

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

游 超^{1, 2)}, 王春连^{2)*}, 刘殿鹤^{2, 3)}, 余小灿²⁾,
颜 开²⁾, 刘思晗^{2, 4)}, 周博文^{2, 4)}

- 1)中国地质大学(武汉)地质调查研究院, 湖北武汉 430074;
2)中国地质科学院矿产资源研究所, 自然资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 北京 100037;
3)北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871;
4)昆明理工大学国土资源工程学院, 云南昆明 650093

摘要:赣南地区萤石资源丰富, 坎田萤石矿位于赣南地区的兴国—宁都萤石成矿带, 矿体赋存于晚侏罗世黑云母花岗岩内。本文结合研究区的区域地质背景, 对江西宁都坎田萤石矿床的萤石及围岩进行了稀土元素地球化学特征研究, 以探讨坎田萤石矿床的成矿流体来源和矿床成因。其研究结果表明, 萤石的稀土元素总量为 $34.11 \times 10^{-6} \sim 78.12 \times 10^{-6}$, 属于轻稀土富集型, 稀土元素配分曲线形态基本一致; 围岩的稀土元素总量为 $94.14 \times 10^{-6} \sim 175.72 \times 10^{-6}$, 其配分模式与萤石具有相似同步性, 且萤石与围岩具有相近的 Sm/Nd 比值, 均表明萤石的成矿流体来源与围岩密切相关。结合前人在赣南地区对萤石气液包裹体进行氢氧同位素特征的研究, 认为成矿流体主要来源于大气降水, 成矿物质 Ca 和 F 元素主要来自于大气降水对燕山早期的黑云母花岗岩的淋滤和萃取。通过研究区的地质背景、萤石的强烈负 Eu 异常特征以及 Tb/Ca-Tb/La 关系图, 认为研究区萤石矿属于还原环境下的中低温热液充填型萤石矿床。

关键词:萤石矿; 稀土元素; 成矿流体; 矿床成因; 江西宁都

中图分类号: P619.215 文献标志码: A doi: 10.3975/cagsb.2022.040101

REE Geochemistry of Fluorite from Kantian Fluorite Deposit and Its Geological Implications in Ningdu Area, Jiangxi Province

YOU Chao^{1, 2)}, WANG Chun-lian^{2)*}, LIU Dian-he^{2, 3)}, YU Xiao-can²⁾,
YAN Kai²⁾, LIU Si-han^{2, 4)}, ZHOU Bo-wen^{2, 4)}

- 1) Institute of Geological Survey, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan, Hubei 430074;
2) MNR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources,
Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037;
3) School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871;
4) Faculty of Land Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan 650093

Abstract: The Kantian fluorite deposit is located in the Xingguo–Ningdu fluorite metallogenetic belt in southern Jiangxi Province, where fluorite resources are abundant. The orebody occurs in Late Jurassic biotite granite. Based on the regional geological background of the study area, the REE geochemical characteristics of the fluorite and surrounding rock of the Kantian fluorite deposit in Ningdu, Jiangxi Province, were studied to evaluate the source of the ore-forming fluid and genesis of the deposit. The total REE concentrations of fluorites range from 34.11×10^{-6} to 78.12×10^{-6} , the chondrite normalized REE distribution pattern is characterized by relative enrichment of LREEs, and the LREEs have similar distribution patterns. The total REE concentrations of wall

本文由中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(编号: KK2005)和中国地质调查局地质调查项目(编号: DD20190816; DD20190606; DD20221684)联合资助。

收稿日期: 2022-01-14; 改回日期: 2022-03-21; 网络首发日期: 2022-04-06。责任编辑: 张改侠。

第一作者简介: 游超, 男, 1997 年生。硕士研究生。主要从事萤石矿床方面的研究工作。E-mail: youchao126418@163.com。

*通讯作者: 王春连, 男, 1983 年生。博士, 研究员。主要从事矿床学方面的研究。通讯地址: 100037, 北京市西城区百万庄大街 26 号。

E-mail: wangchunlian312@163.com。

rocks range from 94.14×10^{-6} to 175.72×10^{-6} , the REE distribution patterns of fluorites and wall rocks have similar synchronization, and the Sm/Nd ratios of fluorite and surrounding rock are similar, indicating that the source of the ore-forming fluid of the fluorite was closely related to the surrounding rock. By considering these results in combination with previous studies on hydrogen and oxygen isotope characteristics of fluorite gas-liquid inclusions in southern Jiangxi, it was concluded that the ore-forming fluids were mainly derived from meteoric precipitation and that the ore-forming elements Ca and F were mainly derived from precipitation leaching and extraction from biotite granites of the early Yanshanian. Based on the geological background, strong negative Eu anomalies of fluorite, and the Tb/Ca-Tb/La relationship diagram in the study area, it was determined that the fluorite ore in the study area is a middle-low temperature hydrothermal filling fluorite deposit formed under a reductive environment.

Key words: fluorite ore; REE; ore-forming fluid; genesis of mineral deposit; Ningdu County, Jiangxi Province

萤石作为一种常见的氟化物矿物，被广泛用于光学、陶瓷、冶金、玻璃等领域，萤石矿在我国是一种非常重要的战略性非金属矿产原料，对我国国民经济的发展具有极其重大的意义(邹灏等, 2012; 杜铁伦等 2015; 王春连等, 2022)。中国作为全球第三大萤石资源储量国，拥有非常丰富的萤石资源，萤石矿床主要分布在江西、浙江、内蒙古以及湖南等省区(王吉平等, 2015; 赵鹏等, 2020)。

稀土元素可以作为地质地球化学过程中的示踪剂，可以反映物化条件变化、成矿流体演化和运移以及流体的水岩反应过程等，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, 1991, 1996; Bau and Möller, 1992; Schwinn and Markl, 2005; 赵振华, 1992; 赵省民等, 2002; 邹灏等, 2014; 张青松等, 2021; 刘殿鹤等, 2022; 周博文等, 2022)。萤石作为一种含钙矿物，广泛存在于地质环境中，稀土元素离子与钙离子拥有相近的离子半径，稀土元素特征在热液流体中能够通过替换反应而保留在萤石中。因此，对萤石的稀土元素地球化学特征进行研究，在揭示其成矿物质来源、成矿流体的性质以及矿床成因等方面有着十分重要的意义(曹俊臣, 1997; 彭建堂等, 2002; 许成等, 2002; Alvin et al., 2004; 许东青等, 2008; 朱利岗等, 2021)。

赣南地区萤石矿资源非常丰富，萤石成矿地质条件较好，兴国—宁都成矿带是赣南地区萤石矿的主要产区，目前已发现有永丰南坑、兴国隆坪、瑞金谢坊以及石城楂山里等大型萤石矿床(杨世文, 2019)。坎田萤石矿位于宁都青塘镇，尽管前人对其进行了大量的研究调查工作，但以往的地质工作只停留在就矿找矿的实物性勘查阶段，对萤石矿的地球化学研究程度较低，对该矿床成矿流体来源、性质以及矿床成因等方面研究尚且不足。本文在系统总结江西宁都坎田地区萤石矿矿床地质特征的基础上，对萤石和围岩进行稀土元素地球化学特征分析，探讨萤石矿床成因以及成矿流体物质来源和演化，获取坎田地区萤石矿床的成矿作用过程信息，为赣南地区萤石矿床的成因及预测提供地质依据。

1 成矿地质背景

研究区位于江西省南部赣州市宁都县，其大地构造位置处于钦杭结合带东南侧的华夏板块，位于罗霄褶皱带和武夷褶皱带的复合部位(图 1A)，该区经历了华夏古陆的裂解，加里东运动的闭合以及印支期的海陆转变和燕山期以来再度强烈“活化”演变历史(陈毓川等, 2013)，矿区内频繁活跃的构造活动和大规模的岩浆活动为成矿作用提供了十分优越的地质条件(方贵聪等, 2014a)。区内出露的地层主要有震旦系下坊组、古家组，青白口系潭头组，泥盆系峡山组，石炭系梓山组、壶天组、嶂栋组以及白垩系圭峰组、赣州群。震旦系下坊组和古家组地层位于矿区的东南侧和西南侧(图 1B)。下坊组和古家组中主要岩性含有凝灰岩、变余砂岩，Ca 含量丰富(杨世文, 2019)。

区内岩浆活动强烈，侵入岩广泛分布，分为加里东和燕山两个活动时期。岩浆岩具有多期次、多阶段活动的特征，以燕山期活动最为强烈(李建康等, 2013; 孙涛等, 2017)，频繁活动的岩浆活动为该区域萤石成矿提供了良好的热源以及动力。区域内构造十分发育，以断裂构造为主，主要发育有北东向—北北东向断层，其次为南西向和近东西向断层，其构造规模较大，延伸可达数十千米(图 1B)，这些深大断裂为含矿热的活动创造了有利条件。坎田萤石矿赋存于北东向断裂旁侧的一条西南向的断裂破碎带中，受断裂控制明显。

