

河南省栾川—嵩县地区萤石矿床稀土元素 地球化学特征及成因

白俊豪, 祝朝辉, 侯雪刚, 时永志

河南省国土空间调查规划院, 河南郑州 450053

摘要: 本文总结了河南省栾川—嵩县地区萤石矿床的地质特征, 并研究矿床的萤石稀土元素特征, 以探讨矿床的成矿物质来源、成矿流体演化以及矿床成因。结果显示, 栾川—嵩县地区萤石矿床的萤石样品ΣREE 含量范围 7.17×10^{-6} ~ 178.02×10^{-6} , 平均值 67.85×10^{-6} , LREE/HREE 值范围 0.30~4.31, 平均值 1.80, δEu 范围 0.21~1.04, 平均值 0.64, δCe 范围 0.11~0.93, 平均值 0.76。萤石矿床的萤石稀土元素配分曲线形态整体上具有平坦型特点, 萤石呈中等 Eu 和 Ce 负异常。通过对比萤石矿床的萤石、地层岩石和中生代花岗岩的稀土元素特征及分析各地质体主要成矿元素 Ca 和 F 的丰度, 认为研究区大规模萤石成矿的物质主要来源于太华群、熊耳群地层, 其次是中生代花岗岩体或岩浆期后热液; 大气降水的参与以及成矿流体的运移是成矿流体由还原环境向氧化环境逐渐过渡的主要因素。萤石稀土元素 La/Ho-Y/Ho 关系图表明, 萤石成矿在大尺度时间范围内具有同源性、小尺度时间范围内具有同源不同期性的特点。栾川—嵩县地区萤石矿床是由地层岩石、花岗岩体或者岩浆期后热液提供成矿物质、大气降水为成矿流体的主体、岩浆后期冷却提供成矿驱动热量、受断裂控制的热液型矿床。

关键词: 萤石矿床; 稀土元素; 成矿物质; 矿床成因; 河南省栾川—嵩县地区

中图分类号: P595 文献标志码: A doi: 10.3975/cagsb.2023.111701

The Geochemical Characteristics of Rare Earth Elements and Genesis of the Fluorite Deposits in Luanchuan–Songxian Area, Southwest Henan Province

BAI Junhao, ZHU Chaohui, HOU Xuegang, SHI Yongzhi

Henan Academy of Land Spatial Survey and Planning, Zhengzhou, Henan 450053

Abstract: The geological characteristics and rare earth elements of fluorite deposits in Luanchuan–Songxian area, Henan Province were studied in order to discuss the metallogenetic materials, evolution of ore-forming fluids, and the genesis of the deposits. The results show that the ΣREE content, LREE/HREE value, δEu and δCe of fluorite samples are 7.17×10^{-6} ~ 178.02×10^{-6} , 0.30~4.31, 0.21~1.04 and 0.11~0.93, and their average value are 67.85×10^{-6} , 1.80, 0.64 and 0.76 respectively, and that chondrite-normalized REE patterns of fluorite is flat on the whole, and the fluorite has medium Eu and Ce negative anomaly. By comparing the rare earth element characteristic values of fluorite, stratigraphic rocks and Mesozoic granite and analyzing the abundance of Ca and F of geological body, it is considered that the metallogenetic materials of deposits which were generated in large-scale fluorite mineralization were mainly derived from Taihua group and Xionger group strata and secondly from Mesozoic granite or post-magmatic hydrothermal fluids, and the participation of meteoric water and the migration of ore-forming fluids were the main factors for the gradual transition of ore-forming fluids from reducing to oxidizing environment. The La/Ho-Y/Ho relationship diagram shows that the fluorite mineralization has the

本文由 2021 年度河南省财政地质勘查项目(编号:豫自然资发[2021]16 号-12)资助。

收稿日期: 2023-08-18; 改回日期: 2023-11-01; 网络首发日期: 2023-11-20。责任编辑: 张改侠。

第一作者简介: 白俊豪, 男, 1986 年生。博士, 高级工程师。主要从事矿床地球化学、矿产资源开发利用等研究。

E-mail: bjh721@aliyun.com。

characteristics of homology in the large-scale time range and has different periods in small-scale time range. The fluorite deposits in Luanchuan–Songxian area are fault-controlled hydrothermal deposits whose metallogenetic materials were derived from strata, magmatic rocks and post-magmatic fluids which provided driving heat for mineralization, and whose main ore-forming water were meteoric water.

Key words: fluorite deposit; rare earth element; metallogenetic material; genesis of deposits; Luanchuan–Songxian area, Henan Province

萤石主要应用于钢铁、氟化工、炼铝和建材行业，现今逐渐广泛应用在新材料、信息技术、新能源、生物、高端制造、节能环保等战略性新兴产业(邵厥年等, 2012; 王春连等, 2022)，是新时代国民经济发展不可或缺的重要原材料，被中国、美国、欧盟、澳大利亚、日本等国家列为“战略性矿产”、“危机矿产”或“关键矿产”(王登红, 2019)。河南省的萤石矿床分布于华北克拉通南缘、东秦岭—大别造山带北坡一线，矿床总体上呈北西—北西向展布。按矿床空间分布特征及其与区域构造的关系，以栾川—明港—固始断裂带和商丹—龟山—梅山断裂带为界，全省可划分为栾川—嵩县—南召—方城、泌阳—确山—桐柏和罗山—光山—新县三个萤石成矿带(如图1)。本次研究的栾川—嵩县地区萤石矿床位于栾川—嵩县—南召—方城萤石成矿带的西北部，该地区萤石成矿地质条件良好，有萤石矿床50余个，是河南省近十多年萤石找矿成果较好的地

区之一。以往多数学者以研究区内萤石矿床的地质特征、控矿因素(王秋平等, 2019)、找矿方向分析(张静杰等, 2021)等描述性研究居多，少数学者对个别大中型萤石矿床开展了成矿年龄(庞绪成等, 2019b; 刘纪峰等, 2020)、稳定同位素(张苏坤等, 2022)、稀土元素地球化学(赵玉, 2016; 李文明, 2018; 席晓凤等, 2019)和流体包裹体特征(赵玉, 2016; 庞绪成等, 2019a)等研究，取得了一定成果，但对萤石矿床的成矿物质来源、流体演化和成矿规律等尚未有比较一致的认识，如有关成矿物质来源就存在几种观点：①来源于幔源或下地壳(张苏坤等, 2022)；②来源于花岗岩体或地层(赵玉, 2016)；③与花岗岩体成矿物质来源一致或相近(白德胜等, 2021)等。因此，本文对栾川—嵩县地区典型的萤石矿床进行了稀土元素特征研究，探讨该地区萤石矿床的成矿物质来源、成矿流体演化以及矿床成因，为该地区在新一轮找矿突破战略行动中萤石找矿提供参考。

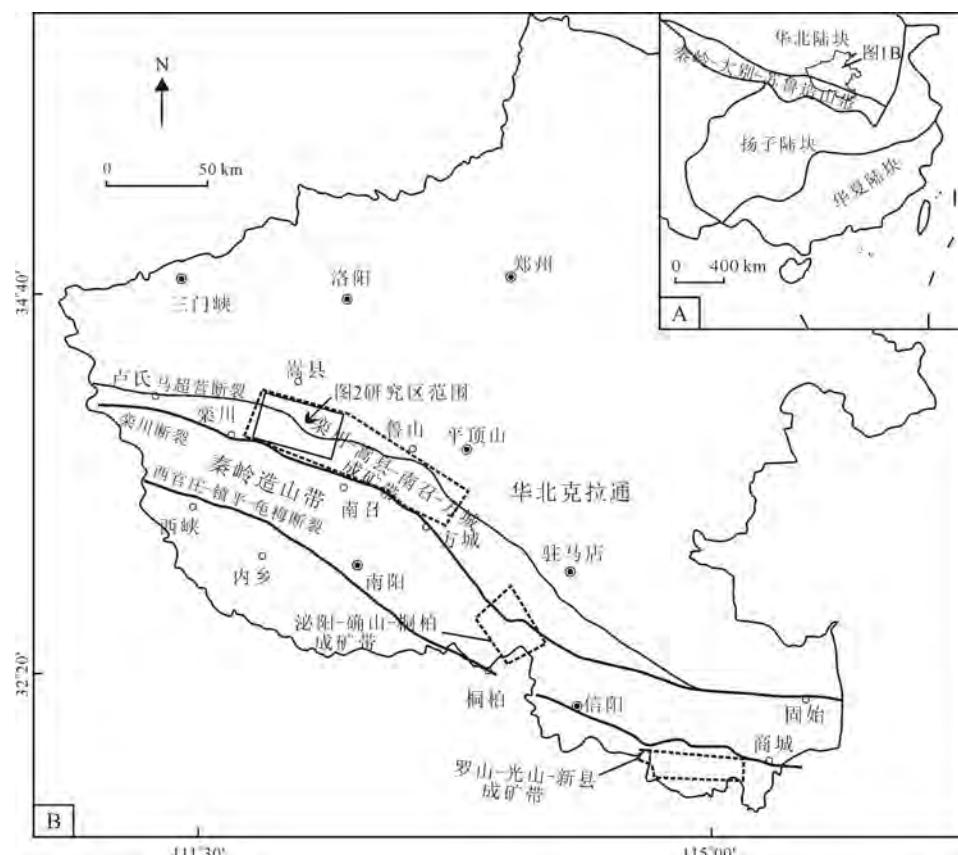


图1 研究区萤石矿床大地构造位置图(A)及河南省萤石成矿带分布图(B)
Fig. 1 Tectonic location map of fluorite deposit in the study area (A) and distribution map of fluorite metallogenic belt in Henan Province (B)

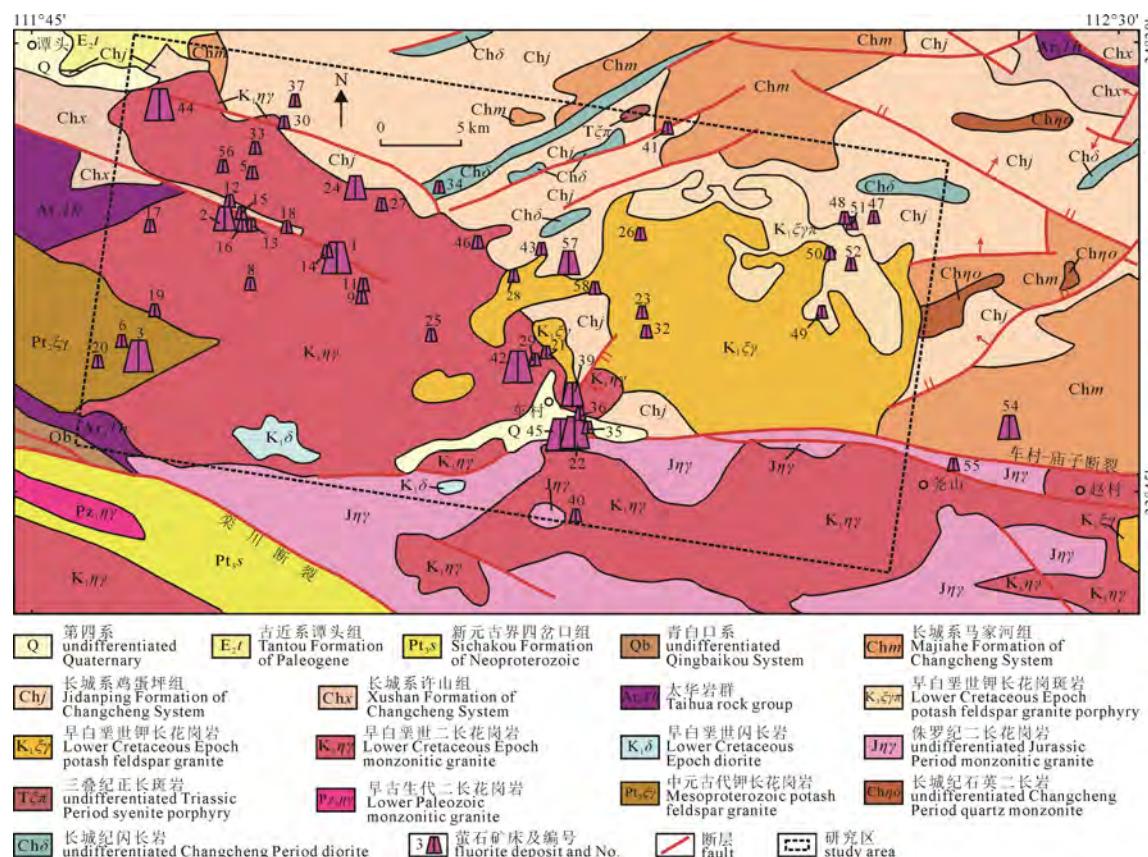
1 地质特征

1.1 成矿地质背景

研究区地层属于华北地层区豫西分区, 基底为太华岩群, 岩性主要为黑云斜长片麻岩和斜长角闪片麻岩等。出露地层以长城系熊耳群鸡蛋坪组和马家河组为主, 西北部零星分布古近系潭头组; 东部出露少量太华群和熊耳群许山组; 西南部栾川断裂带南侧出露新元古界宽坪岩群四岔口岩组, 北侧出露新元古界青白口系; 岩体之间、沟谷洼地分布少量第四系松散沉积物。鸡蛋坪组岩性以流纹岩、英安岩为主, 夹少量安山岩及火山碎屑岩; 马家河组岩性主要为安山岩、玄武安山岩, 夹流纹岩、英安岩、火山碎屑岩、硅质灰岩等; 四岔口岩组为一套滨海沉积碎屑岩系, 岩性主要为黑云石英片岩夹薄层石英岩、斜长角闪片岩和大理岩等; 青白口系

