

浙江萤石矿床的稀土元素地球化学特征*

蒋叙良 李长江

(浙江省地质矿产研究所, 杭州)

提 要: 文章根据浙江14个萤石矿床(点)的94个萤石和49个赋矿岩石样品的稀土元素分布特征, 将萤石矿床分为两种类型: 即轻稀土富集型(萤石的 $\Sigma\text{REE} = 30 \times 10^{-6} \sim 80 \times 10^{-6}$, $Y = 10 \times 10^{-6} \sim 50 \times 10^{-6}$, $\Sigma\text{Ce}/\Sigma Y \geq 1$, $\text{La}/Yb > 6$); 重稀土富集型(萤石的 $\Sigma\text{REE} = 40 \times 10^{-6} \sim 70 \times 10^{-6}$, $Y = 30 \times 10^{-6} \sim 110 \times 10^{-6}$, $\Sigma\text{Ce}/\Sigma Y < 1$, $\text{La}/Yb < 3$)。前者从早阶段到晚阶段, 萤石的 ΣREE 及Y含量趋于减小, LREE/HREE及La/Yb值增大; 后者从早期到晚期, 萤石的 ΣREE 和Y含量以及LREE/HREE和La/Yb比值变化则相反。轻稀土富集型萤石的矿床规模越大, 萤石与未蚀变围岩的REE含量差值越大; 重稀土富集型萤石的矿床规模越大, 萤石与未蚀变围岩的REE含量差值越小。

主题词: 萤石矿床 稀土元素地球化学 浙江

稀土元素(REE)地球化学研究在热液矿床中的应用, 已日益受到人们的重视。作者^①曾将REE三元混合模式用于萤石成矿物质来源的研究。本文根据浙江14个矿床(点)的94个萤石样品和49个地层岩石样品的REE分析数据^②, 对不同地质构造环境中两种不同成因

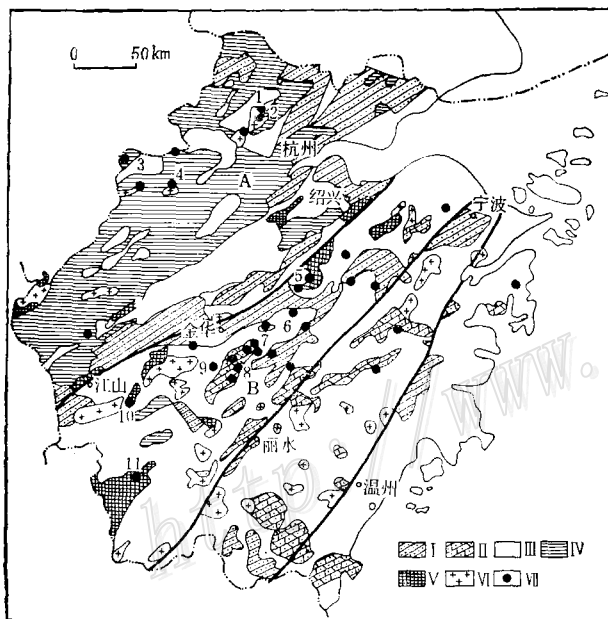


图1 浙江省萤石矿床分布略图

I—白垩系沉积盆地; II—白垩系火山-沉积盆地; III—上侏罗统火山岩; IV—古生代沉积岩; V—前寒武系变质岩; VI—岩浆岩; VII—萤石矿床: 1—虞村; 2—银子山; 3—芦塘; 4—笔架尖; 5—华溪; 6—南山坑; 7—杨家; 8—余山头; 9—后树; 10—湖山; 11—八都; A—浙西拗陷; B—浙中隆起

Fig. 1. Diagrammatic geological map of Zhejiang Province, showing distribution of fluorite deposits.

I—Cretaceous sedimentary basin; II—Cretaceous volcanic-sedimentary basin; III—Upper Jurassic volcanic rocks; IV—Paleozoic sedimentary rocks; V—Precambrian metamorphic rocks; VI—Magmatic rocks; VII—Fluorite deposits: 1—Yucun; 2—Yinzishan; 3—Lutang; 4—Bijiajian; 5—Huaxi; 6—Nanshankeng; 7—Yangjia; 8—Yushantou; 9—Houshu; 10—Hushan; 11—Badu; A—West Zhejiang depression B—Central Zhejiang upwarping.

蒋叙良, 男, 55岁, 1960年毕业于重庆地质学校。邮政编码: 310007

* 本文系浙江省自然科学基金资助项目(489008项目)内容的一部分。1991年7月收稿, 1991年11月修改回

① 李长江、蒋叙良、谢鉴标, 1988, 萤石矿床的REE三元混合模式研究, 浙江地质科技情报, 第2期

② 部分矿床(点)的数据分别引自梁修睦等(1986)、杨益明等(1987)、胡向明等(1988)、韩文彬等(1989)的萤石矿床专题研究报告

机制的萤石矿床的 REE 地球化学特征作进一步研究,旨在探讨 REE 对萤石成矿作用过程和找矿评价的指示意义。

1 成矿地质背景及矿床特征概述

浙江主要萤石矿床分布概况如图 1 所示。

江山—绍兴断裂的北西侧海西—印支拗陷区,简称浙西拗陷,萤石矿床(点)主要产于拗陷区(带)中块断隆起或褶皱轴部的花岗岩体接触带断裂中。赋矿围岩主要为燕山期花岗岩类,其次是早古生代沉积岩和晚侏罗世火山岩。

断裂带南东侧为江山—绍兴断裂带和丽水—宁波断裂带夹持的前寒武纪基底隆起区(带),简称浙中隆起,集中分布了浙江 70% 以上的萤石矿床,并主要产于该隆起背景上既有中生代火山岩又在火山岩(J_3)之上形成的白垩纪断陷(沉积)盆地及边缘断裂带中。赋矿围岩以上侏罗统(J_3)火山岩为主,其次是白垩系红色沉积岩、火山沉积岩。少数矿床产

表 1 主要矿床地质特征简表

Table 1. Geological characteristics of main fluorite deposits in Zhejiang Province

