

贵州务川双河重晶石-萤石矿成矿地质特征及成因分析

刘棋勇¹, 赖杨²

(1. 贵州地矿集团有限公司, 贵州 贵阳 550081; 2. 中国地质科学院矿产综合利用研究所, 四川 成都 610041)

摘要: 萤石主要应用于钢铁和化工行业, 市场对萤石的需求一直在持续增长, 萤石已经成为中国战略性矿产。随着低品位重晶石萤石共生矿综合利用关键技术取得重要突破, 在武陵山地区(黔湘交汇区)重晶石萤石共生矿床逐渐被重视及利用。通过野外地质工作, 以务川双河重晶石-萤石矿床地质特征为研究对象, 认为务川双河重晶石-萤石矿床受地层、构造2个因素共同控制成矿, 主要赋矿层位为奥陶系下统红花园组, 提出重晶石-萤石矿体受奥陶系下统红花园组及北西向构造控制的找矿方向, 该认识有助于贵州武陵山地区开展进一步找矿工作, 并积极助力该区矿业开发、服务脱贫攻坚工作。

关键词: 萤石矿; 矿床地质特征; 矿床成因; 找矿方向; 务川双河

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.01.004

中图分类号: TD982 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2022)01-0025-07

萤石(CaF₂), 又称氟石, 广泛应用于冶金、炼铝、玻璃、陶瓷、水泥、化学工业, 又是氟化学工业的基本原料。氟化工产品广泛用于航天、航空、制冷、医药、农药、防腐等领域。

中国的萤石矿床划分为3种矿床类型, 即: 热液充填型、沉积改造型和伴生型^[1]。黔北地区萤石矿主要产于碳酸盐岩层构造带中, 属于热液充填型矿床。我国萤石矿床主要分布在浙江、湖南、江西、福建和内蒙古, 矿床类型丰富。矿石类型以伴(共)生型萤石矿为主, 单一型萤石资源储量较稀缺, 形成伴(共)生型矿床(点)少, 储量大; 单一型萤石矿床(点)多, 储量少的特点。务川县位于武陵山区重晶石-萤石矿成矿核心区西端, 该地区重晶石、萤石资源丰富, 是贵州重要的重晶石-萤石产地。务川至沿河一带, 已发现的萤石-重晶石矿床数量较多, 总体显示该地区有较好的成矿地质条件, 具有进一步勘查开发的潜力。务川萤石资源属于重晶石-萤石共生型, 其开采历史不长, 仅在地表开采, 勘查深度最深50 m, 双河重晶石、萤石矿已累计采出400万t, 在深部、走向上有很大的找矿潜力, 是武陵

山区重晶石、萤石矿成矿的典型代表。前人^[2-5]在川东南、务川-沿河地区做过一些调查研究, 但是双河矿区还未进行过研究, 对地质特征、矿床成因研究甚少。因此, 在系统总结前人研究成果的基础上, 通过野外地质调查及室内综合研究, 解析地质特征及成因探讨, 为矿区及其外围找矿提供参考。

1 区域地质背景

研究区大地构造位于上扬子地块(IV-4-1)→黔北隆起区(IV-4-1-3)→凤冈南北向隔槽式褶皱变形区(IV-4-1-3(3))^[6], 属于镇江向斜西翼, 向斜轴北西南东向。成矿区带划分上, 位于滨太平洋成矿域扬子成矿省, 属上扬子中东部(台褶皱)III27渝南-黔中铝土矿、磷块岩Mn、Hg硫铁矿成矿带^[7]。区域内发育北东向-南西向主断层, 是该区重晶石-萤石矿的导矿构造, 次级羽状断层呈北西-南东向产出, 是重晶石萤石矿主要的容矿构造, 已发现的矿床有珍珠、神溪、双河、柏村(图1)。

收稿日期: 2020-11-17

基金项目: 中国地质调查局项目(DD20190574)