的岩性主要为白云岩, 含燧石条带, 局部夹少量砂砾岩。

研究区内的主要构造为断裂, 褶皱不发育。经统计区内不同规模的断裂共计300余条, 按其空间展布特征, 可分为北西向、北东向、近东西向和近南北向4组断裂, 其中北西向和北东向最为发育, 构成区内主要构造格架。各组断裂纵横交错, 多数是北东向断裂切割北西向断裂, 而近南北向断裂截切其它各组断裂。断裂形成期可分为晋宁期和燕山期。栾川断裂形成于晋宁期, 并伴随着形成一系列北西向和北东向共轭断裂, 这些断裂为古老的基底断裂系, 基本控制了中元古代火山活动; 燕山运动使得早期形成的北西向及北东向断裂活动, 从而产生新的北西向、北东向脆性次级断裂, 同时, 伴随形成新的近东西向、近南北向脆性断裂(河南省国土空间调查规划院, 2023)。



萤石矿床编号及名称: 1—杨山; 2—砭上; 3—马丢; 5—老虎沟; 6—下马丢; 8—段家庄; 9—竹园沟; 11—苇园沟; 12—燕子坡; 13—砭上草沟; 14—桃园沟; 15—俩沟; 16—地沟; 17—蜂崖沟; 18—千佛岭; 19—草沟; 20—枣树凹; 21—康达; 22—中萤嵩县; 23—两叉; 24—千元沟; 25—古满沟; 26—玉新; 27—葫芦沟; 28—乱石沟; 29—奋进; 30—马石沟; 32—桃阳沟; 33—桑树沟; 34—杨寺; 35—红星; 36—龙脖凹; 37—店房; 39—嵩县竹园沟; 40—六合; 41—鸡爪沟; 42—阳桃沟; 43—隆博; 44—吕布沟; 45—陈楼; 46—小涩沟; 47—老龙庄; 48—占盈; 49—何庄; 50—菠菜沟; 51—松门; 52—鞍子沟; 54—大仙垛; 55—鑫钰; 56—庙湾; 57—木植街; 58—万沟。
Serial number and name of fluorite deposit: 1—Yangshan; 2—Bianshang; 3—Madiu; 5—Laohugou; 6—Xiamadiu; 8—Duanjiazhuang; 9—Zhuyuangou; 11—Weiyuangou; 12—Yanzipo; 13—Bianshangcaogou; 14—Taoyuangou; 15—Lianggou; 16—Digou; 17—Fengyagou; 18—Qianfoling; 19—Caogou; 20—Zaoshuo; 21—Kangda; 22—Zhongying of Songxian county; 23—Liangcha; 24—Qianyuangou; 25—Gumangou; 26—Yuxin; 27—Hulugou; 28—Luanshigou; 29—Fenjin; 30—Mashigou; 32—Taoyanggou; 33—Sangshugou; 34—Yangsi; 35—Hongxing; 36—Longboao; 37—Dianfang; 39—Zhuyuangou of Songxian county; 40—Liuhe; 41—Jizhaogou; 42—Yangtaogou; 43—Longbo; 44—Lubugou; 45—Chenlou; 46—Xiaosegou; 47—Laolongzhuang; 48—Zhanying; 49—Hezhuang; 50—Bocaigou; 51—Songmen; 52—Anzigou; 54—Daxianduo; 55—Xinyu; 56—Miaowan; 57—Muzhijie; 58—Wangou.

图2 河南省栾川—嵩县地区区域地质图

Fig. 2 Regional geological map of Luanchuan-Songxian area, Henan Province

区域上侵入岩比较发育,大致呈北西—北西西向宽带状展布(如图 2),其分布面积占整个研究区的 70%以上。侵入岩分为中元古代、古生代及中生代等三期,其中,中元古代侵入岩体有龙王幢正长花岗岩体、河北岸钾长花岗岩体以及零星分布的石英二长岩、石英闪长岩和闪长岩等小岩体;古生代侵入岩体仅有西南部的郭条坪二长花岗岩体;中生代侵入岩体有合峪、太山庙、伏牛山和老君山岩体。中生代岩体是区内侵入岩的主体,其岩性以二长花岗岩、正长岩为主。研究区内萤石矿床主要分布于合峪和太山庙岩体的内部或其周围。

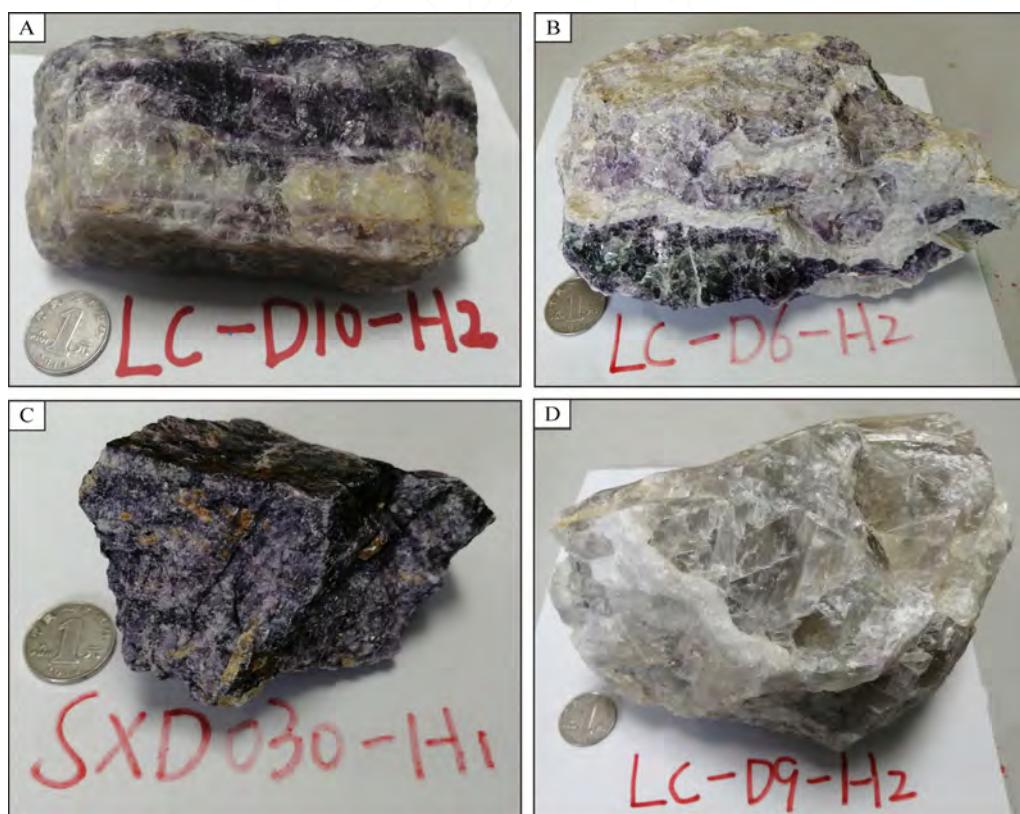
1.2 矿床分布及特征

研究区及其外围萤石矿床主要分布于车村—庙子断裂以北,马超营断裂带以南,少量分布于马超营断裂带北侧。萤石矿床严格受断裂构造控制,北西向断裂展布最多、北东向次之,近东西向和近南北向最少(如图 2)。北西向断裂分布有杨山大型萤石矿床和砭上、大仙垛、千元沟中型萤石矿床;北东向构造主要分布有马丢、阳桃沟大型萤石矿床;近东西向构造主要分布有陈楼、中萤嵩县大型萤石矿床和竹园沟中型萤石矿床;近南北向的构造多分布小型萤石矿床。

区内萤石矿体的产状基本上与含矿构造带一致,倾角一般为 60°~80°,属陡倾斜矿体。矿体走向长度一般几十至几百米不等,延深一般 100~300 m,走向长度大于延深。矿体形态简单,呈脉状和透镜状,沿其走向具有膨大收缩、分支复合现象,厚度变化以简单为主。矿石品位一般 $\omega(\text{CaF}_2)$ 大于 45%,有用组分分布较均匀。矿石矿物是萤石;脉石矿物主要为石英、玉髓、长石和云母,少量高岭石、绿泥石、重晶石、黄铁矿,微量磁铁矿、锆石、磷灰石及褐铁矿等。矿石颜色以紫色、白色、淡绿色为主,次为暗紫色,少量粉红色。矿石结构以他形-半自形粒状和半自形-自形粒状结构为主,其次为自形粒状集合体结构。矿石构造主要有块状(图 3A, D)、角砾状(图 3B)、稠密浸染状(图 3C)、条带状和细脉-网脉状等构造。依据矿石的矿物组合及其含量,可划分为萤石型、石英-萤石型、萤石-石英型等矿石类型(河南省国土空间调查规划院, 2023)。

2 样品采集与分析

本次共采集 14 个萤石矿床的 33 件样品。采集的样品首先经过人工破碎成小颗粒,再将破碎的小颗粒在双目镜下按颜色挑取 43 件萤石单矿物样品,



A—紫色/白色块状矿石(马丢矿床); B—紫色/绿色角砾状矿石(老虎沟矿床);

C—紫色浸染状矿石(千元沟矿床); D—白色/无色块状矿石(马丢矿床)。

A—purple/white massive ore (Madiu deposit); B—purple/green breccia ore (Laohugou deposit);
C—purple disseminated ore (Qianyuangou deposit); D—white/colorless massive ore (Madiu deposit).