矿床名称	构造背景	赋矿围岩	围岩蚀变	控矿构造	矿石类型	成因机制	规模
庚村	浙西拗陷	花岗岩、花岗闪长岩(γ_2^2 、 γ_2^3)、火山岩(J_3I)、沉积岩(O_3y)	主要有绢云母化、硅化、高岭土化和黄铁矿化、绿泥石化等,蚀变带宽度 $n \sim 20m$ (个别 $>20m$)	岩体接触带断裂,走向主要为 NW、NE、近 EW	以石英萤石型、萤石型为主,萤石石英型次之,局部有锆钡石萤石型、重晶石萤石型(庚村)等	晚白垩世地热水循环淋滤汲取成矿	大型
新桥芦塘		花岗岩($\gamma_2^2 \sim \gamma_2^3$)、(岩体侵入于 $\epsilon \sim O$ 地层中)					大型
泗岭笔架尖		花岗岩($\gamma_2^2 \sim \gamma_2^3$)、(岩体侵入于 $\epsilon \sim O$ 及 J_3h 地层中)					小型矿点
华溪	浙中隆起	芙蓉山块断隆起	变质岩($An\epsilon$)	隆起边缘次级构造	石英萤石型和萤石型为主,其次为萤石石英型	晚白垩世地热水深循环淋滤汲取成矿	中型
八都		龙泉—八宝山块断隆起	变质岩($An\epsilon$)、花岗闪长岩(γ_2^2)	岩体接触带断裂,主要为 NW 向			大型
南山坑		南岸块断隆起	火山岩(J_3g)	隆起边缘次级构造	主要为萤石型、石英萤石型,其次为萤石石英型、方解石萤石型,局部出现冰长石萤石型和黄铁矿萤石型(后树)以及重晶石萤石型(佐村)、硫化物萤石型(毫石)等		中型
三溪佐村		嵊县断陷盆地边缘	火山岩(J_3g-J_3x)、沉积岩(K_1c)	控盆断裂及次级构造,主要为 NE 向			大型
杨家余山头		武义断陷盆地边缘	火山岩(J_3x)				大型
茆塘塘头		武义断陷盆地	沉积岩、火山沉积岩(K_1c)	控盆断裂及次级构造			中型矿点
			沉积岩(K_1c 、 K_1f)				大型
后树		武义断陷盆地边缘	火山岩(J_3g 、 J_3x)、次火山岩	控盆断裂			大型
湖山		湖山断陷盆地	火山岩、火山沉积岩(K_1c 、 K_1g)	控盆断裂及次级构造			大型
枫林		永康断陷盆地边缘	火山岩(J_3x)	控盆断裂及次级构造			中型

于块断隆起的花岗岩侵入接触带附近的变质岩 (An ϵ) 中。

浙江萤石矿床主要属典型的断裂充填型脉状矿床, 表1给出了一些主要矿床(点)的地质特征。

浙江萤石矿床曾长期被归属于火山-岩浆或次火山热液矿床^{①②}。自李长江^{③④}对这一传统观点提出异议以来, 近年的研究已证实, 浙江萤石成矿年龄为 $70 \times 10^6 \sim 90 \times 10^6$ a 左右, 与赋矿的火山岩或花岗岩成岩年龄之间存在 $40 \times 10^6 \sim 70 \times 10^6$ 左右的时差, 它们是在火山喷发物或侵入的花岗岩浆已固结成岩并遭受风化剥蚀之后形成的^③, 矿床形成主要与晚白垩世地热水环流汲作用有关^{⑤⑥④,⑤}, 并可进一步分为深循环淋滤汲取(深循环型)和浅循环淋滤汲取(浅循环型)两种机制: 大致以江山-绍兴断裂为界, 浙东南以前者为主, 氟主要来自赋矿岩石 (J_3, K_1) 下伏的基底变质岩 (An ϵ ch); 浙西北则以后者为主, 氟主要来自赋矿围岩 (已固化的花岗岩和/或晚震旦世一下古生代地层等)。

2 赋矿岩石的 REE 分布特征

表2是各类萤石矿床赋矿岩石的 REE 含量和特征参数值, 图2为经球粒陨石标准化的

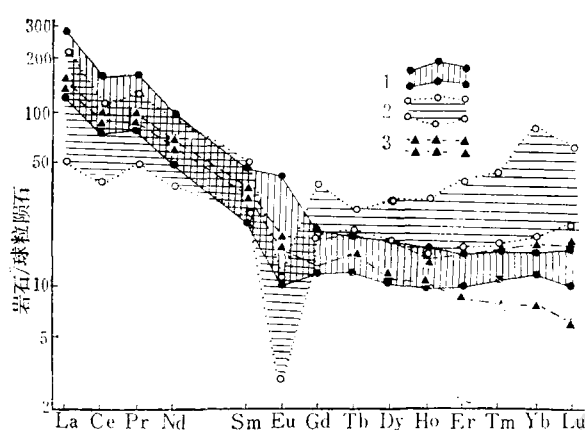


图2 萤石矿床围岩的 REE 分布模式

1—火山岩的分布范围; 2—花岗岩的分布范围; 3—变质岩的分布范围

Fig. 2. Chondrite-normalized REE patterns of host rocks of fluorite deposits.

1—Range of volcanic rocks; 2—Range of granite; 3—Range of metamorphic rocks.

REE 分布模式曲线。为便于对比, 图表中把成矿地质环境类似的福建建阳垵潭、广东河源到吉萤石矿床围岩的 REE 数据也一并列上。根据这些资料可得出如下几点:

(1) 赋矿火山岩、变质岩和花岗岩 Σ REE 含量 (不包括 Y) 平均值分别为 222.65×10^{-6} 、 211.51×10^{-6} 和 187.07×10^{-6} 。其中花岗岩的 REE 含量略低于其它二类岩石, 但 Y 含量则显著高于火山岩和变质岩, 前者平均为 79.87×10^{-6} , 后者为 23.88×10^{-6} 和 23.47×10^{-6} 。三类岩石的 REE 分布模式曲线在总体上均呈右倾斜的轻稀土富集型, 仅是花岗岩相对地

更富集重稀土, 因而 $\Sigma Ce / \Sigma Y$ 、 La / Yb 比值小于其它二类岩石。

(2) 浙中隆起区火山岩和变质岩的稀土元素丰度和组成特征以及分布模式曲线具有明显的相似性, 暗示了该区中生代火山岩浆来源可能与基底岩石的重熔作用有关。对于这一问

① 浙江省区域地质调查大队, 1982, 浙江省萤石成矿远景区划说明书 (1/50 万)