作者简介: 刘棋勇(1986-), 男, 工程师, 从事地质矿产勘查工作。

通信作者: 赖杨(1987-), 男, 工程师, 从事区域地质矿产调查与研究工作。

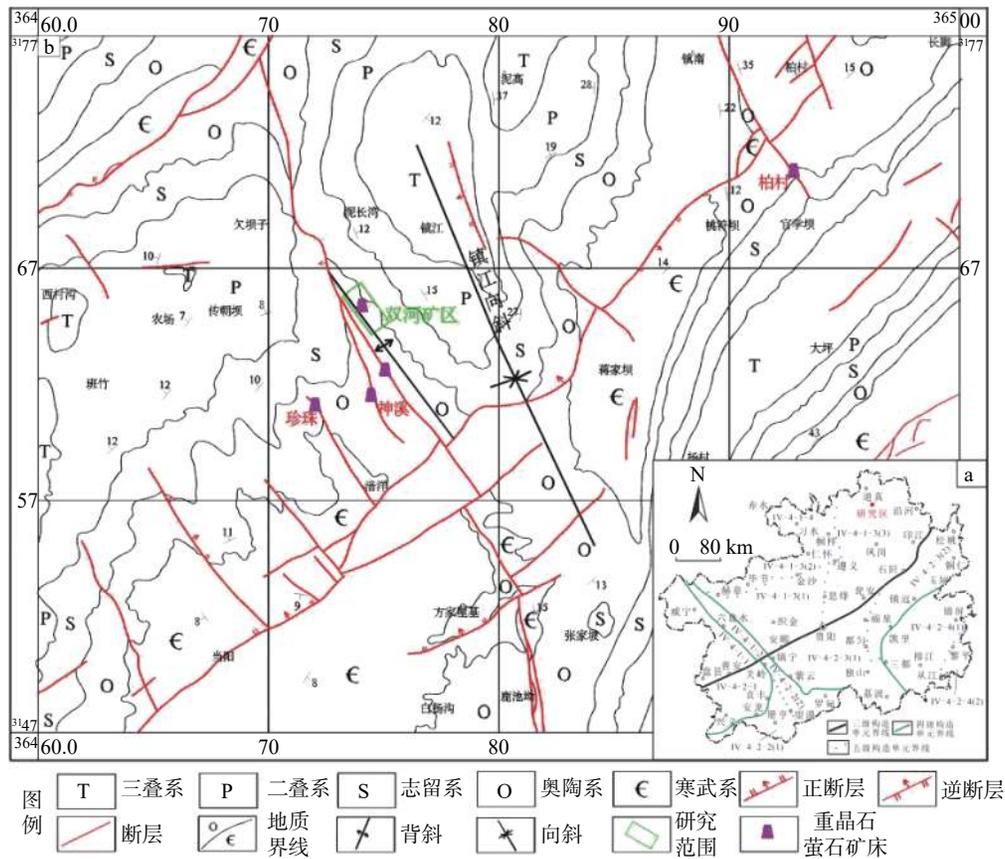


图 1 贵州务川区域地质简图^[8-9]

Fig.1 Regional geological sketch map of Wuchuan, Guizhou Province

区域上主要出露有三叠系、二叠系、志留系、奥陶系、寒武系地层，缺失泥盆系和石炭系地层。区内未见岩浆岩出露。

2 矿床地质特征

2.1 地层特征

双河矿区主要出露志留系中下统、奥陶系上统地层，地层总体倾向 73~84°，倾角 15~19°；其中，奥陶系下统湄潭组 (O_{1m})、红花园组 (O_{1h})、桐梓组 (O_{1t}) 地层与容矿、控矿作用密切相关 (图 2 和图 3)。

湄潭组 (O_{1m})：上部为灰色中厚层灰岩、瘤状灰岩；中部为黄绿、黄褐色、灰绿色页岩，夹粉砂质页岩、数层泥灰岩及石英砂岩；底部为厚 5~6 m 页岩夹泥灰岩。详查区内上部出露不全。

红花园组 (O_{1h})：岩性以灰、灰黑色中厚层夹薄层状生物碎屑灰岩为主，偶夹灰岩、鲕状灰岩、泥岩、硅质岩。局部底为白云岩或白云质灰岩。厚 60~70 m。该层为萤石、重晶石矿主要的含矿地层。