研究区萤石矿体呈脉状赋存于晚侏罗世岩体内部的断裂硅化破碎带中(F₁)(图 2)，其产状与硅化破碎带一致，走向约北西 335°，倾向南西 78°~85°，萤石主要赋存于晚侏罗世黑云母花岗岩中，其含Ca 高，对萤石矿控制明显。地表出露石英脉、硅化绿泥石化花岗岩角砾、强风化破碎花岗岩(图 3A)，在局部地段可见强风化颗粒状萤石脉(图 3B)。矿区范围内发育有一条近东西向断裂(F₁)和一条西南方向断裂(F₂)(图 1B)。F₂ 断裂为区内的主要控矿、储矿构造(图 1B)。

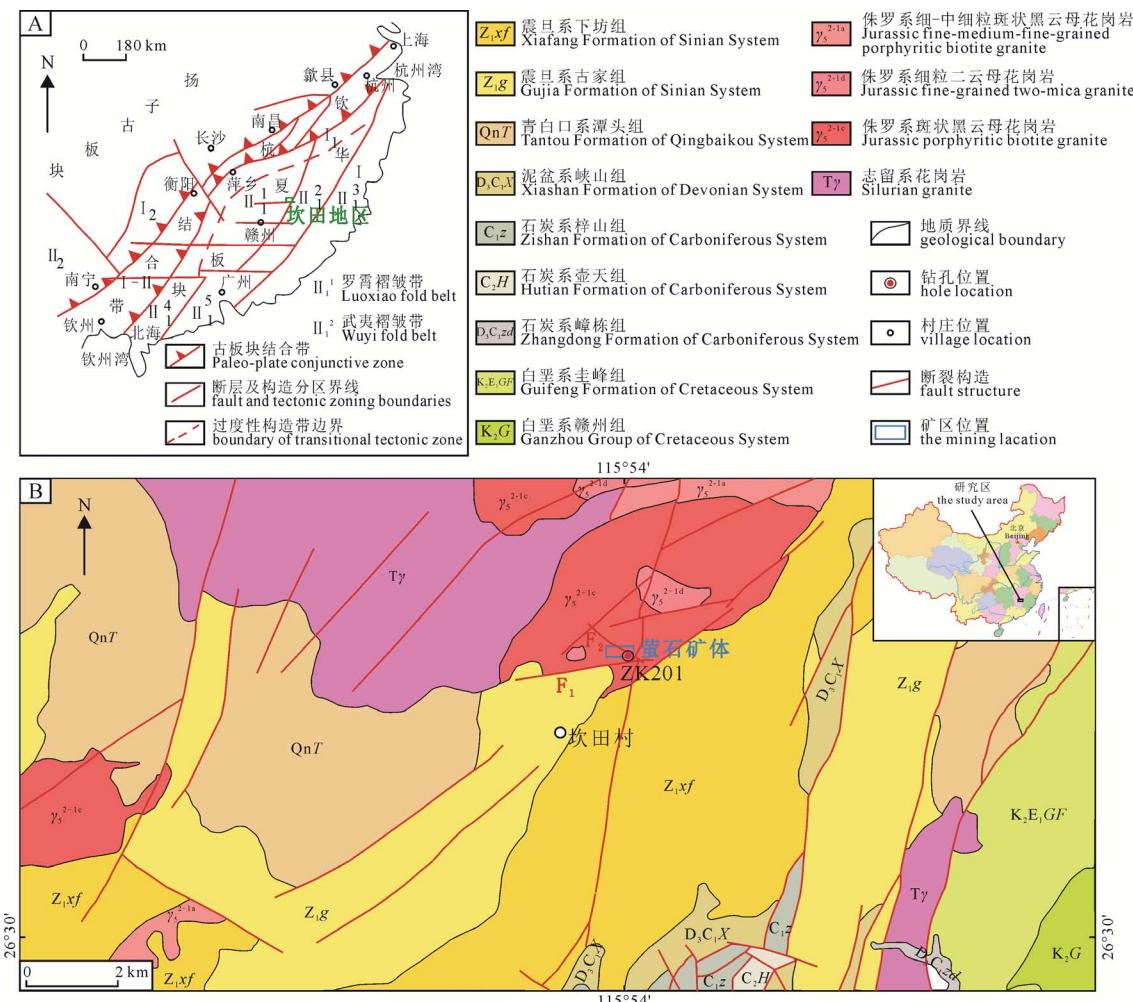


图 1 坎田萤石矿区区域地质简图
Fig. 1 Regional geological sketch of Kantian mining area

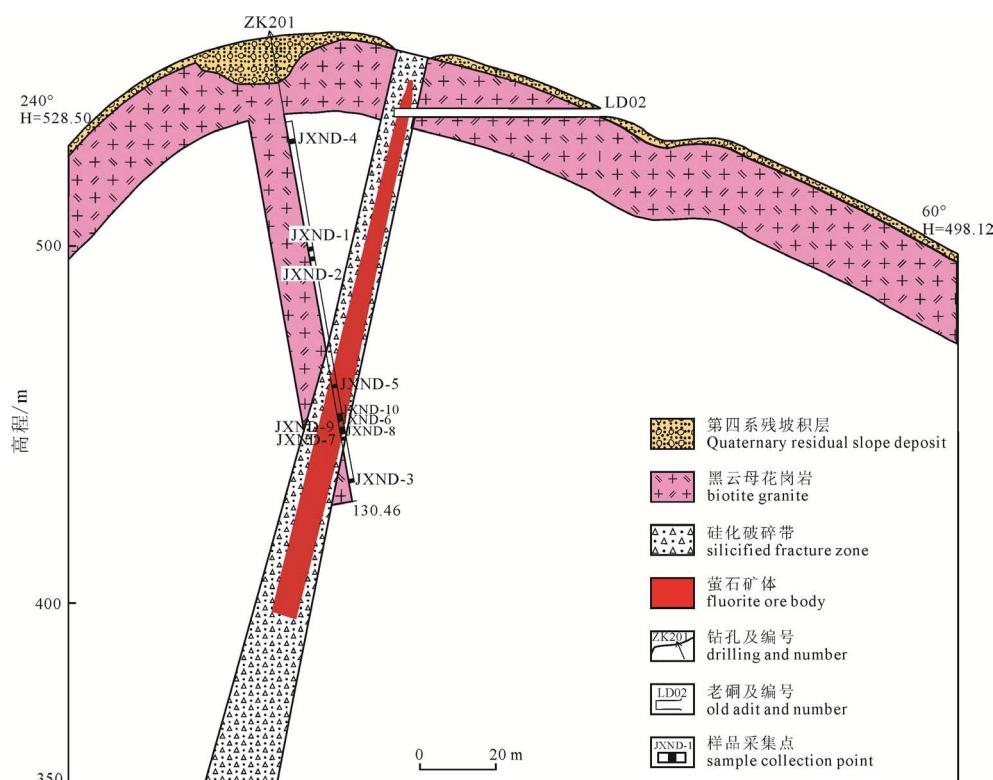
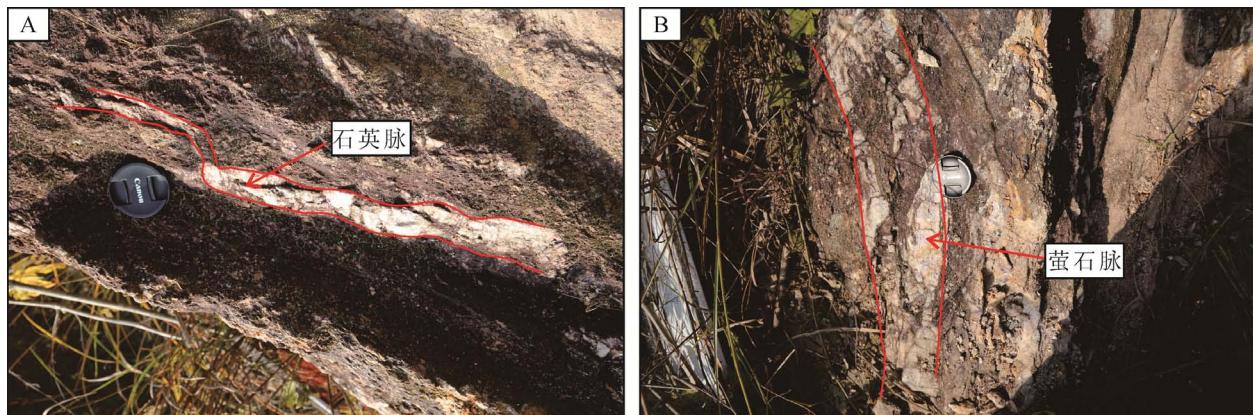


图 2 坎田萤石矿区勘查线剖面图
Fig. 2 Section view of the exploration line of the Kantian fluorite deposit