② 李长江, 1984, 我国东南地区萤石矿源建造之初见, 华东非金属矿情报会议交流论文

③ 李长江, 1984, 有关脉状萤石矿床成矿预测的若干问题, 浙江地质科技情报, 第3期

④ 李长江、蒋叙良, 1987, 有关萤石矿床地质的若干问题讨论, 地矿部“七五”“东火”项目会议交流论文

⑤ 李长江、蒋叙良, 1988, 浙江省义乌市南山坑光学萤石矿床的成矿条件和成矿机制研究报告

表 2 萤石矿床赋矿岩石的REE含量和参数表(10⁻⁶)
Table 2. REE contents and parameters of host rocks of fluorite deposits (in 10⁻⁶)

矿区	岩 性	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	$\Sigma \text{REE} + \text{Y}$	$\frac{\Sigma \text{Ce}}{\Sigma \text{Y}}$	δEu	$\frac{\text{La}}{\text{Yb}}$
南山坑	流纹质熔结凝灰岩(4)①	46.63	83.58	10.14	34.63	5.95	0.84	5.14	0.92	4.76	0.97	2.79	0.48	2.89	0.43	27.90	228.05	3.93	0.50	16.13
杨家	英安/流纹质熔结凝灰岩(3)	75.48	121.48	15.04	47.53	7.57	2.73	5.21	0.77	3.72	0.76	2.33	0.35	2.02	0.34	20.11	305.44	7.58	1.37	37.37
余山头	英安/流纹质熔结凝灰岩(3)	61.26	119.29	13.79	48.66	7.45	1.64	5.28	0.95	3.68	0.76	2.27	0.38	2.34	0.34	21.45	289.54	6.73	0.82	26.18
湖山	流纹岩、凝灰岩(4)	53.03	68.53	13.22	44.72	7.86	0.77	4.47	0.98	4.19	0.79	2.22	0.41	1.82	0.41	27.36	230.78	4.41	0.39	29.14
菱塘	凝灰岩、泥岩、粉砂岩、灰岩(4)	33.34	64.05	7.94	27.09	5.00	1.16	3.73	0.61	3.16	0.68	1.97	0.35	2.05	0.32	17.96	169.41	4.49	0.86	16.26
后树	流纹质熔结凝灰岩、流纹岩(8)	53.09	92.40	12.04	39.97	7.63	1.10	6.28	1.02	5.62	1.18	3.30	0.52	2.88	0.48	30.30	257.81	4.00	0.52	18.43
华溪	(石英)云母片岩(2)	45.92	88.56	10.92	37.21	7.21	1.45	5.85	1.03	5.51	1.14	3.21	0.53	3.23	0.50	29.17	241.44	3.84	0.72	14.22
八都	黑云斜长片麻岩(5)	49.36	91.89	10.43	38.70	6.99	1.16	3.87	0.76	3.47	0.66	1.67	0.23	1.39	0.17	17.77	228.52	6.62	0.67	35.51
垌潭	黑云斜长片麻岩(8)	46.37	68.54	9.31	37.03	6.44	1.32	4.63	0.80	3.92	0.79	2.19	0.37	2.09	0.39	20.05	204.24	4.80	0.77	22.19
庚村	花岗岩、花岗闪长岩(3)	15.05	34.80	5.35	20.08	5.89	0.20	6.33	1.32	7.95	1.74	5.32	0.94	7.23	1.05	57.57	170.82	0.91	0.11	2.08
岩前	二长花岗岩(2)	22.45	41.70	7.37	23.25	7.30	0.13	6.31	1.28	9.36	1.81	8.13	1.34	14.20	1.79	107.40	253.83	0.67	0.06	1.58
笔架尖	黑云母花岗岩(1)	42.08	81.55	8.31	33.00	8.29	0.23	11.84	1.37	6.65	2.23	6.14	1.38	10.64	1.04	114.17	328.92	1.12	0.08	3.95
泗岭	黑云母花岗岩(1)	70.65	96.80	16.30	55.74	8.50	0.70	5.83	1.35	7.57	1.47	4.12	0.67	3.45	0.71	40.33	314.19	3.81	0.31	20.48
到吉	黑云母花岗岩(1)	42.68	76.80	9.74	32.01	3.62	1.11	5.76	1.05	5.65	1.17	3.59	0.61	3.98	0.63	33.33	221.68	3.02	0.62	10.72

注: ①括号内为样品数(后同);由湖北省地质矿产局实验研究中心测试,测试方法ICP(后同)

题拟另文论述。

(3) 浙西拗陷区花岗岩的稀土模式, 呈近似对称的“V”形曲线, Eu亏损明显, 与重熔型(S型)花岗岩稀土分布模式类同。

3 萤石的稀土配分类型

表3综合了区内14个萤石矿床(点)中94个萤石样品的稀土元素含量及特征参数表。

由表中数据可见, 除个别矿床外, 产于中生代火山岩及沉积岩中的萤石矿床(深循环型)与和燕山期花岗岩有关的萤石矿床(浅循环型)有着明显不同的稀土元素地球化学特征。将所有样品的 $\Sigma\text{REE}(\text{La} \rightarrow \text{Lu})$ 和 LREE/HREE 值投在 $\lg(\text{LREE}/\text{HREE})-\Sigma\text{REE}$ 坐标图上(图3), 上述两类矿床的样品分布趋于不同的范围内, 与此相对应, 将萤石稀土元素地球化学特征, 也分为两种类型:

(1) 轻稀土富集型 $\Sigma\text{REE} = 30 \times 10^{-6} \sim 80 \times 10^{-6}$, 平均为 53.50×10^{-6} , $\text{Y} = 10 \times 10^{-6} \sim 50 \times 10^{-6}$, 平均 20.09×10^{-6} 。除个别矿床外, $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y} \geq 1$, $\text{LREE}/\text{HREE} > 4$, $\text{La}/\text{Yb} > 6$, $\delta\text{Eu} = 0.47 \sim 1.67$, 具右倾的稀土分布模式曲线(图4), 杨家、湖山、南山坑、余山头矿床即属此类型。

(2) 重稀土富集型 $\Sigma\text{REE} = 40 \times 10^{-6} \sim 70 \times 10^{-6}$, 平均为 54.82×10^{-6} , $\text{Y} = 30 \times 10^{-6} \sim 110 \times 10^{-6}$, 平均 68.06×10^{-6} 。 $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y} < 1$, $\text{LREE}/\text{HREE} < 3$, $\text{La}/\text{Yb} < 3$ 。该类型按Eu异常的特点又可进一步分为两种情况:(1)

