019,52(3):265-274.

DUAN Jixue, LIU Jiang. Application of Comprehensive Physical and Chemical Exploration Method for Prospecting Fluorite Polymetallic Deposit in Inner Mongolia [J]. Northwestern Geology, 2019, 52(3):265-274.

周强.栾川探明大型萤石矿提交保有氟化钙矿物量277.66万吨[J].资源导刊,2017(09):40.

ZHOU Qiang. Luanchuan proved that the large fluorite deposit submitted to retain 277.66 million tons of calcium fluoride[J]. Resources Guide, 2017(09):40.

宋忠宝,栗亚芝,张江华,等.一种重要的非金属资源—萤石矿的开发及利用[J].西北地质,2005,38(4):54-59.

SONG Zhongbao, LI Yazhi, ZHANG Jianghua, et al. A kind of important and nonmetal resources—the exploitation and the usage of fluorite ore[J]. Northwestern Geology, 2005, 38(4):54-59.

李永峰.豫西熊耳山地区中生代花岗岩类时空演化与钼(金)成矿作用[D].北京:中国地质大学(北京),2005,1-143.

LI Yongfeng. The temporal-spatial evolution of mesozoid granitoids in the Xiong'ershans area and their relationships to molybdenum-gold mineralization [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2005, 1-143.

邓红玲,张苏坤,汪江河,等.河南省栾川县杨山萤石矿床地质特征及成因研究[J].中国非金属矿工业导刊,2017,127(3),37-40.

DENG Hongling, ZHANG Sukun, WANG Jianghe, et al. Study on Geological characteristics and Genesis of Yangshan Fluorite Deposit in Luanchuan County, Henan Province [J]. China Guide to Nonmetallic Mineral Industry, 2017,127(3): 37-40.

梁新辉,陈书印,常嘉毅,等.杨山萤石矿微量元素地球化学特征及找矿潜力[J].中国矿业,2020,29(S1): 246-250.

LIANG Xinhui, CHEN Shuyin, CHANG Jiayi, et al. Trace elements geochemistry and prospecting potential of Yangshan fluorite mine[J]. China Mining, 2020, 29(S1): 246-250.

河南省地质矿产勘查开发局第二地质环境调查院.河南省洛阳丰瑞氟业有限公司栾川县杨山萤石矿生产勘探报告[R].郑州:河南省地质矿产勘查开发局第二地质环境调查院,2017.

索忠连,王双,余智慧,等.大别山北麓萤石矿床氢氧铅硫同位素地球化学特征[J].矿产与地质,2020,34(1): 41-47.

SUO Zhonglian, WANG Shuang, YU Zhihui, et al. Hydrogen, oxygen, lead and sulfur isotopic and geochemical characteristics of fluorite deposits in the North Dabie Mountains[J]. Mineral Resources and Geology, 2020, 34(1): 41-47.

刘冰塑.河南栾川脉石英矿床地质地球化学特征及成因探

讨[D].北京:中国地质大学(北京),2016.

LIU Bingsu. Geological and Geochemical Characteristics and Genesis of Vein Quartz Deposits in Luanchuan, Henan Province[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2016.

赵玉.河南栾川马丢萤石矿地质地球化学特征及成因探讨[D].北京:中国地质大学(北京),2016.

ZHAO Yu. Geological and geochemical characteristics and genesis of Matu fluorite deposit in Luanchuan, Henan Province [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2016.

叶锡芳.浙江萤石矿产成矿规律与成矿模式[J].西北地质,2014,47(1): 208-220.

YE Xifang. Mineralization and Metallogenetic Model of Fluorite Deposit in the Zhejiang Area[J]. Northwestern Geology, 2014,47(1): 208-220.

席晓凤,吴林涛,马珉艺.杨山萤石矿床地质特征及围岩稀土元素地球化学特征[J].中国矿业,2018,27(S1): 147-150.

XI Xiaofeng, WU Lintao, MA Minyi. Geological characteristics of Yangshan fluorite deposit and REE geochemistry of surrounding rocks [J]. China Mining, 2018, (27)(S1): 147-150.

冯绍平,汪江河,刘耀文,等.豫西杨山萤石矿稀土元素地球化学特征及其指示意义[J].稀土,2020,41(5):50-58.

FENG Shaoping, WANG Jianghe, LIU Yaowen, et al. Geochemical Characteristics and Indicative Significance of Rare Earth Elements in Yangshan Fluorite Deposit in Western Henan Province [J]. Chinese Rare Earths, 2020,41(5):50-58.

魏东,陈西民,吴邦朝,等.陕西平利大磨沟锌、萤石矿床地质特征及找矿前景分析[J].西北地质,2009,42(3): 77-85.

WE Dong, CHEN Ximin, WU Bangchao, et al. Geological Characteristics and Ore Projects of Zinc-Fluorite Deposit in Pingli Damogou, Shaanxi[J]. Northwestern Geology, 2009,42(3): 77-85.

Clatton R N, Mayeda T K. The use of bromine-penafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis. Geochim[J]. Cosmochim Acta, 1963, 27:43-52.

Taylor H P. The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition[J]. Economic Geology, 1974,69(6):843-883.

Zhao Y, Pei Q, Shou ting Zhang, Guanghua Guo, Junjun Li, Wengang Liu, Xinkai Hu, Kairui Song, Liang Wang. Formation timing and genesis of Madiu fluorite deposit in East Qinling, China: Constraints from fluid inclusion, geochemistry, Q2 and H-O-Sr-Nd isotopes [J]. Geological Journal, 2019,1-18.