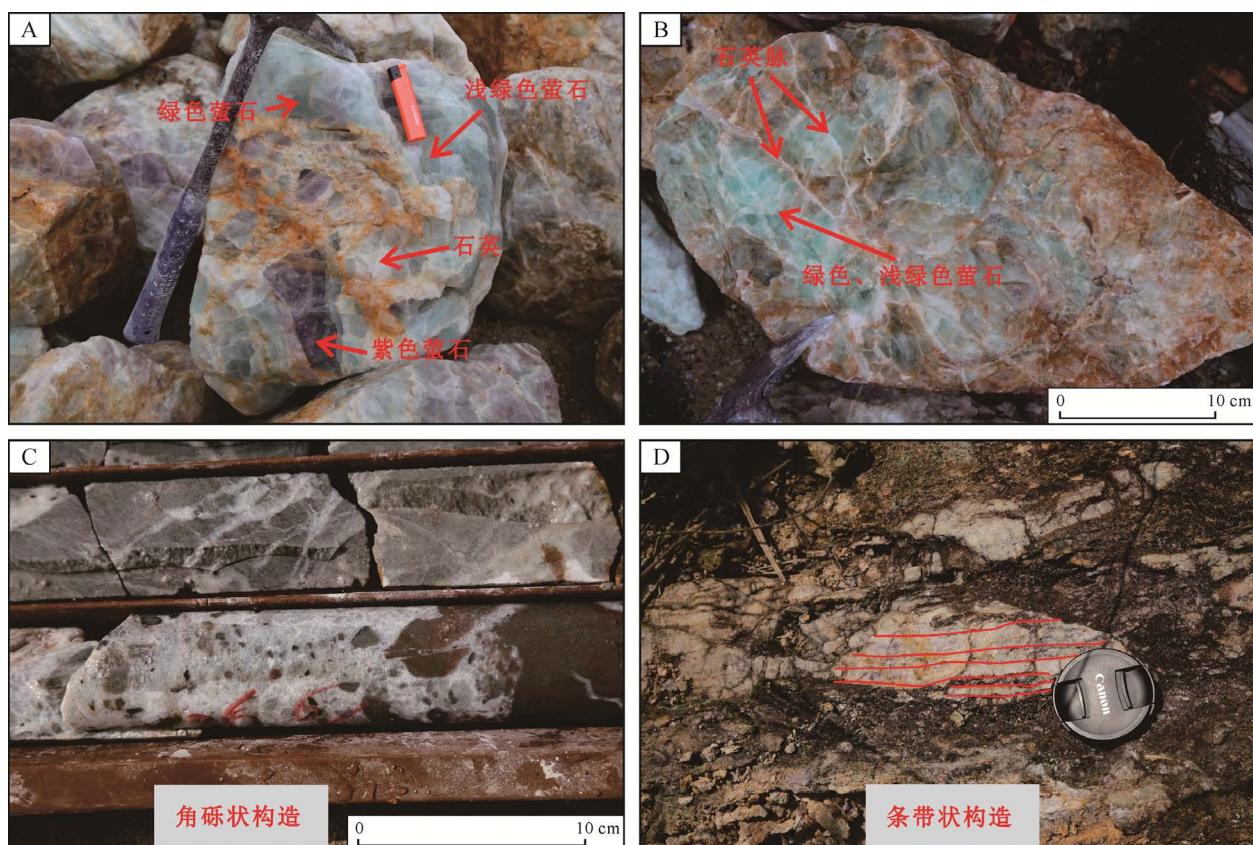
矿石类型主要为萤石石英型、石英萤石型。矿石中脉石矿物较多，主要为石英。石英萤石型以浅绿色、绿色为主，夹少量紫色(图 4A, B)。矿石中萤石与石英二者含量之和达 95%以上，石英呈脉状穿插于萤石矿物之间(图 4B, 图 5C, D)，矿石构造主要有块状构造、角砾状构造，粒径 0.3 mm~2.5 cm 不等(图 4C)、条带状构造(图 4D)。根据分析测试结

果， CaF_2 品位 32.25%~91.57%，平均品位 63.7%。萤石石英型矿石以淡浅绿色为主，夹少量绿色、紫色，石英围绕萤石生长(图 5A, B)。矿石结构为自形-半自形粒状结构，构造主要有块状构造、角砾状构造。围岩蚀变主要为硅化、绿泥石化、绢云母化、高岭土化、褐铁矿化，见少量黄铁矿化、黄铜矿化(图 6)。接近矿体部位围岩较为破碎，绿泥石化强烈。



A—地表出露石英脉和强风化花岗岩; B—地表出露萤石脉。
A—the surface is exposed to quartz veins and highly weathered granite; B—fluorite veins appear on the surface.

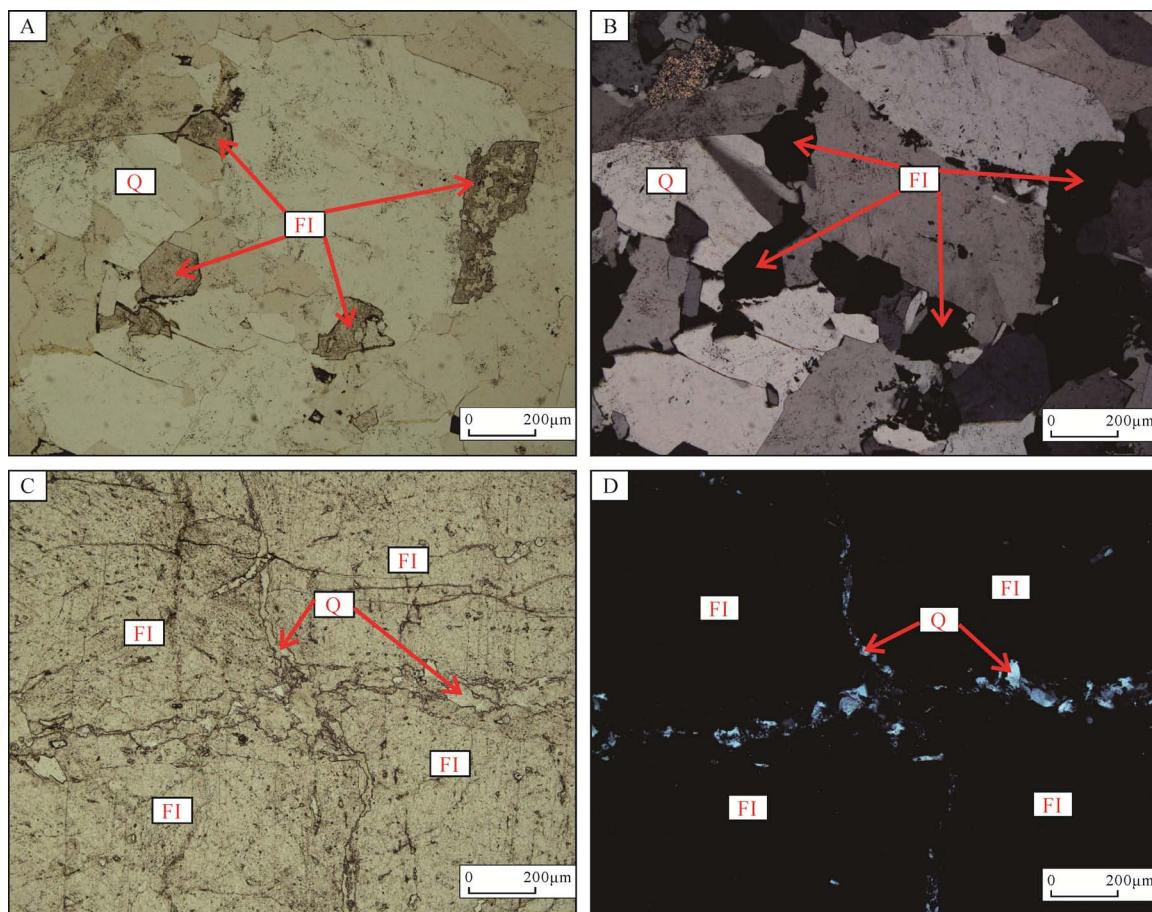
图 3 坎田萤石矿床野外特征
Fig. 3 Field surface characteristics of Kantian fluorite deposit



A, B—石英萤石型萤石矿，萤石主要以绿色、浅绿色为主，夹少量的紫色萤石，石英呈团块状和脉状充填于萤石中；
C—角砾状构造萤石；D—条带状构造萤石。

A, B-quartz fluorite type fluorite ore; fluorite is mainly green, light green, with a small amount of purple fluorite, quartz is massive and veined filling in fluorite; C-brecciaform structure fluorite; D-banded structure fluorite.

图 4 坎田萤石矿床野外特征和采样照片
Fig. 4 Field characteristics and sample photographs of Kantian fluorite deposit



A, B—脉石矿物以石英为主, 石英含量大于萤石含量, 石英围绕着萤石生长, A 为单偏光, B 为正交偏光; C, D—萤石与石英共生, 萤石含量大于石英含量, 石英呈脉状穿插于萤石中, C 为单偏光, D 为正交偏光; Q—石英; Fl—萤石。

A, B—gangue minerals are mainly quartz; quartz content is greater than fluorite content; quartz growth around fluorite; A is single polarization light; B is orthogonal polarization light; C, D—fluorite is symbiotic with quartz, and the content of fluorite is greater than that of quartz. Quartz is inserted into fluorite in vein shape. C is single polarized light, and D is orthogonal polarized light; Q—quartz; Fl—fluorite.