当矿床产于变质岩或花岗岩与变质岩(An ϵ)的接触带断裂时, $\delta\text{Eu} \geq 1$, 如八都、华溪等,

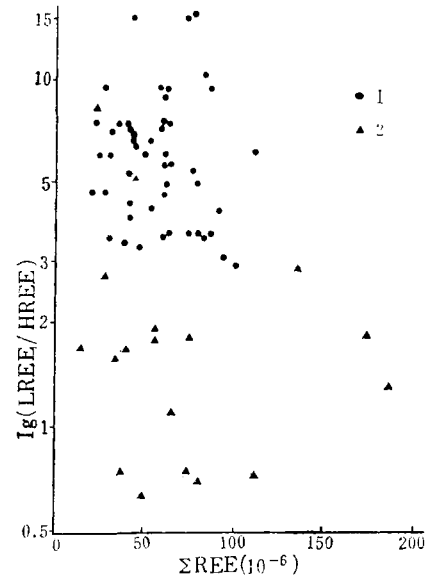


图3 两类萤石的 $\lg(\text{LREE}/\text{HREE})-\Sigma\text{REE}$ 图

1—深循环型萤石; 2—浅循环型萤石

Fig. 3. $\lg(\text{LREE}/\text{HREE})$ versus ΣREE diagram for two types of fluorite. Solid circles stand for deep circulation type fluorite whereas solid triangles for shallow circulation type.

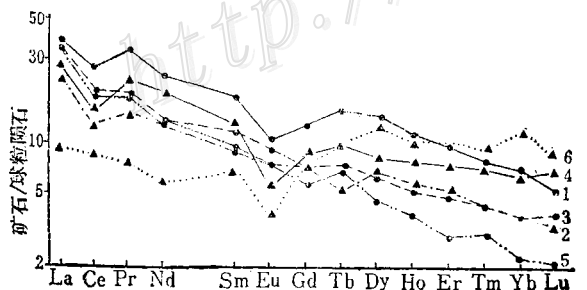


图4 产于火山岩中萤石的REE分布模式

1—南山坑; 2—杨家; 3—余山头; 4—湖山; 5—菱塘; 6—后树

Fig. 4. Chondrite-normalized REE patterns of fluorite from volcanic rocks.

1—Nangshankeng; 2—Yangjia; 3—Yushantou; 4—Hushan; 5—Jiaotang; 6—Houshu.

福建的垵潭矿床也属此类, 其稀土分布模式曲线通常呈近水平状的类陨石型(图5); (2) 当矿床产于花岗岩与其它类型的岩石(如早古生代沉积岩或中生代火山岩等)的接触带断裂

表 3 不同矿床中萤石的REE含量和参数表 (10^{-6})
Table 3. REE contents and parameters of fluorite from various fluorite deposits (in 10^{-6})

成因 机制	矿床	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	$\frac{\sum \text{REE}}{\text{Y}}$	$\frac{\sum \text{Ce}}{\sum \text{Y}}$	$\frac{\text{LREE}}{\text{HREE}}$	δEu	$\frac{\text{La}}{\text{Yb}}$	$\frac{\text{Y}}{\sum \text{REE}}$
深 循 环 型	南山坑 (7)	12.22	27.20	3.96	14.97	3.83	0.76	4.22	0.76	4.30	0.80	2.01	0.26	1.32	0.16	53.84	130.63	0.94	4.54	0.64	9.26	0.412
	杨家 (8)	7.96	12.50	1.88	7.96	1.91	0.54	2.22	0.26	2.08	0.42	1.09	0.14	0.72	0.10	24.36	64.14	1.01	4.66	0.89	11.06	0.380
	余山头 (16)	11.18	18.60	2.23	8.11	2.46	0.67	2.28	0.38	1.87	0.39	1.02	0.14	0.73	0.12	14.35	64.53	2.03	6.25	1.07	15.32	0.222
	湖山 (24)	8.76	15.28	2.00	12.02	2.74	0.38	2.67	0.44	2.49	0.57	1.58	0.24	1.26	0.22	22.24	72.88	1.30	4.34	0.47	6.95	0.305
	塘头 (1)	11.80	22.63	3.19	12.39	2.92	1.53	3.25	0.66	2.87	0.48	1.10	0.18	0.66	0.08	25.21	88.95	1.58	5.97	1.67	17.88	0.283
	菱塘 (4)	11.24	17.55	2.39	7.70	1.60	0.56	1.70	0.33	1.31	0.26	0.61	0.10	0.42	0.06	12.61	58.44	2.36	8.57	1.14	26.76	0.216
	四百棚 (2)	13.93	25.99	3.59	13.85	3.35	1.05	3.50	0.59	3.06	0.56	1.22	0.16	0.72	0.08	35.12	106.77	1.38	6.26	1.00	19.35	0.329
	后树 (15)	2.96	7.84	0.92	3.37	1.38	0.28	2.15	0.52	4.24	0.73	2.06	0.30	2.35	0.25	36.97	66.32	0.34	1.33	0.55	1.23	0.557
浅 循 环 型	庚村 (2)	3.02	7.50	1.53	5.47	2.64	0.71	3.99	1.06	7.47	1.55	4.83	0.79	5.49	0.78	45.72	92.52	0.29	0.80	0.74	0.55	0.494
	笔架尖 (4)	4.69	9.09	1.86	7.86	2.70	0.54	6.00	0.93	6.41	1.72	4.36	0.85	5.33	0.61	111.65	165.20	0.20	1.04	0.46	0.88	0.676
	泗岭 (1)	4.02	8.54	1.45	7.44	1.75	0.14	3.63	0.69	4.19	0.74	2.13	0.34	2.72	0.39	27.00	65.17	0.56	1.57	0.18	1.48	0.414
	岩前 (2)	6.44	14.49	1.98	7.30	2.94	0.15	3.54	1.02	7.79	1.77	6.35	1.22	10.19	1.28	86.99	153.54	0.28	1.00	0.16	0.63	0.567
	到吉 (2)	11.40	27.46	3.98	14.87	6.24	1.82	8.64	1.97	13.81	2.70	8.06	1.34	9.75	1.45	107.70	221.14	0.42	1.38	0.83	1.17	0.487
	华溪 (2)	5.62	12.73	1.80	8.13	2.57	1.96	4.30	1.17	7.88	1.63	4.11	0.60	3.51	0.47	73.17	129.54	0.33	1.35	2.01	1.60	0.565
	八都 (2)	7.93	17.99	2.69	10.17	3.46	1.31	4.07	1.01	6.97	1.55	4.73	0.69	4.36	0.55	63.84	131.31	0.50	1.78	1.18	1.82	0.486
	垌潭 (2)	18.78	38.48	6.15	29.62	10.36	3.64	13.01	2.16	13.63	3.02	8.40	1.16	6.97	0.99	122.59	278.96	0.62	2.17	1.08	2.69	0.439

注: 为便于对比, 表中列入了广东河源到吉和福建垌潭两萤石矿床的REE数据

图 5 产于变质岩中萤石的 REE 分布模式

1—华溪；2—八都；3—垵潭
Fig. 5. Chondrite-normalized REE patterns of fluorite for metamorphic rocks.
1—Huxi; 2—Badu; 3—Huitan.