图 3 河南省栾川—嵩县地区萤石矿床不同构造矿石手标本

Fig. 3 Hand specimens of ores with different structures of fluorite deposits in Luanchuan–Songxian area, Henan Province

然后将挑选好的萤石单矿物颗粒放入玛瑙研钵中研磨, 充分研磨至粉末状, 最后进行稀土元素测试。样品分析测试在江苏地质矿产设计研究院(中国煤炭地质总局检测中心)完成, 分析仪器为电感耦合等离子体质谱仪(ICAP QC), 详细分析步骤参考《硅酸盐岩石化学分析方法第30部分: 44个元素量测定》(GB/T 14506.30-2010)。

3 分析结果

本文稀土元素分类采用二分法, 轻稀土(LREE)由La-Eu组成, 重稀土(HREE)由Gd-Lu组成; 采用Boynton(1984)推荐的球粒陨石REE数据作为稀土元素标准化数值。

本次测试的萤石样品的稀土元素数据及相关特征参数见表1。栾川—嵩县地区萤石样品ΣREE含量范围 $7.17 \times 10^{-6} \sim 178.02 \times 10^{-6}$, 平均值 67.85×10^{-6} ; Y含量范围 $4.10 \times 10^{-6} \sim 446.07 \times 10^{-6}$, 平均值 72.08×10^{-6} ; LREE含量范围 $2.61 \times 10^{-6} \sim 135.14 \times 10^{-6}$, 平均值 41.86×10^{-6} ; HREE含量范围 $2.59 \times 10^{-6} \sim 117.26 \times 10^{-6}$, 平均值 25.99×10^{-6} 。LREE/HREE值范围0.30~4.31, 平均值1.80; (La/Yb)_N比值范围0.13~4.14, 平均值1.29; δEu范围0.21~1.04, 平均值0.64, δCe范围0.11~0.93, 平均值0.76, 两者均表现出中等负异常。萤石稀土元素的相关特征表明轻、重稀土元素之间发生较弱分异, 稀土配分曲线整体上呈平坦的特点(图4)。

各色萤石样品的稀土元素含量特征值见表2。
23件紫色萤石样品ΣREE含量范围 $7.17 \times 10^{-6} \sim 153.32 \times 10^{-6}$, 平均值 57.24×10^{-6} ; Y含量范围 $7.76 \times 10^{-6} \sim 124.47 \times 10^{-6}$, 平均值 54.16×10^{-6} ; LREE含量范围 $2.61 \times 10^{-6} \sim 123.24 \times 10^{-6}$, 平均值 37.45×10^{-6} ; HREE含量范围 $4.56 \times 10^{-6} \sim 40.78 \times 10^{-6}$, 平均值 19.79×10^{-6} ; LREE/HREE值范围0.42~4.13, 平均值1.98; (La/Yb)_N比值范围0.22~4.14, 平均值1.44; δEu范围0.21~1.04, 平均值0.62; δCe范围0.11~0.93, 平均值0.73。7件绿色萤石样品ΣREE含量范围 $52.84 \times 10^{-6} \sim 178.02 \times 10^{-6}$, 平均值 119.14×10^{-6} ; Y含量范围 $21.66 \times 10^{-6} \sim 257.64 \times 10^{-6}$, 平均值 105.47×10^{-6} ; LREE含量范围 $36.75 \times 10^{-6} \sim 135.14 \times 10^{-6}$, 平均值 83.29×10^{-6} ; HREE含量范围 $16.09 \times 10^{-6} \sim 60.75 \times 10^{-6}$, 平均值 35.84×10^{-6} ; LREE/HREE值范围1.62~4.31, 平均值2.51; (La/Yb)_N比值范围0.90~4.04, 平均值1.74; δEu范围0.61~0.92, 平均值0.78; δCe范围0.87~0.93, 平均值0.89。13件无色、白色萤石样品ΣREE含量范围 $8.70 \times 10^{-6} \sim 153.01 \times 10^{-6}$, 平均值 59.01×10^{-6} ; Y含量范围 $4.10 \times 10^{-6} \sim 446.07 \times 10^{-6}$, 平均值 85.82×10^{-6} ; LREE含量范围 $4.70 \times 10^{-6} \sim 81.87 \times 10^{-6}$,

平均值 27.36×10^{-6} ; HREE含量范围 $2.59 \times 10^{-6} \sim 117.26 \times 10^{-6}$, 平均值 31.65×10^{-6} ; LREE/HREE值范围0.30~2.36, 平均值1.12; (La/Yb)_N比值范围0.13~3.33, 平均值0.81; δEu范围0.42~0.89, 平均值0.63; δCe范围0.49~0.91, 平均值0.73。

从图4D可以整体看出, 三种颜色萤石的稀土配分曲线趋势相似, 均表现为平坦型、Eu略显负异常的特征; 绿色萤石的ΣREE和轻稀土含量平均值明显高于其他两种颜色萤石; 紫色萤石轻稀土含量平均值明显低于其他两种颜色萤石。

4 讨论

据区内勘查成果统计, 北西向、北东向断裂中的矿体萤石颜色以紫色、浅紫色等深色为主, 东西向、南北向断裂中的矿体萤石颜色以浅绿色、无色等浅色为主(李俊生等, 2018; 河南省地质矿产勘查开发局第二地质矿产调查院, 2021)。北西向、北东向断裂先于东西向、南北向断裂形成, 是区内萤石矿体的主要控矿构造和容矿构造。刘纪峰等(2020)认为区内陈楼萤石矿床的萤石形成可分为三个阶段, 第一阶段萤石多呈深紫色; 第二阶段萤石多呈浅紫色、浅绿色、白色等浅色; 第三阶段形成正角砾状萤石。由此可见, 区域上萤石矿床应该形成于多个成矿阶段, 受成矿热液温度、物质组成、氧逸度等因素制约, 各成矿阶段的萤石具有不同的颜色特征。研究区内萤石矿床集中分布于合峪与太山庙岩体内部或其外围, 多条深大断裂及其次断裂控制了矿床的分布格局, 而岩体生成和控矿断裂发育是中生代华北陆块南缘花岗质岩浆活动的直接结果, 暗示该地区成矿热液的物理化学特征及运移过程局部虽有差异, 但整体上具有相似性, 因此萤石矿床的成矿时代、成因是基本一致的。

稀土元素的地球化学特征是示踪成矿物质和成矿流体来源以及反演热液成矿过程的有效手段(Schwinn et al., 2005; 金松等, 2022)。萤石作为含钙矿物, 其Ca²⁺与REE³⁺离子半径相近, 结晶化学性质相似。萤石结晶过程中, REE³⁺常与Ca²⁺发生置换进入萤石晶格内, 因而萤石继承了热液流体的稀土元素特征, 因此萤石的稀土元素特征可以用来示踪成矿物质来源, 矿床成因以及反演成矿过程等(Möller et al., 1976; Bau et al., 1992; 曹俊臣, 1995; 朱利岗等, 2021; 刘殿鹤等, 2022)。

4.1 成矿物质来源

研究区内各萤石矿床萤石样品的稀土配分曲线相似性较强, 反映该地区萤石矿床有相同的物质源区或者物质提供者以及相近的成矿过程; 每种

表 1 河南省栾川—嵩县地区萤石矿床的萤石稀土元素含量/ 10^{-6} 及相关参数
Table 1 Concentrations/ 10^{-6} of rare earth elements and their related parameters of fluorite deposits in Luanchuan-Songxian area, southwest Henan province

样品编号	萤石颜色	矿区	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Σ REE	LREE	HREE	La/Yb _n	δ Eu	δ Ce	
LC-D6-H2-1	浅绿色	老虎沟	21.12	39.58	5.07	18.68	4.76	1.45	4.89	1.27	10.12	2.27	6.88	1.28	9.49	1.34	101.28	128.19	90.66	37.54	2.42	1.50	0.92	0.92
LC-D6-H2-2	紫色	老虎沟	7.04	10.71	1.45	4.46	1.50	0.50	1.43	0.41	2.95	0.65	2.06	0.41	3.17	0.49	18.87	37.23	25.66	11.57	2.22	1.50	1.04	0.81
LC-D7-H1-1	紫色	老虎沟	8.03	12.01	1.49	4.09	1.13	0.39	1.23	0.41	3.39	0.55	2.58	0.49	3.22	0.45	31.83	39.47	27.15	12.32	2.20	1.68	1.00	0.83
LC-D8-H2-1	无色	马丢	3.27	4.95	0.85	2.48	0.89	0.20	0.96	0.34	2.49	0.59	1.86	0.36	2.55	0.39	19.01	22.16	12.63	9.53	1.33	0.86	0.66	0.72
LC-D9-H2-1	无色	马丢	3.91	6.64	1.09	3.56	1.34	0.29	1.52	0.48	3.41	0.71	1.98	0.36	2.39	0.37	25.90	28.05	16.83	11.22	1.50	1.10	0.63	0.77
LC-D10-H2-1	白色	马丢	2.26	2.22	0.44	0.76	0.38	0.05	0.39	0.16	0.76	0.16	0.49	0.08	0.46	0.09	4.70	8.70	6.11	2.59	2.36	3.33	0.42	0.53
LC-D10-H2-2	紫色	马丢	6.63	11.66	1.64	5.58	1.94	0.42	2.06	0.66	5.14	1.10	3.14	0.56	3.89	0.55	40.81	44.95	27.86	17.10	1.63	1.15	0.65	0.85
LC-D11-H2-1	无色	燕子坡	1.64	1.88	0.53	1.41	0.75	0.25	0.96	0.37	3.01	0.69	2.07	0.37	2.31	0.35	21.85	16.57	6.45	10.12	0.64	0.48	0.89	0.49
LC-D14-H2-1	紫色	吕布沟	5.00	7.30	1.02	2.82	1.00	0.32	1.11	0.38	2.95	0.69	2.09	0.37	2.46	0.36	31.48	27.85	17.45	10.41	1.68	1.37	0.93	0.78
LC-D21-H2-1	紫色	杨山	14.00	22.97	2.98	9.65	2.53	0.64	2.29	0.61	4.67	1.10	3.74	0.76	6.45	0.98	38.44	73.37	52.78	20.60	2.56	1.47	0.81	0.86
LC-D22-H2-1	浅绿色	杨山	14.70	25.98	3.53	12.62	3.67	1.06	3.80	1.11	9.50	2.22	7.27	1.47	11.07	1.61	86.56	99.64	61.59	38.05	1.62	0.90	0.87	0.87
LC-D22-H2-2	紫色	杨山	2.43	3.17	0.63	1.51	0.71	0.18	0.63	0.24	1.68	0.39	1.33	0.30	2.54	0.40	7.76	16.14	8.62	7.51	1.15	0.64	0.82	0.62
LC-D23-H2-1	绿色	杨山	18.29	31.92	4.19	15.23	4.04	1.18	4.24	1.15	9.46	2.21	7.28	1.45	10.97	1.63	92.39	113.24	74.84	38.39	1.95	1.12	0.87	0.88
LC-D29-H2-1	白色	庙湾	1.68	1.44	0.28	0.82	0.39	0.08	0.39	0.17	1.03	0.24	0.91	0.21	1.59	0.27	4.10	9.51	4.70	4.81	0.98	0.71	0.66	0.51
LC-D29-H2-2	紫色	庙湾	17.33	27.41	3.49	12.28	2.79	0.91	2.92	0.64	4.56	0.97	2.79	0.44	2.82	0.41	42.94	79.76	64.21	15.56	4.13	4.14	0.97	0.85
LC-D31-H2-2	绿色	正沟	18.92	32.17	4.13	15.44	2.64	0.84	2.94	0.64	4.69	1.19	3.62	0.52	3.16	0.43	65.25	91.34	74.14	17.20	4.31	4.04	0.92	0.88
SXD011-1-1	紫色	木植街	2.93	2.27	0.73	2.04	0.79	0.11	0.91	0.33	2.49	0.64	2.16	0.41	2.85	0.45	36.85	19.10	8.87	10.23	0.87	0.69	0.39	0.37
SXD012-1-1	紫色	木植街	1.02	0.28	0.34	0.56	0.38	0.03	0.40	0.17	1.01	0.26	0.94	0.19	1.36	0.23	11.72	7.17	2.61	4.56	0.57	0.51	0.24	0.11
SXD013-1-1	无色	木植街	3.67	6.00	1.02	3.55	1.76	0.32	2.46	0.94	9.27	2.51	8.91	1.91	14.12	2.13	128.15	58.57	16.32	42.25	0.39	0.18	0.47	0.75
SXD013-1-2	紫色	木植街	2.06	1.55	0.61	1.70	0.84	0.12	1.07	0.41	3.72	1.03	3.57	0.70	5.07	0.77	54.00	23.22	6.88	16.34	0.42	0.27	0.39	0.33
SXD014-2-1	白色	木植街	1.88	2.42	0.58	1.49	0.64	0.14	0.78	0.37	3.95	1.21	4.82	1.06	7.96	1.23	38.67	28.51	7.14	21.37	0.33	0.16	0.61	0.56
SXD015-2-1	浅紫色	木植街	3.53	5.48	0.94	2.61	1.02	0.19	1.26	0.58	6.46	1.81	6.85	1.49	10.95	1.55	61.77	44.72	13.77	30.95	0.44	0.22	0.52	0.72
SXD016-2-1	白色	万沟	6.73	12.34	2.08	8.84	4.88	0.87	7.75	2.68	27.30	7.49	25.55	4.96	36.03	5.49	446.07	153.01	35.75	117.26	0.30	0.13	0.43	0.79
SXD016-2-2	紫色	万沟	4.84	7.03	1.15	3.92	1.71	0.19	2.38	0.72	6.64	1.93	6.79	1.31	9.15	1.46	108.79	49.24	18.85	30.39	0.62	0.36	0.29	0.72
SXD017-2-1	紫色	万沟	4.10	7.27	1.22	3.98	1.79	0.47	1.96	0.62	5.08	1.23	4.18	0.88	7.68	1.27	78.78	41.72	18.82	22.90	0.82	0.36	0.76	0.78
SXD019-2-1	浅紫色	万沟	4.62	7.67	1.25	4.44	1.96	0.37	2.76	0.96	9.21	2.45	8.54	1.70	13.14	2.02	123.68	61.10	20.32	40.78	0.50	0.24	0.49	0.77
SXD020-2-1	紫色	万沟	15.05	24.93	3.06	9.89	2.33	0.17	2.56	0.58	4.15	1.08	3.64	0.70	5.12	0.81	64.53	74.07	55.42	18.65	2.97	1.98	0.21	0.88