图 5 坎田矿床萤石显微照片

Fig. 5 Photomicrographs of fluorites in Kantian deposit

2 样品采集与分析

本次共采集 ZK201 钻孔岩芯样品 10 件, 其中包括围岩样品 4 件、萤石样品 6 件, 样品采集位置见图 2。采集的样品首先经过人工破碎成小颗粒, 然后将破碎的小颗粒在双目镜下进行挑纯, 再将挑纯的样品颗粒放入玛瑙研钵中进行研磨, 充分研磨至 200 目以下呈粉末状, 然后进行稀土元素分析测试。样品测试是在国家地质实验测试中心完成的, 检测仪器采用的是等离子质谱仪, 检测下限为 $n \times 10^{-13} \sim n \times 10^{-12}$, 检测误差小于 10%。本文在进行数据处理时稀土元素球粒陨石标准化采用的是 Boynton(1984) 数据。

3 稀土元素地球化学特征

3.1 萤石稀土元素特征

萤石稀土元素含量见表 1, 其 ΣREE 含量范围为 $34.11 \times 10^{-6} \sim 78.12 \times 10^{-6}$, 均值为 48.20×10^{-6} 。萤石中 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 的比值范围为 4.69~10.18,

平均值 6.05, $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 比值范围在 3.69~5.11, 平均值为 4.36, 其比值均大于 1, 指示萤石具有轻稀土富集的特征, 配分曲线表现为右倾(皱灏等, 2014)。萤石 Sm/Nd 比值在 0.14~0.19 之间, 平均值为 0.16。萤石在稀土元素配分曲线图(图 7)中均表现出强烈的负 Eu 异常, 其中 5 个萤石样品显示为轻微的负 Ce 异常, 一个样品为弱的正 Ce 异常, 其 δEu 值为 0.30~0.40, 平均值为 0.35; δCe 值范围为 0.7~1.44, 平均值 0.92。所有萤石样品在稀土元素配分曲线中具有基本相同的变化趋势。

3.2 围岩稀土元素特征

图 7 中可以看出, 围岩的稀土元素总量、轻稀土、重稀土含量总体上均高于萤石的含量。从稀土元素分析结果表(表 1)中可见, 花岗岩的 ΣREE 含量范围为 $94.14 \times 10^{-6} \sim 175.72 \times 10^{-6}$, 平均值 131.35×10^{-6} 。花岗岩中 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 的比值范围在 4.09~7.76 之间, 平均值为 6.06, $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 比值范围为 2.41~3.23, 平均值为 2.89, 其比值大于 1, 说明花岗岩稀土元素特征为轻稀土富集型, 配分曲线

表现为右倾。花岗岩 Sm/Nd 比值为 0.21~0.25, 均值为 0.23。从稀土元素配分模式图(图 7)中可以看出, 围岩表现出强烈的 Eu 负异常, 微弱的 Ce 负异常, 其 δEu 值范围为 0.32~0.56, 平均 0.39, δCe 值为 0.67~0.93, 均值为 0.85。围岩与萤石在稀土元素配分曲线上的变化趋势也具有相似同步性。

4 讨论

4.1 稀土元素对成矿流体演化的制约

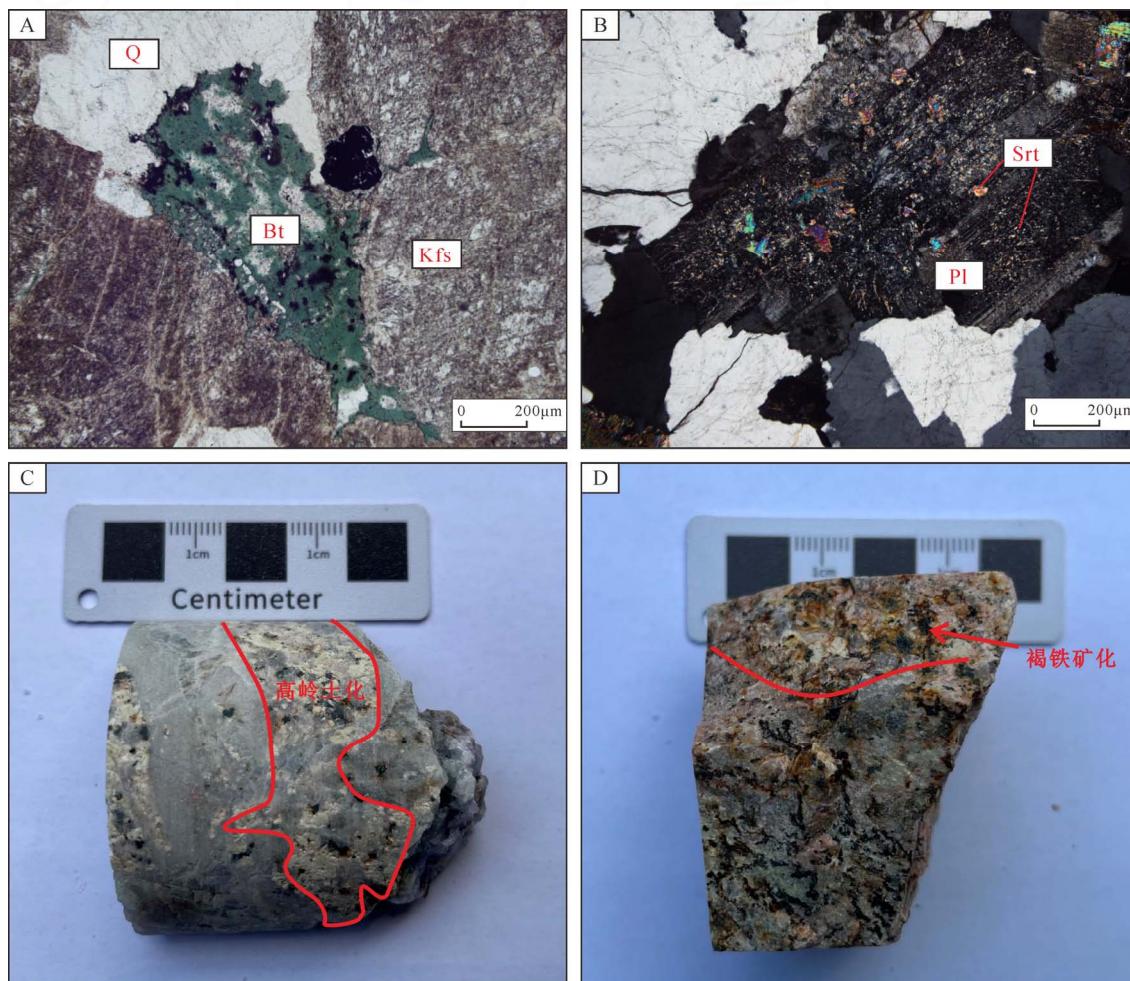
矿物的稀土元素配分模式主要受以下两个因素的影响: 一是溶液体系中 REE 络合物的稳定性(Mineyev, 1963), 二是受晶体化学因素的影响(Morgan and Wandless, 1980)。

Wood(1990a, b)通过热力学研究表明, REE 主要是以 F 的络合物存在于萤石发生沉淀的溶液中, 并且该络合物的稳定性和 REE 的原子数成正相关关系, 即随着 REE 原子数的增加其稳定性逐渐增强, 萤石中稀土元素的含量应是轻稀土相对于重稀土较

为富集。从图 7 中可以看出坎田萤石矿的稀土元素分配模式与之较为符合, 因此, 认为溶液体系中稀土元素络合物的稳定性影响该萤石矿稀土元素分配模式的可能性很大。

REE 主要是通过替换萤石晶格中的 Ca^{2+} 而存在于萤石中的, 而稀土元素中部的离子半径与 Ca 的离子半径相当(刘英俊等, 1984), 因此从理论上来讲 MREE 最容易替换萤石晶格中的 Ca^{2+} , 致使萤石中的 MREE 相对富集。显然坎田萤石矿中萤石的稀土配分模式图与之不符, 因此, 上述因素对该萤石矿的 REE 分配模式影响不大。

Eu 、 Ce 异常通常情况下可以用来指示萤石成矿流体的温度以及氧化还原条件(James, 1988; Williams et al., 2000)。 Eu 的负异常指示成矿流体的环境为还原环境, 正异常代表氧化环境; 而 Ce 的负异常则指示成矿流体为氧化环境, 正异常代表还原环境。同时强烈的负 Eu 异常也指示了当时的结晶温度较低(200~250°C)(Bau and Möller, 1992)。坎田



A—黑云母绿泥石化; B—斜长石强烈绢云母化; C—围岩发生了高岭土化; D—褐铁矿化;

Bt—黑云母; Q—石英; Kfs—钾长石; Pl—斜长石; Srt—绢云母。

A—biotite chloritization; B—plagioclase is strongly sericitized; C—the surrounding rock has aged soil; D—ferritization;
Bt—biotite; Q—quartz; Kfs—potash feldspar; Pl—plagioclase; Srt—sericite.