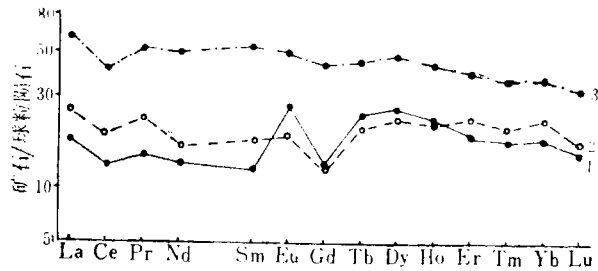
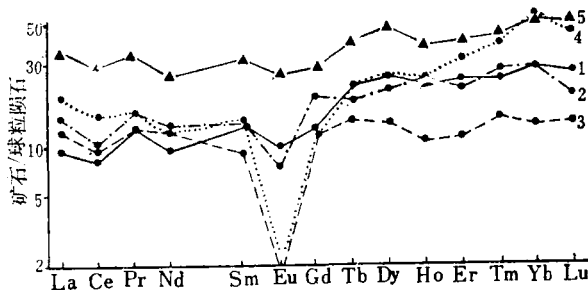


图 6 产于花岗岩中萤石的 REE 分布模式

1—庾村；2—笔架尖；3—泗岭；4—岩前；5—到吉
Fig. 6. Chondrite-normalized REE patterns of fluorite from granite.
1—Yucun; 2—Bijiajian; 3—Siling; 4—Yanqian; 5—Daoji.

处时， $\delta Eu < 1$ ，呈略具向左倾的稀土元素分布模式曲线（图 6），如庾村、泗岭及广东的到吉等矿床。

此外，从表 4 可以看出，尽管两类矿床的萤石的稀土元素均以 La→Nd 为主，但轻、中、重稀土组成比例却明显不同。其中轻稀土富集型萤石平均分别为 $\Sigma La \rightarrow Nd = 74.96\%$ ， $\Sigma Sm \rightarrow Ho = 19.39\%$ ， $\Sigma Er \rightarrow Lu = 5.56\%$ ，而重稀土富集型萤石 $\Sigma La \rightarrow Nd = 52.69\%$ ， $\Sigma Sm \rightarrow Ho = 29.57\%$ ， $\Sigma Er \rightarrow Lu = 17.76\%$ 。

研究表明^[5]，轻稀土富集型萤石的形成主要与晚白垩世地热水深循环淋滤汲取作用有关，氟主要来自赋矿岩石（ J_3-K_1 ）下伏的基底变质岩（ $An \in ch$ ），而重稀土富集型萤石主要是晚白垩世大气降水经浅部循环淋滤汲取作用形成，氟主要来自矿床的直接围岩。在前者热液作用的晚期阶段，往往有许多方解石沉淀并形成从石英-萤石脉向下变为萤石-方解石脉或单一方解石脉的垂直分带，而在后者却较少出现方解石，即使有含量也很少。这表明，在前一类矿床的成矿流体中除了 Cl^- 、

表 4 两类矿床中萤石的 REE 组成百分比
Table 4. REE composition percentage of fluorite from two types of fluorite deposits

成因机制	赋矿围岩	矿床	$\Sigma La-Nd$	$\Sigma Sm-Ho$	$\Sigma Er-Lu$
深循环型	火山岩 (Mz) 与沉积岩 (Mz)	杨家 (8) ①	78.10	17.44	4.45
		南山坑 (7)	75.99	19.13	4.88
		余山头 (16)	79.01	16.04	4.01
		湖山 (24)	75.59	18.10	6.40
		西畈 (1)	70.84	24.53	4.63
		塘头 (1)	78.45	18.35	3.20
		菱塘 (4)	84.84	12.57	2.60
		四百壩 (2)	80.40	16.65	2.95
		后树 (5)	51.40	31.70	16.90
		平均	74.96	19.39	5.56
浅循环型	花岗岩 ($\gamma_3^s \sim \gamma_3^d$) 与沉积岩 ($AnMz$)	庾村 (2)	45.35	33.25	21.40
		泗岭 (1)	56.20	29.20	14.60
		笔架尖 (4)	44.03	34.13	21.83
		岩前 (2)	61.25	19.65	19.15
		到吉 (2)	53.00	29.06	17.95
	变质岩 ($An \in$)	华溪 (2)	50.07	34.54	15.39
		八都 (2)	59.22	26.62	14.17
		垵潭 (2)	59.95	29.25	10.80
		平均 ②	52.69	29.57	17.76

① 括号内为样品数；② 平均数中未计到吉、垵潭两矿床

F^- 外, 还含有较多的 CO_3^{2-} 。一般, 在简单的水-氯化物溶液中, 中-重稀土元素溶解度逐渐降低, 当有 F^- 和 CO_3^{2-} 参与溶液时, 稀土元素的氟及碳酸盐络合物的稳定性为从 $La \rightarrow Lu$

增大。REE 离子进入萤石晶格的量一般取决于成矿条件下的稀土络合物的稳定常数及自由稀土元素离子与 Ca^{2+} 的相对半径。因此, 本区萤石矿床在稀土元素地球化学特征上的差异可能与两类矿床的形成机制和矿质来源以及成矿流体组成不同等因素有关。

4 不同矿化阶段萤石的REE特征

浙江萤石矿床往往具有多阶段矿化的特征。表 5 和图 7 分别为一些主要萤石矿床中不同矿化阶段萤石的稀土元素含量和特征值以及分布模式曲线。由此可看出, 不同阶段的萤石在REE 含量、分布模式曲线等特征上的差异也与矿床的成因机制有关。浙中隆起区与深循环淋滤汲取作用有关的萤石, 其REE 含量(包括Y)随矿化由早阶段向晚阶段发展趋于减小, 分布模式曲线显示了明显的相似性和同步性, 均属右倾斜的轻稀土富集型, 除个别矿床外, $LREE/HREE$ 、 La/Yb 比值由早至晚呈增高趋势, 重稀土元素的含量经球粒陨石标准化后最大值在早、晚矿化阶段都在 Tb-Dy 附近(图 7a)。而与浅循环作用有关的矿床, 从早期阶段到晚阶段萤石的REE 含量(包括Y)表现为递增趋势, 分布模式曲线呈现近水平或略左倾斜的轻稀土亏损型($HREE$ 相对于 $LREE$ 富集), $LREE/HREE$ 、 La/Yb 比值从早至晚由大变小, 重稀土元素经球粒陨石标准化后含量的最大值, 在不同矿化阶段出现的部位明显不同, 即早期晶出的萤石最大值靠近 Tb(Dy), 而晚阶段萤石最高值漂移至 Yb 附近(图 7b)。