桐梓组 (O_{1t})：上部：浅至深灰色中厚层状生物碎屑灰岩、白云岩、硅质岩。夹泥岩、燧石灰岩。中部为一层厚 0~16 m 的灰绿、黄绿色泥岩，夹透镜状生物碎屑灰岩、白云质灰岩。下部：灰、深灰色中厚层状生物碎屑灰岩，介壳结晶灰岩，鲕状、豆状灰岩，厚 >100 m。

2.2 控矿构造

矿区位于镇江向斜西翼，双河背斜东翼，矿区内主断层 F₁，走向 320°，倾向 240~280°，倾角 60°，出露长度 775 m，宽 3~8 m，局部可达 23 m，是矿区的主要含矿断层，断层北端被湄潭组 (O_{1m}) 地层覆盖 (图 4)。

2.3 矿体特征

矿区只有一条矿体，I 号矿体主要赋存于奥陶系红花园组地层中，严格受控于断层破碎带 (图 2 和图 4)，呈层状、似层状顺张性断层产出，矿体沿断层走向延伸 1100 m，厚 1.50~10.35 m，平均厚度 5.56 m。矿体中萤石、重晶石呈共生产出，CaF₂ 平均品位为 49.08%，BaSO₄ 平均品位 36.52%。

地层			代号	厚度 (m)	岩性柱	岩性描述	与矿关系
系	统	组					
奥陶系	下统	湄潭组	O _{1m}	317		灰绿、黄绿色页岩、粉砂质页岩、砂质页岩, 夹少量灰岩。上部多砂质页岩, 下部多页岩。	覆盖层 未见矿
		红花园组	O _{1h}	80		灰、蓝灰色中厚至厚层灰岩、生物碎屑灰岩。	见矿 顶部厚
		桐梓组	O _{1t}	100		上部: 灰、灰黑色白云质灰岩、夹灰岩、生物碎屑灰岩。 下部: 灰、深灰色灰岩、白云质灰岩、白云岩、夹泥页岩。	见矿 局部尖灭

图 3 矿区含矿地层柱状图^[10]

Fig.3 Histogram of ore-bearing strata in mining area

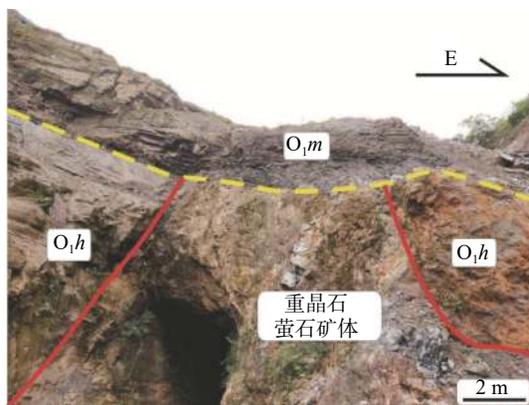


图 4 构造与矿体的关系

Fig.4 Relationship between structure and ore body

状结构、半自形粒状结构、它形粒状结构、溶蚀交代结构等。①自形粒状结构：重晶石、萤石颗粒具有较完好结晶外形的结构；②半自形粒状结构：重晶石、萤石颗粒的结晶外形发育不完全或只有部分晶面发育的一种结构；③它形粒状结构：重晶石、萤石颗粒呈不规则的形态；④溶蚀交代结构：重晶石、萤石互相沿裂隙裂缝溶蚀交代充填而成。矿石矿物：主要为萤石、重晶石；脉石矿物以方解石为主，石英次之、少量黄铁矿。