图 6 坎田矿床围岩蚀变特征(镜下和岩芯照片)

Fig. 6 Characteristics of surrounding rock alteration in Kantian deposit (microscope and core photographs)

萤石矿床中萤石的 δEu 值为 0.30~0.40, 均值为 0.35, 均显示出明显的 Eu 负异常(图 4), 指示该萤石矿在沉淀时成矿流体处于还原环境, 且结晶温度较低(200~250°C), 这与杨世文(2019)通过对兴国—宁都成矿带的萤石进行包裹体研究得到的成矿流体结晶温度主要在 150~250°C 之间的结论较为一致。而坎田萤石矿床中萤石的 δCe 值为 0.7~1.44, 均值为 0.92, 总体表现为弱的负异常, 指示成矿流体为弱的氧化环境。这与上述 Eu 负异常所指示的还原环境相矛盾, 陈炳辉等(2007)通过对表生地质体 Ce 异常的研究发现强风化的花岗岩多呈 Ce 的负异常, 坎田矿区花岗岩具有强风化的特征, 且花岗岩的稀土元素配分曲线也呈现出弱的 Ce 负异常, 与陈炳辉等(2007)的研究结果一致。萤石样品总体上表现为 Ce 的弱负异常, 继承了围岩中稀土元素 Ce 异常的特征。

Y、Ho 元素由于半径和电价相近, 具有相似的地球化学性质, 故 Y/Ho 值常作为一种重要参数来示踪成矿流体作用过程(Deng et al., 2014; Graupner et al., 2015; Mondillo et al., 2016)。Bau and Dulski(1995)通过对大量的萤石矿床进行稀土元素特征研究后得出结论: 通过 Y/Ho-La/Ho 关系图可以有效判断成矿流体的同源性, 并提出了 Y、Ho 的分馏并不取决于流体的来源, 而是取决于流体的组成和物理化学性质, 并在流体迁移过程中产生。对于同源非同期的萤石, 其 Y/Ho 和 La/Ho 比值在 Y/Ho-La/Ho 关系图中呈现出负相关性, 同源同期的萤石具有相近的 Y/Ho 和 La/Ho 比值; 而在重结晶的萤石中, 其 Y/Ho 比值变化范围较小, 几乎保持不变, La/Ho 比值变化范围较宽。Veksler et al. (2005)经过大量的研究发现, 在富含 F 的成矿流体体系中 Y 元素相对于 Ho 元素其含量会较为富集, 两者的比值一般大于 28。研究区萤石矿石在 Y/Ho-La/Ho 关系图(图 8)中, 萤石矿石的 Y/Ho 相近, La/Ho 具有

较大的变化, 总体呈水平分布的特征, 萤石样品的 Y/Ho 值远大于 28, 说明区内萤石矿是具有相同物理化学性质的富含 F 元素的成矿流体重结晶作用而形成的。

4.2 成矿物质来源

由图 7 可以看出, 坎田萤石矿床中萤石的 REE 配分模式具有相同变化趋势, 且萤石与围岩稀土元素配分曲线形态基本一致, 表明两者具有密切的联系, 萤石的成矿物质来源于围岩。曹俊臣(1995)通过研究华南热液脉型萤石的稀土元素地球化学特征发现, 萤石与花岗岩的稀土元素配分模式具有一致性, 表明两者具有相同的物质来源, 暗示成矿流体对花岗岩进行了淋滤和萃取, 萤石中的稀土特征继承了围岩的稀土特征, 其观点与本文研究观点一致。萤石与花岗岩的 δEu 平均值分别为 0.35 和 0.39, 均表现为明显的 Eu 异常特征, 二者的 δCe 平均值分别为 0.85 和 0.92, 均表现出弱的 Ce 负异常, 也说明萤石和围岩可能具有一致或相近的成矿物质来源。由于 Sm 元素和 Nd 元素具有非常相近的化学性质, 在经历各种地质作用过程中不易发生分离, 所以 Sm/Nd 比值能够较好地反映源区的特征(刘英俊和曹励明, 1987)。通过对坎田萤石和围岩的 Sm/Nd 比值进对比行分析可知, 萤石的 Sm/Nd 比值为 0.14~0.19, 均值为 0.16; 围岩的 Sm/Nd 比值为 0.21~0.25, 均值为 0.23, 从萤石和围岩的 Sm/Nd 比值可以看出两者 Sm/Nd 比值相差不大, 说明该研究区萤石的成矿物质很有可能与赋矿围岩有关。从以上稀土元素三个特征进行分析, 均说明萤石的成矿物质来源与围岩(花岗岩)具有密切的联系。

研究区燕山期岩浆活动强烈, 断裂构造发育, 为成矿流体的运移和矿体的赋存提供有利的条件。坎田萤石稀土元素强烈的负 Eu 异常, 指示矿物结晶温度较低(200~250°C), 杨世文(2019)通过对兴国—宁都成矿带上产于燕山早期晚侏罗世花岗岩的

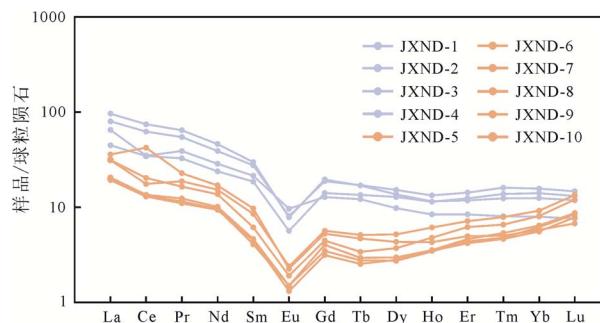


图 7 江西省宁都县坎田萤石矿及围岩球粒陨石标准化稀土元素配分曲线

Fig. 7 Chondrite-normalized REE distribution patterns of fluorite ores and ore-bearing surrounding rocks in Kantian deposit, Ningdu County, Jiangxi Province

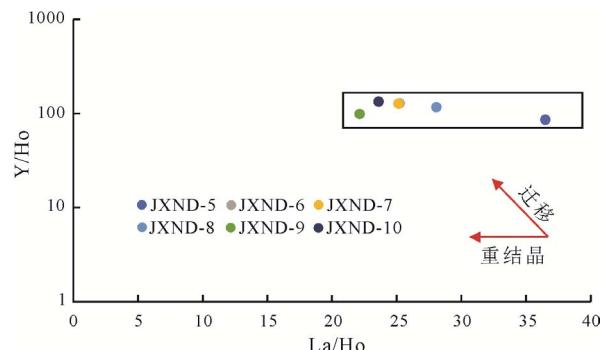


图 8 坎田萤石矿石 La/Ho-Y/Ho 关系图

(底图据 Bau and Dulski, 1995)

Fig. 8 Y/Ho-La/Ho diagram of fluorite ores in Kantian deposit (original map from Bau and Dulski, 1995)

表 1 坎田萤石矿稀土元素分析结果表/ 10^{-6} Table 1 Rare earth element result/ 10^{-6} of fluorite ore in Kantian

样品编号	样品岩性	样品基本特征	L _a	C _e	P _r	Nd	S _m	E _u	G _d	T _b	D _y	H _o	E _r	T _m			
JXND-1	花岗岩	浅肉红色, 中粒花岗结 构, 块状构造	16.40	33.10	4.47	16.90	4.29	0.49	4.31	0.78	4.88	0.97	3.08	0.49			
JXND-2	花岗岩	浅肉红色, 中粒花岗结 构, 块状构造	35.30	71.20	8.82	32.80	6.87	0.68	5.98	0.98	5.20	0.98	2.93	0.44			
JXND-3	花岗岩	浅肉红, 中粒斑状花岗 结构, 块状构造	29.30	59.60	7.48	27.70	6.35	0.70	5.73	0.99	5.78	1.13	3.54	0.57			
JXND-4	花岗岩	浅肉红, 中粒斑状花岗 结构, 块状构造	23.81	33.29	5.33	20.35	4.94	0.84	3.91	0.70	3.72	0.71	2.09	0.29			
JXND-5	萤石矿石	浅绿色萤石, 块状构造	13.14	40.39	3.12	12.05	2.24	0.20	1.61	0.27	1.64	0.36	1.23	0.18			
JXND-6	萤石矿石	浅绿色萤石, 块状构造	7.32	12.60	1.57	6.82	0.94	0.13	1.06	0.16	1.04	0.29	1.09	0.17			
JXND-7	萤石矿石	浅绿色萤石, 块状构造	7.54	12.90	1.69	7.17	1.07	0.13	1.23	0.17	1.13	0.30	1.15	0.19			
JXND-8	萤石矿石	浅绿色萤石, 块状构造	11.51	19.42	2.25	9.72	1.42	0.17	1.36	0.20	1.41	0.41	1.54	0.23			
JXND-9	萤石矿石	浅紫色萤石, 块状构造	11.51	16.77	2.56	10.85	1.96	0.21	1.73	0.30	1.97	0.52	1.78	0.28			
JXND-10	萤石矿石	紫色萤石, 块状构造	7.08	12.37	1.50	6.67	1.03	0.11	0.96	0.15	1.06	0.30	1.04	0.17			
样品编号	样品岩性	样品基本特征	Y _b	Lu	Y	Σ REE	Σ Lu	Σ Y	Σ REE	Σ Lu	Σ Y	Σ REE/ Σ Lu	(La/Sm) _N	Sm/Nd	δ Eu	δ Ce	F
JXND-1	花岗岩	浅肉红色, 中粒花岗结 构, 块状构造	3.48	0.50	28.50	94.14	75.65	18.49	4.09	2.41	0.25	0.34	0.89	4.700			
JXND-2	花岗岩	浅肉红色, 中粒花岗结 构, 块状构造	3.09	0.45	28.80	175.72	155.67	20.05	7.76	3.23	0.21	0.32	0.93	1800			
JXND-3	花岗岩	浅肉红, 中粒斑状花岗 结构, 块状构造	3.88	0.56	33.00	153.31	131.13	22.18	5.91	2.90	0.23	0.35	0.93	3200			
JXND-4	花岗岩	浅肉红, 中粒斑状花岗 结构, 块状构造	1.97	0.29	22.20	102.23	88.55	13.68	6.47	3.03	0.24	0.56	0.67				
JXND-5	萤石矿石	浅绿色萤石, 块状构造	1.43	0.26	30.70	78.12	71.13	6.99	10.18	3.70	0.19	0.30	1.44				
JXND-6	萤石矿石	浅绿色萤石, 块状构造	1.53	0.32	37.00	35.04	29.38	5.66	5.19	4.90	0.14	0.40	0.84				
JXND-7	萤石矿石	浅绿色萤石, 块状构造	1.59	0.33	38.00	36.59	30.50	6.09	5.01	4.44	0.15	0.35	0.82				
JXND-8	萤石矿石	浅绿色萤石, 块状构造	2.00	0.46	47.61	52.09	44.49	7.60	5.85	5.11	0.15	0.36	0.85				
JXND-9	萤石矿石	浅紫色萤石, 块状构造	2.28	0.51	50.98	53.22	43.87	9.35	4.69	3.69	0.18	0.34	0.70				
JXND-10	萤石矿石	紫色萤石, 块状构造	1.38	0.30	39.93	34.11	28.77	5.35	5.38	4.33	0.15	0.35	0.85				