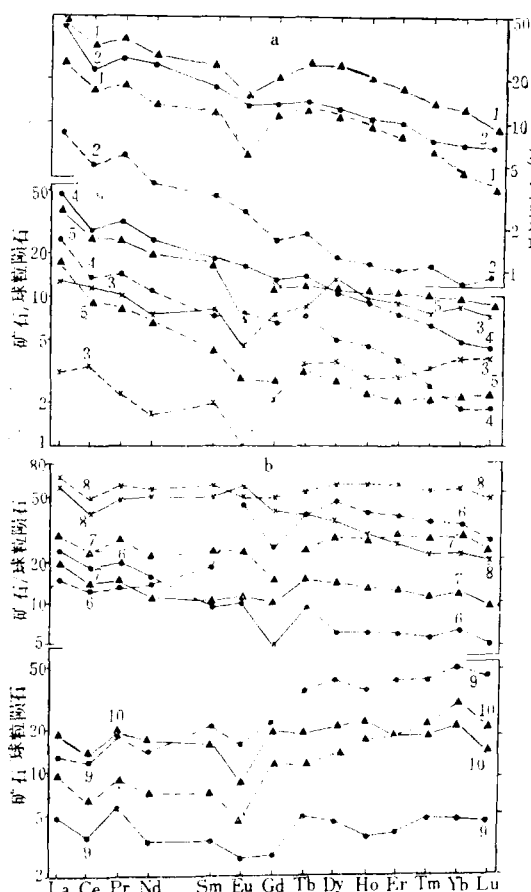


图 7 不同阶段萤石的REE丰度及其型式变化
a. 与深循环作用有关的萤石矿床: 1—南山坑; 2—杨家; 3—后树; 4—余山头; 5—湖山; b. 与浅循环作用有关的萤石矿床: 6—华溪; 7—八都; 8—垵潭; 9—虞村; 10—笔架尖; 实线表示早阶段萤石; 虚线表示晚阶段萤石

Fig. 7. Chondrite-normalized REE patterns of fluorite formed at different stages.
a. Fluorite deposits related to deep circulation: 1—Nanshankeng; 2—Yangjia; 3—Houshu; 4—Yushantou; 5—Hushan; b. Fluorite deposits related to shallow circulation: 6—Huaxi; 7—Badu; 8—Huitan; 9—Yucun; 10—Bijiajian. Solid lines stand for early stage fluorite, while broken lines for late stage fluorite.

稀土元素中碱性最大的是 La, 按原子序数增加, 元素碱性减弱, 酸性增强。在碱性溶液中 ΣY 较 ΣCe 的活动性强(相对), 可溶性大, 不易析出和沉淀; 在酸性溶液中, 则有利于 ΣY 稀土沉淀。因此, 与深循环作用有关的萤石矿床中萤石的 $LREE/HREE$ 、 La/Yb 、 La/Y 比值, 从早期到晚阶段矿化不断增大, 反映了在成矿过程中流体的碱度逐渐增强。这与该类萤石矿床

表5 两类矿床不同矿化阶段萤石的REE含量和参数表 (10^{-6})Table 5. REE contents and parameters of fluorite formed at different mineralization stages in two different types of fluorite deposits (in 10^{-6})

成因 机制	矿床	矿化 阶段	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Σ REE + Y	LREE δ Eu HREE	$\frac{La}{Yb}$	$\frac{La}{Y}$	
深 循 环 型	南山坑	早	14.78	31.50	4.56	17.73	5.09	1.21	6.76	1.34	8.29	1.57	4.03	0.50	2.60	0.31	104.50	204.77	2.95	0.70	5.68	0.141
		晚	7.71	15.82	2.31	7.63	2.39	0.43	3.35	0.67	3.82	0.71	1.57	0.20	0.80	0.08	51.35	98.84	3.24	0.52	9.64	0.150
	杨家	早	13.80	21.18	3.26	11.79	3.56	0.97	4.19	0.71	4.00	0.80	2.11	0.26	1.39	0.20	48.93	120.15	4.21	0.85	9.93	0.282
		晚	3.87	5.96	0.90	3.23	0.71	0.22	0.78	0.14	0.63	0.12	0.32	0.05	0.18	0.04	5.37	22.52	6.59	0.99	21.50	0.721
	余山头	早	15.25	26.63	3.77	13.90	3.63	1.19	4.20	0.71	3.36	0.65	1.54	0.20	0.90	0.14	31.04	103.37	5.18	1.03	16.94	0.491
		晚	7.97	13.09	1.73	6.86	1.51	0.57	1.95	0.36	1.51	0.30	0.73	0.08	0.34	0.06	14.79	51.37	5.95	1.13	23.44	0.539
	湖山	早	12.40	21.08	2.92	12.07	3.74	0.52	3.71	0.61	3.44	0.79	2.30	0.33	1.87	0.27	31.59	100.64	4.18	0.46	6.63	0.393
		晚	5.31	8.73	1.03	4.01	0.88	0.21	0.86	0.16	0.83	0.17	0.43	0.07	0.42	0.07	6.89	30.07	6.70	0.80	12.64	0.771
	后村	早	4.31	10.72	1.27	4.21	1.65	0.33	2.45	0.56	4.46	0.69	1.85	0.26	2.24	0.21	43.38	78.62	1.77	0.56	1.92	0.099
		晚	0.98	3.20	0.25	0.98	0.40	0.07	0.63	0.11	1.15	0.21	0.60	0.09	0.82	0.08	8.72	18.35	1.57	0.48	1.20	0.112
	茭塘	早	10.99	18.31	2.53	7.10	1.32	0.39	0.99	0.24	0.62	0.12	0.28	0.09	0.19	0.03	5.62	48.82	15.88	1.09	57.84	1.956
		晚	7.72	8.31	1.21	2.00	0.44	0.10	0.28	0.16	0.17	0.06	0.10	0.04	0.06	0.01	1.37	22.03	22.48	0.88	128.67	5.635
浅 循 环 型	庚村	早	1.60	3.33	0.69	2.00	0.73	0.19	0.87	0.26	1.39	0.28	0.84	0.17	0.97	0.15	9.61	23.08	1.13	0.80	1.65	0.166
		晚	4.43	11.66	2.37	8.94	4.55	1.22	7.11	1.85	13.55	2.81	8.82	1.41	10.00	1.41	81.82	161.96	0.77	0.73	0.44	0.054
	笔架尖	早	6.23	13.20	2.40	10.65	3.43	0.63	6.73	1.04	6.75	1.73	4.18	0.81	4.30	0.47	121.00	183.55	1.40	0.44	1.45	0.051
		晚	3.03	5.63	1.19	4.49	1.54	0.35	4.20	0.59	4.57	1.35	4.01	0.79	5.97	0.68	92.60	130.98	0.76	0.45	0.51	0.033
	华溪	早	6.73	15.00	2.09	8.53	1.78	0.68	1.52	0.45	1.76	0.42	1.14	0.17	1.11	0.16	26.30	67.83	5.18	1.35	6.06	0.256
		晚	4.50	10.45	1.51	7.73	3.36	3.25	7.07	1.88	14.00	2.83	7.68	1.03	5.90	0.78	120.03	191.82	0.75	2.25	0.76	0.037
	八都	早	5.71	12.62	1.64	6.44	1.98	0.77	2.37	0.70	4.14	0.88	2.48	0.34	2.12	0.27	31.82	74.68	2.13	1.12	2.69	0.179
		晚	8.76	20.29	3.17	12.03	4.25	1.56	4.35	1.16	8.06	1.85	5.80	0.84	5.47	0.67	80.81	159.07	1.78	1.21	1.62	0.108
	垵潭	早	17.39	31.59	5.51	28.60	9.72	3.97	12.07	1.80	10.09	2.01	5.17	0.66	3.94	0.57	92.38	228.46	2.75	1.24	4.41	0.188
		晚	20.16	42.36	6.79	30.64	10.99	3.31	13.91	2.51	17.17	4.02	11.63	1.66	9.99	1.41	152.80	328.32	1.83	0.91	2.02	0.132