2.5 围岩蚀变

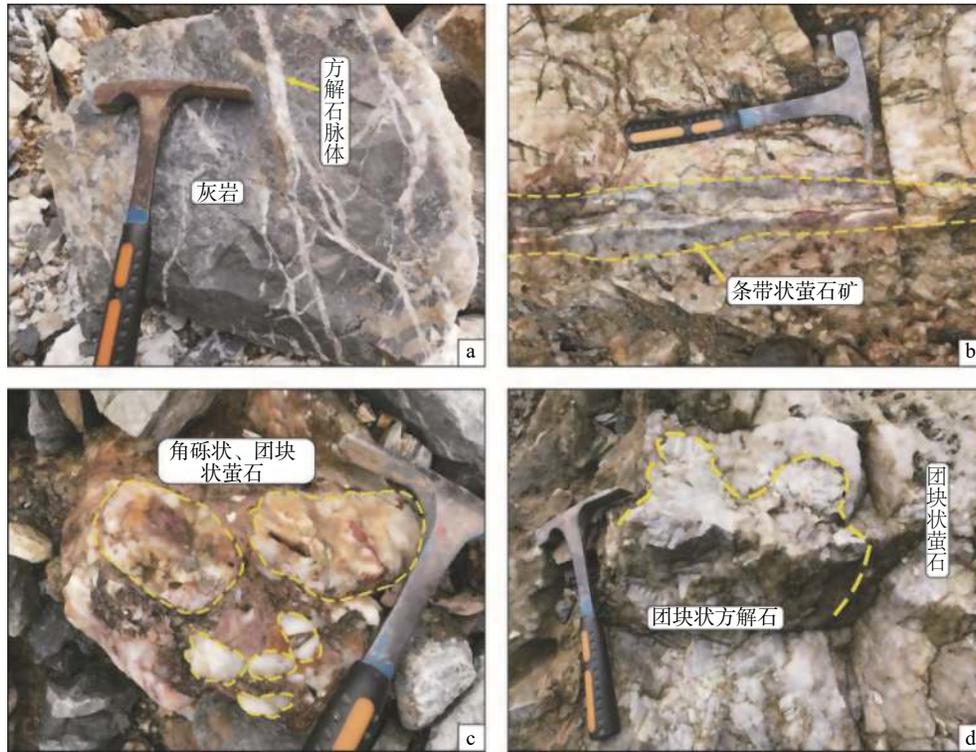
含矿热液向上涌入控矿断层的破碎带后，由于物理化学条件发生改变，含矿热液中的 CaCO₃ 和 SiO₂ 组分首先达到饱和，以充填和渗滤交代的形式，使近矿围岩和控矿构造破碎带内的破碎成分普遍硅化和碳酸盐化，使赋矿围岩明显褪色、变浅，并构成了重晶石-萤石矿体边部独具特色、又普遍发育的围岩蚀变特征，是务川地区重晶石-

萤石矿极为重要的找矿标志。

与矿化相关的蚀变类型主要为碳酸盐化、重结晶化、硅化及黄铁矿化，靠近矿体附近的围岩发生褪色蚀变。碳酸盐化：矿体顶部、裂隙两侧灰岩中普遍存在，由于热液作用，围岩分异重结晶，形成次生方解石团块。重结晶化：由于热液作用，在裂隙两侧的生物碎屑灰岩中不同程度发生重结晶化，使原有矿物颗粒变粗，改变了原来矿物的结构。硅化：具有高能量的硅质与石灰岩发生接触交代作用生成石英，产生硅质岩的地质作用。

2.6 成矿阶段

雪峰运动奠定扬子陆块基底，广西运动使黔东南地区褶皱隆起与扬子陆块熔为一条，经历裂隙陷作用、俯冲作用，燕山运动奠定了贵州构造格局。根据野外地质现象，可以分为三个阶段：①白（无）色粗晶重晶石-萤石阶段：重晶石与萤石共生产出，是重晶石-萤石矿体的主要矿物组份。重晶石以白色细粒它形→半自形晶、粗粒半自形→自形晶和板状自形晶为主；萤石则以透明—半透明，无色—白色，它形—半自形—自形晶为主。②深色细晶萤石矿成矿阶段：白（无）色粗晶重晶石-萤石主矿体形成后，成矿热流体、成矿组份分异的产物，通常呈紫色、绿色萤石脉产出。③碳酸盐阶段：随着成矿热流体 BaSO₄ 和 CaF₂ 的大量析出，溶液逐渐偏碱性，形成了以块状为主的不同结晶程度的方解石脉和围岩的碳酸盐化现象。双河重晶石-萤石矿属于第二阶段，见细晶紫色萤石产出。



(a.靠近矿体附近的灰岩中有大量方解石细脉充填; b.条带状萤石矿; c.团块状、角砾状萤石矿; d.矿体附近的方解石团块)