表 2 坎田萤石矿床的 Möller 床成因判别图参数表

Table 2 Möller genesis discrimination parameters for the Kantian fluorite deposit

样品编号	样品岩性	CaO/%	Ca/%	Tb/La	Tb/Ca	Tb/La atom	Tb/Ca atom
JXND-5	萤石矿石	63.8	45.57	0.02	0.005 9	0.018 0	1.4912×10^{-7}
JXND-6	萤石矿石	62.3	44.50	0.02	0.003 6	0.019 1	9.0496×10^{-8}
JXND-7	萤石矿石	59.3	42.36	0.02	0.004 0	0.019 7	1.0102×10^{-7}
JXND-8	萤石矿石	60.2	43.00	0.02	0.004 7	0.015 2	1.1707×10^{-7}
JXND-9	萤石矿石	61.7	44.07	0.03	0.006 8	0.022 8	1.7133×10^{-7}
JXND-10	萤石矿石	59.4	42.43	0.02	0.003 5	0.018 5	8.8982×10^{-7}

萤石进行包裹体研究得到成矿流体的结晶温度主要在 150~250℃ 之间, 结合徐有华(2008)对赣南各典型萤石气液包裹体的氢、氧同位素研究以及曹俊臣(1995)对华南热液脉型萤石气液包裹体氢、氧同位素的研究, 可以认为坎田萤石矿的成矿流体主要来源于大气降水。

花岗岩中斜长石发生强烈的绢云母化, 表明组成萤石的主要物质之一 Ca 很有可能是成矿流体循环与晚侏罗世花岗岩相互作用, 发生水岩反应, 对黑云母花岗岩淋滤萃取而来(栗克坤等, 2021)。同时, 杨世文(2019)认为震旦系地层中含有变余凝灰质砂岩, 具有较高的 Ca 含量, 能为萤石成矿提供 Ca 的来源; 邓敦彪等(1995)认为震旦系下坊组可作为含钙岩层为萤石成矿提供 Ca 元素。震旦系下坊组和古家组位于坎田萤石矿的东南侧和西南侧, 且矿区断裂构造发育, 故震旦系可能作为含钙地层为萤石成矿提供 Ca 元素。

据统计, 在华南花岗岩地区的萤石矿中, 超过 80% 与黑云母花岗岩有关, 其主要原因是由于黑云母是花岗岩中 F 的主要携带者(曹俊臣, 1994)。徐有华(2008)通过对赣南地区萤石矿进行了综合分析研究认为, 萤石中的 F 元素主要是由大气降水沿构造裂隙下渗经循环成为地热水从而对花岗岩中的黑云母淋滤萃取而来。方贵聪等(2020)通过对南岭萤石矿成矿规律进行研究时发现南岭东段北部赣南地区地层的 F 元素含量极低, 为 $502 \times 10^{-6} \sim 737 \times 10^{-6}$, 为萤石矿提供 F 元素的可能性极低, 认为 F 元素主要来自花岗岩体。赣南宁都地区萤石围岩花岗岩中黑云母类型主要为铁质黑云母, 成分中 F、Cl、TiO₂ 和 MgO 富集, Fe、Al₂O₃ 含量低, 其中 F 含量普遍大于 1%(方贵聪等, 2014b)。前人资料表明, 正常酸性岩比地壳中各类岩石的氟丰度值高, 最高达 0.08%(杨世文, 2019), 坎田萤石矿中黑云母花岗岩中氟含量高达 0.47%, 可以为萤石矿的形成提供丰富的 F 元素。

4.3 萤石矿床成因

Tb/Ca-Tb/La 关系图在判别萤石矿床的成因类型上应用广泛, 通过该关系图可以有效判别萤石

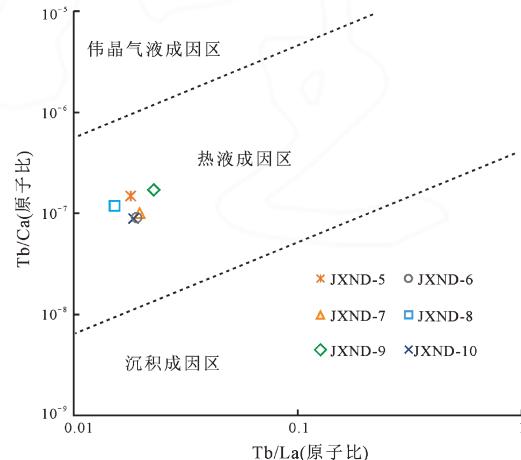


图 9 坎田萤石矿石 Tb/Ca-Tb/La 成因判别图解

(底图据 Möller et al., 1976)

Fig. 9 Tb/Ca-Tb/La diagram of fluorite ores in Kantian deposit (original map from Möller et al., 1976)

矿床是属于伟晶岩气液成因、热液成因还是沉积成因(Möller et al., 1976)。横坐标 Tb/La 比值反映稀土元素的分馏程度和萤石结晶的先后顺序, 纵坐标 Tb/Ca 比值代表萤石形成的地球化学环境。坎田萤石矿的 Ca、La 和 Tb 的含量及相关数据见表 2。从图 9 可以看出, 萤石样品均投在 Tb/Ca-Tb/La 图解的热液成因区, 表明坎田萤石矿是热液成因的产物。结合研究区的地质背景以及萤石的强烈负 Eu 异常特征, 认为研究区萤石矿为还原环境下的中低温热液充填型矿床。

Möller et al.(1976)研究表明, 萤石中稀土元素含量的分布与结晶作用所处不同阶段有关, 一般结晶的早期阶段萤石中主要富集 LREE, 中期阶段 LREE 与 HREE 含量相当, 而在晚期阶段则 HREE 较为富集。结合坎田萤石矿中所有萤石样品的稀土元素配分曲线均表现为 LREE 较为富集可知, 坎田萤石都形成于结晶作用的早-中期阶段。

5 结论

通过对坎田萤石矿中的萤石和围岩进行稀土元素地球化学特征分析, 得出以下结论:

(1) 坎田萤石矿中萤石和围岩的稀土元素配分曲线形态一致, 具有相似同步性, 均为轻稀土相对

富集型，指示两者具有一致或相近的成矿物质来源；二者具有相近的 Sm/Nd 比值，进一步说明萤石的成矿物质来源与围岩有关。

(2)根据坎田萤石矿中萤石强烈的负 Eu 异常特征，表明萤石成矿过程处于中低温的还原环境。并结合前人的氢氧同位素研究，认为萤石矿的主要成矿物质 Ca 和 F 元素可能来自大气降水对晚侏罗世黑云母花岗岩的淋滤和萃取。

(3)根据 Y/Ho-La/Ho 关系图，表明萤石在成矿过程中发生了重结晶作用。综合坎田萤石矿床地质特征和 Tb/Ca-Tb/La 关系图，说明萤石矿床成因类型为沿断裂构造充填的中低温热液充填型。

Acknowledgements:

This study was supported by Central Public-interest Scientific Institution Basal Research Fund (No. KK2005), and China Geological Survey (Nos. DD20190816, DD20190606 and DD20221684).