中在晚阶段往往有大量方解石晶出的现象是吻合的。反之,与浅循环淋滤汲取作用有关的萤石矿床不同阶段萤石的稀土元素地球化学特征则反映了成矿流体的碱度从早期向晚期方向逐渐减弱。Л. Б. 甘泽耶娃等^①研究也认为,成矿流体的碱度降低时,萤石的 La/Yb 值减小, Eu 亏损增大。但从已有实验资料 (Марфушин, 1975 等) 证实, La/Yb 与 δEu 之间不存在固定的负相关关系。我们的资料也证实了这一点。

此外,不同矿化阶段萤石中重稀土元素分布的最大值 (标准化后) 的变化,可能与成矿流体 (古地热水) 中 F 或 REE 含量变化以及稀土元素络合物类型有关。D. F. 斯特朗等^[6]认为,在简单的氯化物水溶液中,中一重稀土元素溶解度逐渐降低,但随氟加入到氯化物溶液中,则以形成 REE-F 络合物为主,REE-F 络合物的稳定性从 La→Yb 显著增高,并发现在 25℃ 时,REE-F 可以出现两种类型,即在低 F 含量 ($F < 10^{-3}\text{M}$) 条件下,稀土元素将主要形成单氟络合物 $[(\text{REE}-\text{F})^{2+}]$, $(\text{REE}-\text{F})^{2+}$ 的稳定常数以 Tb 最高;与此相反,在 F 浓度较高时 ($F > 10^{-3}\text{M}$),则形成双氟络合物 $[(\text{REE}-\text{F}_2)^+]$,其稳定常数从 La→Lu 显著增加。在 $F = 10^{-3}\text{M}$ 左右,可以发生双氟和单氟络合物之间的行为转变。由此可以设想,深循环成因的萤石矿床成矿流体中氟的浓度可能相对偏低 ($F \leq 10^{-3}\text{M}$),REE 与 F 主要形成单氟络合物。由于经深循环作用形成的地热水——成矿流体中 F 和 REE 主要来自赋矿岩石下伏的基底变质岩^[4,5],F 和 REE 源具有比较均一 (偏低) 的特点,因此不同矿化阶段萤石可能都是处于类似的低氟 ($F \leq 10^{-3}\text{M}$) 条件下沉淀的。当萤石晶出时,部分的 Tb 可能形成较稳定的单氟络合物保留在溶液相中,所以晚期晶出的萤石中仍偏富 Tb,并且萤石经标准化的重稀土元素最大值稳定在 Tb-Dy 附近。在以浅循环淋滤汲取作用有关的萤石矿床中,从早阶段到晚阶段萤石中整个稀土元素的含量有增加趋势,标准化后重稀土最大值从 Tb-Dy 漂移到 Yb 附近,亦即晚阶段形成的萤石呈现重稀土元素随原子序数的增加而含量 (标准化后) 单向增高的现象,表明溶液中 REE (或 F) 的含量及其络合物类型随时间发生了变化,即从早期由单氟络合物为主 (低氟条件) 转化为晚期在相对富氟环境中以双氟络合物占优势的特点。

5 萤石 REE 含量与矿床规模

表 6 给出了萤石和未蚀变赋矿岩石的 REE 含量对比。可以看出,与地热水深循环淋滤汲取作用有关的萤石矿床规模越大,萤石与岩石的 REE 含量差值越大,而与地热水浅循环淋滤汲取作用有关的萤石矿床规模越大,萤石与岩石的 REE 含量差值越小 (二者越接近)。这种特征与两类矿床的形成机制、氟来源方式 (或深度) 相吻合。因为在前者,氟主要来自赋矿岩石下伏的基底变质岩,氟在热水溶液中除了与 REE 等的络合作用外,可能主要是呈 CaF^- 或许还有 MgF^- 等形式进行运移的。在一般情况下,运移来的氟越多,形成的矿床规模也越大,由此也就导致了在这类矿床中石英-萤石脉向深部往往方解石增多或变化为方解石-萤石脉或单一的方解石脉 (如湖山、杨家、南山坑等矿床)。而在后者,成矿的氟主要是从赋矿岩石 (花岗岩和沉积岩等) 中淋滤来的,形成的矿床规模大小一般应与岩石中淋滤出的氟的多少有关,同时,赋矿岩石遭受淋滤蚀变越强烈,带入成矿溶液的 REE 量也越多。因