续表 1

样品编号	萤石颜色	矿区	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE	LRREE	HREE	La _N /Yb _N	δEu	δCe	
SXD021-2-1	紫色	万沟	22.82	17.95	4.48	14.21	3.15	0.29	3.11	0.69	4.64	1.11	3.55	0.70	4.90	0.77	73.77	82.38	62.90	19.48	3.23	3.14	0.29	0.43
SXD023-2-1	紫色	张沟	12.66	20.84	2.62	8.44	1.95	0.29	2.00	0.44	2.94	0.69	2.24	0.42	3.04	0.51	29.59	59.09	46.80	12.28	3.81	2.81	0.45	0.87
SXD024-2-1	紫色	张沟	10.40	17.27	2.01	6.23	1.62	0.26	1.86	0.51	4.00	0.97	3.22	0.63	4.75	0.75	45.14	54.46	37.78	16.68	2.27	1.48	0.46	0.91
SXD025-2-1	无色	竹园沟	6.71	10.98	1.59	5.61	2.35	0.53	2.53	0.76	5.88	1.31	4.10	0.84	7.04	1.10	34.36	51.33	27.77	23.56	1.18	0.64	0.66	0.81
SXD025-2-2	紫色	竹园沟	11.97	19.25	2.59	9.19	2.87	0.54	2.50	0.59	3.93	0.80	2.60	0.51	4.25	0.67	23.06	62.26	46.41	15.85	2.93	1.90	0.62	0.83
SXD026-2-1	白色	竹园沟	13.52	29.03	4.41	18.51	6.29	1.14	6.21	1.52	10.73	2.17	6.47	1.19	9.08	1.32	74.30	111.58	72.90	38.68	1.88	1.00	0.56	0.91
SXD027-1-1	浅绿色	竹园沟	8.78	15.65	2.09	7.36	2.39	0.49	2.27	0.60	4.12	0.87	2.67	0.52	4.37	0.67	21.66	52.84	36.75	16.09	2.28	1.36	0.64	0.88
SXD028-1-1	浅绿色	千元沟	24.39	54.14	8.06	35.03	11.30	2.17	10.40	2.06	12.46	2.36	6.21	1.03	7.34	1.04	113.54	178.02	135.14	42.88	3.15	2.24	0.61	0.93
SXD030-1-1	紫色	千元沟	7.36	15.76	2.53	11.36	4.70	1.66	5.57	1.47	10.75	2.33	6.67	1.18	8.76	1.27	124.47	81.37	43.36	38.01	1.14	0.57	0.99	0.88
SXD031-1-1	无色	水葫芦沟	6.26	12.19	1.78	6.09	2.40	0.64	2.46	0.83	7.72	1.78	6.09	1.33	11.02	1.71	53.28	62.30	29.35	32.95	0.89	0.38	0.80	0.88
SXD031-1-2	紫色	水葫芦沟	11.22	24.25	3.92	17.50	6.18	1.23	6.19	1.42	9.39	1.83	5.04	0.86	5.99	0.84	79.73	95.86	64.29	31.56	2.04	1.26	0.61	0.88
SXD033-1-1	无色	陈楼	14.62	31.17	4.88	21.64	7.93	1.63	7.77	1.74	11.53	2.27	6.15	1.09	7.88	1.09	97.00	121.39	81.87	39.53	2.07	1.25	0.64	0.89
SXD033-1-2	浅绿	陈楼	19.62	42.27	6.46	29.29	10.21	2.07	10.52	2.38	17.02	3.55	10.50	1.75	13.21	1.82	257.64	170.68	109.93	60.75	1.81	1.00	0.61	0.90
SXD033-1-3	浅紫	陈楼	12.63	26.33	4.14	18.03	5.19	0.96	4.62	0.96	6.01	1.18	3.38	0.58	4.09	0.59	61.28	88.70	67.29	21.41	3.14	2.08	0.60	0.88
SXD034-1-1	无色	陈楼	4.77	11.68	2.18	11.11	6.43	1.70	8.26	2.32	17.31	3.55	9.80	1.73	12.88	1.74	168.21	95.48	37.88	57.60	0.66	0.25	0.71	0.87
SXD034-1-2	紫色	陈楼	24.08	50.81	7.26	30.03	9.28	1.73	7.94	1.48	8.58	1.53	4.17	0.69	5.04	0.69	56.36	153.32	123.20	30.12	4.09	3.22	0.62	0.93

注: δEu=Eu_N/(Sm_N×Gd_N)^{1/2}; δCe=Ce_N/(La_N×Pr_N)^{1/2}。

表 2 河南省栾川—嵩县地区萤石矿床的萤石稀土元素含量特征值

Table 2 REE characteristic values of fluorite from fluorite deposits in Luanchuan–Songxian area

萤石样品	$\Sigma\text{REE}/10^{-6}$	$\text{LREE}/10^{-6}$	$\text{HREE}/10^{-6}$	$\text{Y}/10^{-6}$	LREE/HREE	La_N/Yb_N	δEu	δCe
全部(43 件)	范围	7.17~178.02	2.61~135.14	2.59~117.26	4.10~446.07	0.30~4.31	0.13~4.14	0.21~1.04
	平均值	67.85	41.86	25.99	72.08	1.80	1.29	0.64
紫色萤石 (23 件)	范围	7.17~153.32	2.61~123.24	4.56~40.78	7.76~124.47	0.42~4.13	0.22~4.14	0.21~1.04
	平均值	57.24	37.45	19.79	54.16	1.98	1.44	0.62
绿色萤石 (7 件)	范围	52.84~178.02	36.75~135.14	16.09~60.75	21.66~257.64	1.62~4.31	0.90~4.04	0.61~0.92
	平均值	119.14	83.29	35.84	105.47	2.51	1.74	0.78
白色、无色 萤石(13 件)	范围	8.70~153.01	4.70~81.87	2.59~117.26	4.10~446.07	0.30~2.36	0.13~3.33	0.42~0.89
	平均值	59.01	27.36	31.65	85.82	1.12	0.80	0.63
								0.49~0.91

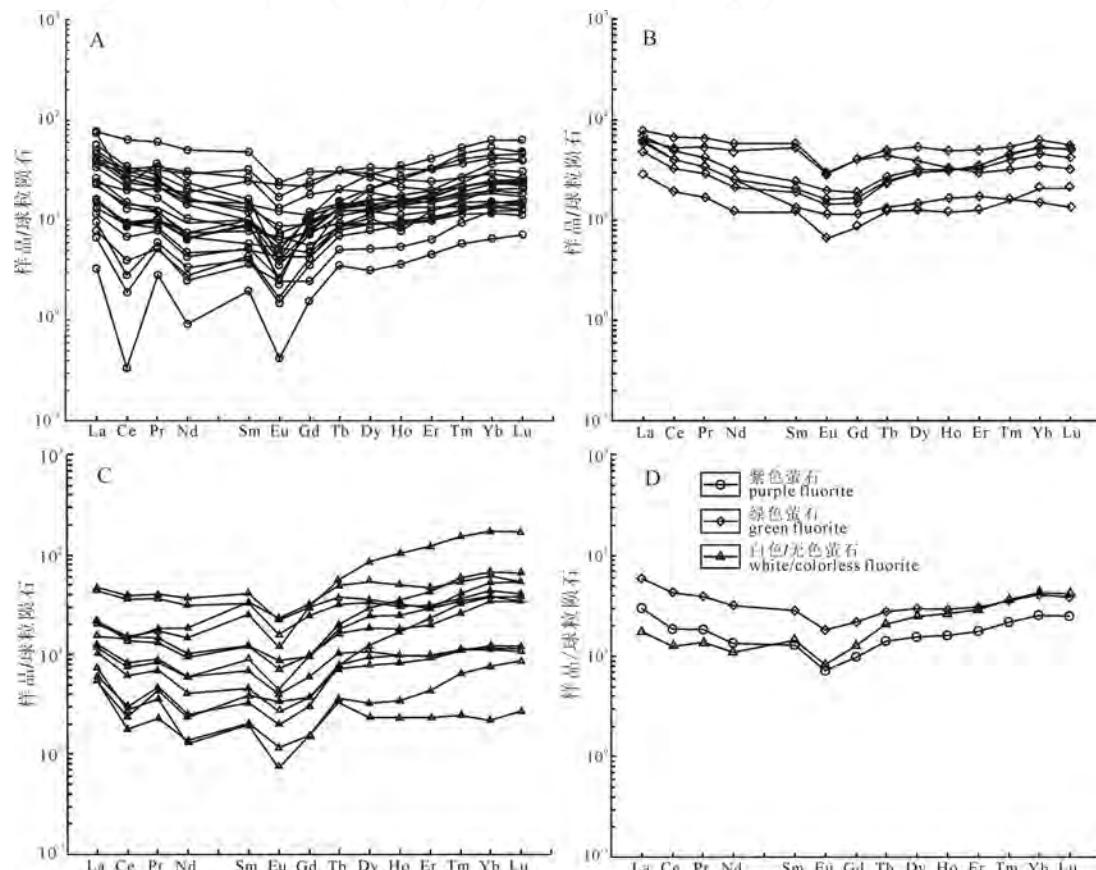


图 4 栾川—嵩县地区萤石矿床紫色(A)、绿色(B)、白色和无色(C)萤石稀土元素及其平均值(D)的配分模式图
Fig. 4 Chondrite-normalized REE patterns of purple (A), green (B), white and colorless (C) fluorite samples and their mean values (D) in Luanchuan–Songxian area

颜色萤石的稀土配分曲线具有相似性(图 4A, B, C),但是它们的稀土元素含量平均值的配分曲线(图 4D)略有差异,反映它们形成于不同的成矿阶段。研究区内合峪和太山庙岩体的 ΣREE 、LREE 和 HREE 值较为接近,显著高于外围花岗岩体的相关特征值(表 3),指示各岩体的成岩物质具有差异性,但是它们的稀土配分曲线较为相似(图 5),暗示它们形成于同一构造环境(河南省国土资源科学研究院,2015)。萤石样品的稀土配分曲线整体上呈平坦型,与区内或其外围中生代花岗岩呈明显右倾的稀土配分曲线(图 5)差异较大,暗示两者不具有相近或者相同的物源区。

豫西熊耳群岩石的 ΣREE 、LREE 和 HREE 值(表 4)显著高于萤石样品的,其稀土配分曲线表现为左倾特点(图 6),不同于萤石样品的平坦型特点。不同地区、不同岩性的太华群岩石的稀土元素含量特征值差异较大(表 4)。萤石样品的稀土配分曲线与鲁山地区太华群下部铁山岭岩组、荡泽河岩组以及灵宝地区太华群的斜长角闪岩或斜长角闪片麻岩的稀土配分曲线相似(图 6),而与中生代岩体、熊耳群以及其他地区太华群岩石的稀土配分曲线具有明显差异,表明萤石与太华群岩石之间具有成因关系。但是,铁山岭岩组、荡泽河岩组的 ΣREE 和 HREE 值低于萤石样品的平均值;其 Eu 和 Ce 异常特点与萤石样