参考文献:

- 曹俊臣. 1994. 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, 30(5): 1-6, 13.
- 曹俊臣. 1995. 华南低温热液脉状萤石矿床稀土元素地球化学特征[J]. 地球化学, 24(3): 225-234.
- 曹俊臣. 1997. 中国萤石矿床稀土元素地球化学及萤石的矿物物理特征[J]. 地质与勘探, 33(2): 18-23, 38.
- 陈炳辉, 韦慧晓, 黄志国, 周永章. 2007. 表生地质体的 Ce 异常及其影响因素综述[J]. 稀土, 28(4): 79-83.
- 陈毓川, 陈郑辉, 曾载淋, 赵正, 赵斌, 王登红, 张永忠, 李建国, 周新鹏, 李江东. 2013. 南岭科学钻探第一孔选址研究[J]. 中国地质, 40(3): 659-670.
- 邓敦彪, 肖英青, 吴芳友, 粮与才. 1995. 永丰萤石矿地质特征与找矿前景[J]. 江西地质, 9(3): 218-227.
- 杜铁伦, 胡永达, 雷晓力, 张福良, 王慧. 2015. 对战略性新兴产业所需矿产的界定及几点思考[J]. 中国矿业, 24(6): 22-28.
- 方贵聪, 陈毓川, 陈郑辉, 曾载淋, 张永忠, 童启荃, 孙杰, 黄鸿新, 郭娜欣. 2014a. 赣南盘古山钨矿床锆石 U-Pb 和辉钼矿 Re-Os 年龄及其意义[J]. 地球学报, 35(1): 76-84.
- 方贵聪, 王登红, 陈毓川, 黄凡, 王岩, 吴家旭, 胡世辅. 2020. 南岭萤石矿床成矿规律及成因[J]. 地质学报, 94(1): 161-178.
- 方贵聪, 王登红, 陈振宇, 陈郑辉, 赵正, 郭娜欣. 2014b. 南岭东段北部花岗岩的萤石成矿专属性研究[J]. 大地构造与成矿学, 38(2): 312-324.
- 李建康, 王登红, 梁婷, 许以明, 张怡军, 梁华英, 卢焕章, 赵斌, 李建国, 屈文俊, 周四春, 王汝成, 韦龙明, 林锦福. 2013. 南岭区域成矿与深部探测的研究进展及其对西藏钨锡找矿的指示[J]. 地球学报, 34(1): 58-74.
- 栗克坤, 王春连, 陈新立, 王桂香, 商朋强, 张青松, 刘增政, 韩志坤, 闫晓博, 蒋济勇. 2021. 福建邵武地区萤石矿微量元素、稀土元素特征及对成矿物质指示[J]. 中国地质, 48(1): 111-117.
- <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1167.P.20200616.1107.010.html>
- 刘殿鹤, 王春连, 张雪花, 余小灿, 颜开, 刘思晗, 周博文, 游超, 刘雪, 尹传凯. 2022. 福建余朋—南口火把山萤石矿地质特征及成因[J]. 地球学报, 43(3): 383-392.
- 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 王鹤年, 储同庆, 张景荣. 1984. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社: 194-205.
- 刘英俊, 曹励明. 1987. 元素地球化学导论[M]. 北京: 地质出版社: 194-205.
- 彭建堂, 胡瑞忠, 漆亮, 蒋国豪. 2002. 晴隆锑矿床中萤石的稀土元素特征及其指示意义[J]. 地质科学, 37(3): 277-287.
- 孙涛, 廖泽忠, 吴开兴, 陈陵康, 刘卫明, 易秤云. 2017. 赣南地区断裂构造的分形分布特征及其地质意义[J]. 江西理工大学学报, 38(1): 48-54.
- 王春连, 王九一, 游超, 余小灿, 刘殿鹤, 颜开, 刘思晗, 薛燕, 刘延亭, 刘雪, 尹传凯. 2022. 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, 43(3): 267-278.
- 王吉平, 商朋强, 熊先孝, 杨辉艳, 唐尧. 2015. 中国萤石矿床成矿规律[J]. 中国地质, 42(1): 18-32.
- 徐有华. 2008. 赣南萤石矿成矿地质条件及成矿预测研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京).
- 许成, 黄智龙, 漆亮, 肖化云, 李文博, 刘从强. 2002. 四川牦牛坪稀土矿床萤石稀土元素、同位素地球化学[J]. 地球化学, 31(2): 180-190.
- 许东青, 聂凤军, 江思宏, 张万益, 云飞, 杨才, 张天俊, 吕旭光, 林日亮. 2008. 内蒙古敖包吐萤石矿床地质和地球化学特征[J]. 地球学报, 29(4): 440-450.
- 杨世文. 2019. 赣南兴国—宁都成矿带萤石矿床成因[D]. 北京: 中国地质科学院.
- 张青松, 王春连, 栗克坤, 刘增政, 冯校辉, 闫晓博, 韩志坤, 蒋济勇, 江建浪. 2021. 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, 40(6): 1131-1140.
- 赵鹏, 郑厚义, 张新, 王帆, 王英林. 2020. 中国萤石产业资源现状及发展建议[J]. 化工矿产地质, 42(2): 178-183.
- 赵省民, 聂凤军, 江思宏, 白大明. 2002. 内蒙古东七一山萤石矿床的稀土元素地球化学特征及成因[J]. 矿床地质, 21(3): 311-317.
- 赵振华. 1992. 微量元素地球化学[J]. 地球科学进展, 7(5): 65-66.
- 周博文, 王春连, 游超, 刘殿鹤, 刘思晗, 余小灿, 颜开, 刘雪, 刘延亭. 2022. 福建邵武地区张厝萤石矿微量元素、稀土元素地球化学特征[J]. 地球学报, 43(3): 393-403.
- 朱利岗, 金松, 王春连, 商朋强, 高立湧, 王占兵. 2021. 福建浦城地区萤石矿床围岩和矿石地球化学特征及成因[J]. 岩石矿物学杂志, 40(5): 923-938.
- 邹灏, 张寿庭, 方乙, 王光凯, 曹华文, 张鹏, 黄福喜. 2012. 中国萤石矿的研究现状及展望[J]. 国土资源科技管理, 29(5): 35-42.
- 邹灏, 方乙, 陈合毛, 肖广, 徐旃章. 2014. 浙江天台盆地下陈萤石矿稀土元素地球化学特征及成因[J]. 中国地质, 41(4): 1375-1386.

References:

- ALVIN M P, DUNPHY J M, GROVES D I. 2004. Nature and genesis of a carbonatite-associated fluorite deposit at Speewah, East Kimberle region, Western Australia[J]. *Mineralogy and Petrology*, 80: 127-153.
- BAU M, DULSKI P. 1995. Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviours in fluorine-rich hydrothermal fluids[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 119: 213-223.
- BAU M, MÖLLER P. 1992. Rare earth element fractionation in metamorphogenic hydrothermal calcite, magnesite and siderite[J]. *Mineralogy and Petrology*, 45: 231-246.
- BAU M. 1996. Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 123: 323-333.
- BOYNTON W V. 1984. Cosmochemistry of the rare earth elements: Meteorite studies[J]. *Developments in Geochemistry*, 2: 63-114.
- CAO Jun-chen. 1994. Geological feature and mineralization of fluorite deposit related to granite in China[J]. *Geology and Prospecting*, 30(5): 1-6, 13(in Chinese with English abstract).
- CAO Jun-chen. 1995. REE geochemical characteristics of epithermal vein fluorite deposits in south China[J]. *Geochimica*, 24(3): 225-234(in Chinese with English abstract).
- CAO Jun-chen. 1997. Geochemistry of REE of fluorite deposits and physical properties of fluorite mineral in Chian[J]. *Geology and Prospecting*, 33(2): 18-23, 38(in Chinese with English abstract).
- CHEN Bing-hui, WEI Hui-xiao, HUANG Zhi-guo, ZHOU Yong-zhang. 2007. Cerium anomalies in supergene geological bodies and its effecting factors[J]. *Chinese Rare Earths*, 28(4): 79-83(in Chinese with English abstract).
- DENG Dun-biao, XIAO Ying-qing, WU Fang-you, LANG Yu-cai. 1995. Geological features and exploration prospect of Yongfeng fluorite ore[J]. *Jiangxi Geolgy*, 9(3): 218-227(in Chinese with English abstract).
- DENG Xiao-hua, CHEN Yan-jing, YAO Jun-ming, BAGAS L, TANG Hao-shu. 2014. Fluorite REE-Y (REY) geochemistry of the ca. 850 Ma Tumen molybdenite-fluorite deposit, eastern Qinling, China: Constraints on ore genesis[J]. *Ore Geology Reviews*, 63: 532-543.
- DU Yi-lun, HU Yong-da, LEI Xiao-li, ZHANG Fu-liang, WANG Hui. 2015. Definition and advice for the strategic mineral resources of strategic emerging industries[J]. *China Mining Magazine*, 24(6): 22-28(in Chinese with English abstract).
- FANG Gui-cong, CHEN Yu-chuan, CHEN Zheng-hui, ZENG Zai-lin, ZHANG Yong-zhong, TONG Qi-quan, SUN Jie, HUANG Hong-xin, GUO Na-xin. 2014. Zircon U-Pb and molybdenite Re-Os geochronology of the Pangushan tungsten deposit in South Jiangxi Province and its significance[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 35(1): 76-84(in Chinese with English abstract).
- FANG Gui-cong, WANG Deng-hong, CHEN Yu-chuan, HUANG Fan, WANG Yan, WU Jia-xu, HU Shi-fu. 2020. Metallogenic regularities and genesis of the fluorite deposits in Nanling region[J]. *Acta Geologica Sinica*, 94(1): 161-178(in Chinese with English abstract).
- FANG Gui-cong, WANG Deng-hong, CHEN Zhen-yu, CHEN Zheng-hui, ZHAO Zheng, GUO Na-xin. 2014. Metallogenetic specialization of the fluorite-bearing granites in the northern part of the eastern Nanling region[J]. *Geotectonica et Metallogenesis*, 38(2): 312-324(in Chinese with English abstract).
- GRAUPNER T, MÜHLBACH C, SCHWARZ-SCHAMPERA U, HENJES-KUNST F, MELCHER F, TERBLANCHE H. 2015. Mineralogy of high-field-strength elements(Y, Nb, REE) in the world-class Vergenoeg fluorite deposit, South Africa[J]. *Ore Geology Reviews*, 64: 583-601.
- HEN Yu-chuan, CHEN Zheng-hui, ZENG Zai-lin, ZHAO Zheng, ZHAO Bin, WANG Deng-hong, ZHANG Yong-zhong, LI Jian-guo, ZHOU Xin-peng, LI Jiang-dong. 2013. Research on the site selection of Nanling Scientific Drilling-1[J]. *Geology in China*, 40(3): 659-670(in Chinese with English abstract).
- JAMES CONSTANTOPoulos J. 1988. Fluid inclusions and rare earth element geochemistry of fluorite from south-central Idaho[J]. *Economic Geology*, 83(3): 626-636.
- LI Jian-kang, WANG Deng-hong, LIANG Ting, XU Yi-ming, ZHANG Yi-jun, LIANG Hua-ying, LU Huan-zhang, ZHAO Bin, LI Jian-guo, QU Wen-jun, ZHOU Si-chun, WANG Nu-cheng, WEI Long-ming, LIN Jin-fu. 2013. Progress of research on metallogenetic regularity and deep exploration in Nanling region and its indication for W-Sn exploration in Tibet[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 34(1): 58-74(in Chinese with English abstract).
- LI Ke-kun, WANG Chun-lian, CHEN Xin-li, WANG Gui-xiang, SHANG Peng-qiang, LIU Zeng-zheng, HAN Zhi-kun, YAN Xiao-bo, JIANG Ji-yong. 2021. Characteristics of trace and rare earth elements and direction for ore-forming materials in Shaowu area, Fujian Province[J]. *Geology in China*, <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1167.P.20200616.1107.010.html>(in Chinese with English abstract).
- LIU Dian-he, WANG Chun-lian, ZHANG Xue-hua, YU Xiao-can, YAN Kai, LIU Si-han, ZHOU Bo-wen, YOU Chao, LIU Xue, YIN Chuan-kai. 2022. Geological Characteristics and Genesis of Huobashan Fluorite Deposit in Yupeng-Nankou Area, Fujian Province[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 43(3): 383-392(in Chinese with English abstract).
- LIU Ying-jun, CAO Li-ming, LI Zhao-lin, WANG He-nian, CHU Tong-qing, ZHANG Jing-rong. 1984. *Geochemistry of element*[M]. Beijing: Science Press: 194-205(in Chinese).
- LIU Ying-jun, CAO Li-ming. 1987. *Introduction to elemental geochemistry*[M]. Beijing: Geological Publishing House: 194-205(in Chinese).
- MINEYEV D A. 1963. *Geochemical differentiation of rare-earth elements*[M]. *Geochemical*, 12: 1129-1149.
- MÖLLER P, PAREKH PP, SCHNEIDER H J. 1976. The application of Tb/Ca-Tb/La abundance ratios to problems of fluor spar genesis[J]. *Mineralium Deposita*, 11(1): 111-116.
- MONDILLO N, BONI M, BALASSONE G, SPOLETO S, STELLATO F, MARINO A, SANTORO L, SPRATT J. 2016. Rare