图5 矿体局部地质特征

Fig.5 Local geological characteristics of ore bodies

3 矿床成因探讨

3.1 成因类型

结合勘查和研究表明, 务川双河重晶石-萤石矿矿体主要产于奥陶系下统红花园组 (O_1h) 生物碎屑灰岩中, 其产出严格受北北西向张性断层控制, 矿体呈脉状、层状产出, 产状陡, 矿体产状与围岩产状不一致, 矿石具有典型的热液充填构造特征, 综合以上现象判定该矿床类型属于热液充填重晶石-萤石矿床。

3.2 成矿物质来源

区内及邻区无岩浆岩出露, 重晶石-萤石矿的成矿作用应与岩浆活动无关, 其成矿物质应来源于区内红花园组及其更老的沉积地层。根据区域地质资料和前人研究表明, 川东南及相邻区下寒武统牛蹄塘组 Ba 的质量分数最高可达 13220×10^{-6} (表 1)^[11]。区域内碳酸盐岩地层中 Ba 含量普遍较低, 而下寒武统牛蹄塘组 Ba 的含量明显高于而其他地层中, 因此, 下寒武统牛蹄塘组等黑色岩系最有可能为双河重晶石-萤石矿床的成矿提供 Ba 源。

表 1 川东南及邻区下寒武统地层 Ba 含量^[11]

Table 1 Ba content in lower Cambrian strata in Southeast Sichuan and adjacent areas

地层名称	地层代号	岩性	Ba/ $\times 10^{-6}$
震旦系上统陡山沱组	Z_2d	深灰、黑色粉砂质页岩	1135
寒武系下统牛蹄塘组	C_1n	深灰、黑色粉砂质页岩	13220
寒武系下统清虚洞组	C_1q	灰色、深灰色白云质灰岩	含Ba层
寒武系中统高台组	C_2g	黑色页岩	4260
寒武系上统毛田组	C_3m	深色灰岩	200~1547
奥陶系下统桐梓组	O_1t	深灰色灰岩	728~1761
奥陶系下统红花园组	O_1h	灰色、深灰色灰岩	赋矿层
奥陶系上统五峰组	O_3w	黑色页岩	1715

务川位于川东南—黔西北膏盐岩及含钾性成矿区,寒武系清虚洞组(C_1q)含膏白云岩系厚度达 155 m^[11]。在彭水上寒武统发现盐泉和石膏,黔东北的沿河县也有盐泉发现,务川盐泉多处于断裂带,已干枯;且重晶石中的硫同位素组成($\delta S=23\% \sim 36\%$)和这一区域寒武系广泛发育的蒸发岩的硫同位素组成($\delta S=23.1\% \sim 29.7\%$)相似^[12],这表明研究区成矿物质中的硫元素主要来源于该区的寒武系蒸发岩。

根据大量矿体围岩成分分析结果,赋矿地层的化学成分以 CaO 含量较高、MgO 较低为特征,不同地层岩石中 CaO、MgO、SiO₂ 含量存在明显差异。含矿层桐梓组→红花园组的含矿性增加,即主要容矿层红花园组中 CaO、SiO₂, 平均含量最高,桐梓组 CaO 含量最低。桐梓组 MgO 含量最高,红花园组则最低。这种变化特征表明含活泼性 CaO 高的红花园组具有良好的成矿环境,即热液与围岩能够更好地发生离子交换(带出部分 CaO, 带入部分 SiO₂)。加之红花园组、桐梓组主要赋矿围岩裂隙发育,渗透率高,诸多因素导致其为良好的赋矿层。

上震旦统陡山沱组—下寒武统明心寺组富含 F 的地层(F 的质量分数高达 0.57~1.467,远高于 F 的克拉克值 0.05)(表 2)^[11],经地层水及大气降水淋滤、萃取后,将 F 和其他成矿元素带入成矿热流体场汇聚、富集,在地温梯度和压力的驱动下,热液上涌至最有利于赋矿的下奥陶统红花园组、桐梓组中成矿。

表 2 川东南邻区震旦—寒武系地层不同岩性 F 含量^[11]
Table 2 F content in different lithology of Sinian-Cambrian strata in Southeast Sichuan and adjacent areas