表3 栾川—嵩县地区及外围中生代花岗岩稀土元素含量特征值

Table 3 REE characteristic values of Mesozoic granite in Luanchuan–Songxian area

序号	岩体名称	岩性	样品件数	Σ REE	LREE	HREE	LREE/HREE	$\text{La}_{\text{N}}/\text{Yb}_{\text{N}}$	δEu	δCe
1	上房沟	钾长花岗斑岩	2	45.57	42.61	2.96	15.17	11.47	0.62	1.04
2	南泥湖	花岗斑岩	4	159.43	152.97	6.46	22.50	26.91	0.63	0.98
3	石宝沟	花岗斑岩	25	175.63	167.10	8.53	19.96	22.93	0.83	0.98
4	雷门沟	正长花岗岩、二长花岗斑岩	5	105.59	100.22	5.37	18.92	30.25	0.58	0.95
5	祁雨沟	花岗斑岩	6	139.80	129.10	10.70	12.37	15.76	0.82	0.94
6	合峪	黑云母二长花岗岩	6	221.18	210.04	11.14	18.93	25.90	0.74	1.00
7	太山庙	钾长黑云花岗岩	16	266.88	246.46	20.42	12.76	12.71	0.43	1.04

注: 数据来源为: 上房沟和南泥湖据包志伟等(2009b), 石宝沟据徐兆文等(1995)和河南省国土资源科学研究院(2015), 雷门沟据河南省国土资源科学研究院(2015), 祁雨沟据姚军明等(2009), 合峪据郭波等(2009), 太山庙据叶会寿等(2006, 2008)和河南省国土资源科学研究院(2015)。 Σ REE、LREE、HREE 含量单位为 10^{-6} 。

表4 豫西地区地层岩石的稀土元素含量特征值

Table 4 REE characteristic values of rock formations in west Henan Province

地层	岩性	采样地点	样品件数	Σ REE	LREE	HREE	LREE/HREE	$\text{La}_{\text{N}}/\text{Yb}_{\text{N}}$	δEu	δCe
熊耳群	玄武岩		12	157.82	139.04	18.78	7.40	6.91	0.84	0.99
	玄武质安山岩		51	195.97	173.96	22.01	7.90	7.26	0.90	1.07
	安山岩	豫西地区	19	298.70	268.98	29.72	9.05	8.73	0.81	1.05
	英安岩		14	350.13	314.51	35.62	8.83	8.70	0.71	1.04
太华群	流纹岩		16	411.84	375.28	36.56	10.26	10.53	0.63	1.00
	雪花沟组斜长角闪岩		4	88.34	75.44	12.91	4.58	3.70	0.83	1.12
	水底沟组黑云斜长片麻岩	鲁山	1	153.40	138.41	14.99	9.23	9.88	0.59	1.09
	铁山岭组斜长角闪岩		3	33.22	21.03	12.19	1.72	0.92	1.04	0.97
	荡泽河组斜长角闪岩		4	61.12	44.72	16.40	2.73	1.76	1.02	1.03
	观音堂组斜长角闪片麻岩	灵宝	5	127.94	102.29	25.65	4.17	3.28	0.71	1.02
	灰色片麻岩	宜阳	11	158.34	145.04	13.30	11.16	17.13	0.71	1.02

注: 数据来源为: 熊耳群据李建全(2010), 其数据取中值; 太华群, 鲁山据杨长秀(2008), 灵宝据赵东杰(2017), 宜阳据第五春荣(2005), 其数据取平均值。 Σ REE、LREE、HREE 含量单位为 10^{-6} 。

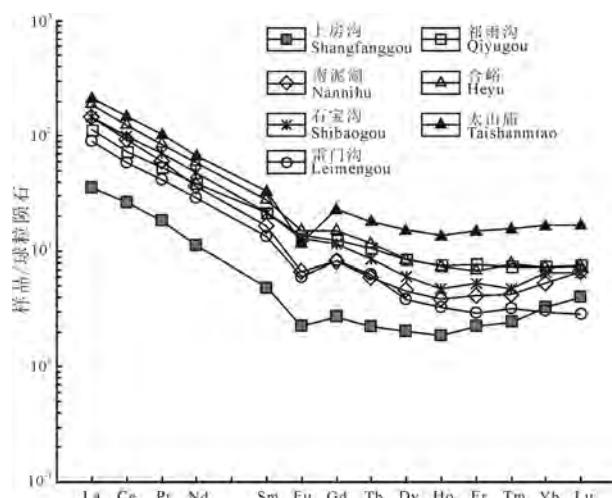


图5 栾川—嵩县地区中生代花岗岩稀土元素配分模式图

Fig. 5 Chondrite-normalized REE patterns of Mesozoic granite in Luanchuan–Songxian area

品的明显不同, 指示它们对萤石成矿的物质贡献较小。灵宝地区太华群岩石的 Σ REE 和 LREE 含量远高于萤石样品, 其稀土配分曲线与萤石样品的更为相似; 再者, 灵宝太华群岩石的取样位置距离研究区更近, 其岩石化学组成与研究区太华群岩石的更为接近, 由此推测萤石继承了太华群岩石的稀土元素特征。

萤石样品的 δEu 、 δCe 范围较大, δEu 平均值与岩体、尤其是合峪岩体及灵宝地区太华群岩石接近; δCe 范围 0.11~0.93, 平均值 0.76, 不同于中生代岩体、地层岩石 Ce 基本无异常的特点。在淋滤作用过程中, 易于形成 Ce 亏损的成矿流体, 使得后来结晶的矿物具有 Ce 负异常特点(曹俊臣, 1995)。区内马丢萤石矿床的萤石氢氧同位素组成数据表明, 该矿床成矿流体中的水主要来源于大气降水(Zhao et

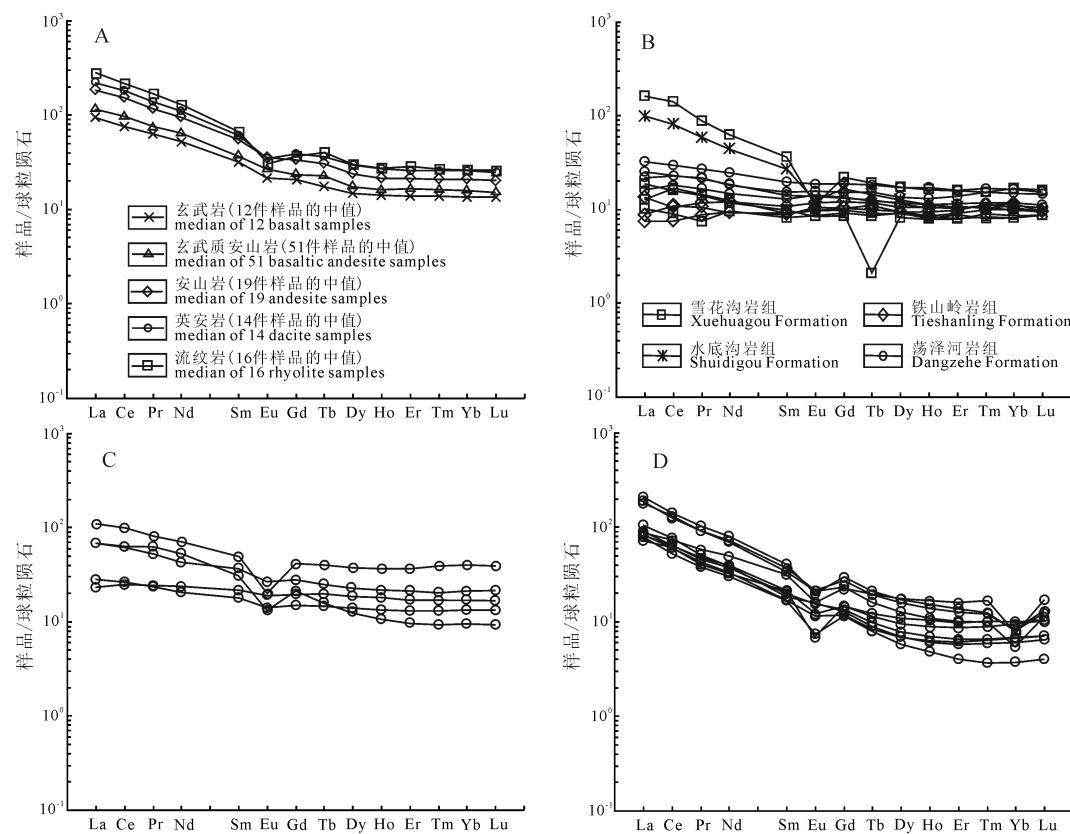


图 6 豫西熊耳群(A)和太华群(B—鲁山; C—灵宝; D—宜阳)地层稀土元素配分模式图
Fig. 6 Chondrite-normalized REE patterns of Xiong'er rock group (A) and Taihua rock group (B—Lushan; C—Lingbao; D—Yiyang) in western Henan Province

al., 2020), 栾川—嵩县地区萤石矿床的成矿流体所处的环境是个相对开放系统, 满足形成 Ce 负异常萤石的条件。在还原条件下结晶的矿物呈 Eu 负异常(曹俊臣, 1995), 很显然, 萤石样品的 Eu 负异常的主要控制因素不是还原条件。另外, 成矿流体温度超过 200 °C时, Eu^{3+} 被还原为 Eu^{2+} , 成矿流体中 Eu^{2+} 含量高, 使得结晶出的萤石呈 Eu 的负异常(Schwinn et al., 2005)。栾川—嵩县地区萤石矿床的绝大多数萤石样品明显呈 Eu 的负异常(表 1), 但是研究区内马丢萤石矿床的萤石包裹体均一温度主要集中于 140~180 °C、研究区外围安沟萤石矿床的萤石包裹体均一温度主要集中于 140~160 °C(徐运筹, 2019), 说明萤石样品的 Eu 负异常不是由成矿流体的高温导致的。由以上讨论可知, 萤石样品的 Eu 异常与太华群岩石、中生代岩体接近, 萤石很可能继承两者的 Eu 异常特征, 综合萤石样品与太华群岩石的稀土配分曲线相近的特点, 认为栾川—嵩县地区萤石的稀土元素主要来源于太华群, 其次是岩体或成岩岩浆作用。

萤石矿床的 Nd 同位素研究成果支持成矿物质有岩体或其成岩作用的贡献。庞绪成等(2019b)测得嵩县康达萤石矿床的 $\varepsilon_{\text{Nd}}(t)$ 值为 -15.9; 高昕宇等(2012)测得合峪岩体的 $\varepsilon_{\text{Nd}}(t) = -16.4 \sim -11.2$, 郭波

等(2009)测得合峪岩体的 $\varepsilon_{\text{Nd}}(t) = -14.5 \sim -17.4$ 。刘纪峰等(2020)测得陈楼萤石矿床的萤石 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 初始比值 $0.512\ 031 \pm 0.000\ 026$, $\varepsilon_{\text{Nd}}(t)$ 为 -8.8, 而太山庙岩体 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 初始比值 $0.511\ 653 \sim 0.512\ 506$, $\varepsilon_{\text{Nd}}(t)$ 值 $-16.1 \sim -7.5$ 。萤石和合峪花岗岩的 $\varepsilon_{\text{Nd}}(t)$ 值接近, 暗示萤石矿床的成矿物质部分来源于中生代岩体或其成岩作用。

栾川—嵩县地区集中分布几十个萤石矿床, 形成如此多的萤石矿床必然需要巨量的 Ca 和 F。有研究表明, 太华群观音堂组斜长角闪片麻岩的原岩为岩浆岩, 其 CaO 含量范围 5.50%~8.88%(赵东杰, 2017), 远高于中国花岗岩 CaO 含量平均值 1.35%(赵玉, 2016), 太华群很可能是萤石成矿 Ca 的主要提供者, 这也侧面印证了上文萤石稀土元素主要来源于太华群岩石的推论。合峪岩体是研究区最主要花岗岩体, 其 CaO 含量范围 1.26%~2.11%、平均值 1.68%(周珂, 2008), 略高于中国花岗岩 CaO 含量平均值。赵玉(2016)基于合峪岩体 CaO 含量和萤石的 Tb/Ca 比值特征, 指出合峪岩体为萤石成矿提供一定量的 Ca, 又结合上覆熊耳群地层有大量灰岩, 认为这些灰岩的 Ca 可能是成矿流体 Ca 的主要提供者。研究区太华群地层中 CaO 含量远高于合峪岩体; 岩体成岩先于萤石成矿, 作为围岩的岩体蚀