① Л. Б. 甘泽耶娃等, 1981, 滨拉多湖萤石中的稀土元素, 叶育钟译, 1984, 萤石译文集

表 6 萤石与赋矿岩石的REE含量对比

Table 6. REE contents of fluorite and unaltered host rocks

成因机制	矿 区	规 模	赋矿岩石 ($\Sigma\text{REE} + \text{Y}$, 10^{-6})	萤 石 ($\Sigma\text{REE} + \text{Y}$, 10^{-6})	岩石与萤石的稀 土含量差值
与 深 循 环 作 用 有 关	南山坑	中型	228.05(4)	130.67(7)	97.42
	杨 家	大型	305.44(3)	64.14(8)	241.30
	余山头	大型	289.54(3)	64.53(16)	225.01
	湖 山	大型	232.93(4)	72.88(24)	160.05
	茭 塘	中型	169.41(4)	58.44(4)	110.97
	后 树	大型	259.33(9)	66.31(15)	193.02
	西 畈	矿点	325.67(6)	331.32(1)	-5.65
	塘 头	矿点	116.81(1)	88.95(1)	27.86
与 浅 循 环 作 用 有 关	华 溪	中型	241.44(2)	129.51(2)	111.90
	八 都	大型	228.52(5)	131.26(2)	97.26
	拥 潭	大型	204.24(8)	278.96(2)	-74.72
	庾 村	大型	170.82(3)	92.52(2)	78.30
	笔架尖	矿点	339.35(2)	165.20(1)	174.15
	泗 岭	矿点	314.19(2)	65.17(1)	249.02
	到 吉	大型	221.68(1)	221.14(2)	0.49

注: 括号内为样品数

此, 对于本区由晚白垩世地热水深循环和浅循环两种作用形成的萤石矿床, 有可能根据萤石与赋矿岩石(未蚀变)的REE含量差值大小来预测矿床规模的大小。

6 结 论

(1) 与浙江萤石矿床的两类成因机制及成矿构造环境相对应, 萤石具有两种不同的稀土元素配分类型。其中, 浙中隆起带中生代火山岩区的白垩纪断陷盆地及其附近, 由晚白垩世地热水深循环淋滤汲取作用形成的萤石, 主要为轻稀土富集型($\Sigma\text{REE}=30\times 10^{-6}\sim 80\times 10^{-6}$, $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}\geq 1$), 而在浙西拗陷区内块断隆起或褶皱轴部的燕山期花岗岩接触带断裂处, 与晚白垩世地热水浅循环淋滤汲取作用有关的萤石, 主要是重稀土富集型($\Sigma\text{REE}=40\times 10^{-6}\sim 70\times 10^{-6}$, $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}< 1$)。

(2) 从成矿早阶段到晚阶段, 轻稀土富集型萤石的 ΣREE 及Y含量趋于减小, LREE/HREE及La/Yb比值则增大, 反映了成矿流体的碱度从早期到晚期逐渐增高, 而重稀土富集型萤石的 ΣREE 和Y含量及LREE/HREE和La/Yb比值变化则相反, 表明成矿溶液的碱度是逐渐减弱的。

(3) 深循环淋滤汲取成因的萤石矿床, 规模越大, 萤石与未蚀变围岩的REE含量差值越大, 浅循环淋滤汲取成因的萤石矿床则相反。据此, 有可能根据萤石和未蚀变围岩的REE含量测定来预测矿床的潜在规模。

参 考 文 献

- 1 袁见齐, 朱上庆, 翟裕生主编. 矿床学, 北京: 地质出版社, 1979, 183~201
- 2 韩文彬, 张文育. 武义—东阳一带萤石矿化与次火山岩的生成关系. 浙江地质, 1985, 1(2): 28~36

- 3 李长江, 蒋叙良. 浙江萤石矿床的裂变径迹年龄测定及有关问题讨论. 地球化学, 1989, (2): 181~188
- 4 李长江, 蒋叙良. 浙江武义—东阳地区萤石矿床的铷同位素地球化学研究. 矿床地质, 1989, 8(3): 65~74
- 5 李长江, 蒋叙良. 中国东南部两类萤石矿床的成矿模式. 地质学报, 1991, 65(3): 263~273
- 6 Strong D F, Fryer B J. Genesis of the St. Lawrence Fluorspar deposits as indicated by fluid inclusion, rare earth element, and isotopic data. Econ. Geol., 1984, 79: 1142~1158

REE GEOCHEMISTRY OF FLUORITE DEPOSITS IN ZHEJIANG PROVINCE

Jiang Xuliang and Li Changjiang

(Zhejiang Institute of Geology and Mineral Resources, Hangzhou, Zhejiang Province)

Abstract

Presented in this paper are REE data of 94 fluorite and 49 host rock samples from 14 fluorite deposits or ore spots in Zhejiang Province. In terms of REE geochemistry, the fluorite deposits might be assigned to two types: (1) LREE-enriched type with fluorite characterized by $\Sigma\text{REE}=30 \times 10^{-6} \sim 80 \times 10^{-6}$, $y=10 \times 10^{-6} \sim 50 \times 10^{-6}$, $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y} \geq 1$ and $\text{La}/\text{Yb} > 6$, as exemplified by Yangjia and Hushan deposits; (2) HREE-enriched type whose fluorite is noted for $\Sigma\text{REE}=110 \times 10^{-6}$, $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y} < 1$ and $\text{La}/\text{Yb} < 3$, represented by the Yucun deposit. From early to late stage, fluorite in the former type tends to decrease in ΣREE and Y content but increase in LREE/HREE and La/Yb ratios, whereas things seem to be just opposite for fluorite in the latter type. The LREE-enriched type fluorite deposits, distributed mainly within or near the Cretaceous fault basins in Mesozoic volcanic areas of the Central Zhejiang upwarping zone, have been proved to be genetically products of deep circulation, leaching and drawing of Late Cretaceous geothermal water; the larger the size of the ore deposit, the greater the difference in REE content between fluorite and unaltered wall rocks. The HREE-enriched type fluorite deposits, mostly seen at the contact zone of the Yanshanian granite or neighboring faults in the western Zhejiang downwarping area, are shallow circulation, leaching and drawing of Late Cretaceous geothermal water in origin; the larger the size of the ore deposit, the smaller the difference in REE content between fluorite and unaltered wall rocks.