地层名称	地层	岩性	F / %
寒武系下统明心寺组	C_{1mx}	页岩	0.60-0.76
寒武系下统牛蹄塘组	C_{1n}	灰色页岩	1.42-1.46
震旦系上统陡山沱组	Z_2d	白云岩	0.57-0.76

3.3 成矿过程

在 F 的所有络合物形式中, F 同 Na 及 F 同 Mg 的络合物对 F 的迁移起着重要作用,由于 NaF 较 CaF⁺的溶解度大,因此 Na 在地下水中的增加,往往加大了 CaF₂ 的不饱和性;其他条件相同时,地下水中的 F 含量是随着 Na/Ca 比值的增大而增加的。因此,当地下水富 Na 时,有利于 CaF₂ 从岩石中析出到溶液中。川东南地区萤石包裹体

液相成分中富含 NaCl^[13],显示出在成矿流体中 Na 对 F 的迁移富集作用。地下热液中 F 含量随 MgO 的增大而增加, Mg/Ca 值的增大,利于 F 的迁移,而 Ca 的增加则促使 F 沉淀, Mg²⁺ 的增加有利于 F 的搬运和富集。

Ba 不能以 BaSO₄ 形式运移,因为 BaSO₄ 的溶解度很小,例如 25~100℃ 时纯水中的 BaSO₄ 的溶解度仅有 2~4×10⁻⁶。重晶石溶解度随温度、压力和电解质的增加而增大。在海水中含或富含 NaCl 时, BaSO₄ 的溶解度会大幅度提高,且 Ba²⁺ 与 Cl⁻ 结合成 BaCl₂, BaCl₂ 在水中具有很高的溶解度和稳定性。川东南地区成矿热流体中富 NaCl,导致 Ba 从氯化物卤水和岩石中析出,并以 BaCl₂ 等形式进行迁移。此外, Ba 也易被含 F 的溶液转移并集中到热流体中。

整个成矿过程是复杂的地球化学的演化过程,将其简述为:以牛蹄塘组为代表的上震旦统一寒武统黑色岩系中的 Ba 含量高,最有可能为成矿热液提供足够的 Ba;寒武系蒸发岩系中的 S 同位素组成与矿物重晶石中的 S 同位素相似,说明寒武系蒸发岩系为成矿提供了 S 元素;上震旦统陡山沱组—下寒武统明心寺组富 F 的地层,最有可能为成矿提供 F 源;下奥陶统赋矿地层中含活泼性 CaO 高,下伏碳酸盐岩地层同样可为成矿提供足够的 Ca。成矿物质经地层水和大气降水淋滤、溶解、萃取后,使成矿元素汇聚到成矿热液中,在燕山运动晚期,形成了一系列的断裂,含矿热流体在构造作用力和地层温压梯度的驱动下,沿断裂带上涌至最有利成矿的下奥陶统灰岩地层中后,受到湄潭组厚层泥页岩的遮挡而停止向上运移,随着温度和压力的降低, BaSO₄ 和 CaF₂ 结晶、成矿。

4 讨论与结论

(1) 务川双河重晶石-萤石矿成矿过程中受奥陶系下统红花园组地层和燕山运动晚期形成的北西向张性断层的双重因素控制,并伴随着 F、Ba 等元素的地球化学的演化,最终形成一系列北西向层状、似层状的萤石、重晶石伴生矿脉;且北西向导矿构造形成于奥陶系湄潭组之前,构造未穿过湄潭组。贵州务川双河重晶石-萤石矿属于后期热液充填矿床,成矿物质来源于红花园组及更老的沉积地层。