变体积较小, 产生的 Ca 相对少; Ca 含量占萤石质量的 51%, 萤石集中成矿需要大量 Ca, 由此推测栾川—嵩县地区萤石矿床的 Ca 主要来源于太华群和熊耳群地层, 岩体仅贡献了少量的 Ca。

太华群观音堂组中的黑云斜长片麻岩的黑云母含量 10%~15%(赵东杰, 2017), 远高于合峪岩体的黑云母含量, 其普遍为 2%~5%, 最高超过 20%(赵玉, 2016)。黑云母是花岗岩中 F 的主要携带者, 其所含 F 占岩石 F 含量的 40%~70%(曹俊臣, 1994b)。合峪岩体的 F 含量范围 740×10^{-6} ~ 1440×10^{-6} , 其平均值(1024×10^{-6} , 16 件样品)是中国中生代花岗岩类的 F 含量(510×10^{-6})的两倍(史长义等, 2005)。由此类推, 太华群黑云斜长片麻岩的 F 含量应该更高。熊耳群地层的基性火山熔岩中分布许多富含 F 的杏仁体, 其中两个杏仁体样品的 F 含量分别为 54×10^{-6} 和 50×10^{-6} (白凤军, 2010), 远低于合峪花岗岩体的 F 含量, 不足为区内萤石成矿提供足量的 F, 应该不是萤石矿床 F 的主要提供者。岩浆去气作用可以从地球深部带来大量 F, 使之成为萤石成矿 F 的主要来源(Partey et al., 2009)。研究区中生代岩浆作用强烈, 岩浆去气后富含 F 的高温初始成矿流体向上运移, 与地层岩石和岩体发生水岩反应, 萃取其中的 Ca 和 F 后演化为低温的成矿流体, 岩浆去气产生、太华群地层和中生代岩体的 F 都可能是成矿流体中 F 的来源。

综上所述, 研究区大规模的萤石成矿作用的物质来源以太华群地层岩石为主, 其次是中生代花岗岩体或与其相关的岩浆作用。这种推测既符合于河南省境内东秦岭—大别山地区绝大多数萤石矿床分布于中生代花岗岩内部或其周缘的地质事实, 又能合理解释萤石、围岩和岩体的稀土元素特征差异以及巨量主要成矿元素 Ca 和 F 的来源。

4.2 成矿流体演化

各色萤石稀土元素含量及有关参数均有不同程度的差异, 绿色萤石的 Σ REE、Y、LREE、HREE 含量以及 δ Eu、 δ Ce 值最高, 紫色萤石的 LREE/HREE、(La/Yb)_N 值最高; 除了 HREE 外, 白色、无色萤石的其他参数均最低, 这表明各色萤石形成于成矿过程的不同阶段, 同时暗示成矿流体经历了较长时间的演化过程。研究区外围安沟、石门寨萤石矿床的萤石包裹体均一温度范围分别为 115~257.6 °C、113~295 °C(徐运筹, 2019), 研究区内马丢萤石矿床的萤石包裹体均一温度范围为 122.2~339.5 °C, 由此可以看出, 成矿流体演化初期温度较高, 成矿流体的水很可能是岩浆期后热水或者通过断裂运移至地壳深部加温的大气降水。马丢萤石矿床的萤石氢氧同位素组成支持后者, 即成

矿流体中的水主要来源于大气降水(Zhao et al., 2020)。但是, 张苏坤等(2022)统计研究区及其外围多个矿床的萤石、石英氢氧同位素组成, 认为这些数据虽有差异, 但是特征一致, 成矿流体应以岩浆水和大气降水的混合流体为主。与区内萤石矿床类型相同的华南地区萤石矿床的成矿流体的水主要是大气降水(曹俊臣, 1994a)。从岩体的成岩年龄和萤石矿床的成矿时间来看, 萤石成矿与岩体成岩时的岩浆作用有密切联系, 岩体冷却时间较长, 其冷却热完全可以促使成矿流体演化和运移, 这解释了萤石成矿的热源。

在马丢萤石矿床萤石的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}-\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 图解中, 投点位于大气降水线与原始岩浆水范围之间, 并且氧同位素组成呈水平状(氧同位素漂移), 说明大气降水与围岩发生了反应(Zhao et al., 2020)。大气降水通过深大断裂运移至太华群地层与深部岩浆成因的热液混合, 并与围岩发生水岩反应, 萃取围岩中的成矿物质, 然后向上运移至有利位置成矿。成矿作用过程中, 随着萤石的不断结晶, 成矿流体中的稀土元素离子逐渐减少(绿色→紫色→无色、白色萤石: Σ REE 平均值 309.27×10^{-6} → 113.28×10^{-6} → 59.01×10^{-6}), 使得早期萤石稀土含量高, 愈到晚期, 萤石稀土含量愈少(曹俊臣, 1995)。Möller et al.(1976)研究表明, 萤石中稀土元素含量的分布与其结晶所处的阶段有关, 早期结晶的萤石相对富集 LREE, 中期结晶的萤石 LREE 与 HREE 含量相当, 晚期结晶的萤石 HREE 较为富集。研究区内紫色萤石先于绿色、白色、无色萤石生成, 其次是绿色, 最后是白色和无色萤石。区内各色萤石的 LREE/HREE 平均值紫色>绿色>白色、无色, 与 Möller et al.(1976)的研究结论一致。

由上文的讨论可知, 萤石中稀土元素 Eu 异常继承了太华群岩石或岩体的稀土元素组成特征, 因此, 萤石的 Ce 异常反映成矿流体的氧化还原状态。Ce 的负异常指示成矿流体处于氧化环境, 而正异常指示还原环境。萤石表现为 Ce 的负异常, 且负异常(绿色→紫色、无色和白色)是增强的, 反映了成矿流体由还原环境向氧化环境逐渐过渡, 大气降水的加入以及成矿流体的运移是氧化还原环境发生改变的主要因素。萤石样品的 La/Lu 值为 1.2~44.0, 均大于 1, 指示稀土元素分异主要与吸附作用有关(Bau, 1991)。Schwinn et al.(2005)指出高盐度流体中稀土元素的分配行为主要受络合作用的影响, 其次是吸附作用, 暗示区内萤石矿床的成矿流体为低盐度流体, 与马丢萤石矿床的流体包裹体研究结论一致, 该矿床的成矿流体属低温、低盐度、低密度的 NaCl-H₂O 体系流体(赵玉, 2016)。

4.3 成矿时代和岩体年龄

研究区内萤石矿床的成矿年龄研究相对薄弱,仅有两个萤石矿床的 Sm-Nd 同位素年龄:嵩县康达萤石矿床的萤石 Sm-Nd 等时线年龄为 (123 ± 9.1) Ma(庞绪成等, 2019b); 嵩县陈楼萤石矿床的萤石 Sm-Nd 等时线年龄为 (120 ± 17) Ma(刘纪峰等, 2020)。区内的中生代侵入岩体主要为合峪和太山庙岩体, 合峪岩体的年龄为 $131 \sim 136$ Ma(郭波等, 2009; 河南省国土资源科学研究院, 2015), 太山庙岩体的年龄为 115 Ma(叶会寿等, 2008)。区内及其外围斑竹寺、雷门沟、祁雨沟、上房沟、南泥湖、石宝沟、老君山、合峪和太山庙等 9 个中生代花岗岩体年龄主要在 $110 \sim 150$ Ma 之间(李永峰等, 2006; 叶会寿等, 2008; 包志伟等, 2009a; 郭波等, 2009; 姚军明等, 2009; 孟芳等, 2012; 向君峰等, 2012; 卢仁等, 2013; 河南省国土资源科学研究院, 2015), 其中 $130 \sim 140$ Ma 最为集中。萤石矿床主要受燕山期构造控制, 多产于中生代花岗岩体内部或其接触带, 依据地质体的穿插关系, 结合萤石矿床的成矿年龄及花岗岩体的成岩年龄, 认为萤石矿床的成矿时代应在晚侏罗世至早白垩世之间。

南岭地区赋存萤石矿体的花岗岩体的形成时期跨度更大, 包括燕山期、加里东期和印支期, 但燕山早期花岗岩体产出的萤石矿体最多, 潜力最大(方贵聪等, 2014)。这是因为早期形成的萤石矿床遭受更多次、更长时间的物理化学变化过程, 矿体相较于晚期矿体不利于保存。浙西北地区岩浆期后热液型萤石矿床的成矿时间相比较于其区域上与萤石成矿有关的侵入岩体的形成时间晚约 10 Ma 左右(韩文彬等, 1991; 刘道荣, 2017), 嵩县—栾川地区萤石矿床的成矿年龄与其区域上花岗岩体的成岩年龄相差 $10 \sim 20$ Ma, 结合萤石矿床分布于中生代岩体内部及外围的地质事实, 认为栾川—嵩县地区萤石矿床的成矿年龄应为 120 Ma 左右。

4.4 矿床成因

微量元素 Y、Ho 有相似的地球化学行为, 可以用 Y/Ho 值示踪成矿流体的演化过程(游超等, 2022)。萤石矿床流体的 Y、Ho 分馏作用产生于流体迁移过程, 取决于流体的物质组成和物理化学性质, 利用萤石 Y/Ho 与 La/Ho 的双变量关系图解可以有效判断成矿流体的同源性; 同源同期的萤石具有相近的 La/Ho 和 Y/Ho 比值, 同源非同期形成的萤石 La/Ho 与 Y/Ho 则呈负相关; 重结晶的萤石 Y/Ho 比值变化范围较小, 而 La/Ho 比值变化范围较宽(Bau et al., 1995; 刘殿鹤等, 2022; 游超等, 2022)。

区内萤石样品的 La/Ho 值为 $0.9 \sim 20.5$, Y/Ho 值为 $16.8 \sim 72.7$ 。在图 7 中可以看出萤石样品分布大致呈水平, 反映了它们系同源同期(大尺度时间范围)形成的特点; 存在多个 La/Ho 与 Y/Ho 负相关曲线, 反映了存在多期次(小尺度时间范围)的成矿作用。紫色、绿色萤石的 La/Ho 和 Y/Ho 变化范围均较大, 在图上大致呈现水平并且存在一个或多个负相关曲线, 表明紫色萤石成矿具有物质同源、多个成矿阶段的特征; 白色和无色萤石的 Y/Ho 变化范围小、La/Ho 变化范围大, 相较于其他两色萤石在图上更显水平分布, 表明白色和无色萤石的同源同期性特征。萤石成矿早期阶段, 热液对围岩的淋滤、萃取作用强烈, 热液物质来源复杂, 使得早期形成的紫色、绿色萤石的物质来源复杂。Veksler et al.(2005)的研究发现, 在富含 F 的成矿流体体系中 Y 比 Ho 更加富集, 两者的含量之比一般大于 28, 成矿区 39 件萤石样品(共 43 件)的 Y/Ho 比值超过 28, 并且 La/Ho 比值变化范围较宽, 说明区内萤石矿是由具有相同物理化学性质的富含 F 的成矿流体重结晶作用而形成。

Möller et al.(1976)基于全球典型萤石矿床将其成因类型分为伟晶岩型、热液型及沉积型, 统计了 150 件萤石样品的地球化学数据, 并且设计了 Tb/La-Tb/Ca 原子比关系图用以判断萤石矿床的成因。横坐标 Tb/La 反映稀土元素的分馏程度, 纵坐标 Tb/Ca 则指示萤石形成的地球化学环境。在 Tb/Ca-Tb/La 关系图中(图 8), 区内萤石样品均投在热液成因区内; 萤石样品的 Σ REE 含量范围较大, 表现出热液成因的特征(周博文等, 2022), 由此可以判断, 研究区萤石矿床成因类型属于热液型。