- Rare earth elements (REE) —Minerals in the Silius fluorite vein system (Sardinia, Italy)[J]. *Ore Geology Reviews*, 74: 211-224.
- MORGAN J W, WANDLESS G A. 1980. Rare earth element distribution in some hydrothermal minerals: evidence for crystallographic control[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(7): 973-980.
- PENG Jian-tang, HU Rui-zhong, QI Liang, JIANG Guo-hao. 2002. REE geochemistry of fluorite the Qinglong antimony deposit and its geological implications[J]. *Scientia Geologica Sinica*, 37(3): 277-287(in Chinese with English abstract).
- SCHWINN G, MARKL G. 2005. REE systematics in hydrothermal fluorite[J]. *Chemical Geology*, 216(3-4): 225-248.
- SUN Tao, LIAO Ze-zhong, WU Kai-xing, CHEN Ling-kang, LIU Wei-ming, YI Cheng-yun. 2017. Fractal distribution characteristics and geological significances of fracture structure in Southern Jiangxi[J]. *Journal of Jiangxi University of Science and Technology*, 38(1): 48-54(in Chinese with English abstract).
- VEKSLER I V, DORFMAN A M, KAMENETSKY M, DULSKI P, DINGWELL D B. 2005. 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*, 69(11): 2847-2860.
- WANG Chun-lian, WANG Jiu-yi, YOU Chao, YU Xiao-can, LIU Dian-he, YAN Kai, LIU Si-han, XUE Yan, LIU Yan-ting, LIU Xue, YIN Chuan-kai. 2022. A Study on Strategic Non-metallic Mineral Definition, Key Applications, and Supply and Demand Situation[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 43(3): 267-278(in Chinese with English abstract).
- WANG Ji-ping, SHANG Peng-qiang, XIONG Xian-xiao, YANG Hui-yan, TANG Yao. 2015. Metallogenetic regularities of fluorite deposits in China[J]. *Geology in China*, 42(1): 18-32(in Chinese with English abstract).
- WILLIAMS-JONES A E, SAMSON I M, OLIVO G R. 2000. The genesis of hydrothermal fluorite-REE deposits in the Gallinas Mountains, New Mexico[J]. *Economic Geology*, 95(2): 327-341.
- WOOD S A. 1990a. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium: 1. Review of available low-temperature data for inorganic complexes and inorganic REE speciation of natural waters[J]. *Chemical Geology*, 82: 159-186.
- WOOD S A. 1990b. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium: 2. Theoretical predictions of speciation in hydrothermal solutions to 350°C at saturation water vapor pressure[J]. *Chemical Geology*, 88(1-2): 99-125.
- XU Cheng, HUANG Zhi-long, QI Liang, XIAO Hua-yun, LI Wen-bo, LIU Cong-qiang. 2002. REE and isotopic geochemistry of fluorite in the Maoniuping rare-earth deposit, Sichuan Province[J]. *Geochimica*, 31(2): 180-190(in Chinese with English abstract).
- XU Dong-qing, NIE Feng-jun, JIANG Si-hong, ZHANG Wan-yi, YUN fei, YANG Cai, ZHANG Tian-jun, LÜ Xu-guang, LIN Ri-liang. 2008. Geological and geochemical characteristics of the Aobaotu fluorite deposit in Inner Mongolia[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 29(4): 440-450(in Chinese with English abstract).
- XU You-hua. 2008. Research on the fluorite metallogenetic geological conditions and prognosis in Ganna area[D]. Beijing: China University of Geosciences(Beijing)(in Chinese with English abstract).
- YANG Shi-wen. 2019. Genesis of fluorite deposits in Xingguo-Ningdu metallogenetic belt, southern Jiangxi[D]. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences(in Chinese with English abstract).
- ZHANG Qing-song, WANG Chun-lian, LI Ke-kun, LIU Zeng-zheng, FENG Xiao-hui, YAN Xiao-bo, HAN Zhi-kun, JIANG Ji-yong, JIANG Jian-lang. 2021. Discussion on structural alteration, rock geochemistry characteristics and genesis of Daping fluorite deposit in northern Fujian[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 40(6): 1131-1140(in Chinese with English abstract).
- ZHAO Peng, ZHENG Hou-ji, ZHANG Xin, WANG Fan, WANG Ying-lin. 2020. Resource actualities and demand countermeasures of fluorite in China[J]. *Geology of Chemical Minerals*, 42(2): 178-183(in Chinese with English abstract).
- ZHAO Xing-min, NIE Feng-jun, JIANG Si-hong, BAI Da-ming. 2002. REE geochemistry and genesis of Dongqiyishan fluorite deposit, Inner Mongolia[J]. *Mineral Deposits*, 21(3): 311-317(in Chinese with English abstract).
- ZHAO Zhen-hua. 1992. Trace element geochemistry[J]. *Advance in Earth Sciences*, 7(5): 65-66(in Chinese).
- ZHOU Bo-wen, WANG Chun-lian, YOU Chao, LIU Dian-he, LIU Si-han, YU Xiao-can, YAN Kai, LIU Xue, LIU Yan-ting. 2022. Geochemical Characteristics of Trace Elements and REE in Zhangcuo Fluorite Deposit in Shaowu Area, Fujian Province[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 43(3): 393-403(in Chinese with English abstract).
- ZHU Li-gang, JIN Song, WANG Chun-lian, SHANG Peng-qiang, GAO Li-yong, WANG Zhan-bing. 2021. Geochemistry characteristic and genesis of surrounding rock and ore in Pucheng fluorite deposits district, Fujian Province[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 40(5): 923-938(in Chinese with English abstract).
- ZOU Hao, ZHANG Shou-ting, FANG Yi, WANG Guang-kai, CAO Hua-wen, ZHANG Peng, HUANG Fu-xi. 2012. Current situation and prospect of fluorite deposit researches in Chian[J]. *Scientific and Technological Management of Land and Resources*, 29(5): 35-42(in Chinese with English abstract).
- ZOU Hao, FANG Yi, CHEN He-mao, XIAO Guang, XU Zhan-zhang. 2014. REE geochemistry and genesis of the Xiachen fluorite deposit in Tiantai basin, Zhejiang Province[J]. *Geology in China*, 41(4): 1375-1386(in Chinese with English abstract).