(2) 研究区及其外围务川、沿河等地区奥陶

系下统红花园组地层分布较广泛，区内北西向构造较发育，重晶石、萤石成矿地质条件较为优越，具有较好的成矿潜力和找矿远景。

参考文献：

- [1] 王吉平, 商朋强, 牛桂芝. 中国萤石矿主要矿集区及其资源潜力探讨[J]. 化工矿地质, 2010, 32(2):87-94.
WANG J P, SHANG P Q, NIU G Z. Discussion on the main ore concentration areas and resource potential of fluorite mines in China[J]. Geology of Chemical Minerals, 2010, 32(2):87-94.
- [2] 殷科华, 吕天权, 翁申富. 德江县大元萤石矿床地质特征及控矿因素[J]. 贵州地质, 2008, 96(3):196-200.
YIN K H, LV T Q, WENG S F. Geological characteristics and ore-controlling factors of Dayuan fluorite deposit in Dejiang County[J]. Guizhou Geology, 2008, 96(3):196-200.
- [3] 侯兵德. 沿河丰水岭萤石矿地质特征及成因浅析[J]. 西部探矿工程, 2011(5):149-156.
HOU B D. Analysis on the geological characteristics and genesis of the fluorite mine in Fengshuiling along the river[J]. Western Exploration Engineering, 2011(5):149-156.
- [4] 邹灏, 徐旃章, 张寿庭, 等. 重庆彭水火石垭重晶石-萤石矿床控矿因素与成因[J]. 成都理工大学学报(自然科学版), 2013, 40(1):89-96.
ZOU H, XU Z Z, ZHANG S T, et al. Ore-controlling factors and genesis of the Huoshiya barite-fluorite deposit in Pengshui, Chongqing[J]. Journal of Chengdu University of Technology (Natural Science Edition), 2013, 40(1):89-96.
- [5] 陈云明, 刘志臣. 贵州务川地区重晶石—萤石矿床地质特征及找矿方向[J]. 西部探矿工程, 2014, 26(11):141-144.
CHEN Y M, LIU Z C. Geological characteristics and prospecting direction of barite-fluorite deposits in Wuchuan area of Guizhou[J]. West China Prospecting Engineering, 2014, 26(11):141-144.
- [6] 贵州省地质调查院. 贵州省区域地质志 [M]. 北京: 地质出版社, 2017.
Guizhou Provincial Geological Survey Institute. Regional geology of Guizhou Province[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2017.
- [7] 冯学仕, 王尚彦. 贵州省区域矿床成矿系列与成矿规律 [M]. 北京: 地质出版社, 2004.
FENG X S, WANG S Y. The mineralization series and laws of regional mineral deposits in Guizhou Province[M]. Geological Publishing House, 2004.
- [8] 贵州地矿局 108 地质大队. 1: 20 万正安幅区调报告 [R]. 1972.
108 Geological Brigade, Guizhou Bureau of Geology and Mineral Resources. 1: 200, 000 Zheng'an Area survey report [R]. 1972.
- [9] 贵州地矿局 108 地质大队. 1: 20 万南川幅区调报告 [R]. 1976.
108 Geological Brigade, Guizhou Bureau of Geology and Mineral Resources. 1: 200, 000 Nanchuan Area survey report [R]. 1976.
- [10] 贵州地层古生物工作队. 贵州各时代地层分区图及对比简表 [R]. 1975.
Guizhou Stratigraphy and Paleontology Task Force. Stratigraphic zoning map and comparison table of various eras in Guizhou [R]. 1975.
- [11] 中国地质大学, 成都理工大学. 川东南(武陵山)地区重晶石-萤石矿成矿控制条件及其时、空演变特征与资源评价 [R]. 2012.12.
China University of Geosciences, Chengdu University of Technology. Barite-fluorite mineralization control conditions and its temporal and spatial evolution characteristics and resource evaluation in the southeastern Sichuan (Wulingshan) area [R]. 2012.12.
- [12] 王淑丽, 郑绵平, 焦健. 上扬子区寒武系蒸发沉积相及成钾潜力分析 [J]. 地质与勘探, 2012, 48(5): 85-96.
WANG S L, ZHEN M P, JIAO J. Analysis of the cambrian evaporative sedimentary facies and potassium formation potential in the upper Yangtze Region[J]. Geology and Prospecting, 2012, 48(5): 85-96.
- [13] 潘忠华, 范德廉. 川东南脉状萤石—重晶石矿床同位素地球化学 [J]. 岩石学报, 1996, 12(1): 127-136.
PAN Z H, FAN D L. Isotope geochemistry of vein-like fluorite-barite deposits in Southeastern Sichuan[J]. Acta Petrologica Sinica, 1996, 12(1): 127-136.

(下转第 41 页)