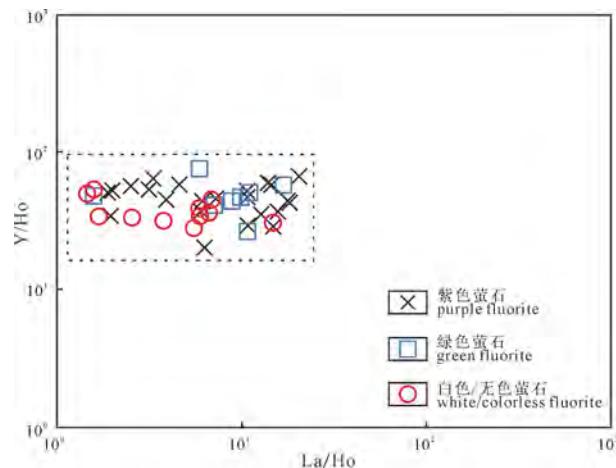
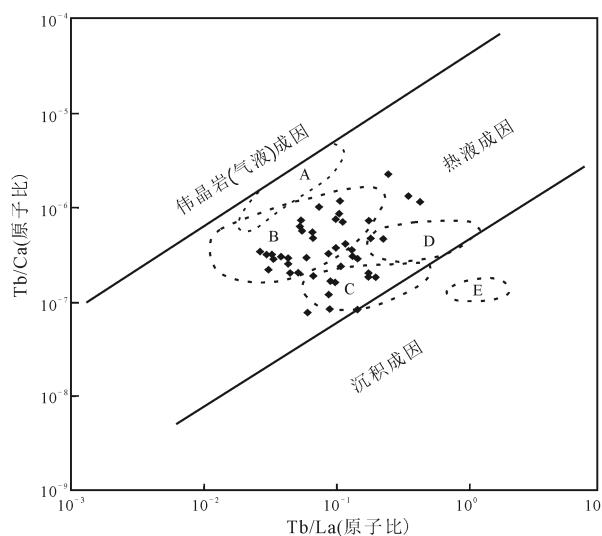


图 7 栾川—嵩县地区萤石矿床的 Y/Ho-La/Ho 图解
(底图据 Bau et al., 1995)

Fig. 7 Y/Ho-La/Ho diagram of fluorite deposits in Luanchuan-Songxian area (original map from Bau et al., 1995)



A—产于火山岩和次火山岩中的矿床;
B—产于岩浆岩及其接触带的矿床;
C—产于白云岩和大理岩中的矿床;
D—产于火山沉积岩中的矿床;
E—产于灰岩中的矿床。

A—fluorite deposit in volcanic and subvolcanic rocks;
B—fluorite deposit in magmatic rocks and their contact zones;
C—fluorite deposit in dolomite and marble;
D—fluorite deposit in volcanic sedimentary rocks;
E—fluorite deposit in limestone.

图 8 栾川—嵩县地区萤石矿床成因判别图解
(据 Möller et al., 1976; 曹俊臣, 1995 修编)

Fig. 8 Genetic recognition diagrams of fluorite deposits in Luanchuan–Songxian area (modified from Möller et al., 1976; CAO, 1995)

曹俊臣(1995)把华南地区与花岗岩有关的萤石连同国内其他类型岩石中的萤石均投在 $Tb/Ca-Tb/La$ 坐标图中, 这些点绝大部分落在热液区内, 但是不同围岩类型却处于 5 个不同区域, 分别为产于火山岩和次火山岩中的矿床, 产于火山岩和次火山岩中的矿床各点因围岩不同呈带状分布, 产于白云岩和大理岩中的矿床, 产于火山沉积岩中的矿床和产于灰岩中的矿床。研究区大部分萤石样品落在岩浆岩及其接触带矿床区内或其周围, 少数落在白云岩、大理岩区和火山沉积岩区(图 8), 投点所落区域与围岩的岩性相关(曹俊臣, 1995), 赋矿围岩岩性的多样性使得在 $Tb/Ca-Tb/La$ 关系图中样品分布较为分散, 从而可以说明萤石成矿物质有来自围岩的贡献。栾川—嵩县地区萤石矿床是由太华群、岩体或者成岩作用提供成矿物质、以大气降水为成矿流体的主体、岩浆后期冷却提供成矿驱动热量的热液型矿床。

5 结论

(1) 栾川—嵩县地区萤石矿床的萤石稀土元素特征表明区内大规模萤石成矿的物质主要来源于太华群、熊耳群地层岩石, 其次是中生代花岗岩体或岩浆期后热液。

(2) 成矿流体是低温、低盐度、低密度的流体体系。各色萤石的稀土元素特征的差异性表明成矿流体经历了较长时间的演化过程, 大气降水的参与以及成矿流体的运移是成矿流体氧化还原环境发生改变的主要因素

(3) 萤石的稀土元素 $La/Ho-Y/Ho$ 关系图表明, 萤石成矿在大尺度时间(花岗岩体侵入持续时间)范围内具有同源性、小尺度时间范围内(萤石矿体形成所需的时间)具有同源不同期性的特点。

(4) 该地区萤石矿床是由地层岩石、岩体或者岩浆期后热液提供成矿物质、以大气降水为成矿流体的主体、岩浆后期冷却提供成矿驱动热量、受断裂控制的热液型矿床。

致谢: 感谢审稿专家和期刊编辑提出的宝贵意见!

Acknowledgements:

This study was supported by 2021 Financial Geological Exploration Project of Henan Province (No. [2021]16-12).

参考文献:

- 白德胜, 杨东潮, 李俊生, 等, 2021. 豫西合峪矿集区萤石矿床稀土元素地球化学特征及地质意义[J]. 稀土, 42(5): 75-84.
- 白凤军, 2010. 豫西地区钼矿床类型、控矿因素与找矿模型研究[D]. 北京: 中国地质大学.
- 包志伟, 曾乔松, 赵太平, 等, 2009b. 东秦岭钼矿带南泥湖-上房沟花岗斑岩成因及其对钼成矿作用的制约[J]. 岩石学报, 25(10): 2523-2536.
- 包志伟, 李创平, 郭进平, 2009a. 东秦岭栾川铅锌银矿田辉长岩锆石 SHRIMP U-Pb 年龄及成矿时代[J]. 岩石学报, 25(11): 2951-2956.
- 曹俊臣, 1994a. 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, 30(4): 28-29.
- 曹俊臣, 1994b. 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.
- 第五春荣, 2005. 电感耦合等离子质谱仪在地质样品测试中的应用: 小秦岭太华群灰色片麻岩地球化学及锆石年代学[D]. 西安: 西北大学.
- 方贵聪, 王登红, 陈振宇, 等, 2014. 南岭东段北部花岗岩的萤石成矿属性研究[J]. 大地构造与成矿学, 38(2): 312-324.
- 高昕宇, 2012. 华北克拉通南缘外方山和伏牛山地区早白垩世花岗岩成因研究[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所.
- 郭波, 朱赖民, 李彝, 等, 2009. 华北陆块南缘华山和合峪花岗岩体锆石 U-Pb 年龄、Hf 同位素组成与成岩动力学背景[J]. 岩石学报, 25(2): 265-281.
- 韩文彬, 马承安, 王玉荣, 等, 1991. 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: 82-92.
- 河南省地质矿产勘查开发局第二地质矿产调查院, 2021. 河南省嵩县木植街一带萤石矿普查报告[R]. 郑州: 河南省地质矿产勘查开发局第二地质矿产调查院.
- 河南省国土空间调查规划院, 2023. 河南省萤石矿勘查工作部

- 署调查报告[R]. 郑州: 河南省国土空间调查规划院.
- 河南省国土资源科学研究院, 2015. 东秦岭-大别山地区中生代花岗岩成矿作用与预测报告[R]. 郑州: 河南省国土资源科学研究院.
- 金松, 王春连, 高立湧, 等, 2022. 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, 43(3): 371-382.
- 李建全, 2010. 熊耳山金矿集中区赋矿建造地质地球化学[D]. 北京: 中国地质大学(北京): 1-109.
- 李俊生, 刘纪峰, 张参辉, 等, 2018. 河南省嵩县车村深部及外围萤石矿普查报告[R]. 郑州: 河南省地质矿产勘查开发局第二地质矿产调查院.
- 李文明, 2018. 豫西南陈楼萤石矿地质地球化学特征及深部远景[D]. 焦作: 河南理工大学.
- 李永峰, 毛景文, 刘敦一, 等, 2006. 豫西雷门沟斑岩钼矿 SHRIMP 锆石 U-Pb 和辉钼矿 Re-Os 测年及其地质意义[J]. 地质论评, 52(1): 122-131.
- 刘道荣, 2017. 浙西北地区萤石矿床成因及找矿方向[J]. 地质与勘探, 53(5): 947-959.
- 刘殿鹤, 王春连, 张雪花, 等, 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.
- 刘纪峰, 白德胜, 张凯涛, 等, 2020. 豫西陈楼萤石矿床地质特征及 Sm-Nd 同位素年龄[J]. 矿物岩石, 40(1): 69-75.
- 卢仁, 梁涛, 卢欣祥, 等, 2013. 豫西崤山后河岩体 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 定年及其地质意义[J]. 地质调查与研究, 36(4): 263-270.
- 孟芳, 叶会寿, 周珂, 等, 2012. 豫西老君山地区钼矿地质特征及辉钼矿 Re-Os 同位素年龄[J]. 矿床地质, 31(3): 480-492.
- 庞绪成, 李文明, 刘纪峰, 等, 2019a. 河南省嵩县陈楼萤石矿流体包裹体特征及其地质意义[J]. 河南理工大学学报(自然科学版), 38(1): 45-53.
- 庞绪成, 司媛媛, 刘纪峰, 等, 2019b. 河南嵩县康达萤石矿 Sm-Nd 同位素年龄及地质意义[J]. 矿物岩石地球化学通报, 38(3): 534-538.
- 邵厥年, 陶维屏, 2012. 矿产资源工业要求手册[M]. 北京: 地质出版社.
- 史长义, 鄢明才, 刘崇民, 等, 2005. 中国花岗岩类化学元素丰度及特征[J]. 地球化学, 34(5): 470-482.
- 王春连, 王九一, 游超, 等, 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.
- 王登红, 2019. 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, 93(6): 1189-1209.
- 王秋平, 黄令, 褚冬莉, 等, 2019. 河南嵩县车阳桃沟萤石矿床地质特征及控矿条件分析[J]. 矿业工程, 17(5): 1-5.
- 席晓凤, 吴林涛, 张林飞, 2019. 马丢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, 28(S2): 272-274.
- 向君峰, 毛景文, 裴荣富, 等, 2012. 南泥湖—三道庄钼(钨)矿的成岩成矿年龄新数据及其地质意义[J]. 中国地质, 39(2): 458-473.
- 徐运筹, 2019. 豫西南熊耳山地区萤石矿床成因探讨[D]. 北京: 中国地质大学.
- 徐兆文, 邱检生, 任启江, 等, 1995. 河南栾川南部地区与 Mo-W 矿床有关的燕山期花岗岩特征[J]. 岩石学报, 11(4): 397-408.
- 杨长秀, 2008. 河南鲁山地区早前寒武纪变质岩系的锆石 SHRIMP U-Pb 年龄、地球化学特征及环境演化[J]. 地质通报, 27(4): 517-533.
- 姚军明, 赵太平, 李晶, 等, 2009. 河南祁雨沟金成矿系统辉钼矿 Re-Os 年龄和锆石 U-Pb 年龄及 Hf 同位素地球化学[J]. 岩石学报, 25(2): 374-384.
- 叶会寿, 毛景文, 李永峰, 等, 2006. 东秦岭东沟超大型斑岩钼矿 SHRIMP 锆石 U-Pb 和辉钼矿 Re-Os 年龄及其地质意义[J]. 地质学报, 80(7): 1078-1088.
- 叶会寿, 毛景文, 徐林刚, 等, 2008. 豫西太山庙铝质 A 型花岗岩 SHRIMP 锆石 U-Pb 年龄及其地球化学特征[J]. 地质论评, 54(5): 125-137.
- 游超, 王春连, 刘殿鹤, 等, 2022. 江西宁都坎田萤石矿床稀土元素地球化学特征及其指示意义[J]. 地球学报, 43(3): 359-370.
- 张静杰, 胡电梅, 陈新立, 等, 2021. 河南省栾川县杨山一带萤石矿床地质特征及周边找矿前景分析[J]. 山西冶金, 44(1): 93-95.
- 张苏坤, 王辉, 冯绍平, 等, 2022. 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, 55(2): 209-216.
- 赵东杰, 2017. 豫西小秦岭太华群变质岩蚀变与金成矿[D]. 北京: 中国地质大学(北京).
- 赵玉, 2016. 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.
- 周博文, 王春连, 游超, 等, 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.
- 周珂, 2008. 豫西鱼池岭斑岩型钼矿床的地质地球化学特征与成因研究[D]. 北京: 中国地质大学.
- 朱利岗, 金松, 王春连, 等, 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.

References:

- BAI Desheng, YANG Dongchao, LI Junsheng, et al., 2021. Geochemical characteristics and geological significance of rare earth elements in fluorite deposits of Heyu ore concentrated area, western Henan Province[J]. Chinese Rare Earths, 42(5): 75-84(in Chinese with English abstract).
- BAI Fengjun, 2010. Study on types, ore-controlling factors and prospecting models of molybdenum deposits in the west part of Henan[D]. Beijing: China University of Geosciences(in Chinese with English abstract).
- BAO Zhiwei, LI Chuangju, QI Jinping, 2009a. SHRIMP zircon U-Pb age of the gabbro dyke in the Luanchuan Pb-Zn-Ag ore-field, east Qinling orogen and its constraint on mineralization time[J]. Acta Petrologica Sinica, 25(11): 2951-2956(in Chinese with English abstract).
- BAO Zhiwei, ZENG Qiaosong, ZHAO Taiping, et al., 2009b. Geochemistry and petrogenesis of the ore-related Nannihu and Shangfangou granite porphyries from east Qinling belt and their constraints on molybdenum mineralization[J]. Acta Petrologica Sinica, 25(10): 2523-2536(in Chinese with English abstract).
- BAU M, 1991. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium[J]. Chemical Geology, 93(3-4): 219-230.
- 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.
- BOYNTON W V, 1984. Geochemistry of the Rare Earth Elements:

- Meteorite Studies[M]//Henderson P. Rare Earth Element Geochemistry. Amsterdam: Elsevier: 63-114.
- CAO Junchen, 1994a. Hydrogen and oxygen isotope characteristics of gas-liquid inclusion of fluorite in hydrothermal vein fluorite deposit[J]. Geology and Prospecting, 30(4): 28-29(in Chinese).
- CAO Junchen, 1994b. 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 Junchen, 1995. REE geochemical characteristics of epithermal vein fluorite deposits in South China[J]. Geochimica, 24(3): 225-234(in Chinese with English abstract).
- DIWU Chunrong, 2005. Application of inductively coupled plasma mass spectrometer in geological sample testing: geochemistry and zircon chronology of gray gneiss in Taihua Group, Xiaoqinling Mountains[D]. Xi'an: Northwest University(in Chinese with English abstract).
- FANG Guicong, WANG Denghong, CHEN Zhenyu, et al., 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).
- GAO Xinyu, 2012. Geochemistry, geochronology and petrogenesis of Early Cretaceous granites in southern margin of the North China Craton[D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences(in Chinese with English abstract).
- GUO Bo, ZHU Laimin, LI Ben, et al., 2009. Zircon U-Pb age and Hf isotope composition of the Huashan and Heyu granite plutons at the southern margin of North China Craton: Implications for geodynamic setting[J]. Acta Petrologica Sinica, 25(2): 265-281(in Chinese with English abstract).
- HAN Wenbin, MA Chengan, WANG Yurong, et al., 1991. Geological and geochemistry characteristics of fluorite deposit-Take Wuyi ore field in Zhejiang Province as an example[M]. Beijing: Geological Publishing House: 82-92(in Chinese).
- Henan Academy of Land and Resources Sciences, 2015. Report on mineralization and prediction of Mesozoic granite in the East Qinling-Dabie Mountains Area[R]. Zhengzhou: Henan Academy of Land and Resources Sciences(in Chinese).
- Henan Provincial Institute of Land and Space Survey and Planning, 2023. Report of investigation on the Deployment of Fluorite Mine Exploration in Henan Province[R]. Zhengzhou: Henan Provincial Institute of Land and Space Survey and Planning(in Chinese).
- JIN Song, WANG Chunlian, GAO Liyong, et al., 2022. Evidence from REE and trace element geochemistry for genesis of Yangjiaowei fluorite deposit in Northern Fujian[J]. Acta Geoscientica Sinica, 43(3): 371-382(in Chinese with English abstract).
- LI Jianquan, 2010. Geology and geochemistry of auriferous strata in Xiong'ershan goldfield[D]. Beijing: China University of Geosciences: 1-109(in Chinese with English abstract).
- LI Junsheng, LIU Jifeng, ZHANG Canhui, et al., 2018. Survey Report of Deep and Peripheral Fluorite Ore in Checun, Songxian County, Henan Province[R]. Zhengzhou: No.2 Institute of Geological and Mineral Resources Survey of Henan(in Chinese).
- LI Wenming, 2018. Geological-geochemical characteristics and deep metallogenetic prospect of fluorite deposit in Chenlou, southwest Henan Province[D]. Jiaozuo: Henan Polytechnic University(in Chinese with English abstract).
- LI Yongfeng, MAO Jingwen, LIU Dunyi, et al., 2006. SHRIMP zircon U-Pb and molybdenite Re-Os datings for the Leimen-gou porphyry molybdenum deposit, Wester Henan and its geological implication[J]. Geological Review, 52(1): 122-131(in Chinese with English abstract).
- LIU Daorong, 2017. Genesis of fluorite deposits and prospecting direction in northwestern Zhejiang Province[J]. Geology and Exploration, 53(5): 947-959(in Chinese with English abstract).
- LIU Dianhe, WANG Chunlian, ZHANG Xuehua, et al., 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 Jifeng, BAI Desheng, ZHANG Kaitao, et al., 2020. Geological characteristics and Sm-Nd isotopic age of Chenlou fluorite deposit, Western Henan Province[J]. Minerallogy and Petrology, 40(1): 69-75(in Chinese with English abstract).
- LU Ren, LIANG Tao, LU Xinxiang, et al., 2013. LA-ICP-MS zircon U-Pb dating of the Houhe granite and its geologic implication in Xiao Mountain, Western Henan Province[J]. Geological Survey and Research, 36(4): 263-270(in Chinese with English abstract).
- MENG Fang, YE Huishou, ZHOU Ke, et al., 2012. Geological characteristic and molybdenite Re-Os isotopic dating of Mo deposits in Laojunshan area, western Henan[J]. Mineral Deposits, 31(3): 480-492(in Chinese with English abstract).
- MÖLLER P, PAREKH P P, 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.
- No.2 Institute of Geological & Mineral Resources Survey of Henan, 2021. Survey Report of Fluorite Ore in the Area of Muzhijie, Songxian County, Henan Province[R]. Zhengzhou: No.2 Institute of Geological & Mineral Resources Survey of Henan(in Chinese).
- PANG Xucheng, LI Wenming, LIU Jifeng, et al., 2019a. Fluid inclusion and geological significance of Chenlou fluorite deposit in Songxian county, Henan province[J]. Journal of Henan Polytechnic University(Natural Science), 38(1): 45-53(in Chinese with English abstract).
- PANG Xucheng, SI Yuanyuan, LIU Jifeng, et al., 2019b. Sm-Nd isotopic dating and geological significance of Kangda fluorite deposit in Songxian county of Henan Province[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 38(3): 534-538(in Chinese with English abstract).
- PARTEY F, LEV S, CASEY R, et al., 2009. Source of fluorine and petrogenesis of the Rio Grande Rift-type barite-fluorite-galena deposits[J]. Economic Geology, 104(4): 505-520.
- SCHWINN G, MARKL G, 2005. REE systematics in hydrothermal fluorite[J]. Chemical Geology, 216(3-4): 225-248.
- SHAO Juenian, TAO Weiping, 2012. Manual of industrial requirements for mineral resources[M]. Beijing: Geological Publishing House(in Chinese).
- SHI Changyi, YAN Mingcai, LIU Chongmin, et al., 2005. Abundances of chemical elements in granitoids of China and their characteristics[J]. Geochimica, 34(5): 470-482(in Chinese with English abstract).
- VEKSLER I V, DORFMAN A M, KAMENETSKY M, et al., 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 Chunlian, WANG Jiuyi, YOU Chao, et al., 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 Denghong, 2019. 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*, 93(6): 1189-1209(in Chinese with English abstract).
- WANG Qiuping, HUANG Ling, CHU Dongli, et al., 2019. The analysis on geological characteristics and ore-controlling conditions for Taogou fluorite mine in Che village, Song County, Henan Province[J]. *Ming Engineering*, 17(5): 1-5(in Chinese with English abstract).
- XI Xiaofeng, WU Lintao, ZHANG Linfei, 2019. Geological characteristics and REE geochemistry of Madiu fluorite deposit[J]. *China Mining Magazine*, 28(S2): 272-274(in Chinese with English abstract).
- XIANG Junfeng, MAO Jingwen, PEI Rongfu, et al., 2012. New geochronological data of granites and ores from the Nanni-hu-Sandaozhuang Mo(W) deposit[J]. *Geology in China*, 39(2): 458-473(in Chinese with English abstract).
- XU Yunchou, 2019. Genesis of fluorite deposit in Xiong'er Mountain area, southwestern Henan Province[D]. Beijing: China University of Geosciences(in Chinese with English abstract).
- XU Zhaowen, QIU Jiansheng, REN Qijiang, et al., 1995. Characteristics of Yanshanian granites related to Molybdenum-Tungsten deposits in the southern part of Luanchuan County, Henan Province[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 11(4): 397-408(in Chinese with English abstract).
- YANG Changxiu, 2008. Zircon SHRIMP U-Pb ages, geochemical characteristics and environment evolution of the Early Precambrian metamorphic series in the Lushan area, Henan, China[J]. *Geological Bulletin of China*, 27(4): 517-533(in Chinese with English abstract).
- YAO Junming, ZHAO Taiping, LI Jing, et al., 2009. Molybdenite Re-Os age and zircon U-Pb age and Hf isotope geochemistry of the Qiyugou gold system, Henan Province[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 25(2): 374-384(in Chinese with English abstract).
- YE Huishou, MAO Jingwen, LI Yongfeng, et al., 2006. SHRIMP zircon U-Pb and molybdenite Re-Os dating for the superlarge Donggou porphyry Mo deposit in East Qinling, China, and its geological implication[J]. *Acta Geologica Sinica*, 80(7): 1078-1088(in Chinese with English abstract).
- YE Huishou, MAO Jingwen, XU Lingang, et al., 2008. SHRIMP zircon U-Pb dating and geochemistry of the Taishanmiao aluminous A-type granite in western Henan Province[J]. *Geological Review*, 54(5): 125-137(in Chinese with English abstract).
- YOU Chao, WANG Chunlian, LIU Dianhe, et al., 2022. REE geochemistry of fluorite from Kantian fluorite deposit and its geological implications in Ningdu area, Jiangxi Province[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 43(3): 359-370(in Chinese with English abstract).
- ZHANG Jingjie, HU Dianmei, CHEN Xinli, et al., 2021. Analysis of geological characteristics and prospect of fluorite deposit in Yangshan belt of Luanchuan County in Henan Province[J]. *Shanxi Metallurgy*, 44(1): 93-95(in Chinese with English abstract).
- ZHANG Sukun, WANG Hui, FENG Shaoping, et al., 2022. Mineralization of Yanshan fluorite deposit in Luanchuan County, Henan Province: Constraints from H-O isotopes and element geochemistry[J]. *Northwestern Geology*, 55(2): 209-216(in Chinese with English abstract).
- ZHAO Dongjie, 2017. Alteration of metamorphic rocks of the Taihua group from the Xiaoqinling area in west Henan for gold mineralization[D]. Beijing: China University of Geosciences(in Chinese with English abstract).
- ZHAO Yu, 2016. Geochemistry characteristics and genesis of Madiu fluorite deposits in Luanchuan region, Henan[D]. Beijing: China University of Geosciences(in Chinese with English abstract).
- ZHAO Yu, PEI Qiuming, ZHANG Shouting, et al., 2020. Formation timing and genesis of Madiu fluorite deposit in East Qinling, China: Constraints from fluid inclusion, geochemistry, and H-O-Sr-Nd isotopes[J]. *Geological Journal*, 55(4): 2532-2549.
- ZHOU Bowen, WANG Chunlian, YOU Chao, et al., 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).
- ZHOU Ke, 2008. Geology, geochemistry and metallogenesis of the Yuchiling Porphyry molybdenum deposit, western Henan Province[D]. Beijing: China University of Geosciences(in Chinese with English abstract).
- ZHU Ligang, JIN Song, WANG Chunlian, et al., 2021. Geochemistry characteristics 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).